

# 基于二维材料调制的中红外脉冲光纤激光器的研究进展

韦晨, 史红霞, 罗鸿禹, 谢记涛, 翟波, 袁飞, 刘永

电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川成都 610054

**摘要** 3  $\mu\text{m}$  中红外波段脉冲光纤激光器在国防、军事、生物医疗、大气通信等领域有着广泛的应用前景。以石墨烯为代表的二维材料由于易于集成及实现全光纤化等无可比拟的优点而作为中红外波段可饱和吸收体备受关注。阐述了石墨烯、黑磷、拓扑绝缘体、过渡金属硫化物等二维材料的原子结构及光学特性, 分析对比了这四类二维材料用于中红外脉冲光纤激光器的作用机理及特点, 对国内外基于二维材料的中红外脉冲光纤激光器的研究进展进行了总结, 并对未来基于二维材料的中红外脉冲光纤激光器的发展前景进行了展望。

**关键词** 激光器; 脉冲激光器; 二维材料; 中红外波段

中图分类号 TN248

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0703009

## Research Progress of Pulsed Mid-Infrared Fiber Lasers Using Two-Dimensional Materials

Wei Chen, Shi Hongxia, Luo Hongyu, Xie Jitao, Zhai Bo, Yuan Fei, Liu Yong

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

**Abstract** Pulse fiber lasers operating at 3  $\mu\text{m}$  mid-infrared spectral region have numerous applications in defense, military, biomedicine and atmospheric communication. The graphene two-dimensional materials have drawn great attentions as saturable absorbers in the mid-infrared spectral region owing to their highlighted advantages such as convenient integration and compact all-fiber structure. We introduce the atomic structures and the optical properties of two-dimensional materials including graphene, black phosphorus, topological insulators, and transition metal sulfide. The mechanism and characteristics of the pulse mid-infrared fiber lasers based on these two-dimensional materials are introduced. Recent experimental achievements in the area of mid-infrared pulse fiber lasers utilizing two-dimensional materials are summarized. The future prospects of two-dimensional materials based pulse fiber lasers are also discussed.

**Key words** lasers; pulsed lasers; two-dimensional materials; mid-infrared spectral region

**OCIS codes** 140.3510; 140.3538; 160.6990

## 1 引言

中红外激光器波长覆盖范围在 3~20  $\mu\text{m}$ , 涵盖了大多数分子振动吸收峰, 在军事、生物医疗及大气通信等领域显示出巨大的应用前景, 如用于环境监测和污染控制、水和土壤污染物监测等。此外, 由于水分子和生物组织在 3  $\mu\text{m}$  附近有强的吸收峰, 中红外激光器可用于新一代激光手术, 使血液迅速凝结, 发展潜力巨大<sup>[1-3]</sup>。目前通过固体激光器<sup>[4]</sup>、量子级联激光器<sup>[5]</sup>、差频振荡<sup>[6]</sup>、光参量振荡器<sup>[7]</sup>等方式可实现中红外激光

收稿日期: 2017-01-23; 收到修改稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(61505024, 61435003)、中央高校基础研究(ZYGX2015KYQD015)、四川省科技计划项目(2016JY0102)

作者简介: 韦晨(1987—), 女, 博士, 副教授, 主要从事中红外光纤激光器、非线性光学方面的研究。

E-mail: chenchen8801@126.com

输出。相比以上各种方式,光纤激光器由于光束质量好、稳定性高、转换效率高、散热效果好等优点引起了广泛关注<sup>[8]</sup>。相对于玻璃光纤,氟化物( $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$ , ZBLAN)光纤由于其宽中红外透明窗口及低声子能量等优点而广泛用于中红外激光器中,已在  $3\ \mu\text{m}$  波段实现最大功率为 30.5 W 的连续光输出<sup>[9]</sup>和基于声光调制器的峰值功率为 77 W 的主动调 Q 脉冲<sup>[10]</sup>。 $3\ \mu\text{m}$  光纤激光器主要通过掺杂氟化物光纤中掺杂  $Er^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$  或  $Ho^{3+}/Pr^{3+}$  离子,分别利用  $Er^{3+}$  的  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $Ho^{3+}$  的  $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$  和  $Dy^{3+}$  的  $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  能级跃迁获得。与体积大且复杂的主动调制方式相比,被动调制方式具有简单可调的结构优点,可用于实现紧凑型激光器,目前大部分商用脉冲光纤激光器都采用被动调制, $3\ \mu\text{m}$  波段常用被动调制材料有可饱和吸收镜(SESAM)、 $Fe^{2+}:ZnSe$  等。SESAM、 $Fe^{2+}:ZnSe$  因其成熟的制备工艺最早用于  $3\ \mu\text{m}$  脉冲光纤激光器<sup>[11-15]</sup>。典型的 SESAM 是目前应用最广泛的饱和吸收体(SA),但其制备过程复杂、价格昂贵,受半导体材料带隙宽度和衬底的限制,其工作波长范围通常只有几十纳米,需要半导体能带工程来设计其工作波长,限制了脉冲激光器的工作波段和调谐范围; $Fe^{2+}:ZnSe$  具有高的损伤阈值和大的截面吸收率,但其固有的空间结构限制了其未来在全光纤结构中的发展。

2009 年,石墨烯率先作为 SA 用于锁模脉冲激光器<sup>[16-17]</sup>,其宽的吸收带和二维特性使其在  $1\sim 3\ \mu\text{m}$  光纤激光器中的应用被报道,其中  $3\ \mu\text{m}$  波段石墨烯调 Q 脉冲光纤激光器由美国亚利桑那大学 Wei 等<sup>[18]</sup>率先报道。第一个石墨烯锁模激光器的问世开启了人们对二维原子晶体在激光器领域应用的研究进程,此后基于其他二维材料(黑磷、拓扑绝缘体、过渡金属硫化物)的脉冲光纤激光器在  $1, 1.5, 2\ \mu\text{m}$  波段的研究也相继被报道。这些新兴的可饱和吸收材料存在如下特点:1)石墨烯具有超快的弛豫时间和超宽的吸收波段,单层石墨烯带内弛豫时间约为  $100\sim 150\ \text{fs}$ ,但其调制深度一般只有 1%,通过增加层数提高调制深度可获得更短脉冲,但同时会增加额外的非饱和损耗降低系统效率而在超短脉冲应用中受到限制;2)拓扑绝缘体的归一化调制深度高达 98%,但其带内电子弛豫时间约为  $300\ \text{fs}$ ,相对于石墨烯是一种较慢的 SA;3)二硫化钼( $MoS_2$ )、二硫化钨等过渡金属硫化物尽管在近红外波段有饱和吸收效应,但其带隙太宽(体结构约为  $1\ \text{eV}$ ,单层二硫化钼为  $2\ \text{eV}$ ),光响应主要集中在可见光波段<sup>[19-20]</sup>。

常用的二维材料制备方法包括化学气相沉积法(CVD)<sup>[21]</sup>、液相剥离法<sup>[22-23]</sup>、水热法<sup>[24-25]</sup>、化学剥离法<sup>[26]</sup>等,其制备过程简单且成本较低,弥补了 SESAM 的不足,同时较宽的吸收带和超快的载流子动力学特性使其成为产生脉冲激光的理想选择。将二维材料用于激光腔内构成有效的 SA 器件,常见的方法有 3 种:1)所有光穿过 SA 层;2)SA 层与倏逝波相互作用;3)SA 集成在光纤或波导内部形成一个整体。 $3\ \mu\text{m}$  掺杂 ZBLAN 光纤激光器常采用第一种方法,将二维材料(或聚合物薄层)沉积在光纤端面或金镜上提供反馈,但容易造成光学损伤,使其在高功率激光器中的应用受到限制;利用倏逝波与 SA 层作用有更高的损伤阈值,目前获得有效倏逝场的主要结构为 D 型抛光光纤和锥形光纤<sup>[27-29]</sup>,但掺杂 ZBLAN 中光纤拉锥技术尚不成熟,成为目前亟待解决的一大难题。鉴于中红外脉冲光纤激光器未来的应用前景以及二维材料作为 SA 的巨大潜力和优势,本文对近几年国内外基于二维材料的中红外脉冲光纤激光器的研究进展进行了综述及展望。

## 2 基于石墨烯的中红外脉冲光纤激光器

石墨烯是由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成的二维纳米材料,2004 年 Novoselov 等<sup>[30]</sup>通过机械剥离法首次从石墨中分离出石墨烯。石墨烯具有优异的线性和非线性光学特性,单层石墨烯是碳原子在二维平面上以六角蜂窝点状结构排列,其导带及价带的顶端相互接触,单层石墨烯的透射率  $T$  计算值为 97.7%,具体计算方法为:

$$T = (1 - 0.5\pi\alpha) - 2 \approx 1 - \pi\alpha \approx 97.7\%, \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为精细结构常数( $\alpha = 2\pi e^2/hc \approx 1/137$ )。由于石墨烯的线性分布关系,2.3% 的吸收与波长独立不相关,且吸收会随着层数的增加呈线性增加,因此其调制深度无法超过 2.3%,一般不到 1%。为了获得较大的调 Q 脉冲能量,实现自启动锁模,SA 通常需要较大的调制深度,一般利用单层石墨烯的叠加获得大的调制深度。石墨烯的拉曼光谱主要由 D 峰、G 峰和 2D/G 峰等 3 个特征谱峰组成,其中,G 峰出现在  $1580\ \text{cm}^{-1}$  左右,位置随石墨烯层数  $n$  的增加而向低波数移动,其位移与  $1/n$  相关。与普通半导体材料相比,石墨烯具有超快的恢复时间,其初始的快速弛豫时间为  $70\sim 120\ \text{fs}$ ,而较慢的弛豫时间为  $0.4\sim 1.7\ \text{ps}$ <sup>[31]</sup>。石墨烯具

有从可见光覆盖到中红外的超宽吸收带<sup>[32]</sup>,可获得超宽波段连续可调工作范围。此外,石墨烯还具有很好的机械性能和很高的热损伤阈值。

石墨烯具有零带隙的能带结构,当高强度的光入射时,石墨烯表现出明显的可饱和吸收特性。图 1 为石墨烯对光的吸收过程。当光通过石墨烯时,价带电子在光子的作用下跃迁到导带,并按照费米-狄拉克分布从最低能量开始占据价带中能量最低的位置,价带中的电子也重新分布,电子占据能量低的状态而空穴占据高能量的状态。当入射光的强度足够大时,电子跃迁的速率超过带间弛豫,导带中与电子所吸收光子的能量相匹配的能态被电子填满,同时价带也被空穴填满,带间跃迁被阻断,对光子的吸收达到饱和,光子将无损耗地通过<sup>[17]</sup>。因其特殊的电子结构,石墨烯在强激发下能带间的载流子跃迁会产生强烈的泡利阻塞,从而导致其对光的吸收出现饱和,所以石墨烯可作为 SA 来实现脉冲激光器的生产。利用石墨烯的宽带响应和光可饱和吸收特性,采用不同工艺将其制备成 SA,可在光纤激光器内作为调 Q 和锁模器件实现脉冲输出。另外,石墨烯零带隙的特性使其具有宽带的可饱和吸收特性。因此,基于石墨烯的调 Q 和锁模光纤激光器能够实现宽波段的波长调谐。

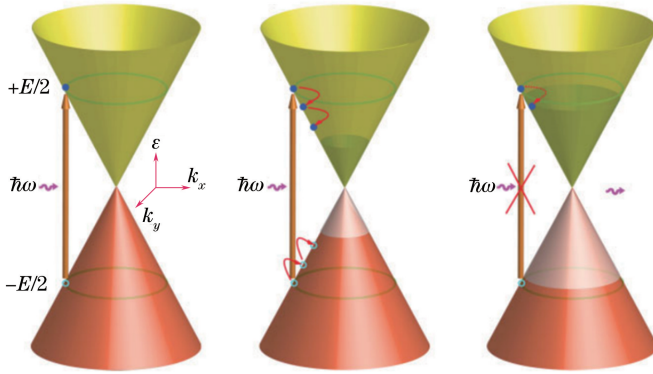


图 1 石墨烯的可饱和吸收过程<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Schematic of the saturable absorption in graphene<sup>[17]</sup>

当在激光腔内插入 SA,激光振荡还未建立起来,腔内的自发荧光很弱,SA 的吸收系数很大,谐振腔处于低 Q 值状态。随着抽运功率的增加,反转粒子数逐渐增大,腔内光强逐渐增强,SA 的吸收系数减小。当吸收体的吸收达到饱和后,吸收系数达到最小值,腔内损耗最小,Q 值猛增,输出一个调 Q 脉冲。而锁模是通过调制激光器内传输的光束,使得激光器腔体内光束的不同纵模之间的相位差保持恒定,当不同的振荡纵模在激光谐振腔中相干叠加时,可得到超短脉冲。利用石墨烯锁模是利用插入腔中的石墨烯可饱和器件对光脉冲的非线性吸收特性来完成对脉冲的不断窄化,进而产生所需要的超短光脉冲。

2009 年,Bao 等<sup>[17,33-34]</sup>率先证实了石墨烯材料可作为饱和吸收体用于 1.5 μm 波段掺铒光纤激光器锁模。此后,基于 Yb<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 等掺杂光纤的,以石墨烯调 Q 或锁模的的脉冲激光器在 1,1.5,2,2.5 μm 波段的研究结果相继被报道<sup>[35-42]</sup>。石墨烯具有零带隙、宽带可饱和吸收等特性,其作为 SA 在 1~2.5 μm 波段的研究成果令研究者们对其在 3 μm 中红外波段的特性产生探索兴趣。

调 Q 方面,2013 年美国亚利桑那大学的 Wei 等<sup>[18]</sup>首次报道了石墨烯调 Q 在 3 μm 波段的脉冲光纤激光器。如图 2 所示,该激光器采用 976 nm 多模激光二极管作为抽运源,掺 Er<sup>3+</sup> 双层 ZBLAN 光纤作为增益介质,石墨烯沉积在光纤镜上作为有效 SA 器件并直接与增益光纤尾部连接,在不改变其他装置的情况下,采用 10 m 和 2 m 的两段光纤进行实验。当采用 10 m 长的光纤时,能够实现稳定的调 Q 脉冲输出,中心波长在 2.783 μm,其脉宽为 2.9 μs,最大脉冲能量为 1.67 μJ,最大平均输出功率为 62 mW,斜效率为 10.5%;当采用 2 m 的增益光纤时,脉宽可压窄至 1 μs,最大平均输出功率提高至 65 mW,但其调 Q 稳定性和斜效率均有所降低,这可能是由于残余抽运能量作用于石墨烯上的热效应造成的。实验中未出现锁模,其原因可能和石墨烯参数及腔镜结构设计有关。同年,该课题组仍用石墨烯采用文献<sup>[18]</sup>相似的实验结构,用 1150 nm 拉曼激光抽运掺 Ho<sup>3+</sup> 的 ZBLAN 光纤,实现了中心波长为 2.93 μm,平均功率为 102 mW 的激光输出,其脉冲间隔为 1.18 μs,重复频率达 92 KHz<sup>[43]</sup>。



在锁模方面,2016年该课题组的 Zhu 等<sup>[21]</sup>首次报道了  $3\ \mu\text{m}$  波段基于石墨烯锁模的光纤激光器。该石墨烯薄膜采用化学气相沉积法制备,其调制深度和饱和强度分别为  $10\%$  和  $2\ \text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验结构类似文献[18],采用  $975\ \text{nm}$  激光二极管抽运  $4\ \text{m}$  长的掺  $\text{Er}^{3+}$ :ZBLAN 光纤,得到中心波长在  $2.78\ \mu\text{m}$ 、平均功率为  $18\ \text{mW}$  的脉冲输出,其脉冲宽度和重复频率分别为  $42\ \text{ps}$  和  $25.4\ \text{MHz}$ ,其脉冲峰值的变化为  $6\%$  左右,可采用高反射率的光纤布拉格光栅(FBG)作为输出耦合、或采用环形腔消除空间烧孔效应、或利用 AR 涂覆的透镜减少菲涅耳反射的影响等措施提高系统的稳定性。

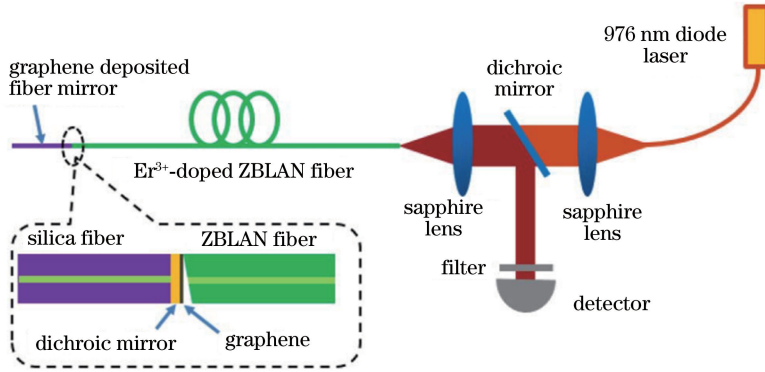


图 2 石墨烯被动调 Q 掺  $\text{Er}^{3+}$ :ZBLAN 光纤激光器实验装置图<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Experimental setup of the graphene passively Q-switched  $\text{Er}^{3+}$ -doped ZBLAN fiber laser<sup>[18]</sup>

继第一个石墨烯锁模激光器问世以来,短短几年,石墨烯脉冲激光器得到了空前的重视和发展。石墨烯零能量带隙的特性使其得到广泛研究和应用,但同时也限制了其在某些电子领域的应用。单层石墨烯的调制深度仅  $1\%$ ,通过增加石墨烯的层数可以得到更高的调制深度,但同时也增加了额外的非饱和损耗,使激光器性能下降,从而在产生超短脉冲光的应用中受到限制。

### 3 基于黑磷的中红外脉冲光纤激光器

黑磷具有和石墨烯相似的结构,单层分子间通过范德华力相互作用,每层单个磷原子通过共价键与邻近的三个磷原子相连构成蜂窝结构,如图 3 所示。黑磷的能带结构具有从  $0.3\ \text{eV}$ (体结构)到  $1.5\ \text{eV}$ (单层黑磷)可调的直接带隙,这种特征不随层数增加而变化<sup>[44-45]</sup>,从而保证其具有较好的光发射特性和有效的光电转换能力<sup>[46-47]</sup>。黑磷的拉曼光谱主要由  $A_g^1$ 、 $B_{2g}$ 、 $A_g^2$  等 3 个特征谱峰组成, $A_g^1$  和  $A_g^2$  峰间距随黑磷厚度增加减小。黑磷是一种理想材料,在晶体管、光电探测器及太阳能电池等领域已实现应用<sup>[48-50]</sup>。

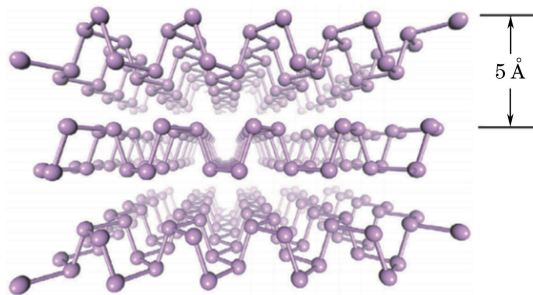


图 3 体结构黑磷原子结构图<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Atomic structure of black phosphorus<sup>[49]</sup>

如图 4 所示,在相对较弱的光激发下,电子在能量为  $E = \hbar\omega$  的入射光作用下由价带(红色)跃迁到导带(黄色),之后,热电子迅速冷却平衡并形成费米-狄拉克分布,新建立的电子空穴对阻碍了价带  $-E/2$  能带处在  $k_B T$  范围内的带间跃迁,因此光子在能量为  $k_B T$  处的光吸收减弱,热载流子通过带间散射进一步冷却。随后带间的声子散射使热载流子进一步冷却,直至电子和空穴的分布再次平衡;当激发强度足够大时,这些载流子浓度将急剧增加且远大于室温下电子和空穴的载流子密度,使得在  $E/2$  能带处的电子态被填充,阻止其进一步吸收。由于泡利阻塞,不会出现两个相同电子填充一个能态,光子的吸收达到饱和。黑磷可以实

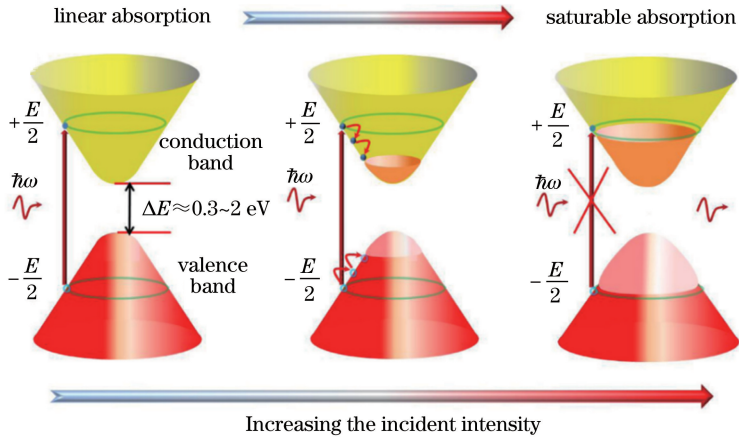


图 4 黑磷对光子的吸收过程<sup>[51]</sup>

Fig. 4 Light absorption process in black phosphorus<sup>[51]</sup>

现不同厚度状态下电子的直接跃迁,在光激发下可吸收更多的光子而获得更大的调制深度。

黑磷仅由一种元素构成且有着类似石墨烯的直接带隙结构,可以实现不同厚度状态下电子的直接跃迁,在光激发下可吸收更多的光子而获得更大的调制深度,使其作为 SA 用于脉冲激光的产生成为可能。被动锁模是利用材料本身的非线性吸收特性或非线性相变效应作用于腔内的辐射产生周期性的调制实现锁模从而产生超短脉冲,以黑磷调 Q 或锁模的脉冲光纤激光器率先在 1.5 μm 波段被报道<sup>[52-54]</sup>,深圳大学的 Luo 等<sup>[55]</sup>实现了全光纤环形腔结构中 1532~1570 nm 锁模调谐光纤激光器。此后在以黑磷作 SA 在 2 μm 波段的光纤激光器也相继被报道<sup>[56-57]</sup>。

2015 年,上海交通大学的 Qin 等<sup>[58-59]</sup>首次报道了在 2.8 μm 波段黑磷调 Q 光纤激光器,随后该课题组又采用类似的实验结构实现了黑磷锁模脉冲输出。通过液相剥离法制备出多层石墨烯,将其涂覆在金镜上作为反射型可饱和吸收镜,其调制深度和饱和通量分别为 15% 和 9 μJ/cm<sup>2</sup><sup>[58]</sup>。实验装置如图 5 所示,以 976 nm 激光二极管抽运 4 m 长的掺 Er<sup>3+</sup>:ZBLAN 光纤,得到最小脉宽为 1.18 μs、重复频率为 63 kHz 的调 Q 脉冲,中心波长位于 2779 nm,最大脉冲能量和输出功率分别为 7.7 μJ 和 485 mW。同样采用类似文献<sup>[58]</sup>的线性结构,黑磷的调制深度和饱和通量分别为 19% 和 9 μJ·cm<sup>-2</sup>,采用 4.2 m 长的 Er<sup>3+</sup>:ZBLAN 增益光纤,实现了脉宽为 42 ps、重复频率为 24 MHz 的脉冲输出,中心波长为 2783 nm,最大输出功率为 613 mW,脉冲能量为 25.5 nJ。

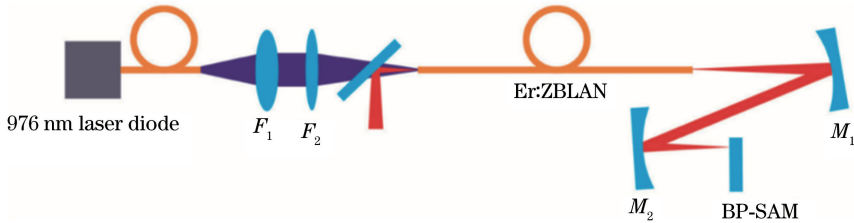


图 5 基于黑磷被动调 Q 掺 Er<sup>3+</sup>:ZBLAN 光纤激光器实验装置图<sup>[58]</sup>

Fig. 5 Experimental setup of the passively Q-switched Er<sup>3+</sup>:ZBLAN fiber laser based on black phosphorus<sup>[58]</sup>

同年,本课题组<sup>[23]</sup>报道了基于黑磷调 Q 及锁模的掺 Ho<sup>3+</sup>:ZBLAN 脉冲输出,通过液相剥离法制备出黑磷,其调制深度和饱和强度分别为 41.2% 和 3.767 MW·cm<sup>-2</sup>,采用单掺 Ho<sup>3+</sup>:ZBLAN 光纤一端直切提供 4% 的非涅耳反射作为输出耦合器,得到脉宽为 2.41 μs、最大输出功率为 308.7 mW 的调 Q 脉冲输出,中心波长在 2970.3 nm。以相同的黑磷作为 SA,采用更高浓度 Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> 共掺的 ZBLAN 光纤作为增益介质,光纤两段均 8° 斜切,用 2.9 μm 处提供 20% 反射的二向色镜作为输出耦合器,实现脉宽为 8.6 ps、最大平均输出功率达 87.8 mW 的锁模脉冲,其中心波长在 2866.7 nm。在该系统下,当靠近抽运端的光纤一端直切作为输出耦合,即提供 4% 的非涅耳反射时,没有出现锁模脉冲,表明腔内脉冲能量降低难以达到锁模条件;而在调 Q 的腔镜结构中,当以提供 20% 反射的二向色镜作为输出耦合时,也未能得到锁模输出,说明 20%

的反馈不足以补偿低浓度掺  $\text{Ho}^{3+}$  光纤的增益,导致腔内脉冲能量难以达到锁模条件。该研究结果进一步表明,脉冲能量对脉冲激光的输出状态起着至关重要的作用。

#### 4 基于拓扑绝缘体的中红外脉冲光纤激光器

拓扑绝缘体(TI)是一类具有拓扑电子特性的材料的统称,包括碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )、硒化铋( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )、碲化锑( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ )等。这类材料拥有绝缘性的体态,表面态由于存在与石墨烯相似的零能隙的狄拉克电子态,因而导致材料表面呈现金属性,允许自旋偏振电子运输,能有效阻止由电子脱离轨道引起的散射,这种独特的电子性能使得 TI 在电学应用研究中很受重视。随着人们对这类材料的电子弛豫动力学和非线性光学的深入研究,其在脉冲激光器领域的研究备受关注。类似于石墨烯,TI 具有从可见光延伸至中红外波段的超宽饱和和吸收带,因其高的调制深度(高达 98%)及高的损伤阈值而应用于超短脉冲激光中<sup>[60-62]</sup>。

TI 表面态拥有无能隙的金属态,不仅具有宽带可饱和吸收特性,还具有大的调制深度、高的损伤阈值等优点,其表面态允许自旋偏振电子运输,能有效阻止由电子脱离轨道引起的散射。如图 6 所示,在低激发强度下为线性光跃迁,当入射光子与 TI 作用时,电子从价带(绿色)被激发到导带(橘黄色)上的空闲电子态上,光激发后的短时间内,这些热电子冷却平衡,每个电子从最低能量态开始占据其中一个能量态从而形成费米-狄拉克分布。此外,价带的电子也将重新分布占据低能态,空穴占据高能态,随后带间的声子散射使热载流子进一步冷却,直至电子和空穴分布的再次平衡;当激发强度进一步升高时,这些光声载流子的密度将会增加并远大于室温条件下 TI 内电子和空穴的本征载流子密度,并造成在导带和价带边附近能带上的电子态被填充,阻塞了进一步的光吸收,TI 达到饱和态。

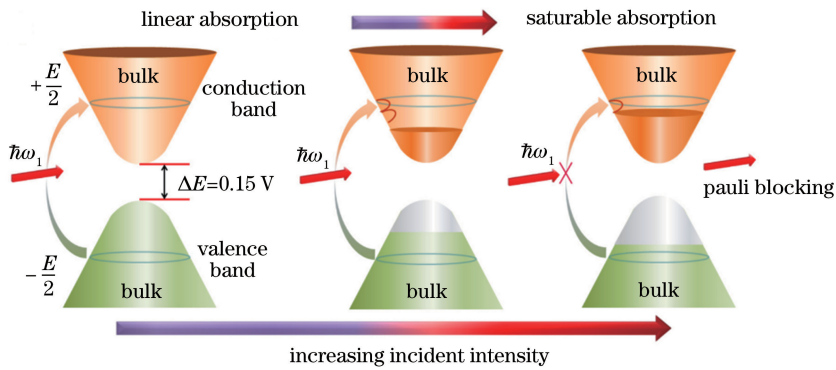


图 6 TI:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  对光子的可饱和吸收过程<sup>[64]</sup>

Fig. 6 Schematic of optical saturable absorption in TI:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[64]</sup>

2012 年, TI 首次作为 SA 用于产生脉冲光<sup>[61]</sup>, 近年来,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  等系列 TI 用于调 Q 或锁模的光纤激光器在 1, 1.5, 2  $\mu\text{m}$  已有较多报道<sup>[64-69]</sup>。2015 年, 本课题组<sup>[24]</sup>首次报道了 3  $\mu\text{m}$  波段基于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  被动调 Q 光纤激光器。通过水热法制备出  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片并将其沉积到  $\text{CaF}_2$  基底上形成自由空间的 SA, 其调制深度和饱和强度分别为 51.3% 和 2.12  $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。实验装置如图 7 所示, 两个 1150 nm 激光二

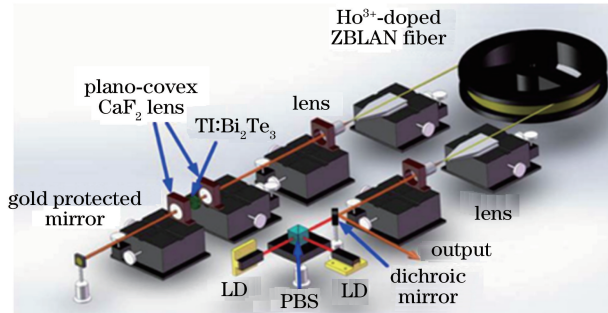


图 7 基于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  调 Q 掺  $\text{Ho}^{3+}$ : ZBLAN 光纤激光器实验装置图<sup>[24]</sup>

Fig. 7 Experimental setup of the passively Q-switched  $\text{Ho}^{3+}$ -doped ZBLAN fiber laser based on the TI:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  SA<sup>[24]</sup>



极管通过偏振分束器后耦合到 5.2 m 长的掺  $\text{Ho}^{3+}:\text{ZBLAN}$  增益光纤中,得到中心波长在 2979.9 nm 的脉冲输出,其最大重复频率和最短脉宽分别为 81.96 kHz 和 1.37  $\mu\text{s}$ ,最大平均输出功率为 327.38 mW,最大单脉冲能量为 3.99  $\mu\text{J}$ 。可通过选择一定调制深度的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和合适的腔长以窄化调 Q 脉宽、提高重复频率。实验中由于 TI 较大的调制深度和不饱和损耗导致腔内脉冲能量较低,难以达到连续锁模条件,因此实验中未出现锁模状态。

2016 年,湖南大学的 Tang 等<sup>[25]</sup>同样用水热法制备出  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片,其饱和通量、调制深度和不饱和损耗分别为 1.59  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、40.6% 和 26.9%,将  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片夹于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物中形成 TI 薄膜,以避免氧化和与金属基底接触,最后将 PMMA- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -PMMA 片沉积到金镜上构成有效 SA 器件。如图 8 所示实验装置中,用 975 nm 激光二极管抽运 2.5 m 长的掺  $\text{Er}^{3+}$  双包层 ZBLAN 光纤,实现了中心波长在 2791.2 nm 的调 Q 输出,脉宽、重复频率及脉冲能量分别为 1.3  $\mu\text{s}$ 、92 kHz 和 9.3  $\mu\text{J}$ ,较文献[24]中的结果均有所优化,最大平均输出功率为 856 mW,为目前基于二维材料在 2.8  $\mu\text{m}$  波段脉冲光纤激光器中获得的最大值。

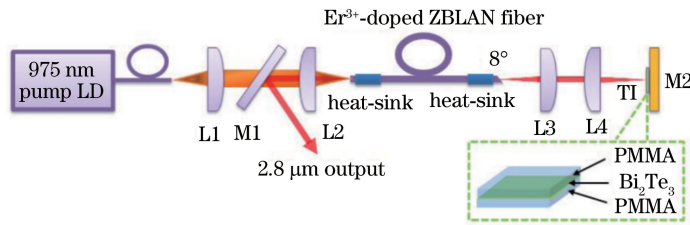


图 8 基于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  调 Q 掺  $\text{Ho}^{3+}:\text{ZBLAN}$  光纤激光器实验装置图<sup>[25]</sup>

Fig. 8 Schematic setup of TI: $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  SA Q-switched  $\text{Er}^{3+}$ -doped ZBLAN fiber laser<sup>[25]</sup>

在锁模方面,国防科学技术大学<sup>[70]</sup>采用 TI- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米材料,首次研制出了 3  $\mu\text{m}$  波段锁模光纤激光器,获得的重复频率为 10.4 MHz,中心波长位于 2830 nm 处。

## 5 基于过渡金属硫化物的中红外脉冲光纤激光器

TI 具有非常大的调制深度,但其电子弛豫时间大于 300 fs<sup>[71]</sup>,相比于石墨烯,是一种比较慢的可饱和吸收材料,实际使用中还发现,TI 的热损伤阈值也不高。过渡金属硫化物(TMDs)是另一种新型的二维材料,每层 TMDs 由两层硫族原子夹着一层过渡金属原子构成(图 9),平面内的原子通过化学键连接,层与层之间通过较弱的范德华力相互作用相互堆积,从而能剥落沉积到纳米片上以形成高性能的光电设备<sup>[72-74]</sup>。常见的 TMDs 有  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、二硒化钼( $\text{MoSe}_2$ )等。TMDs 有较大的载流子迁移率和强的自旋轨道耦合以及高的三阶光学非线性磁化率,在可见光谱范围有相对较大的直接带隙,可通过减少层数或引入缺陷而具有较大的带隙可调性。以  $\text{MoS}_2$  为例,随层数逐渐降低,其能带结构从间接带隙逐渐转化成直接带隙,从而使带间电子复合变得更加简单,考虑到单层  $\text{MoS}_2$  表面缺陷态的增益,因此,少数层  $\text{MoS}_2$  电子弛豫速率要比固体  $\text{MoS}_2$  快很多。

2013 年,中国科学院上海光学精密机械研究所的 Wang 等<sup>[76]</sup>研究指出,在波长为 800 nm 飞秒脉冲的

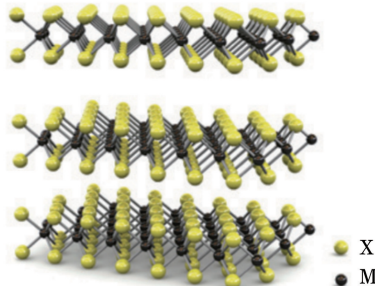


图 9 典型  $\text{MX}_2$  三维结构示意图<sup>[75]</sup>

Fig. 9 Three-dimensional schematic representation of a typical  $\text{MX}_2$  structure<sup>[75]</sup>

激发下,MoS<sub>2</sub>的纳米片分散液表现出明显的可饱和吸收特性。当入射光子的能量大于禁带宽度时,少数层 MoS<sub>2</sub>价带电子吸收一个光子被激发至导带;当入射光强度很大时,大量价带电子跃迁到导带并填满导带,由于泡利阻塞效应,少数层 MoS<sub>2</sub>不再吸收光子而表现出 SA 特性。具有大调制深度的 SA 能有效抑制锁模光纤激光器中的光波分裂,因此少数层 MoS<sub>2</sub>可作为 SA 用于产生大能量脉冲激光。TMDs 尽管在近红外波段有饱和吸收效应,但带隙太宽,在中红外波段没有响应,但是缺陷的存在会改变其带隙大小,使其在较长波长如中红外波长范围内会有非线性响应。Wang 等<sup>[77]</sup>通过理论分析和数值模拟,指出当 Mo 和 S 离子之比为 1:1.89 时,MoS<sub>2</sub>的带隙减小到 0.26 eV(对应吸收波长为 4.7 μm)。目前已有 TMDs 用于中红外激光器产生脉冲的报道<sup>[79-80]</sup>。

自 2014 年以来,TMDs 开始作为 SA 用于光纤激光器中,其中 MoS<sub>2</sub>和 WS<sub>2</sub>已经获得从近红外到中红外波段锁模或调 Q 的脉冲光纤激光器<sup>[78-84]</sup>。

2016 年,TMDs 开始作为 SA 用于实现 3 μm 波段的脉冲输出。山东大学的 Fan 等<sup>[78]</sup>将 MoS<sub>2</sub>纳米片薄膜沉积到 YAG 基底上作为 SA(调制深度为 20.7%),用 Er:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶体作为增益介质,得到中心波长在 2.84 μm 的调 Q 脉冲,其脉宽达到纳米量级,平均输出功率大于 1 W。同年,报道了以 WS<sub>2</sub>被动调 Q 在 3 μm 波段的脉冲光纤激光器。如图 10 所示,采用线性腔结构,采用两个 1150 nm 激光二极管作为抽运源,以及 7 m 长的 Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>共掺双包层氟化物光纤作为增益介质以提供高达 90%的抽运吸收效率,其中 Ho<sup>3+</sup>离子和 Pr<sup>3+</sup>离子的摩尔浓度分别为 3 mol 和 2.5 mol。WS<sub>2</sub>通过硫化生长法制备,调制深度和饱和强度分别为 29.4%和 1.24 MW·cm<sup>-2</sup>,将其涂覆在金镜上作为 SA 并提供腔镜反馈。当抽运功率为 69.8~318.5 mW 时,可得到稳定调 Q 脉冲,中心波长位于 2865.7 nm,最短脉宽和最大重复频率分别为 1.63 μs 和 131.6 kHz。在 17.9%的斜效率下得到的最大输出功率为 48.4 mW,单脉冲能量为 0.42 μJ。如图 11 所示,由于抽运功率的增加加快了<sup>5</sup>I<sub>6</sub>能级上离子数聚集速度,脉冲宽度逐渐变窄,当功率大于 318.5 mW 时,调 Q 脉冲开始不稳定并最终转变为连续光,这可能是由于较高抽运功率下,WS<sub>2</sub>作为 SA 被过度漂白。可见,可通过优化腔镜结构及 WS<sub>2</sub>参数对调 Q 脉冲进行优化<sup>[79]</sup>。

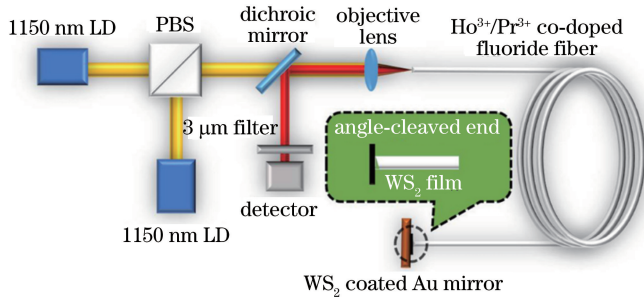
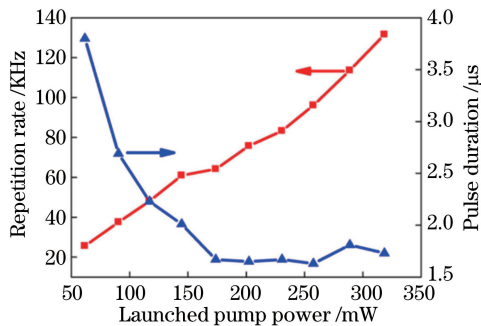


图 10 Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>共掺 WS<sub>2</sub>被动调 Q 氟化物光纤激光器实验装置图<sup>[79]</sup>

Fig. 10 Experimental setup of passively Q-switched Ho<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> co-doped fluoride fiber laser using WS<sub>2</sub><sup>[79]</sup>



随抽运功率变化重复频率和脉宽变化示意图<sup>[79]</sup>

Fig. 11 Repetition rate and pulse duration as a function of launched pump power<sup>[79]</sup>

在此,将近几年基于不同二维材料调制的 3 μm 中红外脉冲光纤激光器研究进展总结于表 1 中。



表 1 基于二维材料的红外脉冲激光器研究进展

Table 1 Progress of pulsed mid-infrared fiber lasers based on 2D materials

SA	MDSPI /PF	Wavelength / nm	AO /mW	PD	RR	PE	Peak power /W	SE /%	Ref.
Graphene	—	2783	62	2.9 $\mu$ s	37 kHz	1.7 $\mu$ J	0.58	10.5	[18]
Graphene	—	2930	102	1.2 $\mu$ s	92 kHz	1.1 $\mu$ J	0.95	8.9	[43]
Graphene	10% 2 MW $\cdot$ cm $^{-2}$	2784.5	18	42 ps	25 MHz	0.7 nJ	16.7	—	[21]
BP	15% 9 $\mu$ J $\cdot$ cm $^{-2}$	2779	485	1.2 $\mu$ s	63 kHz	7.7 $\mu$ J	6.53	10.6	[58]
BP	19% 9 $\mu$ J $\cdot$ cm $^{-2}$	2783	613	42 ps	24 MHz	25.5 nJ	610	—	[59]
BP	41.2% 3.77 MW $\cdot$ cm $^{-2}$	2970.3	309	2.4 $\mu$ s	62 kHz	4.9 $\mu$ J	2	11.35	[23]
BP	41.2% 3.77 MW $\cdot$ cm $^{-2}$	2866.7	88	8.6 ps	14 MHz	6.3 nJ	730	19.5	[23]
Bi $_2$ Te $_3$	51.3% 2.12 MW $\cdot$ cm $^{-2}$	2979.9	327	1.4 $\mu$ s	82 kHz	4.0 $\mu$ J	2.91	11.6	[24]
Bi $_2$ Te $_3$	40.6% 1.59 MJ $\cdot$ cm $^{-2}$	2791.2	856	1.3 $\mu$ s	92 kHz	9.3 $\mu$ J	7.15	18	[25]
WS $_2$	29.4% 1.24 MW $\cdot$ cm $^{-2}$	2865.7	48	1.6 $\mu$ s	132 kHz	0.42 $\mu$ J	0.26	17.9	[79]

Note: SA, saturable absorber; MDSPI, modulation depth and saturation peak intensity; PF, pulse fluence; AO, average output; PD, pulse duration; RR, repetition rate; PE, pulse energy; SE, slope efficiency; BP, black phosphorus

## 6 结束语

自以石墨烯作为 SA 首次用于光纤激光器后,近年来,基于不同二维材料的脉冲光纤激光器已实现从近红外到中红外波段的脉冲输出。这些原子厚度层状材料较强的光-物质作用和极大的光学非线性特性使其成为理想的饱和吸收材料,应用于脉冲激光器领域。石墨烯具有超快动力学响应时间、低饱和阈值、高热损伤阈值,石墨烯的零带隙特性使其具有超宽的工作波段,因此基于石墨烯的调 Q 和锁模光纤激光器能够实现宽波段的波长调谐,但其调制深度很低(约 1%),限制了其在特定波段的应用且难以实现超短脉冲;TI 体态的窄带隙和表面态的零带隙使其具有宽的波段吸收光谱,同时还具有较大的光调制深度,但电子弛豫速率不如石墨烯快;TMDs 尽管在近红外波段有饱和吸收效应,但其带隙太宽,更适用于可见波段的光学应用,可通过在一定范围内引入缺陷降低能带间隙,拓宽吸收波长进而应用于中红外及长波长波段;黑磷具有可调的直接带隙结构,保证其超快的电子弛豫性能,可应用于超快光子学领域和高速光电子学领域。

全光纤化、窄脉冲、高功率输出是未来中红外脉冲光纤激光器的主要发展方向,二维材料易于集成有效 SA 器件,为全光纤化、高集成度的中红外激光器的实现提供可能。选择合适的方法制备 SA 集成器件,如采用光倏逝波耦合结构或利用光学沉积法将二维材料集成到光纤端面,有望实现紧凑型全光纤中红外激光器的生产。为了能够充分发挥二维材料作为 SA 的优点,必须控制和改善其调制深度、饱和能量密度、非饱和吸收损耗等参数。设计材料组分、选择合适的生长方法合成不同二维材料的异质结以获得可调的电子弛豫速率和光调制深度,可实现窄脉宽的激光输出。高功率方面,由于二维材料损伤阈值相对较低,高能量抽取下易发生损伤;3  $\mu$ m 波段激光器多采用氟化物光纤,其较大的非线性效应抑制了高功率脉冲的输出;可将基于二维材料的中红外脉冲光纤激光器作为种子源,采用主振荡功率放大器结构,将中红外激光的平均功率、脉冲峰值功率、脉冲能量进行进一步提升,进而在军事、材料加工、非线性频率转换等方面实现更广泛的应用。此外,3  $\mu$ m 波段掺杂 ZBLAN 光纤拉锥及熔接技术尚不成熟,是目前面临的一大难题。在波长拓展方面,Henderson-Sapir 等<sup>[85]</sup>和 Jackson 等<sup>[86]</sup>已报道了掺 Er $^{3+}$ 和掺 Dy $^{3+}$ :ZBLAN 光纤最长波长分别位于 3.78  $\mu$ m 和 3.35  $\mu$ m 处的激光器。选择合适的二维材料,将其集成在长波长光纤激光器的谐振腔中,有望实现基于二维材料的紧凑型中红外长波长脉冲光纤激光器的生产。相信作为新一代非线性 SA,二维材料在中红外脉冲光纤激光器的生产中具有巨大的潜在应用,并将展现其巨大优势。

## 参 考 文 献

- [1] Steiner R. Medical applications of mid-IR solid-state lasers[M]. Netherlands: Springer, 2008: 575-588.
- [2] Tittel F K, Wysocki G, Kosterev A, et al. Semiconductor laser based trace gas sensor technology: recent advances and applications[M]. Netherlands: Springer, 2008: 467-493.

- [3] Ngai A K Y, Persijn S T, van Herpen M M J W, *et al.* Photoacoustic spectroscopy using continuous wave optical parametric oscillators[M]. Netherlands: Springer, 2008: 511-533.
- [4] Sorokina I T. Crystalline mid-infrared lasers[M]. Heidelberg: Springer, 2003: 262-358.
- [5] Yao Y, Hoffman A J, Gmachl C F. Mid-infrared quantum cascade lasers[J]. Nature Photonics, 2012, 6(7): 432-439.
- [6] Fischer C, Sigrist M W. Mid-IR difference frequency generation[M]. Heidelberg: Springer, 2003: 99-143.
- [7] Vodopyanov K. Pulsed mid-IR optical parametric oscillators[M]. Heidelberg: Springer, 2003: 144-183.
- [8] Jackson S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fiberlaser[J]. Nature Photonics, 2012, 6(7): 423-431.
- [9] Fortin V, Bernier M, Bah S T, *et al.* 30 W fluoride glass all-fiber laser at 2.94  $\mu\text{m}$ [J]. Optics Letters, 2015, 40(12): 2882-2885.
- [10] Hu T, Hudson DD, Jackson S D. Actively Q-switched 2.9  $\mu\text{m}$  Ho<sup>3+</sup>-Pr<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber laser[J]. Optics Letters, 2012, 37(11): 2145-2147.
- [11] Li J, Hudson DD, Liu Y, *et al.* Efficient 2.87  $\mu\text{m}$  fiber laser passively switched using a semiconductor saturable absorber mirror[J]. Optics Letters, 2012, 37(18): 3747-3749.
- [12] Tang P, Qin Z, Liu J, *et al.* Watt-level passively mode-locked Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$ [J]. Optics Letters, 2015, 40(21): 4855-4858.
- [13] Wei C, Zhu X, Norwood R A, *et al.* Passively continuous-wave mode-locked Er<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$  [J]. Optics Letters, 2012, 37(18): 3849-3851.
- [14] Li J, Luo H, Wang L, *et al.* Tunable Fe<sup>2+</sup>: ZnSe passively Q-switched Ho<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber laser around 3  $\mu\text{m}$  [J]. Optics Express, 2015, 23(17): 22362-22370.
- [15] Wei Chen, ShiHongxia, Luo Hongyu, *et al.* High-power tunable passively Q-switched Er<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber laser [J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(9): 0915001.  
韦 晨, 史虹霞, 罗鸿禹, 等. 高功率波长可调谐中红外被动调 Q 光纤激光器[J]. 中国激光, 2016, 43(9): 0915001.
- [16] Hasan T, Sun Z, Wang F, *et al.* Nanotube-polymer composites for ultrafast photonics[J]. Advanced Materials, 2009, 21(38/39): 3874-3899.
- [17] Bao Q, Zhang H, Wang Y, *et al.* Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(19): 3077-3083.
- [18] Wei C, Zhu X, Wang F, *et al.* Graphene Q-switched 2.78  $\mu\text{m}$  Er<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber laser[J]. Optics Letters, 2013, 38(17): 3233-3236.
- [19] Zhao W, Ribeiro R M, Toh M, *et al.* Origin of indirect optical transitions in few-layer MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> [J]. Nano Letters, 2013, 13(11): 5627-5634.
- [20] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. Nature Chemistry, 2013, 5(4): 263-275.
- [21] Zhu G, Zhu X, Wang F, *et al.* Graphene mode-locked fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$ [J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(1): 7-10.
- [22] Fan M, Li T, Zhao S, *et al.* Multilayer black phosphorus as saturable absorber for an Er:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser at  $\sim 3 \mu\text{m}$ [J]. Photonics Research, 2016, 4(5): 181-186.
- [23] Li J, Luo H, Zhai B, *et al.* Black phosphorus: a two-dimension saturable absorption material for mid-infrared Q-switched and mode-locked fiber lasers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30361.
- [24] Li J, Luo H, Wang L, *et al.* 3  $\mu\text{m}$  mid-infrared pulse generation using topological insulator as the saturable absorber [J]. Optics Letters, 2015, 40(15): 3659-3662.
- [25] Tang P, Wu M, Wang Q, *et al.* 2.8  $\mu\text{m}$  pulsed Er<sup>3+</sup>: ZBLAN fiber laser modulated by topological insulator[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(14): 1573-1576.
- [26] Popa D, Sun Z, Torrisi F, *et al.* Sub 200 fs pulse generation from a graphene mode-locked fiber laser[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(20): 203106.
- [27] Song Y W, Jang S Y, Han W S, *et al.* Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(5): 051122.
- [28] Wang J, Luo Z, Zhou M, *et al.* Evanescent-light deposition of graphene onto tapered fibers for passive Q-switch and mode-locker[J]. IEEE Photonics Journal, 2012, 4(5): 1295-1305.
- [29] Yang Guang, Lou Jiachang, Han Daming, *et al.* Passively Q-switched mode-locked Thulium-doped fiber laser by using graphene saturable absorber on tapered fiber[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(s1): s102014.  
杨 光, 楼嘉昌, 韩达明, 等. 基于拉锥光纤石墨烯可饱和吸收体的被动调 Q 锁模掺铥光纤激光器[J]. 中国激光,

- 2015, 42(s1): s102014.
- [30] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [31] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhara M, *et al.* Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(4): 042116.
- [32] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [33] Zhang H, Tang D Y, Zhao L M, *et al.* Large energy mode locking of an erbium-doped fiber laser with atomic layer graphene[J]. *Optics Express*, 2009, 17(20): 17630-17635.
- [34] Sun Z, Hasan T, Torrisi F, *et al.* Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 803-810.
- [35] Luo Z, Zhou M, Weng J, *et al.* Graphene-based passively Q-switched dual-wavelength erbium-doped fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(21): 3709-3711.
- [36] Liu J, Wu S, Yang Q H, *et al.* Stable nanosecond pulse generation from a graphene-based passively Q-switched Yb-doped fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(20): 4008-4010.
- [37] Popa D, Sun Z, Hasan T, *et al.* Graphene Q-switched, tunable fiber laser[J]. *Applied Physics Letters* 2010, 98(7): 073106.
- [38] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, *et al.* Er-doped fiber laser mode-locked by CVD-graphene saturable absorber[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2012, 30(30): 2770-2775.
- [39] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, *et al.* Thulium-doped all-fiber laser mode-locked by CVD-graphene/PMMA saturable absorber[J]. *Optics Express*, 2013, 21(10): 12797-12802.
- [40] Zhang M, Kelleher E J R, Torrisi F, *et al.* Tm-doped fiber laser mode-locked by graphene-polymer composite[J]. *Optics Express*, 2012, 20(22): 25077-25084.
- [41] Liu J, Xu J, Wang P. Graphene-based passively Q-switched 2  $\mu\text{m}$  Thulium-doped fiber laser [J]. *Optics Communications*, 2012, 285(24): 5319-5322.
- [42] Cizmeciyan M N, Kim J W, Bae S, *et al.* Graphene mode-locked femtosecond Cr:ZnSe laser at 2500 nm[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(3): 341-343.
- [43] Zhu G, Zhu X, Balakrishnan K, *et al.* Fe<sup>2+</sup>: ZnSe and graphene Q-switched singly Ho<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber lasers at 3  $\mu\text{m}$ [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(9): 1365-1377.
- [44] Liu H, Du Y, Deng Y, *et al.* Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2732-2743.
- [45] Tran V, Soklaski R, Liang Y, *et al.* Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(23): 235319.
- [46] Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, *et al.* Broadband linear-dichroic photodetector in a black phosphorus vertical pn junction[J]. *arXiv Preprint arXiv: 1409. 4729*, 2014.
- [47] Kang Z, Xu Y, Zhang L, *et al.* Passively mode-locking induced by gold nanorods in erbium-doped fiber lasers[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(4): 041105.
- [48] Abbas A N, Liu B, Chen L, *et al.* Black phosphorus gas sensors[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5618-5624.
- [49] Li L, Yu Y, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [50] Dai J, Zeng X C. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(7): 1289-1293.
- [51] Lu S B, Miao L L, Guo Z N, *et al.* Broadband nonlinear optical response in multi-layer black phosphorus: an emerging infrared and mid-infrared optical material[J]. *Optics Express*, 2015, 23(9): 11183-11194.
- [52] Chen Y, Jiang G, Chen S, *et al.* Mechanically exfoliated black phosphorus as a new saturable absorber for both Q-switching and mode-locking laser operation[J]. *Optics Express*, 2015, 23(10): 12823-12833.
- [53] Mu H, Lin S, Wang Z, *et al.* Black phosphorus-polymer composites for pulsed lasers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(10): 1447-1453.
- [54] Sotor J, Sobon G, Macherzynski W, *et al.* Black phosphorus saturable absorber for ultrashort pulse generation[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(5): 051108.
- [55] Luo Z C, Liu M, Guo Z N, *et al.* Microfiber-based few-layer black phosphorus saturable absorber for ultra-fast fiber laser[J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 20030-20039.
- [56] Sotor J, Sobon G, Kowalczyk M, *et al.* Ultrafast Thulium-doped fiber laser mode locked with black phosphorus[J].

- Optics Letters, 2015, 40(16): 3885-3888.
- [57] Yu H, Zheng X, Yin K, *et al.* Nanosecond passively Q-switched thulium/holmium-doped fiber laser based on black phosphorus nanoplatelets[J]. Optical Materials Express, 2016, 6(2): 603-609.
- [58] Qin Z, Xie G, Zhang H, *et al.* Black phosphorus as saturable absorber for the Q-switched Er: ZBLAN fiber laser at 2.8  $\mu\text{m}$ [J]. Optics Express, 2015, 23(19): 24713-24718.
- [59] Qin Z, Xie G, Zhao C, *et al.* Mid-infrared mode-locked pulse generation with multilayer black phosphorus as saturable absorber[J]. Optics Letters, 2016, 41(1): 56-59.
- [60] Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: topological insulators[J]. Reviews of Modern Physics, 2010, 82(4): 3045.
- [61] Zhao C, Zhang H, Qi X, *et al.* Ultra-short pulse generation by a topological insulator based saturable absorber[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(21): 211106.
- [62] Chen Y, Zhao C, Huang H, *et al.* Self-assembled topological insulator:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  membrane as a passive Q-switcher in an Erbium-doped fiber laser[J]. Journal of Lightwave Technology, 2013, 31(17): 2857-2863.
- [63] Chen S, Zhao C, Li Y, *et al.* Broadband optical and microwave nonlinear response in topological insulator[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(4): 587-596.
- [64] Luo Z, Huang Y, Weng J, *et al.* 1.06  $\mu\text{m}$  Q-switched ytterbium-doped fiber laser using few-layer topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  as a saturable absorber[J]. Optics Express, 2013, 21(24): 29516-29522.
- [65] Sotor J, Sobon G, Grodecki K, *et al.* Mode-locked erbium-doped fiber laser based on evanescent field interaction with  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  topological insulator[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(25): 251112.
- [66] Lee J, Koo J, Jhon Y M, *et al.* A femtosecond pulse erbium fiber laser incorporating a saturable absorber based on bulk-structured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator[J]. Optics Express, 2014, 22(5): 6165-6173.
- [67] Liu H, Zheng X W, Liu M, *et al.* Femtosecond pulse generation from a topological insulator mode-locked fiber laser [J]. Optics Express, 2014, 22(6): 6868-6873.
- [68] Jung M, Lee J, Koo J, *et al.* A femtosecond pulse fiber laser at 1935 nm using a bulk-structured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  topological insulator[J]. Optics Express, 2014, 22(7): 7865-7874.
- [69] Luo Z, Liu C, Huang Y, *et al.* Topological-insulator passively Q-switched double-clad fiber laser at 2  $\mu\text{m}$  wavelength [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2014, 20(5): 1-8.
- [70] Jiang Tian, Yin Ke, Zhang Bin, *et al.* Topological insulators based mid-infrared mode-locked fiber laser[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0619001.  
江 天, 殷 科, 张 斌, 等. 基于拓扑绝缘体的中红外锁模光纤激光器[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0619001.
- [71] Glinka Y D, Babakiray S, Johnson T A, *et al.* Ultrafast carrier dynamics in thin-films of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(15): 151903.
- [72] Li Y, Rao Y, Mak K F, *et al.* Probing symmetry properties of few-layer  $\text{MoS}_2$  and h-BN by optical second-harmonic generation[J]. Nano Letters, 2013, 13(7): 3329-3333.
- [73] Kang J, Liu W, Sarkar D, *et al.* Computational study of metal contacts to monolayer transition-metal dichalcogenide semiconductors[J]. Physical Review X, 2014, 4(3): 031005.
- [74] Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metaldichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(5): 1934-1946.
- [75] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(11): 699-712.
- [76] Wang K, Wang J, Fan J, *et al.* Ultrafast saturable absorption of two-dimensional  $\text{MoS}_2$  nanosheets[J]. ACS Nano, 2013, 7(10): 9260-9267.
- [77] Wang S, Yu H, Zhang H, *et al.* Broadband few-layer  $\text{MoS}_2$  saturable absorbers[J]. Advanced Materials, 2014, 26(21): 3538-3544.
- [78] Fan M, Li T, Zhao S, *et al.* Watt-level passively Q-switched Er:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  laser at 2.84  $\mu\text{m}$  using  $\text{MoS}_2$  [J]. Optics Letters, 2016, 41(3): 540-543.
- [79] Wei C, Luo H, Zhang H, *et al.* Passively Q-switched mid-infrared fluoride fiber laser around 3  $\mu\text{m}$  using a tungsten disulfide( $\text{WS}_2$ )saturable absorber[J]. Laser Physics Letters, 2016, 13(10): 105108.
- [80] Mao D, She X, Du B, *et al.* Erbium-doped fiber laser passively mode locked with few-layer  $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$  nanosheets [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 23583.
- [81] Woodward R I, Kelleher E J R, Howe R C T, *et al.* Tunable Q-switched fiber laser based on saturable edge-state absorption in few-layer Molybdenum disulfide( $\text{MoS}_2$ ) [J]. Optics Express, 2014, 22(25): 31113-31122.



- [82] Woodward R I, Howe R C T, Runcorn T H, *et al.* Wideband saturable absorption in few-layer Molybdenum diselenide ( $\text{MoSe}_2$ ) for Q-switching Yb-, Er- and Tm-doped fiber lasers[J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 20051-20061.
- [83] Xia H, Li H, Lan C, *et al.* Ultrafast Erbium-doped fiber laser mode-locked by a CVD-grown molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) saturable absorber[J]. *Optics Express*, 2014, 22(14): 17341-17348.
- [84] Tian Z, Wu K, Kong L, *et al.* Mode-locked Thulium fiber laser with  $\text{MoS}_2$  [J]. *Laser Physics Letters*, 2015, 12(6): 065104.
- [85] Henderson-Sapir O, Jackson S D, Ottaway D J. Versatile and widely tunable mid-infrared Erbium doped ZBLAN fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(7): 1676-1679.
- [86] Majewski M R, Jackson S D. Tunable dysprosium laser[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(19): 4496-4498.