

基于羧基氧化石墨烯的调 Q 光纤激光器

孙宇航 靳伟 杜恭贺 李璐

(西安邮电大学 理学院, 陕西 西安 710121)

摘 要 由于羧基官能团在碳原子层内以及边缘处的大量分布,羧基氧化石墨烯(Carboxyl-functionalized graphene oxide,GO-COOH)具有比石墨烯及氧化石墨烯更强的水溶性和生物活性,而且羧基氧化石墨烯的制备方法更加灵活、简单,使其在可饱和吸收体领域表现出一定的应用优势.将二维材料 GO-COOH 与聚合物聚乙烯醇(PVA)混合制成饱和吸收体薄膜,在掺铒光纤激光器中实现了稳定的调 Q 运转.泵浦功率为 11-45 mW 时,激光器可以在 12.05-22.52 kHz 重复频率范围内进行调谐,调 Q 脉冲的脉冲宽度的可调谐范围为 19.81-4.66 μ s.当泵浦功率为 45 mW 时,得到最小调 Q 脉冲宽度为 4.66 μ s,最大单脉冲能量为 117.68 nJ.实验结果表明,羧基氧化石墨烯是一种有着广泛应用前景的二维非线性光学材料.

关键词 激光器;光纤激光器;调 Q;羧基氧化石墨烯

中图分类号 TN248.1

文献标识码 A

0 引言

调 Q 光纤激光器因其光束质量好、脉冲能量大、结构简单等特点,使得其在工业加工、生物医学、激光通讯等领域有着广泛的用途^[1,2].其中,以可饱和吸收体为脉冲调制器件的被动锁模和被动调 Q 技术,由于无需添加额外驱动装置所带来的低成本和高集成化优势被逐渐重视起来.目前,在光纤激光器中产生调 Q 脉冲主要是基于半导体可饱和吸收镜(SESAM)实现的,简易又高性能的 SESAM 器件不仅可以在激光器中轻松实现自启动,而且还可以作为一种稳定的调 Q 器件用于被动调 Q 激光巨脉冲的产生.并且,SESAM 参数的多样化也使得激光输出的脉冲种类更加丰富,激光器各方面性能也逐渐被提高.然而 SESAM 需要复杂的制备工艺,而且制备的 SESAM 只能在很窄的波长范围工作^[3].为了克服这一局限性,研究者不断探寻新的调 Q 材料器件.

近些年来,以石墨烯(Graphene)为代表的二维纳米材料开始进入人们的视野,并引起了广泛的关注.Graphene 具有零带隙的能带结构,这使它几乎对所有波段的光都发生吸收响应,同时,石墨烯还具有比 SESAM 更短的恢复时间,加上本身的高稳定性、高热导率以及高透光性,它在脉冲激光领域掀起了一场宽带可饱和吸收体的研究热潮.和 Graphene 一样,其他二维纳米材料也表现出了超快的宽带非线性光学响应,属于宽带可饱和吸收体范畴,这些二维纳米材料具有可调控的光电特性、超宽的工作带宽、较高的电子迁移率、较低的光散射损耗等优点,在光电子领域有着广阔的应用前景^[4-6].2009 年,新加坡南洋理工大学的鲍桥梁和英国剑桥大学的孙志培率先研究了石墨烯的可饱和吸收特性,并在光纤激光器中实现了脉冲输出^[7].2011 年厦门大学罗正钱等人将拉锥光纤和石墨烯结合在一起应用于光纤激光器中,实现了脉冲输出^[8].随后,拓扑绝缘体(Topological insulators, TIs)、过渡金属硫化物(Transition metal dichalcogenides, TMDs)、黑磷、锑烯、铋烯等二维材料相继被研究用作可饱和吸收体,并且在光纤激光器中实现了脉冲输出^[9-14].

收稿日期:2018-11-15

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(61705183);陕西省教育厅自然科学专项(2013JK0608);国家级创新训练项目(201711664015)资助

通讯作者:李璐,男,汉族,博士,讲师,研究方向:二维材料、光纤激光,E-mail:liluyoudian@163.com.

相比于其他二维纳米材料,石墨烯是最早被研究用作可饱和吸收体的.基于石墨可饱和吸收体,研究人员已经在 $1\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 等波段实现了脉冲输出^[15-17].氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)作为石墨烯的衍生物,与石墨烯不同的是,在二维碳原子表面存在一些含氧官能团,使得氧化石墨烯具有更好的水溶性.氧化石墨烯是一种由二维碳原子层与羟基、羧基、环氧基等含氧官能团共价结合而成的材料,多种官能团的出现使 GO 具有亲水性,又由于它属于 Graphene 制备过程的中间产物,直接通过石墨的化学剥离得到,因此成本较低,产量也很大,具有很大的应用优势.当含氧官能团分布在碳原子层边缘时,几乎不会影响碳原子层中碳原子的 sp^2 轨道杂化方式,此时,GO 具有和石墨烯类似的可饱和吸收特性和超快弛豫时间,而含氧官能团参与到碳平面内之后,会使得少数的 sp^2 轨道杂化碳原子会变为 sp^3 杂化,逐渐变多的 sp^3 杂化碳原子会隔离出一定局域化的 sp^2 杂化团簇. sp^2 和 sp^3 杂化碳原子的比例会使 GO 的弛豫时间和可饱和吸收参数发生相应变化.最近,羧基氧化石墨烯(Carboxyl-functionalized graphene oxide, GO-COOH)引起了研究者的注意,GO-COOH 结构中含有的羟基、环氧基和羧基等含氧官能团,使部分 sp^2 杂化轨道碳原子转换为 sp^3 杂化碳原子.在光入射时, sp^2 杂化区域的碳原子具有可饱和吸收特性,因而它具有和氧化石墨烯一样的非线性光学特性,而且具有比氧化石墨烯更好的水溶性,这使得羧基氧化石墨烯在作为可饱和吸收体在光纤激光器中的应用更加灵活、便捷^[18,19].

本文将羧基氧化石墨烯和聚合物聚乙烯醇(PVA)混合制备成 GO-COOH/PVA 吸收体薄膜,将其应用于掺铒光纤激光器中,实现了稳定的调 Q 运转.根据泵浦功率的不同,激光器可以在 12.05-22.52 kHz 重复频率范围内进行调谐,调 Q 脉冲的脉冲宽度的可调谐范围为 19.81-4.66 μs .当泵浦功率为 45 mW 时,得到最小调 Q 脉冲宽度为 4.66 μs ,最大单脉冲能量为 117.68 nJ.

1 GO-COOH/PVA 的制备

在本实验中,采用液相剥离法制备 GO-COOH 纳米片分散液.首先,精确称量 10 mg 的 GO-COOH 粉末,将其溶解到 10 ml 的去离子水中.为了使得 GO-COOH 纳米材料更加均匀的分散在去离子水中,将分散液放入超声波清洗机中超声 4 h.最终得到了深褐色的纳米片悬浮液,将悬浮液进行一个月的长时间静置,并未出现任何沉淀或絮状结构,说明 GO-COOH 在去离子水中的分散效果很好.

然后将分散液放入离心机中以 6000 转/min 的转速,离心 5 min.然后将得到的 GO-COOH 纳米片分散液与 PVA 溶液混合,然后将混合液放入干燥烘箱中进行干燥,温度为 60 度,干燥时间 48 h,最终得到 GO-COOH/PVA 薄膜型可饱和吸收体.羧基氧化石墨烯的拉曼测试图如图 1(a)所示,可以看到,D 峰位于 $1345\ \text{cm}^{-1}$ 处,G 峰位于 $1592\ \text{cm}^{-1}$ 处.其中 D 峰代表碳平面边缘因氧化形成的缺陷和无序结构,而 G 峰是由 C-C 键的伸缩振动产生,代表着有序的 sp^2 碳原子结构.因此,D 峰与 G 峰的强度比值反映着石墨烯的氧化程度,比值越大,说明氧化程度越大.而 GO-COOH 的拉曼谱中所显示的 D 峰与 G 峰的强度比值几乎已经达到 1,表明 GO-COOH 纳米片的结构中含有大量含氧官能团.图 1(b)为羧基氧化石墨烯的 TEM 测试图,分辨率为 500 nm,可以看到,羧基氧化石墨烯为多层结构.

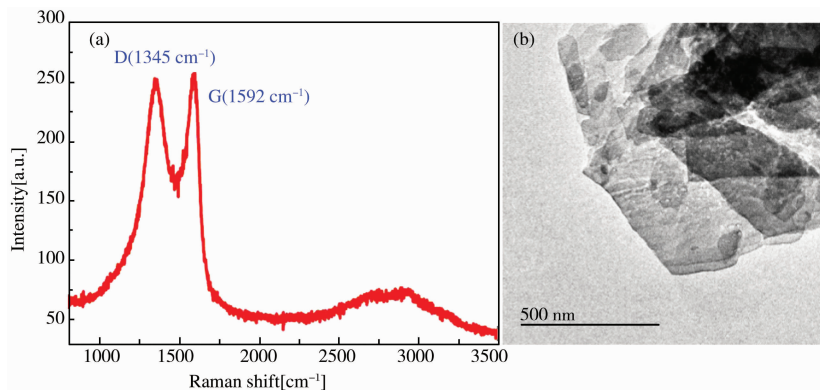


图 1 (a)羧基氧化石墨烯的拉曼光谱图;(b)羧基氧化石墨烯的 TEM 测试图

2 实验装置

图 2 为基于羧基氧化石墨烯的掺铒调 Q 光纤激光器装置图. 实验中采用环形腔结构, 光路包含器件如下: 泵浦耦合器 (Wavelength division multiplexer, WDM)、掺铒光纤 (Er-doped fiber, EDF)、偏振无关隔离器 (Polarization independent isolator, PI-ISO)、偏振控制器 (Polarization controller, PC)、可饱和吸收体 (SA)、输出耦合器 (Optical coupler, OC). 腔外的半导体激光器 (Laser diode, LD) 作为泵浦源, 最大输出功率为 650 mW. 其中, EDF 在 976 nm 处的吸收系数为 25 dB/m, 所用长度为 1.2 m; PI-ISO 用来保证谐振腔内激光的单向性; 调节 PC 可以使光纤激光器处于不同的偏振态; GO-COOH/PVA 薄膜吸收体夹在两跳线头之间来调节光脉冲输出; OC 的输出耦合比为 10:90, 90% 端口接入腔内, 10% 端口作为脉冲输出端. 实验中所用测试仪器如: 光谱仪型号: 横河 AQ6370D; 示波器: ROHDE&SCHWARZ RTO2014.

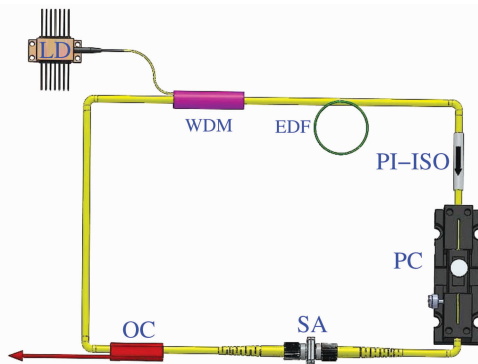


图 2 基于 GO-COOH/PVA 可饱和吸收体的调 Q 掺铒光纤激光器装置示意图

3 实验结果及分析

在本实验中, 当泵浦激光器泵浦功率为 11 mW 时, 光纤激光器开始输出稳定的调 Q 脉冲序列. 图 3 显示了泵浦功率为 11 mW、15 mW、20 mW、25 mW、30 mW、35 mW、40 mW、45 mW 时的脉冲序列, 可以看到, 随着泵浦功率的提高, 脉冲序列强度逐渐增强. 在某一特定泵浦功率下, 在示波器上没有观察到光纤激光器调 Q 输出脉冲序列明显的抖动现象, 输出脉冲序列强度均匀, 这说明得到的调 Q 运转非常稳定. 泵浦功率为 11 mW、20 mW、25

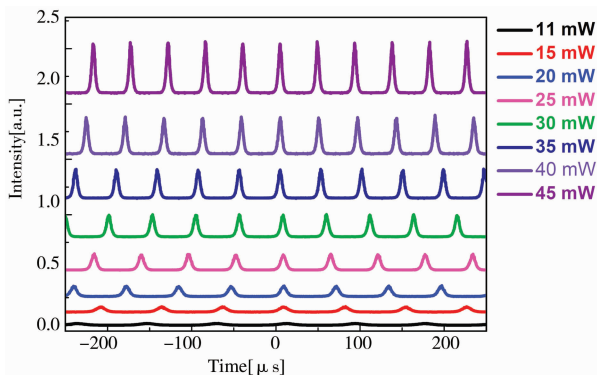


图 3 掺铒调 Q 光纤激光器脉冲序列图

mW、30 mW、35 mW、40 mW、45 mW 时的调 Q 脉冲光谱图如图 4(a) 所示, 可以看到, 泵浦功率为 11 mW 时, 调 Q 脉冲光谱顶部存在毛刺, 这是由于脉冲光中直流成分的存在, 而随着泵浦功率的增加到 20 mW 时, 光谱开始变得光滑. 从图 4(a) 中也可以看出, 泵浦功率为 20 mW、25 mW、30 mW、35 mW、40 mW、45 mW 时的调 Q 脉冲光谱越来越光滑. 从图 4(b) 可以看到, 随着泵浦功率从 20 mW 增加到 45 mW 过程中, 腔内功率不断增加, 因而腔内非线性效应逐渐增强. 故导致光谱的 3-dB 带宽 1 nm 增加到 2 nm, 也使得光谱的中心波长由 1562.2 nm 逐渐红移到 1564 nm 处.

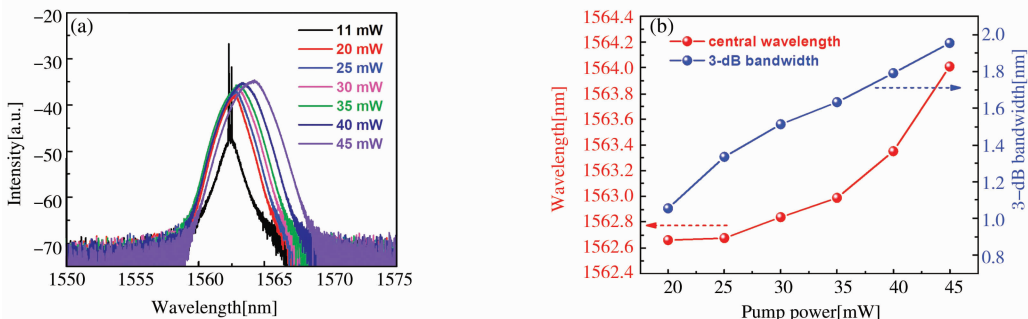


图 4 (a) 调 Q 脉冲的光谱图; (b) 调 Q 脉冲中心波长和 3-dB 带宽变化图

如图 5(a) 所示, 当连续增加泵浦功率时, 激光器的重复频率随着泵浦功率的增加而增加, 脉冲宽度随着泵浦功率的增加而减小, 这是调 Q 环形激光器的典型特性. 可以看到, 调 Q 脉冲的重复频率的可调谐范围为 12.05-22.52 kHz. 当泵浦功率为 11 mW 时, 脉冲重复频率为 12.05 kHz; 当泵浦功率增加到 45 mW 时, 脉冲重复频率增加到 22.52 kHz. 调 Q 脉冲的脉冲宽度的可调谐范围为 19.81-4.66 μ s. 当泵浦功率为 11 mW 时, 脉冲宽度为 19.81 μ s; 当泵浦功率增加到 45 mW 时, 脉冲宽度降低到 4.66 μ s. 由图 5(b) 可见, 输出功率

和单脉冲能量均随泵浦功率的增加而呈线性增加趋势,当泵浦功率为 11 mW 时,输出功率为 0.31 mW,单脉冲能量为 25.79 nJ;当泵浦功率为 45 mW 时,输出功率为 2.65 mW,单脉冲能量为 117.68 nJ.

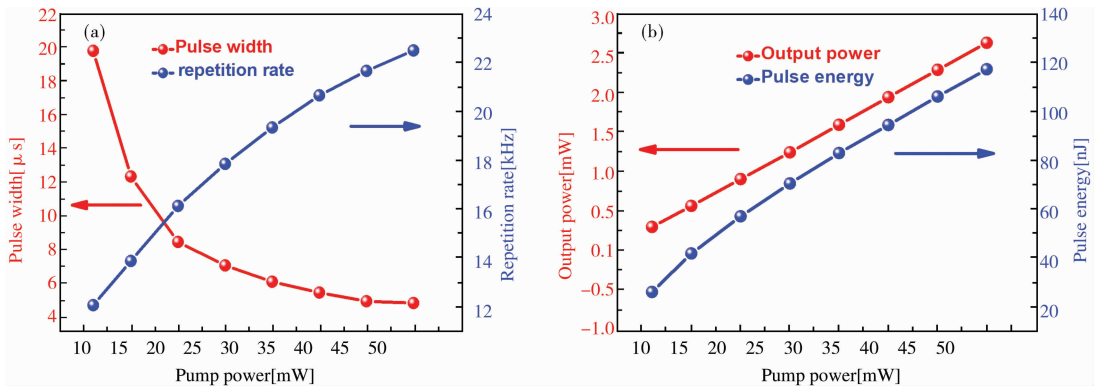


图5 (a)脉冲宽度和重复频率随泵浦功率的变化;(b)脉冲能量和输出功率随泵浦功率的变化

4 结论

研究了 1560 nm 附近基于羧基氧化石墨烯的全光纤被动调 Q 掺铒光纤激光器. GO-COOH 具有与石墨烯类似的非线性可饱和吸收特性,同时,由于羧基官能团在碳原子层内以及边缘处的大量分布,GO-COOH 具有比石墨烯及氧化石墨烯更强的水溶性和生物活性,使其在可饱和吸收体领域表现出一定的应用优势. GO-COOH/PVA 吸收体薄膜采用液相剥离法制备. 将吸收体薄膜插入到掺铒环形光纤激光腔,在不同的泵浦功率下实现了稳定的调 Q 运转. 根据泵浦功率的不同,激光器可以在 12.05-22.52 kHz 重复频率范围内进行调谐,调 Q 脉冲的脉冲宽度的可调谐范围为 19.81-4.66 μs . 当泵浦功率为 45 mW 时,得到最小调 Q 脉冲宽度为 4.66 μs ,最大单脉冲能量为 117.68 nJ. 结果显示羧基氧化石墨烯在非线性光学领域有着潜在的应用价值.

参 考 文 献

- [1] Huang J, Huang W, Zhuang W, et al. High-pulse-energy, passively Q-switched Yb-doped fiber laser with AlGaInAs quantum wells as a saturable absorber[J]. Opt Lett, 2009, 34: 2360-2362.
- [2] Luo Z, Zhou M, Weng J, et al. Graphene-based passively Q-switched dual-wavelength erbium-doped fiber laser[J]. Opt Lett, 2010, 35: 3709-3711.
- [3] Haiml M, Grange R, Keller U. Optical characterization of semiconductor saturable absorbers[J]. Appl Phys B, 2004, 79: 331-339.
- [4] Steinberg D, Gerosa R M, Pellicer F N, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide as saturable absorbers onto D-shaped fibers for sub 200-fs EDFL mode-locking[J]. Opt Mater Express, 2018, 8: 144.
- [5] 郭波, 欧阳秋云, 李施, 等. 基于石墨烯三元复合材料的双波长孤子激光器[J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703012.
- [6] 马志军, 魏荣妃, 胡志亮, 等. 2D 材料和准 2D 材料的非线性光学特性及应用[J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703002.
- [7] Bao Q, Zhang H, Wang Y, et al. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers[J]. Adv Func Mater, 2009, 19: 3077-3083.
- [8] 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 Phys Lett, 2012, 9: 229-233.
- [9] 金雨, 杜林, 蒋保国, 等. 基于碲化铋纳米片的全光可控调 Q 光纤激光器[J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0703014.
- [10] Guo B, Yao Y, Yang Y F. Dual-wavelength rectangular pulse erbium-doped fiber laser based on topological insulator saturable absorber[J]. Photon Res, 2015, 3: 94-99.
- [11] Liu W J, Liu M L, Yin J D, et al. Tungsten diselenide for all-fiber lasers with the chemical vapor deposition method[J]. Nanoscale, 2018, 10(17): 7971-7977.
- [12] Liu W J, Liu M L, OuYang Y Y, et al. Tungsten diselenide for mode-locked erbium-doped fiber lasers with short pulse duration[J]. Nanotechnology, 2018, 29(17): 174002.
- [13] Kong L, Qin Z, Xie G, et al. Black phosphorus as broadband saturable absorber for pulsed lasers from 1 m to 2.7 μm wavelength[J]. Laser Phys Lett, 2016, 13: 045801.
- [14] Guo B, Wang S H, Wu Z X, et al. Sub-200 fs soliton mode-locked fiber laser based on bismuthene saturable absorber[J]. Opt Express,

2018,26(18):22750-22760.

- [15] Tan W D, Su C Y, Knize R J, et al. Mode locking of ceramic Nd:yttrium aluminum garnet with graphene as a saturable absorber[J]. Appl Phys Lett, 2010,96(3):031106.
- [16] Cizmeciyan M N, Kim J W, Bae S, et al. Graphene mode-locked femtosecond Cr:ZnSe laser at 2500 nm[J]. Opt Lett, 2013,38(3):341-343.
- [17] Boguslawski J, Sotor J, Sobon G, et al. Graphene oxide paper as a saturable absorber for Er- and Tm-doped fiber lasers[J]. Photon Res, 2015,3(4):119-124.
- [18] Lv R D, Li L, Wang Y Y, et al. Carboxyl graphene oxide solution saturable absorber for femtosecond mode-locked erbium-doped fiber laser[J]. Chin Phys B, 2018,27(11):114214.
- [19] Zhao F Y, Wang Y S, Wang Y Y, et al. Graphene oxide-COOH as a new saturable absorber for both Q-switching and mode-locking fiber lasers[J]. Chin Opt Lett, 2017,15(10):101402.

Q-Switched Fiber Laser with Carboxyl-functionalized Graphene Oxide

SUN Yu-hang JIN Wei DU Gong-he LI Lu

(School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract Due to the large distribution of carboxyl functional groups within the carbon atom layer and at the edges, Carboxyl-functionalized graphene oxide (GO-COOH) has stronger water solubility and biological activity than graphene and graphene oxide. In addition, the fabrication method of GO-COOH is more flexible. So it has potential advantages in the field of wideband saturated absorbers. Using the GO-COOH acts as a saturable absorber (SA) in Er-doped fiber (EDF) laser cavity, we obtain the Q-switching operation. The GO-COOH SA is prepared by mixing the GO-COOH nanosheets with PVA. By incorporating the GO-COOH/PVA film into EDF laser cavity, stable Q-switched pulses are generated. The shortest pulse duration is 4.66 μs , and the maximum single pulse energy is 117.68 nJ. The experimental results evidently show that the GO-COOH possesses the potential in photonics applications.

Key words lasers; fiber lasers; Q-switched; Carboxyl-functionalized graphene oxide

(上接第 52 页)

采用空间映射方法优化卫星通信圆极化微带天线

徐娟 赵建平 张月 井甜甜

(曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165)

摘要 论文提出了一款宽频带圆极化多层微带天线, 天线具有两个不同尺寸的圆形辐射贴片进而展宽了带宽. 采用 3 dB 定向耦合器与天线集成在一起, 为天线提供幅度相同, 相位相差 90° 的两路信号来实现圆极化特性. 由于该天线结构复杂, 设计过程中计算量比较大, 文论中采用渐进空间映射算法进行优化, 节省了时间, 提高了效率. 天线优化结果: 0.87-2.55 GHz 的阻抗带宽和 0.94-2.16 GHz 的轴比带宽. 对天线加工、测试, 测量结果可以实现 0.88-2.55 GHz 的阻抗带宽和 0.96-2.16 GHz 的轴比带宽. 通过比较可以看出测量结果与仿真结果吻合较好, 进一步验证了空间映射方法的有效性.

关键词 微带天线; 圆极化; 3 dB 定向耦合器; 渐进空间映射