

II.1 Introduction.

Les verres basés sur les oxydes de métaux lourds comme Sb_2O_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 , ... etc. sont remarquables pour leur faible énergie de phonon comparée à celle des verres d'oxydes conventionnels tels que les verres de silicates ou de phosphates. Les verres de tellures ont été largement étudiés, notamment leurs propriétés optiques spécifiques [1], ce qui recouvre aussi bien leur domaine de transmission infrarouge que leurs caractéristiques non linéaires et leur aptitude à héberger des ions de terres rares. Bien que plus restreintes, les études sur les verres à base d'oxyde d'antimoine ont mis en évidence des propriétés comparables [2-4], des tentatives ont été précédemment réalisés dans l'amélioration des caractéristiques physiques de certains verres d'oxyde d'antimoine en ajoutant du P_2O_5 , TeO_2 , Fe_2O_3 , etc [5-8].

Parmi les différents systèmes vitreux à base de Sb_2O_3 verre, les verres PbO - Sb_2O_3 sont révélés résistants à l'humidité et possèdent un faible taux de cristallisation, en raison de la présence de PbO [9, 10]. La transparence optique de ces verres a été améliorée dans la région du bleu en ajoutant As_2O_3 [11-13].

Les verres à base d'antimoine-plomb ont manifesté un intérêt à la fois académique et technologique. Ces verres se sont révélés insolubles dans l'eau ou les acides nitrique et sulfurique et sont appropriés pour des applications dans l'optique non linéaire et des dispositifs tels que les amplificateurs optiques à large bande fonctionnant autour de $1,5\mu m$ [14-17] ainsi que dans un certain nombre de dispositifs à semi-conducteurs ioniques puisque ces verres possèdent une grande susceptibilité optique non-linéaire (χ^3) [18]. Cette dernière propriété physique a pu se manifester à partir de la déformabilité de la seule paire d'électrons de SbO_3 de l'unité structurale de Sb_2O_3 qui peut être considérée comme un tétraèdre avec l'oxygène au trois coins et une paire libre d'électrons au quatrième angle localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb [19-21].

L'oxyde de molybdène « MoO_3 » est un métal de transition, appartenant à la classe intermédiaire des oxydes formant des verres et qui peuvent participer dans le réseau de formation de verre dans la présence d'oxydes de modification, comme ZnO ou PbO . Il peut aussi agir comme un modificateur [22]. La présence de molybdène rend les verres aptes à des applications potentielles dans les mémoires à haute densité, la modulation de lumière, de grands dispositifs d'affichage, comme les fenêtres à puce et les dispositifs électrochromes [23-25].

D'autre part, il a été établi que, les ions de molybdène ont une activité et une sélectivité élevées dans une série des réactions d'oxydation dans différents verres d'oxydes qui sont considérés comme de bons candidats pour l'étude des propriétés catalytiques [26-28]. Syam Prasad et al [28] ont supposé que l'oxyde de molybdène a un double rôle dans le réseau vitreux, soit de formation de la matrice vitreuse en présence d'oxydes modificateurs tels que PbO avec le motif structural MoO_4^{2-} , soit de modificateur avec le groupe structural MoO_6 et MoO^{5+} [29-32].

Dans ce chapitre, les domaines vitreux de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine sont présentés.

II.2 L'oxyde d'antimoine - Sb_2O_3 -.

Les oxydes d'antimoine existent sous plusieurs formes comprenant le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), tétrouxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et pentouxyde d'antimoine (Sb_2O_5). De ces derniers, le Sb_2O_3 se produit comme polymorphe cubique ou orthorhombique (généralement connu sous le nom de sénarmontite et valentinite respectivement), tandis que le Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou, généralement, orthorhombique (cervantite). Le tétrouxyde d'antimoine est un composé de valence mixte, contenant des ions Sb^{3+} et Sb^{5+} dans des proportions égales dans sa maille cristallographique [33]. Il est stable jusqu'à 1000°C environ [34], la valeur exacte dépendant de l'atmosphère et à la méthode de la préparation [35].

On doit noter que la structure moléculaire de la sénarmontite (Figure 1.a) ne semble pas se prêter à la formation de verre par comparaison avec la double-chaîne de la structure valentinite (Figure 1.b) dont on peut prévoir qu'elle formera le réseau aléatoire continu décrit par Zachariassen [36] avec une plus grande facilité. En outre, les similitudes entre les structures de la valentinite et le cervantite (Figure 1.c) se sont avérées appropriées au processus d'oxydation.

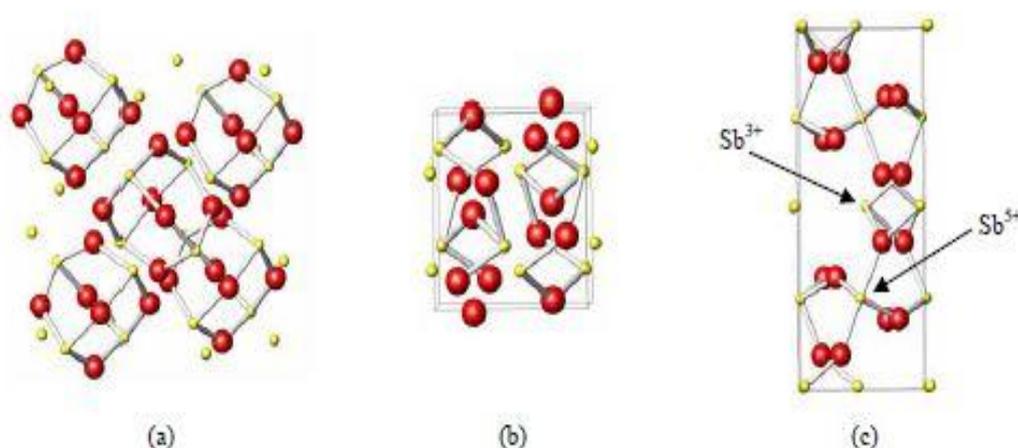


Figure 1. La structure de (a) senarmonite, (b) valentinite et, (c) cervantite

Des études thermiques des oxydes d'antimoine ont été entreprises par plusieurs chercheurs, mais il y a un manque d'uniformité dans les données obtenues, en particulier en ce qui concerne les deux polymorphes du Sb_2O_3 .

II.3 La Transition De Sénarmontite-Valentinite.

Tandis que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme le polymorphe stable à haute température du trioxyde d'antimoine, la température de transition solide-solide de la sénarmontite cubique (la forme stable à basse température) est une question qui a suscité un certain désaccord dans la littérature (tableau 3.01).

Temperature (°C)	Année	reference
570±10	1928	[37]
606±5	1967	[38]
600±10	1975	[39]
629	1981 et 1989	[33, 34]
640-655	1987	[40]
556	1988	[41]
606	1993	[42]

Tableau1. La transition de Sénarmontite-Valentinite selon différentes références.

II.4 Point de fusion du Sb_2O_3 .

Le point de fusion du Sb_2O_3 est peut-être l'événement thermique le moins contesté de ceux mentionnés ci-dessus, avec un consensus général sur le fait qu'il se produit peu après la transition de phase sénarmontite-valentinite, et une valeur de $(655 \pm 2)^\circ\text{C}$ [41-43] est habituellement citée dans la littérature. Cependant, Golunski et autres [34] a rapporté une température de $(643 \pm 2)^\circ\text{C}$ dans leur étude, tandis que d'autres auteurs [40] ont rapporté que la fusion se produit entre 640C et 655C, selon la vitesse de chauffage.

II.5 Synthèse des verres.

II.5.1 Produits de départ.

Les produits utilisés sont mentionnés au tableau suivant :

Produits	Origine	qualité
Sb_2O_3	Acros	$\geq 99\%$
PbCl_2	Alfa Aesar	$\approx 99\%$
MoO_3	Acros	$\approx 99\%$
PbBr_2	Fluka	$>99\%$
MnO	Acros	99%+
LiBO_2	Prolabo	---
LiCO_3	Alfa Aesar	99%
K_2CO_3	Acros	99%
Na_2CO_3	Prolabo	99,8%

Tableau2. Produit de départ

II.5.2 Les températures de fusion des produits de départ.

Dans le tableau suivant nous avons rapporté les différentes températures de fusion des produits de départ.

Produit	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	650
PbCl_2	500
MoO_3	795
PbBr_2	370
MnO	1785°
LiBO_2	850
LiCO_3	720
K_2CO_3	890
Na_2CO_3	850

Tableau3. Les températures de fusion des produits de départ.

II.5.3 Choix du creuset.

Il existe plusieurs types de creuset pour réaliser la fusion du mélange, entre autres des tubes en platine, alumine, silice, etc....Le choix du creuset se base sur plusieurs facteurs suivant :

- la composition du verre
- la température de fusion du mélange
- le temps de fusion
- la réactivité des produits de départ avec le creuset.
- Les dimensions du creuset

Le processus de fusion se divise en 3 étapes successives.

II.5.4 Synthèse.

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement, le mélange (environ 5 g) est introduit dans un tube en silice de 10mm de diamètre. Ce dernier est porté rapidement à une température comprise entre 800 et 1000°C. Toutefois, il faut s'assurer que les matières moins fusibles puissent réagir avec les matières en fusion et être digérées par la phase liquide

a) L'affinage.

Dans le mélange vitrifiable en fusion, il est nécessaire d'expulser les bulles de gaz provenant des différentes réactions chimiques mais également de l'air situé entre les matières premières et de l'évaporation de l'eau. Cette étape nécessite parfois une agitation mécanique pour un affinage régulier.

b) Le conditionnement.

Le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffé à une température d'environ 20°C inférieure à celle de la transition vitreuse. Le temps de fusion est minimisé afin de limiter la contamination du bain fondu et minimiser la teneur résiduelle en silicium. L'échantillon massif obtenu est parallélépipédique avec des épaisseurs appréciables autour de quelques millimètres (Figure 2).



Figure 2. Photos des verres ternaires.

c) Recuit thermique.

Les moules sont placés dans un four et maintenus à cette température (voisine de T_g) dite « température de recuit » pendant quelques heures. Le four est ensuite éteint pour revenir à la température ambiante.

Les couches superficielles du verre se rigidifient alors que les couches internes (le "cœur") sont encore visqueuses. Le cœur étant proche de son point de ramollissement va fluer, annulant ainsi les contraintes. A son tour, le cœur se refroidit puis durcit. Sa contraction est toutefois perturbée par les couches superficielles. Une distribution de contrainte dans le matériau va apparaître que l'on peut supposer parabolique. Les contraintes de compression seront maximales au niveau des peaux alors que le cœur de l'échantillon présentera des contraintes de traction. Ce traitement thermique est nécessaire pour réduire ces tensions internes et les contraintes accumulées pendant la trempe qui a permis d'obtenir le verre.

Après cette opération, nous entamons la phase du polissage en suivant la granulométrie graduée des papiers abrasifs et avec une dernière étape de finition sur un feutre.

II.6 Résultats.

II.6.1 Systèmes Binaires.

1) Le système Sb_2O_3 - MoO_3 .

L'ajout de l'oxyde de molybdène à l'oxyde d'antimoine donne des verres de couleur allant du rouge clair vers le rouge bordeaux (noir). La Figure 3 montre le domaine vitreux du binaire.

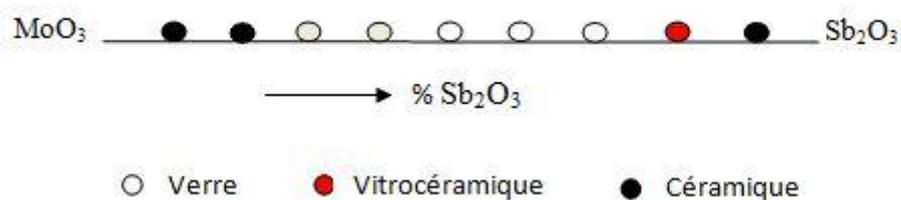


Figure 3. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 .

Il est à noter que les résultats obtenus ici sont similaires à ceux rapportés par Mr Soltani M. T. [44], les différences étant liées au processus de synthèse ainsi qu'à la vitesse de refroidissement. Les températures caractéristiques du binaire sont rassemblées au tableau 4. Nous remarquons qu'il y a une légère augmentation de ces derniers.

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
70Sb ₂ O ₃ - 30MoO ₃	285	319	334	34
60Sb ₂ O ₃ - 40MoO ₃	270	311	321	41
50Sb ₂ O ₃ - 50MoO ₃	266	347	382	81
40Sb ₂ O ₃ - 60MoO ₃	273	370	392	97
30Sb ₂ O ₃ - 70MoO ₃	283	319	327	36

Tableau4. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃- MoO₃

2) Système Binaire Sb₂O₃- LiBO₂.

La Figure 4 Montre le domaine vitreux trouvé par l'incorporation du métaborate de lithium à l'oxyde d'antimoine. Les caractéristiques thermiques sont données dans le tableau 5. La température de transition vitreuse augmente avec la teneur en LiBO₂. A partir de l'indice « Tx-Tg » nous constatons la grande stabilité de ces verres.

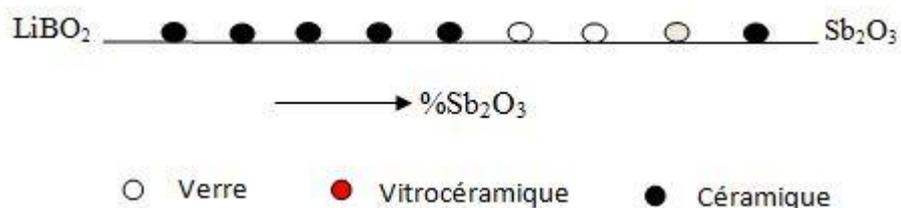


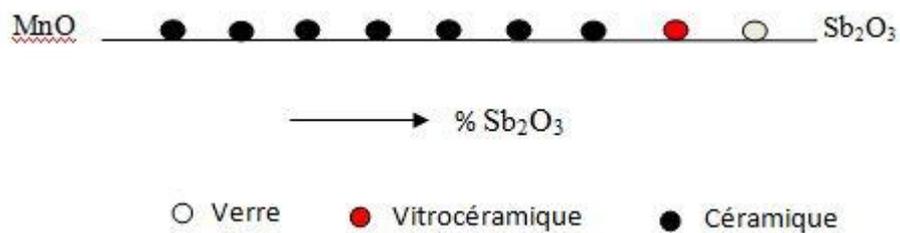
Figure 4. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- LiBO₂

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
80Sb ₂ O ₃ - 20LiBO ₂	268	381	416	112
70Sb ₂ O ₃ - 30LiBO ₂	281	405	434	124
60Sb ₂ O ₃ - 40LiBO ₂	295	421	447	126

Tableau5. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-LiBO₂

3) Système Binaire Sb₂O₃- MnO.

Un seul point vitreux a été trouvé à partir du binaire Sb₂O₃- MnO (Figure 5). Ses températures caractéristiques (Tg, Tx, Tp) présentent des valeurs élevées.

Figure 5. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MnO.

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
90Sb ₂ O ₃ - 10MnO	291	345	423	77

Tableau 6. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MnO.

II.6.2 Systèmes ternaires.

1) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO .

La Figure 6 représente la zone vitreuse du système ternaire Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO . La zone vitreuse est plus étroite avec le MnO . Les échantillons sont de couleurs marron foncé qui tend vers le noir en fonction du pourcentage du manganèse. Des caractéristiques thermiques de quelques verres du système sont montrées au tableau 7, l'incorporation du manganèse augmente la température de transition T_g ainsi que la stabilité des verres.

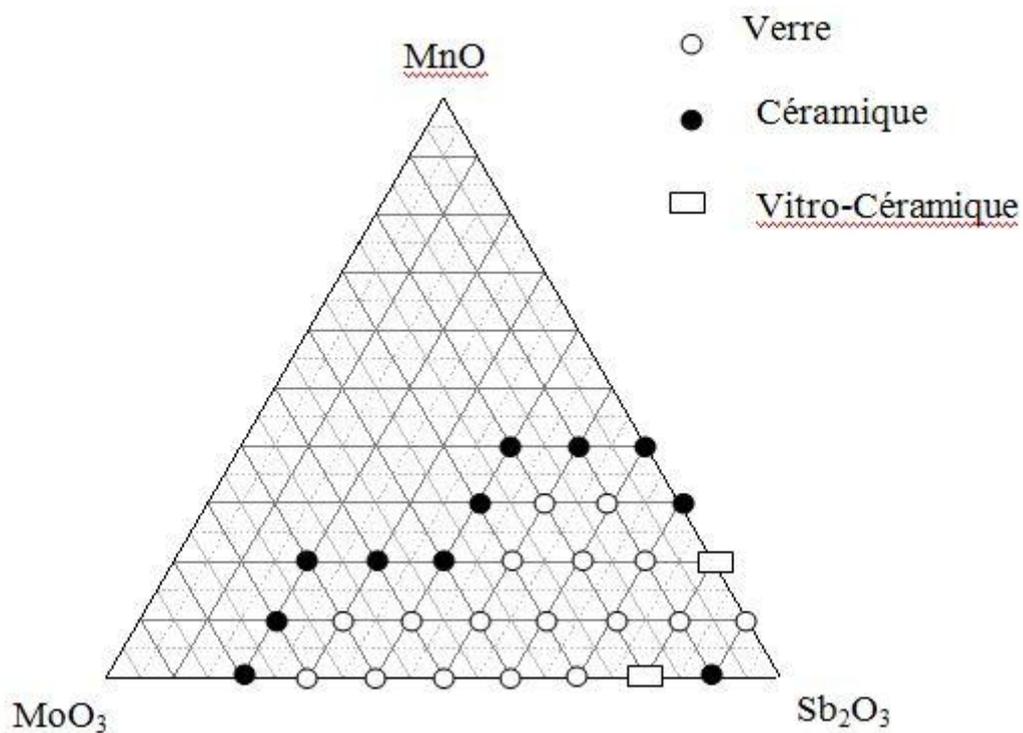


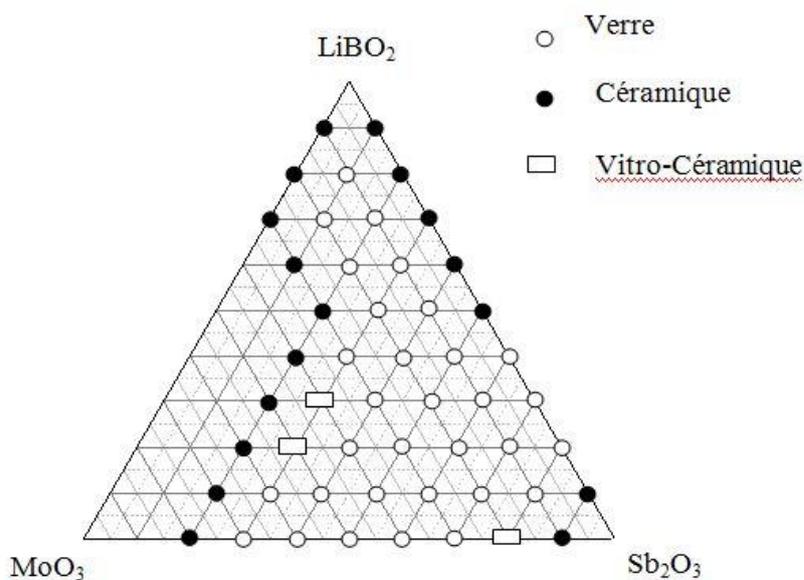
Figure 6. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO .

Composition vitreuse	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)
80Sb ₂ O ₃ -10MnO- 10MoO ₃	292	412	461	120
70Sb ₂ O ₃ -20MnO- 10MoO ₃	342	435	459	93
60Sb ₂ O ₃ -20MnO- 20MoO ₃	323	426	465	102
60Sb ₂ O ₃ -10MnO- 30MoO ₃	287	373	400	85
50Sb ₂ O ₃ -20MnO- 30MoO ₃	305	361	417	56
50Sb ₂ O ₃ -10MnO- 40MoO ₃	293	425	469	131
40Sb ₂ O ₃ -10MnO- 50MoO ₃	293	390	426	97

Tableau 7. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MoO₃-MnO

2) Système Sb₂O₃ - MoO₃-LiBO₂.

Le système contenant LiBO₂ présente un domaine vitreux plus vaste que les systèmes contenant du plomb ou du manganèse. Le domaine d'existence des verres est illustré dans le diagramme ternaire suivant la Figure 7.

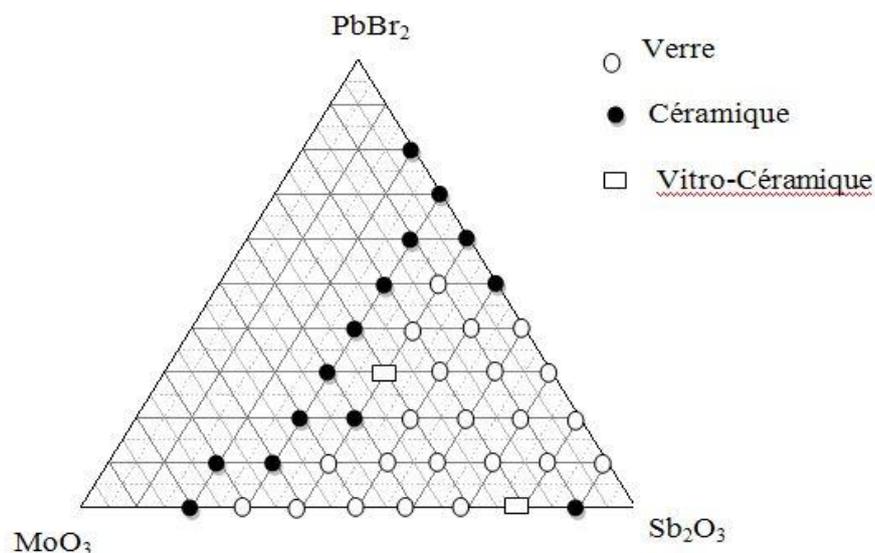
Figure 7. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MoO₃-LiBO₂.

Composition vitreuse	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)
80Sb ₂ O ₃ -10LiBO ₂ - 10MoO ₃	265	367	400	101
50Sb ₂ O ₃ -40LiBO ₂ - 10MoO ₃	292	405	-	112
60Sb ₂ O ₃ -10LiBO ₂ - 30MoO ₃	271	367	420	96
60Sb ₂ O ₃ -30LiBO ₂ - 10MoO ₃	287	428	474	141
70Sb ₂ O ₃ -20LiBO ₂ - 10MoO ₃	278	414	455	136

Tableau 8. Températures caractéristiques, critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MoO₃-LiBO₂

3) Système Sb₂O₃- MoO₃- PbBr₂.

Le domaine vitreux du ternaire Sb₂O₃- MoO₃- PbBr₂ est illustré dans la Figure 8. Les verres contenant MoO₃ sont d'une couleur rouge très sombre. La transmission de la lumière s'affaiblit en allant vers les fortes proportions de MoO₃.

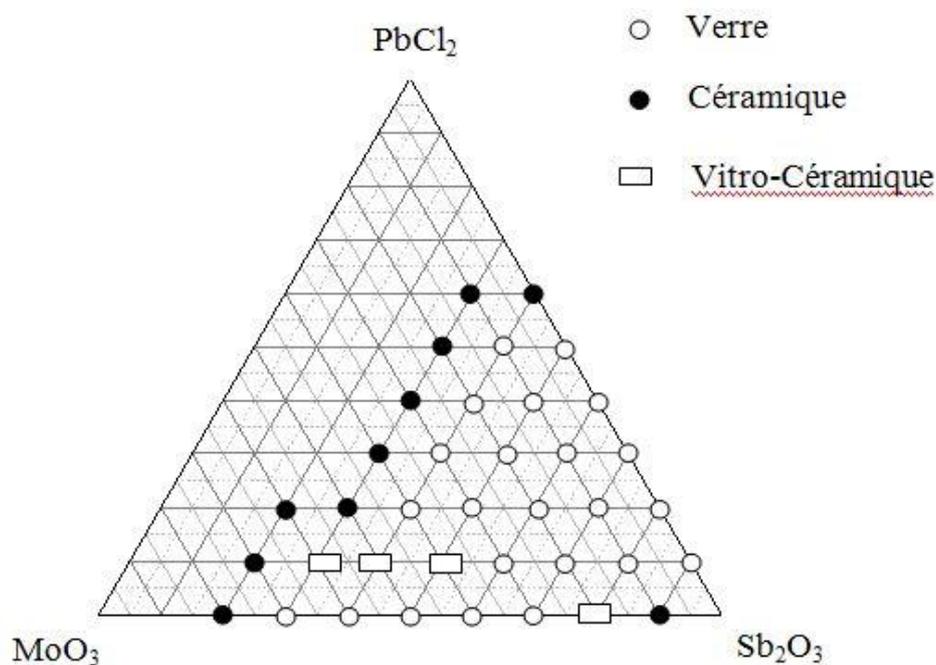
Figure 8. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MoO₃-PbBr₂.

Composition vitreuse	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	d
50Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 40PbBr ₂	265	339	351	74	5.5997
60Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 30PbBr ₂	288	379	408	91	5.4929
70Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 20PbBr ₂	297	397	424	100	5.409
70Sb ₂ O ₃ - 20MoO ₃ - 10PbBr ₂	329	401	432	71	5.2623
60Sb ₂ O ₃ - 35MoO ₃ - 5PbBr ₂	265	402	433	136	-

Tableau 9. Températures caractéristiques, critère de stabilité et densité des verres Sb₂O₃-MoO₃-PbBr₂

4) Système Sb₂O₃-MoO₃-PbCl₂.

On a introduit du chlorure de plomb dans le binaire Sb₂O₃-MoO₃, le domaine vitreux est aussi large (Figure 9). Quelques caractéristiques thermiques sont mentionnées au tableau 10. L'association du MoO₃ et de PbCl₂ conduit à des facteurs de stabilité ($\Delta T = T_x - T_g$) supérieurs à 100. Une étude plus approfondie de ce système est présentée au chapitre 3.

Figure 9. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - PbCl_2 .

Composition vitreuse	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)
80 Sb_2O_3 -10 MoO_3 -10 PbCl_2	289	394	433	113
70 Sb_2O_3 -10 MoO_3 -20 PbCl_2	287	394	433	114
75 Sb_2O_3 -15 MoO_3 -10 PbCl_2	281	399	436	114
70 Sb_2O_3 -20 MoO_3 -10 PbCl_2	280	396	420	116

Tableau10. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb_2O_3 - MoO_3 - PbCl_2

Nous avons incorporé les alcalins sous forme de carbonate (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3) avec l'oxyde de molybdène en proportion égale, autrement dit, 50% MoO_3 avec 50% d'un élément alcalin (Figure 10, Figure 11 et Figure 12). Nous remarquons un rétrécissement du domaine

vitreux dans le cas de l'oxyde de sodium et du potassium ; par contre l'oxyde de lithium n'a pas provoqué de changement notable. Les Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{+K}_2\text{O-PbCl}_2$ sont mentionnées dans le tableau 11.

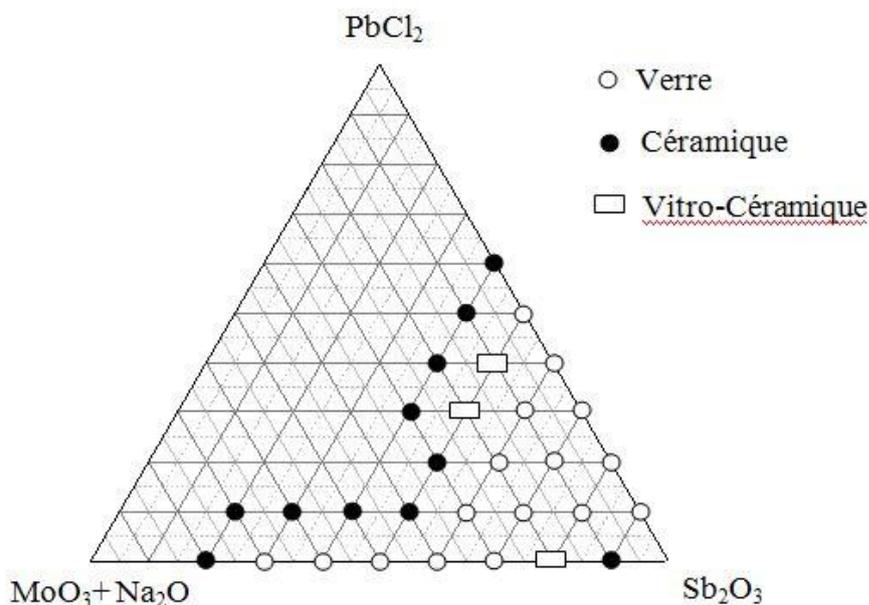
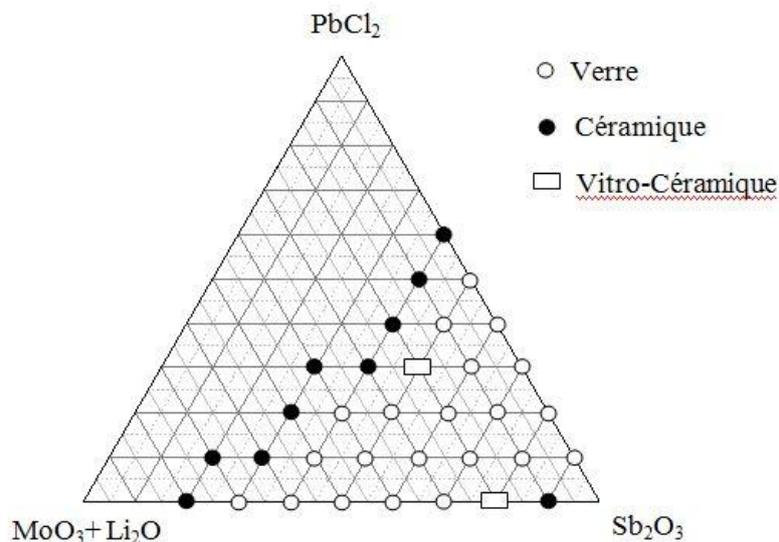
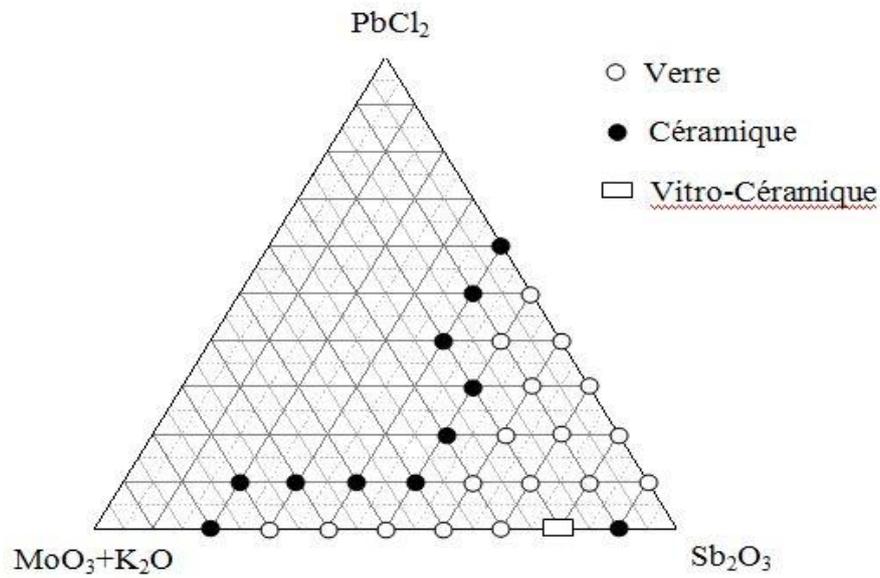


Figure 10. Domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{- MoO}_3\text{+Na}_2\text{O-PbCl}_2$.



15

Figure 11. Domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{- MoO}_3\text{+Li}_2\text{O-PbCl}_2$.

Figure 12. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3+K_2O - $PbCl_2$.

verres	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g
$80Sb_2O_3-5MoO_3+5K_2O-10PbCl_2$	271	374	406	103
$80Sb_2O_3-10MoO_3+10K_2O-10PbCl_2$	272	391	419	119
$80Sb_2O_3-15MoO_3+15K_2O-10PbCl_2$	269	384	414	115

Tableau 11. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb_2O_3 - MoO_3+K_2O - $PbCl_2$

II. 7 Conclusion.

Des nouveaux systèmes vitreux ont été explorés. L'incorporation des composants, que ce soit oxyde, bromure ou chlorure, dans le binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ a donné des verres avec un large domaine vitreux. L'analyse calorimétrique différentielle des échantillons confirme l'état amorphe de nos matériaux et d'évaluer leurs stabilités. Le calcul du facteur de stabilité ($T_x\text{-}T_g$) montre une grande stabilité des systèmes : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$. Le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$ a donné des verres de bonne qualité ainsi qu'une grande stabilité, ce qui nous a incité à choisir ce système pour une étude approfondie dans le chapitre suivant.

II. 8 Bibliographies.

1. R.A.F.El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data 2002, Boca Raton: CRC Press.
2. M. Nalin, M.P., J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, TE Antimony oxide based glasses. J. Non. Cryst. Solids., 2001. 284: p. 110-116.
3. B. V. Raghavaiah, P.Y.R., N. Veeraiah, Thermoluminescence studies on $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3$ glasses doped with iron ions. Optical. Mater., 2007. 29: p. 566-572.
4. M.Legouera, P.K., M. Poulain, Glass formation in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ binary system. J. Chem. Phys. Solids, 2004. 65: p. 901-906.
5. K. Muruganandam, M.S., Phys. Chem. Glasses, 1999. 40: p. 287.
6. V. Sudarsan, S.K.K., J. Non-Cryst. Solids, 2001. 286: p. 99.
7. R.P. Tandon, S.H., Phys. Stat. Sol.(a), 2001. 185: p. 453.
8. H.H. Qiu, H.M., H. Sakata, T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Jpn, 1995. 103: p. 32.
9. K. Nageswara Rao, N.V., Ind. J. Phys., 2000. 74A: p. 37.
10. M.R. Reddy, S.B.R., N. Veeraiah, J. Phys. Chem. Solids, 2000. 61: p. 1567.
11. B.V. Raghavaiah, N.V., The role of As_2O_3 on the stability and some physical properties of $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ glasses. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. 65: p. 1153-1164.
12. G. Srinivasarao, N.V., J. Alloy Compounds, 2001. 327: p. 52.
13. G. Srinivasarao, N.V., J. Phys. Chem. Solids, 2001. 63: p. 705.

14. Nalin M, P.M., Ribeiro JL, Messaddeq Y, Antimony oxide based glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 2001. 284: p. 110-116.
15. Poirier G, P.M., Poulain M., Copper and lead halogenoantimoniate glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 2001. 284: p. 117.
16. Fargin E, B.A., Cardinal T, Le Flem G, Ducasse L, Canioni L, et al., Optical non-linearity in oxide glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 1996. 203: p. 96-101.
17. Little Flower G, S.B.G., Krishna Mohan N, Veeraiah N. Machida, H. Eckert, The structural role of tungsten ions in PbO–Sb₂O₃–As₂O₃ glass-system by means of spectroscopic investigations. *Mater Chem Phys.*, 2006. 100: p. 211.
18. Terashima K, H.T., Uchino T, Yoko T., Structure and nonlinear optical properties of Sb₂O₃-B₂O₃ binary glasses. *J Ceram Soc Jpn.*, 1996. 104: p. 1008.
19. A., W., Structural inorganic chemistry. Oxford: Clarendon Press ed1975. 88.
20. Cotton FA, W.G., Murillo CA, Bochmann M., Advanced inorganic chemistry. New York: Wiley ed1999.
21. Sabadel JC, A.P., Cachau-Herreillat D, Baldeck P, Doclot O, Ibanez A, et al., Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂–BaO–TiO₂. *J Solid State Chem.*, 1997. 132: p. 411.
22. Jeong-Ryeol Kim, G.-K.C., Dong Kyun Yim, Jong-Sung Park, Kug Sun Hong, J. Electroceram., 2006. 17: p. 65.
23. Hussain, Z., *J. Electron. Mater.*, 2002. 31: p. 615.
24. O. Cozar, D.A.M., I. Ardelean, *J Non-Cryst Solids.*, 2008. 354: p. 1032.
25. S. Bala Murali Krishna, A.R.B., Rajya Sree. Ch, D. Krishna Rao, Influence of molybdenum ions on the structure of ZnO–As₂O₃–Sb₂O₃ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies. *J Non-Cryst Solids.*, 2010. 356: p. 1754–1761.
26. Iordanova R, D.V., Klissurski D., Glass formation and structure of glasses in the V₂O₅–MoO₃–Bi₂O₃ system. *J Ceram Soc Jpn.*, 1994. 180: p. 58-65.
27. Klissurski D, P.Y., Abadjeva N., Multicomponent oxide catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Appl Catal.*, 1991. 77: p. 55-66.
28. Syam Prasad P, R.B., Balaji Rao R, Laxmikanth C, Veeraiah N., Dielectric dispersion in the PbO–MoO₃–B₂O₃ glass system. *Solid State Commun.*, 2004. 132: p. 235.

29. Saddeek, K.A.A.Æ.A.D.Æ.Y.B., Effect of MoO₃ additions on the thermal stability and crystallization kinetics of PbO–Sb₂O₃–As₂O₃ glasses. *J Therm Anal Calorim.*, 2010. 100: p. 543–549.
30. Pal M, H.K., Sakata H, The dc electrical conductivity of semiconducting TeO₂-V₂O₅-MoO₃. *J Phys D Appl Phys.*, 2001. 34: p. 459.
31. El-Hofy M, H.I., Ionic conductivity in MoO₃-BaF₂-AgI-LiF glasses. *Phys Status Solidi A.*, 2000. 182: p. 697-707.
32. Shah KV, G.M., Aswal DK, Shrikhande VK, Gupta SK, Kothiyal GP, Effect of Na₂O/K₂O substitution on thermophysical properties of PbO based phosphate glasses. *J Therm Anal Calorim.*, 2007. 89: p. 153.
33. Jackson, S.E.G.a.D., *Appl. Catal.*, 1989. 48: p. 123-135.
34. S.E. Golunski, T.G.N.a.M.I.P., *Thermochim. Acta*, 1981. 51: p. 153-168.
35. C.A. Cody, L.D.a.R.K.D., *Inorg. Chem.*, 1979. 18(6): p. 1572-1576.
36. Zachariasen, W.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932. 54: p. 3841-3851.
37. Fenwick, E.J.R.a.F., *J. Am. Ceram Soc.*, 1928. 50: p. 2125-2147.
38. W.B. White, F.D.a.R.R., *Z. Krist.*, 1967. 125: p. 450-458.
39. Y.K. Agrawal, A.L.S.a.A.B.B., *J. Therm. Anal.*, 1975. 7: p. 635-641.
40. S.A. Jones, J.F.a.J.P., *Thermochim. Acta*, 1987. 114: p. 61-66.
41. Centers, P.W., *J Solid State Chem.*, 1988. 72: p. 303-308.
42. Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, Second Edition ed1993.
43. Ren, F.J.B.a.X., *J. Mater. Sci.*, 2004. 39: p. 1179-1183.
44. Soltani Toufik M., 2005, thèse de l'universite de Biskra.