



**HAL**  
open science

## Les matériaux vitreux pour l'optique infrarouge

Bernard Dubois, Josik Portier, Jean-Jacques Videau

► **To cite this version:**

Bernard Dubois, Josik Portier, Jean-Jacques Videau. Les matériaux vitreux pour l'optique infrarouge. Journal of Optics, 1984, 15 (5), pp.351-356. hal-00335876

**HAL Id: hal-00335876**

**<https://hal.science/hal-00335876>**

Submitted on 30 Oct 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# LES MATÉRIAUX VITREUX POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE

Bernard DUBOIS (1, 2), Josik PORTIER (1), Jean-Jacques VIDEAU (1)

MOTS CLÉS :

Verre  
Transmission infrarouge

KEY WORDS :

Glass  
Infrared transmission

**RÉSUMÉ :** L'optique infrarouge connaît à l'heure actuelle un développement important ; son champ d'application est très vaste : médecine, chirurgie, télécommunications, imagerie IR, applications militaires, pyrométrie, capteurs.

Elle souffre toutefois d'une carence au niveau essentiel des matériaux transmetteurs : la solution des matériaux mono ou polycristallins d'abord envisagée n'est pas parfaite. Le choix de matériaux vitreux pourrait allier la transparence dans l'infrarouge à des caractéristiques mécaniques bien meilleures (formage, fibrage, résistance mécanique...). Nous examinerons les considérations théoriques qui guident les nombreuses recherches entreprises pour la synthèse d'un verre transparent dans l'infrarouge et conservant sa transparence dans le visible.

Plusieurs familles de matériaux sont envisagées : verres oxygénés lourds, halogénés, chalcogénés ou mixtes. Nous donnons une liste de matériaux proposés avec leurs caractéristiques optiques respectives. Le fait que la plupart de ces caractéristiques, notamment l'atténuation optique, soient encore nettement moins bonnes que leurs limites théoriques, ménage à cette classe de matériaux un avenir prometteur.

## 1. — APPLICATIONS

L'optique infrarouge a connu lors de la dernière décennie un large développement. Ses domaines d'application sont multiples [1] :

- microchirurgie, microdécoupage : la transmission par fibres de rayonnements chauffants, de quelques dizaines de watts de puissance, permet d'atteindre des points difficilement accessibles par des techniques classiques ;

- médecine : on peut citer les applications des fibres de verre transparent dans l'infrarouge à l'en-

## Vitreous materials for infrared optic

**SUMMARY :** Remarkable progress has been recently achieved in infrared optic. Its applications are numerous : medicine, surgery, telecommunications, infrared imaging, military applications, pyrometry, sensors.

However there is a lack of transmitting materials. The mono and polycrystalline materials at first considered are not perfect. Glassy materials could present simultaneously infrared transparency and better mechanical properties (forming and fiber-drawing abilities, mechanical strength...). Numerous studies have been undertaken on the basis of a theoretical approach taking into account the optical properties in the infrared domain and the feasibility of the glass.

Some optical characteristics of the proposed materials are listed (heavy oxide glasses, halogenide, chalcogenide and mixed glasses). As a general rule these characteristics, especially the attenuation, are far from their theoretical limits. Therefore a promising future can be expected for these glasses.

doscopie infrarouge ou à la détection de  $\text{CO}_2$  par son spectre d'absorption (pic à  $4,26 \mu\text{m}$  :

- télécommunications : la limite théorique d'atténuation optique est de  $10^{-3}$  dB/km à  $3,6 \mu\text{m}$  pour un verre fluoré  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3$  [2] alors qu'elle n'est que de 0,18 dB/km à  $1,55 \mu\text{m}$  pour une fibre silicatée [3] ; il existe donc dans le moyen infrarouge ( $2\text{-}5 \mu\text{m}$ ) une possibilité de mise au point d'une fibre à très faibles pertes optiques ;

- applications militaires : l'émission ou la détection infrarouge implique l'utilisation de fenêtres ou dômes transparents dans ce domaine de longueur d'onde.

L'utilisation de fibres optiques de courte longueur est également envisagée;

- imagerie infrarouge;
- pyrométrie;
- application aux lasers : certains verres transparents dans l'infrarouge peuvent accueillir des grandes quantités d'éléments de terres rares. En outre ces matériaux ont l'avantage de présenter de faibles pertes par diffusion, des fréquences de phonons basses, et un pourcentage limité d'émission non radiative;
- capteurs : l'application aux capteurs à fibres opérant dans l'infrarouge est envisagée; leurs performances devraient être comparées à celles des capteurs à fibres silicatées.

## 2. — LE RAYONNEMENT INFRAROUGE

Les rayonnements infrarouges envisagés peuvent être issus de diverses sources laser aux longueurs d'onde d'émission suivantes : laser à  $\text{CO}_2$  (10,6  $\mu\text{m}$ ); CO (5,25  $\mu\text{m}$ ); DF (3,8  $\mu\text{m}$ ); HF (2,8  $\mu\text{m}$ ); Nd-YAG (1,06  $\mu\text{m}$ ).

Ils peuvent aussi être d'origine thermique : la *figure 1* [4] schématisant le spectre d'émission du corps noir montre la nécessité de mise au point de matériaux opérant entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  pour la détection de températures modérées. Dans l'hypothèse d'un environnement atmosphérique, les longueurs d'ondes auxquelles se produisent les absorptions par les molécules  $\text{CO}_2$  (4,26  $\mu\text{m}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$  (2,70 et 6,27  $\mu\text{m}$ ) [5] ont également été portées sur la *figure 1*.

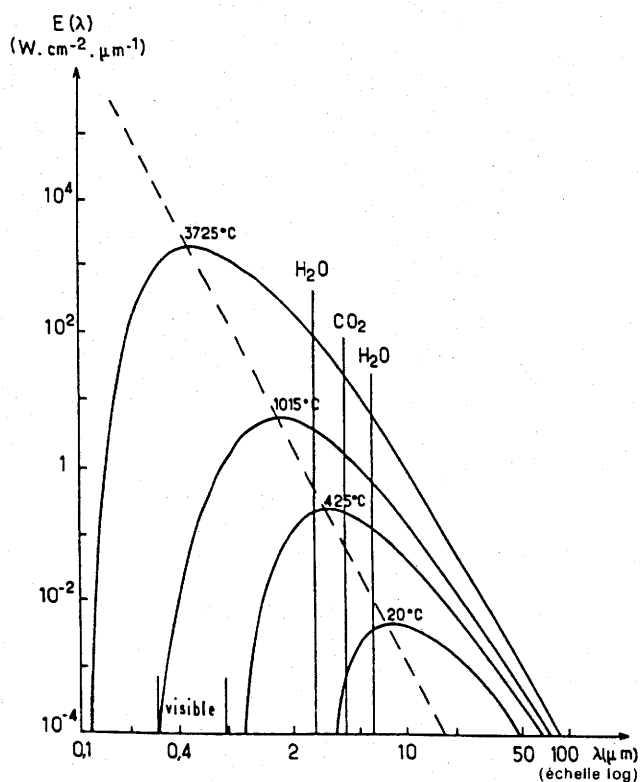


FIG. 1. — Spectre d'émission du corps noir à différentes températures. Le pouvoir émissif  $E$  est porté en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

## 3. — LES MATÉRIAUX

Si les rayonnements infrarouges sont bien maîtrisés, l'optique infrarouge présente par contre un manque de matériaux transmetteurs performants.

### 3.1. — Les matériaux cristallins

Une des solutions envisageables est celle de matériaux mono ou polycristallins élaborés selon diverses méthodes : croissance cristalline, frittage, hot pressing ou CVD [6]. Le *tableau I* donne quelques exemples de matériaux cristallins avec leur limite de transmission dans l'infrarouge [7].

TABLEAU I

Limites de transparence dans l'infrarouge de quelques matériaux cristallins

Matériau monocristallin (M) polycristallin (P)	Épaisseur de l'échantillon en mm	Coupure à 50 % de trans- mission en $\mu\text{m}$
MgO (M)	0,67	9
MgO (P)	2 à 12	6,3 à 7,9
CaO (P)	1,27	10
MgF <sub>2</sub> (M)	2 à 30	6,5 à 8,5
MgF <sub>2</sub> (P)	2 à 12	6,4 à 7,6
CaF <sub>2</sub> (M)	3 à 33	8,5 à 10
CaF <sub>2</sub> (P)	2 à 12	8,7 à 10,4
KCl (M)	5,3 à 27	19 à 22,5
KBr (M)	4 à 27	25 à 33
KI (M)	0,83	41
ZnS (P)	2 à 12	10,7 à 13,8
CdS (P)	3,9	14,4
ZnSe (P)	2 à 12	15,3 à 19,6
CdTe (P)	2 à 6	23,2 à 27,6

Certains matériaux, possédant des propriétés mécaniques et thermiques convenables, peuvent être fibrés par extrusion. Le *tableau II* détaille les caractéristiques optiques des fibres cristallines les plus classiques [8].

TABLEAU II

Atténuation à 10,6  $\mu\text{m}$  de quelques fibres cristallines

Nature de la fibre	Limite de transmission dans l'IR en $\mu\text{m}$	Atténuation à 10,6 $\mu\text{m}$ en dB/m
Fibre polycristalline de AgCl-AgBr	20	6
Fibre monocristalline de CsBr	40 à 44	5
Fibre monocristalline de CsI	50 à 60	10
Fibre polycristalline de bromiodure de thallium (KRS5)	35	0,3

Ce type de matériaux convient donc pour certaines applications dans l'infrarouge, malheureusement de nombreux inconvénients en freinent le développement : certains sont toxiques (halogénures de thallium), solubles dans l'eau (halogénures alcalins) ou mécaniquement fragiles (fibres polycristallines). D'autre part leurs caractéristiques optiques, favorables en théorie, sont en pratique altérées par la diffusion due aux défauts, impuretés ou joints de grains.

### 3.2. — Les matériaux vitreux

L'emploi de matériaux vitreux permet d'allier la transparence du visible à l'infrarouge, à des caractéristiques chimiques, mécaniques et de fibrage plus satisfaisantes que celles des matériaux cristallins.

Cette solution n'avait retenu que peu d'attention jusqu'à une époque récente, les seules compositions de verre disponibles convenant peu pour ce genre d'applications. En 1975 la découverte à l'Université de Rennes d'une nouvelle famille de verres fluorés à base de  $ZrF_4$  présentant une transparence optique de 0,25 à 7  $\mu\text{m}$  a relancé l'intérêt pour de tels matériaux [9]. Deux types de contraintes dirigent les recherches dans ce domaine.

**3.2.1. — Les contraintes physiques.** — Les pertes subies par le rayonnement lumineux dans un verre sont de trois types : absorption ultraviolet, diffusion Rayleigh et absorption infrarouge. Elles sont schématisées sur la figure 2.

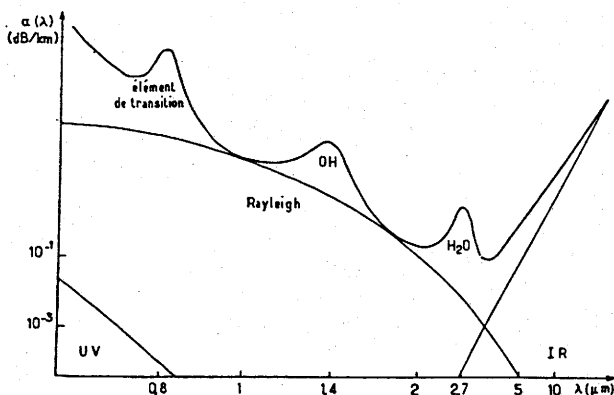


FIG. 2. — Les différents types d'atténuation optique dans un verre. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est porté en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (échelle en  $1/\lambda$ ).

#### • Absorption ultraviolet

Elle est due aux transitions électroniques. La longueur d'onde  $\lambda_0$  qui correspond à la limite de transmission optique vers l'ultraviolet est donnée par :  $\lambda_0 = h.c/E_g$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $E_g$  le gap du composé considéré.

La décroissance du coefficient d'absorption  $\alpha$  vers les longueurs d'onde plus grandes est donnée par la formule d'Urbach [10] :  $\alpha(\lambda) = \alpha_0 e^{-\beta/\lambda}$ ,  $\alpha_0$  et  $\beta > 0$  étant des constantes.

Des composés du verre de gap optique trop faible ou une pollution par des éléments de transition limitent donc la transparence du verre dans le visible et le proche UV.

#### • Diffusion Rayleigh

Le rayonnement subit dans le verre des pertes par diffusion de type Rayleigh qui suivent la loi [11] :

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{\lambda^4} \quad \text{avec} \quad A = \frac{8}{3} \pi^3 (n^2 - 1)^2 k \beta T_g$$

(pour un verre à un composant)

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $n$  l'indice de réfraction du verre,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\beta$  le coefficient de compressibilité isotherme et  $T_g$  la température de transition vitreuse.

La décroissance du coefficient d'absorption en  $1/\lambda^4$  est évidemment favorable dans l'infrarouge. Des valeurs de  $T_g$  basses sont également favorables pour diminuer  $\alpha$ . Le facteur  $n^4$  aura un effet contraire, la plupart des verres transparents dans l'infrarouge étant composés d'atomes lourds et polarisables possédant un indice de réfraction plutôt élevé.

Cette loi rend compte de la diffusion par des fluctuations de densité ou des défauts de taille très inférieure à  $\lambda$ ; dans le cas contraire (inclusions, bulles, cristallites, joints de grains de dimensions supérieures à  $\lambda$ ) on observe une diffusion dite de Mie indépendante de la longueur d'onde et beaucoup plus importante en intensité.

#### • Absorption multiphonon

La transparence des verres est limitée dans l'infrarouge par les vibrations de réseau. Leur longueur d'onde  $\lambda_1$ , peut être approchée par un simple modèle diatomique, selon la formule [12]  $\lambda_1 = 2 \pi c (\mu/f)^{1/2}$  où  $\mu$  est la masse réduite des deux atomes envisagés et  $f$  la constante de force de leur liaison. La longueur d'onde effective de fin de transparence du verre est un sous-multiple de  $\lambda_1$  selon le nombre de phonons mis en jeu lors de l'absorption. La décroissance du coefficient d'absorption vers les longueurs d'onde plus faibles est donnée par la formule [13] :  $\alpha(\lambda) = \alpha_1 e^{-\gamma/\lambda}$  où  $\alpha_1$  et  $\gamma > 0$  sont des constantes.

Pour repousser cette coupure infrarouge vers de plus grandes longueurs d'onde, il faudra donc choisir des éléments lourds pour augmenter  $\mu$  et donnant des liaisons plutôt ioniques pour diminuer  $f$ .

Les pertes extrinsèques correspondant à ce phénomène sont dues à des vibrations parasites M-OH, H-OH, S-H, M-O... selon le cas.

**3.2.2. — Les contraintes chimiques.** — Les contraintes physiques explicitées ci-dessus doivent être compatibles avec les conditions de vitrification. La difficulté est qu'en dehors des systèmes classiques aucune loi ne prédit en toute rigueur l'apparition d'un domaine vitreux dans un diagramme de phase. Seules quelques idées directrices peuvent être fournies par les diverses études sur la formation vitreuse : des liaisons chimiques mixtes (iono-covalentes) sont nécessaires à la formation vitreuse [14]; les liaisons entre atomes doivent être suffisamment fortes pour que,

partant du liquide, les réarrangements atomiques vers une phase cristallisée soient rendus plus difficiles lors de la trempe [15]-[16]. La même idée est exprimée en traitant de la viscosité du liquide qui doit être suffisamment grande pour limiter la mobilité des

atomes [17]. Une approche cinétique du problème est également possible [18]. Malheureusement le manque de données initiales (mesures de viscosité, diagrammes de phases...) n'autorise guère la prédiction de nouvelles compositions vitreuses et laisse ainsi

TABLEAU III  
Les verres pour l'optique infrarouge

Composition du verre	Épaisseur de l'échantillon en mm	Coupure à 50 % de transmission en $\mu\text{m}$	Indice de réfraction	Référence
<i>Verres d'oxydes lourds</i>				
GeO <sub>2</sub> -PbO	2,1	5,5	1,91	[19]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrO-PbO	—	6	1,17-1,82	[19]
WO <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> -BaO	2	5	—	[21]
TeO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	6,3	—	[20]
GeO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti <sub>2</sub> O	0,5	6,5	2,15 (2 $\mu\text{m}$ )	[22]
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	5,7	—	[19]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-BaO	1	7,5	2,5	[19]
<i>Verres fluorés</i>				
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub>	3,6	7	1,53 ( $n_D$ )	[23]
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -GdF <sub>3</sub>	2	7,5	1,52 (0,63 $\mu\text{m}$ )	[24]
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub>	2	8	1,52 (0,63 $\mu\text{m}$ )	[24]
ZrF <sub>4</sub> -ThF <sub>4</sub> -LaF <sub>3</sub>	4	7,5	1,55 ( $n_D$ )	[25]
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub>	4	7,5	1,52 ( $n_D$ )	[26]
ThF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LiF	2,4	7,5	1,49 ( $n_D$ )	[27]
ThF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -YbF <sub>3</sub> -ZnF <sub>2</sub>	4	9	—	[28]
ThF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub>	3	7,2	1,49 ( $n_D$ )	[29]
HfF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub>	0,85	8,5	—	[30]
HfF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -ThF <sub>4</sub>	2,2	8	—	[30]
AlF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub>	—	5,2	1,44 ( $n_D$ )	[31]
AlF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub>	2	8	—	[32]
GaF <sub>3</sub> -NaF-PbF <sub>2</sub>	1	8,5	—	[33]
GaF <sub>3</sub> -NaF-PbF <sub>2</sub>	1	12	1,67 ( $n_D$ )	[33]
FeF <sub>3</sub>	—	—	—	—
CrF <sub>3</sub>	—	—	—	—
InF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub>	2	13	—	[32]
GaF <sub>3</sub> -MnF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub>	3	7,5	1,58-1,63 ( $n_D$ )	[34]
FeF <sub>3</sub>	—	—	—	—
LnF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -MnF <sub>2</sub>	0,4	9,5	—	[35] et [36]
ZnF <sub>2</sub>	—	—	—	—
ScF <sub>3</sub> -YF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub>	2,2	8	1,5 ( $n_D$ )	[37]
CdF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub> -ZnF <sub>2</sub>	0,4	8,5	—	[38]
<i>Verres halogénés autres que fluorés</i>				
ZnCl <sub>2</sub>	—	12	1,7 ( $n_D$ )	[39]
BiCl <sub>3</sub> -KCl	1,2	15	1,91 ( $n_D$ )	[40]
ThCl <sub>4</sub> -NaCl-KCl	1,1	14	—	[41]
CdCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub> -KCl	0,4	25	—	[38]
ZnBr <sub>2</sub>	0,5	23	—	[42]
CdI <sub>2</sub> -CsI-TlI	1,2	28,3	—	[43]
CdF <sub>2</sub> -CdCl <sub>2</sub> -BaCl <sub>2</sub>	1,3	12	—	[38]
<i>Verres de chalcogénures</i>				
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5	12	—	[44]
GeAsS	2	12	—	[4]
GeS <sub>3</sub>	2	11	2,11 ( $n_D$ )	[47]
GeSe	15	12	2,40 à 10 $\mu\text{m}$	[46]
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	15	13	2,78 à 10 $\mu\text{m}$	[46]
GeBiSe	9	17	2,61 à 10 $\mu\text{m}$	[48]
GeSbSe	9	15	2,62 à 6 $\mu\text{m}$	[48]
GeAsSe	6,6	16	2,5-2,8 à 10 $\mu\text{m}$	[45]
ZnSe	5	20	—	[43]
LaGaGeSe	0,4	18	—	[44]
GeAsTe	2	16	3,8 à 6 $\mu\text{m}$	[4]

leur découverte soumise à la seule intuition des chimistes.

**3.2.3. — Les matériaux vitreux étudiés.** — Les matériaux vitreux étudiés jusqu'à maintenant pour des applications dans l'infrarouge sont à base d'oxydes lourds, d'halogénures ou de chalcogénures. Le *tableau III* présente quelques exemples de verres dans chaque catégorie avec leur limite de transmission dans l'infrarouge.

#### 4. — DISCUSSION

Le *tableau III* permet de faire les remarques suivantes :

- le domaine de transparence dans l'infrarouge des verres d'oxydes semble limité à 7,5  $\mu\text{m}$ . Ils sont toutefois de fabrication aisée; une utilisation en pièce d'optique dans le moyen infrarouge est donc envisageable alors que les pertes par diffusion empêchent une utilisation en fibre optique à très basses pertes ( $10^{-2}$  dB/km);

- les verres fluorés ont un domaine de transparence s'étendant du proche ultraviolet à 13  $\mu\text{m}$ . Leur stabilité chimique et leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes. Cela rend possible leur utilisation pratique dans le moyen infrarouge, une fois résolus les divers problèmes de synthèse, notamment les phénomènes de nucléation homogène encore peu étudiés [49].

Les premières mesures d'atténuation sur des fibres de verre fluoré donnent les résultats suivants :

fibre (53 ZrF<sub>4</sub>-19 BaF<sub>2</sub>-20 LiF-5 LaF<sub>3</sub>-3 AlF<sub>3</sub>),  
6 000 dB/km à 3,6  $\mu\text{m}$  [50]

fibre (57 ZrF<sub>4</sub>-34 BaF<sub>2</sub>-5 LaF<sub>3</sub>-4 AlF<sub>3</sub>),  
160 dB/km à 0,633  $\mu\text{m}$  [51]

fibre (61,8 ZrF<sub>4</sub>-32,3 BaF<sub>2</sub>-3,9 GdF<sub>3</sub>-2 AlF<sub>3</sub>),  
21 dB/km à 2,55  $\mu\text{m}$  [52].

Ces valeurs, encore très supérieures aux minima théoriques, sont obtenues par des longueurs d'onde relativement courtes; la fibre optique compatible avec le laser CO<sub>2</sub> ne sera donc pas purement fluorée;

- les verres halogénés, autres que fluorés, présentent les meilleures caractéristiques pour une utilisation dans l'infrarouge. Malheureusement toutes les compositions citées sont peu stables chimiquement et en particulier hygroscopiques. Leur application directe est donc possible mais techniquement délicate;

- la solution des verres chalcogénés est la plus avancée dans l'infrarouge (c'est également la plus ancienne). Ses inconvénients majeurs sont l'absence de transparence dans le visible, gênante pour les réglages optiques, une certaine toxicité pour les verres contenant de l'arsenic et une pollution fréquente par les oxydes.

Néanmoins de nombreux travaux portent actuellement sur des fibres de verres chalcogénés; les taux d'atténuation obtenus, même si leurs limites infé-

rieures théoriques sont moins favorables que pour les verres halogénés [47], confirment l'intérêt de cette voie :

fibre (30 Ge-15 As-55 Se), 20 dB/m à 10  $\mu\text{m}$  [8]

fibre (30 Ge-13 As-27 Se-30 Te), 8 dB/m à 10,6  $\mu\text{m}$  [54]

fibre (GeS<sub>3</sub>), 0,3 dB/m à 2,4  $\mu\text{m}$  [47]

fibre (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 0,078 dB/m à 2,4  $\mu\text{m}$  [53].

#### 5. — CONCLUSION

En deçà de 8  $\mu\text{m}$ , l'optique infrarouge peut utiliser divers types de verres, certaines de leurs propriétés spécifiques restant à préciser. Au-delà de 8  $\mu\text{m}$ , en particulier à 10,6  $\mu\text{m}$ , les verres d'halogénures lourds et de chalcogénures sont en compétition; aujourd'hui l'avantage est aux chalcogénures. Cependant la solution idéale est peut-être celle d'un compromis utilisant simultanément au moins deux anions lourds pris parmi les éléments VIA et VIIA.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] KLOCEK (P.), KALE (M.). — *SPIE Proceedings*, preprint.
- [ 2 ] SHIBATA (S.) *et al.* — *Electronics Letters*, 1981, 17, 21, 775-777.
- [ 3 ] MIYA (T.) *et al.* — *Electronics Letters*, 1979, 15, 4.
- [ 4 ] SAVAGE (J. A.). — *Journal of non Crystalline Solids*, 1982, 47, 1, 101-116.
- [ 5 ] NAKAMOTO (K.). — « Infrared spectra of inorganic and coordination compounds », John Wiley, New York, 1963, 77 et 83.
- [ 6 ] MILES (P.). — *Optical Engineering*, 1976, 15, 5, 451-459.
- [ 7 ] DONALD (I. W.), MC MILLAN (P. W.). — *Journal of Materials Science*, 1978, 13, 1151-1176.
- [ 8 ] KATZIR (A.), ARIELI (R.). — *Journal of non Crystalline Solids*, 1982, 47, 2, 149-158.
- [ 9 ] POULAIN (M.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1975, 10, 243-246.
- [10] URBACH (F.). — *Physical Review*, 1953, 92, 1324.
- [11] PINNOW (D. A.) *et al.* — *Applied Physic Letters*, 1973, 22, 527.
- [12] SZIGETI (B.). — *Proceedings of the Royal Society*, 1950, A 204, 51.
- [13] DOW (J. D.), REDFIELD (D.). — *Physical Review Letters*, 1971, 26, 762.
- [14] SMEKAL (A.). — *Journal of the Society of Glass Technology*, 1951, 411T, 35.
- [15] SUN (K. H.). — *Journal of the American Ceramic Society*, 1947, 30, 9, 277-281.
- [16] RAWSON (H.). — « Inorganic Glass forming systems », 1967, Academic Press, New York, chap. 7 et 8.
- [17] SARJEANT (P. T.), ROY (R.). — *Materials Research Bulletin*, 1968, 3, 265-280.
- [18] ZARZYCKI (J.). — « Les verres et l'état vitreux », 1982, Masson, Paris, 45-67.
- [19] DONALD (I. W.), MAC MILLAN (P. W.). — *Journal of Materials Science*, 1978, 13, 2301-2312.
- [20] ULRICH (D.). — *Journal of the American Ceramic Society*, 1964, 47, 11, 595-596.
- [21] BROMER (H.) *et al.* — *United State Patent*, 1970, n° 3, 531, 304.
- [22] WOOD (D. L.) *et al.* — *Applied Optics*, 1982, 21, 23, 4276-4279.
- [23] ROBINSON (M.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1980, 15, 735-742.

- [24] POIGNANT (H.), LE MELLOT (J.). — *Materials Research Bulletin*, 1982, 17, 829-836.
- [25] MATECKI (M.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1978, 13, 1039-1046.
- [26] LECOQ (A.), POULAIN (M.). — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1979, 34, 101-110.
- [27] POULAIN (M. et M.). — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1983, 56, 57-62.
- [28] FONTENEAU (G.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1982, 50, 61-69.
- [29] POULAIN (M.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1982, 51, 201-215.
- [30] DREXHAGE (M. G.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1980, 15, 213-219.
- [31] KANAMORI (T.) *et al.* — *Japanese Journal of Applied Physics*, 1981, 20, 5, L326-L328.
- [32] VIDEAU (J. J.) *et al.* — *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, à paraître.
- [33] MIRANDAY (J. P.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1981, 43, 393-401.
- [34] JACOBONI (C.) *et al.* — *Glass Technology*, 1983, 24, 3, 164-167.
- [35] FONTENEAU (G.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1980, 15, 1425-1432.
- [36] LE PAGE (Y.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1982, 17, 647-652.
- [37] POULAIN (M.) *et al.* — *Materials Research Bulletin*, 1982, 17, 661-669.
- [38] MATECKI (M.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1983, 56, 81-86.
- [39] PASTOR (P. C.) *et al.* — *SPIE Proceedings*, 1982, 320.
- [40] ANGELL (C. A.), ZIEGLER (D. C.). — *Materials Research Bulletin*, 1981, 16, 279-283.
- [41] HU (H.), MACKENZIE (J. D.). — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1982, 51, 269-272.
- [42] HU (J.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1983, 55, 169-172.
- [43] COOPER (E. I.), ANGELL (C. A.). — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1983, 56, 75-80.
- [44] GANNON (J. R.). — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1980, 42, 239-246.
- [45] MA (D. S.) *et al.* — *Journal of Non Crystalline Solids*, 1980, 37, 181-190.
- [46] SAVAGE (J. A.). — *Applied Optics*, 1977, 16, 11, 2938-2941.
- [47] SHIBATA (S.). — *Materials Research Bulletin*, 1981, 16, 703-714.
- [48] WINTER (A.). — *Verres et Réfractaires*, 1982, 36, 2, 357.
- [49] MATECKI (M.). — *Electronics Letters*, 1982, 18, 293-299.
- [50] TRAN (D. C.). — *Electronics Letters*, 1982, 18, 15, 657-658.
- [51] MAZE (G.). — *OPTO* 82, 18.
- [52] MITACHI (S.) *et al.* — *Electronics Letters*, 1982, 18, 4, 170-171.
- [53] MUYASHITA (T.) *et al.* — *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, 21, 2, L75-L76.
- [54] PARANT (J. P.) *et al.* — *Glass Technology*, 1983, 24, 3, 161-163

(Manuscrit reçu le 23 novembre 1983.)