

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES A BASE D'OXYDE D'ANTIMOINE DANS LES SYSTEMES $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ ET $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OXIDE ANTIMONY BASED GLASSES IN $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ AND $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ SYSTEMS

ABDELMALIK BOULEGROUN, M. T. SOLTANI

Laboratoire de Physique Photonique et nanomatériaux multifonctionnels, Université de Biskra, BP 145, Biskra, Algérie

RESUME

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes: $Sb_2O_3-Li_2O-MO$ (avec M: Zn, et Pb). Nous avons étudié les propriétés thermiques des verres correspondants. Le premier résultat important que l'on peut tirer des mesures par la DSC, est que les verres élaborés dans ces deux systèmes $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ et $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ sont très stables thermiquement. Ces nouveaux verres peuvent en effet être très attractifs pour des études potentiels dans le domaine des télécommunications. Nous avons aussi utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale. L'indice de réfraction, ainsi que d'autres propriétés physiques ont été déterminées.

MOTS CLES: Verres d'oxyde d'antimoine, Spectroscopie FTIR, Spectroscopie Raman, Propriétés optiques.

ABSTRACT

The novel oxide glass compositions based on Sb_2O_3 are elaborated and characterized, in the systems: $Sb_2O_3-Li_2O-MO$ (with M: Zn, and Pb). The corresponding glasses have been investigated by means of DSC, infrared absorption and Raman spectroscopy in order to obtain information about the transformation of the local structure, thermal and optical properties in the formation of the glass network. The first important result that can be drawn from the measurements by the DSC, is that the

thermal stability range $\Delta T > 100$ °C that expresses a good stability against devitrification. These new glasses can indeed be very attractive for potential studies in the field of telecommunications. The refractive index, as well as other physical properties were determined.

KEYWORDS: Antimony oxide glasses, FTIR spectroscopy, Raman, Optical properties.

1 INTRODUCTION

Aujourd'hui, nous observons un intérêt croissant pour les verres d'oxydes lourds nommés souvent sous l'abréviation anglaise HMOG (Heavy metal oxide glass), notamment les verres à base d'oxyde d'antimoine dans les domaines scientifiques et technologiques. L'intérêt scientifique est principalement due aux différents types de structures des verres.

Les verres basés sur l'antimoine (Sb_2O_3) ont fait l'objet de diverses études [1-6]. Ils présentent de grandes analogies avec les verres de tellures qui ont été plus largement étudiés. Ces deux types de verres constituent une sous famille très large des verres .

Dans cette étude, des nouveaux verres dans les systèmes ternaires $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ (SLZ) et $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ (SLP) ont été élaborés. On s'intéresse surtout au taux de

ZnO et PbO incorporés dans le verre, leur effet sur les différentes propriétés physiques qui ont pu être mesurées. Les zones vitreuses de ces verres ont été systématiquement explorées. Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique ont été mesurés et calculer à l'issue de l'analyse thermique différentielle DSC.

2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Plusieurs techniques sont utilisées pour préciser l'environnement local de différents éléments dans les verres à base d'oxyde d'antimoine. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale.

Les spectres ont été réalisés en transmission infrarouges à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer spectrum Two en utilisant la technique des pastilles de KBr. Le domaine de mesure s'étend de 8000 à 400 cm^{-1} avec une résolution

de 4 cm⁻¹. L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine 1500-100 cm⁻¹ par un appareil Renishaw doté d'un microscope Raman de haute résolution équipé d'un détecteur et d'un filtre qui permet l'enregistrement des nombres d'ondes vibrationnels à partir de 100 cm⁻¹. L'excitation provient d'un laser He-Ne opérant à 632 nm. Le gap optique, l'indice de réfraction, ainsi que d'autres propriétés physiques ont été déterminées par spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis-NIR en utilisant un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR opérant entre 175 et 3300 nm.

Pour synthétiser les verres, on utilise le figeage de liquide surfondu qui est une méthode la plus courante et la plus ancienne également. La méthode consiste à mélanger les matériaux de base, en général initialement cristallins, et de porter le mélange à température élevée, pour en obtenir la fusion. Le liquide ainsi obtenu est ensuite brutalement refroidi (trempé) pour éviter la cristallisation.

Les produits de départ utilisés pour la synthèse des verres sont: Sb₂O₃ (99+% ACROS ORGANICS), Li₂CO₃ (99.8 min Prolabo brand), ZnO et PbO (99+% ACROS ORGANICS). Les réactifs sont pesés selon les compositions choisies et mélangés en proportion stoechiométrique et finalement placés dans des creusets en silice. Le mélange de 5 à 6 g environ est porté à fusion à 800 °C, pendant 10 jusqu'à 15 minutes en air.

Les verres obtenus sont recuits à une température proche de

la température de transition vitreuse T_g pendant 3 heures de maintien, suivis d'un refroidissement très lent à l'ambiante pendant des heures, pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique créées lors de la trempe.

L'écart de ± 10 °C entre la température de transition vitreuse et la température de recuit évite une dévitrification éventuelle. Cette étape de recuit est une opération extrêmement importante, car elle permet de supprimer les contraintes résiduelles, un milieu privilégié à la corrosion. Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres à plusieurs dizaines de millimètres est obtenu. Le polissage des verres massifs après le recuit est nécessaire pour donner la forme et l'épaisseur convenables pour les mesures optiques.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Domaines vitreux

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques; il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électro-chimique, son abondance dans la nature et son absence de toxicité en font un composé très largement utilisé dans divers domaines technologiques telles les industries chimiques

(synthèse du méthanol, stabilisation du polyéthylène, plastique ...) et l'électronique (éléments de protection des dispositifs électroniques contre les surtensions, composants acoustiques), les détecteurs de gaz, les guides d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques. Généralement, ZnO entre dans une structure vitreuse comme formateur de verre en formant des unités structurales [ZnO₄] et en formant des unités hexagonales chargées [ZnO₆]²⁻ comme modificateur de réseau. Ils servent généralement à équilibrer la charge induite par les éléments alcalins introduit dans les verres de silice.

Dans le diagramme ternaire du système Sb₂O₃-Li₂O-PbO, nous remarquons que l'incorporation de PbO donne lieu à des domaines vitreux assez étendus. Le pourcentage de la proportion molaire de PbO atteint 40% pour Li. Ces verres ont tous une couleur jaune semblable à celle des binaires qui sont issus. Les échantillons massifs préparés pour les caractérisations physiques (ayant subis des contraintes mécaniques et attaque à l'eau durant le polissage) sont restés intacts, ce qui signifie leurs résistance à l'hygroscopie.

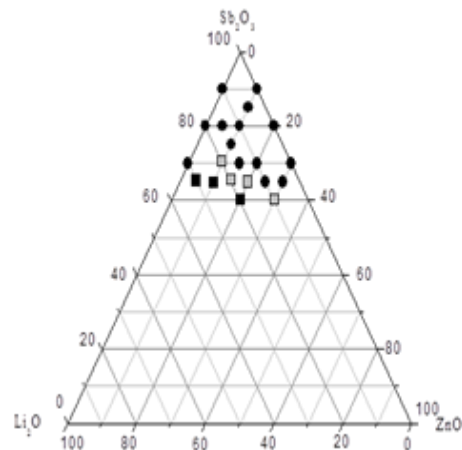


Figure 01: Domaine vitreux du système ternaire Sb₂O₃-Li₂O-ZnO (● verre, □ vitrocéramique et ■ céramique)

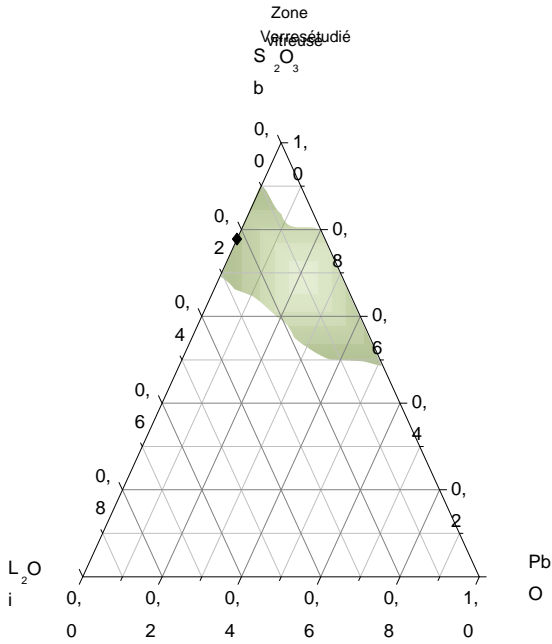


Figure 2: Domaine vitreux du système ternaire $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$.

Les systèmes ternaires représentés sur la figure 1 et la figure 2 montrent des domaines vitreux relativement étroits. Les oxydes ZnO et PbO donnent des domaines vitreux très limités ; leur incorporation dans la matrice ne dépasse pas les 25% mole. Par contre, l'oxyde de plomb peut être introduit dans la matrice jusqu'à 40% en mole pour donner un domaine plus large. Les échantillons vitreux pour les deux systèmes ternaires SLZ et SLP sont de couleur jaune. Un autre contrôle du domaine vitreux de ces systèmes ternaire est effectué par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous un gaz inerte. Toutes les températures caractéristiques des échantillons vitreux de ces systèmes sont données sur le tableau 1.

3. 2. Mesures physiques, Propriétés thermiques

Les courbes de DSC pour différentes stœchiométries des verres $(90-X)Sb_2O_3-10Li_2O-XZnO$ ($X = 10, 20,$ et 25 % .mol) notés SLZ, sont présentées dans la figure 3. Les

valeurs de la température de transition vitreuse T_g , qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide du verre, sont mesurées au point d'inflexion de la courbe; la

température de début de cristallisation T_x et la température

de maximum de pic de cristallisation T_p sont récapitulées dans le tableau 1. Les pics exothermiques sur les thermogrammes caractérisent la cristallisation du verre. La

température de début de cristallisation T_x correspond au moment où les germes de cristallisation commencent à

croître rapidement. Le matériau à ce moment là voit sa viscosité augmenter et perd ses propriétés de transparence. D'après les données du tableau 1, on observe une augmentation monotone de la température de transition

vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire de ZnO, ce qui laisse présager une évolution structurale. Ces températures caractéristiques donnent accès à un critère de stabilité thermique d'un verre. Pour cela on mesure l'écart entre la température de transition vitreuse et la température

$$\text{de début de cristallisation : } \Delta T = T_x - T_g.$$

Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est thermiquement stable.

Tableau 01: Températures caractéristiques du système ternaire $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$

Composition vitreuse (en % molaire)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x - T_g$
80 Sb_2O_3 -10 Li_2O -10 ZnO	275	401	433	126
70 Sb_2O_3 -10 Li_2O -20 ZnO	285	405	430	120
65 Sb_2O_3 -10 Li_2O -25 ZnO	292	408	438	116
80 Sb_2O_3 -10 Li_2O -0 PbO	257	375	399	118
70 Sb_2O_3 -10 Li_2O -10 PbO	262	389	410	127
65 Sb_2O_3 -10 Li_2O -20 PbO	265	388	413	123
65 Sb_2O_3 -10 Li_2O -30 PbO	267	389	412	122

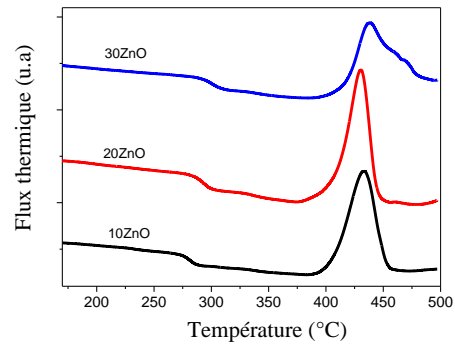


Figure 03: Courbes de DSC du système ternaire $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$

On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres (moulage, fibrage). Les changements de la

température de transition T_g et le critère de stabilité

thermique ΔT sont illustrés dans le tableau 1. D'après le

tableau précédant, tous les verres possèdent un $\Delta T > 100$ °C, ce qui veut dire que ces verres sont très stables thermiquement. Les verres binaires à base d'oxyde

d'antimoine (Sb_2O_3) ont déjà été étudiés par Soltani et al[2]. On remarque que l'addition de ZnO a pour effet d'augmenter T_g et aussi très stables Les température de

transition vitreuse T_g de ces verres varient de 257 °C à 267

°C. Ces valeurs de T_g sont comparables avec les valeurs rapportées dans la référence [8].thermiquement. Les hautes valeurs de T_x-T_g sont observées pour une teneur de 10% (mol) de ZnO dans le verre.

La différence ΔT a été utilisée comme une estimation approximative de la stabilité du verre vis à vis de la dévitrification. Ce point est important pour l'élaboration de fibres optiques car elle implique un processus de réchauffement et toute cristallisation au cours de ce processus altère la transparence et vient et dégrader les propriétés optiques [7]. Par conséquent, on peut conclure que les verres SLZ sont donc stables thermiquement.

La figure 4 présente les courbes de DSC des verres (90-x) Sb_2O_3 -10Li₂O-xPbO (x = 0, 10, 20, 30, et 40 %mol) notés SLP. La forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique. Pour un pourcentage molaire optimal de 20 %mol PbO, on constate que le pic de cristallisation n'apparaît pas avec une vitesse de montée en température de 10 K/min. Cette absence traduit une très grande stabilité vis à vis de la cristallisation.

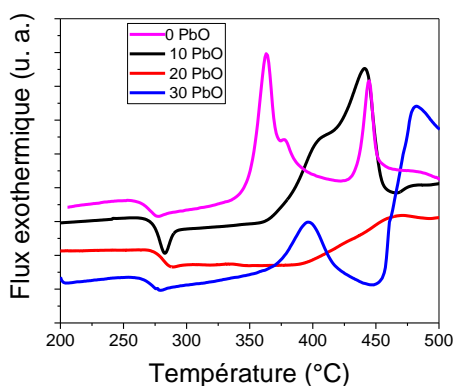


Figure 04: Courbes de DSC du système ternaire Sb_2O_3 - Li_2O - PbO

En effet, les courbes de DSC présentées à la figure 4, montrent que pour le taux de 20% de PbO le pic de cristallisation n'apparaît pas à la température 480°C. Par

contre, pour un taux de 0% de PbO, on distingue l'apparition d'un pic exothermique vers 360°C et un autre plus évident à 450°C. Ce résultat confirme que la cristallisation de ces verres s'effectue par l'apparition de plusieurs germes donnant des phases cristallines différentes, leurs évolutions dépendent essentiellement de la composition stoechiométrique du verre. D'autres phénomènes pouvant être envisagé, parmi lesquels, est que la cristallisation dans ces cas s'effectue par le biais d'une nucléation hétérogène dans la cellule de DSC.

3.2 Spectres Raman et spectres FTIR

Plusieurs techniques sont utilisées pour préciser l'environnement local de différents éléments dans les verres à base d'oxyde d'antimoine. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale.

Les compositions vitreuses analysées sont de formule chimique suivante : (90-x) Sb_2O_3 -10Li₂O-xZnO, où (x = 0, 5, 10, 15, 20). Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons verres avec ceux des échantillons de références (cristallisés).

La figure 5 représente les spectres FTIR des verres élaborés dans la région (4000-100 cm^{-1}). Ils présentent tous une bande d'absorption à de 3400 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration du groupement OH-. Les fluctuations aux environs de 2300 cm^{-1} sont dues au CO_2 atmosphérique (de la cellule de mesure). Les bandes situées vers 2900 et 1500 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration des molécules d'eau présentes dans les poudres de départ ou lors de la préparation des verres [8-10].

Les bandes vers 480, 600 et 710 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations des unités structurales de Sb_2O_3 de la forme valentinite. Une large bande à 950 cm^{-1} pourra bien être attribuée aux impuretés introduites dans le verre lors de la synthèse. Récemment, les recherches ont montré que cette bande est attribuée à la combinaison des vibrations Si-O et O-H.

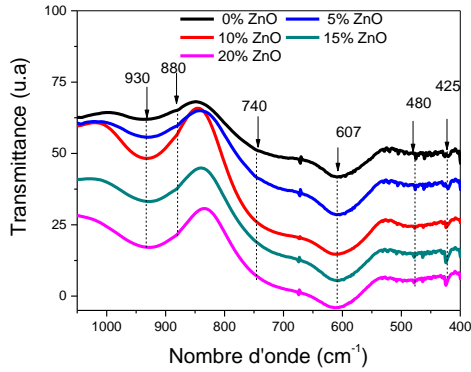


Figure 05: Spectres FTIR (1200-400cm⁻¹) des verres (90-x)Sb₂O₃-10Li₂O₃-xZnO.

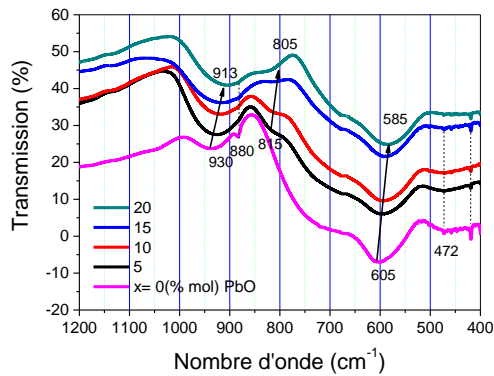


Figure 06: Spectres infrarouges des verres SLP

On remarque aussi, que la bande située à 950 cm⁻¹, s'élargit et s'intensifie au fur et à mesure que le taux de ZnO augmente. Les résultats de l'analyse chimique sur les verres contenant ZnO ont montré que l'insertion de Si augmente lorsque ZnO augmente [11].

Cela est dû au temps de fusion élevé avec l'augmentation de ZnO, ce qui rend possible la dissolution de SiO₂ dans nos verres.

Les spectres FTIR des verres élaborés sont représentés dans la figure 6 correspondent aux verres contenant des concentrations de PbO : x = 0, 5, 10, 15 et 20%.

A) Pour x=0 (% mol) qui est celui du binaire Sb₂O₃-Li₂O, est presque similaire à celui de l'oxyde d'antimoine pur (cristallisé), par contre les bandes d'absorptions sont beaucoup plus larges. L'effet d'élargissement des bandes est due à l'incorporation de l'alcalin. On observe 3 bandes centrales situées autour de 465, 610 et 702 cm⁻¹, et une quatrième bande centrée à 950 cm⁻¹. Notre point de vue est que cette dernière bande est aussi attribuée à la combinaison des liaisons Si-O, puisque les verres sont élaborés dans creusets de silice. Elle ne peut être attribuée à la variété sénarmonite de Sb₂O₃. Cette affirmation vient du faite que la variété sénarmonite ne peut donner à aucun cas un verre et de plus la transition sénarmonite-valentinite

est irréversible. On peut conclure que ces bandes observées peuvent être assignées respectivement aux bandes de vibrations fondamentales de l'unité pyramidale Sb₂O₃ comme celle décrite dans la variété valentinite.

B) Lors de l'insertion de PbO, x= 5, 10, 15 et 20, des modifications structurales progressives interviennent par l'élargissement léger des bandes vers les grandes longueurs d'onde et l'apparition d'une bande vers 830 cm⁻¹ qui se déplace légèrement vers les petits nombre d'onde. L'attribution de cette bande pourra bien être due à la présence des liaisons Pb-O. D'ailleurs le verre binaire Sb₂O₃-10Li₂O, présente une petite bande vers 875 cm⁻¹. Qui ne pourra être due qu'à des liaisons Sb-O-Li. C'est-à-dire une liaison d'un oxygène non-pontant. On pourra donc attribuer la bande à 830 cm⁻¹ à la présence de liaisons d'oxygène non-pontant de la sorte Sb-O-Pb. Le décalage de cette bande vers les petits nombres d'onde est dû à la taille des ions Pb nettement supérieurs à celles des ions Li donnant des liaisons faibles.

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale complémentaire à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine 2000-100 cm⁻¹ par Une irradiation laser (laser He Ne) à la longueur d'onde d'excitation de 632 nm.

La figure 7 présente les spectres Raman pour les verres SLZ. On observe plusieurs bandes d'absorption. Dans les verres d'antimoine, il existe trois modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides [SbO₃] donnant naissance en Raman à trois bandes larges qui sont diffuses,

et qui sont situées à 318, 445 et 594 cm⁻¹. On observe également une bande dans les hautes fréquences centrées à 690 cm⁻¹. Une bande d'intensité intense centrée à ~100 cm⁻¹, qui une bande universelle et caractéristique des matériaux amorphes notamment les verres, qui s'appelle le pic Boson. Les bandes à 445 et 594 cm⁻¹ sont

attribuées aux modes de vibrations ν_4 déformation

antisymétrique et ν_3 d'élongation antisymétrique de l'unité structurale [SbO₃], respectivement.

Cependant, l'information importante que nous pouvons tirer des spectres Raman c'est bien les hautes fréquences centrées dans ces spectres à 700 cm⁻¹ pour le verre SLZ20 et SLP20. Ces hautes fréquences reliées à l'énergie de phonon de ces verres.

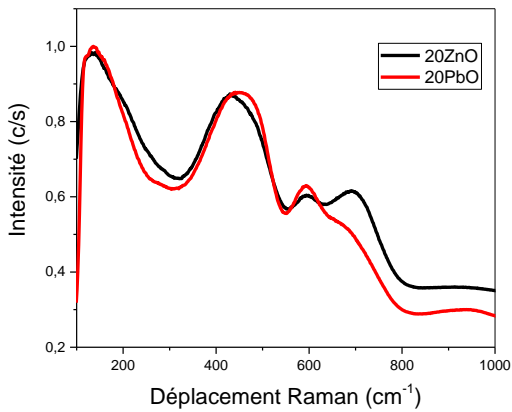


Figure 07: Spectres Raman des verres SLZ et SLP

3.3 Indice de réfraction

Diverses techniques sont utilisées pour mesurer les indices de réfraction. La technique utilisée ici est basée sur les calculs de Huggins and Sun [12]. Alors, il est possible de calculer l'indice de réfraction qui est une caractéristique optique très importante pour les matériaux transparents, verres à partir de leur densité et leur composition chimique selon la formule suivante donnée par Huggins and Sun [12].

$$n_D = 1 + \rho \sum r_{M,D} f_M \quad (1)$$

$$r_{M,\lambda} = e_M \left[\frac{1}{\lambda^2} - 48 \times 10^{-6} \lambda^2 \right] \quad (2)$$

Où, ρ = densité de verre

e_M et g_M sont des constantes caractéristiques de constituants de verre

f_M = fractions de masse de constituants de verre.

3.4 Densité des verres SLZ et SLP

La densité des verres élaborés a été mesurée aussi. Comme on pouvait s'y attendre, la densité diminue légèrement en augmentant la concentration de ZnO, de 4.96 à 4.91 g/cm³ pour les verres du système SLZ, et la densité augmente en fonction du concentration de PbO de 4.95 à 5.5 g/cm³. La densité varie linéairement en fonction de la concentration de ZnO et de PbO dans les verres de deux systèmes comme montré dans la figure 9.

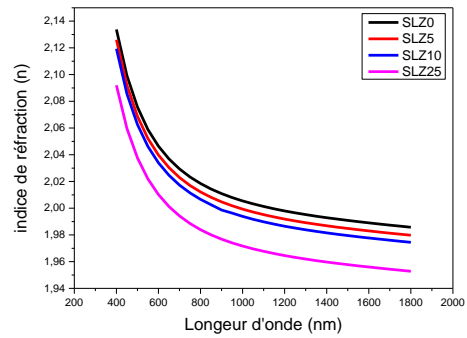
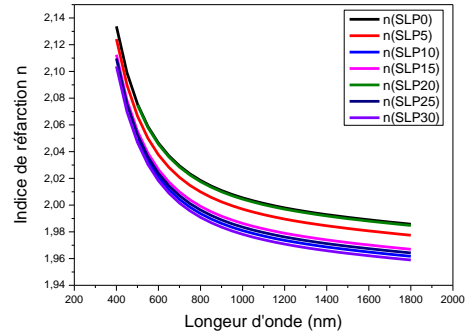
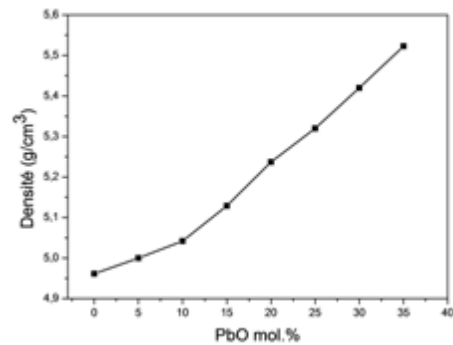


Figure 08: Indice de réfraction des verres SLZ et SLP

3.5 Spectroscopie d'absorption

Lorsqu'un verre est soumis à un rayonnement UV-VIS, l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent.



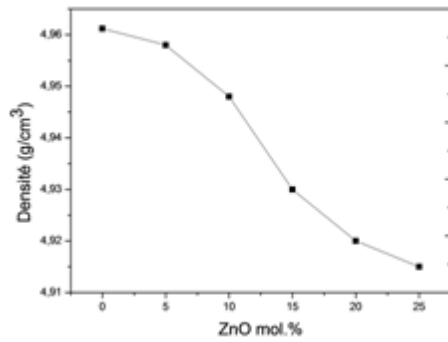
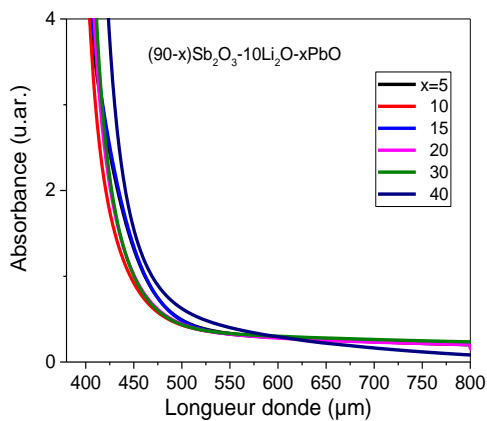


Figure 09: Variation de densité en fonction de PbO (ou ZnO) dans les verres SLP (ou SNZ)



La spectroscopie d'absorption a été utilisée comme une méthode de base de caractérisation des propriétés optiques pour des échantillons de verres. La limite d'absorption des verres SLP est montrée dans la figure 10. La limite d'absorption de ces verres dans le visible est localisée à environ 430 nm.

4 CONCLUSION

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes ternaires $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ et $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$. Dans ce travail, les protocoles d'élaboration, l'analyse structurale et l'étude complète des propriétés physiques ont été décrits.

Les propriétés thermiques de ces verres ont été étudiées. À partir des mesures de DSC, nous avons déterminé la température de transition vitreuse T_g et la température de début de cristallisation T_x . Le facteur de stabilité thermique

$\Delta T = T_x - T_g > 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ pour tous les verres élaborés, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont très stables envers la cristallisation.

Les données tirées de la spectroscopie vibrationnelle de l'infrarouge et Raman, montrent les modifications structurales du réseau. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que les frontières d'absorption dans le domaine UV-visible des courbes d'absorption des verres d'antimonite SLZ et SLP sont

situées à $\sim 400 \text{ nm}$, ce qui signifie que ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et à explique la couleur jaunâtre de ces échantillons.

REFERENCES

- [1] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Journal of Non-Crystalline Solide 284 (2001), 110-116.
- [2] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, Journal of Non-Crystalline Solide 64 (2003), 2307-2312.
- [3] M. Nouadji, Z.G. Ivanova, M. Poulain, J. Zavadil, A. Attaf, Journal of Alloys and Compounds, Vol 549, (2013), pp 158-162.
- [4] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, Journal of Alloys and Compounds, Vol 615, (2014), pp 712-718.
- [5] K.Ouannes, M. T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y.Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, Journal of Alloys and Compounds. Vol 603, (2014), pp 132-135.
- [6] K. Ouannes, K. Lebbou, Brian-M. Walsh, M. Poulain, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, Journal of Alloys and Compounds, Vol 649, (2015), pp 564-572.
- [7] S.Q. Xu, Z.M. Yang, S.X. Dai, J.H. Yang, Chin. Phys. Lett. 20, 905 (2003).
- [8] S. J. Gilliam, et al., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60.1-2 (2004): 425-434.
- [9] R. Vijay, et al. Materials Science in Semiconductor Processing 35 (2015): 96-108.
- [10] T. Som, B. Karmakar, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 987-999.
- [11] M. T. Soltani, Thèse de doctorat de l'université de Biskra (2005).
- [12] M.L. Huggins, K.H. Sun, J. Am. Ceram. Soc, Vol 26, (1943), pp 4-11.