

La saga des verres fluorés

Marcel Poulain et Jacques Lucas

Résumé	Cet article retrace l'histoire des verres fluorés, de leur découverte due au hasard jusqu'à leur mise en œuvre, leur développement industriel et leurs nombreuses applications (fibres optiques, fibres lasers...).
Mots-clés	Verre fluoré, histoire, fibre optique, laser.
Abstract	History of fluorinated glasses Starting from the discovery of the fluoride glass (by a mere chance), this article shows their implementation, their industrial development, opening the way to several applications (infrared fibers, glass fiber laser, fluoride glass fiber optics...).
Keywords	Fluoride glass, history, laser, fluoride glass fiber optics.

Quoi de plus frustrant qu'une manip ratée ? Et pourtant cela peut être la chance de votre vie. Lorsqu'un beau matin de 1974 Michel Poulain ouvrit son tube réactionnel dans le Laboratoire de chimie minérale de Rennes, il fut d'abord étonné par la taille des cristaux qu'il contenait. Puis il pesta en constatant que ces cristaux étaient amorphes aux rayons X. Pouvaient-ils imaginer à cet instant que sa vie de chercheur allait en être bouleversée, et qu'il passerait les vingt-cinq années suivantes à synthétiser une dizaine de nouveaux verres chaque jour ? De quoi entrer dans le *Livre Guinness des records*.

Cet accident heureux fut le point de départ d'une véritable aventure. C'est un peu par hasard que le nouveau verre ne finit pas dans la poubelle : des études spectroscopiques en cours (lasers miniaturisés et « up-conversion », déjà !) laissaient penser qu'il y avait peut-être quelque chose à tirer de ce matériau. Et ce fut la première publication sur le sujet [1].

On allait ensuite en tirer une première thèse, le temps d'explorer plus systématiquement les domaines de composition, les propriétés, et d'optimiser la méthode de préparation. Une chose apparaissait certaine : ce verre était différent des verres connus par sa chimie, sa structure et sa composition. De là à penser qu'il avait des propriétés physiques et des applications spécifiques, il n'y avait qu'un pas. Pas qui fut franchi dans l'insouciance et l'enthousiasme les plus complets. Des contacts furent établis avec les industriels du fluor (Comurhex) et du verre (Sovirel), puis avec les télécoms (CNET) et les lasers (Livermore Lab., Quantel). De tous côtés, l'accueil favorable constituait une incitation à aller de l'avant. Pourtant, les perspectives d'applications demeuraient bien imprécises : transmission infrarouge, lasers, fibres optiques ? La résistance chimique aux agents fluorants peut-être ? Ce dernier domaine qui flattait le chimiste semblait le plus prometteur. En fait, ce fut le seul qui ne déboucha jamais.

L'incertitude sur le marché des verres fluorés, largement confirmée par les trente années qui suivirent, explique (et justifie) la prudence des industriels quand il fut question de développement. Il était urgent d'attendre. Face à cet immobilisme annoncé, la réaction de l'équipe fut le saut dans l'inconnu. Avec ce qu'il faut d'audace et d'inconscience, on décida de prendre en charge cette étape de développement,

et pour cela de se lancer dans l'aventure industrielle. En 1978, ce n'était pas l'usage, même si l'idée flottait déjà dans l'air. L'initiative fut saluée et encouragée, mais le chemin restait à tracer.

Sur les entrefaites, le sujet des verres fluorés devint à la mode [2]. L'intérêt de la communauté scientifique fut d'abord limité, puis s'accrut progressivement pour devenir incontournable. Les chercheurs américains et japonais y prirent une part prépondérante, soulignant en particulier les perspectives de réalisation de fibres à pertes optiques ultra faibles. Des budgets considérables furent investis en recherche et développement. Ce fut un nouveau défi que de rester compétitif dans cet environnement. La disproportion des moyens humains et financiers dont disposaient les Rennais ne jouait pas *a priori* en leur faveur. Ils y parvinrent pourtant.

Tout comme les fleurs se fanent, les modes passent. La découverte des supraconducteurs à haute température critique porta le coup de grâce à un sujet qui n'avait plus l'attrait de la nouveauté. Les laboratoires télécoms continuèrent plus longtemps, avec énergie, jusqu'à ce que les restructurations et l'évolution des technologies ne les amènent aussi à jeter l'éponge. Entre-temps, les fibres et composants en verres fluorés sont devenus des produits commerciaux. L'entreprise créée par les chercheurs occupe toujours une position de leader face à plusieurs concurrents japonais et nord-américains [3]. La science du verre y a trouvé son compte. Le verre de fluorozirconate « ZBLAN » est devenu un matériau standard, et sa structure maintenant élucidée apparaît comme l'exception la plus flagrante aux célèbres règles de Zachariasen. Les fibres en verre fluoré sortent des laboratoires et les rêves d'applications commencent à se concrétiser.

Mise en œuvre

Les verres de fluorures lourds comportent plusieurs composants afin de leur donner une stabilité suffisante vis-à-vis de la dévitrification. L'élément majeur est le fluorure vitricateur, soit ZrF_4 et HfF_4 pour les verres de fluorozirconates, AlF_3 pour les fluoroaluminates, InF_3 et GaF_3 pour les verres de fluoroindates. Les autres fluorures sont les

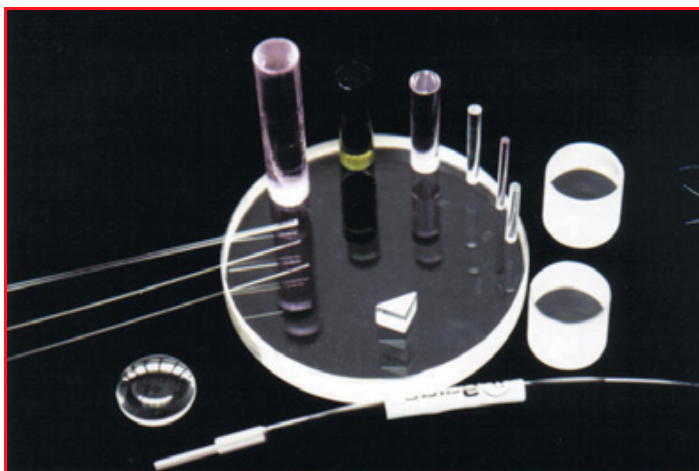


Figure - Échantillons de composants et fibres optiques en verre fluoré.

alcalins, alcalino-terreux et quelques autres. Ces verres ne contiennent pas d'oxydes, donc aucun vitrificateur classique [4].

Les verres sont fabriqués par fusion des fluorures purs en atmosphère anhydre et légèrement oxydante. Le mélange liquide présente une très faible viscosité qui favorise son homogénéisation. Il est ensuite refroidi et coulé dans un moule métallique. Les échantillons solides sont finalement recuits, taillés et polis. La *figure* montre quelques échantillons massifs typiques obtenus de cette façon. Des fibres optiques sont élaborées à partir de préformes, celles-ci se présentant sous forme de cylindres de verre associant deux verres différents au centre et à la périphérie. Elles sont élaborées par des techniques verrières classiques et conduisent, après étirage, à des fibres comportant un cœur et une gaine optique [5]. Suivant la géométrie et la composition, on obtient des fibres monomodes, multimodes et des fibres actives par dopage avec des terres rares.

Applications

Les composants optiques massifs ont des propriétés voisines de celles de la fluorine monocristalline CaF_2 et leur utilisation est limitée à des cas précis correspondant à des contraintes particulières de taille ou de biréfringence.

Une autre application en plein développement se rapporte au refroidissement par flux laser. Dans le cas particulier de verres fluorés dopés avec de l'yttrium, l'irradiation à une longueur d'onde voisine de $1 \mu\text{m}$ génère une émission lumineuse d'énergie supérieure. Le phénomène implique un apport d'énergie vibrationnelle de la part du matériau, entraînant son refroidissement. C'est la faible énergie de phonon du verre fluoré qui lui confère un rendement très attractif [6].

Les fibres sont utilisées pour l'instrumentation infrarouge et certains types de capteurs, par exemple pour les mesures thermiques basées sur l'émission infrarouge. La spectrométrie déportée constitue un autre champ d'application. On peut ainsi mesurer en ligne l'indice d'octane dans les raffineries ou la teneur en fluorure d'hydrogène dans des usines d'aluminium. Des fibres optiques spéciales ont été développées pour coupler des télescopes optiques dans l'infrarouge moyen

à $2,7 \mu\text{m}$. Elles sont en service pour le grand télescope européen (VLT) et aussi à l'observatoire de Hawaï.

La transmission de puissance laser constitue un autre domaine d'application. Les faibles pertes optiques à $2,94 \mu\text{m}$ sont un atout réel pour le couplage au laser YAG: Er utilisé en ophtalmologie, dermatologie et pour les traitements dentaires. De tels lasers médicaux avec un câble de sortie en verre fluoré sont en usage depuis plusieurs années.

Les fibres dopées avec des ions de terres rares ont servi à fabriquer des amplificateurs optiques pour les différentes bandes télécom. L'énergie vibrationnelle réduite de la matrice vitreuse permet de réaliser des lasers par conversion ascendante d'énergie (« up-conversion »). Ceci revient à produire de la lumière visible à partir de diodes de pompage infrarouges, puissantes et peu chères. Un autre domaine de développement se rapporte aux sources lasers aux longueurs d'onde supérieures à $2 \mu\text{m}$.

L'aventure des verres fluorés est exemplaire à bien des égards. Il s'agit d'abord d'une démarche globale qui dépasse le cadre strictement scientifique pour inclure entre autres choses la mise en œuvre technologique, la création et la gestion d'entreprise. Parmi les leçons que l'on peut tirer, on doit retenir l'évaluation des échelles de temps : les réalisations sont en général plus lentes que prévues et les applications demandent beaucoup plus de temps à émerger qu'on ne le prévoit. Pour autant, les inévitables tâtonnements et erreurs d'appréciation qui ont émaillé ce parcours peuvent servir d'encouragement aux entrepreneurs qui pourraient avoir peur de se tromper. Seuls ceux qui ne font rien ne se trompent pas, et seuls les morts ne courent plus aucun risque !

Références

- [1] Poulain M., Poulain M., Lucas J., Brun P., Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium. Propriétés optiques d'un verre dopé au Nd^{3+} , *Mat. Res. Bull.*, **1975**, *10*, p. 243.
- [2] Drexhage M.G., Moynihan C.T., Bendow B., IR transmitting glasses, *Laser Focus*, **1980**, *10*, p. 62.
- [3] www.leverrefluore.com
- [4] Poulain M., Halide glasses, *J. Non Cryst. Solids*, **1983**, *56*, p. 1.
- [5] *Fluoride glass fiber optics*, I. Aggarwal, G. Lu (eds), Academic Press, New York, **1992**.
- [6] Graydon O., Laser fridge comes of age, *Opto & Laser Europe*, juin **2005**.



M. Poulain

Marcel Poulain

est professeur à l'Université Rennes 1¹.

Jacques Lucas²

est professeur émérite à l'Université Rennes 1, Laboratoire « Verres et Céramiques », et membre de l'Académie des sciences.



J. Lucas

¹ Université Rennes 1, Matériaux photoniques, Campus Beaulieu, Bât. 10, 35042 Rennes.

Tél. : 02 23 23 62 63. Fax : 02 23 23 69 72.

Courriel : marcel.poulain@univ-rennes1.fr

² Courriel : jacques.lucas@univ-rennes1.fr