

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 02745

(54)

Verre pour fibres optiques.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 03 C 3/18, 3/30; G 02 B 5/14.

(22)

Date de dépôt 12 février 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 13 février 1980, n. 15417/80.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71)

Déposant : Société dite : NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE PUBLIC CORPORATION,
résidant au Japon.

(72)

Invention de : Terutoshi Kanamori et Toyotaka Manabe.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit, 8, av. Percier, 75008 Paris.

Verre pour fibres optiques.

La présente invention concerne du verre pour fibres optiques qui est transparent comme une vitre dans la région des rayons infrarouges et, plus particulièrement, du verre pour fibres optiques qui ne contient pas de composant oxyde mais le composant AlF_3 . D'une façon classique, le verre de quartz (SiO_2) a été utilisé comme verre pour fibres optiques. Toutefois, avec le verre de ce type, l'absorption des rayons infrarouges due à l'oscillation des liaisons Si-O est présente. A cause de cela, et de la dispersion Rayleigh, la gamme des longueurs d'onde avec de petites pertes de transmission est limitée à la région du visible et du proche infrarouge dans la gamme des longueurs d'onde de 0,6 à 1,7 μm . Par conséquent, ce type de verre n'est pas approprié comme verre pour fibres optiques utilisables dans la région infrarouge de grandes longueurs d'onde pour obtenir de faibles pertes de transmission.

Comme matière qui soit seulement exigée pour transmettre la lumière dans la région infrarouge, le verre d'halogénure d'un composé halogéné est connu. Des exemples de ce verre comprennent le verre à base de BeF_2 , le verre à base de ZnCl_2 , le verre à base de ZrF_4 - ThF_4 - BaF_2 ou produits analogues. Bien que ces types de verre soient capables de transmettre la lumière de plus grandes longueurs d'onde que celle transmise par le verre à base de SiO_2 , une dégradation durable due à l'humidité, c'est-à-dire l'absorption infrarouge due aux liaisons O-H de l'eau, est augmentée puisque BeF_2 et ZnCl_2 sont déliquescents. En outre, BeF_2 et ThF_4 sont nocifs pour la santé d'une façon désavantageuse, parce que le premier est fortement toxique et le second est radio-actif.

Un autre verre de l'art antérieur pour fibres optiques est le verre d'oxyde contenant un fluorure tel que AlF_3 . Ce verre a été révélé dans le brevet US n° 4 120 814, par exemple. Le verre de l'art antérieur consiste essentiellement en 1/2 de P_2O_5 , AlF_3 , YF_3 ($\text{Ba} + \text{Sr} + \text{Ca} + \text{Mg}$) F_2 , 1/2 de Nd_2O_3 et ($\text{Na} + \text{Li} + \text{K}$)F, et donne un produit stable de grande qualité comme verre ne contenant pas de cristaux. Toutefois, puisque ce verre contient un oxyde parmi ses composants, il montre une

absorption infrarouge comme dans le cas du verre de quartz. Ce verre n'est donc pas approprié comme verre pour fibres optiques qui doivent avoir une bonne transmission dans la région infrarouge des longueurs d'onde supérieures à 2 μ m.

5 Par conséquent, un premier objet de la présente invention est la fourniture d'un verre pour fibres optiques qui ne contient pas du tout de composant oxyde mais qui contient d'autres composants fluorures ainsi que AlF_3 , qui a un bon taux de transmission avec une faible perte de transmission
10 dans la région infrarouge et qui n'est pas toxique.

Afin de réaliser l'objet ci-dessus et d'autres objets, la présente invention fournit un verre pour fibres optiques qui contient 10 à 64% en mole d'au moins un type de fluorure choisi dans un premier groupe représenté par CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 ; 0,5
15 à 50% en mole d'au moins un type de fluorure choisi dans un second groupe représenté par YF_3 et les fluorures d'éléments du groupe des lanthanides; et 30 à 65% en mole de AlF_3 . Ainsi, le verre pour fibres optiques selon la présente invention contient AlF_3 et des fluorures tels que CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , YF_3
20 et les fluorures d'éléments lanthanides, dont aucun n'est déliquescent, ni toxique, et ne contient pas de composants oxydes. De ce fait, le verre pour fibres optiques de la présente invention a un bon taux de transmission même dans la région infrarouge des longueurs d'onde supérieure à 2 μ m et est très
25 résistant à la cristallisation. Le verre pour fibres optiques de la présente invention est encore avantageux du fait que le produit final peut être obtenu avec moins de frais, puisque AlF_3 est utilisé comme matière première.

La présente invention est illustrée par les exemples
30 descriptifs et non limitatifs ci-après.

Dans les exemples 1 à 6, les verres pour filtres optiques sont constitués par des matières de chaque système ternaire ayant des taux de composition différents. Les trois composants de chaque matière sont CaF_2 choisi dans le premier groupe de
35 fluorures : CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 ; YF_3 choisi dans le second groupe représenté par YF_3 et les fluorures d'éléments lanthanides; et AlF_3 .

Exemple 1. 1,5 g d'un mélange en poudre constitué par 59,5% en mole de CaF_2 , 0,5% en mole de YF_3 et 40% en mole de

AlF₃, est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 950°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 890°C dans le four de chauffage puis est refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une matière transparente ayant environ 0,6 mm d'épaisseur, c'est-à-dire un verre pour fibres optiques.

D'après l'exemple 1, on voit que la limite inférieure du taux de YF₃ choisi dans le second groupe est 0,5% en mole.

Exemple 2. Cinq mélanges en poudre constitués chacun par CaF₂, YF₃ et AlF₃ avec des taux de composition différents, comme le montre le tableau 1 ci-dessous sont utilisés en une quantité de 3 g.

Tableau 1

No	1.	2.	3.	4.	5.	
CaF ₂	55	50	40	30	20	(% en mole)
YF ₃	5	10	20	30	40	(% en mole)
AlF ₃	40	40	40	40	40	(% en mole)

Chaque mélange avec ses taux de compositions respectifs est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les cinq matières fondues sont refroidies à 950°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 1,2 mm d'épaisseur.

Exemple 3. 1 g d'un mélange en poudre ayant les taux de composition suivant : 10% en mole de CaF₂, 50% en mole de YF₃ et 40% en mole de AlF₃, est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 930°C dans le four de chauffage puis est refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient un verre transparent d'environ 0,4 mm d'épaisseur.

D'après les exemples 2 et 3, on voit que la limite supérieure du taux de YF₃ choisi dans le second groupe est 50% en mole. D'après l'exemple 3, on voit encore que la limite inférieure du taux de CaF₂ choisi dans le premier groupe est 10% en mole.

Exemple 4. Quatre mélanges en poudre constitués chacun par CaF_2 , YF_3 et AlF_3 dans des taux de composition différents, comme le montre le tableau 2 ci-dessous, sont utilisés à raison de 1 g.

Tableau 2

No	1.	2.	3.	4.	
CaF_2	64	62	60	58	(% en mole)
YF_3	1	1	1	1	(% en mole)
AlF_3	35	37	39	41	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 880°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 0,4 mm d'épaisseur.

Dans l'exemple 4, on voit que la limite supérieure du taux de CaF_2 choisi dans le premier groupe est 64% en mole. On voit également que la limite inférieure du taux de AlF_3 dans la matière de système ternaire est 35% en mole.

Exemple 5. Trois mélanges en poudre constitués chacun par CaF_2 , YF_3 et AlF_3 ayant des taux de composition différents comme le montre le tableau 3 ci-dessous, sont utilisés à raison de 1,5 g.

Tableau 3

No	1.	2.	3.	
CaF_2	55	45	35	(% en mole)
YF_3	10	20	30	(% en mole)
AlF_3	35	35	35	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 900°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient

des plaques de verre transparentes ayant environ 0,6 mm d'épaisseur.

On voit d'après l'exemple 5 que la limite inférieure du taux de AlF_3 dans les matières du système ternaire est 35% en mole.

Exemple 6. Deux mélanges en poudre constitués chacun par CaF_2 , YF_3 et AlF_3 ayant des taux de composition différents comme le montre le tableau 4 ci-dessous, sont utilisés.

Tableau 4

No	1.	2.	
CaF_2	40	30	(% en mole)
YF_3	10	10	(% en mole)
AlF_3	50	60	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 900°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 0,6 mm d'épaisseur.

On voit d'après l'exemple 6 que la limite supérieure du taux de AlF_3 des matières du système ternaire est 60% en mole.

Exemple 7. Trois mélanges en poudre de système quaternaire sont utilisés. La quantité de chaque poudre est de 1,5 g avec des taux de composition différents de : CaF_2 et de BaF_2 choisis dans le premier groupe; YF_3 choisi dans le second groupe et d' AlF_3 . Les taux de composition de ces poudres sont indiqués dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

No	1.	2.	3.	
CaF_2	25	20	13	(% en mole)
BaF_2	25	20	12	(% en mole)
YF_3	20	15	10	(% en mole)
AlF_3	30	45	65	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 850°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 0,6 mm d'épaisseur.

D'après l'exemple 7, on voit que la limite inférieure du taux de AlF_3 est 30% en mole et que sa limite supérieure est 65% en mole.

Exemple 8. Deux mélanges en poudre de système quaternaire sont utilisés en une quantité de 3 g. Chaque poudre est constituée par CaF_2 et SrF_2 choisis dans le premier groupe; YF_3 choisi dans le second groupe; et AlF_3 . Les taux de composition de ces poudres sont indiqués dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

No	1.	2.	
CaF_2	30	20	(% en mole)
SrF_2	20	30	(% en mole)
YF_3	10	10	(% en mole)
AlF_3	40	40	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 900°C dans le four de chauffage, puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 1,2 mm d'épaisseur.

Exemple 9. On obtient des verres pour fibres optiques à partir de deux mélanges en poudre de système ternaire avec des taux de composition différents, chaque poudre étant constituée par SrF_2 choisi dans le premier groupe; YF_3 choisi dans le second groupe; et AlF_3 . Les taux de composition des poudres sont indiqués dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7

No	1.	2.	
SrF ₂	50	30	(% en mole)
YF ₃	10	30	(% en mole)
AlF ₃	40	40	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Les matières fondues sont refroidies à 950°C dans le four de chauffage, puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques transparentes ayant environ 0,6 mm d'épaisseur.

Exemple 10. On obtient un verre pour fibres optiques à partir d'une matière de système ternaire constitué par BaF₂ choisi dans le premier groupe : YF₃ choisi dans le second groupe; et AlF₃. Dans cet exemple, 1,5 g d'un mélange en poudre ayant les taux de composition suivants : 30% en mole de BaF₂, 10% en mole de YF₃ et 60% en mole de AlF₃, est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 950°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 950°C dans le four de chauffage puis refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une plaque de verre transparente ayant environ 0,5 mm d'épaisseur.

Exemple 11. On utilise 2 g d'un mélange en poudre de système quaternaire constitué par SrF₂ et BaF₂ choisis dans le premier groupe : YF₃ choisi dans le second groupe; et AlF₃. Les taux de composition sont de 40% en mole de SrF₂, 10% en mole de BaF₂, 10% en mole de YF₃ et 40% en mole de AlF₃. Le mélange avec les taux de composition ci-dessus est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 950°C dans le four de chauffage puis refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une plaque de verre transparente ayant environ 0,7 mm d'épaisseur.

Exemple 12. On utilise 2 g d'un mélange en poudre de

système à cinq composants, c'est-à-dire CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 choisis dans le premier groupe; YF_3 choisi dans le second groupe; et AlF_3 . Les taux de composition sont 20% en mole de CaF_2 , 20% en mole de SrF_2 , 10% en mole de BaF_2 , 10% en mole de YF_3 et 40% en mole de AlF_3 . Le mélange avec les taux de composition ci-dessus est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 900°C dans le four de chauffage puis est refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une plaque de verre transparente ayant environ 0,7 mm d'épaisseur.

Exemple 13. Trois mélanges en poudre de système ternaire sont utilisés à raison de 2,5 g. Le premier composant est CaF_2 choisi dans le premier groupe; le second est AlF_3 ; et le troisième est respectivement LaF_3 , GdF_3 et LuF_3 qui sont des fluorures d'éléments lanthanides choisis dans le second groupe. Les taux de composition des poudres sont indiqués dans le tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8

No 1.	2.	3.
CaF_2 50 (% en mole)	CaF_2 50 (% en mole)	CaF_2 50 (% en mole)
LaF_3 10 (% en mole)	GdF_3 10 (% en mole)	LuF_3 10 (% en mole)
AlF_3 40 (% en mole)	AlF_3 40 (% en mole)	AlF_3 40 (% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Ces matières fondues sont refroidies à 930°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 1 mm d'épaisseur.

Exemple 14. Deux mélanges en poudre de système ternaire sont utilisés à raison de 2 g. Les composants sont SrF_2 choisi dans le premier groupe; AlF_3 ; et GdF_3 et LuF_3 , respectivement, qui sont des fluorures d'éléments lanthanides choisis dans le second groupe. Les taux de composition des poudres sont indiqués dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

5	No 1.			2.		
	SrF ₂	50	(% en mole)	SrF ₂	50	(% en mole)
	GdF ₃	10	(% en mole)	LuF ₃	10	(% en mole)
	AlF ₃	40	(% en mole)	AlF ₃	40	(% en mole)

Chaque mélange avec sa composition respective est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. Ces matières fondues sont refroidies à 920°C dans le four de chauffage puis refroidies en plongeant le fond des creusets dans l'eau. On obtient des plaques de verre transparentes ayant environ 0,7 mm d'épaisseur.

Exemple 15. 2 g d'un mélange en poudre de système à huit composants sont utilisés; les taux de composition sont 20% en mole de CaF₂, 10% en mole de SrF₂ et 10% en mole de BaF₂, tous choisis dans le premier groupe; 9% en mole de YF₃, et 4% en mole de LaF₃, 4% en mole de GdF₃ et 3% en mole de LuF₃ parmi les éléments lanthanides, tous étant choisis dans le second groupe; et 40% en mole de AlF₃. Le mélange en poudre du système à huit composants est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 900°C dans le four de chauffage puis refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une plaque de verre transparente ayant environ 0,7 mm d'épaisseur.

Exemple 16. 2 g d'un mélange en poudre de système à cinq composants est utilisé; les taux de composition sont 40% en mole de CaF₂ choisi dans le premier groupe, 5% en mole de CeF₃ et 5% en mole de NdF₃ parmi les fluorures d'éléments lanthanides, et 10% en mole de YF₃, tous étant choisis dans le second groupe; et 40% en mole de AlF₃.

Le mélange est placé dans un creuset de platine de 35 mm de diamètre intérieur, puis est fondu à 1000°C dans une atmosphère d'argon. La matière fondue est refroidie à 920°C dans le four de chauffage puis refroidie en plongeant le fond du creuset dans l'eau. On obtient une plaque de verre trans-

parente ayant environ 0,8 mm d'épaisseur.

Les limites supérieur et inférieure exprimées en pourcent en mole de chacun des composants utilisés avec des taux de composition appropriés en vue d'obtenir des verres pour fibres optiques sont confirmées d'après les exemples 1 à 16, bien que tous les pourcentages molaires particuliers possibles entre les limites supérieure et inférieure ne soient pas décrits. Parmi les exemples 1 à 16, le mélange en poudre ayant la composition n° 2 dans le tableau 5 de l'exemple 7, est le meilleur pour la réalisation de la présente invention. Selon cette composition, la matière est constituée par 20% en mole de CaF_2 et 20% en mole de BaF_2 choisis dans le premier groupe; 15% en mole de YF_3 choisi dans le second groupe; et 45% en mole de AlF_3 .

REVENDICATIONS

1. Verre pour fibres optiques constitué par une matière contenant 10 à 64% en mole d'au moins un fluorure choisi dans un premier groupe comprenant CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 ; 0,5 à 50% en mole d'au moins un type de fluorure choisi dans un second groupe comprenant YF_3 et les fluorures d'éléments lanthanides; et 30 à 65% en mole de AlF_3 .

2. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 , choisi dans le premier groupe, est utilisé à raison de 10% en mole à 64% en mole; YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 0,5% en mole à 50% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 35% en mole à 60% en mole.

3. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 et BaF_2 , choisis dans le premier groupe, sont utilisés à raison de 25% en mole à 13% en mole, et de 25% en mole à 12% en mole, respectivement; YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 20% en mole à 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 30% en mole à 65% en mole.

4. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 et SrF_2 , choisis dans le premier groupe, sont utilisés à raison de 30% en mole à 20% en mole, et de 20% en mole à 30% en mole, respectivement; YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

5. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que SrF_2 , choisi dans le premier groupe, est utilisé à raison de 50% en mole à 30% en mole; YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 10% en mole à 30% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

6. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que BaF_2 , choisi dans le premier groupe, est utilisé à raison de 30% en mole; YF_3 , choisi dans le second groupe est utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 60% en mole.

7. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que SrF_2 et BaF_2 , choisis dans le premier

groupe, sont utilisés à raison de 40% en mole et 10% en mole, respectivement: YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

5 8. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 , choisis dans le premier groupe, sont utilisés à raison de 20, 20 et 10% en mole, respectivement; YF_3 , choisi dans le second groupe, est utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en
10 mole.

9. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 , choisi dans le premier groupe, est utilisé à raison de 50% en mole; un composé, choisi dans le groupe constitué par LaF_3 , GdF_3 et LuF_3 du second groupe, est
15 utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

10. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que SrF_2 , choisi dans le premier groupe, est utilisé à raison de 50% en mole; un composé, choisi
20 dans le groupe constitué par GdF_3 et LuF_3 du second groupe, est utilisé à raison de 10% en mole; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

11. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 , choisis dans le
25 premier groupe, sont utilisés à raison de 20, 10 et 10% en mole, respectivement; YF_3 , LaF_3 , GdF_3 et LuF_3 , choisis dans le second groupe, sont utilisés à raison de 9, 4, 4 et 3% en mole, respectivement; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.

12. Verre pour fibres optiques selon la revendication 1, caractérisé par le fait que CaF_2 , choisi dans le premier
30 groupe, est utilisé à raison de 40% en mole; YF_3 , CeF_3 et NdF_3 , choisis dans le second groupe, sont utilisés à raison de 10, 5 et 5% en mole, respectivement; et AlF_3 est utilisé à raison de 40% en mole.