

文章编号: 1005-5630(2020)04-0001-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.04.001

# 超快激光在纳米溶液中的超连续 光丝光谱技术

聂 源, 袁 帅, 徐 晖, 杜迎生

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** 为了产生宽谱带超连续白光光谱, 将飞秒激光聚焦到纳米溶液中形成光丝, 最终产生出 400~950 nm 的超连续白光光谱。采用集成 CCD 的显微镜装置对伴随光丝的气泡进行拍摄, 并研究了气泡定向运动的规律。计算表明, 气泡的运动速度可以达到 0.16 m/s, 这表明水流也可以达到相应的速度。这种由光丝导致的高速水流, 可对微流控技术的研究起到积极的作用。

**关键词:** 光丝; 超快非线性光学; 超连续谱产生

**中图分类号:** O 437 **文献标志码:** A

## Supercontinuum generation technique for ultrafast laser filamentation in nanoparticle-doped water

NIE Yuan, YUAN Shuai, XU Hui, DU Yingsheng

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for  
Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** It is well known that femtosecond laser filamentation can be initiated by ultrashort laser pulses in condensed media. The supercontinuum generation was studied with the generated white light ranging from 400 to 950 nm in nanoparticle-doped water. We summarized the motion of the generated bubbles. The velocity of the bubble reached 0.16 m/s, and it means that the water flow can also reach the corresponding speed. This could be a potential technique for microfluidic chip fabrications.

**Keywords:** filamentation; ultrafast nonlinear optics; supercontinuum generation

## 引 言

自从 Braun 等首次发现超短脉冲激光成丝的

现象以来<sup>[1]</sup>, 经过近十多年的探索和研究, 其机理已经基本清晰。高功率激光在介质中传输时, 受到克尔效应的影响发生自聚焦, 同时介质受到激光光场的作用, 发生多光子电离产生等离子

收稿日期: 2020-03-30

基金项目: 国家重点研究发展计划(2018YFB0504400)

作者简介: 聂 源(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为超快激光成丝。E-mail: 17614252446@163.com

通信作者: 袁 帅(1985—), 男, 副教授, 研究方向为光纤激光器、超快激光成丝。E-mail: ye\_zoom@126.com

体, 自聚焦的自聚焦作用和等离子体的自散焦作用在飞秒激光传输过程中保持动态平衡<sup>[2]</sup>。超短脉冲激光在介质中成丝过程中, 可以产生覆盖紫外-近红外的超宽连续谱的白光<sup>[3-5]</sup>。由于光丝产生的超连续谱中的每一频率成分都具有和入射激光相同的相干性<sup>[6]</sup>, 使得超连续白光能够作为理想的超快宽带光源, 可应用于飞秒时间分辨光谱学、光脉冲压缩技术<sup>[7-9]</sup>, 还可作为种子光应用于光参量放大器等<sup>[10]</sup>。同时, 这种拥有良好相干性的超连续白光还为实现周期量级脉冲压缩提供了可能。然而, 在气态介质中发生自聚焦所需要的功率阈值较高, 对激光器的峰值功率要求相当严苛, 如果在液态介质中成丝, 以纯水为例, 由于纯水的非线性折射率更高, 其发生自聚焦所需要的功率阈值比在气态介质中低 3 个数量级<sup>[11]</sup>, 并且在溶液中还可以产生平台区较为平整的超连续谱。

2010 年, Wang 等将 800 nm 的飞秒激光聚焦到硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )溶液中成丝, 产生了平台区平整度为 9% 的覆盖波长近红外至可见区域的超连续谱<sup>[12]</sup>。为了更进一步的降低激光成丝产生超连续谱的阈值, 并产生更宽的超连续谱, 近年来使用纳米金属或半导体颗粒掺杂的溶液作为超连续谱介质成为了当前研究的热点。2013 年, Vasa 等通过在纯水中掺杂不同形貌的纳米金颗粒, 定向调制了飞秒激光在该溶液中成丝产生的等离子体浓度, 进而产生了光谱范围为 620~855 nm 的平坦超连续谱<sup>[13]</sup>。2017 年, Liu 等使用双束飞秒激光在纳米金溶液中构造等离子体光栅, 通过纳米金溶液的强大散射特性, 研究了等离子体光栅的局域空间分布, 并通过调整纳米金颗

粒的掺杂浓度, 调制局域离子体密度<sup>[14]</sup>。2018 年, Yuan 等对飞秒激光在纳米金颗粒掺杂的水溶液中成丝展开了研究, 发现了空间连续的等离子体通道, 并且产生了波长范围为 400~650 nm 的超连续谱<sup>[15]</sup>。2019 年, Yuan 等使该超连续谱与纳米金颗粒的 SPR 吸收峰重叠, 从而使产生光丝的阈值大大降低<sup>[16]</sup>。这表明通过对溶液采用掺杂纳米量子颗粒的方法, 可以使飞秒激光在较低功率产生超连续谱。

因此, 本文基于超快激光在纳米溶液中多光子电离产生超连续光谱的技术, 搭建了一套超短脉冲激光在纳米溶液中成丝产生超连续谱的装置, 利用纳米颗粒掺杂的水溶液具有更低的功率阈值与能够产生宽谱超连续谱的特点, 研究了一种新的产生超连续光谱的方法。

## 1 实验装置

实验装置如图 1 所示。激光器输出的中心波长为 800 nm, 脉冲宽度为 80 fs, 相应的光谱宽度为 50 nm, 在 1 kHz 的重复频率下, 最大单脉冲能量约为 2.4 mJ。我们将半波片( $\lambda/2$ 片)与偏振分光棱镜(PBS)放置在主光路上, 从而实现光功率的实时调整, 并将遮光板放置在反射光束路径上, 用以防止杂散光的溢出。在 PBS 前方放置了一片熔融石英透镜( $f=20$  cm), 从而将激光束聚焦到透明熔融石英水槽内, 在盛有的溶液中成丝产生超连续谱。水槽尺寸为 5 cm×1 cm×1 cm, 容积约为 5 mL。我们使用加载了 10 倍物镜的显微镜与 CCD 相机的组合装置, 在石英水槽的正上方观察光丝及气泡生成的情况, CCD 相机的

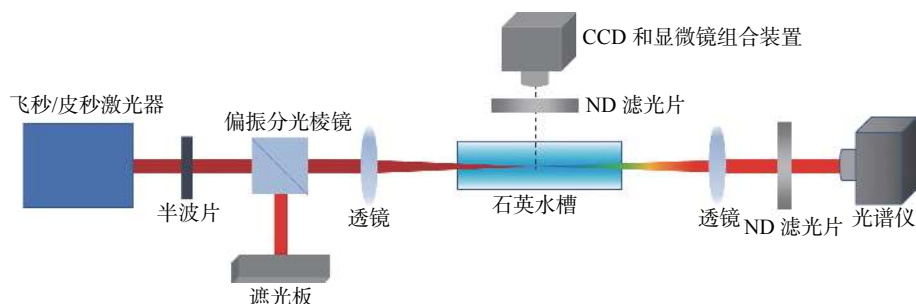


图 1 超短脉冲激光在液体中成丝产生超连续谱实验装置图

Fig. 1 The Experimental setup of supercontinuum generated by ultra-short pulse laser filaments in liquid

积分时间为 10 ms。为了测量在溶液中成丝而生成的超连续光谱,在石英水槽右方放置光谱仪(海洋光学 HR4000CG),使用熔融石英透镜( $f=15$  cm)将从石英水槽出射后的发散光聚焦到光谱仪的探头中,光谱仪积分时间设置为 100  $\mu$ s。为了避免光谱信号的饱和,使用了 ND 0.5 滤光片来降低光谱的强度。

激光束由掺钛蓝宝石激光器输出,经半波片调整其偏振方向,然后通过 PBS,从而实时调节光束的功率。PBS 输出的水平偏振光束,在聚焦透镜的作用下聚焦到石英水槽的液体当中。石英水槽中装有 5 mL 液体,并且放置在二维移动平台上,用以调整激光聚焦入射到溶液中的位置,产生最佳强度的光丝及超连续谱。

在成丝产生超连续谱的研究中,水槽中填充掺杂了纳米金颗粒的去离子水溶液,其中纳米金颗粒掺杂的浓度为  $1.27 \times 10^{-6}$  mol/L,平均粒径为 10 nm,对应的共振波长为 520 nm。由于该激光脉冲在溶液中成丝产生的超连续谱涵盖了这一共振波长,因此可以利用纳米颗粒的表面等离子体共振增强(SPR)效应<sup>[17-18]</sup>来增强光丝产生超连续谱的宽度<sup>[16]</sup>。

在气泡运动的研究中,水槽中填充掺杂了纳米 ITO 颗粒的去离子水溶液。氧化铟锡(ITO)由  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 Sn 复合而成,作为一种 N 型半导体,当入射光的光子能量超过禁带宽度时,会引起该材料的本征吸收。由于纳米 ITO 掺杂的浓度为  $2.30 \times 10^{-3}$  mol/L,平均粒径为 50 nm,对应的共振波长处于红外区域,对近红外光有强烈的吸

收,并且 ITO 禁带宽度只有 3.5 eV,所以更容易产生多光子电离。同时掺杂的去离子水溶液又具有高载流子浓度的特点,可以产生更多的碰撞电离,在碰撞电离的过程中能产生更多电子与热量,有利于产生高温高压环境,因此可以利用该效应产生高速水流和气泡。

## 2 实验结果和分析

### 2.1 纳米金溶液中超连续谱测量和分析

逐步提升激光功率,在脉冲的峰值功率达到激光自聚焦所需要的功率阈值  $P_{cr}$  时,产生自聚焦,然后引发介质中分子的多光子电离,产生等离子体。同时等离子体又对脉冲产生了散焦作用,使光束在自聚焦的聚焦作用和等离子体的散焦作用下保持动态平衡,从而产生了光丝。

使用光谱仪在光丝出射处采集激光脉冲,测得光谱数据如图 2 所示。

激光在非线性介质中传播时,介质的折射率变化<sup>[19]</sup>可表示为

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1)$$

式中:  $n_0$  为介质的线性折射率;  $n_2$  为介质的非线性折射率系数;  $I$  为激光强度。  $n_2 I$  反映了介质的非线性折射率,介质的非线性折射率和光强成正比,在光强较低时可以忽略不计,但当光强较高时,非线性折射率在总折射率中的比重会明显增大,最终导致总折射率的上升。实验中,折射

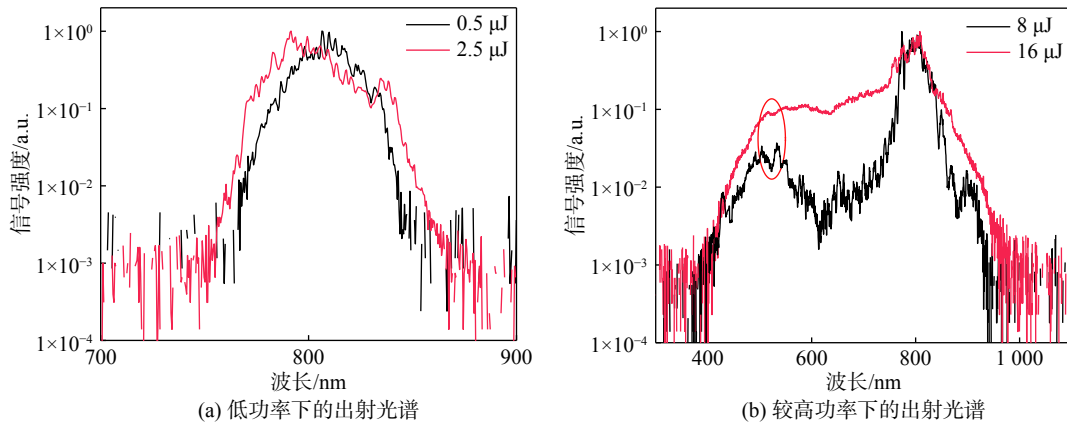


图 2 不同功率下的出射光谱

Fig. 2 Emission spectra under different input pulse energies

率随光强提升,使入射激光脉冲在时间上的光强分布变的不均匀,导致对入射激光脉冲相位产生了调制。由折射率变化导致的频移,即激光频率随光强的演化,可以表示为

$$\Delta\omega(t) \approx -\frac{\omega_0 z n_2}{c} \frac{\partial I(t)}{\partial t} + \frac{2\pi e^2 N_0 z}{c m_e \omega_0} I^n(t) \quad (2)$$

式中:  $\omega_0$  为入射激光的频率;  $z$  为非线性作用长度(光丝长度);  $c$  为光在真空中的传播速度;  $N_0$  为作用区域内的中性粒子数;  $e$  和  $m_e$  分别为该粒子具有电子电荷和质量<sup>[20]</sup>。对于液态水,禁带宽度为 6.5 eV。参考实验中入射激光波长  $\lambda_0=800$  nm,  $N$  取值为 5。式(2)等号右侧的第一项是低阶项,这主要是由于超短脉冲激光在非线性介质中传播产生了自相位调制(SPM),对于较低的单脉冲能量,自相位调制会诱导激光脉冲频率的对称展宽。因此可以观测到,随着入射光脉冲能量的增加,出射光谱也相应地发生对称展宽,并且展宽幅度越来越大。如图 2(a)所示,光谱仪测得的光谱在功率为 0.5  $\mu$ J 时与激光器输出光谱相似(几乎无展宽),将功率提高至 2.5  $\mu$ J 时有一定的对称展宽,说明在低功率下上述对称展宽占主导。而式(2)等号右侧第二项为高阶项,对应高能量情况,白光超连续谱主要来自多光子电离过程<sup>[21]</sup>。在这种情况下,如图 2(b)所示,随功率提升展宽蓝移,最终产生 400~950 nm 的超连续白光光谱。同时,在图 2(b)的 520 nm 处,可以明显观察到由于纳米金共振吸收导致的凹陷,这是因为位于 520 nm 处的超连

续谱的成分激发了纳米金颗粒(粒径 12 nm)的表面等离子体共振,增强了溶液的非线性折射率,这对成丝产生的超连续谱起到了进一步展宽的效果。飞秒激光在纯水中成丝产生超连续谱的功率阈值为 2.35 MW,而在纳米金溶液中成丝的阈值仅有 0.48 MW<sup>[16]</sup>,不足前者的 1/4。这表示我们通过对溶液采用掺杂纳米量子点的方法可以有效降低成丝的阈值,在较低的激光功率下产生超连续谱。当入射激光光谱与纳米金粒子表面等离子体共振重叠时,超连续谱宽度增加,主要原因是纳米金粒子的非线性极化率和表面等离子体共振诱导的局域场增强所致<sup>[13]</sup>。

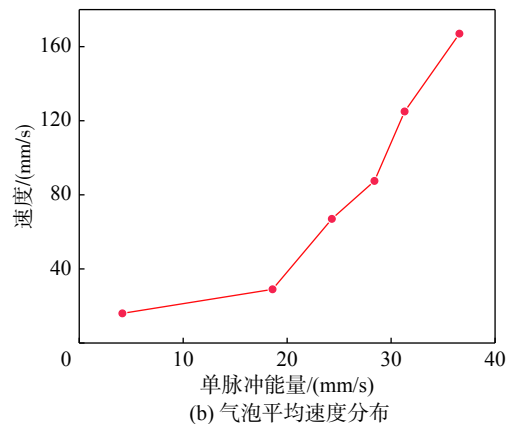
## 2.2 纳米 ITO 溶液中气泡拍摄和速度统计

我们拍摄了飞秒激光在纳米 ITO 溶液中成丝时的气泡运动情况,并且在不同功率下对气泡运动速度进行了统计,如图 3 所示。

使用纳米 ITO 溶液成丝的原因是,水分子的禁带宽度约为 6.5 eV,而 ITO 的禁带宽度为 3.5 eV,并且 ITO 载流子浓度高,因此相较于水分子能够提供更多的自由电子。激光脉冲作用于 ITO 纳米颗粒,由于 ITO 禁带宽度较小,在多光子电离过程中其相对于水分子可产生更多种子电子,而纳米金颗粒一般具有更大的禁带宽度,相应地不容易产生种子电子。该种子电子在光场作用下加速与水分子发生碰撞电离,碰撞电离过程产生更多电子与热量,然后等离子体受到光场的逆韧致辐射作用,获得动能并变为高温状



(a) 局域气泡动态分布图



(b) 气泡平均速度分布

图 3 气泡动态分布

Fig. 3 Dynamic bubble distribution

态。由于该过程发生在光纤区域内(百纳秒尺度内),因此产生高温高压的环境,并产生高速的冲击波<sup>[22]</sup>。高温等离子体本身也在高温状态下逐渐气化并凝聚成核,形成气泡后受到冲击波的作用向液压更小的方向高速运动,最终气泡衰退并再次产生冲击波。该过程由于拥有更多的种子电子,其相对于单纯的水溶液能产生更多的碰撞电离,因此能引发更快的微流。在成丝及产生气泡的同时也产生超连续谱,这些超连续谱作为光源,其辐射白光被气泡散射,因此气泡的运动可被 CCD 观测到,并且可以借助气泡的流动标定液体的流速。我们用显微镜集成的 CCD 装置拍摄了气泡流动和分布的情况。图 3(a)为我们在 CCD 中捕捉到的气泡动态运动图片,拍摄这张图片的过程中,CCD 的积分时间设置为 10 ms。实验中由于气泡运动速度很快,在 10 ms 积分时间内,我们可以看到气泡的运动轨迹。根据 CCD 镜头的放大倍数,计算出图中气泡运动轨迹的长度和实际运动长度的比例,然后依据图中轨迹的长度推演出实际运动长度,再参考 CCD 的积分时间,就可以计算出图中气泡运动的瞬时速度,同时也可得出水流的速度。图 3(b)为不同光功率下气泡运动速度的统计图,可以看出,随着激光单脉冲能量的增加,气泡的运动速度逐渐加快,并且在单脉冲能量较高时,气泡运动速度的增加幅度也在增加。本文所得气泡的最快运动速度可以达到 0.16 m/s,比文献 [22] 中  $10^{-4}$  m/s 的数据提高了 3 个数量级,主要原因是 ITO 纳米颗粒的禁带宽度更小,并且载流子浓度更高,造成了更多的碰撞电离的过程,更有利于产生高温高压的环境。

### 3 结 论

我们利用超快激光在纳米溶液中成丝的技术,产生了强相干性的超连续白光光谱。在产生超连续谱的同时我们还注意到了气泡定向流动的现象,采用飞秒激光在 ITO 溶液中成丝可以形成高速水流,其速度比已有文献报道的数据快了 3 个数量级,这一现象可为微流控芯片、非接触式液体搅拌、微纳气泡产生及控制等提供参

考。在本文研究的基础上,如果进一步提高激光功率,我们还可以开展表面增强拉曼光谱<sup>[23]</sup>、光纤气体检测<sup>[24]</sup>等应用研究。

#### 参考文献:

- [1] BRAUN A, KORN G, LIU X, et al. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(1): 73 – 75.
- [2] YUAN S, WANG T J, TERANISHI Y, et al. Humidity measurement in air using filament-induced nitrogen monohydride fluorescence spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 091113.
- [3] YUAN S, WANG T J, TERANISHI Y, et al. Lasing action in water vapor induced by ultrashort laser filamentation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(22): 224102.
- [4] YUAN S, LI M, FENG Y, et al. Filament-induced ultrafast birefringence in gases[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2015, 48(9): 094018.
- [5] WANG C, FU Y X, ZHOU Z H, et al. Femtosecond filamentation and supercontinuum generation in silver-nanoparticle-doped water[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181119.
- [6] CHIN S L, PETIT S, BORNE F, et al. The white light supercontinuum is indeed an ultrafast white light laser[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, 38(2A): L126 – L128.
- [7] GUANDALINI A, ECKLE P, ANSCOMBE M, et al. 5.1 fs pulses generated by filamentation and carrier envelope phase stability analysis[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2006, 39(13): S257 – S264.
- [8] GHOTBI M, TRABS P, BEUTLER M. Generation of high-energy, sub-20-fs pulses in the deep ultraviolet by using spectral broadening during filamentation in argon[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(4): 463 – 465.
- [9] XU H, YUAN S, GUO Z R, et al. Femtosecond red and near-infrared lasers due to cascaded-Raman-assisted four-wave mixing in a nonlinear Yb-doped fiber amplifier[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(2): 669.
- [10] CERULLO G, NISOLI M, STAGIRA S, et al. Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(16): 1283 – 1285.

- [11] BOYD R W. Nonlinear optics[M]. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008.
- [12] WANG L, FAN Y X, YAN Z D, et al. Flat-plateau supercontinuum generation in liquid absorptive medium by femtosecond filamentation[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(17): 2925 – 2927.
- [13] VASA P, SINGH M, BERNARD R, et al. Supercontinuum generation in water doped with gold nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(11): 111109.
- [14] LIU F J, YUAN S, HE B Q, et al. Filamentary plasma grating induced by interference of two femtosecond laser pulses in water[J]. *Optics Express*, 2017, 25(19): 22303 – 22311.
- [15] YUAN S, LIU F J, WANG L R, et al. Highly extended filaments in aqueous gold nano-particle colloids[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5957.
- [16] YUAN S, WANG L R, LIU F J, et al. Enhanced nonlinearity for filamentation in gold-nanoparticle-doped water[J]. *Chinese Optics Letters*, 2019, 17(3): 032601.
- [17] CHEN C, ZHANG L, YANG M, et al. Size and distance dependent fluorescence enhancement of nanoporous gold[J]. *Optics Express*, 2017, 25(9): 9901 – 9910.
- [18] YANG M, ZHANG L, CHEN B, et al. Silver nanoparticles decorated nanoporous gold for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(5): 055301.
- [19] HERCHER M. Laser-induced damage in transparent media[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1964, 54(4): 563 – 570.
- [20] LIU W, PETIT S, BECKER A, et al. Intensity clamping of a femtosecond laser pulse in condensed matter[J]. *Optics Communications*, 2002, 202(1/3): 189 – 197.
- [21] CHIN S L, LAMBROPOULOS P. Multiphoton ionization of atoms[M]. New York: Academic, 1984.
- [22] LIU F J, YUAN S, ZUO Z, et al. Laser filamentation induced bubbles and their motion in water[J]. *Optics Express*, 2016, 24(12): 13258 – 13263.
- [23] LIU F J, YUAN S, HE B Q, et al. Enhanced stimulated Raman scattering by femtosecond ultraviolet plasma grating in water[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 112(9): 094101.
- [24] YUAN S, CHIN S L, ZENG H P, et al. Femtosecond filamentation induced fluorescence technique for atmospheric sensing[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(1): 014208.

(编辑: 刘铁英)