

光纤-氮系统的受激拉曼散射^{*}

张喜和 王兆民 万春明

(长春光学精密机械学院光学物理系, 长春 130022)

(2001 年 7 月 6 日收到 2001 年 9 月 3 日收到修改稿)

在实验上, 对三种不同长度的石英光纤进行了高温高压扩氮制成了光纤-氮拉曼增益介质, 给出了测试 SRS 光谱的实验装置、光谱及传输模式照片. 在理论上和实验上讨论了阈值条件和谱线宽度与抽运光功率之间的关系, 实验结果和理论计算基本符合. 同时, 在实验上还观测到微弱的氮分子和石英分子间的耦合模式.

关键词: 光纤-氮系统, 受激拉曼散射, 传输模式, 阈值条件

PACC: 4200, 4265, 4281P

1. 引言

物质的拉曼散射是研究其结构特性的重要方法之一. 此外, 利用受激拉曼散射(SRS)又可以获得新的光谱线, 丰富了可用的谱线范围. 然而, 在实验中散射介质盒很难做得很长. 这一方面受可用空间的限制, 另一方面, 由于材料纯度和加工精度等方面的原因造成散射效率低, 特别是对拉曼散射截面小的物质, 其缺点尤其明显. 光学纤维则具有损耗低、易于加工、可控性好及化学性质稳定等优点. 利用光纤作为导光介质, 在稳定的条件下, 把所研究的物质扩散到光纤中, 形成一种新的介质体系. 这种介质体系的优点是显著的: 可以获得较大的拉曼频移和拉曼作用程, 减小抽运光能量损耗, 从而大大降低受激拉曼散射阈值. 这在光信息存储、光通信和光谱技术中具有很大的应用潜力. 因此, 研究这种介质系统不但具有理论意义而且具有实用价值. 本文对光纤-氮系统进行了具体实验和理论分析, 给出了一些新的结论.

2. 光纤-氮系统的制备

2.1. 饱和和溶解度的确定

为了在实验室允许条件下, 使所用光纤中溶入

尽可能多的气体分子, 分析扩散条件是必须的. 由于光纤中 SiO_2 及 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 分子处于熔融状态, 严格计算是很困难的. 我们利用实验得到的数据及热平衡条件估算一下扩散条件.

溶解度分为物理溶解度和化学溶解度, 所谓化学溶解度是指在溶解过程中伴随着化学反应发生形成了新的基质, 其溶解度可表示为

$$\frac{n_s}{P^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{-1} (2Q_r/T)^{\frac{1}{2}} (1 - e^{-Q_v/2T})^{\frac{1}{2}} \times \{2N_s [e^{-Q_v/2T} (1 - e^{-Q_v/T})]\} \exp(-\epsilon_e/2kT) \times \exp[-E(0)/kT]. \quad (1)$$

由于构成光纤的 SiO_2 分子化学性质甚为稳定, 所以可忽略化学溶解度的影响. 而物理溶解度是指被扩散的气体分子进入 SiO_2 间隙或空位中, 它可以表示为

$$\frac{n_s}{P} = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{-1} N_s [e^{-Q_v/2T} (1 - e^{-Q_v/T})]^{\frac{1}{2}} \times \exp[-E(0)/kT], \quad (2)$$

式中 n_s 为在单位体积 SiO_2 中溶入的气体分子数, 即溶解度, N_s 是在单位体积 SiO_2 中允许进入气体分子的位置数, $Q_v = (h\nu/k)$ 为 SiO_2 分子振动的特征温度, 而 ν 为振动频率, $E(0)$ 为键能, P 为扩散气体的压强.

在高温近似条件下, 设 $\frac{E(0)}{kT} \ll 1$ 及 $e^x \approx 1 + x$,

则(2)式可化简为

^{*} 长春光学精密机械学院科研基金(批准号: YJJ2001-19)资助的课题.

$$\frac{n_s}{P} = AT^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{Q_v}{2T} \right), \tag{3}$$

式中 A 是与扩散宏观条件(T, P)无关的而只和基质及被扩散气体分子有关的参量.

由于分子振动频率在 10^{13} — 10^{14} Hz ,而气体扩散温度总是选择 $T \approx 373\text{K}$,所以可取 $Q/2T \approx 0$,即(3)式可进一步简化为

$$\frac{n_s}{P} = AT^{\frac{1}{2}}. \tag{4}$$

Shelby 报道了 Hartwig 等人的工作^[1] ,他们在实验上 ,对于扩散温度为 90°C 时 ,使 H_2 和 D_2 扩散进熔融石英中溶解度与所加压力的关系 ,对于 N_2 我们取 A 为扩散 D_2 的 $1/10$,计算出的 P, T 、与溶解度 n_s 的关系如表 1.

表 1 饱和溶解度($\times 10^{19} \text{ mol/cm}^3$)							
n_s / T/K	273	323	373	423	473	523	573
$P / 10^5 \text{ Pa}$							
50	0.43	0.47	0.51	0.54	0.57	0.60	0.63
100	0.70	0.76	0.81	0.88	0.93	0.96	1.0
150	1.13	1.23	1.32	1.41	1.49	1.56	1.64
200	1.48	1.61	1.73	1.84	1.95	2.05	2.41
250	1.83	1.99	2.13	2.27	2.40	2.53	2.65

2.2. 扩散时间的确定

为了保证在光纤中能达到饱和溶解度 ,扩散时间是一个很重要的参数 .由于光纤是被放在密封的高压炉中 ,设整个扩散过程是在准静状态下完成的 ,可以假定光纤是一维无限大平面 ,则扩散方程为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \tag{5}$$

其解为

$$n = N_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}} \right), \tag{6}$$

$$\operatorname{erfc}(y) = \sqrt{\pi} \left[1 - \Phi(\sqrt{2}y) \right], \tag{7}$$

$$\Phi(Z) = \frac{1}{2} + \frac{Z}{\sqrt{2\pi}} \left[1 - \frac{Z^2}{3 \cdot 2 \cdot 1} + \dots \right]. \tag{8}$$

在一级近似条件下并取 $n = n_s$,则得

$$n_s = N_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \tag{9}$$

求得扩散时间 t 为

$$t = \frac{(N_0 x)^2}{(\sqrt{\pi} N_0 - 2n_s)^2 D}, \tag{10}$$

式中 D 为扩散系数. N_0 为在扩散时容器中被扩散气体(N_2)分子的数密度 ,可以通过气体方程计算之 .其结果如表 2 所示.

表 2 $N_0 / (10^{20} \text{ mol/cm}^3)$							
n_0 / T/K	273	323	373	423	473	523	573
$P / 10^5 \text{ Pa}$							
50	14.5	12.2	10.6	9.4	8.4	7.6	6.9
100	29.0	24.5	21.2	18.7	16.7	15.1	13.8
150	43.5	36.7	31.8	28.0	25.1	22.7	20.7
200	57.9	49.0	42.4	37.4	33.4	30.2	27.6
250	72.4	61.2	53.0	46.7	41.8	37.8	34.6

对于 N_2 的 D 值取 Shelby 熔融石英中 D_2 (H_2)扩散系数的 $1/10$ 进行估算 .在实验中我们所用光纤包层径为 $1.25 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 的单模石英系光纤 ,不考虑光纤涂塑和外保护层的厚度 ,取 $x = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}$.为了制备样品 ,把光纤置于钢制的高压炉中 ,考虑到外保护层和涂覆层的耐温特性 ,扩散温度控制在 373 — 423K 之间 ,压力约为 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$,扩散时间为 100h .

3. 光纤-氮系统的受激拉曼谱实验结果与理论分析

3.1. 实验装置及 SRS 光谱

本实验采用的光纤参数为 :芯径为 $\phi = 7\mu\text{m}$,外包层径为 $125\mu\text{m}$ 的单模阶跃型石英光纤 ,截止波长 $\lambda_{\text{out-off}} = 1.24\mu\text{m}$,芯的成分为 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$,传输损耗为 $\alpha = 0.34\text{dB/km}$ ($\lambda = 1.31\mu\text{m}$) , $\alpha = 0.19\text{dB/km}$ ($\lambda = 1.55\mu\text{m}$) ,折射率差 $\Delta \approx 0.6\%$.测试光纤-氮系统受激拉曼谱的实验装置如图 1 所示 .以调 Q YAG 激光器的二次谐波 $\lambda_p = 0.532\mu\text{m}$ 的光作为抽运光 ,激光的输出特性为 :脉冲宽度约为 10ns ,脉冲重复频率为 10pps ,功率密度在 10^{10} — 10^{12} W/cm^2 范围内可调 .抽运光用 10 倍显微物镜耦合进光纤 ,光纤输出光由分光板分光后一部分光首先入射到截止滤光片上 ,目的在于滤掉抽运光 ,然后经 300 线/mm 透射光栅后 ,由相机拍摄 SRS 光谱和模式照片 ,另一部分光经高通截止滤光片 ,ND 滤波器 ,单色仪 ,最后由记录系统给出测试结果 .

测试是在把光纤从扩散炉中取出后 2h 内进行的 .样品长度分别为 20m , 10m 和 6m ,在相同条件下进行扩氮 ,表 3 给出测试数据 ,测试结果指出 :在 Δv

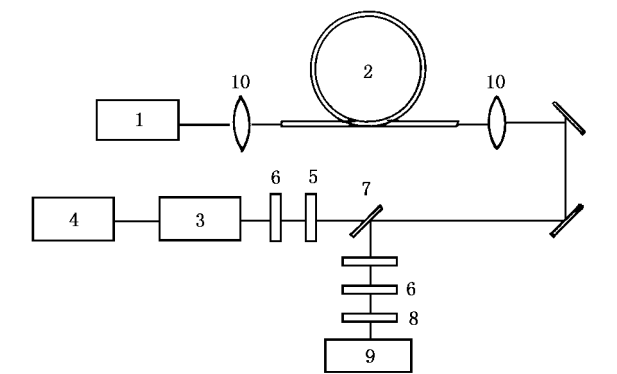


图1 光纤-氮系统受激 Raman 散射测试装置 1.调 Q YAG 激光器 2.光纤-氮系统 3.单色仪 4.测试系统 5.ND 滤波器 6.高通截止滤光片 7.分束板 8.光栅 9.摄像系统 10.显微透镜

= 2447cm⁻¹附近出现了一级 N₂ 的受激拉曼谱,和气体状态 N₂ 振动基频 2331cm⁻¹(ν_1)^[2]相比,略移向高频端,这是因为 N₂ 分子和 Si—O 分子相互作用,改变了 N—N 的能级所致,并且其线宽比气态 N₂ 的拉曼线宽增宽了 2—3 个数量级,这将大大降低其拉曼增益系数.在 $\Delta\nu = 2447\text{cm}^{-1}$ 附近还观测到几乎对称分布的 2 个峰值,见图 2 和表 3.此外还观察到,在 $\Delta\nu = 2906\text{cm}^{-1}$ 处出现一个微弱的峰值,对相同样品未扩氮的石英光纤进行的 SRS 光谱测试,得到其拉曼频移约为 464cm⁻¹.因此,可以认为这是 N₂ 和石英分子 Si—O 振动带(459cm⁻¹)的结合模式.表 4 给出了对相同样品未经扩氮光纤实际测得的第三、四、五、六级受激拉曼斯托克斯光谱的 Raman 频移.

表 3 光纤-氮系统中,氮的 SRS 光谱频移($\lambda_p = 0.532\mu\text{m}$) $\Delta\nu$

$\Delta\nu/(1/\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$
$L/(1/\text{m})$			
6	2309	2427	2578
10	2359	2454	2572
20	2351	2460	2617
$\Delta\nu$	2340	2447	2589

表 4 未渗氮基质光纤 Stokes 线的 Raman 频移

Raman 级	3	4	5	6
$\Delta\nu/(1/\text{cm}^{-1})$	1403.7	1867.0	2306.0	2764.9
	467.7×3	466.8×4	461.2×5	460.8×6

图 2 给出了溶氮和未经溶氮的石英光纤的受激拉曼光谱,其中对未扩氮基质石英光纤的 SRS 谱单独给出.

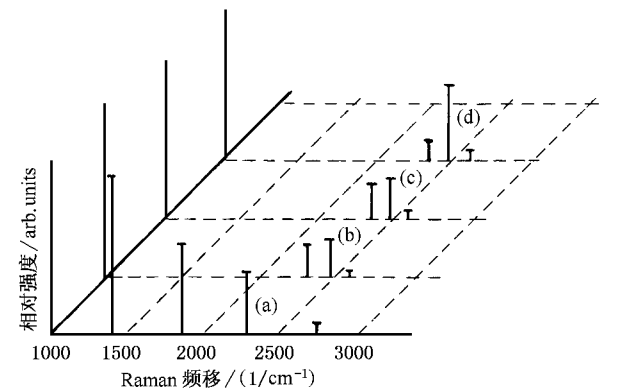


图2 溶氮和未经溶氮的石英光纤的受激拉曼光谱 (a)未扩氮光纤的 SRS 谱 (b)扩氮光纤 SRS 谱 :L=6m (c)L=10m (d)L=20m

3.2. 传输模式

由于氮的 SRS 谱波长(611.4nm)小于单模光纤的截止波长,因此,在可见光域存在若干个输出模式.若以 $\psi(\mathbf{r})$ 表示光纤中传输的电磁场并使它满足标量 Helmholtz 方程,即有

$$\nabla_t^2 \psi(\mathbf{r}) + (k^2 - \beta^2) \psi(\mathbf{r}) = 0, \tag{11}$$

式中, ∇_t^2 为横向 Laplace 算子, k, β 分别表示传播光波数和在 Z 方向(光纤轴向)上的传播常数.对于圆芯光纤,纤内电磁场可写为

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E(r, \theta) \exp[-i(\omega t - \beta Z)], \\ H(\mathbf{r}, t) &= H(r, \theta) \exp[-i(\omega t - \beta Z)]. \end{aligned} \tag{12}$$

E, H 与径向坐标有关部分为典型的 Bessel 函数.如以 a 表示芯径则在芯和包层中横向电磁场振幅的标量解为

$$\begin{aligned} \psi &= J_m(ur/a) \exp[i(\omega t - \beta Z + m\theta)] \quad (r < a), \\ \psi &= K_m(Wr/a) \exp[i(\omega t - \beta Z + m\theta)] \quad (r > a), \end{aligned}$$

式中 J_m 为 m 阶 Bessel 函数,而

$$K_m(W) = -\frac{\pi}{2} i^{(1-m)} H_m(-iW),$$

$H_m(-iW)$ 为虚宗量 Hankel 函数,而

$$\begin{aligned} \frac{W^2}{a^2} &= (\beta^2 - k_2^2) = (\beta^2 - n_2^2 k_0^2), \\ \frac{u^2}{a^2} &= (k_1^2 - \beta^2) = (n_1^2 k_0^2 - \beta^2), \end{aligned}$$

式中, n_1, n_2 分别是光纤芯和包层折射率.从而可求得光纤的归一化频率为

$$V = \sqrt{u^2 + w^2} = ak_0 \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = ak_0 n_1 \sqrt{2\Delta}.$$

Malitson 给出了熔融石英在室温下,波长 $\lambda =$

(0.2—3.7) μm 间的色散公式^[3]

$$n_3^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - b_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - b_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - b_3^2},$$

式中

$$a_1 = 0.6961663, b_1 = 0.0684043,$$

$$a_2 = 0.4079426, b_2 = 0.1162414,$$

$$a_3 = 0.8974794, b_3 = 9.896161.$$

λ 单位为 μm . 把本实验所有各参数代入可以求

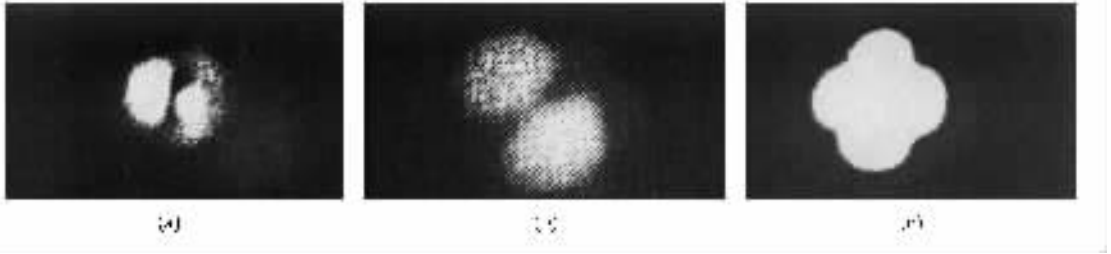


图3 (a) 低于光纤的 SRS 光谱阈值功率时, 光纤中传输模式照片 (b) (c) 光纤-氮系统 SRS 光谱传输模式照片

3.3. 阈值条件

为了在理论上计算光纤中 N_2 的受激拉曼光谱的阈值条件, 在稳态下考虑抽运波和斯托克斯波之间的相互作用, 其光强应满足下面两个方程:

$$\frac{dI_s}{dz} = r_R I_p I_s - \alpha_s I_s, \quad (13)$$

$$\frac{dI_p}{dz} = -\frac{\omega_p}{\omega_s} r_R I_s I_p - \alpha_p I_p, \quad (14)$$

式中 r_R 为拉曼增益系数, α_p, α_s 为抽运频率和斯托克斯频率的传输损耗系数, ω_p, ω_s 分别为抽运光和斯托克斯光角频率. 为了估计拉曼阈值忽略 (14) 式中右边第一项, 则方程 (14) 的解为

$$I_p(z) = I_0 \exp(-\alpha_p z),$$

I_0 为抽运光入纤光光强, 代入 (13) 式得

$$\frac{dI_s}{dz} = r_R I_0 \exp(-\alpha_p z) - \alpha_s I_s, \quad (15)$$

其解为

$$I_s(L) = I_s(0) \exp[r_R I_0 L_{\text{eff}} - \alpha_s L], \quad (16)$$

式中

$$L_{\text{eff}} = \frac{1}{\alpha_p} [1 - \exp(-\alpha_p L)], \quad (17)$$

L_{eff} 称为光纤有效长度, 它表明由于光纤对抽运光的吸收损耗, 实际光纤长度 L 须由其有效长度 L_{eff} 取代.

虽然 r_R 是频率的函数, 但考虑到对阈值的影响主要来自谱线峰值 $\omega = \omega_s$ 一个很窄的区域, 所以

得归一化频率 $V \approx 3$, 而对于阶跃型光纤其传输模式总数近似 $N \approx v^2/2 \approx 4$. 当然这些模式真正要成为导模还要与它们的传输损耗及 Raman 增益系数、各模式的竞争效应及 SRS 的相位匹配条件等因素有关^[4,5]. 因为本实验中所用光纤长度较小, 所以传输损耗可以忽略. 图 3 给出了在本实验的传输模式照片, 实验证明, 光纤的传输模式还与抽运光相对于光纤的入射角、光纤弯曲程度等参数有关.

(16) 式可以写成功率公式

$$P_s(L) = P_{s0}^{\text{eff}} \exp[r_R(\omega_s) I_0 L_{\text{eff}} - \alpha_s L], \quad (18)$$

式中

$$P_{s0}^{\text{eff}} = \hbar \omega_s B_{\text{eff}} N_s,$$

N_s 为传输模式数, 假设谱线的线型为洛伦兹线型, B_{eff} 的物理意义是中心位于 $\omega = \omega_s$ 峰值增益处的斯托克斯辐射的有效带宽

$$B_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\pi} \Delta \nu}{2 [P_0 / A \alpha_p]^{\frac{1}{2}}}. \quad (19)$$

近似取 $\alpha_p = \alpha_s$, 且考虑仅有一个输出模式 ($N_s = 1$) 时, 阈值条件变为

$$P_{s0}^{\text{eff}} \exp(r_R P_0 L_{\text{eff}} / A_{\text{eff}}) = P_0. \quad (20)$$

Smith 给出了临界抽运功率一个较好的近似为^[6]

$$r_R P_0^{\text{cr}} L_{\text{eff}} / A_{\text{eff}} \approx 16. \quad (21)$$

P_0 为入纤的抽运光功率, A_{eff} 为介质有效截面, 计算中取光纤芯几何面积的 1.3 倍, 即 $A_{\text{eff}} = 1.3s$ ^[7].

本实验所采用的各数据为: $A_{\text{eff}} = 1.3s = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$; $\alpha_p = 7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_p = 0.532 \mu\text{m}$; $r_R = 1.5 \times 10^{-12} \text{ cm/W}$, 则可求出其阈值功率约为 2.2 kW, 而实验上测试结果约为 3.5 kW, 显然实验结果高于计算值. 这可能是由于在可见光域很难单膜输出, 即 N_s 不能取 1; 其次对于光纤耦合损耗估计不准, 使入纤光功率产生误差. 第三 (21) 式是假设抽运光和斯托克斯波的偏振方向在光纤中保持不变, 实际上如果这二者偏振方向发生变化, 将引起拉曼阈值增

大 ,特别是当偏振完全混乱时阈值可能增大一倍 .此外 ,在实验中随着抽运光功率的增加 ,并没有观察到谱线半峰值宽度的明显变化 .

4. 结 论

实验证明 ,SiO₂-N₂ 系统具备了拉曼作用程长 ,抽运光损耗低的优点 ,其受激拉曼散射的光谱性质与扩散条件及光纤介质有密切关系 ,被扩进入光纤

中 N₂ 的拉曼线与气态 N₂ 分子的拉曼线相近说明氮是以分子状态存在于 SiO₂ 分子中 ,虽然它们之间耦合较弱 ,但也使得拉曼频移变大而谱线变宽 .

此外 ,实验也证明了当光纤从高温高压状态恢复到常温常压时 ,虽然熔入的分子在熔融石英状态中移动比在结晶状态石英中困难的多 ,但仍会有部分气体分子析出 ,从而会使斯托克斯线强度变弱 .这种析出过程与被扩散的气体种类、所使用光纤的成分及气体扩散条件有关 .

[1] Shelby J E 1977 *J. App. Phys.* **48** 3387

[2] Fenner W R , Hyatt H A and Kellem J M 1973 *Jou. of the Optical Society of America* **63** 73

[3] 工藤惠荣 1982 基础物性图表(东京 : 共立出版株式会社) 235

[4] Chiang K S 1993 *Opt. Comm.* **56** 235

[5] 王兆民 ,郑学彦等 1996 中国科学(E) **26** 32

[6] Smith R G 1972 *Appl. Opt.* **11** 2489

[7] Stone J ,Chraplyvg A R and Burras C A 1982 *Molecular Hydrogen in Solid-Silica Ptical Fiber* **7** 297

[8] Zhang Y B and Lu K Q 2000 *Chin. Phys.* **9** 667

Stimulated Raman scatting in optical fiber-nitrogen system^{*}

Zhang Xi-He Wang Zhao-Min Wan Chun-Ming

(Department of Optical Physics , Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics , Changchun 130022 , China)

(Received 6 July 2001 ; revised manuscript received 3 September 2001)

Abstract

In the paper , optical fiber-nitrogen Stimulated Raman Scatting(SRS) gain medium is produced by diffused nitrogen at high-Temperature and high-pressure. Experimental set up for measured SRS spectrum and transmission mode photograph are given. The relation of threshold power and spectrum width with pumping light power are discussed , Experimental results is accord with theoretic date. At one time , feebleness coupled mode of nitrogen molecular with silica molecule is observed.

Keywords : fiber-nitrogen system , stimulated Raman scatting , transmission mode , threshold condition

PACC : 4200 , 4265 , 4281P

^{*} Project supported by the Research Foundation of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics ,China(Grant No. YJJ2001 - 19).