

基于石墨烯可饱和吸收被动锁模超快 全固体激光器的研究

何京良 郝霄鹏 徐金龙 李先磊 杨 英

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要 石墨烯具有饱和恢复时间极短、导热性好、吸收带宽、损耗低、成本低廉且容易制备等优点,被认为是光电子应用中理想的半导体可饱和吸收体材料,近几年受到广泛的关注。介绍了本课题组最近在石墨烯锁模超快全固体激光器研究中取得的一些进展。在用液相剥离方法成功制备出尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$ 的石墨烯薄片的基础上,将其应用于全固态 Nd:GdVO₄ 激光器,实现了脉宽 16 ps、平均功率 360 mW 的锁模激光输出,单脉冲能量为 8.4 nJ;继而在宽带增益介质 Yb:KGW 晶体中又实现了脉宽为 489 fs 的超快激光,平均功率 564 mW。

关键词 激光器;全固态激光器;锁模;石墨烯

中图分类号 TN248.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0900138

Ultrafast Mode-Locked Solid-State Lasers with Graphene Saturable Absorber

He Jingliang Hao Xiaopeng Xu Jinlong Li Xianlei Yang Ying

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan, Shandong 250100, China)

Abstract Graphene has attracted wide attention and been believed to be an ideal saturable absorber due to ultrafast saturation recovery time, wide absorption band, low loss, low cost, easy fabrication, super mechanical properties and high thermal conductivity. This paper presents our progress on grapheme preparation and its application in solid-state lasers. The high-quality graphene sheets with lateral size over $20\ \mu\text{m}$ are obtained by bath-sonicating after processing the worm-like graphite marginally with mixed oxidizer. With graphene as saturable absorber, 16 ps pulses have been obtained from the mode-locked Nd:GdVO₄ laser, with an average output power of 360 mW and a pulse energy of 8.4 nJ. By employing Yb:KGW crystal as gain medium, we have also obtained 489 fs pulses with an average output power of 564 mW.

Key words lasers; all-solid-state laser; mode locking; graphene

OCIS codes 140.4050; 140.7090; 140.3580; 160.4330

1 引 言

20 世纪 90 年代以来,超快激光因具有极窄脉冲、极宽光谱、超强功率和极高重复频率等特点广泛应用于基础科学研究、超快激光光谱、量子相干控制、微加工、光通讯和分子反应动力学等领域,并不断地开拓出诸如纳米尺度成像、超快 X 射线光谱、软 X 射线非线性光学以及等离子成像与诊断等许多新的重要应用^[1]。对新型超快脉冲光源的探索已

成为当今科学技术中一个重要的研究领域。

啁啾脉冲压缩技术的应用和半导体可饱和吸收材料的发现使超快激光的研究取得了极大进展。可饱和吸收体的锁模原理是在不同的注入能量下产生不同的损耗。所以,锁模脉冲特性与可饱和吸收体特性密切相关,这对可饱和吸收体的选择提出了严格的要求。1992 年 Keller 等^[2]利用半导体可饱和吸收材料和反射镜结合在一起,制备了半导体可饱

收稿日期: 2011-07-18; 收到修改稿日期: 2011-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(11074148)和国家自然科学基金重大研究计划(91022003)资助课题。

作者简介: 何京良(1957—),男,博士,教授,主要从事全固态激光技术与晶体材料等方面的研究。

E-mail: jlhe@sdu.edu.cn

和吸收镜 (SESAM)。SESAM 的发明使得一些具有较高上能级寿命的掺铈和掺镱激光晶体可以实现无调 Q 包络的稳定锁模运转^[2~5],使其成为目前使用最广泛的锁模器件。但是 SESAM 的制作需要金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD) 等外延生长技术,过程复杂且成本较高,而且常用的 SESAM 材料吸收带宽较窄,目前只能应用在近红外波段。近几年,碳纳米管 (CNT) 作为可饱和吸收体受到广泛关注。碳纳米管是一种直接带隙材料,带隙大小由纳米管直径和手性决定^[6]。不同直径的碳纳米管的混合可以实现宽的非线性吸收带,覆盖常用的 1.0~1.6 μm 激光增益发射波段。迄今为止,已经有多个课题组报道使用碳纳米管在光纤激光器和固态激光器中实现稳定的连续锁模^[7~9]。但由于碳纳米管的管状形态会产生很大的散射损耗,提高了锁模阈值,限制了激光输出功率和效率,所以,科技工作者一直在寻找一种既有 SESAM 的优点又具有宽吸收带和宽带可调制的优秀饱和吸收材料。

2004 年,Novoselov 等^[10]用胶带反复剥离石墨片的方法破坏石墨层之间的范德瓦耳斯力,首次得到了单层碳原子构成的薄片,也就是石墨烯。它是继零维富勒烯、一维碳纳米管之后所发现的另一种由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的单晶功能材料。虽然石墨烯的发现不过几年,但它所具有的特殊空间结构、显著的量子尺寸效应引起人们强烈关注。人们在研究石墨烯材料电子运输特性的同时,还发现了它具有独特的非线性光学饱和吸收特性^[11]。与传统的半导体材料不同,石墨烯的导带和价带接触于狄拉克点,这种零带隙结构可以对所有波段的光都无选择性吸收。当光照射到石墨烯时,价带的电子吸收光子跃迁到导带,遵循泡利不相容原理占据导带上最低的能量状态。如果光能量足够强时,电子跃迁的速率大于带间弛豫速率,电子吸收的光子能量对应的激发态以下的能态都被填满,同时价带上的空穴也填满了价带顶,吸收过程达到饱和。这种泡利阻断效应使石墨烯被漂白,使脉冲中能量较高的部分在漂白时间内无损耗通过。在石墨烯的可饱和吸收过程中存在两个弛豫时间:带间跃迁弛豫时间和带内载流子散射和复合弛豫时间^[12,13]。前者在 0.4~1.7 ps 范围,可起到启动锁模的作用;而后者要短得多,为 70~120 fs,可以有效压缩脉宽,稳定锁模。单层石墨烯对光的非饱和吸收率是 2.3%^[14],单层石墨烯调制深度高达 66.5%^[15],有利于产生超短锁模脉冲。由于非饱和

损耗的增加,调制深度随着石墨烯层数的增加而改变,这样就可以通过控制其层数来调节调制深度,优化锁模脉冲性能。

总之,相对于传统 SESAM 和单壁碳纳米管 (SWCNT) 等饱和吸收材料,石墨烯无需能带工程设计与复杂的外延法生长,也不需材料手性(尺度)的选择,且制备成本很低。更重要的是它具有热损伤阈值高、饱和强度低、恢复时间短、调制深度大和波长调谐范围宽等优点,有利于实现高功率、长时间稳定的锁模运转。

当前对石墨烯锁模的研究主要集中在光纤激光器的应用上。Bao 等^[14]使用石墨烯作为可饱和吸收体,在掺铒光纤激光器中实现了锁模运转,脉宽为 756 fs,平均功率为 2 mW。随后他们又在石墨烯掺镱光纤锁模和可调谐锁模光纤激光器方面开展了一系列研究^[15~18]。Sun 等^[19,20]在 2009 年和 2010 分别报道了功率为 22 mW,460 fs 和 1.2 mW,174 fs 的石墨烯锁模铒光纤脉冲输出。从已报道的石墨烯锁模光纤激光器来看,其平均输出功率都较低。2010 年,Tan 等^[21]使用石墨烯锁模在 Nd:YAG 陶瓷中得到了 100 mW 脉宽为 4 ps 的锁模脉冲;Cho 等^[22]在镁橄榄石激光器上实现了脉宽 130 fs,平均功率 230 mW 的锁模运转。但是与如火如荼的石墨烯锁模光纤激光器研究相比,石墨烯锁模固体激光器的特性研究仍然开展得较少。近期,本课题组用液相剥离的方法制备出大尺寸石墨烯片,并制备成石墨烯可饱和吸收镜 (SAM),实现了百毫瓦量级 Nd:GdVO₄ 激光皮秒脉冲^[23]和 Yb:KGW 锁模飞秒脉冲激光运转。

2 石墨烯可饱和吸收镜的制备

自 2004 年以来,科学家们已发展出多种制备石墨烯的方法,包括机械剥离法、SiC 或金属单晶表面外延生长法、化学氧化剥离法、插层剥离法及化学气相沉积 (CVD) 法等。用氧化液相剥离的方法分离出了尺寸大于 20 μm 的石墨烯片。具体方法是在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下,取一定量过硫酸钾和五氧化二磷溶于浓硫酸中,再加入 300 mg 蠕虫石墨,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌,反应 4.5 h。反应结束后,用大量的去离子水清洗蠕虫石墨直至滤液的 pH 值接近中性。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h。取 10 mg 干燥后的蠕虫石墨放入一个带盖的玻璃瓶中,加入一定量的氮甲基吡咯烷酮,小功率超声处理 2 h,静置 1 d。然后取上层清样用甩膜方法甩在 BK7 玻璃上,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中过夜干

燥,便得到1~10层的石墨烯薄片。图1(a)是尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$ 的石墨烯扫描电镜图(SEM)。与未氧化的蠕虫石墨后得到石墨烯相比,超声氧化蠕虫石墨后可得到大尺寸单层石墨烯,说明氧化过程可以大大减弱石墨层间的范德瓦耳斯力。图1(b)是2层、6层和10层的石墨烯薄片高分辨透射电镜图(HRTEM)。

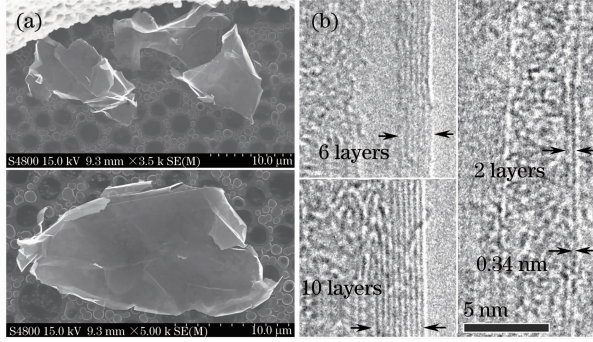


图1 (a) 尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$ 的石墨烯薄片 SEM图;(b)显示不同层数的石墨烯薄片 HRTEM图

Fig. 1 (a) SEM images of the graphene sheets with a lateral dimension larger than $20\ \mu\text{m}$; (b) HRTEM images of the graphene sheets of different thicknesses

在BK7基质上电镀 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜,将BK7基质对 $1.0\ \mu\text{m}$ 波段的反射率调节到95%,然后用旋转镀膜的方法将石墨烯镀在 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜上,制备成石墨烯SAM。通过测量SAM的反射率可以大体确定石墨烯的层数,经测量此SAM的反射率是95.2%~96.1%,所以石墨烯是2~10层。

3 石墨烯锁模皮秒Nd:GdVO₄激光器实验研究

将此SAM作为锁模器件兼做输出镜应用在半导体激光抽运的Nd:GdVO₄激光器上(如图2所示),端面抽运源是808 nm半导体激光器,其中平镜M1是输入镜,镀有808 nm高透和 $1.0\ \mu\text{m}$ 高反膜系。腔镜M2,M3和M4都针对 $1.0\ \mu\text{m}$ 镀高反膜,M2和M3曲率半径分别为1.0和0.5 m,M4为平镜。Nd:GdVO₄晶体沿a向切割,通光面为 $3\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$,长为5 mm,用水冷却到 $20\ ^\circ\text{C}$ 。

图3给出了在连续波、石墨烯SAM和SESAM锁模运转情况下平均输出功率随吸收抽运功率的变化关系。首先用透射率5%的输出镜代替SAM测试连续激光运转特性,在1.9 W的吸收抽运功率下得到407 mW连续波1065 nm激光输出。将输出镜换成SAM作为锁模器件兼做输出镜,同样在吸

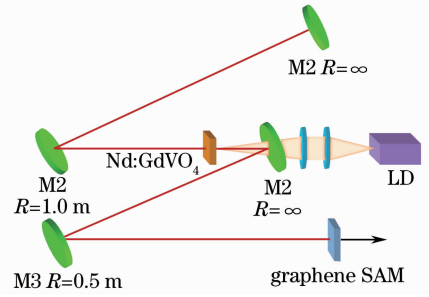


图2 石墨烯锁模的Nd:GdVO₄激光器装置图
Fig. 2 Experimental setup of the graphene mode-locked Nd:GdVO₄ laser

收抽运功率为1.9 W时得到了稳定连续锁模激光运转。如图3所示,此时平均输出功率360 mW,仅比连续波运转时低12%,说明石墨烯SAM的确具有很低的饱和损耗。锁模脉冲重复频率为43 MHz,单脉冲能量为8.4 nJ,斜率效率为22.6%,光-光转换效率为21.4%。用自相关仪测量相应脉宽为16 ps,中心波长位于1065 nm,半峰全宽近似为0.58 nm。在实验条件完全不变的情况下,随后又用部分反射式SESAM代替SAM研究了其锁模性质。所用SESAM的反射率为96%,调制深度为1.6%,饱和能量密度为 $70\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。在1.9 W的吸收抽运功率下得到了50 mW的稳定连续锁模输出,半峰全宽为14 ps(假定为双曲正割型)。所以,相比于SESAM,石墨烯SAM更有利于高效率连续锁模输出,并且脉宽相差不多。

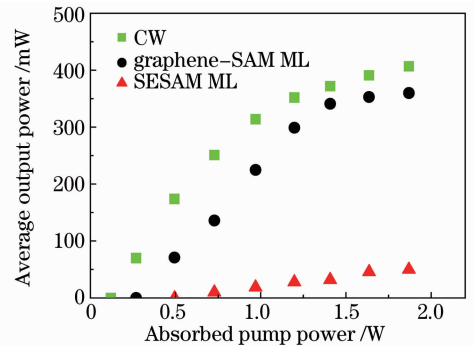


图3 输出功率随吸收抽运功率的变化关系曲线
Fig. 3 Dependence of the output power on the absorbed pump power

4 石墨烯锁模Yb:KGW飞秒激光器实验研究

一般来说,Nd激光介质的增益带宽较窄,难以支持飞秒脉冲输出。为进一步研究石墨烯的飞秒激光锁模特性,选用宽增益的Yb:KGW晶体作为激

光介质来研究飞秒时域石墨烯激光锁模超快过程。实验装置如图4所示。

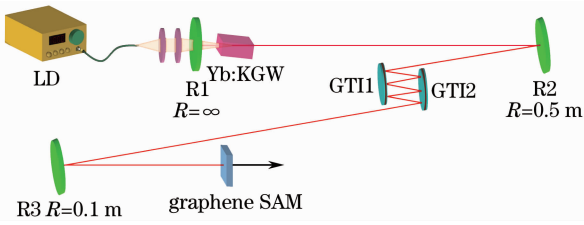


图4 石墨烯锁模的Yb:KGW激光器装置图

Fig. 4 Experimental setup of the graphene mode-locked Yb:KGW laser

采用光纤耦合980 nm 半导体激光端面抽运Yb:KGW晶体。输入镜M1为平镜,镀980 μm增透膜,对1.0 nm镀高反膜。腔镜M2和M3均为高反镜,曲率半径分别为0.5和0.1 m。Yb:KGW晶体沿**b**向切割,通光面为4 mm×4 mm,长为5 mm,冷却到20 ℃。实验中使用一对Gires-Tournois干涉镜(GTI1和GTI2)补偿晶体和石墨烯SAM导致的腔内正色散,经3次反射可以实现-5700 fs²群延迟色散。在4.6 W吸收抽运功率下得到了平均功率为564 mW的连续稳定锁模输出,斜率效率为25.6%,光-光转换效率12.3%。观察到Yb:KGW锁模脉冲序列如图5所示,脉冲重复频率为87 MHz,与腔内光子往返时间一致。图5的左插入图给出了所得的激光谱线图,其中心波长位于1033.6 nm,半峰全宽为2.47 nm。如图5的右插入图所示,经自相关仪测量,设定所获脉冲为双曲正割型,可得到脉冲半峰全宽为489 fs,时间带宽积达到0.339,非常接近傅里叶变换极限值。

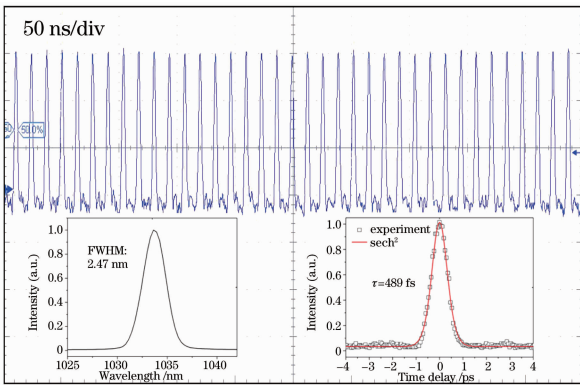


图5 Yb:KGW锁模激光的脉冲序列。左插入图为激光光谱,右插入图为自相关曲线

Fig. 5 Pulse trains of mode-locked Yb:KGW laser recorded in 50 ns per division time scale. Left inset: laser spectrum; right inset: autocorrelation trace

5 结 论

利用液相剥离技术成功制备了有效大尺寸石墨烯饱和吸收镜,并应用于全固态Nd:GdVO₄和Yb:KGW锁模激光器中,分别得到了稳定输出的功率较高的16 ps和489 fs的锁模脉冲,展示了石墨烯作为非线性饱和吸收材料具有的极短恢复时间、低损耗和成本低廉等优秀的光电性能。更重要的是,由于石墨烯中的狄拉克电子具有线性色散,意味着石墨烯饱和吸收具有从紫外光跨至太赫兹波段的最大频宽,为理想的宽带饱和吸收体。因此,石墨烯作为饱和吸收调制元件,是一种在超快脉冲产生、光纤孤子通信、光开关等诸多现代光电器件中极有应用背景的多功能材料,去年诺贝尔物理奖授予石墨烯的发明者K. S. Novoselov和A. K. Geim教授就充分说明这一点。

参 考 文 献

- U. Keller. Recent developments in compact ultrafast lasers[J]. *Nature*, 2003, **424**(6950): 831~838
- U. Keller, D. A. B. Miller, G. D. Boyd *et al.*. Solid-state low-loss intracavity saturable absorber for Nd:YLF lasers: an antiresonant semiconductor Fabry-Perot saturable absorber[J]. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(7): 505~507
- U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner *et al.*. Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAM's) for femtosecond to nanosecond pulse generation in solid-state lasers [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 1996, **2**(3): 435~453
- C. Hönninger, G. Zhang, U. Keller *et al.*. Femtosecond Yb:YAG laser using semiconductor saturable absorbers[J]. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(23): 2402~2405
- A. García-Cortés, J. M. Cano-Torres, M. D. Serrano *et al.*. Spectroscopy and lasing of Yb-doped NaY(WO₄)₂: tunable and femtosecond mode-locked laser operation[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2007, **43**(9): 758~764
- H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa *et al.*. Optical properties of single-wall carbon nanotubes[J]. *Synth. Met.*, 1999, **103**(1-3): 2555~2558
- S. Yamashita, Y. Inoue, S. Maruyama *et al.*. Saturable absorbers incorporating carbon nanotubes directly synthesized onto substrates and fibers and their application to mode-locked fiber lasers[J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(14): 1581~1583
- T. R. Schibli, K. Minoshima, H. Kataura *et al.*. Ultrashort pulse-generation by saturable absorber mirrors based on polymer-embedded carbon nanotubes[J]. *Opt. Express*, 2005, **13**(20): 8025~8031
- F. Wang, A. G. Rozhin, V. Scardaci *et al.*. Wideband-tunable, nanotube mode-locked, fibre laser [J]. *Nature Nanotechnol.*, 2008, **3**(12): 738~742
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666~669
- A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene [J]. *Nature Mater.*, 2007, **6**(3): 183~191
- J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar *et al.*. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 042116
- 13 M. Breusing, C. Ropers, T. Elsaesser. Ultrafast carrier dynamics in graphite[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(8): 086809
- 14 Q. L. Bao, H. Zhang, Y. Wang *et al.*. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(19): 3077~3083
- 15 H. Zhang, Q. L. Bao, D. Y. Tang *et al.*. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(14): 141103
- 16 Q. L. Bao, H. Zhang, J. X. Yang *et al.*. Graphene-polymer nanofiber membrane for ultrafast Photonics[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(5): 782~791
- 17 H. Zhang, D. Y. Tang, R. J. Knize *et al.*. Graphene mode locked, wavelength-tunable, dissipative soliton fiber laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(11): 111112
- 18 L. M. Zhao, D. Y. Tang, H. Zhang *et al.*. Dissipative soliton operation of an ytterbium-doped fiber laser mode locked with atomic multilayer graphene[J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(21): 3622~3624
- 19 Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi *et al.*. Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(2): 803~810
- 20 D. Popa, Z. Sun, F. Torrisi *et al.*. Sub 200 fs pulse generation from a graphene mode-locked fiber laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(20): 203106
- 21 W. D. Tan, C. Y. Su, R. J. Knize *et al.*. Mode locking of ceramic Nd:yttrium aluminum garnet with graphene as a saturable absorber[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(3): 031106
- 22 W. B. Cho, H. W. Lee, S. Y. Choi *et al.*. Monolayer graphene saturable absorber for bulk laser mode-locking[C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA, 2010. JThE86
- 23 J. L. Xu, X. L. Li, Y. Z. Wu *et al.*. Graphene saturable absorber mirror for ultra-fast-pulse solid-state laser[J]. *Opt. Lett.*, 2011, **36**(10): 1948~1950