

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 février 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/020362 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050802
- (22) Date de dépôt international : 17 août 2006 (17.08.2006)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0552520 17 août 2005 (17.08.2005) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ALCATEL** [FR/FR]; 54 rue la Boétie, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BLANCHANDIN, Stéphanie** [FR/FR]; 1/3 avenue de la porte

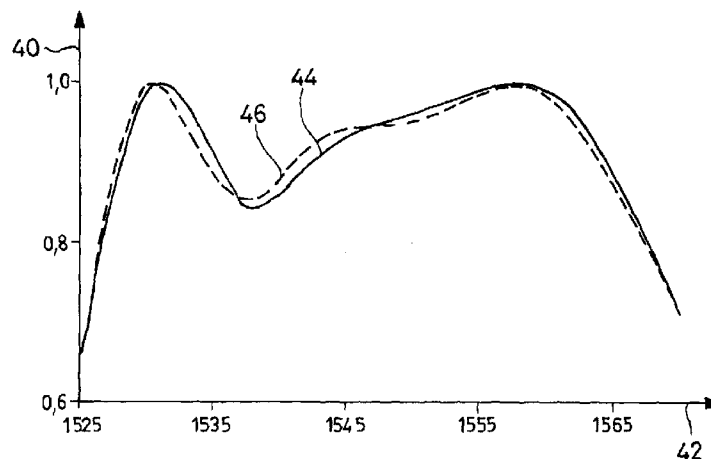
Brancion, Hall 5-2, F-75015 Paris (FR). **COLLET, Christine** [FR/FR]; c/o ALCATEL CIT, Route de Nozay, F-91460 Marcoussis (FR). **PASTOURET, Alain** [FR/FR]; 36 rue de Courdimanche, F-91940 Les Ulis (FR). **DE MONREDON, Sophie** [FR/FR]; c/o Université Pierre et Marie CURIE, Laboratoire de chimie de la matière condensée, 4 place Jussieu, F-75252 Paris 5 Cedex (FR). **JOLIVET, Jean-Pierre** [FR/FR]; c/o Université Pierre et Marie CURIE, Laboratoire de chimie de la matière condensée, 4 place Jussieu, F-75252 Paris 5 Cedex (FR). **CHANEAC, Corinne** [FR/FR]; c/o Université Pierre et Marie CURIE, Laboratoire de chimie de la matière condensée, 4 place Jussieu, F-75252 Paris 5 Cedex (FR).

- (74) Mandataire : **NICOLLE, Olivier**; COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL, 54, rue la Boétie, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: OPTICAL GUIDE COMPRISING NANOPARTICLES AND METHOD OF PRODUCING A PREFORM WHICH IS INTENDED TO FORM ONE SUCH OPTICAL GUIDE

(54) Titre : GUIDE OPTIQUE COMPRENANT DES NANOPARTICULES ET PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PREFORME DESTINEE A FORMER UN TEL GUIDE OPTIQUE



(57) Abstract: The invention relates to an optical fibre comprising a gain medium which is equipped with: a core (22) which is formed from a transparent material and nanoparticles (24) comprising a doping element and at least one element for enhancing the use of said doping element; and an outer sheath (26) which surrounds the core. The invention is characterised in that the doping element is erbium (Er) and in that the enhancing element is selected from among antimony (Sb), bismuth (Bi) and a combination of antimony (Sb) and bismuth (Bi). According to the invention, one such fibre is characterised in that the size of the nanoparticles is variable and included between 1 and 500 nanometers and preferably greater than 20 nm.

[Suite sur la page suivante]

WO 2007/020362 A2



AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une fibre optique comprenant un milieu amplificateur muni d'un cœur (22) formé d'une matériau transparent et de nanoparticules (24) comprenant un élément dopant et au moins un élément améliorant l'utilisation de ce dopant, et d'une gaine externe (26) entourant le cœur, caractérisé en ce que l'élément dopant est l'erbium (Er) et en ce que l'élément d'amélioration est choisi parmi Pantimoine (Sb), le bismuth (Bi) et une combinaison d'antimoine (Sb) et de bismuth (Bi). Conformément à l'invention, une telle fibre est caractérisée en ce que la faille des nanoparticules est variable et comprise entre 1 et 500 nanomètres, et de préférence supérieure à 20 nm.

Guide optique comprenant des nanoparticules et procédé de fabrication d'une préforme destinée à former un tel guide optique.

Domaine de l'Invention

La présente invention concerne un guide optique, et notamment une fibre optique, amplifiant des signaux de télécommunications et un procédé de fabrication d'une préforme destinée à former un tel fibre optique.

Art Antérieur :

Il est connu d'utiliser une fibre optique comprenant un milieu amplificateur pour régénérer le signal optique reçu par cette fibre et retransmettre le signal optique régénéré avec une intensité accrue. Pour cela, une telle fibre amplificatrice comprend :

- un cœur formé d'un matériau transparent incorporant au moins un élément dopant tel que des ions de terres rares comme l'erbium (Er) qui réalisent l'amplification du signal optique, et
- une gaine entourant le cœur qui vise à maintenir le signal optique majoritairement dans le cœur.

Classiquement, l'incorporation des éléments dopants et des éléments d'amélioration s'effectue par imprégnation de verre poreux avec des solutions comprenant ces différents dopants sous la forme de sels dissous. Cette voie présente l'inconvénient de ne pas permettre une incorporation satisfaisante de ces éléments dans la préforme préalable à la fabrication d'une fibre lorsque cette fabrication met en œuvre un procédé dénommé MCVD pour Modified Chemical Vapor Deposition.

En effet, le procédé MCVD met en jeu des hautes températures qui sont incompatibles avec la grande volatilité de nombreux éléments et/ou avec la faible stabilité des complexes formés à l'aide de ces éléments.

Un autre procédé de fabrication, dénommé « verre d'oxyde multicomposant » (ou MOG pour « Multicomponent Oxide Glass » en anglais) est également utilisé pour incorporer dans une fibre de nouveaux éléments.

Mais le procédé MOG utilise une synthèse classique verrière par mélange en creuset et un traitement thermique à haute température qui présentent notamment l'inconvénient de requérir des techniques de fibrages complexes et coûteuses.

En outre, les fibres optiques obtenues selon ce procédé MOG présente un taux d'atténuation du signal optique supérieur au taux d'atténuation d'une fibre obtenue à l'aide du procédé MCVD, compte tenu des impuretés introduites lors de la synthèse par creuset, et des problèmes de soudure vis-à-vis des fibres de transmission qui sont fabriquées au moyen d'un procédé MCVD.

Une fibre amplificatrice est décrite par exemple, dans la demande de brevet US-2003/0,175,003 qui enseigne l'utilisation de nanoparticules, d'une taille inférieure à 20 nm, contenant des éléments chimiques au voisinage de l'élément dopant pour améliorer l'amplification du signal, ces éléments étant dénommés par la suite éléments d'amélioration.

Ce document décrit aussi la synthèse organométallique de ces nanoparticules et leur implantation dans le cœur de la fibre via un procédé MCVD.

Résumé de l'invention

La présente invention comprend la constatation selon laquelle il existe un besoin pour un procédé de fabrication de fibres amplificatrices permettant d'introduire des éléments d'amélioration au voisinage de l'élément dopant afin de garder des propriétés physiques proches de celles d'une fibre silice standard et faciliter ainsi la soudure entre la fibre standard et la fibre amplificatrice ainsi fabriquée.

L'objet de la présente invention est une fibre optique comprenant un milieu amplificateur muni d'un cœur (22) formé d'un matériau transparent et de nanoparticules (24) comprenant un élément dopant et au moins un élément améliorant l'utilisation de ce dopant, et d'une gaine externe (26) entourant le cœur, caractérisé en ce que l'élément dopant est l'erbium (Er) et en ce que l'élément d'amélioration est choisi parmi l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et une combinaison d'antimoine (Sb) et de bismuth (Bi).

Une fibre optique selon la présente invention utilise de nouveaux types de nanoparticules comprenant de l'antimoine et/ou de bismuth. On profite ainsi des propriétés d'amélioration du bismuth et/ou de l'antimoine lorsque ces éléments sont au voisinage de l'erbium.

Par ailleurs, la taille relativement importante de ces nanoparticules, comprise entre 1 et 500 nm et de préférence supérieure à 20 nm, permet l'incorporation et le

maintien de ces dernières dans la fibre même lorsque des hautes températures sont mises en œuvre pour fabriquer le guide, par exemple lors d'un procédé MCVD.

Dans une réalisation, l'élément dopant et/ou l'élément d'amélioration est présent sous la forme d'oxyde. De fait, en formant la nanoparticule avec un élément dopant et/ou un élément d'amélioration oxydé, on limite les risques d'altération de la nanoparticule par une oxydation de ses éléments.

Selon une réalisation, le guide comprend de l'aluminium dans le cœur, à proximité des nanoparticules, cette disposition améliorant les propriétés des nanoparticules.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une préforme destinée à générer une fibre optique comportant un cœur, formé d'une matrice transparente et de nanoparticules comprenant un élément dopant et au moins un élément améliorant l'utilisation de cet élément dopant, et d'une gaine externe entourant le cœur, caractérisé en ce que :

- on effectue la synthèse des nanoparticules par une opération de précipitation d'au moins un sel en solution contenant l'élément d'amélioration et/ou l'élément dopant, puis
- on introduit les nanoparticules formées dans le cœur de la préforme par une opération d'imprégnation poreuse ou de dépôt chimique en phase vapeur modifié (MCVD).

Grâce à un procédé conforme à l'invention, on peut fabriquer des nanoparticules de compositions diverses et plus résistantes quant à leur incorporation dans une matrice verrière, étant donné que les éléments dopants et les éléments d'amélioration forment des nanoparticules de structures et de taille relativement importante, comprise entre 1 et 500 nm, et de préférence supérieure à 20 nm, donc moins volatiles et moins sensibles à la température que si ces éléments étaient introduits selon d'autres procédés.

Par ailleurs, les éléments dopants et/ou d'amélioration se présentent sous forme d'oxydes de telle sorte qu'ils sont moins sensibles aux hautes températures résultant des étapes propres au procédé MCVD, mises en œuvre par la suite pour fabriquer une préforme et la transformer en fibre comprenant ces nanoparticules.

Dans une réalisation, la précipitation des nanoparticules est obtenue dans des conditions de chimie douce, et notamment à pression ambiante. En d'autres termes, les moyens expérimentaux requis par le procédé sont peu coûteux.

Selon une réalisation, on effectue la précipitation dans une solution à pH contrôlé, par exemple en fonction des seuils de saturations des différents éléments mis en jeu.

Finalement, l'invention concerne aussi une fibre optique comportant un cœur, formé d'une matrice transparente et de nanoparticules comprenant un élément dopant et un élément améliorant l'utilisation de ce dopant, ainsi que d'une gaine externe entourant le cœur, obtenue par fibrage à partir d'une préforme fabriquée par le un procédé conforme à l'une des réalisations précédentes.

Description des figures :

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront avec la description effectuée ci-dessous, à titre illustratif et non limitatif, de réalisations de l'invention faisant référence aux figures ci-jointes sur lesquelles :

- les figures 1a et 1b, déjà décrites, sont des diagrammes représentatifs du gain généré par des fibres comprenant de l'antimoine ou du bismuth,
- la figure 2 représente une fibre amplificatrice conforme à l'invention,
- les figures 3a, 3b et 3c sont des schémas structurels de différents verres obtenus selon divers procédés, et
- la figure 4 est un diagramme représentatif du gain généré par une fibre amplificatrice conforme à l'invention.

Description détaillée de l'invention :

Les verres comprenant du bismuth ou de l'antimoine ont des caractéristiques particulièrement intéressantes décrites ci-dessous à l'aide des figures 1a et 1b qui représentent les gains d'amplification de matériaux comprenant de l'erbium comme élément dopant et de l'antimoine (figure 1a) ou du bismuth (figure 1b) comme élément d'amélioration.

Plus précisément, ces figures 1a et 1b représentent le gain (axe 10 des ordonnées) amplificateur du matériau considéré en fonction de la longueur d'onde du signal amplifié (axe des abscisses 12) pour des fibres comprenant de l'antimoine (courbe 14, figure 1a) ou du bismuth (courbe 16, figure 1b), ces gains étant comparé à ceux d'une fibre connue comprenant de l'aluminium comme dopant (courbe 18).

Il apparaît alors clairement que l'antimoine (Sb) ou le bismuth (Bi) ont des propriétés respectives intéressantes pour le traitement d'un signal optique, à savoir

l'élargissement la courbe (Sb) de gain du milieu amplificateur ou l'aplanissement de cette courbe (Bi).

Or l'utilisation d'un filtre visant à aplanir le gain d'une fibre est réduite lorsque la courbe de gain de cette fibre est aplanie. Cette réduction pouvant limiter l'énergie de pompage requise par cette fibre d'un pourcentage de l'ordre de 25%, il apparaît que le coût de fonctionnement de la fibre est significativement réduit.

Par ailleurs, des simulations montrent que l'élargissement de la bande de gain d'une fibre amplificatrice peut être de l'ordre de 15,5% de la largeur de cette bande qui peut alors dépasser 38nm de largeur, cette largeur étant requise pour certaines applications de télécommunications – 1530 à 1568 nm.

La figure 2 représente une fibre optique amplificatrice 20 conforme à l'invention. Elle présente un cœur 22 comprenant des nanoparticules 24 muni d'un élément dopant, tel que de l'erbium, entouré d'un ou plusieurs éléments d'amélioration tels que du bismuth et/ou de l'antimoine.

Conformément à l'invention, la fibre 20 a été obtenue par fibrage d'une préforme fabriquée à l'aide d'un procédé MCVD - dépôt chimique en phase vapeur modifiée - et permettant l'incorporation de ces nanoparticules 24 par absorption poreuse dans le cœur 22.

A ce stade, il convient de signaler que les nanoparticules 24 résistent à leur incorporation dans un verre, étant donné leur taille relativement importante, généralement comprise entre 20 et 500 nm. De plus, certains éléments dopant/ou d'amélioration se présentent dans ces nanoparticules sous la forme d'oxydes de telle sorte qu'ils sont moins susceptibles d'être détruits au cours des étapes visant à la fabrication de la préforme et sa transformation en fibre optique.

Ces nanoparticules 24 peuvent être générées selon un procédé conforme à l'invention, c'est-à-dire mettant en œuvre une précipitation de sels comprenant le(s) élément(s) dopant(s) et/ou le(s) d'amélioration devant être inclus dans les nanoparticules.

Selon un exemple relatif à la synthèse de nanoparticules comprenant de l'erbium (Er) comme élément dopant et l'antimoine (Sb) comme élément d'amélioration, une précipitation permet d'obtenir des nanoparticules d'antimoine, l'élément dopant erbium étant incorporé par la suite.

Ce mode opératoire utilise une solution aqueuse d'hexahydro-xyantimonate de potassium ($\text{KSb}(\text{OH})_6$) qui est introduite dans de l'eau maintenue à pH acide, afin d'obtenir la précipitation de nanoparticules comprenant de l'antimoine

La solution est par la suite placée sous agitation à température ambiante ou à 95°C pendant plusieurs jours. Des nanoparticules comprenant de l'antimoine sont finalement obtenues après centrifugation de la solution, lavage et séchage à l'étuve à 95°C .

Par la suite, ces nanoparticules peuvent incorporer l'erbium par un échange ionique obtenu grâce à une solution comprenant du chlorure d'erbium ErCl_3 en milieu aqueux ou avec l'acétylacétionate d'erbium $\text{Er}(\text{Acac})_3$ comprenant de l'eau et un solvant organique.

Après centrifugation et lavage, les nanoparticules sont ensuite dispersées dans un milieu aqueux à pH contrôlé et introduites dans le cœur d'une préforme réalisée à l'aide d'un dépôt chimique en phase vapeur modifiée, ou MCVD, par imprégnation d'une couche de verre poreux. Cette préforme fait ensuite l'objet d'un fibrage à l'aide d'un traitement thermique classique.

De manière analogue, on peut aussi préparer des nanoparticules comprenant du bismuth (Bi) au voisinage de l'erbium (Er).

Il convient de noter que le procédé de précipitation mis en œuvre par l'invention ne permet pas de connaître avec précision l'environnement de l'élément dopant (erbium dans cet exemple) vis-à-vis des éléments d'amélioration contrairement aux synthèses plus fines de nanoparticules, telle que la synthèse organométallique décrite dans la demande de brevet déjà citée.

Une explication relative à la structure des nanoparticules générées avec un procédé conforme à l'invention, est effectué à l'aide des figures 3a, 3b et 3c dans le cas d'un dopage erbium/antimoine.

Sur la figure 3a est représentée, de façon schématique, la structure type d'un verre de silice SiO_2 dopée obtenue selon un procédé MCVD classique, c'est-à-dire dans lequel les dopants sont introduits sans organisation particulière sous la forme de sels de chlorure dissous. Dans cette structure, l'élément dopant (Er) se retrouve entouré d'une matrice hétérogène et désordonnée de silicium pouvant comprendre l'élément d'amélioration (Sb). Toutefois, la majeure partie de cet élément d'amélioration s'est volatilisé à la suite des hautes températures et/ou se trouve trop éloigné de l'élément dopant pour interagir avec ce dernier.

Sur la figure 3b est représenté, de façon schématique, un verre 105 obtenu selon le procédé MOG déjà décrit, ce verre se présentant comme une présence statistique de l'élément d'amélioration (Sb) au voisinage de l'élément dopant (erbium) en raison de la possibilité de l'incorporer en proportion importante par rapport à l'élément dopant.

Finalement sur la figure 3c sont représentées, de façon schématique, des nanoparticules 30 obtenues selon le procédé conforme à l'invention. Pour des raisons de clarté, l'élément dopant (Er) et l'élément d'amélioration (Sb) ont été représenté sous la forme de sphères mais il convient de noter que, selon les observations expérimentales, ces éléments se présentent dans les nanoparticules sous des formes d'oxydes.

Le procédé de fabrication des nanoparticules ne permet pas un contrôle précis de la structure et de la taille de ces particules. Nonobstant la diversité des structures et des tailles des nanoparticules, leur taille peut être relativement importante, généralement comprise entre 1 et 500 nm, les résultats expérimentaux montrent que le gain d'amplification d'une fibre générée selon un procédé conforme à l'invention est très satisfaisant comme montré ci-dessous à l'aide de la figure 4 qui représente la courbe de gain (axe des ordonnées 40) d'amplification d'un signal optique en fonction de la longueur d'onde (axe des abscisses 42) de ce signal.

Il apparaît qu'une fibre munie de nanoparticules générées selon un procédé conforme à l'invention (courbe 46) peut présenter un gain sur une gamme de longueur d'onde plus large que la fibre fabriquée selon un procédé classique et sans élément dopant.

Le procédé selon la présente invention est susceptible de nombreuses variantes. De fait, la synthèse de nanoparticules par précipitation permet de générer de nombreux types de nanoparticules sur la base de divers éléments dopants, tel que l'erbium, et de différents éléments d'amélioration, tels que le bismuth ou l'antimoine.

Aussi un procédé conforme à l'invention peut être mis en œuvre pour fabriquer des nanoparticules utilisant le même élément comme élément dopant et comme élément d'amélioration.

En outre, un procédé conforme à l'invention permet d'envisager la synthèse de nanoparticules comprenant différents éléments dopants et/ou d'amélioration tels que : Te, Ta, Zr, Y, Pb, Nb, W, In, Ga, Sn, Mo, B, As, Ti.

Par ailleurs, une fibre conforme à l'invention peut comprendre, outre les nanoparticules, des éléments tels que de l'aluminium qui améliorent le gain de la fibre.

Finalement, il faut souligner que les applications d'une fibre amplificatrice conforme à l'invention peuvent être nombreuses. A titre d'exemple, une telle fibre peut être mise en œuvre comme fibre à amplification Raman, comme fibre laser Raman, comme fibre fortement non linéaire, comme fibre à absorbant saturable et/ou comme fibre polarisable.

Revendications

1. Fibre optique comprenant un milieu amplificateur muni d'un cœur (22) formé d'une matière transparente et de nanoparticules (24) comprenant un élément dopant et au moins un élément améliorant l'utilisation de ce dopant, et d'une gaine externe (26) entourant le cœur, caractérisé en ce que l'élément dopant est l'erbium (Er) et en ce que l'élément d'amélioration est choisi parmi l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et une combinaison d'antimoine (Sb) et de bismuth (Bi).

2. Fibre optique selon la revendication 1, dans lequel la taille des nanoparticules est comprise entre 1 et 500 nanomètres.

3. Fibre optique selon la revendication 2, dans lequel la taille des nanoparticules est supérieure à 20 nanomètres.

4. Fibre optique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'élément dopant et/ou l'élément d'amélioration est présent sous la forme d'oxyde.

5. Fibre optique selon l'une des revendications précédentes, comprenant de l'aluminium dans le cœur, à proximité des nanoparticules.

6. Procédé de fabrication d'une préforme destinée à générer une fibre optique (20) comportant un cœur (22), formé d'une matrice transparente et de nanoparticules (24) comprenant un élément dopant et au moins un élément améliorant l'utilisation de cet élément dopant, et d'une gaine externe (26) entourant le cœur, caractérisé en ce que :

- on effectue la synthèse des nanoparticules par une opération de précipitation d'au moins un sel en solution contenant l'élément d'amélioration et/ou l'élément dopant, puis

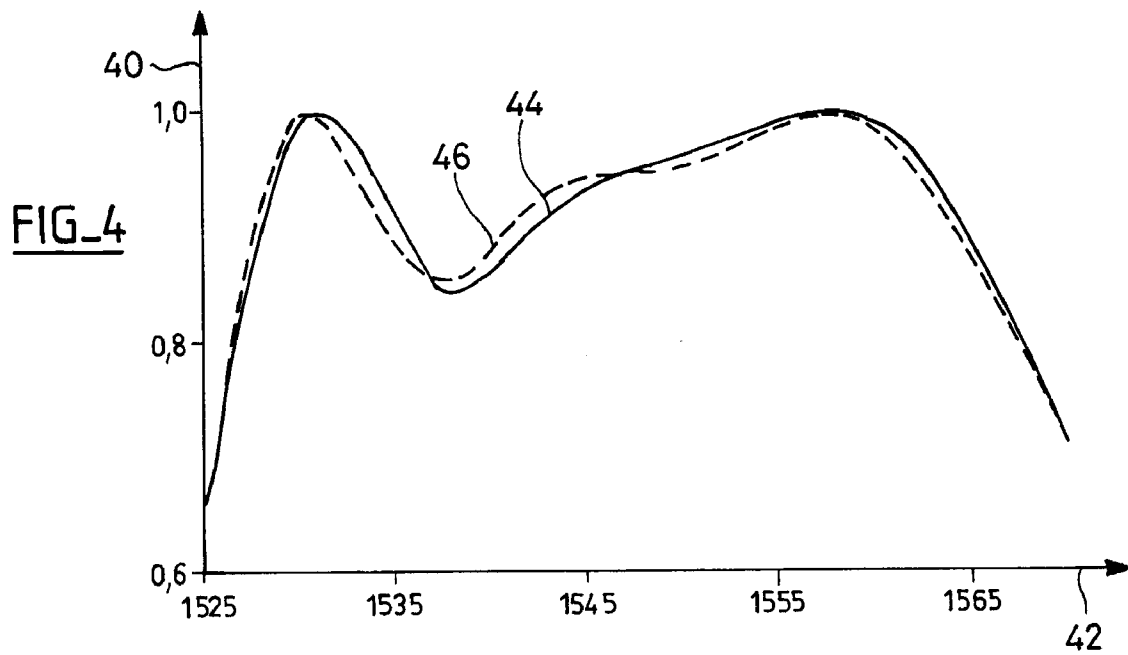
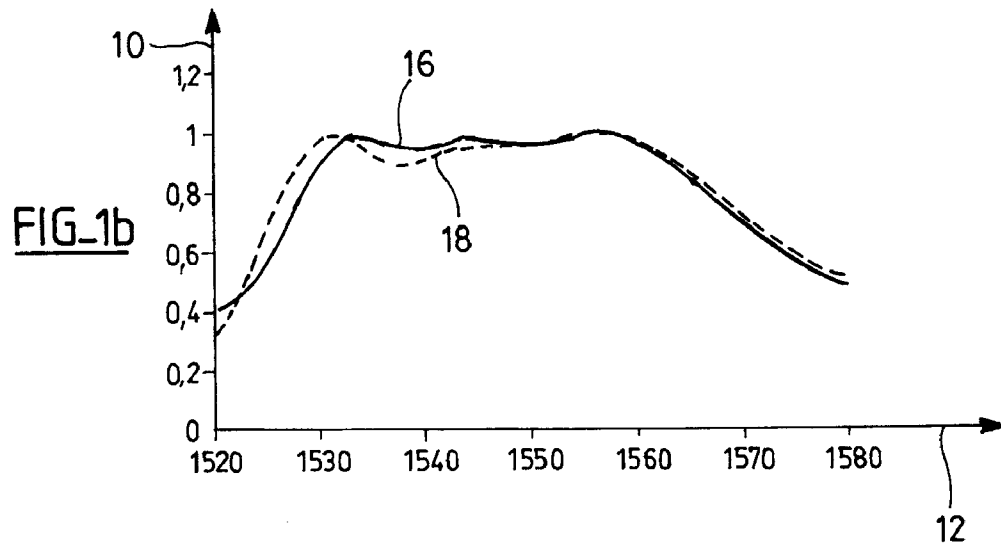
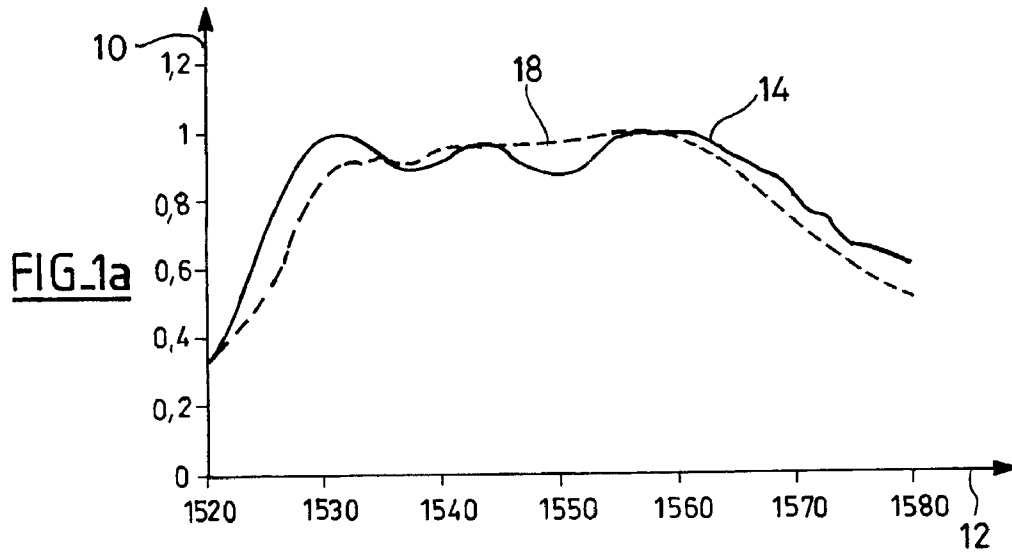
- on introduit les nanoparticules formées dans le cœur de la préforme par une opération d'imprégnation poreuse ou de dépôt chimique en phase vapeur modifié (MCVD).

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la précipitation est obtenue dans des conditions de chimie douce et à pression ambiante.

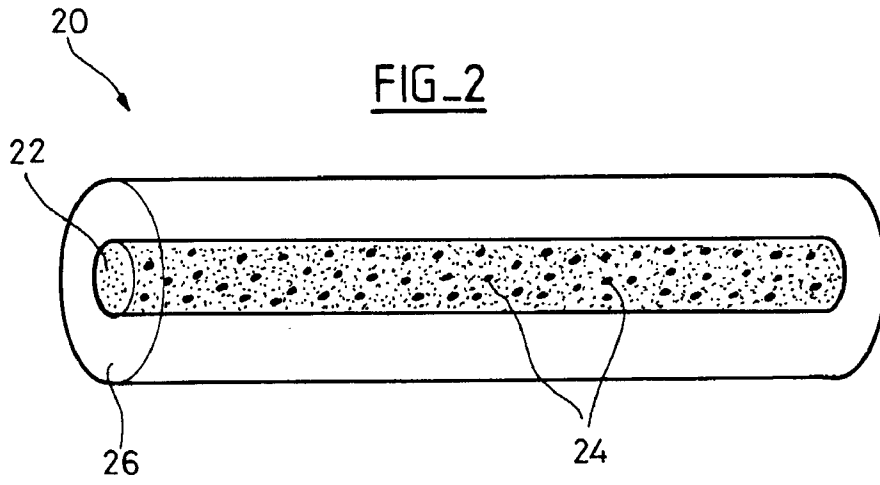
8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, dans lequel on effectue la précipitation dans une solution à pH contrôlé.

9. Fibre optique comportant un cœur, formé d'une matrice transparente et de nanoparticules comprenant un élément dopant et un élément améliorant l'utilisation de ce dopant, et une gaine externe entourant le cœur, obtenue par fibrage à partir d'une préforme fabriquée par le procédé selon l'une des revendications 6 à 8.

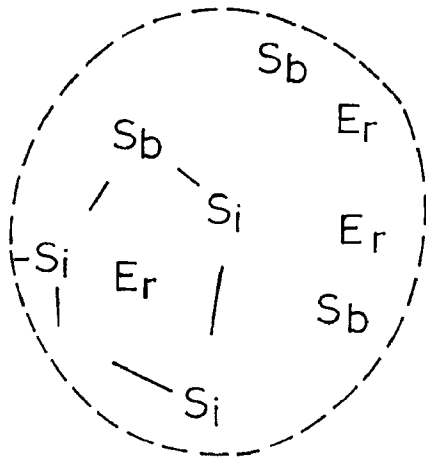
1/2



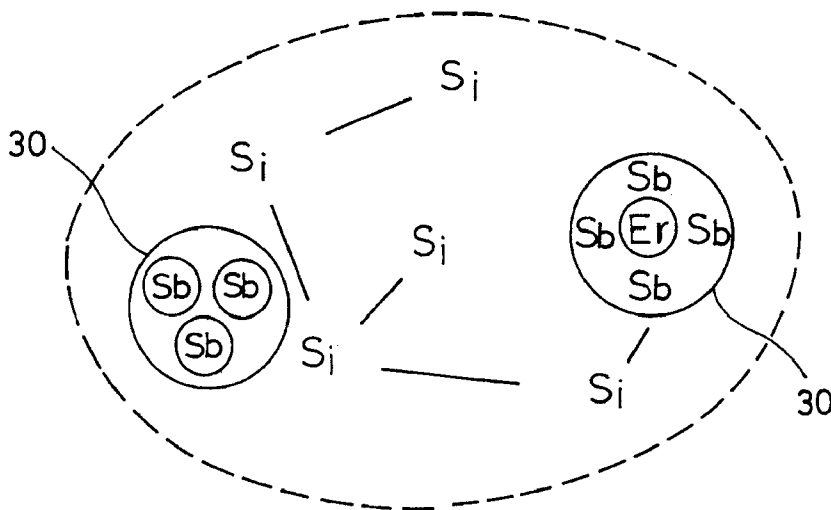
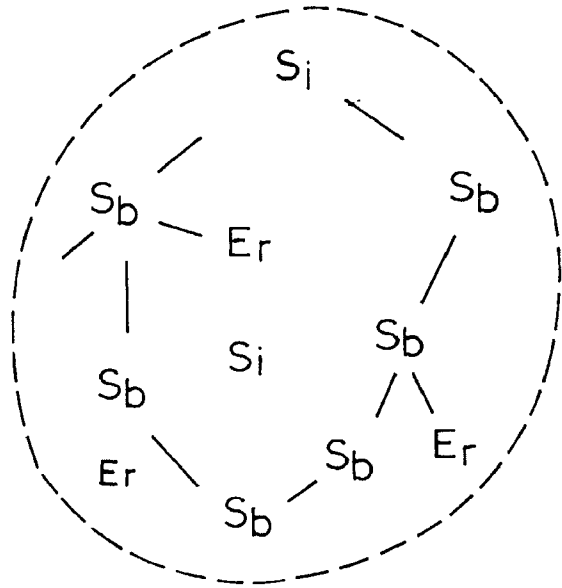
FIG_2



FIG_3a



FIG_3b



FIG_3c