

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 04274**

(54)

Verres optiques aux fluorures.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 03 C 3/30.

(22)

Date de dépôt..... 4 mars 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RDA, 14 avril 1980, n° WP C 03 C/220 413.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 16-10-1981.

(71)

Déposant : Entreprise dite : VEB JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN, entreprise de droit  
allemand, résidant en RDA.

(72)

Invention de : Herbert Bürger, Doris Ehrh, Klaus Gerth, Erich Heidenreich, Werner Vogel et  
Thomas Kittel.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en propriété industrielle,  
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à des verres optiques aux fluorures à faible dispersion mais présentant une très forte dispersion partielle anormale. Ces verres peuvent être utilisés dans la construction d'appareils de  
5 précision pour des éléments optiques à grand rendement afin d'éliminer l'aberration chromatique de systèmes optiques de types différents. A cette fin on utilisait jusqu'à ce jour exclusivement des monocristaux synthétiques de la fluorine.

10 Lors de la fabrication de verres optiques apochromatiques à rendement élevé, on utilise dans la pratique surtout des monocristaux synthétiques de la fluorine. Les paramètres optiques principaux de la fluorine sont les suivants :

$$\begin{aligned} 15 \quad n_e &= 1,435 \\ v_e &= 94,8 \\ P_{gF'} &= 0,477 \\ \Delta P_{gF'} &= 0,047 \end{aligned}$$

Les monocristaux optiques de la fluorine présentent  
20 cependant des inconvénients connus par rapport à des verres. Le prix de revient de ces monocristaux est extrêmement élevé, leur fabrication n'est possible que pour des dimensions limitées et l'apparition de non-homogénéités sous forme de cristaux imparfaits, par exemple des défauts d'alignement ou d'inclusions, ne peut pas être évitée.

Ces monocristaux présentent, en outre, une tendance au clivage préférée dans le sens (111) et leur usinage est plus laborieux que celui des autres verres. Le coefficient de dilatation linéaire important de  $23 \times 10^{-6}/K$  constitue un inconvénient supplémentaire par rapport aux verres.  
30 On connaît par certains brevets et par la littérature spécialisée (DE-AS 1 086 866, Glastechn. Ber. 34, 107 (1961)) des verres à base de fluorure de béryllium ou à base de fluorure de phosphate contenant du fluorure de béryllium  
35 qui peuvent être comparés, en ce qui concerne leur faible dispersion, à la fluorine. Ces verres présentent cependant

un faible indice de réfraction, une grande instabilité chimique, une tendance à la cristallisation et à la formation de traînées et ils ne sont pas utilisés pour réaliser des éléments optiques apochromatiques notamment en

- 5 raison de la grande toxicité du fluorure de béryllium. Par les brevets DD 104 071 et SU 535 235, on connaît de plus des verres dont les nombres d'Abbé  $v_D$  sont supérieurs à 90. Néanmoins ces verres sont réalisés sur la base de monophosphate fluoré de baryum et présentent une propor-
- 10 tion de phosphate plus élevée par rapport à la teneur en métaphosphate exprimée en mole %. Ces documents connus ne fournissent aucune indication en ce qui concerne la grandeur de la dispersion partielle anormale de ces verres.

- La présente invention a pour objet la réalisation
- 15 de verres optiques de très faible dispersion mais qui présentent une très forte dispersion partielle anormale et qui peuvent remplacer avantageusement les monocristaux de la fluorine pour la correction de l'aberration chromatique d'éléments optiques à rendement élevé. Grâce à leur
- 20 composition chimique, ces verres doivent présenter une plus grande stabilité chimique, une plus grande homogénéité et une plus grande résistance à la cristallisation que des verres connus dont la position optique est comparable.

- Ces problèmes sont résolus conformément à l'inven-
- 25 tion par des verres qui sont réalisés en faisant fondre 98,5 à 95,1 mole % de fluorures et 1,5 à 4,9 mole % de métaphosphates. En tant que fluorures, on peut utiliser des fluorures d'aluminium, de magnésium, de calcium et de strontium et en tant que métaphosphates des métaphosphates
- 30 de lanthane, de magnésium, de strontium, de baryum et de plomb. Ces composés cités sont utilisés, conformément à l'invention, à des concentrations suivantes :

	$AlF_3$	30,1	-	45
	$MgF_2$	0	-	20
35	$CaF_2$	16,4	-	53,9
	$SrF_2$	0	-	33,1

	$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	0 - 4,9
	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	0 - 4,9
	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	0 - 4,9
5	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	0 - 2
	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	0 - 2

La somme des métaphosphates utilisés doit être au moins de 95,1 mole % et celle des fluorures au moins de 95,1 mole %. Les compositions suivant l'invention créent un réseau moléculaire de fluorure stable dont l'état vitreux n'est obtenu que par l'addition d'une concentration optimale de structures de phosphate aux endroits présentant des imperfections. Lorsque la somme des métaphosphates est inférieure à 1,5 mole %, il se produit une cristallisation sous des conditions de refroidissement habituelles pour des verres optiques. Lorsque la somme des métaphosphates est supérieure à 4,9 mole %, l'évaporation du fluor augmente fortement pendant la réalisation par fusion des verres. Le processus de fabrication des verres suivant l'invention n'entraîne pratiquement pas de pertes en fluor et en phosphate contrairement aux verres au fluorure de phosphate qui présentent une forte tendance à l'évaporation. La perte relative en fluor déterminée par voie analytique est inférieure à 2 % en poids. Lors de la fusion des compositions suivant l'invention, il ne se produit que des évaporations insignifiantes et l'aptitude de mouillage par rapport au platine est extrêmement faible ce qui augmente la durée de service des creusets en platine. Grâce à l'invention, on obtient dans la plage optimale de teneur en phosphates des verres très stables qui présentent une faible dispersion mais une très forte dispersion partielle anormale positive. La proportion en phosphore des verres suivant l'invention est comprise entre 1,4 et 4,3 % en poids et la proportion en fluor entre 39,8 et 50 % en poids. Les fluorures principaux sont, conformément à l'invention, les  $\text{AlF}_3$  et  $\text{CaF}_2$  ; cependant le  $\text{CaF}_2$  peut être

remplacé jusqu'à  $2/3$  par du  $\text{SrF}_2$ . De ce fait il est possible d'augmenter l'indice de réfraction tout en conservant à peu près la même dispersion. Un rapport de 1:1 entre  $\text{CaF}_2$  et  $\text{SrF}_2$  favorise la vitrification. Afin de créer des verres d'une bonne stabilité, le rapport molaire entre  $\text{AlF}_3$  et la somme  $(\text{CaF}_2 + \text{SrF}_2)$  doit être compris entre 0,6 et 1,0.  $\text{AlF}_3$  augmente alors la dispersion partielle anormale et réduit l'indice de réfraction et la dispersion. L'addition de  $\text{MgF}_2$  sous une concentration déterminée favorise la vitrification mais la proportion en  $\text{MgF}_2$  ne doit pas être supérieure à 20 mole %. Grâce à la variation et à la combinaison de différents métaphosphates, l'invention permet de réaliser des verres qui présentent la vitrification et les paramètres optiques et technologiques désirés. La présence de  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  augmente l'indice de réfraction et la dispersion réduit faiblement la dispersion partielle anormale positive mais produit un effet favorable sur la vitrification des verres et sur la viscosité du mélange en fusion.  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  réduit l'indice de réfraction et la dispersion mais augmente la dispersion partielle anormale.  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  augmente uniquement l'indice de réfraction sans pour autant diminuer sensiblement la dispersion et la dispersion partielle anormale. De faibles additions de  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  et de  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  permettent une modification des verres. Le procédé suivant l'invention permet de réaliser aussi bien des verres dont la position optique correspond exactement à celle des monocristaux de la fluorine (exemples de réalisation 10, 12, 13) que des verres dont les paramètres optiques sont légèrement supérieurs ou inférieurs à ceux de la fluorine.

Il est à noter que le coefficient de dilatation thermique linéaire des verres suivant l'invention est de  $16 \times 10^{-6}/\text{K}$  et qu'il est de ce fait de 40 % inférieur à celui de la fluorine. Les verres présentent de plus un meilleur comportement thermooptique. Grâce à leur composition, les verres suivant l'invention ont un pouvoir de transmission qui est excellent pour une plage du spectre

s'étendant des rayons ultraviolets jusqu'aux rayons infrarouges. Il n'y a pas d'apparition de bandes dans des longueurs d'onde comprises entre 300 et 5000 nm ce qui permet d'utiliser ces verres pour une large plage du spectre.

Diverses autres caractéristiques de l'objet de l'invention ressortent d'ailleurs des exemples de réalisation illustrés par les tableaux annexés. Dans ces tableaux un certain nombre de compositions de verres suivant l'invention est indiqué en mole % ainsi que les valeurs optiques essentielles relevées et les teneurs en phosphore et en fluor. A partir des indices de réfraction mesurés, on a calculé la dispersion de base  $n_{F'} - n_{C'}$ , la dispersion partielle relative

$$P_{gF'} = \frac{n_g - n_{F'}}{n_{F'} - n_{C'}} \quad \text{et la dispersion partielle}$$

anormale  $\Delta P_{gF'}$  suivant l'équation suivante :

$$\Delta P_{gF'} = P_{gF'} - 0,57035 + 0,001482 \times v_e$$

ainsi que le nombre d'Abbé par l'équation suivante :

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}$$

Lors de la fabrication des verres, les composés  $AlF_3$ ,  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $La(PO_3)_3$ ,  $Mg(PO_3)_2$ ,  $Sr(PO_3)_2$ ,  $Ba(PO_3)_2$ , et  $Pb(PO_3)_2$  sont mélangés intimement et introduits par doses dans un creuset, de préférence en platine. Dans un four électrique le mélange est fondu sous une température de 1223 K, temporairement affiné à une température comprise entre 1323 et 1373 K, homogénéisé à 1223 K, et il est versé, après refroidissement, à des températures comprises entre 973 et 923 K, dans des moules préchauffés et de préférence en carbone, pour être ensuite refroidi pendant 24 heures jusqu'à la température ambiante dans un four de recuit dont la température initiale est comprise entre 693 et 733 K.

Mole %	N°	1	2	3	4	5
$\text{MgF}_2$		5,0	20,0	-	20,0	5,0
$\text{CaF}_2$		35,0	45,0	28,5	30,0	35,0
$\text{SrF}_2$		17,0	-	28,5	15,0	10,1
$\text{AlF}_3$		38,1	30,1	38,1	30,1	45,0
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$		-	-	4,9	1,0	-
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$		4,9	-	-	-	2,9
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$		-	4,9	-	3,9	2,0
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$		-	-	-	-	-
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$		-	-	-	-	-
$n_e$		1,44023	1,44000	1,46561	1,44327	1,43256
$n_{\text{F}}, -n_{\text{C}}$		0,00480	0,00480	0,00529	0,00489	0,00458
$P_{\text{gF}}$		0,4729	0,4742	0,4726	0,4724	0,4759
$v_e$		91,7	91,2	88,0	90,6	94,4
$\Delta P_{\text{gF}}$		0,039	0,039	0,033	0,036	0,045
proportion calculée de F en % en poids		46,7	49,2	39,8	44,9	49,0
proportion calculée de P en % en poids		3,3	3,6	4,3	3,6	3,4

Mole %	N°	6	7	8	9	10
$\text{MgF}_2$		8,0	8,0	8,0	7,0	10,0
$\text{CaF}_2$		52,8	52,8	26,4	53,9	25,4
$\text{SrF}_2$		-	-	26,4	-	25,4
$\text{AlF}_3$		35,2	35,2	35,2	36,0	36,2
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$		2,0	2,0	2,0	2,0	1,0
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$		-	-	-	-	-
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$		-	2,0	-	-	2,0
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$		2,0	-	2,0	1,1	-
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$		-	-	-	-	-
$n_e$		1,44461	1,44262	1,44761	1,44096	1,43505
$n_{\text{F}}, -n_{\text{C}}$		0,00489	0,00481	0,00488	0,00479	0,00459
$P_{\text{gF}}$		0,4724	0,4740	0,4734	0,4739	0,4755
$v_e$		90,9	92,4	91,7	92,0	95,5
$\Delta P_{\text{gF}}$		0,037	0,041	0,039	0,040	0,047
proportion calculée de F en % en poids		48,4	49,0	42,5	49,7	45,1
proportion calculée de P en % en poids		3,5	2,5	3,0	2,9	2,2



Mole %	N° 11	12	13	14	15
$\text{MgF}_2$	5,0	5,0	10,0	9,5	10,0
$\text{CaF}_2$	37,0	37,0	25,9	16,4	34,2
$\text{SrF}_2$	17,0	17,0	25,4	33,1	17,1
$\text{AlF}_3$	38,0	38,0	36,2	38,5	36,2
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	-	1,0	1,5	1,5	-
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	1,0	1,0	-	-	1,5
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	-	-	-	-	-
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-	-	-	-	-
$n_e$	1,43019	1,43413	1,43487	1,43566	1,42760
$n_{\text{F}}, -n_{\text{C}}$	0,00451	0,00459	0,00458	0,00463	0,00445
$P_{\text{gF}}$	0,4767	0,4749	0,4760	0,4758	0,4771
$v_e$	95,4	94,6	94,9	94,1	96,0
$\Delta P_{\text{gF}}$	0,048	0,045	0,047	0,045	0,049
proportion calculée de F en % en poids	45,9	46,3	45,4	44,2	48,8
proportion calculée de P en % en poids	2,0	2,3	2,1	1,9	1,7

Mole %	N° 16	17	18	19	20
$\text{MgF}_2$	10,0	10,0	10,0	10,0	9,0
$\text{CaF}_2$	26,4	26,4	38,0	38,0	37,7
$\text{SrF}_2$	25,4	25,4	12,0	12,0	14,1
$\text{AlF}_3$	36,2	36,2	38,0	38,0	37,7
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	1,0	1,0	-	-	1,5
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	-	-	-	-	-
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	1,0	-	1,0	-	-
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	-	1,0	-	-	-
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-	-	1,0	2,0	-
$n_e$	1,42997	1,43234	1,42582	1,42920	1,42935
$n_{\text{F}} - n_{\text{C}}$	0,00445	0,00454	0,00461	0,00480	0,00446
$P_{\text{GF}}$	0,4775	0,4736	0,4753	0,4772	0,4767
$v_e$	96,6	95,2	92,3	89,5	96,3
$\Delta P_{\text{GF}}$	0,050	0,045	0,042	0,039	0,049
proportion calculée de F en % en poids	46,3	46,0	50,0	49,3	49,4
proportion calculée de P en % en poids	1,6	1,6	1,4	1,4	1,5

REVENDEICATIONS

1 - Verres optiques aux fluorures présentant une très faible dispersion mais une très forte dispersion partielle anormale, et destinés à remplacer des monocristaux de la fluorine dans des systèmes apochromatiques, caractérisés en ce que les verres sont réalisés en faisant fondre un mélange composé de 98,5 à 95,1 mole % de fluorures d'aluminium, de magnésium, de calcium, de strontium et de 1,5 à 4,9 mole % de métaphosphates de lanthane, de magnésium et de strontium.

2 - Verres optiques suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les différents composés utilisés lors de la réalisation de verres par fusion présentent les concentrations suivantes :

15	$\text{AlF}_3$	30,1	-	45,0 mole %
	$\text{MgF}_2$	0	-	20,0 mole %
	$\text{CaF}_2$	16,4	-	53,9 mole %
	$\text{SrF}_2$	0	-	33,1 mole %
20	$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	0	-	4,9 mole %
	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	0	-	4,9 mole %
	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	0	-	4,9 mole %

la somme des métaphosphates utilisés étant au moins de 1,5 mole %.

3 - Verres optiques suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que l'on additionne 0 à 2,0 mole % de métaphosphate de baryum ou de métaphosphate de plomb en vue d'une modification supplémentaire des verres.