

专题: 低维材料非线性光学与器件

基于二维纳米材料可饱和吸收体的 中红外超快光纤激光器*

张倩 金鑫鑫 张梦[†] 郑铮

(北京航空航天大学物理与电子工程学院, 北京 100083)

(2020 年 3 月 31 日收到; 2020 年 6 月 12 日收到修改稿)

以石墨烯为代表的二维纳米材料可饱和吸收体以其独特的非线性光学特性被广泛应用于超快光纤激光器。本文总结了近年来二维纳米材料作为可饱和吸收体在中红外超快光纤激光器中的研究发展, 介绍了二维纳米材料原子结构、非线性光学特性、可饱和吸收体器件集成方式, 及其在中红外超快光纤激光器中的应用, 重点阐述了基于黑磷可饱和吸收体实现的 $2\text{ }\mu\text{m}$ 飞秒光纤激光器, 并对二维纳米材料可饱和吸收体在中红外超快光纤激光器中的发展与挑战进行了展望。

关键词: 二维纳米材料, 中红外激光, 光纤激光器

PACS: 81.07.Bc, 42.55.Rz, 42.55.Wd

DOI: 10.7498/aps.69.20200472

1 引言

中红外波段 ($2\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围) 是一个重要的光谱区, 包含多个大气窗口 (如 $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\text{--}14\text{ }\mu\text{m}$)^[1], 同时涵盖了大部分化学和生物分子指纹区 ($7\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$)^[2], 为许多气体^[3]、液体^[4]和固体的探测提供了依据。中红外波段超短脉冲可应用于光通信^[5]、气体传感^[6,7]、中红外长波段抽运^[8\text{--}10]等。可饱和吸收体是产生超短脉冲的关键器件, 在激光腔中作为被动光开关, 其吸收系数随光强增加而减小, 对低强度光的吸收能力比高强度光更强, 经过可饱和吸收体的光脉冲不断窄化最终实现超短脉冲输出。目前可用于获得超短脉冲的可饱和吸收体主要有两类, 一类是基于材料光学吸收特性的实体可饱和吸收体, 如半导体饱和吸收镜 (semiconductor saturated absorption mirror, SESAM)^[11,12]; 另一类是基于光纤中非线性效应的等效可饱和吸收体, 如非线性偏振旋转技术

(nonlinear polarization rotation technique, NPR)^[13,14]。SESAM 作为实体可饱和吸收体已实现商业化, 并被广泛应用在超快光纤激光器中, 但存在制备复杂昂贵、工作波段范围不够宽 ($<100\text{ nm}$)、损伤阈值较低、可调节性差等缺点。基于 NPR 技术实现的超快光纤激光器因环境稳定性差而不能被广泛的应用到工业上。因此探索新的优势材料作为可饱和吸收体实现中红外超短脉冲光纤激光器, 是一项意义深远的研究工作。二维纳米材料具有高光学非线性极化系数、超快载流子动力学以及宽带工作波长等特点, 是当今可饱和吸收体的研究热点和重点之一, 受到世界超快光学研发及应用研究者的广泛关注。二维纳米材料也称原子层状材料, 其厚度为单层或者多层, 具有较强的层内共价键和较弱的层间范德瓦耳斯力, 在没有层间相互作用的干扰下, 电子的运动局限在二维系统内, 这导致二维纳米材料具有许多新颖的电学特性和光学特性。石墨烯 (graphene) 是一种单层二维纳米材料, 2009 年 Bao 等^[15]首次将其作为可饱和吸收体应用于超快

* 国家自然科学基金 (批准号: 51778030, 51978024) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: mengzhang10@buaa.edu.cn

光纤激光器中, 开辟了二维纳米材料研究新领域。在过去的十多年里, 除了石墨烯, 更多的二维纳米材料也已被成功应用于超快光纤激光器, 例如拓扑绝缘体 (topological insulators, TIs)、过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)、黑磷 (black phosphorus, BP)、金属框架有机物 (metal-organic frameworks, MOFs) 等。这些材料与石墨烯特性相似均为二维层状结构, 又在某些性能上甚至远超石墨烯, 比如 BP 的带隙可通过改变 BP 层数与厚度实现调控。

二维纳米材料与 SESAM 在超快光纤激光器中实现超短脉冲的作用机理均为基于非线性材料可饱和吸收效应。图 1 总结了超快光纤激光器中实体可饱和吸收体研究进展^[16], 二维纳米材料作为可饱和吸收体在中红外超快光纤激光器中具有显著优势, 主要包括: 1) 基于二维纳米材料可饱和吸收体实现的全光纤超快激光器系统具有更强的稳定性^[17,18]; 2) 二维纳米材料具有宽带饱和吸收特性, 可作为可饱和吸收体产生从可见光到中红外波

段超快激光脉冲; 3) 二维纳米材料相比于 SESAM 等器件易于制备与光纤集成。本文首先介绍二维纳米材料原子结构、非线性光学特性、可饱和吸收体器件集成方法; 然后, 总结近年来二维纳米材料作为可饱和吸收体在中红外超快锁模光纤激光器中的研究发展, 对基于二维纳米材料可饱和吸收体实现的中红外超快光纤激光器性能参数进行了阐述, 突出介绍本课题组在中红外 $2\text{ }\mu\text{m}$ 波段利用 BP 可饱和吸收体实现的全光纤飞秒激光器; 最后, 讨论了二维纳米材料面临的主要挑战, 并对其未来的发展方向进行了展望。

2 中红外超快锁模光纤激光器中的二维纳米材料

2.1 几种常见二维纳米材料的光电特性

Graphene 是由单层碳原子形成的二维蜂窝状结构的材料 (图 2(a))^[19]。其优势在于具有超快弛豫时间 ($< 200\text{ fs}$), 独特的零带隙结构与非线性光学特性。由于独特的零带隙结构使其在可见光至红外

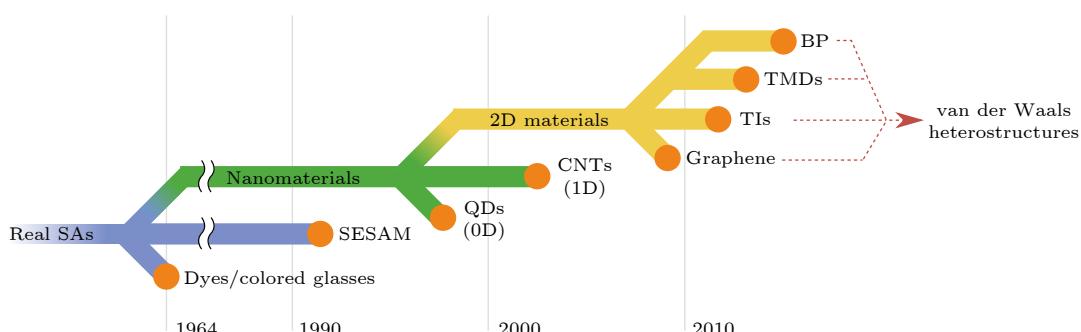


图 1 超快脉冲激光器中实体可饱和吸收体研究进展^[16]

Fig. 1. Development of materials as real saturable absorber (SA) in lasers^[16].

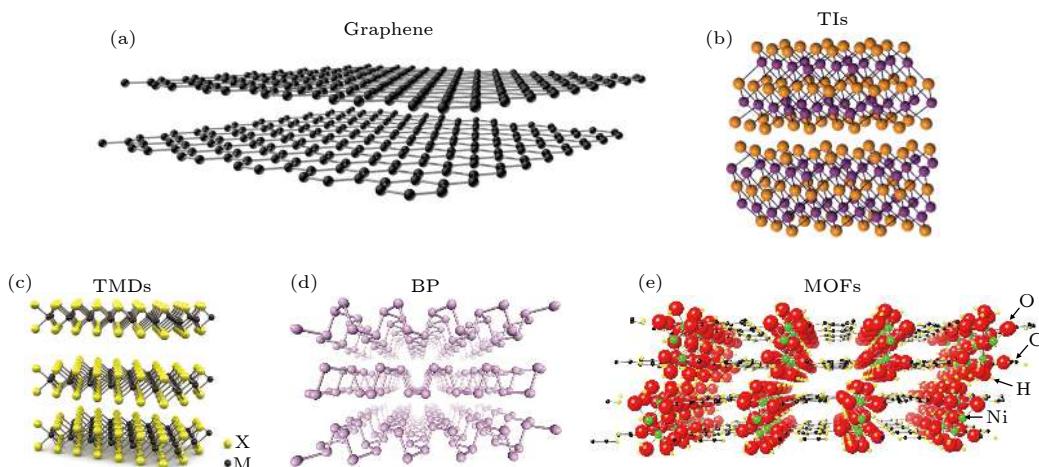


图 2 二维纳米材料原子结构图 (a) 石墨烯^[19]; (b) TIs^[23]; (c) TMDs^[28,29]; (d) BP^[36]; (e) MOFs^[41]

Fig. 2. Atomic structures of two-dimensional (2D) materials: (a) Graphene^[19]; (b) TIs^[23]; (c) TMDs^[28,29]; (d) BP^[36]; (e) MOFs^[41].

光波段均产生宽带非线性响应，并且被广泛地应用在电子和光学领域^[20,21]。2009年，石墨烯首次作为可饱和吸收体实现近红外超快光纤激光器。2013年，Sobon等^[22]利用多层石墨烯在2 μm波段实现锁模，实验证明了石墨烯在中红外波段同样具有良好的可饱和吸收效应。

TIs是一种具有非对称拓扑序的新型材料。如图2(b)^[23]所示，其表面包含无间隙导电态但内部表现为绝缘体。TIs带隙可通过改变材料厚度和制成异质结方式来调节，其载流子寿命通常短于几皮秒。通常TIs包括Sb₂Te₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃三种类型^[24–26]，带隙为0.2—0.3 eV，可以作为可饱和吸收体产生从可见光至中红外波段超短激光脉冲。2014年，拓扑绝缘体(TI-Bi₂Te₃)首次作为可饱和吸收体产生中红外超快激光脉冲^[27]。

TMDs是具有统一化学通式MX₂的一类材料，其中M是指过渡金属元素(如：钼、钨、铌、铼、钛)，X是指硫族元素(如：硫、硒、碲)(图2(c))^[28,29]。目前已开发大约四十多种，都具有类石墨烯结构，其层内原子间以强的共价键结合，而层间以弱的范德瓦尔斯力结合。TMDs带隙类型和带隙大小与层数密切相关，块状TMDs晶体为间接带隙，随着层数逐渐减少，量子限制作用逐渐加强，最终会变成单层下的直接带隙。当材料变薄为单层时，直接带隙从1 eV到2.0 eV不等^[30–33]。因TMDs具有宽带隙、高三阶光学非线性极化率、超快载流子动力学等特性，使其在非线性光子领域显示出巨大的发展潜力^[34,35]。

BP是一种由单层BP形成折叠蜂窝状结构的二维层状晶体材料(图2(d))^[36]。BP的带隙可通过改变BP层数与厚度实现调控(从块状的0.3 eV至单层的2.0 eV)，其宽带非线性响应可覆盖至中红外波段。BP作为新型二维纳米材料因其具有高载流子迁移率、可控的禁带宽度特性以及独特的平面内各向异性结构而被广泛应用^[37–39]。2015年，BP首次作为可饱和吸收体在中红外波段产生超快激光^[40]。

表1 二维纳米材料带隙与载流子弛豫时间总结
Table 1. Bandgaps and carrier lifetime of 2D materials.

2D material	Graphene	TIs	TMDs	BP	MOFs
Bandgap/eV	0	0.2—0.3	1—2.0	0.3—2	0.85
Carrier lifetime	Fast: < 200 fs Slow: ~1 ps	Fast: 0.3—2 ps Slow: 3—23 ps	Fast: ~1—3 ps Slow: 70—400 ps	Fast: 360 fs Slow: 1.3 ps	—

MOFs是一种由过渡金属和有机连接剂组成的多孔晶体材料(图2(e))^[41]。MOFs带隙值取决于镍离子掺杂量，随着镍离子掺杂量的不断增加，其带隙值从3.12 eV减小到0.85 eV。基于Ni-MOFs可饱和吸收体产生的近红外波段超快激光脉冲，证明了Ni-MOFs具有光学可饱和吸收特性。目前已有2000多种MOFs被研究，具体应用包括气体储存^[42]、超级电容器^[43]、非线性光学^[44]、化学传感^[45]等。然而MOFs在超快光子学领域的研究才刚刚开始。2020年，本课题组首次报道基于Ni-MOFs可饱和吸收体产生的1.5 μm与2 μm波段超快激光脉冲，实验证明了Ni-MOFs具有宽带可饱和吸收特性^[41]。

二维纳米材料的带隙与载流子弛豫时间对可饱和吸收体材料特性具有很大的影响，进一步导致基于这些可饱和吸收体材料实现的超快光纤激光器具有不同的超快激光性能参数。我们对比总结了几种常见二维纳米材料带隙与弛豫时间(表1)。一般来说，带隙小的材料适合于宽带可饱和吸收体的应用，而较短的弛豫时间有助于获得超短脉冲。石墨烯具有零带隙与超快弛豫时间，因此被广泛应用于近红外与中红外超快光学。与石墨烯相比，TIs具有窄带宽和相对较快的弛豫时间，因此同样可作为宽带可饱和吸收体应用到超快光纤激光器中。TMDs(MoS₂、WS₂)带隙值范围为1—2 eV，因其带隙较大，总体而言更适合应用于可见光区域而非中红外波段。BP的禁带宽度可通过改变BP层数与厚度实现调控，桥接了零带隙的石墨烯和大带隙的TMDs，其宽带非线性响应可以覆盖可见光至中红外波段。

2.2 二维纳米材料的制备与表征

通过对材料的研究，我们发现制备高品质的材料样品是后期对新材料结构与性能进行研究的重要前提。近年来有很多物理和化学方法用来制备这些新兴的二维纳米材料，包括自上而下剥离法、自下而上生长法^[46]和拓扑转化法^[47]。自上向下剥离

法通过破坏二维纳米材料层间范德瓦尔斯力来制备单层或多层二维纳米材料, 具体包括机械剥离法^[48,49]、液相剥离法^[50]、离子插层剥离法^[51]。自下而上法具体包括化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、水热法、分子束外延法(图3)。目前被广泛应用的二维纳米材料制备方法包括机械剥离法、液相剥离法、化学气相沉积法、拓扑转化法, 下面着重介绍这四种材料制备方法。

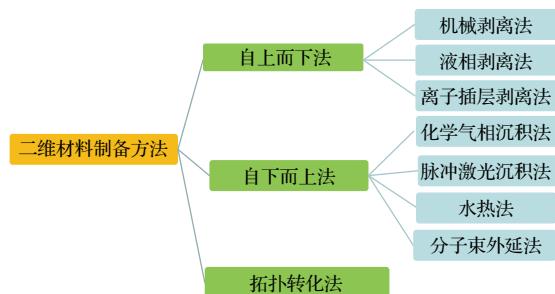


图3 二维纳米材料制备方法原理图: 自上而下、自下而上、拓扑转化法

Fig. 3. Schematic diagram fabrication methods of 2D materials: Top-down, bottom-up methods and Topological transformation.

机械剥离(mechanical exfoliation, ME)法是一种通过直接对大块材料晶体进行反复黏贴而得到薄层片状物的方法。Novoselov等^[52]首次通过机械剥离法获得单层石墨烯。机械剥离法是制备二维纳米材料最经典方法之一, 该方法优势在于操作方便、成本低、产品结晶度高、结构完整, 不足之处是随机性大, 制备效率低, 因而常用于实验室小规模制备。

液相剥离(liquid-phase solution exfoliation, LPE)法是利用液相分散剂初步的分散晶体粉末, 然后通过外部手段例如超声波破坏纳米材料之间的范德瓦尔斯力等层间结合力, 再通过离心方式去除未剥离的纳米材料, 进而获得单层二维纳米材料^[53,54]。不足是材料尺寸大小很难控制, 单层、大尺寸纳米材料产量相对较低。

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法是指反应物质在气态下发生化学反应生成固态物质沉积在基体表面, 进而制得固体材料的工艺技术。相比于液相剥离法和机械剥离法, 通过化学气相沉积法制备的二维纳米材料, 其层数可通过调整反应参数来进行控制, 从而实现对制备材料质量的控制。虽用化学气相沉积法可以制备出高质量和大面积的纳米材料, 但是理想的基片价格昂贵, 对待集成的光器件也有一定化学稳定性要求,

涉及的设备和工艺复杂, 因此化学气相沉积法多应用于大规模样品制备。

拓扑转化法是指通过转化过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物等非范德瓦尔斯固体直接制备出高稳定性二维TMDs, 此法由北京航空航天大学杨树斌教授提出^[47], 区别于传统制备方法。所制备的单原子层二维纳米材料可应用于电子、光电、催化和能源存储等方面。

本课题组在材料制备过程中常选用超声辅助诱导的液相剥离法。以BP为例, 取10 mg BP块状晶体与10 mL饱和的NAOH-N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液混合, 再超声12 h使其充分剥落, 分离出剥落的材料进一步进行离心, 经离心之后去掉大的未完全剥离的部分即得到纳米量级的材料薄片^[55]。

多种技术可以表征二维纳米材料特性, 如扫描电子显微镜(scanning electron microscope, TEM)、原子力显微镜 atomic force microscopy, AFM)和拉曼散射光谱(Raman scattering spectroscopy)。TEM在纳米材料的微观结构表征上非常重要, 通过用TEM观察材料边缘的卷曲或者是样品的褶皱条纹就可以零误差的判定材料层数, 不会受到过多外部因素影响; AFM可用来表征材料的外观和纳米力学等重要性质; 拉曼散射光谱通过对拉曼谱中的峰强、峰面积、峰位移以及半高全宽等信息的表征, 快速而准确地判定样品层数与质量, 同时还能够用来探究材料电子结构的变化。以Ni-MOF材料为例, 图4(a) TEM可以清晰观察到制备的Ni-MOF材料层状结构, 图4(b) AFM显示出Ni-MOF材料形状与厚度, 包括纳米片的高度分布, 图4(c)拉曼散射光谱直观显示出Ni-MOF的拉曼峰^[41]。

2.3 材料非线性光学特性测试

二维纳米材料因其独特的非线性光学特性使其作为可饱和吸收体被广泛应用于超快光纤激光器, 目前许多二维纳米材料已被报道作为可饱和吸收体用于产生中红外超快激光脉冲, 比如石墨烯^[56,57]、TIs^[58,59]、TMDs^[60,61]、BP^[62]等。表征材料可饱和吸收特性的3个关键参量分别为调制深度、饱和强度、非线性损耗。通过下面公式表示非线性透过率(T)与入射光强(I)关系:

$$T(I) = 1 - \Delta T \times \exp(-I/I_{\text{sat}}) - T_{\text{ns}}, \quad (1)$$

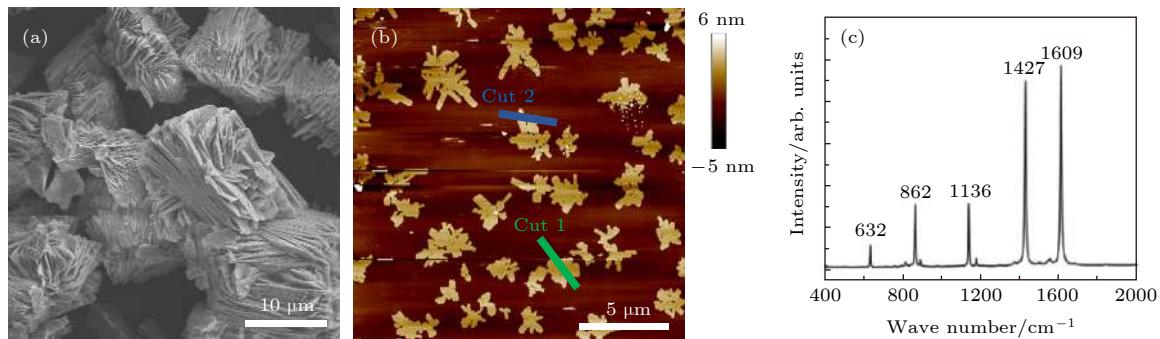
图 4 Ni-MOF 结构特征图 (a) Ni-MOF SEM 图; (b) Ni-MOF AFM 图; (c) Ni-MOF 拉曼谱^[41]

Fig. 4. (a) SEM image of the Ni-MOF showing a 2D layer structure; (b) AFM image of the Ni-MOF dissolved in an IPA solution; (c) raman spectrum of the Ni-MOF^[41].

其中, $T(I)$ 是透过率, ΔT 表示调制深度, I_{sat} 表示饱和强度, T_{ns} 是非线性损耗. 可通过双探头平衡探测法^[63]和 Z-扫描测量法^[64]确定可饱和吸收体非线性参数. 双探头平衡探测装置如图 5(a) 所示, 超短脉冲光源作为激励光先通过一个可调衰减后用 50:50 的耦合器将光源分为两束, 一束用来作为参考(探测器 PD1), 另一束用于探测吸收(探测器 PD2). 将测量所获得的透过率数据通过上面的式子进行拟合, 可获得材料非线性饱和吸收特性曲线(图 5(b))^[41]. 采用此种同步测量法能够有效降

低测量时由于环境扰动等因素带来的误差. 由于测量中光的传播局限在光纤中, 因此该方法只可用于测量强度相关的非线性饱和吸收特性, 但由于其结构紧凑、操作方便, 仍被认为是一维纳米材料非线性饱和吸收特性测量的最佳选择之一.

Z-扫描技术装置如图 6(a) 所示^[64]. 单路聚焦的高斯光束作为探测光源, 测量过程中, 样品以聚焦高斯光束的焦平面为中心纵向范围内扫描, 探测器接收的经过远场处有限孔径光阑的透射光强分布会随着样品位置的变化而变化, 这一测量方法因为在探测光前面加了光阑所以被称为闭孔 Z-扫描. 通常将光阑去掉直接测量透射光强, 即开孔 Z-扫描, 得到归一化透射光强. 基于 Z-扫描可饱和吸收特性典型曲线图如图 6(b) 所示^[55].

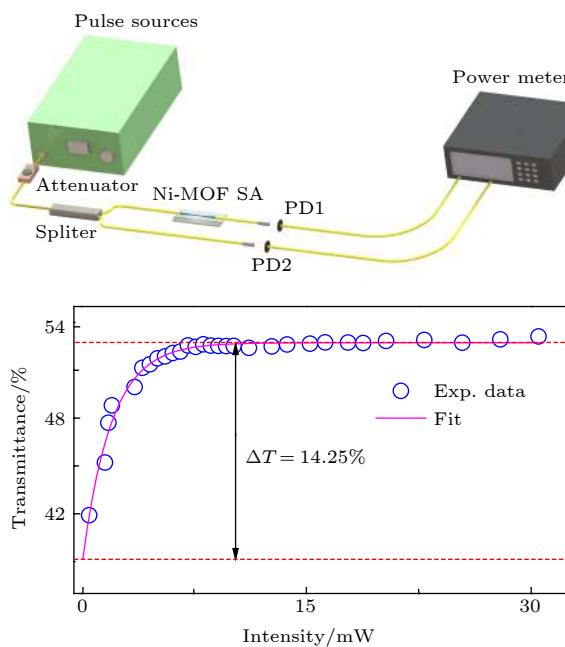
图 5 (a) 双探头平衡探测法装置; (b) 1934 nm 激光照射下材料可饱和吸收体数据及其拟合曲线^[41]

Fig. 5. (a) The setup of balanced twin-detector measurement; (b) the measured saturable absorption data and their corresponding fitting curve under 1934 nm laser irradiation^[41].

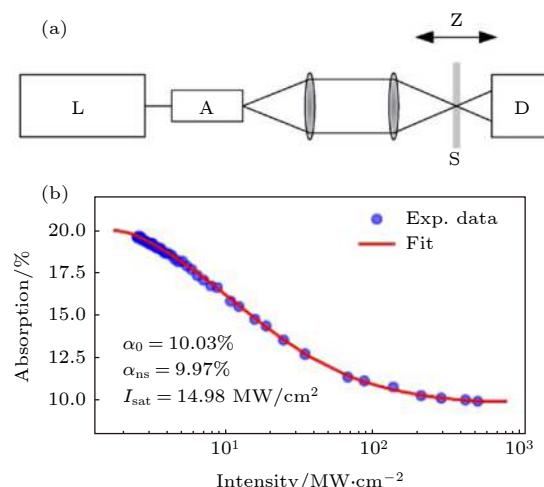
图 6 (a) 开孔 Z-扫描实验装置^[64]; (b) 基于 Z-扫描可饱和吸收特性曲线图^[55]

Fig. 6. (a) A typical data set from Z-scan experiment of the SA device^[64]; (b) the typical shapes of Z-scan measurements^[55].

2.4 基于二维纳米材料可饱和吸收体器件的集成方式

二维纳米材料薄片厚度多为纳米量级,因此需要将其集成到易于光与物质相互作用的可饱和吸收体光纤结构中^[65],通常集成方法有两类,分别为传输集成法与倏逝波集成法。传输集成法是指通过将一小块材料直接插入两个光纤端面形成三明治结构(图7(a))。传输集成法适用于薄膜型二维纳米材料器件,优势是结构简单,缺点是两个光纤端面紧密连接易导致出光端面热量积聚,器件的损伤阈值较低。本课题组与剑桥团队合作利用喷墨打印技术制备了BP可饱和吸收体器件^[66],设计了一种制

作高性能稳定BP墨水的方法,实现了BP的喷墨打印。我们利用传输集成法将打印的BP应用到激光器中作为超快光开关,成功将中红外波段激光器的连续光输出转变为超短脉冲序列输出。倏逝波集成方法通常指材料通过倏逝场使光与材料相互作用最终吸附在作用光纤表面。例如光沉积法沉积D型光纤(图7(b))和锥形光纤(图7(c)),采用材料包覆D型光纤或锥形光纤来获得锁模激光脉冲^[41,65]。而倏逝波集成方法适用于溶液型二维纳米片,优势是因具有更长的光与物质作用距离,器件的非线性和损伤阈值提高,不足之处在于光沉积过程中难以对二维材料分布精准调控,器件可靠性较差。

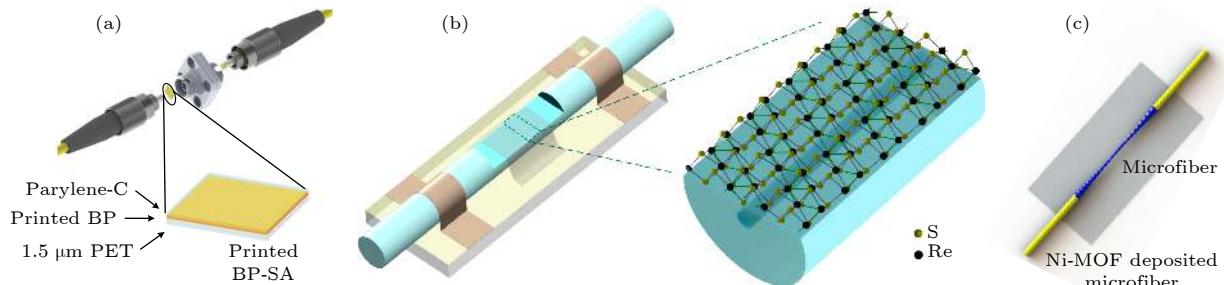


图7 二维纳米材料光纤集成: 传输集成法 ((a) 三明治结构材料转移至光纤端面^[66]); 倏逝波集成法 ((b) D型光纤^[65]、(c) 锥形光纤^[41])

Fig. 7. Fiber integration with two-dimensional materials: Transmission integration method ((a) sandwiching structure transferring SA on fiber end^[66]); evanescent-wave integration method ((b) D-typed fiber^[65], (c) tapered fiber^[41]).

3 基于二维纳米材料可饱和吸收体中红外超快光纤激光器

3.1 基于二维纳米材料可饱和吸收体实现的中红外超快光纤激光器

中红外波段超短脉冲被广泛应用于工业、军事、医疗等领域,比如光通信、气体探测、中红外长波段抽运源、生物医疗等。引言部分已介绍目前SESAM作为实体可饱和吸收体在超快光纤激光器中的应用,然而因其工作带宽不够宽、制备工艺复杂等因素限制其在中红外长波段范围的应用。迄今为止,各种二维纳米材料因其宽带吸收、超快载流子动力学等特性,在中红外波段超快光纤激光器中成为新的研究热点。

2012年,Zhang等^[56]首次基于石墨烯可饱和吸收体实现掺铥锁模光纤激光器(图8(a))。激光器输出激光中心波长为1.94 μm,脉宽为3.6 ps,平

均功率为2 mW,重复频率为6.46 MHz(图8(b)和图8(c)),因产生的激光波长在人眼安全范围,因此可用作医学诊断。基于石墨烯首次实现的掺铥光纤激光器促使了石墨烯材料被更广泛的应用在2 μm波段^[22,67,68]。由于石英光纤在中红外长波段处具有巨大吸收作用,因此其不适宜工作在中红外长波段光纤激光器中,随着氟化物光纤在中红外长波段光纤激光器中的广泛应用,也为二维纳米材料在中红外长波段非线性研究创建了平台。但由于现今的中红外光学元件的缺乏,因此中红外锁模光纤激光器大多采用非全光纤结构。2015年,Zhu等^[69]通过Er:ZBLAN光纤,基于多层石墨烯可饱和吸收体首次实现在2.78 μm锁模激光脉冲输出,激光腔平均输出功率为18 mW,重复频率为25.4 MHz。至此我们可以直接看出,基于石墨烯可饱和吸收体光纤激光器产生的超快激光脉冲波段范围在2—3 μm。然而石墨烯的零带隙结构通常会导致在长

波长处饱和强度相对弱的缺点,而BP是可通过控制层数来调节带隙,多层BP具有较窄的带隙导致在中红外波段饱和强度相对较强,因此BP相较于石墨烯更易产生中红外长波段超快激光^[70,71]。Sotor等^[40]在2015年首次实验证明了基于BP可饱和吸收体掺铥锁模光纤激光器(图8(d)),输出中心波长为1910 nm,脉宽为739 fs(图8(e)和图8(f))。BP由于带隙的可调以及突出的光电特性,使其作为可饱和吸收体应用扩展到中红外长波段^[72]。Qin等^[73]首次在3.5 μm波段实现基于BP可饱和吸收体超短脉冲输出,从实验上证明了BP具有宽带饱和吸收特性。在2 μm波段首次基于石墨烯可饱和吸收体实现的超快光纤激光器,打开了二维纳米材料与超快激光器相结合的大门。除了石墨烯与BP,其他类型的二维纳米材料,例如TMDs, TIs, MOFs也展现出在中红外锁模光纤激光器中的应用能力。Wang等^[74]在2017年首次基于TMDs-WTe₂可饱和吸收体产生了中心波长在1915 nm的超快激光脉冲,脉宽为1.25 ps。2014年,Jung等^[27]首次基于TIs-Bi₂Te₃可饱和吸收体在1935 nm波长处实现超快锁模光纤激光脉冲,脉宽为795 fs。2020年,本课题组^[41]首次实现了基于Ni-MOFs的2 μm超短脉冲输出,中心波长在1882 nm,脉宽为1.3 ps。

基于各种二维纳米材料可饱和吸收体中红

外超快光纤激光器代表性实验的性能如表2所示^[22,27,40,41,56,67–69,72–74]。与零带隙的石墨烯相比,BP带隙可调,其应用扩展到中红外长波段,基于BP可饱和吸收体分别可以实现1.9 μm和3.5 μm波段锁模激光脉冲输出,实验证明了BP具有宽带饱和吸收特性。目前基于二维纳米材料可饱和吸收体实现的中红外超快锁模光纤激光器中心波长范围在2–3.5 μm,最大输出平均功率为1.21 W,最大重复频率为58.87 MHz。研究总结表明了二维纳米材料是产生中红外超短脉冲的理想材料。

3.2 基于BP可饱和吸收体实现的2 μm飞秒光纤激光器

中红外2 μm波段超快激光光源在科研、民用和军事方面都有重要的应用空间。2 μm波段超快激光脉冲可通过掺铥或掺钬增益光纤产生^[75],由于掺钬光纤激光器存在运行效率低、制造工艺复杂等问题,因此掺铥光纤激光器得到了更为广泛的研究。由于单模光纤与掺铥光纤在2 μm波段均表现为负色散,当前报道的大部分掺铥锁模光纤激光器均工作在孤子锁模状态,因此产生的超短脉冲脉宽局限于皮秒,光谱带宽小于10 nm。为了能够获得短脉宽高峰值功率的超短脉冲,科研工作者通过色散管理技术平衡了激光腔内的色散与非线性^[76,77],即腔内净色散趋近于零,激光腔内传输的脉冲经历

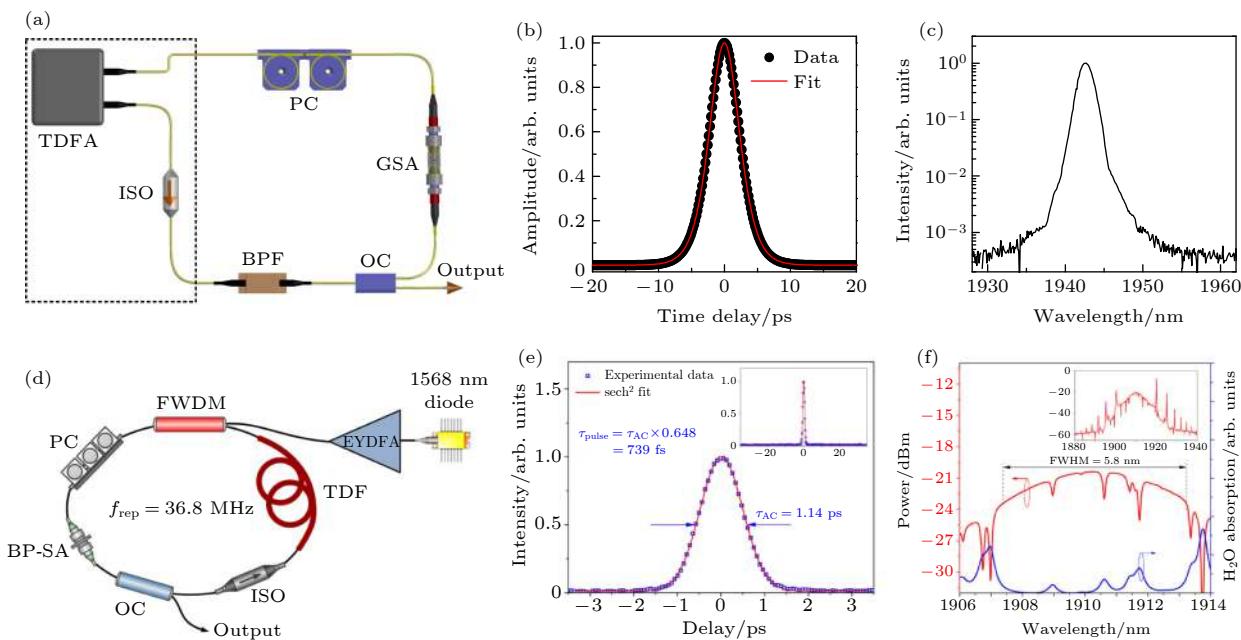


图8 (a) 石墨烯脉冲激光器装置图^[56]; (b) 脉冲自相关图; (c) 光谱图; (d) BP脉冲激光器装置图^[40]; (e) 脉冲自相关图; (f) 光谱图

Fig. 8. (a) Setup of graphene based mode-locked fiber laser^[56]; (b) autocorrection trace; (c) optical spectrum; (d) setup of the BP mode-locked fiber laser^[40]; (e) autocorrelation trace; (f) optical spectrum.

周期性的展宽和压缩,结合腔型设计以实现百飞秒量级脉冲输出。表3总结了基于各种二维纳米材料可饱和吸收体在2 μm波段实现的锁模超短脉冲的代表性结果^[27,40,60,61,68,78–83]。

在中红外锁模光纤激光器中,石墨烯作为可饱和吸收体产生的激光脉冲中心波长为2060 nm,脉宽190 fs,谱宽为53.6 nm,是目前文献报道的基于纳米材料可饱和吸收体实现的超快光纤激光

表2 中红外波段各种二维纳米材料可饱和吸收体锁模光纤激光器性能总结
Table 2. Summary of mid-infrared mode-locked fiber lasers using 2D material based SAs.

2D material	Fabrication method	Laser type	λ/nm	Pulse width/ps	Repetition rate/MHz	Power/mW	Ref.
Graphene	LPE	TDF	1940	3.6	6.46	2	[56]
Graphene	CVD	TDF	1884	1.2	20.5	1.35	[22]
Graphene	NPE	TDF	1950	0.255	23.5	1210	[67]
Graphene	CVD	TDF	1945	0.2	58.87	13	[68]
Graphene	CVD	Er:ZBLAN	2800	42	25.4	18	[69]
BP	ME	TDF	1910	0.739	36.8	1.5	[40]
BP	ME	Er:ZBLAN	2800	42	24	613	[72]
BP	Sonication	Er:ZBLAN	3.5	34600	28.91	40	[73]
TMDs-WTe ₂	MSD	TDF	1915	1.25	18.72	39.9	[74]
TIs-Bi ₂ Te ₃	ME	Tm/Ho	1935	0.795	27.9	20	[27]
MOFs	Solvothermal	TDF	1882	1.3	13.9	2.87	[41]

表3 基于二维纳米材料可饱和吸收体掺铥/钬超快锁模光纤激光器性能对比

Table 3. Output Performance Comparison of reported thulium-doped and holmium-doped fiber lasers mode-locked with nanomaterial SAs.

2D material	Fabrication method	Laser type	λ/nm	Pulse width/fs	Repetition rate/MHz	Spectral width /nm	Ref.
Graphene	CVD	Tm	1940	260	6.46	9.4	[78]
Graphene	CVD	Tm	1876	603	41	6.6	[79]
Graphene	CVD	Tm	1945	205	58.87	27.5	[68]
Graphene	—	Ho	2060	190	20.98	53.6	[80]
TIs-Bi ₂ Te ₃	Optically	Tm/Ho	1909	1260	21.5	3.6	[81]
TIs-Bi ₂ Te ₃	ME	Tm/Ho	1935	795	27.9	5.6	[27]
TMDs-WSe ₂	CVD	Tm	1864	1160	11.36	3.19	[61]
TMDs-MoTe ₂	CVD	Tm	1930	952	14.35	4.45	[60]
TMDs-MoSe ₂	LPE	Tm/Ho	1912	920	18.21	4.62	[82]
BP	ME	Tm	1910	739	36.8	5.8	[40]
BP	LPE	Tm	1886	139	20.95	55.6	[83]

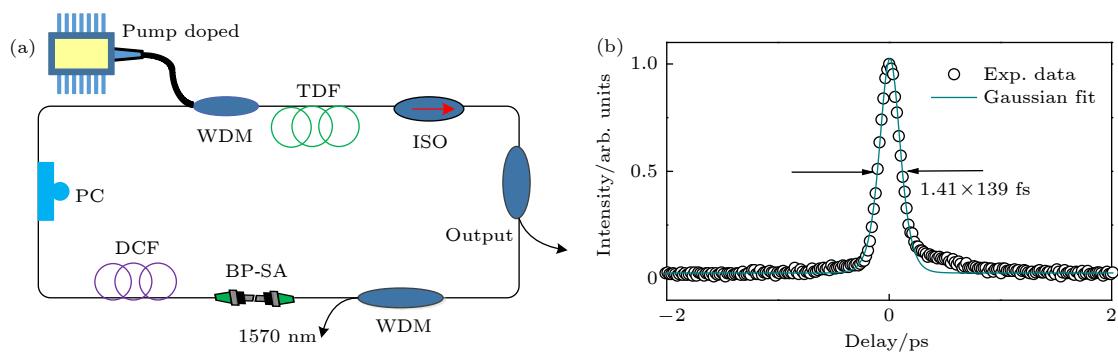


图9 基于BP可饱和吸收体色散管理掺铥锁模光纤激光器最短脉冲 (a) 激光器实验装置图; (b) 锁模脉冲自相关图^[83]
Fig. 9. The shortest-pulse Tm-doped fiber laser based on BP at 2 μm spectral region: (a) Setup of Tm:fiber mode-locked laser; (b) autocorrelation trace^[83].

器中最短脉宽和最宽光谱^[80]. 基于BP可饱和吸收体掺铥光纤激光器直接得到的最短脉宽为739 fs, 光谱宽为5.8 nm^[40].

本课题组采用色散管理技术, 基于喷墨打印的BP可饱和吸收体产生超短脉冲, 中心波长为1859 nm, 脉宽为139 fs, 谱宽55.6 nm(图9)^[83]. 此激光器与已报道的基于BP可饱和吸收体实现的掺铥锁模光纤激光器性能相比, 脉宽变窄5倍, 光谱带宽变宽9倍. 这是迄今为止基于二维材料可饱和吸收体的全光纤铥掺激光器中直接输出的最短脉宽和最宽的光谱, 为下一步扩展到中红外波段激光雷达和产生超连续谱进行气体探测提供了光源基础.

4 总结与展望

本文总结了二维纳米材料作为可饱和吸收体在中红外超快光纤激光器中的研究进展, 讨论了二维纳米材料原子结构、非线性光学特性、可饱和吸收体器件集成方式等, 归纳了基于二维纳米材料中红外锁模光纤激光器的性能, 并重点介绍了具有优良性能的飞秒激光器. 全光纤超短脉冲激光可通过啁啾脉冲放大技术实现高能量光纤激光系统. 目前基于二维纳米材料可饱和吸收体的中红外光纤激光器直接输出功率受限于纳米材料基底的损伤阈值, 难以突破百毫瓦. 近些年, 为了进一步提高平均输出功率, 在可饱和吸收体的制备过程中曾采用石英等高损伤阈值基底代替聚合物基底, 但在该领域, 实现高功率全光纤超短脉冲光源仍有待进一步研究. 另一方面, 目前中红外2 μm波段光纤激光器发展相对成熟, 但更长波段中红外光谱区发展则稍显缓慢, 寻求高质量二维纳米材料可饱和吸收体的制备方法以获得超宽带吸收特性, 结合现代的材料工程技术的异质结构、掺杂等方式来调控现有二维纳米材料能级带隙可拓展激光器输出波长, 这将会成为未来重要的发展方向.

参考文献

- [1] Hu J J, Meyer J, Richardson K, Shah L 2013 *Opt. Mater. Express* **3** 1571
- [2] Gaimard Q, Triki M, Nguyen-Ba T, Cerutti L, Boissier G, Teissier R, Baranov A, Rouillard Y, Vicet A 2015 *Opt. Express* **23** 19118
- [3] Geiser P 2015 *Sensors* **15** 22724
- [4] Schwaighofer A, Alcaraz M R, Araman C, Goicoechea H, Lendl B 2016 *Sci. Rep.* **6** 33556
- [5] Nishii J, Morimoto S, Inagawa I, Iizuka R, Yamashita T, Yamagishi T 1992 *J Non. Cryst. Solids.* **140** 199
- [6] Spiers G D, Menzies R T, Jacob J, Christensen L E, Phillips M W, Choi Y, Browell E V 2011 *Appl. Opt.* **50** 2098
- [7] Fuller T A 1986 *Laser. Surg. Med.* **6** 399
- [8] Petersen C R, Moller U, Kubat I, Zhou B B, Dupont S, Ramsay J, Benson T, Sujecki S, Abdel-Moneim N, Tang Z Q, Furniss D, Seddon A, Bang O 2014 *Nat. Photonics* **8** 830
- [9] Ouyang D, Zhao J, Zheng Z, Liu M, Li C, Ruan S, Yan P, Pei J 2016 *IEEE Photon. J.* **8** 1600910
- [10] Zhang M, Kelleher E J R, Popov S V, Taylor J R 2014 *Opt. Fiber Technol.* **20** 666
- [11] Wei C, Shi H X, Luo H Y, Zhang H, Lyu Y J, Liu Y 2017 *Opt. Express* **25** 19170
- [12] Tang P H, Qin Z P, Liu J, Zhao C J, Xie G Q, Wen S C, Qian L J 2015 *Opt. Lett.* **40** 4855
- [13] Li P, Ruehl A, Grosse-Wortmann U, Hartl I 2014 *Opt. Lett.* **39** 6859
- [14] Li L, Huang H T, Su L, Shen D Y, Tang D Y, Klimeczak M, Zhao L M 2019 *Appl. Opt.* **58** 2745
- [15] Bao Q L, Zhang H, Wang Y, Ni Z H, Yan Y L, Shen Z X, Loh K P, Tang D Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [16] Woodward R I, Kelleher E J R 2015 *Appl. Sci.-Basel* **5** 1440
- [17] Du J, Zhang M, Guo Z, Chen J, Zhu X, Hu G, Peng P, Zheng Z, Zhang H 2017 *Sci. Rep.* **7** 42357
- [18] Song Y F, Chen S, Zhang Q, Li L, Zhao L M, Zhang H, Tang D Y 2016 *Opt. Express* **24** 25933
- [19] Howe R C T, Hu G, Yang Z, Hasan T 2015 *Proc. SPIE* **9553** 95530R
- [20] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nat. Photonics* **4** 611
- [21] Cusati T, Fiori G, Gahoi A, Passi V, Lemme M C, Fortunelli A, Iannaccone G 2017 *Sci. Rep.* **7** 5109
- [22] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, Krajewska A, Strupinski W, Abramski K M 2013 *Opt. Express* **21** 12797
- [23] Koski K J, Wessells C D, Reed B W, Cha J J, Kong D S, Cui Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13773
- [24] Boguslawski J, Sobon G, Zybalia R, Sotor J 2015 *Opt. Lett.* **40** 2786
- [25] Dou Z Y, Song Y R, Tian J R, Liu J H, Yu Z H, Fang X H 2014 *Opt. Express* **22** 24055
- [26] Chi C, Lee J, Koo J, Lee J H 2014 *Laser Phys* **24** 105106
- [27] Jung M, Lee J, Koo J, Park J, Song Y W, Lee K, Lee S, Lee J H 2014 *Opt. Express* **22** 7865
- [28] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [29] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [30] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [31] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Letters* **10** 1271
- [32] Mao D, Zhang S L, Wang Y D, Gan X T, Zhang W D, Mei T, Wang Y G, Wang Y S, Zeng H B, Zhao J L 2015 *Opt. Express* **23** 27509
- [33] Zhang M, Hu G, Hu G, Howe R C T, Chen L, Zheng Z, Hasan T 2015 *Sci. Rep.* **5** 17482
- [34] Ye Z L, Cao T, O'Brien K, Zhu H Y, Yin X B, Wang Y, Zhang X 2014 *Nature* **513** 214
- [35] Ge Y Q, Zhu Z F, Xu Y H, Chen Y X, Chen S, Liang Z M, Song Y F, Zou Y S, Zeng H B, Xu S X, Zhang H, Fan D Y

- 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701166
- [36] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [37] Lu S B, Miao L L, Guo Z N, Qi X, Zhao C J, Zhang H, Wen S C, Tang D Y, Fan D Y 2015 *Opt. Express* **23** 11183
- [38] Low T, Roldan R, Wang H, Xia F N, Avouris P, Moreno L M, Guinea F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 106802
- [39] Zhang M, Wu Q, Zhang F, Chen L, Jin X, Hu Y, Zheng Z, Zhang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800224
- [40] Sotor J, Sobon G, Kowalczyk M, Macherzynski W, Paletko P, Abramski K M 2015 *Opt. Lett.* **40** 3885
- [41] Zhang Q, Jiang X, Zhang M, Jin X, Zhang H, Zheng Z 2020 *Nanoscale* **12** 4586
- [42] Cho H S, Deng H, Miyasaka K, Dong Z, Cho M, Neimark A V, Kang J K, Yaghi O M, Terasaki O 2015 *Nature* **527** 503
- [43] Maspoch D, Ruiz-Molina D, Wurst K, Domingo N, Cavallini M, Biscarini F, Tejada J, Rovira C, Veciana J 2003 *Nat. Mater.* **2** 190
- [44] Evans O R, Lin W B 2002 *Acc. Chem. Res.* **35** 511
- [45] Qu F, Jiang H, Yang M 2016 *Nanoscale* **8** 16349
- [46] Guo B 2018 *Chin. Opt. Lett.* **16** 020004
- [47] Du Z, Yang S, Li S, Lou J, Zhang S, Wang S, Li B, Gong Y, Song L, Zou X, Ajayan P M 2020 *Nature* **577** 492
- [48] Sotor J, Sobon G, Macherzynski W, Paletko P, Grodecki K, Abramski K M 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1
- [49] Chang Y M, Kim H, Lee J H, Song Y W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 211102
- [50] Wang K P, Wang J, Fan J T, Lotya M, O'Neill A, Fox D, Feng Y Y, Zhang X Y, Jiang B X, Zhao Q Z, Zhang H Z, Coleman J N, Zhang L, Blau W J 2013 *Acs Nano* **7** 9260
- [51] Zhang X D, Xie Y 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 8187
- [52] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [53] Lotya M, Hernandez Y, King P J, Smith R J, Nicolosi V, Karlsson L S, Blighe F M, De S, Wang Z M, McGovern I T, Duesberg G S, Coleman J N 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3611
- [54] Smith R J, King P J, Lotya M, Wirtz C, Khan U, De S, O'Neill A, Duesberg G S, Grunlan J C, Moriarty G, Chen J, Wang J Z, Minett A I, Nicolosi V, Coleman J N 2011 *Adv. Mater.* **23** 3944
- [55] Jin X, Hu G, Zhang M, Hu Y, Albrow-Owen T, Howe R C T, Wu Q, Zheng Z, Hasan T 2018 *Opt. Express* **26** 12506
- [56] Zhang M, Kelleher E J R, Torrisi F, Sun Z, Hasan T, Popa D, Wang F, Ferrari A C, Popov S V, Taylor J R 2012 *Opt. Express* **20** 25077
- [57] Sotor J, Pawliszewska M, Sobon G, Kaczmarek P, Przewolka A, Pasternak I, Cajzl J, Peterka P, Honzatko P, Kasik I, Strupinski W, Abramski K 2016 *Opt. Lett.* **41** 2592
- [58] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nature Phys.* **5** 438
- [59] Moore J E 2010 *Nature* **464** 194
- [60] Wang J, Chen H, Jiang Z, Yin J, Wang J, Zhang M, He T, Li J, Yan P, Ruan S 2018 *Opt. Lett.* **43** 1998
- [61] Wang J, Lu W, Li J, Chen H, Jiang Z, Wang J, Zhang W, Zhang M, Li I L, Xu Z, Liu W, Yan P 2018 *IEEE J. Selec. Top. Quant.* **24** 1100706
- [62] Pawliszewska M, Ge Y, Li Z, Zhang H, Sotor J 2017 *Opt. Express* **25** 16916
- [63] Wang Z, Zhan L, Wu J, Zou Z, Zhang L, Qian K, He L, Fang X 2015 *Opt. Lett.* **40** 3699
- [64] Hasan T, Sun Z, Wang F, Bonaccorso F, Tan P H, Rozhin A G, Ferrari A C 2009 *Adv. Mater.* **21** 3874
- [65] Cui Y D, Lu F F, Liu X M 2017 *Sci. Rep.* **7** 40080
- [66] Hu G, Albrow-Owen T, Jin X, Ali A, Hu Y, Howe R C T, Shehzad K, Yang Z, Zhu X, Woodward R I, Jussila H, Peng P, Sun Z, Kelleher E J R, Zhang M, Xu Y, Hasan T 2017 *Nat. Commun.* **8** 278
- [67] Sobon G, Sotor J, Przewolka A, Pasternak I, Strupinski W, Abramski K 2016 *Opt. Express* **24** 20359
- [68] Sotor J, Boguslawski J, Martynkien T, Mergo P, Krajewska A, Przewolka A, Strupinski W, Sobon G 2017 *Opt. Lett.* **42** 1592
- [69] Zhu G W, Zhu X S, Wang F Q, Xu S, Li Y, Guo X L, Balakrishnan K, Norwood R A, Peyghambarian N 2016 *Photonics Technol. Lett.* **28** 7
- [70] Xu H Y, Wan X J, Ruan Q J, Yang R H, Du T J, Chen N, Cai Z P, Luo Z Q 2018 *IEEE J. Selec. Top. Quant.* **24** 1100209
- [71] Fang Y, Ge Y, Wang C, Zhang H 2020 *Laser. Photonics. Rev.* **14** 1900098
- [72] Qin Z P, Xie G Q, Zhao C J, Wen S C, Yuan P, Qian L J 2016 *Opt. Lett.* **41** 56
- [73] Qin Z P, Hai T, Xie G Q, Ma J G, Yuan P, Qian L J, Li L, Zhao L M, Shen D Y 2018 *Opt. Express* **26** 8224
- [74] Wang J, Jiang Z, Chen H, Li J, Yin J, Wang J, He T, Yan P, Ruan S 2017 *Opt. Lett.* **42** 5010
- [75] Zhao J Q, Zhou J, Li L, Klimeczak M, Komarov A, Su L, Tang D Y, Shen D Y, Zhao L M 2019 *Opt. Express* **27** 29770
- [76] Tamura K, Ippen E P, Haus H A, Nelson L E 1993 *Opt. Lett.* **18** 1080
- [77] Zhao L M, Tang D Y, Wu X, Lei D J, Wen S C 2007 *Opt. Lett.* **32** 3191
- [78] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, Krajewska A, Strupinski W, Abramski K M 2015 *Opt. Express* **23** 31446
- [79] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, Krajewska A, Strupinski W, Abramski K M 2015 *Opt. Express* **23** 9339
- [80] Pawliszewska M, Martynkien T, Przewolka A, Sotor J 2018 *Opt. Lett.* **43** 38
- [81] Yin K, Zhang B, Li L, Jiang T, Zhou X, Hou J 2015 *Photon. Res.* **3** 72
- [82] Lee J, Koo J, Lee J, Jhon Y M, Lee J H 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 2968
- [83] Zhang Q, Jin X, Hu G, Zhang M, Jiang X, Zheng Z, Hasan T 2020 *Conference on Lasers and Electro-Optics San Jose, USA*, May 11–15, 2020 pSW4R.7

SPECIAL TOPIC—Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

Two-dimensional material as a saturable absorber for mid-infrared ultrafast fiber laser^{*}

Zhang Qian Jin Xin-Xin Zhang Meng[†] Zheng Zheng

(School of Electronic and Information Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

(Received 31 March 2020; revised manuscript received 12 June 2020)

Abstract

The two-dimensional (2D) nanomaterial saturable absorber represented by graphene is widely used in ultrafast fiber lasers due to its unique nonlinear optical properties. In this paper, we summarize the research and development of 2D nanomaterials as saturable absorbers in mid-infrared ultrafast mode-locked fiber lasers in recent years, and introduce the atomic structure and nonlinear optical characteristics of 2D nanomaterials, and saturable absorber device integration methods. The laser performance parameters such as center wavelength, repetition frequency and average output power of the laser are discussed, and the femtosecond fiber laser based on black phosphorus saturable absorber in the middle infrared band is highlighted. Finally, the developments and challenges of 2D materials in mid-infrared pulsed fiber laser are also addressed.

Keywords: two-dimensional materials, mid-infrared, fiber laser

PACS: 81.07.Bc, 42.55.Rz, 42.55.Wd

DOI: [10.7498/aps.69.20200472](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200472)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51778030, 51978024).

[†] Corresponding author. E-mail: mengzhang10@buaa.edu.cn