

CHAPITRE II

SYNTHESE ET PROPRIETES DES VERRS OXYBROMES A BASE D'OXYDE D'ANTIMOINE.

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude des verres oxyhalogénés à base d'antimoine et de zinc, il est le prolongement de d'autres travaux réalisés jusque là. Ainsi sur la base des binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ [1] et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$ [2], de nouvelles compositions chimiques vitreuses, seront explorées dans le ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$. Des verres massifs de compositions chimiques $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$ et $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$ ont été synthétisés et un certain nombre de leurs propriétés a été étudié.

Des caractérisations devenues classiques dans la technologie verrière seront présentées notamment les propriétés thermiques et mécaniques, la transmission optique, l'indice de réfraction,..... et les principaux résultats seront discutés.

II.2. DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1. Les produits de départ

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine (trioxyde d'antimoine) Sb_2O_3 est de type sénarmontite.

La pureté et la provenance des produits en poudres sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses

Produits commercialisés	Pureté %	Fournisseur
Sb ₂ O ₃ = variété sénarmontite	>99%	Accros
ZnCl ₂	> 99%	Aldrich
ZnBr ₂	>99%	Aldrich
WO ₃	99,8%	Alpho

Les produits de départ ont été analysés par diffraction des rayons X afin de vérifier l'absence d'impuretés.

II.2.2. Choix du creuset

Le choix du creuset dépend de plusieurs paramètres et particulièrement de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. Dans notre cas, l'absence de composés fluorés a rendu possible l'utilisation de creuset en silice.

II.2.3. Synthèse

Les produits de départ sont pesés dans les proportions désirées, broyés intimement pour permettre une homogénéisation et placés dans le creuset, ce dernier est chauffé à une température comprise entre 800 et 1000 °C pendant environ 5-8 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants. Les matériaux vitreux sont obtenus par deux processus correspondant à des vitesses de refroidissement.

- 1- le liquide affiné est coulé sur une plaque de laiton, le verre obtenu est sous forme de billes de 2-3 mm épaisseur (**fig.1**) (méthode rapide servant à l'exploration).
- 2- Le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffé à environ la température de transition suivie immédiatement d'un recuit d'environ 2-3 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux (**fig. 2**).

Ces deux méthodes sont représentées sur le schéma synoptique à la figure 3.



Figure 1 ; Photos de verres oxyhalogés [2].



Figure 2 : Photos de verres ternaires massifs.

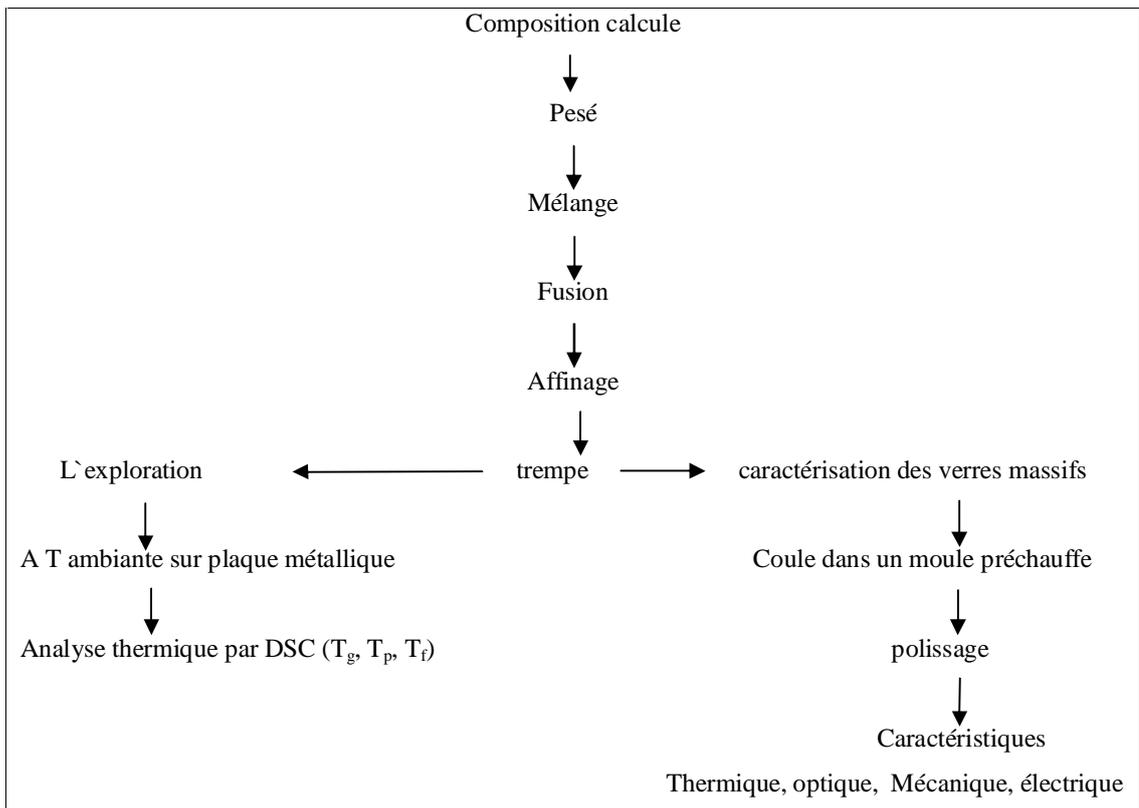


Figure 3 : schéma synoptique.

II.3. DOMAINES VITREUX

II.3.1. systèmes binaires

Dans leurs travaux, Legouera [1] et Rahal [2] rapportent, respectivement, l'existence de verres binaires stables dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$.

Les figures 4 et 5 montrent les domaines vitreux dans les binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$, il est à noter que seule la composition à 100 % en Sb_2O_3 ne donne pas verre.

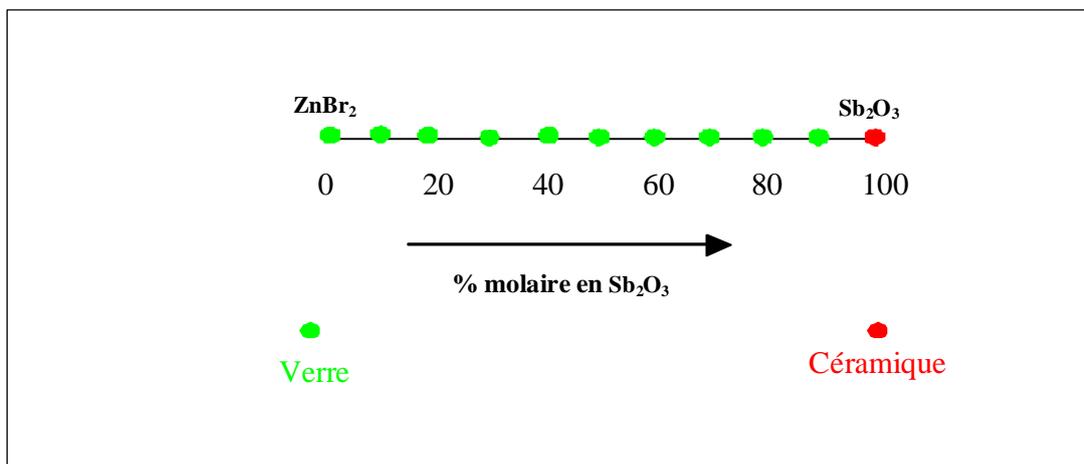


Figure 4 : domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ [1]

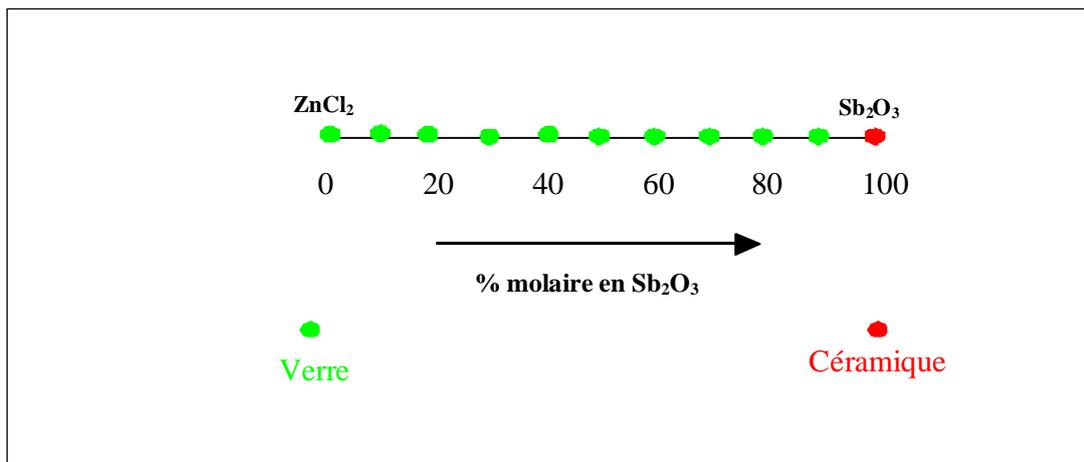
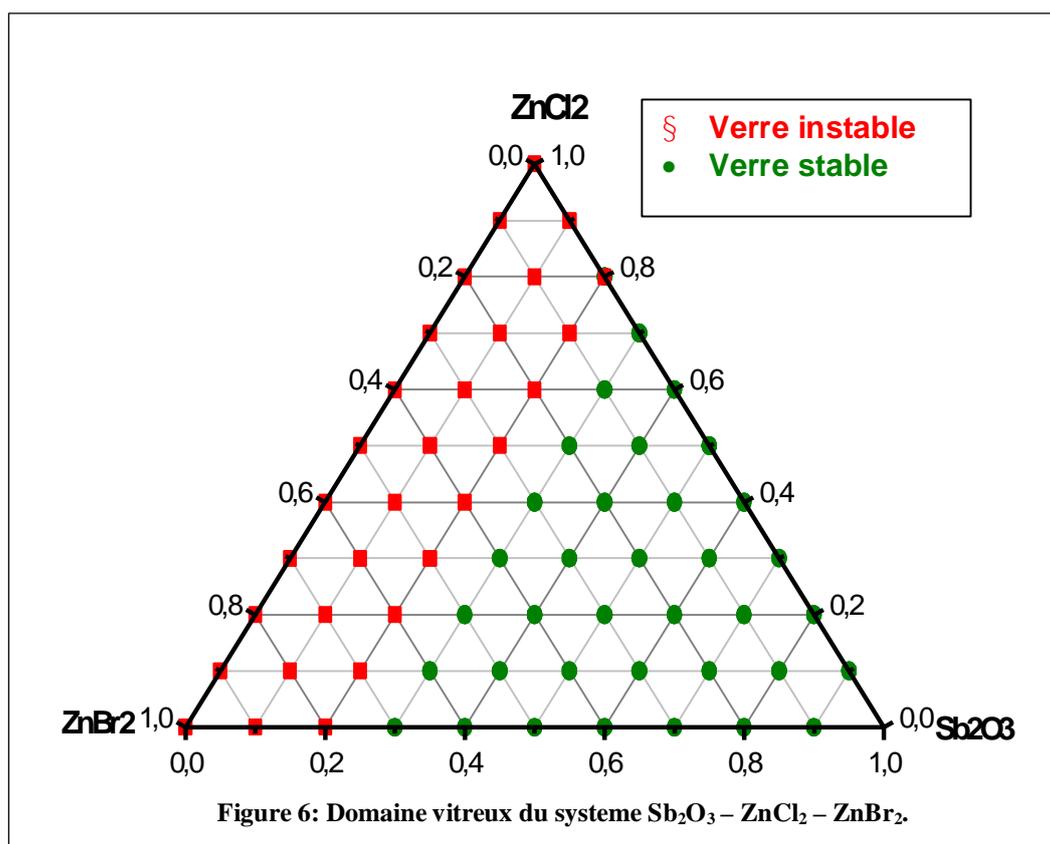


Figure 5 : domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2$ [2].

II.3.2. systemes ternaires Sb_2O_3 - $ZnCl_2$ - $ZnBr_2$

Sur la base de ces résultats, nous nous proposons d'étudier le système ternaire Sb_2O_3 - $ZnBr_2$ - $ZnCl_2$. Ce système contient deux des halogénures pouvant exister sous forme vitreuse en l'occurrence $ZnBr_2$ [3], $ZnCl_2$ [4], BeF_2 [5] et PbI_2 [6]. La figure 6 montre deux zones vitreuses dans le système ternaire Sb_2O_3 - $ZnCl_2$ - $ZnBr_2$. Les compositions les plus riches en halogénures de zinc sont moins stables en raison de leur hygroscopicité [7].

Un contrôle systématique du domaine vitreux est effectué par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous flux d'azote. Le choix des matrices vitreuses pour des mesures ultérieures se fait à partir du critère de stabilité ΔT : ($\Delta T = T_x - T_g$) avec T_g température de la transition vitreuse et T_x température de début de cristallisation.



II.3.2.1. système ternaire (1-X) Sb₂O₃-20ZnCl₂-XZnBr₂

II.3.2.1.1. Températures caractéristiques

La figure 7 présente les courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des verres synthétisés qui nous permettent de déterminer leur températures caractéristiques notamment T_g, T_x et T_p.

La connaissance de la température de transition (T_g) est importante car au-delà de celle-ci le verre est dans l'état liquide et se comporte comme un matériau mou. La mobilité ionique est alors non négligeable. De ce fait, les différents constituants de verre pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour se réarranger et donner naissance à une structure plus stable : l'état cristallin, le début de cristallisation a lieu à T_x. La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur, la température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré est notée T_p. Au-delà, les matériaux vitreux fondent à une température T_f.

L'analyse DSC a été effectuée à l'aide d'un DSC S220 SEIKO Instruments. La loi de chauffe est de 10 K/min pour tous les échantillons. Il est important de rappeler que les températures caractéristiques, à l'exception de T_f, dépendent de la loi de chauffe \dot{T} .

Les résultats obtenus présentés dans la figure 7 et le tableau 2, montrent que certaines courbes ne présentent pas de pic de cristallisation d'où leur résistance à la dévitrification. Des résultats analogues sont rapportés dans les travaux [1,2] et [8].

Les autres compositions présentant un pic sont thermiquement stable puisque ΔT dépasse 100 °C dans tous les cas.

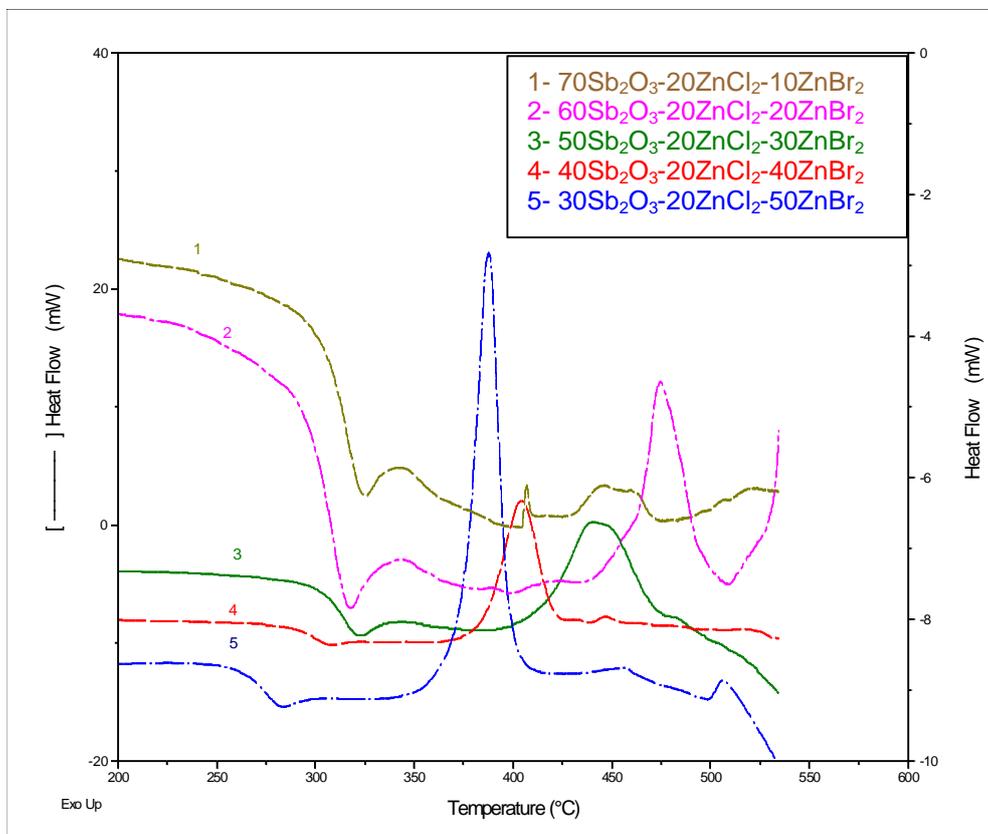


Figure7 : Courbes DSC des échantillons vitreux dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$.

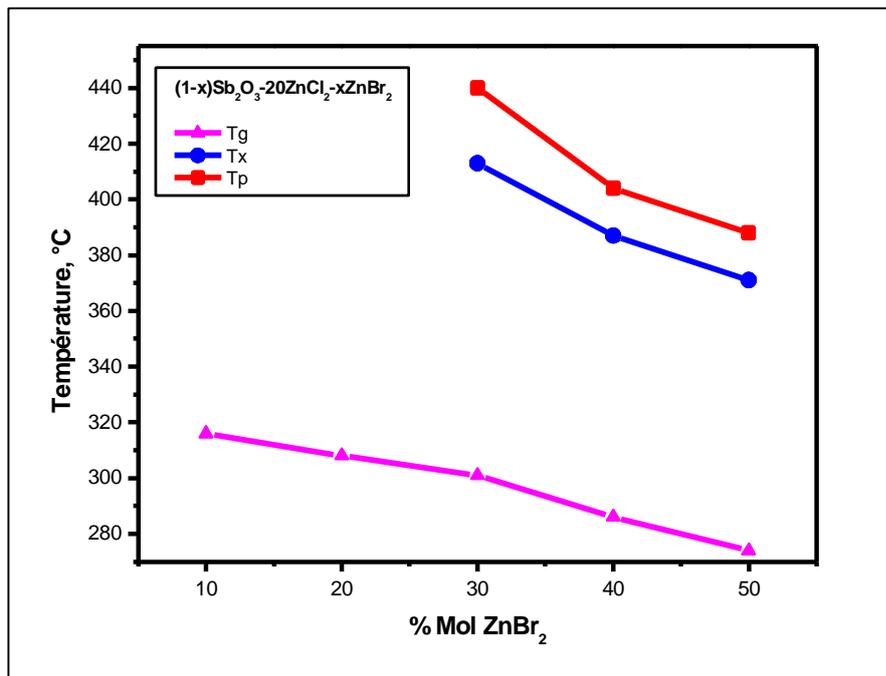
D'une manière générale, la substitution de l'oxyde d'antimoine par le bromure de zinc entraîne une diminution presque linéaire de la transition vitreuse. Aux fortes teneurs en ZnBr₂, la chute de la T_g laisse supposer un autre type de structure. La diminution des valeurs de la transition vitreuse avec l'augmentation des halogénures de zinc peut être liée à la diminution de la rigidité du réseau.

Tableau 2 : . Températures caractéristiques et critère de stabilité ΔT des verres ternaires

ACRONYME	ZnBr ₂	T _g	T _x	T _p	ΔT
	%	°C	°C	°C	°C
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (70-20-10)	10	316	-	-	-
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (60-20-20)	20	308	-	-	-
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (50-20-30)	30	301	415	440	114
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (40-20-40)	40	286	381	405	95
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (30-20-50)	50	274	371	388	97

II.3.2.1.1.1. Evolution des températures caractéristiques

L'évolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration de ZnBr₂ est représentée sur la figure 8. Toutes les trois températures diminuent de façon analogue avec la variation du bromure de zinc. Les compositions à 10 et 20% en ZnBr₂ ne présentent pas de pic (absence de T_x et T_p).

Figure 8 : Evolution de T_g, T_x et T_p dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$.

II.3.2.1.1.2. Stabilité thermique

Les critères de stabilité sont assez nombreux dont le plus simple est sans doute la différence entre la température de début de cristallisation et la température de transition vitreuse ($T_x - T_g$). Nous constatons sur la figure 9 que la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de $ZnBr_2$. Nous soulignons que les compositions avec 10 et 20 % mol de bromure de zinc sont encore plus stables car elles ne présentent pas de pic de cristallisation.

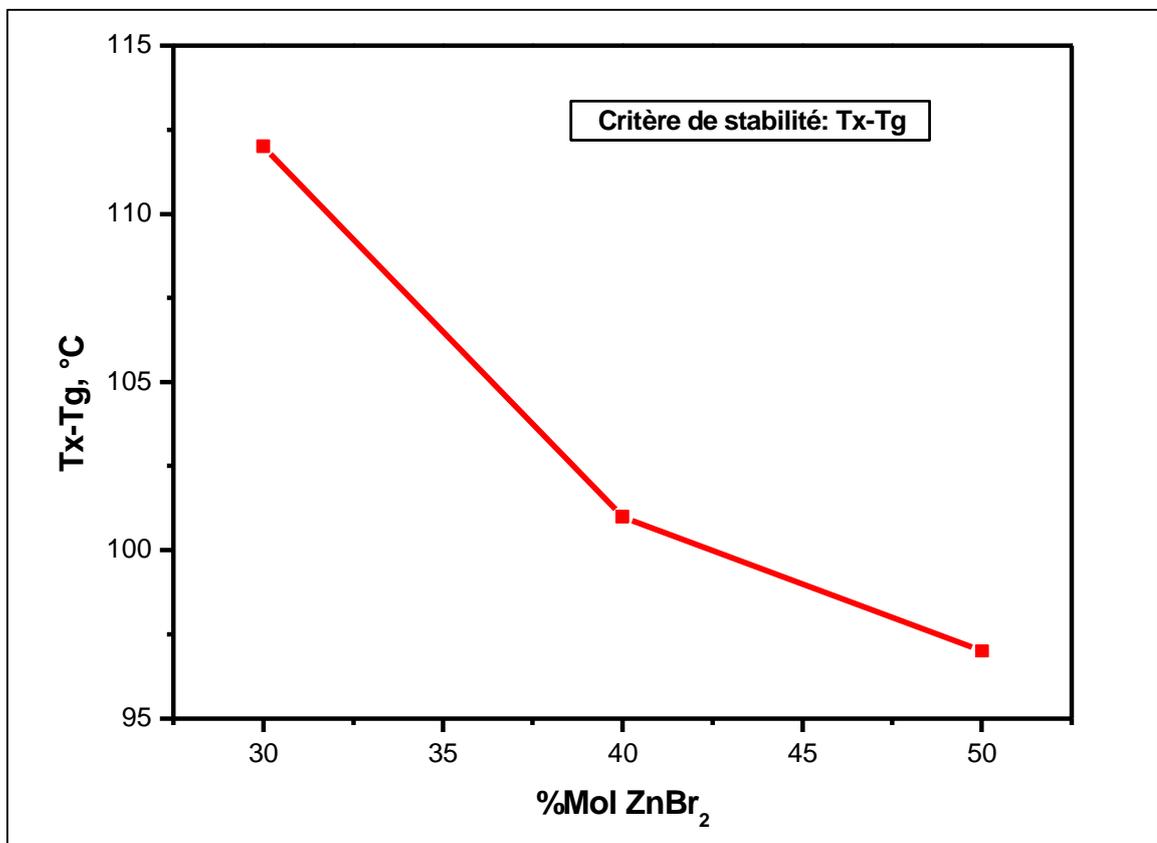


Figure 9 : Stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système



II.3.2.1.2. Indice de réfraction

Les mesures de l'indice de réfraction ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique (voir chapitre I).

Les échantillons vitreux à caractériser sont soigneusement polis et séchés avant chaque mesure.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3. La figure 10 nous montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de $ZnBr_2$ la diminution quasilineaire de n est due à la substitution de Sb_2O_3 par le bromure de zinc dont l'indice de réfraction est beaucoup plus faible [4]. D'après GOLDSTEIN et SUN [9] l'indice de réfraction est très fortement corrélé à la composition. Plusieurs formules de calcul ont été proposées notamment celle de HUGGINS et SUN [10] qui donne une bonne concordance avec les valeurs expérimentales.

Tableau 3 : Valeurs des indices de réfraction dans les verres 20% de $ZnCl_2$

Echantillons	Indice de réfraction
$Sb_2O_3-ZnCl_2-ZnBr_2$ (70-20-10)	2.096
$Sb_2O_3-ZnCl_2-ZnBr_2$ (60-20-20)	2.049
$Sb_2O_3-ZnCl_2-ZnBr_2$ (50-20-30)	2.014
$Sb_2O_3-ZnCl_2-ZnBr_2$ (40-20-40)	1.959
$Sb_2O_3-ZnCl_2-ZnBr_2$ (30-20-50)	1.888

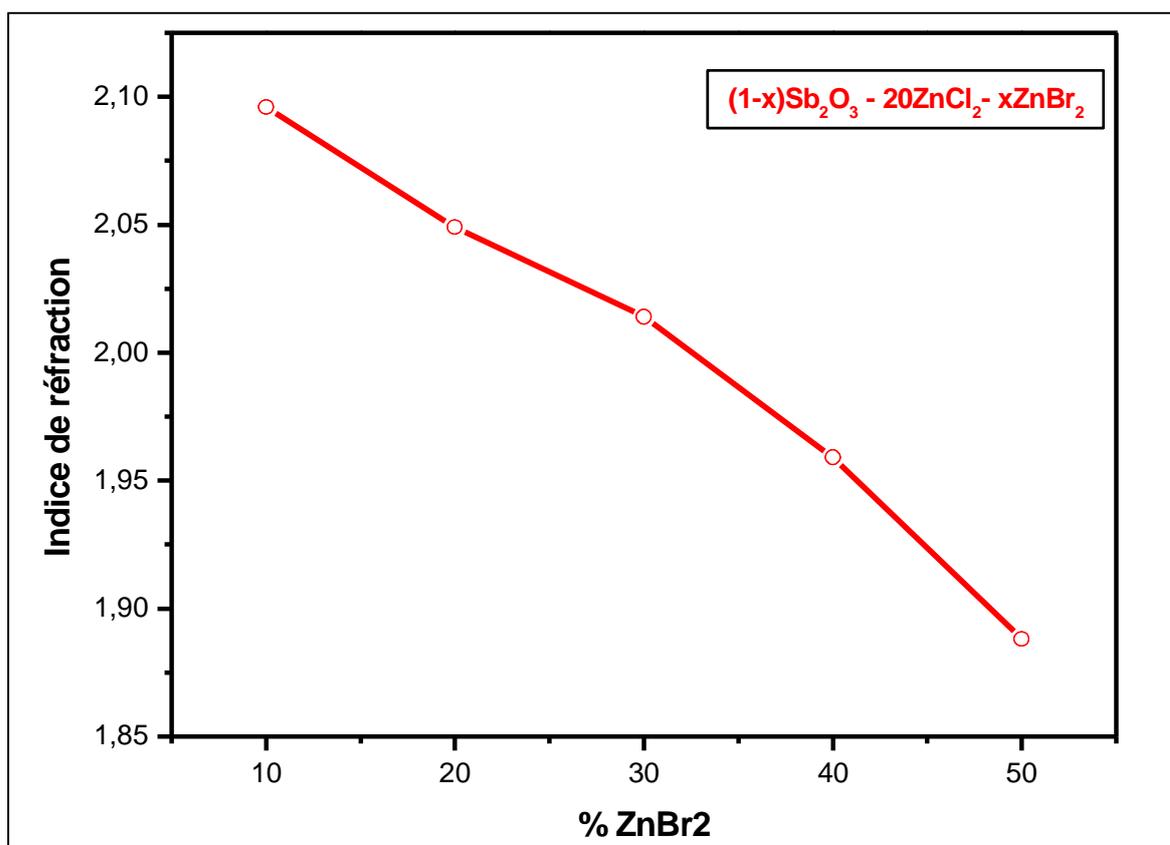


Figure 10 : Evolution de l'indice de réfraction dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

Dans ce système, l'indice de réfraction diminue avec la teneur en ZnBr_2 , ce qui suggère que les halogénures de zinc peuvent bien être utilisés pour l'ajustement des indices de réfraction entre les verres de gaine et du cœur des fibres optiques. Des résultats similaires ont été rapportés dans le cas des verres d'oxybromure d'antimoine [1] et d'oxychlorure d'antimoine [2].

II.3.2.1.3. La masse volumique

Bien que la masse volumique n'a pas une grande importance pratique, il convient cependant pour des raisons fondamentales de définir l'influence de la composition sur cette caractéristique. Inversement, on peut contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre à partir des mesures de la masse volumique.

Il n'est pas rare qu'on ait recours au volume molaire (au lieu de la masse volume) car la tendance est beaucoup plus nette.

La masse volumique d'un matériau représente la masse de ce matériau par unité de volume, cette grandeur est souvent exprimée en g/cm^3 .

$$\tilde{n} = m / v$$

Le tableau 4 regroupe les valeurs des masses volumiques. On peut constater une importante variation de la masse volumique en fonction de la composition.

Tableau 4 : Valeurs des masses volumiques dans les verres $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$

ACRONYME	MASSE VOLUMIQUE g/cm^3
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ (70-20-10)	4.896
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ (60-20-20)	4.705
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ (50-20-30)	4.670
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ (40-20-40)	4.587
$\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ (30-20-50)	4.182

Bien que la composition chimique soit le facteur principal dans la détermination de la masse volumique, d'autres facteurs tels que l'histoire thermique du verre peuvent influencer sur cette grandeur [11]. La diminution observée sur la figure 11, est due à la différence entre la masse volumique du Sb_2O_3 et ZnBr_2 [11].

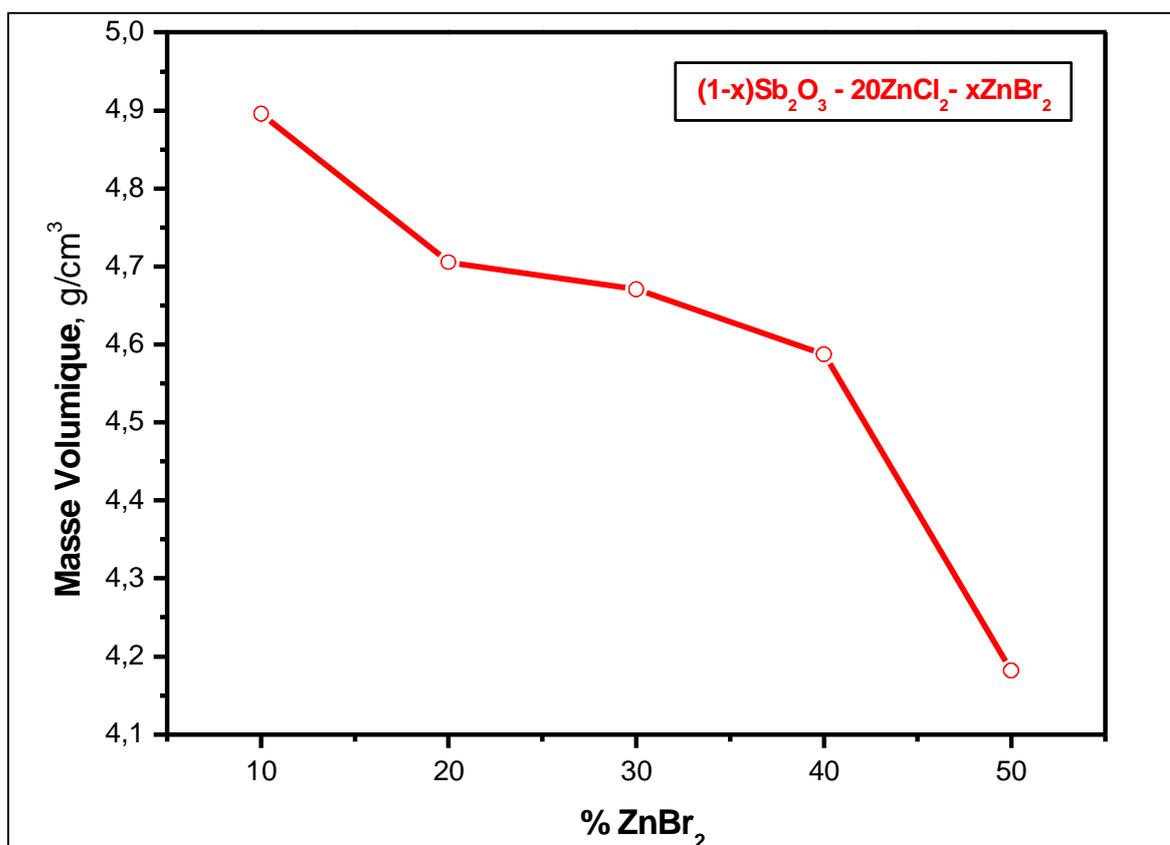


Figure 11 : Evolution de la masse volumique dans le système $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

II.3.2.1.4. La dureté

Les mesures de dureté ont été effectuées par un microduremètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe. La charge appliquée est de 50g et la durée 10 secondes.

Une valeur moyenne de dureté Vickers est calculée à partir plusieurs mesures faites sur deux faces parfaitement planes. L'état de surface et les conditions de mesure (taux d'humidité, température du milieu, etc.) peuvent influencer sensiblement les résultats.

La figure 12 présente l'évolution de la microdureté en fonction de la teneur de bromure de zinc dans le système $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

Dans ce système, on voit que la microdureté diminue avec la teneur de ZnBr_2 . D'après Chardon [12] et El Malawany [13], quand la T_g diminue cela témoigne du manque de consolidation de la connexion entre les différents polyèdres qui constitue le réseau (polymérisation du réseau) d'où une diminution de la rigidité. Nos résultats viennent appuyer ce point du vue puisque la microdureté aussi bien que la transition vitreuse diminuent avec l'augmentation du bromure de zinc.

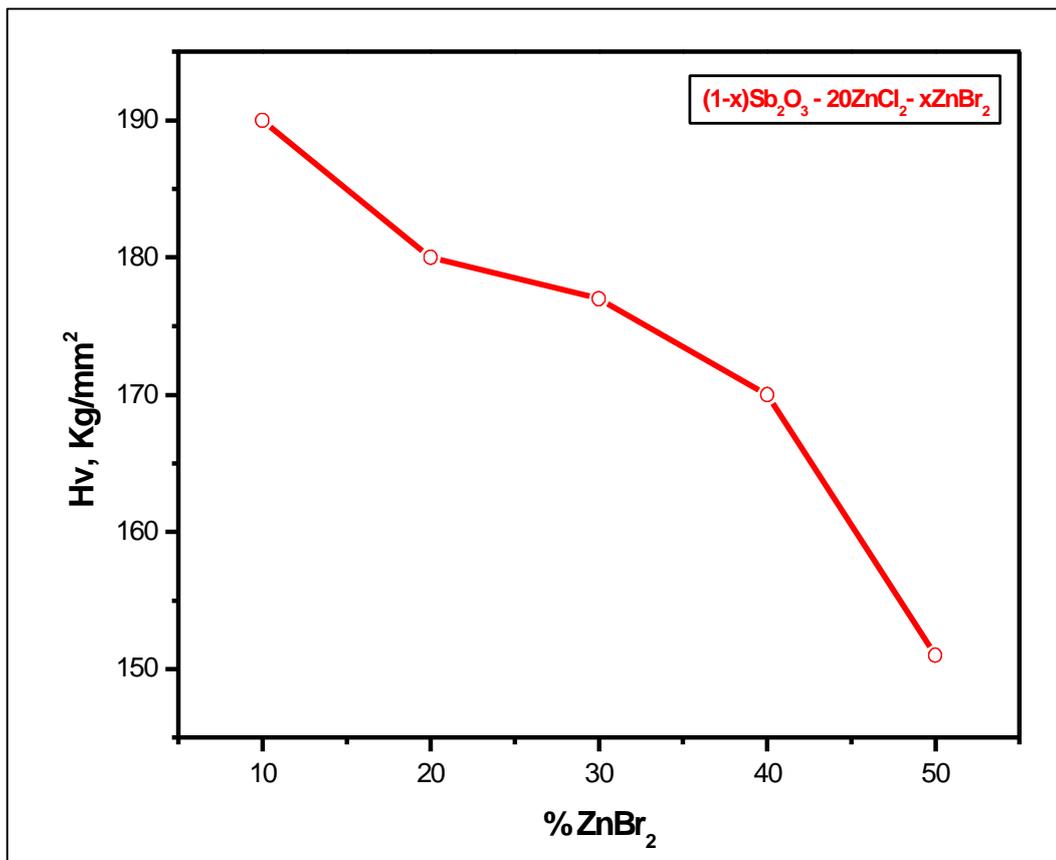


Figure 12 : Evolution de la microdureté dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

II.3.2.1.5. Transmission infrarouge (IR)

Les spectres de transmission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Bomen Michelson 100 dans un domaine de mesure qui s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} .

La transmission infrarouge est limitée par l'absorption multiphonon, une coupure de transmission (cut – off wavelength) a lieu dans un intervalle de 0.5 - 7 μm . Une forte bande d'absorption OH^- est observée autour de 3 μm . Elle provient de la contamination d'eau qui se trouve aussi bien dans les matières de départ que de l'atmosphère du processus (**fig. 13**).

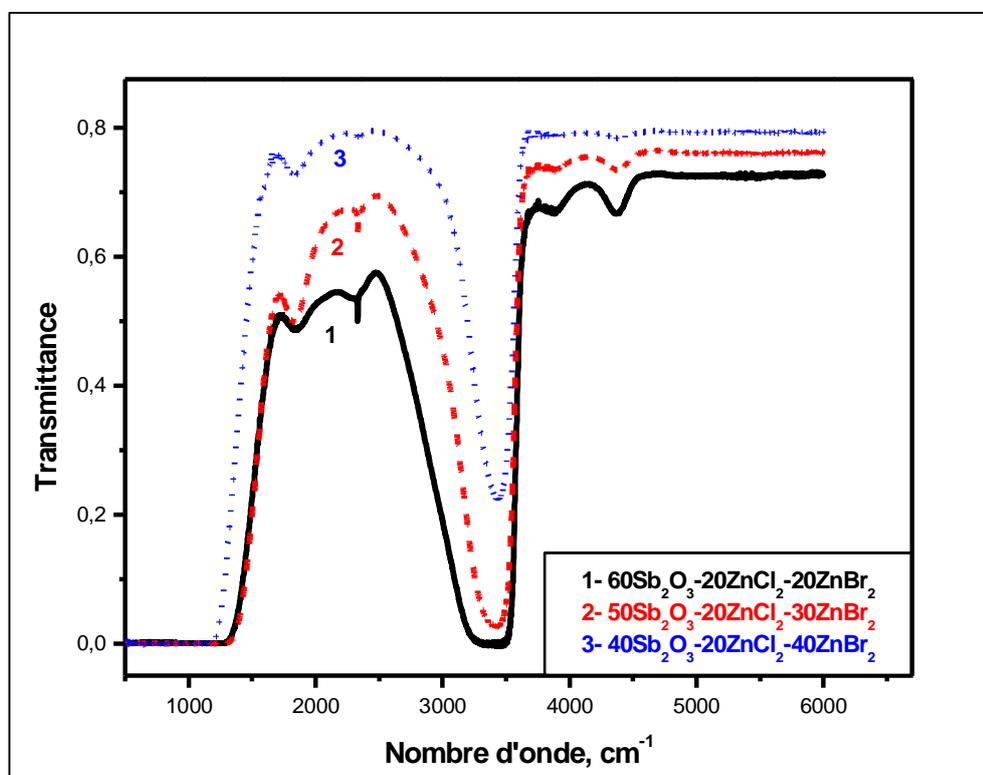


Figure 13 : Transmission Infrarouge de système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2

II.3.2.1.6. Transmission UV/VIS

Les mesures dans le domaine UV-visible ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 500 opérant entre 250 nm et 3000 nm. L'épaisseur de l'échantillon de 2 à 5 mm. Dans la figure 14, on présente la limite de transmission dans ce domaine en fonction de la composition. L'incorporation du bromure de zinc déplace la limite de transmission vers les plus courtes longueurs d'onde. C'est pour cette raison que la couleur jaune disparaît avec les hautes concentrations de bromure. Cette incorporation a donc pour effet d'augmenter l'énergie bande gap entre les bandes de conduction et les bandes de valence de la matrice vitreuse. Les pertes diminuent avec l'augmentation de la teneur de ZnBr_2 , et l'observation microscopique confirme que le verre est plus homogène et contient moins de points de dispersion.

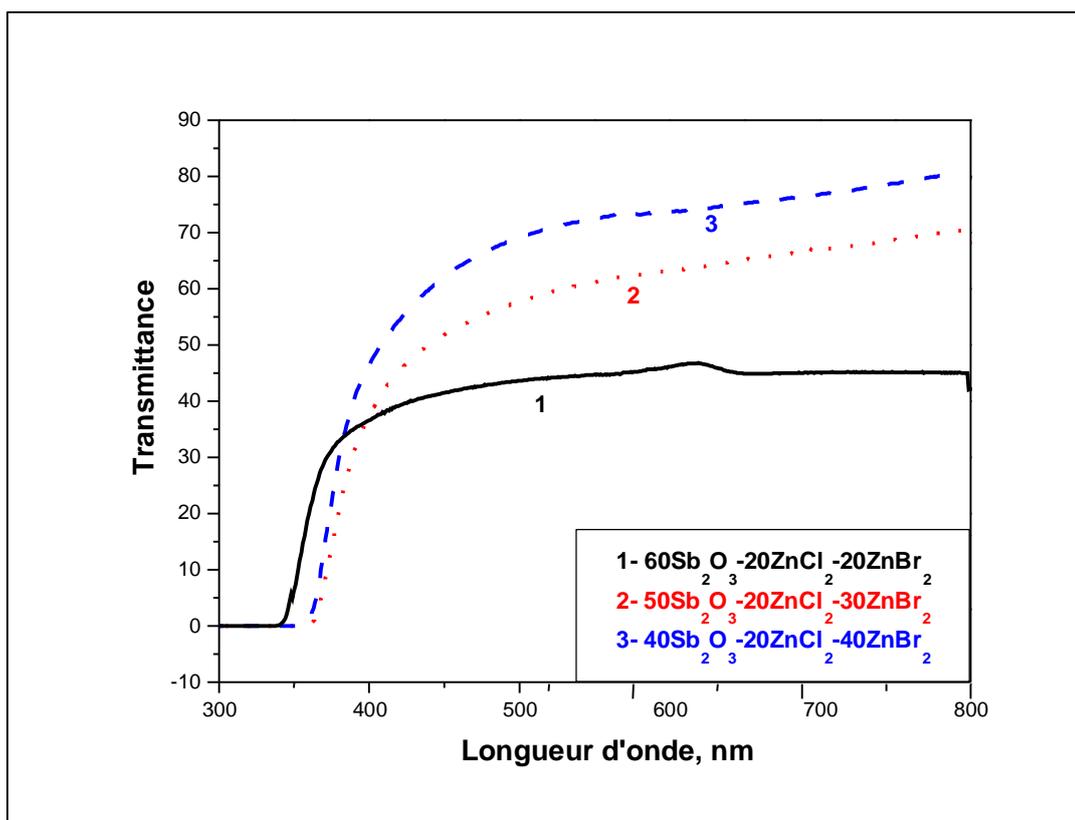


Figure 14 : Transmission UV-visible de système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2

II.3.2.2. Système ternaire (1-X) Sb_2O_3 -30 $ZnCl_2$ -X $ZnBr_2$

Une étude analogue a été faite sur les verres du système (1-x) Sb_2O_3 -30 $ZnCl_2$ -x $ZnBr_2$, les propriétés aussi bien thermiques, physiques qu'optiques seront présentées et comparées à celles déterminées pour (1-x) Sb_2O_3 -20 $ZnCl_2$ -x $ZnBr_2$.

II.3.2.2.1. Températures caractéristiques

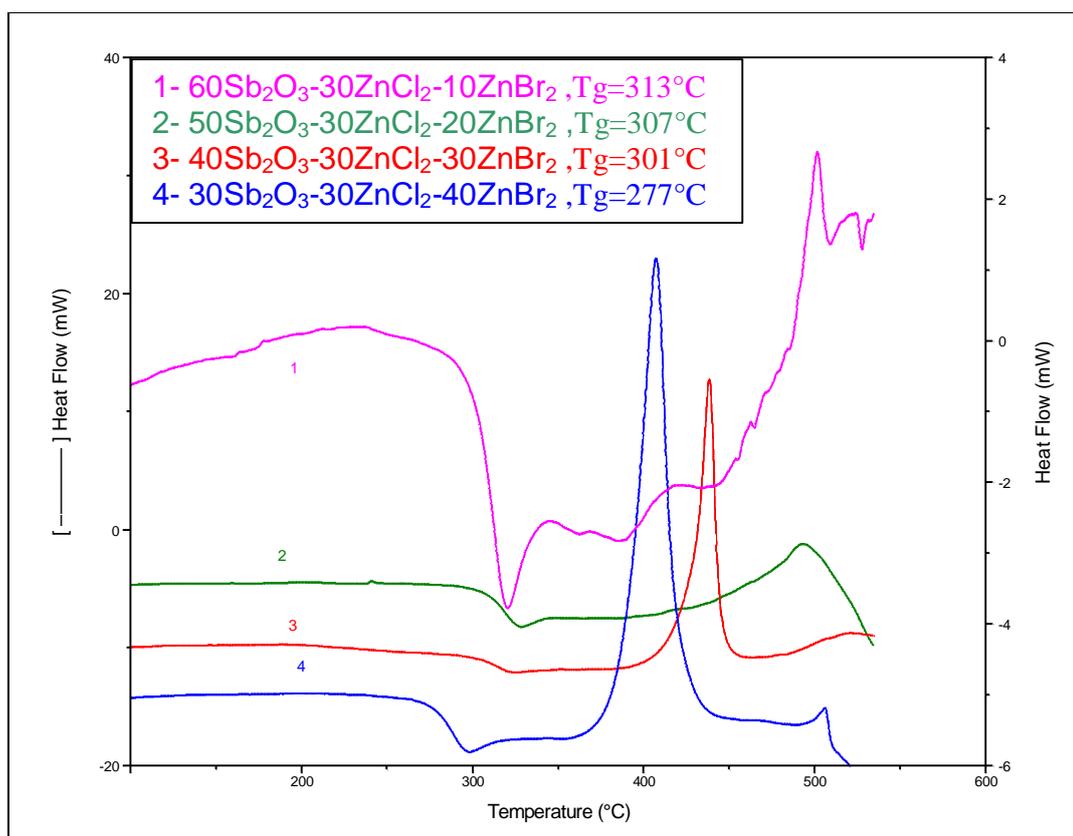


Figure 15 : Courbes DSC des échantillons vitreux dans le système (1-x) Sb_2O_3 -30 $ZnCl_2$ -x $ZnBr_2$ en fonction de $ZnBr_2$.

L'étude calorimétrique différentielle montre la même tendance que dans le cas précédent puisque nous constatons qu'avec l'augmentation de $ZnBr_2$, la température de transition vitreuse diminue (figure 15 et tableau 5). Ceci est en parfaite adéquation avec les résultats trouvés antérieurement [1].

Tableau 5 : Températures caractéristiques et critère de stabilité ΔT des verres ternaires

ACRONYME	ZnBr ₂	T _g	T _x	T _p	ΔT
	%	°C	°C	°C	°C
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (60-30-10)	10	313	-	-	-
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (50-30-20)	20	307	430	492	123
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (40-30-30)	30	301	417	438	116
Sb ₂ O ₃ -ZnCl ₂ -ZnBr ₂ (40-30-40)	40	277	386	407	101

II.3.2.2.1.1. Evolution des températures caractéristiques

L'évolution des températures caractéristiques en fonction de la concentration de ZnBr₂ est représentée sur la figure 16. Toutes les trois températures diminuent de façon analogue avec la variation du bromure de zinc.

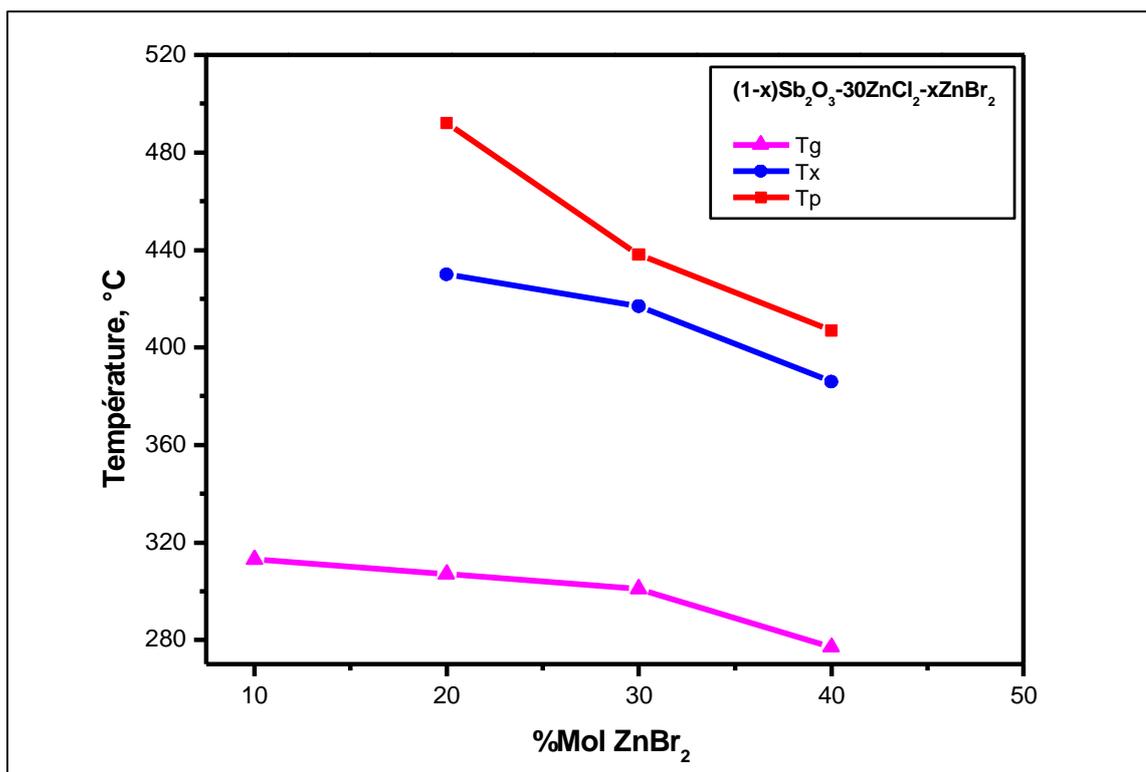


Figure 16 : Evolution de T_g, T_x et T_p dans le système (1-x) Sb₂O₃-30ZnCl₂-xZnBr₂ en fonction de ZnBr₂.

II.3.2.2.1.2. Stabilité thermique

Les figures 16 et 17 montrent que les verres présentent une grande stabilité thermique puisque ΔT dépasse 100°C , mieux encore, certaines compositions (à 10 et 20 mol ZnBr₂) ne présentent pas de pic de cristallisation.

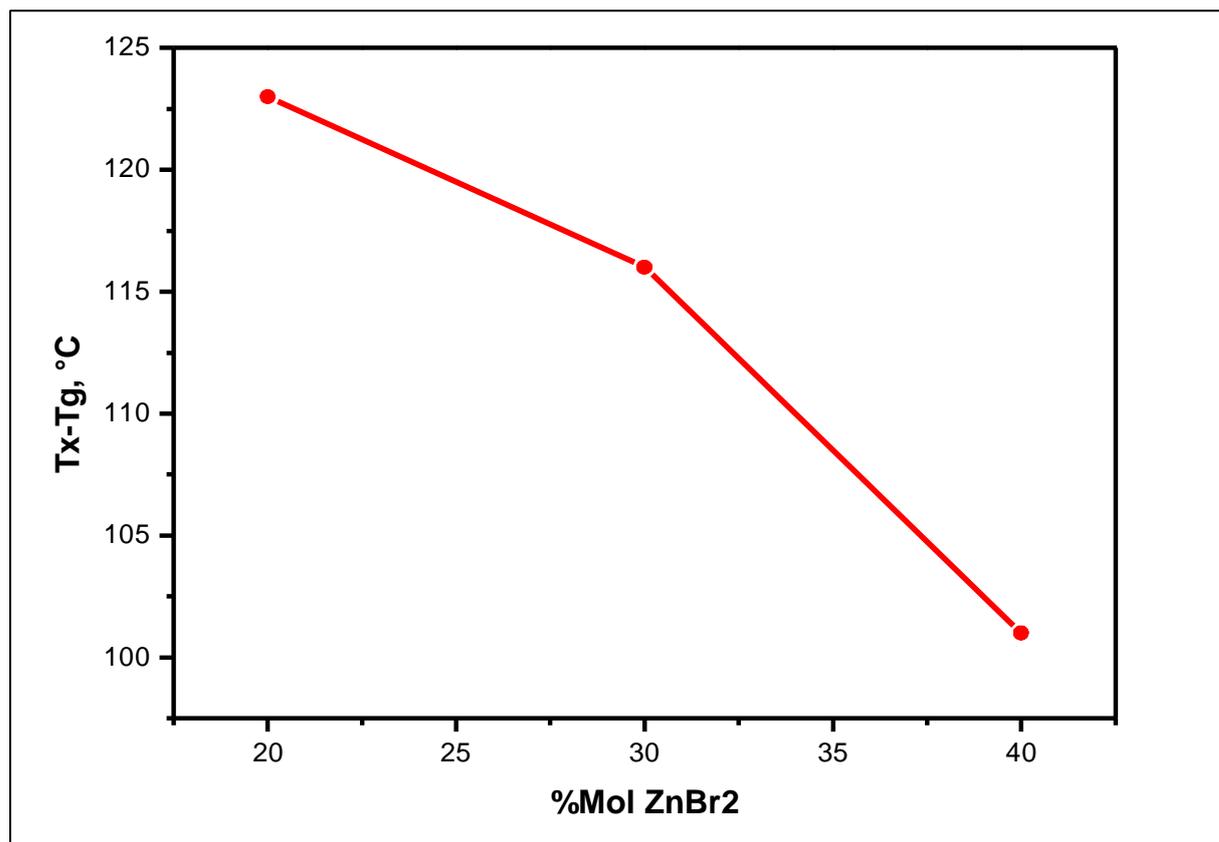


Figure 17 : Stabilité thermique des échantillons vitreux dans le système (1-x) Sb₂O₃-30ZnCl₂xZnBr₂ en fonction de ZnBr₂.

II.3.2.2.2. Indice de réfraction

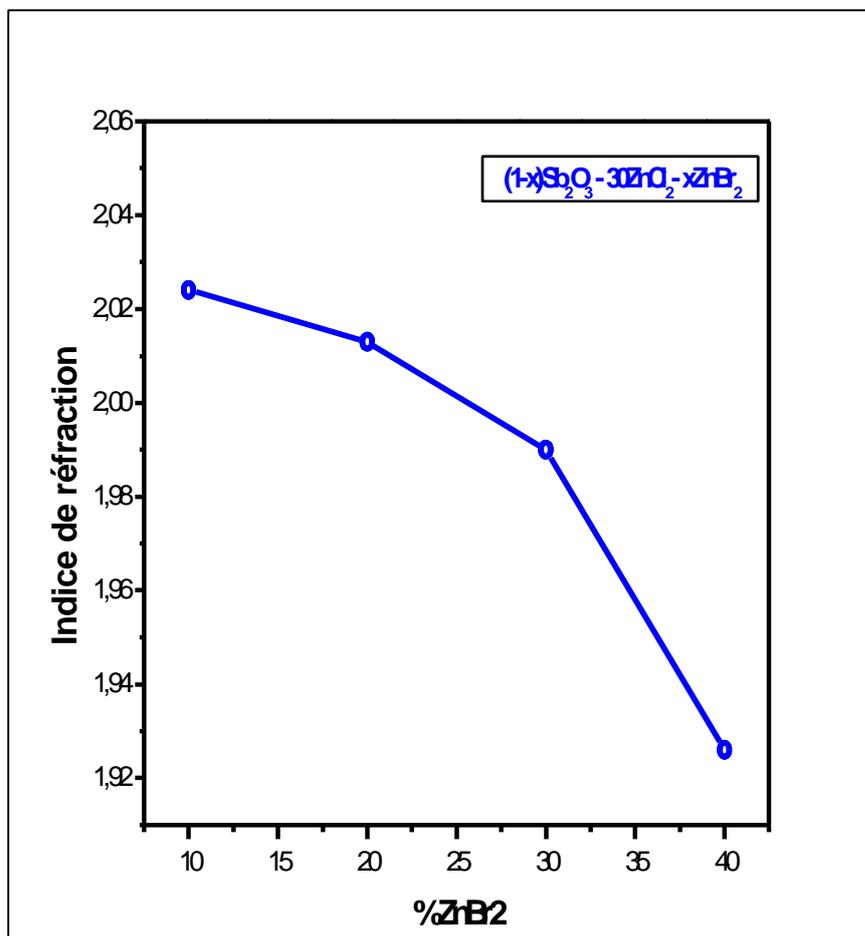


Figure 18 : Evolution de l'indice de réfraction dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

Bien que la variation de l'indice de réfraction dans ce système (fig. 18) évolue de la même façon que dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$, on remarque les valeurs sont relativement plus faibles ce qui peut être expliqué par l'augmentation de ZnBr_2 .

II.3.2.2.3. Masse volumique

Bien que l'évolution de la masse volumique manque de rigueur (on lui préfère l'évolution du volume molaire), il en ressort de la figure 19 quelle diminue avec l'augmentation de la teneur de ZnBr_2 . Ces résultats confirment les résultats trouvés ci-dessus qui sont tous les deux en conformité avec d'autres travaux. La question qui reste

posée comme on peut le constater à partir des figures, est-ce qu'il y a un changement de structure des verres au-delà 30% de la teneur en ZnBr_2 ? Il est plausible vu le changement des pentes.

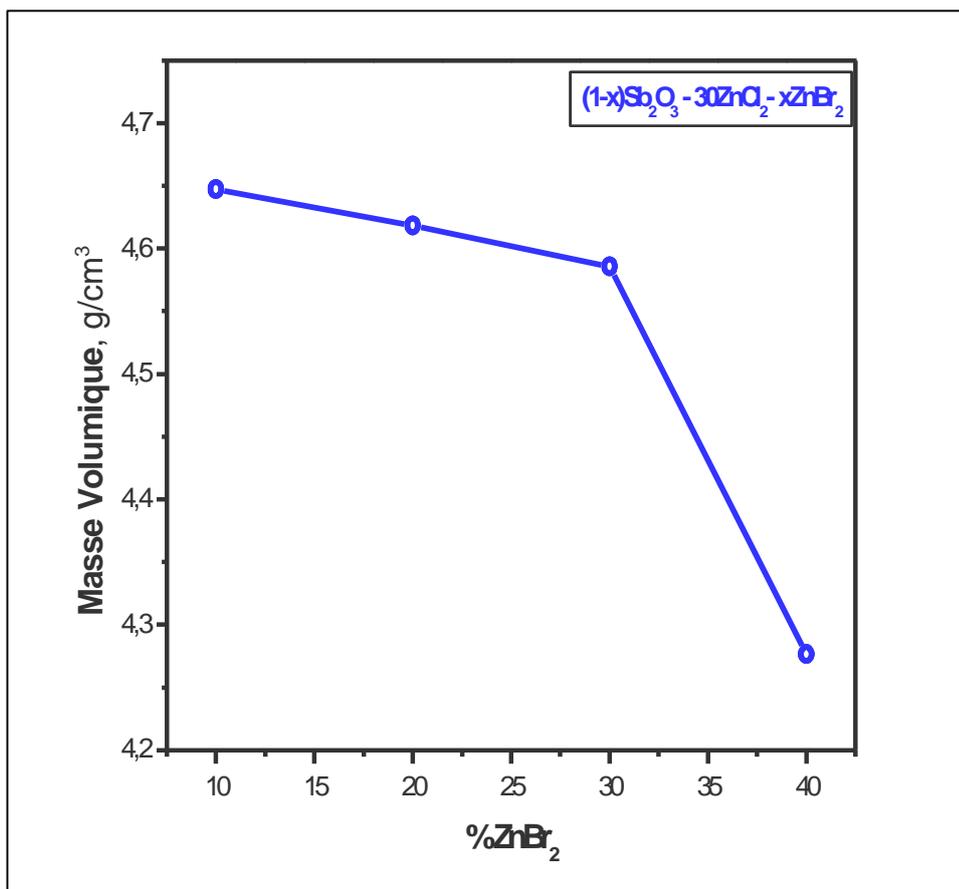


Figure 19 : Evolution de la masse volumique dans le système $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

II.3.2.2.4. La dureté

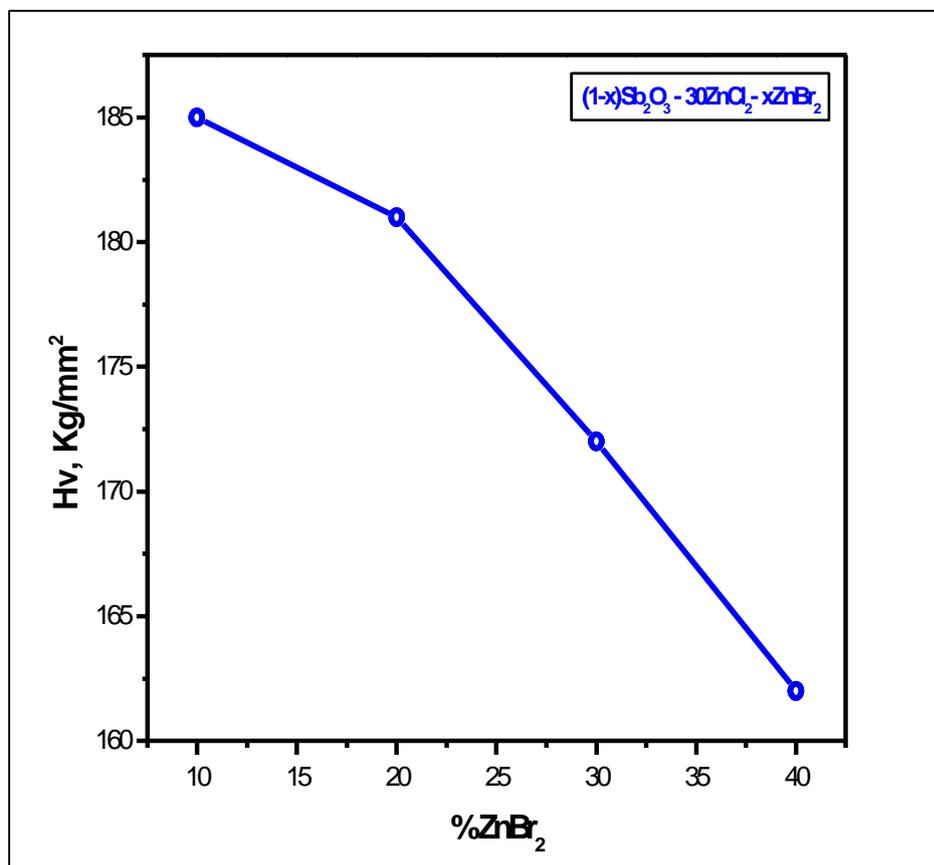
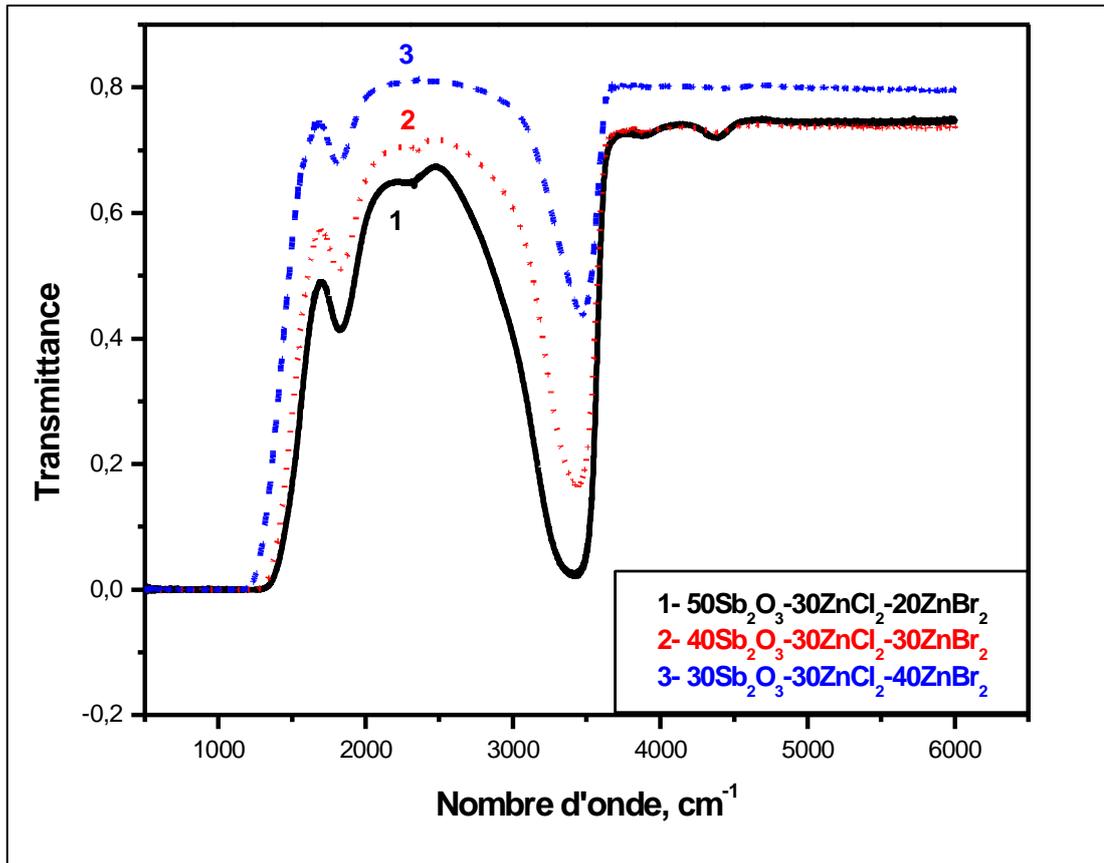


Figure 20 : Evolution de la microdureté dans le système $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

Sur la figure 20, nous présentons la variation de la microdureté des verres $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{ZnCl}_2-x\text{ZnBr}_2$. Il apparaît clairement que l'augmentation du bromure de zinc agit négativement sur la microdureté de ces verres. Cette évolution est similaire à celle trouvée dans le cas précédent. Ils sont légèrement moins durs à cause d'une plus forte teneur en chlorure de zinc. Cela montre que nous sommes en présence de matrices de structures plus ouvertes notamment si nous les comparant à la structure de la silice.

II.3.2.2.5. Transmission infrarouge (IR)

Figure 21 : Transmission Infrarouge de système (1-x) Sb₂O₃-30ZnCl₂-xZnBr₂ en fonction de ZnBr₂.

Le comportement de ces verres est analogue à celui des verres présentés précédemment puisqu'on trouve les mêmes pics notamment ceux dus aux groupements H₂O (fig. 21). On constate que les verres riches en ZnBr₂ sont plus transparents et qui émettent un peu plus loin dans l'infrarouge.

II.3.2.2.6. Transmission UV/VIS

Les mêmes conclusions peuvent être tirées de la figure 22 avec en plus une transparence prononcée et un décalage vers les plus petites longueurs d'onde d'où une possible utilisation dans l'ultraviolet.

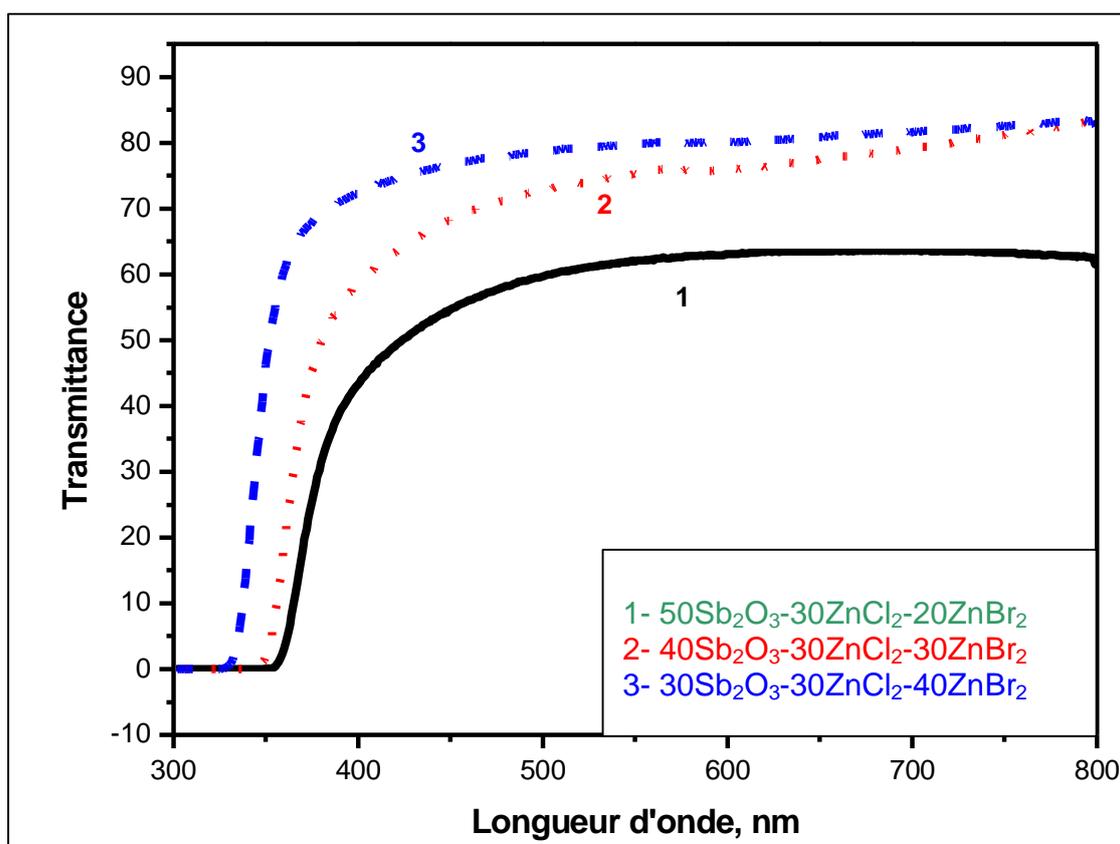


Figure 22 : Transmission UV-visible de système $(1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{ZnCl}_2\text{-}x\text{ZnBr}_2$ en fonction de ZnBr_2 .

II.4. CONCLUSION

Une nouvelle famille de verres d'antimonates à anions mixtes a été mise au point. Des verres stables oxyhalogénés dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ ont été synthétisés. L'utilisation de plusieurs vitrificateurs a donné deux domaines vitreux : les verres riches en halogénures sont hygroscopiques. Des échantillons de plusieurs mm sont obtenus et qui sont stables thermiquement et chimiquement. L'analyse calorimétrique

différentielle a montré que certaines compositions ne présentent pas de pics de cristallisation d'où leur grande stabilité. Plusieurs caractérisations ont été faites sur deux systèmes ternaires, les résultats montrent une grande analogie entre eux. L'ensemble des propriétés évolue presque linéairement avec la variation de la composition. Les résultats obtenus sont similaires à ceux des autres travaux. Il apparaît que la structure de ces verres est plus ouverte d'où les faibles valeurs des propriétés mécaniques. L'indice de réfraction qui avoisine 2 fait de ces verres de bons candidats dans l'optique non linéaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. M. Legouera. Thèse de l'université d'Annaba, (2004).
- [2]. F. Rahal, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2006).
- [3]. J. Duffy and M. D. Ingram, Zinc bromide de glass, J. Non cryst. Solids. 58 (1983) 143-144.
- [4]. K. H. Sun, Fluoside glasses, Glass tech., 20(1979)36-40.
- [5]. A. Winter, Glass formation, J Amer Cerqn Socm 40 (1957) 54-58.
- [6]. L. G. Van Viter and S. H. Wemple, ZnCl₂ glass: Apotential Ultralow-loss optical fiber material, Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 57-95.
- [7]. B. Dubois, thèse de l'université de Bordeaux I, (1984).
- [8]. G. Poirier, thèse de l'université de Rennes 1, (2003).
- [9]. N.P. Goldstien and K.H. SUN, Amer. Ceram. Soc Bull58.(1979) 1182
- [10]. M. L. Huggins, H.Sun.J.Amer.Soc.26 (1943)4-11
- [11]. H. Scholse, le verre structure et propriété, institut du verre, paris (1980).
- [12]. P. Chardon, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II (2002).
- [13]. R. El-Mallawany, J. Mater. Sci., 6 '1995) 1.