

Prednáška

ÚVOD DO RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE VLÁKNOVÝCH VLNOVODOV

JOZEF KÁKOŠ, MILOSLAV PISÁRČIK*, ŠTEFAN BUCHTA*

Ústav technickej kybernetiky SAV, Dúbravská cesta 9, 842 37 Bratislava

**Ústav anorganickej chémie CCHV SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava*

Spektroskopia prirodzeného Ramanovho javu je efektívnym prostriedkom na charakterizáciu vláknových vlnovodov a štúdium materiálov upravených do formy jadier optických vlákien. Je popísaný princíp metódy, možnosti jej aplikácie a skúsenosti získané pri meraniach celosklenených mnohovidových vlnovodov a vlákien typu PCS.

ÚVOD

Jedným zo smerov rýchleho napredovania vedy a technológie skla je oblasť optických vláknových vlnovodov. V ich súčasnej materialovej základni dominujú silikátové systémy, najmä vysokokremičité, skladajúce sa z oxidu kremičitého a dopantov (GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , F) upravujúcich optické a technologické vlastnosti skiel. Na určenie základných prenosových parametrov vlákien sa používajú všeobecné charakteristiky spojovacích modulov, akými sú koeficient útlmu a šírka pásma signálu prenášaného pri pracovnej vlnovej dĺžke. Hlbšie informácie o skle poskytujú merania spektrálnej závislosti útlmu, ktoré napomáhajú pri odhaľovaní príčin nadmerných strát, napr. zisťovaní druhu a koncentrácie absorbujúcich nečistôt. Materiálovo zaujímavé sú tiež pásy útlmu odrážajúce vlastnú štruktúru SiO_2 skla, prítomnosť, druh, koncentráciu a spôsob zabudovania dopantov. Tieto však ležia, s výnimkou príspevku intrinzičných defektov, v tých oblastiach ultrafialového a infračerveného spektra, kde sú s nimi späté veľké hodnoty koeficientu útlmu, rádovo 10^8 až 10^{10} dB/km, čo znemožňuje priame merania. Preto sa často skúmajú objemové alebo dispergované vzorky východziech skiel, no vzhľadom na iný spôsob prípravy ich merania nemôžu úplne verne popísať vlákna vytiahnuté z týchto materiálov. Zavedenie spektroskopie prirodzeného Ramanovho javu v optických vláknach práve v tomto smere rozširuje možnosti ich priamej a nedeštruktívnej charakterizácie.

Cieľom tohoto príspevku je oboznámiť širší okruh odborníkov s princípmi metódy, možnosťami jej uplatnenia a skúsenosťami získanými pri meraniach vlákien typu PCS, s jadrom zo sklovitého SiO_2 a opticky funkčným plášťom zo silikónového kaučuku, a celosklenených mnohovidových vlnovodov.

APLIKÁCIA RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE NA ŠTÚDIUM VLÁKNOVÝCH VLNOVODOV

Táto špecializovaná metóda vibračnej spektroskopie bola zavedená na nemnohých pracoviskách. Jej priekopníci G. E. Walrafen a J. Stone ju použili po prvý raz pri sledovaní veľmi slabých pásov v spektrách benzénu a trichlóretylénu

tvoriacich kvapalinové jadro vlnovodu [1]. Čoskoro sa uplatnila aj pri charakterizácii vlákien vytiahnutých z SiO₂ skla, nepokrytých, alebo s plášťom z fluorovaných polyolefínov, a vysokokremičitých celosklenených vlnovodov [2]. Širší súbor experimentov, doplnený o rozbor účinkov radiácie na štruktúru skla a analýzu spektrálnej oblasti blízkej excitačnej línii bol popísaný v [3]. Príspevok plášťa vlnovodu k spektrám bol objasnený v prácach [4], [5]. Metóda bola použitá tiež pri dôkaze molekulárneho kyslíka v skle jadra vlákna, ktorý môže byť pôvodcom nadmerných optických strát [6].

V poslednom období prevažujú práce, v ktorých sú merania vlákien orientované na problémy štruktúry sklovitého oxidu kremičitého a jej intrinzických defektov. Vzťah defektov pretrhnutej väzby a vody v skle je diskutovaný v publikácii [7]. Vplyv torzného namáhania vlákien typu PCS na zmeny štruktúry skla je popísaný v [8]. Boli tiež pozorované rozličné efekty [9], [10], vyvolané v Ramanových spektrách vlákien PCS reverzibilným účinkom ťahového napätia. Sú dávané do súvisu s intrinzickými defektami [9], alebo rôznymi deformáciami siete skla [10], [11].

PRINCÍP METÓDY

Pri meraní sa využívajú prednosti vlnovodnej štruktúry vlákna. Táto vedie vstupujúce excitačné žiarenie malým prierezom materiálu vzorky a umožňuje ich vzájomnú interakciu na úsekoch dlhých desiatky až stovky metrov. Zachytáva časť žiarenia kombinačne rozptýleného každým dĺžkovým elementom vlákna a vedie ho ku jeho koncom. Na výstupe, v našom prípade z druhého konca vlákna, sa analyzuje kumulovaný Ramanov signál. Polarizácia budiaceho aj rozptýleného žiarenia sa po prechode krátkym úsekom PCS alebo iného mnohovidového vlákna stráca, pozorujú sa preto dopredné nepolarizované spektrá budené nepolarizovaným žiarením. Realizovali sa však už i merania jednovidových vlnovodov zachovávajúcej polarizáciu, z ktorých bol vyvodенý depolarizačný faktor pásov v spektre materiálu jadra [12]. Pri excitácii vlákna môžu vzniknúť aj nelineárne optické efekty, medzi ktoré patrí napr. stimulovaný Ramanov rozptyl. Vzhľadom na geometrické a prenosové parametre skúmaných vlákien a využívaný optický výkon laserového zdroja sme mohli ich príspevok ku spektrám zanedbať [13], [14]. Pri odvodení základných vzťahov popisujúcich kumulatívny efekt vlnovej štruktúry [1] sa predpokladala rovnaká miera tlmenia pre excitačné žiarenie aj pre žiarenie celého spektra kombinačného rozptylu, vyjadrená konštantným napierovským absorpčným koeficientom β . Neuvažovali sa nelineárne optické javy a zoslabenie excitačného žiarenia spôsobené samotným kombinačným rozptylom. Pre intenzitu kumulovaného Ramanovho signálu I_R platí podľa [1] vzťah

$$I_R = G_R \cdot I_0 \cdot l \cdot \exp(-\beta \cdot l) \quad (1)$$

v ktorom G_R v sebe zahŕňa efektívny prierez Ramanovho rozptylu a mieru jeho záchytu vo vlnovode, I_0 je intenzita budiaceho žiarenia na začiatku vlákna a l je celková dĺžka vlákna. Pomer intenzity Ramanovho ku budiacemu žiareniu so vzrastajúcou dĺžkou vlákna lineárne rastie:

$$I_R/[I_0 \cdot \exp(-\beta \cdot l)] = G_R \cdot l \quad (2)$$

Hodnota I_R prechádza v závislosti od dĺžky vlákna maximom, pre optimálnu dĺžku L platí [1]:

$$L = 1/\beta \quad (3)$$

Prvé experimenty viedli k presvedčeniu, že všetky pásy v Ramanových spektrách vlákien majú byť priradené výhradne materiálu ich jadra [2], [7]. P. Ó Connor a J. Tauc [4] však pozorovali v spektrách PCS vlákien aj pásy polymérneho materiálu plášťa. Pripísali ich kombinačnému rozptylu generovanému v plášti evanescentným žiarením, zachytenému a vedenému v jadre vlnovej štruktúry. Posledný predpoklad je v rozpore s predstavami geometrickej optiky. Následná analýza javu z pohľadu šírenia elektromagnetického vlnenia dokázala možnosť zachytu časti žiarenia rozptýleného z plášťa, boli odvodené vzťahy pre efektívnosť zachytu a určené hranice jej hodnôt, z ktorých možno vypočítať teoretické intenzity pásov materiálu plášťa [5]. Ich experimentálne zistené intenzity sú ovplyvnené prednostným tlmením žiarenia zachyteného z plášťa poruchami a nečistotami na rozhraní jadro — plášť, preto bolo navrhnuté využiť takéto merania na posúdenie kvality vlnových rozhraní vlákien [4], [3].

Vplyv prítomnosti vlnovej štruktúry na spektrá kombinačného rozptylu bol študovaný aj z kvantovomechanického pohľadu [15]. Rozbor dokázal správnosť klasickej interpretácie rozptylu z jadra vlákna, použitej v prácach [1—3]. Ukázal, že v konkrétnom prípade mnohovidových vlákien sa výťažok prirodzeného Ramanovho rozptylu z vedených vidov šírenia zhoduje s výťažkom v neohraničenom priestore pod priestorovým uhlom zhodným s numerickou apertúrou vlákna. Potvrdil tiež správnosť a užitočnosť analýzy príspevkov materiálu jadra a plášťa [4], [5], najmä v prípade, keď je jeden z nich dominantný v rozptylovom procese.

MERANIE A SPRACOVANIE SPEKTIER

Experimenty sa realizovali na komerčnom Ramanovom spektrofotometri JRS-S1 fy. JEOL (Japonsko). Ako zdroj budiaceho žiarenia slúžil argónový iónový laser ILA 120, výrobok Carl Zeiss Jena (NDR). Úpravy spektrofotometra pre meranie vlákien sa obmedzili na priestor komory vzorky. Pôvodný objektív sústreďujúci žiarenie na objemovú vzorku aj jej štandardný držiak bol nahradený magneticky upnutými držiakmi vstupného a výstupného konca vlákna. Budiace žiarenie s vlnovou dĺžkou 480 nm sa vovádzalo do vlákien typu PCS s pomocou mikroskopického objektívu $20\times$ ($NA = 0,4$), v prípade celosklených vlákien $10\times$ ($NA = 0,2$). Poloha vlnovodu voči objektívu sa nastavovala mikroposunmi v troch navzájom kolmých smeroch, pričom sa striedavo sledoval optický výkon prenášaného žiarenia (prístrojom LM-2 fy. Carl Zeiss Jena) a jeho obraz vo vzdialenom poli. Žiarenie, ktoré by sa mohlo šíriť vláknom s pomocou rozhrania plášť—vzduch, bolo na oboch jeho koncoch odstránené glycerínovou imerziou 10 cm dlhých úsekov obnaženého vlákna. Výstupný koniec vlnovodu sa upínal do druhého držiaka a orientoval tak, aby mohol byť štandardnou prístrojovou kolektčnou optikou zobrazený na vstupnú štrbinu monochromátora rovnako, akoby sa jednalo o rozptyľujúci element vzorky v klasickej 90° usporiadaní experimentu. Pri spektrálnej šírke štrbiny $3,4\text{ cm}^{-1}$ a optimálnych podmienkach snímania intenzít, tj. 80 000 pulzov za sekundu na škálu Y , postačoval spravidla na snímání spektier fundamentálnych prechodov v SiO_2 skle PCS vlákien optický výkon vedeného excitačného žiarenia do 20 mW. Pri meraniach sa venovala zvýšená pozornosť ochrane zraku experimentátorov a detekčnej časti prístroja pred koncentrovaným laserovým žiarením.

Prevažná časť experimentov bola zameraná na sledovanie malých diferencií v spektrách vlákien PCS, spôsobených zmenami v podmienkach ich prípravy alebo následného spracovania. S použitím výpočtovej techniky sme kvantitatívne vyhodnocovali digitalizované spektrá, ktoré boli pred vzájomným porovnaním zbavené individuálneho skreslenia spôsobeného rozptylovým pozadím monochromátora a frekvenčne selektívnym útlmom Ramanovho signálu vo vlákne. Pri určení priebehu základnej línie a superponovaného pozadia excitačného žiarenia sa vychádzalo zo vzťahu (2), z ktorého vyplýva, že po skrátení vlákna na najmenšiu merateľnú dĺžku sa spektrálne analyzuje takmer výlučne excitačné žiarenie. Sada kriviek pozadia sa snímala z vlákna dlhého 0,3 m pri rôznych optických výkonoch laseru, ostatné podmienky boli rovnaké ako pri meraní dlhých vlákien. Kritériom priradenia krivky pozadia ku spektru bola zhoda frekvenčného posunu hrán excitačných pásov v oblasti ich maximálnych intenzít a záznamov realizovaných pri nulovom žiarivom toku na vstupe monochromátora. Základné predstavy o kumulatívnom účinku vlnovodnej štruktúry [1] vyjadrené vzťahmi (1–3) sme rozšírili o reálny vplyv rôzneho útlmu excitujúceho žiarenia a celého spektra rozptýleného žiarenia vo vlákne. Odvodili sme vzťah pre intenzitu kumulovaného Ramanovho žiarenia

$$I'_R = \frac{G_R \cdot I_0}{\beta_0 - \beta_{\tilde{\nu}}} [\exp(-\beta_{\tilde{\nu}} l) - \exp(-\beta_0 l)] \quad (4)$$

v ktorom opäť G_R v sebe zahŕňa efektívny prierez Ramanovho rozptylu a mieru jeho záchyty, I_0 je intenzita budiaceho žiarenia na začiatku vlákna a l jeho celková dĺžka. Napierovský koeficient β_0 popisuje tlmenie žiarenia pri excitačnom vlnochte, $\beta_{\tilde{\nu}}$ pri Ramanovom. Pre optimálnu dĺžku vlákna L , pri ktorej je intenzita I'_R maximálna platí:

$$L' = \left(\ln \frac{\beta_{\tilde{\nu}}}{\beta_0} \right) / (\beta_{\tilde{\nu}} - \beta_0) \quad (5)$$

V ideálnom prípade úplnej transparentie vlákna je $I_{R,d}^{id} = G_R I_0 l$, porovnanie so vzťahom (4) umožňuje určiť korekciu na skreslenie frekvenčne závislým útlmom. V Ramanovej spektroskopii vlnovodov sa neinterpretujú absolútne hodnoty intenzít. Pri absencii vhodného vonkajšieho aj vnútorného štandardu sa experimentálne intenzity $I_{R,s}^{ex}$ spravidla štandardizujú ku intenzite vhodne zvolenej línie $I_{R,s}^{ex}$, v našom prípade z maxima pásu ω_1 . V korekčných vzťahoch pre štandardizované spektrá vystupujú už len diferencie hodnôt koeficientov β , preto je výhodné zaviesť premennú γ ako funkciu Ramanovho posunu $\Delta\tilde{\nu}$

$$\gamma = \beta_0 - \beta_{\tilde{\nu}}$$

ktorej konkrétna hodnota pri štandardizačnom vlnochte je γ_s . Pre korigované a štandardizované spektrá vo všeobecnom prípade $\gamma \neq 0$ a $\gamma_s \neq 0$ platí:

$$I_{R,s}^{kor, std} = \frac{I_{R,s}^{ex}}{I_{R,s}^{ex}} \cdot \frac{\gamma}{\gamma_s} \cdot \frac{\exp(l \cdot \gamma_s) - 1}{\exp(l \cdot \gamma) - 1} \quad (6)$$

Ak je γ alebo γ_s rovná nule, vzťah (4) prechádza na známy tvar (1) a prepočet prebieha podľa analogicky odvodených vzťahov. Závislosť $\gamma = f(\Delta\tilde{\nu})$ bola pre každé vlákno vyjadrená polynómom. Za podklad ich výpočtu slúžili merania koeficientu útlmu, pri ktorých boli podmienky budenia a dĺžky vlákien volené tak, aby sa napodobnil spôsob šírenia kombinačne rozptýleného žiarenia. Do pro-

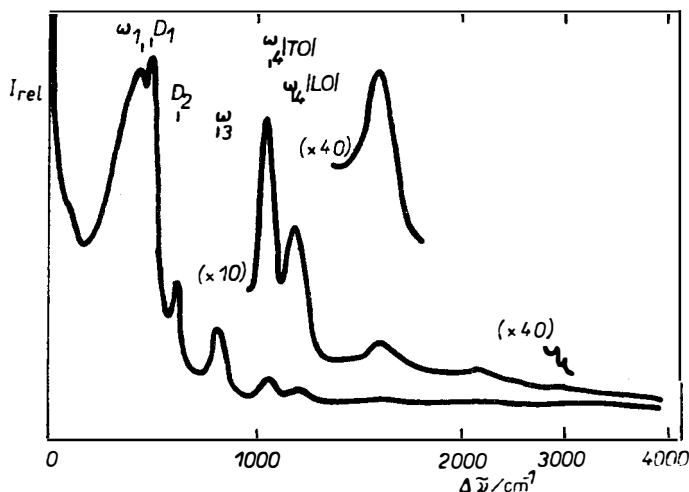
gramov riadiacich spracovanie spektier kombinačného rozptylu bola zahrnutá aj možnosť prepočtu na redukované Ramanove spektrá [16]. Výsledky spracovania boli vyhodnocované vo forme tabuliek a spätne vykreslených kriviek (zariadením Digigraf 1008 — ČSFR) samostatných alebo rozdielových spektier.

VÝSLEDKY A VYHODNOTENIE MERANÍ

Intenzita kumulovaného Ramanovho signálu a jeho výhodný pomer k budiacemu žiareniu a šumu umožnili registráciu kvantitatívne reprodukovateľných spektier fundamentálnych vibračných prechodov v skle (do $1\,400\text{ cm}^{-1}$), prípadne tiež spektrálnej oblasti overtonov a kombinačných frekvencií ($1\,400\text{--}2\,800\text{ cm}^{-1}$) a anti-Stokesovej časti spektra.

Spektrá vlákien typu PCS (obr. 1) odrážajú takmer výhradne charakteristické rysy štruktúry SiO_2 skla. Intenzita najvýraznejších pásov materialu plášťa, ležiacich pri $2\,910\text{ cm}^{-1}$ a $2\,970\text{ cm}^{-1}$, ukazuje, že jeho príspevok superponovaný k spektrám fundamentálnych prechodov možno zanedbať. Pri obvykle vysokej čistote materiálov vlákien býva vodík viazaný do skupín Si-O-H prakticky jedinou nečistotou, ktorú možno registrovať. Prejavuje sa pásom valenčnej O-H vibrácie pri $3\,690\text{ cm}^{-1}$, efektívny prierez rozptylu v páse valenčnej Si-(OH) vibrácie ($\sim 970\text{ cm}^{-1}$) je podstatne nižší [7]. Jadro vlákna, ktorého spektrum je na obr. 1, bolo vytiahnuté z tzv. suchého SiO_2 skla Suprasil W s hmotnostným zlomkom skupín OH menším ako $3 \cdot 10^{-6}$.

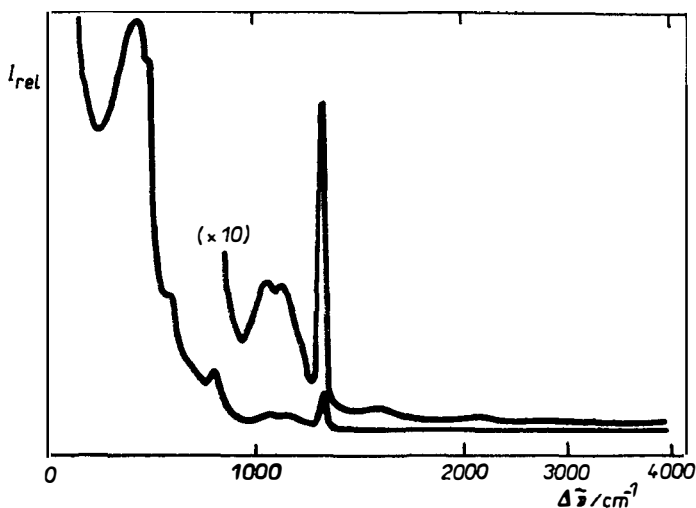
Pásky označené ako ω_i sú späté s vibráciami základnej matrice skla, pásky D_1 a D_2 sa pripisujú zväčša jej defektom. Experimenty s objemovými vzorkami sklovitého SiO_2 ukázali, že polohy maxim pásov ω_i , resp. intenzity pásov D_1 a D_2 citlivo reagujú na zmeny v podmienkach ich prípravy, ktoré určujú fiktívnu teplotu T_f skla [16]. Naše merania, výsledky ktorých budú publikované samostatne, viedli k uzáveru, že diferencie v spektrách vlákien PCS ťahaných pri rôznych



Obr. 1. Ramanovo spektrum optického vlákna typu PCS. Hmotnostný zlomok skupín OH v skle je menší ako $3 \cdot 10^{-6}$.

Tabuľka I
Charakteristické vibrácie dopantov v SiO₂ skle

$\Delta\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]	Relatívna intenzita	Priradenie vibrácie
425	veľmi intenzívna	Ge—O—Ge valivá
580	stredná	Ge—O—Ge valenčná
675	intenzívna	Ge—O—Si valenčná
880	veľmi slabá	Ge—O—Ge valenčná
1000	slabá	Ge—O—Si valenčná
1100	stredná	GeO ₂
450	intenzívna	B—O—B deformačná
670	slabá	B—O—Si deformačná
720	veľmi slabá	B—O—B deformačná
800	veľmi slabá	B—O—B valenčná
925	stredná	B—O—Si valenčná
1130	veľmi slabá	B ₂ O ₃ —
1300	slabá	B—O—B valenčná
300	slabá	P ₂ O ₅ —
420	intenzívna	P ₂ O ₅ —
520	stredná	O—P—O deformačná
710	stredná	O—P—O deformačná
800	veľmi slabá	P—O—P valenčná
1020	slabá	P—O—P valenčná
1045	stredná	P—O—Si valenčná
1200	stredná	P—O—P valenčná
1320	veľmi intenzívna	P=O valenčná
945	slabá	Si—F valenčná



Obr. 2. Ramanovo spektrum celoskleneného mnohovidového vlnovodu s jadrom dopovaným P₂O₅.

teplotách nemožno vysvetliť zmenou T_f . Teplota ťahania sa zrejme uplatňuje viac ako parameter ovplyvňujúci mechanické namáhanie roztaveného materiálu preformy a vznikajúceho sklovitého vlákna. Interpretácia Ramanových spektier SiO_2 skla nebola doposiaľ jednoznačne rozriešená, je predmetom a zdrojom argumentov do polemiky zástancov Zachariasenovho [17] a Lebedevovho [18] štruktúrného modelu skla. Problematika vzájomného vzťahu štruktúry a Ramanových spektier skiel je zhrnutá v práci [19].

Relatívne intenzity pásov dopantov v spektrách celosklenených vlnovodov závisia od koncentračného profilu dopantov vo vlákne a vidového zloženia excitujúceho žiarenia. Preto sa analýza spektier spravidla obmedzuje na identifikáciu pásov charakteristických vibrácií (tab. I), s pomocou ktorých možno určiť druh dopantu a spôsob jeho zabudovania. Spektrum celoskleneného mnohovidového vlnovodu na obr. 2 obsahuje výrazný pás s maximom 1320 cm^{-1} , poukazujúci na prítomnosť $\text{P} = \text{O}$ väzieb fosforu v skle jadra vlákna. Koncentráciu a koncentračný profil jednotlivých dopantov možno určiť pri meraní Ramanových spektier preformy—týče, z ktorej sa ťahá vlákno. Relatívne účinné prierezy dopantov v SiO_2 skle sú uvedené v [20].

ZÁVER

Ramanova spektroskopია rozširuje možnosti nedeštruktívnej charakterizácie vláknových vlnovodov, experimenty s vláknami prinášajú zároveň nové poznatky, ktoré prispievajú k riešeniu otvorených otázok štruktúry sklovitého SiO_2 a silikátových skiel. Možno predpokladať, že sa oba aspekty použitia metódy uplatnia aj pri vývoji novej generácie vláknových vlnovodov. Perspektívne je tiež spojenie vláknovej optiky a Ramanovej spektroskopie pri štúdiu štruktúry ďalších materialov v kvapalnom a tuhom skupenstve, upravených do formy jadier svetlovodných vlákien.

Literatúra

- [1] Walrafen G. E., Stone J.: Appl. Spect. 26, 585 (1972).
- [2] Walrafen G. E., Stone J.: Appl. Spect. 29, 337 (1975).
- [3] Lan Guey-Liou, Banerjee P. K., Mitra S. S.: J. Raman Spectr. 11, 416 (1981).
- [4] OConnor P., Tauc J.: Opt. Commun. 24, 135 (1978).
- [5] OConnor P., Tauc J.: Appl. Optics 17, 3226 (1978).
- [6] Carvahlo W., Dumas P., Corset J., Neuman V.: J. Raman Spectr. 16, 330 (1985).
- [7] Stolen R. H., Walrafen G. E.: J. Chem. Phys. 64, 2623 (1976).
- [8] Hokmabadi M. S., Walrafen G. E.: J. Chem. Phys. 78, 5237 (1983).
- [9] Walrafen G. E., Krishnan P. N., Freiman S. W.: J. Appl. Phys. 52, 2832 (1981).
- [10] Hibino Y., Hanafusa H.: Appl. Phys. Lett. 74, 812 (1985).
- [11] Ema K., Hibino Y., Shigekava H., Hyodo S.: Jap. J. Appl. Phys. 26, 649 (1987).
- [12] Saissy A., Botineau J., Ostrowsky D.: J. Physique Lett. 44, L-1035 (1983).
- [13] Miller S. E., Chynoweth A. G.: *Optical fiber telecommunications*. Academic Press, New York 1979.
- [14] Stolen R. H.: *Fiber and integrated optics* (edit D. B. Ostrowsky), str. 157—181. Plenum Publishing Corporation 1979.
- [15] Crosignani B., DiPorto P., Solimeno S.: Phys. Rev. A 21, 594 (1980).
- [16] Geissberger A. E., Galeener F. L.: Phys. Rev. B 28, 3266 (1983).
- [17] Galeener F. L., Wright A. C.: Solid State Commun. 57, 677 (1986).
- [18] Phillips J. C.: Phys. Rev. B 33, 4443 (1986).
- [19] Koudelka L., Pisárčík M.: Silikáty 31, 63 (1987).
- [20] Čmel A. E., Charšák A. A.: Zb. Prikl. Spektroskop. 45, 111 (1986).