



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 657 118 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑤① Int. Cl.4: C 03 C 13/00
C 03 C 21/00
C 03 C 23/00

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 1131/84

⑦③ Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

⑳ Date de dépôt: 07.03.1984

⑦② Inventeur(s):
Gonzales, Carlos (-Oliver), Genève

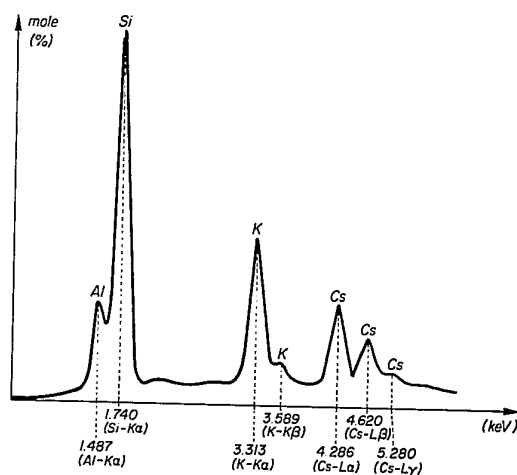
㉔ Brevet délivré le: 15.08.1986

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.08.1986

⑦④ Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

⑤④ Verres optiques aluminosilicatés.

⑤⑦ Verres optiques à base de silice et d'alumine riches en métaux modificateurs tels que argent, thallium et césium. L'échange, par migration cathodique dans un bain de sel fondu, de ces métaux modificateurs par des métaux tels que K, Na et Li, échange conduisant à une variation correspondante de l'indice de réfraction du verre suivant un certain profil prédéterminé, se fait très efficacement et rapidement. Un tel échange se fait soit sur le verre terminé soit sur une forme microporeuse de celui-ci.



REVENDEICATIONS

1. Verres optiques aluminosilicatés, caractérisés par le fait qu'ils contiennent 60-95 moles % de silice, au moins 2 moles % d'alumine et au moins 2 moles % d'un ou plusieurs oxydes des métaux modifi-

2. Verres suivant la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils contiennent, de plus, du Cs, que la proportion d'alumine est de 2 à 20 moles % et la proportion d'oxydes de Ag ou Tl ou de plusieurs des métaux Ag, Tl et Cs est de 2 à 20 moles %.

3. Utilisation des verres suivant les revendications 1 ou 2 pour la préparation de préformes de guides d'onde optiques à indice de réfraction variable, caractérisée par le fait qu'on procède à l'échange partiel, par diffusion dans le verre, de l'un des métaux modificateurs par un ou plusieurs cations métalliques étrangers.

4. Utilisation suivant la revendication 3, caractérisée par le fait que l'échange est effectué par immersion d'un barreau de verre cylindrique dans un sel fondu contenant un tel cation étranger, notamment le sodium, le lithium ou le potassium.

5. Utilisation suivant les revendications 3 ou 4, caractérisée par le fait qu'on procède à un tel échange, le verre ayant encore une structure poreuse, celle-ci résultant de la gélification, par action de l'eau, d'un mélange d'alcoxydes métalliques et du durcissement de ce gel par séchage et traitement à la chaleur, puis qu'après cet échange, on coalesce la masse en un verre transparent par ultime traitement thermique.

6. Utilisation suivant la revendication 5, caractérisée par le fait que ce traitement thermique se fait à une température de 900 à 1400 °C.

7. Procédé de fabrication des verres suivant les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on traite un mélange des alcoxydes inférieurs de Si, Al et au moins l'un des métaux modificateurs Ag, Cs et Tl par de l'eau, de façon à réaliser un gel monolithique de ce mélange, qu'on sèche celui-ci et qu'on le transforme progressivement par la chaleur en une masse peu à peu plus compacte, d'abord poreuse et opalescente, puis finalement entièrement densifiée, vitrifiée et transparente et de très grande pureté.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que lorsque la masse est poreuse et opalescente, on la traite dans un bain de sels métalliques fondus afin de la doper en oxydes de tels métaux.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait que ces sels métalliques sont des sels d'Ag, de Tl ou de Cs, l'opération résultant en une augmentation du taux de ce métal modificateur déjà présent dans la masse.

10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait que la porosité de la masse est d'au moins 20% (v/v).

11. Préforme optique obtenue par l'utilisation suivant les revendications 3 et 4.

La présente invention a pour objet des verres optiques aluminosilicatés contenant au moins un oxyde d'un métal modificateur monovalent choisi parmi Tl et Ag et, éventuellement en plus, du césium. Ces verres sont caractérisés par leur composition qui comprend, en moles %, 60 à 95 de silice, au moins 2 d'alumine et au moins 2 d'un oxyde des métaux susmentionnés. Suivant une variante, les proportions molaires d'Al₂O₃ et d'oxydes de métaux modificateurs sont supérieures à 3, la proportion de SiO₂ étant inférieure à 94%.

De tels verres sont particulièrement utiles dans le domaine des guides d'onde pour transmissions optiques, car ils possèdent la faculté, dans certaines conditions, d'échanger le cation du métal monovalent avec un cation étranger, cette opération se traduisant par un changement, dans le verre ainsi traité, de l'indice de réfraction. Par guides d'ondes on entend, par exemple, aussi bien les microlen-

tilles coiffant les fibres optiques et servant à injecter des signaux lumineux dans celles-ci que les fibres elles-mêmes.

On sait que, récemment, de nombreuses études ont été entreprises pour développer des verres optiques à indice de réfraction variable permettant de fabriquer des microlentilles et des fibres optiques à faible perte de transmission. En effet, lorsque dans une fibre optique l'indice décroît radialement du centre vers l'extérieur selon une loi déterminée, les signaux transmis ne subissent qu'un affaiblissement et un déphasage minimaux. Pour que de telles conditions soient remplies, la variation de l'indice suit, de préférence, une loi telle que $n = n_0 (1 - ar^2)$ où n_0 est l'indice au centre de la fibre de rayon r et a est une constante liée au type de verre utilisé.

Pour réaliser un guide d'onde possédant de telles propriétés, on part généralement d'un verre d'indice homogène auquel on donne une forme appropriée (barreau, par exemple, qu'on pourra ultérieurement mouler en forme de microlentille ou étirer en forme de fibre) et dont la composition comprend un ou plusieurs métaux susceptibles de diffuser vers l'extérieur et d'être remplacés, progressivement, par un autre métal dont la présence se traduit par un indice de réfraction différent de celui du verre de base. Les études ont en effet montré que l'influence sur l'indice de réfraction de la présence d'un métal dans un verre donné est liée au quotient de la polarisabilité électronique ($\text{\AA}^3$) par le rayon ionique ($\text{\AA}$) de ce métal, ce quotient étant relativement bas pour certains métaux dont l'influence sur l'indice de réfraction est faible, par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux (0,06 pour Li; 0,56 pour K; 0,2 pour Mg) mais nettement plus élevé pour des métaux tels que le césium (0,744), le thallium (1,572) et l'argent, l'influence des oxydes de ces métaux sur l'indice de réfraction étant nettement plus significative. Or, si on place un barreau de verre contenant des proportions convenables de tels métaux de poids moléculaire relativement élevé dans des conditions appropriées, par exemple dans un bain de sel fondu à une température suffisante pour promouvoir une migration de ces métaux sous forme cationique (température de l'ordre de 400-800 °C), il se produit un échange de ceux-ci par le ou les métaux contenus dans le bain de sel fondu. Si ce bain de sel contient des cations pour lesquels le rapport $\text{\AA}/\text{\AA}^3$ est inférieur au rapport correspondant du métal contenu dans le verre soumis à l'échange, son introduction conduira à un abaissement de l'indice du verre, abaissement dont l'étendue est fonction du degré de cet échange dans la zone considérée. Le taux de diffusion diminuant progressivement au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la périphérie en direction du centre du barreau, la variation d'indice consécutive suivra une fonction semblable, celle-ci, allant en croissant en direction du centre, se rapprochant plus ou moins de la loi idéale précitée suivant la nature de verre, celle du milieu de diffusion et les conditions opératoires.

On trouvera des renseignements détaillés sur ces questions dans les documents suivants: Glass Technology (1979), 20(5), 166-9; Applied Optics (1980), 19(7), 1092-95; Thin Solid Films (1976), 36(2), 493-6; Applied Physics (1975), 6(2), 223-8; Journal of the American Ceramic Society 54 (7), 321-26 (1971); Japan Society of Applied Physics 39 (1970), 63-70; FR-A-2.488.413; FR-A-2.169.860; US-A-3.853.673; US-A-3.873.408; US-A-3.859.103; DE-A-3.008.656; GB-A-2.084.990; JP-A-82 42,547 (CA 97 42991); JP-A-82 56,353 (CA 97 77452); JP-A 81 44,023 (CA 96 204305).

Par ailleurs, le document «J. of the American Ceramic Society» 55, (9) 483 (1972) divulgue l'existence de verres contenant de 65 à 90 moles % de SiO₂, 5-25 moles % d'Al₂O₃ et 5 à 20 moles % de Cs₂O. Un second document, CA 100 90266 b (1984), divulgue un verre préparé par la technique sol-gel à base d'oxydes de Si, Al et Na. Ce verre contient, de plus, des halogénures d'argent (et non pas des oxydes) comme agents photochromiques. Le document CA 97, 77460 (1982) divulgue le dopage avec gradient de concentration d'un verre aluminosilicaté poreux par des oxydes de Rb, Tl ou Cs. Le document FR-A-2.175.934 concerne la préparation de formes de verre à indice variable par échange ionique dans un bain de sel fondu. Cependant, les verres décrits comme matières de départ dans ce document, quoique contenant du Cs ou du Tl (voir p. 8 en haut) et éven-

tuellement de l'aluminium (voir p. 11, 1.22 et 28), contiennent également du B_2O_3 .

On a maintenant découvert avec surprise que des barreaux obtenus à partir des verres aluminosilicatés de l'invention riches en oxydes de thallium ou argent et pouvant contenir du césium, fournissaient, après échange de ces métaux contre un métal alcalin tel que le sodium, le lithium ou le potassium dans un bain de sel fondu, dans des conditions opératoires relativement aisées à contrôler, des préformes dont l'indice de réfraction varie d'un façon plus prononcée qu'avec les verres optiques habituels (les différences d'indice entre le centre et la périphérie peuvent en effet atteindre de 1 à 15%), et ce suivant une fonction radiale se rapprochant de façon inattendue de la loi idéale de l'inverse du carré du rayon (parabole). Par ailleurs, ces préformes se laissent bien mouler ou étirer en fibres optiques par les moyens habituels, la qualité de celles-ci étant excellente en raison de la faible tendance à la microfissuration des verres de l'invention. Finalement, l'existence dans les présents verres de proportions élevées à la fois d'alumine et du ou des métaux diffusibles conduit à une structure ouverte favorisant un échange cationique très rapide et donc une économie d'énergie de traitement.

De préférence, les verres de l'invention contiennent de 2 à 20 moles % d' Al_2O_3 et de 2 à 20 moles % d'oxydes de Tl, avec, ou non, addition de Cs, Ag, ces métaux pouvant intervenir individuellement ou en mélanges. Ces limites ne sont cependant pas obligatoires et peuvent être outrepassées dans certains cas spéciaux. Ainsi, en variante, on peut avoir les compositions pondérales suivantes exprimées dans l'ordre: SiO_2 %; Al_2O_3 %; oxydes de Tl, Cs ou Ag ou mélanges de ces trois derniers composés: 60-85; 5-20; 5-20 ou 50-80; 10-25; 10-25. Bien entendu, les proportions molaires d' Al_2O_3 et des métaux modificateurs ne sont pas nécessairement égales, l'excès de l'un pouvant compenser un manque de l'autre.

Pour préparer les verres de l'invention, on a de préférence recours au procédé dit «Sol-gel» décrit, par exemple, dans les références suivantes: J. Mat. Sciences 13 (1978), 865-70; GB-A-2.084.990. Ce procédé consiste à préparer un mélange des ingrédients métalliques sous forme de certains de leurs composés organiques (de préférence des alcoxydes inférieurs) dans un solvant hydrophile approprié et, par hydrolyse contrôlée de ces composés et par lente évaporation des solvants, de réaliser une transformation progressive du mélange en un gel de consistance suffisamment ferme pour être manipulé. On sèche ensuite ce gel et, par chauffage à une température relativement peu élevée (900-1200° C), on lui fait subir une sorte de frittage ou densification en un verre homogène et exceptionnellement pur. Cette technique est particulièrement appropriée aux verres de l'invention (températures de densification relativement basses), car les oxydes de Tl, Cs et Ag sont très volatils aux températures normalement appliquées lors de la mise en œuvre des procédés habituels de fusion (1500° C ou plus) et, dans de tels cas, les pertes en de tels oxydes seraient considérables et incompatibles avec une fabrication économique.

Par ailleurs, on notera que le procédé sol-gel offre l'avantage majeur de permettre un dopage supplémentaire en thallium, césium ou argent, en intervenant aux stades précédant la densification finale où la structure passe de l'état poreux et translucide à celui de verre parfaitement transparent. En effet, aux stades préliminaires où le matériau issu de la gélification de la solution d'alcoxydes est à l'état de gel rigide plus ou moins condensé (suivant les températures de séchage et de densification auxquelles il a déjà été soumis), sa porosité lui permet d'absorber dans ses vides interstitiels une dose supplémentaire de métaux de dopage (par exemple fournis par un bain de sels fondus dans lequel on trempe la préforme poreuse pendant un temps donné). En ce qui concerne le temps nécessaire à cette opération, on peut soit prévoir un temps et une température suffisants pour que l'ajout de métal supplémentaire soit distribué de façon homogène dans la masse poreuse, soit un temps inférieur, auquel cas cet ajout sera distribué suivant un gradient de concentration. Bien entendu, après adjonction de cet apport supplémentaire de métal, la

masse est à nouveau chauffée à une température suffisante pour assurer une densification et la vitrification définitive.

On notera, en outre, que des considérations similaires s'appliquent en ce qui concerne l'échange final des métaux monovalents modificateurs tels que Tl, Cs ou Ag par des métaux alcalins ou alcalino-terreux, échange permettant de réaliser un verre à indice de réfraction variable décroissant radialement du centre vers sa périphérie. En effet, on peut aussi bien réaliser un tel échange sur la préforme entièrement vitrifiée et densifiée (comme décrit plus haut) que sur le verre encore à l'état opalescent et poreux, c'est-à-dire au stade précédant sa vitrification finale entre environ 900 et 1200°. Dans un tel cas, l'échange peut se faire avec une plus grande rapidité que dans le cas du verre terminé du fait que les phénomènes de diffusion sont plus rapides dans une structure poreuse que dans une structure non poreuse. Bien entendu, si l'échange est effectué à ce stade préliminaire, on complète ensuite la fabrication de la préforme par une étape de chauffage aboutissant à la coalescence complète du verre, celui-ci possédant alors directement un gradient d'indice de réfraction convenant à la fabrication des microlentilles ou des fibres optiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Pour la compréhension de ceux-ci, on se référera au dessin où:

La fig. 1 est un spectre obtenu par analyse dispersive énergétique de rayons X d'un verre contenant du césium, une partie de celui-ci ayant été remplacée, par diffusion, par du potassium.

La fig. 2 représente le profil radial de la variation des taux de Cs et K dans une section droite d'un barreau constitué du verre de la fig. 1.

Exemple 1:

On a préparé trois solutions A, B et C en mélangeant les ingrédients suivants:

A: Silicate d'éthyle ($Si(OEt)_4$)	46,5 g
Ethanol (EtOH)	30 g
B: Complexe ester acétylacétique-dibutylaluminium ($AlBu_2AA$)	11,9 g
Isopropanol (iPrOH)	10 g
Acétylacétone (AcAc)	0,6 g
C: Perchlorate d'argent ($AgClO_4$)	8,2 g
EtOH	20 g
Toluène	30 g
Benzène	10 g

On a mélangé les solutions A et B puis, à ce premier mélange, on a ajouté la solution C. On a obtenu ainsi une solution de base (SAA) contenant les pourcents en poids suivants des divers ingrédients: EtOH 29,9; $Si(OEt)_4$ 27,8; iPrOH 6; 2,4-pentanedione 0,4; $AlBu_2AA$ 7,1; $AgClO_4$ 4,9; toluène 17,9; benzène 6,0.

On a ensuite provoqué la gélification de la solution SAA par adjonction de différents mélanges eau-alcool, ces mélanges étant les suivants (v/v):
 i = 15% H_2O - 85% EtOH;
 ii = 30% H_2O - 70% EtOH;
 iii = 60% H_2O - 40% EtOH;
 iv = 30% H_2O (contenant 0,2% en poids de polyméthylméthacrylate (PMMA) - 70% EtOH).

On a ajouté ces solutions i à iv à des portions de la solution SAA et on a abandonné les mélanges ainsi obtenus 2 h à température ambiante de manière que se forme un gel.

Les quantités de chacune des solutions i à iv ajoutées à des portions de la solution SAA figurent au Tableau I ci-dessous.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

Les gels ci-dessus ont été obtenus dans des récipients cylindriques en verre de borosilicate de dimensions appropriées pour fournir, après démoulage, des cylindres de gel d'environ 10-20 cm de long et d'environ 2 cm de diamètre. On a séché ces cylindres 240 h à l'air dans une étuve portée à 60-80° C jusqu'à obtenir une matière translucide, dure et rigide. Puis on a sélectionné les échantillons e et j

Tableau I

Essai N°	Solution SAA (ml)	Solution i à iv (ml)
a	50	i 50
b	40	i 60
c	33,3	i 66,6
d	25	i 75,0
e	50	ii 50
f	40	ii 60
g	33,3	ii 66,6
h	66,6	iii 33,3
i	50	iv 50
j	40	iv 60

et on les a soumis aux opérations de chauffage suivantes dans un courant d'oxygène:

1. de 20° à 600° C au taux de 1°/min puis 4 hrs à 600° C;
2. de 600 à 800° C au taux de 1°/min puis 4 hrs à 800° C;
3. de 800 à 980° C au taux de 1°/min puis 1 hr à 980° C;
4. Refroidissement à 900° C, chauffage jusqu'à 1030° C au taux de 5°/min et, finalement, maintien 1 h à cette dernière température.

On a ainsi obtenu un barreau de verre monolithique, transparent et homogène de propriétés suivantes:

Analyse (en poids): SiO₂ (76,1%); Al₂O₃ (10%); Ag₂O (22,8%)
(moles %): SiO₂ (85); Al₂O₃ (7,5); Ag₂O (7,5)

Densité: 2,7; index de réfraction (n) = 1,51

Exemple 2:

On a procédé de manière analogue à ce qui est décrit à l'exemple 1 et mélangé une solution de Si(OEt)₄ dans l'alcool absolu avec une solution contenant un complexe ester acétylacétique-di-(sec)butylate d'aluminium Al(s.BuO)₂AA dissous dans l'isopropanol et l'acétyl-acétone et avec une solution d'éthylate de césium (CsOEt) dans l'éthanol absolu, le tout de manière à réaliser un mélange homogène (SAC2) de composition pondérale suivante: EtOH 43,50; Si(OEt)₄ 26,46; iPrOH 14,5; acétyl-cétone 0,3; Al(s.BuO)₂AA 9,59; CsOEt 5,65.

Pour effectuer la gélification, on a ajouté à 40 ml de la solution ci-dessus un mélange constitué de 4,5 g H₂O, 4,1 g de solution d'ammoniaque à 0,2 N et 50,7 g d'alcool. De manière générale, on a constaté que par addition à la solution des alcoxydes SAC2 d'environ 6 moles d'H₂O et 0,01 mole de NH₄OH par mole d'alcoxydes on obtenait des gels utilisables à partir de la solution SAC2.

Dans le cas présent, on a obtenu un tel gel après 2 jours à température ordinaire. On a séché ce gel comme à l'exemple 1, puis en faisant passer la température lentement de 40 à 100° C en une semaine environ. Puis après avoir retiré le gel sec et dur de l'étuve, on lui a fait subir le traitement thermique suivant:

1. de 20° C à 600° C, à 3°/min, puis 4 hrs à cette température;
2. de 600° à 800° C, à 1°/min, puis 4 hrs à 800° C;
3. de 800 à 1030° C, à 1°/min, puis 1 hr à 1030° C;
4. de 1030 à 1050° C, à 1°/min, puis 1 hr à 1050° C.

Finalement, on a chauffé le barreau ½ h à 1200° C sous un courant d'hélium, ce qui a fourni un échantillon de verre transparent sans fissures de composition suivante:

% en poids: SiO₂ 55,6; Al₂O₃ 11,8; Cs₂O 32,6

moles %: SiO₂ 80; Al₂O₃ 10; Cs₂O 10

Densité: 2,8; n = 1,50

Exemple 3:

On a ajouté 0,25 ml d'eau dans 4,75 ml d'EtOH à la solution SAC2. Il est à noter que, comparativement à l'exemple 2, la quantité d'eau utilisée maintenant n'est que le 1/8 de ce qu'elle était à l'exemple 2 pour provoquer la gélification et la quantité d'alcool n'est que

de 0,4. Puis, on a ajouté 0,15 ml de HCl 0,5 N et on a laissé le mélange au repos 2 jours pendant lesquels le gel s'est formé.

Après démoulage et séchage 14 jours à 68° C dans les conditions décrites aux exemples précédents, on a fait subir aux échantillons

5 l'un ou l'autre des traitements thermiques suivants:

1. 25-650° C à 1°/min; 2 hrs à 650° C
2. 650-930° C à 1°/min; 5 hrs à 930° C
- II. 1. 25-450° C à 1°/min; 30 hrs à 450° C
2. 450-750° C à 1°/min; 10 hrs à 750° C
3. 750-920° C à 1°/min; 2 hrs à 920° C
- III. 1. 25-650° C à 2°/min; 2 hrs à 650° C
2. 650-850° C à 1°/min; 6 hrs à 850° C
3. 850-1030° C à 1°/min; 2 hrs à 1030° C

15 Les échantillons soumis au traitement thermique I ci-dessus ont fourni un verre transparent, mais fortement fissuré et se pulvérisant en particules au choc. Les échantillons résultant des traitements II et III étaient également fissurés et d'aspect opalescent (non transparent), cet aspect étant probablement causé par une cristallisation superficielle du verre. On n'a pas constaté le phénomène de «bloating», c'est-à-dire de gonflement de la matière ou de formation de bulles consécutives au dégagement des vapeurs des produits volatils.

On a rempli un moule de frittage sous pression des particules («crumbs») de verre résultant du bris d'un échantillon soumis au traitement II ci-dessus et on l'a soumis à un pressage de 4 t/cm² à 25 1200° C pendant 60 min. On a obtenu ainsi des préformes similaires à celles de l'exemple 2, la température utilisée pour le frittage, nettement inférieure à la température normale de fusion du verre, étant insuffisante pour causer la volatilisation d'une quantité notable 30 d'oxyde de césium.

Exemple 4:

On a procédé comme à l'exemple 1 et préparé les solutions suivantes D, E et F à partir des ingrédients suivants. (La solution F 35 d'éthylate de thallium a été réalisée en dissolvant avec forte agitation cet organométallique dans l'isopropanol et le butanol sous azote sec en présence de P₂O₅ dans une boîte à gants. Lors de l'adjonction, des cristaux se sont formés qui se sont, peu à peu, redissous.)

D.	Si(OEt) ₄	190,42 g
	EtOH	203,87 g
E.	AlBu ₂ AA	48,76 g
	AcAc	2,095 g
	iPrOH	113,17 g
F.	TiOEt	40,24 g
	BuOH	75,0 g
	iPrOH	40,0 g

Par addition successive des solutions E et F à la solution D, on a obtenu un mélange (SAT4) contenant les proportions suivantes, en 50 poids, des ingrédients susmentionnés:

EtOH 28,6; Si(OEt)₄ 26,7; iPrOH 21,5; BuOH 10,5; acétyl-cétone 0,3; AlBu₂AA 6,8; TiOEt 5,6.

A 100 ml du mélange SAT4, on a ajouté diverses proportions d'éthanol aqueux 80/20 (v/v) et, après avoir mélangé intimement, on 55 a laissé au repos à température ambiante jusqu'à formation des gels. Les conditions de départ et les résultats sont consignés au Tableau II qui suit:

Tableau II

Essai	Solution H ₂ O/EtOH (ml)	Temps de gélification (h)
1	50	5,4
2	100	4,5
3	150	3
4	200	3

Après démoulage des échantillons de gel, on les a séchés au four pendant 3 jours, la température étant lentement mais régulièrement augmentée jusqu'à 85 °C lors de ce séchage. On a ainsi obtenu des barreaux purs et transparents, légèrement bleutés de gel sec.

On fait subir à ces échantillons le traitement thermique à l'air suivant:

20-920 °C, 1 °C/min; 2 hrs à 920 °C

920-980 °C, 6 °C/min; 2 hrs à 980 °C

On a ainsi obtenu des échantillons de verre incolore, parfaitement transparents et dépourvus de bulles d'air; quelques traces de fissures étaient présentes, aussi a-t-on préparé d'autres échantillons qu'on a densifiés dans les conditions suivantes:

20-800 °C, 1 °C/min; 4 hrs à 800 °C

800-920 °C, 1 °C/min; 5 hrs à 920 °C

920-950 °C, 1 °C/min; 5 hrs à 950 °C

- 5 Ces échantillons contenaient 85 moles % de SiO₂ et 7,5 moles % de chacun des constituants restants Al₂O₃ et Ti₂O. Densité 3,2, n = 1,55. Ils ne présentaient aucune fissure.

Exemple 5:

- 10 En utilisant les méthodes décrites aux exemples précédents, on a préparé, sous forme de préformes étirables pour fibres optiques, les verres dont la composition figure au Tableau III ci-dessous.

Tableau III

Echantillon	SiO ₂ %		Al ₂ O ₃ %		Cs ₂ O %		Ti ₂ O %		Ag ₂ O %	
	moles	poids	moles	poids	moles	poids	moles	poids	moles	poids
1	66,6	38,5	16,6	16,3	16,6	45,1			16,6	40,3
2	66,6	41,9	16,6	17,8						
3	66,6	31,3	16,6	13,3			16,6	55,4	15	37,7
4	70	24,8					30	75,2		
5	70	45,7	15	16,6	15	42,4				
6	72,8	38	13,6	12			13,6	50		
7	70	34,7	15	12,6			15	52,6		
8	70	42,2	15	15,4						

L'échantillon 4, sans alumine, a été préparé à des fins de contrôle; son comportement, lors des réactions d'échange cationique décrites ci-après, a été différent de celui des verres de l'invention.

Exemple 6:

Conversion des échantillons des exemples précédents en préformes de guides d'onde à indice de réfraction variable radialement.

On a immergé 5 heures un échantillon du verre préparé suivant l'exemple 2 (diamètre 3-5 mm) dans un bain de KNO₃ fondu et maintenu à 600 °C.

Après avoir retiré l'échantillon du bain, on a constaté par analyse globale de la composition du verre qu'environ 50% (moles %) du césium était remplacé par le potassium. L'analyse (voir fig. 1) a été effectuée par spectre de dispersion énergétique (rayons X) suivant la technique habituelle. Suivant cette technique, on irradie

l'échantillon par un faisceau électronique et les rayons X engendrés par les électrons secondaires sont enregistrés spectralement en fonction de leur énergie (keV). Le diagramme de la fig. 1 représente les 35 pics dus à la présence des différents métaux dans le verre analysé comme décrit ci-dessus, la hauteur de ces pics constituant une évaluation grossière des proportions moyennes relatives des constituants métalliques en présence.

La fig. 2 représente schématiquement la variation radiale de la 40 hauteur des pics principaux K et Cs lorsqu'on en effectue la même analyse par balayage d'une section droite de l'échantillon de verre, ce balayage s'effectuant suivant une direction reliant la périphérie p au centre c de cette section. Une mesure correspondante de l'indice de réfraction, fonction de la présence simultanée du Cs et du K, a 45 montré que la variation de celui-ci suit une courbe se rapprochant nettement de la parabole recherchée.

