



Les verres exotiques et leurs applications

Jacques Lucas*, professeur, directeur de l'UMR 6512, Verres et Céramiques, prix Pierre Süe SFC 2000, Catherine Boussard-Plédel*, ingénieur d'études CNRS, et Hong-Li Ma*, ingénieur de recherches CNRS

Summary Exotic glasses and their applications

This survey on non-conventional glasses will cover only chalcogen-based vitreous materials excluding fluoride glasses which have been recently reviewed here. Chalcogenide glasses appear as unrivalled materials for infrared applications as long as the relations between optical, thermo-mechanical and chemical compositions are controlled. As bulk glasses they open the way to the development of a new generation of moulded optics for IR cameras operating in the second atmospheric window from 8 to 12 μm . When shaped into optical fibers, these original waveguides can be used for low power CO_2 laser energy transport or for remote temperature measurements in guiding the IR light towards a detector. The most exciting results have been obtained by using these IR glass fibers for evanescent wave or ATR remote *in situ* spectroscopy in collecting the IR fingerprints of molecules which are involved in chemical processes such as fermentation or for metabolic imaging in biology.

Mots-clés

Key-words

Verres chalcogènes, infrarouge, fibre optique, analyse déportée, guidage IR.
Chalcogenides glasses, infrared, optical fibres, remote spectroscopy, IR waveguide.

La science et la technologie du verre sont très largement dominées par des matériaux à base d'oxydes tels que SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , etc... qui sont d'excellents formateurs de verres et qui ont trouvé des applications industrielles conduisant à des productions de masse dans des secteurs comme le vitrage ou l'emballage, ou à des objets très sophistiqués comme les fibres optiques pour télécommunications. Bien qu'étant des liquides surfondus, donc des matériaux hors d'équilibre, ces verres se caractérisent par une grande stabilité face au retour à l'équilibre, c'est-à-dire à la cristallisation. Leurs durabilités chimiques sont en général excellentes et leurs températures de transition vitreuse, T_g , élevées, généralement supérieures à 500 °C, leurs confèrent de bonnes propriétés thermomécaniques. Leur seul handicap intrinsèque est associé à la liaison chimique forte, à la masse atomique faible des atomes qui les composent et qui se traduit par des énergies de phonons, W_p , élevées, voisines de 100 cm^{-1} , limitant la transmission infrarouge des verres à la région spectrale autour de 3 μm . Au-delà de cette longueur d'onde, ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés pour rechercher, traiter des informations situées dans le domaine infrarouge. Cette région spectrale est d'une exceptionnelle richesse puisqu'elle contient la signature des molécules chimiques ou biologiques au travers des modes de vibrations des groupes fonctionnels qui les composent. Elle correspond aussi à l'émission thermique d'objets dont la température est voisine de l'ambiante, c'est-à-dire à des flux de photons dont la longueur d'onde est

proche de 10 μm , en plein milieu de la deuxième fenêtre de transparence de l'atmosphère qui s'étend de 8 à 12 μm . Les caméras infrarouges ou thermiques fonctionnent sur ce principe de l'analyse du rayonnement émis par un corps chaud et, outre le détecteur, elles comprennent un ensemble de lentilles complexes qui doivent présenter une excellente transparence IR et des caractéristiques permettant de minimiser les phénomènes d'aberration. Enfin, cette région du moyen IR s'enrichit en permanence de nouvelles sources laser : au laser CO_2 , puissant, peu onéreux, qui émet entre 9,3 et 10,6 μm vient s'ajouter la nouvelle génération des sources semi-conductrices à puits quantiques appelées QCL (quantum cascade laser) qui, selon la nature des jonctions, émettent de 5 à 11 μm .

Former un verre consiste à provoquer et contrôler un processus de polymérisation partielle du bain fondu, qui va augmenter la viscosité du liquidus en établissant des liaisons qui vont se propager sur de très longues distances. Au refroidissement, les atomes très liés ont beaucoup de difficulté à diffuser, donc à former, quelques mailles élémentaires ordonnées qui pourraient servir de germes à la nucléation de cristallites puis à leur croissance, entraînant ainsi la cristallisation partielle, voire totale du verre. La formation de ces liquides surfondus, puis figés, est très fréquente dans la chimie des silicates ou phosphates basés sur des réseaux flexibles, aperiodiques de tétraèdres SiO_4 ou PO_4 ; cette situation est beaucoup plus rare dans les autres classes de matériaux, en particulier les composés non-oxydes. Un assez grand nombre

* UMR 6512 CNRS, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02 99 28 62 60. Fax : 02 99 28 16 00. E-mail : jacques.lucas@univ-rennes1.fr



de compositions non conventionnelles appartenant aux familles des halogénures ou des chalcogénures ont été déclarées aptes à former du verre, mais un examen attentif montre qu'un nombre très réduit de ces verres sont suffisamment stables vis-à-vis de la cristallisation et de la corrosion par l'humidité pour permettre la préparation de véritables objets optiques. On considère, par exemple, qu'un des critères pertinent pour qualifier la stabilité d'un verre est associé à son aptitude à être élaboré sous forme de fibres optiques pour le guidage de photons.

Selon ces critères, la famille des verres d'halogénures se réduit aux seuls verres de fluorures, en particulier ceux à base de fluorure de zirconium ZrF_4 qui ont atteint une maturité telle qu'ils sont actuellement des produits commerciaux ; ces verres ont déjà fait l'objet d'un article récent dans *L'Actualité Chimique* [1] et ne seront pas discutés dans cet article.

La deuxième famille de verres exotiques est le résultat de combinaisons entre éléments ayant des électronégativités semblables et appartenant au groupe des chalcogènes S, Se, Te, ou des voisins de la classification périodique comme Ge, As, Sb, voire même des halogènes comme l'iode. Dans ces compositions vitreuses, les liaisons ont un caractère plus covalent et leur tendance à former des liquidus associés polymérisés est forte, de telle sorte que la compétition verre/cristal au refroidissement est ici beaucoup moins critique que dans le cas des verres de fluorures. Cette caractéristique des verres de chalcogénures est essentielle pour garantir la préparation d'échantillons massifs de grandes dimensions dans lesquels le cœur de la pièce se refroidit plus lentement que la surface en créant des défauts optiques inacceptables dans des lentilles de caméras par exemple.

Élaborer et former des verres de chalcogénures

Pour générer des réseaux polymérisés à base de chalcogènes, on peut utiliser une approche structurale qui prend en compte le fait que ces verres peuvent être idéalement classés en trois familles :

- 1- Les verres 3D, dans lesquels le squelette structural résulte de la connexion tridimensionnelle de tétraédres comme GeS_4 ou $GeSe_4$;
- 2- Les verres 2D, où le motif de construction dans deux dimensions est une pyramide triangulaire comme AsS_3 ou $AsSe_3$;
- 3- Enfin, des verres de type spaghetti 1D, formés de chaînes comme dans le cas du sélénium Se connu pour vitrifier facilement.



Figure 1 - Exemples d'éléments de construction des verres comportant des doublets libres électroniques non liants.

Tous ces réseaux se caractérisent par des liaisons chimiques très originales, en particulier un mode de recouvrement sigma très efficace qui n'est pas affecté par des variations sensibles des angles de liaisons. Cette grande flexibilité de la liaison, sans perte de sa force, est à l'origine de la perte de périodicité responsable de la formation aisée de réseaux vitreux. Comme indiqué sur la figure 1, les éléments de construction des verres comportent des doublets libres électroniques non liants qui ne participent pas directement à la liaison, mais qui participent par répulsion à la stéréochimie locale complexe. Ils jouent également un rôle important sur les propriétés optiques des verres en créant, dans le diagramme d'énergie, un niveau non liant absorbant qui s'intercale entre les niveaux liants et antiliants, et qui a pour effet de diminuer sérieusement le « band-gap » optique E_g , qui devient voisin de 2 eV, rendant ces verres noirs pratiquement opaques dans le visible.

Le diagramme ternaire Ge/As/Se (figure 2) est symbolique de cette chimie puisque sur la partie Ge/Se on trouve à la fois le très bon formateur de

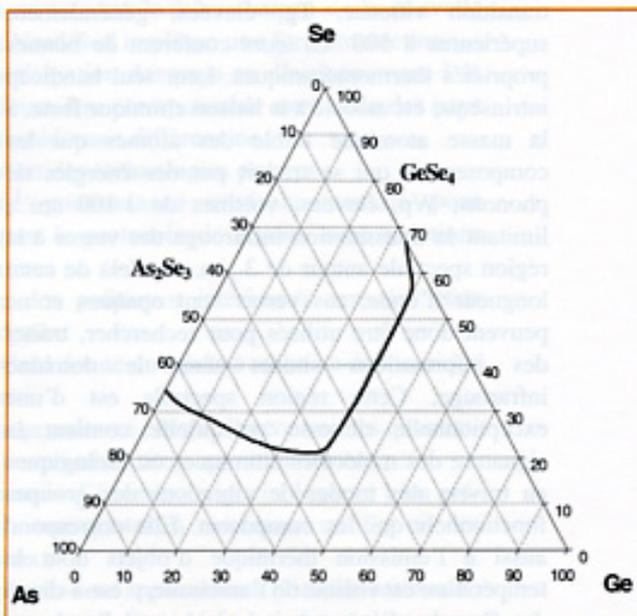


Figure 2 - Diagramme du système Ge-As-Se [2].



verres 3D, GeSe_4 et le verre 1D représenté par Se lui-même. La branche As/Se représente les verres 2D avec, par exemple, la composition idéale As_2Se_3 . L'examen du diagramme ternaire montre qu'il existe en réalité un vaste domaine vitreux qui couvre une zone quasi continue s'étendant entre les verres prototypes décrits précédemment, et indique qu'il existe une multitude de compositions vitreuses stables dont le squelette structural peut prendre toutes les dimensionnalités intermédiaires entre 1D et 3D. On



Figure 3 - Lingot en verre TeX.

remarque que la réticulation des réseaux s'accompagne d'une rigidification des charpentes structurales se traduisant par une augmentation sensible des températures de transition vitreuse, T_g .

Cette chimie des verres non-oxydes s'est enrichie d'une nouvelle famille, appelée TeX glass, à la suite de l'observation que certains matériaux appartenant aux systèmes binaires Te/X (avec X = Cl, Br, I) possédaient des analogies structurales avec le sélénium [3]. Les compositions binaires seules ne donnent pas de bons verres car il est nécessaire de tremper les bains fondus. Toutefois, quand ces binaires sont combinés avec du Se, on obtient des matériaux vitreux présentant une résistance exceptionnelle à la cristallisation. Ces verres TeX ont une structure en chaînes, donc sont peu rigides et souffrent de médiocres propriétés thermo-mécaniques liées à des T_g inférieures à 100°C , alors que leur transparence dans l'infrarouge jusqu'à $22\ \mu\text{m}$ est excellente en raison d'énergies de phonons les plus basses jamais observées dans des verres.

Il est donc impératif de rigidifier les réseaux en établissant des liaisons croisées à l'aide d'atomes trivalents, comme Sb ou As, et tétravalents, comme Ge, qui conduisent à des compositions multiatomiques complexes qui seront optimisées pour obtenir le meilleur compromis entre les propriétés physiques souhaitées.

Ces verres sont, en général, très stables à l'air et même dans l'eau, ce qui témoigne de fortes liaisons chimiques entre chalcogènes qui résistent à la compétition avec les liaisons concurrentes mettant en jeu des atomes d'oxygène ou des hydroxyles. Cependant, leur élaboration nécessite de former les liquidus en enceintes fermées, constituées d'ampoules de silice scellées sous vide qui seront agitées pour obtenir le bain le plus homogène possible. Ces verres, qui sont destinés à la

réalisation de pièces d'optiques IR, doivent contenir un minimum d'impuretés parasites absorbantes et cette contrainte oblige à une très sévère purification des éléments de départ suivie d'une opération de distillation du bain à travers un filtre de silice pour éliminer les impuretés résiduelles. Enfin, le bain fondu est refroidi selon un protocole thermique précis pour éviter toute cristallisation, éliminer les contraintes, sources de fissures, et obtenir des lingots comme celui représenté sur la figure 3, préparé par la société Vertex [4].

L'examen des domaines d'applications de ces verres nécessite de maîtriser leur mise en forme selon deux directions très différentes correspondant respectivement à la réalisation de lentilles moulées pour caméras IR et à la préparation de fibres optiques pour le guidage de lumière dans la gamme spectrale la plus large. Le moulage de ces verres s'effectue en appliquant une pression modérée sur un échantillon qui est, en général, un disque qui sera chauffé juste au-dessus de la température de transition vitreuse T_g pour porter le verre dans une zone thermique où il devient un solide plastique, donc déformable. Chaque composition vitreuse possède une courbe viscosité/température particulière, de même qu'une durabilité chimique propre vis-à-vis de la nature du moule qui doit évidemment être absent de toute corrosion après moulage. Des moulages d'optiques complexes de type asphérique ou asphéro-diffractif ont ainsi été réalisés, permettant d'alléger et de réduire le nombre de lentilles dans les objectifs de caméras IR. La fabrication de fibres optiques permettant de guider et de transporter la lumière IR est une opération complexe qui passe par plusieurs étapes dont la première est, comme mentionnée ci-dessus, la purification des éléments constituant le verre, suivie d'une distillation du bain liquide pour éliminer toute impureté pouvant entraîner des pertes par absorption ou par diffusion. Une fibre optique est une structure dans laquelle la lumière est guidée grâce aux réflexions à l'interface entre le verre d'indice élevé, $n_{\text{moyen}} = 2,7$, et l'air. Cette configuration dite monoindice peut, pour certaines applications, être remplacée par une structure cœur/gaine à double indice dans laquelle la lumière se propage par réflexion à l'interface verre de cœur d'indice n_c et verre de gaine n_g , à condition que n_c soit supérieur à n_g . La fabrication de ce type de structure optique est plus complexe et requiert la

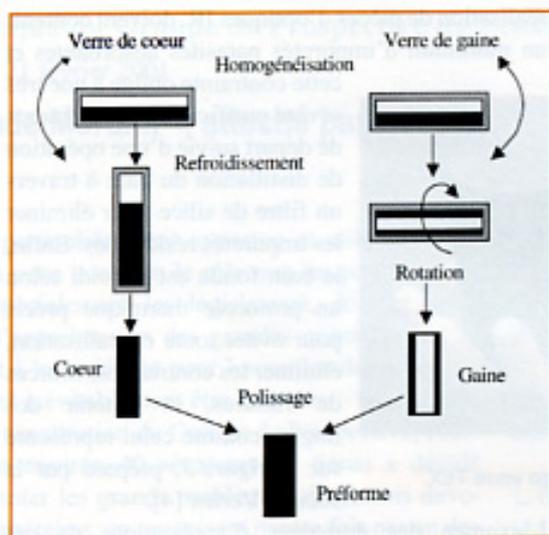


Figure 4 - Différentes opérations pour la réalisation des préformes.

préparation non plus d'un simple barreau mais d'un ensemble barreau-dans-tube beaucoup plus difficile à réaliser car nécessitant des opérations de polissage, d'ajustage pour réduire les risques d'imperfections, sources de pertes optiques à l'interface cœur-gaine. La *figure 4* représente la suite des différentes opérations pour la réalisation de ces préformes qui seront ensuite fibrées sur une tour de fibrage dont le schéma de fonctionnement est représenté sur la *figure 5*. Les préformes de verre sont introduites, par un mouvement de descente contrôlé, dans un four dont la zone de chauffe est très courte, et portées à une température à laquelle le verre se ramollit jusqu'à la viscosité permettant

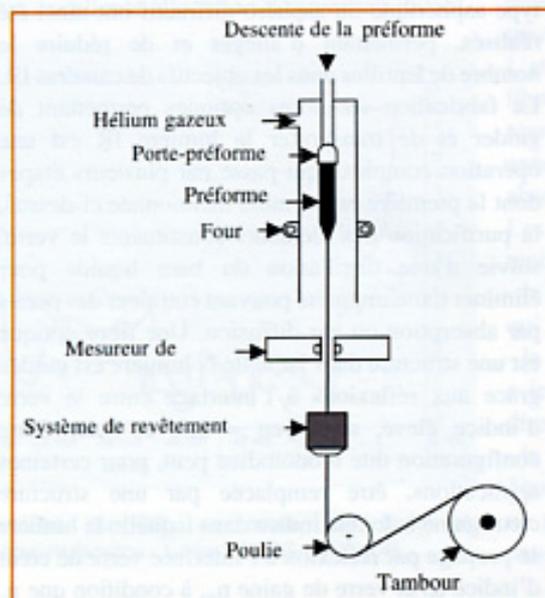


Figure 5 - Tour de fibrage des préformes en verre IR.

son étirage. Celle-ci peut varier de 200 à 400 °C selon la nature du verre. Le diamètre de la fibre est mesuré en continu et, pour protéger la fibre contre toute agression chimique ou mécanique, on réalise, pendant le fibrage, un dépôt de polymère avant l'enroulement sur un tambour.

Des fibres optiques pour guider la lumière infrarouge

Comme discuté précédemment, une fibre optique en verre TeX est assimilable à un guide de lumière permettant de transporter la lumière infrarouge sur des distances moyennes et sur une gamme spectrale la plus large possible. Après optimisation des compositions de verres pour obtenir la bande passante la plus large et les propriétés thermo-mécaniques requises, on observe que le domaine de transmission de ces fibres s'étend de 3 à 13 μm . Les pertes optiques varient avec la longueur d'onde et dépendent des traces d'impuretés contenues dans le verre. Le minimum d'atténuation se situe en général vers 9 μm avec des valeurs voisines de 1 décibel par mètre (1 dB/m), ce qui correspond à un affaiblissement de l'intensité lumineuse d'environ 20 % après 1 m de parcours dans la fibre. Ce type de pertes optiques est compatible avec des applications courtes ou moyennes distances, mais est évidemment très loin des performances des fibres de silice pour télécommunications qui sont inférieures à 0,5 dB/km vers 1,5 μm . Les verres à base de chalcogènes répondant bien aux critères se situent dans le système Te/Se/As/I et conduisent à des matériaux fibrables, présentant une bonne durabilité chimique et très transparents dans l'infrarouge.

Comme représenté sur la *figure 6*, ce type de guides d'onde en verres IR peut être utilisé pour transporter la lumière émise par un corps vers un détecteur. Ce détecteur est placé à distance de l'objet rayonnant qui peut être, par exemple, le tissu de la peau, un axe de moteur, un feu « froid » dont la température est voisine de l'ambiante et qui, par conséquent, émet un flux de lumière infrarouge centré autour de 10 μm , c'est-à-dire tout à fait compatible avec la fenêtre optique du verre. Le couplage de ce type de fibre en verre TeX avec un détecteur IR a permis, après étalonnage, de mesurer des températures autour de 20 °C avec une résolution de 1 °C [5]. Cette résolution, bien entendu, augmente quand la température de l'objet s'élève et permet de réaliser des capteurs de chaleur travaillant dans des zones difficiles d'accès où les risques d'échauffement sont critiques.

Une fibre de verre TeX peut également être couplée avec une source de lumière cohérente comme celle



Mise au point sur

les pro

The

ment

gare

de

l'ind

de

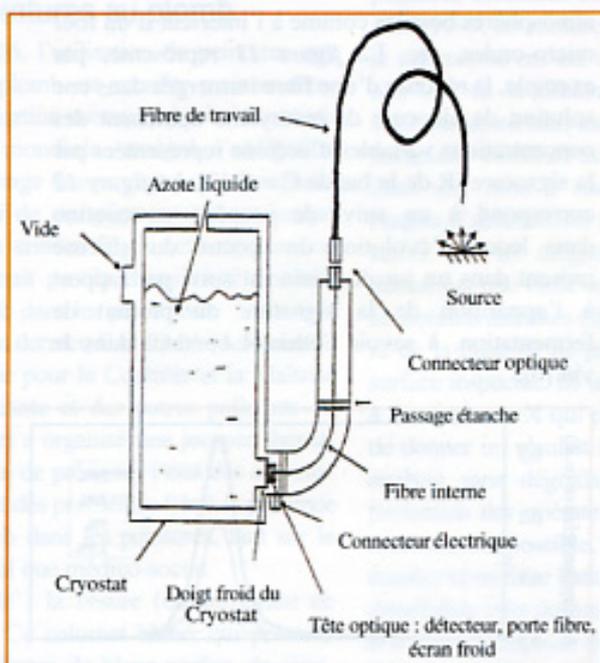


Figure 6 - Système fibré permettant la mesure de température à distance.

émise par un laser CO₂ qui opère entre 9 et 11 μm . La figure 7 représente le couplage entre un laser CO₂ accordé à 9,3 μm et une fibre de verre TeX qui permet de transmettre des puissances maximales de l'ordre de 3 watts pour une puissance injectée de l'ordre de 5 watts [6]. La différence « input-output » provient des pertes de Fresnel par réflexion sur les surfaces non traitées qui sont importantes compte tenu du fort indice de réfraction du verre voisin de 2,8. Les énergies transmises sont modestes mais suffisantes pour des opérations de marquage laser par exemple, ou pour provoquer des échauffements locaux de tissus biologiques. On a pu montrer qu'une élévation contrôlée de la température permet d'accélérer la diffusion des protéines et d'augmenter les vitesses de cicatrisation après une opération chirurgicale. Le contrôle ponctuel de la température de la cible peut être assuré par une fibre de verre TeX assurant le rôle de radiomètre et à laquelle est asservi le laser.

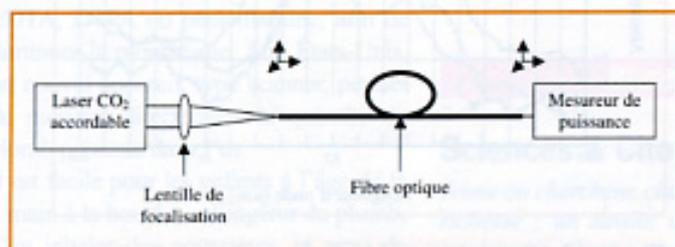


Figure 7 - Dispositif de transfert de puissance du laser CO₂.

Capter des informations infrarouge locales en chimie et biologie

La maîtrise de fibres en verre infrarouge permet d'accéder à une spectroscopie très particulière dont l'originalité est liée à l'existence d'une onde évanescente qui s'échappe hors de la fibre, de quelques micromètres, quand celle-ci est parcourue par un flux de lumière infrarouge. La proportion de cette onde, qui résulte de multiples réflexions des rayons lumineux à l'interface verre et milieu extérieur, est d'autant plus grande que le diamètre de la fibre est petit. La propagation de cette onde évanescente peut être interrompue par toute substance mise en contact avec la fibre à condition qu'elle possède des bandes d'absorption dans le domaine spectral utile, typiquement de 3 à 12 μm dans le cas des verres TeX. La figure 8 représente le montage utilisé pour cette spectroscopie déportée par ondes évanescentes qui permet par couplage entre un spectromètre FTIR et une fibre de verre TeX de collecter sur un détecteur la signature IR du gaz, du liquide ou du solide venant toucher la fibre. La sensibilité du capteur dépend de la surface de contact entre la substance à analyser et la fibre, mais est surtout inversement proportionnelle au diamètre de celle-ci, comme indiqué sur la figure 9 qui représente le spectre d'absorption de l'éthanol enregistré pour des diamètres variant de 76 à 280 μm . La sensibilité augmente de manière quasi exponentielle quand on réalise un effilement de la fibre et devrait être maximale quand on atteint une configuration monomodale, c'est-à-dire quand la section de la fibre est de l'ordre de deux à trois fois la longueur d'onde circulant dans la fibre.

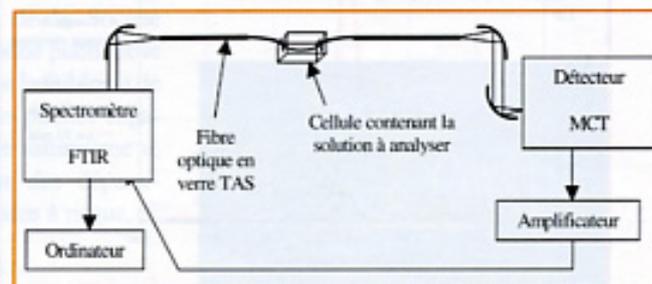


Figure 8 - Dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie déportée par ondes évanescentes.

Pour réaliser l'effilement des fibres, on utilise deux techniques différentes et complémentaires. La première consiste à augmenter brusquement la vitesse de fibrage pendant quelques secondes, ce qui se traduit par une réduction du diamètre de 400 à 150 μm par exemple sur quelques dizaines de centimètres. Cette opération est possible grâce aux excellentes

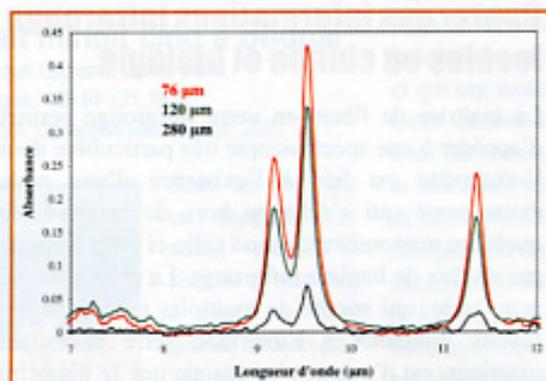


Figure 9 : Spectres d'absorption de l'éthanol enregistrés pour différents diamètres de fibres.

propriétés rhéologiques du verre, en particulier un comportement viscosité/température très favorable. La seconde méthode, plus originale, est totalement de nature chimique et est basée sur la découverte d'une solution permettant de dissoudre de manière congruente ce verre de composition complexe. Cette solution à base d'acide sulfurique concentré contenant un oxydant tel que l'eau oxygénée ou l'anion bichromate permet, en fonction des concentrations, des vitesses de dissolution pouvant atteindre 1 µm par minute. Cette opération présente le double avantage de permettre un contrôle précis du diamètre final et de produire une surface de verre de qualité optique très brillante sans aspérités micrométriques, équivalente donc à un excellent polissage chimique. Le résultat de cette réduction de diamètre est représenté sur la figure 10.

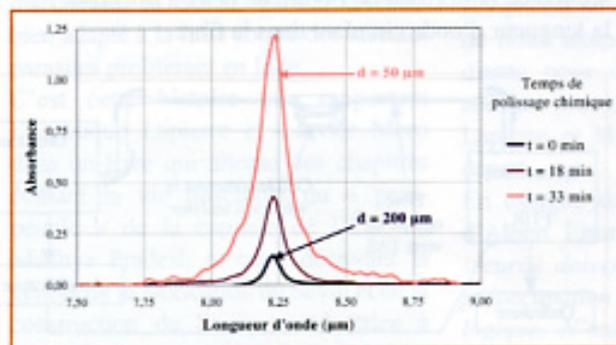


Figure 10 - Spectres d'absorbance du chloroforme enregistrés à différents temps d'immersion dans la solution de polissage chimique et correspondant à une diminution progressive du diamètre.

Ce capteur d'informations infrarouge déporté a été testé et qualifié dans un certain nombre d'opérations chimiques incluant des reconnaissances d'espèces chimiques, des suivis de procédés comme des fermentations, des contrôles de réactions dans des

atmosphères hostiles comme à l'intérieur d'un four micro-ondes, etc. La figure 11 représente, par exemple, la réponse d'une fibre immergée dans une solution de chlorure de méthylène contenant des concentrations variables d'acétone représentées par la signature IR de la bande C=O [7]. La figure 12 correspond à un suivi de procédé en continu dans lequel l'évolution du spectre du glucose présent dans un jus de raisin est suivi par rapport à l'apparition de la signature du produit de fermentation, à savoir l'éthanol contenu dans le vin [6].

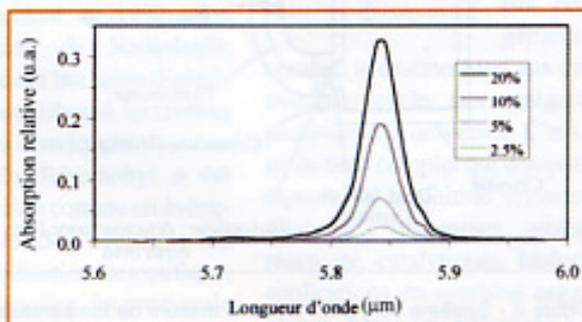


Figure 11 - Détection de la bande C=O de l'acétone à différents pourcentages volumiques dans le chlorure de méthylène.

Ce système flexible à base de fibres optiques IR peut également être couplé à une enceinte micro-onde comme représentée figure 13, voire à un autoclave dans le cas de réactions assistées par irradiation ou par pression. On montre que ces fibres sont insensibles aux fréquences micro-ondes et inertes vis-à-vis des réactifs organiques et permettent ainsi de suivre une réaction à l'intérieur de ces enceintes difficiles d'accès.

Cette spectroscopie IR *in situ* basée sur l'absorption des ondes évanescentes a été appliquée à des

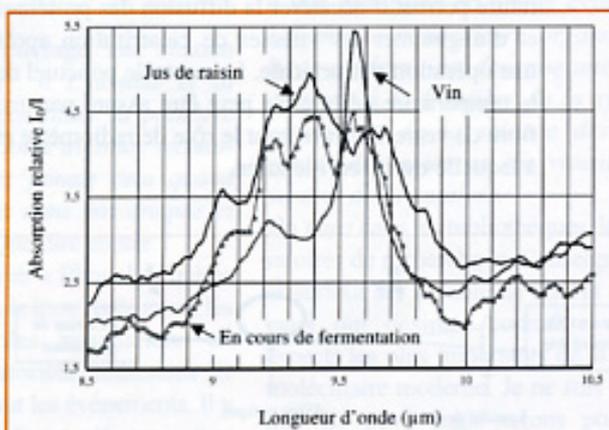


Figure 12 - Suivi du procédé de fermentation du glucose dans le jus de raisin.

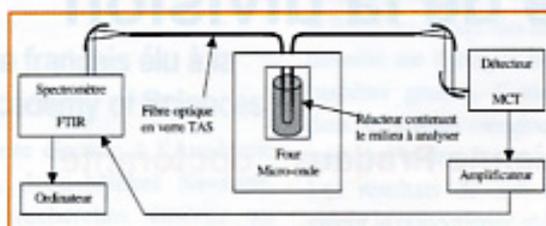


Figure 13 - Montage expérimental pour le suivi *in situ* par spectroscopie infrarouge de réaction organique activée par irradiation par les micro-ondes.

objectifs orientés vers la biologie et la médecine. En collaboration avec l'unité U522 de l'INSERM de Rennes, spécialiste des équilibres fonctionnels du foie, des analyses infrarouge par fibres de tissus de foie de souris ont été menées. Des coupes de tissus de 10 μm d'épaisseur ont été déposées sur une fibre de 100 μm de diamètre, sachant que certains de ces tissus présentaient des zones tumorales induites chimiquement. La figure 14 représente le spectre des protéines contenues dans un tissu de foie sain comparé au spectre enregistré à partir d'un tissu contenant, après examen histologique, des zones tumorales [8]. La différence de signatures IR entre les deux tissus peut être attribuée à la formation de zones tumorales stéatosiques qui peuvent être expliquées par l'accumulation de triglycérides. Ces résultats constituent la première approche de diagnostic de dysfonctionnement métabolique tissulaire qui utilise des fibres IR permettant de recueillir *in situ* des informations précieuses et pertinentes sur les signatures des groupements fonctionnels des protéines. Cette étude préliminaire qualitative doit être complétée par une analyse plus approfondie des spectres collectés sur un grand nombre d'échantillons dans des situations diverses mais ouvre de toute évidence la voie à une nouvelle méthodologie d'aide au diagnostic médical.

Conclusion

L'intérêt modeste porté aux verres de chalcogénures dans les décennies passées peut s'expliquer par la nature « hors d'équilibre » de ces matériaux et sans doute par leur opacité dans le visible, rendant ces verres « noirs » peu attractifs pour l'optique traditionnelle. Cette analyse rapide occultait un champ d'applications lié à leur remarquable transparence dans le domaine infrarouge, en particulier celui associé à l'imagerie thermique au travers des deux fenêtres de transparence de l'atmosphère situées autour de 4 μm et surtout de 10 μm , région qui correspond, par ailleurs, à l'émission naturelle de tous les corps à température ambiante. Le coût

raisonnable de ces verres, associé à une mise en forme simple par moulage, vont sortir les caméras à vision nocturne de leur ghetto de technologie de luxe, essentiellement militaire, pour atteindre les marchés civils de la surveillance, du contrôle thermique, de l'assistance à la conduite automobile en condition de mauvaise visibilité par exemple. Le marché des fibres de verres infrarouge pour capter des informations thermiques ou des signatures chimiques ou biologiques, bien que très vaste, est encore mal défini et est en attente d'un facteur déclenchant permettant de sortir de la phase prototype pour entrer dans un marché de niche telle que le contrôle de fabrication « on-line » dans les secteurs de la chimie ou de la biochimie. A moins que les besoins de plus en plus urgents d'analyses tissulaires par le biais des signatures infrarouge des protéines telles que les prions ou celles des cellules tumorales ne viennent accélérer le développement de ce type de capteur optique.

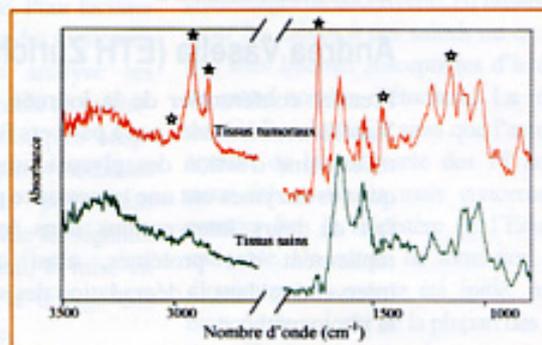


Figure 14 - Comparaison des spectres des protéines contenues dans des tissus de foie normaux et tumoraux.

Références

- [1] Lucas J., Les verres de fluorures, *L'Actualité Chimique*, janvier 1999, p. 14.
- [2] Savage J.A., Neilsen S., Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1-20 microns, *Infrared Phys.*, 1965, 6, p. 195.
- [3] Zhang X.H., Fonteneau G., Lucas J., Tellurium halide glasses, new materials for transmission in the 8-12 μm range, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 104, p. 38.
- [4] Vertex SA, Z.A. du Boulais, 35690 Acigné, France.
- [5] Gilbert F., Ardouin F., Morillon P., Le Foulgoc K., Zhang X.H., Blanchetière C., Ma H.L., Lucas J., Low temperature measurement by using IR TeX glass fibers, *Proc. SPIE Fiber Optic and laser sensor XIV*, 1996, 2639, p. 239.
- [6] Blanchetière C., Le Foulgoc K., Ma H.L., Zhang X.H., Lucas J., Tellurium halide glass fibers: preparation and application, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 184, p. 200.
- [7] Hocdé S., Boussard-Plédel C., Fonteneau G., Lecoq D., Ma H.L., Lucas J., Recent development in chemical sensing infrared glass fibers, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 274, p. 17.
- [8] Hocdé S., Loréal O., Sire O., Turin B., Boussard-Plédel C., Lecoq D., Bureau B., Fonteneau G., Pigeon C., Leroyer P., Lucas J., Biological tissues infrared analysis by chalcogenide glass optical fiber spectroscopy, *Proc. SPIE Biomedical and Endoscopy Technologies*, 2000, 4158, p. 49.