

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 03369**

---

(54) Semi-produit pour la production de fibres optiques, procédé de préparation du semi-produit et fibres optiques obtenues à partir du semi-produit.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 03 B 20/00; C 03 C 3/30; G 02 B 5/14.

(22) Date de dépôt..... 15 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 21-8-1981.

---

(71) Déposant : QUARTZ ET SILICE, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Guerder et André Ranson.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Eudes, Saint-Gobain Recherche,  
39, quai Lucien-Lefranc, 93304 Aubervilliers.

SEMI-PRODUIT POUR LA PRODUCTION DE FIBRES OPTIQUES  
PROCEDE DE PREPARATION DU SEMI-PRODUIT  
ET FIBRES OPTIQUES OBTENUES  
A PARTIR DU SEMI-PRODUIT

La présente invention concerne un semi-produit pour la production de fibres optiques à grande ouverture numérique et faible atténuation, destinées essentiellement à la transmission de signaux lumineux, un procédé de fabrication de ce semi-produit et une fibre optique produite à partir de celui-ci.

Les verres constituant les fibres optiques de ce type doivent présenter les pertes par absorption et par diffusion les plus faibles possibles.

Les fibres sont généralement obtenues à partir d'une structure cylindrique composée d'au moins un matériau vitreux tel que l'indice de réfraction du centre de ladite structure (par exemple un coeur homogène) soit supérieur à l'indice de réfraction de la périphérie (par exemple une gaine) ; son ouverture numérique est d'autant plus grande que l'écart entre les indices de réfraction du centre et de la périphérie est plus important .

De plus, l'écart entre les coefficients de dilatation des verres constituant le coeur et la gaine doit être suffisamment faible pour éviter la formation de contraintes susceptibles de provoquer des fractures à l'issue de la fabrication du semi-produit et lors de son étirage sous forme de baguettes puis de fibres.

Il est connu que dans ce domaine les meilleurs verres sont la silice pure et les différentes silices dopées ; l'indice de réfraction de la silice peut en effet être modifié par l'adjonction d'éléments dopants : ainsi les oxydes de titane, d'aluminium ou de germanium l'augmentent

alors que le bore et le fluor le diminuent.

Parmi les différentes combinaisons possibles, celle qui satisfait le mieux les conditions précitées est le couple  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 \cdot \text{F}$ .

5 Pour obtenir une structure composite  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 \cdot \text{F}$  possédant une très bonne transparence et permettant d'obtenir par étirage une fibre optique à grande ouverture numérique et faible atténuation, il est cependant nécessaire de résoudre deux difficultés majeures : la première est d'éviter qu'une partie du titane, même très faible, passe fût-ce localement, de l'état d'oxydation  $\text{Ti}^{4+}$  à l'état  $\text{Ti}^{3+}$  pendant la formation de la silice dopée au titane ou au cours de son réchauffage lors du dépôt  
10 d'un second verre et/ou lors de son étirage ; il est en effet connu que l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  augmente considérablement les pertes par absorption comme l'indique notamment la publication de brevet française n° 2.002.589. La seconde est d'arriver à incorporer une quantité suffisante de fluor dans  
15 la silice pour diminuer fortement l'indice de réfraction de ladite silice.

Il est connu depuis longtemps de préparer une silice dopée au titane par décomposition thermique de composés gazeux du Si et du Ti, tels que  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{TiCl}_4$ , en présence d'oxygène. Le procédé classique utilisant un  
20 chalumeau oxyhydrique donne une silice contenant en moyenne 1 000 ppm de groupes hydroxyles et donc impropre à la fabrication de fibres optiques de télécommunications. En effet, une concentration aussi élevée en ions OH se traduit par des bandes d'absorption intenses dans le proche infra-rouge, zone spectrale très utilisée dans les applications optiques industrielles.

25 D'autre part, en ce qui concerne la silice pure ou les verres simples à base de silice, l'influence des groupes hydroxyles sur l'atténuation est bien connue ; elle est notamment décrite dans l'article de KAISER et al. publié dans la revue "Journal of the Optical Society of America" 1973 63,9,1141. Selon cet article, par exemple pour une teneur de 50 parties  
30 par million d'ions OH, les atténuations mesurées aux longueurs d'ondes de 720, 820; 880 et 945 nanomètres sont respectivement égales à 3,5 - 0,2 - 4,5 - et 50 dB/km.

Pour remédier à cet inconvénient, on s'était efforcé d'exclure toute trace d'eau dans la silice. Un tel procédé est décrit dans le brevet français  
35 n° 1 380 371 ; il consiste à introduire un composé de silicium oxydable et exempt d'hydrogène dans une flamme également exempte d'hydrogène.

Ce type de procédé a été par la suite utilisé pour obtenir une silice dopée au titane : comme l'expose le brevet français n° 2 150 327, il suffit d'introduire au moins un composé

dù silicium oxydable et dépourvu d'hydrogène et un composé du titane oxydable et dépourvu d'hydrogène dans un courant gazeux, également exempt d'hydrogène, contenant de l'oxygène porté à haute température. Dans ces conditions on obtient bien une silice dopée au titane dépourvue d'ions OH, 5 toutefois il a été constaté que ladite silice possède une transparence assez faible due à une coloration violette. Cet inconvénient résulte du fait que le titane incorporé dans la silice se présente en partie sous la forme  $Ti^{3+}$ .

Il est également connu de fabriquer de la silice dopée au fluor et 10 d'en recouvrir un support en matière siliceuse.

Ainsi, le dépôt d'une couche de verre de silice dopée au fluor sur une tige ou un tube de silice fondue pure, est décrit dans le brevet français n° 2 208 127. On l'obtient en envoyant du fluorure de silicium gazeux  $SiF_4$  autour de la tige animée d'un double mouvement de translation 15 et de rotation ; par oxydation dans un plasma, il se forme de la silice dans laquelle du fluor se trouve incorporé. Cependant, ce procédé ne permet d'introduire que de faibles quantités de fluor dans la couche de silice formée, et l'écart entre les indices de réfraction est insuffisant pour obtenir les caractéristiques désirées.

Pour remédier à cet inconvénient, le brevet français n° 2 231 459 propose un procédé de préparation de silice synthétique vitreuse dopée au fluor et exempte d'ions OH, par réaction d'un composé du silicium, tel que  $SiCl_4$  et d'un composé fluoré, avec l'oxygène contenu dans un courant gazeux exempt d'hydrogène, dans la flamme d'un brûleur à plasma inductif. 25 Le composé utilisé pour le dopage de la silice est un composé organique fluoré, à savoir le dichlorodifluorométhane,  $CCl_2F_2$ , ajouté sous forme de vapeur à l'oxygène introduit dans le brûleur à plasma, et qui se décompose dans la flamme très chaude du plasma en même temps que se forme  $SiO_2$ . La silice vitreuse ainsi dopée au fluor est déposée radialement sur 30 la surface d'une ébauche de silice pure ou dopée par des ions métalliques.

Ce procédé permet bien d'obtenir une quantité suffisante de fluor dans la silice formée à la périphérie mais il présente un inconvénient majeur, il n'enseigne pas la méthode pour obtenir au centre une silice dopée au titane exempte d'ions  $Ti^{3+}$  ; en outre, la présence de carbone 35 dans la molécule du composé fluoré augmente les risques de réduction du titane et accroît encore la proportion de  $Ti^{3+}$ . Ce procédé ne paraît donc pas adapté pour obtenir des fibres optiques de qualité appropriée.

Le brevet français n° 2 321 710 décrit une autre méthode pour obtenir une fibre optique constituée d'un coeur en silice dopée au titane et d'une

gaine en silice dopée au fluor. Elle consiste à partir d'un cylindre de silice dopée au fluor dans lequel on introduit une tige de silice dopée au titane, et à souder intimement ces deux pièces en les étirant dans un four tubulaire.

5        Outre les inconvénients déjà mentionnés, ce procédé nécessite une série d'opérations d'usinage, de polissage et de nettoyage qui le rendent long et coûteux. De surcroît, le risque n'est pas nul d'apparition à l'interface coeur-gaine de défauts qui sont une cause importante de pertes par diffusion.

10        La présente invention a pour objet un autre procédé de fabrication d'un semi-produit cylindrique constitué, au moins dans sa partie centrale ou coeur, de silice dopée au titane d'une très bonne transparence susceptible d'être recouverte directement, sans altération de ses propriétés, par une couche de verre dont l'indice de réfraction est inférieure à celui de ladite silice dopée.

15        L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un semi-produit cylindrique formé d'une partie centrale composée de silice dopée au titane, et d'une partie externe composée de silice dopée au fluor, ne présentant pas les inconvénients techniques connus.

20        Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication, à rendement élevé, d'un semi-produit de grande pureté dont on peut maîtriser les teneurs en titane, en fluor et en groupes hydroxyles.

25        Un objet de l'invention est également un semi-produit composé de silices dopées au titane et au fluor dont les teneurs peuvent varier dans une large gamme.

30        Pour atteindre l'un de ces buts, l'invention propose essentiellement de décomposer dans la flamme d'un brûleur à plasma inductif au moins un composé du silicium et un composé du titane, en présence d'un apport déterminé d'hydrogène, à les faire réagir avec l'oxygène contenu dans le gaz d'alimentation du brûleur et/ou dans le gaz vecteur pour former  $\text{SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en regard d'un support stable à la chaleur de manière à y déposer la silice et l'oxyde de titane sous forme d'une masse vitreuse homogène présentant une concentration choisie en groupes hydroxyles comprise entre 10 et 50 parties par million.

35        Selon l'une des caractéristiques de l'invention, l'hydrogène est apporté sous forme combinée par l'un au moins des composés du silicium et du titane.

      Selon cette dernière caractéristique la teneur totale en hydrogène du ou des composés initiaux envoyés dans la flamme est telle que la quantité de groupements hydroxyles incorporés dans la silice dopée est compri-

se entre 10 et 50 parties par million et de préférence entre 20 et 30 parties par million.

De façon avantageuse, les composés du silicium et du titane sont injectés extérieurement au brûleur et pénètrent transversalement dans la  
5 flamme du plasma. La haute température de cette flamme conduit à une dissociation thermique des composés qui y sont injectés et à la création d'un mélange de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans la partie de la flamme du brûleur proche du support.

Un avantage très important du procédé selon l'invention est l'obten-  
10 tion d'une masse vitreuse qui reste parfaitement transparente et incolore tant au moment de la formation du semi-produit que lors de son étirage sous forme de baguettes puis de fibres. L'absence de toute coloration violette, qui est la preuve de l'absence de titane à des degrés d'oxydation autres que  $\text{Ti}^{4+}$ , est assurément liée à la présence dans le réseau vitreux  
15 de groupes hydroxyles formés par oxydation de l'hydrogène contenu dans au moins un des composés envoyés dans la flamme du brûleur.

On ne peut émettre que des hypothèses sur le phénomène mis en cause ; il a simplement été constaté que la variation de la transparence est directement liée à la variation de la teneur en hydrogène des matières uti-  
20 lisées, le gaz d'alimentation du plasma et des gaz vecteurs étant exempts d'hydrogène.

La teneur totale en hydrogène du mélange des composés envoyés dans la flamme du plasma doit être comprise entre 100 et 500 parties par million. En effet, au dessous de 100 ppm d'hydrogène, l'oxyde de titane peut commen-  
25 cer à se présenter sous forme  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ; au dessus de 500 ppm d'hydrogène d'autre part, la concentration en ions OH est telle que les bandes d'absorption caractéristiques, aux longueurs d'onde de 720, 820, 880 et 945 nanomètre, sont trop intenses et trop larges pour permettre des applications optiques dans le proche infrarouge.

Un autre avantage important présenté par la silice dopée ainsi obtenue est que l'oxyde de titane reste sous la forme  $\text{Ti}^{4+}$ , même lorsqu'on recouvre ultérieurement ladite silice par une autre silice dopée telle que la silice dopée au fluor.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront  
35 de la description détaillée ci-dessous, faite en référence aux figures suivantes :

- la figure 1 est une vue schématique du dispositif employé pour la préparation de la silice dopée au titane,

- la figure 2 est une vue schématique du dispositif employé pour ob-

tenir un dépôt radial sur la silice dopée au titane.

Dans le dispositif schématisé sur la figure 1, une enceinte pratiquement close 10 abrite de l'atmosphère ambiante le brûleur à plasma. Ce brûleur, porté par un support réglable 12 qui permet de faire varier son orientation, comprend un tube de silice 13 entouré d'une bobine d'induction 14 reliée électriquement à un générateur 15. Il est avantageux d'opérer avec un générateur haute tension (10 kilovolts) et haute fréquence (2 mégahertz). Le tube de silice possède une extrémité fermée munie d'un ajutage 16 par lequel on introduit le ou les gaz plasmagène tels que l'air, l'oxygène, l'argon, le protoxyde d'azote ou leurs mélanges. Il est impératif, néanmoins, de choisir un mélange de gaz contenant de l'oxygène libre ou combiné, pour assurer la formation chimique de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$ .

L'amorçage du brûleur à plasma est réalisé selon la méthode classique, en envoyant tout d'abord un courant gazeux d'argon par l'ajutage 16 et en introduisant dans le champ de la bobine d'induction une tige métallique reliée à la masse. L'argon est ensuite remplacé le plus rapidement possible par le gaz plasmagène choisi.

Dans le tube de silice 13 prend alors naissance un plasma 17 qui se termine à l'extérieur par une "flamme" 18 atteignant des températures très élevées, de l'ordre de 10 000°C.

Deux ajutages 19 et 20 sont disposés à l'extérieur du brûleur à plasma, de préférence de chaque côté du tube de silice 13 et transversalement à la flamme. Lesdits ajutages, dirigés vers la flamme, sont avantageusement fixés sur un support permettant de les orienter à volonté, comme représenté sur la figure pour l'ajutage 19.

L'ajutage 20 est relié par l'intermédiaire de la tubulure 21 à un évaporateur 22 contenant le tétrachlorure de silicium à l'état liquide, que l'on chauffe à l'aide du dispositif de chauffage 23. On place autour de la tubulure 21 une résistance chauffante 24 pour éviter la condensation des vapeurs de tétrachlorure de silicium qui y circulent. Un débitmètre 25 intercalé sur le circuit indique la quantité de tétrachlorure évaporée par unité de temps. Les vapeurs de  $\text{SiCl}_4$  sont entraînées, à travers l'ajutage 20, vers la flamme du plasma, par un gaz vecteur arrivant par la tubulure 26 dans l'évaporateur 22. Ce gaz vecteur est de préférence de l'oxygène mais peut être également de l'azote ou de l'argon si le gaz plasmagène est très riche en oxygène ; le gaz vecteur peut être aussi constitué d'un mélange d'oxygène ou d'air avec un gaz inerte. On pourra compenser la faible teneur éventuelle en oxygène de la flamme du plasma par l'emploi d'un gaz vecteur très riche en oxygène.

L'ajutage 19 est relié par l'intermédiaire de la tubulure 27 à un évaporateur 28 contenant du tétrachlorure de titane à l'état liquide, que l'on chauffe à l'aide du dispositif de chauffage 29. Une résistance chauffante 30 entoure la tubulure 27 afin d'éviter la condensation des vapeurs de  $TiCl_4$  sur ses parois. Un débitmètre 31 placé en amont de l'ajutage 19 indique la quantité de tétrachlorure évaporé par unité de temps. Les vapeurs de  $TiCl_4$  sont entraînées par un gaz vecteur arrivant dans l'évaporateur 28 par la tubulure 32. La composition de ce gaz est identique à celle du gaz arrivant par la tubulure 26.

10 Le ou les gaz vecteurs, de même que le ou les gaz plasmagènes, doivent être rigoureusement secs et sont envoyés si nécessaire sur une matière desséchante.

L'élaboration du lingot se fait à partir d'une ébauche 33 de silice vitreuse de qualité ordinaire sur laquelle se dépose axialement la silice dopée. Cette ébauche est portée par un dispositif mobile 34 qui comprend des organes permettant de la positionner devant la flamme et de la déplacer en translation par rapport à celle-ci ; elle est de plus entraînée en rotation pendant toute la durée de l'opération par un montage mécanique de type connu comportant un mandrin 35. Cette rotation est nécessaire pour obtenir un lingot cylindrique de diamètre régulier.

Il est évidemment possible d'utiliser plus de deux ajutages, par exemple en les disposant en couronne autour de la flamme du plasma de manière à obtenir une bonne répartition de l'injection extérieure des produits. Il est également possible, grâce à une dérivation 36 disposée en aval des débitmètres et à un système de vannes 37 à 40, d'injecter directement dans la flamme le mélange des composés du silicium et du titane par un seul ajutage.

Pour contrôler l'apport d'hydrogène, il est important d'utiliser des matières premières, en particulier des gaz plasmagènes et des gaz vecteurs, absolument dépourvus d'hydrogène sauf au moins une, à teneur déterminée. Ainsi, il est commode d'opérer avec du  $SiCl_4$  et du  $TiCl_4$  purs, et d'utiliser, pour obtenir les ions OH, une quantité connue d'un composé du silicium et/ou du titane, ayant une formule chimique contenant au moins un hydrogène : à titre d'exemple non limitatif, il est pratique d'ajouter au  $SiCl_4$ , garanti pur, sans impureté hydrogénée, une quantité déterminée de trichlorosilane  $SiHCl_3$ .

On pourra aussi utiliser un composé hydrogéné du titane tel que le titane soit sous forme  $Ti^{4+}$ . Un exemple intéressant de composé du titane utilisable est le titanate d'isopropyle  $Ti(OC_3H_7)_4$  car ce produit a une

forte teneur en hydrogène. Il est bien évident que l'hydrogène nécessaire pourra provenir simultanément des composés du silicium et du titane. L'injection dans la flamme du chalumeau à plasma du ou des composés hydrogénés pourra être réalisée indépendamment de l'injection des composés du silicium et du titane.

Après avoir amorcé le brûleur à plasma comme précisé précédemment on chauffe dans la flamme du plasma l'ébauche de silice synthétique, en rotation sur son mandrin à l'intérieur de l'enceinte, jusqu'à atteindre une température superficielle très élevée, supérieure à 2 000°C. Les vapeurs du ou des composés du silicium entraînées par le gaz vecteur sont alors injectées dans la flamme par l'ajutage 20 tandis que celles du ou des composés du titane arrivent par l'ajutage 19.

En présence du plasma oxygéné, le ou les composés du silicium sont décomposés en raison des températures très élevées et ils réagissent avec l'oxygène pour former  $\text{SiO}_2$  et éventuellement  $\text{H}_2\text{O}$ . Simultanément le ou les composés du titane sont décomposés et oxydés pour former  $\text{TiO}_2$  et éventuellement  $\text{H}_2\text{O}$ . Les oxydes ainsi formés à l'état de particules microscopiques se déposent sur l'ébauche selon une distribution sensiblement uniforme. Pour obtenir le dépôt d'un verre transparent et homogène, il est important de se trouver dans des conditions stables et invariables. Il faut par conséquent garder le "front de pousse" du lingot à une distance constante de la flamme du plasma afin de le maintenir à une température constante, ce qui s'obtient en reculant progressivement le dispositif mobile 34 au fur et à mesure de l'augmentation de longueur du lingot. En conséquence, un dispositif de détection de la position du lingot par rapport au plasma est ajouté à l'installation décrite précédemment pour commander les déplacements du support mobile. Ce dispositif, de type connu, n'est pas représenté sur le schéma ; il comprend par exemple une cellule photoélectrique. Les vitesses de translation et de rotation de l'ébauche sont réglées en fonction du diamètre du lingot, du degré d'homogénéité ou de la transparence que l'on désire obtenir pour le produit final, elle dépendent aussi du débit horaire des composés du silicium et du titane. Le débit horaire du ou des composés du titane est réglé de manière à obtenir dans la silice un pourcentage pondéral de  $\text{TiO}_2$  qui peut varier entre 0,1 et 8%.

Les qualités de la silice dopée au titane obtenue par le procédé selon l'invention sont clairement mises en évidence par les deux exemples comparatifs suivants. D'après les théories habituelles, nous admettons que l'eau entre dans le verre de silice sous forme d'ions OH.

EXEMPLE I

L'évaporateur 22 est rempli d'un mélange de tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) et de trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ), à raison de 34 grammes par kilogramme de  $\text{SiCl}_4$ . Les vapeurs des composés du silicium sont entraînées  
5 par un courant d'oxygène pur et sec délivré par la tubulure 26 à raison de 100 litres par heure. On règle le chauffage de l'évaporateur 22 pour obtenir un débit de 500 grammes par heure de composé du silicium.

L'évaporateur 22 est rempli de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ). Les vapeurs de  $\text{TiCl}_4$  sont entraînées par un courant d'oxygène pur et sec  
10 délivré par la tubulure 32 à raison de 20 litres par heure. On règle le chauffage pour obtenir un débit de  $\text{TiCl}_4$  de 50 grammes par heure. L'ajutage 16 délivre de l'oxygène pur et sec à un débit de 5 mètres cubes normaux par heure.

Dans ces conditions, on effectue par pousse axiale sur une ébauche  
15 de 80 millimètres de diamètre un dépôt de silice vitreuse contenant 3 % de titane sous forme de  $\text{TiO}_2$ , à raison de 160 grammes par heure.

En fin d'opération, on obtient un lingot cylindrique de silice dopée parfaitement transparente et incolore, de 90 millimètres de diamètre et pesant 40 kilogrammes. Sa teneur moyenne en OH est de 22 parties par million. Cette silice présente un indice de réfraction  $n_d = 1,470$ .  
20

Par mesure microcalorimétrique sur verre en masse avec un laser continu émettant à la longueur d'onde 1060 nm, on trouve une atténuation dans la masse inférieure à 4dB/km ; cette dernière valeur correspond à la limite de sensibilité de l'appareillage.

25 EXEMPLE II

En reprenant exactement les conditions opératoires de l'exemple précédent, on forme un lingot de silice dopée au titane à partir de  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{TiCl}_4$  purs en excluant toute présence d'hydrogène.

La teneur en OH, mesurée par l'intermédiaire de la bande d'absorption  
30 à 2 730 nm, est inférieure à 3 parties par million. La matière déposée (indice de réfraction  $n_d = 1,469$ ) présente une coloration violette dans toute la masse. L'atténuation, mesurée sur verre en masse par microcalorimétrie, est de l'ordre de 10 000 dB/km.

35

La fabrication d'un semi-produit répondant aux buts visés par l'invention, peut être réalisé en déposant radialement d'autres silices dopées sur le lingot de silice dopée au titane. Pour ce faire, on opère de la manière suivante :

Aux extrémités du lingot de silice dopée au titane, obtenu selon l'invention, on soude deux queues de silice de qualité ordinaire. Le lingot est alors monté, d'une manière connue en soi, sur un tour verrier conventionnel susceptible de se déplacer horizontalement. Ce montage permet la rotation du lingot sur lui-même et son déplacement alternatif à vitesse constante devant la flamme du plasma.

Selon la figure 2, le lingot 50, représenté en coupe transversale, est disposé de manière que son axe soit sensiblement perpendiculaire à celui du chalumeau à plasma précédemment décrit. Pour la clarté du dessin le tour verrier et son dispositif de déplacement, bien connu en soi, ne sont pas représentés. L'ensemble est enfermé dans une enceinte 51 pratiquement close. Deux ajutages 52 et 53 sont également disposés dans cette enceinte et présentent les mêmes possibilités de réglage que les ajutages 8 et 9 précédemment décrits.

L'ajutage 52 est relié par les tubulures 54 et 55 respectivement à un évaporateur 56 contenant le ou les composés du silicium et à un évaporateur 57 contenant le ou les composés du titane. Cette partie du montage est identique à celle représentée figure 1.

L'ajutage 53 est relié par les tubulures 58 et 59 respectivement à l'évaporateur 57 et à un réservoir 60 contenant un produit fluoré sous pression. La tubulure 59 est munie d'un manodétendeur 61 et d'un débitmètre 62. En outre, on peut introduire un gaz vecteur, tel que de l'oxygène sec, par la tubulure 63 raccordée en amont du débitmètre 62 à la tubulure 59.

Après avoir procédé à l'allumage du chalumeau à plasma suivant la technique connue et chauffé le lingot 50 en rotation, on ouvre les vannes 64 à 68 en maintenant fermées les vannes 69 à 71. Les évaporateurs 56 et 57 contiennent des mélanges identiques à ceux décrits sans l'exemple 1. Par les vannes 65 et 67, on envoie de l'oxygène pur et sec à un débit compris entre 20 et 100 litres par heure. On règle le chauffage des évaporateurs 56 et 57 afin d'obtenir un débit compris entre 0,5 et 3 kilogrammes par heure de composés du silicium et entre 50 et 200 grammes par heure de composé du titane. Les vapeurs entraînées sont injectées dans la flamme du plasma par l'ajutage 52. On dépose ainsi radialement sur le lingot 50 de la silice dopée au titane, la concentration en  $TiO_2$  étant constante ou variable selon que le débit en composé du titane est maintenu constant ou réduit progressivement en cours d'opération.

Quand le lingot 50 atteint le diamètre désiré, on ferme les vannes 66 et 68 et on ouvre les vannes 71 et 70. Par ces dernières, on envoie

de l'oxygène pur et sec à raison de 20 à 100 litres par heure et le gaz fluoré.

Le mélange d'oxygène et de gaz fluoré est injecté dans la flamme du plasma par l'ajutage 53.

5 Si l'on veut obtenir une grande vitesse de dépôt, le gaz fluoré sera de préférence un composé minéral, tel que l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub>, le trifluorure d'azote NF<sub>3</sub>, ou leur mélange.

Cependant, d'autres composés fluorés peuvent être également utilisés, tel que le dichlorodifluorométhane CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, la silice dopée au titane selon 10 l'invention ne présentant plus le risque de réduction du titane en Ti<sup>3+</sup>.

Les composés du silicium et du fluor, injectés dans la flamme du plasma, sont transformés en silice et en fluor et déposés radialement sur le lingot 50 sous la forme d'une couche, transparente et exempte de bulles, de verre de silice dopée au fluor. La silice ainsi obtenue peut compren- 15 dre un pourcentage pondéral de fluor compris entre 0,1 et 3 % ; cette teneur peut-être constante ou varier radialement.

Selon l'indice de réfraction recherché pour la silice déposée et la nature du gaz fluoré, le débit de ce dernier est réglé de manière à envoyer de 0,1 à 1 kilogramme par heure de composé fluoré, ainsi que l'il- 20 lustrent les exemples suivants :

#### EXEMPLE III

Dans cet exemple, l'évaporateur 56 ne contient que du SiCl<sub>4</sub> pur. Les vapeurs de ce composé, entraînées par de l'oxygène pur et sec, sont injectées dans la flamme par l'ajutage 52 à raison de 900 grammes de 25 SiCl<sub>4</sub> par heure. Du fluorure de soufre SF<sub>6</sub> emmagasiné sous pression dans le réservoir 60, est également injecté dans la flamme par l'ajutage 53 à un débit de 280 grammes par heure.

Dans ces conditions, on obtient, à raison de 50 grammes par heure, de la silice dopée au fluor présentant un indice de réfraction n<sub>d</sub> = 1,453. 30 On n'observe aucune coloration du coeur.

#### EXEMPLE IV

Dans cet exemple, les vapeurs de tétrachlorure de silicium pur, entraînées par de l'oxygène pur et sec, sont également injectées dans la flamme par l'ajutage 52 à raison de 1 000 grammes de SiCl<sub>4</sub> par heure. On 35 envoie par l'ajutage 53 du trifluorure d'azote NF<sub>3</sub>, à un débit de 270 grammes par heure.

Dans ces conditions, on obtient, à raison de 55 grammes par heure et toujours sans inconvénient, de la silice dopée au fluor présentant un indice de réfraction n<sub>d</sub> = 1,450.

Il est également possible de déposer une couche intermédiaire entre la silice dopée au titane et la silice dopée au fluor. Cette couche présentera un gradient de concentration caractérisé par une diminution continue de la teneur en titane et une augmentation continue de la teneur en fluor, au fur et à mesure de l'augmentation progressive du diamètre du lingot.

Le ou les composés du titane peuvent être injectés par l'ajutage 52 ou par l'ajutage 53 ; il suffit pour cela de jouer sur la fermeture et l'ouverture progressives des vannes 66 à 71. Les différents débits gazeux peuvent être réglés par des vannes à commande électrique ou pneumatique. Lorsque la couche de silice dopée au fluor est suffisante, on ferme la vanne 71 et l'on peut terminer l'opération par le dépôt d'une fine couche de protection en silice pure.

Bien que le fluor soit l'élément le plus intéressant, il est possible d'abaisser l'indice de réfraction en dopant la silice par du bore. Ce dernier peut être apporté notamment par décomposition d'halogénure de bore.

Si l'on compare les deux types d'association  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 \cdot \text{F}$  et  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  on constate que l'écart maximum entre les indices de réfraction peut être du même ordre de grandeur ; par contre les coefficients de dilatation, très proches dans le premier type d'association, divergent sensiblement dans le second type.

Pour éviter la formation de contraintes préjudiciables, il est recommandé de réaliser une couche intermédiaire, constituée d'un mélange de silice dopée au titane et de silice dopée au bore, entre le coeur dopé au titane et la gaine dopée au bore.

Par le procédé selon l'invention, on peut obtenir par pousse axiale un lingot de silice dopée au titane présentant un diamètre de 30 à 50 millimètres et une longueur de 400 à 1 000 millimètres. Puis on dépose radialement une silice dopée par exemple au fluor, pour arriver à un diamètre final pouvant être compris entre 50 et 120 millimètres.

Outre les avantages déjà mentionnés, les lingots obtenus par le procédé selon l'invention peuvent être réchauffés jusqu'à leur température de ramollissement sans prendre de précautions particulières.

Les lingots selon l'invention peuvent être placés dans un four d'étirage vertical et être facilement transformés en baguettes transparentes de plusieurs mètres de long et dont le diamètre est compris entre 8 et 20 millimètres.

Ces baguettes à leur tour, après un nettoyage soigné de leur surface sont étirés par des moyens connus sous forme de fibres de 100 à 600  $\mu\text{m}$

de diamètre. Ces fibres peuvent être protégées par une série de revêtements plastiques selon des méthodes connues de l'homme de l'art.

A titre d'exemple, une fibre optique obtenue par étirage d'un lingot fabriqué par le procédé selon l'invention dans des conditions voisines  
5 de celles décrites dans les exemples I et III présente la structure et les caractéristiques suivantes :

- un coeur de 200 micromètres de diamètre, constitué de silice dopée au titane (3 % de  $TiO_2$ ) présentant un indice de réfraction  $n_d = 1,470$

- une gaine de 50 micromètres d'épaisseur, constituée de silice dopée au fluor (2 % de fluor) présentant un indice  $n_d = 1,448$ .  
10

Cette fibre est ensuite recouverte par deux revêtements jouant uniquement un rôle de protection mécanique. Le premier revêtement, de 30 micromètres d'épaisseur, est réalisé à partir d'une résine silicone vulcanisable "haut indice" ( $n_d > 1,460$ ). Le deuxième revêtement, de 120  
15 micromètres d'épaisseur, est formé d'une matière thermoplastique.

Cette fibre présente une ouverture numérique égale à 0,253 et une atténuation de l'ordre de 5 dB/km aux longueurs d'onde usuelles dans le proche infra-rouge.

20

25

30

35

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de fabrication de fibres optiques à partir de silices dopées et comprenant les phases suivantes :

5 . formation d'un lingot cylindrique par dépôt axial sur un support stable à la chaleur, d'une silice dopée au titane obtenue par décomposition et oxydation dans la flamme d'un brûleur à plasma inductif d'au moins un composé du silicium et un composé du titane

10 . revêtement de la surface dudit lingot par un dépôt radial d'au moins une silice dopée telle que l'indice de réfraction de cette silice est inférieur à celui du lingot

. étirage du lingot ainsi revêtu, sous forme de baguettes puis de fibres de faible diamètre

caractérisé en ce que, lors de la première phase, les composés du silicium et du titane sont décomposés et oxydés en présence d'un apport déterminé  
15 d'hydrogène, pour former  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en regard du support de manière à y déposer une masse vitreuse présentant une concentration choisie en groupes hydroxyle, comprise entre 10 et 50 parties par million.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogène est apporté par l'un au moins des composés du silicium et du titane.

20 3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale en hydrogène du ou des composés envoyés dans la flamme du brûleur est telle que la concentration en groupes hydroxyles dans la silice dopée est comprise entre 20 et 30 parties par million.

25 4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la silice est formée à partir de la décomposition et de l'oxydation d'un mélange de tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) et de trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ).

30 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le titane est apporté par au moins un des composés choisis dans le groupe tétrachlorure de titane, titanate d'isobutyle, titanate d'isopropyle.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la quantité de titane injectée dans le plasma est telle que la silice vitreuse obtenue renferme un pourcentage pondéral de  $\text{TiO}_2$  compris entre 0,1 et 8 %

35 7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors de la seconde phase, on dépose radialement sur le lingot de silice dopée au titane, une silice dopée au fluor dont la teneur pondérale en fluor est comprise entre 0,1 et 3 %

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la si-

lice dopée au fluor est obtenue par décomposition d'un gaz fluoré composé par de l'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ ), du trifluorure d'azote ( $NF_3$ ) ou leur mélange.

5 9 - Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé en ce que, entre le coeur en silice dopée au titane et la périphérie en silice dopée au fluor, on dépose radialement une couche intermédiaire constituée par de la silice dopée simultanément par du titane et du fluor.

10 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que pendant la formation de la couche intermédiaire, on modifie la composition du mélange gazeux en diminuant progressivement le débit du ou des composés du titane et en augmentant progressivement le débit du composé fluoré.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les différents composés gazeux sont injectés extérieurement au brûleur et pénètrent transversalement dans la flamme du plasma.

12 - Fibre optique fabriquée par étirage d'un semi-produit cylindrique obtenu selon l'une quelconque des revendications précédentes.

20

25

30

35



Fig. 2

