

doi:10.3788/gzxb20144309.0914005

基于石墨烯的宽带可饱和吸收体的制备及其在激光器中的应用

徐翔^{1,2}, 江曼^{1,2}, 李雕^{1,2}, 陈浩伟^{1,2}, 祁媚^{1,2},
张靖杭^{1,2}, 任兆玉^{1,2}, 白晋涛^{1,2}

(1 西北大学 光子学与光子技术研究所, 物理学院, 西安 710069)

(2 陕西省光电技术与功能材料省部共建国家重点实验室培育基地, 国家级光电技术与纳米功能材料国际联合研究中心, 西安 710069)

摘 要:将石墨烯作为宽带可饱和吸收体分别应用在 1.06 μm Nd: YAG 固体激光器、2 μm Tm: YAP 固体激光器以及 1.55 μm 掺铒全光纤激光中. 石墨烯采用化学汽相沉积法制备, 以乙炔作为碳源, 25 μm 厚的铜箔作为生长基体和催化剂, H_2 为载气, Ar 为辅助气体, 在常压、1 000 $^\circ\text{C}$ 高温条件下进行生长. 1.06 μm Nd: YAG 固体激光器实验中, 采用直线型侧面泵浦腔型结构, 当输出功率为 10 W 时, 得到了重复频率为 360 kHz, 脉冲宽度 240 ns 的最短脉冲输出, 其单脉冲能量为 27 μJ , 峰值功率为 115.7 W; 2 μm Tm: YAP 固体激光器实验中, 使用中心波长在 795 nm 附近的半导体激光器作为泵浦源, 采用 10% 透过率的输出镜获得了脉宽为 1.4 μs 的最窄调 Q 脉冲; 环形腔 1.55 μm 掺铒全光纤激光器实验中, 利用 1.25 m 长的高掺铒光纤作为增益光纤, 当泵浦功率为 100 mW 时, 输出功率为 10 mW, 获得了脉冲宽度 314 ps 的稳定被动连续锁模脉冲, 脉冲重复频率为 20 MHz 并验证了同次制备的石墨烯的宽带可饱和吸收特性.

关键词:石墨烯; 可饱和吸收体; 被动调 Q; 被动锁模; 短脉冲

中图分类号: TN248.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)09-0914005-5

The Preparation of Graphene Based Broadband Saturable Absorber and Its Application in Laser

XU Xiang^{1,2}, JIANG Man^{1,2}, LI Diao^{1,2}, CHEN Hao-wei^{1,2}, QI Mei^{1,2}, ZHANG Jing-hang^{1,2},
REN Zhao-yu^{1,2}, BAI Jin-tao^{1,2}

(1 Institute of Photonics & Photon-Technology, Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(2 The Cultivation Base of The State Key Lab of Optoelectronic Technology and Functional Materials Co-constructed by Ministry of Education and Shaanxi Province, National-level Optical Technology and Functional Materials and The Application of International Scientific and Technological Cooperation Based, Xi'an 710069, China)

Abstract: Graphene was used for broadband saturable absorber and simultaneously applied in 1.06 μm Nd: YAG laser, 2 μm Tm: YAP laser and 1.55 μm Erbium-doped fiber laser. Taking advantage of the Atmospheric-pressure chemical vapor deposition method, acetylene and 25 μm thickness copper foil were applied as the carbon source and the catalyst respectively. Keeping them growing at the atmosphere of 1 000 $^\circ\text{C}$ and ordinary atmospheric pressure. In the experiment of 1.06 μm Nd: YAG solid state laser, the repetition frequency is 360 kHz when the output power is 10 W. The shortest pulse duration is 240 ns and the single pulse energy is about 27 μJ , corresponding peak power is 115.7 W. In the experiment of

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61177059)、大学生创新创业训练计划项目(No. 201210697023)资助

第一作者: 徐翔(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为石墨烯可饱和吸收体的制备及调 Q 锁模. Email: xxuxiang@live.cn

导 师: 白晋涛(1959—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为新型激光技术与器件、非线性光学、纳米功能材料等. Email: baijt@nwu.edu.cn

收稿日期: 2014-01-24; 录用日期: 2014-05-29

<http://www.photon.ac.cn>

2 μm Tm : YAP solid state laser, a LD centered at 795 nm wavelength is employed for pump source. The pulse light is output via an end mirror with 10% transmittance, which generate the shortest Q-switching pulse with 1.4 μs pulse width. In the experiment of 1.55 μm erbium-doped ring cavity all fiber laser, a 1.25 m Erbium(Er^{3+}) doped fiber is used for gain medium. The average mode-locking laser output power is 10 mW when pump power reach 100 mW. The output pulse duration and repetition frequency are about 314 ps and 20 MHz respectively. Therefore, the broadband saturable absorption of graphene was demonstrated, and stable short pulse laser was obtained in a series of experiments.

Key words: Graphene; Fiber laser; Passively Q-switched; Saturable absorber; Short pulses

OCIS Codes: 140.3540; 140.4050; 160.4236; 190.4400

0 引言

调 Q 和锁模是产生短脉冲激光的两种主要技术,与主动方式相比,在激光腔中通过加入可饱和吸收体来产生短脉冲的被动方式结构更加简单紧凑.目前应用较为广泛的饱和吸收材料有半导体可饱和吸收镜(Semiconductor Saturable Absorber Mirrors, SESAM^[1])、碳纳米管(Singlewalled carbon Nanotubes, SWNT^[2])等.其中 SESAM 是将半导体量子阱和布喇格镜结合起来,对入射光进行可饱和吸收和反射的装置^[3].虽然该技术相对成熟且稳定性高,但是 SESAM 的制作工艺复杂且成本高、损伤阈值很低^[4].与 SESAM 相比,SWNT 可饱和吸收体具有生产成本低、恢复时间快和可调谐范围宽等优点^[5],但是 SWNT 的吸收波长与其管径有关,使其工作波长范围受到了限制^[6].

石墨烯(graphene)是一种由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状结构新型碳材料,它对光的非线性吸收特性^[15]已经引起了越来越多研究人员的关注.由于石墨烯对入射强光吸收小、入射弱光吸收大的非线性吸收特性,使其可以作为可饱和吸收体;同时,石墨烯的能带为双锥形,其导带和价带相交于狄拉克点,使石墨烯具有零带隙的特点^[7],这个特点决定了其非线性吸收特性与光波长无关.因此,根据石墨烯这些独特的光学特性,可以将其设计为宽带可饱和吸收体^[8,9],应用于激光器中,产生短脉冲;此外,基于石墨烯的宽带可饱和吸收体成本低廉、制备工艺简单并且适用于各种不同的激光腔型中.

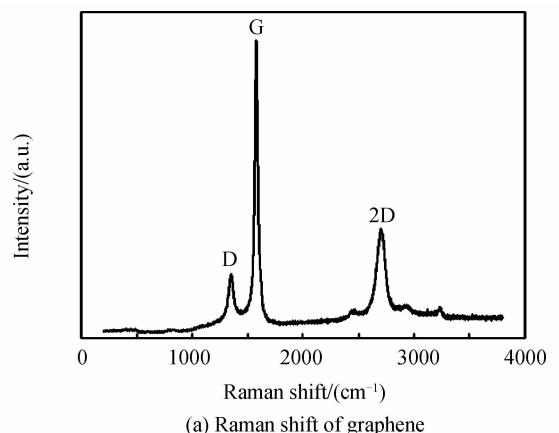
2009 年南洋理工大学的 Bao 等首次利用石墨烯作为可饱和吸收体,实现了掺铒光纤激光器的被动锁模,得到了重复频率为 1.79 MHz,脉宽为 756 fs 的稳定脉冲输出^[10];2010 年剑桥大学的 Z. Sun 等将石墨烯用于掺铒光纤环形腔激光器,进一步压缩了输出脉冲的宽度,得到了中心波长约为 1 559 nm,宽度为 494 fs 的输出脉冲^[8];2011 年北京大学的刘江等将氧化石墨烯用于掺铒光纤激光器,得到中心波长为 2 007 nm 的锁模脉冲输出,将石墨烯应用波长拓展到 2 μm 波段^[6];随后 Gui 等在 2011 年以石墨烯薄膜作为可饱和

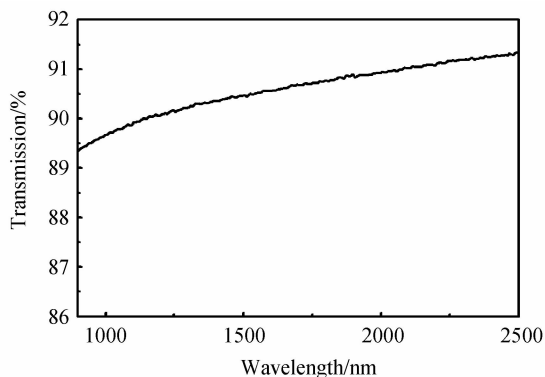
吸收体进行锁模,输出了重复频率为 15.2 MHz,脉宽为 938 fs 的脉冲^[11];此后,利用石墨烯实现被动锁模和被动调 Q 被广泛研究,主要集中在 1.06 μm ^[12]、1.55 μm ^[13]、2 μm ^[14] 波长.

本文采用常压化学气相沉积法(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD)制备石墨烯,然后将同次制备的石墨烯作为宽带可饱和吸收体分别应用在 1.06 μm Nd : YAG 固体激光器、2 μm Tm : YAP 固体激光器以及 1.55 μm 掺铒全光纤激光器中,验证了石墨烯的宽带可饱和吸收特性,实现了稳定的短脉冲激光输出.

1 石墨烯可饱和吸收体的制备与表征

采用 APCVD 法制备石墨烯,以乙炔作为碳源,25 μm 厚的铜箔作为生长基体和催化剂, H_2 为载气,Ar 为辅助气体,在常压、1 000 $^\circ\text{C}$ 的高温条件下进行生长,高温下乙炔裂解生成的碳原子吸附于铜表面,进而成核生长成“石墨烯岛”,并通过“石墨烯岛”的二维长大合并得到连续的石墨烯薄膜.随后,对 APCVD 法制备的石墨烯样品进行喇曼和吸收光谱表征,图 1(a)为石墨烯的喇曼光谱,位于 1 380 cm^{-1} 的 D 峰表示石墨烯的缺陷程度^[16],D 峰强度小表明石墨烯样品缺陷少;位于 1 560 cm^{-1} 的 G 峰表示石墨烯的石墨化程度,位于 2 700 cm^{-1} 的 2D 峰是石墨烯特有的,表明生长的材料为石墨烯;从 2D 峰与 G 峰相对强度的比值可以



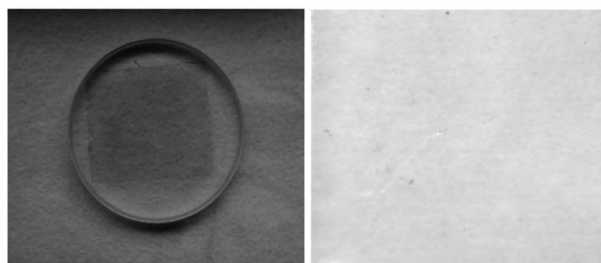


(b) The transmittance spectra of graphene from 900 nm to 2500 nm

图 1 石墨烯的喇曼光谱及透射谱

Fig. 1 Raman shift and transmittance spectra of graphene 推算出石墨烯样品的层数. 从图 1(a)可以看出, I_G/I_{2D} 的值大约为 3, 可以推断出制备的石墨烯样品是 3 层以上的. 图 1(b)是制备的石墨烯样品在 500~2 500 nm 波段的透过率谱, 由于单层石墨烯对光的吸收理论值为 2.3%, 因此, 根据透过率谱推断, 石墨烯的层数大约为 4~5 层.

由于化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 生长的石墨烯样品是覆盖在铜箔上的一层薄膜, 因此可饱和吸收体的制备工艺变得非常简单. 若是用于固体激光器, 可以用湿化学转移法, 将其直接转移到增透镜或者高反镜上, 图 2(a)为用此方法制备的石墨烯可饱和吸收镜. 传统的转移方法是在生长于铜箔的石墨烯上旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 用刻蚀液腐蚀掉铜箔, 然后再用丙酮去除 PMMA, 最后清洗烘干. 相较于传统的转移方法, 本文的转移方法省略了旋涂和去除 PMMA 的步骤, 有几个优点: 1) PMMA 需要溶解于丙酮中才能去除, 而丙酮为有毒物质, 省略这个步骤, 使石墨烯可饱和吸收体的制备更加安全; 2) PMMA 的残留物并不能完全清洗干净, 会对可饱和吸收体造成影响, 这种方法避免了 PMMA 的不良影响.



(a) Graphene saturable absorption mirror (b) Graphene-polymer saturable absorption membrane

图 2 可饱和吸收镜及可饱和吸收薄膜

Fig. 2 Saturable absorption mirror and saturable absorption membrane

若是把石墨烯作为可饱和吸收体用于光纤激光器中, 由于石墨烯薄膜的不可自支撑性, 因此必须依赖聚合物. 利用 CVD 法直接成膜的特点, 在长有石墨烯的

铜箔上先旋涂一层 PMMA 或者 PVA, 然后刻蚀掉铜箔, 再经过多次的去离子水清洗, 最终烘干, 得到大片的石墨烯-聚合物可饱和吸收薄膜, 如图 2(b).

2 实验结果及讨论

2.1 石墨烯被动调 Q 1.06 μm Nd : YAG 激光器

实验采用简单紧凑的直线型侧面泵浦腔型结构, 整个激光腔长 15 cm, 钕离子掺杂浓度为 0.6 at. %, Nd : YAG 棒尺寸为 $\Phi 3.0 \times 65 \text{ mm}^3$, 图 3 为实验装置. M_1 是平面镜, 镀有 1 064 nm 高反膜, 作为后端镜用; GSA 是石墨烯可饱和吸收镜, 镜子上黑色阴影为石墨烯薄膜, OC 为输出耦合镜, 透过率为 20%. 为了去除实验过程中产生的热量, 对侧泵模块进行水冷却并将循环水的温度保持在 22 °C.

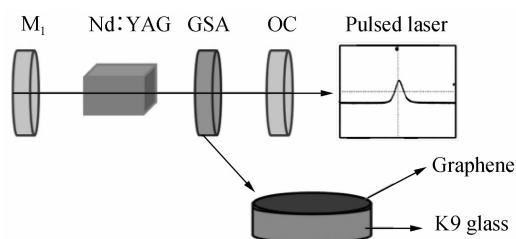


图 3 石墨烯被动调 Q 1.06 μm Nd : YAG 固体激光器实验装置

Fig. 3 Figure of 1.06 μm Nd : YAG solid state laser

在激光器输出镜前插入石墨烯可饱和吸收镜. 当泵浦电流为 13.5 A 时, 从示波器上观察到调 Q 脉冲序列, 输出功率随着泵浦电流的增加线性增长, 最大平均输出功率为 16.5 W. 随着泵浦电流的增加, 调 Q 脉冲宽度逐渐缩短, 从几微秒缩短到 240 ns; 而重复频率不断增加, 从 60 kHz 变化到 450 kHz, 最终获得最短脉冲为 240 ns, 重复频率为 360 kHz, 输出功率为 10 W. 根据公式 $E = P_A / f$ 和 $P = E / \tau$ 可以求出峰值功率 P , 其中 E 是单脉冲能量, P_A 是平均输出功率, f 是重复频率, τ 是脉宽. 最短脉宽的单脉冲能量为 27 μJ, 峰值功率为 115.7 W. 被动调 Q 脉冲序列及最短脉冲如图 4.

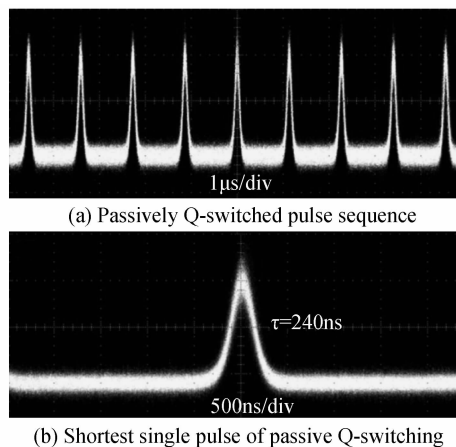


图 4 被动调 Q 脉冲序列和最短单脉冲
Fig. 4 Passively Q-Switched pulse sequence and shortest single pulse

2.2 石墨烯被动调 Q $2\ \mu\text{m}$ Tm : YAP 激光器

图 5 为石墨烯被动调 Q Tm : YAP 的实验装置示意图, 泵浦源为中心波长在 795 nm 附近的半导体激光器, 尾纤输出后通过一组准直聚焦透镜耦合入射到 Tm : YAP 晶体, Tm : YAP 晶体的尺寸为 $2 \times 6 \times 19\ \text{mm}^3$, 铥离子的掺杂浓度为 5at. %。为减小增益介质的热效应, 采用铝箔将 Tm : YAP 晶体包裹后放入紫铜热沉中, 并对其进行水冷却, 循环水的温度保持在 $14\ ^\circ\text{C}$ 。输入镜 M_1 为平面镜, 镀 795 nm 增透膜, $1.9 \sim 2.1\ \mu\text{m}$ 的宽带高反膜。输出镜 M_2 曲率半径为 200 mm, 对输出光的透过率为 10%。CVD 法制备的石墨烯可饱和吸收镜作为调 Q 元件置于输出镜前, 整个腔长为 3 cm。

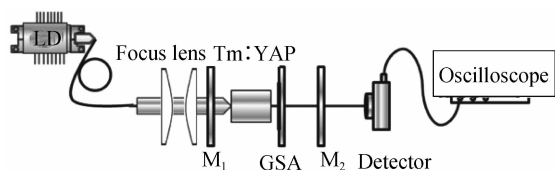


图 5 石墨烯被动调 Q $2\ \mu\text{m}$ Tm : YAP 实验装置
Fig. 5 Figure of graphene passively Q-switched laser

实验研究发现: 在 Tm : YAP 固体激光器中加入石墨烯后, 采用小透过率输出镜使腔内能量增加, 使石墨烯更容易达到饱和, 有利于短脉冲的产生以及脉冲宽度的压缩。实验获得的被动调 Q 最短脉冲宽度为 $1.4\ \mu\text{s}$ 。图 6 为典型的被动调 Q 脉冲序列及单脉冲。

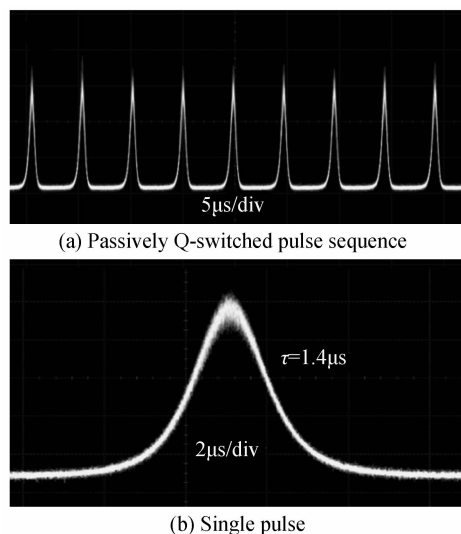


图 6 $2\ \mu\text{m}$ Tm : YAP 激光器输出的被动调 Q 脉冲序列及单脉冲

Fig. 6 Typical passively Q-Switched pulses and a single pulse in $2\ \mu\text{m}$ Tm : YAP laser

2.3 石墨烯被动锁模 $1.55\ \mu\text{m}$ 掺铒光纤激光器

$1.55\ \mu\text{m}$ 掺铒全光纤激光器采用环形腔, 泵浦光采用中心波长在 974 nm 的半导体激光器, 输出尾纤通过波分复用器 (Wavelength Division Multiplexing, WDM) 980 nm/1 550 nm 耦合进入谐振腔内。重掺杂掺

铒光纤 (Erbium-Doped Fiber, EDF) 作为增益介质, 长度为 1.25 m; 偏振无关隔离器 (Isolator, ISO) 保证光在光纤中单向传输; 偏振控制器 (Polarization Controller, PC) 调节腔内偏振态来获得最佳锁模脉冲; 石墨烯可饱和吸收体 (Graphene-based Saturable Absorber, GSA) 作为锁模元件, 用来产生超短脉冲; 标准单模光纤 (Single Mode Fiber, SMF) 用来连接各元件; 耦合输出比选择 90 : 10, 输出端与光电探测器相连接, 通过其将光信号转换为电信号, 直接从示波器上观察锁模脉冲序列。整个腔长为 10m。实验装置见图 7。

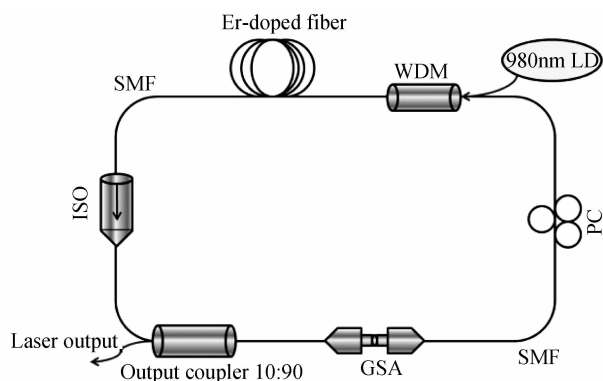


图 7 石墨烯被动锁模 $1.55\ \mu\text{m}$ 掺铒光纤激光器
Fig. 7 Figure of graphene erbium-doped fiber laser experiment

当腔内没有石墨烯时, 改变泵浦光的强度以及调节 PC, 观察示波器并未发现脉冲序列, 说明没有因为腔本身的非线性效应产生调 Q 或者锁模。随后, 在腔内加入石墨烯, 当泵浦功率增大到 80 mW 时, 示波器显示有被动调 Q 脉冲产生, 输出功率为 2 mW, 但由于环形腔过长, 不利于被动调 Q 短脉冲的稳定, 时间抖动性大; 随着泵浦功率的增大, 从示波器上观察到稳定的调 Q 锁模包络, 但调 Q 锁模很容易损坏腔内光学元件, 实验中需要注意避免这种现象。通过增加泵浦功率并调节 PC, 使腔内光传输的偏振状态不断变化, 在泵浦功率为 100 mW 时, 输出功率为 10 mW, 获得了稳定的被动连续锁模脉冲, 脉冲重复频率为 20 MHz, 根据腔长与脉冲重复率的关系, 可以判定是锁模脉冲。图 8 为典型的被动锁模脉冲序列和单脉冲图, 单脉冲持续时间为 314 ps。

锁模脉冲的光谱中心波长为 1 557 nm, 谱线宽度仅有 2 nm, 根据谱线宽度与脉冲持续时间的关系, 实验获得的超短脉冲在百 ps 量级, 这是由于谐振腔没有进行色散补偿, 整个腔处于反常色散区域, 脉冲宽度被展宽, 锁模状态下输出的最大功率为 40mW, 继续增大泵浦功率, 脉冲序列开始抖动并最终在一定功率时消失, 这种实验现象与很多研究报道类似, 其原因是功率密度超过了石墨烯的损伤阈值, 石墨烯被损坏不能再次起到可饱和吸收体的作用。这时观察实验中采用

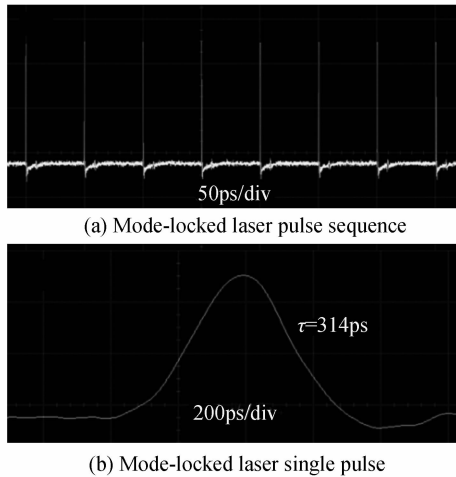


图8 典型被动锁模脉冲序列和单脉冲

Fig. 8 Typical mode-locked pulse sequence and single pulse of graphene,可以看到光斑入射的位置与周围颜色不同,几乎透明,但是当降低泵浦功率,入射到石墨烯的同一位置,锁模脉冲再次出现,说明石墨烯并未完全损坏,这是由于少层石墨烯被激光烧蚀时,只有上层石墨烯被剥离但是下层石墨烯完好,所以,在低功率泵浦下,下层的石墨烯仍然具有可饱和吸收特性。

3 结论

采用 APCVD 法生长的石墨烯作为新型的宽带可饱和吸收体,分别应用于 $1.06\ \mu\text{m}$ 、 $1.55\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 激光器中,在 $1.06\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 固体激光器中获得了 ns 量级的被动调 Q 激光脉冲,在 $1.55\ \mu\text{m}$ 掺铒全光纤激光器中实现了 314 ps 的被动锁模脉冲的输出,同时验证了同次制备的石墨烯的宽带可饱和吸收特性。

参考文献

- [1] ZHANG H, TANG D Y, WU X, *et al.* Multi-wavelength dissipative soliton operation of an erbium-doped fiber laser[J]. *Optics Express*, 2009, **17**(15): 12692-12697.
- [2] WANG F, ROZHIN A G, SCARDACE V, *et al.* Wideband-tunable, nanotube mode-locked fiber laser [J]. *Nature Nanotechnol*, 2008, **3**: 738-742.
- [3] SHU Qiang, SHU Yong-chun, LIU Ru-bin, *et al.* Development of semiconductor saturable absorption mirror used for high average output power ultrashort pulses laser[J]. *Laser & Infrared*, 2007, **37**(3): 197-210.
舒强,舒永春,刘如彬,等. 半导体可饱和吸收镜实现超短高功率脉冲激光研究进展[J]. *激光与红外*, 2007,**37**(3): 197-210.

- [4] AMOS M, KAZUYUKI F, XU B, *et al.* Optical deposition of graphene and carbon nanotubes in a fiber ferrule for passive mode-locked lasing [J]. *Optics Express*, 2010, **18** (22): 23054-23061.
- [5] YU Yong-qin, ZHENG Jia-rong, DU Chen-lin, *et al.* Research and progress of carbon nanotubes passively mode-locked fiber laser[J]. *Laser & Infrared*, 2011, **41**(9): 953-960.
于永芹,郑家容,杜晨林,等. 碳纳米管被动锁模光纤激光器的研究进展[J]. *激光与红外*, 2011,**41**(9): 953-960.
- [6] LIU Jiang, WEI Ru-sheng, XU Jia, *et al.* Passively mode locked Yb doped fiber laser with graphene epitaxially grown on 6H-SiC substrates[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38** (8): 0802003.
刘江,魏汝省,徐佳,等. 基于 6H-SiC 衬底外延石墨烯的被动锁模掺镱光纤激光器[J]. *中国激光*, 2011, **38**(8): 0802003.
- [7] ZHANG H, TANG D Y, KNIZE R J, *et al.* Graphene mode locked, wavelength-tunable, dissipative soliton fiber laser[J]. *Applied Physics Letter*, 2009, **96**(11): 111112.
- [8] SUN Z, HASANT T, TORRISIT F, *et al.* Graphene mode-locked ultrafast laser[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(2): 803-810.
- [9] POPA D, SUN Z, HASAN T, *et al.* Graphene Q-switched, tunable fiber laser[J]. *Applied Physics Letter*, 2011, **98**(7): 073106 (1-3).
- [10] BAO Q L, ZHANG H, WANG Y, *et al.* Atomic layer traphene as saturable absorber for ultrafast pulsed laser[J]. *Advanced Function Masterials*, 2009, **19**(19): 3077-3083.
- [11] GUI Li-li, ZHANG Wei, LI Xiao, *et al.* Self-assembled grapheme membrane as an ultrafast mode-locker in an erbium fiber laser[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, **23**(23): 1790-1792.
- [12] LIU J, WU S, YANG Q, *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.
- [13] HASAN T, SUN Zhi-pei, WANG F Q, *et al.* Nanotube-polymer composites for ultrafast photonics [J]. *Advanced Materials*, 2009, **21**(38-39): 3874-3899.
- [14] WANG Q, TENG H, ZOU Y, *et al.* Graphene on sic as a Q-switcher for $2\ \mu\text{m}$ laser[J]. *Optics Letters*, 2012, **37**(3): 395-397.
- [15] LI Diao, JIANG Man, ZHENG Xin-liang, *et al.* Graphene-based $2\ \mu\text{m}$ Tm³⁺-doped fiber passively Q-switched laser[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(8).
李雕,江曼,郑新亮,等. 基于石墨烯的 $2\ \mu\text{m}$ 掺铥光纤被动调 Q 激光器[J]. *光子学报*, 2013,**42**(8).
- [16] LI Xue-song, CAI Wei-wei, RODNEY S R, *et al.* Large area synthesis of high-quality and uniform grapheme films on copper foils[J]. *Science*, 2009, **324**(3): 1312-1314.