基于氧化石墨烯可饱和吸收体的低阈值被动调 Q 锁模 Tm,Ho:LiLuF₄激光器

令维军1,夏涛1,董忠1*,左银艳1,李可1,刘勍1,路飞平1,王勇刚2

1天水师范学院激光技术研究所,甘肃天水 741001;

2陕西师范大学物理学与信息技术学院,陕西西安 710062

摘要 利用垂直生长法制备的氧化石墨烯(GO)作为可饱和吸收体,结合特殊设计的低阈值谐振腔,在Tm, Ho:LiLuF₄全固态激光器中实现了低阈值被动调 Q 锁模运转。出光阈值功率低至 73 mW,稳定锁模阈值功率为 663 mW,对应 GO 可饱和吸收体上功率密度为 76.4 μJ·cm⁻²。典型的调 Q 脉冲包络重复频率为104.2 kHz,脉宽 约为 30 μs,包络下锁模脉冲序列的重复频率为178.6 MHz,调制深度接近 100%。

关键词 激光器;低阈值;Tm,Ho:LiLuF₄激光器;氧化石墨烯;调Q锁模;可饱和吸收体
 中图分类号 TN248.1
 文献标识码 A
 doi: 10.3788/CJL201845.0301001

Passively *Q*-switched Mode-Locked Low Threshold Tm, Ho:LiLuF₄ Laser with a Graphene Oxide Saturable Absorber

Ling Weijun¹, Xia Tao¹, Dong Zhong¹, Zuo Yinyan¹, Li Ke¹, Liu Qing¹, Lu Feiping¹, Wang Yonggang²

¹Institute of Laser Technology, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001, China;

²School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China

Abstract We demonstrate a stable, low threshold, passive *Q*-switched mode-locked Tm, Ho:LiLuF₄ solid-state laser with the graphene oxide (GO) prepared by vertical growth method as a saturable absorber and the special designed low threshold resonant cavity. The output power of the laser is as low as 73 mW, the stable mode-locked threshold power is 663 mW, and the corresponding power density of the GO saturable absorber is 76.4 μ J·cm⁻². Typical *Q*-switched pulse envelope has a repetition frequency of 104.2 kHz and a pulse width of 30 μ s. The repetition frequency of mode-locked pulse sequence is 178.6 MHz, and the modulation depth is close to 100%. **Key words** lasers; low threshold; Tm, Ho:LiLuF₄ laser; graphene oxide; *Q*-switched mode-locked; saturable absorber

OCIS codes 140.3430; 140.3295; 160.3380; 140.4050

1 引 言

超短激光脉冲产生一直是全固态激光热点研究 方向之一。这种脉冲尺度为皮秒和飞秒量级的激光 在军事、超精细加工、医疗、雷达等领域具有非常大 的应用潜力,尤其是 2 µm 波段激光,处于人眼安全 区域和大气窗口波段,市场应用潜力巨大^[1-4]。通过 可饱和吸收体实现被动锁模是超快激光器研究的一 个重要手段。目前应用最广泛且最成熟的可饱和吸 收体为半导体可饱和吸收镜(SESAM),通过 SESAM实现锁模的报道中2μm波段激光非常多。 但SESAM因受材料能隙宽度的限制,对工作波长 要求苛刻,操作带宽狭窄,且制造工艺非常复杂,成 本昂贵,因此必须寻找新的材料来代替 SESAM。

基金项目:国家自然科学基金(61465012,61564008,11774257,61461046,61665010)、国家重点研发计划(2017YFB045200) 作者简介:令维军(1968—),男,博士,教授,主要从事超短激光脉冲产生、放大方面的研究。E-mail: wjlingts@sina.com *通信联系人。E-mail: dz0212@foxmail.com

收稿日期: 2017-09-15; 收到修改稿日期: 2017-10-24

近年来,过渡金属硫化物(TMDs)、石墨烯为代 表的二维零带隙纳米材料已被证实可以用作近中红 外波段超快激光器的可饱和吸收体材料[5-6],目前该 材料在光纤激光器中应用广泛[7-8],而在全固态激光 器中应用相对较少。2004年, Novoselov 等首次用 机械剥离出了具有单层结构的 2D 石墨稀材料,其 优越的物理化学特性被人们赋予"神奇材料"的称 号,在高速电子设备、光学材料、能量产生及存储、传 感器等领域应用广泛。2009年,石墨烯材料因其制 作成本低、恢复时间短、宽带吸收特性及支持高功率 等优点开始在研究中用做可饱和吸收体。2016年, Wan 等^[9]在Tm:YAP 全固态激光器中利用石墨烯 实现稳定的锁模运转。2017年, Wang 等^[10]在Tm: MgWO4全固态激光器中利用石墨烯实现 86 fs 的 锁模运转,也是迄今为止2 µm 波段全固态激光器 获得的最短脉冲。

氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的派生物,比石墨烯 更具竞争优势,由于其表面带有大量亲水性酸性官能 团,具有良好的润湿性能和表面活性,从而使其能够在 稀碱水和纯水中分散而形成稳定的胶状悬浮液,相对 于石墨烯,其在水溶液中的分散效果更好^[11]。且制备 成本更低廉、原料易得,原料利用率更高,非常适合做 可饱和吸收体。该吸收体在1 μ m 波段的报道较多。 2013年,Feng等^[12]利用氧化石墨烯可饱和吸收体 (GO-SAs)在 Nd: YVO4晶体中实现输出最高功率为 3.06 W的 8.8 ps 锁模运转。2015年, Zhu 等^[13]利用 GO-SAs 在 Yb: Y₂SiO5 晶体中实现最短 763 fs 锁模运 转。2 μ m 波段的相关报道很少,目前只有 Liu 等^[14]利 用 GO-SAs 在Tm:YAlO3 晶体中实现锁模运转。

抽运源为自行搭建的钛宝石激光器,选择该抽运源的原因是其波长在 720~850 nm 可调,该波段 基本涵盖掺 Tm³⁺ 或 Tm³⁺、Ho³⁺ 共掺激光晶体的 其中一个或多个吸收峰。从而一台抽运源可以研究 2 μm 波段掺 Tm³⁺或 Tm³⁺、Ho³⁺ 共掺不同激光晶 体的特性,也为今后选择合适的 LD 抽运以及 2 μm 波段激光器市场化提供可靠的参考和指导。低阈值 激光器可以有效降低抽运光的功率,从而大大节省 激光器的成本,为激光谐振腔的设计提供思路,并且 具有一定的学术意义和应用价值。所选择的晶体为 Tm,Ho:LiLuF₄激光晶体,相对于其他基质材料, 该晶体的声子能量系统相对较低、吸收系数小、激光 阈值和上变频损耗低等优点^[15]。2017年,本课题组 已经利用 WS₂ 在该晶体中实现锁模运转,选用传统 X 型谐振腔(折叠镜凹面曲率半径为100 mm),得到 连续光出光阈值功率为143 mW^[16]。

本文从传统的 X 型谐振腔出发,通过减小聚焦 透镜焦距且在谐振腔内选用不同凹面曲率半径的抽 运镜,最终将输出连续光的出光阈值功率降低至 52 mW。利用自制的 GO-SAs,在 Tm,Ho:LiLuF4 全固态激光器中实现了低阈值被动调 Q 锁模运转, 出光阈值低至 73 mW,稳定调 Q 锁模阈值功率为 663 mW。典型的调 Q 脉冲包络重复频率为 104.2 kHz,脉宽约为 30 μ s,包络下锁模脉冲序列的 重复频率为 178.6 MHz,调制深度近 100%。

2 氧化石墨烯可饱和吸收体材料的制备

GO-SAs 材料采用垂直生长法制备。1)将浓 硫酸和双氧水按 1:3混合,混合均匀后将石英片放 入其中,直致石英片表面不再产生气泡,取出晾干, 得到亲水处理的石英片;2)将 GO 粉末置于去离子 水中,超声 10 h 左右,然后进行离心处理,制备出 0.3 mg/mL的 GO 溶液;3)将 GO 溶液注入一个聚 苯乙烯方盒中,将亲水处理过的石英片沿对角线垂 直放入盒中,静置 15 天,是静置后的结果,建议用括 号括起此内容,取出石英片,GO 材料沉积在石英片 的两侧,GO-SAs 制备完毕,成品如图 1(a)所示。

图 1(b)为 GO-SAs 的拉曼光谱和电镜图,电镜 图表明GO已均匀依附在石英片表面。拉曼光谱是



Fig. 1 (a) Photo of GO saturable absorber; (b) Raman spectrum and SEM image of GO-SAs

一种无损检测与表征技术,GO的声子振动模主要 有 E_{2g}^{1} (平面上)及 A_{1g} (平面外),且这两个主要的振 动模均随厚度的变化而变化,具体表现为 E_{2g} 模发 生红移,而 A_{1g} 模发生蓝移,图中 E_{2g} 和 A_{1g} 各自位 于拉曼位移 1351.01 cm⁻¹和 1581.91 cm⁻¹处。根 据这两个特征峰值,可以估算出 GO 纳米片的层数, 可以看出,GO 确实被剥离出少层结构^[17-19]。

3 低阈值锁模实验装置

GO-SAs锁模实验装置如图 2 所示,实验中增 益介质为端面布儒斯特角切割并抛光的 Tm, Ho:LiLuF₄激光晶体,尺寸为 3 mm×3 mm× 8 mm,采用 8 ℃恒温循环水冷却,掺杂离子浓度分 别为 5%和 0.5% Tm³⁺和 Ho³⁺。抽运源为自行搭 建的全固态可调谐的掺钛蓝宝石激光器,典型的 Z 型谐振腔。不同于 LD 抽运,该抽运源光束质量好, 聚焦到激光晶体中心的束腰半径小。通过仔细调节 双折射滤光片,将中心波长调至780.5 nm,光谱宽度 为1 nm,对应晶体在720~850 nm的最强吸收峰,



图 2 Tm, Ho: LiLuF, 被动锁模激光实验装置图 Fig. 2 Experimental setup of passively mode-locked Tm, Ho: LiLuF, laser



最大程度地提高增益介质对抽运光的利用率,有利 于降低激光阈值。

为获得低阈值激光输出,抽运光和振荡光在晶 体中心模式匹配十分重要。为此引入抽运系数来表 征振荡光与抽运光的匹配,定义抽运系数为 K = w₁₀/w_{co},其中w₁₀和w_{co}分别为抽运光与振荡光的 束腰半径。理论上,当抽运系数 K = 0.5 时,获得最 佳模式匹配^[20-21]。实验中聚焦透镜 L_2 的焦距 f =100,计算得到抽运光在晶体中心的束腰半径为 16 μm左右,利用 ABCD 矩阵理论模拟晶体中振荡 光的束腰半径,传统 X 型谐振腔(折叠镜 M_9 - M_{10} 曲 率半径 r=100 mm)下晶体中心振荡光束腰半径约 为 49 μ m,对应的抽运系数 K=0.32;为了获得更低 的阈值,采用 M₉-M₁₀ 曲率半径分别为 50 mm 和 75 mm,对应的振荡光束腰半径约为 26 μm,对应的 抽运系数为K = 0.61,数值更接近最佳抽运系数。 故后者更易获得最佳模式匹配,实现高效率低阈值 激光运转。折叠镜对抽运光透射率大于 95%,对输 出光反射率大于 99.9%, M11为输出镜, 聚焦平凹镜 M₁₂和平面高反镜 M₁₃对输出光反射率大于99.9%, M₆的凹面曲率半径为100 mm。

4 实验结果分析与讨论

采用上述低阈值谐振腔进行设计。如图 3(a) 所示,在激光运转和非运转状态下,激光晶体对振荡 光的吸收率不同,且当激光处于运转状态时,不同的 输出镜对应的晶体吸收效率也略有不同。当腔内无 激光运转时,激光晶体的吸收效率为 33.61%。当腔 内实现连续光运转时,选用 1.5%的输出耦合镜,激 光晶体的吸收效率为 59.42%,选用 3%和 5%的输 出耦合镜,激光晶体的吸收效率约为 63.6%。当腔 内引入 GO-SAs 时,激光晶体的吸收效率为57.7%。 如图3(b)所示,当腔内未插入石墨烯时,1.5%



图 3 (a)晶体吸收效率图;(b)连续光和锁模输出功率随吸收抽运功率变化图

Fig. 3 (a) Curves of crystal absorption efficiency; (b) continuous wave and mode-locked output power versus the absorbed pump power

输出镜对应的连续运转出光阈值为 52 mW,斜效率 为 31.29%, 输出最高功率为 639 mW; 腔内插入 GO-SAs,出光阈值增加至73 mW,当吸收抽运功率 大于 663 mW 时,对应 GO-SAs 上功率密度为 76.4 μJ/cm²,激光进入稳定的调Q锁模运转,最高 输出功率为 245 mW,斜效率为 12.47%。选用 3% 输出镜,在未插入 GO-SAs 时,连续出光阈值功率 为59 mW,插入GO-SAs后出光阈值功率增加为 92 mW,当吸收抽运功率大于 907 mW 时,对应 GO-SAs 上功率密度为 74.1 µJ/cm²,激光进入稳定 的调Q锁模运转,输出最高功率为342mW,斜效率 为18.13%。综合比较可以看出,1.5%输出镜对应 的连续光和锁模阈值功率比较低,但斜效率不高,而 3%输出镜的连续光和锁模阈值功率稍大于前者,但 对应的激光效率比较高,因此可根据不同的激光需求 选用输出镜。同时,两者实现调Q锁模运转虽然输 出的功率不同,但对应 GO-SAs 上功率密度近似相 等,这也是孤子锁模运转的一个特征。由于实现连续 锁模需要更多的腔内功率密度,目前受限于抽运功 率,相信后期提高抽运功率将有望实现连续锁模。

锁模脉冲的光谱通过光谱分析仪(AvaSpec-NIR256-2.5TEC,Avantes,荷兰)测量得到,如图4所示,输出调Q锁模光的中心波长为1895 nm,光谱的半峰全宽为15 nm。通过2 μ m快速光电二极管(ET-5000,EOT,美国)连接200 MHz的数字示波器(DS4024,北京普源精电科技有限公司,北京)探测调Q锁模脉冲序列。图5分别为扫描时间为1 ms、20 μ s、2 μ s和10 ns所获得的调Q锁模脉冲序列,测得调Q包络的脉宽为30 μ s,重复频率为104.2 kHz, 调Q包络下锁模脉冲的频率为178.6 MHz,锁模脉冲的调制深度接近100%。

由于调 Q 包络的存在,影响了锁模脉冲自相关 曲线的准确测量,所以利用公式 $t_m = \sqrt{t_r^2 + t_p^2 + t_p^2}$



图 4 锁模光谱图



图 5 扫描时间为 (a) 1 ms、(b) 20 μs、(c) 2 μs 和 (d) 10 ns 的锁模脉冲序列

Fig. 5 Mode-locked pulsesequences with (a) 1 ms,(b) 20 μs, (c) 2 μs and (d) 10 ns scanning time

(式中 t_m 为被测锁模脉冲上升沿时间, t_r 为实际锁 模脉冲上升沿时间, t_p 为光电探测器上升沿时间, t_o 为示波器上升沿时间)估算锁模脉冲的宽度^[22]。实 验中被测锁模脉冲上升沿时间约 1900 ps,光电探测 器上升沿时间为 35 ps,利用 $t_o \times W_B = 0.35 - 0.4$ (W_B 为示波器的带宽,实验中示波器的带宽为 200 MHz)可估算出实验中 $t_o = 1750$ ps,因此可计 算出实际锁模脉冲上升沿时间为 739 ps。由于脉冲 宽度约等于上升沿时间的 1.25 倍,故实际锁模脉冲 宽度约为 924 ps。通过提高抽运功率,优化制作工 艺,降低 GO 材料的损耗,有望实现连续锁模脉冲, 得到更窄的脉冲宽度。

5 结 论

综上所述,利用垂直生长法制备的氧化石墨烯 作为可饱和吸收体,结合设计的低阈值激光谐振腔, 在 Tm,Ho:LiLuF4全固态激光器中实现了低阈值 调Q锁模运转。在未插入 GO-SAs时,连续光输出 最低阈值功率仅有 52 mW;在腔内插入 GO-SAs 后,连续运转出光阈值功率低至 73 mW,稳定锁模 阈值功率为 663 mW。典型的调Q脉冲包络重复频 率为 104.2 kHz,脉宽约为 30 µs,包络下锁模脉冲 序列的重复频率为 178.6 MHz,调整深度接近 100%。GO 作为石墨烯的派生物,比石墨烯更具竞 争优势。制备成本更低廉,原料易得且利用率更高, 非常适合作为可饱和吸收体,有望商业化推广。后 期将提高抽运光功率,优化 GO 材料的质量,继续优 化谐振腔的参数,进一步实现稳定连续锁模运转。

参考文献



[1] Wang J, Sramek C, Paulus Y M, et al. Retinal

safety of near-infrared lasers in cataract surgery[J]. Journal of Biomedical Optics, 2012, 17(9): 095001.

- van Leeuwen T G, Jansen E D, Motamedi M, et al.
 Excimer laser ablation of soft tissue: a study of the content of rapidly expanding and collapsing bubbles
 [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2002, 30 (5): 1339-1345.
- [3] Sorokin E, Sorokina I T, Mandon J, et al. Sensitive multiplex spectroscopy in the molecular fingerprint 2.4 μm region with a Cr²⁺ : ZnSe femtosecond laser
 [J]. Optics Express, 2007, 15(25): 16540-16545.
- [4] Koopmann P, Lamrini S, Scholle K, et al. High power diode pumped 2 μm laser operation of Tm: Lu₂O₃ [C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 2010: CMDD1.
- [5] Wei C, Shi H X, Luo H Y, et al. Research progress of pulsed mid-infrared fiber lasers using two-dimensional materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703009.
 韦晨,史红霞,罗鸿禹,等.基于二维材料调制的中 红外脉冲光纤激光器的研究进展[J].中国激光,
- 2017, 44(7): 0703009.
 [6] Ling W J, Xia T, Dong Z, et al. WS₂ saturable absorber for passively Q-switched Tm, Ho: LLF lasers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0703020.

令维军,夏涛,董忠,等.基于 WS2 可饱和吸收体的 被动调 Q Tm, Ho:LLF 激光器 [J].中国激光, 2017,44(7):0703020.

[7] Yang C S, Chen D, Zhao Q L, et al. Research progress of 2.0 μm-band Tm-doped continuous wave single-frequency fiber lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017,44(2): 0201006.
杨昌盛,陈丹,赵齐来,等. 2.0 μm 波段掺铥连续单频光纤激光器的研究进展[J]. 中国激光,2017,44

(2): 0201006.
[8] Liu J, Tan F Z, Liu C, et al. Progress on high-power ultrashort-pulsed thulium-doped fiber lasers
[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44 (2): 0201003.

刘江,谭方舟,刘晨,等.高功率超短脉冲掺铥光纤 激光器的研究进展[J].中国激光,2017,44(2): 0201003.

- [9] Wan H L, Cai W, Wang F, et al. High-quality monolayer graphene for bulk laser mode-locking near 2 μm [J]. Optical & Quantum Electronics, 2016, 48(1): 11.
- [10] Wang Y C, Chen W D, Mero M, et al. Sub-100 fs Tm: MgWO₄ laser at 2017 μm mode locked by a graphene saturable absorber [J]. Optics Letters, 2017, 42(16): 3076-3079.
- [11] Cheng C, Wei J F, Liu B W, et al. Experiment of

mode-locked laser using graphene oxide[J]. Physics Experimentation, 2014, 34(1): 1-4. 程晨,魏加峰,刘博文,等. 基于氧化石墨烯的锁模

激光实验[J]. 物理实验, 2014, 34(1): 1-4.

- [12] Feng C, Wang Y G, Liu J, et al. 3 W high-power laser passively mode-locked by graphene oxide saturable absorber [J]. Optics Communications, 2013, 298/299: 168-170.
- [13] Zhu H T, Cai W, Wei J F, et al. 763 fs Passively mode-locked Yb: Y₂SiO₅ laser with a graphene oxide absorber mirror [J]. Optics & Laser Technology, 2015, 68: 120-123.
- [14] Liu J, Wang Y G, Qu Z S, et al. Graphene oxide absorber for 2 μm passive mode-locking Tm: YAlO₃ laser[J]. Laser Physics Letters, 2012, 9(1): 15-19.
- [15] Qiao L, Yang F G, Wu Y H, et al. Theoretical and experimental researches on Tm and Ho codoped Qswitching laser [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63 (21): 214205.
 乔亮,羊富贵,武永华,等.Tm,Ho双掺调Q激光 系统理论与实验研究[J].物理学报,2014,63(21): 214205.
- [16] Ling W J, Xia T, Dong Z, et al. Passively Q-switched mode-locked Tm, Ho:LLF laser with a WS₂ saturable absorber [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(11): 114207.
 令维军,夏涛,董忠,等.基于 WS₂ 可饱和吸收体的 调 Q 锁模 Tm, Ho:LLF 激光器 [J].物理学报, 2017, 66(11): 114207.
- [17] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, et al. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1608.
- [18] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor [J]. Physical Review Letters, 2010, 105(13): 136805.
- [19] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂ [J]. Nano Letters, 2010, 10(4): 1271-1275.
- [20] Ling W J, Zheng J A, Jia Y L, et al. Theoretical study of the Ti: sapphire laser with low pump threshold[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(4): 1619-1623.
 令维军,郑加安,贾玉磊,等. 低阈值飞秒钛宝石激光器的理论研究[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1619-1623.
- [21] Ling W J, Wei Z Y, Sun J H, et al. Experimental study of femtosecond Ti: sapphire laser with lowthreshold pump[J]. Acta Physina Sinina, 2005, 54 (9): 4182-4185.

令维军,魏志义,孙敬华,等.低阈值掺钛蓝宝石激

光器实验研究[J]. 物理学报, 2005, 54(9): 4182-4185.

[22] Kong L C, Xie G Q, Yuan P, et al. Passive Qswitching and Q-switched mode-locking operations of 2 μm Tm : CLNGG laser with MoS_ saturable absorber mirror [J]. Photonics Research, 2015, 3 (2): A47-A50.