

Des verres pour communiquer

À la lumière de récentes découvertes les historiens des sciences s'interrogent toujours pour savoir si dans l'histoire des matériaux la découverte du verre a précédé celle du fer. Autant dire que l'état vitreux nous est familier depuis des millénaires et que les objets en verre occupent une place primordiale dans notre vie quotidienne. Nous protéger derrière notre pare-brise ou déguster un grand cru classé c'est tirer bénéfice d'au moins trois propriétés essentielles du verre, sa mise en forme facile, sa remarquable durabilité chimique et surtout sa transparence optique. Pour l'essentiel le verre surpasse tout autre matériau quand il s'agit de créer une barrière mécanique entre deux milieux, liquide/air, intérieur/extérieur, tout en autorisant une communication visuelle, optique entre ces milieux. L'association de ces deux fonctions constitue le fonds de commerce des grands industriels du verre comme la société Saint-Gobain, et le marché du verre pour le bâtiment, l'industrie automobile, l'emballage est en constante progression.

Malgré cette omniprésence dans notre environnement et en dépit d'une production mondiale de millions de tonnes, le verre reste un matériau paradoxal. D'abord ses coûts de production très bas, liés au fait que son constituant de base, du sable riche en silice, en fait un composant traité souvent avec peu d'égards, bon à casser, à jeter, éventuellement à recycler. Fort heureusement le développement récent des télécommunications optiques, une des inventions majeures des dix dernières décennies, a redoré le blason de la technologie du verre par le développement d'objets très sophistiqués, comme les fibres optiques, les amplificateurs optiques que l'on a par ailleurs peu de chance de trouver dans une déchetterie. Cette remarque est également vraie pour un autre domaine en plein essor de la science du verre et qui concerne les matériaux vitreux non conventionnels utilisés pour des technologies infrarouges de vision nocturne ou de nouvelles sources laser.

Cet article tentera de faire le point sur l'état des recherches dans ce domaine des verres de haut de gamme qui nous permet une meilleure communication, une meilleure transmission d'information en tirant parti

des extraordinaires connivences et complicité existant entre le verre et la lumière.

Le verre, cet étrange état de la matière

Le verre est sans doute le plus mystérieux état de la matière. Au plan scientifique, il faut le voir comme un liquide qui a tout simplement oublié de cristalliser lors de son refroidissement en violant donc délibérément les lois les plus élémentaires de la thermodynamique sur les changements d'état. Dans ces liquides formateurs de verre, quand la température s'abaisse, il se produit des phénomènes de polymérisation qui se traduisent par une augmentation régulière de la viscosité. Cette aptitude que présente certains groupes d'atomes de s'associer ainsi dans l'état liquide reste encore mal connue et témoigne au moins que les liaisons chimiques qui s'établissent doivent être très fortes puisqu'elles doivent en permanence lutter contre l'agitation thermique. Quand un tel liquide est devenu infiniment visqueux, il a indéniablement acquis le statut de solide, mais celui d'un solide très spécial, hors équilibre thermodynamique et prêt à la moindre occasion à retrouver son état normal de solide cristallin. Dans sa définition la plus simple un verre est donc un « liquide figé » ou un liquide à viscosité infinie. Les scientifiques et les industriels du verre ont réalisé des prouesses chimiques pour éviter ce retour à l'équilibre en développant des compositions de verre totalement résistant à la cristallisation c'est-à-dire à la dévitrification. Ce problème est largement résolu concernant les verres conventionnels à base d'oxydes, principalement la silice, un des oxydes les plus abondant dans la nature. Il reste par contre un enjeu permanent quand on souhaite développer des matériaux vitreux plus exotiques, par exemple à base de fluorures, de chlorures, de sulfures ou de séléniures. Il faut savoir que le monde du verre est très largement dominé par des compositions à base d'oxydes mais qui ont toutes fait l'objet d'optimisation rigoureuse. Par exemple le verre Pyrex qui résiste très bien aux chocs thermiques est bien sûr à base de silice SiO_2 , mais ne contient pas moins de dix autres oxydes utilisés comme additifs pour bien répondre au cahier des charges.

Le risque que prend un chercheur travaillant sur ces matériaux métastables, capricieux est largement compensé par les incalculables avantages qu'offre cet état de la matière. D'abord le verre n'oublie pas que, dans une vie thermique antérieure, il était un ancien liquide visqueux. Ainsi, chauffé au-dessus d'une température T appelée température de transition vitreuse T_g , il va retrouver cette plasticité qui va permettre au souffleur de verre de le mettre en forme dans des configurations très variées et aux scientifiques de le fibrer ou de le mouler pour réaliser des composants optiques complexes de très haute technologie.

Ce statut de liquide figé confère aussi au verre la supériorité sur tout autre matériau de constituer un milieu homogène dans lequel les liaisons chimiques s'établissent sans discontinuité et dans lequel la lumière va pouvoir se propager sans rencontrer d'obstacles. Cette continuité de la liaison chimique peut atteindre des dimensions gigantesques dans le cas de fibres de silice pour télécom, qui soudées les unes aux autres forment des cheveux de verres dans lesquels la liaison silicium/oxygène se forme sans rupture sur des milliers de kilomètres permettant ainsi de guider de la lumière sur de très longues distances.

Si l'on se souvient que le verre est un liquide figé, on ne doit pas s'étonner que, dans son état fluide à haute température, il peut jouer le rôle de solvant en acceptant l'introduction dans son réseau polymériques de cations métalliques colorés à base de fer, de cuivre, de chrome par exemple mais aussi de Terres Rares comme le néodyme, l'erbium. Ces derniers éléments qui sont fluorescents, colorent les verres, mais en plus les rendent actifs en lui conférant des propriétés d'émission de lumière.

Enfin cet étrange état de la matière totalement dominé par la chimie des silicates souvent modifiés par l'ajout de phosphates, de borates, d'aluminates, s'est enrichi ces dernières décades de nouveaux venus dans ce monde de la métastabilité, du hors équilibre. Ces nouveaux matériaux qui sont à base de soufre ou de sélénium forment des polymères ramifiés présentant une bonne aptitude à la vitrification. Ils se présentent sous la forme de verres de couleur noire donc opaques dans le visible, mais offrent l'incomparable avantage d'être transparent aux rayonnements infrarouge c'est-à-dire à la chaleur.

Verre et lumière, un couple idéal

Dès lors que l'on contrôle la technologie du verre c'est-à-dire que l'on maîtrise la fabrication d'un matériau sans défauts extrinsèques, alors s'ouvre l'extraordinaire partenariat, la formidable complicité existant entre le verre et la lumière. Les artistes, de manière empirique, ont été les premiers à comprendre les bénéfices que l'on pouvait tirer de la propagation contrôlée de la lumière dans ce milieu, soit en en modifiant les formes à l'infini soit en filtrant une partie des longueurs d'onde par addition de pigments. Des millions d'objets ont ainsi été produits allant des vitraux de nos cathédrales, jusqu'aux dernières pièces uniques produites par les verriers vénitiens.

On ne retiendra ici que trois percées récentes relatives à des verres ultra-transparents, la première à vocation purement artistique, la seconde à finalité industrielle et la troisième relative à une technologie qui a révolutionné le monde des télécommunications. La société Schott, spécialiste de verres d'optique, pour l'astronomie entre autres, a développé

des compositions d'une très grande pureté chimique et pratiquement exemptes de défauts physiques, ce qui constitue une prouesse compte tenu des difficultés d'homogénéisation de grande masse de verre visqueuse durant le refroidissement. Un artiste américain, Christopher Riess, sculpte et polis ces pièces de verre de plusieurs centaines de kilos d'une très grande qualité optique, pour en faire des œuvres monumentales, stupéfiantes de beauté par leur transparence quasi aérienne (Illustration 7).

Dans le cahier des charges de la construction de la pyramide du Louvre l'architecte avait imposé que la couleur du ciel soit restituée dans son intégralité vue à travers les parois de verre ! Cette contrainte a obligé la société Saint-Gobain à développer un verre spécial exempt de fer divalent. Dans ce degré d'oxydation le fer absorbe une partie de la lumière rouge donnant au verre une couleur verdâtre inacceptable. L'oxydation du fer divalent en fer trivalent au sein du bain de verre a permis de s'affranchir de cette absorption parasite et de restituer au verre la transparence totale souhaitée.

Incontestablement le record absolu en matière d'ultra-transparence optique a été atteint lors du développement de fibres optiques pour télécommunications. L'idée de transporter de l'information, c'est-à-dire des impulsions codées, non plus dans des fils de cuivre, mais à l'intérieur de fibres en verre, en utilisant la lumière comme support, date de quelques dizaines d'années. Il fallait d'abord estimer les pertes théoriques de propagation, sélectionner le verre le plus pur puis la bonne « couleur » ou longueur d'onde porteuse de l'information, et enfin concevoir une fibre capable de guider cette lumière sur de grandes distances. Il a fallu seulement quelques décades pour relever ces défis. Le verre le plus simple, la silice SiO_2 , a été choisi car les chimistes ont réussi à le préparer à un degré de pureté, jusqu'ici inégalé, en utilisant une réaction en phase vapeur dans laquelle le tétrachlorure de silicium, liquide très facile à purifier par distillation, est transformé au contact de l'oxygène en silice ultra-transparente.

Les opticiens de la propagation ont aussi montré que les pertes de lumière étaient essentiellement dues à deux types d'interactions, celle avec les électrons de la liaison silicium/oxygène et celle avec les vibrations de cette même liaison. Il définissait ainsi une zone d'ultra-transparence de la silice située dans le proche infrarouge vers 1,5 micromètre (un μm correspond à un millième de millimètre) loin des régions de pertes. Cette lumière invisible, puisqu'on rappelle que le domaine de sensibilité de notre rétine va seulement du bleu (0,4 μm) au rouge (0,8 μm) allait être sélectionnée par les scientifiques des télécoms pour transporter notre voix et bien d'autres informations sur des millions de kilomètres.

Pour réaliser cette performance il fallut ensuite concevoir et fabriquer des fibres de verre capables de guider la lumière, c'est-à-dire formées d'un

cœur de verre de quelques microns dont la composition est légèrement différente de la gaine qui l'entoure. Des milliers de kilomètres de fibres optiques sont ainsi préparées journalièrement.

Leur qualité optique est telle qu'un signal injecté dans la fibre peut ainsi se propager sur des dizaines de kilomètres avant qu'il soit nécessaire de l'amplifier.

La zone d'ultra-transparence, de part et d'autre de $1,5 \mu\text{m}$, permet d'injecter dans la fibre plusieurs signaux optiques positionnés sur des canaux dont les longueurs d'onde sont suffisamment séparées pour ne pas interférer. Cette technologie appelée multiplexage en longueur d'onde permet donc d'injecter simultanément dans la même fibre des paquets de signaux et d'augmenter considérablement le débit d'informations binaires transportées dans une fibre, plusieurs millions par seconde (mégabits) et de répondre ainsi à la demande du très haut débit lié aux trois outils de communication ; internet, télévision et téléphone.

Des fibres optiques « actives » : amplificateur, fibre laser

Pour couvrir la planète d'un réseau de fibres il est nécessaire d'amplifier le signal optique qui s'est affaibli après une propagation de quelques dizaines de kilomètres dans le guide d'onde en verre. Une invention majeure, considérée comme une seconde révolution dans le monde des télécoms après la fibre de silice, a modifié cette technologie en la rendant « tout optique », par la découverte d'amplificateurs optiques capable de regonfler les signaux de manière très élégante et efficace autorisant ainsi leur propagation sur de très longues distances.

Il est bien connu qu'une famille d'éléments très discrets du tableau périodique, appelés Terres Rares, se caractérise par des propriétés de fluorescence, c'est-à-dire d'émission de lumière quand ils sont correctement excités. Parmi ceux-ci, l'un des plus anonymes d'entre eux, l'erbium, se trouve être le seul élément à émettre de façon significative de la lumière dans la fenêtre optique autour de $1,5 \mu\text{m}$ en plein milieu de la zone d'ultra-transparence de la silice. En quelques années l'erbium est devenu la vedette incontestée de cette famille appelée aussi lanthanides. Quand il est introduit dans le cœur d'une fibre de silice sous la forme d'oxyde, on observe que cette fibre activée devient un remarquable émetteur de lumière capable d'amplifier simultanément une vingtaine de canaux dans la fenêtre télécom. Cette fibre amplificatrice pompée par une diode est peu gourmande en énergie et constitue un système compact qui est couplé avec la fibre de ligne approximativement tous les cinquante kilomètres pour compenser les pertes optiques (Illustration 4).

Des milliers d'« ampli-Er » sont ainsi en cours d'installation sur les réseaux mondiaux transocéaniques et intercontinentaux. La société

française Alcatel, récemment associée à la société américaine Lucent, joue un rôle de leader dans le développement et la commercialisation de cette technologie.

Dans ce domaine très particulier de l'amplification optique la tendance actuelle des recherches est d'essayer de tirer profit de la large fenêtre de transparence de la silice en particulier dans les régions en bordure de zone autour de 1,3 et 1,6 μm . L'erbium et le verre de silice n'ont plus de carte à jouer dans ce domaine spectral et il faut développer de nouveaux amplificateurs conçus à partir de verres inédits présentant de basse énergie de phonons (le phonon est un quantum d'énergie de vibration), c'est-à-dire des modes de vibrations suffisamment bas pour ne pas éteindre la fluorescence d'autres Terres Rares candidates comme le praséodyme ou le dysprosium. Ces recherches sont malheureusement en veille pour le moment et souffrent encore des effets de l'implosion de la bulle spéculative des années 2000. Les amplificateurs à base de verres de fluorures développés à partir de découvertes du laboratoire présentent l'avantage sur la silice de donner des gains plats permettant par exemple d'amplifier simultanément avec la même force une vingtaine de canaux autour de 1,5 μm et d'obtenir des gains dans la région frontière de 1,3 μm .

Un amplificateur optique peut être facilement transformé en cavité résonnante, c'est-à-dire en laser, dès lors que l'on place deux miroirs aux extrémités de la fibre pour lui permettre de générer des oscillations. L'exploitation de cette idée a abouti à l'identification d'un nouveau marché, celui des fibres laser, qui a permis de sauver une partie des sociétés qui se trouvaient sur le marché saturé des amplificateurs. La tendance actuelle est d'exploiter les avantages indéniables de ces nouveaux lasers qui sont à la fois source de photons donc d'énergie et guides d'onde flexible. Cette élégante solution de laser souple trouve naturellement des applications en médecine, dans l'industrie pour le marquage, la découpe voire la soudure dans des endroits difficiles d'accès. Des puissances de l'ordre du kilowatt vont bientôt être disponibles, justifiant l'installation de tels lasers sur des chaînes de montages automobiles.

Des verres pour voir au-delà du visible

Notre œil, cet exceptionnel instrument d'optique, nous permet une perception visuelle du monde à travers une bande spectrale somme toute très étroite, qui s'étend de la lumière bleue dont la longueur d'onde λ est voisine de 0,4 μm jusqu'au rayonnement rouge, dont la longueur des ondes est un peu plus grande et avoisine les 0,8 μm . Au-delà de cette fenêtre optique s'étend le vaste monde de l'infrarouge (IR) dont les ondes peuvent atteindre des longueurs proches de 50 μm et pour lesquelles notre rétine n'a plus de sensibilité. Ce domaine spectral est

plus généralement associé à la notion de chaleur, tout simplement parce que, à des degrés divers, toutes les molécules ou les ensembles d'atomes absorbent facilement l'énergie transportée par ces rayonnements. En effet les atomes liés dans une molécule sont dans une agitation perpétuelle qui se matérialise sous la forme de vibrations caractéristiques, précisément situées dans le domaine IR: dans l'éthanol, par exemple, la vibration C-OH caractéristique de la fonction alcool se situe vers 9 μm . Notre peau est formée de biomolécules complexes contenant un très grand nombre de groupements d'atomes vibrant dans des domaines de l'infrarouge qui s'étendent en moyenne de 2 à 12 μm . Ces tissus cutanés, maillés de terminaisons nerveuses constituent ainsi de remarquables détecteurs de chaleur. Ma grand-mère bretonne, qui devait repasser avec un grand soin sa coiffe amidonnée, était capable d'estimer avec une grande précision la température de son fer en fonte, en approchant l'objet chaud, émetteur d'IR, près d'une région cutanée de son cou! De cette première intrusion dans le monde de la technologie elle en avait tiré l'information que la chaleur donc l'infrarouge se propage dans l'air et qu'il est différemment absorbé selon la nature de la cible. Chaque molécule ou biomolécule possède donc sa propre signature infrarouge dépendant des atomes qui la composent et qui constituent une sorte d'empreinte digitale permettant d'identifier, d'analyser, de suivre ces molécules dans les processus complexes que l'on peut rencontrer en médecine, en biologie ou dans l'industrie agroalimentaire par exemple.

Être capable de manipuler, traiter, domestiquer la lumière infrarouge est donc fondamental dès lors que l'on sait que tout objet « chaud » émet ce type de radiations. Pour fixer les idées, rappelons que la surface du soleil qui est à 6000 °C émet le maximum de son énergie dans le visible et que la rétine des êtres vivants s'est, de manière très évolutionniste, adaptée à cette source de photons en présentant un maximum de sensibilité dans le jaune vers 0,6 μm . Par ailleurs, un être humain ou un animal à température ordinaire, c'est-à-dire 20 °C, est également un émetteur de lumière, mais cette fois le maximum d'émissivité est situé dans le moyen IR, typiquement autour de 10 μm , et l'énergie moyenne radiative est loin d'être négligeable puisqu'elle est voisine de 60 watts par individu. Le vieux mythe de voir dans le noir, dans la nuit, dans le brouillard devient donc réalité, dès lors que l'on maîtrise la mise au point d'optiques permettant de traiter ces signaux infrarouges.

C'est à ce défi scientifique que nous nous sommes attaqués depuis plus de vingt ans, d'abord en créant de nouveaux verres capables de transmettre la lumière infrarouge et ensuite en les transformant pour en faire des objets technologiques innovants utilisables dans des systèmes optiques!

*Des verres noirs, opaques dans le visible
mais ultra-transparents dans l'infrarouge*

Comme indiqué précédemment, le monde du verre traditionnel est totalement dominé par des matériaux dont la composition à base de silice SiO_2 , constituant majoritaire du sable, plus quelques autres oxydes et les innovations dans ce domaine sont entre les mains de grands acteurs industriels comme Saint-Gobain, Corning, Schott. La liaison Si-O, en vibrant, absorbe la lumière à partir de $3 \mu\text{m}$, rendant ces verres totalement opaques au-delà de cette longueur d'onde et donc inutilisables dans l'infrarouge.

Notre chance a été de découvrir des familles de verres constitués d'atomes très lourds dont les vibrations sont très lentes et qui absorbent la lumière seulement très loin dans l'IR typiquement vers $15 \mu\text{m}$. Ces verres absorbent aussi, le plus souvent, une partie de la lumière visible puisqu'ils commencent à devenir transparents vers $1 \mu\text{m}$. Ils ont donc une couleur noire, c'est-à-dire qu'ils sont opaques dans le visible comme le montre la photo de la figure 4. Par contre ils sont ultra-transparents dans l'infrarouge, donc candidats exceptionnels pour la fabrication d'optiques permettant d'explorer ce domaine spectral.

Ce type de verres, souvent appelés verres de chalcogénures est une exclusivité d'une famille chimique dont les éléments-clés sont le soufre S, le sélénium Se et le tellure Te. Ces verres, en particulier le verre que nous avons baptisé verre TeX très riche en tellure, peuvent être regardés comme des polymères en chaînes, des sortes de spaghettis réticulés, dont la connexion est assurée par des atomes trivalents comme l'arsenic As ou le germanium Ge.

Des années de recherches ont été nécessaires pour trouver les quelques compositions de verres qui nous ont permis de maîtriser la tendance naturelle de ces matériaux hors équilibre, à revenir à l'état cristallin! Ce risque est permanent dès que l'on chauffe un verre pour le mouler ou le fibrer. L'autre contrainte, inhérente aux spécifications de nos partenaires industriels, est l'ajustement des propriétés optiques des verres aux programmes de recherches auxquels ils sont dédiés. Le monde de l'optique, qui ne transige pas avec la qualité de la transparence, nous a constamment imposé de trouver des solutions inédites de purification, faisant de notre laboratoire breton un des grands centres de référence international pour les verres spéciaux haut de gamme. On retiendra que ces verres ont d'abord attiré l'attention des organismes de défense qui, depuis quelques décennies, recherchaient des matériaux transmettant dans les deux fenêtres où l'atmosphère est transparente c'est-à-dire de 3 à 5 et de 8 à $12 \mu\text{m}$ et ceci pour réaliser des systèmes de vision nocturne.

Des optiques pour voir la nuit

Les systèmes de vision nocturne ou plus généralement ceux qui ont pour fonction de visualiser la chaleur et communément appelé imageurs thermiques, étaient jusqu'à présent équipés d'optique en germanium, matériau rare, cher et difficile à usiner. Cette donnée rendait difficile l'abaissement des coûts de production des caméras infrarouge pour des applications civiles grand public. L'entrée de notre laboratoire dans cette technologie, en partenariat avec la Délégation générale pour l'armement (DGA), s'est faite en proposant aux industriels de la vision nocturne des optiques en verre noir, moins cher que le germanium et directement élaborées par moulage sous forme de lentilles de configuration souvent très complexes.

Les premières recherches ont commencé au sein du laboratoire en 1984, puis se sont développées dans le cadre de la société Vertex que nous avons créée en 1996 et qui, par rachat, est devenue Umicore Irglass. Cette société, installée à Acigné près de Rennes, s'attaque désormais à un marché de production de masse, en développant des lentilles bas coût pour équiper des caméras IR pour assistance à la conduite automobile de nuit, par temps de brouillard ou par visibilité réduite : la société BMW propose dès cette année sur ses voitures haut de gamme cet élément de sécurité très spectaculaire permettant, en pleine nuit, une perception même lointaine, aux environs de 300 mètres, d'« objets chauds » tels que personnes, animaux, véhicules, etc.

Des verres pour identifier des molécules

Comme indiqué précédemment, chaque molécule est caractérisée par une signature infrarouge qui résulte des modes de vibration des atomes qui la composent. Cette observation est vraie pour des molécules simples comme H_2O , CO_2 , mais aussi pour les molécules plus complexes que l'on manipule dans l'industrie agroalimentaire comme les sucres ou les biomolécules très sophistiquées du monde de la biologie et de la médecine. La majorité des vibrations moléculaires se situent entre 2 et 15 μm , ce qui correspond exactement au domaine de travail de nos verres.

Comment donc entrer dans l'intimité de ces molécules pour capter leur carte d'identité infrarouge? Pour répondre à cette question nous avons utilisé le savoir faire de nos amis scientifiques des télécommunications qui maîtrisent depuis longtemps l'optique des ondes évanescentes qui leur permet de faire passer nos conversations téléphoniques d'une fibre optique à une autre. Ce principe nous dit que quand la lumière se propage dans une fibre une partie de l'énergie lumineuse voyage aussi sur la peau, à l'extérieur de la fibre.

On comprend que si cette fibre est en verre noir et que si l'on injecte dans cette fibre des radiations infrarouges le principe reste vrai et on a

ainsi la base d'un capteur optique. En effet si une molécule quelconque est mise en contact avec la fibre, elle absorbera les ondes IR qui correspondent à ses propres modes de vibrations et un détecteur IR placé en bout de fibres analysera immédiatement ces radiations manquantes, caractéristique de la molécule. Une fibre IR devient alors un puissant instrument d'analyse permettant, *in situ*, d'identifier des molécules, de suivre leur évolution et de donner des informations précieuses aux scientifiques étudiant des mécanismes réactionnels en agrochimie, en biologie ou en médecine.

Par un heureux hasard, les collaborations qui nous ont permis de vérifier et de valider ce concept de l'analyse déportée par fibres infrarouges, se sont pour la majorité d'entre elles, établies avec des scientifiques bretons par exemple de l'Institut national de la recherche agronomique (Inra), de l'Institut national de la santé et de la recherche médicale (Inserm), de l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer) ou de l'université de Bretagne Sud (UBS). Avec l'Inra de Rennes nous avons suivi la fermentation des sucres du jus de pomme et leur transformation en éthanol, c'est-à-dire en cidre, alors qu'avec l'Ifremer nous étudions des corrosions bactériologiques en milieu marin.

En partenariat avec l'Inserm « foie » de Rennes et l'UBS à Vannes nous conduisons depuis plusieurs années des programmes de recherches très orientés vers la biologie et la médecine, soutenus par la région Bretagne et visant à mieux connaître les pathologies du foie et la formation des biofilms. L'illustration 5 montre le principe des recherches qui consistent à suivre l'évolution de biomolécules en les mettant en contact avec la fibre. La fibre en verre noir à base de Sélénium qui a un diamètre voisin de 400 μm a été effilée dans sa partie centrale pour atteindre un diamètre voisin de 100 μm . Cette opération autorise des rayons de courbure très faibles et augmente beaucoup l'intensité des ondes évanescents, donc la sensibilité du capteur. Dans ce cas il s'agissait, en établissant un contact entre la fibre recourbée et le film biologique, de suivre la colonisation d'une surface par une bactérie pathogène, ici *proteus mirabilis*, mais qui aurait pu, tout aussi bien, être un autre micro-organisme. La fibre est connectée d'une part à une source infrarouge émettant dans la bande de transparence de la fibre, 2 à 12 μm , et à un détecteur IR d'autre part qui analyse la signature de la biomolécule.

Des verres pour savoir si nous sommes seuls dans l'univers

On s'interroge beaucoup actuellement sur les facteurs influençant notre climat, en particulier les fameux gaz à effet de serre comme la vapeur d'eau H_2O , le dioxyde de carbone CO_2 , et l'oxygène qui dans les couches élevées de la stratosphère existe sous la forme de molécule triatomique O_3 , l'ozone.

Les astrophysiciens considèrent ces molécules comme les vrais marqueurs de notre atmosphère et les vrais témoins d'une vie biologique. L'Agence spatiale européenne (ASE) a lancé depuis plusieurs années un programme appelé Darwin, dont la finalité est la recherche d'exo-planètes, c'est-à-dire de planètes très lointaines évoluant autour d'étoiles équivalentes à notre soleil, qui posséderaient une atmosphère identique à celle de notre vieille terre, et pourquoi pas porteuses de vie biologique.

Pour répondre à cette énigme il faut envoyer dans l'espace une flottille de télescopes infrarouges capable de détecter les signaux infrarouges de H₂O vers 6 µm, de O₃ vers 9 µm et de CO₂ vers 15 µm tout en s'affranchissant de la lumière très intense émise par l'étoile dont la planète est le satellite. La terre, avec une température moyenne de 15 °C, doit être considérée comme un objet « chaud » émetteur d'infrarouge. Un observateur placé dans l'espace constatera qu'une partie de la lumière IR ne lui parvient pas parce qu'elle est absorbée par le dioxyde de carbone, l'ozone et l'eau.

Compte tenu de l'expérience unique acquise par ses chercheurs, le laboratoire Verres et Céramiques de Rennes a été sélectionné par l'ASE pour concevoir des fibres spéciales en verre infrarouge permettant de répondre aux spécifications très exigeantes des astrophysiciens. Les fibres doivent être très transparentes dans les trois fenêtres Darwin correspondant aux trois molécules cibles. Elles doivent aussi avoir un caractère monomodal, c'est-à-dire ne laisser passer que les longueurs d'onde utiles pour jouer un rôle de filtre infrarouge parfait. Lancement des télescopes spatiaux par une fusée Ariane prévu vers 2018! Premiers résultats de mesure escomptés vers 2021! Patience! À suivre!!!

La maîtrise de l'équilibre/cristal et les vitrocéramiques

On rappelle que le verre est un liquide figé, un solide hors équilibre donc en sursis, prêt à cristalliser dès lors que l'agitation thermique permet aux atomes de se recombinaison pour retrouver leur état thermodynamique le plus bas, donc le plus stable, c'est-à-dire le cristal.

Des centaines d'années de recherches, souvent empiriques, ont abouti au développement de compositions industrielles de verres de silice pour lesquelles ce risque est voisin de zéro. Un verre complexe comme le Pyrex qui ne contient pas moins de dix oxydes est à nos échelles de temps complètement résistant à la cristallisation, et le risque de voir des groupes d'atomes se rencontrer dans le verre en fusion pour former des cristaux est négligeable.

Lorsque, pour des verres moins stables, le phénomène de dévitrification se produit, il résulte de la combinaison de deux mécanismes : la nucléation et la croissance des cristallites. Ce phénomène est le plus

souvent redouté puisqu'il conduit à des matériaux opaques dans lesquels la propagation de la lumière se heurte à la présence de ces grains qui diffusent les photons. Il est possible depuis quelques années de maîtriser ce phénomène en contrôlant la taille et le nombre des grains. Ces nouveaux matériaux composites, c'est-à-dire multiphases, appelés vitrocéramiques, possèdent quelquefois, selon le choix des cristallites, des propriétés mécaniques exceptionnelles comme des coefficients de dilatation faible ou une résistance aux chocs mécaniques très grande. Leur utilisation comme plaque de cuisson en fait des produits de grande diffusion mais ils trouvent aussi des applications plus sophistiquées dans l'astronomie de très haute précision. Les très grands miroirs – jusqu'à 8 mètres de diamètre – chargés de collecter les informations venant de l'univers, sont en vitrocéramiques « zérodur », caractérisés par des coefficients de dilatation voisin de zéro, c'est-à-dire insensibles aux variations de températures, paramètre clé pour les astronomes.

Si l'on souhaite maintenant cumuler avantages mécaniques et avantages optiques il faut être capable de privilégier le phénomène de nucléation aux dépens de la croissance des grains. En effet si les grains sont de tailles submicroniques nettement inférieures aux longueurs d'onde du visible, en moyenne $0,5 \mu\text{m}$, la lumière pourra se propager dans la vitrocéramique et celle-ci deviendra transparente comme du verre mais en ayant une résistance aux chocs thermiques et mécaniques bien supérieure. Ces produits sont depuis peu sur le marché comme fenêtres résistantes au feu.

Le même type de recherches est conduit sur les verres infrarouges matériaux plus exotiques où l'équilibre verre/cristal est plus difficile à discipliner. Pour étudier la naissance d'une vitrocéramique IR au laboratoire, un verre complexe à base de sulfures est chauffé à température constante mais à des temps variables. Le verre devient de plus en plus opaque dans le visible. Fort heureusement puisque les longueurs d'onde IR sont dix fois plus grandes que les visibles, ces vitrocéramiques sont encore transparentes dans le moyen IR. Ils constitueront la future gamme d'optiques utilisable dans les caméras développées pour l'assistance à la conduite de nuit.

Jacques LUCAS

Jacques Lucas est professeur émérite à l'université Rennes 1. Il est membre de l'Institut, Académie des sciences. Il a créé et dirigé le laboratoire Verres et Céramiques associé au CNRS où sont conduites des recherches sur les verres non conventionnels, en particulier transparents dans l'infrarouge. Jacques Lucas est professeur associé à l'University of Arizona, Tucson et membre de six sociétés savantes internationales orientées matériaux ou optique.