

专题: 低维材料非线性光学与器件

## 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器\*

龙慧 胡建伟 吴福根 董华锋†

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2020年8月1日收到; 2020年9月15日收到修改稿)

可饱和吸收体作为非线性光学行为的物质载体, 是获得超快激光的关键材料. 基于石墨烯、过渡金属硫化物、拓扑绝缘体、黑磷等二维材料为代表的可饱和吸收体具有不同的光学优点, 但仅依赖某一方面光学优势的单一材料, 很难避免其应用的局限性. 通过异质结结构结合不同二维材料的优势, 达到光学互补效应, 为制备高性能的新型可饱和吸收体, 实现短脉宽高峰值功率的输出提供了思路和借鉴. 本文总结了异质结可饱和吸收体的制备方法、能带匹配模型、电子跃迁机理, 并从工作波长、输出脉宽、重复频率、脉冲能量等重要参数对国内外基于二维材料异质结激光器的研究进展进行了综述, 此外, 对二维材料异质结在光调制器、超快激光、可饱和吸收体、光开关等方面的发展前景进行了展望.

**关键词:** 二维材料, 异质结, 可饱和吸收体, 超快激光**PACS:** 81.07.Bc, 79.60.Jv, 42.55.Wd, 42.65.Re**DOI:** 10.7498/aps.69.20201235

## 1 引言

超快激光具有超窄脉宽, 能够达到皮秒甚至飞秒量级, 能将很高的光能集中到很窄的时间间隔内并聚积到小面积上, 从而获得巨大的单脉冲能量和超高的峰值功率. 在当今对信息传输和处理要求达到空前规模和速度的信息化社会中起着举足轻重的作用, 成为科学界和工业应用领域不可或缺的工具<sup>[1,2]</sup>, 其应用极其广泛, 主要包括精密钻孔加工、超快光谱、医学成像、生物医疗、军事武器等领域. 在不损坏底层区域材料的情况下, 超快激光的瞬间局部温度可达 6000 °C, 高功率密度的脉冲激光能轻易剥离外层电子, 使电子脱离原子束缚, 形成等离子体, 由于作用时间极短, 等离子体还没来得及将能量传递给周围材料, 就已经从材料表面被烧蚀掉, 从而避免了长脉宽、低强度激光造成材料熔化

与持续蒸发现象, 达到对材料表面无损伤的效果<sup>[3]</sup>. 对于超硬、易碎、高熔点、易爆等材料的加工, 超快激光具有更加明显的优势, 能解决传统加工方法和工艺不能解决的难题. 超快激光在生物医疗领域也有重要的应用, 如视力矫正, 其可以精确打开眼部组织分子链, 打造出高精度度和均匀平滑的角膜瓣<sup>[4]</sup>. 此外, 在军事工业、国防安全等领域也有重要的研究价值, 可应用于激光武器、测距、雷达等, 这也是当今世界战略高科技竞争的关键技术之一<sup>[5]</sup>. 与气体和固体激光系统相比, 超快光纤激光器具有如下优点: 小型化、集约化、输出激光波长多、可协调性好, 同时能胜任恶劣的工作环境, 已成为诸多行业的优选高科技工具<sup>[6,7]</sup>.

目前产生超短脉冲激光的常用方法是被动锁模, 将饱和吸收体放在激光谐振腔里, 光通过可饱和吸收体后, 中间部分的损耗小于边翼部分, 导致光脉冲变窄, 形成边模抑制, 经过多次反射振荡最

\* 国家自然科学基金(批准号: 62005053)、广东工业大学青年百人项目(批准号: 220413293)和广东省自然科学基金(批准号: 2020A1515011178, 2017B030306003)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hfdong@gdut.edu.cn

终产生超快激光. 可饱和吸收体是被动锁模的重要部件, 使用较多的可饱和吸收体是半导体可饱和吸收镜 (SESAM)<sup>[8,9]</sup>, 但存在工作波长范围窄、恢复时间长、调制深度难以调控和光损伤阈值低等诸多问题. 为了解决上述问题, 一系列新型二维材料如石墨烯、过渡金属硫化物、黑磷等被作为可饱和吸收体, 用来产生超短脉冲激光<sup>[10–23]</sup>. 虽然这些基于二维材料的可饱和吸收体都具有独特的优点, 但单一材料在使用时有各自的局限性, 如: 石墨烯独特的零带隙结构和较短的激子恢复时间对可饱和吸收体有非常积极的作用, 但单层原子层的非线性光学响应太弱, 导致调制深度太小<sup>[24]</sup>; 黑磷有高的开关比和空穴迁移率, 是很好的光电子器件材料, 但稳定性极差, 容易被氧化从而失去原有的非线性光学特性<sup>[25]</sup>; 拓扑绝缘体具有很强的宽带非线性光学响应, 但极低的饱和强度很难实现连续波的锁模<sup>[26]</sup>; MXene具有宽带光学响应和较强的有效非线性吸收系数, 但复杂的制备方法限制了其应用<sup>[27]</sup>; 以 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 为代表的过渡金属硫化物激子衰减时间较长, 导致不能有效压缩脉冲宽度<sup>[28]</sup>. 为了避免单一材料应用的局限性, 结合两种或两种以上二维材料的光学优势组成异质结成为新的发展方向<sup>[29–35]</sup>.

将具有不同光学性能的材料堆叠在彼此之上组装成的结构称为异质结, 是用于设计半导体电子和光学性质的重要结构, 尤其是在以范德瓦耳斯力为主的异质结中, 材料可以保持各自光学性质的同时还能通过层间耦合作用实现电子迁移和带间跃迁, 从而达到光学协同效应<sup>[36,37]</sup>, 组成的复合材料还将表现出新的物理特性并可能进一步优化光电特性, 如光响应度和光响应时间得到提升, 这将有助于获得更高质量的锁模信号. 因此, 两种或多种二维材料组成的异质结相较于单一的二维材料在作为新型非线性光学材料方面具有巨大潜力.

本文首先报道基于二维材料异质结可饱和吸收体的制备技术; 讨论不同异质结作为可饱和吸收体分别应用在固体和光纤激光系统中, 激光输出特性如工作波长、重复频率、输出脉宽、调制深度等重要指标的影响; 最后探讨基于二维材料异质结的超快激光器的发展趋势. 鉴于非线性光学材料在当今社会中的重要地位, 在当前纳米科技条件允许的情况下, 利用以二维纳米材料为基础的异质结可饱和吸收体来开发非线性光学新材料有望获得性能

优越的新型光学功能材料.

## 2 异质结可饱和吸收体的制备和非线性测试

从 2004 年, 曼切斯特大学 Geim 小组<sup>[38]</sup>通过胶带机械剥离出石墨烯, 到后来不断涌现的其他二维材料, 过渡金属硫化物、拓扑绝缘体、黑磷、氮化硼、过渡金属碳/氮化物等, 其制备方法分为自上而下法和自下而上两大类. 其中自上而下法是破坏材料层间的范德瓦耳斯力得到少层的纳米材料, 包括微机械剥离、声波辅助液相剥离、离子插层辅助液相剥离等方法. 自下而上法是在分子级别通过原子堆叠生长成纳米材料, 包括水热法、化学气相沉积法 (CVD)、磁控溅射法、分子束外延法、激光沉积法等. 异质结的制备是在单一二维材料制备的基础上进行叠加, 通常有机械剥离 + 机械剥离, 液相超声 + 液相超声过滤成膜, CVD + CVD 直接生长或转移成膜, 磁控溅射直接生长或转移成膜, 主要制备方法如图 1 所示.

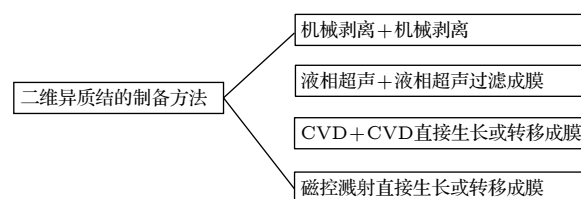


图 1 二维异质结可饱和吸收体主要制备方法

Fig. 1. Fabrication methods of two-dimensional heterostructure saturable absorbers.

### 2.1 机械剥离 + 机械剥离

机械剥离 + 机械剥离方法适合于二维材料晶体剥离, 先把一种材料纳米片转移到衬底上, 然后再通过机械剥离把另一种材料转移到第一种材料之上, 从而形成异质结结构, 由于直接从晶体上剥离, 获得的二维材料本身的光学性能得到很好的保存, 但制备的纳米片尺寸偏小, 因此难以成为规模化的产业技术, 目前主要应用于实验室研究<sup>[25,39]</sup>. 另外, 该方法所需原料价格昂贵, 主要依赖经验且随机性大, 因此较少应用在二维材料异质结的制备当中. Pezeshki 等<sup>[40]</sup>采用机械剥离叠加法把  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub> 转移到 MoS<sub>2</sub> 组成异质结, 如图 2 所示. 该结构是基于 Mo 原子建立起来的异质结, 表现出很好的光伏特性<sup>[40]</sup>.

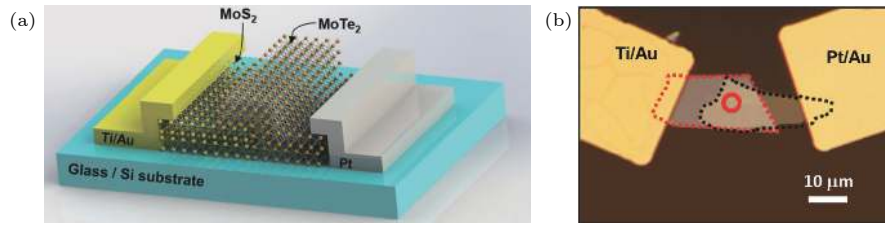


图 2 (a) 机械剥离  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结示意图<sup>[40]</sup>; (b) 器件结构图<sup>[40]</sup>

Fig. 2. (a) Schematic of  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure prepared by mechanical exfoliation<sup>[40]</sup>; (b) the optical microscopy image<sup>[40]</sup>.

## 2.2 液相超声 + 液相超声过滤成膜

液相超声剥离是将块体材料分散到溶剂中然后进行声波降解, 在气泡爆裂瞬间伴随振动波,

从而在块材间产生集中拉应力来辅助剥离, 该方法简单、成本低、效率高, 能进行大体积材料的制备<sup>[41-45]</sup>. Xu 课题组<sup>[46]</sup>采用 50 mg Graphite 和 50 mg WS<sub>2</sub>粉末分散在 300 mL 异丙醇溶液里, 然

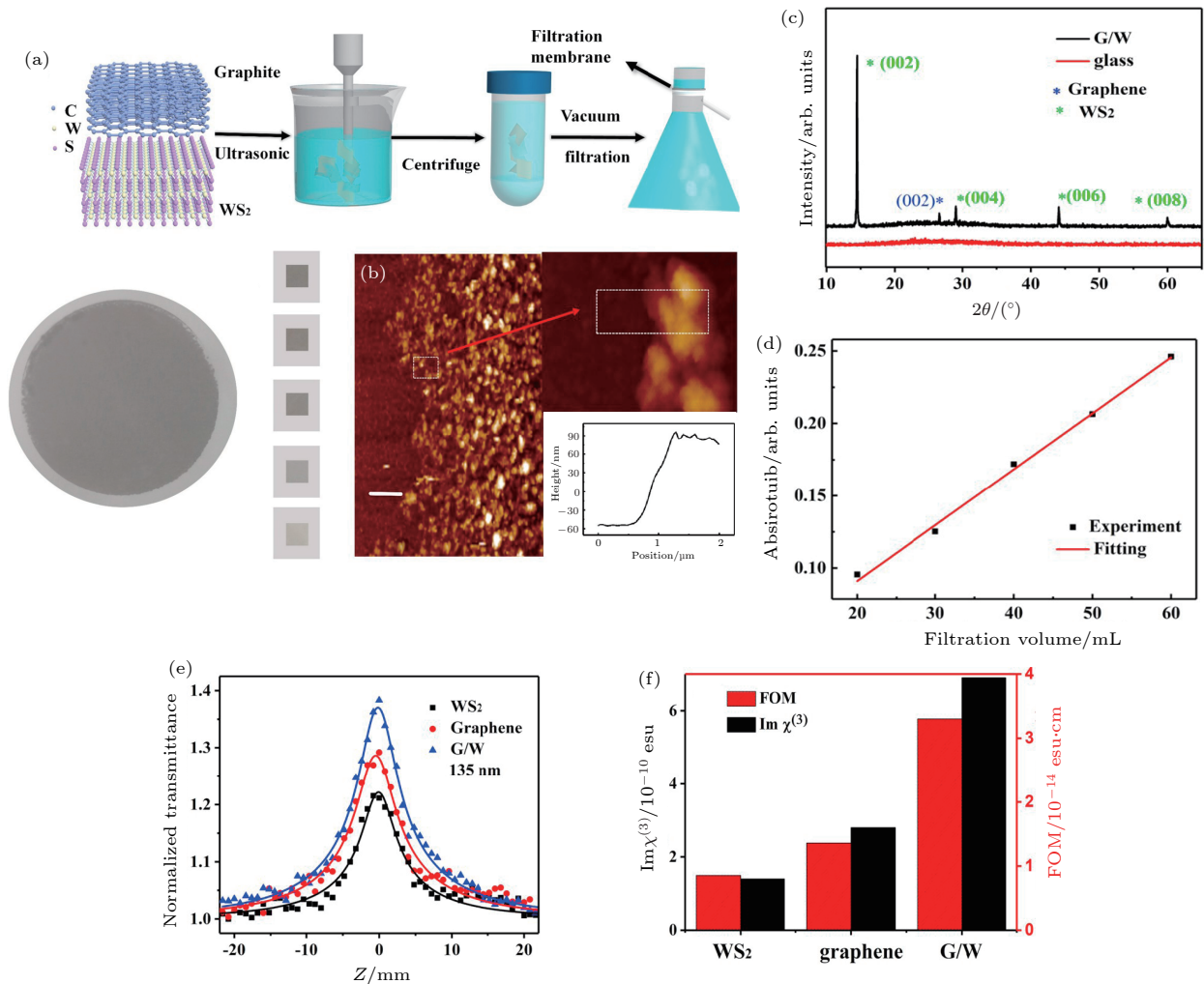


图 3 (a) 液相超声剥离法制备 WS<sub>2</sub>/Graphene 异质结流程图及不同掺杂含量对成膜厚度的影响; (b) 异质结原子力显微镜图; (c) X 射线衍射图; (d) 吸收强度随抽滤体积的变化; (e) WS<sub>2</sub>, Graphene, 及 WS<sub>2</sub>/Graphene 异质结 Z-扫描结果; (f) WS<sub>2</sub>, Graphene, 及 WS<sub>2</sub>/Graphene 三阶非线性系数及 FOM 比较<sup>[41]</sup>

Fig. 3. (a) Illustration of preparation procedures of WS<sub>2</sub>/Graphene heterostructure films by liquid phase exfoliation, a series of WS<sub>2</sub>/Graphene heterostructure films with different thickness obtained from different filtration volume; (b) atomic force microscopy image of WS<sub>2</sub>/Graphene heterostructure films; (c) X-ray diffraction patterns; (d) absorption as a function of filtration volume at 800 nm; (e) open-aperture Z-scan results of WS<sub>2</sub>, Graphene, and WS<sub>2</sub>/Graphene heterostructure films with the thickness of  $\sim 135$  nm; (f) histogram of the imaginary part of the third-order nonlinear coefficient  $\text{Im}\chi^{(3)}$  and figure of merit (FOM) of WS<sub>2</sub>, Graphene, and WS<sub>2</sub>/Graphene heterostructure<sup>[41]</sup>.

后在 67 W 超声功率下超声 70 min, 7000 r/min 离心 10 min 取上清液, 通过过滤不同体积的上清液制备出不同厚度的 Graphene/WS<sub>2</sub> 异质结薄膜, 通过控制滤液比例和体积分别实现对薄膜成分和厚度的调控, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. Graphene/WS<sub>2</sub> 两种材料之间能达到很好的协同作用, 实现载流子转移和电子空穴对的有效分离, 异质结的可饱和吸收特性表现出比单一材料更好的饱和吸收特性, 如图 3(c)—(f), 异质结有优异的三阶非线性系数和 FOM (figure of merit).

MoTe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 粉末分别分散在异丙醇 (IPA) 和去离子水溶液中, 700 W 各超声 1 h, 异质结溶液由两种溶液混合然后再超声 30 min 得到, 并且以 6000 r/min 速率离心 30 min, 采用孔径为 0.22 μm 的滤膜真空过滤, 通过控制抽滤的溶液体积而得到不同厚度的异质结薄膜, 见图 4(a); 从图 4(b) 和图 4(c) 所示 Z-扫描数据看, MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结饱和吸收特性比 MoS<sub>2</sub> 和 Graphene 有很大程度的提高, 为后续作为可饱和吸收体在光纤激光器中的应用奠定了基础. 同时, 图 4(c) 进一步说明, 随着滤液体积的增大, 得到的薄膜厚度也增大, 从而表

现出更好的饱和吸收特性<sup>[47]</sup>.

### 2.3 CVD 转移法

CVD 法能得到高质量的数层甚至是单层的二维材料<sup>[48–52]</sup>, 在异质结的制备过程中, 分别用 CVD 法制备出单一的二维材料, 然后把另一种材料转移到其上, 从而形成异质结结构. Hong 等<sup>[53]</sup> 采用 CVD 生长出单层 MoS<sub>2</sub>, 再通过引入高分子 PMMA 作为转移中间物, 然后转移到单层 WS<sub>2</sub> 薄膜上, 最后把 PMMA 去掉, 得到异质结, 此结构非常稳定, 且同时存在两者各自的特征拉曼峰, 如图 5(a) 和图 5(b). Chen 等<sup>[54]</sup> 采用两步 CVD 法合成制备出 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结, 采用三温区 CVD 炉子, 分别放置 WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, S 作为前驱体, 100 μm 三角形 WS<sub>2</sub> 晶体首先生长在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上, 单层 MoS<sub>2</sub> 生长在 WS<sub>2</sub> 上面, 形成 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结, 载流子在界面间的迁移速率比层内快得多, 从而在带间快速移动, 能达到低功率自锁模的效果, 这对材料的饱和吸收特性是非常有利的, 同时异质结的光致发光光谱表明其是宽带吸收, 预示着其在宽带可饱和吸收应用方面拥有独特的优势, 如图 5(c) 和图 5(d). Graphene-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的制备

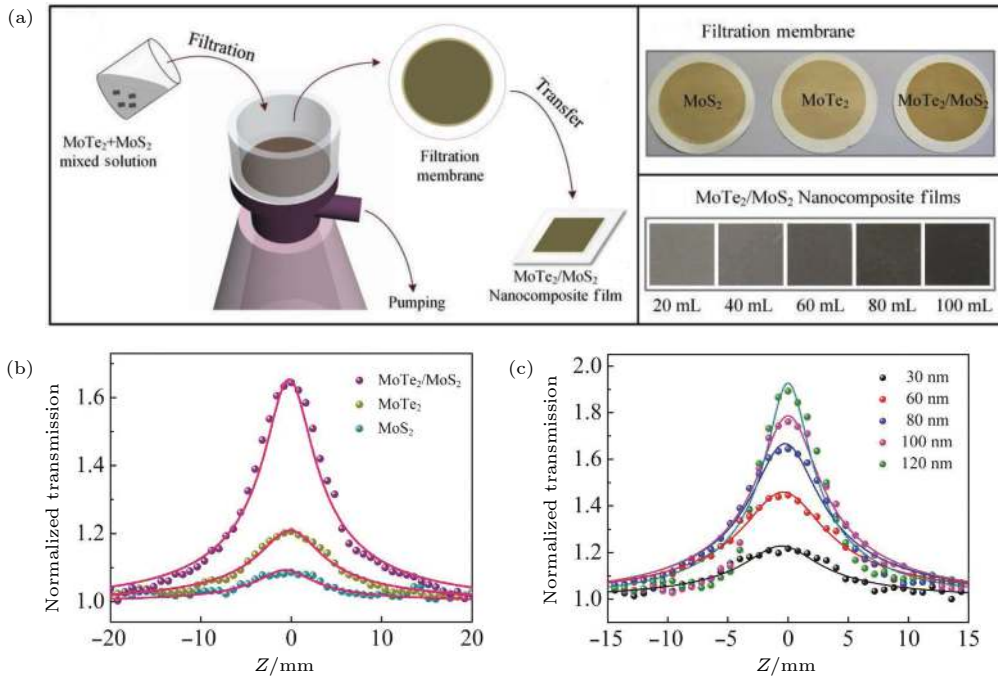


图 4 (a) 液相超声剥离法制备 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结流程图及不同掺杂含量对成膜厚度的影响; (b) MoTe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, 及 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的 Z-扫描结果; (c) 不同厚度的 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结薄膜 Z-扫描结果<sup>[47]</sup>

Fig. 4. (a) Illustration of preparation procedures of MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure films by liquid phase exfoliation; (b) Z-scan results of MoTe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure films under the pump intensity of 606 GW·cm<sup>-2</sup> with the thickness of ~80 nm; (c) Z-scan results of MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure films with thickness of 30, 60, 80, 100, 120 nm at 606 GW·cm<sup>-2</sup>, respectively<sup>[47]</sup>.

同样采用 CVD 方法, 首先, 石墨烯长在铜网上, 然后以石墨烯为衬底, 通过物理气相沉积法把  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末覆盖到其表面, 形成堆叠<sup>[55]</sup>, 在截面上很好地实现了电荷转移, 导致其光吸收特性明显高于单一的石墨烯材料, 如图 5(e) 和图 5(f).

深圳大学张晗课题组<sup>[56]</sup>采用二次 CVD 生长法制备出 Graphene- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  异质结, 首先单层石墨烯生长在铜基底上, 然后  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片以石墨烯表面原子为模板在其上生长, 由于两者有相同的六边形结构, 通过精确控制生长过程中的实验参数, 可以得到大约 4 层厚度的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片, 相应的原子力显微镜 (AFM) 图如图 6(b) 所示, 得到的异质结结构在 900—2000 nm 都有吸收, 可以在激光器中实现宽波段响应, 如图 6(c) 所示. 山东大学陈峰课题组<sup>[32]</sup>分别用 CVD 制备石墨烯和  $\text{WS}_2$ ,

再通过引入转移法把  $\text{WS}_2$  叠加在石墨烯上面, 形成  $\text{WS}_2$ -Graphene 异质结, 如图 6(d), 该异质结表现出很强的饱和吸收特性, 如图 6(e), 其饱和强度达到  $4.72 \text{ GW/cm}^2$ , 非线性吸收系数为  $9.7 \times 10^4 \text{ cm/GW}$ , 远远高于  $\text{WS}_2$  的  $1.33 \times 10^3 \text{ cm/GW}$ .

## 2.4 磁控溅射法

中国科学院物理研究所的魏志义课题组<sup>[57]</sup>采用磁控溅射法, 腔压设定在  $1.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 持续通入氩气, 生长出  $\text{MoS}_2$  薄膜, 然后将  $\text{WS}_2$  纳米片沉积在其表面, 得到  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结薄膜, 为了防止其氧化, 在异质结的表面上沉积金膜, 其表面图和剖面图如图 7(a) 和图 7(b) 所示. 拉曼图中分别出现两者的特征峰, 说明存在很好的结合, 调制深度达 19.12%, 饱和强度为  $1.361 \text{ MW/cm}^2$ , 表现出

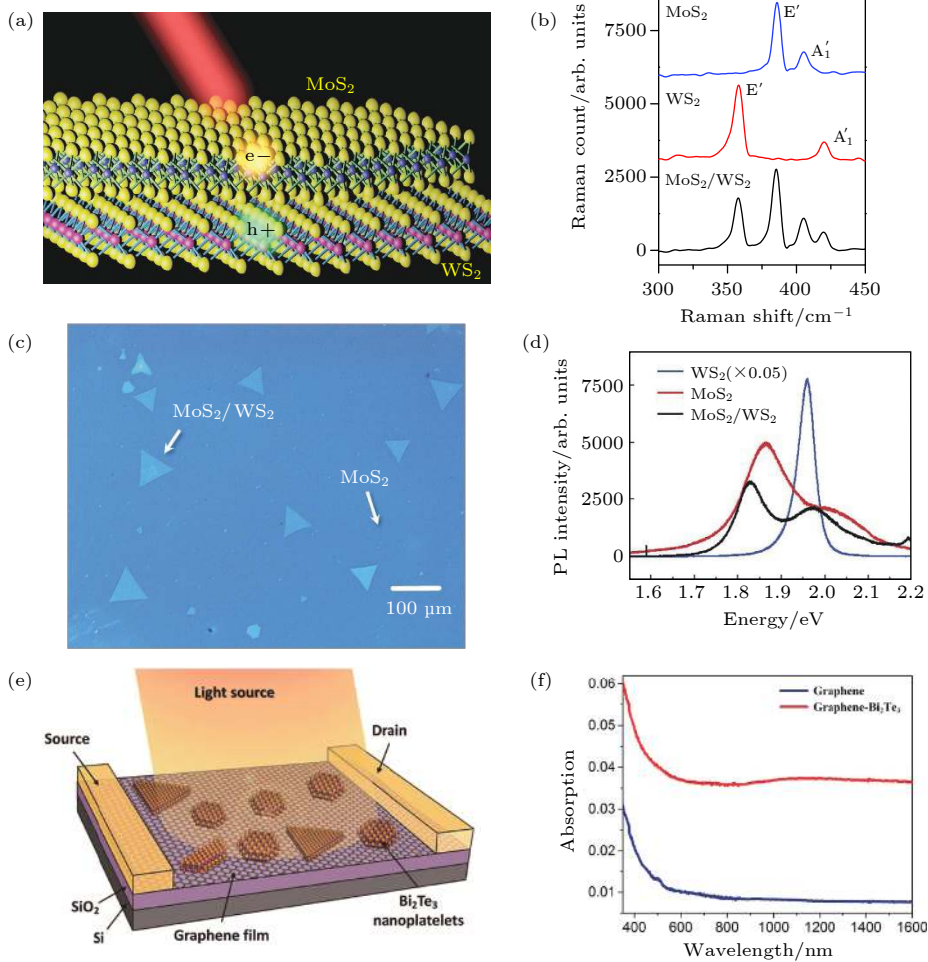


图 5 (a), (b) CVD 制备的单层  $\text{MoS}_2$  并转移到单层  $\text{WS}_2$  上组成  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结及其特征拉曼光谱<sup>[53]</sup>; (c), (d) 三角形的  $\text{WS}_2$  生长在  $\text{MoS}_2$  薄膜上, 及相应的 PL 光谱<sup>[54]</sup>; (e), (f)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒生长在石墨烯薄膜上形成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  异质结及吸收光谱<sup>[55]</sup>  
 Fig. 5. (a) Schematic and (b) Raman spectrum of  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure<sup>[53]</sup>; (c) optical microscope photograph of monolayer triangular  $\text{WS}_2$  grown on monolayer  $\text{MoS}_2$  nanosheet; (d) photoluminescence (PL) spectrum of  $\text{WS}_2$  monolayer,  $\text{MoS}_2$  monolayer and  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure<sup>[54]</sup>; (e) schematic diagram of as-grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  heterostructure on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate; (f) absorption spectrum of  $\text{Graphene}$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  heterostructure<sup>[55]</sup>.

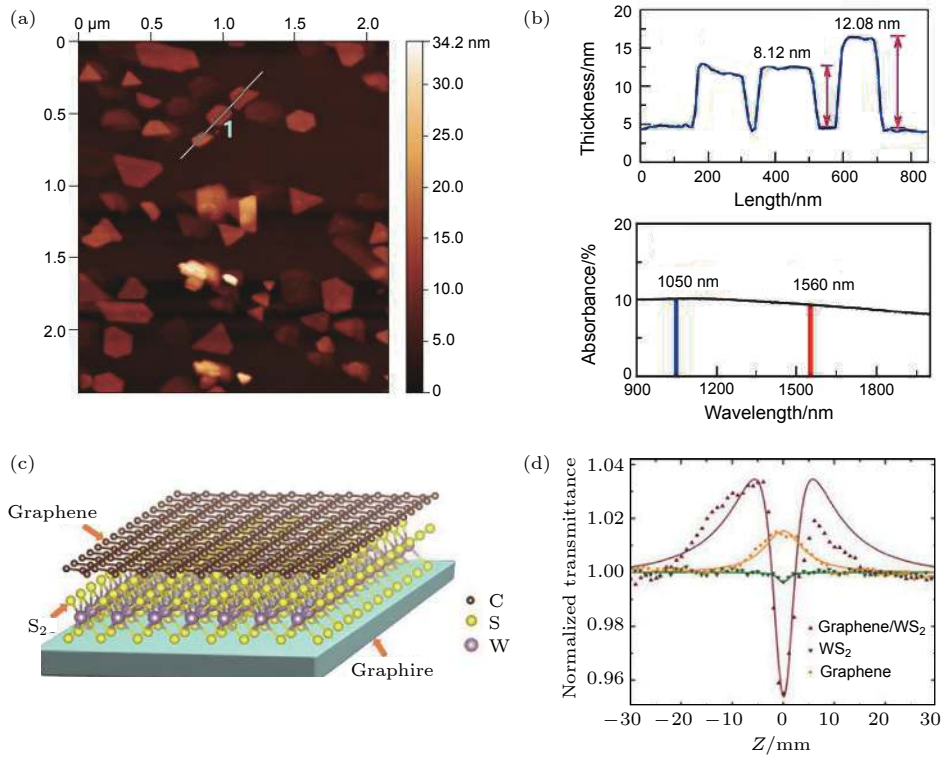


图 6 (a)–(c) 两次 CVD 法合成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  AFM 图和对应的厚度, 以及在 900–2000 nm 波段内吸收光谱<sup>[56]</sup>; (d), (e) CVD 转移法制备  $\text{WS}_2\text{-Graphene}$  异质结构图及 Z-扫描曲线<sup>[32]</sup>

Fig. 6. (a) AFM image of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  heterostructure fabricated by two-step CVD method on the  $\text{SiO}_2$  substrate; (b) thickness profiles along line 1 in (a); (c) absorption spectrum of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  heterostructure from 900–2000 nm<sup>[56]</sup>; (d) schematic of  $\text{WS}_2/\text{Graphene}$  heterostructure after transferring successfully; (e) Z-scan graph of  $\text{WS}_2$ , Graphene and  $\text{WS}_2/\text{Graphene}$  heterostructure<sup>[32]</sup>.

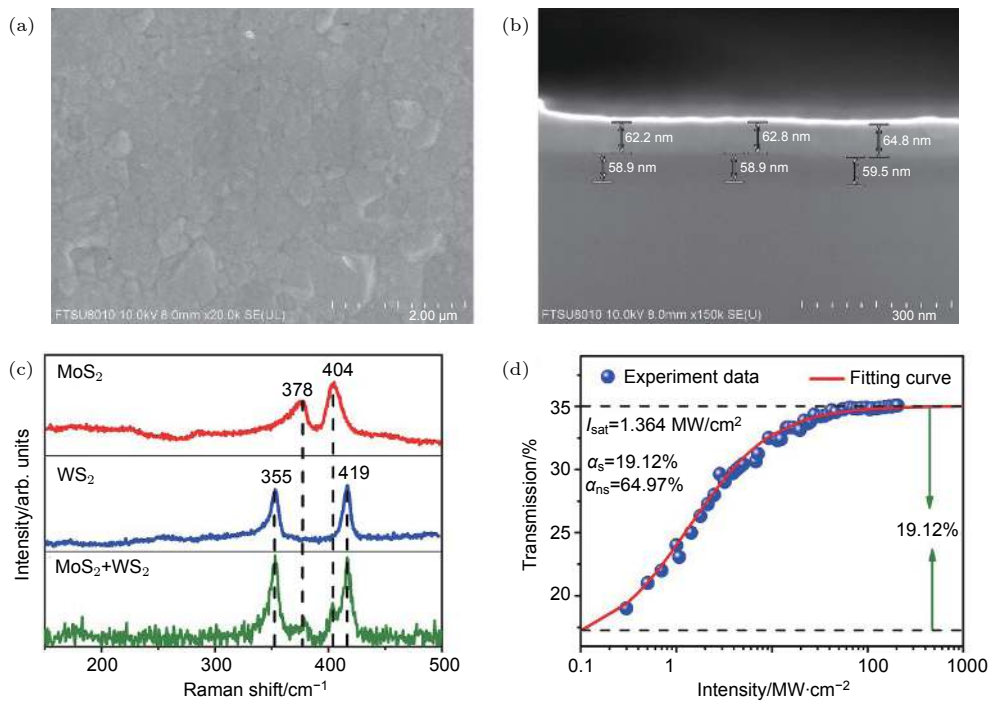


图 7 (a), (b) 磁控溅射得到的  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  扫描电子显微镜正面图和剖面图; (c) Raman 光谱; (d) 异质结的入射光强度和透过率之间的关系图<sup>[57]</sup>

Fig. 7. Scanning electron microscope images of  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure from the top view (a) and side view (b); (c) Raman spectrum of  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure; (d) transmission of  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure with respect to the power intensity of incident light<sup>[57]</sup>.

很强的饱和吸收性能,如图 7(c) 和图 7(d)所示 [57].

### 3 异质结电子跃迁机理

在异质结结构中,两种不同材料存在载流子的产生、跃迁、复合等效应 [53,58–62]. 根据以往对异质结构超快动力学的研究,异质结构中的能带排列有两种类型,即 I 型和 II 型. 在 I 型排列中,导带最小值和价带最大值位于同一材料中,具有窄的带隙. 光激发的电子和空穴在具有较宽禁带的材料中会转移到禁带较窄的材料上. 然而,窄禁带材料中的光激发载流子由于能量低而不能进行层间转移. 在 II 型排列中,导带最小值和价带最大值位于不同的材料中,由于超快的电荷转移,II 型排列中的光激发电子和空穴可以迅速分离. 对于本文提到的异质结结构都是属于 II 型.

如图 8(a) 所示,在  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结中,光激发产生的电子倾向处在  $\text{MoS}_2$  导带上,产生的空穴处于  $\text{WS}_2$  的价带上,单层  $\text{MoS}_2$  的层内载流子重组时间大概为 2 ps,而在  $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$  异质结中,空穴从  $\text{MoS}_2$  转移到  $\text{WS}_2$  大约为 50 fs,这比二硫化钼本身的载流子复合要快得多,能有效地实现载流子转移,从而快速达到饱和吸收的目的 [63]. 相似

的现象在  $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$  异质结中也有出现,如图 8(b) 所示 [47]. 对于石墨烯和  $\text{MoS}_2$  组成的异质结结构,在抽运光的作用下,电子从  $\text{MoS}_2$  价带上跃迁到导带上,弛豫之后迅速转移到石墨烯中,电子转移可以作为  $\text{MoS}_2$  中光生载流子复合的快速衰减通道. 在  $\text{Graphene}/\text{MoS}_2$  异质界面处,较强的内电场将加速光生载流子的转移过程. 因此,随着石墨烯与  $\text{MoS}_2$  的界面耦合增强,弛豫时间将更短,如图 8(c) 所示 [64]. 此外,增加  $\text{MoS}_2$  的厚度可以增强石墨烯与  $\text{MoS}_2$  之间的电荷转移,两者之间的协同作用有利于调制深度的增大和饱和强度的减少. 因此可以通过对单一材料厚度的调控,达到对载流子转移的调控,实现对激光输出信号的优化.

在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  组成的异质结中,界面处形成肖特基结,成为内置电场,石墨烯中的光生电子可以转移到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的导带中,而空穴仍然留在石墨烯的价带中. 同时,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  在抽运光作用下,产生电子空穴对,由于势垒的存在,电子被困在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  内部,空穴转移到石墨烯的价带中,从而可以有效地抑制光生载流子的复合,并且可以增加石墨烯中大多数载流子(空穴)的数量,从而在器件中产生更大的光电流,如图 8(d) 所示 [55].

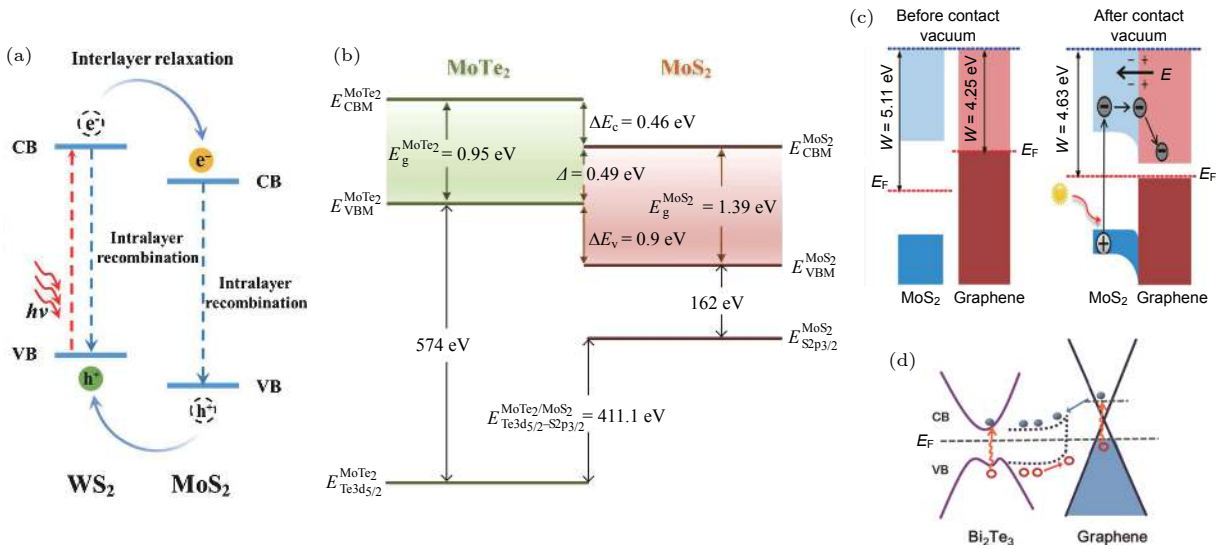


图 8 (a)  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结 [63]; (b)  $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$  异质结 [47]; (c)  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  异质结 [64]; (d)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  异质结能带及载流子迁移图 [55]

Fig. 8. (a) Illustration of band alignment and carrier mobility of the type-II  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  heterostructure [63]; (b) band alignment of semiconductor type-II  $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$  heterostructure [47]; (c) diagram of the charge-transfer process in a  $\text{MoS}_2/\text{graphene}$  heterostructure [64]; (d) energy band diagram of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{graphene}$  heterojunction, the blue dots stand for the photogenerated electrons, while red hollow dots stand for holes [55].

#### 4 基于异质结可饱和吸收体在超快激光器中的应用

近年来,二维材料凭借其优异的光学、电子、机械性能受到广泛关注.在光学领域,作为可饱和吸收体用在各种激光系统中来产生超短脉冲激光,在一定程度上改善了目前应用较多的半导体可饱和吸收镜存在制备工艺复杂、成本高、工作波长范围窄( $< 100\text{ nm}$ )等问题.这些二维材料由于各自的结构特殊性而具有各自的光学优势,石墨烯独特的零带隙结构和较短的激子恢复时间对可饱和吸收体有非常积极的作用;以 $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ 为代表的过渡金属硫化物具有较高损伤阈值;黑磷有高的开关比和电子迁移率,是很好的光电子器件材料;拓扑绝缘体具有很强的宽带非线性光学响应;MXene具有宽带光学响应和较强的有效非线性吸收系数.随着应用研究的不断发展,人们迫切需要能用于更高功率超短脉冲激光输出的器件,因此制备具有强非线性、超快恢复时间和高损伤阈值的可饱和吸收体成为人们的新诉求.从已有的研究结果来看,仅靠某一方面具有特殊优势的单一二维材料,很难避免应用的局限性.结合两种或两种以上二维材料的光学优势组成异质结成为新的发展方向,能有效避免单一材料应用的局限性.本文按照异质结应用的

激光器类型,总结和归纳其对应的可饱和吸收特性,为后续的研究提供借鉴和依据.

##### 4.1 基于异质结的固体激光器

图 9(a) 和图 9(b) 给出了半宽为  $3.28\text{ nm}$  的锁模激光光谱和脉冲宽度,通过双曲正割 ( $\text{sech}^2$ ) 脉冲形状拟合,脉冲宽度为  $404\text{ fs}$ .相应的时带宽积约为  $0.364$ ,略大于傅里叶变换限值 ( $0.315$ ),表明输出脉冲有轻微的啁啾.在图 9(c)中,  $42.1\text{ MHz}$  处观察到一个清晰而尖锐的峰值,信噪比为  $61\text{ dB}$ .射频光谱中不存在杂散调制信号,证明了基于二维  $\text{Te}/\text{BP}$  异质结纳米片的连续波锁模脉冲已经实现.图 9(d) 记录了宽跨距  $1000\text{ MHz}$  的频谱,显示激光器具有较好的稳定性<sup>[65]</sup>.

$\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  异质结光学性能的测试,设计了 Z 形折叠腔,其中心波长的光纤耦合激光器以  $808\text{ nm}$  为泵源, M 是用作输入耦合器的平面镜, M1 和 M2 是两个凹面镜,曲率半径为  $800\text{ mm}$ .输出耦合器 OC 是一个平面镜,在  $1.06\text{ }\mu\text{m}$  处透过率为  $1.5\%$ ,增益介质为  $\text{Nd:GGG}$  晶体,整个激光器腔长为  $1.8\text{ m}$ .用分光计测量激光器的输出功率和光谱,如图 9(e) 和图 9(f) 所示,显示抽运功率的阈值为  $1.4\text{ W}$ ,将其提高到  $1.8\text{ W}$  时,可以实现 Q 开关操作.随着功率逐渐增加到  $2.2\text{ W}$ ,实现了稳

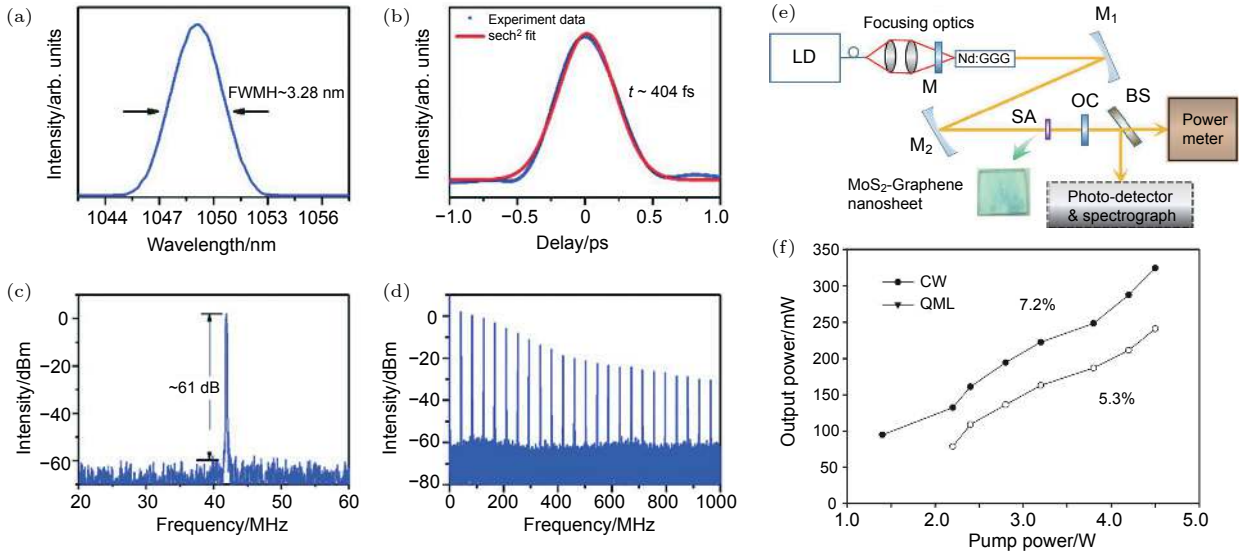


图 9  $\text{Te}/\text{BP}$  异质结锁模激光器的输出特性 (a), (b) 测得的  $404\text{ fs}$  的自相关图和相应的频谱; (c), (d) 分别记录宽距和窄距的频谱<sup>[65]</sup>;  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  异质结激光器 (e) 原理设置和 (f) 结构的连续波 (CW) 和 Q 开关锁模 (QML) 的输出功率与抽运功率关系图<sup>[34]</sup>

Fig. 9. Recorded results of  $\text{Te}/\text{BP}$  heterojunction SAM-based mode-locked laser: (a), (b) measured autocorrelation trace of  $404\text{ fs}$  and the corresponding spectrum; (c), (d) recorded frequency spectrum with a wide and a narrow span respectively<sup>[65]</sup>; (e) schematic setup of the Q-switched mode-locking (QML) laser and (f) the output power versus pump power of the continuous wave (CW) and QML operation for  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  heterostructure<sup>[34]</sup>.



定的锁模. 当抽运功率为 4.5 W 时, 最大输出功率为 0.241 W, 光转换效率为 5.3%<sup>[34]</sup>.

山东大学王伟然等<sup>[66]</sup>制备出石墨烯/二硫化钼异质结, 在其锁模特性的测试中, 采用抽运源为光纤耦合半导体激光器, 发射波长为 978 nm, 增益介质为布儒斯特角切割的 Yb:CALGO 晶体, 通光长度 3 mm, 光通过一个 1:0.8 的聚焦系统聚焦到晶体. 平镜 M2 为输入镜, 镀有 980 nm 增透膜, 1020—1100 nm 高反膜, M3 和 M1 曲率 150 mm, 镀有 1020—1100 nm 高反膜, 通光曲率为 300 mm 的凹镜 M4 对异质结聚焦, 输出镜 OC 的透过率为 1%, 如图 10(a) 所示. 功率较低时, 输出为连续波模式. 当抽运功率升高到 4.25 W 时, 由连续波模式变为连续锁模输出, 输出功率 38 mW. 当升高至 5 W 时, 输出功率达到最大, 为 45 mW. 图 10(b) 为通过 1 GHz 带宽示波器和 2 GHz 带宽光电探头测量的激光脉冲时域图形. 处于光电探测器极限变换脉冲形状的锁模脉冲说明了激光器是连续锁模

状态. 锁模脉冲间隔 11.8 ns 与腔长对应. 图 10(c) 给出了光谱仪记录的输出光谱图. 光谱宽度为 15.56 nm, 中心波长为 1063 nm 且光谱稳定, 说明锁模的稳定性. 图 10(d) 为自相关仪共线模式下测量的脉冲宽度. 通过  $\text{sech}^2$  拟合, 脉冲宽度为 92 fs, 对应时间带宽积为 0.331, 接近时间带宽积极限 0.315. 图 10(e) 表明 RBW 为 0.5 kHz 时, 基频信号中心为 84.5 MHz, 且周围没有多余的频率, 证明了锁模的纯净性和稳定性<sup>[66]</sup>. 在固体激光器中, 异质结表现出比单一材料更好的饱和吸收性能和锁模输出特性, 同时可以通过控制其中一种材料的厚度 (含量), 对其输出特性进行一定范围的调控<sup>[64]</sup>. 此外, Zhao 等<sup>[67]</sup>制备出硫化钼和氧化石墨烯复合材料, 结合硫化钼大的调制深度和石墨烯的稳定性, 并将其用在 1064 nm 的固体激光器中, 重复频率高达千兆赫兹. Jiang 等<sup>[68]</sup>通过水热制备出硫化钼和石墨烯的薄膜饱和吸收体表现出宽波段 (400, 800, 1550 nm) 的非线性响应. Sun 等<sup>[64]</sup>采

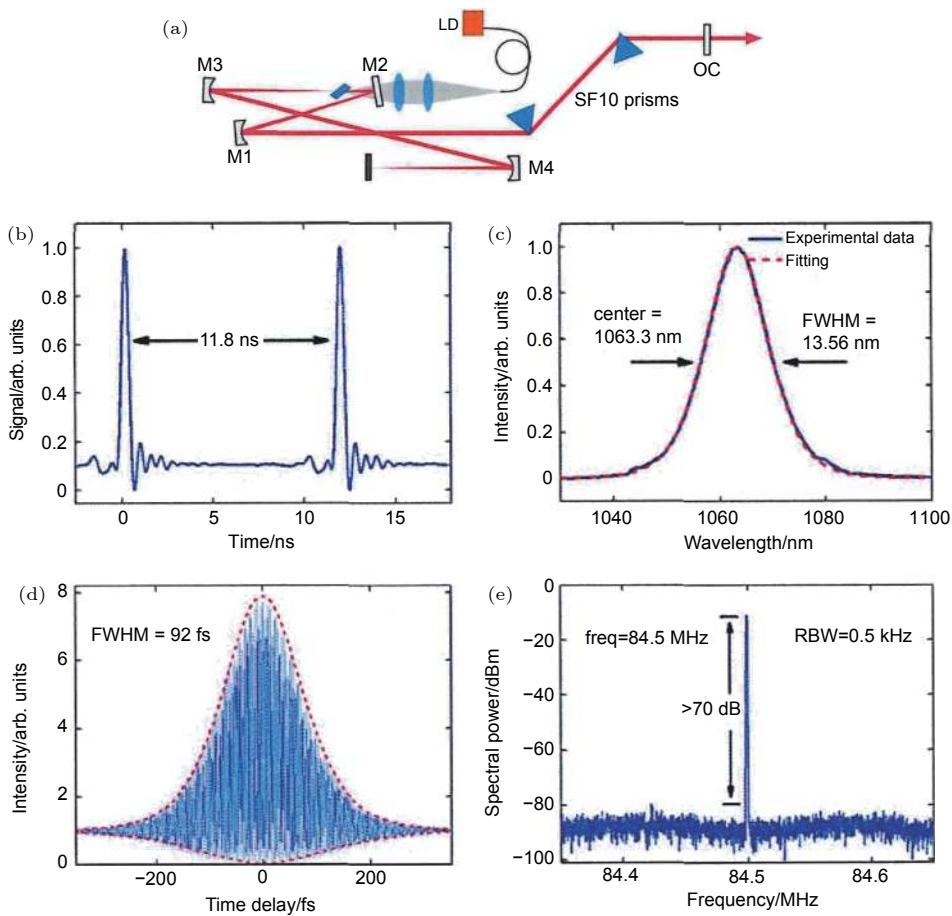


图 10 (a) 基于石墨烯/二硫化钼异质结锁模激光器装置图; (b) 锁模脉冲时域图; (c) 锁模光谱图; (d) 自相关曲线; (e) 频谱图<sup>[66]</sup>  
 Fig. 10. (a) Schematic of graphene/MoS<sub>2</sub> heterojunction mode-locked laser device; (b) pulse trains; (c) spectrum; (d) autocorrelation trace for 92 fs duration; (e) frequency spectrum<sup>[66]</sup>.

用 CVD 方法合成得到硫化钼/石墨烯薄膜异质结在 1037 nm 得到 236 fs 的超短输出脉宽, 且异质结的非线性光学性能 (饱和强度、弛豫时间、调制深度等) 可以通过控制硫化钼的厚度来调控. 由此可见, 基于两种不同二维材料组成的异质结可饱和吸收体应用在固体激光器中, 能很好地实现光学互补的效果, 有望得到宽波段响应和窄脉宽输出的新型复合结构.

## 4.2 基于异质结的光纤激光器

### 4.2.1 基于石墨烯的异质结

目前研究较多是以石墨烯和其他二维材料, 如过渡金属二硫化物、拓扑绝缘体等, 组成的异质结,

能够充分利用石墨烯的宽波段吸收特性.

Du 等<sup>[69]</sup>采用 CVD 方法制备出 Graphene/WS<sub>2</sub> 异质结可饱和吸收体. 如图 11(a) 所示, 光谱中心位于 1568.3 nm 处, 3 dB 光谱宽度为 2.3 nm, Kelly 边带在光谱的两侧对称分布. 图 11(b) 显示了锁模脉冲序列的示波器轨迹, 脉冲之间的时间间隔约为 113.3 ns. 从图 11(c) 可以看出, 在半高全宽 (FWHM) 为 1.72 ps 时, 孤子脉冲宽度约为 1.12 ps. 利用该脉冲宽度值和 3 dB 的光谱宽度, 计算出的脉冲时间带宽积 (TBP) 约为 0.322, 表明脉冲有轻微的啁啾.

Mu 等<sup>[70]</sup>通过优化腔参数, 得到了 1.5 μm 石墨烯/Mo<sub>2</sub>C 异质结光纤激光器的稳定孤子锁模输

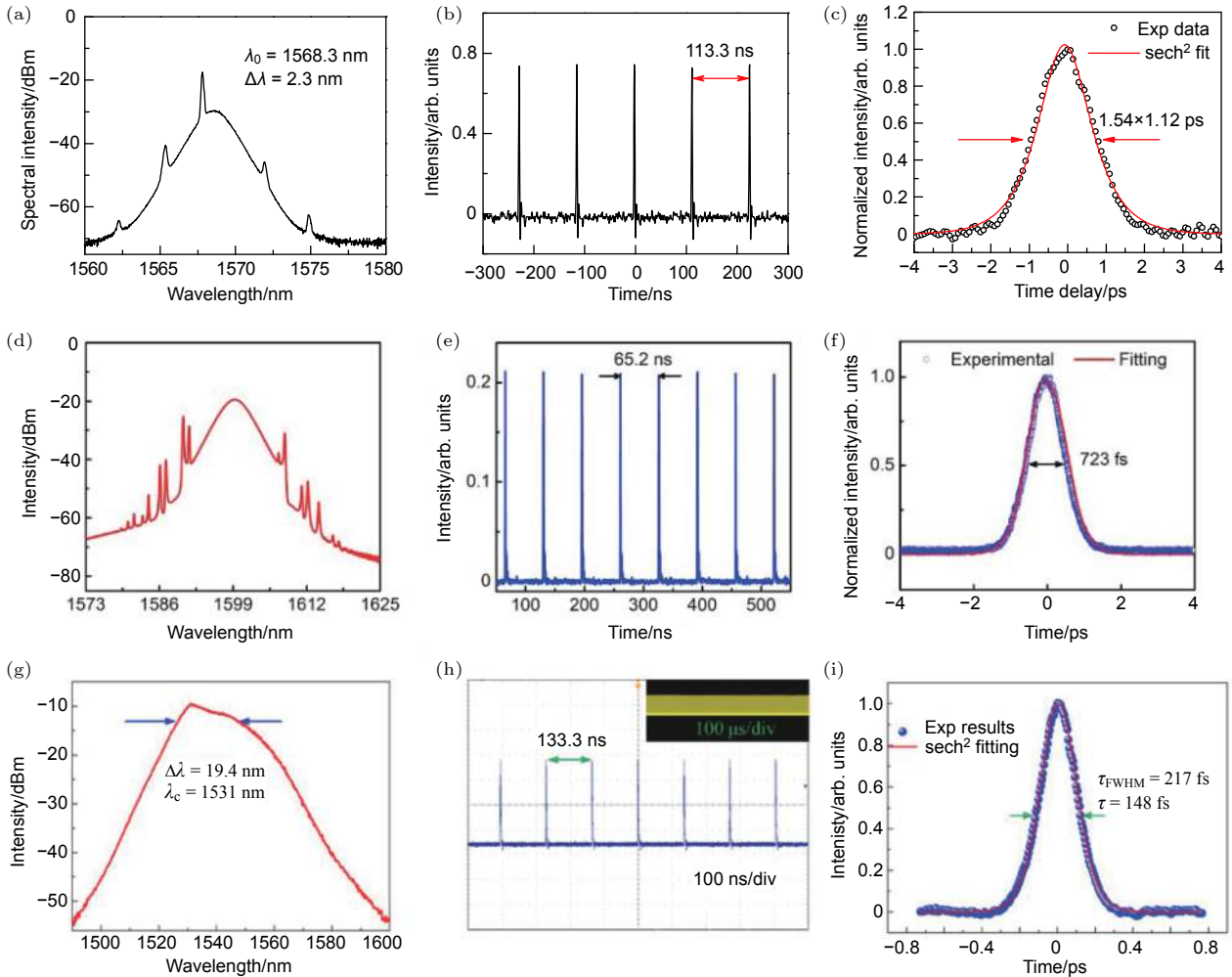


图 11 (a)–(c) Graphene/WS<sub>2</sub> 异质结的锁模性能 ((a) 光谱、(b) 脉冲序列、(c) 自相关曲线)<sup>[69]</sup>; (d)–(f) Graphene/Mo<sub>2</sub>C 异质结的锁模性能 ((d) 光谱、(e) 脉冲序列、(f) 自相关曲线)<sup>[70]</sup>; (g)–(i) Graphene/phosphorene 异质结的锁模性能 ((g) 光谱、(h) 脉冲序列、(i) 自相关曲线)<sup>[71]</sup>

Fig. 11. (a)–(c) Mode-locking performance of Graphene/WS<sub>2</sub> heterostructure: (a) Optical spectrum; (b) pulse trains; (c) autocorrelation trace<sup>[69]</sup>. (d)–(f) Mode-locking performance of Graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructure: (d) Optical spectrum; (e) pulse trains; (f) autocorrelation trace<sup>[70]</sup>. (g)–(i) Mode-locking performance of Graphene/phosphorene heterostructure: (g) Optical spectrum; (h) pulse trains; (i) autocorrelation trace<sup>[71]</sup>.

出,如图 11(d)—(f) 所示. 在 326 nm 抽运功率下的光谱如图 11(d) 所示. 中心波长为 1599 nm, 3 dB 带宽为 4.1 nm. 对称性和尖锐的 Kelly 边带表明激光器处于转换孤子态. 脉冲序列在脉冲顶部没有调制波时相当稳定 (图 11(e)). 脉冲重复频率为 15.33 MHz, 对应的时间间隔为 65.2 ns, 与 13.04 m 的腔长匹配良好. 通过自相关器的监控, 图 11(f) 获得了单脉冲包络, 脉冲持续时间很短, 为 723 fs. 计算结果表明, 锁模脉冲的时带宽积为 0.348, 与理想  $\text{sech}^2$  脉冲非常接近, 表明锁模脉冲的啁啾很小.

深圳大学张晗课题组<sup>[71]</sup>采用液相超声剥离法制备 Graphene/BP 异质结, 由浓度为 0.0384 mg/mL 的 GR 及浓度为 0.0048 mg/mL 的 BP 的混合液旋涂并干燥得到, 其输出特性见图 11(g)—(i). 由 460 mW 抽运功率下相应锁模脉冲的自相关轨迹, 计算出脉冲持续时间 ( $\tau$ ) 为 148 fs. 与浓度为 0.32, 0.04 mg/mL 的 GR-BP 溶液获得的异质结相比, 两者浓度稀释 10 倍后, 脉宽由原来的 820 fs 压缩到 148 fs, 减少 554%, 且 GR-BP 比原始 GR 和 BP 具有更好的稳定性. 由此可见, 通过调节两种单一材料的浓度比例, 可以调控激光的输出特性.

Mu 等<sup>[72]</sup>采用类似于 CVD 石墨烯的湿化学转移技术, 制备出 Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结构薄膜, 然后被转移到 FC/PC 光纤连接器的横截面上 (如图 12(a) 所示), 然后夹在两个光纤连接器之间, 这就是所谓的“三明治结构”. 这种组合结构可以很容易地集成到光纤激光器腔中作为可饱和吸收器件. 通过改变 SMF 的长度, 可以调谐腔网色散, 实现稳定的锁模. 结果表明, 在 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 覆盖率为 15% 的异质结样品中, 在较低的阈值功率 (40 mW) 下发生了稳定的锁模状态. 图 12(b)—(d) 总结了 140.7 mW 抽运功率下的锁模特性. 锁模脉冲的典型光谱如图 12(b) 所示, 3 dB 带宽为 3.4 nm, 中心波长约为 1568.07 nm. 在频谱上可以清楚地观察到对称的边带, 证明孤子状态非常稳定. 图 12(c) 中所示的脉冲序列具有 17.3 MHz 的重复率, 对应于 11.56 m 的总腔长. 考虑到测量的输出功率为 3.07 mW, 单脉冲能量计算为 0.178 nJ. 单孤子脉冲的自相关 (AC) 轨迹如图 12(d) 所示, 半高全宽为 837 fs. 相应的 TBP 为 0.34. 数据非常接近  $\text{sech}^2$  脉冲轮廓的典型值 (TBP = 0.314), 表明孤子非常稳定, 且啁啾很小.

图 12(e) 显示了掺铒光纤环形腔, 其工作在 C 波段用于光通信. 当输入功率增加到 40 mW 时, 即使突然断电重启, 也能实现自启动锁模操作. 当锁模状态稳定在 100 mW 时, 可以观察到 3 dB 带宽为 7.23 nm 的锁模光谱, 其中心波长约位于 1558.8 nm. 光谱中对称的 Kelly 边带代表波长为 1.5  $\mu\text{m}$  时的典型孤子形成特征. 图 12(g) 显示了脉冲间隔为 43.5 ns 的脉冲序列, 对应于 23 MHz 的基本重复率和 8.8 m 的腔长. 如图 13(h) 所示, 单模式锁定脉冲的脉冲宽度为 481 fs, 采用  $\text{sech}^2$  脉冲形状很好地拟合. 计算得到相应的 TBP 为 0.429, 表明激光腔内存在轻微的啁啾<sup>[73]</sup>.

Liu 等<sup>[74]</sup>采用 CVD 方法制备出 Graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结可饱和吸收体, 并将其应用在掺铒的光纤激光器中, 在约 24 mW 的抽运功率下, 该激光器开始连续波运转. 当抽运功率增加到约为 35 mW 时, 实现了自启动锁模. 图 12(i)—(l) 显示了基本锁模的激光性能. 光谱中心位于 1571.8 nm 处, 3 dB 光谱宽度为 3.5 nm. 在锁模脉冲的两侧都有 Kelly 边带, 证实了锁模脉冲的孤子特性. 脉冲序列如图 12(k) 所示, 相邻脉冲的时间间隔为 84 ns. 图 12(i) 显示了自相关跟踪. 通过假设  $\text{sech}^2$  脉冲剖面, 估计脉冲持续时间约为 830 fs. 脉冲的 TBP 为 0.353, 表明输出脉冲有轻微的啁啾.

#### 4.2.2 基于其他材料的异质结

Jiang 等<sup>[75]</sup>制备出 InAs/GaAs 量子点异质结可饱和吸收体, 其详细结构及嵌入到激光器中的示意图如图 13(a) 所示. 测试采用平衡双探测器结构, 其饱和强度为 13.7 MW/cm<sup>2</sup>, 调制深度为 1.6%. 进一步将 InAs/GaAs 量子点作为可饱和吸收体引入到掺铒光纤激光腔中, 构建了一个被动锁模激光器. 当抽运功率大于 50 mW 时, 可以实现锁模. 激光输出的效率随着线性模式的增加而线性增加, 如图 13(b) 所示, 观察到 3 dB 带宽为 3.2 nm 的常规孤子的典型光谱. 中心波长为 1556 nm. 重复频率为 8.16 MHz 的射频频谱如图 13(c) 所示, 对应于 24.5 m 的腔长. 在阈值抽运功率为 50 mW 时进行了长时间稳定锁模实验, 并连续稳定运行了 1 周. 测得其脉宽为 920 fs, 如图 13(e) 所示.

Song 等<sup>[76]</sup>制备出硒碲异质结, 如图 14(a) 所示, 并将其转移到微型光纤上, 利用输入光与非线性材料相互作用的倏逝场, 将样品沉积在超细光纤

表面. 图 14(e) 显示了修饰后的超细纤维的扫描电子显微镜图像. 通过适当的 PC 机设置, 当抽运功率增加到约 125 mW 时, 激光锁模自启动. 图 14(b) 是测量的光谱. 光谱中边带的出现证实了脉冲的形状为光孤子. 光谱的 3 dB 带宽约为 4.8 nm. 图 14(c) 是测量的光孤子脉冲的示波器轨迹. 脉冲具有以均

匀脉冲串描述的孤子能量量子化特性. 相邻脉冲之间的时间间隔为 53.9 ns, 与腔长一致, 并证实脉冲是由锁模产生的, 锁模脉冲的脉冲宽度为 889 fs, 如图 14(d) 所示. 计算出的脉冲 TBP 为 0.533, 表明脉冲有轻微的啁啾. 当抽运功率增加到 150 mW 时, 锁模可以自启动, 掺铒光纤激光器的性能见

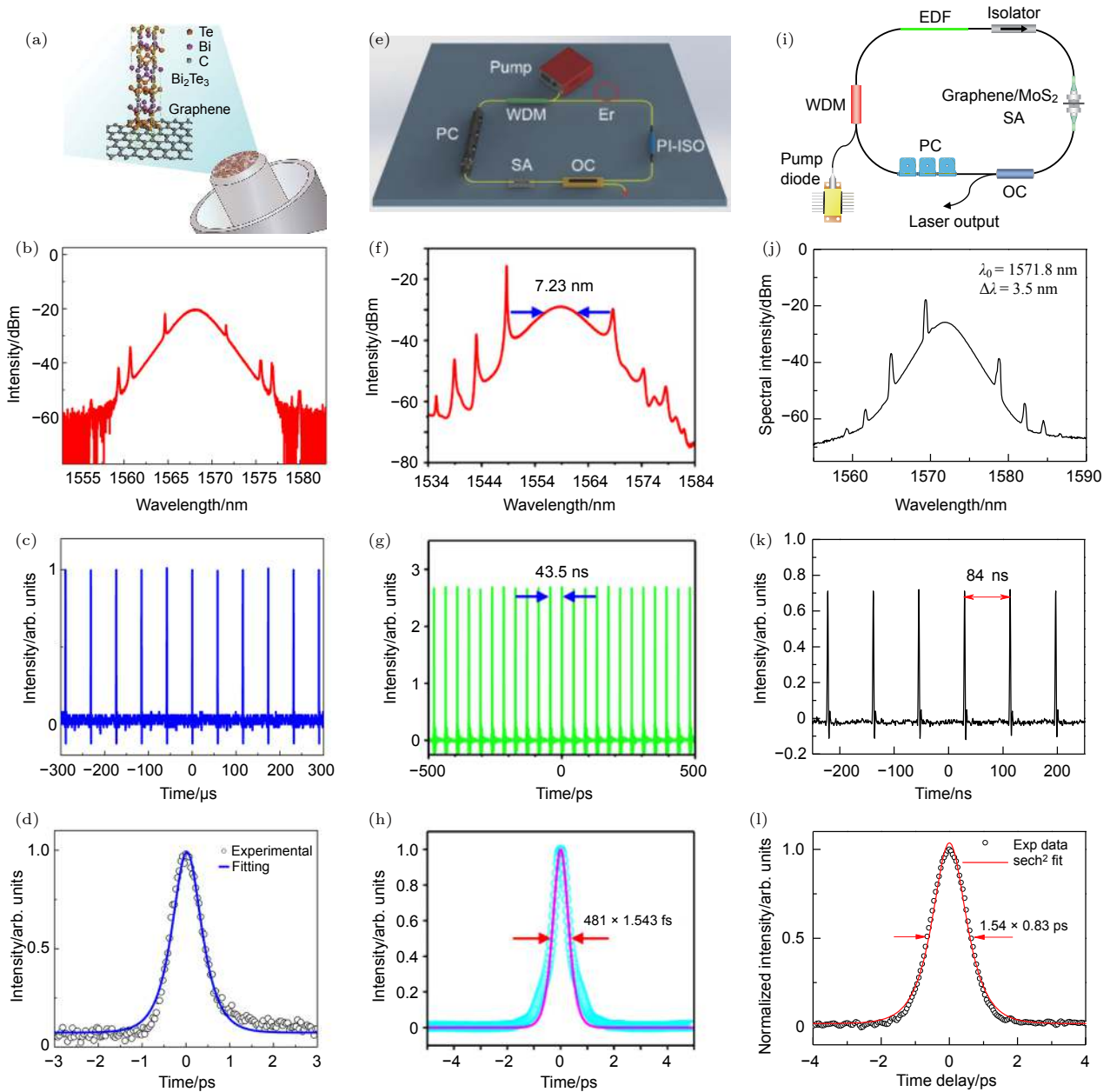


图 12 (a) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结在光纤耦合器端面的示意图; (b)—(d) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的锁模特性 ((b) 光谱、(c) 脉冲序列、(d) 自相关曲线)<sup>[72]</sup>; (e) 掺铒光纤激光器示意图; (f)—(h) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的锁模特性 ((f) 光谱、(g) 脉冲序列、(h) 自相关曲线)<sup>[73]</sup>; (i) 掺铒光纤激光器示意图; (j)—(l) Graphene/MoS<sub>2</sub> 异质结的锁模特性 ((j) 光谱、(k) 脉冲序列、(l) 自相关曲线)<sup>[74]</sup>

Fig. 12. (a) Schematic of Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructure on the end-facet of fiber connector; (b)—(d) Mode-locking characteristics of Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructure: (b) Optical spectrum; (c) pulse trains; (d) autocorrelation trace<sup>[72]</sup>. (e) Schematic of Er-doped fiber laser. (f)—(h) Mode-locking characteristics of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/FeTe<sub>2</sub> heterostructure: (f) Optical spectrum; (g) pulse trains; (h) autocorrelation trace<sup>[73]</sup>. (i) Schematic of Er-doped fiber laser. (j)—(l) Mode-locking characteristics of Graphene/MoS<sub>2</sub> heterostructure: (j) Optical spectrum; (k) pulse trains; (l) autocorrelation trace<sup>[74]</sup>.

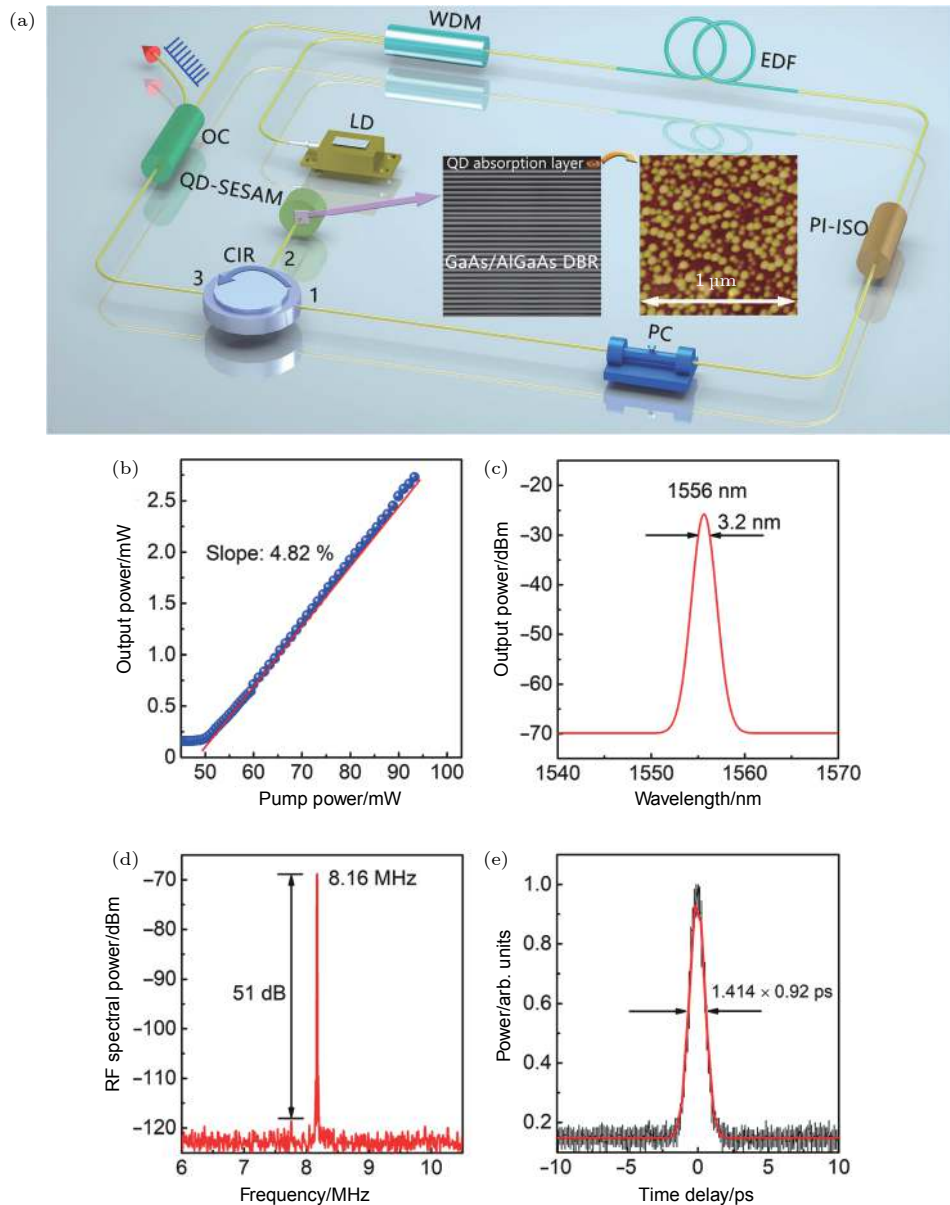


图 13 (a) InAs/GaAs QD 异质结可饱和吸收镜在 1550 nm 锁模时所用的实验装置; 插图为量子点可饱和吸收体的截面透射电子显微镜图像和它的  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  的 AFM 图像; (b)—(e) 可饱和吸收体在 1550 nm 的锁模特性: (b) 输出功率与抽运功率的变化关系; (c) 输出光谱; (d) 锁模光纤激光器的 RF 光谱; (e) 自相关曲线<sup>[75]</sup>

Fig. 13. (a) Experimental setup of mode-locked fiber laser with 1550 nm QD-SESAM; Inset: cross-sectional transmission electron microscope image of the QD-SESAM and  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM image of the 1550 nm QDs. (b)–(e) Characteristics of mode-locked the developed fiber laser of InAs/GaAs QD: (b) Output power versus pump power; (c) output optical spectra; (d) RF spectrum of the mode-locked fiber laser; (e) autocorrelation trace<sup>[75]</sup>.

图 14(f)—(h). 图 14(f) 是锁模脉冲的光谱. 光谱呈矩形, 这是典型的色散孤子光谱, 光谱的 3 dB 带宽约为 7.1 nm. 与图 14(b) 所示不同, 图 14(f) 中未观察到在线纳米级边带. 脉冲序列的示波器轨迹如图 14(g) 所示. 相邻脉冲之间的时间间隔为 53.1 ns. 用自相关器测量脉冲宽度, 结果如图 14(h) 所示; 锁模脉冲的脉冲宽度为 11.7 ps, 表明脉冲上存在较大的啁啾.

#### 4.2.3 基于多层结构的异质结

中国科学院物理研究所魏志义课题组<sup>[57]</sup>合成的  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结, 表现出优异的可饱和吸收性能, 如图 15(a)—(c) 所示, 脉冲序列的规则阵列表示锁模系统处于稳定的工作状态, 相邻脉冲的时间间隔为 13.4 ns, 对应于锁模脉冲的基本重复率 74.6 MHz, 脉冲持续时间为 154 fs. 相应的 TBP 为 0.4403, 表明输出锁模脉冲有轻微的啁啾.

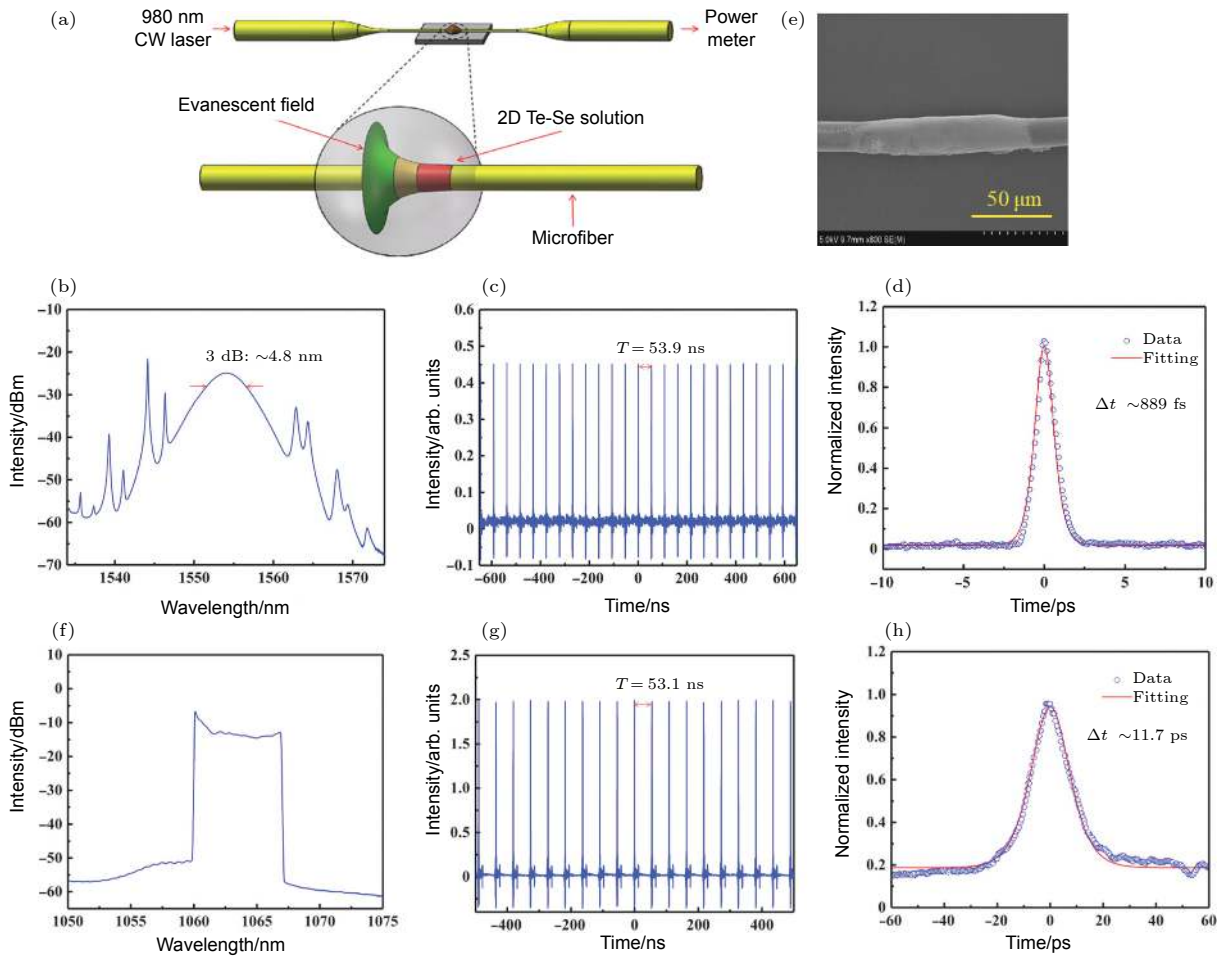


图 14 (a) 纤芯沉积样品示意图; (b)—(d) 样品 Te 的锁模性能 ((b) 光谱、(c) 脉冲序列、(d) 自相关曲线); (e) 50  $\mu\text{m}$  尺度下的样品显微照片; (f)—(h) 掺镱光纤激光器的自启动锁模性能 ((f) 光谱、(g) 脉冲序列、(h) 自相关曲线)<sup>[76]</sup>

Fig. 14. (a) Schematic of deposition of the Te/Se sample on the microfiber. (b)–(d) Mode locking performance of the Te-based fiber laser: (b) Optical spectrum; (c) pulse trains; (d) autocorrelation trace. (e) Te/Se samples under microscope with 50  $\mu\text{m}$  scale. (f)–(h) Self-starting mode locking performance of the Yb-doped fiber laser: (f) Optical spectrum; (g) pulse trains; (h) autocorrelation trace<sup>[76]</sup>.

魏志义课题组<sup>[77]</sup>采用磁控溅射方法制备出  $\text{MoS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-MoS}_2$  三层异质结, 三层薄膜的总厚度为 24 nm, 输出特性见图 15(d)—(f), 此结构在相对较低的锁模阈值 (80 mW 抽运功率) 下, 出现了稳定的锁模状态. 当抽运功率为 600 mW 时, 中心波长 1554 nm, 3 dB 带宽约为 28 nm. 脉冲持续时间和最大平均输出功率为 286 fs 和 20 mW, 基于二维材料异质结饱和吸收体的光纤激光器中, 286 fs 的脉冲宽度和 20 mW 的平均输出功率达到了最好的水平. 光纤激光器的重复频率约为 36.4 MHz. 信噪比为 73 dB, 说明锁模状态具有很高的稳定性. 这种强抑制噪声的能力可能与  $\text{MoS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-MoS}_2$  异质结构 SAs 的超快电子弛豫有关. 此外, 深圳大学 Chen 等<sup>[63]</sup>用磁控溅射法制备出  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结, 其输出特性如图 15(g)—

(i) 所示, 由测量的锁模脉冲的二次谐波产生 (SHG) 自相关跟踪可知 FWHM 为 455.8 fs, 实际脉冲持续时间为 296 fs, 表明该异质结可饱和吸收体是可靠的, 适合于大功率光纤激光器系统. 与基于单一可饱和吸收材料的超快光子学器件相比, 异质结半导体激光器能够有效地结合两种不同材料 (如  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$ ) 的非线性光学特性, 异质结中的载流子具有超快的传输时间, 界面有利于进一步增强光与材料的相互作用, 有利于被动锁模中超短脉冲的产生.

表 1 总结了基于二维材料异质结的超快激光器锁模输出特性. 可以看出, 目前基于二维材料异质结的超快激光器以石墨烯和过渡金属硫化物 ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) 为主, 其他的拓扑绝缘体及黑磷次之, 这主要是由于石墨烯的宽波段响应且制备工艺

成熟, 是很好的衬底材料, 便于与液相超声剥离, 化学气相沉积或磁控溅射制备出的其他二维材料, 形成很好的范德瓦耳斯接触, 在后续激光抽运下, 为载流子的产生和迁移提供通道, 从而获得短脉宽、高功率的激光输出. 此外, 目前异质结制备方法主要集中在液相超声剥离和化学气相沉积, 这两种方法同时也是最初用来制备二维材料成熟

工艺, 为后续异质结的制备提供了基础. 异质结锁模的波段集中在 1064 和 1550 nm, 其中 Graphene/MoS<sub>2</sub> 和 Graphene/BP 异质结在 1064 和 1560 nm 光纤激光器中表现出很好的脉宽压缩特性, 输出脉宽达 92 和 148 fs. 此外, 三层结构的异质结也表现出很不错的窄脉宽输出, 可能成为后续研究的热点和方向.

表 1 基于异质结可饱和吸收体锁模激光器的性能总结  
Table 1. Performance summary of mode-locked lasers based on two-dimensional heterostructure.

Material type	Type of Laser	Fabrication method	$\lambda$ /nm	Pulse width	Repetition rate/MHz	Energy/nJ	Ref.
InAs/GaAs QDs	FL	MBE	1556.00	920.00 fs	8.16	—	[75]
GaN/InGaN	—	FIBE	408.00	1.40 ps	10.00	—	[78]
2D Te/BP	SL	LPE	1049.10	404.00 fs	42.10	6.9400	[65]
Te/Se	FL	HM	1500.00	889.00 fs	18.50	—	[76]
			1000.00	11.70 ps	18.50		
Graphene/MoS <sub>2</sub>	SL	LPE	1061.56	306.00 ps	83.30	—	[34]
Graphene/MoS <sub>2</sub>	SL	LPE	1063.00	92.00 fs	84.75	—	[66]
Graphene/MoS <sub>2</sub>	SL	CVD	1037.20	236.00 fs	41.84	19.0000	[64]
Graphene/MoS <sub>2</sub>	FL	CVD	1571.80	830.00 fs	11.93	—	[74]
Graphene/MoS <sub>2</sub>	FL	LPE HM	1571.80	2.20 ps	3.47	—	[68]
Graphene/WS <sub>2</sub>	FL	CVD	1593.50	55.60 ps	3.63	—	[79]
Graphene/WS <sub>2</sub>	FL	CVD	1568.30	1.12 ps	8.83	0.5400	[69]
Graphene/WS <sub>2</sub>	FL	LPE	1066.20	450.00 ps	19.68	0.1108	[80]
Graphene/Mo <sub>2</sub> C	FL	CVD	1599.00	723.00 fs	15.33	0.7130	[70]
Graphene/BP	FL	LPE	1529.92	820.00 fs	7.43	—	[71]
			1531.00	148.00 fs	7.50		
Graphene/Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	FL	CVD	1565.60	1.80 ps	6.91	—	[56]
			1049.10	144.30 ps	3.70		
Graphene/Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	FL	CVD	1568.07	837.00 fs	17.30	0.1780	[72]
Graphene/Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	FL	CVD	1058.90	189.94 ps	79.13	—	[81]
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /FeTe <sub>2</sub>	FL	SMD	1064.00	164.70 ps	15.02	—	[73]
			1550.00	481.00 fs	23.00		
MoS <sub>2</sub> /graphene/WS <sub>2</sub>	FL	CVD	1567.51	—	2.10	—	[82]
MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	FL	MSD	1560.00	154.00 fs	74.60	—	[57]
WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	FL	MSD	1562.66	296.00 fs	36.46	—	[63]
MoS <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub>	FL	MSD	1554.00	286.00 fs	36.40	—	[77]

注: SL, solid-state laser; FL, fiber laser; MBE, molecular beam epitaxy; FIBE, focused ion beam etching; LPE, liquid phase exfoliation; HM, hydrothermal method; CVD, chemical vapour deposition; SMD, selective metal deposition; MSD, magnetron sputtering deposition; SASR, self-assembly solvothermal route.

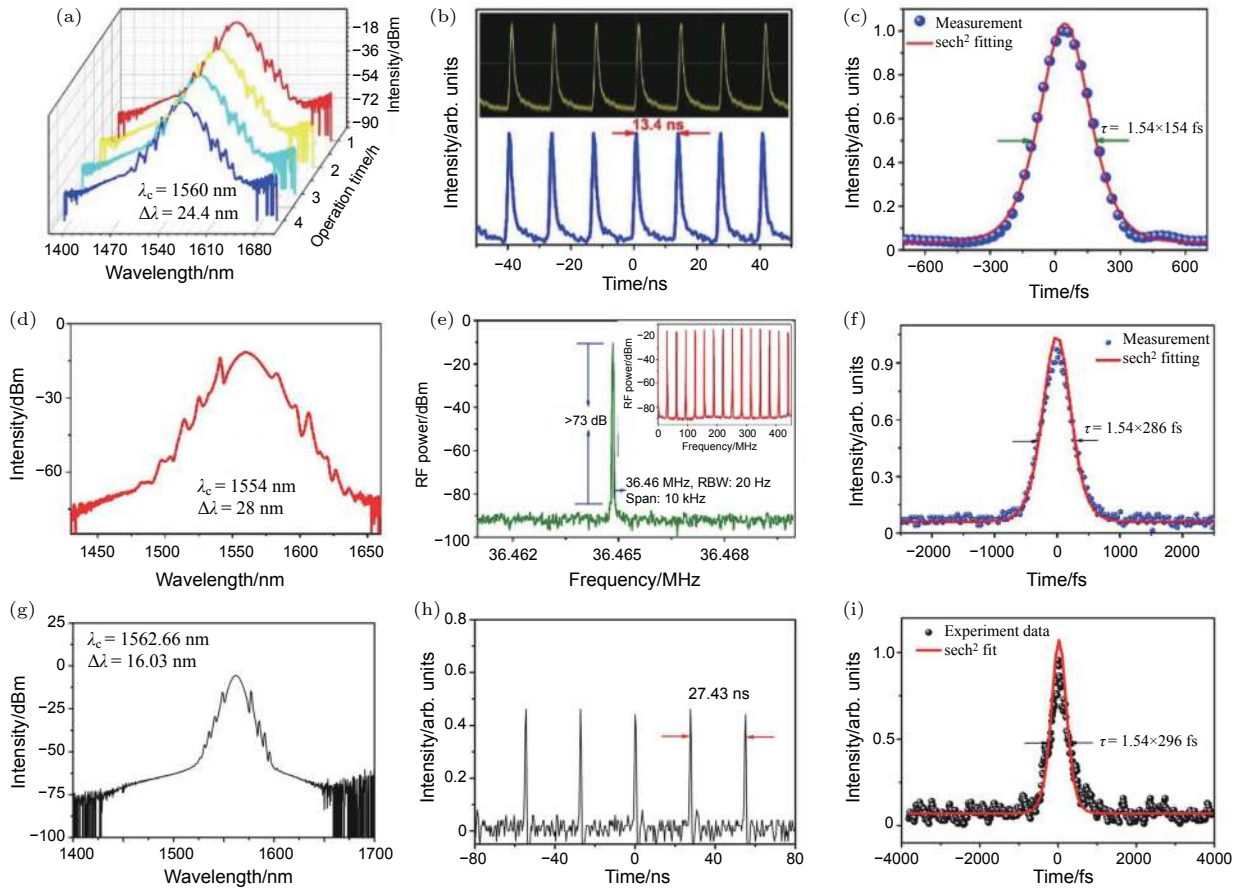


图 15 (a)–(c) MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((a) 光谱、(b) 脉冲序列、(c) 自相关曲线)<sup>[57]</sup>; (d)–(f) MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((d) 光谱、(e) 频谱、(f) 自相关曲线)<sup>[77]</sup>; (g)–(i) WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((g) 光谱、(h) 频谱、(i) 自相关曲线)<sup>[63]</sup>  
 Fig. 15. (a)–(c) Mode-locking performance of MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure: (a) Optical spectrum; (b) pulse trains; (c) autocorrelation trace<sup>[57]</sup>. (d)–(f) Mode-locking performance of MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure: (d) Optical spectrum; (e) pulse trains; (f) autocorrelation trace<sup>[77]</sup>. (g)–(i) Mode-locking performance of WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructure: (g) Optical spectrum; (h) RF spectrum; (i) autocorrelation trace<sup>[63]</sup>.

## 5 展望和总结

本文总结了基于二维材料异质结可饱和吸收体的制备方法, 界面跃迁机理以及在激光器中的应用研究. 由于异质结的光学互补效应, 能结合两者的优势, 得到调制深度大、输出脉宽窄、峰值功率高的可饱和吸收体, 进而有望制备出高性能的激光器, 这在对信息传输和处理要求有空前规模和速度的信息化社会中起着举足轻重的作用, 成为科学界和工业应用领域不可或缺的工具. 前期工作不仅为制备高质量、高可控性的二维材料提供了一种新的思路, 而且所制备的异质结构材料具有良好的光学性能, 是可以应用于光子器件中的具有综合优点的材料. 对于目前异质结的发展情况, 在如下几个方面有望进一步完善, 在制备方面应该进一步提高产

率, 实现工业级产量, 同时应该加强制备理论研究, 探究生长机制, 从而提高制备的可控性, 便于进一步优化工艺和开发更多新型二维异质结材料; 在可饱和吸收特性的调控方面, 通过理论计算从晶格、能带、原子尺寸等找到有望能制备出高性能的可饱和吸收体, 同时通过调节两种二维材料之间的尺寸、厚度、浓度等参数, 达到对激光输出性能的调控; 在应用方面, 提高其稳定性, 探究异质结稳定化的方法, 增强应用效果, 扩大应用范围, 发掘已有材料的更多应用潜力, 二维材料及异质结将为科技和工业的发展带来更多机遇和挑战. 通过聚焦异质结材料的比例和层数影响非线性效应的研究, 有望进一步减少可饱和吸收体的非饱和损耗, 从而提高光子器件的效率.

感谢深圳大学张晗老师在文章写作方向上给予的建议!



参考文献

- [1] Wu L, Huang W, Wang Y, Zhao J, Ma D, Xiang Y, Li J, Ponraj J S, Dhanabalan S C, Zhang H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806346
- [2] Jia Y, Liao Y, Wu L, Shan Y, Dai X, Cai H, Xiang Y, Fan D 2019 *Nanoscale* **11** 4515
- [3] Russo R E, Mao X, Haichen L, Gonzalez J J, Mao S S 2002 *Talanta* **57** 425
- [4] Rea R, Di Matteo F M, Martino M, Pandolfi M, Saccomandi P, Rabitti C, Crescenzi A, Costamagna G 2017 *Lasers Med. Sci.* **32** 1411
- [5] Kalisky Y, Kalisky O 2011 *Opt. Mater.* **34** 457
- [6] Malinauskas M, Albertas Ž, Hasegawa S, Hayasaki Y, Mizeikis V, Juodkakis S 2016 *Light-Sci. Appl.* **5** 16133
- [7] Woodward R, Kelleher E 2015 *Appl. Sci.* **5** 1440
- [8] Okhotnikov O, Grudinin A, Pessa M 2004 *New J. Phys.* **6** 177
- [9] Tang C Y, Cheng P K, Tao L, Long H, Zeng L H, Wen Q, Tsang Y H 2017 *J. Light Technol.* **35** 4120
- [10] Bao Q, Zhang H, Wang Y, Ni Z, Yan Y, Shen Z X, Loh K P, Tang D Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [11] Xu J L, Li X L, Wu Y Z, Hao X P, He J L, Yang K J 2011 *Opt. Lett.* **36** 1948
- [12] Wang C, Liu J, Zhang H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 188101 (in Chinese) [王聪, 刘杰, 张晗 2019 物理学报 **68** 188101]
- [13] Zhang Q, Jin X X, Zhang M, Zheng Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 188101 (in Chinese) [张倩, 金鑫, 张梦, 郑铮 2020 物理学报 **69** 188101]
- [14] Long H, Tang C Y, Cheng P K, Wang X Y, Qarony W, Tsang Y H 2019 *J. Lightwave Technol.* **37** 1174
- [15] Long H, Shi Y, Wen Q, Tsang Y H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5937
- [16] He J, Tao L, Zhang H, Zhou B, Li J 2019 *Nanoscale* **11** 2577
- [17] Tao L, Huang X, He J, Lou Y, Zeng L, Li Y, Long H, Li J, Zhang L, Tsang Y H 2018 *Photonics Res.* **6** 750
- [18] Yu H, Zheng X, Yin K, Cheng X, Jiang T 2015 *Appl. Opt.* **54** 10290
- [19] Luo Z, Huang Y, Zhong M, Li Y, Wu J, Xu B, Xu H, Cai Z, Peng J, Weng J 2014 *J. Lightwave Technol.* **32** 4077
- [20] Yan P, Liu A, Chen Y, Wang J, Ruan S, Chen H, Ding J 2015 *Sci. Rep.* **5** 12587
- [21] Luo Z C, Liu M, Guo Z N, Jiang X F, Luo A P, Zhao C J, Yu X F, Xu W C, Zhang H 2015 *Opt. Express* **23** 20030
- [22] Ming N, Tao S, Yang W, Chen Q, Sun R, Wang Ch, Wang S, Man B, Zhang H 2018 *Opt. Express* **26** 9017
- [23] Lee Y W, Chen C M, Huang C W, Chen S K, Jiang J R 2016 *Opt. Express* **24** 10675
- [24] Sun Z, Hasan T, Torrisi F, Popa D, Privitera G, Wang F, Bonaccorso F, Basko D M, Ferrari A C 2010 *ACS Nano* **4** 803
- [25] Chen Y, Jiang G, Chen S, Guo Z, Yu X, Zhao C, Zhang H, Bao Q, Wen S, Tang D, Fan D 2015 *Opt. Express* **23** 12823
- [26] Wang Y, Lee P, Zhang B, Sang Y, He J 2017 *Nanoscale* **9** 19100
- [27] Jiang X, Liu S, Liang W, Luo S, He Z, Ge Y, Wang H, Cao R, Zhang F, Wen Q, Li J, Bao Q 2017 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700229
- [28] Wang Y, Huang G, Mu H, Lin S, Chen J, Xiao S, Bao Q, He J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 091905
- [29] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [30] Liu L, Chu H, Zhang X, Pan H, Zhao S, Li D 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 112
- [31] Zhang H, Zhang F, Li X, Chen L, Wang J, Wang L 2017 *Opt. Mater.* **70** 153
- [32] Li Z, Cheng C, Dong N, Romero C, Lu Q, Wang J, Rodríguez Vázquez de Aldana J, Tan Y, Chen F 2017 *Photonics Res.* **5** 406
- [33] You Z, Sun Y, Sun D, Zhu Z, Wang Y, Li J, Tu C, Xu J 2017 *Opt. Lett.* **42** 871
- [34] Wen Y, Zhao X S, Zhang W 2018 *Optik* **170** 90
- [35] Zhao G, Lv X, Xie Z, Xu J 2017 *Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)* Singapore, July 31–Aug 4, 2017 p1
- [36] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [37] He J, Wang C, Zhou B, Zhao Y, Tao L, Zhang H 2020 *Mater. Horiz.*
- [38] 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
- [39] Wu J, Li H, Yin Z, Li H, Liu J, Cao X, Zhang Q, Zhang H 2013 *Small* **9** 3314
- [40] Pezeshki A, Shokouh S H H, Nazari T, Oh K, Im S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3216
- [41] Wang W, Chen S J, Basquiroto de Souza F, Wu B, Duan W H 2018 *Nanoscale* **10** 1004
- [42] Lu L, Liang Z, Wu L, Chen Y X, Song Y, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Dong B, Xiang Y, Xing F, Fan D, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700221
- [43] Kim J, Kwon S, Cho D H, Kang B, Kwon H, Kim Y, Park S O, Jung G Y, Shin E, Kim W G, Lee H, Ryu G H, Choi M, Kim T H, Oh J, Park S, Kwak S K, Yoon S W, Byun D, Lee Z, Lee C 2015 *Nat. Commun.* **6** 8294
- [44] Tao L, Long H, Zhou B, Yu S F, Lau S P, Chai Y, Fung K H, Tsang Y H, Yao J, Xu D 2014 *Nanoscale* **6** 9713
- [45] Shi Y, Long H, Liu S, Tsang Y H, Wen Q 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 12638
- [46] Lu C, Quan C, Si K, Xu X, He C, Zhao Q, Zhan Y, Xu X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **479** 1161
- [47] Quan C, Lu C, He C, Xu X, Huang Y, Zhao Q, Xu X 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1801733
- [48] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C Te, Chang K Di, Yu Y C, Wang J T W, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [49] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M, Jing K, Kong J 2008 *Nano Lett.* **9** 30
- [50] Schmidt H, Wang S, Chu L, Toh M, Kumar R, Zhao W, Neto A H C, Martin J, Adam S, Oezylmaz B, Eda G 2014 *Nano Lett.* **14** 1909
- [51] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [52] Cong C, Shang J, Wu X, Cao B, Peimyoo N, Qiu C, Litao S, Yu T 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 12512
- [53] Hong X, Kim J, Shi S-F, Zhang Y, Jin C, Sun Y, Tongay S, Wu J, Zhang Y, Wang F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 682
- [54] Chen H, Wen X, Zhang J, Wu T, Gong Y, Zhang X, Yuan J, Yi C, Lou J, Ajayan P M, Zhuang W, Zhang G, Zheng J 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [55] Qiao H, Yuan J, Xu Z, Chen C, Lin S, Wang Y, Song J, Liu Y, Khan Q, Hoh H Y, Pan C X, Li S, Bao Q 2015 *ACS Nano* **9** 1886
- [56] Wang Z, Mu H, Yuan J, Zhao C, Bao Q, Zhang H 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23** 8800105
- [57] Liu W J, Liu M L, Liu B, Quhe R G, Lei M, Fang S B, Teng H, Wei Z Y 2019 *Opt. Express* **27** 6689
- [58] Lee J, Shin J H, Lee G H, Lee C H 2016 *Nanomaterials* **6** 193

- [59] Velický M, Toth P S 2017 *Appl. Mater. Today* **8** 68
- [60] Liu B, Long M, Cai M Q, Yang J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 4822
- [61] Niu T, Li A 2015 *Prog. Surf. Sci.* **90** 21
- [62] Ma S, Zeng L, Tao L, Tang C Y, Yuan H, Long H, Cheng P K, Chai Y, Chen C, Fung K H, Zhang X, Lau S P, Tsang Y H 2017 *Sci. Rep.* **7** 3125
- [63] Chen H, Yin J, Yang J, Zhang X, Liu M, Jiang Z, Wang J, Sun Z, Guo T, Liu W, Yan P 2017 *Opt. Lett.* **42** 4279
- [64] Sun X, Zhang B, Li Y, Luo X, Li G, Chen Y, Zhang C, He J 2018 *ACS Nano* **12** 11376
- [65] Yan B, Li G, Shi B, Liu J, Nie H, Yang K, Zhang B, He J 2020 *Nanophotonics* **9** 2593
- [66] Wang Y R 2019 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: ShanDong University) (in Chinese) [禘然 2019 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [67] Zhao G, Hou J, Wu Y, He J, Hao X 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 937
- [68] Jiang Y, Miao L, Jiang G, Chen Y, Qi X, Jiang X 2015 *Sci. Rep.* **5** 16372
- [69] Du W, Li H, Liu C, Shen S, Liu Y, Lan C, Li C 2017 *Proc. SPIE 10457, AOPC 2017: Laser Components, Systems, and Applications* Beijing, China, October 24, 2017 104571 M
- [70] Mu H, Tuo M, Xu C, Bao X, Xiao S, Sun T, Li L, Zhao L, Li S, Ren W, Bao Q 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 3268
- [71] Liu S, Li Z, Ge Y, Wang H, Yue R, Jiang X, Li J, Wen Q, Zhang H 2017 *Photonics Res.* **5** 662
- [72] Mu H, Wang Z, Yuan J, Xiao S, Chen C, Chen Y, Chen Y, Song J, Wang Y, Xue Y, Zhang H, Bao Q 2015 *ACS Photonics* **2** 832
- [73] Zhang L, Liu J, Li J, Wang Z, Wang Y, Ge Y, Dong W, Xu N, He T, Zhang H, Zhang W 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900409
- [74] Liu C, Li H, Deng G, Lan C, Li C, Liu Y 2016 *2016 Asia Communications and Photonics Conference (ACP) Wuhan, China, November 2–5, 2016* p1
- [75] Jiang C, Ning J, Li X, Wang X, Zhang Z 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 15252
- [76] Song Y, You K, Zhao J, Huang D, Chen Y, Xing C, Zhang H 2020 *Nanoscale* **12** 15252
- [77] Liu W, Zhu Y N, Liu M, Wen B, Fang S, Teng H, Lei M, Liu L M, Wei Z 2018 *Photonics Res.* **6** 220
- [78] Olle V F, Vasil'v P P, Wonfor A, Penty R V, White I H 2012 *Opt. Express* **20** 7035
- [79] Du W, Li H, Lan C, Li C, Li J, Wang Z, Liu Y 2020 *Opt. Express* **28** 11514
- [80] Ma X, Lu B, Qi X, Lu C, Li D, Wen Z, Xu X, Bai J 2019 *Appl. Phys. Express* **12** 112006
- [81] Wang Z, Mu H, Zhao C, Bao Q, Zhang H 2016 *Opt. Eng.* **55** 081314
- [82] Chen H, Li I L, Zhang M, Wang J, Yan P 2017 *Opto-Electronics Commun. Conf. OECC 2017 Photonics Glob. Conf. PGC* Singapore, July 31–Aug 4, 2017 p1

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

# Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber<sup>\*</sup>

Long Hui    Hu Jian-Wei    Wu Fu-Gen    Dong Hua-Feng<sup>†</sup>

(*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

( Received 1 August 2020; revised manuscript received 15 September 2020 )

## Abstract

As the substance carrier of nonlinear optical phenomenon, saturable absorber is an essential material for generating the ultrafast pulse laser. The saturable absorbers based on graphene, transition metal sulfides, topological insulators, black phosphorus and other two-dimensional (2D) materials exhibit different optical advantages. However, limitations of those single 2D materials as saturable absorbers exist. The nanomaterial heterojunction structure can combine the advantages of different 2D materials to achieve optical complementarity, and it also provides new ideas for generating the ultrafast laser with ultrashort pulse duration and high peak power. Here in this paper, the preparation methods, band alignment and the electronic transition mechanism of heterojunction saturable absorbers are summarized, and the recent research progress of ultrafast lasers based on 2D nano-heterostructures are also reviewed, including the wavelength, pulse width, repetition frequency and pulse energy. Therefore, 2D nano-heterostructure exhibits great potential applications in future optical modulator and optical switch.

**Keywords:** two-dimensional materials, heterostructure, saturable absorber, ultrafast laser

**PACS:** 81.07.Bc, 79.60.Jv, 42.55.Wd, 42.65.Re

**DOI:** [10.7498/aps.69.20201235](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62005053), the One-Hundred Young Talents Program of Guangdong University of Technology, China (Grant No. 220413293), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2020A1515011178, 2017B030306003).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hfdong@gdut.edu.cn](mailto:hfdong@gdut.edu.cn)