

UMR CNRS 6226 – Sciences Chimiques de Rennes Equipe Verres et Céramiques



Le Laboratoire Verres & Céramiques est une des 11 équipes constituant l'UMR CNRS 6226 « Sciences Chimiques de Rennes ». Forte de 15 chercheurs et enseignants-chercheurs et de 7 personnels ingénieurs et techniciens, cette équipe, sous la responsabilité de Jean-Luc Adam, représente un potentiel de recherche unique en France dans le domaine des verres non conventionnels. Tournées vers le monde de l'optique (guides d'ondes, sources lasers, capteurs), les activités s'inscrivent très clairement dans la chimie des matériaux pour le stockage, le transport et le traitement de l'information, qui est un des grands axes de recherche de l'Unité. De manière transversale, elles se situent également aux interfaces « Matériaux et Environnement » et « Matériaux et Vivant ».

VERRES ET VITROCÉRAMIQUES À FONCTIONS OPTIQUES

Ce thème s'articule autour de la création d'espèces nouvelles appartenant aux familles des verres de chalcogénures et d'halogénures, sans exclure les verres d'oxydes de métaux lourds. L'étude des propriétés optiques, allant des absorptions électroniques vers les zones d'absorption multiphonon en passant par l'analyse spectrale d'impuretés cationiques ou moléculaires, constitue la ligne directrice de nos recherches. Parmi les sujets développés, on peut citer :

- l'étude de l'équilibre verre-cristal, maîtrise des phénomènes de nucléation-croissance
- les études structurales utilisant la RMN du solide

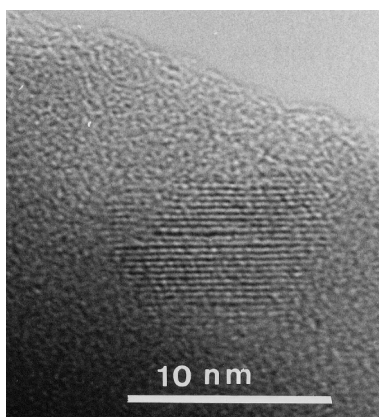


Figure 1 : Phase nanocristalline dans une vitrocéramique de chalcogénure, observée par TEM.

- la spectroscopie des terres rares
- l'étude des phénomènes photo-induits
- l'ingénierie des fibres optiques et des guides d'onde planaires.

Les travaux réalisés possèdent un fort potentiel de valorisation et sont pour la plupart menés en partenariat avec d'autres organismes de recherche ou des entreprises. Parmi les résultats les plus marquants, on peut citer la découverte de nouvelles vitrocéramiques transparentes en infrarouge dans lesquelles la croissance des cristaux est contrôlée à l'échelle nanométrique, comme indiqué à la figure 1. Les applications visées sont les optiques de caméras thermiques, pour l'aide à la vision de nuit (industrie automobile, défense).

L'équipe est engagée également dans une recherche très interdisciplinaire sur les capteurs à fibres optiques infrarouges. Des collaborations sont établies avec l'INSERM, l'IFREMER ou le BRGM pour des développements dans les domaines de la santé (détection précoce de pathologies), des sciences de la mer (détection de micro-organismes pathogènes) ou de l'environnement (pollution des eaux, contrôle du CO₂).

Les fibres de verre de chalcogénures microstructurées font l'objet d'une attention particulière. Ces fibres peuvent, suivant la géométrie (rapport entre :

taille des trous/distances entre les trous, figure 2), être monomodes à toutes les longueurs d'onde. L'aire effective du mode peut être très large pour une utilisation en transport de puissance, ou bien au contraire, être très petite et exacerber alors les propriétés optiques non linéaires des verres de chalcogénures. Les applications intéressent essentiellement les télécommunications et le secteur de la défense. Ce travail est réalisé en partenariat avec le GIS « Fibres Optiques Spéciales » et un projet de recherche de l'ANR sur les verres à fonctions optiques pour les transmissions à très haut débit a reçu le label du pôle de compétitivité « Image & Réseaux ».

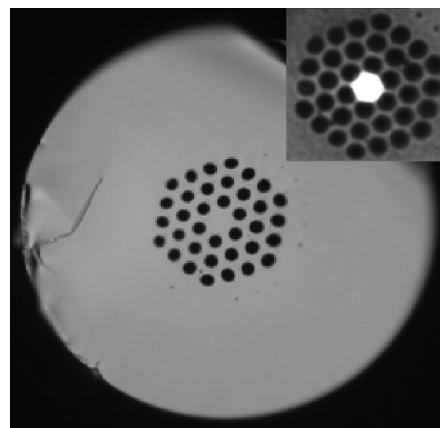


Figure 2 : Fibre optique microstructurée en verre de chalcogénure ($\varnothing_{ext} = 138 \mu\text{m}$)

Le laboratoire développe également des fibres de chalcogénures monomodes à 10.6 µm pour l'exploration spatiale (projet Darwin).

VERRES DE SCHELLEMENT

La plupart des applications relatives aux verres et céramiques nécessitent d'assurer la cohésion de ces matériaux entre eux mais aussi avec des métaux. Le champ d'application étant très vaste, l'industrie a développé un certain nombre de matériaux adaptés aux différentes jonctions à réaliser, notamment les verres utilisés pour le scellement des moniteurs de contrôle et autres écrans plasma. Pour des raisons technologiques, ces verres peuvent contenir jusqu'à 80 % en masse d'oxyde de plomb, constituant devenu indésirable en raison de sa toxicité. La nécessité de le remplacer dans la formulation de ces matrices vitreuses implique de résoudre un certain nombre d'antagonismes comme la nécessité de présenter de basses températures caractéristiques, une bonne durabilité chimique et un coefficient d'expansion thermique en accord avec la pièce à souder. Pour ce faire, la synthèse verrière par micro-ondes, la substitution de l'oxygène par l'azote et la maîtrise du phénomène de devitrification constituent les pistes que nous explorons.

COLLABORATIONS

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES NATIONALES

Université du Maine (Le Mans); Université Claude Bernard Lyon 1 (Lyon); Université d'Angers; Université de Lille; Université Bretagne Sud; Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux; IFREMER; INSERM; LETI CEA (Grenoble).

COLLABORATIONS ACADÉMIQUES INTERNATIONALES

IPM de Fribourg (Suisse); Uni-

versité de Barcelone (Espagne); Université de Vienne (Autriche); Université de Tel Aviv (Israël); Université technique de Munich (Allemagne); Université del País Vasco (Espagne); Université de Bilbao (Espagne); Université de Pardubice (République Tchèque); Université de Tübingen (Allemagne); Université de Jena (Allemagne); Université de Pohang (Corée du Sud); Université d'Arizona (Etats-Unis); East China University (Shanghai); Research and Technology Institute of Optical Material Science at State Optical Institute (Russie); Saint Petersburg State Polytechnic University (Russie); Institute of Chemistry at Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (Russie); Institut de la chimie des substances de hautes puretés (Russie); Institute for Human Science and Biomedical Technology (Japon); NIMS-AML (Japon).

PARTENARIATS INDUSTRIELS

Alcatel CRC; Alcatel Optronics; Teem Photonics; Umicore IR Glass; Société MPO; Perfos; Sagem; Thales; St Gobain Recherches; Corning.

THÈSES 2005-2006

- Luminescence des complexes de terres rares dans des matrices préparées par voie sol-gel et des ions d'erbium dans des vitrocéramiques d'oxyfluorures, X. Fan, 29 juin 2005

- Etude et Optimisation de Compositions de Verres à Base de Chalcogénures pour le Développement de Matériaux à Changement de Phase. Application à la Technologie du Stockage Optique DVD Digital Versatile Disk, S. Danto, 28 septembre 2005 (CIFRE Umicore IR Glass)

- Verres et vitrocéramiques à base de chalcogénures pour l'optique non linéaire du second ordre, M. Guignard, 6 octobre 2005 (MENRT)

- Vitrocéramiques de chalcogénures pour la transmission infrarouge, L. Calvez, 18 septembre 2006 (DGA)

- Vitrocéramiques de chalcogénures dopées par les ions de terres rares, V. Seznec, 1er décembre 2006 (BDI CNRS-Umicore IR Glass)

- Nouveaux verres et vitrocéramiques de scellement compatibles avec l'environnement. Caractérisations thermomécaniques et structurales, N. Hémono, 19 décembre 2006 (MENRT)

PUBLICATIONS 2006

- Dysprosium doped amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition, V. Nazabal, P. Nemeč, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam, M. Frumar, *Opt. Mater.*, 29 (2006) 273-8

- Synthesis, characterization and devitrification behaviour of an yttrium containing borosilicate glass, N. Hémono, J. Rocherullé, M. Le Floch, B. Bureau, P. Bénard-Rocherullé, *J. Mater. Sci.*, 41, 2 (2006) 445-453

- Characterization of new sulfur and selenium based glasses containing lead iodine, J. Troles, F. Smektala, Y. Jestin, L. Begoin, S. Danto, M. Guignard, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (3) (2006) 248-54

- Fabrication of complex structures of Holey Fibers in chalcogenide glasses, L. Brilland, F. Smektala, G. Renversez, T. Chartier, J. Troles, T.N. Nguyen, N. Traynor, A. Monteville, *Optics Express* 14 (3) (2006) 1280-5

- High second-order nonlinear susceptibility induced in chalcogenide glasses by thermal poling, M. Guignard, V. Nazabal, F. Smektala, H. Zeghlache, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, *Opt. Express* 14 (4) (2006) 1524-1532

- Light guidance in new chalcogenide holey fibers from GeGa SbS glass, J. Le Person, F. Smektala, L. Brilland, T. Chartier, T. Jouan, J. Troles, D. Bosc, *Mat. Res. Bull.* 41 (7) (2006) 1303-9

- Selenide glass single mode optical fiber for non linear optics, P. Houizot, F. Smektala, V. Couderc, J. Troles, L. Grossard, *Opt Mater* à paraître, en ligne depuis le 6 janvier 2006

- Recent advances in the development of holey optical fibers based on sulfide glasses, F. Smektala, L. Brilland, T. Chartier, N. Nguyen,

J. Troles, Y.F. Niu, S. Danto, N. Traynor, T. Jouan, SPIE 6128 (2006) OM 1-8

- Advances in chalcogenide fiber evanescent wave biochemical sensing, P. Lucas, M. R. Riley, C. Bous-sard-Plédel, B. Bureau, Analytical Biochemistry, 351, (2006), 1-10

- Single-mode infrared fibers based on Te-As-Se glass system, V. S. Shiryayev, C. Bous-sard-Plédel, P. Houizot, T. Jouan, J.L. Adam, J. Lucas, Materials Science & Engineering B, Vol 127, 2-3, (2006), 138-143

- A new family of far infrared transmitting glasses in the Ga-Ge-Te system for space applications, S. Danto, P. Houizot, C. Bous-sard-Plédel, X.H. Zhang, F. Smektala, J. Lucas, Adv. Funct. Mat., 2006, acceptée

- Biologically inspired sensing : infrared spectroscopic analysis of cell response to an inhalation health hazard, M.R. Riley, D. DeRosa, J. Blaine, B.G. Potter, P. Lucas, D. Le Coq, C. Junker, D.E. Boesewetter, J.C. Collier, C. Bous-sard-Plédel, B. Bureau, Biotechnol. Prog., 22 (2006), 24-31

- Spectroscopic properties of chalcogenide fibers for biosensor applications, P. Lucas, M.A. Solis, C. Junker, D. Le Coq, M.R. Riley, J. Collier, D.E. Boesewetter, C. Bous-sard-Plédel, B. Bureau, Physics and Chemistry of glasses : European journal of glass science and technology, part B, 47, 2, (2006), 88-91

- Infrared transmitting glasses and glass-ceramics, X.H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H.L. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Bous-sard-Plédel, J. Lucas, J. Non Cryst. Solids, 352, (2006), 2411-2415

- Spectroscopic properties of Er³⁺ doped chalc-halide glass ceramics, V. Seznec, H.L. Ma, X.H. Zhang, V. Nazabal, J.L. Adam, X.S. Qiao, X.P. Fan, SPIE, vol 6116, B1-B7 (2006)

- Preparation process and up-conversion luminescence of Er³⁺ doped glass ceramics containing Ba₂LaF₇ nanocrystals, X. Fan, J. Wang, X. Qiao, M. Wang, J.L. Adam, X.H. Zhang, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 5950-5954

- High efficient infrared-to-visible upconversion emission in Er³⁺, Yb³⁺ and Ho³⁺ codoped tellurite glasses, S.X. Dai, X.H. Zhang, T.F. XU,

X. Shen, X.S. Wang, Q.H. Nie, Chin. Phys. Lett. Vol. 23, n° 7 (2006) 1810

- Glass formation and crystallization behavior of a novel GeS₂-Sb₂S₃-PbS chalcogenide glass system, F. Xia, X.H. Zhang, J. Ren, G. Chen, H.L. Ma, J.L. Adam, J. Am. Ceram. Soc., 89 [7] 2154-2157 (2006)

- Spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped 50SiO₂-20Al₂O₃-30CaF₂ glass and glass ceramics, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, J.L. Adam, X.H. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 6937-6951

- Preparation and properties of glasses and glass-ceramics based on GeSe₂-Sb₂Se₃ and halides, L. Calvez, H.L. Ma, J. Lucas, X.H. Zhang, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, April 2006, 47 (2), pp 142-145

- Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells, P. Lucas, M. Solis, D. LeCoq, C. Junker, M. Riley, J. Collier, D. Boesewetter, C. Bous-sard, B. Bureau, Sensor and Actuators B, à paraître 2006

- Mapping bacterial surface population physiology in real-time : Infrared spectroscopy of Proteus mirabilis swarm colonies, J. Keirsse, V. Dupont, E. Lahaye, A. Bouter, C. Bous-sard-Plédel, B. Bureau, J.L. Adam, V. Monbet, O. Sire, Applied spect., 60 (2006) 584-91

- The glass to NZP crystal transformation in a mixed alacali germano-phosphate glass matrix, J. Rocherullé, F. Bourdin, P. Bénard-Rocherullé, Mat. Res. Bull. 41 (2006) 1249

- Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal behaviour of the first lanthanide sulfato-squarate La₂(H₂O)₄(SO₄)₂(C₂O₄), H. Akkari, P. Bénard-Rocherullé, H. Mérazig, T. Roisnel, J. Rocherullé, Solid State Sci. 8 (2006) 704

- Oxydation behaviour of Li-Na-Pb-O-N oxynitride phosphate glasses, F. Muñoz, L. Pascal, A. Durán, J. Rocherullé, R. Marchand, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 1455

- An electron diffraction and bond valence sum investigation of oxygen/fluorine ordering in Nb_nO_{2-n}F_{n+2}, F. Brink, R. L.

Withers, S. Cordier and M Poulain, J. Solid State Chem. 179 (2006) 341-348

- Spectroscopic properties of Yb³⁺ ions in halogeno-sulfide glasses, R. Balda, V. Seznec, V. Nazabal, J.L. Adam, M. Al-Saleh, J. Fernandez, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006), 2444-2447

CHAPITRES D'OUVRAGES

- Fundamentals Optical Fibers, M. Poulain, Lasers in Ophthalmology - Basics, Diagnostics and Surgical Aspects: a Review Edited by Frank Fankhauser and Sylwia Kwasniewska, Kugler Publications, The Hague (2003)

- Heavy Metal Fluoride Glasses, M. Poulain, in "Non crystalline Materials for Optoelectronics", M Popescu ed, INOE publishing, Chapter 12 (2004) 335-361

- Non oxyde glasses : structures, properties, applications, B. Bureau and J.L. Adam, Inorg. Chem. Highlights, vol. 2, Eds G. Meyer, D. Nauman, L. Weseman, (Wiley-VCH, Weinheim 2005) 365-392

- Solid State NMR for optical glasses, B. Bureau, in « Non-Crystalline Solids: Photonic Glasses », vol. 2, Ed Rolindes Balda (Research Signpost 2006) pp. 21-44

- Non-crystalline solids, J.-L. Adam et J. Lucas, in « Encyclopedia of Inorg. Chem. », Ed. B. King (John Wiley & sons Ltd., Chichester, 2004)

- Compositions, properties and applications of non-oxide glasses, J.-L. Adam

in « Non-Crystalline Solids: Photonic Glasses », vol. 2, Ed. R. Balda (Research Signpost, Kerala, 2006) pp. 45-65

CONTACT

UMR CNRS 6226 – Sciences Chimiques de Rennes

Equipe Verres et Céramiques

Responsable: Jean-Luc Adam

Université de Rennes 1 – Campus de Beaulieu

35042 Rennes Cedex

Tél: 02 23 23 62 62,

jean-luc.adam@univ-rennes1.fr

www.verceram.univ-rennes1.fr ■