

Etudes par spectroscopie Raman et par RMN des verres du système $B_2O_3-SiO_2-Li_2O$

JEAN-CLAUDE BRETHOUS, ALAIN LEVASSEUR, GERARD VILLENEUVE, PATRICK ECHEGUT, ET PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France

ET MICHEL COUZI

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex, France

Received November 7, 1980

A structural approach of glasses belonging to the $B_2O_3-SiO_2-Li_2O$ system has been carried out by Raman spectroscopy. A complementary study of the boron environment by RMN was also realized. The glasses are formed by two separate phases containing respectively a borate and a silicate framework. This phenomenon has been confirmed by some SEM investigations. No presence of borosilicate chains has been established.

Une approche structurale par spectroscopie Raman des verres du système $B_2O_3-SiO_2-Li_2O$ a été effectuée. D'autre part une étude de l'environnement du bore par RMN a été entreprise. Les résultats obtenus semblent indiquer que ces verres sont constitués de deux phases vitreuses distinctes, respectivement boratée et silicatée. Des phénomènes de démixtion ont d'ailleurs été mis en évidence par microscopie électronique à balayage pour certaines compositions. Des chaînes borosilicatées ne semblent pas apparaître.

Dans un travail indépendant certains d'entre nous ont étudié la variation de la conduction ionique avec la composition de verres $(1-z) B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$ (1).

L'addition de l'oxyde de lithium dans un mélange d'oxyde de bore et de silice entraînait préférentiellement le passage de la coordinence du bore de III à IV, le verre se comportant alors comme un borate dilué dans la silice vitreuse. Pour des taux plus

élevés en Li_2O celui-ci réagissait sur la silice, provoquant la rupture de liaisons silicium-oxygène avec formation d'un verre silicaté (1).

Nous avons voulu confirmer ce comportement en analysant les verres du système $B_2O_3-SiO_2-Li_2O$, d'une part, par spectroscopie Raman, d'autre part, par l'étude de l'environnement du bore par RMN.

I. Etude des verres par spectroscopie Raman

(A) Résumé des travaux antérieurs

Les silicates vitreux $\text{SiO}_2-x\text{M}_2\text{O}$ (avec $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ont déjà fait l'objet d'études détaillées par spectroscopie Raman (2-7). Il apparaît de nettes similitudes entre les spectres des phases cristallisées, métasilicates ($\text{SiO}_2, 1\text{M}_2\text{O}$) et disilicates ($2\text{SiO}_2, 1\text{M}_2\text{O}$) et ceux des verres de mêmes compositions, traduisant de très sensibles analogies structurales. Ainsi a-t-on pu montrer dans ces verres la présence de tétraèdres SiO_4 avec deux atomes d'oxygène non pontants inclus dans des chaînes de type métasilicate $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n^{4n-}$, caractérisées par deux bandes intenses vers 980 et 620 cm^{-1} , ainsi que celle de tétraèdres SiO_4 comportant un oxygène non pontant grâce à la formation des couches de type $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$, caractérisées par trois bandes Raman à 1100, 950 et 580 cm^{-1} .

L'évolution du rapport d'intensité des bandes à 950-980 et 1100 cm^{-1} en fonction de la concentration en M_2O est liée aux proportions relatives de tétraèdres SiO_4 ayant un ou deux atomes d'oxygène non pontants (6). Ces bandes sont absentes dans la silice vitreuse pure, constituée exclusivement de tétraèdres SiO_4 mettant tous leurs atomes d'oxygène en commun.

Les études Raman effectuées par ailleurs sur les systèmes amorphes $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{M}_2\text{O}$ (avec $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) (5, 8-12), ont confirmé que B_2O_3 vitreux était constitué d'un enchaînement désordonné de cycles boroxol $(\text{B}_3\text{O}_6)_n$ où tous les atomes de bore sont à la coordinence III et où tous les atomes d'oxygène sont pontants.

Ces édifices sont caractérisés par une bande fine à 806 cm^{-1} . L'addition progressive de l'oxyde M_2O provoque le passage de la coordinence III à IV des atomes de bore, avec apparition de groupements cycliques à six chaînons di-, tri- ou tétraborate en concentrations variables selon le

taux de M_2O ; ces divers groupements sont caractérisés par une bande intense, dont la fréquence se situe entre 780 et 750 cm^{-1} . Aux fortes concentrations en M_2O ($x > 0,6$), il se forme également des groupements métaborate cycliques $\text{B}_3\text{O}_8^{3-}$, pyroborate $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ et orthoborate BO_3^{3-} , caractérisés respectivement par des bandes à 630, 820 et 940 cm^{-1} et constitués de groupements BO_3 avec un, deux ou trois atomes d'oxygène non pontants (5, 8, 10).

Enfin, on observe de larges bandes, mal définies à 500, 650-700, 950 et 1400-1500 cm^{-1} correspondant à des vibrations internes du réseau bore-oxygène, mais dont l'attribution n'a pu être faite.

Les verres binaires $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ ont été caractérisés par spectrométrie de vibrations. L'existence de ponts B-O-Si a été invoquée pour expliquer de faibles absorptions infrarouges observées à 930 et 1125 cm^{-1} (13, 14). Les spectres Raman de verres de ce type ont par ailleurs été interprétés en supposant l'existence de groupements BO_3Si_3 (15); notons toutefois que les raies caractéristiques de ces derniers sont très peu intenses et peu visibles sur les spectres obtenus pour des échantillons à faibles taux de B_2O_3 .

Les borosilicates vitreux $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-x\text{M}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{K}; x \leq 0,43$) ont également fait l'objet d'études par spectroscopie Raman (5, 10). Les spectres observés ont été interprétés comme caractérisant la superposition de borates et de silicates.

(B) Partie expérimentale

Les échantillons vitreux ont été taillés en forme de parallélépipèdes d'environ $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$, dont les faces ont été soigneusement polies avant chaque enregistrement. Tous les échantillons étudiés étaient incolores et, après polissage, parfaitement transparents.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon, de type Ramanor HG2S (double monochroma-

teur à réseaux holographiques concaves) couplé à un laser à argon ionisé Spectra Physics modèle 165. Nous avons toujours utilisé la raie d'émission à 5145 Å avec une puissance incidente de l'ordre de 500 mW. Les largeurs spectrales de fente étaient de 3 à 4 cm^{-1} selon les cas. La détection était assurée par un photomultiplicateur électronique RCA type C 310 34 04 refroidi à $-20^\circ C$ et couplé à une unité de comptage de photons CPH 200 Coderg.

(C) Résultats et discussion

Nous avons enregistré les spectres Raman des verres $(1-z)B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$, dont les compositions sont indiquées par des croix sur le diagramme de composition de la Fig. 1. Sont exclues de cette étude les compositions correspondant à la fois à $x \leq 0,30$ et à $z > 0,40$, pour lesquelles on obtient, dans nos conditions de préparation, des échantillons opaques. Pour de tels verres nous avons mis en évidence un phénomène de démixtion par microscopie électronique à balayage (Fig. 2).

D'une manière générale, tous les spectres Raman des verres étudiés sont très fortement polarisés. Seuls seront représentés les spectres I_{VV} , les spectres I_{VH} étant très peu intenses. On en déduira que toutes les bandes observées sur les spectres I_{VV} sont dues à des vibrations totalement symétriques.

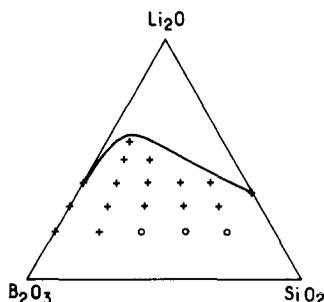


FIG. 1. Domaine vitreux mis en évidence dans le système B_2O_3 - SiO_2 - Li_2O . +, verres analysés par spectroscopie Raman; o, verres présentant une démixtion.

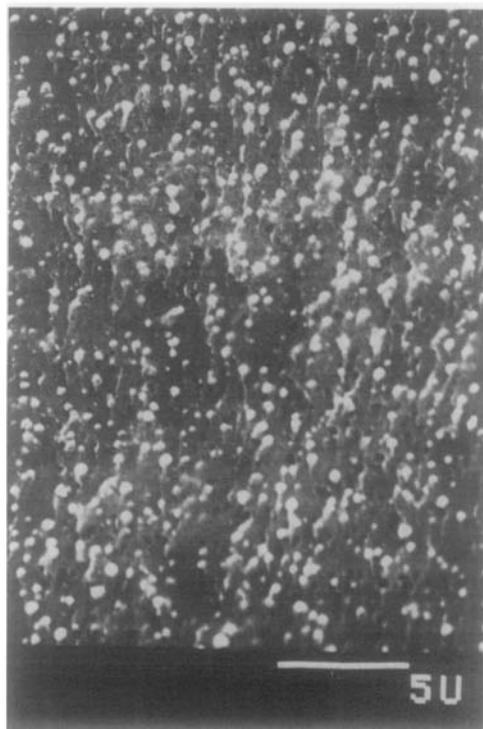


FIG. 2. Photographie obtenue par microscopie électronique à balayage pour un verre de composition $0,20B_2O_3-0,80SiO_2-0,25Li_2O$.

(1) Compositions $0,80B_2O_3-0,20SiO_2-xLi_2O$

Sur la Fig. 3 sont représentés les spectres de ces verres, pour des valeurs de x allant de 0,25 à 1,5. A faible taux de Li_2O ($x = 0,25$), le spectre obtenu est celui d'un borate de lithium (11-12) caractérisé par la bande à 780 cm^{-1} due à des groupements cycliques triborate ou tétraborate, et par l'absence totale de la raie fine à 806 cm^{-1} correspondant aux cycles boroxol.

La composition de ce borate correspond donc à $B_2O_3-x_1Li_2O$ avec $x_1 > 0,30$ (12). Ce résultat implique qu'au sein du matériau Li_2O a réagi uniquement avec B_2O_3 , puisque le rapport molaire Li_2O/B_2O_3 correspond à la composition $B_2O_3-0,32Li_2O$, en bon accord avec le spectre observé. Ce résultat confirme donc les conclusions ti-

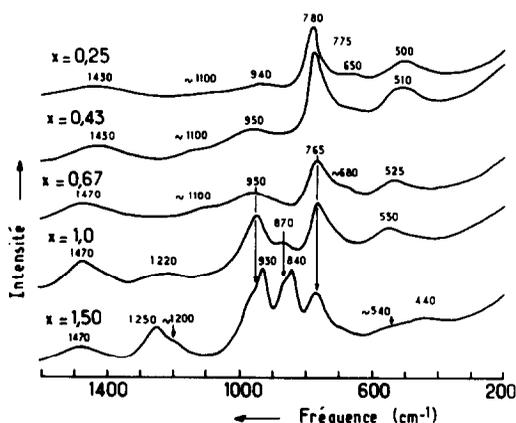


FIG. 3. Spectres de diffusion Raman I_{VV} des verres de composition $0,80\text{B}_2\text{O}_3-0,20\text{SiO}_2-x\text{Li}_2\text{O}$.

rées de l'étude électrique antérieure, ainsi que celles relatives aux borosilicates de sodium vitreux de même composition et selon lesquelles l'oxyde alcalin réagit uniquement avec B_2O_3 , le borate ainsi formé étant "dilué" par de la silice pure (5, 10).

Lorsque $x = 0,43$ (Fig. 3) on observe essentiellement un glissement du pic principal à 775 cm^{-1} , traduisant un enrichissement de la composition du borate, avec formation de groupements cycliques plus riches en bore de coordinence IV (12). Le spectre observé correspond approximativement à la composition $\text{B}_2\text{O}_3-0,50\text{Li}_2\text{O}$, alors que dans notre échantillon le rapport molaire $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ est égal à 0,54. D'autre part aucune bande intense attribuable à la formation d'un silicate n'a été observée. Il semble donc que dans ce matériau aussi Li_2O a réagi totalement avec B_2O_3 .

Pour $x = 0,67$ et $x = 1,0$ apparaissent progressivement deux bandes à 950 et 870 cm^{-1} qui ne correspondent à aucune vibration de borates connus (Fig. 3) (5). L'intensité de celles-ci par rapport à celle obtenue avec des édifices cycliques de borates (765 cm^{-1}) augmente avec le taux de SiO_2 (Fig. 3 et Fig. 4 pour $x = 1,0$), suggérant qu'elles sont dues à un silicate ou à un borosilicate.

Compte tenu de ce qui est généralement admis pour ces systèmes (5, 10, 16) et en accord avec les observations faites après recristallisation (1), il est peu probable qu'un borosilicate puisse se former dans cette zone de composition. Nous les attribuons donc plutôt à la formation d'un silicate. Les bandes à 950 et 870 cm^{-1} peuvent être attribuées, par analogie à ce qui peut être observé pour le métasilicate vitreux $\text{SiO}_2, 1\text{Na}_2\text{O}$ (6), aux vibrations totalement symétriques, $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ et $\nu_{\text{Si-O}}$, respectivement, de chaînes du type $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{2n-}$ (4). Le rapport d'intensités des bandes à 870 et 950 cm^{-1} est cependant plus élevé ici que dans le verre $\text{SiO}_2, 1\text{Na}_2\text{O}$ (6), ce qui suggère une contribution plus importante des vibreurs Si-O non pontants, et par conséquent l'existence de chaînes relativement courtes. Le silicate ainsi formé aurait donc pour composition $\text{SiO}_2-x_2\text{Li}_2\text{O}$ avec $x_2 > 1,0$ et pour valeur limite supérieure de x_2 celle correspondant à la chaîne la plus courte possible c'est-à-dire le pyrosilicate $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$ ($x_2 = 1,5$). En conséquence, lorsque $x = 1,0$, Li_2O réagirait avec SiO_2 plus facilement qu'avec B_2O_3 .

Pour $x = 1,5$ (Fig. 3) l'allure des spectres est encore modifiée: se superposant au spectre précédemment décrit, apparaissent trois nouvelles bandes à 840 , 930 et 1250 cm^{-1} . On peut les attribuer sans ambiguïté (5, 10) à des groupements orthoborate BO_3^{3-} (930 cm^{-1}) et pyroborate $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ (840 et 1250 cm^{-1}) dans lesquels les atomes de bore sont à la coordinence III et où existent respectivement trois et deux atomes d'oxygène non pontants par unité BO_3 . Le borate ainsi formé a donc une structure complexe contenant à la fois des ions BO_3^{3-} , $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ et des édifices cycliques à six chaînons, où le bore est simultanément aux coordinences III et IV, comme l'atteste la présence de la bande intense à 765 cm^{-1} (Fig. 3). Une telle structure n'avait jamais été rencontrée jusqu'à présent dans les borates vitreux $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}$ (12).

En résumé, pour les compositions $0,80B_2O_3-0,20SiO_2-xLi_2O$ on observe une réaction préférentielle de Li_2O avec B_2O_3 ($x = 0,25$; $x = 0,43$); Li_2O réagit ensuite avec la faible quantité de SiO_2 présente dans le mélange ($x = 0,67$, $x = 1,0$). Pour $x = 1,5$ ce phénomène se poursuit et de plus apparaissent de nouvelles espèces de borates comportant des oxygènes non pontants. Ce comportement confirme l'évolution observée par mesures électriques pour les compositions respectives des borates et des silicates en fonction de x (1).

(2) Compositions

$0,60B_2O_3-0,40SiO_2-xLi_2O$

La Fig. 4 représente les spectres de ces systèmes, dans lesquels x varie de 0,43 à 1,0.

Sur tous ces spectres on remarque la présence à 760 cm^{-1} de la bande caractéristique des cycles boratés à six chaînons et celle d'une bande nouvelle et relativement intense à $680-700\text{ cm}^{-1}$. Sur la base de travaux antérieurs cette dernière a été attribuée à des chaînes métaborate $(BO_2)_n^{n-}$ contenant uniquement des atomes de bore à la coordinence III et où chaque motif renferme un oxygène non pontant (5, 10). Pour $x = 1,0$ on retrouve en plus les raies du silicate (880 et 950 cm^{-1}) précédemment observées. Pour $x = 0,67$ les bandes à 760 et 680 cm^{-1} du borate persistent, semblant indiquer que sa composition est sensible-

ment la même que pour $x = 1,0$; en revanche l'intensité du spectre du silicate diminue, celui-ci présente un épaulement vers 1040 cm^{-1} (dont la présence est confirmée par l'examen des spectres obtenus pour z variable) (Fig. 6), alors que la bande à 880 cm^{-1} [ν_{Si-O} dans $(Si_2O_6)^{2n-}$] a disparu. La bande à 1040 cm^{-1} doit être attribuée à la présence de groupements SiO_4 avec un seul oxygène non pontant (4, 6).

Pour $x = 0,43$ les raies du silicate (950 et 880 cm^{-1}) s'estompent complètement et la bande à 680 cm^{-1} des groupements métaborate a fortement diminué d'intensité.

Pour les verres de composition $0,60B_2O_3-0,40SiO_2-xLi_2O$ on observe la superposition des spectres correspondant à des borates de lithium-borate cyclique à 6 chaînons (760 cm^{-1}) chaîne métaborate $680-690\text{ cm}^{-1}$ —et à des silicates de lithium-métasilicates ($880-950\text{ cm}^{-1}$), SiO_4 avec un oxygène non pontant (1040 cm^{-1}). On détecte toujours les vibrations du réseau boraté (1440 , 1000 et 520 cm^{-1}). Les évolutions des intensités s'expliquent par les variations des compositions respectives des borates et des silicates.

L'interprétation des spectres suivants n'est commode que si on considère l'influence du taux de silice dans des verres de compositions $(1-z)B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$ pour $x = 0,43$ et $x = 0,67$.

(3) Verres de compositions $(1-z)$

$B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$ ($x = 0,43$ et $0,67$)

Sur la Fig. 5 sont représentés les spectres correspondant aux verres de compositions $(1-z)B_2O_3-zSiO_2-0,43Li_2O$.

Lorsque $z = 0$; $0,20$; $0,40$ on retrouve les spectres caractéristiques des borates précédemment décrits. Le silicate pur ($z = 1$) est caractérisé par trois bandes à 1080 , 950 et 600 cm^{-1} . Pour $z = 0,80$ on retrouve les trois bandes précédentes légèrement décalées en fréquence. Pour $z = 0,60$ on observe

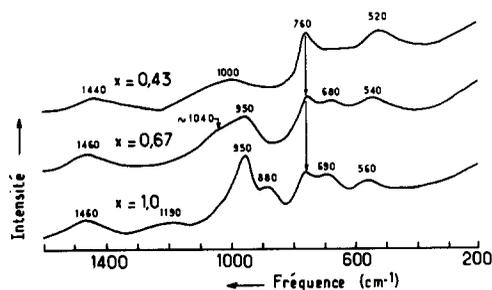


FIG. 4. Spectres de diffusion Raman I_{VV} des verres de composition $0,60B_2O_3-0,40SiO_2-xLi_2O$.

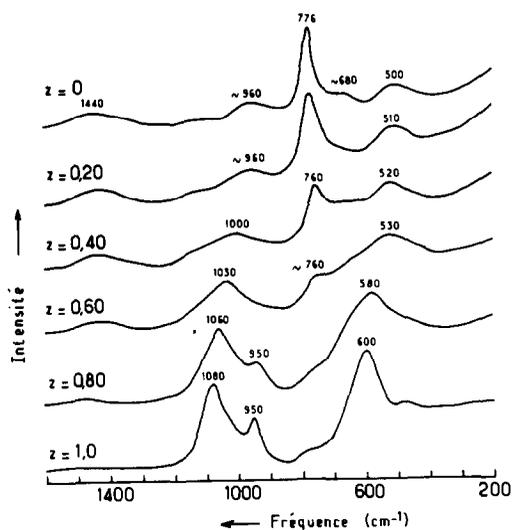


FIG. 5. Spectres de diffusion Raman I_{VV} des verres de composition $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-0,43\text{Li}_2\text{O}$.

la disparition de la bande à 950 cm^{-1} , traduisant l'appauvrissement en Li_2O du silicate toujours caractérisé par des bandes à 1030 et 530 cm^{-1} (Li_2O réagit préférentiellement avec B_2O_3). La bande de faible intensité à 760 cm^{-1} traduit la présence de borate.

La Fig. 6 donne les spectres de verre encore plus riches en Li_2O ($x = 0,67$):

—pour $z = 0,80$ présence de silicate

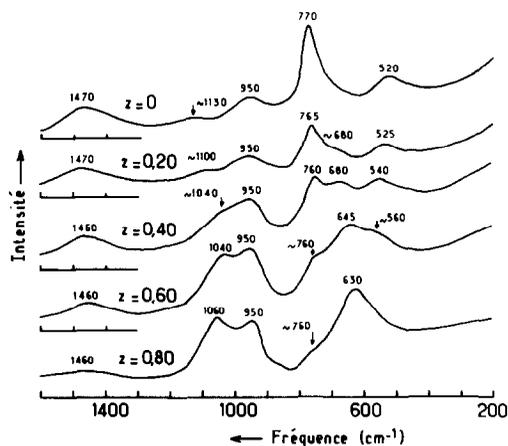


FIG. 6. Spectres de diffusion Raman I_{VV} des verres de composition $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-0,67\text{Li}_2\text{O}$.

($1060, 950, 630\text{ cm}^{-1}$) et d'une faible quantité de borate (760 cm^{-1});

—pour $z = 0,60$ et $0,40$ on remarque l'enrichissement du silicate en Li_2O (Li_2O réagit avec SiO_2), qui se traduit par l'augmentation du rapport $I_{950\text{ cm}^{-1}}/I_{1040\text{ cm}^{-1}}$ (6).

Dans ces deux cas également présence de borate en faible quantité (760 cm^{-1}). La bande à 645 cm^{-1} est due à la superposition de la bande à 680 cm^{-1} des chaînes métaborate et de la bande à 630 cm^{-1} du silicate (4, 6).

Les spectres de ces verres peuvent donc, eux-aussi, être interprétés comme résultant d'une superposition de silicates et de borates.

II. Etude par RMN de l'environnement du bore ^{11}B

Parallèlement aux mesures de conductivité électrique et afin d'établir une corrélation entre les propriétés électriques et structurales, nous avons étudié par résonance magnétique nucléaire l'environnement du bore dans les verres appartenant au système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-SiO}_2$. En effet, l'isotope ^{11}B d'abondance naturelle $81,17\%$, possède du fait de son spin $I = 3/2$ un moment quadripolaire électrique susceptible d'interagir avec le gradient de champ électrique qui apparaît lorsque la symétrie de l'environnement s'écarte de la symétrie cubique. Il en résulte au premier ordre une non-équidistance des niveaux d'énergie qui entraîne l'apparition de $2I = 3$ raies de résonance équidistantes, au second ordre un déplacement de la raie centrale (transition $|+\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$) qui dépend à la fois de la fréquence Zeeman ν_0 et de l'orientation du polyèdre de coordination par rapport au champ magnétique H_0 (17). Pour une poudre ou un verre le spectre obtenu est la superposition des spectres individuels correspondant à chaque orientation des

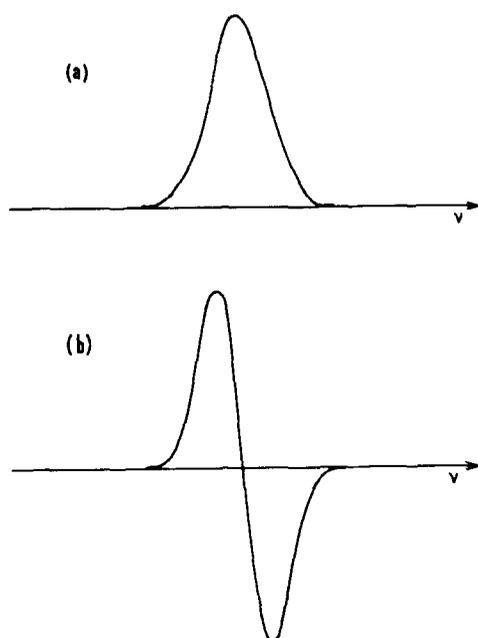


FIG. 7a. Spectre théorique d'absorption (a) et sa dérivée (b) du bore ¹¹B en coordinence tétraédrique ($e^2qQ < 700$ kHz).

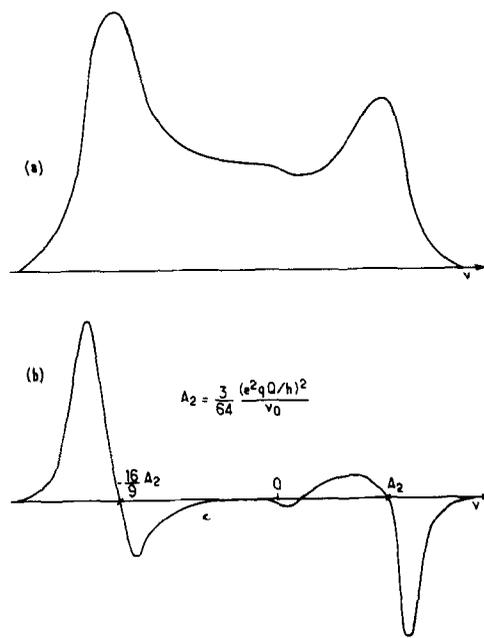


FIG. 7b. Spectre théorique d'absorption (a) et sa dérivée (b) du bore ¹¹B en coordinence triangulaire ($e^2qQ = 2,5$ MHz).

polyèdres constituant l'environnement du bore. Il semble donc possible de distinguer le bore en coordinences tétraédrique et triangulaire, compte tenu des différences de gradient de champ électrique dû à ces deux environnements. Bray et O'Keefe (18), étudiant le domaine vitreux du système B₂O₃-Li₂O ont évalué les constantes de couplage quadripolaire e^2qQ pour ¹¹B, dans un environnement tétraédrique (<700 kHz) et dans un environnement triangulaire ($\approx 2,5$ MHz). Divers programmes de calcul ont été mis au point pour simuler l'allure de la dérivée de l'absorption en fonction de la constante de couplage quadripolaire. Nous avons utilisé celui de Taylor et Bray (19), modifié aux fins d'adaptation à un ordinateur CII IRIS 80 et un traceur de courbes Benson.

Les spectres simulés pour $e^2qQ = 600$ kHz et $e^2qQ = 2,45 \pm 0,05$ MHz sont représentés, à titre d'exemples, aux Figs.

7a et b, faisant apparaître la différence de comportement du bore en coordinences tétraédrique et triangulaire.

La détermination des proportions respectives du bore dans chaque type de site s'est effectuée en deux temps: tout d'abord nous avons déterminé les paramètres caractéristiques de chacune des deux raies, puis nous avons comparé les spectres expérimentaux à ceux obtenus par simulation en superposant les signaux des deux types de bore affectés d'un poids variable. C'est ainsi que le spectre obtenu pour le verre de composition B₂O₃-0,57 Li₂O est représenté à la Fig. 8.

Nous avons déterminé les taux de bore en coordinence IV pour les divers verres de composition $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-x\text{Li}_2\text{O}$, qui sont portés sur la Fig. 9 en fonction du rapport Li₂O/B₂O₃ ($x/1-z$) d'une part et de z d'autre part.

Les résultats obtenus par Yun et Bray (20) pour les verres du système B₂O₃-SiO₂-

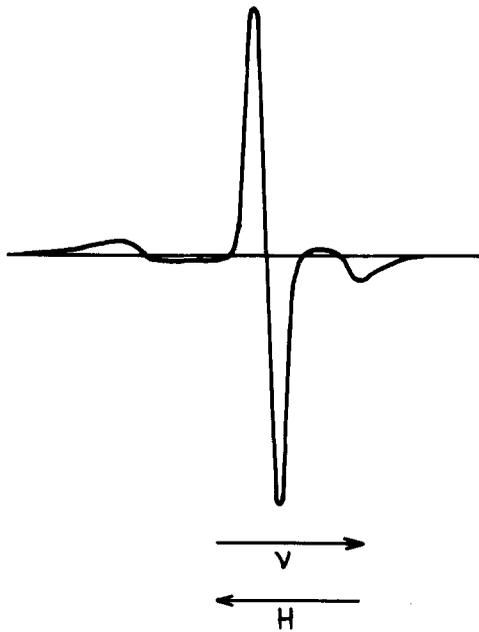


FIG. 8. Dérivée du signal d'absorption du bore ^{11}B dans le verre de composition $\text{B}_2\text{O}_3-0,57\text{Li}_2\text{O}$.

Na_2O sont portés à la Fig. 10 à titre de comparaison.

Systèmes binaires $\text{B}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

Pour le borate pur le pourcentage de bore IV augmente dans les deux cas suivant une droite de pente 1, indiquant que tout l'oxyde alcalin se combine avec B_2O_3 entraînant ainsi la modification de la coordinence du bore. Pour un rapport $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ supérieur à 0,5 le pourcentage de bore en coordinence tétraédrique diminue; Yun et Bray attribuent cette évolution à la formation d'unités asymétriques BO_3 (comportant des oxygènes non pontants) au détriment d'unités BO_4 (20).

Systèmes ternaires $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{M}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

Lorsque la silice est introduite dans le système vitreux $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ le pourcentage de bore IV augmente toujours suivant une droite de pente 1. Dans un premier

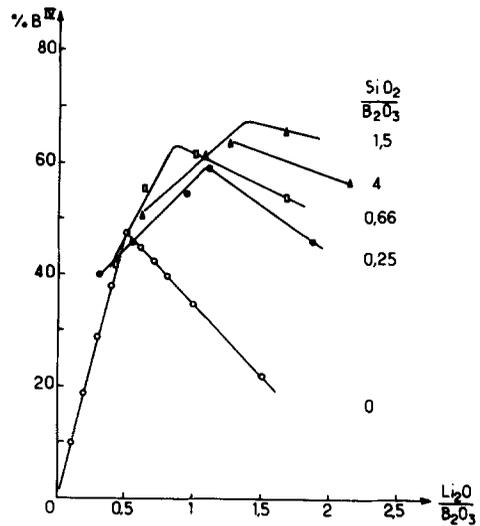


FIG. 9. Evolution du pourcentage de bore IV en fonction du rapport $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ pour des verres de composition $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-x\text{Li}_2\text{O}$.

temps, la silice ne réagirait pas avec Na_2O , le borate serait simplement dissous dans SiO_2 vitreux (20).

Pour un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 0,5$ le taux en bore IV continue à augmenter suivant la même droite de pente 1. Na_2O réagit donc toujours avec B_2O_3 avec changement de

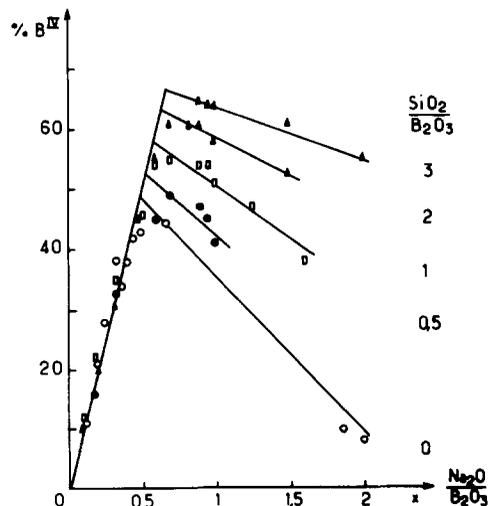


FIG. 10. Evolution du pourcentage de bore IV en fonction du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ pour des verres de composition $(1-z)\text{B}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2-x\text{Na}_2\text{O}$ (20).

coordination des atomes de bore. Yun et Bray attribuent cette augmentation au fait que les atomes de bore IV sont stabilisés par la formation de groupements $[BSi_4O_{12}]^{4-}$ constitués d'un tétraèdre BO_4 entouré par 4 tétraèdres SiO_4 .

Le comportement du borate de lithium en présence de silice est identique à celui du borate de sodium lorsque le rapport $Li_2O/B_2O_3 < 0.5$; le borate est simplement dissous dans SiO_2 vitreux. Pour un rapport $Li_2O/B_2O_3 > 0.5$ le comportement est quelque peu différent. Le maximum du taux en bore IV augmente et s'écarte de la droite de pente 1. Il faut alors admettre qu'une partie de Li_2O présent réagit avec la silice, phénomène qui a été observé précédemment (partie Raman et (1)). Nous avons pu déterminer à partir des mesures électriques la proportion d'oxyde de Li_2O ayant réagi avec B_2O_3 : $x_1 = Li_2O/B_2O_3$ (1). Ceci nous permet de retracer les courbes de la Fig. 9. La Fig. 11 montre l'évolution du pourcentage de bore IV en fonction de x_1 . Le maximum de bore IV suit une droite de pente 1 faisant apparaître maintenant

clairement la similitude de comportement des oxydes de sodium et de lithium sur le mélange B_2O_3 - SiO_2 .

Nous n'avons pas pu mettre en évidence comme Yun et Bray la présence de groupements $[BSi_4O_{12}]^{4-}$. L'accroissement de la proportion de bore IV au-delà de $x_1 = 0.5$ ne peut alors être expliquée que si l'on admet la présence de groupement de type di-triborate, cycle à six chaînons contenant deux atomes de bore IV pour un atome de bore III.

Le verre de composition $0,80B_2O_3-0,20SiO_2-1,5Li_2O$ ($Li_2O/B_2O_3 = 1,87$) est le seul point s'écartant nettement de la droite de pente 1. Dans ce dernier cas la présence de groupement BO_3 asymétrique a été mise clairement en évidence par effet Raman.

L'étude des verres $(1-z)B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$ par spectroscopie Raman et RMN a donc permis d'atteindre l'ordre à courte distance existant dans ces systèmes. Nos résultats montrent qu'il se forme indépendamment des borates $B_2O_3-x_1Li_2O$ et des silicates $SiO_2-x_2Li_2O$, pour lesquels x_1 et x_2 varient en fonction de x et de z . Les valeurs obtenues s'accordent bien avec le modèle proposé antérieurement pour expliquer les propriétés électriques de ces verres (1), confirmant l'hypothèse d'une démixtion, à l'échelle microscopique, entre phases borate et silicate (5, 10).

En ce qui concerne la structure des édifices formés, la RMN a permis de déterminer les proportions respectives de bore IV et III. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus avec les borosilicates de sodium vitreux. La spectroscopie Raman, de son côté a permis d'identifier les divers groupements boratés et silicatés constituant ces verres (21).

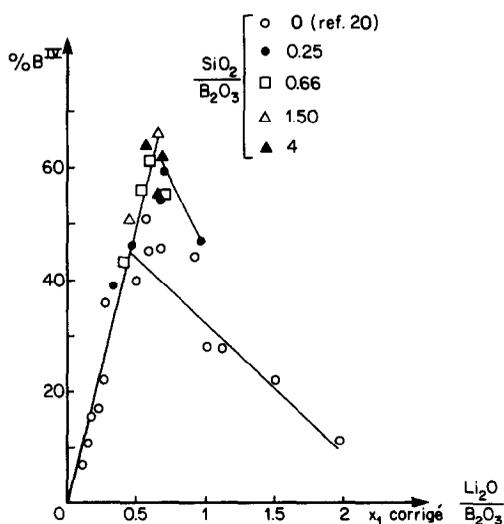


FIG. 11. Evolution du pourcentage de bore IV en fonction du rapport Li_2O/B_2O_3 dans la phase boratée, pour des verres de composition $(1-z)B_2O_3-zSiO_2-xLi_2O$.

Références

1. J. C. BRETHOUS ET A. LEVASSEUR, en cours de parution.
2. M. HASS, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 415 (1970).
3. J. ETCHEPARE, *J. Chim. Phys.* **67**, 890 (1970).

4. J. ETCHEPARE, *Spectrochim. Acta A* **26**, 2147 (1970).
5. W. L. KONIJNENDIJK, *Philips Res. Rep. Suppl.* **1** (1975).
6. S. A. BRAWER ET W. D. WHITE, *J. Chem. Phys.* **63**, 2421 (1975).
7. S. BRAWER, *Phys. Rev. B* **11**, 3173 (1975).
8. W. L. KONIJNENDIJK ET S. M. STEVELS, *J. Non-cryst. Solids* **18**, 307 (1975).
9. T. W. BRIL, *Philips Res. Rep. Suppl.* **2** (1976).
10. W. L. KONIJNENDIJK ET J. M. STEVELS, *Mater. Sci. Res.* **12**, 259 (1977).
11. W. B. WHITE, S. A. BRAWER, T. FURUKAWA, ET G. J. MCCARTHY, *Mater. Sci. Res.* **12**, 281 (1977).
12. M. IRION, M. COUZI, A. LEVASSEUR, J. M. REAU, ET J. C. BRETHOUS, *J. Solid State Chem.* **31**, 285 (1980).
13. A. S. TERMAY ET J. WONG, *J. Chem. Phys.* **56**, 5516 (1972).
14. J. WONG, *Mater. Sci. Res.* **12**, 297 (1977).
15. C. F. SMITH, *Mater. Sci. Res.* **12**, 307 (1977).
16. P. J. BRAY, *Mater. Sci. Res.* **12**, 321 (1977).
17. M. M. COHEN ET F. RIEF, *J. Solid State Phys.* **5**, 321 (1957).
18. P. J. BRAY ET J. G. O'KEEFE, *Phys. Chem. Glasses* **4**, 37 (1963).
19. P. C. TAYLOR ET P. J. BRAY, "Lineshape Program Manual," Ph.D thesis, Brown University (1969).
20. Y. H. YUN ET P. J. BRAY, *J. Noncryst. Solids* **27**, 363 (1978).
21. Nous remercions la Commission des Communautés Européennes pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.