

· 综 述 ·

# 基于石墨烯可饱和吸收体的脉冲光纤 激光器研究进展

王金章, 蔡志平\*, 罗正钱, 许惠英

(厦门大学 信息科学与技术学院, 光电子技术研究所, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 单层石墨烯是一种具有独特电学及光学特性的二维碳材料, 尤其是在光学应用方面, 它对可见光到近红外波段范围内光波仅有 2.3% 的线性吸收. 由于石墨烯的独特性质, 使得它可以作为一种具有超快响应时间以及超宽带工作特性的可饱和吸收体. 本综述将展开石墨烯的线性及非线性光学特性分析, 并重点阐述基于石墨烯可饱和吸收体的调 Q 及锁模光纤激光器研究进展, 并指出厦门大学光电子技术研究所近几年来在这一方面所取得的成果.

**关键词:** 石墨烯; 可饱和吸收体; 锁模; 调 Q; 光纤激光器

**中图分类号:** TN 248

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2014)05-0652-09

脉冲激光器已经成为激光制造加工业的关键设备之一<sup>[1-3]</sup>, 囊括了科学研究、商业及工业等领域的应用. 随着调 Q 和锁模技术以及增激光增益介质的不断发展, 已可从许多不同波长的激光系统中获得脉冲输出. 目前的主要前沿技术问题是制作结构紧凑、稳固、低廉及更加实用的激光源. 其中, 光纤激光器由于具有简单和紧凑的结构, 高效散热方式, 高稳定性, 好的光斑质量, 并且不需复杂的准直操作等优点而倍受关注<sup>[2,4-5]</sup>, 它们独特的几何结构是其能够适用于大范围商业应用的关键因素.

另一方面, 脉冲产生有主动及被动 2 种方式, 主动调制需要在激光腔中外加调制器(声光/电光调制器)实现, 这既增加了系统成本, 也降低了系统便携性; 而被动调制方式则无需任何外置器件, 只需在腔内加入一个幅度自调制器件即可满足要求, 因而得到了广泛应用. 基于被动调制的优点, 目前大部分商用化脉冲光纤激光器都是采用被动方式实现, 其中最常见 2 种被动调制方式是调 Q 和锁模技术, 其关键技术是在腔内加入可饱和吸收体(SA), 从而起到幅度自

调制的作用, 即当输入光强越强, SA 吸收越小, 有利于抑制连续波实现脉冲输出. 当前常见的 SA 包含染料、掺 Cr<sup>4+</sup> 晶体、半导体可饱和吸收镜 (SESAM), 以及最近新兴的碳纳米管 (CNT) 和石墨烯等<sup>[6]</sup>. 相比其他类型 SA, 石墨烯因具有超快恢复时间以及超宽带工作波长(覆盖可见光到近红外波段)两个最主要的特性而获得了广泛研究<sup>[7]</sup>, 并具备成为未来新一代主力 SA 的潜力. 在被动调 Q 光纤激光器方面, 石墨烯的超宽带工作波长是它最主要的优势; 而在被动锁模光纤激光器方面, 除了超宽带工作波长之外, 它的超快恢复时间有助于获得超窄脉冲输出.

单层石墨烯是碳原子通过 sp<sup>2</sup> 杂化由碳六元环组成的二维(2D)周期蜂窝状点阵结构, 它的厚度只有碳原子尺寸大小, 同时它可以翘曲成零维(0D)的富勒烯(fullerene), 卷成一维的碳纳米管或者堆垛成三维(3D)的石墨(graphite), 因此石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元<sup>[8]</sup>. 石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环, 是最理想的二维纳米材料, 由其组成的其他材料也具有极高的稳定性. 历史上, 二维石墨烯是一种即旧又新的材料, 多年来石墨烯一直被认为拥有独特能带结构以及有趣的半金属电学性质<sup>[9]</sup>, 但是纯净的单层石墨烯被认定为无法在自由空间状态下存在. 直到 2004 年, 英国曼彻斯特大学科学家 Geim 和 Novoselov 利用透明胶带剥离石墨的方法成功制造了少层及单层石墨烯<sup>[10]</sup>. 它们许多不寻常的物理性质也在不久后纷纷被证实<sup>[7-8]</sup>. 在本综述中,

收稿日期: 2014-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(61275050); 高等学校博士学科点专项科研基金(201201211110034)

\* 通信作者: zpcai@xmu.edu.cn

我们介绍了石墨烯的基础性质,包括制备方法、线性以及非线性光学特性,详细介绍了目前石墨烯集成 SA 器件用于光纤激光器中的 3 种方法,并比较了各自的优劣势.最后回顾了目前石墨烯锁模和调 Q 光纤激光器的研究进展,并指出了本课题组在这一领域所取得的成就.

## 1 石墨烯的制备及光学性质

### 1.1 石墨烯的制备

单层石墨烯最早是用胶带微机械剥离法从块状石墨上剥离出来,也称作透明胶带剥离法<sup>[10]</sup>.首先使用胶带把石墨薄片分离成 2 片,并不断重复这一动作从而不断减小石墨薄片的厚度,直到获得几微米到几毫米尺寸的少层甚至是单层石墨烯<sup>[7-8]</sup>.这种方法能够提供最高质量单层石墨烯,但是不适合大面积制备,目前只能作为实验室小规模制备.另外一种能够获得大规模制备的剥离法是液相剥离法(LPE)<sup>[11]</sup>,将少量的石墨薄片分散于溶剂中,利用超声波作用破坏石墨层间的范德华力,此时溶剂可以插入石墨层间,进行层层剥离,制备出石墨烯,最后利用离心作用提纯石墨烯.该方法获得的石墨烯尺寸较小,一般都是微米级别,不过却适合非线性光学应用.

事实上,制备大规模大面积少层或单层石墨烯的最佳办法是化学气相沉积(CVD)<sup>[12]</sup>,利用甲烷等碳化氢化合物和氢气在高温下发生化学反应形成碳物质沉积在金属衬底表面,这种方法制备的石墨烯纯度高,尺寸可控(取决于所用衬底尺寸).此外,还有一种常见的适用于大规模制备的方法是氧化还原法(RGO)<sup>[13]</sup>,将天然石墨与强酸和强氧化性物质反应生成氧化石墨,经过超声分散制备成氧化石墨烯(GO),加入还原剂去除氧化石墨表面的含氧基团,得到石墨烯,其性能与 LPE 方法制备的石墨烯相近.

以上 4 种方法是目前应用最多的方法,然而在脉冲光纤激光器的应用中,由于利用 CVD 方法制备具有单层性质的多层石墨烯需要层层叠加,增加了制备的复杂度,而且转移到光纤端面也较为困难,所以单层石墨烯主要采用 LPE 方法和 RGO 方法制备,虽然它们的尺寸较小(约 1  $\mu\text{m}$ )且分布不均匀,但是并不影响非线性光学性质,本课题组所用石墨烯正是基于 RGO 方法制备.

### 1.2 石墨烯的线性光学性质

单层石墨烯是碳原子在二维平面上以六角蜂窝

点状结构排列,其导带以及价带的顶端相互接触,接触点又称为“狄拉克点”,在该点附近的能带结构称为“狄拉克锥”,其能量以及态密度均为线性分布(见图 1 中的内嵌图).在光电方面的应用一般只需考虑“狄拉克点”附近线性区域,正是这一特殊的能带结构衍生出了石墨烯独特的电学及光学性质.

石墨烯在光学方面具有许多独特不寻常的特性.尽管单层石墨烯只有单原子厚度,然而它独特的电子能带特性导致了石墨烯可以吸收部分入射光.单层石墨烯的透射率经过计算得到如下结果:

$$T = (1 - 0.5\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97.7\%. \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是精细结构常数( $\alpha = 2\pi e^2/hc \approx 1/137$ ),该常数传统上通常与量子电动力学联系在一起,而非材料科学<sup>[14]</sup>.因此,2.3%的吸收仅仅是取决于通用的物理常数  $e$ ,  $h$  和  $c$ .由于石墨烯的线性分布关系,2.3%的吸收是与波长独立不相关的.而且,吸收会随着层数的增加呈线性增加,这一结果暗示石墨烯的层数可以通过观察石墨烯样品的吸收谱获得.图 1 是本课题组所使用的 RGO 石墨烯的吸收谱,在 500 nm 以上具有均匀的吸收特性,并且吸收明显大于 2.3%,证明了该样品是由许多单层石墨烯所构成且其工作波长范围覆盖了可见光到近红外波段.此外在 500 nm 以下处于非线性区,因而方程(1)已不再满足,表现了巨大的吸收特性.

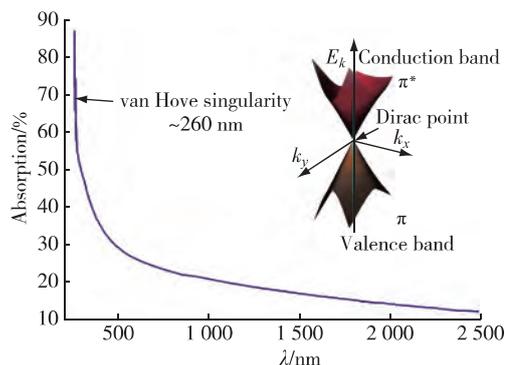


图 1 RGO 石墨烯样品的光学吸收谱,内嵌图:石墨烯的能带结构

Fig. 1 The absorption spectrum of RGO-graphene. Inset: Band structure graphene

### 1.3 石墨烯的非线性可饱和吸收特性

SA 是产生被动光脉冲的重要机理,其重要特征是具备非线性可饱和吸收特性.石墨烯的非线性可饱和吸收特性主要来源于泡利不相容原理,即每个量子态只能容纳一个费米子.在原子中完全确定一个电子

的状态需要 4 个量子数,所以泡利不相容原理在原子中就表现为:不能有 2 个或 2 个以上的电子具有完全相同的 4 个量子数. 根据泡利不相容原理,石墨烯特定电子能级的态密度是一定的,因此每个电子能级上只能存在有限个电子,当某一波长光脉冲照射在石墨烯上时,若强度足够强则价带上对应电子能级的电子受激跃迁到导带上,并填满导带对应的能带区域,若此时价带内的电子不能快速弛豫恢复,则在极短的时间内价带无法容纳更多电子,因此对后续入射光无吸收作用,表现出可饱和吸收效应;若是光脉冲强度较低,只有部分电子受激跃迁到导带内,则对后续光仍有一定的吸收作用,这就是可饱和吸收特性的定义. 图 2 是实验中测量的石墨烯样品的可饱和吸收特性,其饱和能量密度为  $60.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,调制深度为 2.5%.

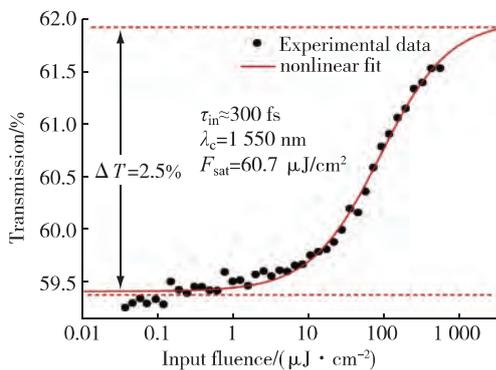


图 2 石墨烯样品在 1550 nm 波长处的透射率与输入脉冲能量密度的关系

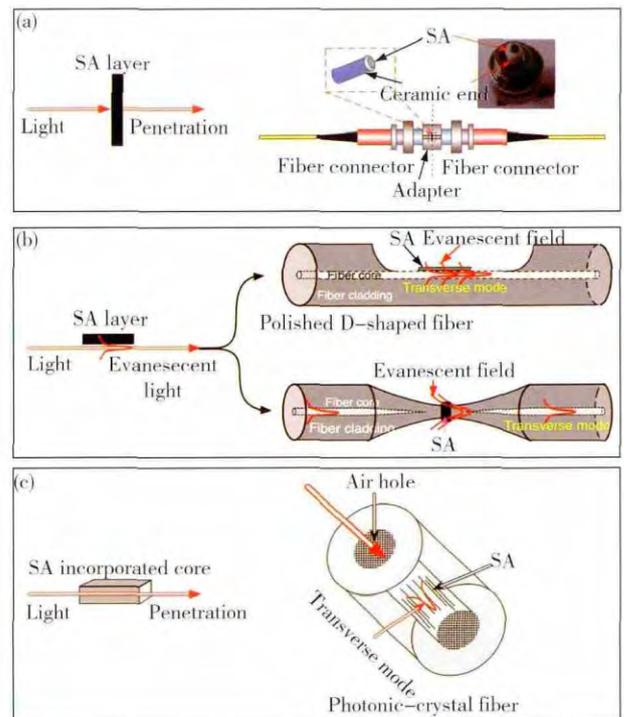
Fig 2 Measured nonlinear transmittance of graphene as a function of incident pulse fluence at 1550 nm

事实上,任何具有能级电子跃迁特性的材料都具有可饱和吸收特性. 然而,想要找到一种理想的具有可饱和吸收特性的材料作为可靠 SA,则不是那么容易. 为了能在腔内辅助形成脉冲,SA 参数受到严格的限制. 例如,用于被动锁模的典型 SA 饱和能量密度应  $<100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,超短脉冲输出要求 SA 的恢复时间应在几皮秒到几十飞秒的范围内,另外工作波长也是主要的限制因素之一<sup>[15]</sup>. 目前只有一小部分基于半导体材料的 SA(如 SESAM,CNT 及石墨烯等)能够用在被动锁模激光器中. 对比普通半导体材料,石墨烯具有超快的恢复时间,其初始的快速弛豫时间在  $70 \sim 120 \text{ fs}$ ,而较慢的弛豫时间在  $0.4 \sim 1.7 \text{ ps}$ <sup>[16]</sup>;文献[17-18]通过实验报道了石墨烯的可饱和吸收特性. 其实不仅仅是恢复时间满足超快脉冲形成条件,其他如饱和强度、调制深度等参数都表明石墨烯适用于被动调 Q 或者锁模. 在 1.2 节中我们强调了单层石墨烯

仅有 2.3% 的线性吸收,因此其调制深度无法超过 2.3%,一般不到 1%. 为了满足获得较大的调 Q 脉冲能量以及实现自启动锁模的目的,SA 通常需要较大的调制深度,对于石墨烯通常的做法是利用许多单层石墨烯叠加获得大的调制深度.

## 2 石墨烯集成 SA 器件的方法

由于石墨烯是一种优秀的 SA,为了能够应用到激光器系统中,下一步工作是把石墨烯放入激光腔内,即构成有效 SA 器件. 在光纤激光器方面,目前存在 3 种主要的有效方法:所有光全部穿过 SA 层、SA 层与倏逝波互相作用,以及 SA 集成在光纤或者波导内部形成一个整体. 图 3 左边一侧给出了这 3 种方法的示意图,而右边则是对应的常见结构. 第 1 种方法是最为简单且有效的方法(图 3(a)),也是目前应用最多的方法,把石墨烯薄层(或聚合物薄层)放在光纤端面上,并与另一个光纤端通过光纤适配器构成“三明治结构”. 这种方法的主要问题是光学损伤,因为激光器腔内的所有光都穿过 SA 层,一般只需要几十毫瓦的功率即可在 SA 上产生热量造成损伤,同时也会造成石墨烯氧化从而降低性能<sup>[19]</sup>. 具体的损耗阈值主要



(a) 三明治结构; (b) 光倏逝波耦合结构; (c) 波导内部镶嵌结构.

图 3 石墨烯 SA 器件不同的制备方法

Fig 3 Integration schemes of graphene as SA devices

取决于样品结构或聚合物材料等. 另外 2 种方法(图 3(b)和图 3(c))具有更高的损伤阈值, 图 3(b)利用倏逝场与石墨烯相互作用形成有效 SA 器件, 由于仅有部分光与 SA 层相互作用, 因而能承受更高功率, 目前获得有效倏逝场的主要结构是 D 型抛光光纤<sup>[20-21]</sup>以及锥形光纤<sup>[22]</sup>, D 型光纤是在光纤侧面上不断研磨光纤包层直到接近纤芯为止, 此时在纤芯内的光会有部分泄露出来形成倏逝波, 而锥形光纤是把普通光纤拉细造成光场泄露; 图 3(c)是把石墨烯或 CNT 材料集成到光纤或者波导内部形成一个整体, 使用最多的是具有空气洞的光子晶体光纤<sup>[23-24]</sup>, 只要灌入一小部分样品即可构成稳定的 SA 结构, 与倏逝波同样的道理, 只有在光子晶体光纤内部空气洞传输的光场才会与样品相互作用, 所以也具有更高的损伤阈值. 虽然 2 种方法具有更高的承受功率, 然而因为只有一部分光与石墨烯相互作用, 因此会降低有效的调制深度, 并且操作难度更大, 所以具体使用哪种方法应视具体情况而定. 不过这几种方法都有一个巨大的优点就是能够使光纤激光器具有全光纤结构的优点, 因而能最优化光纤激光器的稳定性能.

图 3 给出的是 SA 器件集成到光纤激光器上的方法, 现在遗留的问题是如何有效地把石墨烯转移到光纤端面或者光纤侧面. 最早使用的方法是喷雾法(spraying method)<sup>[25]</sup>, 把制备的溶液喷洒在光纤端面或者侧面, 蒸发后因为范德瓦尔斯力的作用而紧紧贴在端面或者侧面上, 后来开始利用光学沉积的方法<sup>[20-22]</sup>成功把 SA 转移到光纤上. 为了使操作更简单有效, 最近大量发展利用高分子材料与 SA 样品混合形成复合材料薄膜<sup>[26-27]</sup>, 只需剪下一小块薄膜夹在光纤接头内或者贴在光纤侧面上就能形成可靠的 SA 器件, 其缺点是聚合物的损伤阈值通常要比 SA 材料低一些, 因此 SA 薄膜的损伤性能主要取决于聚合物材料, 然而对于一般的激光器而言已经足够.

通过本节分析发现, 基于石墨烯的 SA 器件制备具有操作简单及方法多样性等优点. 此外, 它们不仅可以做成透射型器件, 只要将样品镀在反射镜上也能形成反射型器件, 这种方法多用于固体激光器中, 而目前最常用的 SESAM 则是一种反射型器件, 因而在光纤激光器中的应用不如石墨烯广泛.

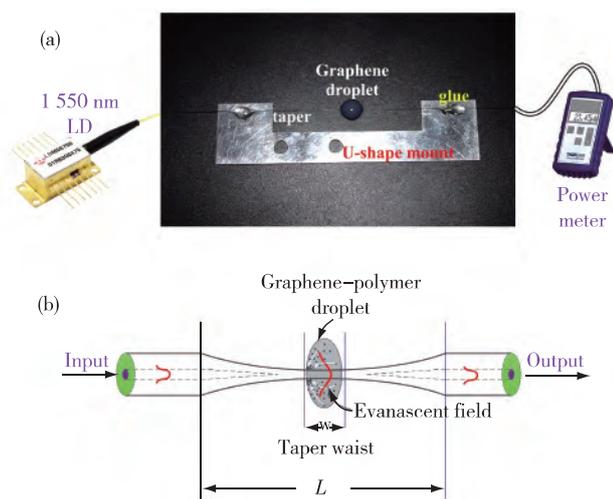
### 3 石墨烯锁模光纤激光器的研究进展

石墨烯作为一种可靠有效的 SA 最早是由剑桥大学 Sun 等<sup>[28]</sup>以及新加坡国立大学 Bao 等<sup>[29]</sup>于 2009

年几乎同时提出, 他们利用石墨烯均成功获得了锁模光纤激光器运转, 其中 Sun 等获得了脉宽为 460 fs, 重复频率为 19.9 MHz 的孤子锁模输出; Bao 等获得了脉宽为 0.7 ps, 重复频率为 1.79 MHz 的孤子锁模输出. 随后石墨烯被广泛应用于锁模光纤激光器中<sup>[21-24,30-53]</sup>, 涵盖了目前最常见的光纤激光器输出波长, 包含 1.0  $\mu\text{m}$ <sup>[32,39]</sup>, 1.5  $\mu\text{m}$ <sup>[21,30-31,33-34]</sup>以及 2.0  $\mu\text{m}$ <sup>[40]</sup>, 证明了石墨烯超宽带工作波长特性. 事实上, 目前石墨烯锁模光纤激光器最长工作波长是在固体激光器中产生, 文献[54]报道了石墨烯锁模 Cr:ZnSe 固体激光器, 其中心工作波长为 2.5  $\mu\text{m}$ , 脉冲宽度为 226 fs, 重复频率为 77 MHz, 平均输出功率达到 1.6 W; 同样的, 最短的工作波长在 800 nm 附近, 也是产生于固体激光器中<sup>[55]</sup>. 在锁模光纤激光器中, 文献[34]报道了采用拉伸脉冲锁模技术实现了迄今为止最短脉冲宽度为 174 fs 的石墨烯锁模光纤激光器; 采用超长激光腔体结构, 文献[56]报道了单脉冲能量 163 nJ 的锁模激光输出; 采用掺 Yb 光纤作为增益介质, 文献[32]报道了基于石墨烯的耗散孤子锁模输出, 其输出脉冲宽度为 560 ps, 脉冲重复频率 0.9 MHz, 脉冲能量为 0.41 nJ. 在脉冲重复频率方面, 使用 F-P 腔构建的光纤激光器获得了 10 GHz 最高重复频率的脉冲序列<sup>[44]</sup>. 此外, 采用掺 Er 及掺 Tm 光纤作为增益介质构成 2 个光纤谐振腔, 并共享同一个石墨烯 SA 获得了 1.5 及 1.9  $\mu\text{m}$  波段同时锁模输出<sup>[49]</sup>. 这些都代表了目前石墨烯锁模光纤激光器的研究水平.

值得一提的是, 在 2012 年以前, 绝大多数的石墨烯锁模光纤激光器都是采用如图 3(a)的“三明治结构”将石墨烯植入激光腔内部. 虽然该方法操作简便, 但却极易导致石墨烯热损伤. 为了保证石墨烯能够更加安全且耐用, 可采用倏逝波耦合结构<sup>[22,57]</sup>(图 3(b)), 该结构能承受更高的激光功率. Song 等<sup>[21]</sup>把 RGO 制备的石墨烯溶液喷洒在一段 D 型结构光纤上(见图 3(b)上图)形成 SA 产生锁模脉冲输出, 腔内功率达到了 21.41 dBm 而未产生任何的热损害, 然而其具有偏振敏感性且不易控制插入损耗等缺点. 厦门大学光电子技术研究所提出了采用熔锥光纤取代 D 型光纤结构制备有效的石墨烯 SA 器件, 进而消除偏振敏感特性, 其制备方法如图 4(a)所示, 采用光学沉积方法把石墨烯微米片吸附到熔锥光纤侧面形成有效 SA 器件, 图 4(b)是光学沉积方法的原理示意图. 利用该装置我们最终成功获得了 1.5  $\mu\text{m}$  锁模输出, 实验装置图如图 5(a)所示, 其典型的输出特性如图 5(b)~(e)所示, 其中重复频率为 3.33 MHz, 脉冲

能量 1.26 nJ, 脉冲宽度为 15.7 ps, 最大腔内功率达 16.3 dBm, 仅受限于最大泵浦功率. 事实上, 该装置不仅具有可饱和吸收特性, 还有重要的梳状滤波特性, 其主要源于熔锥光纤的模间干涉以及腔内的双折射效应共同作用. 基于此滤波效应我们获得了 1.5 μm 波段重复频率 8.034 MHz, 脉冲宽度 8 ps 的四波长同时激励, 波长间隔大约 1.5 nm<sup>[45]</sup>; 此外, 基于石墨烯的宽带工作特性, 该装置成功应用在 1 μm 波段的掺 Yb 光纤激光器中, 获得了双波长<sup>[58]</sup> 以及三波长<sup>[39]</sup> 的锁模耗散孤子输出.



(a) 熔锥光纤沉积石墨烯的实验装置; (b) 基于石墨烯溶液与倏逝波相互作用产生的光学沉积示意图.

图 4 熔锥光纤光学沉积石墨烯

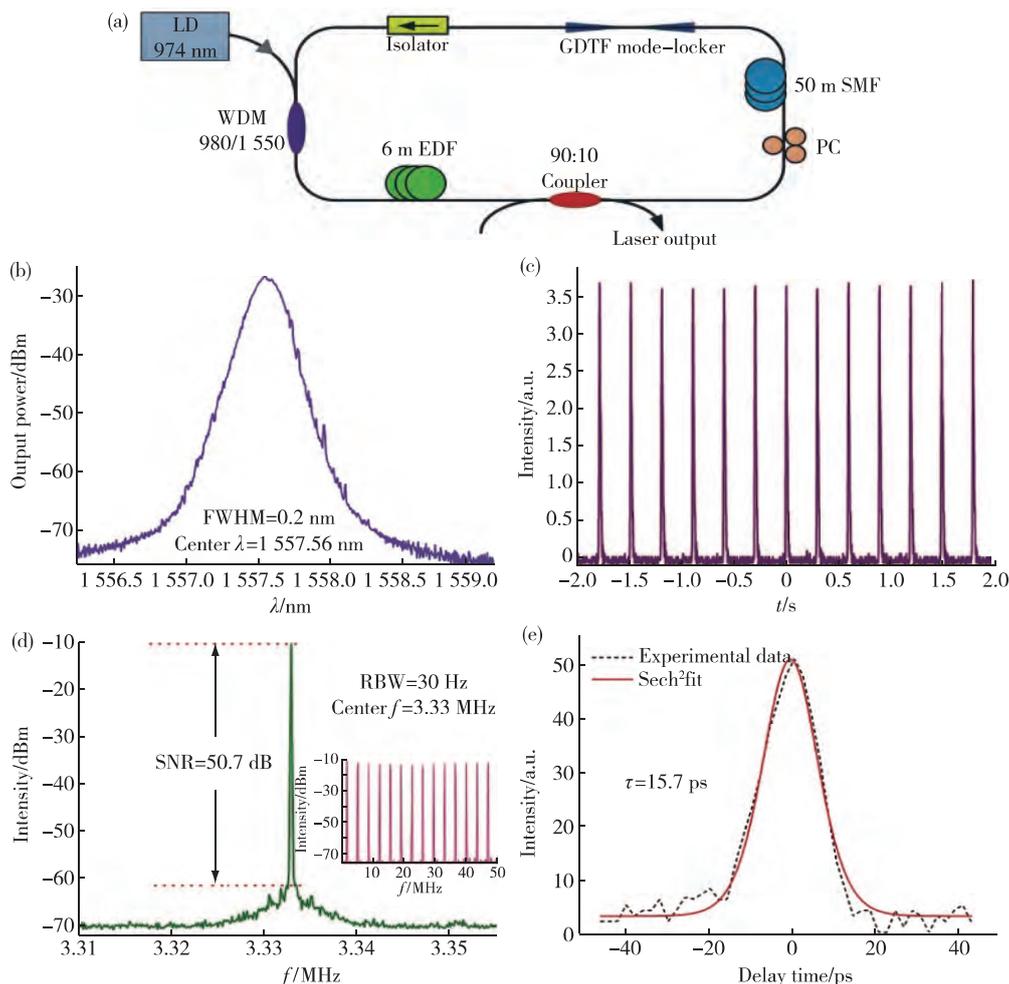
Fig. 4 Optical deposition of graphene onto tapered fiber

#### 4 石墨烯调 Q 光纤激光器的研究进展

被动调 Q 与被动锁模的一个共同点是都要使用 SA, 然而被动调 Q 展现出了许多不同于被动锁模的特征, 它主宰着大脉冲能量、大脉冲宽度及低重复频率领域, 因此一般情况下它们对 SA 的参数需求也不一致. 例如用于被动锁模的超快响应时间对被动调 Q 而言反而不利, 会引起额外的饱和损耗, 最佳的恢复时间应与调 Q 脉冲宽度相当. 虽然石墨烯的超快响应时间对调 Q 脉冲输出会产生不利影响, 然而石墨烯能够应用于被动调 Q 的一个重要内在优点是超宽带工作波长特性, 这也是它广泛应用于被动调 Q 光纤激光器的主要原因, 虽然其输出性能不如一些传统的方法, 但可通过外部手段来改善, 如采用光纤放大器增加输出脉冲能量等.

2010 年由厦门大学光电子技术研究所罗正钱副教授提出了石墨烯调 Q 光纤激光器<sup>[59]</sup>, 他采用光学沉积的方法把石墨烯吸附到光纤端面的纤芯部位(见图 6), 通过控制沉积功率以及沉积时间可以获得所需要的任意插入损耗, 随后利用图 3(a) 的“三明治结构”植入激光腔内部, 最终获得稳定的双波长调 Q 脉冲输出, 其中心波长为 1566.17 和 1566.35 nm, 典型的输出脉冲宽度 3.7 μs, 最大脉冲能量 16.7 nJ. 之后许多研究小组纷纷展开石墨烯调 Q 光纤激光器相关研究<sup>[60-67]</sup>, 激光器的输出性能以及工作波长都不断提升和扩展. 文献<sup>[60]</sup>报道了波长可调谐石墨烯调 Q 光纤激光器, 获得了波长调谐范围 1522~1555 nm 可变的调 Q 脉冲输出, 脉冲宽度大约 2 μs, 最大脉冲能量达 40 nJ. 事实上, 石墨烯不仅仅只有可饱和吸收效应, 它还表现出了可观的三阶非线性效应(如四波混频效应), 可以辅助形成稳定的多波长激励<sup>[68]</sup>. 基于这一效应, 我们报道了石墨烯引入的非线性四波混频, 以及其在 1 和 1.5 μm 波段上的应用, 最终在 1.5 μm 波段获得了 23 个波长同时激励以及在 1 μm 波段 5 波长同时激励的调 Q 脉冲输出<sup>[61]</sup>.

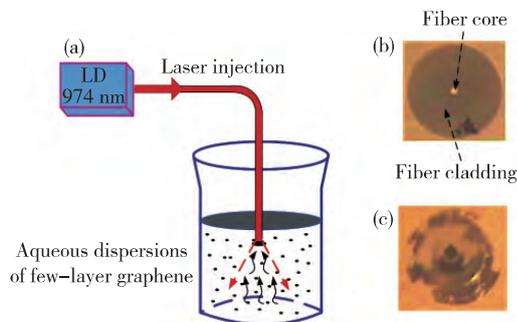
在上一节的分析中知道, 石墨烯锁模光纤激光器的主要工作波段都集中在 1.0 和 1.5 μm 附近, 在 2.0 μm 处也有少许报道<sup>[40,51,69]</sup>. 与锁模技术不同的是, 石墨烯调 Q 光纤激光器在 2 μm 及以上的波段表现出了令人激动的优异性能<sup>[63-67]</sup>, 这是由于调 Q 无需锁模技术的色散补偿, 因而石墨烯的宽带工作特性在调 Q 方面可以得到更加全面的研究. 在这一领域, 本课题组也采用了熔锥光纤结构获得了 2 μm 波段处能量达 6.71 μJ 的调 Q 脉冲<sup>[65]</sup>, 输出能量较最早的调 Q 激光器得到了巨大的提升. 国际上其他课题组也展开了大量的研究, 尤其是在最近的一篇报道中<sup>[67]</sup>, 作者采用了 CVD 方法制备的单层石墨烯并应用在 2 μm 的掺 Tm 光纤激光器中获得了迄今为止最大的单脉冲能量 18 μJ. 在更长波长方面, Wei 等<sup>[64]</sup>报道了 2.78 μm 掺 Er:ZBLAN 氟化物光纤激光器石墨烯调 Q 脉冲输出, 获得了 1.67 μJ 的单脉冲能量以及 2.9 μs 的脉冲宽度, 最近 Zhu 等<sup>[63]</sup>报道了 3 μm 波段的石墨烯调 Q 输出, 采用掺 Ho:ZBLAN 氟化物光纤作为增益介质, 最终获得了重复频率 100 kHz, 脉冲宽度 1.2 μs, 脉冲能量 1 μJ 的调 Q 脉冲, 这是迄今为止石墨烯 SA 的最长工作波长, 有理由相信石墨烯甚至可以用在由 Raman 散射技术以及光参量震荡技术产生的更长波段范围内.



(a) 被动锁模 EDFL 实验装置示意图; (b) 输出光谱; (c) 示波器上锁模脉冲序列; (d) 锁模脉冲基次谐波 RF 频谱,  $f_c = 3.33$  MHz, 内嵌图是宽带 RF 频谱; (e) 脉冲自相关曲线及高斯拟合曲线. LD(laser diode): 激光二极管; GDTF(graphene-deposited tapered fiber): 沉积石墨烯的熔锥光纤; EDF(Erbium-doped fiber): 掺铒光纤; SMF(single mode fiber): 单模光纤; PC(polarization controller): 偏振控制器; FWHM(full width of half maximum): 全半宽高.

图 5 典型的锁模光纤激光器实验装置及输出结果

Fig 5 Typical setup of mode-locked fiber laser and output results



(a) 光纤端面沉积石墨烯示意图; (b) 光纤端面在沉积石墨烯之前; (c) 光纤端面在沉积石墨烯之后.

图 6 光纤端面沉积石墨烯

Fig 6 Optical deposition of graphene onto fiber end face

## 5 总 结

在本综述中,我们首先介绍了石墨烯的基础性质,包括制备方法、线性以及非线性光学特性,随后详细介绍了目前石墨烯集成 SA 器件用于光纤激光器中的 3 种方法,并比较了各自的优劣势.在本文的最后回顾了目前石墨烯锁模和调 Q 光纤激光器的研究进展,并指出了本课题组在这一领域所取得的成就.值得强调的是,石墨烯简单的制备方法、易于集成有效 SA 器件、宽带工作特性以及与光纤激光器的高度兼容性等特点,使得它能够广泛地应用在脉冲光纤激光器中.未来的发展方向仍应瞄准石墨烯的宽带工作特

性及其在光纤激光器方面的灵活性,另外,为能够完全开发出石墨烯作为 SA 的优点,必须要控制并改善其调制深度、饱和能量密度、非饱和吸收损耗以及光学损伤阈值等参数。

### 参考文献:

- [1] Dausinger F, Lichtner F, Lubatschowski H. Femtosecond technology for technical and medical applications [M]. Berlin Heidelberg, Germany: Springer, 2004.
- [2] Fermann M E, Hartl I. Ultrafast fiber laser technology [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2009, 15(1): 191-206.
- [3] Keller U. Recent developments in compact ultrafast lasers [J]. Nature, 2003, 424(6950): 831-838.
- [4] Fermann A G M E, Sucha G. Ultrafast lasers: technology and applications [M]. Marcel Dekker, New York: CRC Press, 2003.
- [5] Agrawal G P. Applications of nonlinear fiber optics [M]. 2nd ed. New York, USA: Academic Press, 2001.
- [6] Paschotta R. Encyclopedia of laser physics and technology [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [7] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics [J]. Nature Photonics, 2010, 4(9): 611-622.
- [8] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [9] Wallace P R. The band theory of graphite [J]. Physical Review, 1947, 71(9): 622-634.
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [11] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(9): 563-568.
- [12] Somani P R, Somani S P, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD [J]. Chemical Physics Letters, 2006, 430(1/2/3): 56-59.
- [13] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [14] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. Science, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [15] Keller U, Weingarten K J, Kartner F X, et al. Semiconductor saturable absorber mirrors (SESAMs) for femto-second to nanosecond pulse generation in solid-state lasers [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(3): 435-453.
- [16] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhara M, et al. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(4): 042116.
- [17] Xing G C, Guo H C, Zhang X H, et al. The physics of ultrafast saturable absorption in graphene [J]. Optics Express, 2010, 18(5): 4564-4573.
- [18] Kumar S, Anija M, Kamaraju N, et al. Femtosecond carrier dynamics and saturable absorption in graphene suspensions [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(19): 191911.
- [19] Fuse K, Martinez A, Yamashita S. Stability enhancement of carbon-nanotube-based mode-locked fiber laser by Nitrogen sealing [C] // 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). Baltimore, USA: [s. n.], 2011: 1-2.
- [20] Song Y W, Goh C S, Set S Y, et al. Enhanced passive mode-locking of fiber lasers using carbon nanotubes deposited onto D-shaped fiber [C] // Presented at the 2006 Optical Fiber Communication Conference/National Fiber Optic Engineers Conference. Anaheim, USA: [s. n.], 2006: 2151-2153.
- [21] Song Y W, Jang S Y, Han W S, et al. Graphene mode-lockers for fiber lasers functioned with evanescent field interaction [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(5): 051122.
- [22] Wang J Z, Luo Z Q, Zhou M, et al. Evanescent-light deposition of graphene onto tapered fibers for passive Q-switch and mode-locker [J]. IEEE Photonics Journal, 2012, 4(5): 1295-1305.
- [23] Choi S Y, Cho D K, Song Y W, et al. Graphene-filled hollow optical fiber saturable absorber for efficient soliton fiber laser mode-locking [J]. Optics Express, 2012, 20(5): 5652-5657.
- [24] Liu Z B, He X Y, Wang D N. Passively mode-locked fiber laser based on a hollow-core photonic crystal fiber filled with few-layered graphene oxide solution [J]. Optics Letters, 2011, 36(16): 3024-3026.
- [25] Set S Y, Yaguchi H, Tanaka Y, et al. Mode-locked fiber lasers based on a saturable absorber incorporating carbon nanotubes [C] // Optical Fiber Communication Conference. Atlanta, Georgia: [s. n.], 2003: 1-3.
- [26] Sun Z, Hasan T, Torrisi F, et al. Graphene mode-locked ultrafast laser [J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 803-810.
- [27] Hasan T, Sun Z P, Wang F Q, et al. Nanotube-polymer

- composites for ultrafast photonics[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(38/39):3874-3899.
- [28] Sun Z P, Hasan T, Torrisi F, et al. Graphene mode-locked ultrafast laser [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(2):803-810.
- [29] Bao Q L, Zhang H, Wang Y, et al. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(19):3077-3083.
- [30] Zhang H, Tang D Y, Zhao L M, et al. Large energy mode locking of an erbium-doped fiber laser with atomic layer graphene [J]. *Optics Express*, 2009, 17(20):17630-17635.
- [31] Zhang H, Bao Q L, Tang D Y, et al. Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene-polymer composite mode locker [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(14):141103.
- [32] Zhao L M, Tang D Y, Zhang H, et al. Dissipative soliton operation of an ytterbium-doped fiber laser mode locked with atomic multilayer graphene [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(21):3622-3624.
- [33] Sun Z, Hasan T, Popa D, et al. Ultrafast fiber laser mode-locked by graphene based saturable absorber[C]//2010 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) and Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS). San Jose, USA: [s. n.], 2010.
- [34] Popa D, Sun Z, Torrisi F, et al. Sub 200 fs pulse generation from a graphene mode-locked fiber laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(20):203106.
- [35] Martinez A, Fuse K, 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.
- [36] Chang Y M, Kim H, Lee J H, et al. Multilayered graphene efficiently formed by mechanical exfoliation for nonlinear saturable absorbers in fiber mode-locked lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(21):211102.
- [37] Bao Q, Zhang H, Yang J X, et al. Graphene-polymer nanofiber membrane for ultrafast photonics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(5):782-791.
- [38] Martinez A, Fuse K, Yamashita S. Mechanical exfoliation of graphene for the passive mode-locking of fiber lasers [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(12):121107.
- [39] Zhengqian L, Yizhong H, Jinzhang W, et al. Multiwavelength dissipative-soliton generation in Yb-fiber laser using graphene-deposited fiber-taper[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2012, 24(17):1539-1542.
- [40] Zhang M, Kelleher E J R, Torrisi F, et al. Tm-doped fiber laser mode-locked by graphene-polymer composite [J]. *Optics Express*, 2012, 20(22):25077-25084.
- [41] Xu J, Liu J, Wu S D, et al. Graphene oxide mode-locked femtosecond erbium-doped fiber lasers [J]. *Optics Express*, 2012, 20(14):15474-15480.
- [42] Sotor J, Sobon G, Abramski K M. Scalar soliton generation in all-polarization-maintaining, graphene mode-locked fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(11):2166-2168.
- [43] Sobon G, Sotor J, Abramski K M. All-polarization maintaining femtosecond Er-doped fiber laser mode-locked by graphene saturable absorber [J]. *Laser Physics Letters*, 2012, 9(8):581-586.
- [44] Martinez A, Yamashita S. 10 GHz fundamental mode fiber laser using a graphene saturable absorber [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(4):041118.
- [45] Luo Z Q, Wang J Z, Zhou M, et al. Multiwavelength mode-locked erbium-doped fiber laser based on the interaction of graphene and fiber-taper evanescent field [J]. *Laser Physics Letters*, 2012, 9(3):229-233.
- [46] Jung M, Koo J, Debnath P, et al. A mode-locked 1.91  $\mu\text{m}$  fiber laser based on interaction between graphene oxide and evanescent field [J]. *Applied Physics Express*, 2012, 5(11):112702.
- [47] He X Y, Liu Z B, Wang D N. Wavelength-tunable, passively mode-locked fiber laser based on graphene and chirped fiber Bragg grating [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(12):2394-2396.
- [48] Wang Q Q, Chen T, Zhang B T, et al. All-fiber passively mode-locked thulium-doped fiber ring laser using optically deposited graphene saturable absorbers [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(13):131117.
- [49] Sotor J, Sobon G, Pasternak I, et al. Simultaneous mode-locking at 1565 nm and 1944 nm in fiber laser based on common graphene saturable absorber [J]. *Optics Express*, 2013, 21(16):18994-19002.
- [50] Song Y F, Li L, Zhang H, et al. Vector multi-soliton operation and interaction in a graphene mode-locked fiber laser [J]. *Optics Express*, 2013, 21(8):10010-10018.
- [51] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, et al. Thulium-doped all-fiber laser mode-locked by CVD-graphene/PMMA saturable absorber [J]. *Optics Express*, 2013, 21(10):12797-12802.
- [52] Lin Y H, Yang C Y, Liou J H, et al. Using graphene nano-particle embedded in photonic crystal fiber for evanescent wave mode-locking of fiber laser [J]. *Optics Express*, 2013, 21(14):16763-16776.
- [53] Jung M, Koo J, Park J, et al. Mode-locked pulse genera-

- tion from an all-fiberized, Tm-Ho-codoped fiber laser incorporating a graphene oxide-deposited side-polished fiber [J]. *Optics Express*, 2013, 21(17): 20062-20072.
- [54] Cizmeciyani M N, Kim J W, Bae S, et al. Graphene mode-locked femtosecond Cr: ZnSe laser at 2 500 nm [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(3): 341-343.
- [55] Baek I H, Lee H W, Bae S, et al. Efficient mode-locking of sub-70 fs Ti: sapphire laser by graphene saturable absorber [J]. *Applied Physics Express*, 2012, 5(3): 032701.
- [56] Liu J, Wu S D, Yang Q H, et al. 163 nJ graphene mode-locked Yb-doped fiber laser [C] // 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). Baltimore, USA: [s. n.], 2011.
- [57] Song Y W, Morimune K, Set S Y, et al. Polarization insensitive all-fiber mode-lockers functioned by carbon nanotubes deposited onto tapered fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(2): 021101-021103.
- [58] 张成, 罗正钱, 王金章, 等. 熔锥光纤倏逝场作用石墨烯双波长锁模掺镱光纤激光器 [J]. *中国激光*, 2012, 39(6): 25-29.
- [59] Luo Z Q, Zhou M, Weng J, et al. Graphene-based passively Q-switched dual-wavelength erbium-doped fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(21): 3709-3711.
- [60] Popa D, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene Q-switched, tunable fiber laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(7): 073106.
- [61] Luo Z Q, Zhou M, Wu D D, et al. Graphene-induced nonlinear four-wave-mixing and its application to multi-wavelength Q-switched rare-earth-doped fiber lasers [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2011, 29(18): 2732-2739.
- [62] Liu J, Wu S D, Yang Q H, 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.
- [63] Zhu G W, Zhu X S, Balakrishnan K, et al. Fe<sup>2+</sup>: ZnSe and graphene Q-switched singly Ho<sup>3+</sup>-doped ZBLAN fiber lasers at 3 μm [J]. *Optical Materials Express*, 2013, 3(9): 1365-1377.
- [64] Wei C, Zhu X S, Wang F, et al. Graphene Q-switched 2.78 μm Er<sup>3+</sup>-doped fluoride fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(17): 3233-3236.
- [65] Liu C, Ye C C, Luo Z Q, et al. High-energy passively Q-switched 2 μm Tm<sup>3+</sup>-doped double-clad fiber laser using graphene-oxide-deposited fiber taper [J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 204-209.
- [66] Jiang M, Ma H F, Ren Z Y, et al. A graphene Q-switched nanosecond Tm-doped fiber laser at 2 μm [J]. *Laser Physics Letters*, 2013, 10(5): 055103.
- [67] Tang Y L, Yu X C, Li X H, et al. High-power thulium fiber laser Q switched with single-layer graphene [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(3): 614-617.
- [68] Luo Z, Zhou M, Cai Z, et al. Graphene-assisted multi-wavelength erbium-doped fiber ring laser [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, 23(8): 501-503.
- [69] Currie M, Anderson T, Wheeler V, et al. Mode-locked 2 μm wavelength fiber laser using a graphene-saturable absorber [J]. *Optical Engineering*, 2013, 52(7): 076101.

## Progress on Pulsed Fiber Lasers Generated by Graphene-based Saturable Absorber

WANG Jin-zhang, CAI Zhi-ping\*, LUO Zheng-qian, XU Hui-ying

(Opto-Electronics Technology Institute, School of Information Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Single layer graphene is a 2D material which has remarkably electrical and optical properties. Especially, for the photonics applications, the absorption of single layer graphene is only 2.3% range from visible to infrared light. The unique electrical and optical properties of graphene enable them acted as excellent saturable absorbers that has ultrafast response and ultra-broadband operation. This review will highlight its linear and nonlinear optical properties. Then, we will present the overview and progress on current Q-switched and mode-locked fiber lasers generated by graphene. The related-achievements obtained by opto-electronics technology institute of Xiamen university in recent years will be specially emphasized as well.

**Key words:** graphene; saturable absorbers; mode-locking; Q-switching; fiber lasers