

## 低维材料非线性光学与器件专题编者按

### Preface to the special topic: Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 180101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.180101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.180101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

探索凝聚态中的马约拉纳粒子专题编者按

Preface to the special topic: Majorana in condensed matter

物理学报. 2020, 69(11): 110101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.110101>

低维限域结构中水与物质的运输

Water and mass transport in low-dimensional confined structures

物理学报. 2019, 68(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# 低维材料非线性光学与器件专题编者按

DOI: 10.7498/aps.69.180101

2004年, 石墨烯的首次发现为具有独特光子和光电特性的二维材料的发展打开了大门. 二维材料通常被称为原子薄层材料, 其厚度可减至单层或几层. 强的层内共价和弱的层间范德瓦耳斯力是二维材料的典型特征. 不同厚度和电子结构的二维材料使其可以在紫外到太赫兹的波长范围内进行光学响应, 极大地扩展了二维材料在光子学领域的应用范围. 二维材料还具有优异的光子特性, 如泡利阻塞诱导的饱和吸收、超快的弛豫时间和高度的光学非线性, 为其在光子学领域广泛的应用奠定了基础. 由于原子层的二维材料具有机械稳定性和表面自然钝化的特点, 可无选择性地牢固地集成到其他结构中, 如平面波导、玻璃纤维、光学微腔和其他二维层状结构, 而不会出现“晶格失配”问题. 此外, 二维材料的光学性质可以通过电选通、光激励、或化学掺杂来精确控制. 二维材料的这些优点奠定了其在集成光子学领域不可动摇的地位. 目前, 许多不同的二维材料已被成功应用于各种光子器件, 包括光调制器、光探测器、饱和吸收体和光开关. 制备高质量的材料, 设计器件的结构, 充分发挥二维材料的非线性光学、高载流子迁移率和各向异性等特性, 是获得高性能器件的必要条件. 作为 21 世纪最热门研究课题之一, 基于二维材料的光子学应用正朝着高性能、高质量和高集成度方向发展.

应《物理学报》编辑部的邀请, 我们邀请了部分活跃在研究二维材料集成光子学的第一线的中青年科学家, 组织了本期的专题. 鉴于二维材料和光学属于交叉学科, 具有多样性及复杂性的特点, 本专题只能重点介绍二维材料和非线性光学领域的部分研究成果, 与读者和同行分享. 本期专题文章大致分成如下几方面: 1) 低维半导体材料及其异质结在非线性光学和激光器领域的研究进展; 2) 二维材料在全光器件的研究进展和发展前景; 3) 等离激元纳米材料在超快光开关和脉冲激光方面的应用进展; 4) 二维过渡金属硫化物在二次谐波中的研究现状; 5) 太赫兹半导体激光光频梳研究进展; 6) 二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的研究进展; 7) GeSe<sub>2</sub>、MnPS<sub>3</sub>、Ag@SiO<sub>2</sub>、铋纳米片、碳纳米管在非线性光学和光子器件中的应用等.

本专题汇总了低维材料在非线性光学领域和光子器件应用的研究现状, 并对低维材料集成光子学的发展前景进行了展望. 我们衷心地希望本专题能有助于海内外华人学者对该领域的进一步了解, 吸引更多年轻学者的关注和加入, 为低维材料在光子学领域的实际应用和产业化发展增添新生力量.

(客座编辑: 深圳大学 张晗; 中国科学院上海光学精密机械研究所 王俊; 北京航空航天大学 张梦)

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

## Preface to the special topic: Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

DOI: 10.7498/aps.69.180101



## 二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的应用

刘志伟 张斌 陈彧

### Two-dimensional nanomaterials and their derivatives for laser protection

Liu Zhi-Wei Zhang Bin Chen Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200313

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200313>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

物理学报. 2017, 66(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217702>

基于二维纳米材料的超快脉冲激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials

物理学报. 2019, 68(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190751>

非线性光学超构表面

Nonlinear photonic metasurfaces

物理学报. 2017, 66(14): 147803 <https://doi.org/10.7498/aps.66.147803>

高效率三倍频产生355 nm皮秒激光的实验研究

Efficient third harmonic generation of 355 nm picosecond laser pulse

物理学报. 2019, 68(12): 124205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190513>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# 二维纳米材料及其衍生物在激光防护领域中的应用\*

刘志伟 张斌 陈或†

(华东理工大学化学与分子工程学院, 结构可控先进功能材料及其制备技术教育部重点实验室, 上海 200237)

(2020年2月29日收到; 2020年5月2日收到修改稿)

为了实现同步防护脉冲激光和连续波或准连续波激光的攻击, 人们在过去几十年间已经投入了大量的人力和物力来研发高性能光限幅材料. 石墨烯、过渡金属硫化物、黑磷等二维纳米材料拥有许多优异独特的性质, 激发了全世界的广泛研究兴趣. 本文简要回顾了基于石墨烯、黑磷、过渡金属硫化物和钙钛矿等最具代表性的二维材料及其有机/高分子衍生物在激光防护领域中的研究进展、存在的亟待解决的关键科学问题和未来的发展趋势. 为了充分利用这些二维纳米材料的优点, 人们可以使用功能小分子或聚合物与它们进行共混掺杂, 制备复杂的多相材料体系, 也可以将可溶性的有机/高分子共价功能化的二维纳米材料掺杂于高分子基质中形成主客体复合材料, 这些制备方法有助于促进或提高整个体系的光限幅能力. 总而言之, 一个优化的复杂的多组份纳米材料体系能极大地增强光限幅器件的性能和适应性. 此外, 开展二维纳米材料和它们的衍生物在不同固体基质中展现出来的光物理和光子性质研究, 将有助于在分子水平上实现对这些纳米材料的改性.

**关键词:** 二维纳米材料, 共价化学修饰, 非线性光学, 光限幅**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200313

## 1 引言

2018年诺贝尔物理学奖授予 Arthur Ashkin, Gérard Mourou 和 Donna Strickland, 以表彰他们在激光物理学领域做出的开创性贡献. Gérard Mourou 和 Donna Strickland 专注于研究超高能量、超短脉冲激光的产生方法, 而 Arthur Ashkin 所发明的光镊技术则极大地促进了生物医药领域的发展. 他们的贡献改变了激光物理学的发展, 同时也促进了其他学科 (尤其是生物、化学和医药学科) 的发展 [1-9]. 激光除了广泛应用于民用领域外, 还被发展成为各类激光武器, 以其高速、重复打击、目标杀伤精准、破坏程度可控、抗电磁干扰以

及操作成本经济等特点, 在未来战争、反恐、安保、救援中具有独特而重要的战略战术价值. 以美国为首的西方发达国家在高度重视先进激光武器研发的同时, 也极力推进激光防护研究, 期待对所有高价值军/民平台光电载荷、军用装备及人员进行有效的激光防护. 在过去二十多年里, 人们为了获得能有效防护激光的功能材料做了不懈的努力, 诸如富勒烯、碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯、卟啉、酞菁、萘酞菁、混合金属络合物、碳黑悬浮物、金属/金属氧化物纳米颗粒/纳米线、半导体纳米颗粒/纳米线、高分子及其复合物、有机/无机复合材料等非线性光学材料陆陆续续被制备出来 [10-17].

近年来, 二维功能材料 (石墨烯、六方氮化硼、

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61378072) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [chentangyu@yahoo.com](mailto:chentangyu@yahoo.com)

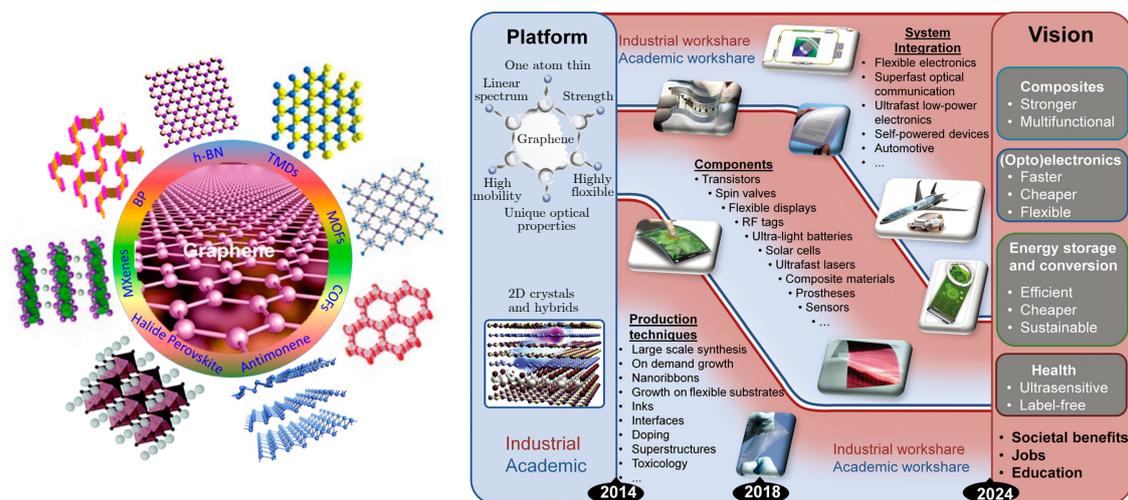

 图 1 几种典型的二维材料及其应用示意图<sup>[29]</sup>

 Fig. 1. Schematic illustration of different kinds of typical ultrathin 2D nanomaterials<sup>[29]</sup>.

过渡金属卤化物、石墨化氮化碳、层状金属氧化物等)、二维聚合物、金属-有机框架、钙钛矿、黑磷 (black phosphorus, BP) 等 (图 1) 及衍生物因其独特的结构特征和优异的性质, 在场效应晶体管、光调制器、锁模和  $Q$  开关激光、光限幅、信息和能源存储、射频器件、化学传感器等领域已展现出越来越重要的潜在应用价值<sup>[18–28]</sup>. 2014 年, 来自全球各地六十四位材料学家共同撰写了《石墨烯及其他二维材料的发展路线图》<sup>[29]</sup>, 为二维材料未来的发展指明了方向. 然而, 这些二维材料不溶解于任何有机溶剂, 严重限制了材料的溶液加工和应用能力. 利用“预先合成得到的有机或高分子接枝到 (grafting to) 二维纳米片上”或“从二维材料表面直接生长接枝 (grafting from) 出有机基团或高分子链”的合成战略, 可以设计和制备出一大批基于二维纳米材料的有机/高分子光电功能材料. 本文综述了近几年来在光限幅领域基于石墨烯、BP、过渡金属硫化物和钙钛矿等最具代表性的二维材料及其有机/高分子衍生物的研究进展、存在的关键科学问题及未来发展趋势.

## 2 光限幅机理

从工作原理上, 激光防护技术可分为基于线性光学原理的激光防护技术和基于非线性光学 (nonlinear optics, NLO) 原理的激光防护技术两大类. 此外, 还有热致相变型防护技术和机械微结构防护技术等. 相对而言, 基于非线性光学原理的

激光防护材料具有广谱抗变波长激光的能力, 响应时间快、保护器激活后不影响仪器的探测或图像处理与传输能力, 能有效地将激光强度降低到光学仪器、军用装备及人眼能接受的水平, 具有极高的实际应用价值, 也是国际上在此领域的重点研究课题. 如图 2 所示, 最重要的激光防护 (光限幅, optical limiting, OL) 机理主要包括激发态反饱和和吸收 (reverse saturable absorption, RSA)、双光子/多光子吸收 (two photon absorption/ multiphoton absorption, TPA/MPA)、自由载流子吸收 (free-carrier absorption, FCA)、非线性折射 (nonlinear refraction, NLR) 和非线性散射 (nonlinear scattering, NLS)<sup>[11]</sup>. 在可见光区域 RSA 材料在溶液和固体薄膜中的防护范围介于 400–600 nm 之间, 而 TPA 材料则因在 600–800 nm 区域的激发态吸收而产生光限幅效应. NLS 材料的光限幅效应区域可以延伸到近红外区域. RSA, FCA 和热效应诱导的非线性折射涉及到累积的非线性效应, 而 MPA 和自由电子效应导致的非线性折射则属于瞬时非线性效应. 前者取决于沉积于样品中的能量通量, 而后者则仅仅依赖于入射激光的瞬时强度. RSA 通常产生于激发态吸收截面大于基态吸收截面的分子体系. 随着入射光的能量增加, 反饱和和吸收材料对光的吸收也进一步增加, 透光程度降低. MPA (尤其是 TPA) 是一种重要的瞬时非线性效应, 很容易在许多半导体材料中观察到. 在价带中的电子通过一个虚拟的中间态吸收多个光子激发跃迁至材料的导带. 对于 FCA 而言, 在导带

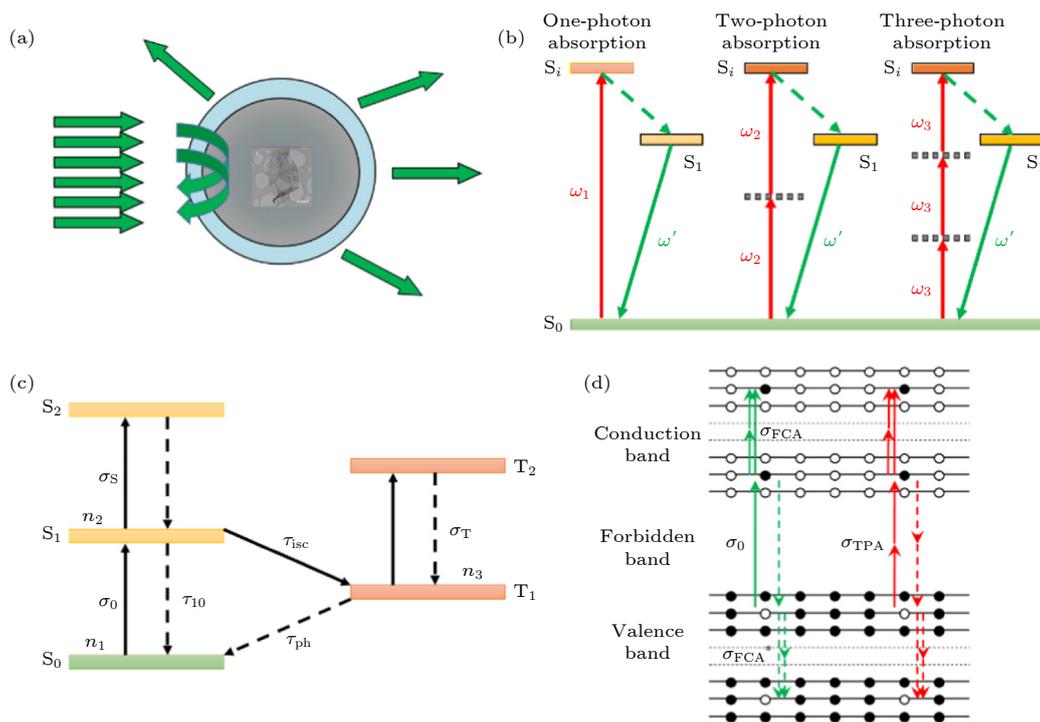

 图 2 光限幅机理 (a) 非线性散射; (b) 多光子吸收; (c) 反饱和和吸收; (d) 自由载流子吸收<sup>[1]</sup>

 Fig. 2. Optical limiting mechanisms: (a) Nonlinear scattering; (b) multi-photon absorption; (c) reverse saturable absorption; (d) free-carrier absorption<sup>[1]</sup>.

(电子) 和价带 (空穴) 中通过光子吸收或热效应生成的载流子能够持续地吸收光子进而从低能级跃迁至高能级. 当生成的自由载流子数量很多的话, 这个过程可以起到一些作用. NLR 可以来自  $\chi^{(3)}$  的实部 (电子克尔非线性), 是瞬时或瞬态非线性, 也可以来自光子吸收或热效应诱导的累积载流子生成效应. 来自 NLR 的自聚焦或自散焦可以应用于光限幅. NLS 在基于纳米材料的光学过程中起着很重要的作用. 散射通常包括瑞利散射、廷德尔散射和拉曼散射. 当粒子尺寸小于或远小于入射光的波长时 (小于波长的十分之一), 其各方向上的散射光强度不一样, 其与入射光的波长四次方成反比, 这种现象称为瑞利散射, 此时可以使用瑞利散射理论分析. 然而, 当散射中心的尺寸与入射光波长相当或更大时, 散射强度与频率的二次方成正比, 并且散射在光线向前方向比向后方向更强, 方向性比较明显, 此时可以使用米氏散射理论进行分析. 与 MPA 一样, NLS 对于入射光的窄共振波长范围不敏感, 因此可能会对宽带光限幅响应有贡献. 文献中已经提出了许多诱导散射中心的方法. 这种散射中心既可以来自于溶剂气泡的生成, 也可以来自于在纳米材料表面形成的等离子体和包裹

纳米粒子的溶剂的热效应导致的折射率不连续性. 从实际应用角度讲, 尽可能设计具有多种光限幅机制 (如反饱和吸收、双光子、光散射等) 的非线性光学材料, 实现宽光谱激光防护是非常理想的, 但具有相当的挑战性.

## 2.1 非线性散射

非线性散射在纳米材料的非线性光学响应过程中起着非常重要的作用. 本征石墨烯和氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 分散液产生的光限幅效应的主要机理通常归属于热诱导的非线性散射. 如图 2(a) 所示, 高强度光束被散射进更大的空间范围, 从而导致光束强度的减小. 按照米氏散射理论, 在纳米材料中入射光束并不能被有效地散射, 有效的光限幅必须源于大的散射中心的形成, 而且散射中心的尺寸应处于入射激光波长范围. 散射中心的散射强度对于入射光波长不敏感, 导致限幅光谱范围更加宽泛. 在石墨烯和 GO 分散液中, 诱导形成的散射中心通常有两个来源: 1) 溶剂气泡的形成和生长, 这个过程归属于石墨烯纳米片和溶剂之间的热能量转移; 2) 微等离子体的形成和膨胀, 这个过程与石墨烯纳米片的离子化有关. 也就是说溶剂

的热力学性能对石墨烯悬浮液的光限幅性能有很大的贡献. 例如, 分散于低沸点溶剂中的石墨烯展示出较低的光限幅阈值和比较好的光限幅效应; 在具有较小表面张力的溶剂中能很快形成热诱导的溶剂泡, 这种溶剂泡能在很短的时间内达到有效散射的临界尺寸, 导致快速的光限幅响应. 对于 NLS 为主的光限幅现象中, 溶剂的表面张力比溶剂的沸点或黏度起着更加重要的作用. 因此, 通过调控溶剂参数可以很好地调控石墨烯分散液的光限幅性能. Wang 等<sup>[30]</sup>在平衡条件假设下建立了一个简单的模型来评估气泡的直径与有机溶剂分散剂的表面张力之间的关系:

$$2\gamma = 3nRT / (4\pi r^2 - pr), \quad (1)$$

式中,  $\gamma$  是表面张力,  $n$  是气体摩尔数量,  $R$  是普适气体常数,  $T$  是气泡的绝对温度,  $p$  是远离气泡的压力,  $r$  是激光脉冲结束时的气泡半径.

Belousova 等<sup>[31,32]</sup>开发了一种理论模型来解释碳纳米材料的光限幅机理. 在这个模型中, 整个限幅过程可以用三步来描述: 1) 溶剂气泡的形成和膨胀动力学; 2) 膨胀溶剂泡的米氏散射; 3) 散射媒介的非线性传播. 尽管建模对象是准球形的碳纳米颗粒, 但基于米氏理论的预测仍然可以对纳米材料进行定性分析, 也有助于理解气泡的生长动力学以及石墨烯和 GO 分散液中的光限幅过程. Belousova 的模拟结果表明, 当气泡生成并对入射光进行有效限幅时, 散射截面随着气泡的尺寸增加而显著增大, 与此同时吸收截面则逐渐减小到忽略不计.

根据 Beer-Lambert 定律, 石墨烯分散液的线性透过率可以表示如下:

$$T_0 = \exp(-\delta_0 NL), \quad (2)$$

式中  $\delta_0$  是线性消光截面. 因为透过率的降低是由米氏散射引起的, 降低的透过率也可以用以下 Beer-Lambert 公式表示:

$$T_{\text{NLO}} = \exp(-\delta_{\text{NLO}} NL), \quad (3)$$

式中  $\delta_{\text{NLO}}$  是非线性消光截面, 综合 (2) 式和 (3) 式可以给出线性和非线性消光截面比:

$$\delta_{\text{NLO}} / \delta_0 = \ln T_{\text{NLO}} / \ln T_0, \quad (4)$$

在方程 (4) 中, 假定石墨烯纳米片的数量密度  $N$  在线性和非线性条件下均为常数. 由于散射截面随着微气泡尺寸的增加而显著增加, 吸收截面可以忽略不计, 可以把微气泡看着是非吸收的电介质球, 则

相应的散射截面能够通过米氏理论表示如下:

$$\delta = \frac{2\pi r'^2}{q^2} \sum_{l'=1}^{\infty} (2l'+1) (|a_{l'}|^2 + |b_{l'}|^2), \quad (5)$$

式中,  $a_{l'}$  和  $b_{l'}$  分别是用 Bessel 函数定义的系数及其微分,  $l'$  是一个整数,  $q$  是相应的尺寸参数,  $r'$  是微散射体的直径. 将方程 (5) 代入方程 (3) 就可以估算出  $T_{\text{NLO}}$ , 它是基于估算的数量密度得出的微气泡直径的函数.

## 2.2 多光子吸收

许多共轭聚合物、有机发色团和 GO 都拥有很大的 TPA 截面, 在光限幅领域具有重要的潜在应用价值. 与单光子 (短波吸收、长波发射) 不同, 如图 2(b) 所示, TPA 是在激光作用下分子同时吸收两个能量较低的光子, 通过一个“虚拟”的中间态而跃迁到激发态的过程, 能完成 600—800 nm 区域激光防护任务. 具有两个特点: 1) 长波吸收、短波发射, 相对于单光子吸收能有效地减小瑞利散射和线性吸收, 激发光对介质的穿透力强. 2) TPA 的强度与入射光强的平方成正比. 在紧聚焦的条件下, TPA 只发生在焦点附近  $\lambda^3$  大小量级的空间体积内. 这一特点使得发色团的激发拥有极好的空间选择性. TPA 过程可通过 Beer-Lambert 方程来描述:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \beta I) I, \quad (6)$$

在方程 (6) 中,  $\alpha$  是线性吸收系数, 单位是  $\text{m}^{-1}$ ;  $\beta$  是 TPA 系数, 单位是  $\text{m}/\text{W}$ . 假定在低入射强度时线性吸收可以忽略, 透过强度可以表达如下:

$$I(L) = I_0 / (1 + I_0 \beta_0 L), \quad (7)$$

式中,  $L$  表示通过材料的路径长度,  $I_0$  代表入射光强度. (7) 式被称为非饱和模型, 作为非饱和 TPA 系数的  $\beta_0$  是一个常数. 当吸收饱和时, TPA 系数  $\beta$  将不再是常数而是强度  $I$  的函数:

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I/I_s), \quad (8a)$$

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I^2/I_s^2), \quad (8b)$$

$$\beta(I) = \beta_0 / (1 + I^2/I_s^2)^{1/2}. \quad (8c)$$

(8) 式中,  $I_s$  是 TPA 诱导的饱和强度. 方程 (8a) 适用于半导体材料的双曲饱和模型; 方程 (8b) 和方程 (8c) 分别是均匀展宽和非均匀展宽材料的 TPA 饱和度. 把方程 (8) 代入方程 (6) 可以进行数值模拟或数值仿真. 透过强度随入射光强度的增加而降

低,从而产生了光限幅效应. TPA 诱导产生光限幅的能力强烈取决于 TPA 系数、入射光强度和传播长度  $L$ . 而 TPA 系数与 TPA 截面有关,这个截面是激发波长的函数. 来自 TPA 材料的光限幅效应更加有利于防护短的入射脉冲,因为飞秒级短脉冲的强度比纳秒级长脉冲的强度要强. 此外,  $\beta$  与三阶非线性光学磁化率的虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}$  相关:

$$\text{Im}\chi^{(3)} = 10^{-7} c \lambda n^2 \beta / (96\pi^2), \quad (9)$$

式中,  $c$  是光速,  $\lambda$  是入射光的波长,  $n$  是折射率.

### 2.3 激发态反饱和和吸收

GO、富勒烯、酞菁和卟啉对于可见区域的激光脉冲展现出优异的反饱和和吸收性能. 在一个分子体系中,当激发单重态和激发三重态的吸收截面大于基态的吸收截面的时候,就产生 RSA,促进了材料对激光的吸收能力和对入射激光的光学限幅性. 一个简单的能级模型可以用来描述或模拟在 GO 中的 RSA 过程. 电子态的振动能级可以忽略不计. 如图 2(c) 所示,初始激发后,电子从基态  $S_0$  跃迁至第一激发单重态  $S_1$ ,在激光的脉冲宽度内位于  $S_1$  的电子继续激发到  $S_2$ ,然后迅速弛豫到  $S_1$ . 从  $S_1$  回到基态则发出荧光,也可以通过系间串跃到第一激发三重态  $T_1(\tau_{isc})$ ,之后继续激发到  $T_2$ ,再从  $T_2$  弛豫到  $T_1$ . 若处于  $T_1$  的电子重新回到基态  $S_0$ ,则发出磷光. 磷光的寿命 ( $\tau_{ph}$ ) 比系间串跃的寿命 ( $\tau_{isc}$ ) 要长很多,其波长大于荧光的波长. 为了进一步简化,可以假设  $S_2$  和  $T_2$  态的弛豫过程非常迅速,以至于可以忽略这两态. 此外,由于较小的荧光量子产率,  $S_1$  态的受激发射也可忽略.

基于上述电子跃迁过程,这个体系可以通过以下三个微分速率方程来描述:

$$\partial n_1 / \partial t = -\sigma_0 I n_1 / (h\nu) + n_2 / \tau_{10} + n_3 / \tau_{ph}, \quad (10a)$$

$$\partial n_2 / \partial t = \sigma_0 I n_1 / (h\nu) - n_2 / \tau_{isc} - n_2 / \tau_{10}, \quad (10b)$$

$$\partial n_3 / \partial t = n_2 / \tau_{isc} - n_3 / \tau_{ph}, \quad (10c)$$

方程 (10) 中,  $n_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) 是指  $S_i$  和  $T_i$  的布居数. 激光束的衰减可以通过传播方程来表示,此时吸收系数  $\alpha$  包含从  $S_1$  到  $T_1$  的激发态吸收.

$$\partial I / \partial z = -(\sigma_0 n_1 + \sigma_S n_2 + \sigma_T n_3) I, \quad (11)$$

式中,  $\sigma_0$ ,  $\sigma_S$  和  $\sigma_T$  分别代表  $S_0$ ,  $S_1$  和  $T_1$  的吸收截面. 由于酞菁分子的寿命通常为皮秒级,远小于纳秒脉冲激光,因此在稳态近似下方程 (10) 中的所有时间导数都可以归零. 在这种情况下,依赖于强

度的吸收系数可以通过 (10) 式和 (11) 式推导出来:

$$\alpha(I, I_{sat}, \kappa) = \alpha_0 (1 + \kappa I / I_{sat}) / (1 + I / I_{sat}), \quad (12)$$

式中  $\kappa = \sigma_{ex} / \sigma_0$ , 其中  $\sigma_{ex}$  和  $\sigma_0$  分别是激发态吸收截面和基态吸收截面. 饱和强度可用下列方程计算:

$$I_{sat} = h\nu / \sigma_0 \tau_{10}, \quad (13)$$

式中  $h\nu$  是光子能量. 这个模型重现了总的 RSA 效应并且强调了激发态吸收在吸收总系数中起到的至关重要的作用. 从上述非线性吸收系数的表达式中可以看出,若  $\kappa$  值越高,  $I_{sat}$  值越低,则非线性吸收和光限幅效应越好.

对于 RSA 过程而言,当入射激光强度非常高时,非线性透光率完全起源于非饱和激发态吸收 (excited state absorption, ESA),从而导致了最小透过率  $T_{RSA}$ ,这种现象已经被爱尔兰都柏林大学物理学院 Blau 等<sup>[33]</sup> 在四苯基卟啉中观察到,他们还通过分析推导出了最小透过率  $T_{RSA}$  的表达式:

$$T_{RSA} = T_0^\kappa, \quad (14)$$

式中  $\kappa$  是激发态和基态吸收截面之比. 很显然,反饱和吸收的最小透过率是一种非零量,其值的大小既取决于  $\kappa$  值大小,也取决于在低入射激光强度时的线性透过率  $T_0$ . 对于 TPA 过程,如方程 (7) 所示,在高光强时  $I_0 \rightarrow \infty$ ,透过的激光强度  $I(L)$  趋近于常数  $1/(\beta L)$ ,因此最后的透过率  $T_{TPA} = I(L)/I_0$  能够接近 0,出现完全的光限幅效应. 相反地, RSA 过程理论上不能实现完全的限幅响应. RSA 与 TPA 之间的这种差异对于设计实际的光限幅器来说非常重要.

### 2.4 自由载流子吸收

在半导体材料中,载流子由单光子或双光子激发产生 (图 2(d)),这些通过吸收额外光子产生的电子/空穴载流子可以激发到导带或价态的更高或更低能级. 自由载流子吸收与分子体系中的 ESA 相似<sup>[34]</sup>. 在 FCA 体系中通常存在四种可能的过程:线性吸收, TPA, 单光子诱导的 FCA 和 TPA 诱导的 FCA. 对于最简单的情况,线性激发的单光子诱导的 FCA 能够通过以下传播方程来表达:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \sigma_{FCA} N) I, \quad (15)$$

式中  $\sigma_{FCA}$  是 FCA 截面. 载流子密度  $N$  可通过下面的方程表达:

$$\partial N / \partial t = \alpha I / (h\nu). \quad (16)$$

可以通过下面的传播方程获得总的透过率  $T$ :

$$T = T_0 / [1 + (1 - T_0)(F_0 \sigma_{\text{FCA}} / 4h\nu)], \quad (17)$$

其中  $T_0$  是线性透过率. 当峰值入射光通量  $F_0$  增加时, 总的透过率  $T$  降低, 产生光限幅响应. 在复杂的情况下, 上述四种过程可以在同一 FCA 体系中同时发生, 在这种情况下, 需要使用下列方程:

$$\partial I / \partial z = -(\alpha + \beta I^2 + \sigma_{\text{FCA}} N) I, \quad (18)$$

$$\partial N / \partial t = \alpha I / h\nu + \beta I^2 / 2h\nu. \quad (19)$$

假定脉冲宽度比自由载流子的扩散和复合过程短, 则 FCA 诱导的非线性光学响应与入射脉冲宽度无关. 尽管自由载流子的生成可以起源于 TPA 过程, 但是在一些半导体纳米颗粒中 FCA 可以与 TPA 存在竞争关系. 例如, CdS 纳米颗粒在 532 nm 皮秒激光激发时展现出 TPA 诱导的光限幅效应. 当在 CdS 颗粒上引入 Ag<sub>2</sub>S 作为壳层之后, FCA 则在增强的光限幅效应中占据主导地位, 此时来自 CdS 纳米颗粒的 TPA 效应在这个新的体系中则变得忽略不计.

### 3 二维材料及其衍生物在激光防护领域中的应用

#### 3.1 石墨烯及其衍生物

纳米技术最具有代表性的产物是基于碳纳米材料: 零维 (0D) 富勒烯、一维 (1D) CNTs、二维 (2D) 石墨烯和三维 (3D) 碳纳米颗粒和石墨. 所有这些碳的同素异形体均展现出了多种多样的 NLO 响应. 例如, 碳黑悬浮液具有强热诱导 NLS 效应, 适合防范强纳秒脉冲激光; 富勒烯在特定波段具有大的三阶光学非线性和 RSA 性能; CNTs 在近红外区域 (near infrared, NIR) 展现出超快二阶和三阶非线性及饱和吸收 (saturable absorption, SA) 性能. CNTs 悬浮液的光限幅响应主要来自于热诱导产生的溶剂泡 NLS, 而可溶性 CNTs 则展现出很强的溶液浓度依赖性的光限幅效应, 归属于 NLA 机理. 即使 CNTs 悬浮液的线性透过率与溶剂化的 CNTs 的线性透过率一样, CNTs 悬浮液的光限幅性能仍然与 CNTs 的浓度无关. 将 CNTs 分散在低沸点、低黏度和低表面张力的溶剂中时会获得更好的光限幅效应. 在高入射能量强度或密度时, 聚合物/CNTs 中含有的 CNTs 的浓度越高, 越能有效地阻挡入射激光. 不过这些复合物中的光限幅机理则相当复杂. 石墨烯具有高度共轭的  $\pi$  电子

共轭体系和电子能带结构的线性色散关系, 展现出超快载流子弛豫动力学和超宽带共振非线性光学响应性能. 与 CNTs 类似, 无论是什么样的石墨烯纳米结构, 他们在 532 和 1064 nm 处都呈现出很强的宽带光限幅特性. 这类材料在悬浮液中的 OL 机理主要是 NLS, 而可溶性的石墨烯及其衍生物的光限幅机理则是 NLA (尤其是 TPA 机理) 和 NLS 机理的共同作用.

石墨烯中狄拉克电子在狄拉克点附近的能量与动量之间存在线性色散关系, 导致从紫外到近红外区 ( $> 2.5 \mu\text{m}$ ) 这一宽带光谱范围中出现连续共振的光学响应. 单层石墨烯的线性光吸收与波长无关. 对于任意低强度光束来说, 每层石墨烯的吸光度严格遵循  $\pi \cdot \alpha \approx 2.3\%$ ,  $\alpha$  是精细结构常数, 因此多层石墨烯的吸光度与层数成正比. 取决于不同的实验条件, 石墨烯和 GO 会呈现出 NLS, ESA, TPA 或 SA 效应. 四波混频技术证实了石墨烯片的有效非线性磁化率  $|\chi^{(3)}|$  高达  $10^{-7}$  esu. GO 拥有  $\text{sp}^2$  与  $\text{sp}^3$  碳键混合形成的二维网络结构,  $\text{sp}^3$  区域内出现的孤立的纳米级  $\text{sp}^2$  区域使 GO 具有能带间隙, 因此可以通过尺寸、形状和  $\text{sp}^2$  簇的比例来调控能带宽度, 从而得到可调节的光致发光和电致发光性能. 由于存在超快载流子-载流子散射和载流子-声子散射, 因此石墨烯具有超快载流子动力学特性. 在飞秒 (fs) 脉冲激光激发下, 带内平衡时间短至 100 fs 左右, 带内弛豫时间则在皮秒 (ps) 级.

在 2016 年发表的长篇综述文章<sup>[11]</sup>中, 本课题组已经详细地介绍了石墨烯及其衍生物在激光防护领域的应用研究进展和未来的发展方向, 本文不再重复阐述, 仅举几个例子做以简要介绍. Girisun 等<sup>[35]</sup>报道了不同比例 Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 wt%, 25 wt%, 40 wt%) 掺杂的还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 纳米复合材料 Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO 在 700—900 nm 飞秒脉冲激光照射下的光限幅性能, 如图 3 所示. 用 700, 800 和 900 nm 激光辐照时, 材料都表现出典型的 RSA 信号. 通过对比可以发现, 15 wt% 比例掺杂的 Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO 在 700 和 800 nm 激光条件下有最佳的光限幅性能, 而在 900 nm 激光条件下, 15 wt% 和 25 wt% 具有相近的光限幅性能. 该研究验证了无机金属纳米粒子的表面等离子体共振效应对光限幅性能的促进作用, 通过负载不同比例的无机纳米粒子到石墨烯表面, 可以实现材料在近红外区域的非线性光学性能的调节.

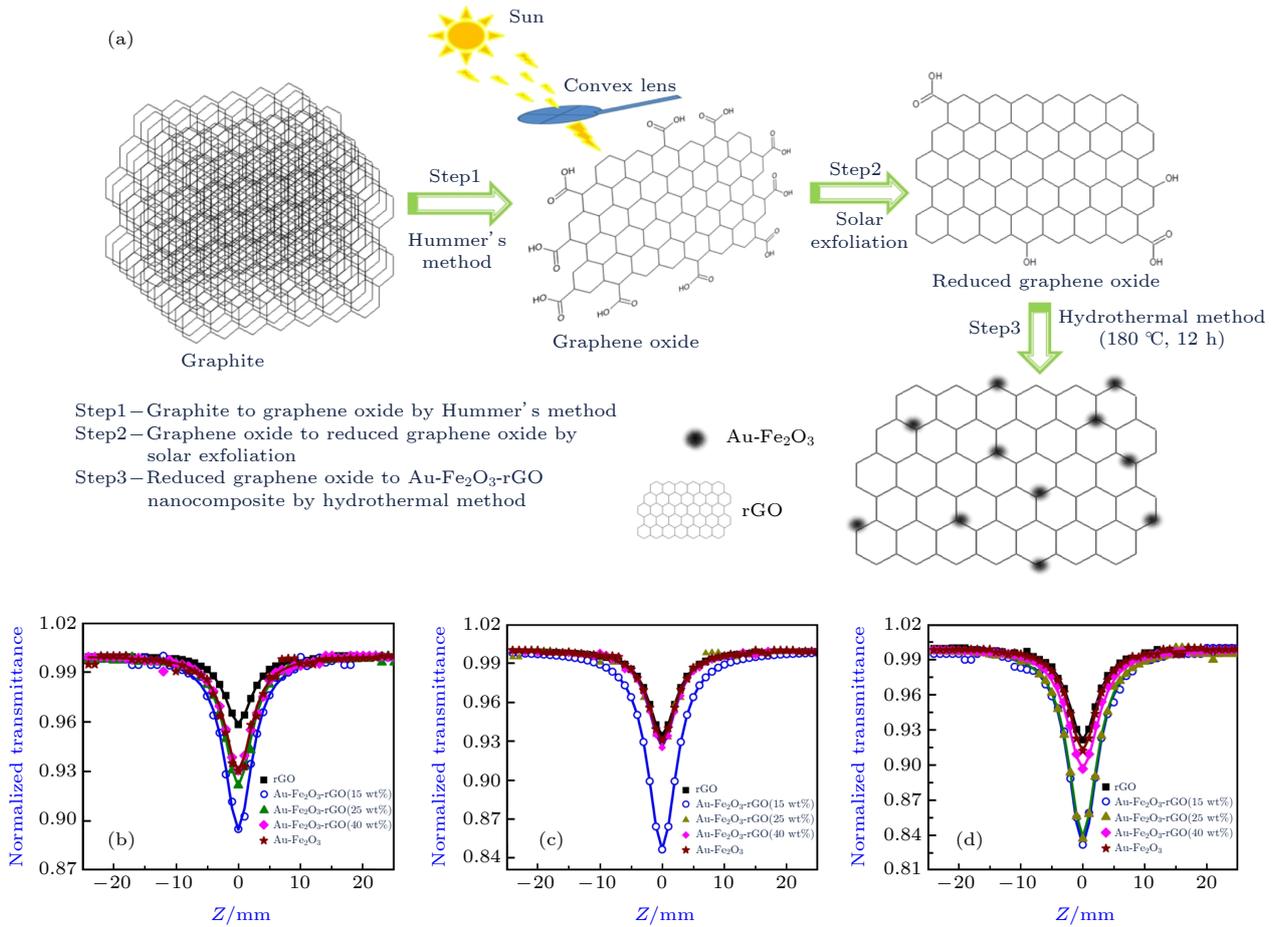


图 3 (a) Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO 的合成路线; (b) 700, (c) 800 和 (d) 900 nm 脉冲激光辐照时获得的开孔 Z-扫描曲线 [35]  
 Fig. 3. (a) Synthesis of Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO composites; open aperture patterns of the samples at (b) 700, (c) 800, and (d) 900 nm [35].

相比于负载无机纳米粒子的石墨烯, 有机小分子和高分子修饰的石墨烯衍生物材料通常会具有更好的溶解性、稳定性和可加工性. Liu 等 [27] 将 Pt 配合物分别通过环化反应和静电吸附作用修饰到 GO 表面 (图 4(a)), 系统地研究了不同的光限幅机理间的协同效应对材料性能的影响. 与 GO, Pt-1, Pt-2 和 C<sub>60</sub> 相比, Pt 配合物修饰的材料 GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的光限幅性能大幅提高 (图 4(b) 和图 4(c)). 这是由于在修饰后的材料体系中, 含乙炔基团的 Pt 配合物和 GO 分别扮演着电子受体和电子给体的角色, 在降低材料的基态吸收的同时大幅增强了材料的激发三重态吸收. 给受体间的电子和能量转移与石墨烯分散液的 NLS 和 TPA 的协同作用使得 Pt 配合物修饰后的材料展现出优异的激光防护效果. 有趣的是, 在传统的认知中, 非共价修饰的石墨烯材料由于较差的溶解性和分散稳定性, 其非线性光学性能通常要略逊色于共价修饰的石墨烯材料. 但这篇报道中, 采用静电吸附这种非共价修饰的 GO 材料 GO-Pt-2 却比共价修饰的

GO-Pt-1 具有更好的光限幅性能. 如图 4(b) 所示, 在 532 nm 激光波长测试条件下, GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的归一化透过率分别为 45% 和 28%. 与此同时, Pt 配合物非共价修饰的 GO 材料 GO-Pt-2 还具有最低的限幅阈值 (0.85 J/cm<sup>2</sup>, 图 4(c)). 在相同单位面积的 GO 表面, GO-Pt-2 比 GO-Pt-1 具有更多的 Pt 配合物分子, 因此具有更佳的光限幅响应. 除了 Pt 配合物, 卟啉酞菁类材料因其具有独特的 18π 电子大环结构也被广泛地用于共价修饰石墨烯以改善其可加工性和非线性光学性能. Du 等 [36] 将卟啉分子和含卟啉基团的共聚物分别共价修饰于石墨烯表面 (图 4(d)), 研究了材料在 532 和 1064 nm 激光辐照时的光限幅性能 (图 4(e) 和图 4(f)). 通过对比发现, 卟啉功能化的 RGO (PF-RGO, ZnP-RGO) 复合材料的性能要优于卟啉功能化的 GO (PF-GO, ZnP-GO) 复合材料. 同时, 在同种石墨烯材料中, 含卟啉共聚物修饰的材料性能要优于卟啉小分子修饰的石墨烯材料. 在这一系列材料中, 共聚物修饰的石墨烯材料 PF-

RGO 具有最低的归一化透过率和最大的非线性消光系数, 这是由于该体系具有最大的  $\pi$  共轭体系, 进而有利于电子和能量的快速传输. 光限幅性能增强同样归属于体系间电子和能量的转移效应与

石墨烯分散液的非线性散射和 TPA 的协同作用.

通常聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 有机/高分子材料并不适合用于非线性光学材料, 这是因为强的分子间相互作用常常导致

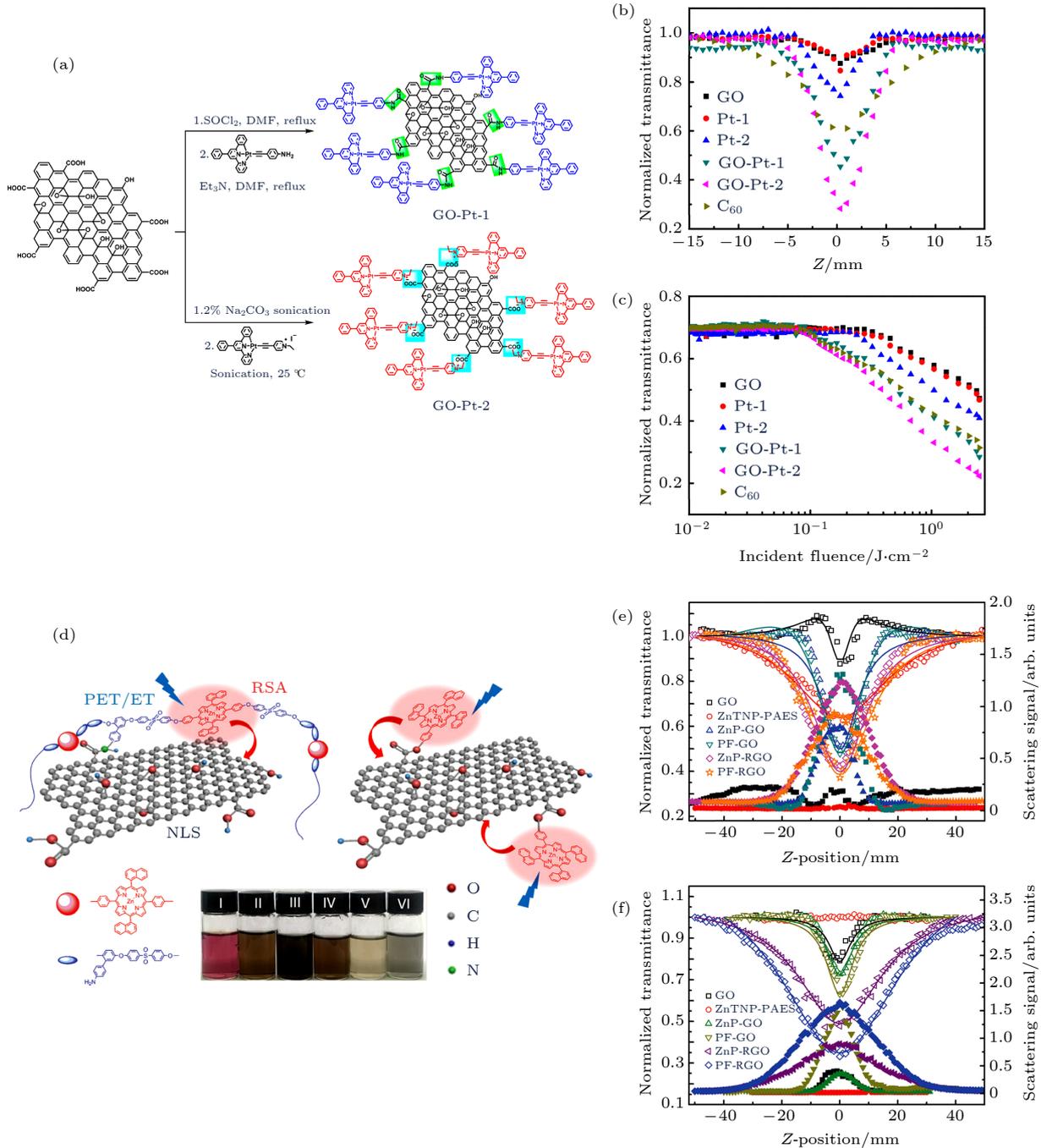


图 4 (a) GO-Pt-1 和 GO-Pt-2 的合成路线; (b), (c) 532 nm 脉冲激光下开孔 Z-扫描性能图<sup>[27]</sup>; (d) PF-GO 和 ZnP-GO 结构示意图 (插图为 DMF 分散液照片 (I) ZnTNP-PAES; (II) GO; (III) ZnP-GO; (IV) PF-GO; (V) PF-RGO; (VI) ZnP-RGO); (e) 532 nm 和 (f) 1064 nm 脉冲激光下开孔 Z-扫描曲线<sup>[36]</sup>

Fig. 4. (a) Synthesis of GO-Pt-1 and GO-Pt-2; (b) typical open-aperture Z-scan data and (c) optical limiting performance of the samples at 532 nm<sup>[27]</sup>; (d) schematic illustration of the structure of PF-GO and ZnP-GO (insert shows the photographs of dispersions in DMF: (I) ZnTNP-PAES; (II) GO; (III) ZnP-GO; (IV) PF-GO; (V) PF-RGO; (VI) ZnP-RGO.); open-aperture Z-scan curves with normalized transmittance (open symbols) and scattering signal (solid symbols) for the samples at (e) 532 and (f) 1064 nm<sup>[36]</sup>.

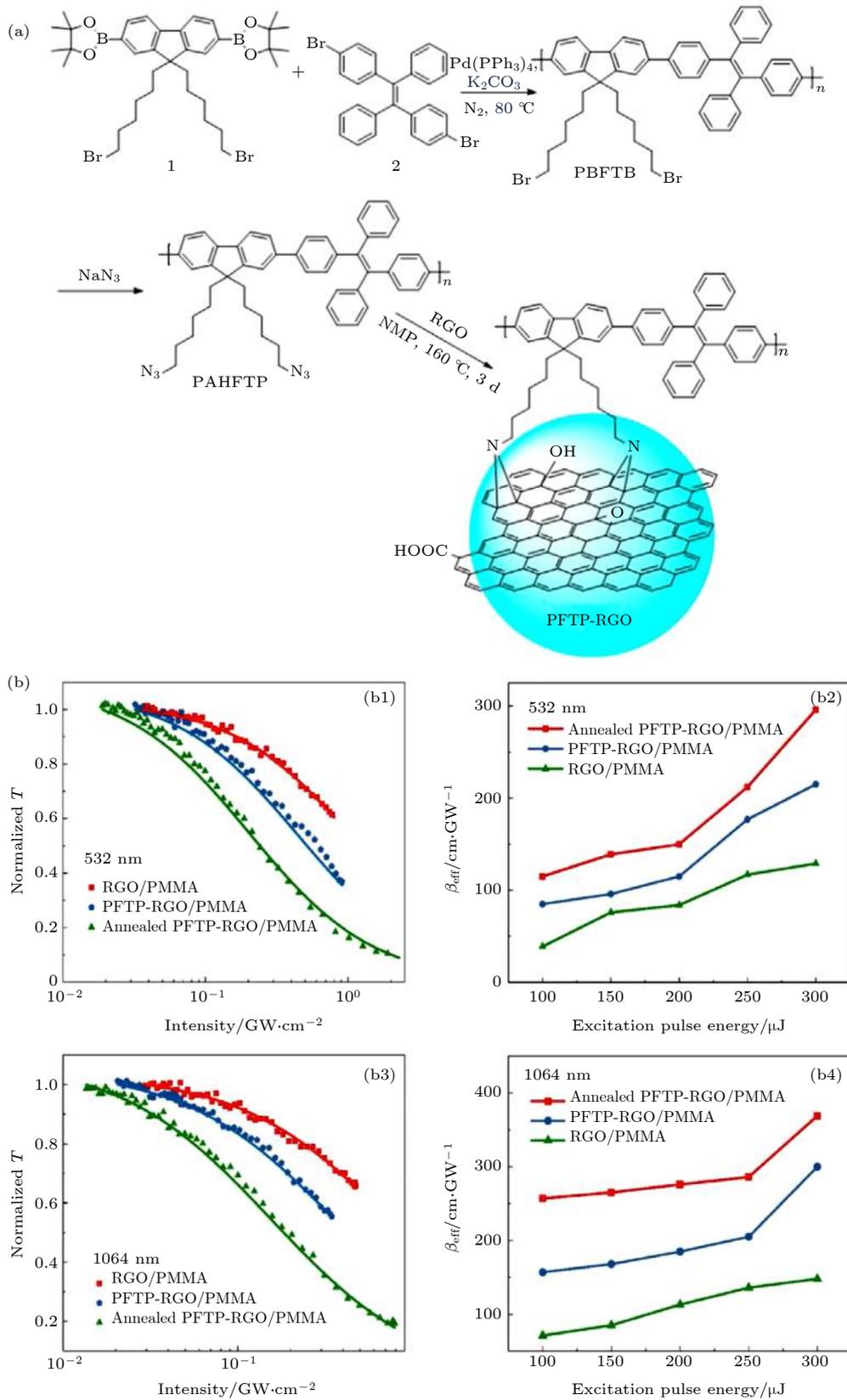


图 5 (a) PFTP-RGO 的合成路线; (b) 光限幅性能曲线, 其中 (b1), (b3) 在 532 和 1064 nm 处薄膜归一化透射率随入射激光强度的变化; (b2), (b4) 相应的  $\beta_{\text{eff}}$  系数随激发脉冲能量的变化<sup>[37]</sup>

Fig. 5. (a) Synthesis of PFTP-RGO. (b) Variation of the normalized transmittance as a function of input laser intensity for the films: (b1) at 532 nm; (b3) at 1064 nm; the corresponding  $\beta_{\text{eff}}$  coefficients as a function of the excitation pulse energy (b2), (b4)<sup>[37]</sup>.

体系内弛豫通道增加、激发态寿命缩短,从而降低材料的非线性吸收能力. 为了充分利用这类材料, Liu 等<sup>[37]</sup>设计和制备了一种具有聚集诱导发光特性的高分子 PAHFTP, 然后将其共价接枝到 RGO 上得到一种新材料 PFTP-RGO (图 5). PAHFTP 和 RGO 之间的电荷转移效应导致原 PAHFTP 在固体薄膜中的荧光强度下降了 91.89%. 将 PFTP-RGO 嵌埋在不光学活性的聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 中制备的 PFTP-RGO/PMMA 薄膜展现出宽光谱激光防护能力, 而基于纯 PAHFTP 的 PMMA 薄膜则没有表现出任何非线性光学性能. 与 PFTP-RGO/PMMA 和 RGO/PMMA 薄膜相比, 经氮气氛 100 °C 热退火处理的 PFTP-RGO/PMMA 表现出更加优异的非线性光学性能, 在 532 和 1064 nm 处获得的光限幅阈值分别为 0.24 和 0.18 GW/cm<sup>2</sup>, 热损伤阈值分别约为 33.88 J·cm<sup>-2</sup> (在 532 nm, 900 μJ 激光辐照时测试得到的值) 和 37.32 J·cm<sup>-2</sup> (在 1064 nm, 1000 μJ 激光辐照时测试得到的值).

### 3.2 黑磷及其衍生物

作为磷材料里面最稳定的同素异形体, BP 早在 1914 年就通过红磷的高温高压煅烧成功合成<sup>[38]</sup>. 随着物理和化学剥离技术的发展, 直到 2014 年, 科学家才首次成功地利用剥离技术制备了二维层状的少层 BP 纳米片材料 (也被称为磷烯, phosphorene), 并用这种材料成功制备了首个基于二维 BP 的场效应晶体管器件<sup>[39]</sup>和其他相应的光电器件<sup>[40,41]</sup>. 图 6 给出了 BP 晶格结构的俯视图和侧视图<sup>[42]</sup>. 自此开始, 关于二维 BP 材料的研究成果出现了爆发式的增长. 二维 BP 材料具有许多优异的特性<sup>[43-48]</sup>: 1) 不同于零带隙的二维石墨烯材料, BP 二维材料拥有从 0.3 eV (本体 BP) 到 2.0 eV (单层 BP) 的直接可控带隙, 使得二维 BP 材料拥有了半导体特性, 在各类光电材料中具有巨大的应用潜质; 2) 由于二维 BP 材料表面的褶皱结构, 使得 BP 拥有不同于其他二维材料的强烈面内各向异性; 3) 通过物理掺杂和化学手段, 能够有效地调节 BP 二维材料的带隙, 使得 BP 能够应用于通信和热成像领域, 并且其吸收几乎能够覆盖整个电磁波谱, 这是其他二维材料所不能比拟的; 4) 较高的载流子迁移率, 最高能达到 6500 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. 然而, BP 二维纳米材料拥有众多优点的同时, 其不

足之处也较为突出<sup>[49,50]</sup>: 当剥离至二维纳米尺寸之后, 二维 BP 材料在氧气存在的大气氛围下会发生快速的化学降解, 引起其半导体性能的急剧下降. 同大多数二维纳米材料一样, 二维 BP 纳米材料在常用有机溶剂中溶解性很差, 导致出现严重的相分离现象, 这极大地限制了其在制备成膜器件领域方面的应用. 尽管存在这些突出的缺点, 二维 BP 纳米材料的出现, 依然为新型有机光电材料领域的研究和发展提供了重大的机遇, 同时也带来了挑战.

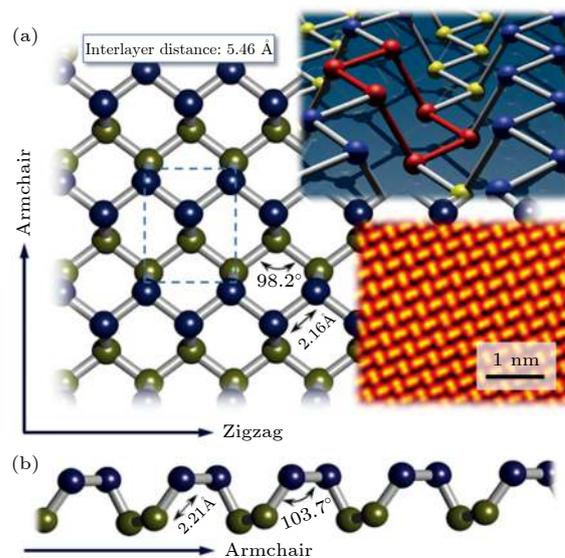


图 6 (a) BP 晶格结构俯视图; (b) BP 椅式结构侧视图; 插图: 红色突出显示 BP 椅式六元环结构; BP 晶体的扫描隧道电子显微镜图<sup>[42]</sup>

Fig. 6. (a) Top view of the puckered honeycomb lattice of black phosphorus; (b) lateral view on the lattice in armchair direction. Insets: BP lattice with a six-membered ring in chair configuration highlighted in red; scanning tunneling electron microscopy image of the BP lattice<sup>[42]</sup>.

Lu 等<sup>[51]</sup>和 Guo 等<sup>[52]</sup>分别报道了多层 BP 纳米片和少层 BP 纳米片在溶液态和薄膜态的非线性光学性能. 通过液相剥离技术制备的多层和少层纳米片, 无论是在 400 还是 800 nm 激光激发下, BP 纳米片都展现出典型的饱和吸收响应. Shi 等<sup>[53]</sup>以少层 BP 为电子给体、C<sub>60</sub> 为电子受体制备了 D-A 型 BP/C<sub>60</sub> 共混物, 并将其掺杂到非光学活性的 PMMA 中构建了第一个 BP/[60] 富勒烯/PMMA 复合激光防护功能材料 (图 7), 并利用 Z-扫描技术研究了材料在 532 nm 时的非线性光学和光限幅能力. 与 C<sub>60</sub>, BP 和未退火的 BP/C<sub>60</sub>/PMMA 复合材料相比, 经退火处理的复合材料显示出显著增强的非线性光学和激光防护响应. 观察

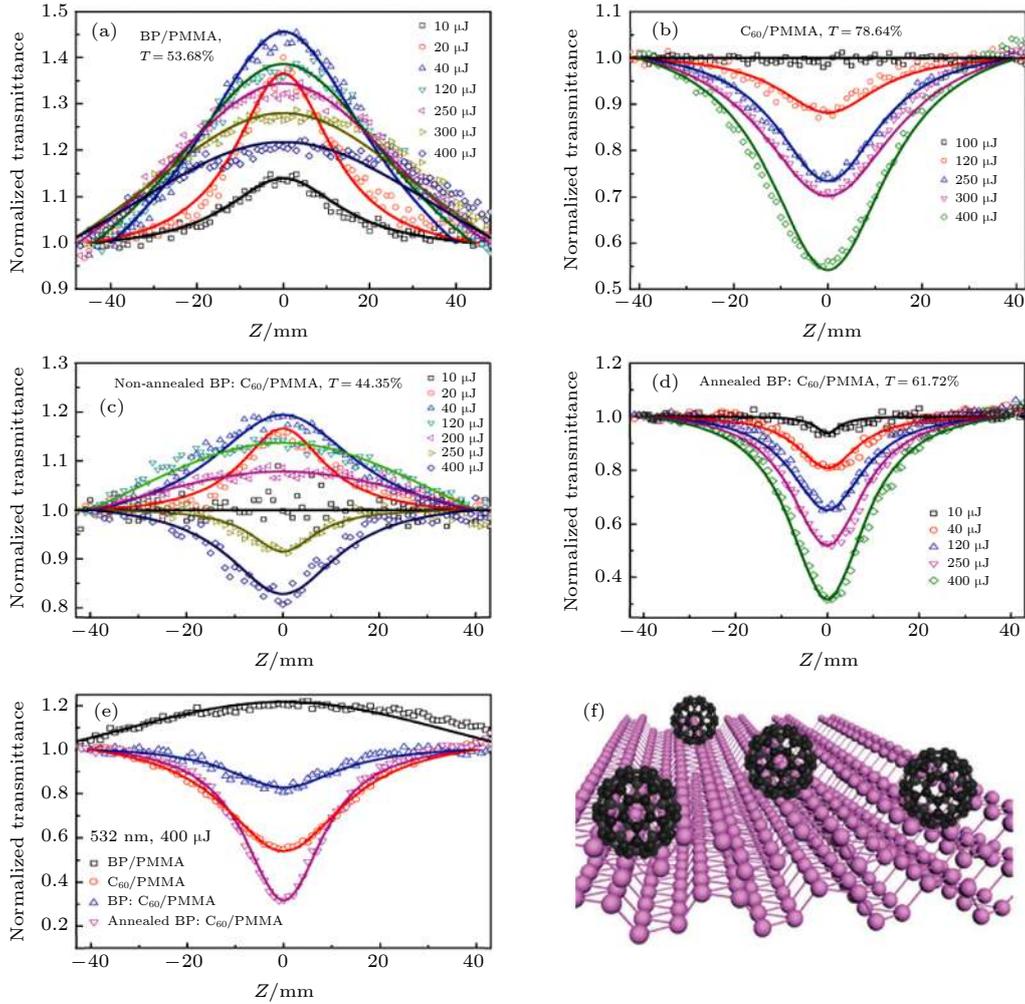


图 7 (a)–(e) 532 nm, 6 ns 脉冲激光照射下基于 PMMA 的样品薄膜的开孔 Z-扫描曲线; (f) BP: $C_{60}$  共混物示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 7. (a)–(e) Typical open-aperture Z-scan data with normalized transmittance as a function of the sample position  $Z$  for the samples embedded in PMMA matrix under the excitation of 6 ns pulses at  $\lambda = 532$  with different energies. The solid lines are the theoretical fitting results. (f) Structure of BP: $C_{60}$  blends<sup>[53]</sup>.

到的非线性系数在 400  $\mu\text{J}$  的脉冲能量下从退火前的 39.39 cm/GW 增加到 241.73 cm/GW, 远大于  $C_{60}$ /PMMA (162.79 cm/GW), BP (-5.33 cm/GW, 负值表示饱和吸收), 其在 400  $\mu\text{J}$  和 700  $\mu\text{J}$  时获得的限幅阈值和激光损伤阈值分别为 4.5 J/cm<sup>2</sup> 和 19.54 J/cm<sup>2</sup>.

Szydłowska 等<sup>[54]</sup> 报道了两种不同尺寸厚度的 BP 纳米片 (BP-Small 和 BP-Big) 分散液的非线性光学特性. BP-Small 的横向尺寸约为 114 nm, 厚度为 8–9 nm, 对应纳米片层数约为 4 层; BP-Big 的横向尺寸约为 338 nm, 厚度为 22 nm, 对应层数约为 11 层. 在 532 nm, 6 ns 脉冲激光辐照时, 这两种不同大小的 BP 表现出典型的 SA 信号 (图 8(a) 和图 8(b)). 通过对比发现 BP-Big 的 NLO 响应性比 BP-Small 更好, 具有更强的 SA 能力

(图 8(c)). 特别地, Huang 等<sup>[55]</sup> 报道了少层 BP 纳米片在不同波长和脉冲宽度激光条件下的非线性光学特性. 如图 8(d)、图 8(e)、图 8(g)、图 8(h) 所示, BP 纳米片在无论是 340 fs 还是 6 ns 低能量脉冲激光激发下, 在可见光和近红外区都表现出典型的 SA 信号, 进一步发现 BP 纳米片在可见光范围内比在近红外范围内具有更好的 SA 响应. 随后他们还研究了在 532 nm, 6 ns 脉冲激光下, BP 纳米片的光学性能随入射激光能量的变化关系. 如图 8(f) 和图 8(i) 所示, 在低能量脉冲激光激发下, BP 纳米片还是表现出典型的 SA 信号, 没有表现出散射信号. 随着入射激光能量的进一步增加, 饱和吸收和反饱和吸收同时出现并呈现出相互竞争的关系, 与此同时, 散射信号大幅增强, 由此可将 BP 纳米片分散液的光限幅响应归属于 NLS.

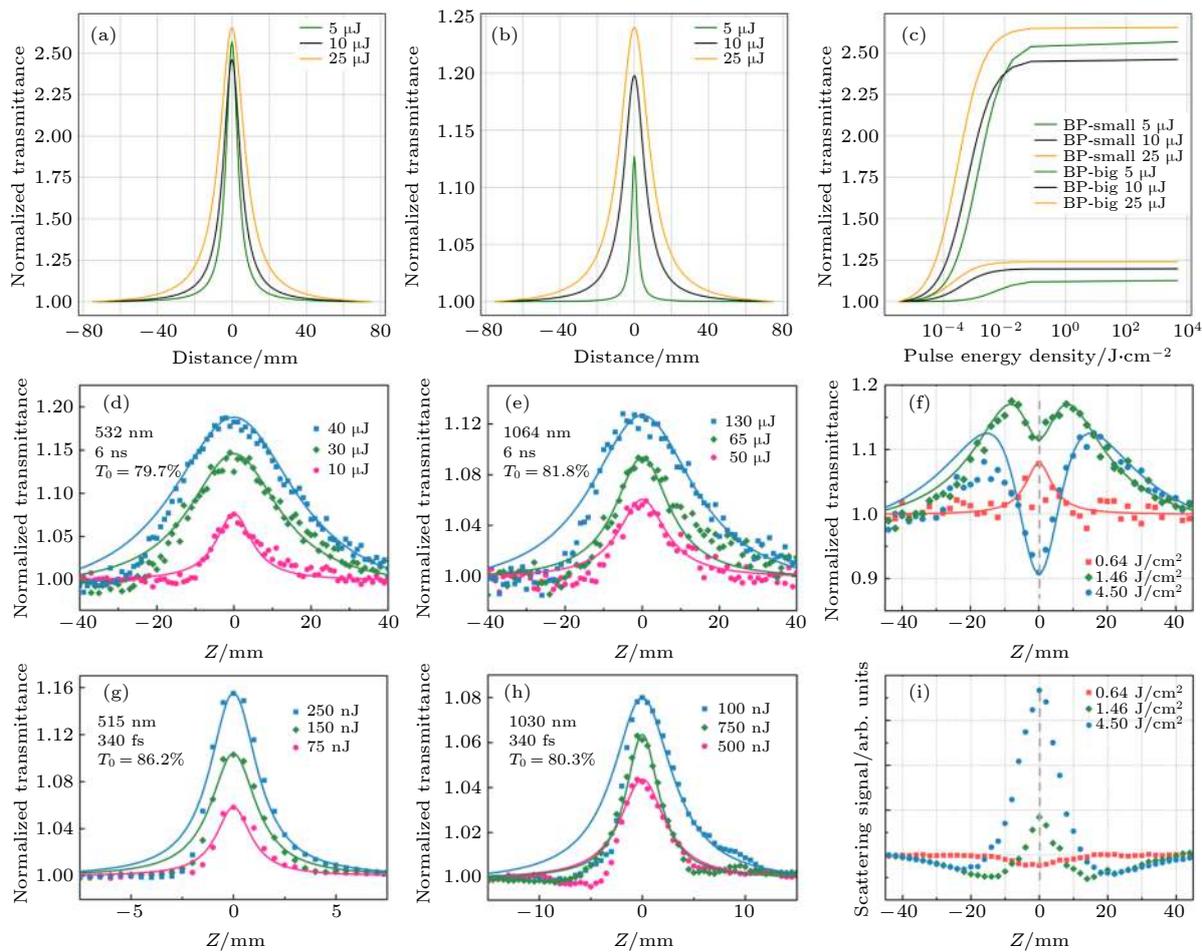


图 8 (a) BP-Big 和 (b) BP-Small 的开孔 Z-扫描曲线; (c) BP-Big 和 BP-Small 的非线性光学响应对比图<sup>[54]</sup>; (d), (e), (g), (h) BP 分散液在不同波长和脉冲时间激光激发下的开孔 Z-扫描曲线; 532 nm 脉冲激光条件下, (f) BP 分散液在不同激发能量下的开孔 Z-扫描曲线和 (i) 散射信号曲线<sup>[55]</sup>

Fig. 8. Open-aperture Z-scan fitted data of (a) BP-Big and (b) BP-Small; (c) NLO response of BP nanosheets with variable sizes BP-Big and BP-Small as a function of pulse fluence<sup>[54]</sup>; open-aperture Z-scan results of the BP dispersion for nanosecond pulse excitation at (d) 532 nm and (e) 1064 nm and femtosecond pulse excitation at (g) 515 nm and (h) 1030 nm; (f) open-aperture Z-scan result and (i) corresponding scattering signal of BP dispersions at a 532 nm ns laser<sup>[55]</sup>.

虽然非共价修饰(物理掺杂)简单易行,但不能有效解决 BP 稳定性差和高负载时体系易发生相分离等问题. 相比而言,对 BP 进行有机/高分子共价修饰则是一条既能提高 BP 环境稳定性、改善材料在有机溶剂中的溶解度,又能大大促进材料的光电和非线性光学性能的好办法. Liu 等<sup>[56]</sup>利用新合成的基于十二氟侧向取代的锌酞菁重氮盐  $F_{12}PcZn-N_2^+BF_4^-$  成功地将含氟锌酞菁共价接枝到二维 BP 的表面,得到一种新的 D-A 型纳米杂化材料  $F_{12}PcZn-BP$  (图 9). 该材料在常见的有机溶剂中拥有非常良好的溶解度和优良的环境和热稳定性. 与 BP/PMMA 和  $F_{12}NH_2PcZn/PMMA$  薄膜相比,  $F_{12}PcZn-BP/PMMA$  薄膜展现出更加优异的非线性光学和光限幅性能. 将  $F_{12}PcZn-BP/$

PMMA 薄膜在氮气气氛中经 200 °C 热退火处理 30 min 后,在 532 nm 时获得的非线性吸收系数从退火前的 177.10 cm/GW 增加到 263.47 cm/GW,光限幅阈值则从退火前的 0.72 GW/cm<sup>2</sup> 降低到 0.61 GW/cm<sup>2</sup>.

### 3.3 二硫化钼及其衍生物

过渡金属硫化物具有与石墨烯类似的层状结构,其结构通式为  $MX_2$  ( $M$  为 Mo, W, Nb, Ta;  $X$  为 S, Se). 单层过渡金属硫化物纳米片包含三个原子层,中间层是过渡金属层,单层纳米片之间通过范德瓦耳斯力相互堆叠. 过渡金属硫化物最大的结构特点是根据堆叠方式的不同形成不同的晶体结构. 以最典型的过渡金属硫化物代表二硫化钼

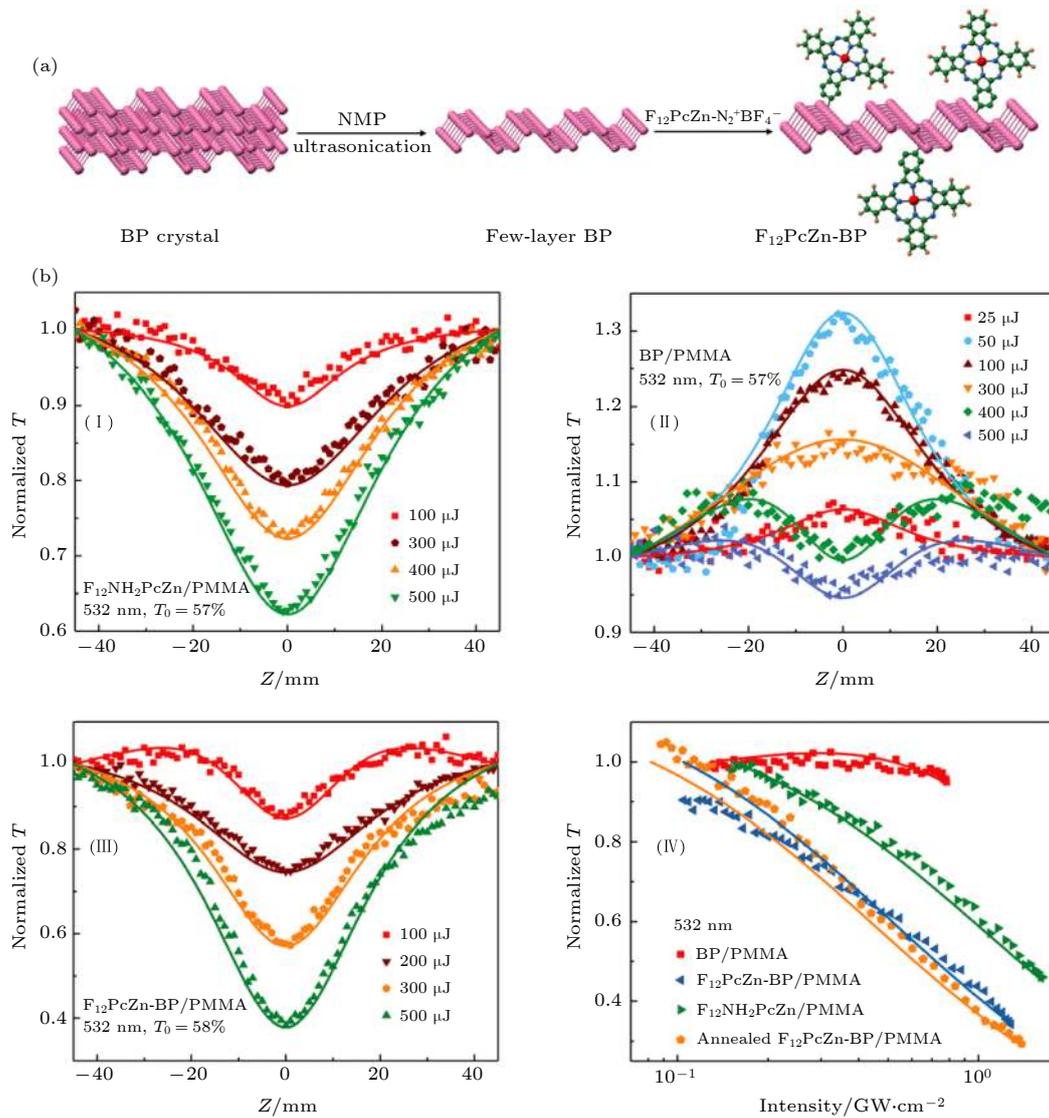


图 9 (a)  $F_{12}PcZn-BP$  的合成路线; (b) 532 nm, 6 ns 脉冲激光照射下基于 PMMA 的样品薄膜的 (I)—(III) 开孔 Z-扫描曲线和 (IV) 归一化透过率与激光能量关系图<sup>[56]</sup>

Fig. 9. (a) Schematic illustration of the fabrication  $F_{12}PcZn-BP$ ; (b) (I)—(III) typical open-aperture Z-scan data of the samples and (IV) variation in the normalized transmittance as a function of input laser intensity for the PMMA-based films at 532 nm<sup>[56]</sup>.

( $MoS_2$ ) 为例,  $MoS_2$  纳米片具有大的平面内载流子迁移率 ( $200-500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、较小的带隙 (1.2 — 1.9 eV)、高荧光量子产率、大的表面积和很好的光电化学稳定性等突出优点, 在许多高技术领域表现出潜在的极大的应用价值.  $MoS_2$  拥有 1H, 1T, 1T', 2H 和 3R 5 个晶体构型<sup>[57]</sup>. 不同的晶体结构对材料的载流子动力学和非线性光学响应性能也有着不同的影响. 具有三角棱柱状结构和半导体性质的 2H 相  $MoS_2$  广泛应用于晶体管器件中, 而稳定性稍差的 1T' 晶体构型则展现出偶极铁电性、半导体性和量子自旋霍尔效应等性质. 1T 相  $MoS_2$  是八面体结构, 通常表现为亚稳态金属性质. 通过

将碱金属氢化物当作电子给体插入到  $MoS_2$  片层结构中, Tan 等<sup>[58]</sup> 成功实现了  $MoS_2$  晶体构型由 2H 向 1T' 构型的转变. 在 900 nm 飞秒激光照射下, 1T' 相的  $MoS_2$  纳米片展现出典型的饱和吸收效应 (图 10), 而 2H 相的  $MoS_2$  纳米片在低能量下为饱和吸收, 在高能量下为 TPA. 这种转变是由于 1T' 相的  $MoS_2$  纳米片具有更高的导带电子占有率、光学透过率和光学 Kerr 非线性效应.

Loh 等<sup>[59]</sup> 报道  $MoS_2$  纳米片分散液在 800 nm 飞秒激光脉冲下具有超快的 SA 性能. Zhou 等<sup>[60]</sup> 采用梯度离心法得到了不同尺寸的薄层  $MoS_2$  纳米片, 这些材料在 532 nm 皮秒脉冲激光激发下表

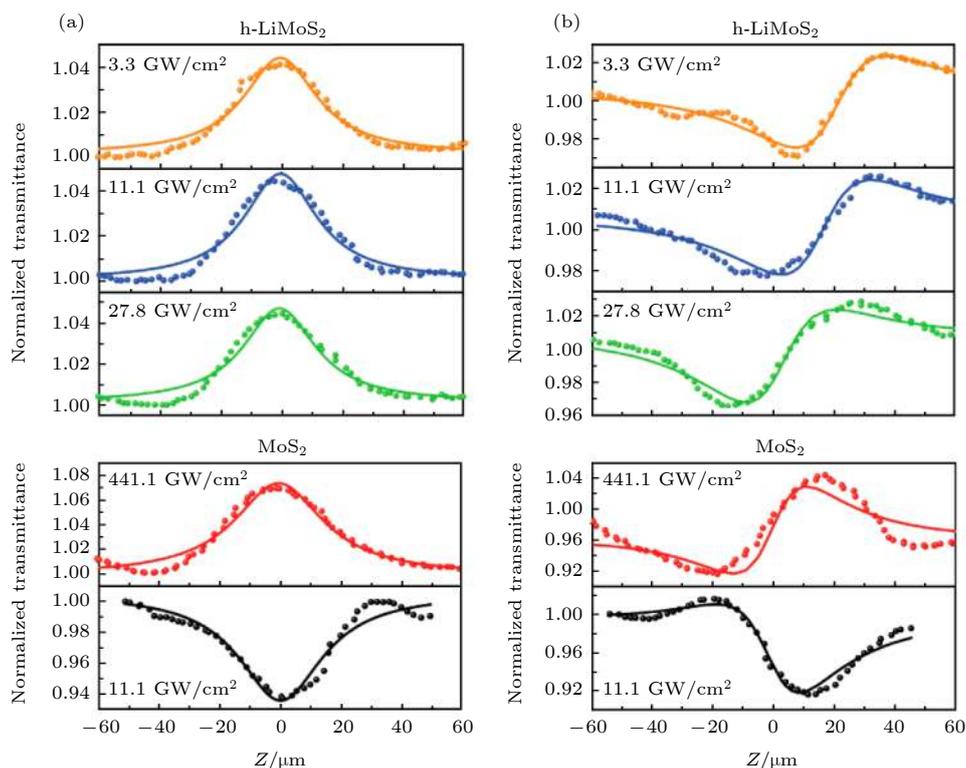


图 10 1 T相构型的 h-LiMoS<sub>2</sub> 和 2 H 相构型的 MoS<sub>2</sub> 材料在不同入射激光能量下的 (a) 开孔 Z-扫描曲线和 (b) 闭孔 Z-扫描曲线<sup>[58]</sup>

Fig. 10. Open (a) and closed (b) aperture Z-scan measurements of h-LiMoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> at different input laser power, indicated at the top left of each curve, showing saturable absorption and self-focusing behavior of h-LiMoS<sub>2</sub> at a lower pumping power<sup>[58]</sup>.

现出了与尺寸相关的 NLO 现象. Dong 等<sup>[61]</sup> 研究发现在高脉冲能量作用下 MoS<sub>2</sub> 纳米片的 OL 性能比石墨烯要好. 类似地, Liang 等<sup>[62]</sup> 将 MoS<sub>2</sub> 纳米片包埋在 PMMA 膜中制备的固态光限幅器, 在 800 nm 飞秒和皮秒激光脉冲下具有大的非线性吸收系数和极小的限幅阈值. Varma 等<sup>[63]</sup> 报道了 TiS<sub>2</sub> 纳米片在 532 nm 高能量纳秒脉冲激光激发下具有媲美 C<sub>60</sub> 的光限幅性能, 这是由于 TiS<sub>2</sub> 纳米片分散液具有出色的 TPA 和 ESA 特性.

采用化学合成技术对 MoS<sub>2</sub> 纳米片进行共价修饰的最大的优点在于: 1) 能有效防止 MoS<sub>2</sub> 纳米材料的团聚, 而团聚的后果是降低或显著降低材料的非线性光学性能; 2) 利用具有给电子性能的高分子与 MoS<sub>2</sub> 之间的分子内电荷转移效应将极大地提高或促进材料的非线性光学和光限幅性能; 3) 由于材料可溶于常见的有机溶剂, 为低成本材料和器件加工带来极大的技术便利. 基于这些想法, Cheng 等<sup>[64]</sup> 利用预先合成的 MoS<sub>2</sub>-DDAT (S-1-十二烷基-S'-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -二甲基- $\alpha''$ -乙酰基) 三硫代碳酸酯, DDAT) 可逆加成断裂链转移剂 (reversible addition-fragmentation chain transfer agent, RA-

FT) 首次原位合成了聚乙烯咔唑 (Poly[N-vinylcarbazole], PVK) 共价接枝的 MoS<sub>2</sub> 激光防护功能材料 (MoS<sub>2</sub>-PVK)(图 11). 与 MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/高分子共混合物相比, 高分子共价接枝的 MoS<sub>2</sub> 衍生物无论在 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF) 溶液中还是在 PMMA 固体薄膜中均表现出很强的宽光谱激光防护性能. 当激发波长为 532 和 1064 nm 时, MoS<sub>2</sub>-PVK/PMMA 最大的非线性系数分别为 917.00 cm/GW (MoS<sub>2</sub>/PMMA 为 100.69 cm/GW, MoS<sub>2</sub>/PVK/PMMA 为 125.12 cm/GW) 和 461 cm/GW (MoS<sub>2</sub>/PMMA 为 -48.92 cm/GW, MoS<sub>2</sub>/PVK/PMMA 为 147.56 cm/GW). MoS<sub>2</sub>-PVK/PMMA 的光限幅阈值分别为 0.3 和 0.5 GW·cm<sup>-2</sup>. 有意思的是, 在 532 nm 激发波长下, 当 MoS<sub>2</sub>-PVK/PMMA 薄膜经能量为 250  $\mu$ J 的激光辐照后, 再将激光能量降低至 50  $\mu$ J, 此时材料表现出 RSA 响应, 而不再是之前 50  $\mu$ J 时表现出的 SA 响应. 这种现象极有可能与激光作用在薄膜上产生的热效应有关. 为了验证这种推断, 作者将 MoS<sub>2</sub>-PVK 在 N<sub>2</sub> 氛围中 200  $^{\circ}$ C 退火处理, 测试该样品薄膜在 532 nm, 50  $\mu$ J 激光辐照时的

NLO 性能. 结果发现, 退火处理的 MoS<sub>2</sub>-PVK/PMMA 的 NLO 响应机制为 RSA 响应. 材料经高温退火处理之后, 一方面 PVK 的结晶化程度增加, 另一方面 PVK 分子内吡唑单元的  $\pi$ - $\pi$  堆积效应增强, 使得分子内电荷转移效率增大. 此外, 热处理也引起了材料表面形貌的变化, 高温退火处理后 MoS<sub>2</sub>-PVK 变为珊瑚礁形. 这些结果表明, 退火处理诱发了 MoS<sub>2</sub>-PVK 的分子和电子结构发生变化, 最终使得材料在 50  $\mu$ J 时 NLO 响应机理产生转变.

考虑到在 MoS<sub>2</sub>-PVK 中, MoS<sub>2</sub> 和 PVK 分别扮演电子受体和电子给体的角色, Shi 等<sup>[65]</sup> 用电子受体 PAN 代替 PVK 成功地合成了聚丙烯腈 (PAN) 共价修饰的 MoS<sub>2</sub> 纳米材料 (MoS<sub>2</sub>-PAN, 图 12(a)). 在 532 和 1064 nm 激光激发时, MoS<sub>2</sub>-PAN/PMMA 薄膜非线性吸收系数分别达到 1015.75 cm/GW (MoS<sub>2</sub>/PAN/PMMA 为 504.15 cm/GW) 和 534.00 cm/GW (MoS<sub>2</sub>/PAN/PMMA 为 245.07 cm/GW). MoS<sub>2</sub>-PAN/PMMA 的光限幅阈值分别为 1.98 J·cm<sup>-1</sup> (532 nm) 和 3.60 J·cm<sup>-1</sup>

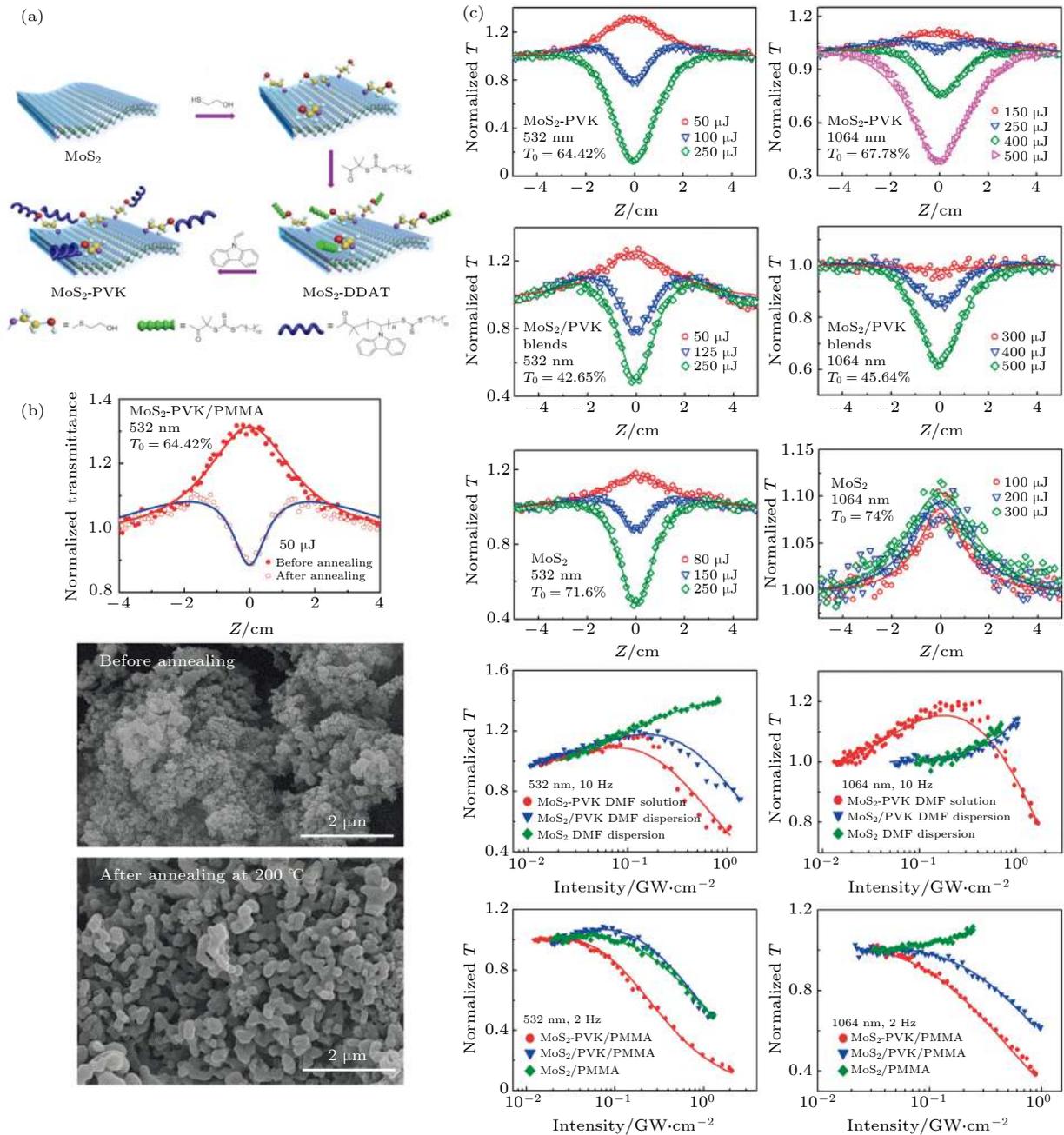


图 11 MoS<sub>2</sub>-PVK 的 (a) 合成路线和 (b), (c) 非线性光学 (光限幅) 性能<sup>[18,64]</sup>

Fig. 11. (a) Synthesis and (b), (c) NLO (OL) performance of MoS<sub>2</sub>-PVK<sup>[18,64]</sup>.

(1064 nm). 高温退火处理后 (氮气气氛中 200 °C 处理 4 h) 的 MoS<sub>2</sub>-PAN/PMMA 材料 (pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN/PMMA) 具有更优异的非线性光学和光限幅响应. 非线性吸收系数分别达到 1151 cm/GW (532 nm) 和 699 cm/GW (1064 nm), 光限幅阈则进一步减小到 1.56 J·cm<sup>-1</sup> (532 nm) 和 2.67 J·cm<sup>-1</sup> (1064 nm). 从图 12(b) 可以看到, 聚丙烯腈在 200—300 °C 热裂解时相邻氰基会各自打开一个键, 彼此耦联在一起, 形成一个—N=C—N=C—共轭结构体系, 电子和空穴可以沿着这个共轭链迁移<sup>[66]</sup>. 退火前的 MoS<sub>2</sub>-PAN 中 (图 12(c)), Mo 3d 的核电子能谱展现出四个峰, 分别位于 228.1

(Mo 3d<sub>5/2</sub>), 231.3 (Mo 3d<sub>3/2</sub>), 229.1 (Mo 3d<sub>5/2</sub>) 和 232.2 (Mo 3d<sub>3/2</sub>) eV 处. 其中 228.1 和 231.3 eV 两个峰归属于 1T-MoS<sub>2</sub>, 而 229.1 和 232.2 eV 两个峰则归属于 2H-MoS<sub>2</sub>. 位于 225.9 eV 的峰归属于 S 2s. 将 MoS<sub>2</sub>-PAN 在 220 °C 下退火 4 h 后, pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN 中归属于 MoS<sub>2</sub> 1T 相的峰强度显著减小 (图 12(d)), 而归属于 2H 相的峰强度则大大增强, 这意味着发生了从 1T 相到 2H 的相转变, 说明 pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN 中的 MoS<sub>2</sub> 纳米片相比于 MoS<sub>2</sub>-PAN 中的 MoS<sub>2</sub> 纳米片具有更高的半导体特性. 最近, Jiang 等<sup>[67]</sup> 报道了一种不对称卟啉共价修饰的二硫化钼量子点 (MQDs) 复合材料

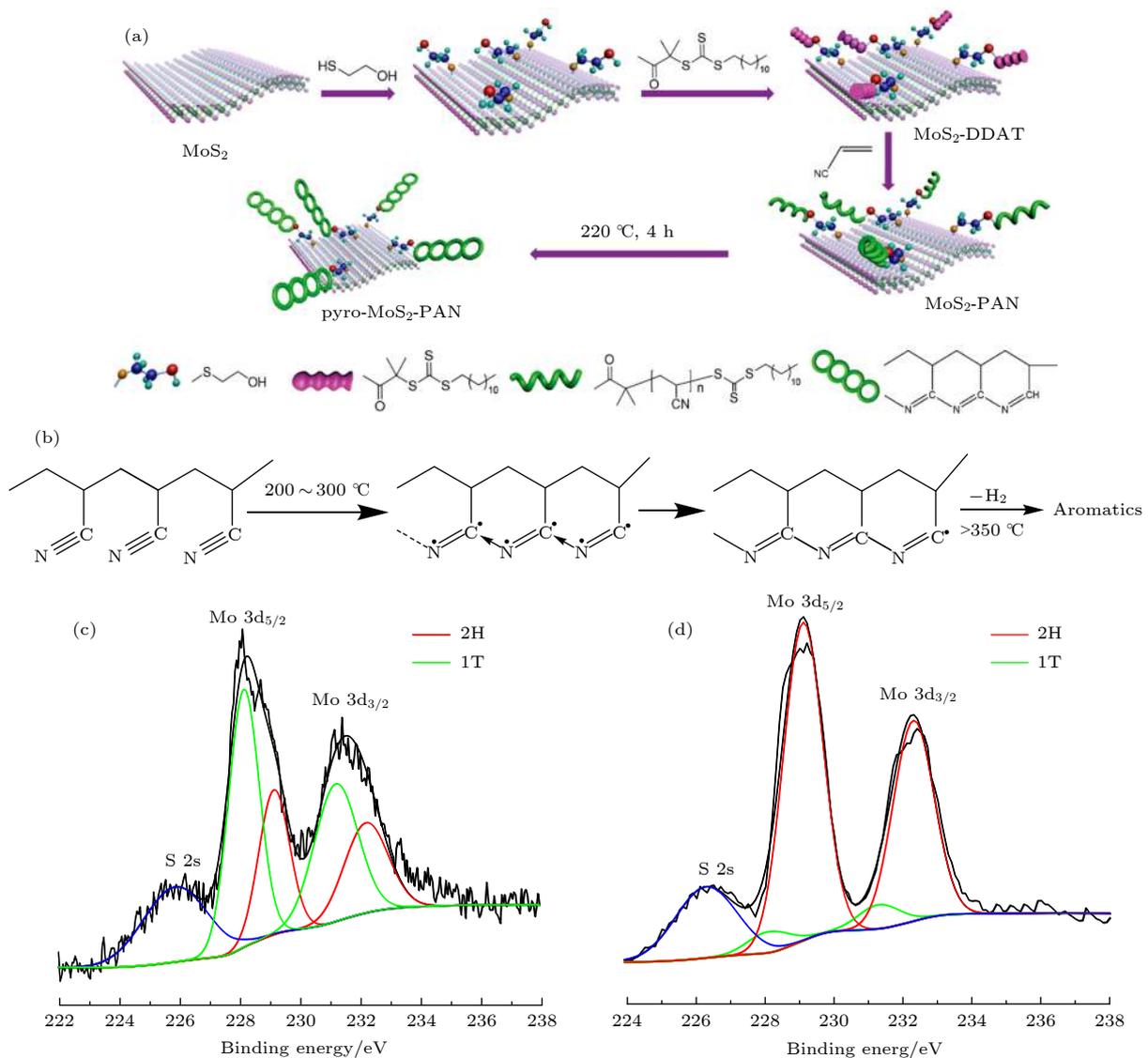


图 12 (a) MoS<sub>2</sub>-PAN 和 pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN 的合成; (b) PAN 的裂解过程; (c) 退火前 MoS<sub>2</sub>-PAN 的 Mo 3d XPS 谱; (d) 退火后 pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN 的 Mo 3d XPS 谱; 2H 相和 1T 相分别用红色线和绿色线表示<sup>[65,66]</sup>

Fig. 12. (a) Synthesis of MoS<sub>2</sub>-PAN and pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN; (b) pyrolytic process of PAN; the Mo 3d core level XPS spectra of (c) the non-annealed MoS<sub>2</sub>-PAN and (d) the pyro-MoS<sub>2</sub>-PAN. The 2H and 1T contributions are represented by red and green plots, respectively<sup>[65,66]</sup>.

MQDs-TPP. 在 532 nm 激光辐射下, MQDs-TPP 的非线性吸收系数和限幅阈值分别达到 1059 cm/GW 和 1.62 J/cm<sup>2</sup>; 在 1064 nm 波长激光下对应的参数分别为 831 cm/GW 和 1.97 J/cm<sup>2</sup>.

### 3.4 金属卤化物钙钛矿

有机金属卤化物钙钛矿 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) 及其衍生物 [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>x-1</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3x+1</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>MX<sub>3</sub> (M = Pb, Sn; X = Cl, Br, I), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>] 具有高线性吸收系数 (在 550 nm 为 1.5 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>)、可调控的能带间隙 (1.17–2.3 eV)、长激子扩散长度 (100—1000 nm)、高迁移率 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 的迁移率是 66 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> 的迁移率达到了 2320 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)、高结晶性与溶液加工性等优异的性能, 在有机太阳能电池、光电探测器、晶体管、发光二极管等领域引起了人们广泛的研究兴趣<sup>[68–79]</sup>. 无机钙钛矿材料的化学通式为 ABX<sub>3</sub>, 其中阳离子 A 的尺寸比阳离子 B 大, 而 X 为一种能与这两种阳离子相结合的阴离子. 与过渡金属硫化物类似, 钙钛矿也具有三种不同的晶体类型 (100, 110 和 111, 图 13).

具有高度结晶性的 CsPb(Br/I)<sub>3</sub> 钙钛矿量子点通常比传统的金属硫族化合物量子点具有更好的 TPA 响应<sup>[79]</sup>. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜显示出强非线性折射效应和 Pauli 阻塞效应导致的 SA 效应<sup>[80]</sup>. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 钙钛矿的非线

性折射率比硅大三个数量级. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的非线性折射率又比 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 的折射率大两倍. Lu 等<sup>[81]</sup> 制备了胶体状的卤化物钙钛矿量子点. 研究发现 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr 量子点的 TPA 截面是 5.23 × 10<sup>6</sup> GM (1 GM = 10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>·s·photon<sup>-1</sup>·molecule<sup>-1</sup>), 比 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点 (1.2 × 10<sup>5</sup> GM) 高一个数量级. 在 800 nm 激光激发下, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 的非线性吸收系数是 8.2 cm·GW<sup>-1</sup>, 与外延单晶半导体具有相似的带隙. Johnson 等<sup>[82]</sup> 报道了三阶非线性系数和衰减时间与卤化物成分 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>2</sub>I)、温度、激发波长之间的关系. 最大的三阶非线性磁化率 χ<sup>(3)</sup> 约为 1.6 × 10<sup>-6</sup> esu, 这个数值与很多普通三阶材料相似或者更大些. 晶体半导体和重原子能够产生很大的 χ<sup>(3)</sup> 值, 约为 10<sup>-5</sup> esu. 随着温度的升高, 非共振激发显著降低了非线性光学性能. 使用一个 I 来代替 Br<sub>3</sub> 中的一个 Br 则使非线性吸收系数降低了至少一个数量级, 推测原因可能是由于 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>2</sub>I 中缺乏强的激子共振. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>2</sub>I 中自由电子和空穴的快速形成导致了强的库仑力效应. Zhang 等<sup>[83]</sup> 报道了三碘化钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 和碘氯混合钙钛矿 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 的非线性光学性能 (图 14). 这两种材料在 532 和 1064 nm 时均表现出典型的 SA 响应, 即使在高激光能量下, 也能保持非常好的吸收效应. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 的非线性吸收系数和饱和强度分别为 -2.25 cm·MW<sup>-1</sup> 和 12.71 GW·cm<sup>-2</sup>, 而 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 对应参数则分别为 -2.03 cm·MW<sup>-1</sup> 和 12.61 GW·cm<sup>-2</sup>.

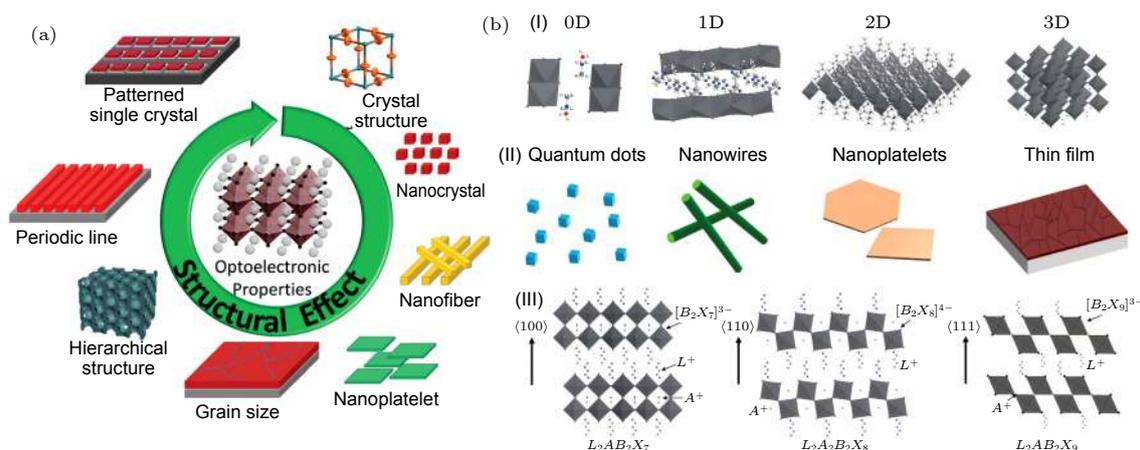


图 13 (a) 能影响钙钛矿性能的重要结构特征<sup>[74]</sup>; (b) 不同尺寸维度的钙钛矿 (I) 结构示意图, (II) 形态示意图和 (III) 晶体构型示意图<sup>[75]</sup>

Fig. 13. (a) Key structural factors that influence the properties of halide perovskites<sup>[74]</sup>; (b) (I) representative crystal structures of halide perovskites in different dimensions; (II) nanoscale morphologies of halide perovskites; (III) schematic representation of the 2D organic-inorganic perovskites from different cuts of the 3D halide perovskite structure<sup>[75]</sup>.

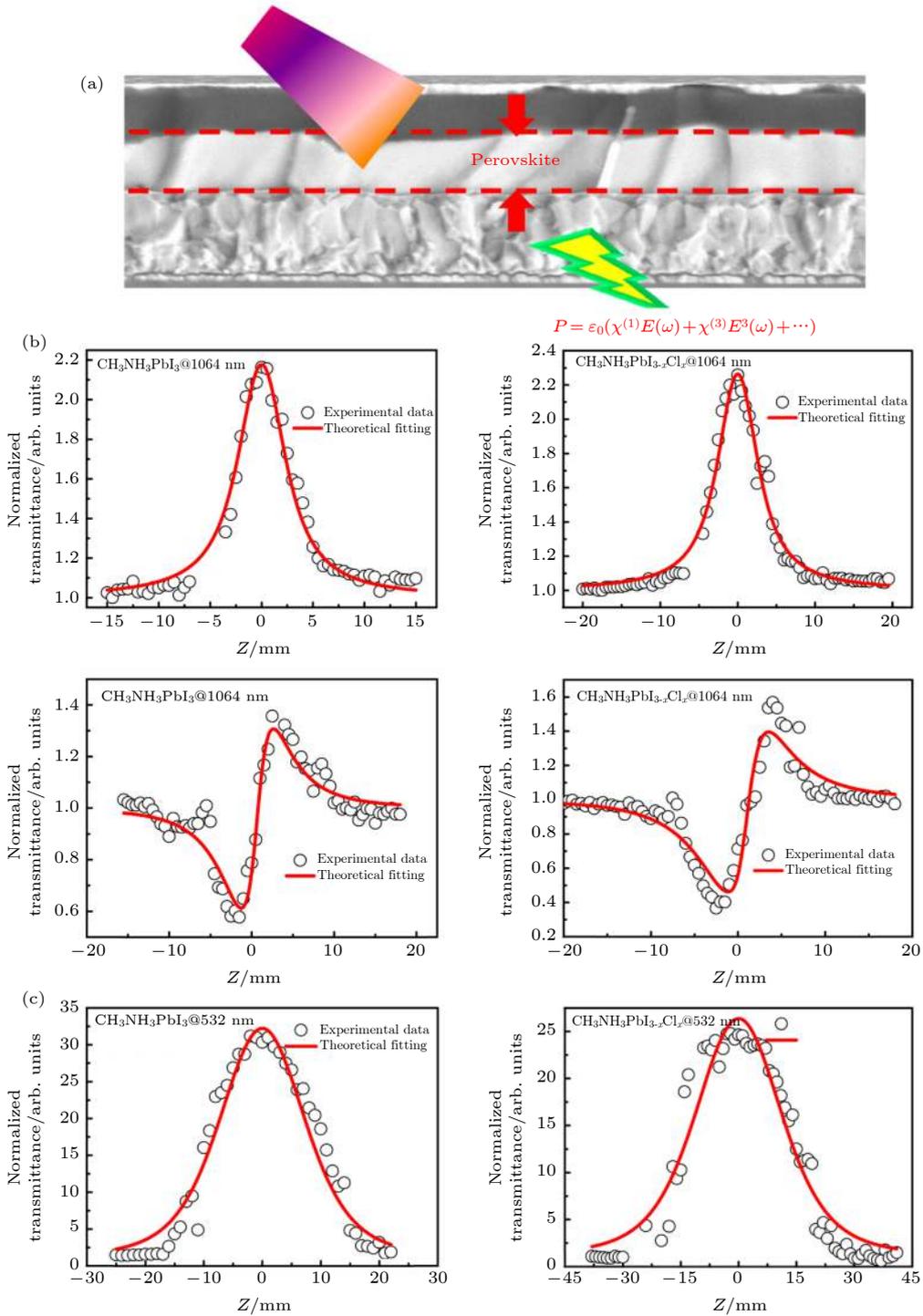


图 14 (a) 钙钛矿非线性光学材料示意图; (b) 1064 nm 激光照射下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的开孔 Z-扫描曲线; (c) 532 nm 波长激光照射下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的开孔 Z-扫描曲线<sup>[83]</sup>

Fig. 14. (a) Illustration of halide perovskites based NLO materials; (b) typical open-aperture Z-scan curves of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  at 1064 nm; (c) typical open-aperture Z-scan curves of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  at 532 nm<sup>[83]</sup>.

Bai 等<sup>[84]</sup>首次制备了聚乙烯吡唑 (PVK)/有机钙钛矿 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 复合功能材料 PC, 利用 Z-扫描方法系统研究了材料在 DMF 溶液和 PM-MA 高分子基质中的非线性光学和光限幅行为 (图 15). 在 532 和 1064 nm 激光辐照时, 无论是

PVK,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  还是它们的共混复合物 PC 在 DMF 溶液中均无任何非线性光学性能. PC 在 200 °C 退火半小时后在同样溶液中 532 nm 时表现出饱和吸收性能, 在 1064 nm 时在脉冲能量较低时呈现出饱和吸收, 而在较高脉冲能量辐照时则展

现出反饱和吸收性能. 当把 PC 嵌埋在非光学活性的 PMMA 中后无论是在 532 nm 还是 1064 nm

激光辐照时均表现出 RSA 性能和优异的光限幅性能.

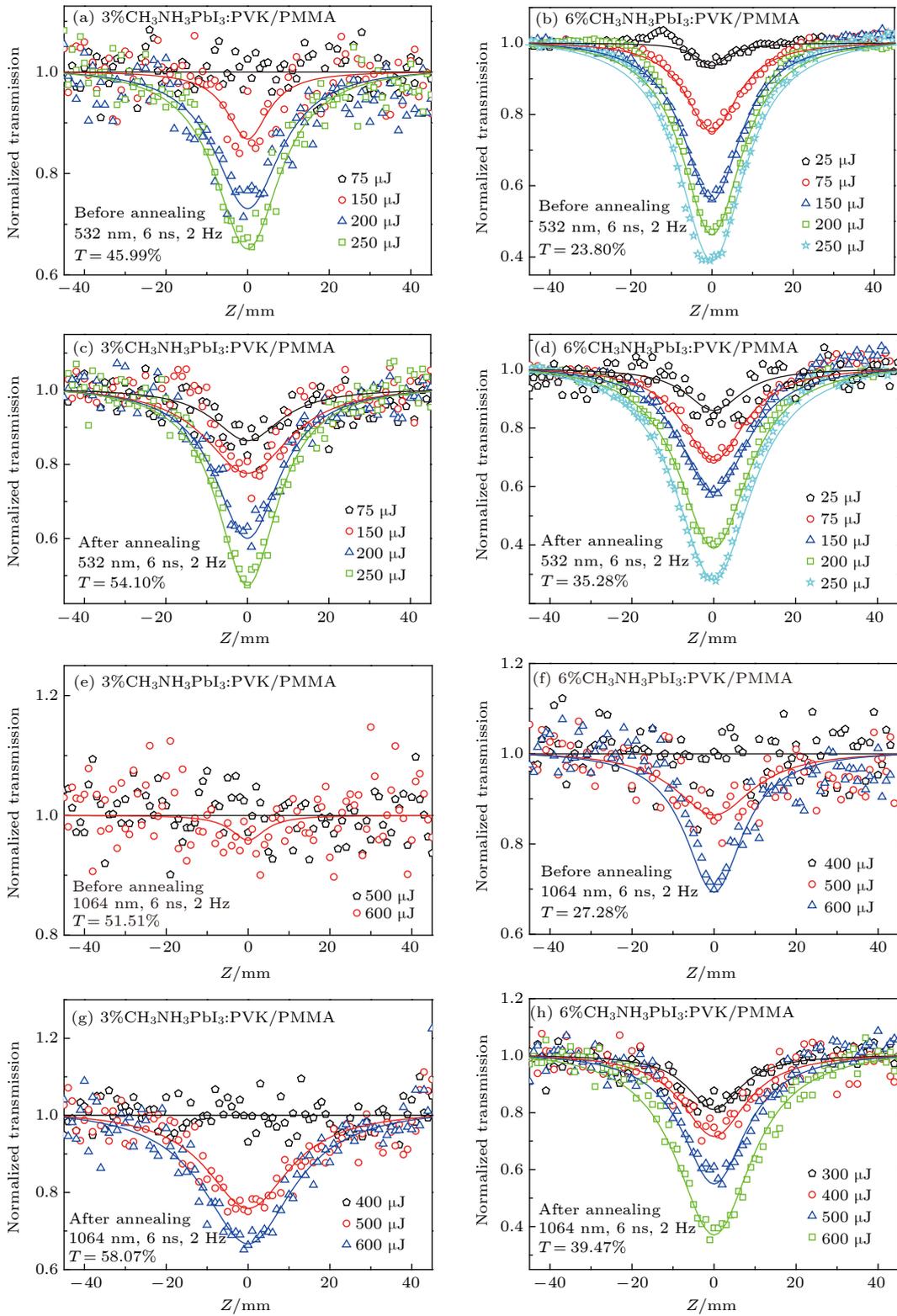


图 15 具有不同的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}$  浓度比的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}/\text{PMMA}$  薄膜在退火前后的开孔 Z-扫描曲线 (退火条件: 在氮气中 200 °C, 30 min)<sup>[84]</sup>

Fig. 15. Typical open-aperture Z-scan data of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}/\text{PMMA}$  films with different  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{PVK}$  concentrations. The annealing condition: 200 °C for 30 min in  $\text{N}_2$ <sup>[84]</sup>.

## 4 结论与展望

激光通过对目标物进行热作用破坏(造成穿孔或凹陷)、力学破坏(造成目标物体变形破裂)和辐射破坏(激光攻击物体导致被气化的物质产生能辐射出 X 射线和紫外线的等离子体云,从而对目标物造成进一步损伤),能在极短的时间内有效地摧毁飞行器、导弹、坦克、舰船等军事目标、毁损人类的眼睛.理想的激光防护材料应对弱辐射有较高的线性透过率,能在很宽的光谱范围内有效防止任何强度的入射激光对光电载荷器件、军事装备以及人眼的伤害,响应时间快,损伤阈值高,限幅阈值较小,在达到非线性饱和之前在很大光通量范围内保持良好的非线性光学响应,但达到这些要求具有相当的难度.对于二维纳米材料而言,目前面临的最大问题就是:1) 这些材料在固态时具有很强的聚集效应,难于溶解于任何常见的有机溶剂,分散稳定性差,给材料的加工带来严重困难;2) 难以大规模低成本地精准制备层数可控、尺寸可控的二维材料.因此,未来的工作将主要集中于二维材料的高效低成本可控制备、二维材料的共价化学修饰衍生物的创新设计、高性能固体激光防护器件的结构设计及优化等方面.此外,如何精准地洞悉并掌握基于二维纳米材料的非线性光物理过程、揭示材料的激发态性质、光散射及光作用下材料体系中电荷/能量转移过程对于材料非线性光学性能的影响,并进一步优化材料结构设计和材料组成调控,开展器件结构优化设计和封装工艺研究,突破复合材料损伤阈值低、均匀性差、易团聚等工程化技术难点,对实现高效宽光谱激光防护至关重要,也是在研发过程中必须要有效解决的问题.

## 参考文献

- [1] The Nobel Prize in Physics 2018. Nobel Media AB 2020. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2018/summary/> [2020-02-20]
- [2] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [3] Ashkin A 1970 *Phys. Rev. Lett.* **24** 156
- [4] Ashkin A 1997 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94** 4853
- [5] Ashkin A, Schütze K, Dziedzic J M, Euteneuer U, Schliwa M 1990 *Nature* **348** 346
- [6] Block S M, Blair D F, Berg H C 1989 *Nature* **338** 514
- [7] Abbondanzieri E A, Greenleaf W J, Shaevitz J W, Landick R, Block S M 2005 *Nature* **438** 460
- [8] Perkins T T, Quake S R, Smith D E, Chu S 1994 *Science* **264** 822
- [9] Smith S B, Cui Y, Bustamante C 1996 *Science* **271** 795
- [10] Dini D, Calvete M J F, Hanack M 2016 *Chem. Rev.* **116** 13043
- [11] Chen Y, Bai T, Dong N, Fan F, Zhang S, Zhuang X, Sun J, Zhang B, Zhang X, Wang J, Blau W J 2016 *Prog. Mater. Sci.* **84** 118
- [12] Chen Y, Hanack M, Araki Y, Ito O 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 517
- [13] Chen Y, Wang J, He N, Blau W J, Feng M, Zhan H, Zhang B, Zhu J, Niu L, Li P 2011 *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 18) (California: American Scientific Publishers) pp45-74
- [14] Wang J, Chen Y, Blau W J 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 7425
- [15] Chen Y, El-Khouly M E, Doyle J J, Lin Y, Liu Y, Notaras E, Blau W J, O'Flaherty S M 2008 *Handbook of Organic Electronics and Photonics* **2** 151
- [16] Spangler C W 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 2013
- [17] Leite R C C, Porto S P S, Damen T C 1967 *Appl. Phys. Lett.* **10** 100
- [18] Fan F, Zhang B, Cao Y M, Chen Y 2017 *Nanoscale* **9** 2449
- [19] Fan F, Zhang B, Cao Y M, Yang X T, Gu J W, Chen Y 2017 *Nanoscale* **9** 10610
- [20] Cao Y M, Tian X Y, Gu J W, Liu B, Zhang B, Song S N, Fan F, Chen Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 4543
- [21] Puzzo D P, Helander M G, O'Brien P G, Wang Z B, Soheilnia N, Kherani N, Lu Z H, Ozin G A 2011 *Nano Lett.* **11** 1457
- [22] Wu T L, Yeh C H, Hsiao W T, Huang P Y, Huang M J, Chiang Y H, Cheng C H, Liu R S, Chiu P W 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 14998
- [23] Kim J S, Jeon P J, Lee J, Choi K, Lee H S, Cho Y, Lee Y T, Hwang D K, Im S 2015 *Nano Lett.* **15** 5778
- [24] Zhang M, Zhu Y M, Wang X S, Feng Q L, Qiao S L, Wen W, Chen Y F, Cui M H, Zhang J, Cai C Z, Xie L M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7051
- [25] Roy-Mayhew J D, Aksay I A 2014 *Chem. Rev.* **114** 6323
- [26] Liu Z K, Lau S P, Yan F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5638
- [27] Liu R, Hu J Y, Zhu S Q, Lu J P, Zhu H J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 33029
- [28] Zhu J H, Li Y X, Chen Y, Wang J, Zhang B, Zhang J J, Blau W J 2011 *Carbon* **49** 1900
- [29] Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, et al. 2015 *Nanoscale* **7** 4598
- [30] Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman J N, Blau W J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2430
- [31] Belousova I M, Mironova N G, Yur'ev M S 2003 *Opt. Spectrosc.* **94** 86
- [32] Belousova I M, Mironova N G, Scobelev A G, Yur'ev M S 2004 *Opt. Commun.* **235** 445
- [33] Blau W J, Byrne H, Dennis W M, Kelly J M 1985 *Opt. Commun.* **56** 25
- [34] Boggess T F, Bohnert K M, Mansour K, Moss S C, Boyd I W, Smirl A L 1986 *IEEE J. Quant. Electron.* **22** 360
- [35] Girisun S, Saravanan M, Soma R 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 6337
- [36] Du Y L, Dong N N, Zhang M H, Zhu K, Na R Q, Zhang S L, Sun N W, Wang G B, Wang J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 2252
- [37] Liu Z W, Dong N N, Jiang P, Wang K X, Wang J, Chen Y 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 19317
- [38] Bridgman P 1914 *J. Am. Chem. Soc.* **36** 1344
- [39] 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 *Nature Nanotechn.* **9** 372
- [40] Chen X L, Wu Y Y, Wu Z F, Han Y, Xu S G, Wang L, Ye W G, Han T Y, He Y H, Cai Y, Wang N 2015 *Nature Commun.* **6** 7315
- [41] Eswaraiah V, Zeng Q S, Long Y, Liu Z 2016 *Small* **12** 3480
- [42] Hirsch A, Hauke F 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 4338
- [43] Tran V, Soklaski R, Liang Y F, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [44] Wang X M, Jones A M, Seyler K L, Tran V, Jia Y C, Zhao H, Wang H, Yang L, Xu X D, Xia F N 2015 *Nat. Nanotechn.* **10** 517
- [45] Zhang S F, Li Y X, Zhang X Y, Dong N N, Wang K P, Hanlon D M, Coleman J N, Zhang L, Wang J 2016 *Nanoscale* **8** 17374
- [46] Mu H R, Lin S H, Wang Z C, Xiao S, Li P F, Chen Y, Zhang H, Bao H F, Lau S P, Pan C X, Fan D Y, Bao Q L 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1447
- [47] Zhang S Q, Mao N N, Wu J X, Tong L M, Zhang J, Liu Z R 2017 *Small* **13** 1700466
- [48] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C, Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [49] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K S, Cho E, Sangwan V K, Liu X, Lauthon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *Nano Lett.* **14** 6964
- [50] Favron A, Gaufres E, Fossard F, Phaneuf-L'heureux A L, Tang N Y W 2015 *Nat. Mater.* **14** 826
- [51] 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
- [52] Guo Z N, Zhang H, Lu S B, Wang Z T, Tang S Y, Shao J D, Sun Z B, Xie H H, Wang H Y, Yu X F, Chu P K 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6996
- [53] Shi M K, Huang S T, Dong N N, Liu Z W, Gan F, Wang J, Chen Y 2018 *Chem. Commun.* **54** 366
- [54] Szydłowska M B, Tywoniuk B, Blau W J 2018 *ACS Photonics* **5** 3608
- [55] Huang J W, Dong N N, Zhang S F, Sun Z Y, Zhang W H, Wang J 2017 *ACS Photonics* **4** 3063
- [56] Liu Z W, Gan F, Dong N N, Zhang B, Wang J, Chen Y 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10789
- [57] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [58] Tan S J, Abdelwahab I, Ding Z J, Zhao X X, Yang T S, Loke G Z, Lin H, Verzhbitskiy I, Poh S M, Xu H, Nai C T, Zhou W, Eda G, Jia B H, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2504
- [59] Loh K P, Zhang H, Chen W, Ji W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1235
- [60] Zhou K G, Zhao M, Chang M J, Wang Q, Wu X Z, Song Y L, Zhang H L 2015 *Small* **11** 694
- [61] Dong N N, Li Y X, Feng Y Y, Zhang S F, Zhang X Y, Chang C X, Fan J T, Zhang L, Wang J 2015 *Sci. Rep.* **5** 14646
- [62] Liang G W, Tao L L, Tsang Y H, Zeng L H, Liu X, Li J, Qu J L, Wen Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 495
- [63] Varma S, Kumar J, Liu Y, Layne K, Wu J J, Liang C L, Nakanishi Y, Aliyan A, Yang W, Ajayan P, Thomas J 2017 *Adv. Optical Mater.* **5** 1700713
- [64] Cheng H X, Dong N N, Bai T, Song Y, Wang J, Qin T H, Zhang B, Chen Y 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 4500
- [65] Shi M K, Dong N N, He N, Wan Y, Cheng H X, Han M R, Wang J, Chen Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11920
- [66] Fan F, Zhang B, Song S, Liu B, Cao Y, Chen Y 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700397
- [67] Jiang P, Zhang B, Liu Z W, Chen Y 2019 *Nanoscale* **11** 20449
- [68] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [69] Angelis F D 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 3349
- [70] Wang W, Tadé M O, Shao Z 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5371
- [71] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [72] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [73] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [74] Chen K, Schunemann S, Song S, Tuysuz H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 7045
- [75] Shi E Z, Gao Y, Finkenauer B P, Akriti, Coffey A H, Dou L T 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6046
- [76] Ju M G, Dai J, Ma L, Zeng X C 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 8038
- [77] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S 2017 *Science* **356** 1376
- [78] Sutherland B R, Sargent E H 2016 *Nat. Photon.* **10** 295
- [79] Li J, Zhang S, Dong H, Yuan X, Jiang X, Wang J, Zhang L 2016 *Cryst. Eng. Commun.* **18** 7945
- [80] Kalanoor B S, Gouda L, Gottesman R, Tirosh S, Haltzi E, Zaban A, Tischler Y R 2016 *ACS Photon.* **3** 361
- [81] Lu W G, Chen C, Han D, Yao L, Han J, Zhong H, Wang Y 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 1732
- [82] Johnson J C, Li Z, Ndione P F, Zhu K 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 4847
- [83] Zhang R, Fan J D, Zhang X, Yu H H, Zhang H J, Mai Y H, Xu T X, Wang J Y, Snaith H J 2016 *ACS Photon.* **3** 371
- [84] Bai T, Dong N, Cheng H, Cheng Q, Wang J, Chen Y 2017 *RSC Adv.* **7** 1809

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

## Two-dimensional nanomaterials and their derivatives for laser protection\*

Liu Zhi-Wei Zhang Bin Chen Yu †

(*Key Laboratory for Advanced Materials, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University  
of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

( Received 29 February 2020; revised manuscript received 2 May 2020 )

### Abstract

To achieve simultaneous protection against both pulsed and continuous wave (CW) or quasi-CW lasers, significant research effort has been devoted to the state-of-the-art optical limiting (OL) materials and processes in an attempt to achieve some measures of protection against such laser beams in the past decades. Two-dimensional (2D) nanomaterials with a lot of unique properties, including graphene, transition metal dichalcogenides, black phosphorus and others, have aroused the extensive research interest of many researchers. In this review paper, we describe systematically the OL mechanisms and the recent achievements in the 2D nanomaterials and their organic/polymeric derivatives for laser protection. In an effort to sustain the advantage of 2D nanomaterials, one can not only introduce the functional molecules or polymers to blend with them to form a complex multi-phase material system, but also embed the soluble 2D nanosheets covalently functionalized with organic/polymeric materials in a polymer host to form host-guest composite materials that are expected to improve the OL performance of the whole system. All in all, an optimized complex multi-component nanomaterial system enormously enhances the performance and applicability of OL devices. In addition, the fundamental studies of the photophysical and photonic properties of 2D nanomaterials and their derivatives in various solid hosts are of significance for modifying the nanomaterials at a molecular level.

**Keywords:** two-dimensional nanomaterials, covalent chemical modification, nonlinear optics, optical limiting

**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200313](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200313)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61378072).

† Corresponding author. E-mail: [chentangyu@yahoo.com](mailto:chentangyu@yahoo.com)



## 二维过渡金属硫化物二次谐波：材料表征、信号调控及增强

曾周晓松 王笑 潘安练

### Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

Zeng Zhou-Xiao-Song Wang Xiao Pan An-Lian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184210 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200452

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件

Logical integration device for two-dimensional semiconductor transition metal sulfide

物理学报. 2017, 66(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218503>

金属开口环谐振器超构分子中二次谐波偏振态的调控

Polarization state of second harmonic generation in split ring resonator based meta-molecule

物理学报. 2019, 68(21): 214205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190837>

光学微腔中倍频光场演化和光谱特性

Spatiotemporal evolution and spectral character of second harmonic generation in optical microresonator

物理学报. 2020, 69(2): 024203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191294>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# 二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、 信号调控及增强\*

曾周晓松<sup>1)</sup> 王笑<sup>1)†</sup> 潘安练<sup>2)‡</sup>

1) (湖南大学物理与微电子科学学院, 微纳结构物理与应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082)

2) (湖南大学材料科学与工程学院, 化学生物传感与计量学国家重点实验室, 微纳结构物理与应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082)

(2020年3月27日收到; 2020年4月21日收到修改稿)

二维过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 由于可实现从间接带隙到直接带隙半导体的转变, 能带宽度涵盖可见光到红外波段, 及二维限域所带来的优异光电特性, 在集成光子以及光电器件领域受到了广泛的关注. 最近随着二维材料基础非线性光学研究的深入, 二维 TMDCs 也展现出了在非线性光学器件应用上的巨大潜能. 本综述聚焦于二维层状 TMDCs 中关于二次谐波的研究工作. 首先简述一些基本的非线性光学定则, 然后讨论二维 TMDCs 中原子层数、偏振、激子共振、能谷等相关的二次谐波特性. 之后将回顾这些材料二次谐波信号的调制及增强工作, 讨论外加电场、应变、表面等离激元结构、纳米微腔等方法 and 手段的影响机理. 最后进行总结和对未来本领域工作的展望. 理解二维 TMDCs 二次谐波的产生机制及材料自身结构与外场调控机理, 将对未来超薄的二维非线性光学器件的发展产生深远的意义.

**关键词:** 过渡金属硫化物, 二维材料, 非线性光学, 二次谐波**PACS:** 42.65.-k, 42.65.Ky, 78.40.Fy, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.69.20200452

## 1 引言

自从 2004 年单层石墨烯被成功剥离以来, 二维层状材料 (two dimensional layered materials, 2DLMs) 作为一种单原子层的纳米材料受到了极大的关注. 石墨烯展现出了较大的载流子迁移率与良好的韧性等一系列优异性质, 许多基于石墨烯的应用如光电探测器、锂离子电池、超级电容等被设计出来<sup>[1,2]</sup>. 然而, 石墨烯表现出零带隙和半金属特性, 限制了其在光电领域的应用<sup>[3]</sup>. 因此寻找一种天然的类石墨烯的二维半导体材料成为了新的研究热点. 此时, 以过渡金属硫化物 (transition metal

dichalcogenides, TMDCs) 为代表的二维层状半导体材料进入了研究者的视野<sup>[4,5]</sup>. 这些二维半导体材料层间通过范德瓦耳斯力相结合, 除了拥有良好的电学性质以外<sup>[6,7]</sup>, 它们还展现出了独特的光学特性, 比如从可见光到太赫兹波段的宽带光响应<sup>[8-10]</sup>, 室温下较大的激子结合能<sup>[11]</sup>, 以及存在光学的各向异性<sup>[12]</sup>. 此外, TMDCs 还展现出许多层数依赖的光学现象. 当它们的厚度从块体逐渐降低到单层时, 由于减小的介电屏蔽效应, 它们通常由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体<sup>[13]</sup> 并且拥有打破的反演对称性<sup>[14]</sup>. 由于自旋-轨道耦合, TMDCs 产生新的能谷自由度并且展现出能谷相关的圆偏振光选择吸收效应<sup>[15]</sup>. 在非线性光学方

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51525202, U19A2090, 91850116, 51772084) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2018RS3051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiao\_wang@hnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: anlian.pan@hnu.edu.cn

面, 层数的变化使得它们展现出更多层数依赖的非线性光学效应, 比如随奇偶层数振荡的二次谐波强度<sup>[16]</sup>. 相对于传统的半导体纳米材料, 二维材料也展现出更大的非线性极化率, 因此它们在非线性光学领域有着天然的优势.

非线性光学是研究材料在强相干光相互作用下产生的非线性效应及应用, 在激光技术、光通信和集成光学等多个领域得到广泛应用. 比如饱和性吸收效应, 它来源于材料在高功率激发光作用下产生的对于激发光完全透过的现象, 对于具有这一特性的材料, 称之为可饱和吸收体 (saturable absorber, SA)<sup>[17,18]</sup>. 利用饱和吸收体, 一系列的超短脉冲激光器被研究制成<sup>[19,20]</sup>, 为光通信领域奠定了重要基础. 另外一类重要的非线性光学效应称为谐波效应, 比如二次谐波 (second harmonic generation, SHG)、三次谐波 (third harmonic generation, THG) 以及高次谐波 (high harmonic generation, HHG), 它们来自于材料对基频光场的不同阶次的非线性极化. 其中在二 (三) 次谐波的过程中, 两 (三) 个频率为  $\omega$  的光子与非线性光学材料相互作用, 辐射出一个频率为  $2\omega$  ( $3\omega$ ) 的光子. 二次谐波是最基本的二阶非线性光学过程之一, 它涵盖从高分辨生物成像<sup>[21]</sup>、探测晶体结构<sup>[22]</sup>、倍频晶体<sup>[23]</sup>到非线性光学器件<sup>[24]</sup>等一系列应用. 二次谐波用于表征晶体结构时, 作为一种全光学的表征手段, 对材料的形貌没有要求, 在测试过程中也不会破坏材料结构, 对于难以进行透射电子显微镜表征的样品是一种优秀的备用手段. 传统用于产生二次谐波的倍频晶体材料如  $\beta$  相偏硼酸钡晶体 ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO)、铌酸锂 (LiNbO<sub>3</sub>)、钛酸钡 (BaTiO<sub>3</sub>) 或石英等通常是块体材料, 不易用于小型化和可集成化器件. 近年来二维半导体展现出了较大的非线性光学强度以及独特的非线性光学特点, 在非线性光学领域引起了广泛的关注并取得了一系列重要的研究成果<sup>[25]</sup>. 二维材料非线性光学的进一步研究与发展有望满足目前新型超薄非线性器件小型化、多功能、低损耗等的需求.

本文将回顾近年来二维材料在二次谐波领域相关的一些工作. 第 2 节首先简述一些非线性光学定则, 讨论二次谐波产生的基本条件. 第 3 节将讨论二维 TMDCs 中二次谐波相关的一些特性, 包括层数依赖效应、偏振效应、激子共振以及能谷选择效应. 其中部分化学气相沉积方法生长的材料拥有

独特的打破反演对称性的结构使得它们产生增强的二次谐波效应, 展现了巨大的应用潜力. 第 4 节和第 5 节将回顾二次谐波信号在二维材料中的调制及增强工作. 其中外加电场、应变、表面等离子激元结构、纳米微腔等方法将会被讨论. 最后对二维材料二次谐波的工作进行总结并展望未来可能的研究方向.

## 2 二次谐波相关的非线性光学定则

光与物质相互作用, 产生电极化强度  $\mathbf{P}(t)$ . 当施加光场为强激光时,  $\mathbf{P}(t)$  可展开为光场强度  $\mathbf{E}(t)$  的幂函数:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \cdots + \chi^{(n)} \mathbf{E}^n(t) + \cdots \right], \quad (1)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空介电系数;  $\chi$  为极化率;  $\chi^{(1)}$  为线性极化率, 用来描述传统的线性光学效应;  $\chi^{(2)}$  为二阶非线性极化率, 描述二阶的非线性过程. 在非线性光学研究中, 当材料的非线性光学极化率足够大时, 高阶的非线性光学作用则变得重要. 前面已经提到过, 二次谐波是最简单的二阶非线性过程, 接下来通过耦合波动方程, 将讨论二次谐波过程中满足的一些最基本的非线性光学定则.

首先写出在非磁非导电无自由电荷的色散介质中传播光场的波动方程 (此时假定光波是平面波且为横电波):

$$\nabla^2 \mathbf{E}_n - \frac{\varepsilon^L(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_n}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_n^{\text{NL}}}{\partial t^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (2)$$

其中,  $\mathbf{E}_n$  代表不同频率  $\omega_n$  光场的电场强度,  $\varepsilon^L(\omega_n)$  是不同频率  $\omega_n$  下线性极化的复介电常数,  $\mathbf{P}_n^{\text{NL}}$  是不同频率  $\omega_n$  下的非线性极化强度, 它们都是位移  $\mathbf{r}$  和时间  $t$  的函数,  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$  是真空中光速,  $\mu_0$  为真空磁导率. 为了定量分析二次谐波过程中基频光与倍频光的相互作用与结果, 假设入射光场  $\mathbf{E}_1$  的频率为  $\omega_1$ , 经过长为  $L$  的非线性介质后, 出射倍频光场  $\mathbf{E}_2$  的频率为  $\omega_2$ , 且为了简化此时认为入射光场与出射光场延  $z$  方向共线传播, 并令  $\omega_1 = \omega$ ,  $\omega_2 = 2\omega$ , 那么此时出射 (入射) 光场可以写为

$$\mathbf{E}_{2(1)}(z, t) = \mathbf{A}_{2(1)} e^{i(k_{2(1)}z - \omega_{2(1)}t)} + \text{c.c.}, \quad (3)$$

其中,  $k_{2(1)}$  是出射 (入射) 光场波矢的绝对值,  $\mathbf{A}_{2(1)}$  是出射 (入射) 光场复振幅, 它是位移  $z$  的函数. 将 (3) 式代入波动方程 (2), 只考虑  $z$  方向的作用, 在缓变振幅近似下, 二次谐波的耦合波方程为

$$\frac{d\mathbf{A}_2}{dz} = \frac{2i\mathbf{d}_{\text{eff}}\omega_2}{n_2c} \mathbf{A}_1^2 e^{i\Delta kz}, \quad (4)$$

其中,  $n_i$  是介质的折射率,  $\Delta k = 2k_1 - k_2$ ,  $\mathbf{d}_{\text{eff}} = 1/2\chi^{(2)}$  为有效二阶非线性系数. (4) 式是入射光场与出射光场延  $z$  轴共线传播的二次谐波耦合波方程, 假如此时认为二次谐波的转化效率较低, 入射光场只有少部分能量转化给出射的倍频光场, 亦即认为入射光场的振幅不变为常数, 那么可以得到出射光场振幅随传播距离的变化情况:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_2(z) &= \frac{2i\mathbf{d}_{\text{eff}}\omega_2}{n_2c} \int_0^L e^{i\Delta kz} dz \\ &= \frac{2i\mathbf{d}_{\text{eff}}\omega_2}{n_2c} \frac{e^{i\Delta kL} - 1}{i\Delta k}, \end{aligned} \quad (5)$$

以及倍频效率:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{2}{n_1^2 n_2 c^3 \varepsilon_0} \mathbf{d}_{\text{eff}}^2 \omega_2^2 \right) \\ &\quad \times \left( \frac{P_1}{S} \right) L^2 \frac{\sin^2 \Delta k L / 2}{(\Delta k L / 2)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

其中,  $P_n$  为光功率,  $P = IS$  ( $S$  为光束截面),  $I$  为光强,  $I = 1/2\varepsilon_0 cn |\mathbf{A}|^2$ .

根据 (6) 式二次谐波的倍频效率来讨论二次谐波的产生情况. 首先讨论二次谐波产生的相位匹配条件. 当  $\Delta k = 0$  时, (6) 式倍频效率中的最后一项  $\frac{\sin^2 \Delta k L / 2}{(\Delta k L / 2)^2}$  有极大值:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{2}{n_1^2 n_2 c^3 \varepsilon_0} \mathbf{d}_{\text{eff}}^2 \omega_2^2 \right) \left( \frac{P_1}{S} \right) L^2, \quad (7)$$

此时要求  $2\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ , 而根据波矢  $\mathbf{k}$  公式  $k_i = n_i \omega_i / c$  和相速度公式  $v_i = c / n_i$ , 因此要求  $n_1(\omega_1) = n_2(\omega_2)$ , 也就是相位匹配的条件为材料在倍频的折射率等于入射基频的折射率. 而对于其他的波矢条件, 二次谐波的转化效率会迅速衰减.

在相位匹配的条件下, (6) 式二次谐波的转化效率与入射光场和非线性介质的作用长度  $L$  的平方成正比. 而当  $\Delta k \neq 0$  时, 称为相位失配, 此时当  $\Delta k L / 2 = n\pi$  (其中  $n$  为  $\pm 1, \pm 2, \dots$ ) 时, 转化效率  $\eta$  有最小值为 0, 而当  $\Delta k L / 2 = n\pi / 2$  (其中  $n$  为  $\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ ) 时,  $\eta$  极大值正比于  $4/(\Delta k)^2$ .

因此相位失配时, 二次谐波的转化效率随非线性介质的作用长度  $L$  呈振荡趋势.

另外, 二次谐波的产生对非线性介质的晶体结构非常敏感, 它要求晶体存在中心反演对称性的打破. 对于中心对称的晶体, 假如反转晶体 (此时考虑为反转实验室坐标轴):

$$-\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\mathbf{E})(-\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{E}), \quad (8)$$

此时产生的极化强度  $\mathbf{P}$  与电场  $\mathbf{E}$  应该都与反转前相反, 而计算出的电极化强度  $\mathbf{P}$  不变, 因此中心对称晶体的二阶非线性系数  $\chi^{(2)} = 0$ .

根据不同的材料体系, 二次谐波还展现出偏振的特性. 为了获得偏振的二次谐波, 将二次谐波的电场方向表示为材料二阶非线性系数以及入射电场的函数<sup>[16]</sup>:

$$\mathbf{E}(2\omega) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{2\omega} = C \hat{\mathbf{e}}_{2\omega} \cdot \chi^{(2)} : \hat{\mathbf{e}}_{\omega} \hat{\mathbf{e}}_{\omega}, \quad (9)$$

其中,  $\hat{\mathbf{e}}_{\omega}$  和  $\hat{\mathbf{e}}_{2\omega}$  分别是入射和出射的电场方向,  $C$  是包含局部电场因子的比例因子, 它由局部介电环境确定. 定义有效二阶非线性系数  $\mathbf{d}_{\text{eff}} = 1/2\chi^{(2)}$ , 那么有效二阶非线性系数可以写为

$$\mathbf{d}_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

同时考虑到二次谐波的强度  $I_{\text{SHG}}$  是电场强度的平方, 那么 (9) 式将演变为<sup>[26]</sup>

$$I_{\text{SHG}} = |\hat{\mathbf{e}}_{2\omega} \cdot \mathbf{d}_{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\omega}^2|^2, \quad (11)$$

(11) 式描述了入射电场为  $\hat{\mathbf{e}}_{\omega}$  取向时, 产生的二次谐波在  $\hat{\mathbf{e}}_{2\omega}$  出射方向上的强度.

以上简单讨论了二次谐波产生的相位匹配条件, 随非线性介质长度的变化情况以及偏振情况等, 下面将在二维材料中具体讨论二次谐波产生的情况, 并且将看到在特殊的二维 TMDCs 体系中, 二次谐波的产生条件及特性将会强烈地受到材料性质的影响.

### 3 二维 TMDCs 中的二次谐波现象

层状的 TMDCs 主要可以通过机械剥离和化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 生长获得. 它们通常可以用结构式  $\text{MX}_2$  表示, 其中  $M$  代表过渡金属原子 (如 Mo, W),  $X$  代表硫族原子 (如 S, Se, Te). 单层 TMDCs 结构上两个硫族

原子像三明治一样上下夹住一个过渡金属原子构成, 层间由范德瓦耳斯力相结合 (图 1(a)). 典型的 TMDCs 如二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )、二硫化钨 ( $\text{WS}_2$ ) 单层约 0.7 nm, 当厚度从块体降低到单层时, 它们由间接带隙转变为直接带隙, 并且逐渐产生较强二次谐波信号<sup>[14]</sup>. 在传统机械剥离的二维 TMDCs 中, 二次谐波展现出奇偶层数依赖效应、偏振效应、激子共振效应以及能谷选择效应等.

### 3.1 层数依赖

2013 年, Malard 等<sup>[16]</sup>, Kumar 等<sup>[27]</sup> 以及 Zeng 等<sup>[28]</sup> 3 个研究组报道, 不同于块体材料, 当  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) 的层数减小到单层时, 他们观察到了非常强的二次谐波效应 (单层  $\text{MoS}_2$  中二阶非线性系数  $\chi^{(2)}$  约 0.6 nm/V<sup>[16]</sup>, 单层  $\text{WS}_2$  中约 0.5 nm/V<sup>[29]</sup>), 这种现象来自于单层时反演对称性的打破. 通常来说机械剥离的二维 TMDCs 是 2H (2-hexagonal) 相, 这使得它们在奇数层时存在反演对称性的打破而偶数层反演对称性的恢复, 因此最终出现奇数层存在二次谐波而偶数层二次谐波的信号消失的现象 (图 1(b) 和图 1(c)). 当层数缓慢增加至 5—7 层时, 奇数层  $\text{MoS}_2$  也会出现二次谐波信号迅速递减

的趋势. 这种现象可以理解为每一个奇数层是底部单层与上部分偶数层二次谐波信号的叠加, 当层数增加时, 上面的偶数层不贡献信号反对底部单层产生的二次谐波信号吸收增加, 使得总的信号减小. 所以最终随着层数的增加,  $\text{MoS}_2$  的二次谐波信号呈现出振荡减小的趋势, 最终形成块体时非线性极化率  $\chi^{(2)}$  只有  $10^{-14}$  m/V<sup>[30]</sup>.

尽管在以  $\text{MoS}_2$  为代表的少层二维 TMDCs 材料中能够探测到较强的二次谐波信号, 单层的 TMDCs 因为其单原子层薄的特点, 与激发光的作用截面十分有限, 导致其二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  较小, 产生二次谐波信号在应用上依然面临挑战. 因此想要二维材料在非线性光学器件中得到应用, 还需要能够高效产生二次谐波的二维层状材料.

不同于直接剥离得到两层的  $\text{MoS}_2$ , 复旦大学的 Jiang 等<sup>[31]</sup> 将单层的  $\text{MoS}_2$  折叠, 得到了多种不同堆积结构的二层  $\text{MoS}_2$ . 在图 1(d) 中, 左侧的 a, b, c 三个区域都是由单层  $\text{MoS}_2$  通过人工折叠形成的两层  $\text{MoS}_2$  区域. 在右侧对应的二次谐波成像中可看到, a 区域表现出二次谐波信号的消失, 这与直接机械剥离获得的两层  $\text{MoS}_2$  情况相同, 因为偶数层存在反演对称性的恢复. 但是 b 区域与 c 区域

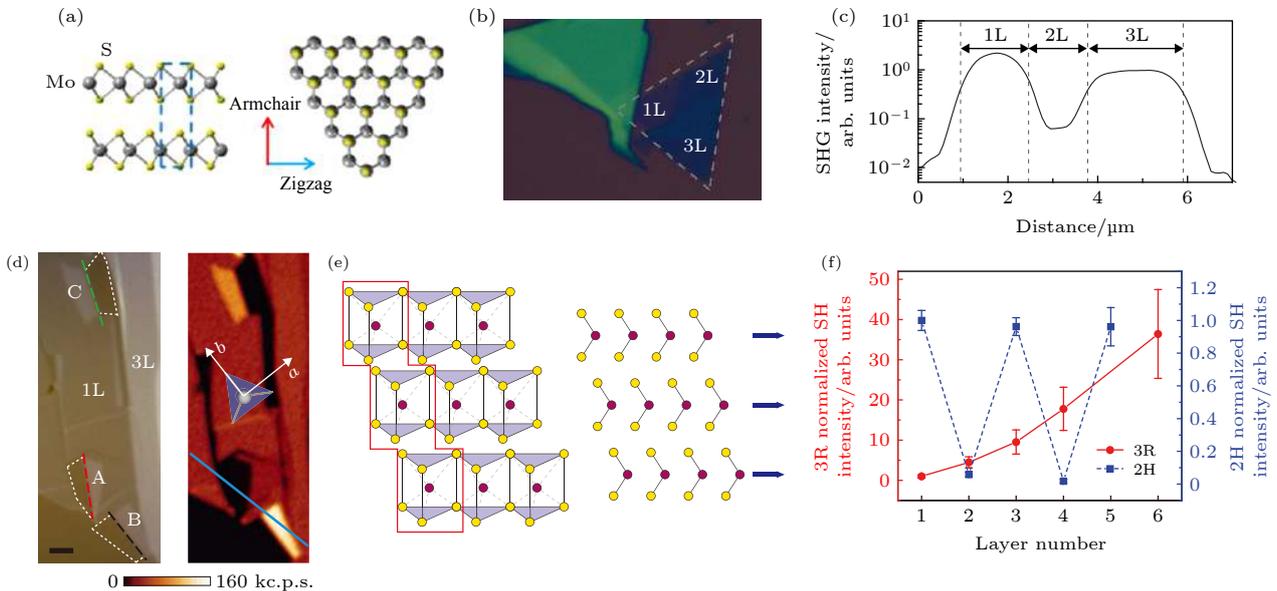


图 1 (a)  $\text{MoS}_2$  原子排列的侧视图 (左) 和俯视图 (右), 其中俯视图中对应扶手椅和 Z 字形两个晶体取向; (b) 机械剥离方法得到的不同层数  $\text{MoS}_2$  的光学照片<sup>[16]</sup>; (c) 2H 相  $\text{MoS}_2$  二次谐波信号随层数增加呈振荡减小的趋势<sup>[16]</sup>; (d) 人工折叠的两层  $\text{MoS}_2$  (左) 以及对应的二次谐波成像 (右)<sup>[31]</sup>; (e) 3R 相  $\text{MoS}_2$  晶体结构及倍频偶极排列<sup>[32]</sup>; (f) 3R 相  $\text{MoS}_2$  二次谐波呈平方递增的趋势<sup>[32]</sup>

Fig. 1. (a) Side view (left) and top view (right) of  $\text{MoS}_2$  atomic structure. The highlighted armchair direction and zigzag direction correspond to the top view. (b) Mechanical exfoliated  $\text{MoS}_2$  with different layers<sup>[16]</sup>. (c) 2H phase  $\text{MoS}_2$  layers show diminishing the oscillation in SHG signal<sup>[16]</sup>. (d) Optical image of artificial folded  $\text{MoS}_2$  (left) and its corresponding SHG image (right)<sup>[31]</sup>. (e) Crystal structure of 3R phase  $\text{MoS}_2$  and corresponding SH dipole<sup>[32]</sup>. (f) 3R phase  $\text{MoS}_2$  layers show quadratic enhanced SHG with the increase of layers<sup>[32]</sup>.

相对于单层, 呈现出增强的二次谐波信号, 这表明它们依然存在打破的反演对称性, 并且层数的增加使对称性破缺更加明显. 单层的  $\text{MoS}_2$  中存在两个晶体取向, 分别为扶手椅 (armchair) 晶向和 Z 字形 (zigzag) 晶向, 见图 1(a). 如果单层的  $\text{MoS}_2$  沿着 Z 字形晶向折叠, 那么形成的双层  $\text{MoS}_2$  类似于天然的 2H 相两层  $\text{MoS}_2$ , 不存在反演对称性的打破, 称之为 2H-like 结构, 图 1(d) 中 a 区域就是这样. 如果单层的  $\text{MoS}_2$  沿着扶手椅晶向折叠, 那么第二层的 Mo 原子将处于第一层 Mo 原子的正上方, 第二层的  $\text{MoS}_2$  的原子排列相对于第一层完全重复, 因此将打破反演对称性从而产生增强的二次谐波信号. 这种结构称之为 3R-like 结构, 图 1(d) 中 b 区域就属于这种情况. 如果折叠的晶向既不平行于 Z 字形晶向又不平行于扶手椅晶向, 那么得到的两层  $\text{MoS}_2$  结构也不存在反演对称性, 因此图 1(d) 中 c 区域也会出现二次谐波信号. 对于 b 区域这种特殊的情况, 加州大学伯克利分校的 Zhao 等<sup>[32]</sup> 进行了进一步的研究. 通过化学气相运输 (chemical vapor transport, CVT) 的方法, 他们直接生长出了 3R (3-rhombohedral) 相的  $\text{MoS}_2$  晶体, 并通过机械剥离的方式得到了少层的  $\text{MoS}_2$  纳米片. 图 1(e) 是 3R 相  $\text{MoS}_2$  的原子排列以及其产生二次谐波偶极矩的叠加情况. 可以看出与 Jiang 等<sup>[31]</sup> 折叠形成的结构稍有不同, 自然的 3R 相结构可以看作每一层为单层  $\text{MoS}_2$  在垂直方向上的复制并在面内产生一定的平移 (而不是处于每一层的正上方), 这符合能量最低的原理. 同时这种原子结构每一层产生倍频偶极取向都相同, 因此保证了层与层间存在增强的叠加效应. 通过表征不同层数的 3R 相  $\text{MoS}_2$ , 最终发现随着层数的增加二次谐波信号与层数呈平方递增的关系, 并且这种关系直到十层也仅仅因为吸收的原因而减弱 20%.

这种不同原子堆垛导致反演对称性破缺从而产生二次谐波差异性的情况常常被用来分辨不同晶相的二维材料. 湖南大学的 Zeng 等<sup>[33]</sup> 以及华中科技大学的 Yang 等<sup>[34]</sup> 分别合成了 2H, 3R 相的  $\text{WS}_2$ 、二硒化钨 ( $\text{WSe}_2$ ) 以及二碲化钨原子晶体, 并且借助二次谐波的表征区分了不同相的沉积温区, 实现了大面积 3R 相的可控合成. 西北工业大学的 Song 等<sup>[35]</sup> 对比了半导体 2H 相和半金属 1T' (monoclinic) 相二碲化钨, 发现 1T' 相二碲化钨二次谐波转化效率极大降低, 且转变为  $C_{2h}^2$  点群, 展

现出不同的偏振特性. 加州大学伯克利分校的 Wang 等<sup>[36]</sup> 通过静电掺杂实现了单层二碲化钨 2H 相到 1T' 相的转变, 偏振的二次谐波测试表明相变后的 1T' 相二碲化钨依然保持原 2H 相的晶体取向. 深圳大学的 Hao 等<sup>[37]</sup> 可控合成了  $\epsilon$  相的硒化铟 ( $\text{InSe}$ )、碲硒化铟 ( $\text{InSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) 以及硫硒化铟 ( $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) 原子晶体, 并且展现出相比于普通 2H 相 TMDCs 高一到两个量级的二阶非线性系数.

利用化学气相沉积的方法, 还能可控合成具有特殊结构的二维材料. 化学气相沉积法利用含过渡金属原子以及硫族原子的化合物作为目标材料的前驱体在高温进行反应并沉积生长在硅片上, 这个过程中通常受到温度、流速、过饱和度等因素的影响<sup>[38]</sup>, 因此合成出的二维材料可以拥有特殊打破反演对称性的结构. 利用这种方法设计生长新型的二维材料, 能够产生高效的二次谐波.

湖南大学的潘安练课题组<sup>[39,40]</sup> 可控合成了在形貌结构上产生对称性破缺的螺旋结构  $\text{WS}_2$ , 展现出增强二次谐波的同时解释了其生长的机理. 图 2(a) 是螺旋  $\text{WS}_2$  的光学图片, 螺旋  $\text{WS}_2$  通过高温的化学气相沉积方法直接生长在镀有二氧化硅的硅片上. 图 2(a) 中右图是左图光学照片样品中心处的原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 表征, AFM 扫描成像清晰地显示出  $\text{WS}_2$  中心的螺旋结构. 这种螺旋结构由独立的单层通过螺位错螺旋生长而来, 螺位错的引入是因为沉积温区存在不同的过饱和度. 它不仅使得生长的  $\text{WS}_2$  具有独特的形貌, 同时螺位错的引入打破了层与层之间的对称中心, 因此使得螺旋  $\text{WS}_2$  的二次谐波强度随层数递增, 中心区域可达单层强度的上百倍 (图 2(b)).

中国科学院化学研究所的 Lin 等<sup>[41]</sup> 报道合成了金字塔形的  $\text{WS}_2$  (图 2(c)). 金字塔形的  $\text{WS}_2$  每一层由不完全覆盖的三角形单层  $\text{WS}_2$  组成, 厚度可达一百多纳米 (200 多层), 这种独特的结构通过在生长过程中逐渐减小载气的流速获得. 金字塔形的  $\text{WS}_2$  层间是 2H 相的堆垛结构, 因此它的二次谐波强度随着厚度的增大最初表现为与 2H 相类似的振荡减小趋势. 然而当层数增加到约 70 层时, 金字塔形的  $\text{WS}_2$  表现出急剧的二次谐波信号强度增大. 这些二次谐波信号来自于材料残存不完全覆盖的边缘. 金字塔形的  $\text{WS}_2$  自身形成一个类似于回音壁模式的纳米腔, 它将限域并放大边缘产生的

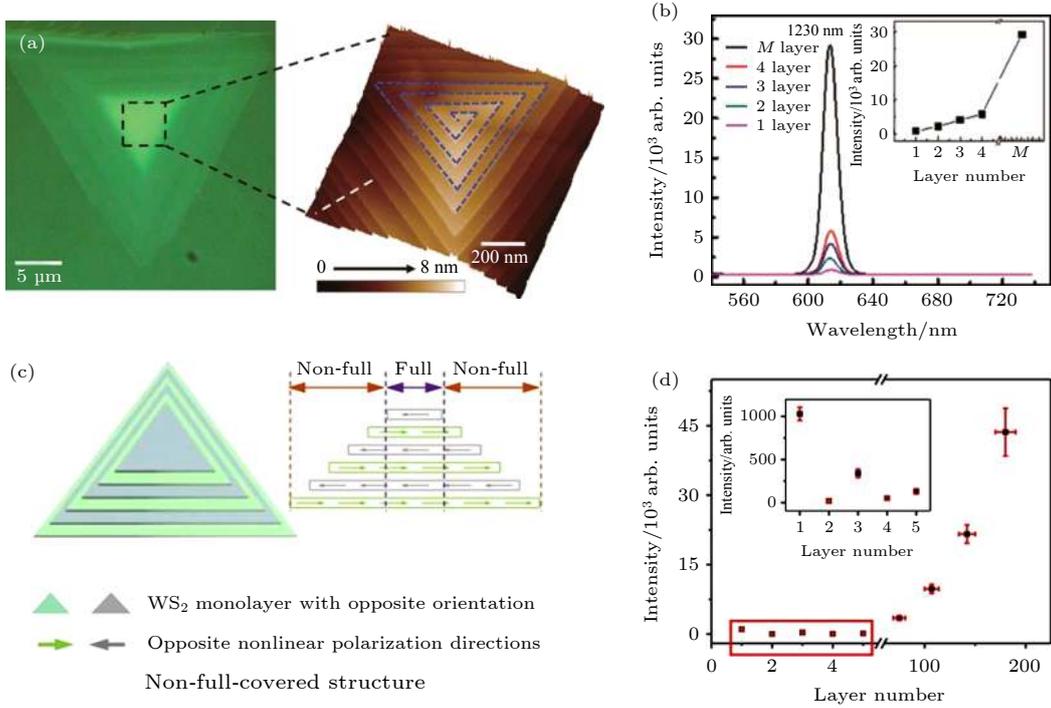


图 2 产生高效二次谐波的二维材料 (a)螺旋 WS<sub>2</sub> 的光学照片及图中虚线正方形区域内放大的螺旋 WS<sub>2</sub> 样品中心 AFM 图片<sup>[39]</sup>; (b)螺旋 WS<sub>2</sub> 的二次谐波强度随层数递增<sup>[39]</sup>; (c)金字塔结构的 WS<sub>2</sub> 纳米片结构示意图<sup>[41]</sup>; (d)金字塔形的 WS<sub>2</sub> 纳米片边缘形成高效二次谐波<sup>[41]</sup>

Fig. 2. CVD grown TMDCs with highly efficient SHG: (a) Optical image (left) and zoom in AFM image (right) of spiral WS<sub>2</sub> flake<sup>[39]</sup>; (b) layer dependent SHG of spiral WS<sub>2</sub> flake<sup>[39]</sup>; (c) schematic illustration of pyramid-like WS<sub>2</sub> structure<sup>[41]</sup>; (d) pyramid-like WS<sub>2</sub> displays high intensity of residual edge SHG signal<sup>[41]</sup>.

二次谐波信号, 最终相比单层可达 40 倍的信号增强. 同时这种纳米腔的特性还反映在波长依赖的二次谐波信号上, 通过改变腔长 (即金字塔形 WS<sub>2</sub> 的大小), 二次谐波的强度能够周期性的随激发光的波长产生变化, 并且它的模式间隔满足:  $\Delta\lambda = \lambda^2/(nL) = 2\lambda^2/(3nD)$ , 其中  $n$  是 WS<sub>2</sub> 反射系数,  $\lambda$  是激发光的波长,  $D$  是金字塔形 WS<sub>2</sub> 的边长.

利用化学气相沉积生长的这些具有高对称性破缺的二维 TMDCs 在一定程度上弥补了 2H 相机械剥离二维材料光物质相互作用截面小, 二次谐波效率低的劣势, 根据计算它们的二次谐波转化效率已能够匹敌现今商业化的 BBO 倍频晶体<sup>[39]</sup>, 这也为将来超薄非线性倍频器件的应用打下了基础.

### 3.2 偏振特性

二次谐波作为表征手段其中最重要的一种作用是可以透过偏振的测试反映材料的晶体取向, 二次谐波的偏振检测手段也作为一种全光学无损的手段广泛地应用于各种材料体系<sup>[22,42,43]</sup>. 前面提到过, 二次谐波的偏振方向由入射电场的方向以及材

料的有效二阶非线性系数  $d_{\text{eff}}$  决定. 在 2H 相二维材料中, 奇数层结构属于  $D_{3h}$  点群, 通过晶体对称性的简化, 它的有效二阶非线性系数矩阵为

$$d_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

其中,  $d_{21} = d_{16} = -d_{22}$ . 根据 (11) 式, 若入射光垂直入射到样品上并将入射电场投影到样品的扶手椅方向上, 2H 相 TMDCs 中平行和垂直的二次谐波可以写为<sup>[16,26]</sup>

$$I_{\text{SHG}\parallel} = |d_{22} \cos 3\theta|^2, \quad (13)$$

$$I_{\text{SHG}\perp} = |d_{22} \sin 3\theta|^2, \quad (14)$$

其中,  $\theta$  角定义为入射光电场方向与样品扶手椅方向的夹角 (图 3(b)). 因此 2H 相 TMDCs 中偏振的二次谐波极化图展现出六瓣花瓣的形状 (图 3(a)), 每个花瓣 (即二次谐波的最大值) 对应于样品的扶手椅晶向, 这种六倍的旋转对称性也符合  $D_{3h}$  点群结构. 对于未知晶体取向的样品, 也可以通过偏振的二次谐波测定样品的晶体取向.

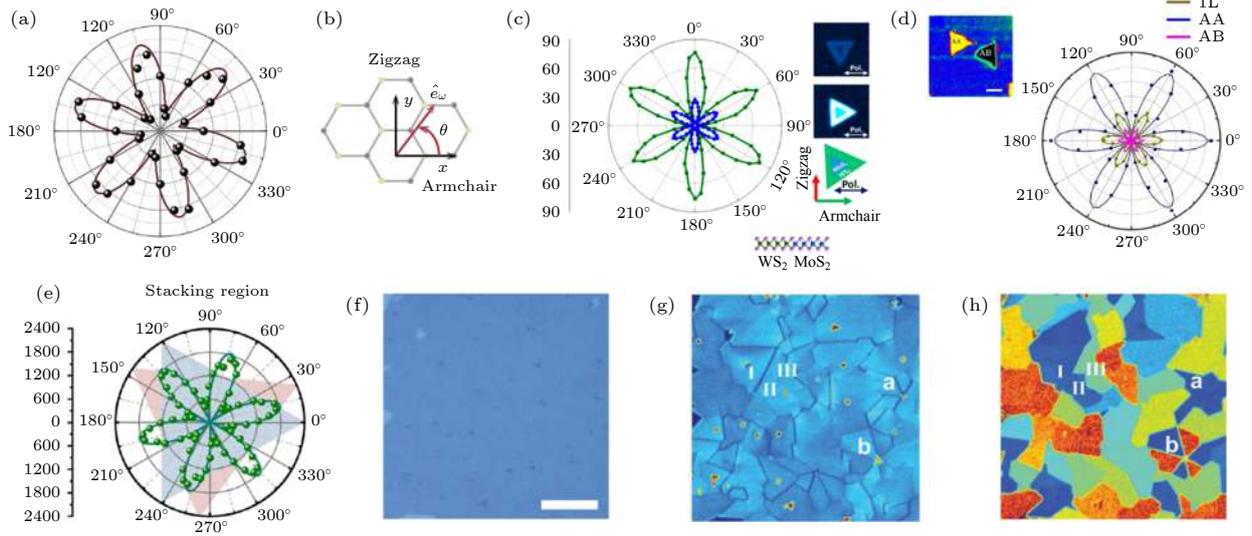


图3 二次谐波的偏振特性 (a) 单层 MoS<sub>2</sub> 的二次谐波偏振极化图<sup>[16]</sup>; (b) 单层 MoS<sub>2</sub> 晶体取向俯视图, 其中  $x$  方向代表扶手椅方向,  $y$  方向代表 Z 字形方向,  $\theta$  角是激发光入射方向与扶手椅方向的夹角<sup>[16]</sup>; (c) WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 横向外延异质结<sup>[44]</sup> 以及 (d) WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> AA 和 AB 堆垛结构纵向外延异质结<sup>[45]</sup> 的二次谐波偏振极化图, 其中插图是异质结的二次谐波成像; (e) 人工堆垛两种二维材料使二次谐波极化方向产生叠加<sup>[46]</sup>; (f)–(h) 利用二次谐波偏振区分单层 MoS<sub>2</sub> 中不同晶界与畴界<sup>[47]</sup>

Fig. 3. Polarization properties of SHG in TMDCs: (a) SHG polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> shows six fold rotation symmetry<sup>[16]</sup>; (b) top view of MoS<sub>2</sub> crystallographic orientation, where  $x$  represents armchair direction,  $y$  represents zigzag direction and  $\theta$  is the angle between input laser and armchair direction<sup>[16]</sup>; SHG polarization in (c) WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> laterally epitaxial heterostructure<sup>[44]</sup> and (d) WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> AA, AB vertical heterostructure<sup>[45]</sup>, where the insets shows corresponding SHG mapping; (e) superposition of SHG polarization by artificial stacks of two different 2D materials<sup>[46]</sup>; (f)–(h) demonstration of distinguishing of different grain boundary in monolayer MoS<sub>2</sub> thin film by SHG polarization<sup>[47]</sup>.

清华大学的 Zhang 等<sup>[44]</sup>, 以及湖南大学的 Wu 等<sup>[45]</sup> 通过化学气相沉积的方法分别可控生长了横向外延的 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, 以及纵向外延的 WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结. 在 Zhang 等<sup>[44]</sup> 的实验中, 中间的钨原子结构 TMDCs 与外延的钼原子 TMDCs 展现出相同的六倍旋转对称极化图像, 且极化图的最大值取向相同 (图 3(c)), 这证明生长的异质结构没有受晶格失配的影响, 横向外延异质结的异质界面是两种材料的 Z 字形晶向; 而在 Wu 等<sup>[45]</sup> 的实验中, 同样的极化现象出现在底层的 WS<sub>2</sub> 以及顶层的 WSe<sub>2</sub> 上 (图 3(d)), 证明垂直结构的异质结呈完美的 AA 和 AB 堆垛.

2014 年, Hsu 等<sup>[46]</sup> 通过湿法化学转移了两种不同二维材料得到了不同堆垛角度的双层结构, 并且在偏振的二次谐波表征中发现一个明显的叠加规律. 通常来说, 化学气相沉积生长的三角形形状的二维材料扶手椅方向对应于三角形高的方向, 而 Z 字形方向对应于三角形边的方向. Hsu 等<sup>[46]</sup> 首先通过偏振确定了两种单层的 MoS<sub>2</sub> 晶体取向与极化方向, 然后将它们堆叠成任意角度的两层. 在能够获得二次谐波的两层样品中 (即堆垛角不等

于 60°), 发现两层 MoS<sub>2</sub> 的二次谐波偏振依然表现为六瓣的旋转对称, 但是花瓣的位置 (即极化最强的方向) 出现在两层 MoS<sub>2</sub> 三角形叠加角的平分线上. 通过大量的不同二维材料叠加二次谐波偏振测试, 总结出了两层二维材料任意角度堆垛时二次谐波极化的叠加方向:

$$I_s(\theta) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos 3\theta, \quad (15)$$

其中,  $I_1$ ,  $I_2$  和  $I_s$  分别为第一层、第二层以及堆垛区域总的二维材料二次谐波强度;  $\theta$  是堆垛角, 它代表两个三角形二维材料最临近的两个角 (属于不同的两层) 的垂直平分线所夹的角度 (图 3(e) 的极化图中即为红色与蓝色三角形垂直平分线所夹的最小的角度). 对于  $\theta = 60^\circ$  的情况, 此时可以看作一个完全的 2H 相堆垛导致了两层叠加后二次谐波完全抵消, 而对于  $\theta = 0^\circ$  的情况可以看作 3R 相堆垛导致叠加区域的二次谐波强度翻倍. 因此二次谐波极化的偏振可以看成两层材料二次谐波极化方向的矢量叠加. 理解基本的二维材料二次谐波叠加规律对后续研究者的调制工作有着非常重要的意义.

利用偏振的二次谐波检测手段还可有效地分

辨出单层多晶二维材料的晶界取向. 图 3(f)—(h) 是 Yin 等<sup>[47]</sup>报道的在单层 MoS<sub>2</sub> 上通过二次谐波偏振的成像将看似均匀的薄膜区分出不同的畴界区域. 图 3(f) 是一个大面积的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 其尺寸可达上百微米, 在光学显微镜的观察下, 薄膜展现出良好的均匀性, 只能看出上面存在许多成核的位点. 二次谐波的成像 (图 3(g)) 则展现出了更加丰富的信息, 整个单层的 MoS<sub>2</sub> 薄膜虽然拥有相对均匀的二次谐波信号, 但是它却是由许多 20—40 μm 单晶畴界组合形成的多晶. 在畴界交界的区域, 由于相邻边界取向不同, 它们或叠加增强或相干相消, 因此展现出明显的晶界. 在早期透射电镜的表征中, 晶界被观察到是只有几个原子尺度宽的狭窄区域<sup>[48]</sup>, 但是在二次谐波的成像中却清晰地呈现为一条条黑线把相邻的畴界隔开. 由于 MoS<sub>2</sub> 三倍旋转对称的晶体结构, 单纯的二次谐波成像并不包含相位信息, 因此不能区分出相反的晶体取向, 此时二次谐波的偏振则能够进一步挖掘内部存在的信息. 根据上面的推导结论:  $I_{\text{SHG}\parallel} = |d_{22} \cos 3\theta|^2$ ,  $I_{\text{SHG}\perp} = |d_{22} \sin 3\theta|^2$ , 如果将同一个单层薄膜区域分别进行平行和垂直的二次谐波偏振表征, 那么就能反过来计算出不同畴界之间的晶体取向:

$$\theta = \frac{1}{3} \arctan \sqrt{\frac{I_{\text{SHG}\perp}}{I_{\text{SHG}\parallel}}}. \quad (16)$$

结合二次谐波成像以及偏振的信息就能得到完整的晶体取向. 例如, 在图 3(h) 色彩取向图中 I 与 II 区域, 虽然呈现出相同的颜色, 但是通过图 3(g) 二次谐波成像可以看出 I 与 II 区域间存在明显的晶界, 因此这两个畴界存在完全相反的晶体取向; 而图 3(f) 中 II 与 III 区域在二次谐波的成像中表现出近乎相同的颜色衬度, 但是经过偏振的二次谐波计算后, 它们在色彩取向图 3(h) 中展现出晶体取向差异约 12°.

### 3.3 激子共振特性

二维 TMDCs 的二次谐波还展现出激发波长依赖的激子共振特性. 由于二维材料在垂直方向上只有一个或几个原子层的厚度, 因此在这个方向上它们表现出非常强的量子限域的效应以及减小的静电屏蔽作用, 且因为库仑相互作用产生激子. 激子是一种电子空穴对, 通常由于结合能较小在室温

下会被解离. 而单层 MoS<sub>2</sub> 的厚度约 0.7 nm 小于激子的玻尔半径 (约 0.93 nm), 这使得它拥有非常大的激子结合能并形成稳定的万尼尔激子 (Wannier exciton)<sup>[11]</sup>. 另外在 MoS<sub>2</sub> 和 WS<sub>2</sub> 中, 由于价带的劈裂还会形成 A 和 B 两种不同类型的激子, 它们的存在早先也都通过理论与实验得到验证<sup>[49]</sup>. 为了确定二次谐波与激子直接的关系, 法国图卢兹大学的 Wang 等<sup>[50]</sup> 在 4 K 的低温下进行了激发光波长依赖的二次谐波测试. 他们发现当倍频信号的能量与 WSe<sub>2</sub> 的 1s 态 A 激子以及 1s 态的 B 激子共振时, 最大将会产生三个量级增强的二次谐波信号. 而双光子荧光激发的实验中, 这种增强的现象并没有出现. 因此他们认为除了电偶极矩耦合光物质相互作用外, 还存在一些其他的因素影响二维材料中的二次谐波信号产生, 并且他们将这种因素解释为激子效应. 上面提到过, 二次谐波的产生是通过基态吸收两个相同频率为  $\omega$  的光子到虚拟态, 辐射出一个频率为  $2\omega$  的光子. 其中, 在这个过程中没有电子转移的出现, 称为参量过程. 在激子共振的情况下, 二次谐波的产生可以利用能量相近激子态作为中间态. 激子态是一个实态, 相比于二次谐波过程的中间虚拟态, 它拥有更长的寿命, 这将极大地增强二次谐波产生的效率, 因此在二次谐波能量与激子能量发生共振时, 会产生数量级程度的增强. 这种激子共振的效应也被纽约哥伦比亚大学的 Malard 等<sup>[16]</sup> 所观测到. 在图 4(c) 中, 单层 (深蓝) 与三层 (绿) 的 MoS<sub>2</sub> 展现出的吸收峰 (实线) 中可以明显看到在布里渊区 K 点形成的 A 和 B 激子以及  $\Gamma$  形成的 C 激子, 并且由于能带排列的原因它们的峰位稍有偏移. 在波长依赖的二次谐波 (散点) 信号中, C 激子共振的波长出现了明显的增强并且同样的偏移也反映在了其中.

在化学气相生长的样品中, 由于材料结构的不均匀, 掺杂元素的不同或边缘效应, 激子共振的特性还会受到能带或能态的影响. 2020 年湖南大学 Fan 等<sup>[51]</sup> 报道, 在化学气相生长的螺旋结构 WS<sub>2</sub> 中, 他们观察到了除激子共振外, 还存在激发光能量稍高于电学带隙时的二次谐波增强 (图 4(e)). 2016 年, 韩国蔚山大学的 Le 等<sup>[52]</sup> 合成了单层不同组分的硒硫化钼三元合金, 并且研究了硒掺杂对二次谐波的影响. 如图 4(f) 所示, 从下到上是增加硒原子含量后从纯的 MoS<sub>2</sub> 调控为硒硫化钼合金再变成纯的 MoSe<sub>2</sub> 时不同组分的二次谐波光谱

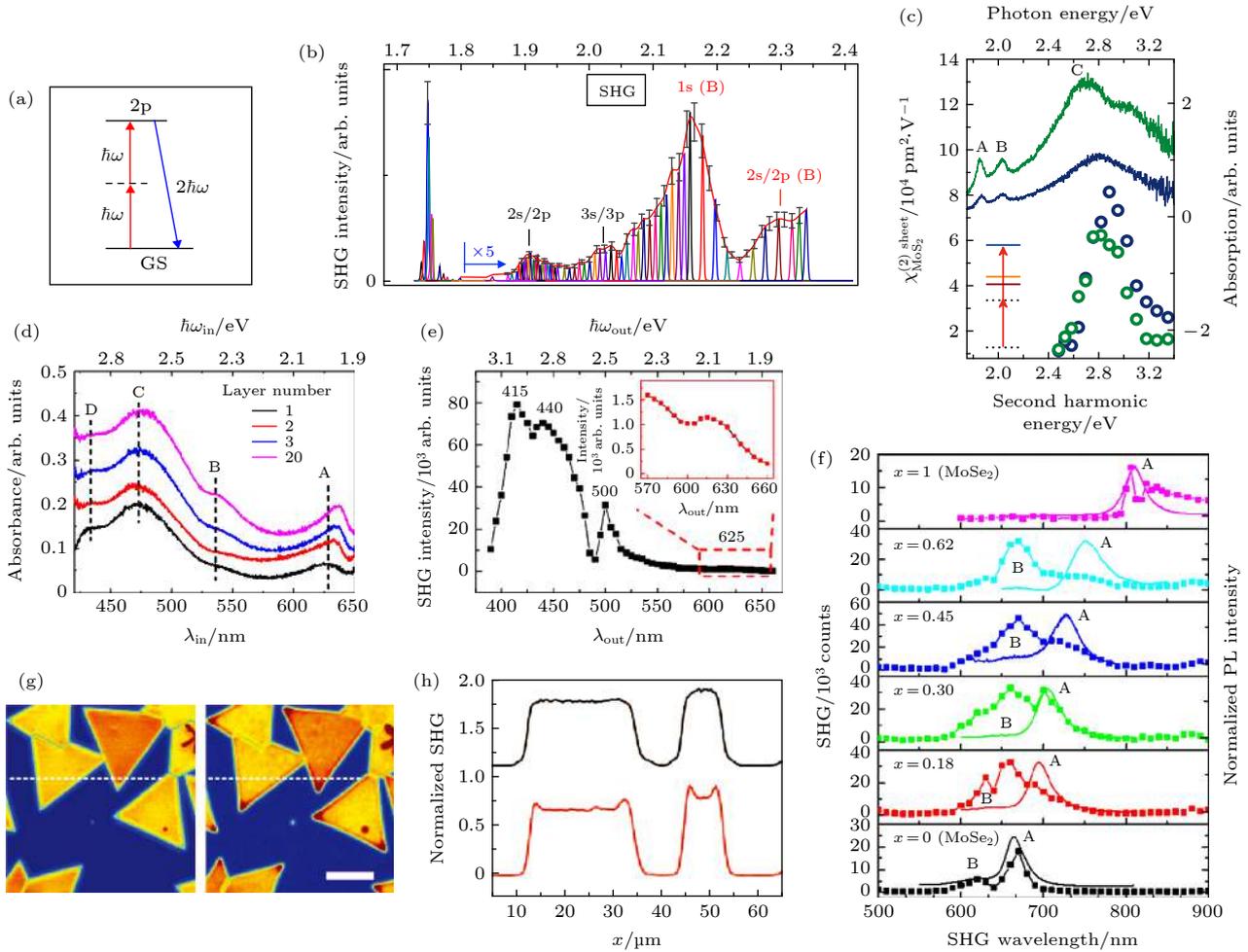


图4 二次谐波的激子共振特性 (a) 原理解释两个入射光子共振 A 激子的 2p 态产生二次谐波<sup>[50]</sup>; (b) 4 K 下单层 WSe<sub>2</sub> 波长依赖的二次谐波信号<sup>[50]</sup>; (c) 单层 (深蓝) 与三层 (绿) MoS<sub>2</sub> 二阶非线性极化率与吸收光谱作为激发光波长的函数<sup>[16]</sup>; (d), (e) 对比螺旋 WS<sub>2</sub> 二次谐波激子共振与吸收光谱说明二次谐波增强在稍高于带隙能量处<sup>[51]</sup>; (f) 对比单层硒硫化钼合金二次谐波 (散点) 与荧光光谱 (实线)<sup>[52]</sup>; (g), (h) 气相生长单层 MoS<sub>2</sub> 边缘增强效应<sup>[47]</sup>

Fig. 4. Exciton resonance properties of SHG in TMDCs: (a) Schematic illustration of SHG when two incident photons are resonant with 2p state of A exciton<sup>[50]</sup>; (b) excitation wavelength dependent SHG of monolayer WSe<sub>2</sub> at  $T = 4$  K<sup>[50]</sup>; (c) second order nonlinear susceptibility and absorption served as the function of pump laser energy in monolayer (blue) and trilayer (green) MoS<sub>2</sub><sup>[16]</sup>; (d), (e) illustration of SHG enhancement in spiral WS<sub>2</sub> flake when the excitation energy slightly above bandgap by comparison of reflective spectrum with SHG spectrum<sup>[51]</sup>; (f) SHG spectra (dotted traces) of monolayer alloys and corresponding room-temperature PL spectra (solid traces)<sup>[52]</sup>; (g), (h) CVD grown monolayer MoS<sub>2</sub> flakes show edge enhanced SHG<sup>[47]</sup>.

(散点) 与荧光 (曲线) 光谱。可以看出, 随着硒原子含量的增加, 共振的二次谐波光谱呈红移趋势, 并且表现出相对 A 激子更加明显的 B 激子共振。当硒硫化钼 MoS<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> 中  $x$  的组分为 0.18 和 0.3 时, B 激子附近的二次谐波强度慢慢接近 A 激子的强度, 而当  $x = 0.62$  时, B 激子共振的二次谐波强度已经是 A 激子的两倍。实际上这种 B 激子共振在纯的二硫 (硒) 化钼中是被抑制的。对于这种二次谐波共振扩宽的现象, Le 等<sup>[52]</sup> 通过合金样品的能态改变进行了解释。在硒硫化钼合金样品的合成过程中, 随机的硒原子替换会导致局部的电子结构发

生改变, 这种现象已经通过扫描隧道显微镜被观察到<sup>[53]</sup>。同时这种能态的拓宽也反映在随样品红移逐渐拓宽的荧光光谱半高宽上。因此激子共振和缺陷态的拓宽共同造成了 B 激子共振的增强, 且随着硒元素的掺杂, 合金样品的二阶非线性系数逐渐增大, 这对于调控高效的非线性光学材料同样提供了新的思路。

2014 年加州大学伯利克分校的 Yin 等<sup>[47]</sup> 报道了一种边缘效应导致的独特二次谐波共振现象。在面积生长的单层 MoS<sub>2</sub> 中, Yin 等用稍高于两倍 A 激子共振的波长 (0.93—0.97 eV) 对其进行二

次谐波成像,可以看出在一些特定的波长下,单层材料边缘由于边缘态共振,实现了二次谐波信号增强(图 4(g)–(h)).这一现象被台湾成功大学的 Lin 等<sup>[54]</sup>做了进一步的研究.通过球差透射电子显微镜的表征可以发现,生长的单层 MoS<sub>2</sub> 存在两种不同的截止边(即三角形纳米片的边缘),其中三角形边缘稍微内凹的是硫截止边,而三角形边缘更直的是硫-钼 Klein 截止边(类似于石墨烯中的 Klein 边).对于这两种不同的截止边,通过计算发现它们存在不同的边缘态对应不同的共振能量,因此可以观察到不同激发波长下不同的边缘二次谐波增强效应<sup>[54]</sup>.

### 3.4 能谷选择特性

二维 TMDCs 的另一个独特的特点是其具有新的能谷自由度.基于能谷自由度,许多不同于其他纳米材料新的物理现象被发现.能谷是指布洛赫电子能带的最高处或最低处,二维材料的能谷极化特性简单来说源于其布里渊区 +K 与 -K 点对于右圆 ( $\sigma^+$ ) 光子与左圆 ( $\sigma^-$ ) 光子的选择性吸收<sup>[55]</sup>.如果基于这种选择特性对二维材料中非简并的能谷进行调控,那么就能形成分立的能谷自由度.单光子的过程中,二维的 TMDCs 在低温下展现出极大的谷极化率<sup>[56,57]</sup>,特别的 WS<sub>2</sub> 由于硫钨键的原因在室温下展现出超过 20% 的谷极化率<sup>[58]</sup>,这些现象对二维的谷逻辑器件铺下了坚实的基础.同时,能谷的效应在双光子过程中也有着重要的发现.2015 年 Seyler 等<sup>[59]</sup>报道了 A 激子共振时 WS<sub>2</sub> 的二次谐波能够产生近乎 100% 的圆偏振极化度.如图 5(a) 所示,当圆偏振的激发光与 WS<sub>2</sub> 的 A 激子共振时,两个基频 ( $\omega$ ) 的左圆 ( $\sigma^-$ ) 光子将产

生一个几乎偏振一致的右圆 ( $\sigma^+$ ) 倍频 ( $2\omega$ ) 光子,而右圆 ( $\sigma^+$ ) 激发时情况正好相反. Seyler 等将这种现象解释为单层 WSe<sub>2</sub> 由于  $D_{3h}$  晶体结构存在反演对称性的打破以及三倍的旋转对称,使得晶格产生了角动量吸收与发射光子的不匹配.通常来说,在单光子的过程中,二维材料的布里渊区的 +K (-K) 点只吸收  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) 的光子.而对于双光子的带间转移过程,展现出了翻转的选择定则:两个  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) 光子可以被 -K (+K) 点同时吸收,并辐射出相反的  $\sigma^-$  ( $\sigma^+$ ) 光子(图 5(b)).这种二维材料中独特的高偏振度的双光子选择定则在 2015 年被 Xiao 等<sup>[60]</sup>做了进一步的总结.在二维材料光物质相互作用的过程中,三倍的旋转对称要求材料保证总角动量守恒.因此材料的能谷角动量  $\Delta\tau\hbar$ , 激子角动量  $\Delta l\hbar$ , 晶格角动量  $3N\hbar$  和光子自旋角动量  $\Delta m\hbar$  将满足以下关系:

$$\Delta m\hbar = \Delta\tau\hbar + \Delta l\hbar + 3N\hbar, \quad (17)$$

即双光子吸收过程中,自旋角动量的变化将引起能谷、激子以及晶格角动量的变化.基于这个选择定则,双光子过程如双光子荧光与二次谐波都将展现出能谷-激子锁定的效应,也就是说在激子共振的情况下,纯的  $\sigma^-$  或  $\sigma^+$  激发都将只在确定的能谷中发生<sup>[60]</sup>.例如,在 1s 态共振激发的 WS<sub>2</sub> 二次谐波中, +K 谷基态到 1s 态的转移要求  $-1\hbar$  的能谷角动量变化以及  $0\hbar$  的激子角动量变化,因此这个过程只有通过吸收两个纯的带有  $2\hbar$  动量的  $\sigma^+$  光子,并辐射出剩余的  $3\hbar$  角动量进入晶格. +K 点的 1s 态将辐射出  $\sigma^-$  的倍频光子.这个选择定则将总结并归纳了共振的双光子过程中,圆偏振光激发允许以及禁止的跃迁态,它对控制能谷光电器件的应用如光开关逻辑器件有着重要意义.

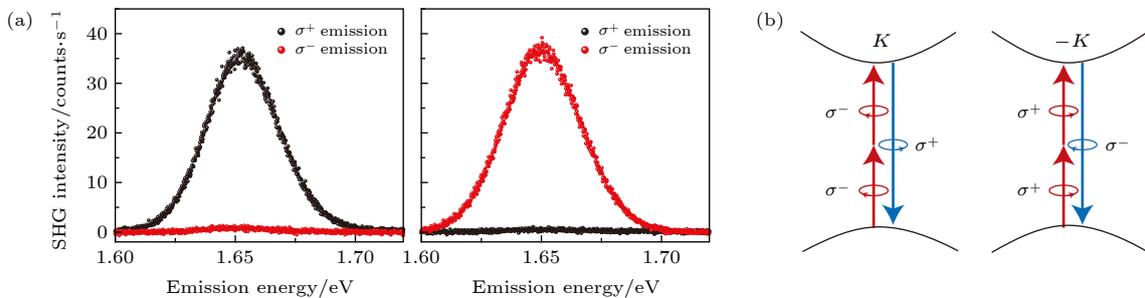


图 5 二次谐波的能谷选择特性 (a) 单层的 WSe<sub>2</sub> 展现出与激发光相反的圆偏振二次谐波<sup>[59]</sup>; (b) 二维材料二次谐波能谷光学选择定则<sup>[59]</sup>

Fig. 5. SHG valley selection rules: (a) Circular polarization-resolved SHG spectra showing the generation of counter-circular SHG in monolayer WSe<sub>2</sub><sup>[59]</sup>; (b) interband valley optical selection rules for SHG in 2D TMDCs<sup>[59]</sup>.

## 4 二次谐波信号调制

二维材料中二次谐波信号的可调制性源于二维材料自身受热力光电产生的二阶非线性系数的变化,同时这也使得二维材料产生的二次谐波有了更为广泛的应用.基于各种调制下的二次谐波,许多非线性光电器件被设计出来,有望成为将来高效超薄低阈值非线性器件的基础.

### 4.1 电调控二次谐波

电调控二次谐波 (electric field-induced 2nd-harmonic generation, EFISHG),作为一种最为广泛的调制手段之前在各种纳米材料与结构中有着许多先例<sup>[61–63]</sup>.电调控二次谐波最早在1962年由方解石上施加一个很强的电场来打破其反演对称性被观测到<sup>[64]</sup>.电调控二次谐波的基本原理可以认为是电场与三阶非线性系数的相互作用,即产生的有效的二阶非线性系数为<sup>[65]</sup>

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega, 0) \\ = \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) + \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)F_1, \end{aligned} \quad (18)$$

(18)式右侧第一项 $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ 是材料本征的二阶非线性系数,它对应于传统的二次谐波过程,第二项 $\chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)F_1$ 对应于电场产生的二阶非线性系数.有效二阶非线性系数 $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$ 中的0代表直流电场 $\omega = 0$ .因此想要通过电场调制材料的二次谐波,需要材料本身拥有足够大的三阶非线性系数且能够承受足够大的电压.

在二维材料中一个有趣的想法是能否通过施加电场打破2H相两层材料的反演对称性产生二次谐波.这个想法随后便由Yu等<sup>[66]</sup>以及Klein等<sup>[67]</sup>实现.在2015年和2017年Yu等以及Klein等分别通过施加垂直电场在双层 $\text{WSe}_2$ 以及 $\text{MoS}_2$ 中成功调制出了二次谐波信号.Klein等的器件结构如图6(a)所示,双层的二硫化钨被夹在290 nm的二氧化硅以及20 nm三氧化二铝的介电层之间,然后在顶部的钛/金电极与底部的n掺杂硅上施加垂直电场,整个器件没有电流产生避免烧坏样品.首先在较低-20 V的电压下,Klein等在 $\text{MoS}_2$  C激子共振的能量附近 $E = 2.75$  eV,将天然存在反演对称性的双层 $\text{MoS}_2$ 调制出了二次谐波信号,并且产生的二次谐波在偏离C激子的共

振位置后有一个量级的衰弱,这个现象可以由激子的共振效应解释.接下来他们将调制的二次谐波同时表征为电压( $-120 \text{ V} \leq V_g \leq 120 \text{ V}$ )与激发波长( $E_\omega \sim 1.25\text{--}1.47$  eV)的函数(图6(b)),此时他们发现调制出的最大二次谐波出现在电压为120 V,能量为 $E_{2\omega} - E_c = -0.26$  eV偏离C激子共振的位置,且最大调制出二次谐波信号为-20 V偏压下的60倍.对于这种共振的偏移,Klein等计算了外加电场对 $\text{MoS}_2$ 波函数的影响.当正好与C激子发生共振时,外加电场对于 $\text{MoS}_2$ 布里渊区的 $\Gamma$ 以及 $M$ 点只有非常微弱的影响,而当激发偏移C激子能量一定值时,布里渊区的 $\Sigma$ 点发生了明显的变化,这是由于相对于C激子共振的情况,外加电场使得其原子轨道耦合布洛赫态,因此布里渊区展现出了更强的对称性打破<sup>[67]</sup>.类似的器件结构以及结果由Yu等在双层2H相的 $\text{WSe}_2$ 中获得.它们在正负40 V的垂直外加电场下将双层的 $\text{WSe}_2$ 成功调制出了二次谐波信号,但调制出的信号相比单层低了2个数量级.对于调制的机理,与Klein等不同,Yu等认为是电荷导致的二次谐波(charge induced second harmonic generation, CHISHG),并且他们用键电荷模型加以解释<sup>[66]</sup>.在这个模型中,双层 $\text{WSe}_2$ 中的硒离子与钨离子由各自的键 $b_n$ 相连接,它们的键电荷 $q_n$ 相对于键中心的移动导致了二阶键超极化率 $\beta_n^{(2)}$ ,而所有二阶超极化率的叠加导致了整体的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ .如果考虑在单层的 $\text{WSe}_2$ 是由顶部和底部的硒原子连接中间三个相同的钨原子,施加向下的垂直电场后,对于总的六个键都会导致键电荷 $q_{1-3}$ 向上移动.但是对于单层中下半层的超极化率 $\beta_{1-3}^{(2)}$ 将会被削弱,因为键电荷 $q_{1-3}$ 会向中间的钨离子移动,而上半层的键电荷 $q_{4-6}$ 会向硒离子移动,因此使上半层的超极化率 $\beta_{4-6}^{(2)}$ 增强.所以,总的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 不变,而直流电场下EFISHG理论对单层 $\text{WSe}_2$ 不存在调控,因此不是EFISHG理论使得双层 $\text{WSe}_2$ 产生了二次谐波信号.在Yu等的CHISHG理论中,当垂直电场 $V_g$ 的强度超过阈值时,钨的 $5d_{x^2-y^2,xy}$ 道上将形成空穴收集层,并且它将作为屏蔽电荷层阻止电场进一步对穿透.微观上,屏蔽的电场 $V_g$ 与键电荷 $q_n$ 相互作用,使得单层中底部半层的键电荷 $q_{1-3}$ 朝着中间的钨原子移动,而对于上半层的键电荷由于空穴收集层的屏蔽效应将不受到影响,上下半层的

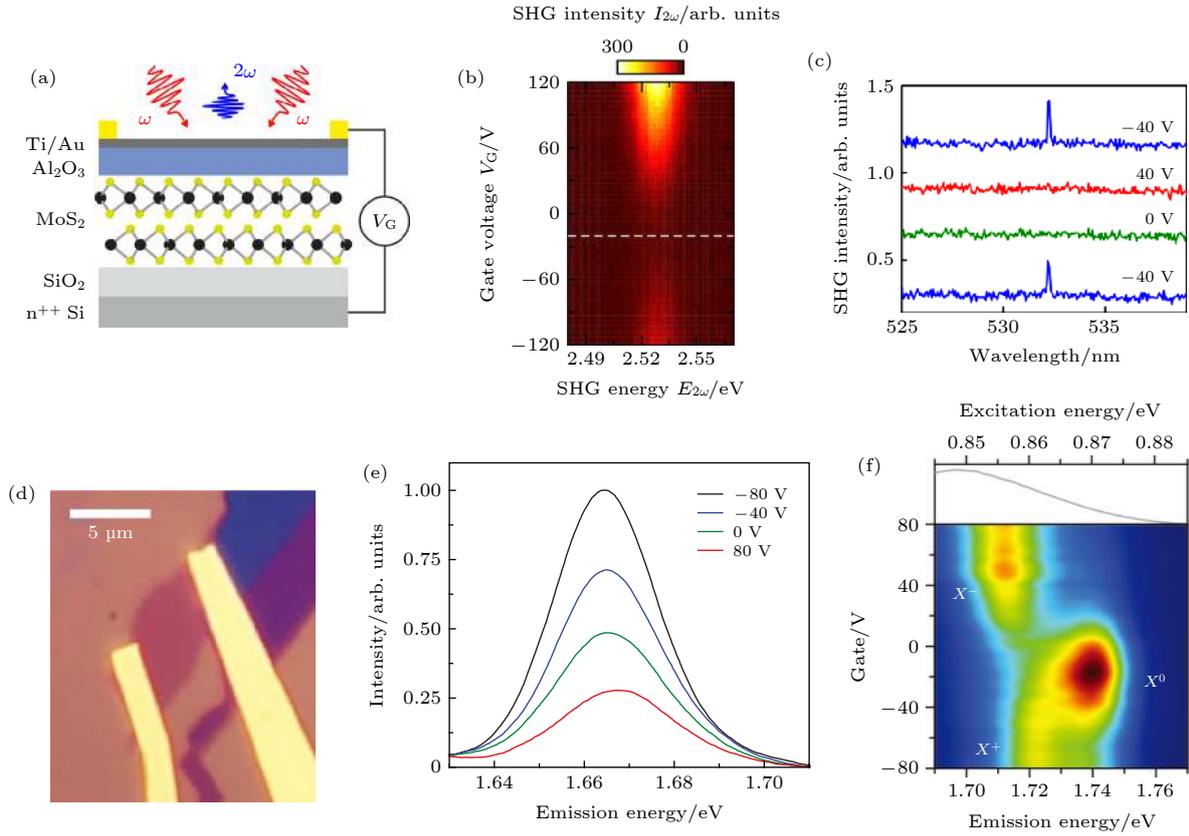


图 6 电调控二次谐波 (a) 双层 MoS<sub>2</sub> 微电容器原理图<sup>[67]</sup>; (b) 双层 MoS<sub>2</sub> 的二次谐波作为施加电压以及发射波长的函数<sup>[67]</sup>; (c) 双层 WSe<sub>2</sub> 中背栅调控可逆的二次谐波<sup>[66]</sup>; (d) 单层 WSe<sub>2</sub> 晶体管的光学图片<sup>[59]</sup>; (e) 单层 WSe<sub>2</sub> 二次谐波在共振激发下随选定栅压的变化<sup>[59]</sup>; (f) 单层 WSe<sub>2</sub> 二次谐波作为栅压和激发能量函数的强度图<sup>[59]</sup>

Fig. 6. Electric field modulated SHG: (a) Schematic illustration of bilayer MoS<sub>2</sub> microcapacitor device<sup>[67]</sup>; (b) bilayer MoS<sub>2</sub> SHG intensity as the function of applied voltage and SHG emission energy<sup>[67]</sup>; (c) reversible SHG induced by back gate in bilayer WSe<sub>2</sub><sup>[66]</sup>; (d) optical image of monolayer WSe<sub>2</sub> transistor<sup>[59]</sup>; (e) exciton resonant monolayer WSe<sub>2</sub> SHG spectra at selected gate voltage<sup>[59]</sup>; (f) monolayer WSe<sub>2</sub> SHG intensity as the function of applied gate voltage and SHG emission energy<sup>[59]</sup>.

超极化率  $\beta_n^{(2)}$  不再相互抵消, 因此整个单层的二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  将受到电场调控. 对于两层的 WSe<sub>2</sub> 而言, 理论上还是会由于对称的屏蔽效应而抵消补偿. 但是实际上由于带边态的密度太大, 整个空间的静电荷会局域在底部的钨原子面上. 简单来说顶层钨原子面的带电量仅为底部的 4%, 因此双层 WSe<sub>2</sub> 的底部单层依然有很大一部分不受抵消, 因此二阶非线性系数  $\chi^{(2)}$  不为 0, 它正比于垂直电场与阈值电压差的绝对值  $|V_g - V_t|$ .

除了将天然反演对称的双层 TMDCs 调制出二次谐波信号外, 另一类重要的工作是电调控单层的材料. 单层的 TMDCs 受限于较小的光物质相互作用截面, 只能产生有限的二阶非线性极化率. 电调控二维材料的二次谐波将对集成的二维非线性器件产生巨大的影响. 华盛顿大学的 Seyler 等<sup>[59]</sup> 在 2015 年报道了单层 WSe<sub>2</sub> 室温下四倍, 低温下接近一个量级的二次谐波电调制增强, 并且他们将

这种二次谐波极大的可调性解释为在激子共振附近带电载流子掺杂的结果. 图 6(d) 为其器件结构图, 机械剥离在 300 nm 二氧化硅/硅上的单层 WSe<sub>2</sub> 上通过电子束曝光与热蒸发做了钼/金电极, 同样为了避免烧坏器件, 此处通过顶部的金电极与背栅的 n 掺杂硅形成垂直电场. 室温下, Seyler 等首先在 WSe<sub>2</sub> 的 A 激子 ( $E_g = 1.66$  eV) 共振能量附近发现, 最大的二次谐波调制出现在激发能量正好与 A 激子产生共振的情况下, 并且正向与反向的偏压会分别抑制与增强 WSe<sub>2</sub> 的二次谐波信号. 此时最大的调制范围约为不加偏压时的 4 倍 (图 6(e)), 而激发波长偏离 A 激子共振仅 30 meV 后将不会出现任何调制作用. 这种极大依赖激发波长且与激子共振密切相关的现象使 Seyler 等进一步进行了低温的实验. 在低温下他们将激发光的能量从 0.85 eV 到 0.875 eV 进行了扫描, 在偏压为 -40 V 时 1.74 eV 处出现一个二次谐波信号峰, 而

当正向增加偏压信号峰消失直到更高的正向偏压时 1.71 eV 低能量处出现另一个二次谐波信号峰. 这种二次谐波调制信号随激发能量以及偏压的变化本质上其实是因为垂直电场造成了  $\text{WSe}_2$  中的中性激子  $X^0$  的掺杂, 使其在高的正向偏压下吸收负电荷形成带负电的三激子  $X^-$ , 而在高的负向偏压下吸引正电荷形成带正电的三激子  $X^+$ <sup>[15]</sup>. 单层的  $\text{WSe}_2$  被夹在 n 掺杂硅与金电极之间像被至于一个平行板电容器之间, 垂直电场虽然不会产生电流但是会额外引入正负电荷, 正负电荷在电场的作用下被拉开吸附于平行板电容器的上下两侧也就造成了材料的掺杂. 又因为不同带电激子和中性激子的发射波长不同 (一般来说中性激子的发射波长更蓝), 因此激子共振导致的  $\text{WSe}_2$  二次谐波出射呈现出对于电场以及激发波长特别敏感的特性. 不同激子种类对于二维材料二次谐波强的可调性有着非常重要的意义.

## 4.2 应变调控二次谐波

应变调控在纳米材料的研究中也是广泛存在的, 它通常能够改善纳米材料的光电性能. 比如现代的硅基场效应晶体管中, 应变被用来减小载流子的有效质量并提高载流子迁移率<sup>[68]</sup>; 同时应变还能使某些间接带隙的半导体材料变为直接带隙, 极大地提高了它们的辐射符合效率<sup>[69]</sup>. 在二维 TMDCs 中, 较好的韧性使它们成为了应变场调控天然的备选材料, 二维材料能够承受最大约 10% 的应变<sup>[70,71]</sup>, 相比硅的应变阈值约 1.5% 高了 6 倍以上. 扭曲或折叠二维 TMDCs 已经取得了很多光电效应上的调制, 比如使层状二维半导体中激子形成激子凝聚态<sup>[72]</sup>, 或产生单光子出射<sup>[72,73]</sup>. 在非线性光学的领域中, 应变调制二次谐波的历史已经有数十年之久, 在块体中心对称的硅中, 应变曾被用来打破其中心反演对称产生二次谐波<sup>[74]</sup>. 在层状的二维材料中, 由于二次谐波对于应变非常敏感, 因此应变调制二维材料二次谐波是非常有前景的.

2017 年 Liang 等<sup>[26]</sup> 报道通过单轴的微弱拉伸应变, 实现了对二硒化钼二次谐波偏振的调控. 在 Liang 等的实验中, 化学气相沉积生长的三角形单层二硒化钼首先通过湿法转移到了可弯曲的丙烯酸 (云母) 衬底上, 在施加微弱单轴应变的情况下, 二硒化钼的二次谐波强度发生迅速衰减, 这表明二次谐波对于应变的影响非常敏感. 随后, Liang 等

在单层二硒化钼的扶手椅以及 Z 字形方向分别施加单轴应变, 并通过同时旋转激发光与检偏器记录不同应变大小与二次谐波的偏振情况. 理论上, 在没有应变作用的情况下, 总的二次谐波强度等于平行与垂直的二次谐波偏振的叠加, 即  $I_{\text{SHG}} = I_{\text{SHG}/\parallel} + I_{\text{SHG}\perp}$ , 与激发光和样品的扶手椅方向无关, 是一个定值, 并且它没有极化方向, 因此极化图是一个圆 (图 7(a) 下图, 橙色). 但是当在二硒化钼的扶手椅方向上施加单轴应变后, 偏振的二次谐波极化图出现了扭曲的现象, 平行偏振时施加应变方向的花瓣明显极化强度减小并随着应变增加而越发减弱, 总的二次谐波也不再是个定值而在施加应变的方向极化图内陷 (图 7(a) 下图, 紫色). 施加应变后的这种变化可以由二硒化钼各向异性的打破来解释. 在扶手椅方向施加单轴应变后, 因为  $C_3$  对称轴的消失, 二硒化钼的晶体对称性由三倍旋转对称的  $D_{3h}$  变成了  $C_{2v}$ , 且它的二阶非线性矩阵也发生了变化, 这使得偏振的二次谐波强度不再遵循公式  $I_{\text{SHG}/\parallel} = |d_{22} \cos 3\theta|^2$ , 而是<sup>[26]</sup> 由

$$I_{//}(C_{2v}) = \left| d_{22}^{(D_{3h})} \left[ \cos 3\theta + \varepsilon_a (a_1 \cos^3 \theta - b_1 \sin^3 \theta \cos \theta - 2c_1 \sin^3 \theta \cos \theta) \right] \right|^2 \quad (19)$$

确定, 其中  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  是由应变引入的二硒化钼二阶非线性矩阵的变化,  $\varepsilon_a$  是指施加在扶手椅方向上的应变. 因此, 基于二次谐波偏振对应变的敏感变化, 使得通过二次谐波监控微弱应变成为可能.

2018 年, Mennel 等<sup>[75]</sup> 在此基础上, 借用了 Lyubchanskii 等<sup>[76]</sup> 提出的光弹性效应张量理论, 将机械剥离二维材料的应变场张量成像精确到了衍射极限. 在 Mennel 等的理论中, 应变与二阶非线性极化率可以由光弹张量联系起来<sup>[75]</sup>:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2,0)} + \mathbf{P}_{ijklm} \mathbf{u}_{lm}, \quad (20)$$

其中,  $\chi_{ijk}^{(2,0)}$  是材料自身用于产生二次谐波的二阶非线性极化率;  $\mathbf{P}_{ijklm}$  光弹张量, 它将应变张量  $\mathbf{u}_{lm}$  转变成了非线性极化率的贡献. 在入射电场与收集二次谐波平行的情况下, 平行偏振的二次谐波可以表达为

$$I_{//}(2\omega) \propto \frac{1}{4} [(A \cos 3\phi) + B \cos(2\theta + \phi)]^2, \quad (21)$$

式中,  $A = (1 - \nu)(p_1 + p_2)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + 2\chi_0$ , 而  $B = (1 + \nu)(p_1 - p_2)(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$ , 其中  $p_1$  和  $p_2$  是光弹参

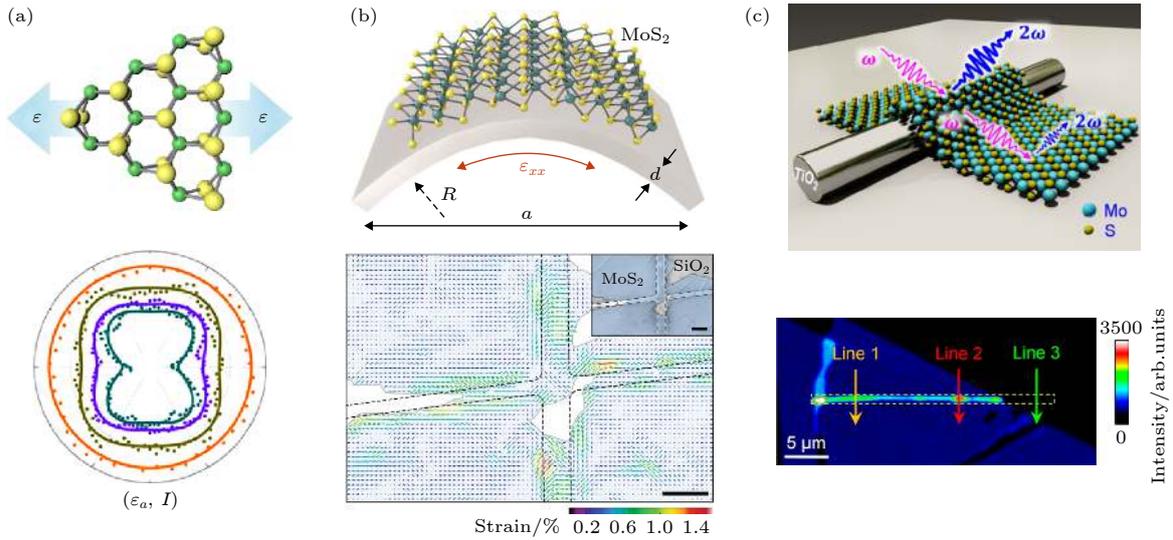


图 7 应变调控二次谐波 (a) 轴向拉伸应变导致 MoSe<sub>2</sub> 二次谐波偏振变化<sup>[26]</sup>; (b) 通过二次谐波表征 MoS<sub>2</sub> 的全应变场<sup>[76]</sup>; (c) TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构区处应变提高 MoS<sub>2</sub> 二次谐波<sup>[77]</sup>

Fig. 7. Strain modulated SHG: (a) MoSe<sub>2</sub> SHG polarization changed by uniaxial tensile strain<sup>[26]</sup>; (b) uniaxial strain map of MoS<sub>2</sub> monolayer flake<sup>[76]</sup>; (c) schematic illustration (up) and SHG mapping (down) of TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> structure<sup>[77]</sup>.

数,  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  是基本的应变,  $\theta$  是基本应变取向,  $\phi$  是偏振角 (即入射电场方向与二维材料扶手椅方向的夹角),  $\chi_0$  是不加任何应变下的二阶非线性极化率. 根据 (20) 式, 计算出了光弹张量就能通过二次谐波的测试反过来计算施加在材料上的应变场. 因此, 在通过单层 MoS<sub>2</sub> 上施加不同方向的单轴应变场并检测二次谐波偏振, Mennel 等得到了光弹张量的大小并最终通过计算多个角度的二次谐波偏振成像出单层 MoS<sub>2</sub> 的应变场分部, 其分辨率达入射光的衍射极限为 280 nm (图 7(b)).

2019 年, Li 等<sup>[77]</sup> 报道了将机械剥离的 MoS<sub>2</sub> 与二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 纳米线相结合, 在二维/一维的体系中通过不同取向的自发应变实现了对 MoS<sub>2</sub> 二次谐波偏振的调控. 在二次谐波强度成像的表征中, MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结的区域比单层 MoS<sub>2</sub> 不均匀的增强了十倍, 而纯 TiO<sub>2</sub> 区域却不会产生任何信号. 因此这种异质结区域二次谐波信号的增强并不是来源于二氧化钛的直接贡献. 通过时域有限差分模拟计算, Li 等确定顶层的 MoS<sub>2</sub> 与纳米线之间贴合的区域对入射电场产生极大的限域作用, 这是由于 TiO<sub>2</sub> 在可见波段是一种高反射系数低损耗的材料, 因此异质结区域的二次谐波强度将被大大提高. 随后纳米线长轴与 MoS<sub>2</sub> 扶手椅方向呈不同夹角  $\theta$  的异质结被制备出来, 并且偏振的二次谐波表征发现异质结区域的极化图不在表现出 6 倍的旋转对称性图样, 而是与夹角  $\theta$  相关, 证明异质结的

二次谐波可以被方向性的调制. Li 等通过二维材料应变场来解释这一现象<sup>[77]</sup>:

$$I_{\text{MoS}_2/\text{NW}}^{\text{SHG}} = [A \cos 3(\varphi + \varphi_0) + B \cos^3(\varphi + \varphi_0) - C \sin^3(\varphi + \varphi_0) \cos(\varphi + \varphi_0)]^2 + I_0, \quad (22)$$

其中,  $\varphi_0$  是初始 MoS<sub>2</sub> 扶手椅方向与入射光方向的夹角;  $\varphi$  是测试时样品旋转的角度;  $A$ ,  $B$  和  $C$  是根据异质结构决定的三个张量元, 它们都是常数. (22) 式中, 第一项代表 MoS<sub>2</sub> 晶体结构导致的二次谐波, 而后两项是由纳米线产生的应变场造成的二次谐波, 它将影响整体异质结的二次谐波偏振. 通过对比异质结区域与纯的单层 MoS<sub>2</sub> 二次谐波偏振, 不同取向的应变场对于 MoS<sub>2</sub> 二次谐波的提高也被计算出来.

### 4.3 其他调制方式

除了上述介绍的在二维材料中常见的调制方式, 近年来诸如周期性阵列结构以及超表面<sup>[78]</sup> 等特殊结构可以调控入射光的相位<sup>[79,80]</sup> 从而控制二维材料二次谐波的出射. 这些新型的调制方式与调制结果开拓了集成非线性光电器件新的领域.

2019 年, Busschaert 等<sup>[81]</sup> 报道通过结合 MoS<sub>2</sub> 与周期性含有相位的表面等离子激元阵列, 实现了方向可控的二次谐波出射. 在 Busschaert 等的实验中, 周期性的阵列由电子束曝光制作的金纳米天线组成, 通过调整金纳米棒的长度, 可以控制局

域表面等离子体共振与激发光相匹配, 因此提高 MoS<sub>2</sub>/阵列二次谐波的发射效率. 特别地, 通过控制纳米天线的长度及距离, 带有相位的阵列结构得以实现, 它由阵列因子决定<sup>[81]</sup>:

$$AF(\phi_x, \phi_y) = \frac{1}{M^2} \left| \frac{\sin 0.5M(kd \sin \phi_x + \delta_x)}{\sin 0.5(kd \sin \phi_x + \delta_x)} \times \frac{\sin 0.5M(kd \sin \phi_y + \delta_y)}{\sin 0.5(kd \sin \phi_y + \delta_y)} \right|^2, \quad (23)$$

式中,  $M$  是每一行(列)的天线数目;  $d$  是天线间的距离;  $\mathbf{k}$  是玻璃衬底上二次谐波出射的波矢,  $k = 2\pi n_{\text{glass}}/\lambda_{\text{SH}}$ , 其中  $n_{\text{glass}} = 1.55$ ;  $\phi_x$  和  $\phi_y$  是出射角度;  $\delta_x$  和  $\delta_y$  是纳米天线  $x$  和  $y$  方向上的相位梯度. 总的来说, 大面积的纳米天线阵列可以产生一个带有梯度的二次谐波辐射场, 而相位梯度的控制可以通过设计  $\delta_x$  以及  $\delta_y$  完成. 图 8(b) 是 Busschaert 等在相位  $\delta_x = \delta_y = 0$  时的实验(散点)和模拟(连线)的结果, 可以看出它们非常符合.

2018 年, 华中科技大学的 Chen 等<sup>[82]</sup> 结合表

面等离激元超表面和 WS<sub>2</sub> 构成了超透镜, 实现了对二次谐波在出射方向上的聚焦. 超表面上存在不同方向的矩形小孔, 它们的长轴与实验室坐标  $x$  轴的夹角定义为  $\theta$ . 根据理论, 左圆(右圆)偏振的基频光通过超表面上的矩形小孔时, 带有右圆(左圆)偏振的基频光将会被延迟  $2\theta$  个相位同时保持原有的振幅. 当基频光继续激发超表面上的 WS<sub>2</sub> 后, 因为产生的二次谐波是二阶非线性光学过程, 相位延迟将会变成  $4\theta$ . 基于上述超表面调控入射光相位的理论, Chen 等制备了含特殊变化角度  $\theta$  的超表面, 并将其设计成了超透镜. 同普通的光学透镜类似, 在满足了相位  $\varphi(x, y)$  条件<sup>[82]</sup>:

$$\varphi(x, y) = 2\pi \left( f - \sqrt{x^2 + y^2 + f^2} \right) / \lambda + 2n\pi \quad (24)$$

的情况下, 超透镜能够实现对入射光的聚焦. 其中  $\lambda$  是激发光波长, 实验中设定为 405 nm 对应于产生的二次谐波波长,  $f$  是透镜的焦距, 实验中设为 50  $\mu\text{m}$ . 相位条件  $2\theta(x, y)$  ( $2\theta(x, y) = \varphi(x, y)/2$ ) 则通过模拟获得. 最终在实验上入射光通过超表面

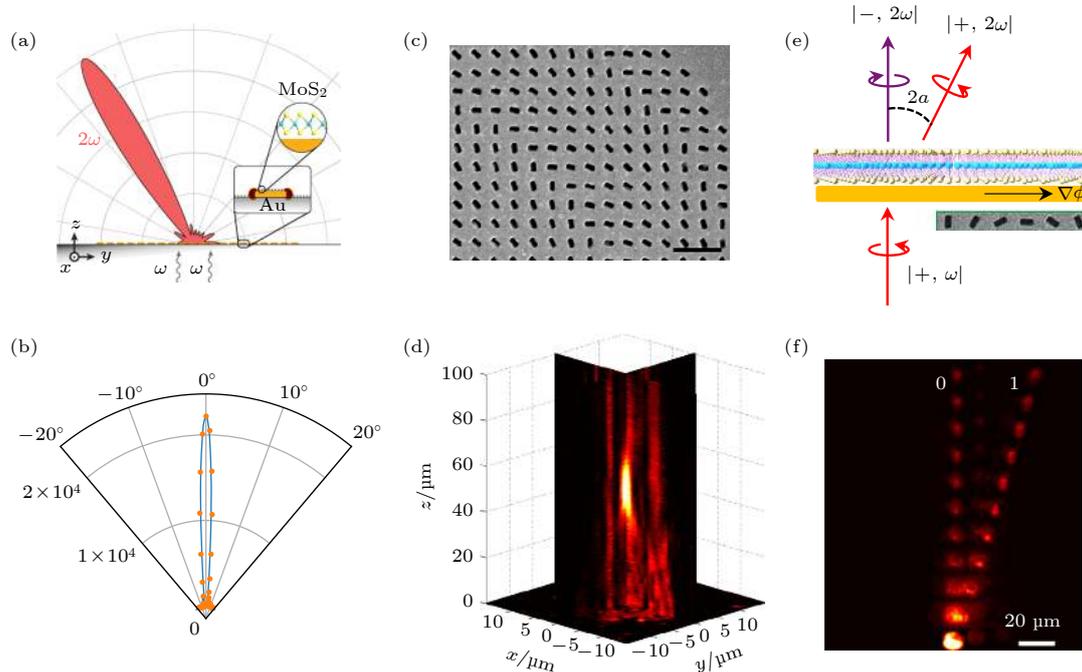


图 8 超表面调控二次谐波 (a) 控制纳米天线相位梯度导向二次谐波出射方向<sup>[81]</sup>; (b) 相位  $\delta_x = \delta_y = 0$  时 MoS<sub>2</sub> 二次谐波出射在 0°<sup>[81]</sup>; (c) 周期性的矩形金小孔构成的超表面结构<sup>[82]</sup>; (d) 超表面/WS<sub>2</sub> 构成的超透镜对二次谐波在传播方向上形成聚焦效果<sup>[82]</sup>; (e) 金超表面导向二阶谷光子的原理图<sup>[79]</sup>; (f) 实际的二阶光场变化, 0 和 1 代表强度等级<sup>[79]</sup>

Fig. 8. Metasurfaces modulated SHG: (a) Schematic illustration of a MoS<sub>2</sub>-gold phased array antenna steering SHG emission<sup>[81]</sup>; (b) polar plot of the calculated (line) and measured (points) SH pattern along the intensity maximum when phase delay  $\delta_x = \delta_y = 0$ <sup>[81]</sup>; (c) the SEM image of the fabricated gold metasurface with rectangular nanoholes of different orientation<sup>[82]</sup>; (d) the experimental results of SHG focusing by using the hybrid metasurfaces<sup>[82]</sup>; (e) schematic representations of steering second-harmonic waves on RCP pumping with monolayer WS<sub>2</sub><sup>[79]</sup>; (f) evolution of the light field for the case shown in (c), “0” and “1” label the intensity order<sup>[79]</sup>.

激发  $\text{WS}_2$  后, 在传播方向  $z$  上  $50 \mu\text{m}$  处聚焦的二次谐波被观测到 (图 8(d)). 这种在可见光波段通过超表面调控二维材料非线性的方法在超表面的研究中开创了先例并且为全光学产生漩涡光束提供了可能.

超表面调控入射光的相位能力结合二维 TMDCs 双光子能谷选择效应赋予了研究者操纵能谷出射光电子的可能. 2019 年新加坡国立大学的 Hu 等<sup>[79]</sup> 报道了通过金属超表面可以控制和导向  $\text{WS}_2$  的二阶非线性谷光子. 图 8(e) 是他们实验的简化示意图, 由聚焦离子束刻蚀形成的金超表面上有几百纳米的矩形小孔呈一定规则周期性排列, 激发光通过超表面后不但能形成表面等离子激元效应限域基频电场, 同时还能被周期性排列的小孔导向形成 Pancharantnam-Berry 相位梯度, 因此可以将非线性谷光子导向自由空间. 理论上, 对于右圆偏振 (right circularly polarized, RCP) 的入射光 ( $|+, \omega\rangle$ ) 经过金的超表面将会被分成两部分: 没有任何几何相位残余的右圆偏振光以及带有几何相位  $e^{i2\theta}$  的左圆偏振 (left circularly polarized, LCP) 光 ( $|-, \omega\rangle$ ). 在二次谐波的过程中, 这两个分量将会根据第 3 节提到的双光子选择定则变化: 来自  $+K$  谷的二阶右圆偏振光子将会拥有两倍的几何相位  $e^{i4\theta}$ , 而来自  $-K$  谷的二阶左圆偏振光子将不会拥有任何几何相位. 因此通过设计超表面上矩形小孔的周期性及角度, 可以形成动量匹配并导向二阶谷光子的相位梯度. 图 8(f) 是 Hu 等的实验结果图, 带有相位梯度的激发光激发  $\text{WS}_2$  后形成二次谐波并在不同的传播长度形成不同的传播方向. 其中有两阶能够清晰的辨认: 第 0 阶来自  $-K$  谷的垂直偏振光 ( $|-, 2\omega\rangle$ ) 以及第 1 阶来自  $K$  谷的平行偏振光 ( $|+, 2\omega\rangle$ ).

## 5 二次谐波信号增强

原位生长相位匹配的二维材料以及外部施加电场、应变场的调制方法在二次谐波的信号增强方面已经展现出了许多成果, 但二维材料一个或几个原子层的厚度、与光相互作用截面小依然在一定程度上限制了它的二次谐波转化效率. 除了通过二维材料结构设计, 也可以利用增强相互作用的局域光场, 得到增强的二次谐波信号. 表面等离子激元结构、光子晶体及纳米微腔, 能够限域入射电场产生

局域高效的电场增强从而改变二维材料光物质相互作用弱这一劣势. 同时它们还能结合新型材料或者调制工艺, 最终甚至能达到相比单层好几个量级增强的二次谐波效应.

### 5.1 表面等离子激元增强二次谐波

表面等离子激元效应源于金属的自由电子在入射光场的作用下产生的集体振荡行为, 它分为局域表面等离子激元和表面等离子极化激元两种<sup>[83]</sup>. 在近数十年的发展, 表面等离子激元结构已经由纳米颗粒<sup>[84]</sup> 逐渐转变成通过电子束曝光制作的特殊金属纳米周期性结构, 后者将能更好的限域入射光场, 并且已经在提高材料量子效率<sup>[85–87]</sup>、产生法诺共振<sup>[88]</sup> 和激子-表面等离子极化基元强耦合<sup>[89–91]</sup> 等研究上产生了非常大的突破.

2020 年, Han 等<sup>[92]</sup> 通过将 NPoM (nanoparticle on the mirror) 模型构成的表面等离子激元纳米腔, 实现了超过 300 倍的二次谐波增强. 在实验中, 单层的  $\text{WS}_2$  置于银纳米颗粒与银膜之间, 中间通过三氧化二铝作为介电层防止电子转移. 因为银纳米颗粒与银膜可以形成强的电磁场耦合, 因此可以调控其表面等离子激元共振 (即调整介电层的厚度) 与  $\text{WS}_2$  二次谐波发射波长相匹配. 这种经典的 NPoM 纳米腔模型利用了局域表面等离子激元共振产生的电场限域, 使得波长匹配下的纳米腔能极大地提高入射电场强度, 因此提高  $\text{WS}_2$  的二次谐波效率.

除了局域表面等离子激元共振, 利用表面等离子极化激元也能打破反演对称性, 实现对目标信号的增强. 2018 年, Wen 等<sup>[93]</sup> 报道通过表面等离子激元热电子的注入使机械剥离 2H 相两层的  $\text{WSe}_2$  产生了二次谐波. 如图 9(b) 所示, 由电子束曝光与热蒸发制作的金纳米棒周期性阵列选择性的修饰在了部分机械剥离的两层的  $\text{WSe}_2$  上, 构成了表面等离子激元/半导体的结构. 同时为了进行对照, 另一组实验中表面等离子激元阵列与两层  $\text{WSe}_2$  之间插入了四层的氮化硼作为介电层. 随后, 与表面等离子激元共振的 800 nm 飞秒激光用来激发混合结构的二次谐波. 如图 9(b) 下图光谱, 两层的二硒化钨几乎测不到二次谐波的信号, 这是由于其存在的反演对称性所致. 最强的二次谐波信号出现在表面等离子激元结构与两层  $\text{WSe}_2$  直接接触的结构中, 而插入了四层氮化硼的结构与纯的表面等离子激元结构信号

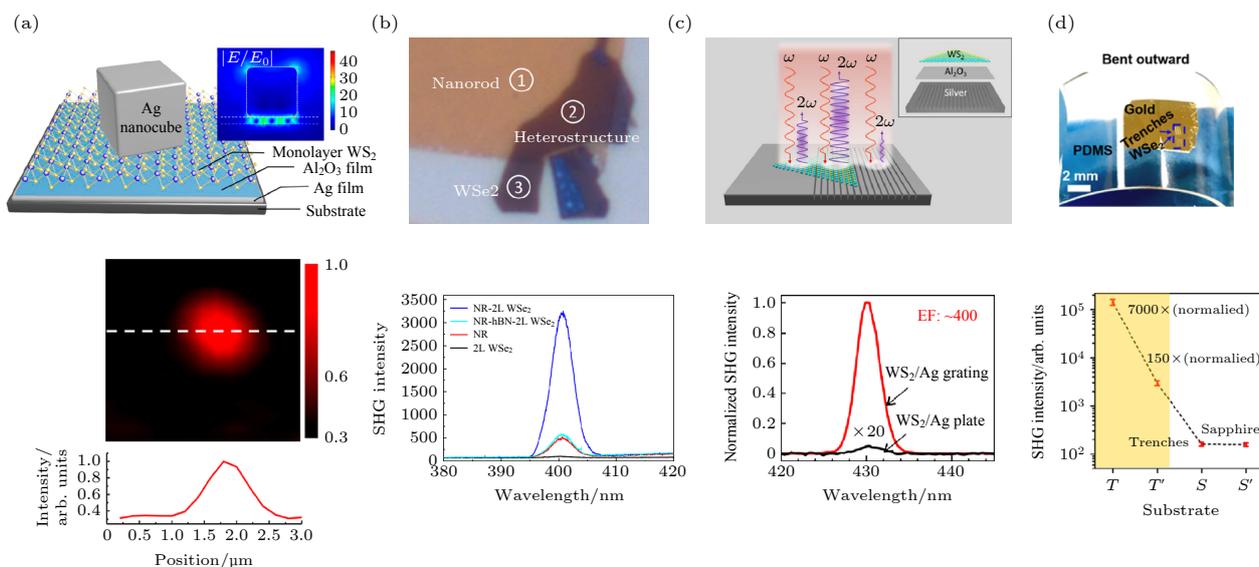


图 9 表面等离子激元提高二维材料二次谐波 (a) NPoM 模型中, 纳米腔对入射电场产生限域作用 (上), 单个纳米银颗粒对  $\text{WS}_2$  二次谐波成像的增强 (下)<sup>[92]</sup>; (b) 对比不同结构的表面等离子激元阵列/半导体二次谐波, 其中 1, 2, 3 区域分别代表阵列, 两层  $\text{WSe}_2$ /阵列, 与两层  $\text{WSe}_2$  区域<sup>[93]</sup>; (c) 银纳米栅表面等离子激元结构增强  $\text{WS}_2$  二次谐波达 400 倍<sup>[94]</sup>; (d) PDMS 上表面等离子激元阵列对  $\text{WSe}_2$  二次谐波增强三个量级<sup>[95]</sup>

Fig. 9. SHG enhancement by plasmonics: (a) Nano cavity strongly confines incident light field (up), and SHG enhancement by Ag nanoparticle in monolayer  $\text{WS}_2$  (down)<sup>[92]</sup>; (b) compare of SHG signal in different plasmonic array/semiconductor, where points 1, 2, 3 represent the area of nanorod, nanorod/bilayer  $\text{WSe}_2$ , and bilayer  $\text{WSe}_2$ , respectively<sup>[93]</sup>; (c) SHG enhancement factor over 400 in monolayer  $\text{WS}_2$  reached by Ag nanogroove grating<sup>[94]</sup>; (d) SHG enhancement over 3 orders in monolayer  $\text{WSe}_2$  by plasmonic structure on PDMS<sup>[95]</sup>.

差不多比直接接触的结构信号低了一个量级. 造成这种现象的原因在于表面等离子激元结构与  $\text{WSe}_2$  直接接触的情况下, 由于热电子转移到半导体中打破了反演对称性, 从而大大提升了两层  $\text{WSe}_2$  的二次谐波; 四层的氮化硼阻碍了热电子的转移, 进而只能测到和表面等离子极化基元金属结构相同的信号. 因此相对于局域表面等离子激元对入射电场的增强, 此时表面等离子极化激元产生注入的热电子是二次谐波增强的主要贡献. 通过表面等离子激元激发热电子打破反演对称性能够实现瞬态的二次谐波增强 (转移时间约为 2 ps), 也为将来瞬态的全光学逻辑电路打下基础.

随着表面等离子激元工艺的成熟和对局域表面等离子激元共振理解的深入, 更加精细能够更好限域入射电场的结构也被设计出来. 2018 年 Shi 等<sup>[94]</sup> 报道通过结合银纳米栅表面等离子激元阵列与化学气相沉积生长的单层  $\text{WS}_2$ , 在 C 激子共振下得到了最大约 400 倍的二次谐波增强 (图 9(c)). 同年 Wang 等<sup>[95]</sup> 结合单层的  $\text{WS}_2$  与柔性衬底上表面等离子激元结构, 实现了超过 3 个量级的二次谐波增强. 柔性衬底上样品工艺通过模板剥离法<sup>[96]</sup> 制作

而来, 其上具有最小达 15 nm 沟道的条状表面等离子激元结构. 当入射电场的偏振方向与沟道方向垂直时, 入射电场将被极大的限域在沟道处, 而当入射电场的偏振方向与沟道方向平行时, 则不会出现限域效果. Wang 等对比在沟道处限域电场时与平整的纯金衬底上二次谐波的变化, 通过调控条状结构的大小使局域表面等离子激元与 800 nm 的激发光共振, 最终获得了沟道处 7000 倍的二次谐波增强 (图 9(d)), 并且这种增强效果在向外弯曲柔性衬底达  $40^\circ$ 、弯曲次数达 50 次时依然能保持 70%.

## 5.2 光学微腔、光子晶体增强二次谐波

提高二次谐波转化效率的另一个方法是耦合光学微腔. 光学谐振腔可以限制激光在腔体中来回振荡, 从而增强激光与材料的相互作用光程, 极大地提高器件的光转换效率, 实现器件在低功率下的工作能力<sup>[97]</sup>. 但是, 一般的光学谐振腔, 如光共振器, 通常被用于实现二维材料器件的线性光学功能, 如荧光增强等<sup>[98,99]</sup>, 其并不适用于二次谐波激发. 原因是这种光学谐振腔只能实现基频激光共振, 并不能实现二次谐波的同步共振. 基于这个思

路, Yi 等<sup>[100]</sup>设计了双共振微腔倍频器件. 这种器件基于一个电压控制的腔长可调型法布里帕罗微腔. 微腔主要由分布式布拉格反射镜、MoS<sub>2</sub>和生长在氮化硅薄膜上的电压驱动的银镜构成(图 10(a)). 当调控法布里帕罗微腔的腔长至共振时, 入射电场与二次谐波发射的电场能同时被增强. 通过电磁场计算, Yi 等设计了特定的氮化硅和氧化物层数的布拉格反射镜和腔体结构, 以获得最大的电磁场增强效应. 实验结果表明, 腔体共振增强后, 器件的二次谐波输出光强提高了 3000 倍.

光子晶体是由不同折射率的介质周期性排列而成的人工微结构, 它能够调制入射光(电磁波)的传播行为. 光子晶体的概念最早在 1987 年由 Yablonovitch<sup>[101]</sup>在一篇研究自发辐射的论文中提出, 它也可以看成是一种特殊结构的纳米微腔. 当电磁波入射到光子晶体表面后, 由于光子晶体的周期性结构与入射波长近似, 所以会使入射光在光子晶体内部反复反射形成类似“能带”的光学结构, 最终能够限域特定波长的光而使其他波长的光通过. 光子晶体在调制电子-光子相互作用<sup>[102]</sup>、低阈值激光器<sup>[103]</sup>、量子信息处理<sup>[104]</sup>等许多物理和工程领域取得了广泛的应用. 二维 TMDCs 与接触表面存在很强的范德瓦耳斯相互作用, 因此结合光子晶体有着天然的优势, 同时由于其超薄的特点, 二维

TMDCs 不会干扰光子晶体中波导的传播或其他功能的实现.

2017 年, Chen 等<sup>[105]</sup>报道了集成单层的二硒化钼与硅波导, 实现了二次谐波出射的增强. 实验的结构原理图(侧视图)如图 10(b)所示, 在圆形氮化非晶硅/二氧化硅的表面有被刻成光栅状的结构, 不同大小及周期性的光栅分居表面两侧并分别被用来耦合自由空间的入射电场以及波导产生的倍频场进入自由空间. 在圆形光栅结构中间的波导区域是机械剥离的单层二硒化钼, 波导形成的隐失场(evanescent field)将激发二硒化钼产生二次谐波. 在这个结构中, 为了更好地耦合自由空间的入射电场, 氮化非晶硅的反射系数、入射光的射束轮廓、入射角度、光栅的刻蚀深度及周期性首先通过理论计算得到了优化. 在非线性光学测试中, 1550 nm 的飞秒激光用来激发二次谐波, 它的双光子能量与二硒化钼的激子产生共振, 这将极大地提高二次谐波过程的效率. 当激发光聚焦在光栅区域时, 对比直接聚焦在单层二硒化钼, 产生了约 5 倍的二次谐波增强. 硅波导增强二次谐波的原理是因为相比于单层的二维材料与激发光有限的作用面积, 这种特殊结构使得整个二硒化钼都与硅波导相互作用, 极大地拓宽了产生二次谐波的范围, 同时它也为将来二维半导体材料与硅基结构相结合打

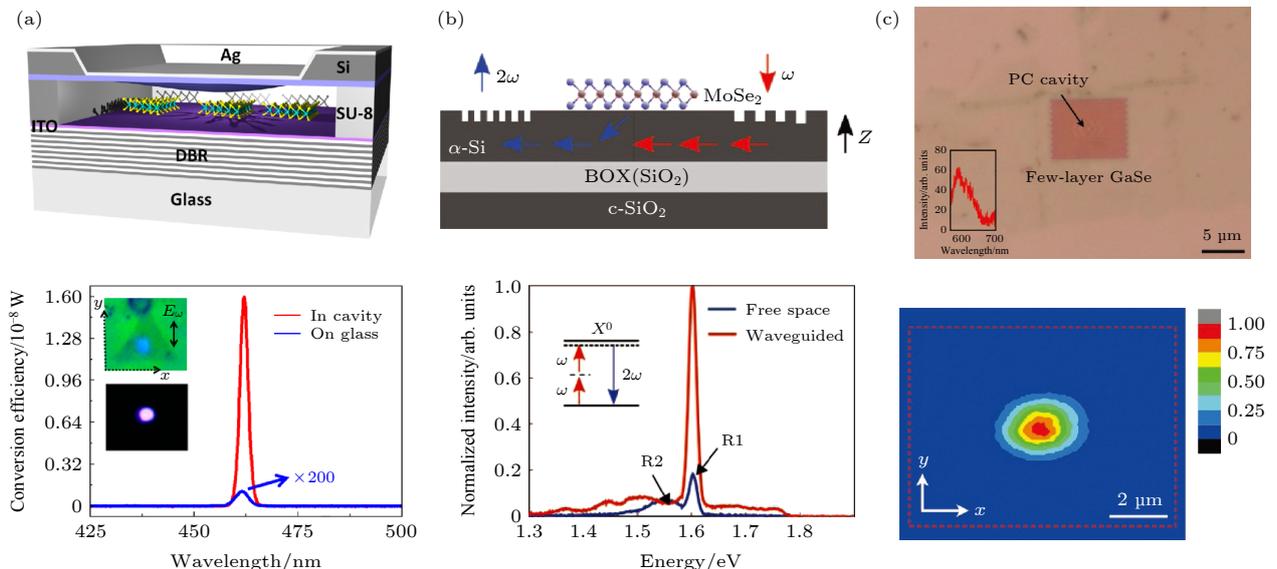


图 10 微腔、光子晶体增强二维材料二次谐波 (a) 双共振法帕纳米微腔增强二次谐波<sup>[100]</sup>; (b) 硅波导增强二硒化钼二次谐波<sup>[105]</sup>; (c) 连续激光激发硒化镓/硅光子晶体结构二次谐波<sup>[106]</sup>

Fig. 10. SHG enhancement by micro cavity and photonic crystal: (a) Enhancement of SHG from monolayer MoS<sub>2</sub> in a doubly resonant on-chip optical cavity<sup>[100]</sup>; (b) enhancement of SHG by silicon waveguide<sup>[105]</sup>; (c) CW excitation of SHG from GaSe/photonic crystal<sup>[106]</sup>.

下了基础.

2018年, Gan等<sup>[106]</sup>报道通过低能量的连续激光激发了二维硒化镓/硅光子晶体结构的二次谐波. 由于纳米材料非线性系数较小, 非线性过程效率低, 因此通常需要脉冲激光的峰值能量才能激发产生有效的二次谐波. 二维硒化镓自身有着超过单层 MoS<sub>2</sub>一到两个量级的二阶非线性系数<sup>[107]</sup>, 这使得它成为非常优秀的非线性材料, 同时确保与纳米腔隐失场有效的相互作用. 在硒化镓/硅光子晶体结构中, 光子晶体纳米腔被设计成非对称小孔的基础上又人为引入了适量缺陷, 这将极大地耦合入射光进入纳米腔并且在垂直方向上提高辐射效率<sup>[108]</sup>. 这样设计的纳米腔品质因数  $Q$  接近 2000, 共振激发时二阶非线性过程的增强正比于  $Q^2$ , 因此即使当 0.1 mW 的低能量连续激光垂直入射光子晶体时, 纳米腔模共振的隐失场也能有效地激发硒化镓的二次谐波. 图 10(c) 下图是硒化镓/硅光子晶体产生二次谐波的成像, 其中有信号的区域在  $2.5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  引入缺陷至非对称小孔的腔体区域, 也证明了光子晶体纳米腔耦合对二次谐波的贡献. 低能量连续激光激发二次谐波的实现极大地拓宽了二维材料非线性光学的应用领域, 为连续激光频率转换器, 上转换探测器的应用提供了可能.

## 6 总结与展望

非线性光学是光学领域中一个非常重要的研究方向, 非线性光学的发展对于现代社会的技术进步有着至关重要的作用. 以二维 TMDCs 为代表的二维半导体材料的兴起带来了二维层状材料非线性光学特别是二次谐波的研究热潮. 本文从材料到应用的角度总结了二维材料二次谐波的一些相关工作, 首先从材料自身的特点介绍了与二次谐波相关的特性, 然后通过电、应变场以及最新的超表面等手段介绍了不同的调制工作, 最后对如何实现二次谐波信号的提高进行了总结.

最近二维 TMDCs 二次谐波的研究也朝着一些新的方向发展. 比如, Jang 等<sup>[109]</sup>报道, 结合泵浦探测, 他们实现了对机械剥离 MoS<sub>2</sub> 瞬态的二次谐波成像, 并且观察到了强的激子-声子耦合现象. 激子的能量会通过非辐射复合传递给声子, 这种激子-声子耦合的现象将通过晶格振荡表现在二次谐波的寿命上: MoS<sub>2</sub> 二次谐波此时存在两个寿命组

分, 其中最初的一两个皮秒对应于直接带隙转移的激子动力学过程, 而之后受晶格的影响则会表现出振荡的行为<sup>[109]</sup>. Lin 等<sup>[110]</sup>报道, 在 A 激子附近共振激发 WSe<sub>2</sub> 时, 他们发现二次谐波光谱的劈裂, 并解释为量子干涉效应. 量子干涉效应是波粒二象性的标志, 当电子转移存在不同路径并且相互作用时, 量子干涉在光谱上常表现为类似法诺共振的非对称曲线. 这些新的研究方向让我们看到了二维材料不同于传统半导体新的特性, 也为发展基于二维材料二次谐波新的应用 (如探测系统, 光参量放大系统) 提供了可能. 在庞大的二维半导体家族, 找出拥有良好的稳定性、可大面积制备层数可控且拥有非常大的二阶非线性系数的最适合用于非线性光学的材料, 基于此实现面向实际应用的高性能非线性光电器件及集成器件, 可能是今后发展的重要方向.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [2] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [4] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [5] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [6] Wang J, Han J, Chen X, Wang X 2019 *InfoMat* **1** 33
- [7] Wang X, Cui Y, Li T, Lei M, Li J, Wei Z 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801274
- [8] Schornbaum J, Winter B, Schiessl S P, Gammott F, Katsukis G, Guldi D M, Spiecker E, Zaunseil J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5798
- [9] Lai J W, Liu X, Ma J C, Wang Q S, Zhang K A, Ren X, Liu Y A, Gu Q Q, Zhuo X, Lu W, Wu Y, Li Y, Feng J, Zhou S Y, Chen J H, Sun D 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707152
- [10] Wu D, Ma Y C, Niu Y Y, Liu Q M, Dong T, Zhang S J, Niu J S, Zhou H B, Wei J, Wang Y X, Zhao Z R, Wang N L 2018 *Sci. Adv.* **4** eaao3057
- [11] Komsa H P, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. B* **86** 241201
- [12] Li L, Han W, Pi L, Niu P, Han J, Wang C, Su B, Li H, Xiong J, Bando Y, Zhai T 2019 *InfoMat* **1** 54
- [13] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [14] Li Y L, Rao Y, Mak K F, You Y M, Wang S Y, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [15] Jones A M, Yu H Y, Ghimire N J, Wu S F, Aivazian G, Ross J S, Zhao B, Yan J Q, Mandrus D G, Xiao D, Yao W, Xu X D 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 634
- [16] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, Mak K F, de Paula A M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 201401

- [17] Martinez A, Sun Z P 2013 *Nat. Photonics* **7** 842
- [18] Ling W J, Xia T, Dong Z, Liu Q, Lu F P, Wang Y G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114207 (in Chinese) [冷维军, 夏涛, 董忠, 刘勃, 路飞平, 王勇刚 2017 *物理学报* **66** 114207]
- [19] Wang X F, Zhang J H, Gao Z Y, Xia G Q, Wu Z M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114209 (in Chinese) [王小发, 张俊红, 高子叶, 夏光琼, 吴正茂 2017 *物理学报* **66** 114209]
- [20] Mu H R, Wang Z T, Yuan J, Xiao S, Chen C Y, Chen Y, Chen Y, Song J C, Wang Y S, Xue Y Z, Zhang H, Bao Q L 2015 *Acs Photonics* **2** 832
- [21] Pantazis P, Maloney J, Wu D, Fraser S E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 14535
- [22] Ren M L, Agarwal R, Liu W J, Agarwal R 2015 *Nano Lett.* **15** 7341
- [23] Nikogosyan D N 1991 *Appl. Phys. A, Solids Surf.* **A52** 359
- [24] Ishigame Y, Suhara T, Nishihara H 1991 *Optics letters* **16** 375
- [25] Wen X, Gong Z, Li D 2019 *Info.Mat.* **1** 317
- [26] Liang J, Zhang J, Li Z Z, Hong H, Wang J H, Zhang Z H, Zhou X, Qiao R X, Xu J Y, Gao P, Liu Z R, Liu Z F, Sun Z P, Meng S, Liu K H, Yu D P 2017 *Nano Lett.* **17** 7539
- [27] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403
- [28] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L, Xu S J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [29] Janisch C, Wang Y X, Ma D, Mehta N, Elias A L, Perea-Lopez N, Terrones M, Crespi V, Liu Z W 2014 *Sci. Rep.* **4** 5530
- [30] Wagoner G A, Persans P D, Van Wagenen E A, Korenowski G M 1998 *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.* **15** 1017
- [31] Jiang T, Liu H R, Huang D, Zhang S, Li Y G, Gong X G, Shen Y R, Liu W T, Wu S W 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 825
- [32] Zhao M, Ye Z L, Suzuki R, Ye Y, Zhu H Y, Xiao J, Wang Y, Iwasa Y, Zhang X 2016 *Light-Sci. Appl.* **5** e16131
- [33] Zeng Z X S, Sun X X, Zhang D L, Zheng W H, Fan X P, He M, Xu T, Sun L T, Wang X, Pan A L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806874
- [34] Yang D, Hu X Z, Zhuang M H, Ding Y, Zhou S S, Li A J, Yu Y W, Li H Q, Luo Z T, Gan L, Zhai T Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800785
- [35] Song Y, Tian R J, Yang J L, Yin R, Zhao J L, Gan X T 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701334
- [36] Wang Y, Xiao J, Zhu H Y, Li Y, Alsaïd Y, Fong K Y, Zhou Y, Wang S Q, Shi W, Wang Y, Zettl A, Reed E J, Zhang X 2017 *Nature* **550** 487
- [37] Hao Q Y, Yi H, Su H M, Wei B, Wang Z, Lao Z Z, Chai Y, Wang Z C, Jin C H, Dai J F, Zhang W J 2019 *Nano Lett.* **19** 2634
- [38] Li F, Feng Y X, Li Z W, Ma C, Qu J Y, Wu X P, Li D, Zhang X H, Yang T F, He Y Q, Li H L, Hu X L, Fan P, Chen Y, Zheng B Y, Zhu X L, Wang X, Duan X F, Pan A L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901351
- [39] Fan X P, Jiang Y, Zhuang X J, Liu H J, Xu T, Zheng W H, Fan P, Li H L, Wu X P, Zhu X L, Zhang Q L, Zhou H, Hu W, Wang X, Sun L T, Duan X F, Pan A L 2017 *ACS Nano* **11** 4892
- [40] Fan X P, Zhao Y Z, Zheng W H, Li H L, Wu X P, Hu X L, Zhang X H, Zhu X L, Zhang Q L, Wang X, Yang B, Chen J H, Jin S, Pan A 2018 *Nano Lett.* **18** 3885
- [41] Lin X Q, Liu Y Y, Wang K, Wei C, Zhang W, Yan Y L, Li Y J, Yao J N, Zhao Y S 2018 *ACS Nano* **12** 689
- [42] Isakov D V, Gomes E D, Vieira L G, Dekola T, Belsley M S, Almeida B G 2011 *ACS Nano* **5** 73
- [43] Hu H B, Wang K, Long H, Liu W W, Wang B, Lu P X 2015 *Nano Lett.* **15** 3351
- [44] Zhang X Q, Lin C H, Tseng Y W, Huang K H, Lee Y H 2015 *Nano Lett.* **15** 410
- [45] Wu X P, Wan G X, Li H L, Zeng Z X S, Zheng B Y, Zhang D L, Li F, Zhu X L, Jiang Y, Pan A L 2019 *Nano Res.* **12** 3123
- [46] Hsu W T, Zhao Z A, Li L J, Chen C H, Chiu M H, Chang P S, Chou Y C, Chang W H 2014 *ACS Nano* **8** 2951
- [47] Yin X B, Ye Z L, Chenet D A, Ye Y, O'Brien K, Hone J C, Zhang X 2014 *Science* **344** 488
- [48] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y M, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [49] Shi H Y, Yan R S, Bertolazzi S, Brivio J, Gao B, Kis A, Jena D, Xing H G, Huang L B 2013 *ACS Nano* **7** 1072
- [50] Wang G, Marie X, Gerber I, Amand T, Lagarde D, Bouet L, Vidal M, Balocchi A, Urbaszek B 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 097403
- [51] Fan X, Ji Z, Fei R, Zheng W, Liu W, Zhu X, Chen S, Yang L, Liu H, Pan A 2020 *Nano Lett.* **20** 2667
- [52] Le C T, Clark D J, Ullah F, Jang J I, Senthilkumar V, Sim Y, Seong M J, Chung K H, Kim J W, Park S, Rhim S H, Kim G, Kim Y S 2017 *Acs Photonics* **4** 38
- [53] Yoshida S, Kobayashi Y, Sakurada R, Mori S, Miyata Y, Mogi H, Koyama T, Takeuchi O, Shigekawa H 2015 *Sci. Rep.* **5** 14808
- [54] Lin K I, Ho Y H, Liu S B, Ciou J J, Huang B T, Chen C, Chang H C, Tu C L, Chen C H 2018 *Nano Lett.* **18** 793
- [55] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [56] Mak K F, He K L, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 494
- [57] Zeng H L, Dai J F, Yao W, Xiao D, Cui X D 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 490
- [58] Sun Z, Gu J, Ghazaryan A, Shotan Z, Considine C R, Dollar M, Chakraborty B, Liu X Z, Ghaemi P, Kena-Cohen S, Menon V M 2017 *Nat. Photonics* **11** 491
- [59] Seyler K L, Schaibley J R, Gong P, Rivera P, Jones A M, Wu S F, Yan J Q, Mandrus D G, Yao W, Xu X D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 407
- [60] Xiao J, Ye Z L, Wang Y, Zhu H Y, Wang Y, Zhang X 2015 *Light-Sci. Appl.* **4** e366
- [61] Manaka T, Lim E, Tamura R, Iwamoto M 2007 *Nat. Photonics* **1** 581
- [62] Lee C, Chang R, Bloembergen N 1967 *Phys. Rev. Lett.* **18** 167
- [63] Chen S M, Li K F, Li G X, Cheah K W, Zhang S 2019 *Light-Sci. Appl.* **8** 17
- [64] Terhune R, Maker P, Savage C 1962 *Phys. Rev. Lett.* **8** 404
- [65] Ren M L, Berger J S, Liu W J, Liu G R, Agarwal R 2018 *Nat. Commun.* **9** 186
- [66] Yu H K, Talukdar D, Xu W G, Khurgin J B, Xiong Q H 2015 *Nano Lett.* **15** 5653
- [67] Klein J, Wierzbowski J, Steinhoff A, Florian M, Rosner M, Heimbach F, Muller K, Jahnke F, Wehling T O, Finley J J, Kaniber M 2017 *Nano Lett.* **17** 392
- [68] Thompson S E, Armstrong M, Auth C, Alavi M, Buehler M, Chau R, Cea S, Ghani T, Glass G, Hoffman T, Jan C H, Kenyon C, Klaus J, Kuhn K, Ma Z Y, McIntyre B, Mistry K, Murthy A, Obradovic B, Nagisetty R, Nguyen P, Sivakumar S, Shaheed R, Shiften L, Tufts B, Tyagi S, Bohr M, El-Mansy Y 2004 *IEEE Trans. Electron Devices* **51** 1790

- [69] Desai S B, Seol G, Kang J S, Fang H, Battaglia C, Kapadia R, Ager J W, Guo J, Javey A 2014 *Nano Lett.* **14** 4592
- [70] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [71] Bertolazzi S, Brivio J, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9703
- [72] Kern J, Niehues I, Tonndorf P, Schmidt R, Wigger D, Schneider R, Stiehm T, de Vasconcellos S M, Reiter D E, Kuhn T, Bratschitsch R 2016 *Adv. Mater.* **28** 7101
- [73] Branny A, Kumar S, Proux R, Gerardot B D 2017 *Nat. Commun.* **8** 15053
- [74] Govorkov S V, Emelyanov V I, Koroteev N I, Petrov G I, Shumay I L, Yakovlev V V 1989 *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 1117
- [75] Mennel L, Furchi M M, Wachter S, Paur M, Polyushkin D K, Mueller T 2018 *Nat. Commun.* **9** 516
- [76] Lyubchanskii I L, Dadoenkova N N, Lyubchanskii M I, Rasing T, Jeong J W, Shin S C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1848
- [77] Li D W, Wei C Y R, Song J F, Huang X, Wang F, Liu K, Xiong W, Hong X, Cui B, Feng A X, Jiang L, Lu Y F 2019 *Nano Lett.* **19** 4195
- [78] Neshev D, Aharonovich I 2018 *Light-Sci. Appl.* **7** 58
- [79] Hu G W, Hong X M, Wang K, Wu J, Xu H X, Zhao W C, Liu W W, Zhang S, Garcia-Vidal F, Wang B, Lu P X, Qiu C W 2019 *Nat. Photonics* **13** 467
- [80] Marino G, Gigli C, Rocco D, Lemaitre A, Favero I, De Angelis C, Leo G 2019 *Acs Photonics* **6** 1226
- [81] Busschaert S, Flory N, Papadopoulos S, Parzefall M, Heeg S, Novotny L 2019 *Nano Lett.* **19** 6097
- [82] Chen J W, Wang K, Long H, Han X B, Hu H B, Liu W W, Wang B, Lu P X 2018 *Nano Lett.* **18** 1344
- [83] Zhang W J, Gao L, Wei H, Xu H X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 147302 (in Chinese) [张文君, 高龙, 魏红, 徐红星 2019 物理学报 **68** 147302]
- [84] Huang J, Akselrod G M, Ming T, Kong J, Mikkelsen M H 2018 *Acs Photonics* **5** 552
- [85] Wang Z, Dong Z G, Gu Y H, Chang Y H, Zhang L, Li L J, Zhao W J, Eda G, Zhang W J, Grinblat G, Maier S A, Yang J K W, Qiu C W, Wee A T S 2016 *Nat. Commun.* **7** 11283
- [86] Butun S, Tongay S, Aydin K 2015 *Nano Lett.* **15** 2700
- [87] Najmaei S, Mlayah A, Arbouet A, Girard C, Leotin J, Lou J 2014 *ACS Nano* **8** 12682
- [88] Lee B, Park J, Han G H, Ee H S, Naylor C H, Liu W J, Johnson A T C, Agarwal R 2015 *Nano Lett.* **15** 3646
- [89] Liu W J, Lee B, Naylor C H, Ee H S, Park J, Johnson A T C, Agarwal R 2016 *Nano Lett.* **16** 1262
- [90] Fedele S, Hakami M, Murphy A, Pollard R, Rice J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 053102
- [91] Lee B, Liu W J, Naylor C H, Park J, Malek S C, Berger J S, Johnson A T C, Agarwal R 2017 *Nano Lett.* **17** 4541
- [92] Han X, Wang K, Persaud P D, Xing X, Liu W, Long H, Li F, Wang B, Singh M R, Lu P X 2020 *ACS Photonics* **7** 3
- [93] Wen X L, Xu W G, Zhao W J, Khurgin J B, Xiong Q H 2018 *Nano Lett.* **18** 1686
- [94] Shi J W, Liang W Y, Raja S S, Sang Y G, Zhang X Q, Chen C A, Wang Y R, Yang X Y, Lee Y H, Ahn H, Gwo S 2018 *Laser Photon. Rev.* **12** 1800188
- [95] Wang Z, Dong Z G, Zhu H, Jin L, Chiu M H, Li L J, Xu Q H, Eda G, Maier S A, Wee A T S, Qiu C W, Yang J K W 2018 *ACS Nano* **12** 1859
- [96] Dong Z G, Asbahi M, Lin J, Zhu D, Wang Y M, Hippalgaonkar K, Chu H S, Goh W P, Wang F K, Huang Z W, Yang J K W 2015 *Nano Lett.* **15** 5976
- [97] Liu X Z, Galfsky T, Sun Z, Xia F N, Lin E C, Lee Y H, Kéna-Cohen S, Menon V M 2015 *Nat. Photonics* **9** 30
- [98] Gan X T, Gao Y D, Mak K F, Yao X W, Shiue R J, van der Zande A, Trusheim M E, Hatami F, Heinz T F, Hone J, Englund D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 181119
- [99] Schwarz S, Dufferwiel S, Walker P M, Withers F, Trichet A A P, Sich M, Li F, Chekhovich E A, Borisenko D N, Kolesnikov N N, Novoselov K S, Skolnick M S, Smith J M, Krizhanovskii D N, Tartakovskii A I 2014 *Nano Lett.* **14** 7003
- [100] Yi F, Ren M L, Reed J C, Zhu H, Hou J C, Naylor C H, Johnson A T C, Agarwal R, Cubukcu E 2016 *Nano Lett.* **16** 1631
- [101] Yablonovitch E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059
- [102] Khitrova G, Gibbs H M, Jahnke F, Kira M, Koch S W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1591
- [103] Painter, L ee, Scherer, Yariv, O'Brien, Dapkus, Kim I 1999 *Science* **284** 1819
- [104] Michler P, Kiraz A, Becher C, Schoenfeld W V, Petroff P M, Zhang L D, Hu E, Imamoglu A 2000 *Science* **290** 2282
- [105] Chen H T, Corbaliou V, Solntsev A S, Choi D Y, Vincenti M A, de Ceglia D, de Angelis C, Lu Y R, Neshev D N 2017 *Light-Sci. Appl.* **6** e17060
- [106] Gan X T, Zhao C Y, Hu S Q, Wang T, Song Y, Li J, Zhao Q H, Jie W Q, Zhao J L 2018 *Light-Sci. Appl.* **7** 17126
- [107] Zhou X, Cheng J X, Zhou Y B, Cao T, Hong H, Liao Z M, Wu S W, Peng H L, Liu K H, Yu D P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7994
- [108] Watanabe T, Abe H, Nishijima Y, Baba T 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 121108
- [109] Jang H, Dhakal K P, Joo K I, Yun W S, Shinde S M, Chen X, Jeong S M, Lee S W, Lee Z, Lee J, Ahn J H, Kim H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705190
- [110] Lin K Q, Bange S, Lupton J M 2019 *Nat. Phys.* **15** 242

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

## Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement\*

Zeng Zhou-Xiao-Song<sup>1)</sup> Wang Xiao<sup>1)†</sup> Pan An-Lian<sup>2)‡</sup>

1) (*Key Laboratory for Micro-Nano Physics and Technology of Hunan Province, School of Physics and Electronic Science, Hunan University, Changsha 410082, China*)

2) (*Key Laboratory for Micro-Nano Physics and Technology of Hunan Province, State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

( Received 27 March 2020; revised manuscript received 21 April 2020 )

### Abstract

Two-dimensional (2D) layered transition metal dichalcogenides (TMDCs) have received great attention in integrated on-chip photonic and photoelectric applications due to their unique physical properties including indirect-to-direct optical bandgap transition, broad bandgap from visible band to near-infrared band, as well as their excellent optoelectric properties derived from the 2D confinement. Recently, with the in-depth study of their fundamental nonlinear optical properties, these 2D layered TMDCs have displayed significant potential applications in nonlinear optical devices. In this review, we focus on recent research progress of second harmonic generation (SHG) studies of TMDCs. Firstly, we briefly introduce the basic theory of nonlinear optics (mainly about SHG). Secondly, the several intrinsic SHG relative properties in TMDCs including layer dependence, polarization dependence, exciton resonance effect, valley selection rule are discussed. Thirdly, the latest SHG modulation and enhancement studies are presented, where the electric field, strain, plasmonic structure and micro-cavity enhancement are covered. Finally, we will summarize and give a perspective of possible research direction in the future. We believe that a more in-depth understanding of the SHG process in 2D layered TMDCs as well as the material structure and modulation effects paves the way for further developing the ultra-thin, multifunctional 2D nonlinear optical devices.

**Keywords:** transition metal dichalcogenides, two-dimensional materials, nonlinear optics, second harmonic generation

**PACS:** 42.65.-k, 42.65.Ky, 78.40.Fy, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200452

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51525202, U19A2090, 91850116, 51772084) and the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 2018RS3051).

† Corresponding author. E-mail: [xiao\\_wang@hnu.edu.cn](mailto:xiao_wang@hnu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [anlian.pan@hnu.edu.cn](mailto:anlian.pan@hnu.edu.cn)



## 低维半导体材料在非线性光学领域的研究进展

白瑞雪 杨珏晗 魏大海 魏钟鸣

### Research progress of low-dimensional semiconductor materials in field of nonlinear optics

Bai Rui-Xue Yang Jue-Han Wei Da-Hai Wei Zhong-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184211 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200206

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200206>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 低维半导体偏振光探测器研究进展

Recent progress in polarization-sensitive photodetectors based on low-dimensional semiconductors

物理学报. 2019, 68(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191002>

#### 低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

#### 非线性光学超构表面

Nonlinear photonic metasurfaces

物理学报. 2017, 66(14): 147803 <https://doi.org/10.7498/aps.66.147803>

#### 激光混沌并行串联同步及其在中继器保密通信系统中的应用

Chaotic laser parallel series synchronization and its repeater applications in secure communication

物理学报. 2019, 68(17): 170502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190212>

#### 垂直腔面发射激光器低温光电特性

Optoelectronic properties of vertical-cavity surface-emitting laser at low temperature

物理学报. 2019, 68(19): 194203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190427>

#### 绝缘体上铌酸锂薄膜片上光子学器件的研究进展

Research progress of photonics devices on lithium-niobate-on-insulator thin films

物理学报. 2020, 69(15): 157801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200302>

专题: 低维材料非线性光学与器件

## 低维半导体材料在非线性光学领域的研究进展\*

白瑞雪<sup>1)2)</sup> 杨珏晗<sup>1)</sup> 魏大海<sup>1)</sup> 魏钟鸣<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2020年2月11日收到; 2020年3月10日收到修改稿)

自从第一台红宝石激光器发明以来, 研究人员将目光集中到激光这种普通光源达不到的强光上, 由此发现了非线性光学材料以及一系列丰富多彩的相关特性——饱和吸收、反饱和吸收和非线性折射等, 并将其运用到光电子器件、光开关器件和光通信当中. 同时, 随着工业生产对于器件集成度需求的提升, 以普通三维材料为基础的器件已经难以达到应用要求, 低维半导体器件的兴起将有望解决这个问题. 所以, 将非线性光学与低维半导体材料相结合是未来发展的重要趋势, 量子点、量子线激光器和放大器的涌现也印证了这一点. 本文通过对准零维量子点材料、准一维纳米线材料和二维纳米材料非线性光学前沿工作进行总结, 为今后的研究提供参考. 但是, 低维材料由于稳定性、填充比例较低等问题, 还需要进一步的研究以满足实用需求.

关键词: 非线性光学, 低维半导体, 量子点, 激光器

PACS: 42.65.-k, 03.67.Hk, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.69.20200206

## 1 引言

非线性光学是研究介质在强光下产生的现象. 所以, 非线性光学又称为强光光学. 通常, 假设在各向同性材料中具有瞬时介电响应, 则感应极化强度和电场强度之间的关系可以表示为

$$P(t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots), \quad (1)$$

其中,  $E$  为电场强度,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\chi^{(1)}$  为线性极化率,  $\chi^{(2)}$  为二阶非线性极化率,  $\chi^{(3)}$  为三阶非线性极化率. 从阶数上来分, 二阶非线性光响应主要有线性电光效应、光整流效应、和频<sup>[1]</sup>和差频产生、二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG)<sup>[2]</sup>、参量变换、参量放大与振荡等; 三阶非线性光响应主要包括光致非线性折射率效应 (光克尔效应<sup>[3]</sup>、自聚焦、自相位调制)、三次谐波产生 (third harmonic generation, THG)<sup>[4]</sup>、四波混频 (four-wave-mixing, FWM)<sup>[5]</sup>、双光子吸收 (two-photon

absorption, TPA)<sup>[6,7]</sup>和受激拉曼散射 (stimulated Raman scattering, SRS)<sup>[8]</sup>. 二阶非线性光响应发生在没有反演中心的材料中, 而三阶非线性可以发生在任何材料当中. 随着现代纳米制造技术的不断发展, 研究者对亚波长尺度下的非线性光学的兴趣也在不断增加. 但是, 纳米材料的小体积限制了它们与光场的相互作用, 需用量子限制效应或局部表面等离子体激元产生的强烈近场所提供的高振荡器强度来补偿.

近年来, 低维材料的非线性光学在激光器<sup>[9,10]</sup>、光开关<sup>[11]</sup>和光限幅器<sup>[12]</sup>等光学器件当中得到发展. 量子阱结构在非线性光学的理论研究<sup>[13]</sup>占有一席之地, 并且被应用于外腔面发射激光器<sup>[14,15]</sup>中. 低维半导体常被用作饱和吸收体<sup>[16]</sup>, 饱和吸收 (saturable absorption, SA) 是一种与  $\chi^{(3)}$  的虚部有关的现象, 强光“漂白”材料, 造成强光处的吸收率降低. 与可饱和吸收不同, 反饱和吸收的特点是吸收系数随入射光强的增大而增大<sup>[17]</sup>, 主要针对

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61622406) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [zmwei@semi.ac.cn](mailto:zmwei@semi.ac.cn)

人眼和光学仪器的防护. 近年来, 有关光限幅效应的研究包括自聚焦 [18]、自散焦 [19]、反饱和吸收 [20]、TPA [21] 等. 在一维材料领域, 碳纳米管作为早期准一维材料常作为饱和吸收体被应用于激光器, 现在使用的碳纳米管通常会经过表面修饰, 使得碳纳米管的性能有更大的提高. 在二维材料领域, 2004 年 Geim 等 [22] 通过机械剥离的方法获得了石墨烯, 吸引了世人的关注, 打破了二维半导体不能单独存在的理论, 二维材料在层内由较强的共价键连接, 而层间则由较弱的范德瓦耳斯键连接, 这种独特的结构易于制备原子级厚度的材料. 石墨烯具有超快的载流子动力学和较高的三阶非线性极化率 [23,24], 它已被广泛用于光子器件, 包括饱和吸收体 [25–27]、光学调制器 [28,29]、光电探测器 [30] 和光开关 [31] 当中. 介电介质中探测光束的克尔非线性信号可以用来在石墨烯 [32] 和介电介质界面产生表面等离子体激元, 受控的表面等离子体激元在纳米光子学、光伏器件和等离子体发生器中有重要的作用. 在石墨烯表面进行一些修饰, 例如添加金属光栅结构 [33] 有助于引起石墨烯光吸收的增强, 同时导致在该石墨烯结构中太赫兹等离激元和入射光发生强烈耦合而产生太赫兹等离极化激元. 除石墨烯之外, 近年来非线性光学在其他二维材料如拓扑绝缘体 (topological insulator, TI) [34]、过渡金属二硫化物 (transi-

tion metal dichalcogenides, TMDs) [35–38]、黑磷 (black phosphorus, BP) [39,40] 等材料体系中取得很大的进展. 非线性光学纳米材料在生物检测 [41,42] 领域也有重要的用途. 随着分子束外延技术 (molecular beam epitaxy, MBE) 和金属有机物化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 技术的发展, 范德瓦耳斯异质结、半导体量子点结构、超晶格被用作非线性光学器件, 尤其是在半导体激光器当中. 同等的情况下, 由于有着更多的受限维度, 半导体量子线和量子点可以极大地提升激光器的性能指标. 近些年, 非线性光响应被在很多方面有着新颖的应用, 比如在排列 TMDs 材料异质结构的晶格 [43] 上面发挥了重要的作用. 图 1 所示为少层石墨烯在调制器、光开关、光纤等器件和设备的重要应用和物理性质 [44–47].

本文首先从准一维碳纳米管入手, 重点概述单壁碳纳米管的制备方法和作为饱和吸收体在激光器上的运用, 最后概述为提升性能研究者们对碳纳米管的修饰工作. 在二维材料方面, 着重于石墨烯及其异质结系统、TMDs 和氮组二维材料的光学物理性质和实际应用. 在零维材料量子点系统中, 选择近几年最新研究的材料体系并加以归纳总结. 低维材料由于特殊的物理性质在非线性光领域有着非常广泛的应用, 推动了非线性光研究的发展.

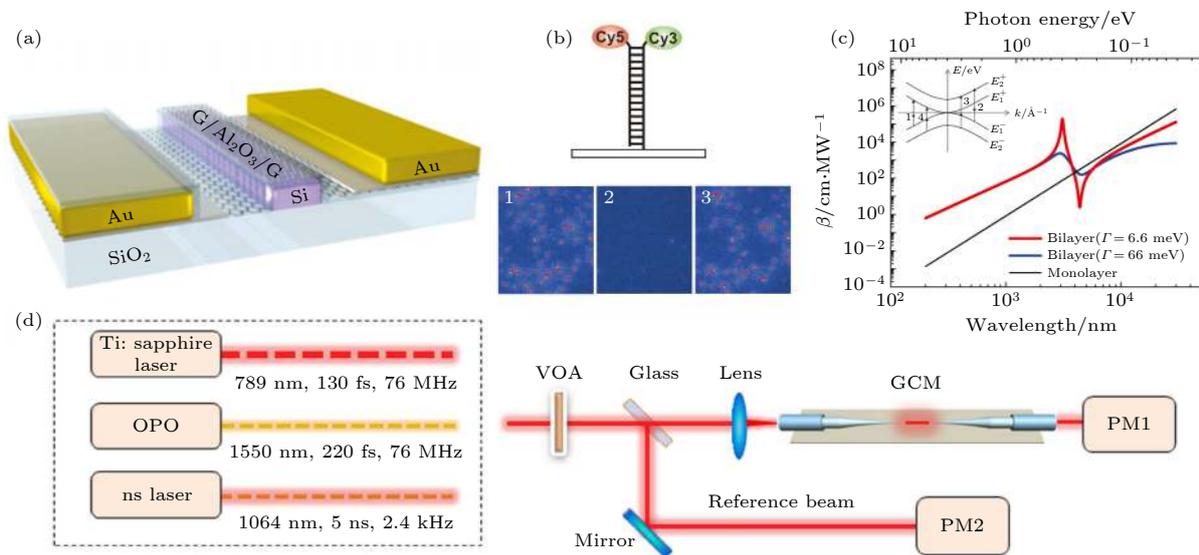


图 1 (a) 双层石墨烯调制器结构示意图 [44]; (b) 单分子光开关示意图 [45]; (c) 双层石墨烯双光子吸收和双层石墨烯 4 个可能的过渡 [46]; (d) 用于石墨烯包裹的光纤 (GCM) 透射率测量的实验装置 [47]

Fig. 1. (a) Schematic of the structure for the double layer graphene modulator (reproduced with permission [44], Copyright 2012 American Chemical Society); (b) single-molecule optical switch (reproduced with permission [45], Copyright 2005 American Physical Society); (c) two-photon absorption in bilayer graphene and four possible transitions in bilayer graphene (reproduced with permission [46], Copyright 2011 American Chemical Society); (d) experimental setup for transmittance measurements of GCMs (reproduced with permission [47], Copyright 2014 American Chemical Society).

## 2 碳纳米管和二维材料非线性光响应

### 2.1 碳纳米管

按照石墨烯片的层数,碳纳米管可分为单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWCNT) 和多壁碳纳米管 (multi-wall carbon nanotube, MWCNT), SWCNT 由石墨烯卷曲而成,并且在顶端具有端盖,通常直径为 1 nm 左右,管长通常约为 1  $\mu\text{m}$ ,可以看作是准一维碳纳米线.典型的 SWCNT 直径为 0.7—1.5 nm,对应的吸收峰波长为 1—2  $\mu\text{m}$ .由于沿管轴存在的离域  $\pi$  电子态<sup>[48]</sup>,其具有出色的非线性光学特性,例如饱和吸收、双光子吸收和光限幅,在电子和光学器件的小型化方面有着重要的作用<sup>[49]</sup>.迄今为止,SWCNT 已被广泛用作全光开关设备,脉冲激光器的饱和吸收体和光限幅设备<sup>[48]</sup>.

SWCNT 的制备过程中,一般需要过渡金属元

素 Co 和 Ni 来与碳达到联合冷凝的效果.在不要其产量的情况下,使用 1:1 混合的 Co 和 Ni 也可以做催化剂.电弧法和激光法<sup>[50]</sup>是碳纳米管生长的两种最基本的方法.2019年, Gladush 等<sup>[51]</sup>采用悬浮催化剂化学气相沉积的方法制备.在 CO 的气氛下,热反应区的催化剂颗粒上生长出了 SWCNTs.在反应区的出口,SWCNTs 由一层过滤网收集,形成具有随机取向的半导体金属纳米管薄膜,薄膜的厚度由收集时间控制.通过调整纳米管的平均直径使得  $S_{11}$  吸收峰可和钕激光器的增益谱相匹配.单壁碳纳米管饱和吸收体<sup>[52]</sup> (single-wall carbon nanotubes saturable absorbers, SWCNT-SA) 作为半导体基超快激光器和限幅器的潜在替代品受到了广泛的关注.图 2(a) 和图 2(d) 为用于测量碳纳米管非线性光学性质的设备示意图<sup>[53,54]</sup>,图 2(b) 和图 2(c) 为基于单壁碳纳米管饱和吸收体的激光器装置示意图和单壁碳纳

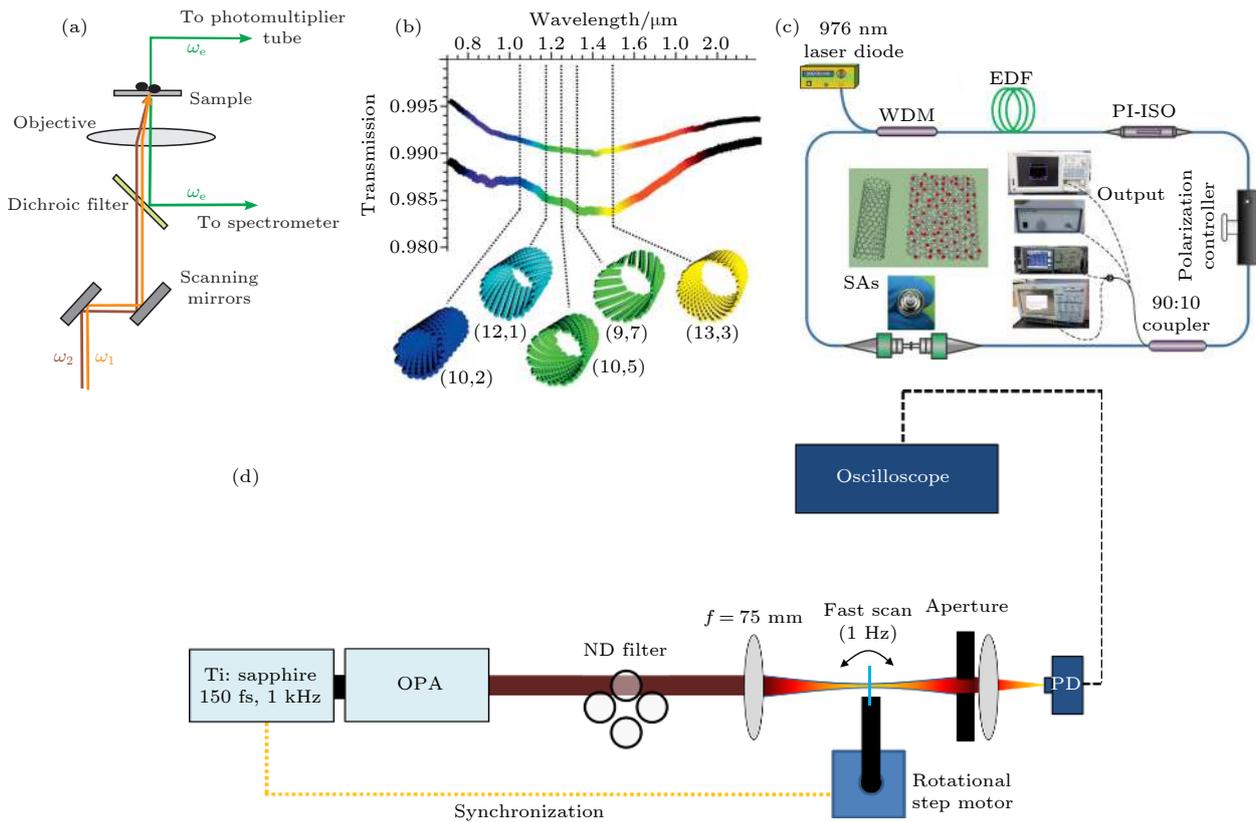


图 2 (a) 相干非线性光学响应测量装置图<sup>[53]</sup>; (b) 可饱和的透射 SWCNT 的透射光谱<sup>[55]</sup>; (c) 基于单壁碳纳米管饱和吸收体的超快激光器装置图<sup>[56]</sup>; (d) Z 扫描系统装置图<sup>[54]</sup>

Fig. 2. (a) Schematic of coherent nonlinear optical response measurement setup (reproduced with permission<sup>[53]</sup>, Copyright 2010 The American Physical Society); (b) transmission spectra of transmissive SWCNT saturable absorbers (reproduced with permission<sup>[55]</sup>, Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim); (c) experimental setup of the ultrafast-laser based on SWCNT SAs (reproduced with permission<sup>[56]</sup>, Copyright 2016 Springer Nature); (d) schematic diagram of the Z-scan setup (reproduced with permission<sup>[54]</sup>, Copyright 2019, Springer Nature).

米管透射光谱图<sup>[55,56]</sup>.

半导体可饱和吸收镜<sup>[57]</sup>(semiconductor saturable absorber mirror, SESAM) 必须采用非常复杂的外延工艺制备, 以减少吸收层的恢复时间. 相比传统半导体可饱和吸收镜来说, 由于有着成熟的旋涂工艺, 生产 SWCNT-SA 的成本要低得多. 此外, SWCNT-SA<sup>[58]</sup> 适用于新型宽带饱和吸收体, 具有更短的恢复时间, 可以沉积在更多的衬底材料上, 既可以制备反射式又可以制备透射式 SWCNT-SA, 后者在半导体合成工艺中一直是一个难点. 2018 年, Pan 等<sup>[59]</sup> 使用 SWCNT 作为锁模飞秒激光器的饱和吸收体, 分别在无外部压缩和有外部压缩的情况下, 在 2081 nm 处分别产生短至 83 fs 和 76 fs 的脉冲. 在 102 MHz 的重复频率下, 平均功率总计为 67 mW. SWCNT 光学特性可以通过电化学掺杂在近红外区域显著改变<sup>[51]</sup>, 在掺杂条件下, 态的填充改变了材料的非线性光学响应, 从而抑制了光吸收, 可以应用于控制脉冲产生激光器. 在 2 V 的外加电压下, 原材料的光致漂白逐渐降低, 最后甚至可以转化为光吸收. 在此基础上, 一种可调谐式的光纤耦合饱和吸收体被设计出来. 将此设备安装在全偏振保持光纤激光器中, 可通过调节栅极电压来研究电控脉冲激光状态的可行性. 2019 年, 北京大学 Li 等<sup>[60]</sup> 报道了在亚纳米级碳纳米管和 800 nm 脉冲的条件下的非线性光电子发射行为: 强场光发射产生了与入射光波形同步的阿秒 ( $10^{-18}$  s) 级电子脉冲. 结果显示载流子包络相敏发射电流得到极大的改善, 在调制电流为 2 nA 的情况下, 调制深度达到了 100%. 通过计算可以表明, 这种现象是由于价带光发射与电荷相互作用的结果, 非线性动力学可以通过改变纳米管的带隙来调节. 2019 年, Shi<sup>[48]</sup> 等合成并提纯了纯半导体单壁碳纳米管 (semiconducting single-walled carbon nanotube, s-SWCNT). 与普通 SWCNT 相比, s-SWCNT 具有较低的饱和强度和较低的双光子吸收系数, s-SWCNT 的调制深度高达 8.6%, 这些参数将确保 s-SWCNT 在脉冲激光器中充当出色的饱和吸收体. 与早期的作为溶剂的 SWCNT 非线性光学研究不同的是, 有研究将不溶性 SWCNT 与酞菁染料 (phthalocyanines, Pcs) 混合后在 PMMA 中制成薄膜<sup>[61]</sup>. 通过使用开孔径 Z 扫描系统测定确定了其线性吸收系数  $\alpha_0$ 、非线性吸收系数  $\beta$ 、饱和通量  $F_{\text{sat}}$  和吸收截面系数  $\kappa$  等参数, 结果

显示  $\alpha_0$ ,  $F_{\text{sat}}$ ,  $\beta$  和  $\kappa$  分别为  $17.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $17.61 \text{ J/cm}^2$ ,  $8.70 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$  和 12.49, 所以这种薄膜相对于以前的 SWCNT 来讲更适合应用于光限幅器.

## 2.2 石墨烯及其异质结

石墨烯和类石墨烯二维纳米材料具有优异的物理化学性质, 打开了人们对于纳米材料的认知<sup>[62,63]</sup>. 目前, 通过化学方法合成的少层石墨烯横向尺寸可以达到几纳米<sup>[64–66]</sup>, 为基于石墨烯的纳米级非线性光学器件提供了新的平台. 由于线性零带隙结构<sup>[62,67]</sup>, 石墨烯显示出独特的电学性质, 例如高达  $10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  的载流子迁移率和反常量子霍尔效应等现象. 石墨烯独特的电学性质使得其在光学领域也得到重视, 即便石墨烯只有原子薄, 它也可以吸收可观的入射光. 零带隙、线性结构和无质量的狄拉克费米子使石墨烯显示出极强的光耦合性质. 这种宽带线性度导致了石墨烯的光谱响应范围<sup>[68,69]</sup> 从红外到可见光再到紫外, 但值得注意的是, 在长波长条件下石墨烯具有更小的饱和强度, 石墨烯饱和强度最低可达  $0.04 \text{ mW/cm}^2$ <sup>[70]</sup>. 石墨烯中的二阶非线性由于反演对称被禁止, 所以三阶非线性成为主导, 例如 THG<sup>[71–73]</sup>、FWM<sup>[53,74]</sup>、光学克尔效应<sup>[46,75–77]</sup>、自相位调制<sup>[78,79]</sup>. 石墨烯的三阶非线性差别非常大, 可以通过栅控掺杂和化学势位移改变几个数量级<sup>[80,81]</sup>. 石墨烯具有低非饱和吸收损耗, 可用于激光器的饱和吸收体. 随着厚度的变化, 其调制深度可以在 66.5%—6.2% 的宽范围内变化. 与纳米管相比, 它的饱和吸收可以在更低的饱和阈值下实现. 石墨烯与传统材料例如 GaAs<sup>[82]</sup> 相比有着更好的光吸收、更低的饱和强度和更高的光载流子密度. 本征石墨烯不具有强烈的光-物质相互作用, 而石墨烯光子晶体纤维有着很强的可调节光-物质相互作用<sup>[83]</sup>. 通过抑制分子流动的低压化学气相沉积 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 的生长方式, 可以得到长达 0.5 m 的石墨烯光子晶体纤维, 使新型光纤设备成为可能, 例如, 电调谐锁模全光纤激光器、门控式波长无关非线性波长转换器、可调节带宽偏振器和光学限制器. 作为等离激元材料, 掺杂电子的石墨烯可支持长寿命的等离激元激发, 该激发可以与光进行有效耦合, 并且可以通过改变电荷载流子

的密度进行主动调谐<sup>[84–89]</sup>. 在这种材料中也观察到了强烈的固有非线性<sup>[53,71,77]</sup>, 可以通过等离子体激发进一步增强<sup>[90,91]</sup>. 本征石墨烯并不具有 SHG, 而类似的机制可能导致纳米石墨烯产生前所未有的强烈 SHG 和 THG<sup>[92]</sup>. 2015 年, Cox 等<sup>[93]</sup> 研究了掺杂石墨烯中的非线性光波耦合, 提出了一种利用掺杂石墨烯纳米岛支持的等离激元来优化多频光场之间波混合的方案. 将上述掺杂石墨烯的非线性极化率与金属粒子<sup>[94]</sup> 进行比较, 在同等横向尺寸下, 石墨烯的非线性极化率优于纳米金属粒子. 2018 年, Yumoto 等<sup>[95]</sup> 使用太赫兹泵-太赫兹探针光谱法研究强磁场下单层石墨烯中的超快太赫兹非线性. 在这项工作中观察到的超快非线性光学响应反映了经 Landau 量化的 Dirac 电子的独特性质, 即非等距 Landau 能级和大电偶极矩. 因此, 以  $\Omega_R > \omega$  为特征的强光-物质耦合机制可以在几十 kV/cm 的太赫兹电场下实现.

2015 年 Zhao 等<sup>[96]</sup>、Jiang 等<sup>[97]</sup> 分别将 MoS<sub>2</sub>/石墨烯异质结系统运用于激光器中, 这种结构将石墨烯的宽带响应和超快弛豫与 MoS<sub>2</sub> 的强的光-物

质相互作用结合起来. 在光纤激光器中, 调 Q 最大输出功率为 2.16 mW, 脉冲重复率 21.9 kHz, 脉冲能量 98.6 nJ, 最短脉冲持续时间为 9.31  $\mu$ s. 抽运功率为 80 mW 时, 锁模重复率为 3.47 MHz, 信噪比为 53.7 dB, 显示出很好的锁模稳定性. 在固体激光器中, 层状 2D MoS<sub>2</sub>/石墨烯饱和吸收体可以产生稳定的超短脉冲, 在锁模激光器中实现了高达 1 GHz 的重复频率. 较高的重复频率导致较低的脉冲能量, 这使得饱和吸收体更难饱和, 同时也避免了损伤, MoS<sub>2</sub>/石墨烯基饱和吸收体由于其低的饱和强度而适用. 对于被动调 Q 激光器来讲, 当抽运功率从 2.75 W 增加到 3.77 W 时, 平均输出功率从 67 mW 增加到 148 mW, 脉冲宽度从 60.2 ns 单调下降到 24.8 ns, 而脉冲重复率从 7.9 kHz 上升到 24.0 kHz. 在目前报道的二维材料调 Q 激光器中<sup>[98–102]</sup>, 24.8 ns 的脉冲宽度达到了最佳水平. 图 3 所示为基于石墨烯-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的饱和吸收体的实际应用, 光学跃迁和拉曼光谱图<sup>[103]</sup>.

使用液相剥离法制作的石墨烯/BP<sup>[104]</sup> 异质结结构在非线性光学和超快光子学中显示出很好的性能. 将这种异质结系统运用于掺 Er 的光纤激光

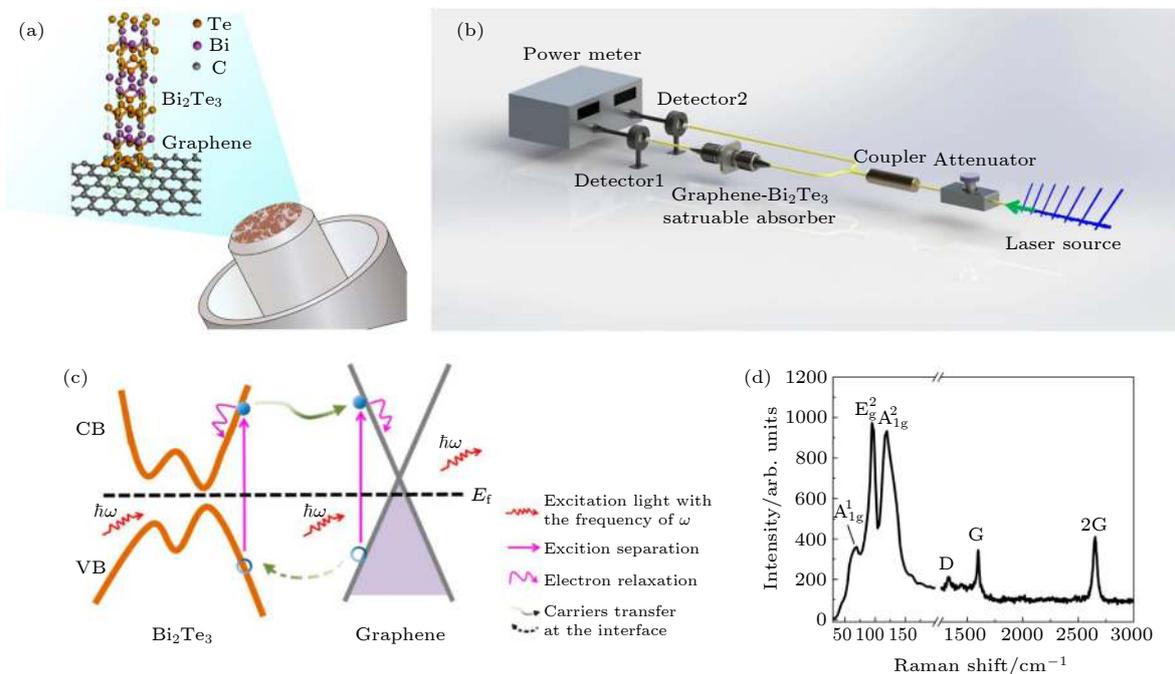


图 3 基于石墨烯-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的饱和吸收体<sup>[103]</sup> (a) 光纤连接器端面上的石墨烯-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结构示意图; (b) 双探测器测量实验装置的示意图; (c) 石墨烯-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结构中光学跃迁的示意图; (d) 石墨烯-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结构的拉曼光谱

Fig. 3. Saturable absorber based on graphene-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterojunction (reproduced with permission<sup>[103]</sup>, Copyright 2015, American Chemical Society): (a) Schematic of graphene-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructure on the end-facet of fiber connector; (b) schematic diagram of the twin-detector measurement experimental setup; (c) schematic diagram showing the optical transitions in graphene-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructure; (d) Raman spectrum of the graphene-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> heterostructure.

器当中可以产生 148 fs 的稳定超短脉冲.

### 2.3 TMDs

层状 TMDs 的 d 轨道电子相互作用使其从半导体到电荷密度波再到超导体的多种物理特性得到充分展示. 因其卓越的机械、电子和光学特性 (非线性光吸收、散射、光限幅等)<sup>[105]</sup> 在光电器件中受到广泛的关注<sup>[106–109]</sup>. TMDs 的光学性质高度依赖于它们的厚度, 由于介电屏蔽效应的降低, 当其维度从三维体材料降低到二维材料时, 会经历由间接带隙到直接带隙的转变, 以 MoS<sub>2</sub> 为例, 体 MoS<sub>2</sub> 为间接带隙半导体, 带隙为 1.29 eV, 单层 MoS<sub>2</sub> 为直接带隙半导体, 带隙为 1.8 eV. 不同的单层 TMDs

材料的带隙从 1.57–2.0 eV 不等. 单层的 TMDs 材料具有高载流子迁移率, 直接带隙和良好的机械和光电性能. 对于其非线性光学性质, 当材料维度下降为二维时, MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> 等材料的 SHG<sup>[110–112]</sup> 增长显著. 图 4 所示为 TMDs 的非线性光学现象<sup>[35,113–115]</sup>.

在 MoS<sub>2</sub> 的报道中, 只有奇数层的 TMDs 材料才具有 SHG, 偶数层不具有此性质<sup>[116]</sup>, 这是因为在 2H 堆叠的 TMDs 中, 偶数层的反演对称性恢复<sup>[111]</sup>. 但是, 在偶数层的材料中还是有较微弱的 SHG 被观察到<sup>[117]</sup>. 在从单层到 5 层的 MoS<sub>2</sub> 二次谐波强度的测量中可以发现, 奇数层 MoS<sub>2</sub> 的二次谐波强度要比偶数层强得多, 在单层、三层和五层

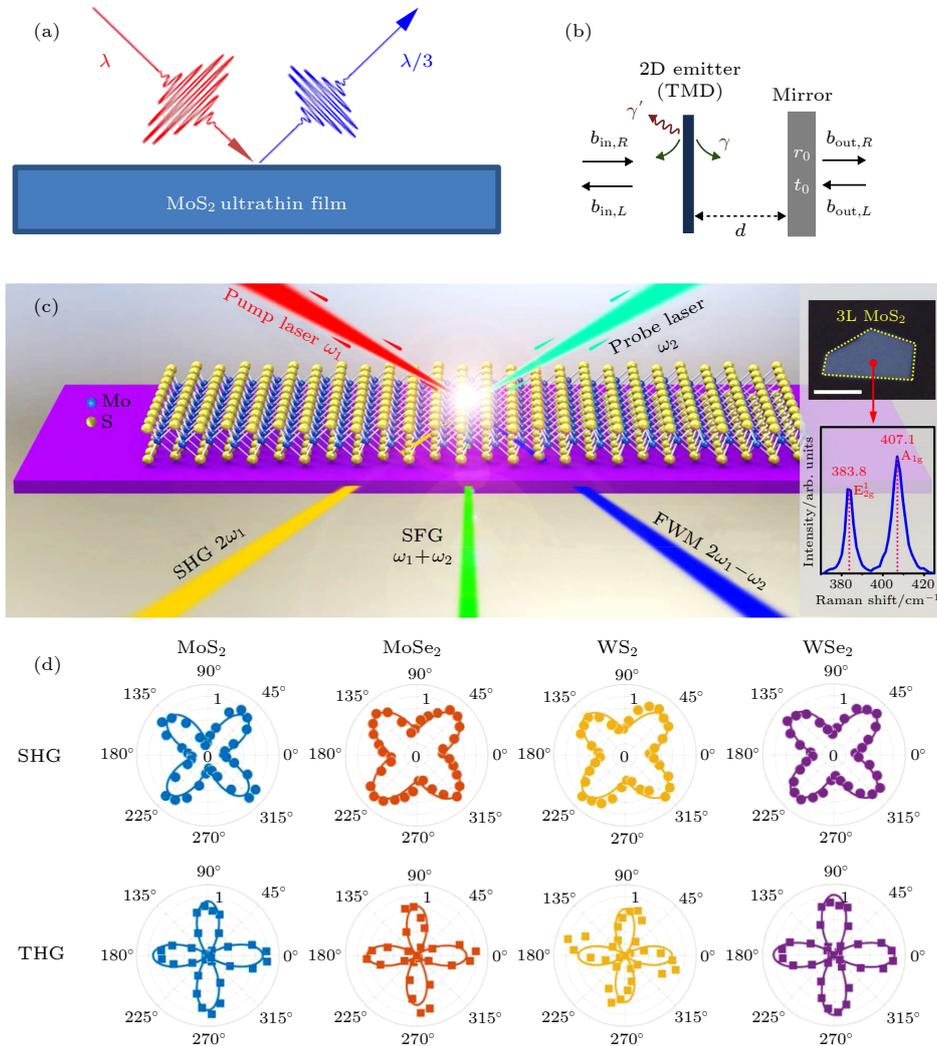


图 4 (a) MoS<sub>2</sub> 中的 THG<sup>[113]</sup>; (b) 2D (TMD) 光发射器<sup>[114]</sup>; (c) 少层 MoS<sub>2</sub> 不同的非线性光学现象<sup>[35]</sup>; (d) SHG 和 THG 的极坐标图<sup>[115]</sup>

Fig. 4. (a) Third harmonic generation in MoS<sub>2</sub> (reproduced with permission<sup>[113]</sup>, Copyright 2014 American Chemical Society); (b) 2D (TMD) optical emitter (reproduced with permission<sup>[114]</sup>, Copyright 2018 American Physical Society); (c) different nonlinear optical phenomenon of few-layer MoS<sub>2</sub> (reproduced with permission<sup>[35]</sup>, Copyright 2016, American Chemical Society); (d) polar plots of normalized SHG and THG (reproduced with permission<sup>[115]</sup>, Copyright 2018 American Physical Society).

的 MoS<sub>2</sub> 中, 二次谐波强度随着层数的增加而单调下降. 单层 MoS<sub>2</sub> 的二次谐波强度是体材料的 400 多倍<sup>[118]</sup>, 单层 TMDs 材料 SHG 强烈的依赖其晶向<sup>[112,119]</sup>. 除层数依赖以外, 不同制备方法得到的 MoS<sub>2</sub> 的非线性光学表现不尽相同<sup>[120]</sup>, 用机械剥离法得到的 MoS<sub>2</sub> 单层 TPA 系数约为  $(1.88 \pm 0.21) \times 10^3$  cm/GW, 而采用 CVD 生长的单层材料的 TPA 系数则为  $(1.04 \pm 0.15) \times 10^3$  cm/GW. TiS<sub>2</sub><sup>[121]</sup> 与石墨烯有着类似的零带隙晶体结构, 这种特殊的结构使它对于从可见光到中红外宽光谱范围内都有可饱和吸收特性. 并且, 相比石墨烯, TiS<sub>2</sub> 有着更好的非线性光响应. 通过宽带 Z 扫描系统测试发现, 石墨烯在波长 1550 nm 的激光下非线性吸收系数  $\beta$  为 10 cm/GW<sup>[122]</sup>, 而利用典型胶体化学方法生长的 TiS<sub>2</sub> 在波长 400 nm 的激光下的  $\beta$  可以达到  $-(4.28 \pm 0.21) \times 10^4$  cm/GW. 通过光学沉积的 TiS<sub>2</sub> 在 1.56  $\mu$ m 时显示出很强的非线性光响应, 在掺 Er 的光纤激光器中使用基于 TiS<sub>2</sub> 的饱和吸收体可在 1.56  $\mu$ m 时得到稳定的锁模和调 Q. 在反饱和吸收的领域, 间接带隙半导体 WSe<sub>2</sub><sup>[17]</sup> 薄层纳米片在飞秒级激光器的照射下 ( $E_{\text{laser}} > E_{\text{B}}$ ) 会显示出很高的反饱和吸收特性, 这是因为由声子湮灭和光子吸收造成的光子声子辅助型的反斯托克斯跃迁. MoTe<sub>2</sub><sup>[123]</sup> 纳米片厚度在 100 nm 时,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  大约在  $10^{-11}$  esu, 表现出饱和吸收特性; 而当其厚度降低到 30 nm 时,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  的值约在  $9.96 \times 10^{-11}$  esu, 表现出反饱和吸收的特性. 由此可见, TMDs 的非线性光学性质有着强烈的层依赖特性.

## 2.4 黑磷、铋烯和铋烯

氮族元素的单层, 包括 BP、砷烯、铋烯和铋烯, 具有 0.36—2.62 eV 的宽禁带宽度, 决定了其从近红外到可见光的发光波长和宽带光响应的优势, 而且, 单层载流子迁移率<sup>[124]</sup> 可以达到几千  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . BP 是一种新型层状二维材料, 因其超高的迁移率 (高达  $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[125,126]</sup>、层依赖的光电性能<sup>[127]</sup>、独特的各向异性<sup>[128,129]</sup> 吸引了人们的关注. 通过调节 BP 的层数可以调整其带隙由体材料的 0.3 eV 到单层的 1.5 eV, 补充了石墨烯零带隙和 TMDs 的宽带隙 (1.8 eV) 之间的间隔. 这种带隙可调的性质有利于它作为光电器件, 在近红外和中红外领域用途广泛. 通过液相剥离, 可得

到约为 17 层的 BP 薄层<sup>[130]</sup>, 带隙为 0.515 eV<sup>[131]</sup>. 薄层 BP 在 400 nm 和 800 nm 飞秒激光的激发下都显示出可饱和吸收特性, 在皮秒激发下, BP 在 1562 nm 和 1930 nm 波段也表现出 SA 性质. 使用 Z 扫描技术研究薄层 BP 的超快非线性光学响应<sup>[132]</sup>, 飞秒激光激发饱和强度和归一化调制深度分别为  $(455.3 \pm 55)$  GW/cm<sup>2</sup> 和 27.6% (400 nm);  $(334.6 \pm 43)$  GW/cm<sup>2</sup> 和 12.4% (800 nm)<sup>[133]</sup>. BP-PMMA 在皮秒激光下的饱和强度和归一化调制深度分别为 18.54 MW/cm<sup>2</sup> 和 19.5% (1563 nm); 4.56 MW/cm<sup>2</sup> 和 16.1% (1930 nm). 证明了少层 BP 是优秀的非线性光学材料, 特别在长波长范围内, 具有宽带宽工作能力. 但是, BP 的直接带隙敏感的依赖于层数, 要求使用大面积薄层的 BP, 而液相剥离方法暂时还无法满足这样的要求. 同时 BP 的长期稳定性和低损伤阈值等问题也有待解决.

铋因其长期稳定的光电性能, 成为现在重要的非线性光学材料. 基于少层铋烯的光子学器件有望成为下一代光通信器件. 使用液相外延法<sup>[134]</sup> 生长薄层铋烯, 当其下降到原子级厚度时, 铋烯由半金属变为间接带隙半导体, 单层铋烯禁带宽度高达 2.28 eV. 单层铋发生拉应变时, 由间接带隙半导体变为直接带隙半导体. 铋烯具有长期稳定的可饱和吸收性质, 其调制深度为 10.5%, 饱和强度为 0.26 GW/cm<sup>2</sup>, 非饱和损耗为 19.1%. 将其覆盖在 Au 镜上可以作为反射型饱和吸收体装置. 3—6 nm 的少层铋烯纳米片具有非常好的非线性吸收性能, 作为饱和吸收体可实现单波长和双波长的输出, 稳定同步双波长输出的双峰分别在 1561.3 nm 和 1562.7 nm, 差频为  $0.17 \times 10^{12}$  Hz, 属于太赫兹波段, 为太赫兹的发展提供了光源技术. 少层的铋烯也可以制备在微光纤上, 这种装置可以作为全光克尔开关, 其消光比高达 12 dB, 调制高速信号波长转换频率高达 18 GHz.

尽管铋烯具有很好的稳定性, 但其间接带隙的特征使得它在光电响应方面的性能要比直接带隙半导体略逊一筹<sup>[106]</sup>. 同作为 VA 族的铋在电子运输, 半金属键结合和本征自旋轨道耦合方面具有很好的性质<sup>[135]</sup>. 图 5(a) 和图 5(b) 所示为铋导带载流子的开关和信号及其叠加原理<sup>[124]</sup>, 图 5(c) 为 BP 调 Q 光纤激光器输出的偏振特性<sup>[127]</sup>, 图 5(d) 为磷烯透射率与飞秒激光强度之间的关系实验点和拟合曲线<sup>[104]</sup>, 其中饱和强度和调制深度分别

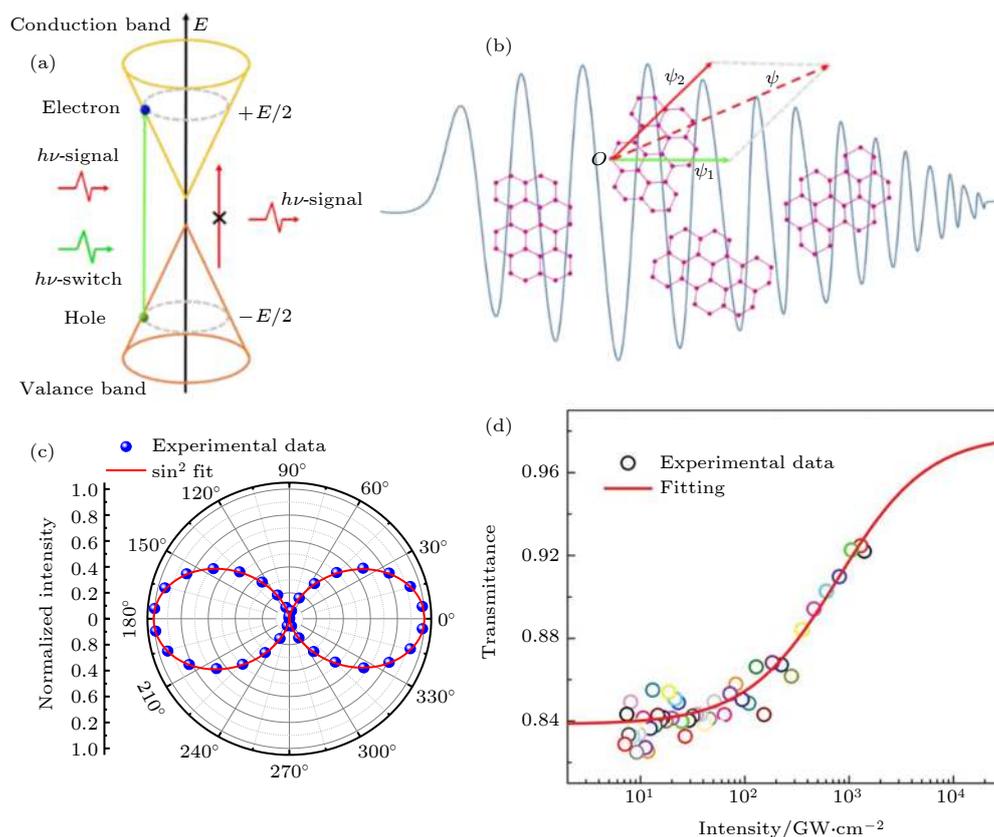


图 5 (a) 铋的线性色散价和导带中载流子的开关和信号<sup>[124]</sup>; (b) 开关和信号的叠加原理<sup>[124]</sup>; (c) BP 调  $Q$  光纤激光器输出偏振特性<sup>[127]</sup>; (d) 磷烯的透射率与飞秒激光强度之间的关系<sup>[104]</sup>

Fig. 5. (a) Switch and signal of carriers in the linearly dispersive valence and conduction bands of bismuthine (reproduced with permission<sup>[124]</sup>, Copyright 2017, American Chemical Society); (b) superposition principle of switch and signal light (reproduced with permission<sup>[124]</sup>, Copyright 2017, American Chemical Society); (c) output polarization characteristics of BP  $Q$ -switched fiber laser (reproduced with permission<sup>[127]</sup>, Copyright 2015, Springer Nature); (d) relationship between transmittance of the phosphorene dispersions and intensity of the femtosecond laser (reproduced with permission<sup>[104]</sup>, Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

为  $774.4 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $14.2\%$ 。

2017 年, Lu 等<sup>[136]</sup> 通过声化学剥离的手段成功获得高质量  $\beta$  相少层的铋烯, 其平均厚度约在  $3 \text{ nm}$ , 横向尺寸为  $2 \mu\text{m}$ , 沿  $[001]$  轴观察的  $\beta$  相铋的结构, 根据菱形 A7 结构的  $(111)$  晶面间距, 观察到的晶格条纹的相距为  $0.237 \text{ nm}$ . 经过理论计算铋具有厚度依赖的能带结构, 当从体材料下降到二维材料时, 其带隙从  $0$  到  $0.55 \text{ eV}$  发生变化, 表明铋可以应用于太赫兹、中红外到可见光. 使用  $Z$  扫描技术和空间相位调制测量技术对非线性光吸收和折射参数进行表征, 通过拟合实验数据, 发现调制深度在  $800 \text{ nm}$  处约为  $2.68\%$ , 在  $400 \text{ nm}$  处约为  $2.51\%$ , 通过与 BP 比较, 其调制深度相对较低. 利用其强烈的非线性折射特征可以实现基于空间交叉相位调制的两种不同光束的全光开关. 少层铋的吸收率随着入射光的强度增加线性增加, 根

据上述理论和实验分析, 可以实现以铋烯为基的饱和吸收体. 这种微光纤器件在电信波段的光调制深度为  $2.03\%$ , 饱和强度为  $30 \text{ MW}/\text{cm}^2$ . 通过对激光参数的优化, 可产生  $1559.18 \text{ nm}$  为中心的  $652 \text{ fs}$  的光脉冲. 在可见光波段处观测铋色散的衍射环, 测得其非线性折射率为  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ . 通过将铋烯饱和吸收体制成激光器, 飞秒级脉冲激光可直接调制并产生.

### 3 量子点非线性光响应

量子点 (quantum dot, QD) 是可以使用物理或化学方法生长的纳米晶体结构, 是光子学中广泛应用的重要介质, 是一种具有很好光学性质的准零维半导体材料, 由于尺寸效应, 量子点显示出对电子和空穴的强烈限制. 因此, 由于其电子和光学特

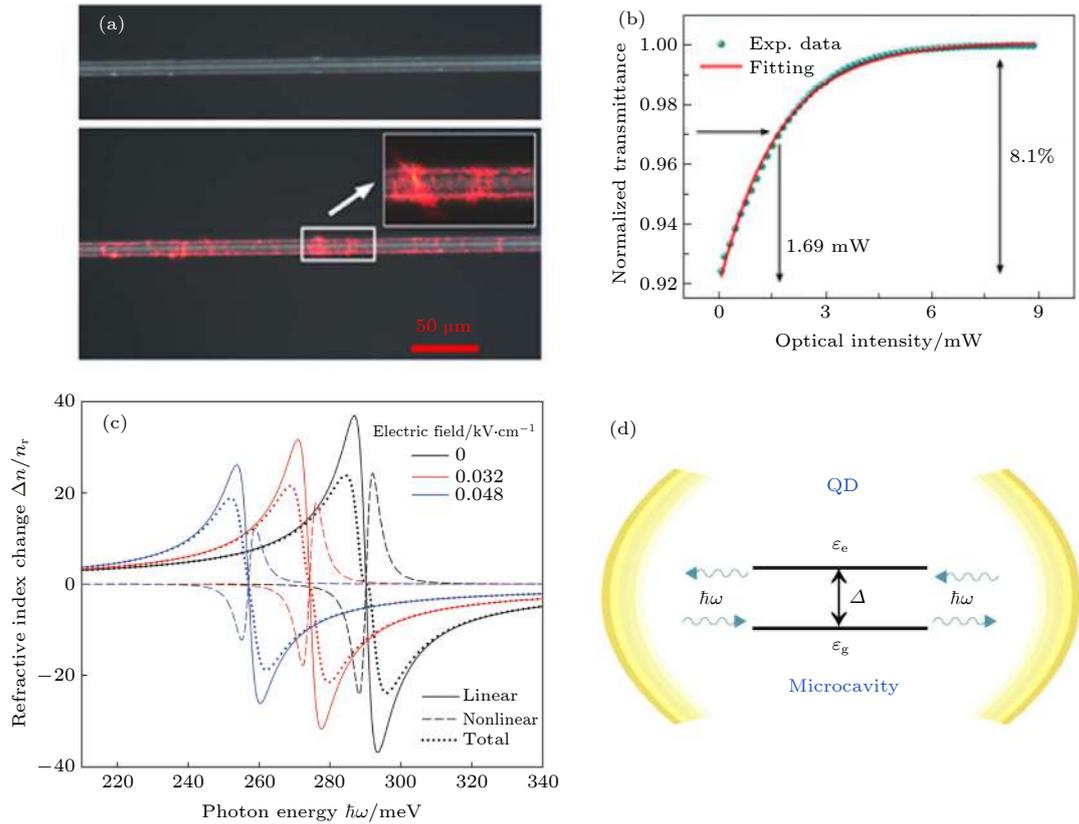


图 6 (a) 沉积有黑磷量子点的微纤维照片<sup>[138]</sup>; (b) 黑磷量子点饱和吸收体 SA 特征<sup>[138]</sup>; (c) 线性、非线性和总折射率变化随光子能量的变化 (对于  $0s-1p$  跃迁)<sup>[139]</sup>; (d) 微腔中的非对称量子点作为非线性光学元件<sup>[140]</sup>

Fig. 6. (a) Photograph of the microfiber deposited with PQDs, (b) saturable absorption property of the PQD-SA device (reproduced with permission<sup>[138]</sup>, Copyright 2017 Springer Nature); (c) the linear, nonlinear and total refractive index changes with photon energy for  $0s-1p$  transitions (reproduced with permission<sup>[139]</sup>, Copyright 2011 American Institute of Physics); (d) asymmetric quantum dot in a microcavity as a nonlinear optical element (reproduced with permission<sup>[140]</sup>, ©2012 American Physical Society).

性的灵活性, 可以通过选择系统中的精确尺寸和浓度来控制, 因此非线性光学特性在 QD 介质中有望得到极大的增强<sup>[137]</sup>. 本节主要介绍量子点的三阶非线性光学效应及其应用, 以及使用 Z 扫描技术对三阶非线性光学参数 (即三阶极化率的实部和虚部) 进行测量. 图 6<sup>[138-140]</sup> 为量子点的非线性光学特征和非对称量子点的非线性光学元件.

### 3.1 量子点作为饱和吸收体在激光器中的应用

二维材料例如石墨烯, BP 和  $\text{MoS}_2$  曾经是双波长被动调  $Q$  光纤激光器热门的候选材料<sup>[141]</sup>, 具有超快恢复时间和宽带饱和吸收的优点<sup>[142-144]</sup>, 但是, 一直以来, 低损伤阈值和固有不稳定性一直是这类器件的问题. 2016 年, Zhang 等<sup>[138]</sup> 利用液相剥离的方法合成了平均尺寸为  $(2.6 \pm 0.9)$  nm 的超小尺寸黑磷量子点 (phosphorene quantum dot,

PQD). 通过将 PQD 与微纤维渐逝光场耦合, 基于 PQD 饱和吸收体具有超快的非线性可饱和吸收特性, 光学电信频段的调制深度为 8.1%. 基于全光纤 PQD 饱和吸收体的集成, 连续波被动锁模掺 Er 激光腔可提供稳定的自启动脉冲, 脉冲持续时间为 0.88 ps, 且腔重复频率为 5.47 MHz. 使用液相剥离技术制备 PQD, 需对体 BP 进行超声浴处理<sup>[126]</sup>, 即把 BP 进行研磨后放入 NMP 溶液再进行超声, 将悬浮液以 7000 r/min 的速度离心, 以除去未脱落的磨碎的大块 BP 颗粒. 将上清液以 12000 r/min 离心 20 min, 以分离合成后的 PQD. 基于微纤维的 PQD 饱和吸收体在 1560 nm 光谱区域的饱和吸收表明, 该器件可用于引入光纤激光器腔的自幅调制.

IV-VI 量子点拥有多重激子产生和大激子玻尔半径<sup>[145]</sup>, 已受到广泛关注. Lee 等<sup>[146]</sup> 报道了以 PbS 量子点薄膜饱和吸收体的被动调  $Q$  1.55  $\mu\text{m}$

光纤激光器. 此后, 以 PbS QD 为基础的饱和吸收体的掺 Er<sup>[147,148]</sup> 光纤激光器得到证实. 使用包裹 PbS QD 的超细纤维作为 SA 的被动调 Q 掺 Er 光纤激光器, 当抽运功率从 205 mW 增加到 457 mW 时, 调 Q 脉宽从 6.9  $\mu$ s 降低至 3.5  $\mu$ s, 重复频率从 65.44 kHz 增加到 123 kHz, 并具有 33.08 dB 的信噪比. 但胶体 QD 有荧光间歇性, 即开/关闪烁, 俄歇重组和表面陷阱等缺陷, 为了解决这些问题, QD 通常由配体或宽禁带壳层包裹, 具有更厚壳层的 QD 显示出带边发射的改进的光致发光量子产率<sup>[149]</sup>. 2019 年, Fu 等<sup>[150]</sup> 将 PbS/CdS 分别为芯/壳的量子点饱和吸收体运用于掺 Nd 的光纤激光器中. 当抽运功率为 230 mW, 分辨率为 0.05 nm 时, 记录光谱的中心峰为 1066.082 nm, 位于量子点的吸收峰中, 结果证明 PbS/CdS 量子点饱和吸收体的饱和极化强度为 7.6 MW/cm<sup>2</sup>, 调制深度为 4.1%, 由于 CdS 壳的保护, PbS 表现出很好的光化学稳定性, 最大平均输出功率为 7.88 mW, 最小脉冲宽度为 235.7 ns, 在 110—230 mW 的抽运功率范围内, 可以实现稳定的调 Q. 2017 年, Mahyuddin 等<sup>[151]</sup> 实现了 CdSe 量子点饱和吸收体在调 Q 锁模双包层掺 Yb 光纤激光器中的应用. 对于调 Q, 在 970—1200 mW 抽运功率范围内产生稳定的脉冲, 重复频率和脉冲宽度分别为 24.5—40.5 kHz 和 6.8—3.7  $\mu$ s. 当调谐激光腔的偏振态时, 可在 310—468 mW 的抽运功率范围内实现锁模, 重复频率为 14.5 MHz, 脉冲宽度为 3.5 ps.

2019 年, Wang 等<sup>[152]</sup> 报道了 1550 nm InAs/GaAs 半导体量子点饱和吸收镜 (quantum dots semiconductor saturated absorption mirror, QD-SESAM) 在双波长被动调 Q 掺 Er 光纤激光器中的应用. InAs/GaAs QD-SESAM 通过 MBE 生长在 GaAs (100) 面上, 在大于 180 mW 抽运功率后可获得双波长调 Q 激光, 平均输出功率为 2.2 mW, 两中心波长为 1532 nm 和 1546 nm, 间距为 14 nm. 随着激光抽运功率的增加, 饱和吸收体逐渐饱和, 导致谐振腔损耗迅速降低. QD-SESAM 的吸收波长范围由量子点中的 In 的比例决定, 这为 QD-SESAM 以及相关的调 Q 激光器或锁模激光器的设计和制造提供了很大的灵活性.

### 3.2 量子点在光限幅器和光开关中的应用

基于吸收、折射和散射分别有三种不同的光限

幅器. 由于吸收高能量, 基于吸收的光限幅器比基于折射的光限幅器更容易损坏. 当颗粒半径较小时, 基于散射的光学限制作用相对较弱. 有机物和无机物都被广泛用于光限幅器当中, 例如 Pcs<sup>[153]</sup> 和 QDs<sup>[154]</sup>. 光限幅材料对于保护感光材料免于受到强激光束的侵害非常重要<sup>[154]</sup>. 要求用于光限幅的材料具有一些理想的非线性光学特性, 比如大的非线性吸收系数和快速的响应时间, 以提供高效的光学限制. 量子点作为一种准零维材料, 近年来在光限幅方面也吸引了人们的注意.

2019 年, Yan 等<sup>[155]</sup> 通过在氮气的气氛下使用减压的方式制备 PbSe 量子点, 基于 PbSe 量子点的折射式的光限幅器通过将光线折射出传输路径以实现光学限制. 利用 Z 扫描技术获得了不同掺杂浓度的 PbSe 量子点掺杂薄膜在 405 nm 处的非线性折射率和热光系数. 随着掺杂浓度的增加, Z 扫描曲线的峰/谷变得更高/更深. 由于存在非线性吸收, 从而抑制了峰值并提高了透射率的谷值, 闭孔 Z 扫描曲线显示为不对称. 随着输入光辐射的增加, 掺杂样品的折射率降低, 这使光束更发散并保持剩余的光强度稳定. PbSe 量子点具有从可见光到近红外波段的显著吸收, 从而可以在整个吸收带中进行光学限制. PbSe 量子点的整个吸收带中实现热自散焦, 该吸收带覆盖了从紫外到大约 1300 nm 的近红外带.

近年来, 胶体 CdSe 量子点因其发光的尺寸依赖特性和非线性光学吸引了科学家的注意<sup>[156–160]</sup>. 2016 年, Valligatla 等<sup>[161]</sup> 通过化学合成的方式制备 CdSe 量子点, 在透射电子显微镜下测量得到自然结晶的 CdSe 胶体 QD 直径在 3 nm. 可见光-红外收光谱表明吸收带出现在 574 nm. 通过 Z 扫描技术以 532 nm、10 Hz 重复频率、6 ns 脉冲测量了 CdSe 量子点的光强依赖非线性吸收和非线性折射. 随着光强的增加, 非线性吸收从 SA 转换为 RSA. 热非线性会引起负非线性折射, 并且会随着输入强度的增加而减小. SA 可以归因为基态漂白效应, RSA 是通过吸收第二个光子将激发电子从较低的导带激发到较高的导带实现的, 此过程又被称为激发态吸收 (excited state absorption, ESA). 在输入光强高于 0.12 GW/cm<sup>2</sup> 时, CdSe QD 由 SA 转变为 RSA. CdSe QD 的非线性光学开关行为和反向饱和吸收使它成为全光学器件和光限幅应用的良好选择<sup>[162,163]</sup>.

量子点独特的光电性质可以用来调节液晶的光限幅特性<sup>[164]</sup>. 有研究将通过动力生长<sup>[165]</sup>法生长的 CdSe 量子点掺杂进液晶中, 使用调 Q Nd:YAG 激光器的单束 Z 扫描技术探索了样品的非线性光学特性, 测得三阶极化率  $\text{Im}\chi^{(3)}$  和非线性折射率  $n_2$  的值分别为  $10^{-11}$  esu 和  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/W, 所研究系统的各向同性光学极限阈值为 1.57 J/cm<sup>2</sup>, 非线性光学吸收会随着掺杂浓度的增加而显著增强.

由半导体量子点和纳米金属粒子组成的混合系统已被证明有很多应用<sup>[166–170]</sup>. 引起人们关注的领域有超快速光学开关机制. 2015 年, 针对典型参数系统 CdSe QD 和 Au 纳米粒子复合物组成的耦合系统中研究了基态和单激子态之间种群反转中的光开关的计算证明了由少周期脉冲序列引起的超快激子种群动力学. 在实际应用中, 可以将半导体 QD 和金属纳米粒子混合系统用作光开关和光调制器.

## 4 总结与展望

本文从不同的材料体系出发, 分别讨论了碳纳米管、石墨烯、TMDs、氮族元素的单层材料以及量子点结构在非线性光学领域的研究进展. 不同的材料有不同的非线性光学特性, 由于蜂窝状结构的对称性, 碳纳米管和石墨烯都不具有二阶非线性, 而像 TDMs、TI 却具有很大的二阶非线性. 碳纳米管、石墨烯和其他二维材料中均可以表现出强烈的三阶非线性. 在碳纳米管、石墨烯等低维材料中, 折射率变化与入射光强度有关, 并且光吸收的变化对吸收边附近波长的光的折射率有强烈的影响. 作为饱和吸收体来讲, 分离碳纳米管的恢复时间约为 30 ps, 而石墨烯的恢复时间要比碳纳米管快的多, 约为 0.1 ps<sup>[171]</sup>. 但有报道显示, 石墨烯的饱和吸收强度要比碳纳米管高<sup>[172]</sup>, 石墨烯饱和吸收体在太赫兹和微波波段的饱和强度要低的多, 所以相比碳纳米管, 石墨烯饱和吸收体更适合工作在长波长范围. 但是, 石墨烯无带隙的特点限制了它在强光-物质相互作用设备中的用途, MoS<sub>2</sub>/石墨烯异质结的出现很好的解决了这个问题. 在 TMDs 的报道中, MoSe<sub>2</sub> 在 720–810 nm 具有最短的恢复时间 0.15 ps, 较低的饱和强度 2.5 MW/cm<sup>2</sup>, 适合工作在可见光到近红外波长范围. 同时, 在 TMDs

当中, 与 BP 结构相似的 PtSe<sub>2</sub><sup>[173]</sup> 要比 BP 稳定得多. 在 BP、锑烯和铋烯的报道中, 在近红外到可见光波段 BP 具有最低的饱和强度和超快的恢复时间<sup>[174]</sup>. 半导体量子点由于其独特的尺寸而拥有较高的非线性折射率系数  $n_2$ , 数量级在  $10^{-10}$ – $10^{-2}$  cm/W 之间. 在可见光范围内, CdSe 和 CdS 量子点是非常好的光限幅材料, 而在近红外波段, PbSe 和 PbS 则表现更好.

自从 2009 年石墨烯用于超快脉冲激光器以来, 越来越多的二维材料开始用于饱和吸收体. 虽然此后对于碳纳米管饱和吸收体的报道仍然在增加, 但涨幅逐渐趋于平缓, 并且重点多在于对于碳纳米管进行修饰. 虽然原子级厚度的二维材料具有体材料无法比拟的光学非线性<sup>[175–178]</sup>, 但其也有缺点, 如将其与传统的光学振荡器相比时会发现由于在波长范围内的填充比例较小, 二维半导体的非线性光学性能并不理想. 为了充分利用二维材料在非线性光学方面的潜力, 必须有效的避免由于亚纳米级别厚度引起的相互作用问题.

可以预测, 在未来将有更多的低维材料被应用于非线性光领域. 随着合成和制备技术的不断发展, 基于低维半导体与有机材料进行杂化将形成更多新颖的异质结结构和系统. 比如可以用纳米银和 Pcs 对碳纳米管进行修饰, 使得单壁碳纳米管的非线性光学性能得到很大的提升. 在二维材料方面, 通过控制生长出的单层材料在性能方面与体材料有着很大的不同. 当二维材料的厚度下降为单层时, 一些在体材料时为间接带隙半导体的材料变为直接带隙; 而有些材料会发生带隙变宽的情况, 在宽的波长范围内可以应用. 半导体的微结构有比体材料更好的非线性光学性质, 这些优异的性质有助于延续半导体的摩尔定律, 提升集成电子设备的可用性, 使得电子信号处理的速度和效率不断提高. 有理由相信低维材料的非线性光学会很快用于集成光学领域.

## 参考文献

- [1] Zhang Y, Huang D, Shan Y, Jiang T, Zhang Z, Liu K, Shi L, Cheng J, Sipe J E, Liu W T, Wu S 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 047401
- [2] Meza U R, Mendoza B S, Mochán W L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 125408
- [3] Savostianova N A, Mikhailov S A 2018 *Phys. Rev. B* **97** 165424

- [4] Hipolito F, Pedersen T G 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035431
- [5] Hannes W R, Trautmann A, Stein M, Schäfer F, Koch M, Meier T 2020 *Phys. Rev. B* **101** 075203
- [6] Li Q 2020 *Chin. Phys. B* **29** 14204
- [7] Qiao J, Chuang M Y, Lan J C, Lin Y Y, Sung W H, Fan R, Wu M Y, Lee C Y, Chen C H, Liu H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7027
- [8] Ling J, Miao X, Sun Y, Feng Y, Zhang L, Sun Z, Ji M 2019 *ACS Nano* **13** 14033
- [9] Ding R, Chang J, Kong C, Shi S, Dai R 2020 *Chin. J. Lumin.* **41** 63 (in Chinese) [丁蓉, 常建华, 孔春霞, 石少杭, 戴瑞 2020 *发光学报* **41** 63]
- [10] Liu J S, Li X H, Guo Y X, Qyyum A, Shi Z J, Feng T C, Zhang Y, Jiang C X, Liu X F 2019 *Small* **15** 1902811
- [11] Wells L M, Kalliakos S, Villa B, Ellis D J P, Shields A J 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 061001
- [12] Li W, Zheng C, Guo Q, Chen W 2018 *Appl. Opt.* **57** 9183
- [13] Ozturk O, Ozturk E, Elagoz S 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 067801
- [14] Qiu X L, Wang S S, Zhang X J, Zhu R J, Zhang P, Guo Y Y, Song Y R 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 114204 (in Chinese) [邱小浪, 王爽爽, 张晓健, 朱仁江, 张鹏, 郭于鹤洋, 宋晏蓉 2019 *物理学报* **68** 114204]
- [15] Zhang J Y, Zhang J W, Zeng Y G, Zhang J, Ning Y Q, Zhang X, Qin L, Liu Y, Wang L J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 054204 (in Chinese) [张继业, 张建伟, 曾玉刚, 张俊, 宁永强, 张星, 秦莉, 刘云, 王立军 2020 *物理学报* **69** 054204]
- [16] 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
- [17] Tian X, Wei R, Guo Q, Zhao Y J, Qiu J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801638
- [18] Ahmad N, Alshehri A M, Ibrahim A 2020 *Opt. Commun.* **461** 125266
- [19] Luo X Q, Li Z Z, Li T F, Xiong W, You J Q 2018 *Opt. Express* **26** 32585
- [20] Yamashita S 2019 *APL Photonics* **4** 034301
- [21] Monisha M, Priyadarshani N, Durairaj M, Girisun T C S 2020 *Opt. Mater.* **101** 109775
- [22] 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
- [23] Cheng J L, Vermeulen N, Sipe J 2014 *New J. Phys.* **16** 053014
- [24] Hafez H A, Kovalev S, Tielrooij K J, Bonn M, Gensch M, Turchinovich D 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1900771
- [25] Martinez A, Sun Z 2013 *Nature Photon.* **7** 842
- [26] Wang X F, Zhang J H, Gao Z Y, Xia G Q, Wu Z M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114209 (in Chinese) [王小发, 张俊红, 高子叶, 夏光琼, 吴正茂 2017 *物理学报* **66** 114209]
- [27] Mo J, Feng G Y, Yang M C, Liao Y, Zhou H, Zhou S H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 214201 (in Chinese) [莫军, 冯国英, 杨莫愁, 廖宇, 周昊, 周寿桓 2018 *物理学报* **67** 214201]
- [28] Dalir H, Xia Y, Wang Y, Zhang X 2016 *Acs Photonics* **3** 1564
- [29] Yu S, Wu X, Chen K, Chen B, Guo X, Dai D, Tong L, Liu W, Shen Y R 2016 *Optica* **3** 541
- [30] Koppens F, Mueller T, Avouris P, Ferrari A, Vitiello M, Polini M 2014 *Nature Nanotech.* **9** 780
- [31] Ni G, Wang L, Goldflam M, Wagner M, Fei Z, McLeod A, Liu M, Keilmann F, Özyilmaz B, Neto A C 2016 *Nature Photon.* **10** 244
- [32] Bakhtawar, Haneef M, Bacha B A, Khan H, Atif M 2018 *Chin. Phys. B* **27** 114215
- [33] Zhao C, Qie Y, Yu Y, Ma R, Qin J, Liu Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 067801 (in Chinese) [赵承祥, 郗媛, 余耀, 马荣荣, 秦俊飞, 刘彦 2020 *物理学报* **69** 067801]
- [34] Leykam D, Chong Y D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 143901
- [35] Li D, Xiong W, Jiang L, Xiao Z, Rabiee Golgir H, Wang M, Huang X, Zhou Y, Lin Z, Song J, Ducharme S, Jiang L, Silvain J F, Lu Y 2016 *ACS Nano* **10** 3766
- [36] Ling W J, Xia T, Dong Z, Liu Q, Lu F P, Wang Y G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114207 (in Chinese) [令维军, 夏涛, 董忠, 刘勃, 路飞平, 王勇刚 2017 *物理学报* **66** 114207]
- [37] Xie Y, Zhang S, Li Y, Dong N, Zhang X, Wang L, Liu W, Kislyakov I M, Nunzi J M, Qi H, Zhang L, Wang J 2019 *Photonics Res.* **7** 762
- [38] Liu J, Li X, Feng J, Zheng C, Wang Y, Wang A, Liu X 2020 *Ann. Phys.* **532** 1900454
- [39] Zhang M, Wu Q, Zhang F, Chen L, Jin X, Hu Y, Zheng Z, Zhang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800224
- [40] Qin Z, Hai T, Xie G, Ma J, Yuan P, Qian L, Li L, Zhao L, Shen D 2018 *Opt. Express* **26** 8224
- [41] Mouras R, Bagnaninchi P, Downes A, Elfick A 2013 *J. Raman Spectrosc.* **44** 1373
- [42] Wu X, Dou C, Xu W, Zhang G, Tian R, Liu H 2019 *Chin. Phys. B* **28** 14204
- [43] Liu K, Zhang L, Cao T, Jin C, Qiu D, Zhou Q, Zettl A, Yang P, Louie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [44] Liu M, Yin X, Zhang X 2012 *Nano Lett.* **12** 1482
- [45] Bates M, Blosser T R, Zhuang X 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 108101
- [46] Yang H, Feng X, Wang Q, Huang H, Chen W, Wee A T S, Ji W 2011 *Nano Lett.* **11** 2622
- [47] Li W, Chen B, Meng C, Fang W, Xiao Y, Li X, Hu Z, Xu Y, Tong L, Wang H, Liu W, Bao J, Shen Y R 2014 *Nano Lett.* **14** 955
- [48] Shi J, Chu H, Li Y, Zhang X, Pan H, Li D 2019 *Nanoscale* **11** 7287
- [49] Noimark S, Colchester R J, Blackburn B J, Zhang E Z, Alles E J, Ourselin S, Beard P C, Papakonstantinou I, Parkin I P, Desjardins A E 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8390
- [50] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee Y H, Kim S G, Rinzler A G 1996 *Science* **273** 483
- [51] Gladush Y, Mkrtchyan A A, Kopylova D S, Ivanenko A, Nyushkov B, Kobtsev S, Kokhanovskiy A, Khegai A, Melkumov M, Burdanova M, Staniforth M, Lloyd Hughes J, Nasibulin A G 2019 *Nano Lett.* **19** 5836
- [52] Dong X Z, Yu Z H, Tian J R, Li Y L, Dou Z Y, Hu M T, Song Y R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 034202 (in Chinese) [董信征, 于振华, 田金荣, 李彦林, 窦志远, 胡梦婷, 宋晏蓉 2014 *物理学报* **63** 034202]
- [53] Hendry E, Hale P J, Moger J, Savchenko A K, Mikhailov S A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 097401
- [54] Sohn B U, Choi J W, Ng D K T, Tan D T H 2019 *Sci. Rep.* **9** 10364
- [55] Cho W B, Yim J H, Choi S Y, Lee S, Schmidt A, Steinmeyer G, Griebner U, Petrov V, Yeom D I, Kim K, Rotermund F 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1937
- [56] Li X, Wu K, Sun Z, Meng B, Wang Y, Wang Y, Yu X, Yu X, Zhang Y, Shum P P, Wang Q J 2016 *Sci. Rep.* **6** 25266
- [57] Wen N, Li L, Zong N, Tu W, Liu K, Wang Z, Bo Y, Peng Q, Cui D, ZuYan X 2019 *Appl. Opt.* **58** 8900
- [58] Lü Y, Wei C, Zhang H, Kang Z, Qin G, Liu Y 2019 *Photonics Res.* **7** 14
- [59] Pan Z, Wang Y, Zhao Y, Kowalczyk M, Sotor J, Yuan H, Zhang Y, Dai X, Cai H, Bae J E 2018 *Opt. Lett.* **43** 5154

- [60] Li C, Chen K, Guan M, Wang X, Zhou X, Zhai F, Dai J, Li Z, Sun Z, Meng S 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [61] Yuksek M, Kaya E Ç, Karabulutlu N, Kaya A A, Karabulut M, Elmali A 2019 *Opt. Mater.* **91** 326
- [62] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nature Photon.* **4** 611
- [63] Zhang H, Cai X, Hao Z, Ruan Z, Lu J, Cai J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218103 (in Chinese) [张辉, 蔡晓明, 郝振亮, 阮子林, 卢建臣, 蔡金明 2017 物理学报 **66** 218103]
- [64] Denk R, Hohage M, Zeppenfeld P, Cai J, Pignedoli C A, Söde H, Fasel R, Feng X, Müllen K, Wang S, Prezzi D, Ferretti A, Ruini A, Molinari E, Ruffieux P 2014 *Nat. Commun.* **5** 4253
- [65] Zhang H, Li J, Lv W, Yang H, Tang C, Gu C, li J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 217301 (in Chinese) [张慧珍, 李金涛, 吕文刚, 杨海方, 唐成春, 顾长志, 李俊杰 2017 物理学报 **66** 217301]
- [66] Lin K X, Li D S, Ye Y, Jiang W G, Ye Z G, Qin Q, Zou W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 246802 (in Chinese) [林奎鑫, 李多生, 叶寅, 江五贵, 叶志国, Qin Qinghua, 邹伟 2018 物理学报 **67** 246802]
- [67] Koppens F H L, Chang D E, García de Abajo F J 2011 *Nano Lett.* **11** 3370
- [68] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [69] Mak K F, Sfeir M Y, Wu Y, Lui C H, Misewich J A, Heinz T F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 196405
- [70] Zheng Z, Zhao C, Lu S, Chen Y, Li Y, Zhang H, Wen S 2012 *Opt. Express* **20** 23201
- [71] Kumar N, Kumar J, Gerstenkorn C, Wang R, Chiu H Y, Smirl A L, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 121406
- [72] Hong S Y, Dadap J I, Petrone N, Yeh P C, Hone J, Osgood R M 2013 *Phys. Rev. X* **3** 021014
- [73] Säynätjoki A, Karvonen L, Riikonen J, Kim W, Mehravar S, Norwood R A, Peyghambarian N, Lipsanen H, Kieu K 2013 *ACS Nano* **7** 8441
- [74] Ciesielski R, Comin A, Handloser M, Donkers K, Piredda G, Lombardo A, Ferrari A C, Hartschuh A 2015 *Nano Lett.* **15** 4968
- [75] Dremetsika E, Dlubak B, Gorza S P, Ciret C, Kockaert P 2016 *Opt. Lett.* **41** 3281
- [76] Vermeulen N, Castelló Lurbe D, Cheng J, Pasternak I, Krajewska A, Ciuk T, Strupinski W, Thienpont H, Van Erps J 2016 *Phys. Rev. Appl.* **6** 044006
- [77] Zhang H, Virally S, Bao Q, Kian Ping L, Massar S, Godbout N, Kockaert P 2012 *Opt. Lett.* **37** 1856
- [78] Gu T, Petrone N, McMillan J F, Van der Zande A, Yu M, Lo G Q, Kwong D L, Hone J, Wong C W 2012 *Nature Photon.* **6** 554
- [79] Wu R, Zhang Y, Yan S, Bian F, Wang W, Bai X, Lu X, Zhao J, Wang E 2011 *Nano Lett.* **11** 5159
- [80] Jiang T, Huang D, Cheng J, Fan X, Zhang Z, Shan Y, Yi Y, Dai Y, Shi L, Liu K 2018 *Nature Photon.* **12** 430
- [81] Yadav R K, Anceesh J, Sharma R, Abhirammath P, Maji T K, Omar G J, Mishra A K, Karmakar D, Adarsh K V 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 044043
- [82] Wang F, Zhang Y, Tian C, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 *Science* **320** 206
- [83] Chen K, Zhou X, Cheng X, Qiao R, Cheng Y, Liu C, Xie Y, Yu W, Yao F, Sun Z, Wang F, Liu K, Liu Z 2019 *Nature Photon.* **13** 754
- [84] Ju L, Geng B, Horng J, Girit C, Martin M, Hao Z, Bechtel H A, Liang X, Zettl A, Shen Y R, Wang F 2011 *Nature Nanotech.* **6** 630
- [85] Fei Z, Andreev G O, Bao W, Zhang L M, McLeod A S, Wang C, Stewart M K, Zhao Z, Dominguez G, Thieme M, Fogler M M, Tauber M J, Castro Neto A H, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2011 *Nano Lett.* **11** 4701
- [86] Chen J, Badioli M, Alonso González P, Thongrattanasiri S, Huth F, Osmond J, Spasenović M, Centeno A, Pesquera A, Godignon P, Zurutuza Elorza A, Camara N, García de Abajo J, Hillenbrand R, Koppens F H L 2012 *Nature* **487** 77
- [87] Fei Z, Rodin A S, Andreev G O, Bao W, McLeod A S, Wagner M, Zhang L M, Zhao Z, Thieme M, Dominguez G, Fogler M M, Neto A H C, Lau C N, Keilmann F, Basov D N 2012 *Nature* **487** 82
- [88] Yan H, Li X, Chandra B, Tulevski G, Wu Y, Freitag M, Zhu W, Avouris P, Xia F 2012 *Nature Nanotech.* **7** 330
- [89] Fang Z, Wang Y, Schlather A E, Liu Z, Ajayan P M, García de Abajo F J, Nordlander P, Zhu X, Halas N J 2014 *Nano Lett.* **14** 299
- [90] Mikhailov S A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045432
- [91] Gullans M, Chang D E, Koppens F H L, García de Abajo F J, Lukin M D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 247401
- [92] Cox J D, García de Abajo F J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5725
- [93] Cox J D, García de Abajo F J 2015 *ACS Photonics* **2** 306
- [94] Kauranen M, Zayats A V 2012 *Nature Photon.* **6** 737
- [95] Yumoto G, Matsunaga R, Hibino H, Shimano R 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 107401
- [96] Jiang Y, Miao L, Jiang G, Chen Y, Qi X, Jiang X, Zhang H, Wen S 2015 *Sci. Rep.* **5** 16372
- [97] Zhao G, Hou J, Wu Y, He J, Hao X 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 937
- [98] Wang R, Liu Y, Man J, Xiang X, Hao W, Tian Y, Bai J, Ren Z 2017 *Opt. Quant. Electron.* **49** 137
- [99] Gao L, Huang W, Zhang J D, Zhu T, Zhang H, Zhao C J, Zhang W, Zhang H 2014 *Appl. Opt.* **53** 5117
- [100] Xia H, Li H, Lan C, Li C, Du J, Zhang S, Liu Y 2015 *Photonics Res.* **3** A92
- [101] Lin J, Hu Y, Chen C, Gu C, Xu L 2015 *Opt. Express* **23** 29059
- [102] Rashid F A A, Azzuhri S R, Salim M A M, Shaharuddin R A, Ismail M A, Ismail M F, Razak M Z A, Ahmad H 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 085102
- [103] 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
- [104] Guo Z, Zhang H, Lu S, Wang Z, Tang S, Shao J, Sun Z, Xie H, Wang H, Yu X, Chu P K 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 6996
- [105] Khan Z R, Shkir M, Ganesh V, AlFaify S, Yahia I S, Zahran H Y 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 5386
- [106] Zhang S, Yan Z, Li Y, Chen Z, Zeng H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 3112
- [107] Liu H, Neal A T, Ye P D 2012 *ACS Nano* **6** 8563
- [108] Ge Y, Chen S, Xu Y, He Z, Liang Z, Chen Y, Song Y, Fan D, Zhang K, Zhang H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 6129
- [109] Tan C, Cao X, Wu X, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [110] Li Y, Rao Y, Mak K F, You Y, Wang S, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [111] Zeng H, Liu G, Dai J, Yan Y, Zhu B, He R, Xie L, Xu S, Chen X, Yao W, Cui X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [112] Malard L M, Alencar T V, Barboza A P M, Mak K F, Maria

- de Paula A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 201401
- [113] Wang R, Chien H C, Kumar J, Kumar N, Chiu H Y, Zhao H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 314
- [114] Wild D S, Shahmoon E, Yelin S F, Lukin M D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 123606
- [115] Autere A, Jussila H, Marini A, Saavedra J R M, Dai Y, Säynätjoki A, Karvonen L, Yang H, Amirsolaimani B, Norwood R A, Peyghambarian N, Lipsanen H, Kieu K, García de Abajo F J, Sun Z 2018 *Phys. Rev. B* **98** 115426
- [116] Säynätjoki A, Karvonen L, Rostami H, Autere A, Mehravar S, Lombardo A, Norwood R A, Hasan T, Peyghambarian N, Lipsanen H, Kieu K, Ferrari A C, Polini M, Sun Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 893
- [117] Wen X, Xu W, Zhao W, Khurgin J B, Xiong Q 2018 *Nano Lett.* **18** 1686
- [118] Li Y 2016 *Probing the Response of Two-dimensional Crystals by Optical Spectroscopy* (New York: Springer International Publishing) pp46–52
- [119] Kumar N, Najmaei S, Cui Q, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403
- [120] Xie Y, Zhang S, Zhang X, Dong N, Kislyakov I M, Luo S, Chen Z, Nunzi J M, Zhang L, Wang J 2019 *Chin. Opt. Lett.* **17** 081901
- [121] Ge Y, Zhu Z, Xu Y, Chen Y, Chen S, Liang Z, Song Y, Zou Y, Zeng H, Xu S, Zhang H, Fan D 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701166
- [122] Kumar S, Anija M, Kamaraju N, Vasu K S, Subrahmanyam K S, Sood A K, Rao C N R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 191911
- [123] Quan C, He M, He C, Huang Y, Zhu L, Yao Z, Xu X, Lu C, Xu X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 115
- [124] Lu L, Wang W, Wu L, Jiang X, Xiang Y, Li J, Fan D, Zhang H 2017 *ACS Photonics* **4** 2852
- [125] Low T, Roldán R, Wang H, Xia F, Avouris P, Moreno L M, Guinea F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 106802
- [126] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C, Özyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [127] Li D, Jussila H, Karvonen L, Ye G, Lipsanen H, Chen X, Sun Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 15899
- [128] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [129] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [130] Sun X, Nie H, He J, Zhao R, Su X, Wang Y, Zhang B, Wang R, Yang K 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 1
- [131] Tran V, Soklaski R, Liang Y, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [132] Zhang H, Lu S B, Zheng J, Du J, Wen S C, Tang D Y, Loh K P 2014 *Opt. Express* **22** 7249
- [133] 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
- [134] Gibaja C, Rodriguez San Miguel D, Ares P, Gómez Herrero J, Varela M, Gillen R, Maultzsch J, Hauke F, Hirsch A, Abellán G, Zamora F 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 14345
- [135] Ito S, Feng B, Arita M, Takayama A, Liu R Y, Someya T, Chen W C, Iimori T, Namatame H, Taniguchi M, Cheng C M, Tang S J, Komori F, Kobayashi K, Chiang T C, Matsuda I 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 236402
- [136] Lu L, Liang Z, Wu L, Chen Y, Song Y, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Dong B, Xiang Y, Xing F, Fan D, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700221
- [137] Rostami A, Rasooli Saghai H 2007 *Microelectron. J.* **38** 342
- [138] Du J, Zhang M, Guo Z, Chen J, Zhu X, Hu G, Peng P, Zheng Z, Zhang H 2017 *Sci. Rep.* **7** 42357
- [139] Kirak M, Yılmaz S, Şahin M, Gençaslan M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 094309
- [140] Savenko I G, Kibis O V, Shelykh I A 2012 *Phys. Rev. A* **85** 053818
- [141] Liu L, Zheng Z, Zhao X, Sun S, Bian Y, Su Y, Liu J, Zhu J 2013 *Opt. Commun.* **294** 267
- [142] Popa D, Sun Z, Hasan T, Torrisi F, Wang F, Ferrari A C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 073106
- [143] Kim H, Cho J, Jang S Y, Song Y W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 021104
- [144] Martinez A, Fuse K, Yamashita S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 121107
- [145] Sun X, Dai R, Chen J, Zhou W, Wang T, Kost A R, Tsung C K, An Z 2014 *Opt. Express* **22** 519
- [146] Lee Y W, Chen C M, Huang C W, Chen S K, Jiang J R 2016 *Opt. Express* **24** 10675
- [147] Sun X, Zhou B, Zou C, Zhao W, Huang Q, Li N, Wang T, Mou C, Wang T, Kost A R 2018 *Appl. Opt.* **57** 3231
- [148] Liu L, Sun X, Zhao W, Zhou B, Huang Q, Zou C, Mou C 2018 *Opt. Fiber Technol.* **46** 162
- [149] Hines M A, Guyot Sionnest P 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 468
- [150] Fu S, Zhang S, Li J, Bai Z, Wu T, Man Z 2019 *Appl. Opt.* **58** 3036
- [151] Mahyuddin M B H, Latiff A A, Rusdi M F M, Irawati N, Harun S W 2017 *Opt. Commun.* **397** 147
- [152] Wang X, Zhu Y J, Jiang C, Guo Y X, Ge X T, Chen H M, Ning J Q, Zheng C C, Peng Y, Li X H, Zhang Z Y 2019 *Opt. Express* **27** 20649
- [153] Dini D, Calvete M J F, Hanack M 2016 *Chem. Rev.* **116** 13043
- [154] Sanusi K, Stone J M, Nyokong T 2015 *New J. Chem.* **39** 1665
- [155] Yan J, Shen X, Xu Z, Chen G, Zhang H, Cheng C 2019 *Opt. Laser Technol.* **120** 105693
- [156] Wei T C, Mokkapati S, Li T Y, Lin C H, Lin G R, Jagadish C, He J H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707175
- [157] Kubheka G, Achadu O, Mack J, Nyokong T 2017 *New J. Chem.* **41** 12319
- [158] George J, Sajan D, Alex J, Aravind A, Vimitha G, Chitra R 2018 *Opt. Laser Technol.* **105** 207
- [159] Tolbin A Y, Savelyev M S, Gerasimenko A Y, Tomilova L G 2016 *Chem. Phys. Lett.* **661** 269
- [160] Saravanan M, Sabari Girism T C, Vimitha G 2018 *J. Mol. Liq.* **256** 519
- [161] Valligatla S, Haldar K K, Patra A, Desai N R 2016 *Opt. Laser Technol.* **84** 87
- [162] Nyk M, Szeremeta J, Wawrzynczyk D, Samoc M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17914
- [163] Nyk M, Wawrzynczyk D, Szeremeta J, Samoc M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 041102
- [164] Praseetha K P, Divyasree M C, John V N, Chandrasekharan K, Varghese S 2019 *J. Mol. Liq.* **273** 497
- [165] Nguyen V L, Nguyen D C, Hirata H, Ohtaki M, Hayakawa T, Nogami M 2010 *Adv. Nat. Sci. Nanosci.* **1** 035012
- [166] Vasa P, Wang W, Pomraenke R, Lammers M, Lienau C 2013 *Nature Photon.* **7** 128
- [167] Kurtze H, Yakovlev D R, Reuter D, Wieck A D, Bayer M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195303
- [168] Hatéf A, Sadeghi S M, Fortin Deschênes S, Boulais E, Meunier M 2013 *Opt. Express* **21** 5643
- [169] Antón M A, Carreño F, Melle S, Calderón O G, Singh M R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155305

- [170] Li J B, Kim N C, Cheng M T, Zhou L, Hao Z H, Wang Q Q 2012 *Opt. Express* **20** 1856
- [171] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekhar M, Rana F, Spencer M G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 042116
- [172] Lee C C, Miller J M, Schibli T R 2012 *Appl. Phys. B* **108** 129
- [173] Wang L, Zhang S, McEvoy N, Sun Y, Huang J, Xie Y, Dong N, Zhang X, Kislyakov I M, Nunzi J M, Zhang L, Wang J 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1900052
- [174] Wang Y, Huang G, Mu H, Lin S, Chen J, Xiao S, Bao Q, He J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 091905
- [175] Sun Z, Martinez A, Wang F 2016 *Nature Photon.* **10** 227
- [176] Soh D B S, Hamerly R, Mabuchi H 2016 *Phys. Rev. A* **94** 023845
- [177] Soh D B S, Rogers C, Gray D J, Chatterjee E, Mabuchi H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 165111
- [178] Autere A, Jussila H, Dai Y, Wang Y, Lipsanen H, Sun Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705963

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

## Research progress of low-dimensional semiconductor materials in field of nonlinear optics\*

Bai Rui-Xue<sup>1)2)</sup> Yang Jue-Han<sup>1)</sup> Wei Da-Hai<sup>1)</sup> Wei Zhong-Ming<sup>1)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

( Received 11 February 2020; revised manuscript received 10 March 2020 )

### Abstract

Since the first ruby laser was invented, researchers have focused their attention on how to achieve a strong laser light source, which cannot be produced by the ordinary light sources. Since then, the rich and colorful characteristics of nonlinear optical materials have been discovered, such as the saturation absorption, reverse saturation absorption and nonlinear refraction. They are applied to optoelectronic devices, optical switching devices and optical communication. At the same time, with the increase of the requirements for device integration performance in industrial production, ordinary three-dimensional devices are difficult to meet the production requirements, and the advent of low-dimensional semiconductor devices effectively solves this problem. Therefore, the combination of nonlinear optics and low-dimensional semiconductor materials is a general trend. The emergence of quantum dots, quantum wire lasers, and amplifiers confirms this. In this paper, we summarize the frontier work on nonlinear optics by selecting several special low-dimensional structures and several materials, providing some references for future research. However, due to the fact that the instability and low filling ratio of low-dimensional materials remain to be improved, further relevant research is still required.

**Keywords:** nonlinear optics, low-dimensional semiconductor, quantum dots, laser

**PACS:** 42.65.-k, 03.67.Hk, 42.55.Px

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200206

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61622406).

† Corresponding author. E-mail: [znwei@semi.ac.cn](mailto:znwei@semi.ac.cn)



## 基于二维材料的全光器件

徐依全 王聪

### All-optical devices based on two-dimensional materials

Xu Yi-Quan Wang Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184216 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200654

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

相干彩虹的形成机制

Formation mechanism of coherent rainbows

物理学报. 2018, 67(18): 184204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180888>

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface

物理学报. 2017, 66(19): 196802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196802>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

专题: 低维材料非线性光学与器件

## 基于二维材料的全光器件\*

徐依全 王聪†

(深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

(2020年5月2日收到; 2020年6月9日收到修改稿)

近年通信技术的飞跃, 对光学设备的紧凑性、响应速度、工作带宽和控制效率提出新的挑战. 石墨烯的发现, 使得二维材料飞速发展, 不断涌现出一系列新材料, 如 MXene、黑磷、过渡金属硫化物等. 这些新型二维材料有着出色的非线性光学效应、强光-物质交互作用、超宽的工作带宽. 利用其热光效应、非线性效应并结合光学结构, 能够满足光通信中超快速的需求. 紧凑、超快、超宽将会是未来二维材料全光器件的标签. 本文重点综述基于二维材料的热光效应与非线性效应的全光器件, 介绍光纤型的马赫-曾德尔干涉仪结构、迈克耳孙干涉仪结构、偏振干涉结构以及微环结构, 最后阐述并回顾最新的进展, 分析全光器件面临的挑战和机遇, 提出全光领域的前景与发展趋势.

**关键词:** 全光器件, 二维材料, 光学非线性效应, 热光效应**PACS:** 42.79.Hp, 81.07.Bc, 78.20.N-, 42.65.-k**DOI:** 10.7498/aps.69.20200654

## 1 引言

光学调制器件是光学系统中不可或缺的一个重要组成部分, 特别是在光通信行业, 伴随着近几年通信速度呈指数上升, 对光调制器的紧凑性、调制速度、工作带宽和控制效率的要求也迅速上升<sup>[1-6]</sup>. 基于电子技术的光调制器在各个领域展现出出色的性能, 大大推进了光通信领域的发展, 并得到广泛应用, 技术已经相当成熟. 于此同时, 它用于信号处理的“瓶颈”也逐渐浮现<sup>[4,7,8]</sup>. 这通常是受到了硅结构 RC (电阻-电容) 时间常数的限制, 在 2014 年报道了通过有机分子与硅波导的结合, 突破了这一限制, 工作频率大于 100 GHz<sup>[9]</sup>, 但在高频工作时仍受限于其他损耗. 由于硅材料不具有高阶非线性<sup>[10]</sup>, 并且考虑到与 CMOS 技术兼容的必要性, 较新的光电调制器更多地考虑利用自由载流子色散效应 (即等离子体效应). 数十年来, 铌酸

锂光电调制器都是主流产品, 然而, 基于此原理的调制器体积庞大、价格高昂<sup>[11]</sup>. 目前最新一代的铌酸锂光电调制器利用马赫-曾德尔干涉仪 (MZI) 原理并成功集成铌酸锂材料, 最大能达到 100 GHz 的工作带宽<sup>[12]</sup>. 虽然克服了电压与损耗的冲突, 但仍难以实现复杂功能, 并且铌酸锂工艺匹配度不高, 集成难度较大, 成本较高. 电子技术已逐渐遭遇电子瓶颈、声子瓶颈, 相应的全光调制器在速度方面具有一定的优势, 但在高速调制的同时, 调制深度与功耗一直未能与电光调制器相提并论, 这就限制了全光调制器的应用. 伴随着二维材料的出现, 全光信号处理重新进入人们的视野, 是未来研究的重要方向<sup>[5]</sup>. 全光信号处理相关的各种技术中, 全光脉冲整形和全光调制被认为是必不可少的部分. 这一技术的基本概念可以追溯到使用一束光来改变信号光的传播状态 (强度、相位、偏振态等), 这也是光通信网络系统的基石. 其中, 除以光控光为基础外, 全光调制最重要的一点是实现信息的

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB2203503)、国家自然科学基金 (批准号: 61435010, 61575089, 61705140, 61805146) 和台北科技大学与深圳大学学术合作专题研究计划 (批准号: 2019007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [gxgewang@163.com](mailto:gxgewang@163.com)

加载、转移,这可以通过一系列全光控制器件实现,例如全光开关、波长转换器等.通过利用二维材料中的非线性效应,全光调制器拥有巨大的潜力,理论上调制速度能达到 50 THz 以上的响应速度<sup>[13]</sup>.最新的基于等离子体激元波导的全光调制则达到了 3.8 THz 的调制速度<sup>[14]</sup>.这一成果在实现超小型节能全光调制器件上取得了突破,给予全光领域克服高能耗、低调制深度的信心.到目前为止,已经报道了光纤型<sup>[15]</sup>、波导型<sup>[15]</sup>以及空间型<sup>[16,17]</sup>全光器件,本文将着重介绍其中的光纤型全光调制器件以及全光阈值器.

二维材料优秀的非线性效应与强光-物质相互作用很好地弥补了硅基半导体材料的不足,并且制备难度不高,紧凑的特性使其一经发现就成为光学研究的一大热点,推动了各个学科的发展.自从 2004 年曼彻斯特大学的一个小组通过机械剥离法分离出单层原子的石墨<sup>[18]</sup>,二维材料得到了广泛的关注,这一工作使得 Nocoselov 和 Geim 获得了 2010 年的诺贝尔奖.二维材料的主要特点是材料仅有单层原子厚度,使电子仅可在一个纳米尺度的二维平面自由运动,严格限制了材料载流子和热量的扩散方向<sup>[19,20]</sup>.同时,二维材料具有优异的量子霍尔效应<sup>[21]</sup>,超高比表面积<sup>[22]</sup>,超高的室温载流子迁移率<sup>[18]</sup>,较高的杨氏模量<sup>[23]</sup>、光学透明性<sup>[24]</sup>、导电性<sup>[18]</sup>和导热性<sup>[25]</sup>,这些特点使得其表现出独一无二的热学、光学、电学、力学效应,并得到了广泛的关注<sup>[26–29]</sup>.在石墨稀被报道之后,陆续发现一批新的二维材料,如六方氮化硼 (h-BN)<sup>[30]</sup>、二维过渡金属硫化物 (TMDs)<sup>[31–33]</sup>、石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[34,35]</sup>、层状金属氧化物<sup>[36,37]</sup>、层状双金属氢氧化物 (LDHs)<sup>[37,38]</sup>、MXene 材料<sup>[39]</sup>等.基于二维材料可饱和吸收效应、热光效应和克尔效应的全光调制也已经取得了一定的成就<sup>[40,41]</sup>,而目前的光纤型全光器件主要基于材料的热光效应以及可饱和吸收.最经典的二维材料——石墨烯,已广泛应用于许多光子和光电设备,例如取代铜锡氧化物生产触摸屏显示器以及柔性屏<sup>[42]</sup>、产生超短脉冲<sup>[43–45]</sup>、集成到光子系统中<sup>[46,47]</sup>、太赫兹设备<sup>[48]</sup>等,其工作带宽涵盖了紫外线、可见光<sup>[49]</sup>、红外线<sup>[50–55]</sup>,范围非常广泛.并且二维材料已经被证明可以兼容各种不同的全光结构,例如基于光纤的系统<sup>[56–59]</sup>、基于硅的器件<sup>[50,60,61]</sup>和大范围光电探测器<sup>[62]</sup>.

本文首先回顾二维材料的特性以及制备方式,

并介绍目前实现全光的两类主要机制:热光效应和非线性效应.同时对基于这两类原理的全光器件的研究进展分别进行介绍,并展望未来可能的应用以及研究方向,我们相信二维材料将会改变现有调制、整形方式,大幅提升全光设备性能,开启全光领域的新纪元.

## 2 二维材料简介

### 2.1 二维材料特性

石墨烯以 sp<sup>2</sup> 杂化方式形成蜂窝结构,是由碳原子构成的厚度只有一个原子的单层二维材料(见图 1(a))<sup>[27]</sup>,其键能与金刚石相当.并且每一个碳原子都只有 3 个 C—C 键相连接,与金刚石的 4 个键相比,强度高了 25% 左右,因此是迄今为止已知的最稳定的材料.作为一个半导体,它具有很独特的零带隙结构以及非线性光学效应<sup>[27]</sup>.单层的石墨烯在红外到可见光波段对入射光具有 2.3% 的光吸收<sup>[24]</sup>,并且它利用电门控<sup>[63]</sup>、化学掺杂<sup>[64]</sup>、几何修整<sup>[65]</sup>或机械拉伸<sup>[66]</sup>等方法可以打开半导体金属的零带隙,由此可以在光调制器上得到良好的应用.

TMDs 是属于 MX<sub>2</sub> 型的半导体材料,于 2010 年首次通过实验分离<sup>[67,68]</sup>.其中, *M* 为过渡金属原子, *X* 为硫属元素原子,结构如图 1(b)<sup>[27]</sup>所示.在体态下, TMD 为间接带隙半导体,具有明显的带隙,但当 TMD 制成单层材料时,它们会由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体,其带隙范围在 1—2.5 eV 之间,如图 1(e)<sup>[27]</sup>,属于近红外到可见光波段.最近几项研究表明, TMD 不仅具有可控带隙和高载流子迁移率,并且表现出三阶非线性光学效应,如宽带饱和吸收效应、双光子吸收和强非线性效应,开拓了在全光调制方面的应用.

黑磷 (BP) 在 20 世纪 10 年代首次合成<sup>[69]</sup>,并在近几年成功制备单层黑磷<sup>[70]</sup>,为近期热点的直接带隙半导体材料.它的单层材料被称为磷烯,基本结构是每个磷原子和三个相邻的磷原子由磷原子键结合而成的蜂窝结构,与石墨烯结构相同,如图 1(c)所示<sup>[27]</sup>.黑磷的皱褶结构使它表现出各向异性的物理性质<sup>[71–74]</sup>,这一性质使其具有较强的光吸收和光致发光,而且黑磷的带隙可由层数与厚度控制 (0.3—2.2 eV),其带隙如图 1(e)所示<sup>[27]</sup>,很好地作为石墨烯与 TMDs 材料之间的带隙补充.

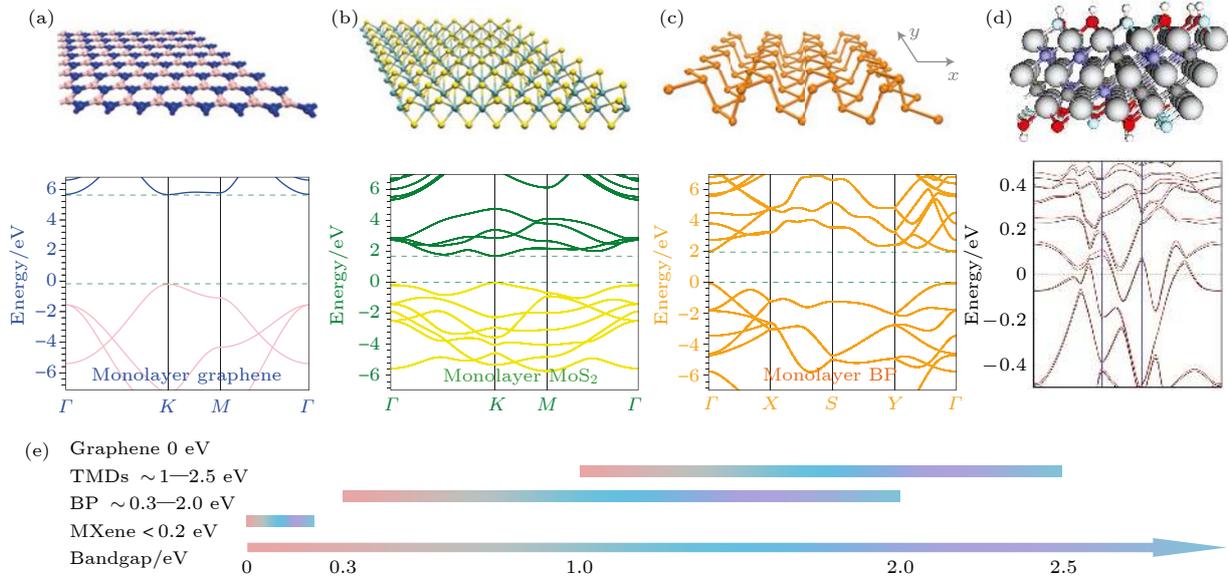


图 1 (a) 石墨烯<sup>[27]</sup>, (b) TMDs<sup>[27]</sup>, (c) BP<sup>[27]</sup> 和 (d) MXene<sup>[78]</sup> 的原子结构及带隙结构; (e) 各材料带隙分布图<sup>[27,78]</sup>

Fig. 1. Atomic structures and band structures of (a) graphene<sup>[27]</sup>, (b) TMDs<sup>[27]</sup>, (c) BP<sup>[27]</sup> and (d) MXene<sup>[78]</sup>. (e) Distribution diagram of the bandgap of each material<sup>[27]</sup>. Reprinted by permission from Ref. [27]. Copyright Nature Photonics. Reprinted by permission from Ref. [78]. Copyright Advanced Materials.

表 1 二维材料特性总结

Table 1. Properties of different 2D materials.

二维材料种类	能隙/eV	厚度/Å	导热系数 /W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	饱和吸收强度 I <sub>s</sub> /GW·cm <sup>-2</sup>	三阶极化率 Imχ <sup>(3)</sup> /esu	非线性折射率 n <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup> ·W <sup>-1</sup>	载流子弛豫时间	Ref.
graphene	0	3.35	1600—5300	583	-8.7 × 10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-7</sup>	200 fs—1 ps	[84—86]
TMDs	1—2	6.04—6.91	19—112	381—590	-(0.145—1.38) × 10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-12</sup>	1 ps—400 ps	[84, 85]
BP	0.3—2.2	5.24—5.29	6—89	459	-7.85 × 10 <sup>-15</sup>	6.8 × 10 <sup>-9</sup>	360 fs—1.36 ps	[84, 89, 87]
MXene	< 0.2	—	298—460	10	10 <sup>-13</sup>	-10 <sup>-16</sup>	—	[82, 88]

黑磷所具有的带隙可控、高载流子迁移率、各向异性等特性,在全光调制领域有着巨大潜力.但因为黑磷对氧气和水的敏感性,导致其应用存在一些困难.最近有所突破,人们研究了许多制备方法提高黑磷的稳定性.其中氟化磷已在全光开关和逻辑门上得到了应用<sup>[75,76]</sup>.

MXene 是一种与石墨烯类似的二维材料<sup>[77]</sup>,由过渡金属与碳、氮或碳-氮构成主结构,其结构如图 1(d) 所示<sup>[78]</sup>.它的化学式是  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n = 1, 2, 3$ ), 其中  $M$  代表了过渡金属,  $X$  代表了碳或者碳-氮,  $T$  代表官能团—O, —OH 和—F. 例如  $Ti_2CT_x$ <sup>[79]</sup>,  $Ti_3C_2T_x$ <sup>[80]</sup> 和  $Ti_4N_3T_x$ <sup>[81]</sup>. 图 1(e) 展示了 MXene 的带隙分布图<sup>[77]</sup>, MXene 的带隙与石墨烯接近, 小于 0.2 eV, 并且线性吸收系数为 1%, 非线性吸收效率为  $10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ <sup>[82]</sup>. 相较于其他二维材料, 它具有很强的能量转换效率, 加上较高的光损伤阈值, MXene 的使用更为灵活, 应用前景

广阔<sup>[83]</sup>.

表 1 总结了石墨烯, TMDs, BP 和 MXene 四种类型的二维材料基本特性<sup>[82,84—89]</sup>. 对于二维材料的热光效应, 导热系数是不可忽视的重要参数之一, 其中石墨烯具有相当高的导热系数, 但导热系数受到材料的层数、制备方法等因素的影响较大. 所以高导热系数的二维材料虽更适合应用于热光效应, 但较低导热系数的二维材料仍有优化的空间. 最近, BP 材料展现出了优良的导热系数, 基于 BP 的光学器件上升时间优于石墨烯器件<sup>[90]</sup>, 并且也有报道证明其热导率有望超越石墨烯<sup>[91]</sup>. 对于非线性效应, 从表 1 可以看到, 二维材料均具有优秀的饱和吸收强度. 但非线性可饱和吸收效应的实际效果同样受到各种因素的影响, 比如抽运光功率就会很大程度地影响饱和吸收强度<sup>[82]</sup>. 对于其他非线性效应, 最重要的评价参数之一是三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ . 它是一个复数, 其虚部描述了非线性

性吸收、三次谐波和拉曼效应等三频现象, 实部则描述了克尔非线性效应. 在非线效率这一方面, 过渡金属硫化物与碳氮化物更有优势, 它们展现出优于石墨烯与磷烯的表现. 另一方面, 石墨烯与黑磷均具有数百飞秒级的载流子弛豫时间, 这意味着在利用非线性效应实现超快全光器件方面有巨大的潜力. 而非线性折射率实际上体现的是二维材料的线性吸收能力, 这一方面石墨烯与黑磷显得较为弱势.

## 2.2 二维材料的制备

当前主要有三种二维材料制备方法: 化学气相沉积法 (CVD)、机械剥离法和液相分离法 (LPE). 自从 2004 年用机械剥离法从石墨中剥离出石墨烯以来<sup>[18]</sup>, 机械剥离法一直作为低成本的二维材料制备方法被广泛使用. 这一方法不仅能制作石墨烯, 还能制作 BP, TIs 等的二维材料<sup>[92-94]</sup>. 机械剥离法通常使用透明胶带反复粘贴剥离离散材料表面得到少量的二维材料. 但因为每次粘贴所制备的材料较少, 在需要一定量的二维材料时, 这一方法要重复粘贴, 效率较低.

与机械剥离法较为相似的是 LPE 法. LPE 法是将粉末状的材料与溶剂混合, 通过长时间高强度的超声产生气泡将材料粉碎成单层或者几层的纳米片, 之后离心处理, 使得大尺寸的材料沉入溶剂底部, 小尺寸的纳米材料悬浮在溶剂中, 达到分离纳米材料与未破碎材料的目的<sup>[95,96]</sup>. 最后用移液管收集溶剂上层的纳米材料. 这一方法收集的二维材料很难控制层数与尺寸大小, 但是产量高且成本低廉<sup>[97]</sup>.

相较于机械剥离法和 LPE 法, CVD 法是产生二维材料的重要方法. 通常, 此方法将气态和粉末状的反应物放入管式炉中, 在合适的温度下发生特定的化学反应, 并在管式炉下游的基板上生长二维材料<sup>[98]</sup>. 另外, CVD 法能通过修改反应参数严格控制产出的二维材料的尺寸与层数. 高产量与可控制使其成为大规模商业生产的主要方法<sup>[99]</sup>.

## 3 基于二维材料热光效应的全光器件

目前基于二维材料热光效应的全光器件可分成谐振设计和非谐振设计. 非谐振设计主要基于马赫-曾德尔干涉仪 (MZI)<sup>[75,90,100-102]</sup>、迈克耳孙干涉

仪 (MI)<sup>[103-105]</sup> 和偏振干涉仪 (PI)<sup>[106]</sup> 三种经典原理. 对于谐振设计本文将讨论微环<sup>[107]</sup>.

### 3.1 MZI 结构的全光调制器

此类全光调制器结构与原理基本相同, 目前已报道基于石墨烯<sup>[101]</sup>、TMD<sup>[102]</sup>、黑磷<sup>[75]</sup>、MXene<sup>[100]</sup> 以及硼<sup>[90]</sup> 的调制器. 实验结果将在本章最后讨论, 本节以 MXene 实验为例.

如图 2(a) 所示是 MZI 全光调制器的典型结构<sup>[100]</sup>. 系统由多个耦合器、波分复用器以及一个延时线构成两臂. MXene 材料沉积在上臂两个 980/1550 波分复用器 (WDM1 和 WDM2) 之间的微纳光纤上. 控制光由 WDM1 注入, 经过微纳光纤之后通过 WDM2 反馈. 其中, 微纳光纤具有强倏逝场效应, 使 MXene 材料与控制光充分接触. 而下臂中的延时线用于补偿两臂中的光程差以及光功率. 由于 MXene 在 980 nm 处表现出强吸收, 注入的 980 nm 控制光将被 MXene 吸收并加热材料. 这导致 MXene 温度发生改变, 使得 MXene 与光纤的热光效应相结合, 进而改变上臂中传输的 1550 nm 信号光的相位, 以此达到全光调制的目的. 最后 MZI 结构使上下两路光在合路器中发生干涉, 将信号光的相位变化展现出来并输出干涉谱.

在这一系统中, MXene 沉积的微纳光纤是关键组件. 通过液相分离法合成 MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  之后, 将 MXene 悬浮液滴到微纳光纤侧面, 再通过光沉积法制造 MXene 微纳光纤. 图 2(b) 给出了 MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的高放大倍数的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 原子晶格结构. 图 2(c) 是沉积长度为 500  $\mu\text{m}$  的微纳光纤的光学显微图像. 图 2(d) 为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的拉曼光谱图.

实验首先通过注入 1550 nm 附近的放大自发辐射光源 (ASE) 表征系统的调制频谱. 如图 2(a) 所示, 两个输出 (output1 和 output2) 分别可以用  $P_{\text{in}}[1 - \cos(k\Delta L)]/2$  和  $P_{\text{in}}[1 + \cos(k\Delta L)]/2$  表示, 其中  $P_{\text{in}}$  为输入功率,  $k$  为传播常数,  $\Delta L$  为两臂长度差. 不难看出, 系统两个输出是互补的. 如图 3(a) 所示, 系统两个输出频谱均为梳状且互补, 对两臂微扰产生的相移可以实现很好的消光比. 当使用 980 nm 抽运光作为控制光时, MXene 将会吸收控制光产生热量, 改变微纳光纤的损耗从而使通过上臂的信号光产生相移. 这一相移等效于两臂长度差

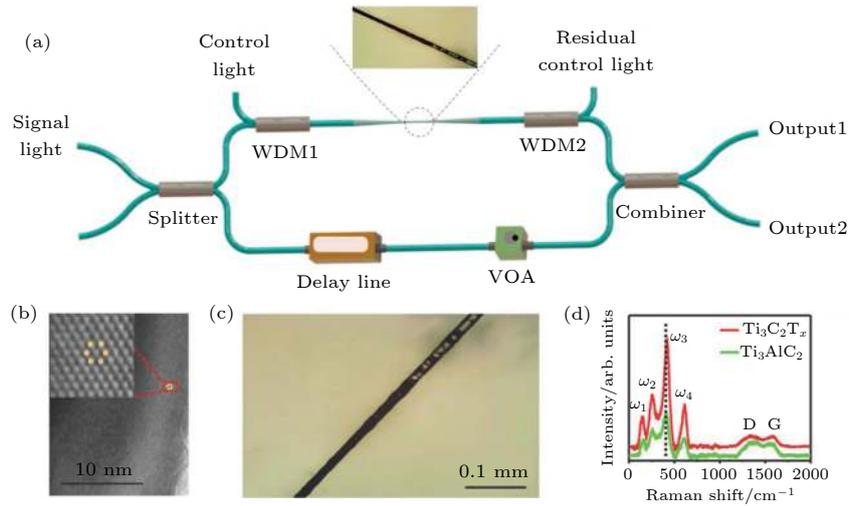


图 2 (a) 基于 MXene 材料的 MZI 全光调制器的实验装置<sup>[100]</sup>; (b) MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的高放大倍数 HRTEM 原子晶格结构<sup>[100]</sup>; (c) 沉积有 MXenes 的微纳光纤的光学显微镜图像<sup>[100]</sup>; (d)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的拉曼光谱图<sup>[100]</sup>

Fig. 2. (a) Experimental setup of an MZI all-optical modulator based on MXene materials; (b) high-magnification HRTEM atomic lattice structure of MXene nanosheet; (c) optical microscopy image of microfibers deposited with MXenes; (d) Raman spectrum of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  and  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Reprinted by permission from Ref. [100]. Copyright Advanced Materials.

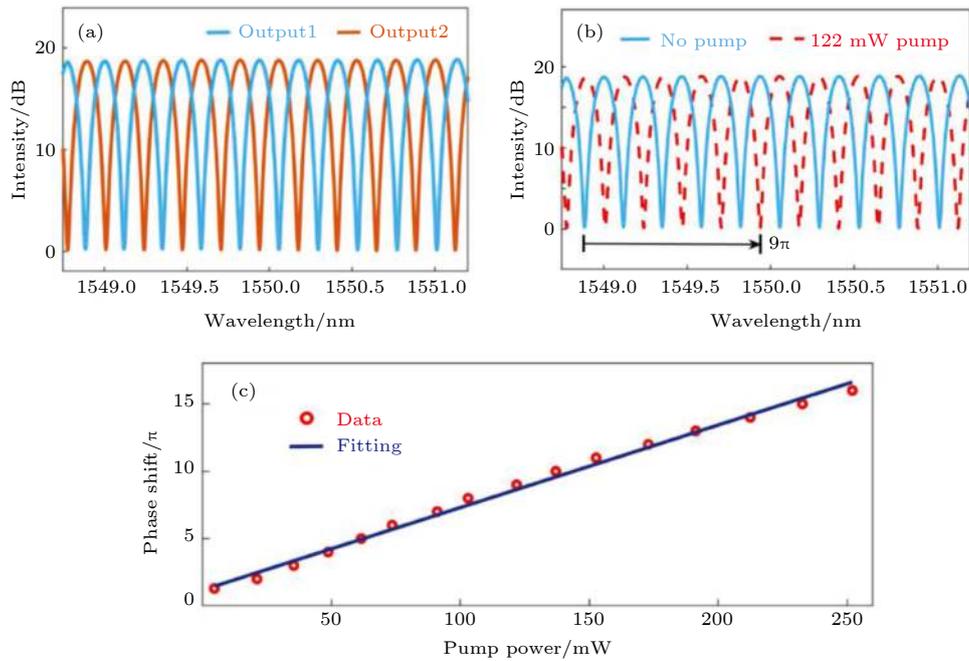


图 3 (a) 两个输出端口的干涉频谱<sup>[100]</sup>; (b) 在 122 mW 的控制光 (泵) 功率下的干涉条纹<sup>[100]</sup>; (c) 相移与不同控制光功率的关系<sup>[100]</sup>

Fig. 3. (a) Interference spectra of two output ports; (b) interference fringes at a control light (pump) power of 122 mW; (c) phase shift versus different control light (pump) powers. Reprinted by permission from Ref. [100]. Copyright Advanced Materials.

的改变, 导致每一自由光谱范围 (FSR) 变化对应  $2\pi$  的频谱偏移. 图 3(b) 中的红色虚线表示  $4.5\text{FSR}$  的频谱偏移, 对应于  $9\pi$  的相移. 控制光功率与相移之间的关系如图 3(c) 所示, 其控制效率为  $0.074 \pi/\text{mW}$ .

若使用 1550 nm 连续激光 (CW) 作为信号光, 图 4(a) 所示的 980 nm 脉冲光作为控制光, 将会得

到一个全光开关系统. 图 4(b) 给出了 120 mW 控制光应用于系统时的输出波形, 可以看到两个输出端口是互补的. 通过使用指数拟合输出的信号光波形可以估计上升时间和下降时间分别为 4.10 和 3.55 ms. 上升下降时间不相等这一现象出现的原因是因为两时间常数所依赖的参数不同. 上升时间长短取决于 MXene 材料吸收控制光改变温度的

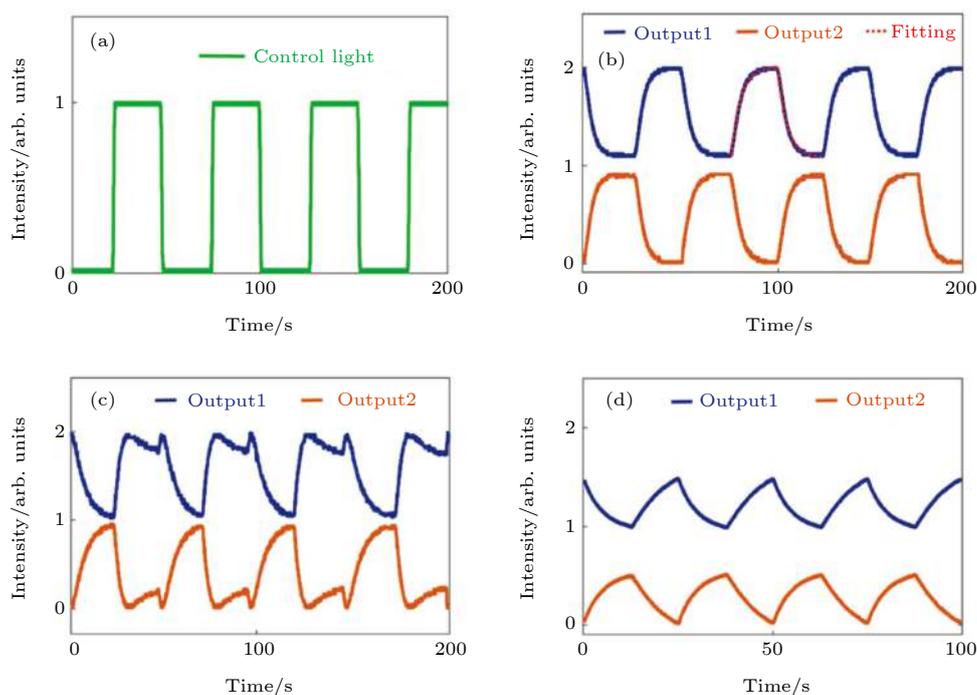


图 4 (a) 980 nm 控制光波形图<sup>[100]</sup>; (b) 信号光开关转换及其拟合曲线<sup>[100]</sup>; (c) 错误输出<sup>[100]</sup>; (d) 信号光为 40 Hz 时的输出<sup>[100]</sup>

Fig. 4. (a) Waveform of the 980 nm control light (pump); (b) signal light switch conversion and its fitting curve; (c) output breaking; (d) waveforms of signal light at 40 Hz. Reprinted by permission from Ref. [100]. Copyright Advanced Materials.

能力, 受到空气对流等环境因素影响. 而下降时间取决于被加热的微纳光纤的散热速度.

对于输出功率与相位的的关系, 可以简化出以下公式:

$$P_{\text{out}} \propto 1 - \cos(\Delta\phi), \quad (1)$$

其中  $P_{\text{out}}$  表示输出功率,  $\Delta\phi$  为控制光引起的相移. 不难看出, 当相移从 0 增加到  $\pi$  时, 输出功率将从 0 增加到最大值; 当相移从  $\pi$  增加到  $2\pi$  时, 输出功率将与相移成反比. 因此输出功率将在控制光的上升沿增大到最大值然后减小, 在控制光的下降沿增大到最大值然后减小到 0, 最终起到光开关的效果. 值得注意的是, 如图 4(c) 所示, 当控制光功率在 120 mW, 但脉冲频率提高时, 输出波形会受到热传导速度的限制而导致如图 4(d) 所示的失真.

### 3.2 MI 结构的全光调制器

MZI 结构的系统稳定性较差, 对环境扰动敏感, 这一缺陷在 MI 结构的系统中可以得到解决. 如图 5(a) 所示, Wang 等<sup>[104]</sup> 提出了一种新的全光开关设计. 与上文提到的 MXene 材料沉积微纳光纤类似, 此系统将通过 LPE 法制备的铋量子点沉积到微纳光纤上得到铋材料微纳光纤. MI 结构的全光开关通过波分复用器将信号光与控制光合路,

再经过耦合器分光. 紧接着控制光与铋量子点的热光效应改变上臂的信号光相位, 之后经调制的信号光从两臂末端反射回耦合器中与未经调制的信号光发生干涉并输出. 末端的法拉第旋转镜 (FRM1 和 FRM2) 用于消除输入输出非正交引起的偏振干涉. 可变光衰减器 (VOA) 则用于调节两臂功率以获得稳定的输出信号.

图 5(b) 所示的控制光输入波形与信号光输出波形的对比表明信号光已被调制. 利用指数拟合估计输出信号光的上升下降时间分别为 1.56 与 1.53 ms, 相同条件下, 比 MZI 结构的全光开关更灵敏. 这个结果是因为 MI 系统中包含反射结构, 控制光与信号光两次通过铋量子点微纳光纤, 提升控制光热光效应的效果并使信号光产生更大的相移, 因此大大缩短了系统响应时间.

从图 5(c) 可以看出, 将 980 nm 的控制光功率固定在 60 mW 并从外部从 50 Hz 调制为 500 Hz 时, 输出信号光的形状从方波逐渐变到三角波, 峰值电压与调整频率成反比. 这两个现象的出现归因于铋沉积微纤维中热传导的缓慢响应.

另外, 微纳光纤本身较为脆弱, 机械强度低, 作为二维材料载体增加了系统的不稳定性. 针对这一问题, Chu 等<sup>[108]</sup> 提出一种基于侧抛光双芯光纤

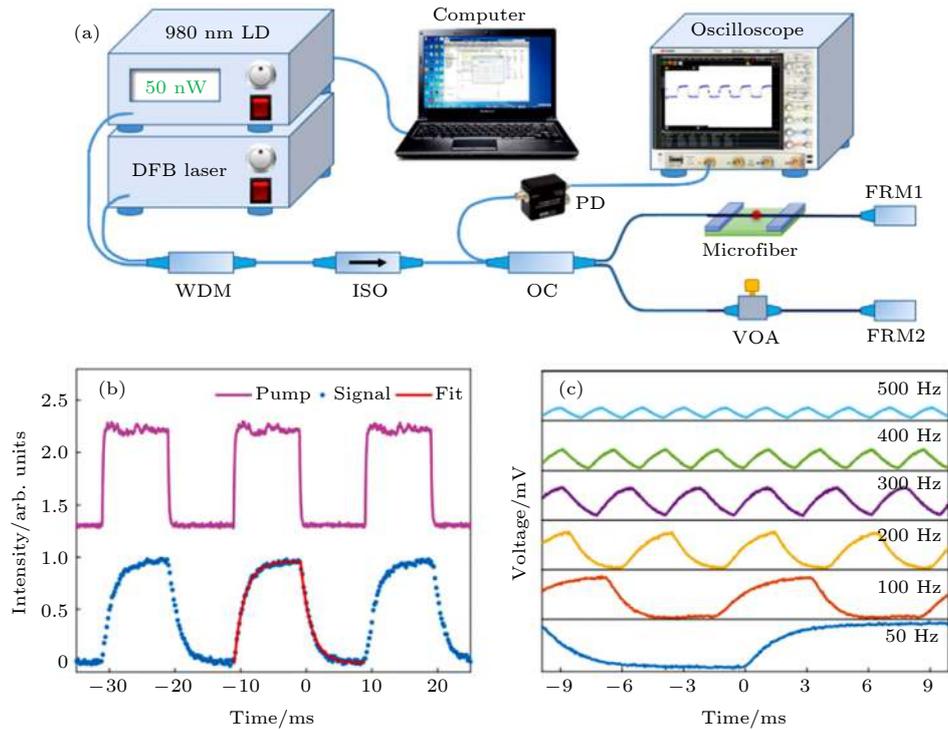


图 5 (a) MI 结构的全光开关实验装置<sup>[104]</sup>; (b) 控制光和信号光的波形及拟合曲线<sup>[104]</sup>; (c) 控制光调制频率改变时的信号光波形<sup>[104]</sup>  
 Fig. 5. (a) All-optical switch experimental device with MI structure; (b) waveforms of control light and signal light and their fitting curves; (c) waveforms of signal light when control light modulation frequency changes. Reprinted by permission from Ref. [104]. Copyright Journal of Materials Chemistry C.

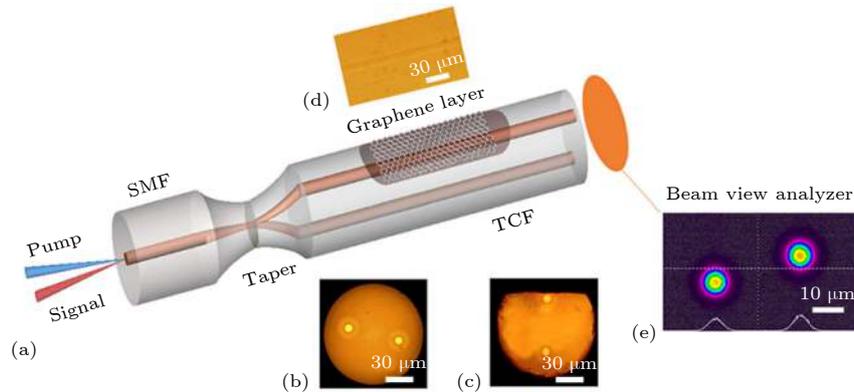


图 6 (a) MI 双芯光纤三维结构示意图<sup>[108]</sup>; (b) 双芯光纤横截面<sup>[108]</sup>; (c), (d) 双芯光纤抛光区域的横截面和抛光表面<sup>[108]</sup>; (e) 双芯光纤输出光强度监视<sup>[108]</sup>  
 Fig. 6. (a) Schematic diagram of the three-dimensional structure of MI twin-core fiber; (b) cross section of twin-core fiber; (c) cross section and (d) polished surface of the polished area of twin-core fiber; (e) twin-core fiber output light intensity monitoring. Reprinted by permission from Ref. [108]. Copyright Optics Letters.

的 MI 结构石墨烯全光调制方案, 其结构见图 6. 此方案显著提高了系统的稳定性, 并且将 MI 系统核心微型化. 实验使用 1550 nm 的信号光, 并使用经机械斩波器调制的 980 nm 抽运光调制信号光. 最终结果显示出 55.8 ms 的上升时间与 15.5 ms 的下降时间. 其中较长的上升时间可以通过抛光更多包层达到扩大石墨烯作用区域的效果来缩短.

### 3.3 PI 结构的全光开关

PI 结构的全光开关进一步提高了热光效应全光开关的切换速率. 如图 7(a) 所示, PI 结构的全光开关采用 LPE 法合成的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )-聚乙烯醇 (PVA) 薄膜通过 FC/APC 光纤连接器耦合<sup>[106]</sup>. 在这个系统中, 980 nm 控制光与 1550 nm 信号光分别经偏振控制器 (PC) 调整获得稳定的输

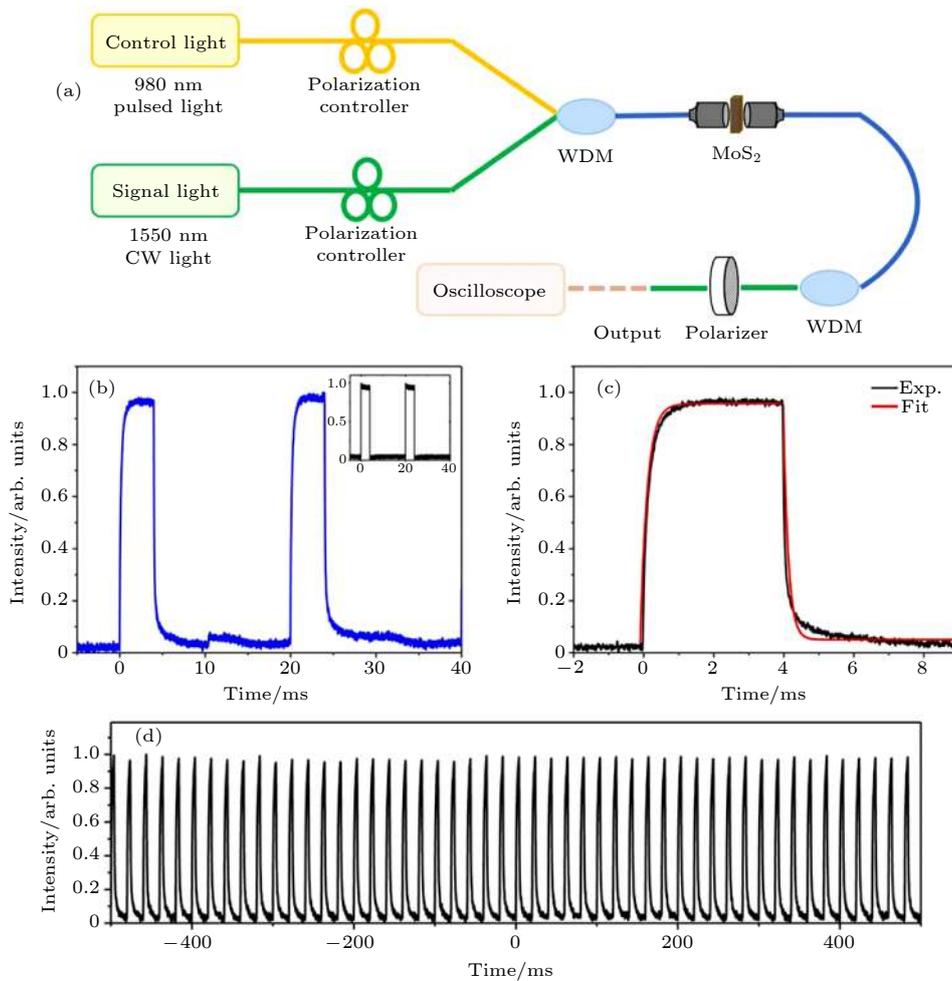


图 7 (a) PI 结构全光调制实验装置<sup>[106]</sup>; (b) 信号光波形, 插图: 控制光波形<sup>[106]</sup>; (c) 单个全光信号切换以及相应的拟合曲线<sup>[106]</sup>; (d) 长期测量的输出信号光<sup>[106]</sup>

Fig. 7. (a) PI structure all-optical modulation experimental device; (b) signal light waveform, illustration: control light waveform; (c) single all optical signal switching and corresponding fitting curve; (d) output signal light for long-term measurement. Reprinted by permission from Ref. [106]. Copyright Chinese Optics Letters.

出信号后通过 WDM 合路, 在  $\text{MoS}_2$ -PVA 薄膜中产生热光效应之后在第二个 WDM 过滤控制光. 由偏振器选择信号光所需要的偏振态并输出调制后的信号光. 其中  $\text{MoS}_2$ -PVA 薄膜夹在两个成角度的 FC/APC 光纤连接器之间.

图 7(b) 给出了系统的调制结果, 即输入的控制光与输出的信号光波形的对比图. 图 7(c) 则是通过指数拟合估计的系统的上升时间与下降时间, 分别为 324.5 和 353.1  $\mu\text{s}$ . 与 MZI 结构和 MI 结构相比, 上升下降时间明显缩短. 这是因为相较于沉积有二维材料的微纳光纤, FC/APC 薄膜耦合方式有更快的热分布, 于是有更快的切换速率. 另外, 从图 7(d) 所示的长期输出脉冲序列可以观察到系统输出稳定. 这是因为在同一条光纤中传播的是两束互不干涉的光, 所以对于环境敏感性远低于

MZI 结构和 MI 结构.

### 3.4 微环结构的全光开关

本节将介绍基于石墨烯的微环结构全光开关<sup>[107]</sup>. 这项工作充分利用了二维材料的紧凑性与灵活性, 缩小了设备体积, 并且有效提高石墨烯的热传导速率, 减少了响应时间.

全光开关的实验装置如图 8(a) 所示, 该装置使用耦合器将控制光与信号光耦合, 通过微纳光纤谐振器 (MFR) 后由另一个耦合器分路, 分别输出控制光与经调制的信号光. 其中, MFR 以利用火焰加热二步拉伸法制备的微纳光纤为基本结构, 一端连接标准光纤, 将其打结后, 使用锥形微纳光纤连接另一端. 之后将 CVD 法生长的石墨烯片干法转移到微纳光纤上, 得到石墨烯包裹的微纳光纤谐

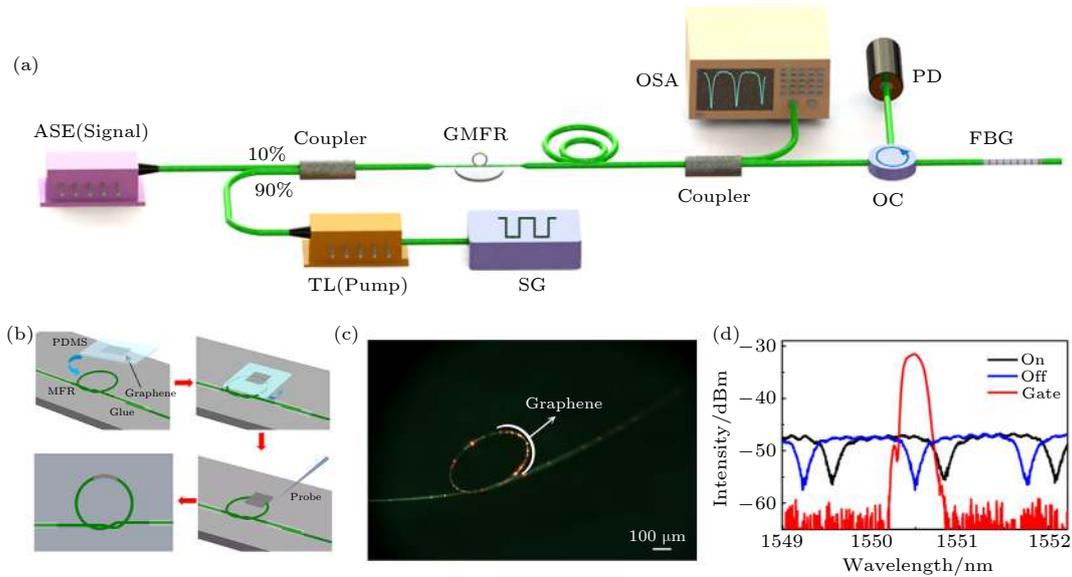


图 8 (a) 基于 MFR 的全光开关实验装置<sup>[107]</sup>; (b) GMFR 制备过程<sup>[107]</sup>; (c) GMFR 光学显微镜图像<sup>[107]</sup>; (d) 控制光开 (黑色) 和控制光关 (蓝色) 的 GMFR 透射光谱, 红线表示 FBG 过滤的反射峰<sup>[107]</sup>

Fig. 8. (a) All-optical switch experimental device; (b) GMFR preparation process; (c) GMFR optical microscope image; (d) GMFR transmission spectrum of controlled light on (black) and controlled light off (blue), the red line represents the reflection peak of FBG filtering. Reprinted by permission from Ref. [107]. Copyright Applied Physics Letters.

振器 (GMFR), 这一过程如图 8(b) 所示. 最终成品注入红光后散射的光学显微镜图像如图 8(c) 所示, 其 MFR 周长为 1.35 mm, 直径为 5  $\mu\text{m}$ , 由白色弓形线表示的石墨烯包裹区域的长度为 0.18 mm. 实验采用工作带宽为 400 kHz 的窄带可调激光器 (TL) 作为控制光.

当控制光注入微环时, 部分具有共振波长的控制光将在 GMFR 中循环, 大量光功率被石墨烯片吸收转化为热量. 由于热光效应, 使得微纳光纤的透射谱发生红移. 经过 GMFR 的信号光透射率则会因此改变, 以实现光开关的功能, 并使用光纤布拉格光栅 (FBG, 中心波长: 1550 nm, 3 dB 带宽: 0.25 nm) 过滤后使用光电探测器对信号光进行分析.

为了进一步了解 GMFR 的运作机制, 使用光谱分析仪监测系统输出, 以得到打开 (关闭) 控制光时的透射光谱, 如图 8(d) 所示. 其中黑色为打开控制光时的透射谱, 蓝色为关闭控制光时的透射谱, 红色为经 FBG 过滤的系统输出波形. 打开 (关闭) 控制光时, 得到的系统输出信号光功率为 156  $\mu\text{W}$  (7.28  $\mu\text{W}$ ), 即消光比为 13 dB. 最后得到实验输出的信号光与控制光波形对比见图 9, 信号光的上升时间为 294.7  $\mu\text{s}$ , 下降时间为 212.2  $\mu\text{s}$ . 这个结果比其他热光效应器件 (例如基于石墨烯

的 MI 结构全光调制器) 的毫秒级响应时间快 (微秒级), 这是由于小型化的石墨烯片快速散热以及谐振结构提高发热效率, 克服了传统热光效应所要求的长作用长度以及高抽运功率的缺点.

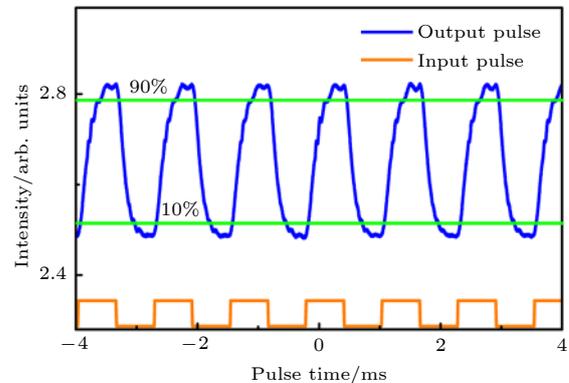


图 9 全光开关的信号光与控制光波形对比<sup>[107]</sup>

Fig. 9. Comparison of signal light and control light waveforms of all-optical switches. Reprinted by permission from Ref. [107]. Copyright Applied Physics Letters.

本章的最后, 对表 2 所列基于二维材料的热光效应的全光器件的最新进展进行对比<sup>[75,90,100–109]</sup>. 目前 MZI 结构的全光器件已对石墨烯、 $\text{WS}_2$ 、MXene、磷烯和硼进行研究. 值得注意的是, 研究结果表明硼表现出较快的响应时间和优异的热光效应响应, 获得了 0.48 ms 的上升时间及 0.69 ms 的下降时间<sup>[90]</sup>. 在这四种二维材料中, 石墨烯表

表 2 基于二维材料热光效应的全光纤器件总结

Table 2. Comparison of all-fiber devices based on two-dimensional material thermo-optic effect.

全光器件结构	二维材料类型	耦合形式	上升时间	下降时间	消光比/dB	控制效率/ $\pi \cdot \text{mW}^{-1}$	Ref.
MZI	graphene	MF	4.00 ms	1.40 ms	20	0.091	[101]
	Mxene	MF	4.10 ms	3.55 ms	18.53	0.061	[100]
	phosphorene	MF	2.50 ms	2.10 ms	17	0.029	[75]
	boron	MF	0.48 ms	0.69 ms	10.5	0.01329	[90]
	WS <sub>2</sub>	MF	7.30 ms	3.50 ms	15	0.0174	[102]
MI	antimonene	MF	3.20 ms	2.90 ms	25	0.049	[103]
	bismuthene	MF	1.56 ms	1.53 ms	25	0.076	[104]
	MXene	MF	2.30 ms	2.10 ms	27	0.034	[105]
	graphene	SPTCF	55.80 ms	15.50 ms	7	0.0102	[108]
PI	MoS <sub>2</sub>	TF	324.5 $\mu\text{s}$	353.1 $\mu\text{s}$	10	NA	[106]
micro-ring	graphenen	MF	294.7 $\mu\text{s}$	212.2 $\mu\text{s}$	13	0.115	[107]
	MXene	MF	306 $\mu\text{s}$	301 $\mu\text{s}$	12.9	0.196	[109]

注: MF, microfiber. TF, Thin film. SPTCF, side-polished twin-core fiber.

现出最高的控制效率, 每毫瓦抽运功率能产生  $0.091\pi$  的相移<sup>[101]</sup>. 对于 MI 结构, 有铋、铋、MXene 和石墨烯四种二维材料的研究. 这一结构中普遍的高消光比归功于能使信号光与二维材料进行两次相互作用, 其中 MXene 的消光比高达 27 dB<sup>[105]</sup>, 而铋材料则在响应速度方面有较好的表现<sup>[104]</sup>. 另外, 侧抛光的双芯光纤与 MI 结构契合度很高, 取代微纳光纤作为二维材料的载体将能有效提高系统的稳定性以及减小系统体积<sup>[108]</sup>. PI 结构的全光器件表现出很快的响应时间, 上升时间为 324.5  $\mu\text{s}$ , 并且抗干扰能力强, 但是消光比低<sup>[107]</sup>. 对于谐振结构, 由于易于制造、低成本、微纳光纤易集成以及符合调制所需的自由光谱范围, GMFR 可能会扩展全光设备 (例如滤波器和慢光延迟线) 的使用范围. 此外, 由于 GMFR 的紧凑型封装和对石墨烯热光效应的增强作用, 它可以作为一个高性能平台应用于光纤传感器、非线性光学器件和超快调制器.

基于热光效应的全光调制器中的响应时间差异可以大概地从两个方面讨论, 一是不同的二维材料, 二是不同的系统. 根据表 2 分成两种, 即相同材料不同系统以及相同系统不同材料之间进行比较. 显然相对于不同材料, 不同系统之间的差异显得更大. 而相同二维材料的热光效应效率相同, 热导系数则不尽相同. 但二维材料的状态不同, 热导系数也会改变, 并且可以通过调整结构定向优化, 换句话说, 系统结构对响应时间的影响更为重要. 在系统相同材料不同时, 热光效应与热导系数共同

影响响应时间. 控制光功率相同时, 更强的热光效应将会在短时间产生更多的热量. 最终响应时间的极限则由导热系数决定, 更高的导热系数意味着更大的温度变化, 更短的响应时间. 热光效应与克尔非线性等其他效应相比, 尽管由于热传导速率的限制, 响应时间为微秒到毫秒, 但它们驱动器件所需要的抽运峰值功率更低. 当需要长时间保持状态时, 将会减少能量消耗. 因此, 热光全光器件是全光器件家族中必不可少的成员.

#### 4 基于二维材料非线性效应的全光器件

全光控制另一重要机制是非线性效应中的可饱和吸收效应和光学克尔效应. 可饱和吸收效应是一个由价带耗尽, 导带填充和超快速带内载流子弛豫引起的过程<sup>[110]</sup>, 由输入功率相关的光吸收表现出来 (即随光强度的增加吸收减少). 光学克尔效应是一种三阶非线性光学效应, 其特征是在外加光场影响下, 介质某个极化方向产生正比于光强的折射率变化, 包括自相位调制<sup>[111]</sup> (例如 Shao 等<sup>[112]</sup> 利用碳纳米管自相位调制, 实现了时间常数 55  $\mu\text{s}$ , 响应带宽 7 kHz 的全光调制)、自聚焦<sup>[113]</sup> 和调制不稳定性<sup>[114]</sup>. 本章将从三个方面进行介绍: 一是基于二维材料可饱和吸收效应用于抑制噪声的全光阈值器件; 二是基于克尔效应的全光调制器; 三是四波混频的应用.

### 4.1 基于可饱和吸收效应的全光阈值器

全光阈值器主要用于改善信号光质量, 提高信噪比. 从理论上讲, 基于可饱和吸收效应的全光阈值器是利用二维材料的可饱和吸收效应、低线性吸收和宽吸收带宽, 吸收相对低强度的噪声光, 而高强度的光将直接通过, 因此能过滤低功率的噪声, 信号光以较低的功率损失通过. 近年来对二维材料的研究表明, 二维材料具有很强的光-物质交互能力和非线性效应. 制作稳定性好、效率高的全光阈值器则需要利用二维材料的非线性效应 [76,115,116]. 目前已报道的几种全光阈值器的设计, 例如, 铌酸锂的二次谐波效应 (SHG) 的全光阈值器 [117]、基于黑磷的分布式反馈半导体激光器中的交叉增益调制效应的光学阈值器 [116] 等, 都有稳定性差的缺陷. 本节将介绍基于铋-微纳光纤结构的全光阈值器.

为研究铋的光-物质相互作用, Song 等 [76] 利用 LPE 法合成少层铋材料并沉积在微纳光纤上, 再通过飞秒脉冲激光测量与表征铋的可饱和吸收非线性特性. 具体的做法是放大激光光源后, 在光源光路上使用可变光衰减器连续地调整入射光的功率. 测量光路则由耦合器分为两个光路, 一路耦合铋沉积的微纳光纤并连接光功率计, 另一路则作为参考光连接与另一路相同的光功率计. 飞秒脉冲

测量的结果证明少层铋沉积的微纳光纤是有效的可饱和吸收体, 可用于超脉冲的全光阈值器.

图 10(a) 所示为全光阈值器实验装置示意图, 脉冲光源由锁模光纤激光器提供, 而 1 GHz 射频调制的低功率光作为噪声源 [76], 他们的波形分别为图 10(b) 和图 10(c). 混合噪声与脉冲光后, 脉冲波形如图 10(d) 所示. 使用耦合器将混合光分成两个光路, 一条路径耦合铋沉积的微纳光纤, 一条路径直接连接光功率计监控输入光功率. 当混合光注入系统时, 由于脉冲光的透射率比噪声高, 噪声的衰减更强, 所以通过系统之后, 噪声将被吸收, 脉冲光的信噪比得到提高. 如图 11(a) 和图 11(b) 所示为穿过铋沉积微纳光纤之前与之后的光脉冲 [76]. 可以看出, 通过铋沉积微纳光纤之后的光脉冲信噪比有明显的提高. 而无沉积的微纳光纤接入系统中重复实验时, 没有改善光脉冲信噪比的现象.

为进一步研究不同输入光功率下的可饱和吸收, Song 等 [76] 采用掺铒光纤放大器和可变光衰减器组合调整输入光功率. 实验结果显示, 随着输入光功率逐渐增加到 10 mW, 信噪比增强保持不变, 为 12 dB 左右. 铋样品在输入光功率为 10 mW 时将达到饱和, 并且最高信噪比增强为 12 dB. 最后, 实验通过每 8 h 测量一次输出波形验证了该系统较高的稳定性.

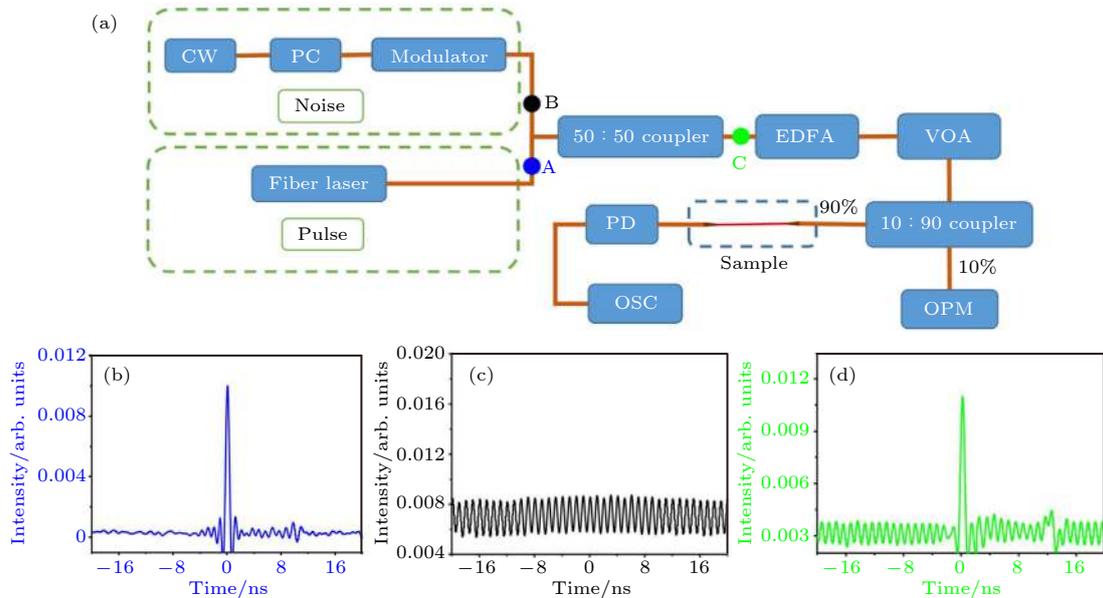


图 10 (a) 基于铋材料微纳光纤的全光阈值器实验装置 [76]; (b) 光纤激光源脉冲的波形 [76]; (c) 噪声脉冲的波形 [76]; (d) 光纤激光源和噪声源合并后的脉冲波形 [76]

Fig. 10. (a) Experimental diagram of all-optical thresholder; (b) pulse profile of fiber laser source; (c) noise pulse tracking; (d) merged pulse trajectory includes fiber laser source and noise source. Reprinted by permission from Ref. [76]. Copyright 2D Materials.

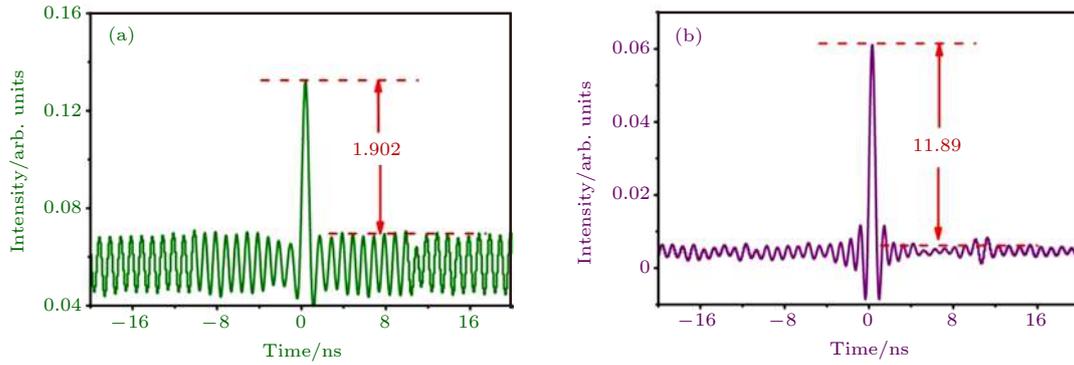


图 11 (a) 光脉冲穿过锑材料微纳光纤之前的波形<sup>[76]</sup>; (b) 光脉冲穿过锑材料微纳光纤之后的波形<sup>[76]</sup>

Fig. 11. (a) Waveform of light pulse before passing through antimony micro-nano fiber; (b) waveform of light pulse after passing through micro-nano fiber of antimony material. Reprinted by permission from Ref. [76]. Copyright 2D Materials.

### 4.2 基于光学克尔效应的全光调制器

光学克尔效应是非线性光学的一个重要分支. 本节将介绍 MZI 结构基于光学克尔效应的全光石墨烯相位调制器<sup>[118]</sup>. 调制器的结构如图 12(a) 所示, 调制过程与上文所述类似, 信号光注入系统后

被分成 90:10 两臂, 两个可变光衰减器微调两臂功率. 控制光从上臂经 WDM 与信号光合路经过包裹石墨烯的微纳光纤 (GCM), 产生自相位调制. GCM 是通过将 CVD 制备的石墨烯片包裹在微纳光纤上制作而成<sup>[119]</sup>, 其光学显微镜图像如图 12(b) 所示. 可以清晰地看到石墨烯片包裹微纳

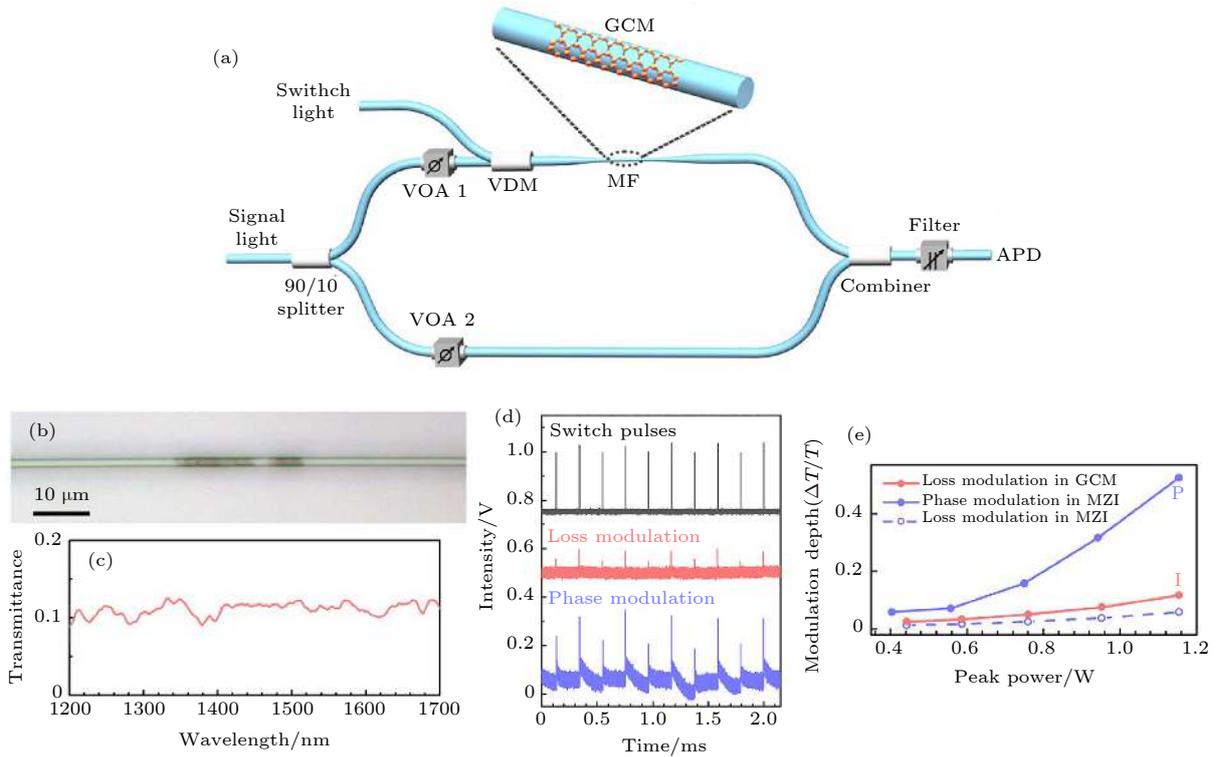


图 12 (a) 基于石墨烯光克尔效应的全光相位调制器实验装置<sup>[118]</sup>; (b) GCM 的光学显微镜图像<sup>[118]</sup>; (c) GCM 的传输频谱<sup>[118]</sup>; (d) 顶部: 成对的开关脉冲; 中部: GCM 的光纤的脉冲调制信号; 底部: 包含 GCM 的 MZI 脉冲调制信号<sup>[118]</sup>; (e) 对于包含 GCM 的损耗调制 (红色实线), MZI 调制器相位调制 (红色实线) 以及 MZI 的损耗调制 (蓝色虚线) 的输出信号的 MD 与峰值开关功率的关系<sup>[118]</sup>

Fig. 12. (a) Experimental device of all-optical phase modulator based on graphene optical Kerr effect; (b) optical microscope image of GCM; (c) transmission spectrum of GCM; (d) top: paired switching pulses; middle: pulse modulation signal of GCM fiber; bottom: MZI pulse modulation signal containing GCM; (e) for loss modulation including GCM (solid red line), MZI modulator phase modulation (solid red line) and MZI loss modulation (blue dotted line) output signal modulation depth and peak switching power relationship. Reprinted by permission from Ref. [118]. Copyright Optica.

光纤. 其中石墨烯是多层结构, 目的是为了获得更强的非线性效应并降低损耗<sup>[120]</sup>. 其包裹的长度为 20  $\mu\text{m}$ , 线性透射率 (OT) 表征结果如图 12(c) 所示. 其中, GCM 的 OT 在 10% 左右波动是由于光纤耦合器的散射损耗. 而通过使用 MZI 结构, 可以使系统的 OT 提高到 19%. MZI 结构具有更高的调制深度 (MD) 与透射率优势.

实验中使用 1550 nm 的 CW 光作为信号光, 波长 1064 nm, 带宽 4.8 Hz 的光脉冲作为控制光, 如图 12(d) 中的黑线所示. 通过控制开关光, 研究证明 GCM 工作时由于石墨烯的非线性效应同时对信号光的强度和相位进行调制, 并且主要受到可饱和吸收效应的影响. 因此, 为了避免可饱和吸收对实验结果的影响, 在 MZI 结构的基础上将注入两臂的信号光功率比改为 90:10. 实际上, 系统输出的信号光中只有一半信号光通过 GCM, 尽可能地减小了可饱和吸收效应产生的强度调制的影响, 图 12(d) 红线所示为损耗产生的调制, 蓝线为相位调制. 从图 12(e) 可以看到, 随着抽运功率的提高,

调制器的损耗被很好地控制了, 并且功率与 MD 成正比. 其中, 蓝线是相位调制所能达到的 MD. 红线与虚线分别是 GCM 和 MZI 的损耗所产生的 MD. 结合图 12(d), 可知这一系统相位调制起主导作用. 于是系统输出就是经光学克尔效应相位调制的信号光.

最终实验输出的波形如图 13(a)–(c) 所示, 轮廓与图 12(d) 所示控制光基本一致, 显然是由于光学克尔效应导致的折射率改变引起的相位调制, 达到皮秒级别的时间响应. 但上升与下降时间受限于石墨烯不可避免的热光效应, 分别为 3 和 100  $\mu\text{s}$ . 总之, 基于二维材料光克尔效应的相位调制器具有很快的时间响应以及理想的 MD, 并且这一结构可以通过增加石墨烯包层的长度进一步提高 MD, 但这意味着 OT 将会降低, 石墨烯的损耗很大程度地限制了 OT 与 MD 的优化. 此外, 相位调制的结果依赖于 MZI 两臂的初始相位差, 即工作点的设置, 这一点使其可达到调整响应速度, 甚至负调制的效果, 较为灵活. 在 MD 和灵活性方面, 基于二维材料非线性效应的调制器中, 光克尔效应的相位调制器优势较为明显.

### 4.3 基于四波混频的波长转换

除利用二维材料光克尔效应以及可饱和吸收以外, 四波混频 (FWM) 也是全光调制的一个有效方式. 石墨烯、TMDs 等众多二维材料在 FWM 中具有很高的可行性. 但石墨烯的弱吸收<sup>[121]</sup>, TMDs 在可见光范围内的光响应限制了它们的应用. 在这方面, BP 除稳定性较差外, 带隙可调将特别适合于光通信设备. 本节将介绍一个基于 BP 的四波混频波长转换器<sup>[122]</sup>.

系统耦合方式为上文介绍的具有二维材料涂层的微纳光纤, 其结构如图 14(a) 所示. 该研究使用 1550.70 nm 的分布式反馈半导体激光器作为信号光, 使用 PC1 调整信号光偏振态, 最大化通过 10 GHz LiNbO<sub>3</sub> 强度调制器之后的输出功率. 另一个来自 1552.35 nm 外腔激光器的可调连续光用作抽运光. 这两束光分别经 PC2 和 PC3 对齐后通过 3 dB 耦合器合路. 为使 FWM 的结果更直观地得到体现, 经高功率掺铒光纤放大器与光学带通滤波器放大之后再经过具有 BP 涂层的微纳光纤并在其中发生 FWM 效应产生新波长的经调制光. 最后使用光谱分析仪分析结果, 如图 14(b) 所示.

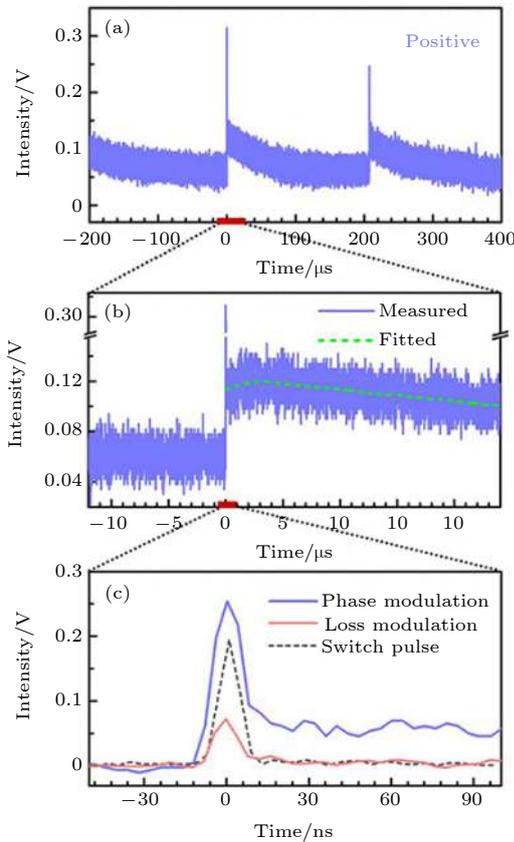


图 13 输出信号光在不同时间范围内的波形<sup>[118]</sup>

Fig. 13. Waveforms of the output signal light in different time ranges. Reprinted by permission from Ref. [118]. Copyright Optica.

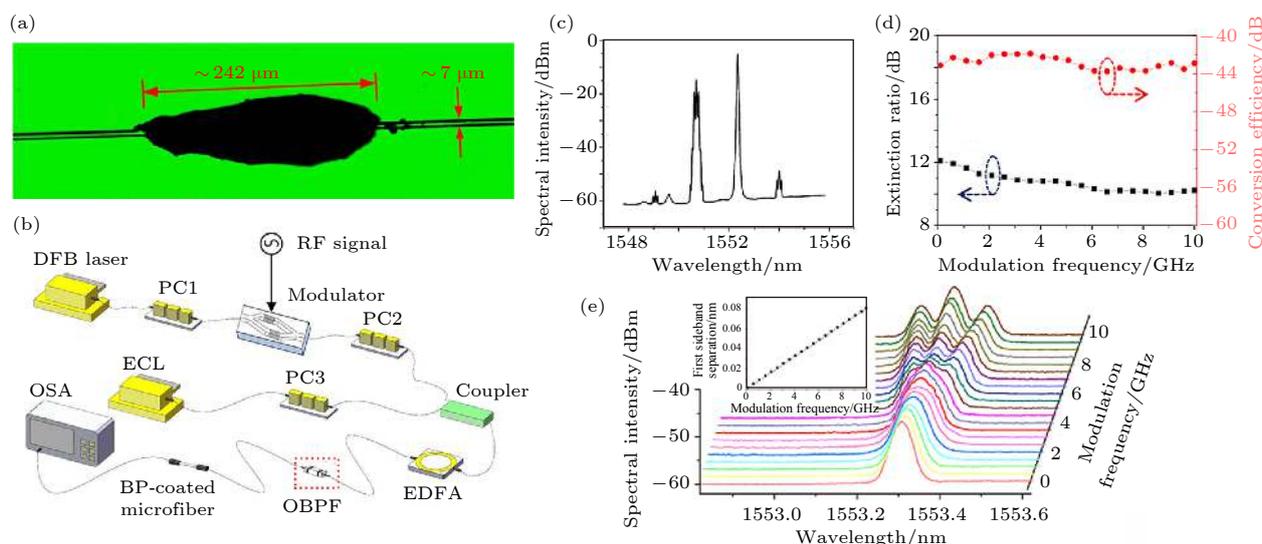


图 14 (a) 具有 BP 涂层的微纳光纤光学显微镜图像<sup>[122]</sup>; (b) 基于 BP 四波混频的波长转换器示意图<sup>[122]</sup>; (c) 系统输出光谱图<sup>[122]</sup>; (d) 不同 RF 频率下的消光比和转换效率<sup>[122]</sup>; (e) 不同 RF 频率下对应的 FWM 光频谱细节<sup>[122]</sup>

Fig. 14. (a) Optic microscope image of BP-coated microfiber; (b) schematic diagram of wavelength converter based on BP four-wave mixing; (c) system output spectrum; (d) extinction ratio and conversion at different RF frequencies efficiency; (e) details of the corresponding FWM optical spectrum at different RF frequencies. Reprinted by permission from Ref. [122]. Copyright Acs Photonics.

输出光谱如图 14(c) 所示, 分别在 1549.05 和 1554.0 nm 处产生了经转换的光. 可以注意到光谱峰的不平整, 这是在信号光中的可调射频 (RF) 信息. 新转换出的光光谱峰与信号光具有高度相似性, 这代表信息被成功加载调制. 由于光学带通滤波器的存在, 这一结果排除了系统中的其他非线性效应引起的 FWM, 比如由 BP 微纳光纤与掺铒光纤放大器产生的自发辐射放大. Zheng 等<sup>[122]</sup> 已完整地论证了系统中 BP 的关键作用与良好的稳定性. 但当抽运光波长变化时, 由于走离效应, 输出光将会失谐, 相位不匹配, 导致转换效率降低. 图 14(d) 与图 14(e) 给出的分别是 RF 频率步进到 10 GHz 时的消光比和频谱变化, 可以看到转换效率几乎不变地保持在大概 -42.9 dB, 消光比则从 12 dB 减小到 10 dB. 在这一过程中, 随着信号光频率的提高, 输出的新的转换波频谱也随之变宽变清晰. 消光比的变化主要是由于掺铒光纤放大器中的非线性效应. 此外, 在高频率信号光下, FWM 频谱不具有高阶信号, 这是因为信号过弱以至于光谱分析仪的精度不足以检测到. 同时, 高阶弱信号被自发辐射的噪声阻塞, 进一步加大检测难度. 也是因为这个原因, Zheng 等<sup>[122]</sup> 没有对系统的误码率进行讨论.

这项工作证明了信号光中的信息可以通过二维材料的 FWM 效应加载到新产生的 FWM 光中,

未来可以考虑优化结构, 进一步提高 FWM 转换效率. 总之, 所有的测试结果表明, 这种新型的非线性光学器件可以用于全光信号处理扩展通信频段, 并具有相当高的稳定性. 未来可以尝试寻找一个光通信频段内的, 具有 BP 特性但更稳定的材料应用于这一系统进一步地优化.

不同于热光响应的缓慢响应, 基于非线性效应的全光器件利用二维材料优秀的非线性特性, 达到了更快的响应速度并且功耗更低, 产生的热量也更低, 是目前实现全光信号处理的主要器件. 表 3 总结了基于不同二维材料非线性效应的全光器件<sup>[116,118,122–128]</sup>, 包括全光调制器<sup>[118,122–124]</sup>、全光开关<sup>[116,125]</sup> 以及波长转换器<sup>[122–124,126–128]</sup>. 其中全光开关也即全光强度调制器, 多通过二维材料饱和效应实现, 其调制速度受到控制光频率的限制, 基本没有响应时间, 是最有希望达到二维材料理论速度限制的一种调制器, 也是目前调制速度最快的调制器. 对于克尔效应与四波混频, 因为石墨烯的弱吸收, 其光操纵能力有限, 并且损伤阈值低, 不适合用于这一类型的调制器. 而 TMDs 的光响应波段通常在可见光范围内, 这限制了其在光通信频段中的应用. 至于 BP<sup>[129,130]</sup>, 尽管它具有可控带隙, 但是它受到弱稳定性的高度限制<sup>[131,132]</sup>, 通常需要通过离子掺杂或用其他层状材料涂覆来增加其稳定性<sup>[133]</sup>. 虽然已成功应用于此种类型的调制器, 但

表 3 基于不同二维材料非线性效应的全光器件总结  
Table 3. Comparison of all-optical devices based on nonlinear effects of different two-dimensional materials.

非线性效应类型	二维材料类型	耦合形式	上升时间	下降时间	消光比/dB	调制深度/%	控制效率 $\pi$ -mW <sup>-1</sup>	转换效率/dB	调谐范围/nm	Ref.
SA	graphene	MF	~0	~0	—	73.08, 79.11, 81.38 (1310 nm, 1550 nm, 1610 nm)	—	—	—	[125]
	BP	MF	~0.2 ns	~0.4 ns	—	4.7	—	—	—	[116]
Kerr effect	graphene	MF	3 $\mu$ s	100 $\mu$ s	—	—	—	—	—	[118]
	bismuthine	MF	—	—	22	—	—	—	—	[123]
	Topological insulators	MF	—	—	14	—	0.0125	—	—	[124]
	BP	MF	—	—	26	—	0.0081	—	—	[122]
	antimonene	MF	—	—	12	—	0.0071	126	—	[122]
FWM	bismuthine	MF	—	—	17	—	—	-65	4	[123]
	Topological insulators	MF	—	—	—	—	—	-34	6.4	[124]
	BP	MF	—	—	10	—	—	-60	3	[122]
	antimonene	MF	—	—	13	—	—	-65	5.5	[126]
	MXene	MF	—	—	13	—	—	-59	5	[127]
	graphene	MF	—	—	13	—	—	-59	5	[128]

注: MF, microfiber. SA, saturable absorption. FWM, four-wave-mixing.

成本较高, 制备复杂. 全光相位调制器多基于克尔效应, 也称为克尔相移器. 其控制效率较高, 系统稳定, 能有效地降低成本与功耗. 四波混频对信息的复制较为完整. 四波混频与克尔效应均需要很高的抽运光功率, 对设备要求较高, 而输出的光信号强度却微弱, 甚至光谱仪无法检测. 提高输出光功率又是与系统的插入损耗互斥的, 距离实际应用仍存在很大改进空间. 另外, 还有相干吸收效应, Rao 等<sup>[134]</sup> 基于石墨烯在 Sagnac 干涉仪中达到了 80% 的调制效率.

## 5 讨论与总结

实际上, 石墨烯的生产已经逐渐由实验室中合成少量薄膜开始, 逐渐发展到大规模制作<sup>[135]</sup>. 在可以预见的未来, 二维材料大规模合成, 制作成本进一步降低, 将能应用于多种光学设备, 如基于二维材料的全光信号处理作为逻辑运算单元<sup>[136,137]</sup> 应用到人工智能系统<sup>[138-142]</sup>、超灵敏传感器、超高密度数据存储等. 二维材料的紧凑性及机械灵活性很好地迎合各种器件高度集成化微型化的需求. 除了制备工艺的不断成熟, 新的二维材料也不断被报道, 如钙钛矿<sup>[143-145]</sup>、氧化石墨烯<sup>[146,147]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[93,148,149]</sup> 等, 它们在全光调制中的应用仍然有待

开发, 二维材料的研究只是刚刚开始.

对于光学调制器, 传统电光调制器达到了 30 GHz 以上的输出<sup>[61]</sup>, 已经逼近物理极限, 渐渐不能满足日益增长的需求. 于是越来越多的研究期望在全光系统中寻找解决方案. 从全光控制器件和二维材料的结合方式看, 目前二维材料与全光控制器件耦合的载体主要有三种: 微纳光纤、光纤耦合器以及波导. 微纳光纤具有强倏逝场, 很好地契合二维材料的强光-物质相互作用, 并且体积较小, 灵活, 对全光纤系统兼容性好; 光纤耦合器通常是利用光沉积将二维材料沉积在接头纤芯, 这一方式操作简单, 但体积较大, 沉积效果不佳, 适合初步测试系统以及表征材料特性; 波导结构是最有潜力的结构, 体积小, 与现代工艺兼容, 并且小体积的二维材料表现出卓越的光学性质, 比如石墨烯的损耗大小与作用面积成反比, 更小体积的石墨烯能有更高的 MD 与 OT. 由于二维材料体积小、损耗小, 抽运光将能使用更低的功率, 热效应所造成的延时也能大幅缩短 (即有更快的响应速度). 并且与业界微型化的需求方向是一致的.

从全光器件的结构看, 分为非谐振设计 (MZI 结构、MI 结构和 PI 结构) 与谐振设计 (微环谐振器). 非谐振设计主要是利用光的干涉原理实现光开关与光调制的功能. MZI 结构的调制器将信号

光分为两臂, 二维材料只存在于其中一臂, 很好地减少了对信号光功率的吸收损耗, 比起单一光路的损耗调制器有更高的 OT 与 MD, 同时也降低了对控制光功率的要求. MI 结构则是 MZI 结构的改良版, 改善了 MZI 结构的不稳定性. 由于存在反射结构使得信号光与控制光能通过二维材料两次, 提高了热光效应的效率, 所以能大大缩短响应时间, 同时有更好的 MD 和 OT. PI 结构是非谐振设计中最优秀的结构, 具有 MZI 结构和 MI 结构的优点的同时, 最大程度地避免了环境的干扰, 系统稳定性最佳. 而谐振设计较非谐振设计更为优秀, 微环谐振器的存在, 使得二维材料体积能够尽可能地小. 这意味着有更高的 OT、更快的响应时间, 并且很适合集成到波导, 实现低控制光功率的调制, 将会是未来全光控制器件结构发展的一个重要方向.

从全光器件的原理看, 目前主要利用二维材料的热光效应以及非线性效应. 热光效应理论体系完善, 二维材料所具有的高热导率, 应用于相位调制有比较好的表现, 并且有良好的调制深度, 但容易受到环境干扰, 响应时间受散热速度的限制. 非线性效应较为丰富, 还有很多研究的空间. 其中可饱和吸收效应是最成熟的调制方式, 其具有很宽的工作带宽、快速的响应和微型尺寸. 大量工作已使得基于此原理的器件性能稳定增长, 尤其是超快脉冲的产生. 光学克尔效应对实现复杂功能较为友好, 拥有不逊色于可饱和吸收效应的响应速度, 但会受到热光效应的干扰波动.

目前全光调制要与电门控竞争的关键在于解决调制深度不足以及能耗过高问题. 在调制深度方面, 可以考虑采用相位调制的方式, 只要致力于产生足够的相移, 调制深度就相当于消光比; 在能耗方面, 通过优化结构, 采用类似于微环谐振器, 集成波导等, 尽可能地缩小二维材料的体积, 就可以大大降低能耗. 解决这两个问题, 二维材料的全光控制优势将会相当明显. 因此将来应更多地往高度集成光波导的方向发展. 此外, 热光效应对环境温度的敏感性也可作为全光系统集成温度传感芯片的一个研究方向.

全光信号处理不仅为光电子学带来了光对光直连的方便, 它使得许多新概念设备成为了可能, 并应用到全光路由和逻辑门<sup>[2,78]</sup>、光学计算、光子人工智能和光学神经网络、中红外和太赫兹生物传感等领域, 彻底改变人们对于光子学的认知. 但全

光控制器件的应用仍然存在许多挑战, 例如, 没有实现弱光控制强光、结合光开关与光放大的功能; 二维材料的高吸收损耗难以避免, 导致 MD 和 OT 较电光调制低并且需要毫瓦级的功率消耗等. 总之, 距离实现光通信中的应用还有很大的困难. 笼统地说, 电光和全光调制区别是用电场或者光场的手段对光学介质的特性进行调控, 进而影响光的强度、相位、偏振等特性. 电光调制主要是用两种方式: 电加热材料改变折射率, 结合干涉仪结构, 实现相位调制. 另一种方式是利用电致材料吸收变化, 实现光的强度调制. 而全光调制的方式较多, 特别是利用材料的非线性特性, 可优先实现高速调制, 波长转化技术也易于拓展通信容量. 虽然基于二维材料的全光调制器表现出了优秀的工作带宽以及响应速度, 但遗憾的是没有一整套的全光系统方案, 研究全光控制器件不得不考虑与现有工艺、电子系统的兼容性, 为全光控制领域的发展带来不小的挑战. 目前可以从两个方向突破: 1) 二维材料与微纳光子器件结合, 有望实现高速低功耗光调制器. 如二维材料与等离子体结合, 实现了消光比为 3.5 dB, 响应时间小于 100 fs, 功耗为 35 fJ 的全光开关<sup>[14]</sup>; 二维材料与微环谐振腔结合<sup>[150–152]</sup>, 实现了百纳秒级的效应时间以及  $0.164\pi/\text{mW}$  的谐振效率<sup>[153]</sup>. 2) 探索具有超快载流子驰豫的新型二维材料, 例如磷化镓<sup>[154]</sup>等.

总之, 本文基于二维材料的热光效应和非线性效应, 回顾了全光器件的研究现状, 然后讨论了全光器件的挑战和机遇. 总体而言, 基于 2D 材料的全光控制已引起了极大的关注, 接连取得突破, 有望保持高速发展. 期望在未来, 全光控制器件会成为各种全光系统的基石, 推动科学进步.

感谢张晗教授的帮助与指导.

## 参考文献

- [1] Koos C, Vorreau P, Vallaitis T, et al. 2009 *Nat. Photonics* **3** 216
- [2] Willner A E, Khaleghi S, Chitgarha M R, et al. 2014 *J. Lightwave Technol.* **32** 660
- [3] Bigo S, Leclerc O, Desurvire E 1997 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3** 1208
- [4] Slavik R, Parmigiani F, Kakande J, et al. 2010 *Nat. Photonics* **4** 690
- [5] Hu X, Wang A, Zeng M, et al. 2016 *Sci. Rep.-UK* **6** 32911
- [6] Koos C, Jacome L, Poulton C, et al. 2007 *Opt. Express* **15** 5976

- [7] Patel N S, Rauschenbach K A, Hall K L 1996 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **8** 1695
- [8] Wang J, Kahn J M 2004 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **16** 1397
- [9] Alloatti L, Palmer R, Diebold S, et al. 2014 *Light-Sci. Appl.* **3** e173
- [10] Soref R A, Bennett B R 1987 *IEEE J. Quantum Electron.* **23** 123
- [11] Wooten E L, Kissa K M, Yi-Yan A, et al. 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6** 69
- [12] Wang C, Zhang M, Chen X, et al. 2018 *Nature* **562** 101
- [13] Grinblat G, Abdelwahab I, Nielsen M P, et al. 2019 *ACS Nano* **13** 9504
- [14] Ono M, Hata M, Tsunekawa M, et al. 2020 *Nat. Photonics* **14** 37
- [15] Almeida V R, Barrios C A, Panepucci R R, et al. 2004 *Nature* **431** 1081
- [16] Hu X, Jiang P, Ding C, et al. 2008 *Nat. Photonics* **2** 185
- [17] Volz T, Reinhard A, Winger M, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 605
- [18] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. 2004 *Science* **306** 666
- [19] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. 2005 *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [20] Zhang H 2015 *ACS Nano* **9** 9451
- [21] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, et al. 2005 *Nature* **438** 201
- [22] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. 2008 *Nano Lett.* **8** 3498
- [23] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. 2008 *Science* **321** 385
- [24] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. 2008 *Science* **320** 1308
- [25] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [26] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, et al. 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [27] Xia F, Wang H, Xiao D, et al. 2014 *Nat. Photonics* **8** 899
- [28] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, et al. 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780
- [29] Cepellotti A, Fugallo G, Paulatto L, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 6400
- [30] Pakdel A, Bando Y, Golberg D 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 934
- [31] Huang X, Zeng Z, Zhang H 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 1934
- [32] Tan C, Zhang H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2713
- [33] Lv R, Robinson J A, Schaak R E, et al. 2015 *Accounts Chem. Res.* **48** 56
- [34] Zhi C, Bando Y, Tang C, et al. 2009 *Adv. Mater.* **21** 2889
- [35] Zhang J, Chen Y, Wang X 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 3092
- [36] Osada M, Sasaki T 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 2503
- [37] Ma R, Sasaki T 2015 *Accounts Chem. Res.* **48** 136
- [38] Wang Q, O'Hare D 2012 *Chem. Rev.* **112** 4124
- [39] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [40] Wang C, Wang Y Z, Jiang X T, et al. 2019 *Laser Phys. Lett.* **16** 651076
- [41] 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]
- [42] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [43] Bao Q, Zhang H, Wang Y, et al. 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [44] Song Y, Jang S, Han W, et al. 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 511225
- [45] Tan W D, Su C Y, Knize R J, et al. 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 311063
- [46] Hasan T, Sun Z, Wang F, et al. 2009 *Adv. Mater.* **21** 3874
- [47] Sun Z, Hasan T, Torrisi F, et al. 2010 *ACS Nano* **4** 803
- [48] Sun D, Divin C, Rioux J, et al. 2010 *Nano Lett.* **10** 1293
- [49] Polat E O, Kocabas C 2013 *Nano Lett.* **13** 5851
- [50] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, et al. 2011 *Nature* **474** 64
- [51] Lee C C, Mohr C, Bethge J, et al. 2012 *Opt. Lett.* **37** 3084
- [52] Baylam I, Cizmeciyan M N, Ozharar S, et al. 2014 *Opt. Lett.* **39** 5180
- [53] Liu M, Yin X, Zhang X 2012 *Nano Lett.* **12** 1482
- [54] Lee E J, Choi S Y, Jeong H, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 6851
- [55] Lee C, Suzuki S, Xie W, et al. 2012 *Opt. Express* **20** 5264
- [56] Martinez A, Sun Z 2013 *Nat. Photonics* **7** 842
- [57] Luo Z, Wu D, Xu B, et al. 2016 *Nanoscale* **8** 1066
- [58] Martinez A, Yamashita S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 411184
- [59] Li W, Chen B, Meng C, et al. 2014 *Nano Lett.* **14** 955
- [60] Gao Y, Shiue R, Gan X, et al. 2015 *Nano Lett.* **15** 2001
- [61] Phare C T, Lee Y D, Cardenas J, et al. 2015 *Nat. Photonics* **9** 511
- [62] Schall D, Neumaier D, Mohsin M, et al. 2014 *ACS Photonics* **1** 781
- [63] Wang F, Zhang Y, Tian C, et al. 2008 *Science* **320** 206
- [64] Zanella I, Guerini S, Fagan S B, et al. 2008 *Phys. Rev. B* **77** 734047
- [65] Han M Y, Oezylmaz B, Zhang Y, et al. 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [66] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, et al. 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [67] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [68] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, et al. 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [69] Bridgman P W 1914 *J. Am. Chem. Soc.* **36** 1344
- [70] Wang X, Lan S 2016 *Adv. Opt. Photonics* **8** 618
- [71] Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, et al. 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 707
- [72] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [73] Wang X, Jones A M, Seyler K L, et al. 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 517
- [74] Li D, Jussila H, Karvonen L, et al. 2015 *Sci. Rep.-UK* **5** 15899
- [75] Wang Y, Zhang F, Tang X, et al. 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1800016
- [76] Song Y, Liang Z, Jiang X, et al. 2017 *2D Mater.* **4** 450104
- [77] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16098
- [78] Jhon Y I, Koo J, Anasori B, et al. 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702496
- [79] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. 2012 *ACS Nano* **6** 1322
- [80] Ying Y, Liu Y, Wang X, et al. 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 1795
- [81] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, et al. 2016 *Nanoscale* **8** 11385
- [82] Jiang X, Liu S, Liang W, et al. 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700229
- [83] Li R, Zhang L, Shi L, et al. 2017 *ACS Nano* **11** 3752
- [84] Liu B, Zhou K 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 99
- [85] Wang K, Feng Y, Chang C, et al. 2014 *Nanoscale* **6** 10530
- [86] Demetriou G, Bookey H T, Biancalana F, et al. 2016 *Opt. Express* **24** 13033
- [87] Wang K, Szydłowska B M, Wang G, et al. 2016 *ACS Nano* **10** 6923
- [88] Ronchi R M, Arantes J T, Santos S F 2019 *Ceram. Int.* **45**

- 18167
- [89] Zheng X, Chen R, Shi G, et al. 2015 *Opt. Lett.* **40** 3480
- [90] Guo Q, Wu K, Shao Z, et al. 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900322
- [91] Zhou H, Cai Y, Zhang G, et al. 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 14
- [92] Sotor J, Sobon G, Abramski K M 2014 *Opt. Express* **22** 13244
- [93] Lee J, Koo J, Jhon Y M, et al. 2014 *Opt. Express* **22** 6165
- [94] Sotor J, Sobon G, Macherzynski W, et al. 2014 *Laser Phys. Lett.* **11** 55102
- [95] Zeng Z, Yin Z, Huang X, et al. 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11093
- [96] Aharon E, Albo A, Kalina M, et al. 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 980
- [97] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 563
- [98] Xia H, Li H, Lan C, et al. 2014 *Opt. Express* **22** 17341
- [99] Reina A, Jia X, Ho J, et al. 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [100] Wu Q, Chen S, Wang Y, et al. 2019 *Adv. Mater. Technol.-US* **4** 1800532
- [101] Gan X, Zhao C, Wang Y, et al. 2015 *Optica* **2** 468
- [102] Wu K, Guo C, Wang H, et al. 2017 *Opt. Express* **25** 17639
- [103] Wang Y, Huang W, Wang C, et al. 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800313
- [104] Wang Y, Huang W, Zhao J, et al. 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 871
- [105] Wang C, Wang Y, Jiang X, et al. 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900060
- [106] Wang Y, Wu K, Chen J 2018 *Chin. Opt. Lett.* **16** 20003
- [107] Wang Y, Gan X, Zhao C, et al. 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 171905
- [108] Chu R, Guan C, Bo Y, et al. 2020 *Opt. Lett.* **45** 177
- [109] Wu Q, Huang W, Wang Y, et al. 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1900977
- [110] Xing G, Guo H, Zhang X, et al. 2010 *Opt. Express* **18** 4564
- [111] Wu Y, Wu Q, Sun F, et al. 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112** 11800
- [112] Shao Z, Wu K, Chen J 2020 *Chin. Opt. Lett.* **18** 60603
- [113] Shen M, Ruan L, Wang X, et al. 2011 *Phys. Rev. A* **83** 45804
- [114] Eliasson B, Liu C S 2016 *New J. Phys.* **18** 53007
- [115] Ge Y, Zhu Z, Xu Y, et al. 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701166
- [116] Zheng J, Tang X, Yang Z, et al. 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700026
- [117] FEJER M M, MAGEL G A, JUNDT D H, et al. 1992 *IEEE J. Quantum Electron.* **28** 2631
- [118] Yu S, Wu X, Chen K, et al. 2016 *Optica* **3** 541
- [119] Wu X, Yu S, Yang H, et al. 2016 *Carbon* **96** 1114
- [120] Zhang F, Han S, Liu Y, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 91102
- [121] Xia F, Farmer D B, Lin Y, et al. 2010 *Nano Lett.* **10** 715
- [122] Zheng J, Yang Z, Si C, et al. 2017 *ACS Photonics* **4** 1466
- [123] Wang K, Zheng J, Huang H, et al. 2019 *Opt. Express* **27** 16798
- [124] Chen S, Miao L, Chen X, et al. 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1769
- [125] Liao Y, Feng G Y, Zhou H, et al. 2018 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **30** 661
- [126] Song Y, Chen Y, Jiang X, et al. 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701287
- [127] Song Y, Chen Y, Jiang X, et al. 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801777
- [128] Wu Y, Yao B, Cheng Y, et al. 2014 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **26** 249
- [129] Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [130] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, et al. 2014 *Nano Lett.* **14** 6964
- [131] Island J O, Steele G A, van der Zant H S J, et al. 2015 *2D Mater.* **2** 11002
- [132] Doganov R A, O'Farrell E C T, Koenig S P, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 6647
- [133] Ohtsubo Y, Perfetti L, Goerbig M O, et al. 2013 *New J. Phys.* **15** 33041
- [134] Rao S M, Heitz J J F, Roger T, et al. 2014 *Opt. Lett.* **39** 5345
- [135] Li X, Cai W, An J, et al. 2009 *Science* **324** 1312
- [136] Wu K, Soci C, Shum P P, et al. 2014 *Opt. Express* **22** 295
- [137] Wu K, Garcia De Abajo J, Soci C, et al. 2014 *Light-Sci. Appl.* **3** e147
- [138] Rajbenbach H, Fainman Y, Lee S H 1987 *Appl. Opt.* **26** 1024
- [139] O'Brien J L 2007 *Science* **318** 1567
- [140] Caulfield H J, Dolev S 2010 *Nat. Photonics* **4** 261
- [141] Appeltant L, Soriano M C, Van der Sande G, et al. 2011 *Nat. Commun.* **2** 468
- [142] Woods D, Naughton T J 2012 *Nat. Phys.* **8** 257
- [143] Chung I, Lee B, He J, et al. 2012 *Nature* **485** 486
- [144] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. 2012 *Science* **338** 643
- [145] Kim H, Lee C, Im J, et al. 2012 *Sci. Rep.-UK* **2** 591
- [146] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. 2007 *Nature* **448** 457
- [147] Sobon G, Sotor J, Jagiello J, et al. 2012 *Opt. Express* **20** 19463
- [148] Moore J E 2010 *Nature* **464** 194
- [149] Zhang H, Liu C, Qi X, et al. 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [150] Dash A, Palanchoke U, Gely M, et al. 2019 *Opt. Express* **27** 34094
- [151] Qiu C, Yang Y, Li C, et al. 2017 *Sci. Rep.-UK* **7** 17046
- [152] Gao Y, Zhou W, Sun X, et al. 2017 *Opt. Lett.* **42** 1950
- [153] Yuhan Y, Kangkang W, Shan G, et al. 2020 *Nanophotonics-Berlin* 20190510
- [154] Grinblat G, Nielsen M P, Dichtl P, et al. 2019 *Sci. Adv.* **5** w32626

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

**All-optical devices based on two-dimensional materials\***Xu Yi-Quan    Wang Cong<sup>†</sup>*(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)*

( Received 2 May 2020; revised manuscript received 9 June 2020 )

**Abstract**

The leap in communication technology in recent years has brought new challenges to the compactness, modulation speed, working bandwidth and control efficiency of modulation equipment. The discovery of graphene has led the two-dimensional materials to develop rapidly, and a series of new materials have continuously emerged, such as MXene, black phosphorus, transition metal sulfides, etc. These new two-dimensional materials have excellent nonlinear optical effects, strong light-matter interaction, and ultra-wide working bandwidth. Using their thermo-optic effect, nonlinear effect and the combination with optical structure, the needs of ultra-fast modulation in optical communication can be met. Compact, ultra-fast, and ultra-wide will become the tags for all-optical modulation of two-dimensional materials in the future. This article focuses on all-optical devices based on thermo-optical effects and non-linear effects of two-dimensional materials, and introduces fiber-type Mach-Zehnder interferometer structures, Michelson interferometer structures, polarization interferometer structures, and micro-ring structures. In this paper, the development status of all-optical devices is discussed from the perspectives of response time, loss, driving energy, extinction ratio, and modulation depth. Finally, we review the latest developments, analyze the challenges and opportunities faced by all-optical devices, and propose that all-optical devices should be developed in the direction of ring resonators and finding better new two-dimensional materials. We believe that all-optical devices will maintain high-speed development, acting as a cornerstone to promote the progress of all-optical systems.

**Keywords:** all-optical devices, two-dimensional material, optical nonlinear effect, thermo-optic effect**PACS:** 42.79.Hp, 81.07.Bc, 78.20.N-, 42.65.-k**DOI:** [10.7498/aps.69.20200654](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654)

---

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB2203503), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61435010, 61575089, 61705140, 61805146), and the “National” Taipei University of Technology-Shenzhen University Joint Research Program, China (Grant No. 2019007).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gxgcwang@163.com](mailto:gxgcwang@163.com)



## 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

### Two-dimensional material as a saturable absorber for mid-infrared ultrafast fiber laser

Zhang Qian Jin Xin-Xin Zhang Meng Zheng Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 188101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200472

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200472>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 基于二维纳米材料的超快脉冲激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials

物理学报. 2019, 68(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190751>

#### 基于铋纳米片可饱和吸收被动调Q中红外单晶光纤激光器

Bismuth nanosheets based saturable-absorption passively Q-switching mid-infrared single-crystal fiber laser

物理学报. 2020, 69(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200337>

#### 基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

#### 光纤激光器中包层功率剥离器散热性能的优化

Optimization of thermal performance of cladding power stripper in fiber laser

物理学报. 2020, 69(1): 014204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191093>

#### 1064 nm固体激光器和光纤激光器在制备压缩真空态光场实验中的对比研究

Comparative study of squeezed vacuum states prepared by using 1064-nm solid-state and fiber-laser as pump source

物理学报. 2019, 68(12): 124201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182304>

#### 基于噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术实现光纤激光器到1530.58 nm NH<sub>3</sub>亚多普勒饱和光谱的频率锁定

Frequency locking of fiber laser to 1530.58 nm NH<sub>3</sub> sub-Doppler saturation spectrum based on noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy technique

物理学报. 2018, 67(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172541>

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<sup>†</sup> 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  $2\ \mu\text{m}$  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 ( $2\text{--}20\ \mu\text{m}$  波长范围) 是一个重要的光谱区, 包含多个大气窗口 (如  $3\text{--}5\ \mu\text{m}$  和  $8\text{--}14\ \mu\text{m}$ )<sup>[1]</sup>, 同时涵盖了大部分化学和生物分子指纹区 ( $7\text{--}20\ \mu\text{m}$ )<sup>[2]</sup>, 为许多气体<sup>[3]</sup>、液体<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>、气体传感<sup>[6,7]</sup>、中红外长波段抽运<sup>[8–10]</sup> 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)<sup>[11,12]</sup>; 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)<sup>[13,14]</sup>. 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<sup>[15]</sup> 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.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [mengzhang10@buaa.edu.cn](mailto: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<sup>[16]</sup>, 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<sup>[17,18]</sup>; 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  $\mu\text{m}$  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))<sup>[19]</sup>. 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

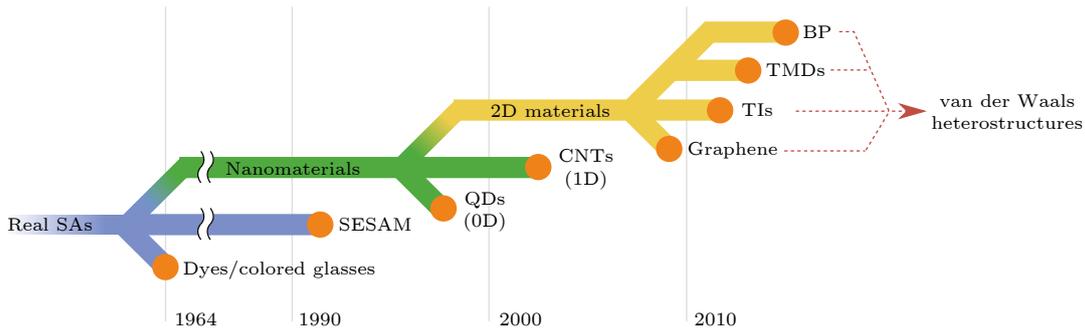


图 1 超快脉冲激光器中实体可饱和吸收体研究进展<sup>[16]</sup>

Fig. 1. Development of materials as real saturable absorber (SA) in lasers<sup>[16]</sup>.

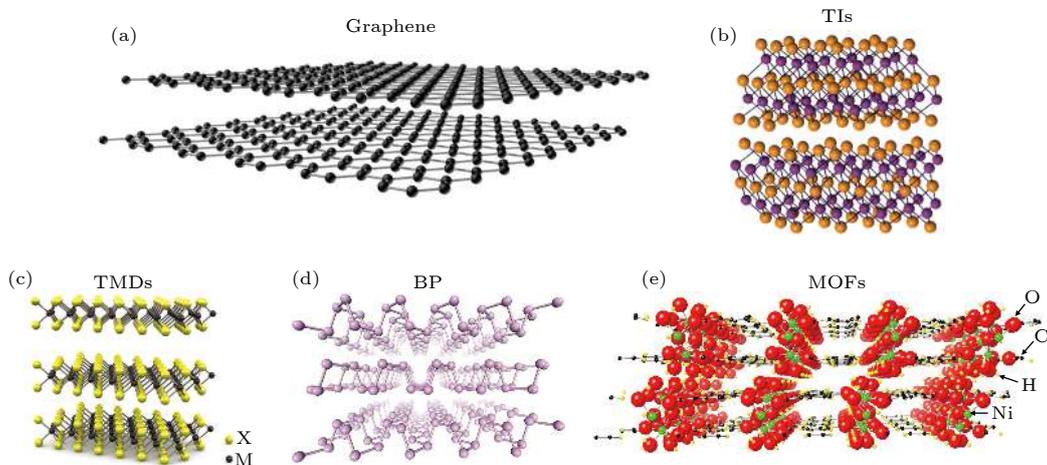


图 2 二维纳米材料原子结构图 (a) 石墨烯<sup>[19]</sup>; (b) TIs<sup>[23]</sup>; (c) TMDs<sup>[28,29]</sup>; (d) BP<sup>[36]</sup>; (e) MOFs<sup>[41]</sup>

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

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<sup>[20,21]</sup>. 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<sup>[22]</sup>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)<sup>[23]</sup>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Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>三种类型<sup>[24–26]</sup>, 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-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)首次作为可饱和吸收体产生中红外超快激光脉冲<sup>[27]</sup>.

TMDs是具有统一化学通式MX<sub>2</sub>的一类材料, 其中M是指过渡金属元素(如: 钼、钨、铌、铪、铌、铪、铌、铪), X是指硫族元素(如: 硫、硒、碲)(图2(c))<sup>[28,29]</sup>. 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耳斯力结合. 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<sup>[30–33]</sup>. 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<sup>[34,35]</sup>.

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))<sup>[36]</sup>. 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<sup>[37–39]</sup>. 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<sup>[40]</sup>.

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))<sup>[41]</sup>. 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<sup>[42]</sup>、超级电容器<sup>[43]</sup>、非线性光学<sup>[44]</sup>、化学传感<sup>[45]</sup>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<sup>[41]</sup>.

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(MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>)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<sup>[46]</sup>和拓扑转化法<sup>[47]</sup>. 自上而下剥离

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	—

法通过破坏二维纳米材料层间范德瓦耳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<sup>[48,49]</sup>、液相剥离法<sup>[50]</sup>、离子插层剥离法<sup>[51]</sup>。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。

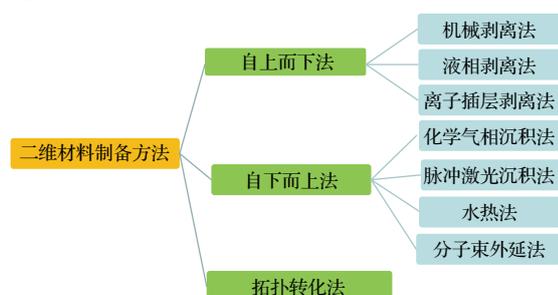


图3 二维纳米材料制备方法原理图: 自上而下、自下而上、拓扑转化法

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片片状物的方法。Novoselov 等<sup>[52]</sup>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耳斯力等层间结合力, 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<sup>[53,54]</sup>。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耳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<sup>[47]</sup>, 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<sup>[55]</sup>。

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<sup>[41]</sup>。

## 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<sup>[56,57]</sup>、TIs<sup>[58,59]</sup>、TMDs<sup>[60,61]</sup>、BP<sup>[62]</sup>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:

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

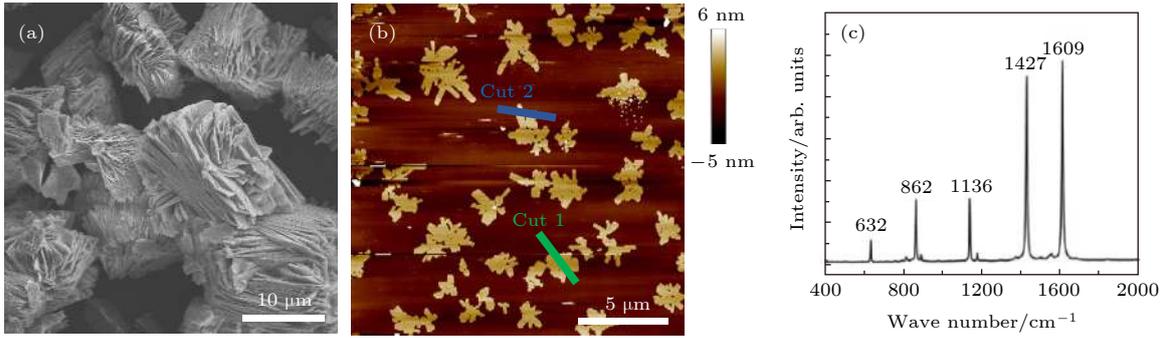


图 4 Ni-MOF 结构特征图 (a) Ni-MOF SEM 图; (b) Ni-MOF AFM 图; (c) Ni-MOF 拉曼谱<sup>[41]</sup>

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<sup>[41]</sup>.

其中,  $T(I)$  是透过率,  $\Delta T$  表示调制深度,  $I_{\text{sat}}$  表示饱和强度,  $T_{\text{ns}}$  是非线性损耗. 可通过双探头平衡探测法<sup>[63]</sup>和 Z-扫描测量法<sup>[64]</sup>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和吸收特性曲线 (图 5(b))<sup>[41]</sup>. 采用此种同步测量法能够有效降

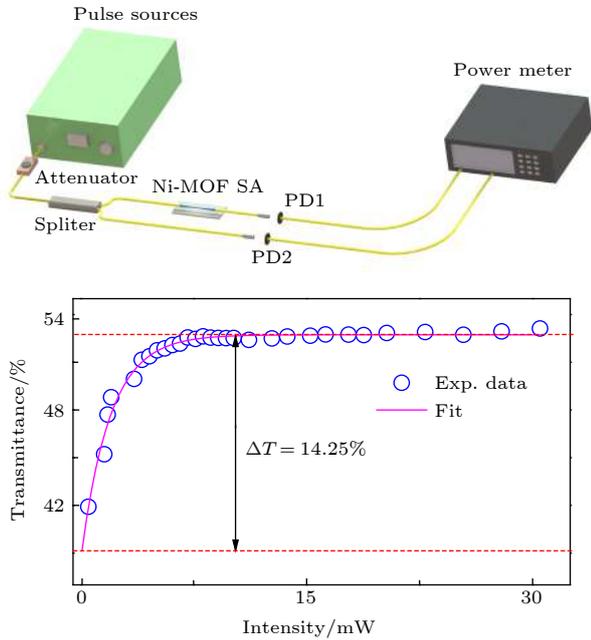


图 5 (a) 双探头平衡探测法装置; (b) 1934 nm 激光照射下材料可饱和和吸收体数据及其拟合曲线<sup>[41]</sup>

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<sup>[41]</sup>.

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, 仍被认为是二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<sup>[64]</sup>. 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-扫描可饱和和吸收特性典型曲线图如图 6(b) 所示<sup>[55]</sup>.

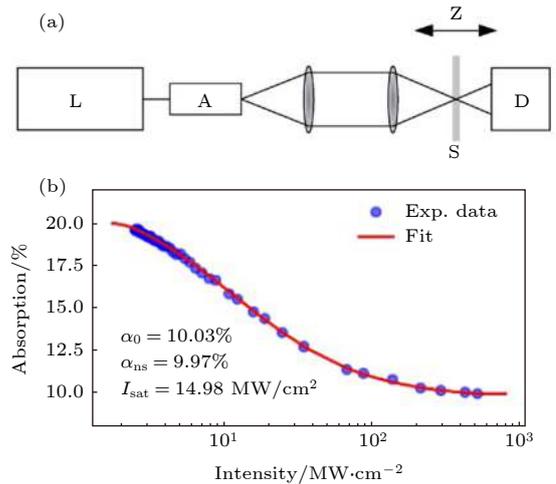


图 6 (a) 开孔 Z-扫描实验装置<sup>[64]</sup>; (b) 基于 Z-扫描可饱和和吸收特性曲线图<sup>[55]</sup>

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

## 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<sup>[65]</sup>, 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<sup>[66]</sup>, 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<sup>[41,65]</sup>. 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.

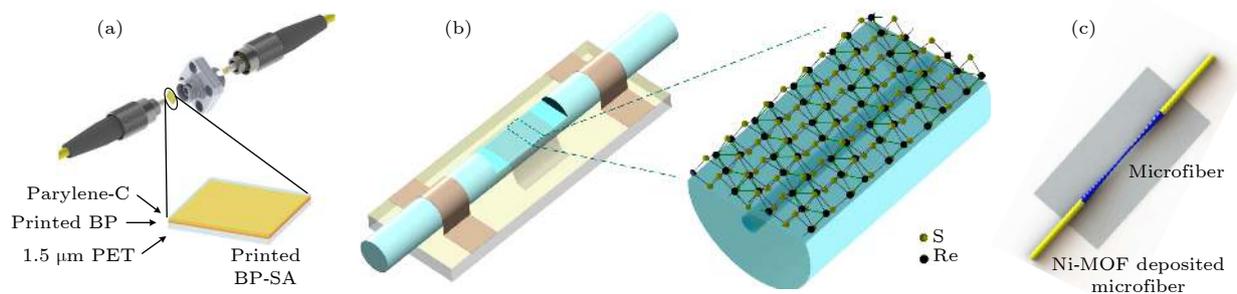


图 7 二维纳米材料光纤集成: 传输集成法 ((a) 三明治结构材料转移至光纤端面<sup>[66]</sup>); 倏逝波集成法 ((b) D 型光纤<sup>[65]</sup>, (c) 锥形光纤<sup>[41]</sup>)

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

## 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<sup>[56]</sup>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  $1.94 \mu\text{m}$ , 脉宽为  $3.6 \text{ ps}$ , 平

均功率为  $2 \text{ mW}$ , 重复频率为  $6.46 \text{ MHz}$ (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  $2 \mu\text{m}$  波段<sup>[22,67,68]</sup>. 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<sup>[69]</sup>通过 Er:ZBLAN 光纤, 基于多层石墨烯可饱和吸收体首次实现在  $2.78 \mu\text{m}$  锁模激光脉冲输出, 激光腔平均输出功率为  $18 \text{ mW}$ , 重复频率为  $25.4 \text{ MHz}$ . 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  $2\text{—}3 \mu\text{m}$ . 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<sup>[70,71]</sup>. Sotor 等<sup>[40]</sup>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<sup>[72]</sup>. Qin 等<sup>[73]</sup>首次在 3.5  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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<sup>[74]</sup>在 2017 年首次基于 TMDs- $\text{WTe}_2$  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<sup>[27]</sup>首次基于 TIs- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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<sup>[41]</sup>首次实现了基于 Ni-MOFs 的 2  $\mu\text{m}$  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<sup>[22,27,40,41,56,67-69,72-74]</sup>. 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  $\mu\text{m}$  和 3.5  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ , 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 $\mu\text{m}$ 飞秒光纤激光器

中红外 2  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  波段超快激光脉冲可通过掺铥或掺铱增益光纤产生<sup>[75]</sup>, 由于掺铱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  $\mu\text{m}$  波段均表征为负色散, 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, 光谱谱宽小于 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<sup>[76,77]</sup>, 即腔内净色散趋近于零, 激光腔内传输的脉冲经历

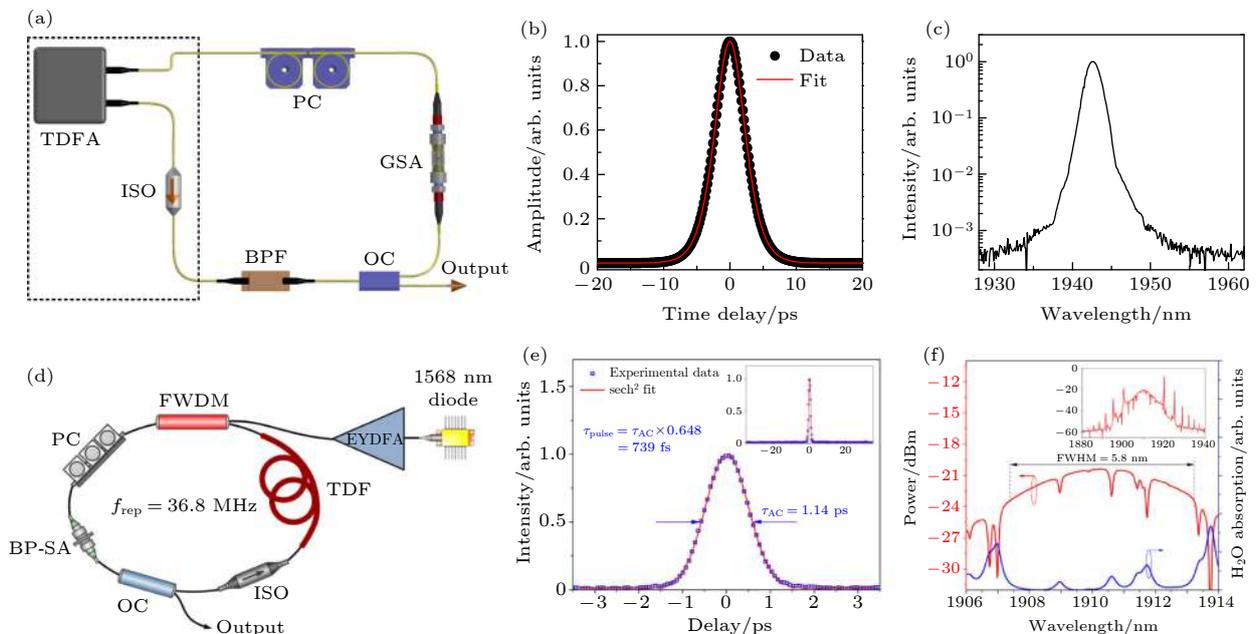


图 8 (a) 石墨烯脉冲激光器装置图<sup>[56]</sup>; (b) 脉冲自相关图; (c) 光谱图; (d) BP 脉冲激光器装置图<sup>[40]</sup>; (e) 脉冲自相关图; (f) 光谱图  
Fig. 8. (a) Setup of graphene based mode-locked fiber laser<sup>[56]</sup>; (b) autocorrection trace; (c) optical spectrum; (d) setup of the BP mode-locked fiber laser<sup>[40]</sup>; (e) autocorrelation 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  $\mu\text{m}$  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	$\lambda/\text{nm}$	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 <sub>2</sub>	MSD	TDF	1915	1.25	18.72	39.9	[74]
TIs-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	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/铈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	$\lambda/\text{nm}$	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 <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Optically	Tm/Ho	1909	1260	21.5	3.6	[81]
TIs-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	ME	Tm/Ho	1935	795	27.9	5.6	[27]
TMDs-WSe <sub>2</sub>	CVD	Tm	1864	1160	11.36	3.19	[61]
TMDs-MoTe <sub>2</sub>	CVD	Tm	1930	952	14.35	4.45	[60]
TMDs-MoSe <sub>2</sub>	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]

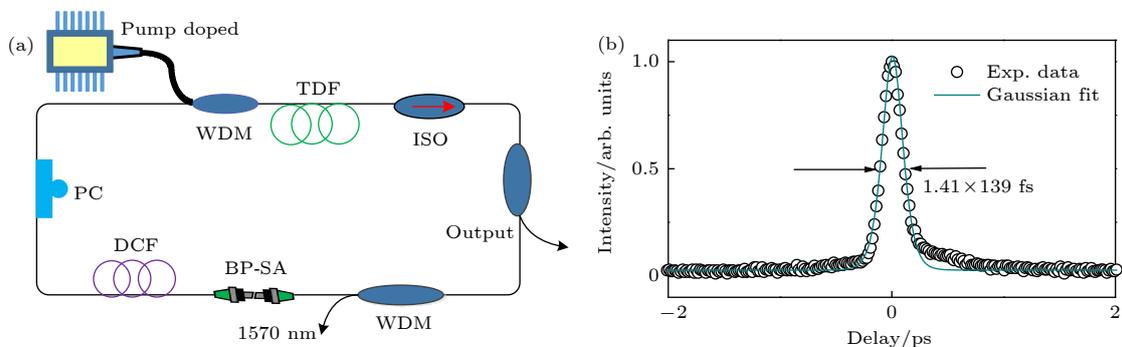


图 9 基于 BP 可饱和吸收体色散管理掺铥锁模光纤激光器最短脉冲 (a) 激光器实验装置图; (b) 锁模脉冲自相关图 [83]

Fig. 9. The shortest-pulse Tm-doped fiber laser based on BP at 2  $\mu\text{m}$  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<sup>[80]</sup>. 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<sup>[40]</sup>.

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)<sup>[83]</sup>. 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  $\mu\text{m}$  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, Klimczak 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, Zybala 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. Sel. 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. Sel. 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, Klimczak 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<sup>\*</sup>

Zhang Qian   Jin Xin-Xin   Zhang Meng<sup>†</sup>   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)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51778030, 51978024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [mengzhang10@buaa.edu.cn](mailto:mengzhang10@buaa.edu.cn)



## 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

### Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber

Long Hui Hu Jian-Wei Wu Fu-Gen Dong Hua-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 188102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201235

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

基于WS<sub>2</sub>可饱和吸收体的调Q锁模T<sub>m</sub>, Ho: LLF激光器

Passively Q-switched mode-locked T<sub>m</sub>, Ho:LLF laser with a WS<sub>2</sub> saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114207>

基于二维纳米材料的超快脉冲激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials

物理学报. 2019, 68(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190751>

MnPS<sub>3</sub>可饱和吸收体被动锁模掺铒光纤激光器双波长激光

Dual-wavelength self-starting mode-locking Er-doped fiber laser with MnPS<sub>3</sub> saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 184208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200342>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

基于石墨烯可饱和吸收体的纳秒锁模掺铋光纤激光器

Nanosecond mode-locked T<sub>m</sub>-doped fiber laser based on graphene saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114209 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114209>

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.

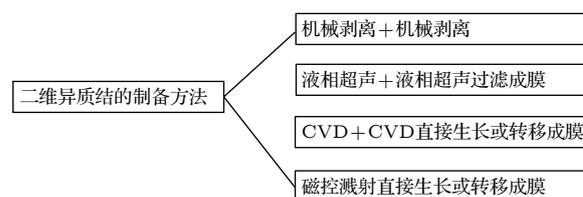


图 1 二维异质结可饱和吸收体主要制备方法

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>.

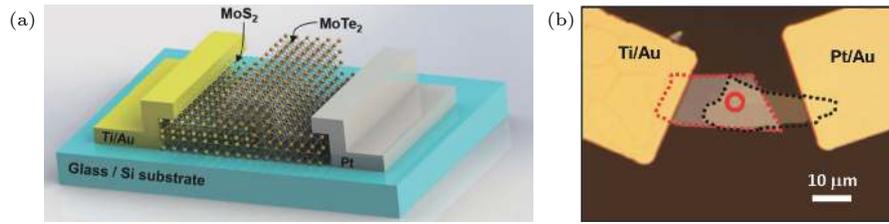


图 2 (a) 机械剥离  $\alpha$ -MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结示意图<sup>[40]</sup>; (b) 器件结构图<sup>[40]</sup>

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

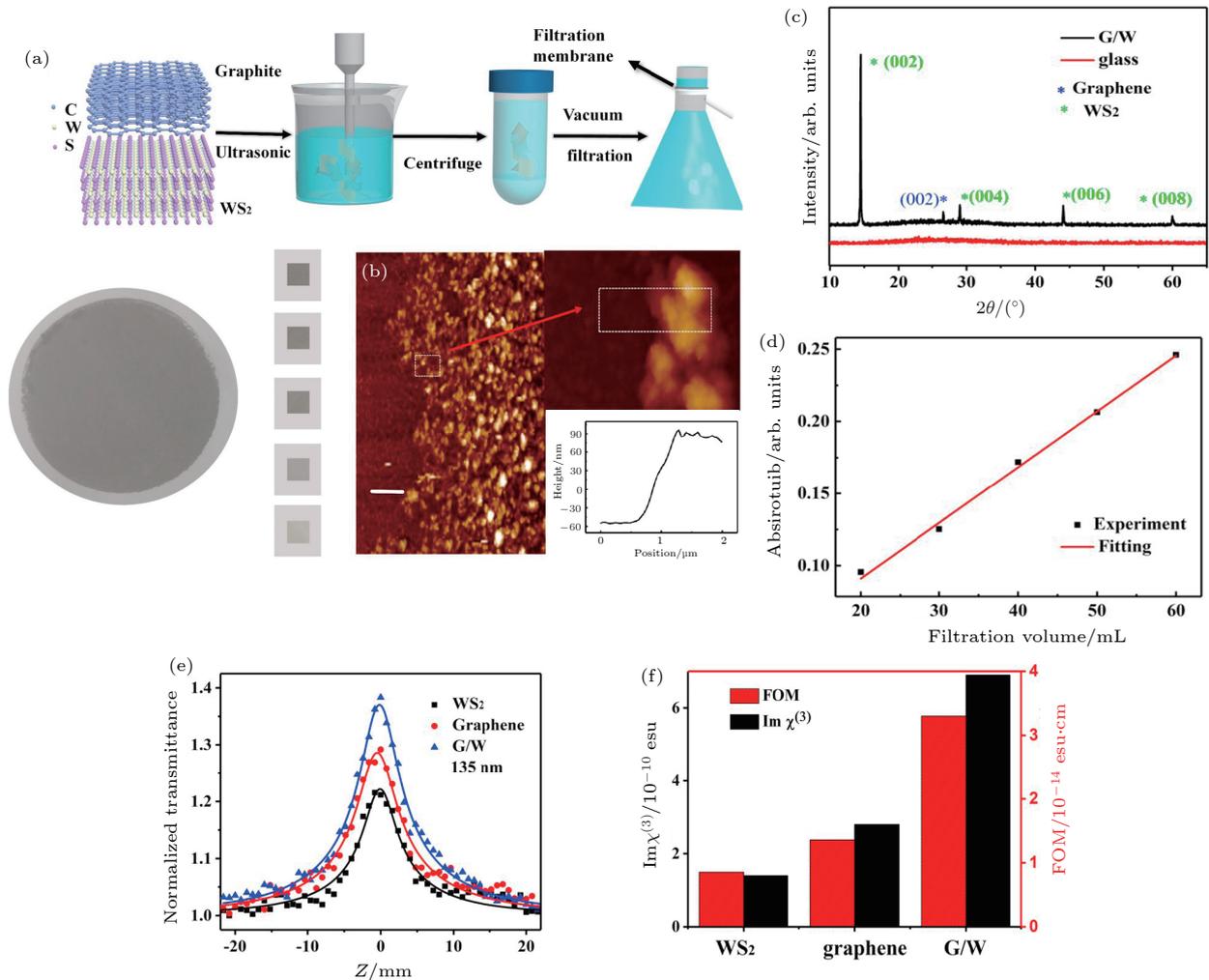


图 3 (a) 液相超声剥离法制备 WS<sub>2</sub>/Graphene 异质结流程图及不同掺杂含量对成膜厚度的影响; (b) 异质结原子力显微镜图; (c) X 射线衍射图; (d) 吸收强度随抽滤体积的变化; (e) WS<sub>2</sub>, Graphene, 及 WS<sub>2</sub>/Graphene 异质结 Z-扫描结果; (f) WS<sub>2</sub>, Graphene, 及 WS<sub>2</sub>/Graphene 三阶非线性系数及 FOM 比较<sup>[41]</sup>

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

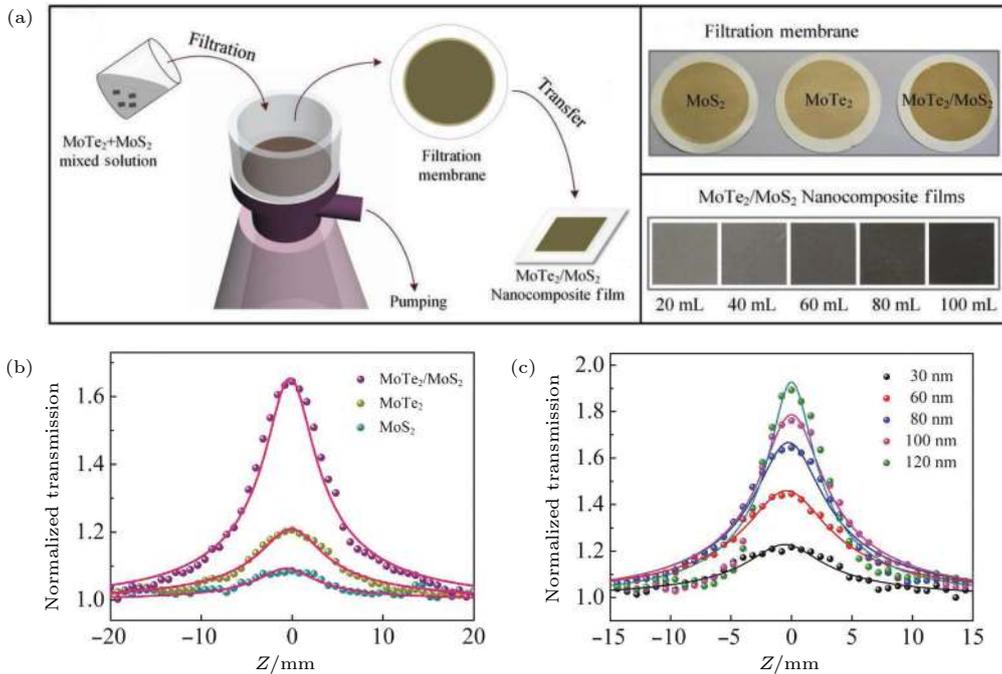


图 4 (a) 液相超声剥离法制备 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结流程图及不同掺杂含量对成膜厚度的影响; (b) MoTe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, 及 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的 Z-扫描结果; (c) 不同厚度的 MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结薄膜 Z-扫描结果<sup>[47]</sup>

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

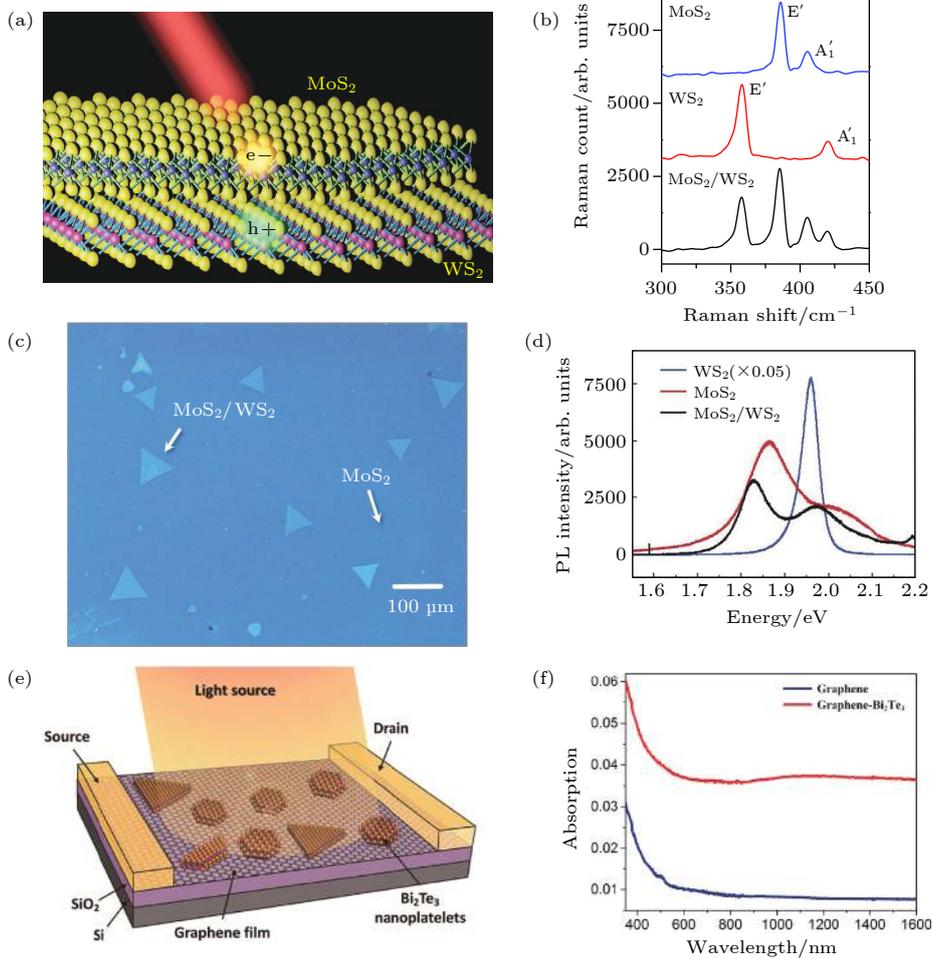


图 5 (a), (b) CVD 制备的单层  $\text{MoS}_2$  并转移到单层  $\text{WS}_2$  上组成  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结及其特征拉曼光谱<sup>[53]</sup>; (c), (d) 三角形的  $\text{WS}_2$  生长在  $\text{MoS}_2$  薄膜上, 及相应的 PL 光谱<sup>[54]</sup>; (e), (f)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒生长在石墨烯薄膜上形成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  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 Graphene and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  heterostructure<sup>[55]</sup>.

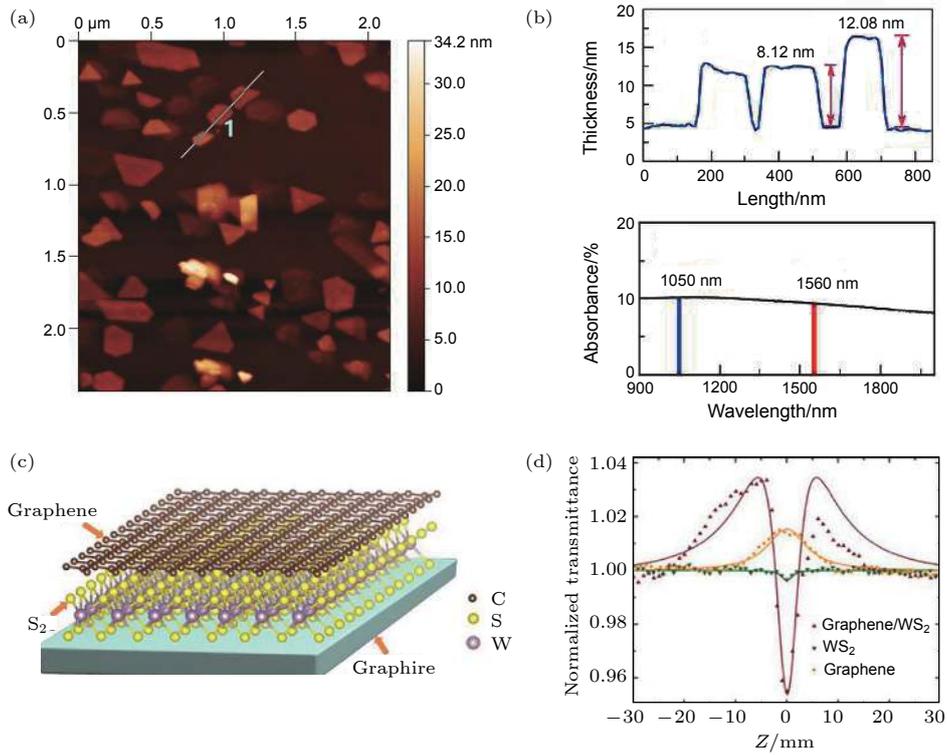


图 6 (a)–(c) 两次 CVD 法合成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  AFM 图和对应的厚度, 以及在 900–2000 nm 波段内吸收光谱<sup>[56]</sup>; (d), (e) CVD 转移法制备  $\text{WS}_2\text{-Graphene}$  异质结构图及 Z-扫描曲线<sup>[32]</sup>

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>.

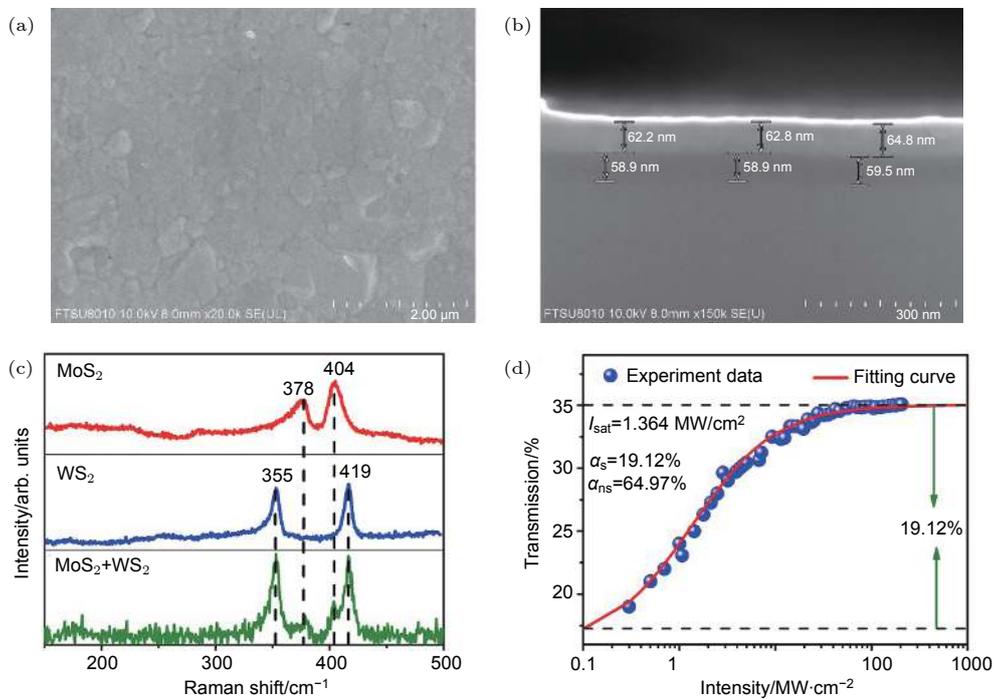


图 7 (a), (b) 磁控溅射得到的  $\text{MoS}_2\text{-WS}_2$  扫描电子显微镜正面图和剖面图; (c) Raman 光谱; (d) 异质结的入射光强度和透过率之间的关系图<sup>[57]</sup>

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].

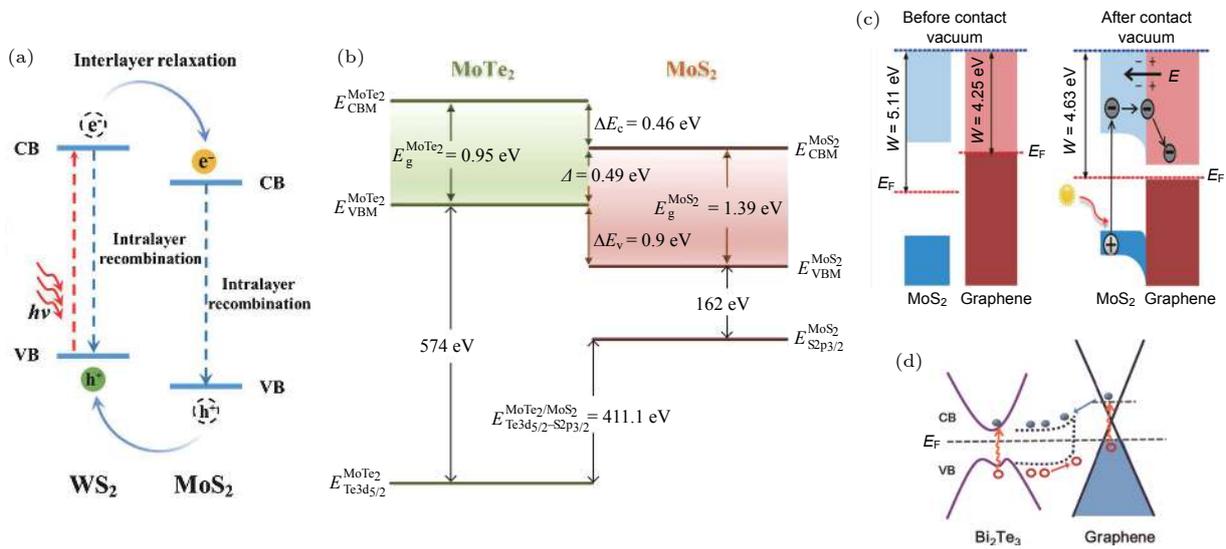


图 8 (a)  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  异质结 [63]; (b)  $\text{MoTe}_2/\text{MoS}_2$  异质结 [47]; (c)  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  异质结 [64]; (d)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Graphene}$  异质结能带及载流子迁移图 [55]

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

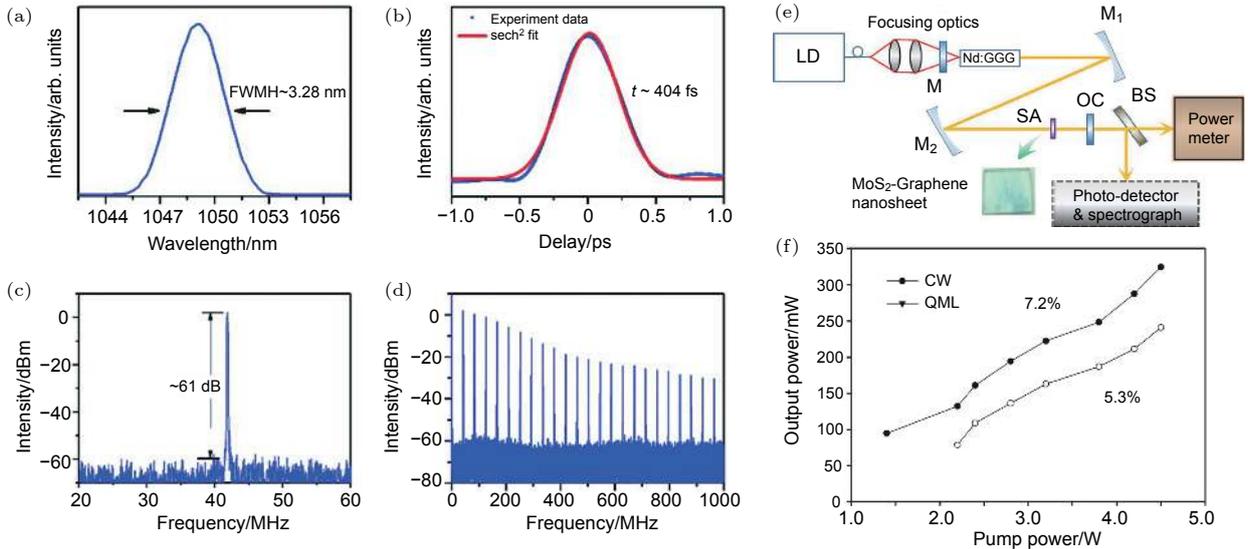


图 9  $\text{Te}/\text{BP}$  异质结锁模激光器的输出特性 (a), (b) 测得的  $404\text{ fs}$  的自相关图和相应的频谱; (c), (d) 分别记录宽距和窄距的频谱<sup>[65]</sup>;  $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$  异质结激光器 (e) 原理设置和 (f) 结构的连续波 (CW) 和 Q 开关锁模 (QML) 的输出功率与抽运功率关系图<sup>[34]</sup>

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

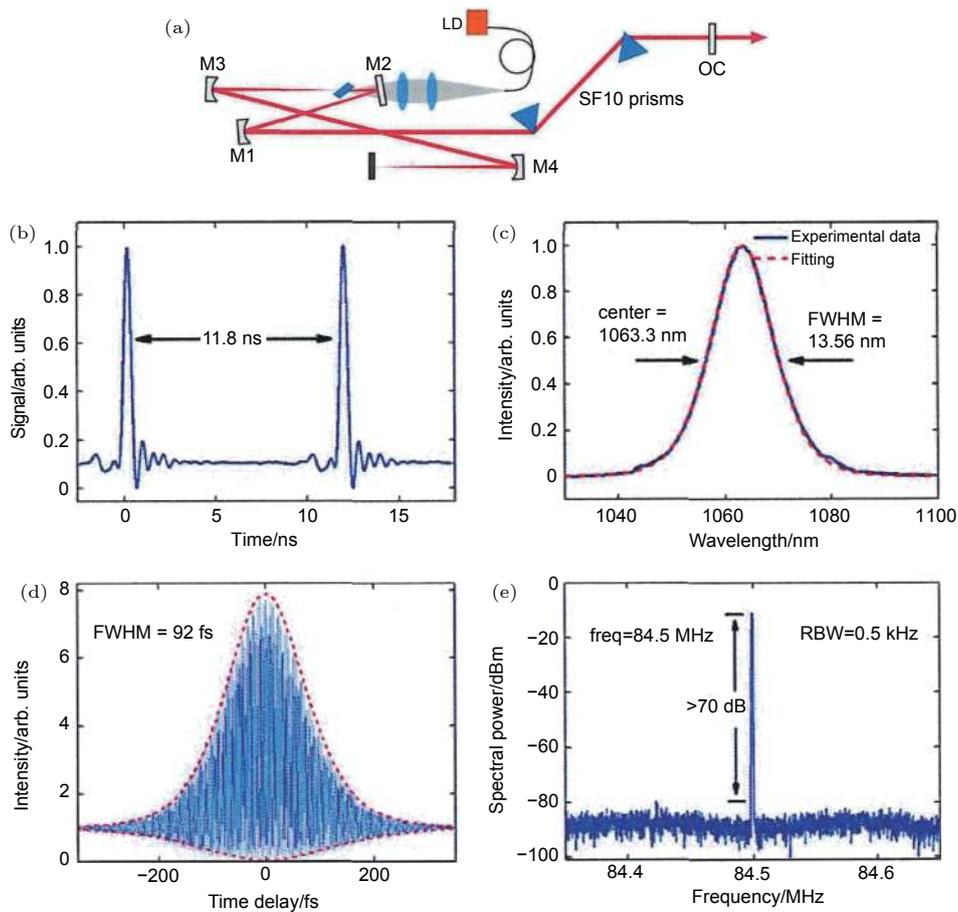


图 10 (a) 基于石墨烯/二硫化钼异质结锁模激光器装置图; (b) 锁模脉冲时域图; (c) 锁模光谱图; (d) 自相关曲线; (e) 频谱图<sup>[66]</sup>  
 Fig. 10. (a) Schematic of graphene/MoS<sub>2</sub> heterojunction mode-locked laser device; (b) pulse trains; (c) spectrum; (d) autocorrelation trace for 92 fs duration; (e) frequency spectrum<sup>[66]</sup>.

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

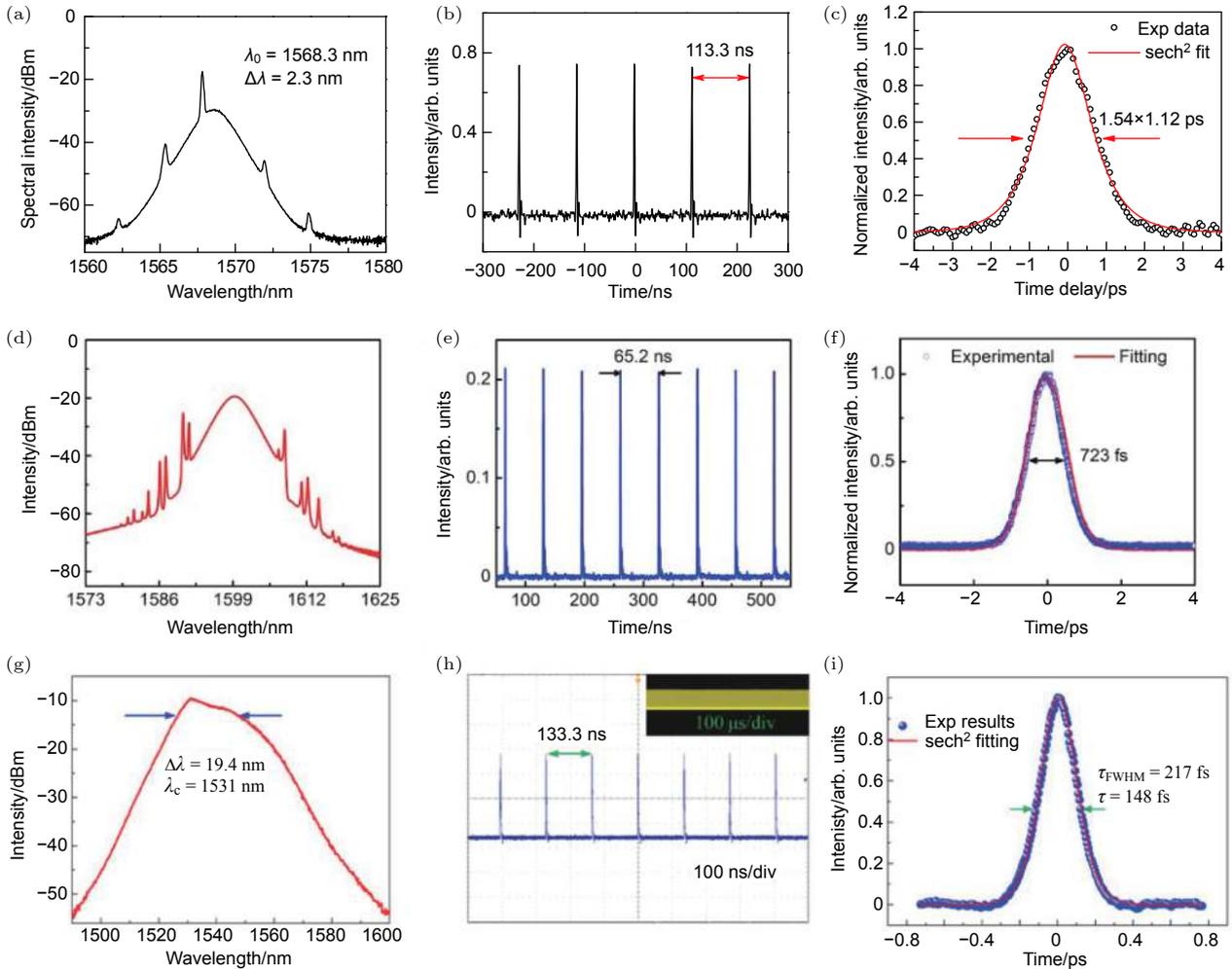


图 11 (a)–(c) Graphene/WS<sub>2</sub> 异质结的锁模性能 ((a) 光谱、(b) 脉冲序列、(c) 自相关曲线)<sup>[69]</sup>; (d)–(f) Graphene/Mo<sub>2</sub>C 异质结的锁模性能 ((d) 光谱、(e) 脉冲序列、(f) 自相关曲线)<sup>[70]</sup>; (g)–(i) Graphene/phosphorene 异质结的锁模性能 ((g) 光谱、(h) 脉冲序列、(i) 自相关曲线)<sup>[71]</sup>

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

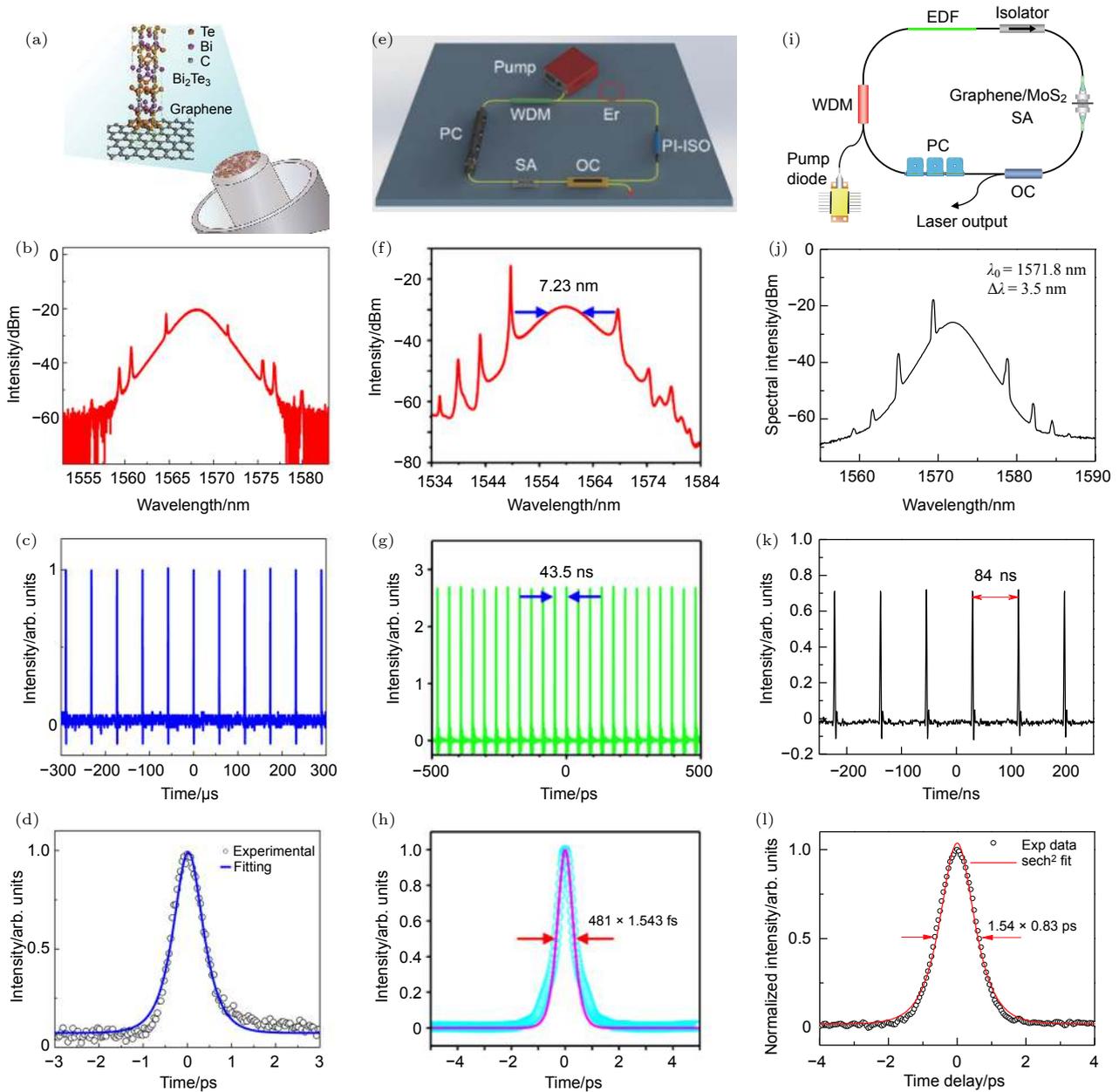


图 12 (a) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结在光纤耦合器端面的示意图; (b)—(d) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的锁模特性 ((b) 光谱、(c) 脉冲序列、(d) 自相关曲线)<sup>[72]</sup>; (e) 掺铒光纤激光器示意图; (f)—(h) Graphene/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 异质结的锁模特性 ((f) 光谱、(g) 脉冲序列、(h) 自相关曲线)<sup>[73]</sup>; (i) 掺铒光纤激光器示意图; (j)—(l)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

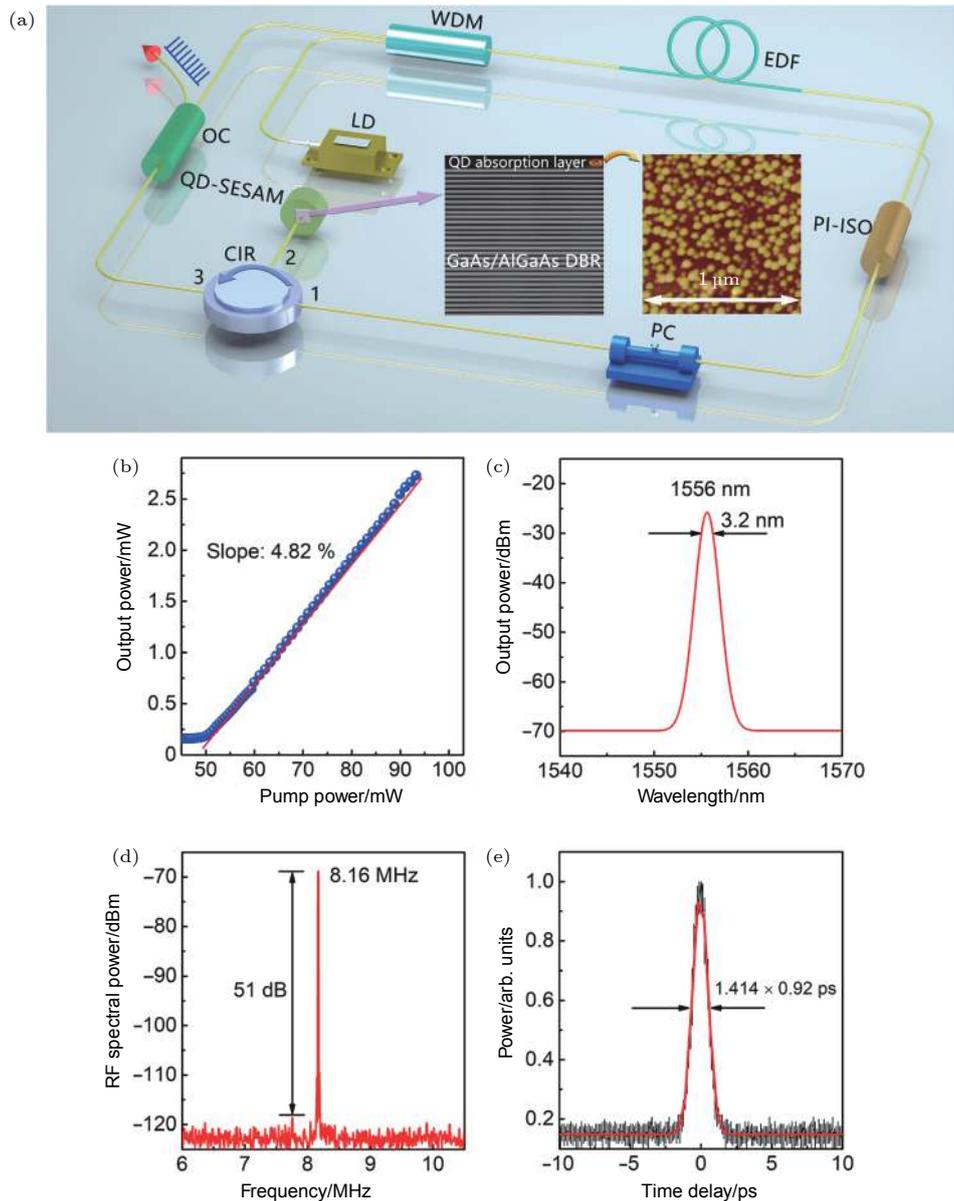


图 13 (a) InAs/GaAs QD 异质结可饱和吸收镜在 1550 nm 锁模时所用的实验装置; 插图为量子点可饱和吸收体的截面透射电子显微镜图像和它的  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  的 AFM 图像; (b)—(e) 可饱和吸收体在 1550 nm 的锁模特性: (b) 输出功率与抽运功率的变化关系; (c) 输出光谱; (d) 锁模光纤激光器的 RF 光谱; (e) 自相关曲线<sup>[75]</sup>

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.

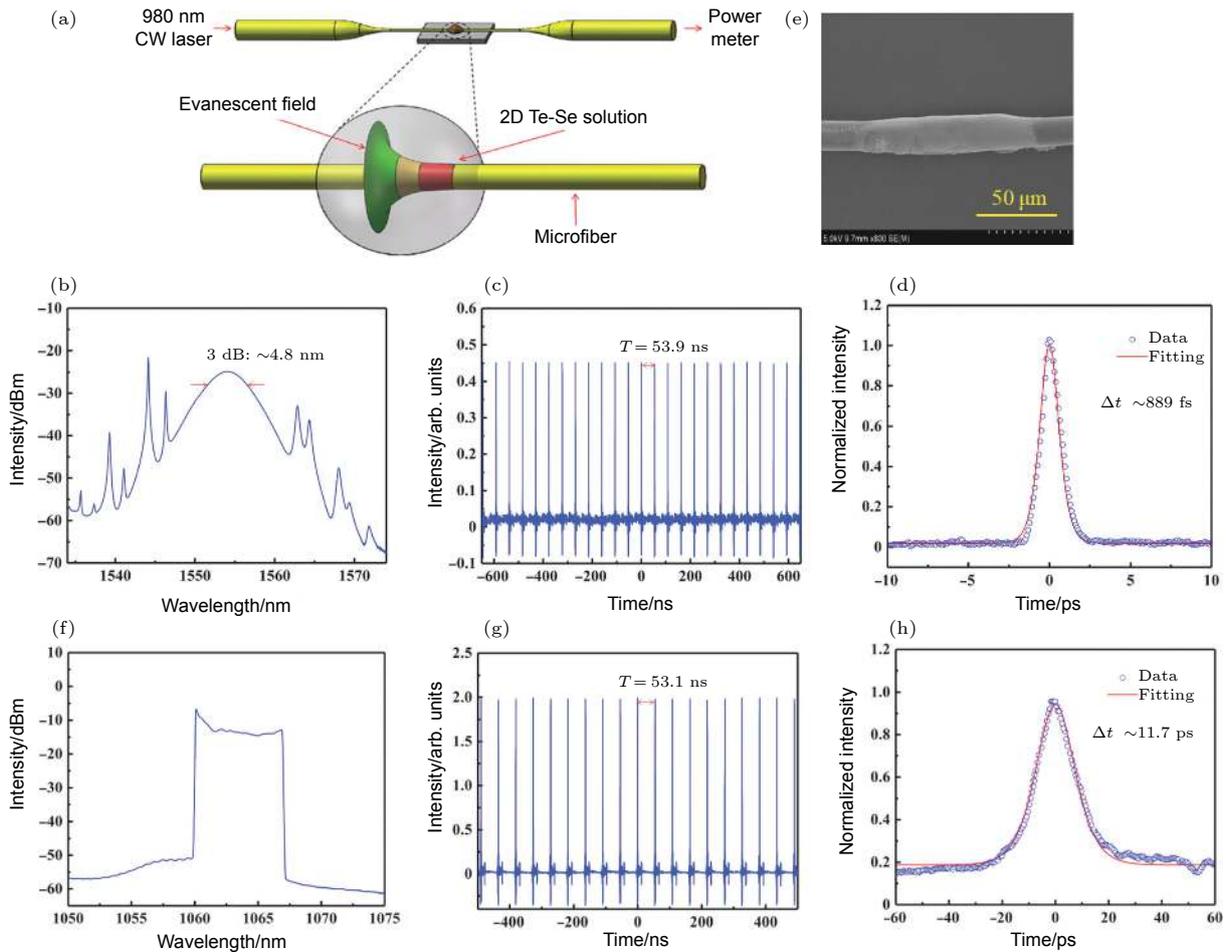


图 14 (a) 纤芯沉积样品示意图; (b)—(d) 样品 Te 的锁模性能 ((b) 光谱、(c) 脉冲序列、(d) 自相关曲线); (e) 50  $\mu\text{m}$  尺度下的样品显微照片; (f)—(h) 掺镱光纤激光器的自启动锁模性能 ((f) 光谱、(g) 脉冲序列、(h) 自相关曲线)<sup>[76]</sup>

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.

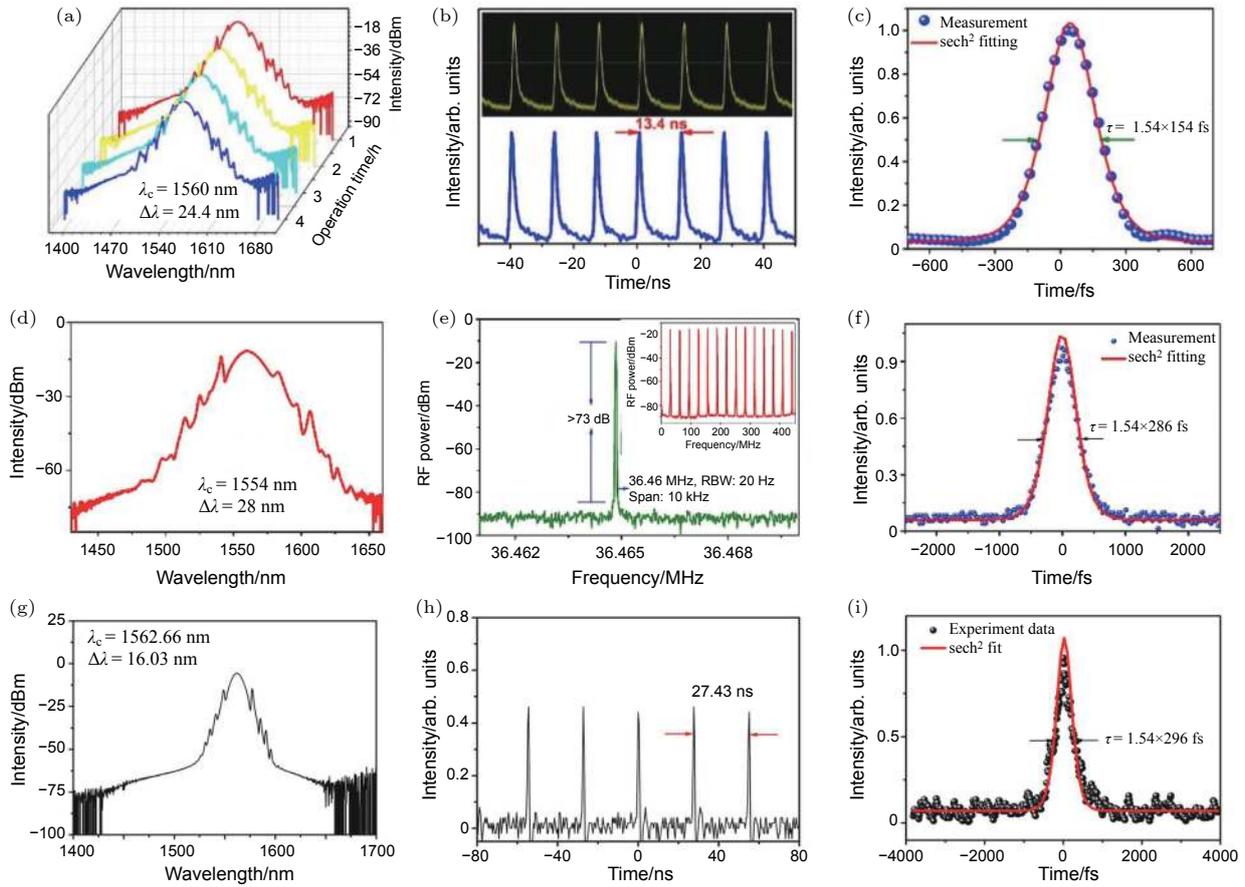


图 15 (a)–(c) MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((a) 光谱、(b) 脉冲序列、(c) 自相关曲线)<sup>[57]</sup>; (d)–(f) MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((d) 光谱、(e) 频谱、(f) 自相关曲线)<sup>[77]</sup>; (g)–(i) WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结锁模特性 ((g) 光谱、(h) 频谱、(i) 自相关曲线)<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, 张哈 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)



## 基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器

张多多 刘小峰 邱建荣

### Ultrafast optical switches and pulse lasers based on strong nonlinear optical response of plasmon nanostructures

Zhang Duo-Duo Liu Xiao-Feng Qiu Jian-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 189101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200456

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200456>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

基于WS<sub>2</sub>可饱和吸收体的调Q锁模T<sub>m</sub>, Ho: LLF激光器

Passively Q-switched mode-locked T<sub>m</sub>, Ho:LLF laser with a WS<sub>2</sub> saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114207>

基于超表面的Tamm等离激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

MnPS<sub>3</sub>可饱和吸收体被动锁模掺铒光纤激光器双波长激光

Dual-wavelength self-starting mode-locking Er-doped fiber laser with MnPS<sub>3</sub> saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 184208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200342>

旋转对称表面等离激元结构中极端局域光场的准正则模式分析

Quasinormal mode analysis of extremely localized optical field in body-of-revolution plasmonic structures

物理学报. 2019, 68(14): 147104 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190434>

等离激元能带结构与应用

Plasmonic band structures and its applications

物理学报. 2020, 69(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200193>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# 基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器\*

张多多<sup>1)</sup> 刘小峰<sup>1)†</sup> 邱建荣<sup>2)‡</sup>

1) (浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

2) (浙江大学光电科学与工程学院, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2020年3月27日收到; 2020年5月13日收到修改稿)

非线性光学作为现代光学的一门重要分支, 在各个领域都有着重要的研究意义和应用价值. 然而, 受限于材料固有的非线性极化率与外来光场的有限作用长度, 其非线性光学响应很弱. 等离激元纳米结构可以将外来光场束缚在纳米结构周围, 在光谱共振局域空间内形成一个巨大的电磁场增强, 从而极大地促进光与物质的相互作用, 提高了非线性光学响应. 超快脉冲激光由于其优异的性能已经广泛应用于光通信、精密测量、生物医学、军用激光武器等重要领域, 虽然商用的激光器已经发展得非常成熟, 可以达到超高的峰值功率、超短的脉宽以及超高的重频, 但是在中远红外波段的超快脉冲研究仍然是一个缺口, 所以寻找一种性能优异的可饱和吸收体材料对于脉冲激光的发展具有重要的意义. 本文综述了基于贵金属和非贵金属的等离激元纳米结构在超快光开关和脉冲激光方面的应用进展. 很多宽禁带半导体, 通过掺杂可以表现出类似金属的性质, 由于掺杂可以形成自由载流子, 当其尺寸在纳米尺度时, 就会表现出局域表面等离激元共振的特性, 从而实现超快的非线性光学响应, 并且掺杂的载流子浓度不能达到金属载流子的浓度, 可以有效减小过高载流子引起的带间损耗. 通过泵浦探测和 Z 扫描测试发现, 这些等离激元纳米结构在红外波段表现出超快的非线性光学响应以及宽带可调的性质, 可以产生几百飞秒量级的脉冲激光, 表明它们在超快光子学领域有很大的应用前景. 最后总结了不同体系等离激元材料的优势和不足, 展望了未来的发展和需要改进的工作.

**关键词:** 非线性光学, 可饱和吸收体, 表面等离激元, 脉冲激光

**PACS:** 91.30.Fn, 42.65.-k, 42.60.Fc

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200456

## 1 引言

1960年美国科学家 Maiman<sup>[1]</sup> 研制成功第一台红宝石激光器, 激光的发明开启了非线性光学领域研究的大门. 在第一台红宝石激光器问世六年后, DeMaria 及其合作者<sup>[2]</sup> 基于钕玻璃 (Nd:Glass) 激光器利用被动锁模技术获得了皮秒量级的激光脉冲输出, 从此开辟出超短脉冲激光器及其应用的研究领域. 超快脉冲激光由于具有优越的性能已广

泛应用于各个领域, 例如大容量光通信、基础研究、高精度材料加工、精密测量、生物医学成像、精密光谱学等<sup>[3-6]</sup>. “飞秒化学”的创始人 Zewail<sup>[7]</sup> 利用飞秒激光脉冲的超短时域特性研究了化学反应的超快过程而获得了 1999 年诺贝尔化学奖. Donna Strickland 和 Gerard Mourou 凭借啁啾脉冲放大技术而获得 2018 年诺贝尔物理学奖.

产生脉冲激光主要有两种方式: 调  $Q$  和锁模. 使用可饱和吸收体的光开关效应被认为是驱动脉冲激光产生的最为便捷的手段之一. 对于低强度的

\* 国际重点研发计划 (批准号: 2018YFB1107200) 和国家自然科学基金 (批准号: 61775192, 51772270) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xfliu@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qjr@zju.edu.cn

激光, 可饱和吸收体的吸收很大, 而高强度的激光吸收很小. 因此, 当一个激光脉冲经过可饱和吸收体器件时, 脉冲的峰值处很容易使可饱和吸收体饱和而损耗小, 而两翼处的强度低而损耗大, 经过激光腔的来回振荡, 这个效应会很快放大直到达到稳定状态而产生脉冲序列输出 (如图 1 所示)<sup>[3]</sup>. 相比于基于主动调制的脉冲产生技术, 基于可饱和吸收体作为光开关能够获得不同波长的、结构紧凑、稳定、价格低廉以及更加实用的超快脉冲光源, 以满足不同应用领域的多样化的需求.

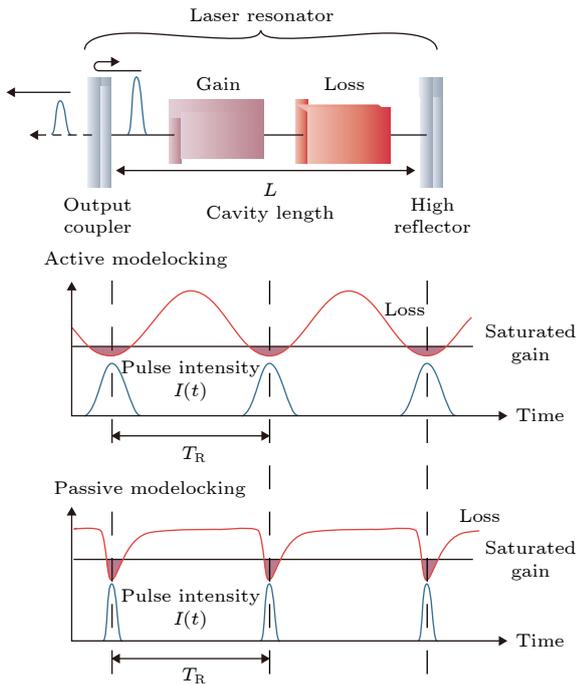


图 1 锁模产生脉冲激光示意图<sup>[3]</sup>

Fig. 1. Schematic illustration of the mechanism of mode-locking<sup>[3]</sup>.

这就要求可饱和吸收体材料考虑以下几个主要参数: 1) 恢复时间. 恢复时间越短意味着响应速度越快, 越有利于产生超短的激光脉冲. 2) 合适的调制深度. 合适的调制深度易于启动锁模, 调制深度越小, 越难启动锁模. 一般来说, 脉冲宽度  $\tau_p$  与可饱和吸收体的调制深度成反比,  $\tau_p \propto (2/\Delta R)^\beta$ ,  $\beta > 0$ , 可见大的调制深度还有利于获得更短的脉冲. 3) 宽的工作波段. 可宽带工作的可饱和吸收体是获得宽带可调的脉冲激光光源的技术前提, 尤其是对于中红外波段 (如 2.0, 3.0  $\mu\text{m}$  等军事和民用都非常重要的应用窗口). 4) 非饱和损耗. 非饱和损耗包括表面粗糙带来的散射以及杂质和缺陷产生的吸收等. 非饱和损耗越小, 意味着器件的能耗

越小, 非饱和损耗大会因为热效应等原因对器件产生不可逆的损伤; 5) 损伤阈值. 研究期望得到的可饱和吸收器件具有很高的损伤阈值并且具有优良的化学稳定性和热稳定性. 6) 成本低和易于集成. 这对于实现低成本的器件非常关键, 也是成为一项成熟、商业化技术的必要条件.

大量的材料都被证实具有良好的可饱和吸收效应, 从过渡金属掺杂玻璃、有机染料发展到后面一系列低维材料<sup>[8-10]</sup>. 这些低维材料包括碳纳米管<sup>[11-13]</sup>、石墨烯<sup>[14,15]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[16]</sup>、黑磷<sup>[17,18]</sup>、过渡金属硫族化合物<sup>[19-23]</sup>、半金属<sup>[24]</sup>等. 1996年, Keller等<sup>[25]</sup>使用一种具有可饱和吸收效应的半导体薄膜来进行锁模, 开创了半导体可饱和吸收镜 (semiconductor saturable absorption mirror, SESAM) 的技术先河. SESAM 也被认为是严格意义上的第一代可饱和吸收体, 也是目前为止发展最成熟的技术. 但是 SESAM 成本高、适用波段有限以及易损伤等缺点也限制了其进一步的发展, 所以需要性能更加优越的可饱和吸收体材料. 自2004年石墨烯被发现以来, 其优异的性能引发了科研工作者对二维材料的研究热潮. 石墨烯是一种无带隙的狄拉克材料, 单层的石墨烯对所有波段的光的吸收没有选择性, 它们固有的宽光带非线性响应 (可见光到太赫兹波段) 以及超快的载流子响应速度 ( $10^2$  fs 量级), 为构建可超宽带工作的超快可饱和吸收体提供了可能的材料选择<sup>[26]</sup>. 2008年, 王枫秋在剑桥大学 Ferrari 教授课题组工作期间和合作者们<sup>[27]</sup>首先实现了基于碳纳米管可饱和吸收体的皮秒级的锁模脉冲激光器, 其输出波长在 1518—1558 nm 间可调. 苏州大学的鲍桥梁教授课题组<sup>[28]</sup>首次发现了石墨烯的可饱和吸收效应, 并基于 1550 nm 的光纤激光器实现了石墨烯调制的锁模脉冲激光输出. 中国科学院上海光学精密机械研究所的王俊研究员课题组<sup>[29,30]</sup>则首先发现包括  $\text{MoS}_2$  在内的二维半导体等具有显著的非线性吸收. 拓扑绝缘体的可饱和吸收首先由深圳大学的张晗等发现, 并随后基于  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  实现了锁模的脉冲激光输出<sup>[31,32]</sup>. 黑磷作为二维材料的后起之秀, 在可见光到中红外波段都表现出显著的可饱和吸收, 被广泛应用于超快光子学和脉冲激光的输出<sup>[18,33,34]</sup>, 可是黑磷的稳定性也是一个亟需解决的问题. 近年来, 一类新型的二维过渡金属的碳化物、氮化物, 即所谓的 MXenes 材料, 得到了迅速

发展. 其化学通式可用  $M_{n+1}X_nT_z$  表示, 其中  $M$  指过渡族金属 (如 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Sc 等),  $X$  指 C 或/和 N,  $n$  一般为 1, 2, 3,  $T_z$  指表面基团 (如  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  等). 很多研究都表明, 这类材料具有高电导率和力学稳定性、禁带宽度可以调节、很强的非线性光学响应等优点, 在电光调制、超快光子学等领域都有很好的应用前景<sup>[35–37]</sup>. 还有一些有机物半导体聚合物点也呈现出很强的可饱和吸收系数 ( $\beta = -1.2 \times 10^{-3} \text{ cm/W}$ ) 和光学非线性 ( $\text{Im}\chi^{(3)} = -8.4 \times 10^{-7} \text{ esu}$ ), 远高于石墨烯等碳基材料<sup>[38]</sup>.

除以上碳纳米材料以及各类二维材料外, 基于贵金属的表面等离子体纳米晶的源于自由电子的宽带的超快非线性响应也广受关注<sup>[39]</sup>. 已有的理论和实验都表明贵金属纳米晶的非线性效应得益于其强的局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 吸收, 而在远离 LSPR 的波段, 其非线性响应则很微弱<sup>[40]</sup>. 这种现象的发生主要是由于金属表面自由电子与周围电场作用产生了集体振荡效应 (图 2)<sup>[41]</sup>. 与半导体 (或对应量子点) 的带间跃迁以及各类有机  $\pi$  电子体系相比, 等离子体纳米晶中源于自由载流子的 LSPR 吸收要强两个数量级. 这种基于 LSPR 的吸收强度同样远强于上述各种二维半导体、 $sp^2$  杂化的碳纳米材料以及零带隙的拓扑绝缘体和各种半金属材料. 目前, 这一纳米尺度的光学效应被广泛用来增强各种线性 (包括吸收和荧光) 和非线性光学过程 (多光子吸收和荧光、光参量过程、拉曼散射等), 在高灵敏传感与探测、高效光能利用与操控、非线性光学、以及纳米光电子器件等领域都有

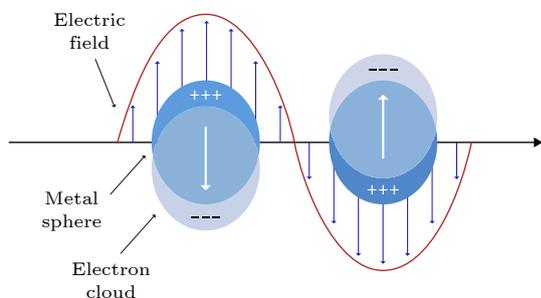


图 2 金属纳米颗粒中导电电子在外部电场作用下的集体振荡示意图<sup>[41]</sup>

Fig. 2. Schematic illustrating the collective oscillations of conduction electrons in response to an external electric field for nanoparticles<sup>[41]</sup>.

巨大的研究和应用价值<sup>[42–48]</sup>.

然而贵金属等离激元纳米晶的共振吸收都在可见光波段, 通过控制形状也仅可扩展其吸收到有限的近红外波段, 因此难以实现中红外波段的强非线性响应, 并且贵金属纳米颗粒过高的载流子浓度, 作为 LSPR 材料会有很大的损耗. 那么是否有这么一类材料体系其表面等离激元频率在红外波段呢?

在偶极近似下, 根据 Drude 模型, 深亚波长球形纳米颗粒 LSPR 频率可以表示为

$$\omega_{\text{sp}} = \sqrt{\omega_{\text{p}}^2 / (1 + 2\varepsilon_{\text{m}}) - \gamma^2}, \quad (1)$$

其中,  $\omega_{\text{p}} = (Ne^2/\varepsilon_0 m_e)$  是等离激元频率 ( $N$ ,  $e$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $m_e$  分别代表载流子浓度、电子电荷、真空介电常数和电子质量),  $\varepsilon_{\text{m}}$  表示介电常数,  $\gamma$  是阻尼因子 (由颗粒的尺寸和形状决定). 为了使 LSPR 共振峰移到红外波段, 根据 (1) 式, 需要寻找载流子浓度较低的体系, 这主要包括一些重掺的简并半导体体系, 以及一些金属间化合物和一些准金属化合物 (图 3)<sup>[49]</sup>. 近年来, 这些非贵金属体系的等离激元纳米材料体系已广泛应用于光子学、生命科学、能源等领域<sup>[49–54]</sup>. 本文主要综述基于各种贵金属和非贵金属表面等离激元纳米结构的超快非线性光学现象和机理及其在超快激光脉冲产生中的应用.

## 2 超快非线性响应过程动力学及相关机理

研究不同简并半导体材料的超快光学非线性的产生机理及等离激元-超快脉冲相互作用动力学过程. 脉冲激光照射后, 费米能级附近的电子在很短时间内 ( $<100 \text{ fs}$ ) 被激发到高能态, 这一过程导致很大的朗道阻尼, 使得该材料处于瞬时的光漂白状态. 激发后材料中热电子布局遵循费米-狄拉克分布 (图 4)<sup>[42]</sup>, 随时间变化电子逐渐冷却, 这一过程先是电子-电子 (e-e) 散射 (通常为亚皮秒级), 然后是电子-声子 (e-ph) 散射. 最后通过热扩散, 以声子-声子 (ph-ph) 散射 (通常是皮秒级) 进一步冷却, 这一过程将持续到  $10 \text{ ns}$ . 一般通过飞秒激光抽运-探测技术, 可以研究热电子的超快弛豫过程.

等离激元纳米结构的超快瞬态漂白表现为强的非线性光学吸收 (饱和和吸收), 可以用二能级模型来描述<sup>[9]</sup>:

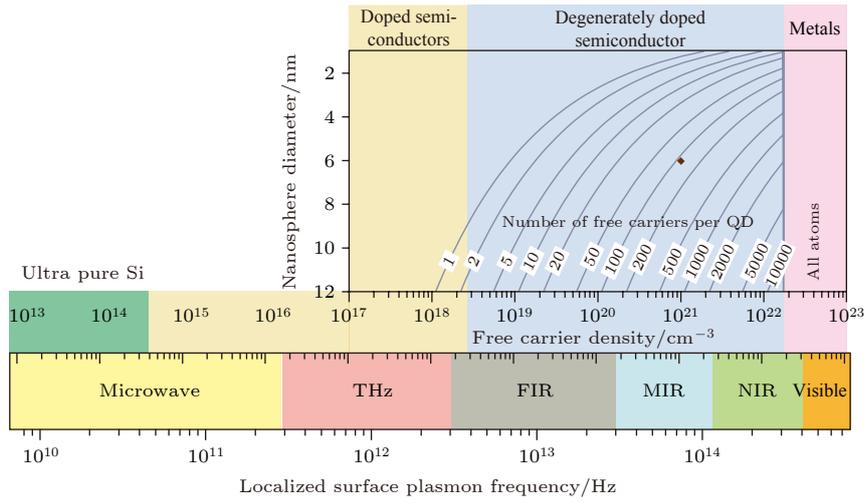


图3 LSPR 共振峰位随材料载流子浓度的变化<sup>[49]</sup>

Fig. 3. LSPR frequency dependence on free carrier density and doping constraints<sup>[49]</sup>.

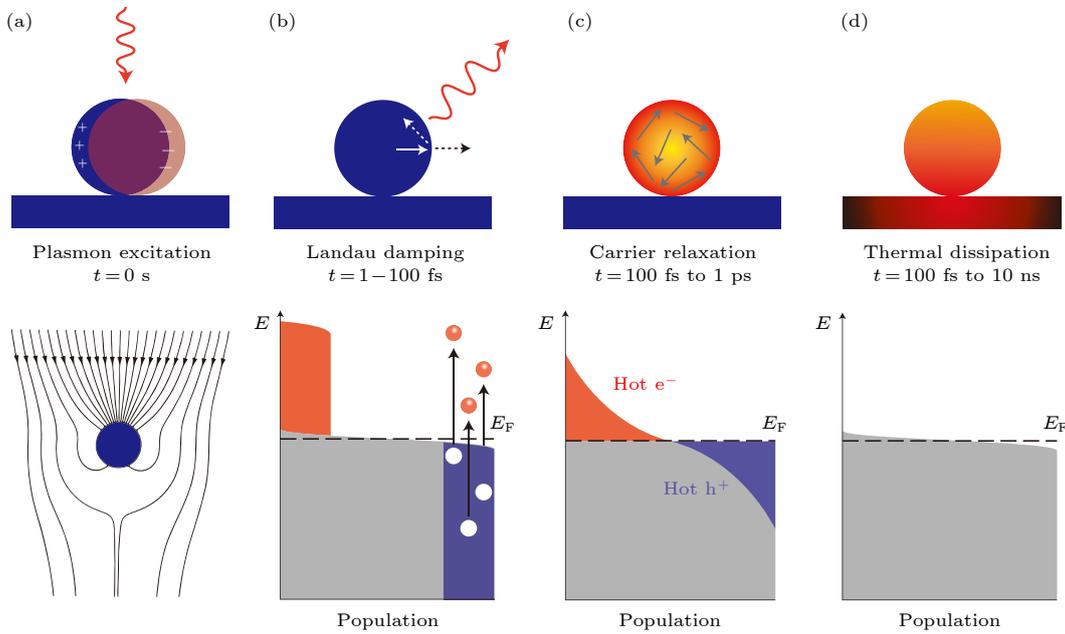


图4 金属纳米颗粒的光激发和弛豫 (a)–(d) 金属纳米颗粒在激光脉冲照射下的光激发和弛豫过程, 以及时间尺度的特征<sup>[42]</sup>

Fig. 4. Photoexcitation and relaxation of metallic nanoparticles: (a)–(d) Photoexcitation and subsequent relaxation processes following the illumination of a metal nanoparticle with a laser pulse, and characteristic timescales<sup>[42]</sup>.

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_s}{(1 + I/I_{\text{sat}})} + \alpha_{\text{ns}}, \quad (2)$$

其中,  $\alpha_s$  和  $\alpha_{\text{ns}}$  分别代表饱和损耗 (调至深度) 和非饱和损耗,  $I_{\text{sat}}$  是饱和光强. 在实验上, 可以通过 Z 扫描实验数据拟合得到非线性折射率系数 ( $n_2$ ) 以及三阶非线性极化系数 ( $\chi^{(3)}$ ). 通过 Z 扫描测试, 可得到 (2) 式中的相关参数, 从而分析材料的非线性吸收性能.

图5 所示为二能级系统. 在频率为  $\omega$ 、光强为  $I$  的激光作用下, 由于共振相互作用, 光子的能量

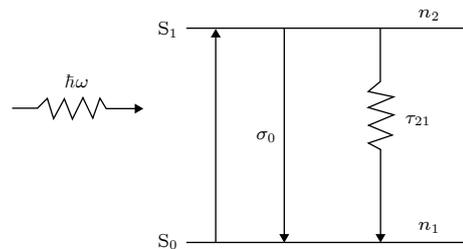


图5 二能级系统的能级结构和受激吸收过程

Fig. 5. Energy-level structure of a two-energy level system and the process of stimulated absorption.

$\hbar\omega$  等于两能级的能量差, 基态  $S_0$  的粒子 (原子或分子) 受激吸收, 跃迁至激发态  $S_1$ , 吸收截面 (跃迁概率) 为  $\sigma_0$ . 再以自发辐射或无辐射弛豫的方式回到基态, 弛豫时间为  $\tau_{21}$ , 同时存在着跃迁概率为  $\sigma_0$  的受激辐射. 设基态和激发态的粒子数密度分别为  $n_1$  和  $n_2$ , 激发态粒子数密度  $n_2$  随时间的变化由以下速率方程描述:

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{\sigma_0}{\hbar\omega} I(n_1 - n_2) - \frac{n_2}{\tau_{21}}, \quad (3)$$

$$N = n_1 + n_2, \quad (4)$$

式中  $\sigma_0$  为基态的吸收截面,  $N$  为总粒子数密度. 当入射激光脉冲宽度远大于激发态寿命, 即  $\tau_L \gg \tau_{21}$  时, 可满足条件, 方程 (3) 中  $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ , 设

$$I_c = \frac{\hbar\omega}{2\sigma_0\tau_{21}}, \quad (5)$$

式中  $I_c$  被称为二能级系统饱和光强, 则有

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{N}{1 + I/I_c}. \quad (6)$$

因为

$$\alpha_0 = N\sigma_0, \quad \alpha = \Delta n\sigma_0, \quad (7)$$

则吸收系数表示为

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_c}. \quad (8)$$

由 (6) 式可以看出, 当  $I \rightarrow \infty$  时,  $\Delta n \rightarrow 0$ , 即  $n_1 \approx n_2$ . 就是说, 在强光作用下, 通过跃迁过程  $S_0 \rightarrow S_1$  与  $S_1 \rightarrow S_0$ , 基态与激发态的粒子数达到动态平衡, 不能再吸收光子, 这就是二能级系统达到饱和吸收的实质. (2) 式中, 当入射光强  $I \rightarrow \infty$  时, 激子吸收并不趋于零, 这是由于其他因素引起的非饱和和吸收损耗.

### 3 局域表面等离子激元纳米结构的超快脉冲激光应用

#### 3.1 基于贵金属的等离子激元的光开关

当材料的尺寸减小到纳米尺度时, 会表现出很多不同于体材料的独特的光电磁特性, Au 和 Ag 等贵金属纳米颗粒, 合成方法非常简单成熟, 并且化学稳定性极好, 是最常见的局域表面等离子激元材料, 已经被广泛应用于生物医学、催化以及光电探测器等领域<sup>[41,55-57]</sup>. 当金属纳米颗粒尺寸小于入射光波长或金属纳米结构不连续时, 局域表面

等离子激元不能沿着金属-介质界面传播, 而是被束缚在金属纳米颗粒或纳米结构周围, 形成局域的电场增强. 在准静电近似的条件下, 以球形金属纳米颗粒为例, 可推导出一个半径为  $a$  ( $a \leq \lambda$ ) 的纳米颗粒的极化率  $\alpha = 4\pi a^3 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)$ <sup>[58]</sup>, 式中  $\varepsilon$  为金属纳米颗粒的介电常数,  $\varepsilon_m$  为周围介质的介电常数.  $\alpha$  在  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$  取最小值时有极大值. 在此条件下, 极化出现共振增强, 与之相对应的是金属纳米颗粒的偶极等离子激元共振模式. 此时, 金属纳米颗粒周围局域的电场得到极大增强, 从而促进光与物质的相互作用. 由于其较高的载流子浓度 (约为  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , 见图 3), 其 LSPR 吸收峰主要在可见波段可调. 此外, 贵金属纳米颗粒的形状和大小等也是影响 LSPR 吸收峰的一个重要因素, 棒状金纳米颗粒的吸收峰可以增加至近红外波段<sup>[59,60]</sup>. 金属本身的介电常数与颗粒的尺寸大小有关, 根据 Mie 理论, 纳米晶尺寸的增大, 会导致自由电子的振荡周期变大, LSPR 吸收峰发生红移. 在消光光谱中, 吸收和散射两者的相对强度会随尺寸的变化而改变. 当纳米晶的尺寸较小时 ( $< 30 \text{ nm}$ ), 吸收在消光光谱中占主导; 随着尺寸的增大, 散射效率的比例逐渐增大<sup>[61]</sup>.

吉林大学秦冠仕课题组<sup>[62]</sup> 通过合成尺寸可控的金纳米棒 (图 6(a)), 研究发现其 LSPR 峰随金纳米棒的纵向叠加数量 (重叠行为依赖的纵向表面等离子激元共振) 在整个近红外到中红外波段可调 (图 6(c)), 实现了 2760—2810 nm 波段可调的调  $Q$  脉冲输出 (图 6(d) 和图 6(e)). 除此之外, 他们还基于金纳米线 PVP 聚合物薄膜可饱和吸收体, 用于掺铯光纤激光器实现了 2  $\mu\text{m}$  波段的调  $Q$  脉冲输出<sup>[63]</sup>. 他们的工作将贵金属纳米结构的 LSPR 范围从可见和近红外波段延伸到了中红外波段.

山东大学陈峰课题组<sup>[64]</sup> 则利用离子注入法, 将 Ag 离子注入到石英玻璃衬底中, 纳米颗粒间距可以人为调控, 使 Ag 离子纳米颗粒像单层的二维材料均匀地埋在石英玻璃内部, 显著地改变了整个石英玻璃的光学非线性, 成为一种新型的可饱和吸收体. 在基于 Nd:YVO<sub>4</sub> 的固体激光器中, 他们实现了 1  $\mu\text{m}$  波段的脉宽为 27 ps, 重频为 6.5 GHz 的被动锁模脉冲激光输出 (图 7 所示). 这项工作解决了传统的金属表面等离子激元材料难兼容的问题, 开辟了一条开发低成本、高稳定的饱和吸收体的新

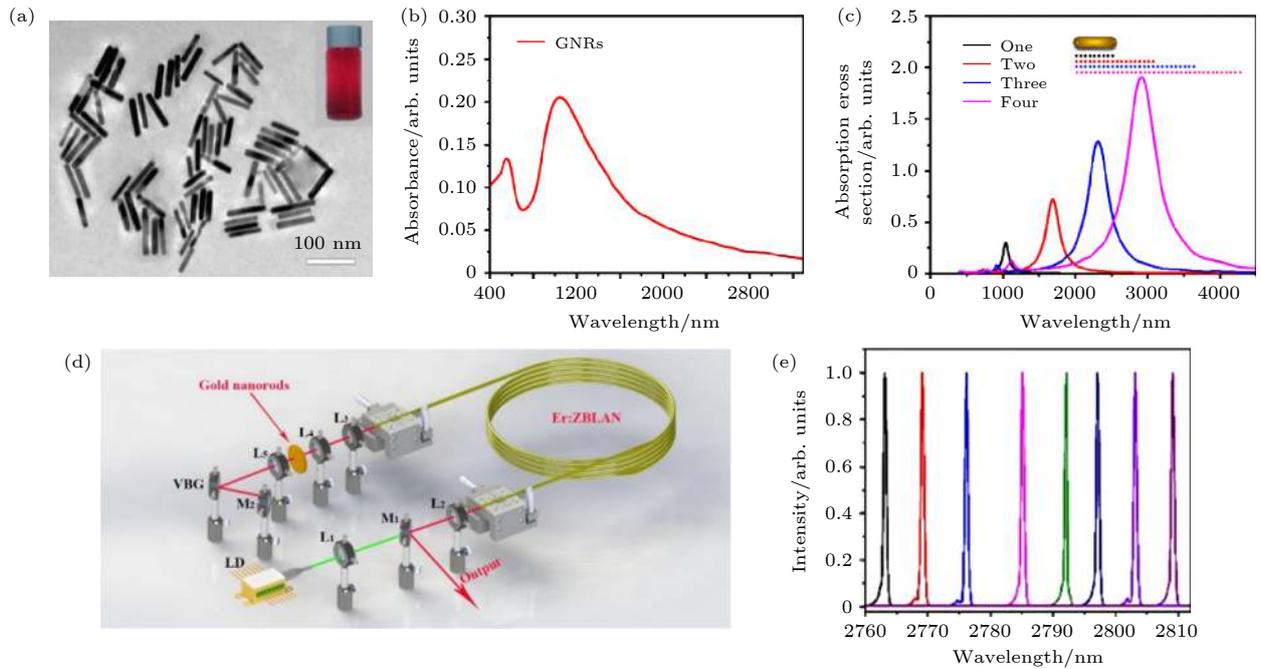


图 6 金纳米棒的吸收光谱和脉冲激光输出 (a) 金纳米棒的透射电子显微镜图, 插图是金纳米棒溶液的照片; (b) 金纳米棒的吸收光谱 (400—3200 nm); (c) 时域有限差分方法对串联 GNRs 的 LSPR 特性的数值模拟; (d)  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  光纤激光器的装置示意图; (e) 波长可调的调  $Q$  脉冲输出光谱<sup>[62]</sup>

Fig. 6. Absorption spectrum and pulse laser generation of Gold nanorods (GNRs): (a) Transmission electron microscope image, the inset of (a) shows the photograph of the GNRs solution; (b) absorption spectrum of GNRs from 400 to 3200 nm; (c) the finite-difference time-domain simulation results of the absorption cross section of one, two, three, and four GNRs concatenated; (d) experiment schematic of a tunable passively  $Q$ -switched  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  fiber laser using GNRs as the saturable absorber; (e) output spectrum of tunable passively  $Q$ -switched  $\text{Er}^{3+}:\text{ZBLAN}$  fiber laser<sup>[62]</sup>.

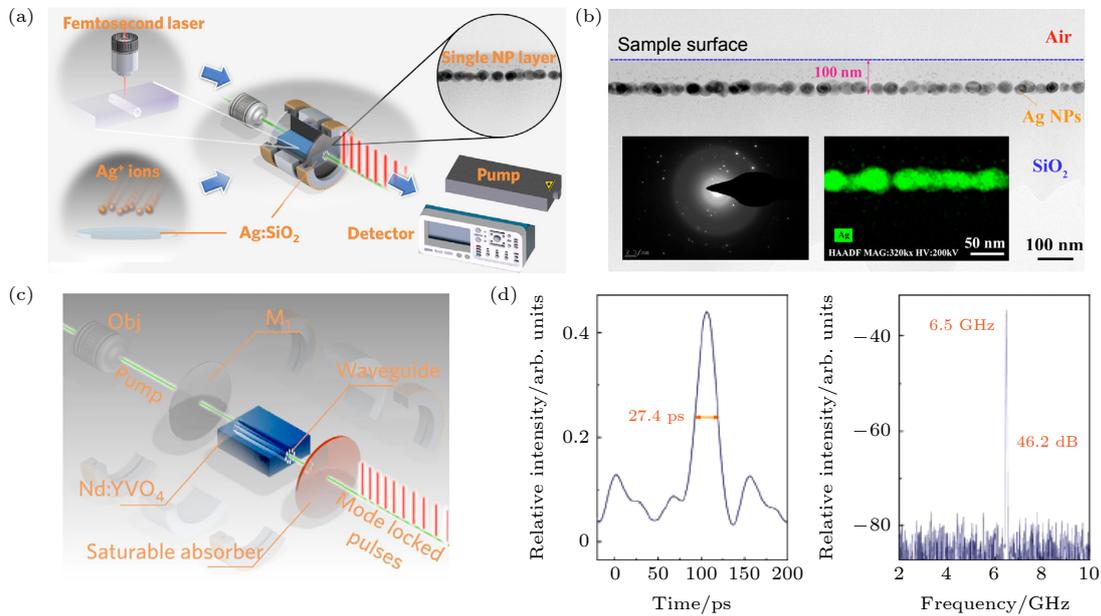


图 7 在 1064 nm 实现调  $Q$  被动锁模 (a) 离子注入实验示意图; (b)  $\text{Ag}:\text{SiO}_2$  的横截面透射电子显微镜图像, 银离子的通量为  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , 其中左下图为选区电子衍射图像, 右下图为元素映射图像; (c) 调  $Q$  被动锁模装置图; (d) 单脉冲序列 (左图), 基频射频谱 (右图)<sup>[64]</sup>

Fig. 7. Experimental preparation and characterization of  $Q$ -switched mode-locked pulses at 1064 nm: (a) Schematic diagram of the experimental process; (b) cross-sectional transmission electron microscope image of the  $\text{Ag}:\text{SiO}_2$  with  $\text{Ag}^+$  fluence of  $1.0 \times 10^{17}$  ions per  $\text{cm}^2$ , the selected area electron diffraction image and element mapping image are shown as the left and right insets; (c) schematic diagram of  $Q$ -switched mode-locking operation; (d) the single pulse profile (left image) and the radio-frequency spectrum (right image)<sup>[64]</sup>.

途径, 并为建立新型硅基光子系统提供了可能性<sup>[65]</sup>.

### 3.2 基于非贵金属的等离激元的光开关

很多掺杂半导体材料, 具有自由载流子, 表现出类金属的性质. 从理论上来说, 适用于贵金属纳米颗粒的等离激元共振模型也同样适用于这些掺杂半导体, 它们最主要的区别在于, 由于掺杂半导体中自由载流子的密度降低, 其 LSPR 能量将低于 Au 和 Ag 等贵金属的 LSPR 能量. 对于金属而言, 由于电场超出了纳米粒子的几何边界, LSPR 在掺杂半导体纳米颗粒中的光谱位置主要取决于周围材料的介电常数. 材料在其光学特性中表现出金属行为的条件是其介电常数的实部为负 ( $\epsilon' < 0$ ), 在某些特定条件下半导体介电常数的实部可以由正值变为负值. 另外, 为了降低材料自身的损耗, 介电常数的虚部要尽可能小. 在金属氧化物等材料中引入自由载流子通常是通过三种机制来实现的: 1) 晶格空位的本征掺杂; 2) 外来异价原子取代掺杂; 3) 外来原子间隙掺杂<sup>[66]</sup> (图 8 所示). 当氧的活性偏离平衡态时, 自由电子或空穴会填充材料以保持电中性, 这种通过氧化和还原来激活和补偿缺陷之间的动态平衡的方式决定了金属氧化物中自由载流子的性质.

几种金属氧化物材料可以通过氧空位缺陷表现出明显的掺杂性质, 如  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  等.

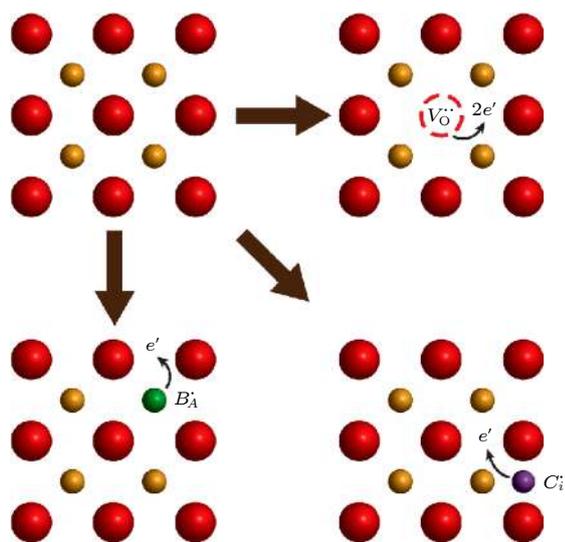


图 8 金属氧化物中常见掺杂机制的示意图包含金属阳离子 (橙色球体) 和氧阴离子 (红色球体) 的基本晶格<sup>[66]</sup>

Fig. 8. Schematic representation of the common doping mechanisms in metal oxides relative to a basic lattice containing metal cations (orange spheres) and oxygen anions (red spheres)<sup>[66]</sup>.

由于氧的强电子亲和能, 金属氧化物的填充价带主要来源于氧轨道. 氧是二价阴离子, 氧空位会留下一个浅施主能级, 引入两个额外的电子到导带中. 金属氧化物中氧空位的平衡浓度由缺陷形成的热力学决定, 可以通过调节系统中的氧分压来改变, 而非平衡缺陷浓度可以通过动力学来稳定.  $\text{WO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  中所谓的“自掺杂”足以将电子浓度提高到可见和近红外的 LSPR 波段. 异价原子掺杂被广泛应用于制备具有金属导电性能的高掺杂透明导电氧化物, 包括 ITO, FTO, AZO, ATO, ICO 等. 在这种掺杂中, 晶格原子被一个高价或低价态的原子取代, 在能带结构中会引入浅层电子或空穴态. 在金属氧化物中, 这通常是通过 n 型或 p 型掺杂体系来替代金属阳离子, 因为金属氧化物中的导带主要来自金属阳离子的价态轨道, 所以取代较高氧化态的阳离子可以产生较浅的施主能级, 并将“额外”的电子引入导带.

#### 3.2.1 基于硫化物半导体的等离激元的光开关

半导体基表面等离激元材料具有特有的自身优势可以弥补贵金属等传统表面等离激元材料的不足. 一方面, 半导体的载流子浓度可以通过掺杂浓度进行调节, 这样就可以相对容易地调控 LSPR 峰的位置. 另一方面, 半导体材料具有特有的能带结构, 禁带结构的存在可以有效降低带间损耗, 半导体较低的载流子浓度也可以降低带内损耗. 近年来, 本课题组研究发现  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  溶胶纳米晶在近红外波段出现显著的等离激元共振吸收峰, 并且吸收峰位置可通过控制掺杂浓度进行调制. 进一步通过开孔 Z 扫描技术测试表明, 在位于共振吸收的波段,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  纳米晶表现为显著的非线性可饱和和吸收 (图 9(b)). 计算表明其非线性吸收系数和线性吸收明显关联, 也就是说线性吸收强的波段非线性吸收也更为显著, 并且非线性吸收的波段半高全宽超过 400 nm (图 9(a)). 基于抽运-探测技术的瞬态吸收测试表明, 该材料具有超快的响应速率 (亚皮秒级), 和贵金属等离激元材料中的载流子弛豫速率相当, 但要明显快于半导体中激子复合速率. 由于  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  纳米晶具有超快的非线性响应, 将  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  纳米晶与 PMMA 聚合成膜制成了可饱和和吸收器件, 用于在近红外以及中红外波段的脉冲激光的产生. 分别基于 Yb:LuYAG 固体激光器以及

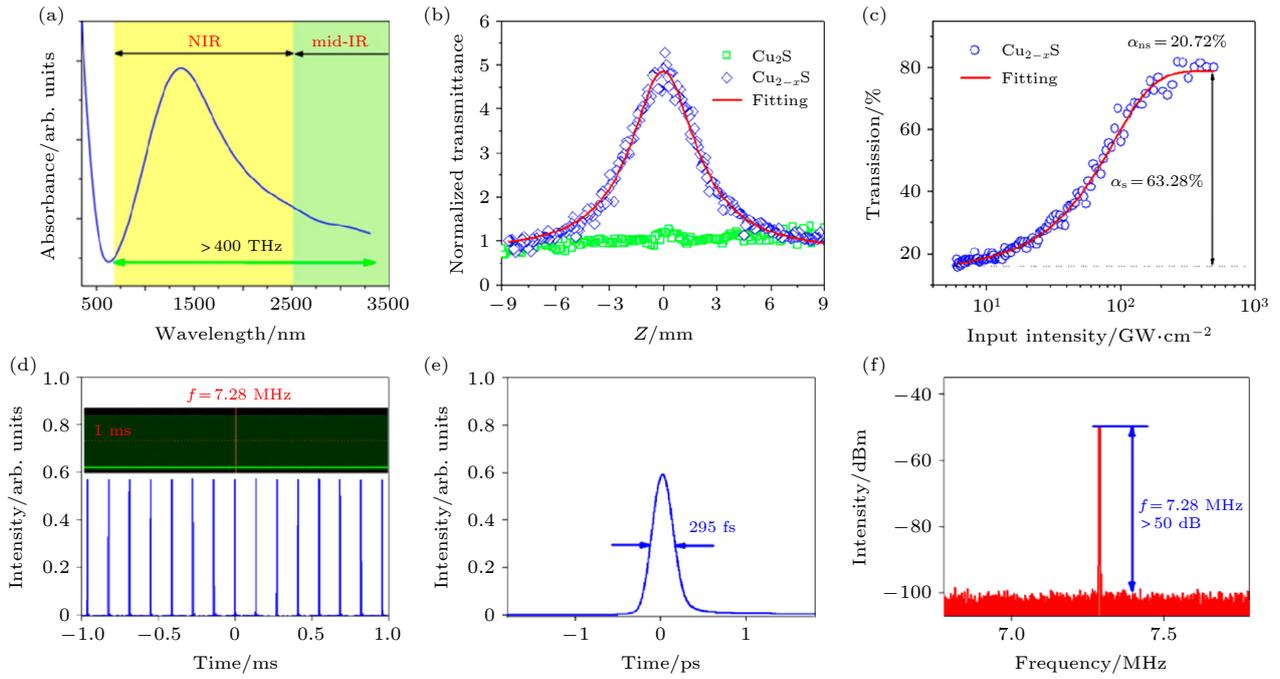


图9  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  溶胶纳米晶的非线性光学性质和相应脉冲激光器的性能 (a)  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  纳米晶的吸收光谱; (b)  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$  纳米颗粒在 1300 nm 处的 Z 扫描曲线; (c)  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  纳米晶薄膜的透过率和激光功率密度的关系; (d) 1550 nm 锁模脉冲输出序列; (e) 脉冲的自相关谱; (f) 激光脉冲在基频的射频谱<sup>[67]</sup>

Fig. 9. Nonlinear properties of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  nanocrystals and its ultrafast pulse generation: (a) Absorption spectrum of the synthesized nanocrystals; (b) typical Z-scan curves of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$  nanocrystals recorded at 1300 nm; (c) corresponding input power-dependent transmission; (d) mode-locking pulse train; (e) autocorrelation trace; (f) the radio-frequency optical spectrum at the fundamental frequency<sup>[67]</sup>.

掺 Er 和 Tm 的光纤激光器, 实现了 1  $\mu\text{m}$ , 1.5  $\mu\text{m}$  和 2.8  $\mu\text{m}$  波段的脉冲激光输出, 其中 1.5  $\mu\text{m}$  波段的锁模脉冲脉宽为 295 fs, 重复频率为 7.28 MHz<sup>[67]</sup>.

### 3.2.2 基于导电氧化物的等离子激元的光开关

氧化物的稳定性远优于硫化物, 并且常见的导电氧化物 (如 ITO, AZO 等) 具有合适的载流子浓度, 使其 LSPR 频率在近/中红外波段. 2016 年, Alam 等<sup>[68]</sup> 在《Science》上首次报道了商用 ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) 镀膜的玻璃在介电常数 ( $\epsilon$ ) 接近零点 (1240 nm) 的显著的光学非线性, Caspani 等<sup>[69]</sup> 几乎同时在《Phys. Rev. Lett.》上报道了关于 AZO ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) 在  $\epsilon = 0$  波段非线性折射率的急剧升高, 并且在  $\epsilon = 0$  对应的波长附近, 非线性吸收系数也出现最大值. 本课题组最近采用溶液法合成 ITO 胶体纳米晶, 从图 10(a) 的透射电子显微镜图可以看出, 合成的纳米颗粒均匀性和结晶性都很好. 相比未掺杂的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米晶, 经过 Sn 掺杂的 ITO 纳米晶在红外波段出现了较强的吸收峰, 而且 Sn 的掺杂浓度不同, 吸收峰的位置也在改变, 掺杂浓度越高, 引入的载流子浓度越大, 其 LSPR

吸收峰越靠近短波长. 根据 Drude 模型, 对不同掺杂浓度的 ITO 纳米晶的消光光谱进行拟合, 得到其介电常数的实部与波长的关系 (图 10(c)), 因此可以选择性地调控纳米颗粒中载流子的浓度, 实现 ITO 纳米颗粒的 ENZ 波长在 1300—1600 nm 整个光通信窗口内调节. 通过 Z 扫描测试, 发现其在 ENZ 区域 (介电常数近零点区域) 有显著的非线性光学吸收 (图 10(d)). 超快光谱研究表明, 载流子的衰减在 450 fs 内全部完成, 而几乎没有慢态的衰减过程. 基于透明导电氧化物 ITO 纳米晶超快非线性响应, 通过光沉积法直接将 ITO 纳米颗粒吸附在光纤端面, 用于掺 Er 光纤激光器中, 实现了 1.5  $\mu\text{m}$  波段的锁模飞秒激光脉冲输出, 获得了脉宽约为 600 fs 的超短脉冲输出<sup>[70]</sup>.

除了 ITO, 还合成了载流子浓度更低的 IZO 纳米颗粒 ( $\text{ZnO}:\text{In}$ ), 与 ITO 类似, 其载流子浓度可以通过不同的掺杂浓度进行调节, 其线性吸收光谱涵盖了整个近红外波段到中红外波段, 还研究了 IZO 纳米晶在中红外波段的超快非线性, 并实现了其中红外波段的调 Q 脉冲输出<sup>[71]</sup> (图 11). 考虑到氧化物纳米晶的高稳定性和超宽带可调的

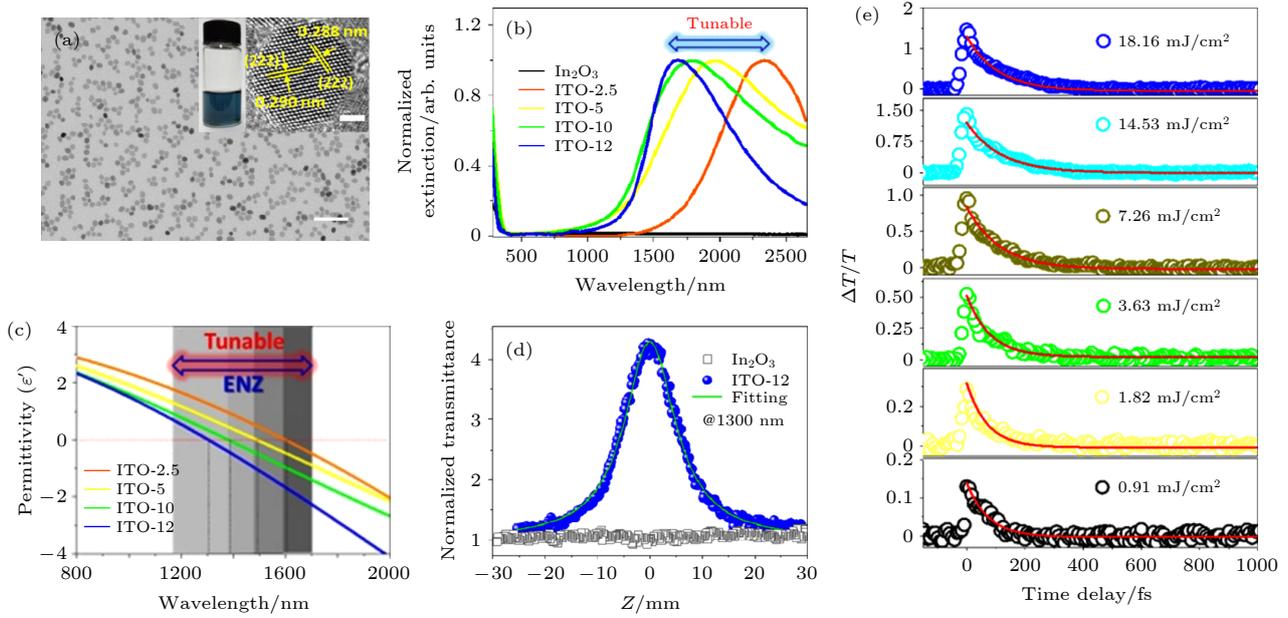


图 10 ITO 纳米颗粒在 ENZ 区域的光学非线性及超快瞬态光学响应 (a) ITO 纳米颗粒的透射电子显微镜图, 插图为 ITO 溶胶纳米颗粒溶液和高分辨透射电子显微镜图; (b) 不同掺杂浓度的 ITO 纳米晶归一化消光光谱; (c) ITO 纳米颗粒薄膜介电常数的实部与波长的关系; (d) ITO-12 PVA 薄膜在 1.3  $\mu\text{m}$  处的 Z 扫描曲线, 其中作为对照, 给出了相同条件下的未掺杂的  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米晶薄膜的相应 Z 扫描曲线; (e) 不同抽运功率下, 旋涂于高纯石英片上的 ITO-10 纳米晶薄膜的瞬态吸收特性, 实线表示单次指数衰减函数的拟合结果<sup>[70]</sup>

Fig. 10. Nonlinear optical response and ultrafast transient optical response of the ITO nanocrystals in ENZ region: (a) Typical transmission electron microscope images of ITO nanocrystals, with an average diameter of about 9 nm, the inset shows a photograph of the colloidal solution of ITO nanocrystals and a high resolution transmission electron microscope image of a single ITO nanocrystals; (b) normalized optical extinction spectra of the ITO nanocrystals with different doping levels; (c) wavelength dependent real part of the permittivity of the spin-coated ITO nanocrystals thin films; (d) Z-scan trace of a PVA film containing ITO nanocrystals recorded at 1.3  $\mu\text{m}$ , ITO-12 shows notable saturable absorption, as compared to the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (e) transient bleaching dynamics of ITO-10 nanocrystals film (spin-coated on quartz slid) under different pump fluence. Solid line shows the fitting with a single exponential decay function<sup>[70]</sup>.

特性, 并且其表面等离子共振吸收可以覆盖更长波长的中红外波段, 该类透明导电氧化物纳米晶在红外尤其是中红外超快脉冲激光器中具有非常大的潜力可供挖掘。

### 3.2.3 基于氧化物二维半导体的光学非线性及脉冲激光器

在氧化物半导体材料中,  $\text{MoO}_3$  可以形成稳定的氧空位 n 型掺杂半导体  $\text{MoO}_{3-x}$ , 并且其 LSPR 频率在可见到近红外波段. 本课题组通过液相剥离法获得层状  $\text{MoO}_3$  (图 12(a)), 这类氧化物半导体在紫外光照射下会发生光致变色, 图 12(b) 中由无色的  $\text{MoO}_3$  转变为蓝色的  $\text{MoO}_{3-x}$  溶液. 主要由于光致掺杂, 形成氧空位, 从而在可见及近红外波段出现吸收峰, 这一般也归因于自由载流子产生的等离子共振吸收. 从吸收光谱可以看出 LSPR 峰在可见光到近红外区域内 (图 12(b)), 测试了  $\text{MoO}_{3-x}$  纳米片的瞬态吸收光谱, 结果表明其具有超快的非

线性光学响应. 非线性吸收测试表明, 在 1.0  $\mu\text{m}$  波段,  $\text{MoO}_3/\text{PVA}$  薄膜的非线性饱和吸收和调制深度比未处理的  $\text{MoO}_3$  都有所提高. 基于等离子共振的  $\text{MoO}_3$  纳米片薄膜作为可饱和吸收体的掺镱光纤激光器, 获得了脉宽为 130 ps, 重频为 17 MHz, 中心波长为 1067 nm 的稳定锁模脉冲输出<sup>[72]</sup>.

### 3.2.4 基于金属氮化物等离子共振的光开关

TiN 由于具有良好的化学稳定性、高熔点、高硬度等优良的性质而主要应用于耐火材料、金属陶瓷和代金装饰等领域. 并且, TiN 具有类似贵金属的光学性质 (其薄膜为金黄色), 近年来作为一种新型光学材料广泛应用于纳米光子学、超材料等前沿领域<sup>[73]</sup>. 实验中采用气相沉积制备的无表面有机配体的 TiN 纳米晶, 其 LSPR 效应表现为覆盖可见到近红外波段的很宽的吸收峰, 通过 Z 扫描的非线性吸收测试发现, TiN 在近红外波段表现为可饱和吸收, 并且在 1.5  $\mu\text{m}$  附近的调制深度达到

了 25.4% (图 13(a)). 在基于掺 Er 石英光纤的环形腔中, 实现了在 1.5  $\mu\text{m}$  处的锁模脉冲输出 (图 13(b))

以及 1060 nm 处的调 Q 脉冲输出 (图 13(e)), 其中输出最短脉宽为 763 fs, 重频为 8.19 MHz<sup>[74]</sup>.

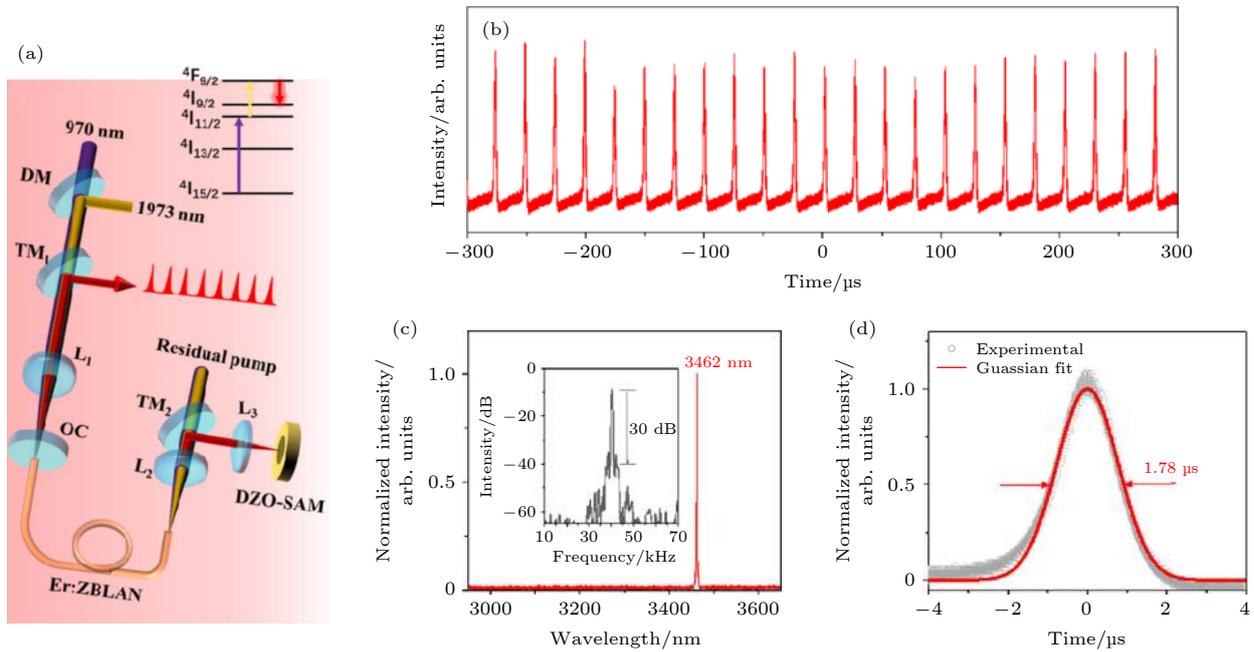


图 11 IZO 纳米颗粒在中红外波段的调 Q 脉冲输出 (a) 输出脉冲激光装置图; (b) 调 Q 脉冲序列; (c) 光谱图, 其中插图是激光脉冲在基频的射频谱, 对应的信噪比为 30 dB; (d) 单脉冲曲线<sup>[71]</sup>

Fig. 11. The Q-switching at mid-infrared region band based on IZO nanoparticles: (a) Schematic illustration of laser setup; (b) typical Q-switched pulse train; (c) optical spectrum; the inset is the radio frequency spectrum, indicating a signal-to-noise ratio of  $\sim 30$  dB; (d) single pulse profile<sup>[71]</sup>.

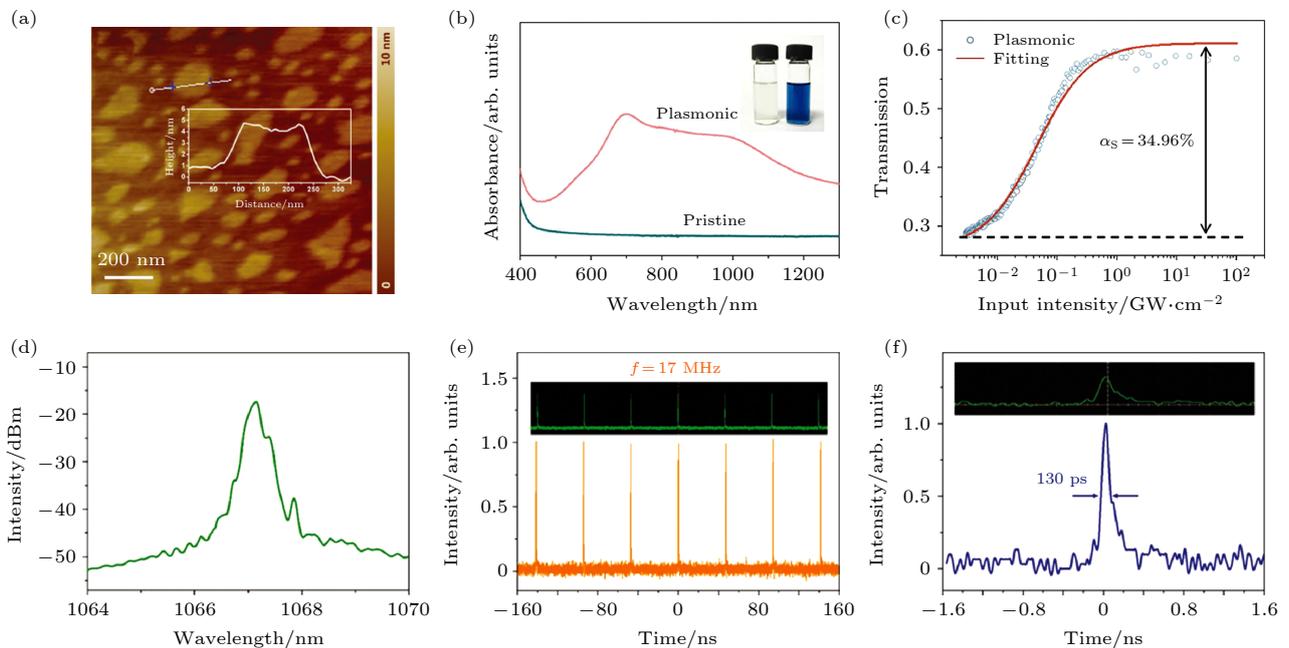


图 12 二维 MoO<sub>3</sub> 纳米片的性质 (a) 原子力显微镜图; (b) 原始的 MoO<sub>3</sub> 纳米片和经过紫外光活化的等离激元 MoO<sub>3</sub> 纳米片分散液的紫外可见吸收光谱; (c) MoO<sub>3</sub> 的透过率随光强的变化曲线; (d) 1  $\mu\text{m}$  附近锁模光谱图; (e) 锁模脉冲序列; (f) 脉宽<sup>[72]</sup>

Fig. 12. Characterizations of 2D MoO<sub>3</sub> nanosheets: (a) Atomic force microscope image; (b) VIS-NIR absorption spectra for the colloidal dispersions of pristine MoO<sub>3</sub> nanosheets and plasmonic (photoactivated) MoO<sub>3</sub> nanosheets; the inset is the corresponding photographs; (c) dependence of transmission as a function of input power for plasmonic 2D MoO<sub>3</sub>; (d) optical spectrum; (e) pulse train; (f) pulse duration<sup>[72]</sup>.

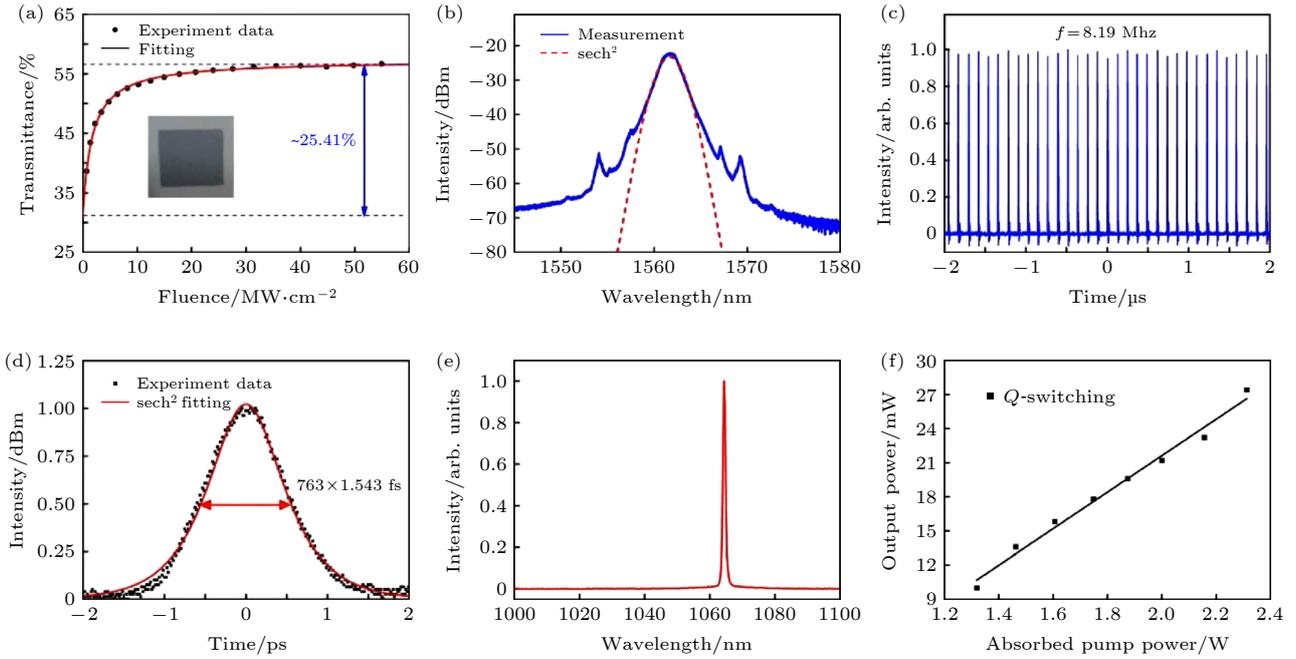


图 13 基于 TiN 纳米颗粒的锁模脉冲输出及调 Q 脉冲 (a) TiN PVA 薄膜在 1550 nm 处的非线性透过率随输入脉冲通量的变化曲线 (调制深度); (b) 1.5  $\mu\text{m}$  附近的锁模光谱; (c) 锁模脉冲序列; (d) 自相关曲线 (脉宽); (e) 1  $\mu\text{m}$  附近的调 Q 光谱; (f) 调 Q 脉冲输出功率随抽运功率的变化曲线<sup>[74]</sup>

Fig. 13. Ultrafast pulse laser generation and Q-switched laser based on TiN: (a) Nonlinear transmittance curve of the TiN/PVA sample versus the input pulse fluence at 1550 nm; (b) optical spectrum; (c) pulse trains; (d) autocorrelation trace; (e) laser spectrum from the Q-switched laser at the maximum pumping power; (f) average output powers versus pumping power for lasing operation at 1064 nm<sup>[74]</sup>.

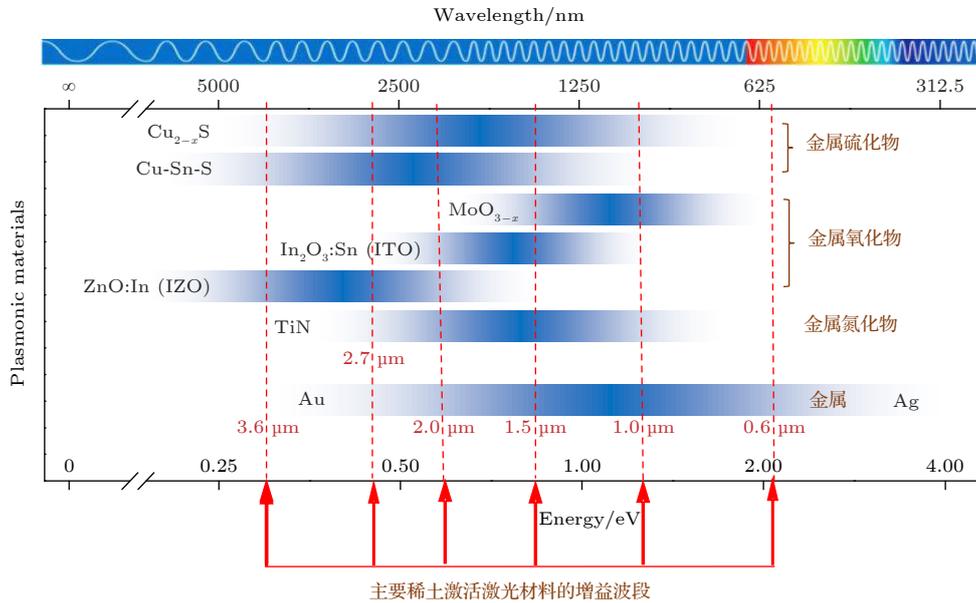


图 14 不同表面等离子体材料对应的 LSPR 波段

Fig. 14. Different plasmonic materials corresponding LSPR wavelength.

### 3.2.5 非金属等离子体光开关性能比较

通过总结和比较各类基于非贵金属的表面等离子体材料光开关的主要性能发现, 由于载流子浓度的差异, 其非线性响应所覆盖的波段也不相同

(图 14). 此外, 由于存在一定的尺寸分布, 也使这些材料的吸收峰以及非线性响应波段展宽, 从而使一种材料能实现不同波段的脉冲产生. 到目前为止, 基于上述等离子体材料的光开关已在红外波段

不同的光纤和固体激光器中实现了锁模和调  $Q$  的脉冲输出 (表 1). 其中重掺杂铜硫化合物和 IZO 的 LSPR 波段可以覆盖到中红外波段, 也实现了 IZO 在中红外波段的调  $Q$  脉冲输出, 表明这类材料在中红外波段的超快光子学器件应用具有很大的潜力. 但是铜硫化合物最大的不足就是其稳定性问题, 这是日后有待解决的一个问题, 相比之下, 透明导电氧化物及氮化物等由于具有超宽带可调以及损伤阈值高等优点, 有望实现大规模的生产应用.

表 1 不同表面等离子体材料体系的光开关和超快脉冲应用 (ML, 锁模; OS, 调  $Q$ )

Table 1. Different plasmonic materials for optical switch and pulse lasers (ML, mode-locking; QS:  $Q$  switch).

激光波段	光开关材料体系	激光器运行模式	最短脉宽	重频
1.0 $\mu\text{m}$	$\text{MoO}_{3-x}$	光纤(ML)	130 ps	17 MHz <sup>[72]</sup>
	$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	固体(ML)	7.8 ps	84.17 MHz <sup>[67]</sup>
	TiN	固体(QS)	0.25 $\mu\text{s}$	590 kHz <sup>[74]</sup>
	Ag	固体(ML)	27 ps	6.5 GHz <sup>[64]</sup>
1.5 $\mu\text{m}$	$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	光纤(ML)	295 fs	7.28 MHz <sup>[67]</sup>
	TiN	光纤(ML)	763 fs	8.19 MHz <sup>[74]</sup>
	ITO	光纤(ML)	593 fs	16.62 MHz <sup>[70]</sup>
	Au	光纤(ML)	12 ps	34.7 MHz <sup>[75]</sup>
2.0 $\mu\text{m}$	Cu-Sn-S	光纤(ML)	923 fs	4.99 MHz <sup>[76]</sup>
	IZO	固体(QS)	3.61 $\mu\text{s}$	17.32 kHz <sup>[71]</sup>
	Au	光纤(QS)	2.4 $\mu\text{s}$	100.5 kHz <sup>[63]</sup>
2.8 $\mu\text{m}$	$\text{Cu}_{2-x}\text{S}$	光纤(QS)	0.75 $\mu\text{s}$	90.7 kHz <sup>[67]</sup>
	IZO	固体(QS)	0.56 $\mu\text{s}$	157.63 kHz <sup>[71]</sup>
3.6 $\mu\text{m}$	Au	固体(QS)	533 ns	53.1 kHz <sup>[62]</sup>
	IZO	固体(QS)	1.78 $\mu\text{s}$	56.2 kHz <sup>[71]</sup>

## 4 结 论

本文主要讲述了基于可饱和吸收效应的光开关的研究现状, 并着重介绍了局域表面等离子体纳米结构的超快光学响应特性及其在超快脉冲激光器中的应用. 局域表面等离子体超大的非线性光学性能以及超快的非线性响应为非线性光学研究和应用提供了非常好的材料载体. 与基于半导体薄膜的商业产品相比, 所述材料和器件的优点也比较明显: 制造成本低、工作带宽宽、切换速度快. 然而要实现这些材料的商业化生产仍然面临着巨大的挑

战, 包括大规模的工业化制造以及解决材料的稳定性问题等.

## 参考文献

- [1] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [2] DeMaria A J, Stetser D A, Heynau H 1966 *Appl. Phys. Lett.* **8** 174
- [3] Keller U 2003 *Nature* **424** 831
- [4] Okhotnikov O, Grudinin A, Pessa M 2004 *New J. Phys.* **6** 177
- [5] Davis K M, Miura K, Sugimoto N, Hirao K 1996 *Opt. Lett.* **21** 1729
- [6] Ams M, Marshall G D, Dekker P, Piper J A, Withford M J 2009 *Laser Photonics Rev.* **3** 535
- [7] Zewail A H 1988 *Science* **242** 1645
- [8] Liu X F, Guo Q B, Qiu J R 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605886
- [9] Wang G Z, Baker-Murray A A, Blau W J 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800282
- [10] Zhang Y X, Lu D Z, Yu H H, Zhang H J 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800886
- [11] Gladush Y, Mkrtchyan A A, Kopylova D S, Ivanenko A, Nyushkov B, Kobtsev S, Kokhanovskiy A, Khagai A, Melkumov M, Burdanova M, Staniforth M, Lloyd-Hughes J, Nasibulin A G 2019 *Nano Lett.* **19** 5836
- [12] Martinez A, Sun Z 2013 *Nat. Photonics* **7** 842
- [13] Hasan T, Sun Z P, Tan P H, Popa D, Flahaut E, Kelleher E J R, Bonaccorso F, Wang F Q, Jiang Z, Torrisi F, Privitera G, Nicolosi V, Ferrari A C 2014 *ACS Nano* **8** 4836
- [14] Sun Z P, Hasan T, Torrisi F, Popa D, Privitera G, Wang F Q, Bonaccorso F, Basko D M, Ferrari A C 2010 *ACS Nano* **4** 803
- [15] Bao Q L, Loh K P 2012 *ACS Nano* **6** 3677
- [16] Lu L, Liang Z M, Wu L M, Chen Y X, Song Y F, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Dong B Q, Xiang Y J, Xing F, Fan D Y, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700221
- [17] Jin X X, Hu G H, Zhang M, Albrow O T, Zheng Z, Hasan T 2020 *Nanophotonics* **5** 2192
- [18] Chen Y, Jiang G B, Chen S Q, Guo Z N, Yu X F, Zhao C J, Zhang H, Bao Q L, Wen S C, Tang D Y, Fan D Y 2015 *Opt. Express* **23** 12823
- [19] Sun X L, Shi B N, Wang H Y, Lin N, Liu S D, Yang K J, Zhang B T, He J L 2019 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901181
- [20] 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
- [21] Feng J J, Li X H, Shi Z J, Zheng C, Li X W, Leng D Y, Wang Y M, Liu J, Zhu L J 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901762
- [22] Nie Z H, Trovatiello C, Pogna E A A, Dal Conte S, Miranda P B, Kelleher E, Zhu C H, Turcu I C E, Xu Y B, Liu K H, Cerullo G, Wang F Q 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 031108
- [23] Gutierrez H R, Perea-Lopez N, Elias A L, Berkdemir A, Wang B, Lv R, Lopez-Urias F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2013 *Nano Lett.* **13** 3447
- [24] Liu J T, Khayrudinov V, Yang H, Sun Y, Matveev B, Remennyi M, Yang K J, Haggren T, Lipsanen H, Wang F Q, Zhang B T, He J L 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4429
- [25] Keller U, Weingarten K J, Kartner F X, Kopf D, Braun B, Jung I D, Fluck R, Honninger C, Matuschek N, derAu J A 1996 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2** 435
- [26] Zhu C H, Wang F Q, Meng Y F, Yuan X, Xiu F X, Luo H Y, Wang Y Z, Li J F, Lv X J, He L, Xu Y B, Liu J F, Zhang C,

- Shi Y, Zhang R, Zhu S N 2017 *Nat. Commun.* **8** 14111
- [27] Wang F Q, Rozhin A G, Scardaci V, Sun Z, Henrich F, White I H, Milne W I, Ferrari A C 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 738
- [28] 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
- [29] 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
- [30] Zhang S F, Dong N N, McEvoy N, O'Brien M, Winters S, Berner N C, Yin C, Li Y X, Zhang X Y, Chen Z H, Zhang L, Duesberg G S, Wang J 2015 *ACS Nano* **9** 7142
- [31] Zhao C J, Zhang H, Qi X, Chen Y, Wang Z T, Wen S C, Tang D Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 211106
- [32] Yu H H, Zhang H, Wang Y C, Zhao C J, Wang B L, Wen S C, Zhang H J, Wang J Y 2013 *Laser Photonics Rev.* **7** L77
- [33] Zhang M, Wu Q, Zhang F, Chen L L, Jin X X, Hu Y W, Zheng Z, Zhang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800224
- [34] Jiang X F, Zeng Z, Li S, Guo Z, Zhang H, Huang F, Xu Q H 2017 *Materials (Basel)* **10** 210
- [35] Hantanasirisakul K, Zhao M-Q, Urbankowski P, Halim J, Anasori B, Kota S, Ren C E, Barsoum M W, Gogotsi Y 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600050
- [36] Jhon Y I, Koo J, Anasori B, Seo M, Lee J H, Gogotsi Y, Jhon Y M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702496
- [37] Jiang X T, Liu S X, Liang W Y, Luo S J, He Z L, Ge Y Q, Wang H D, Cao R, Zhang F, Wen Q, Li J Q, Bao Q L, Fan D Y, Zhang H 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700229
- [38] Chen H B, Wang F, Liu M Y, Qian M D, Men X J, Yao C F, Xi L, Qin W P, Qin G S, Wu C F 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800326
- [39] Link S, El-Sayed M A 2003 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 331
- [40] Li Y, Xu H X, Zheng D, Shi J J, Kang M, Fu T, Zhang S P 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 2401 (in Chinese) [李杨, 徐红星, 郑迪, 石俊俊, 康猛, 付统, 张顺平 2019 激光与光电子学进展 **56** 2401]
- [41] Prakash J, Harris R A, Swart H C 2016 *Int. Rev. Phys. Chem.* **35** 353
- [42] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P 2015 *Nat. Nanotechnology* **10** 25
- [43] Kauranen M, Zayats A V 2012 *Nat. Photonics* **6** 737
- [44] Stefan A M, Mark L B, Pieter G K, Sheffer M, Ari A G R, Harry A A 2001 *Adv. Mater.* **13** 1501
- [45] Xu Y, Bian J, Zhang W H 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202407 (in Chinese) [徐娅, 边捷, 张伟华 2019 激光与光电子学进展 **56** 202407]
- [46] Yang T, Cheng C, Wang X D, Zhou X, Lei Z Y 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202404 (in Chinese) [杨天, 陈成, 王晓丹, 周鑫, 雷泽雨 2019 激光与光电子学进展 **56** 202404]
- [47] Wang H L, Xu J, An Z H 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124202 (in Chinese) [王恒亮, 徐洁, 安正华 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124202]
- [48] Xu N, Liu H Z, Zhu J, Yu X Q, Zhou L, Li J L 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124203 (in Chinese) [徐凝, 刘海舟, 朱嘉, 喻小强, 周林, 李金磊 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124203]
- [49] Luther J M, Jain P K, Ewers T, Alivisatos A P 2011 *Nat. Mater.* **10** 361
- [50] Naik G V, Shalaev V M, Boltasseva A 2013 *Adv. Mater.* **25** 3264
- [51] Coughlan C, Ibanez M, Dobrozhan O, Singh A, Cabot A, Ryan K M 2017 *Chem. Rev.* **117** 5865
- [52] Agrawal A, Cho S H, Zandi O 2018 *Chem. Rev.* **118** 3121
- [53] Zheng D, Xu H X, Li Y, Fu T, Chen W, Sun J W, Zhang S P 2019 *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica* **49** 124205 (in Chinese) [郑迪, 徐红星, 李杨, 付统, 陈文, 孙嘉伟, 张顺平 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124205]
- [54] Sheng C, Liu H, Zhu S N 2019 *Laser & Optoelectronics Progress* **56** 202402 (in Chinese) [盛冲, 刘辉, 祝世宁 2019 激光与光电子学进展 **56** 202402]
- [55] Dykman L, Khlebtsov N 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 2256
- [56] Huang J A, Luo L B 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701282
- [57] Nie W J, Zhang Y X, Yu H H, Li R, He R Y, Dong N N, Wang J, Hubner R, Bottger R, Zhou S Q, Amekura H, Chen F 2018 *Nanoscale* **10** 4228
- [58] Comin A, Manna L 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 3957
- [59] Rycenga M, Hou K K, Cobley C M, Schwartz A G, Camargo P H C, Xia Y N 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 5866
- [60] Eustis S, El-Sayed M A 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 209
- [61] Zhou F, Li Z Y, Liu Y, Xia Y N 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 20233
- [62] Huang B, Kang Z, Li J, Liu M Y, Tang P H, Miao L L, Zhao C J, Qin G S, Qin W P, Wen S C, Prasad P N 2019 *Photonics Res.* **7** 699
- [63] Li S Q, Kang Z, Li N, Jia H, Liu M Y, Liu J X, Zhou N N, Qin W P, Qin G S 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 2406
- [64] Li R, Pang C, Li Z Q, Yang M, Amekura H, Dong N N, Wang J, Ren F, Wu Q, Chen F 2020 *Laser Photonics Rev.* **14** 1900302
- [65] Chen J J, Shi Z, Zhou S F, Fang Z J, Lv S C, Yu H H, Hao J H, Zhang H J, Wang J Y, Qiu J R 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801413
- [66] Lounis S D, Runnerstrom E L, Llordes A, Milliron D J 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1564
- [67] Guo Q B, Yao Y H, Luo Z C, Qin Z P, Xie G Q, Liu M, Kang J, Zhang S A, Bi G, Liu X F, Qiu J R 2016 *ACS Nano* **10** 9463
- [68] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W 2016 *Science* **352** 795
- [69] Caspani L, Kaipurath R P, Clerici M, Ferrera M, Roger T, Kim J, Kinsey N, Pietrzyk M, Di Falco A, Shalaev V M, Boltasseva A, Faccio D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 233901
- [70] Guo Q B, Cui Y D, Yao Y H, Ye Y T, Yang Y, Liu X M, Zhang S A, Liu X F, Qiu J R, Hosono H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700754
- [71] Guo Q B, Qin Z P, Wang Z, Weng Y X, Liu X F, Xie G Q, Qiu J R 2018 *ACS Nano* **12** 12770
- [72] Wang W Q, Yue W J, Liu Z Z, Shi T C, Du J, Leng Y X, Wei R F, Ye Y T, Liu C, Liu X F, Qiu J R 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1700948
- [73] Litchinitser N M 2018 *Adv. Phys. X* **3** 1367628
- [74] Xian Y H, Cai Y, Sun X Y, Liu X F, Guo Q B, Zhang Z X, Tong L M, Qiu J R 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1900029
- [75] Kang Z, Xu Y, Zhang L, Jia Z Y, Liu L, Zhao D, Feng Y, Qin G S, Qin W P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 0401105
- [76] Guo Q B, Ji M X, Yao Y Y, Liu M, Luo Z C, Zhang S A, Liu X F, Qiu J R 2016 *Nanoscale* **8** 18277

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

# Ultrafast optical switches and pulse lasers based on strong nonlinear optical response of plasmon nanostructures\*

Zhang Duo-Duo<sup>1)</sup> Liu Xiao-Feng<sup>1)†</sup> Qiu Jian-Rong<sup>2)‡</sup>1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)2) (*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

( Received 27 March 2020; revised manuscript received 13 May 2020 )

## Abstract

Nonlinear optical (NLO) effects are ubiquitous in the interaction of light with different materials. However, the NLO responses of most materials are inherently weak due to the small NLO susceptibility and the limited interaction length with the incident light. In plasmonic nanostructures the optical field is confined near the surface of the structures, so that the electromagnetic field is greatly enhanced in a localized fashion by spectral resonance. This effect results in the enhancement of light-matter interaction and NLO response of the material. Ultrafast pulse lasers have been widely used in optical communication, precise measurement, biomedicine, military laser weapons and other important fields due to their excellent performances. Although commercial lasers become very matured, they can achieve ultra-high peak power and ultra-short pulse width and ultra-high repetition rate, but the ultra-fast pulses in the mid-to-far infrared band are seldom studied, so finding a saturable absorber material with excellent performance is of great significance for developing the pulsed lasers. In this paper, we review the recent research progress of the applications of exciton nanostructure in ultrafast optical switches and pulse lasers based on noble metal and non-noble metals. The metallic system mainly refers to gold and silver nanoparticles. For non-noble metals, we mainly introduce our researches of chalcogenide semiconductor, heavily doped oxide and titanium nitride. A variety of wide bandgap semiconductors can exhibit metal-like properties through doping. Since doping can form free carriers, when their size is reduced to a nanometer scale, they will show the characteristics of local surface plasmon resonance, thus realizing ultra-fast nonlinear optical response, and the concentration of doped carriers cannot reach the level of metal carriers, thus being able to effectively reduce the inter-band loss caused by excessively high carriers. Through pump probe detection and Z-scan testing, we found that these plasmonic nanostructures exhibit ultrafast NLO response in tunable resonance bandwidth, which has been utilized as a working material for developing the optical switch to generate the pulsed laser with duration down to a femtosecond range. These results take on their potential applications in ultrafast photonics. Finally, we make a comparison of the pros and cons among different plasmonic materials and present a perspective of the future development.

**Keywords:** nonlinear optics, saturable absorber, surface plasmon, pulse laser

**PACS:** 91.30.Fn, 42.65.-k, 42.60.Fc

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200456

\* Project supported by the International Key R&D Project (Grant No. 2018YFB1107200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61775192, 51772270).

† Corresponding author. E-mail: [xfliu@zju.edu.cn](mailto:xfliu@zju.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [qjr@zju.edu.cn](mailto:qjr@zju.edu.cn)



## 太赫兹半导体激光光频梳研究进展

廖小瑜 曹俊诚 黎华

### Research progress of terahertz semiconductor optical frequency combs

Liao Xiao-Yu Cao Jun-Cheng Li Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 189501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200399

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200399>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

太赫兹量子级联激光器频率梳的色散

Group velocity dispersion analysis of terahertz quantum cascade laser frequency comb

物理学报. 2019, 68(10): 109501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190217>

光频链接的双光梳气体吸收光谱测量

Optical frequency linked dual-comb absorption spectrum measurement

物理学报. 2018, 67(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180150>

奇异谱分析用于提升双光梳激光测距精度

Singular spectrum analysis for precision improvement in dual-comb laser ranging

物理学报. 2018, 67(1): 010601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171922>

基于飞秒锁模光纤激光脉冲基频光的差频产生红外光梳

Fiber-type difference frequency generation infrared optical frequency comb based on the femtosecond pulses generated by a mode-locked fiber laser

物理学报. 2018, 67(9): 094207 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172503>

基于嵌套三角形包层结构负曲率太赫兹光纤的研究

Research on negative curvature terahertz fiber based on nested triangle structure cladding

物理学报. 2020, 69(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200457>

光梳主动滤波放大实现锶原子光钟二级冷却光源

Optical frequency comb active filtering and amplification for second cooling laser of strontium optical clock

物理学报. 2018, 67(8): 080601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172733>

专题: 低维材料非线性光学与器件

## 太赫兹半导体激光光频梳研究进展\*

廖小瑜<sup>1)2)</sup> 曹俊诚<sup>1)2)</sup> 黎华<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 中国科学院太赫兹固态技术重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学, 材料与光电研究中心, 北京 100049)

(2020年3月16日收到; 2020年4月23日收到修改稿)

光频梳由一系列等间距、高稳定性的频率线组成. 由于具有超高频稳定性和超低相位噪声, 光频梳在精密光谱测量、成像、通信等领域具有重要应用. 在太赫兹波段, 基于半导体的电抽运太赫兹量子级联激光器具有大功率输出、宽频率覆盖范围等特点, 是产生太赫兹光频梳的理想载体. 本文主要介绍基于太赫兹半导体量子级联激光器光频梳的研究进展, 详细列举了自由运行、主动稳频和被动稳频模式下产生光频梳的方法. 双光梳光谱可以克服传统太赫兹光谱仪需要机械扫描系统而难以实现实时光谱检测的难题, 是光频梳应用的主要方向. 在光频梳基础之上, 本文还介绍了采用两个太赫兹量子级联激光器产生双光梳的方法和应用.

关键词: 太赫兹量子级联激光器, 色散, 光频梳, 双光梳

PACS: 95.85.Gn, 42.55.Px, 42.50.Nn, 42.60.Lh

DOI: 10.7498/aps.69.20200399

## 1 引言

光频梳<sup>[1]</sup>由一系列等间距、高稳定性的频率线组成. 它可以用两个频率参数完全定义, 即载波偏移频率 ( $f_{\text{ceo}}$ ) 和重复频率 ( $f_{\text{rep}}$ ). 一旦这两个频率已知, 光频梳的每一个频率就可以被确定. 为了较好地理解光频梳的结构及其稳定性<sup>[2]</sup>, 在这里考虑脉冲在具有载波频率为  $f_c$ , 长度为  $L$  的激光腔中循环的理想情况. 如图 1(a) 所示<sup>[3]</sup>, 在时域上, 耦合出谐振腔的脉冲序列具有严格的周期包络函数, 其重复频率由激光腔中光的群速度和腔长决定, 即  $f_{\text{rep}} = V_g/2L$  (其中  $V_g$  是由往返时间和腔长定义的腔体平均群速度). 从图 1(a) 可以看出, 相邻脉冲并不完全相同, 这是由于在激光谐振腔中存在色散. 脉冲包络线  $A(t)$  以  $V_g$  传播, 而载波以其相位速度  $V_p$  传播,  $V_g$  通常不等于  $V_p$ , 因此载波在腔内每次

往返之后相对于脉冲包络移动一个相位角  $\Delta\varphi$ . 在频域上, 通过傅里叶变换得到的光频梳呈现为梳齿状, 并且每条频率线满足关系式  $f_n = n f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}}$ , 其中  $f_{\text{rep}}$  的范围一般从几十兆赫兹到几千兆赫兹,  $n$  的值大约在  $10^5$ — $10^6$  之间<sup>[4]</sup>. 偏移频率  $f_{\text{ceo}}$  通过“自参考”方法测量<sup>[5,6]</sup>, 但这需要光频梳的光谱范围超过一个光学倍频. 如图 1(b) 所示, 首先取出低频信号  $\omega_n = n\omega_r + \omega_0$ , 并将其以非线性倍频的方式得到  $2\omega_n$  ( $2\omega_n = 2n\omega_r + 2\omega_0$ ), 再将其与高频信号  $\omega_{2n}$  ( $\omega_{2n} = 2n\omega_r + \omega_0$ ) 进行拍频, 取得拍频信号  $\omega_0$  ( $\omega_0 = 2\omega_n - \omega_{2n}$ ), 即为偏移频率.

早期, 光频梳的产生是通过二阶 ( $\chi^{(2)}$ ) 非线性效应——电光 (electro-optics, EO) 调制的方法<sup>[7,8]</sup>, 这种方法使用固定频率的微波信号去调制单频率的激光产生边带谱线, 当这种边带发生级联过程之后就能产生一定宽度的光频梳. 这种传统光频梳因为大部分都依赖于铌酸锂电光调制器, 所以产生的

\* 国家优秀青年科学基金 (批准号: 62022084)、国家自然科学基金 (批准号: 61875220, 61575214, 61404150, 61405233, 61704181)、中国科学院“从 0 到 1”原始创新项目 (批准号: ZDBC-LY-JSC009)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFF0106302, 2017YFA0701005)、上海市优秀学术带头人 (批准号: 20XD1424700) 和上海市青年拔尖人才开发计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hua.li@mail.sim.ac.cn

光谱带宽非常窄, 其最宽的频谱宽度大约只有 10—20 nm. 铌酸锂材料作为电光材料之一, 同时具有二阶和三阶非线性效应, 因为其调制电压高, 导致产生边带的效率较低, 使得实验结果不理想. Zhang 等<sup>[9]</sup> 提出了一种新的方法, 首次在铌酸锂集成光子芯片上实现了宽谱电光梳. 在片上制备了高质量的纳米铌酸锂<sup>[10]</sup> 微环腔和 高频微波金属电极, 直接在超高  $Q$  值铌酸锂微环内对光子施加高频微波调制, 器件结构如图 2(a) 所示. 黑色细线是刻蚀的铌酸锂波导和微环, 上下两端的金色部分是金属 Au 接地, 中间金色的 Signal 是信号端射频调制, 这两端被电压驱动使得环上下两半部分产生的调制相位相反. 实验最终得到频梳线超过 900 条, 带宽超过 80 nm, 重复频率为 10.453 GHz (图 2(b)). 这种结构不仅继承了传统电光频率梳的稳定性, 而且体积小, 功耗低, 解决了色散对电光频率梳宽度的限制, 具有高电光响应、低极光损耗、高度共局域的微场和光场, 它的极易重构性 (脉冲重复频率可调节) 使得光频率梳具有更为广泛的应用领域. Marin-Palomo 等<sup>[11]</sup> 在实验过程中不仅利用氮化硅微谐振器产生了光频率梳, 还利用其超高速数据传输的性质, 以 179 个独立的载波波长, 实现了用 75 km 的单模光纤传输 50 MB 的数据, 通信容量超过 50 亿台手机或者 200 万路高清电视的总和.

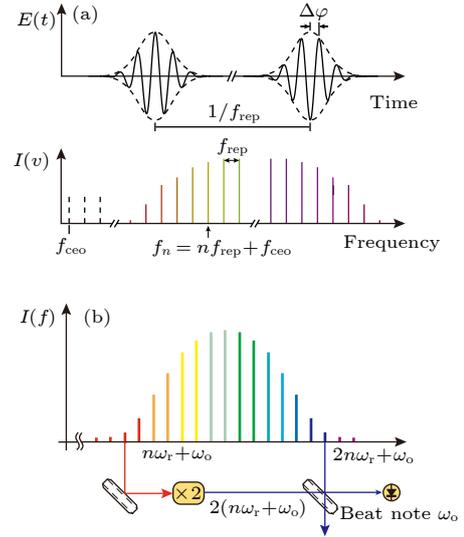


图 1 (a) 光频梳的时域和频域光谱<sup>[3]</sup>; (b) 自参考方法测量光频梳的偏移频率<sup>[2]</sup>

Fig. 1. (a) Time domain and frequency domain spectra of the optical frequency comb<sup>[3]</sup>; (b) measuring the offset frequency of the optical comb using a self-reference method<sup>[2]</sup>.

以上讨论产生光频率梳的方法均用到了微环谐振腔, 产生波段均在通信范围内. 基于微环谐振腔的光频率梳可用于芯片级和数据高速率传输, 而具有上述光谱特性的光频率梳也已在 中红外波段得到了证实和应用. 有研究者提出在中红外波段的单通差频混频器<sup>[12]</sup>, 采用的方法为差频生成 (difference frequency generation, DFG) 方法. 这种方法可以

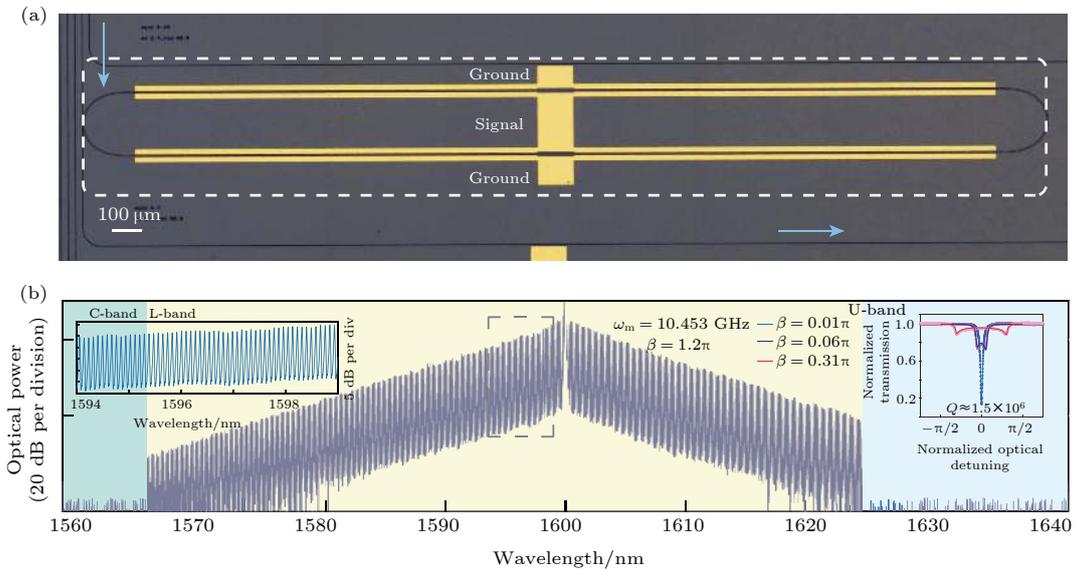


图 2 (a) 铌酸锂微环谐振腔的显微图; (b) EO 梳的输出光谱, 带宽超过 80 nm, 频梳线超过 900 条, 左侧插图 为虚线框的放大, 右侧插图 为在不同调制指数  $\beta$  的情况下测量的透射光谱<sup>[9]</sup>

Fig. 2. (a) Micrograph of a fabricated lithium niobate microring resonator. (b) Output spectrum of the EO comb generated from the microring resonator, the bandwidth exceeding 80 nm and more than 900 comb lines. The left inset shows a magnified view of the dotted. The right inset shows the measured transmission spectrum for several different modulation indices  $\beta$ <sup>[9]</sup>.

使得产生的光频梳平均功率在微瓦至毫瓦量级,并且能使用常用的检测方案进行测量,最终可实现波长范围在 3.2—4.8  $\mu\text{m}$ , 平均功率高达 1.07 W, 重复频率为 82 MHz 的中红外辐射调谐. Gubin 等<sup>[13]</sup>提出了基于  $\text{Er}^{3+}$  光纤飞秒激光器和双模 He-Ne 光学频率标准的光学时钟, 研究方案包括周期性极化铌酸锂 (PPLN) 晶体中的 DFG 工艺, 用于将  $\text{Er}^{3+}$  光纤飞秒激光器光频梳的近红外波段下变频到中红外波段. 同时, Adler 等<sup>[14]</sup>在中红外波长区域实现了一种基于高功率光学参量振荡器 (optical parametric oscillator, OPO) 的光频梳, 采用的是 MgO 掺杂的 PPLN 晶体, 实现了 2.8—4.8  $\mu\text{m}$  范围内连续可调谐, 平均功率高达 1.5 W. 基于非线性光学的光源的关键是需要提高光子转换过程的效率, 采用 OPO 的方法恰好能够达到这一目的.

光频梳的应用及其广泛, 它是光通信、精密计量等<sup>[15]</sup>的基本工具<sup>[16,17]</sup>. 通过利用光频梳高度稳定的频率线, 可以使用其作为标尺测量绝对频率; 其次, 利用光频梳产生的超短脉冲, 可以结合抽运探针技术, 研究半导体材料以及分子中载流子的时间分辨动态过程等. 更值得注意的是, 光频梳是 2005 年诺贝尔物理学奖的重要研究内容, 获奖人分别为美国哈佛大学的 Glauber R J, 美国国家标准技术研究院的 Hall J L 以及德国马普量子光学所的 Hänsch T W. 其中, Hänsch T W 和 Hall J L 因对超精细激光光谱学 (包括光频梳技术的发展) 作出重大贡献而获此殊荣.

尽管在中红外和近红外波长中光频梳发展迅速, 但仍然需要其他波长的相干梳源来满足各种光谱范围的应用要求, 尤其是太赫兹 (Terahertz, THz) 频率范围内存在大量吸收气体和化学物质的“指纹”, 这对于诸如气体示踪, 有毒物质检测等实际应用而言极其重要. 近年来, THz 波以其独特的性能和广泛的应用<sup>[18,19]</sup>受到世界各国的关注, 随着其应用于交叉研究的学科领域不断扩大, THz 波与光频梳相结合存在潜在的研究前景.

## 2 太赫兹半导体激光光频梳

太赫兹波通常是指频率为 100 GHz—10 THz, 波长为 3 mm—30  $\mu\text{m}$  的电磁波<sup>[20–24]</sup>, 位于微波和红外光之间. 许多分子和固体在 THz 波段具有很强的吸收谱, 因此 THz 技术可以用于光谱学及成

像<sup>[25]</sup>应用; 许多可见光不透明材料如纸、塑料和陶瓷等在 THz 波段能被穿透, 因此 THz 技术还能用于武器、毒品和炸药等安检应用<sup>[26–28]</sup>. 相比于微波, THz 波波长短, 具有更高的空间分辨率. 相比于高能 X 射线成像, THz 能量低, 成像不会损伤目标体<sup>[29]</sup>. 由于很多生物大分子的旋转和振动能量大都在 THz 波段, 且 THz 波光子能量低不会损害生物体, 因此 THz 技术还可以用于对疾病的诊断以及蛋白质和 DNA 分子特性的研究<sup>[30–32]</sup>. 此外, THz 波作为载波具有比微波更高的带宽, 非常适合局域网和高速无线通信领域<sup>[33–35]</sup>. THz 波相比于红外线具有更好的穿透能力, 因此在短距离范围内, 太赫兹通信具有很高的保密性和抗干扰能力. 它还可以解决计算数百 THz 光学频率的问题, 有助于高精度光谱应用的发展, 制造新的全光学原子钟, 预计最终可以超过当今最先进的铯钟<sup>[2]</sup>.

THz 波与光频梳的结合是研究趋势, 而缺少高功率、低造价、轻质量、小体积的 THz 辐射源是限制其应用最主要的因素之一. 在传统的半导体激光器中, 例如 GaAs 电光晶体和 ZnTe 电光晶体, 它们通过光整流效应, 不需要外加直流偏置电场, 可以直接作为辐射器发出 THz 波. 但由于在晶体内部光脉冲传播速度快于 THz 脉冲的传播速度, 很难在 THz 这样宽的频段内做到相位匹配, 并且辐射出的 THz 波能量主要取决于抽运激光转换成 THz 波的效率, 导致其能量极低, 应用范围很窄. 除此之外, 利用超短脉冲触发电导天线辐射 THz 波虽然可以通过外加电场的大小来获得能量较强的 THz 波, 但是光电导天线<sup>[36–38]</sup>产生的 THz 波频率较低, 只能满足很小一部分的频率范围. 因此, 不管是使用非线性晶体中的光整流还是光电导天线中的光混合, 这些技术都需要外部的飞秒激光抽运, 使得系统体积庞大, 这对于实现更小型化, 更高的 THz 频率, 跨越更宽的 THz 波段是满足不了的.

2002 年, 世界上第一个太赫兹量子级联激光器 (THz quantum cascade laser, THz QCL)<sup>[39,40]</sup>由意大利和英国剑桥大学的科学家合作研制完成. 它是一种全固态电泵浦的单极性 THz 源, 电子通过子带间的光学跃迁辐射出光子, 子带能级之间的能量差由量子阱和势垒的宽度决定, 通过改变势阱和势垒的宽度, 可以改变激射能级之间的能量差, 从而控制辐射光子的频率. 其次, QCL 是一种级联

的结构, 它的有源区由几十甚至上百个重复的周期组成, 电子在每个周期内释放光子, 这样使得器件的输出功率大幅度提升. THz QCL 产生的光频梳, 具有紧凑、高精度、高稳定性和高输出功率<sup>[41,42]</sup>的特点, 可以与传统的傅里叶光谱学结合作为宽带激光光源. 由于 THz QCL 光频梳在不使用标准激光器和标准材料的情况下能实现绝对校准, 它还适用于分子指纹识别, 包括气体分子、非法药物、生物分子和爆炸物品等. 此外, 利用 THz QCL 实现光频梳大幅度提高了当前 THz 频段测量的频谱精度. 之前 THz 光谱仪的分辨率在 GHz 量级, 无法实现很多窄线宽 THz 谱线的测量, 而 THz QCL 光频梳的频率稳定性可以达到 kHz—MHz 量级, 频谱分辨率至少提高 3 个数量级. 不仅如此, THz QCL 具有低阈值电流密度、高转换效率、单模窄光谱线宽、小远场发射角等优异性能<sup>[43]</sup>, 已成为 1—5 THz 范围内应用最广泛的辐射源, 是产生光频梳的理想选择.

半导体激光器产生光频梳的天然机制是四波混频. 如图 3(a) 和图 3(b) 所示<sup>[44]</sup>, 四波混频是一种基于三阶光学非线性的非线性效应, 当有至少两种不同频率分量的光在同一非线性介质中传播时就有可能产生四波混频效应. 假如输入光中有两个频率  $\nu_1$  和  $\nu_2$  ( $\delta = \nu_2 - \nu_1$ ), 由于差频折射率调制的存在, 会产生两个新的频率分量, 即  $\nu_1 - \delta$  和  $\nu_2 + \delta$ . 梳齿的形成则是通过在激光器有源区中电子子带间跃迁的共振激发进行四波混频的结果.

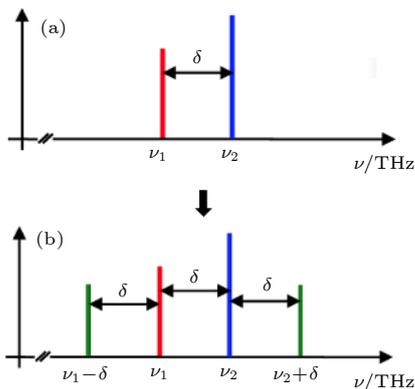


图 3 (a) 两个间隔为  $\delta$  的初始频率  $\nu_1$  和  $\nu_2$ ; (b) 四波混频过程后的频率分布图, 绿色曲线为产生的新的频率边带, 频率分别为  $\nu_1 - \delta$  和  $\nu_2 + \delta$ <sup>[44]</sup>

Fig. 3. (a) Initial mode frequencies,  $\nu_1$  and  $\nu_2$ , separated by  $\delta$ ; (b) final frequencies resulting from four-wave mixing, with the two sidebands at  $\nu_1 - \delta$  and  $\nu_2 + \delta$  shown in green<sup>[44]</sup>.

然而, 要实现宽带、高频率稳定性的 THz QCL 激光光频梳, 仅仅依靠四波混频是不够的. 通常, 人们可以通过激光器群速度色散调控、主动和被动稳频等技术来进一步扩展光频梳频率覆盖范围、降低相位噪声、提高频率稳定性.

## 2.1 群速度色散调控

对于 THz QCL 产生光频梳而言, 如果实验装置中没有任何额外的锁模机制, 就把这种激光器称作在自由运行 (free-running) 模式下工作. 而在自由运行模式中, 四波混频 (four wave mixing, FWM) 过程<sup>[45]</sup>是微谐振腔-半导体激光器<sup>[46]</sup>产生光频梳的重要机制.

有源区的设计及优化都是为了补偿色散问题, 色散是衡量 THz QCL 频率梳的重要指标之一<sup>[47]</sup>, 较大的色散会破坏 THz QCL 频率梳的稳定性, 限制频谱的宽度. 在 QCL 中, 一般将电磁波的群速度定义为波的整体形状 (称为波的调制或者包络) 在空间中传播的速度<sup>[48]</sup>. 如果某一介质的折射率是频率的函数, 则不同频率的波在其腔内传播的速度会不同, 不同频率的光就会有光程差以及产生不同的折射角, 这种现象就被称为群速度色散 (GVD)<sup>[49]</sup>, 用 (1) 式表示:

$$\text{GVD} = \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{1}{Vg(\omega)} = \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{n(\omega) + \omega \frac{\partial(\omega)}{\partial \omega}}{c}. \quad (1)$$

宽带 QCL 可以通过四波混频过程作为锁相机制来实现光频梳, 而四波混频产生模式增殖主要取决于腔内的 GVD. 在 QCL 中, GVD 主要包括三个组成部分: 材料色散、波导色散和增益色散, 用 (2) 式表示:

$$\text{GVD} = \text{GVD}_{\text{mat}} + \text{GVD}_{\text{mod}} + \text{GVD}_{\text{gain}}. \quad (2)$$

Zhou 等<sup>[50]</sup>研究了器件结构 (比如波导脊条宽度, 分别选为 100  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  和 200  $\mu\text{m}$ ) 对 QCL 工作的影响, 系统计算讨论了材料色散、波导色散和增益色散. 在实验中, 首先计算了器件的波导损耗和钳制增益, 如图 4(a) 所示, 灰色曲线代表未钳制的增益. 由于增益钳制效应<sup>[51]</sup>, 当增益超出阈值增益时, 会被钳制到阈值增益的值, 因此图中的实线与虚线重合. 接着利用 Kramers-Kronig 关系计算出色散随频率变化的折射率, 在一般情况下消光系数是频率的函数, 那么折射率  $n$  也是频率的函数, 所以通过关系式 (1) 得到每一种相应的 GVD

之后, 将三种 GVD 结合就可以得到器件总的 GVD, 如图 4(b) 所示. 在器件的激光区域内, 其总的色散主要由钳制后的增益决定, 但考虑到增益钳制效应, 波导色散和材料色散仍然对器件的总色散有着重要贡献. GVD 的存在会限制频谱的宽度, 出现高噪声区域, 以及出现拍频信号展宽等不稳定因素, 因此, 为了提高梳齿区域在光频梳整个动态范围内的比值, 需要一种补偿激光器固有色散的方法 [52,53].

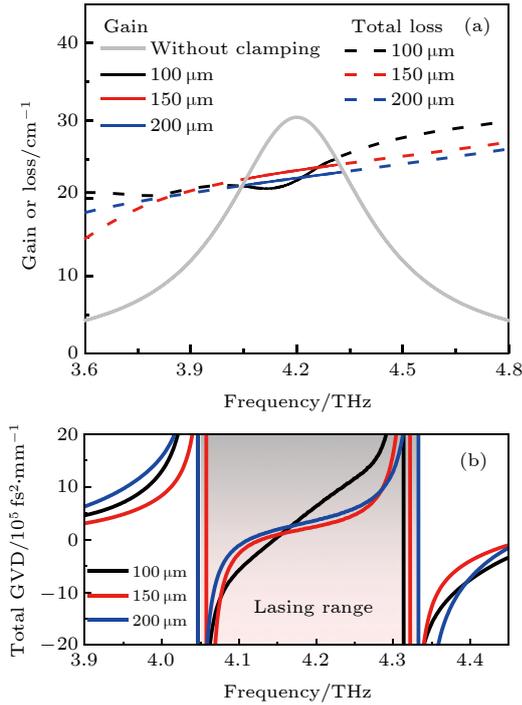


图 4 (a) 不同脊条宽度下器件的钳制增益和总损耗与频率的关系; (b) 不同脊条宽度下的总 GVD, 其中 4.05—4.35 THz 的阴影区域代表 THz QCL 的激光区域 [50].  
Fig. 4. (a) Calculated clamped gain and total loss as function of frequency for lasers with different ridge widths; (b) total GVDs at different ridge widths. The shaded area from 4.05 to 4.35 THz represents the lasing range of the THz QCL [50].

传统半导体激光器的有源区大部分都采用同质型结构, 是由在光波导上基于同一材料简单设计的重复单元组成. 这种结构的特征在于均匀的线宽展宽, 意味着由于模式竞争会使得增益带宽变窄, 因此, 为了获得展宽的增益带宽, 使得色散的影响足够小, 可以考虑与这种有源区结构相对的——异质型结构 [54,55]. 这种结构通过工艺技术使得每层材料的中心频率不同, 通过堆叠在一起形成有源区 [56,57]. 它相对于同质型 QCL 有更加平坦的增益

带宽, 具有固有的宽带发射和良好的高温性能 (可高达 160 K). Rösch 等 [58] 通过此方法实现了一种在连续波中工作的半导体激光器, 如图 5(a) 所示. 器件主要采用双面金属波导结构 [59], 将光场限制在上下两层金属之间, 达到提高模式限制因子的目的. 有源区每层材料的中心频率被分别设计在 2.3, 2.6 和 2.9 THz. 图 5(a) 为器件的增益带宽, 证明了此结构相对于单一频率设计的有源区来说增益带宽大大增加, 并且从图 5(b) 可以看出在激光模式之间有着均匀的功率分布, 光谱频率从 1.64 THz 到 3.35 THz (波长从 89.5 μm 到 183 μm), 实现了跨越一个倍频程 [60] 的光谱, 有利于提高光频梳梳齿的稳定性. Burghoff 等 [61] 提出如图 6(a) 所示的器件结构. 在图中, 啁啾波纹型的结构刻蚀在激光器的一端, 其周期随着振幅的增大逐渐减小, 长波长的光 (具有较高的群速度) 在反射之前能传播到腔的末端, 而短波长的光在到达末端之前就已经被反射, 从而调节了光的相位, 得到了近 500 GHz 的光谱频率覆盖范围, 在 3.5 THz 附近模式数量超过 70 (图 6(b)). 这种啁啾波纹型结构使辐射出的 THz 波功率升高, 光谱带宽展宽, 可以形成紧凑的太赫兹光谱仪, 实现更精确测量.

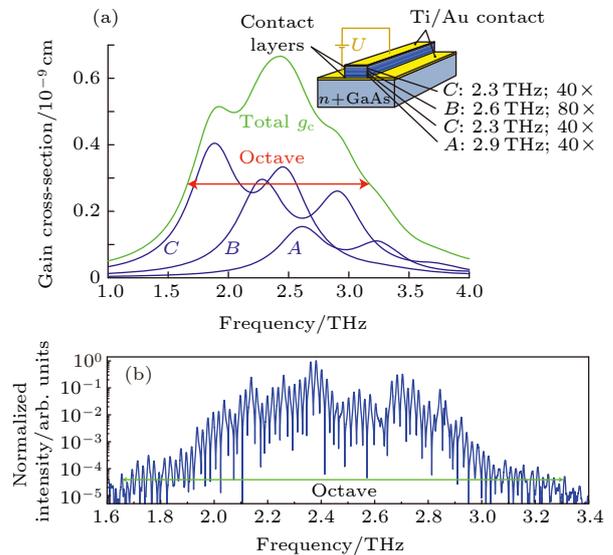


图 5 (a) 计算器件的横截面增益  $g_c$ , 蓝色曲线为有源区单独每一部分的增益曲线, 绿色曲线为有源区总的增益曲线, 插图为激光器有源区的设计模型; (b) 激光器的发射光谱, 跨越了一个倍频程 [58].  
Fig. 5. (a) Calculated gain cross-section  $g_c$ . Blue curves: individual designs. Green curve: total active region. Inset: design of the laser active region. (b) Octave-spanning spectrum of laser [58].

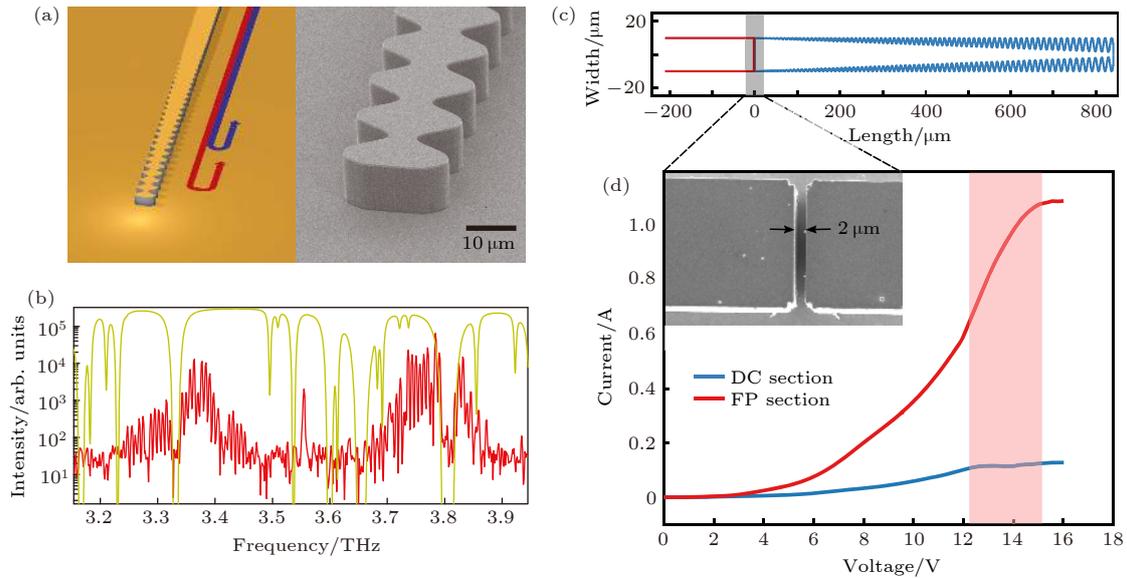


图 6 (a) 啁啾波纹型结构, 红色为较长波长的波, 蓝色为较短波长的波; (b) 温度为 50 K 时, THz QCL 梳的光谱, 黄线表示为水汽吸收<sup>[61]</sup>; (c) 两段式器件结构示意图, 直流部分为蓝色, FP 的一部分为红色; (d) 每一段结构的电流-电压特性, 粉色阴影区域表示激光器的动态范围, 插图为实际设备空气间隙的 SEM 照片<sup>[63]</sup>

Fig. 6. (a) Schematic of the chirped corrugation. The red wave has longer wavelength, while the blue wave has shorter wavelength. (b) Spectrum of the THz QCL comb at a temperature of 50 K. Atmospheric absorption is shown in yellow<sup>[61]</sup>. (c) Schematic of the device in a two-section configuration. The DC section is shown in blue; part of the FP section is in red. (d) Current-voltage characteristics for each section. The pink-shaded area indicates the entire dynamic range of lasing. The inset shows the SEM photo for the air gap in the real device<sup>[63]</sup>.

除了对源区的设计改进, 还可以选择在激光腔外优化, 改变光的耦合方式. Villares 等<sup>[47]</sup> 提出在 QCL 梳的背面集成 Gires-Tournois 干涉仪 (GTI 镜), GTI 反射镜直接沉积在器件的背面, 由几层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  交替形成, 并以金层作为顶层. 在结构中, GTI 充当高反射镜引入色散, 其引入的色散具有周期性, 而其周期性取决于材料的长度和折射率, 通过精确控制这些参数, 一个 GTI 反射镜就可以在 QCL 梳中引入正色散或者负色散, 从而抵消激光器的固有色散. Hillbrand 等<sup>[62]</sup> 在不改变 QCL 本身的情况下, 在激光器背面放置一个平面镜, 镜子与器件的端面形成 Gires-Tournois 腔. 这种基于外部可调的 GTI 反射镜, 通过调节端面到镜子的距离, 增强或减小色散, 补偿色散的同时不再观察到高相位噪声状态. 通过 GTI 反射镜引入的相位还可用于调谐光频梳的  $f_{\text{ceo}}$ , 并且梳子的  $f_{\text{rep}}$  不受影响, 因此, 这种外部 GTI 结构提供了用于独立调谐  $f_{\text{ceo}}$  和  $f_{\text{rep}}$  的工具, 实现了光频梳的全频率稳定. 但他们所研究的波段在中红外波段, 为了在 THz QCL 中引入 GTI 结构进行器件性能提升, Yang 等<sup>[63]</sup> 提出一种在两段式结构中实现色散补

偿的方案, 实验结构如图 6(c) 和图 6(d) 所示. 这种结构包括两个部分, 一个 F-P 腔和一个直流控制的短腔, 短腔可以充当一个调制器的角色. 在两者之间具有  $2 \mu\text{m}$  长的空气间隙, 这个窄的间隙允许直流部分独立偏置, 以至于有效地“平衡”掉 F-P 腔中与偏置相关的色散, 从而实现色散补偿. 最终在 3.5 THz 处得到了约 600 GHz 的频谱覆盖范围, 并且整个梳齿模式变得“牢固”.

## 2.2 主动稳频

### 2.2.1 射频注入锁模

当相位噪声很大时, 激光器工作在不稳定的状态, 光频梳的梳齿可能会在某一特定频率附近左右“摇摆”, 这时, 如果采用主动锁模调制方法<sup>[64]</sup>, 即外加一个射频 (radio-frequency, RF) 信号去抑制这种不稳定性, 那么就能提高模式相干性, 同时还可以展宽 THz QCL 光频梳的发射光谱<sup>[65]</sup>. 在 THz QCL 器件的工艺加工中, 为了减小器件有源区的增益饱和, 需要设计结构提高有源区的上能级寿命. 目前, 在能实现相对较长的上能级寿命且性能最好的 QCL 结构中, 有源区采用的是束缚态向

连续态跃迁的设计<sup>[66–68]</sup>. 因为其具有较高的电子注入效率, 能够最大限度的提高激光能级之间的粒子数反转<sup>[66]</sup>.

Barbieri 等<sup>[69]</sup> 使用发射波长在 1.55 mm (发射频率为 193 THz) 的商用锁模掺铒飞秒激光器, 对发射频率为 2.5 THz 的 QCL 进行异步采样, 实验装置如图 7 所示. 通过直接调制其偏置电流获得 QCL 的锁模, 将重复频率为 13.3 GHz 的 QCL 锁相到飞秒激光器重复频率 (96.5 MHz) 的谐波上, 得到了图 8(a)–(d) 的结果图. 可以看出,

随着调制频率和功率的上升, 纵模数量逐渐增大, 激光器稳定工作. 对于这种技术, 它具有两个突出的优势. 首先, 它几乎可以在任何时间量程上对 THz QCL 波形进行相干采样, 能够确定器件工作在主动锁模机制; 其次, 它能够控制 QCL 的载波包络相位, 使得梳齿更加稳定. 另外, 由于子带间光学跃迁的窄增益带宽或者由于有源区的不均匀堆叠都会导致 THz 光谱不均匀, 在长腔 THz QCL 基于束缚态向连续态跃迁和共振声子设计的情况下, Wan 等<sup>[70]</sup> 演示了均匀展宽的发射光谱,

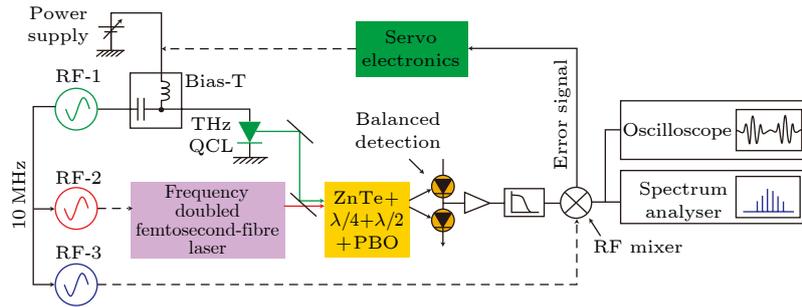


图 7 THz QCL 主动锁模实验装置图, THz QCL 发射频率为 2.5 THz, 重复频率为 13.3 GHz<sup>[69]</sup>

Fig. 7. Experimental setup of THz QCL active mode-locking. The emitting frequency of THz QCL is 2.5 THz and its repetition frequency is 13.3 GHz<sup>[69]</sup>.

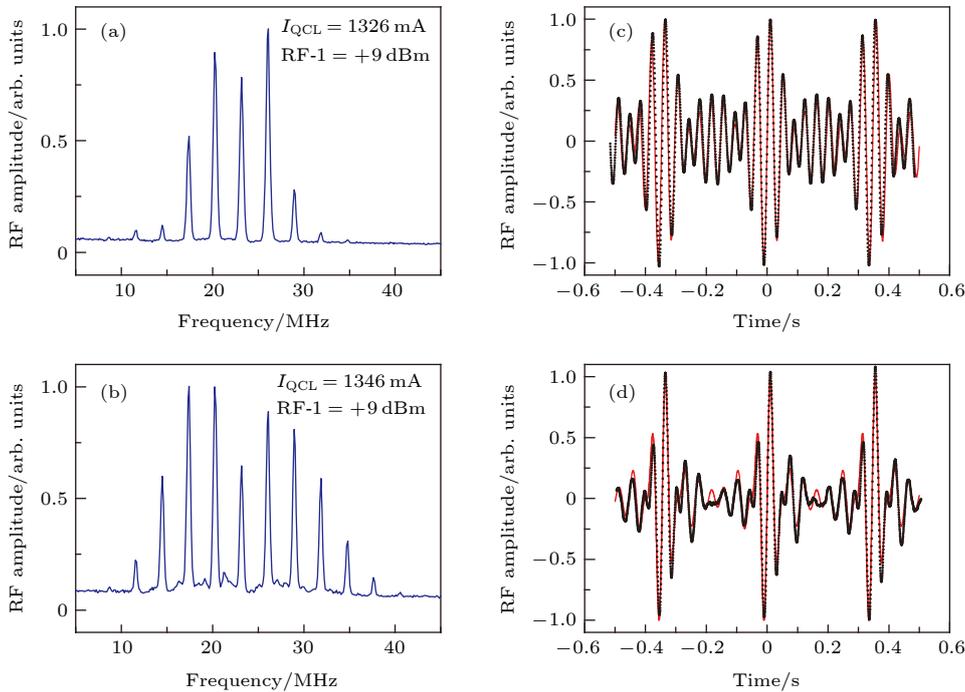


图 8 (a), (b) 对 THz QCL 同时进行注入和锁相的情况下, 改变 RF 功率和电流得到的拍频信号图; (c), (d) 对应条件下在时域内测得的波形, 图中的黑点为实验值, 红色曲线为理论计算值, 其中假设了所有模式具有等相位<sup>[69]</sup>

Fig. 8. (a), (b) In the case of simultaneous injection and phase-locking of THz QCL, the beat-note signal diagram obtained by changing the RF power and the current. (c), (d) The waveforms are measured in the time domain under the corresponding conditions. The black dots in the figure are experimental values. The red curves are the result of theoretical calculations by assuming that all modes have equal phase<sup>[69]</sup>.

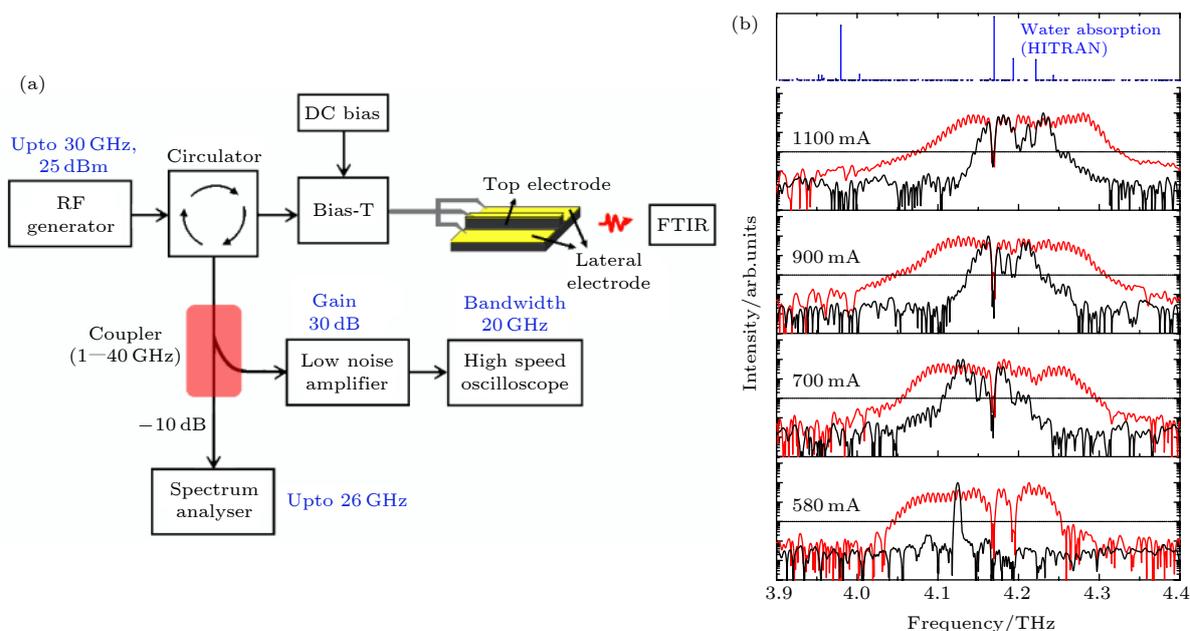


图 9 (a) RF 调制 THz QCL 实验装置图; (b) 不同调制电流下的 THz 发射光谱图, 蓝色曲线为从 HITRAN 数据库提取 3.9—4.2 THz 范围内的水吸收线<sup>[70]</sup>

Fig. 9. (a) Experimental setup of RF modulation to THz QCL; (b) THz emission spectra under different modulation current. The water absorption lines in the frequency range from 3.9 to 4.4 THz extracted from the HITRAN database<sup>[70]</sup>.

实验装置如图 9(a) 所示. 在图 9(b) 中, 不同电流下的驱动电流使 THz 光谱相对于自由运行模式下的光谱发生了不同程度展宽, 并且在从 HITRAN 数据库提取 3.9—4.4 THz 内的水吸收线中, 最强的吸收线位于 4.17 THz. 相比而言, 在自由运行模式下工作的激光器, 它们辐射出的 THz 波的激光模式不相干且不稳定, 而进行 RF 调制<sup>[71]</sup>之后, 不仅抑制了这种不稳定性并且还恢复了模式相干性, 同时使得 THz 光谱强烈展宽.

以上讨论的激光器谐振腔均为传统的法布里-珀罗腔 (F-P 腔)<sup>[72]</sup>, 而从 1998 年开始, 已有人提出两段耦合腔式的结构<sup>[73]</sup>来实现激光器高稳定单纵模工作<sup>[74—76]</sup>. RF 调制信号作用在较短耦合腔的上方, 以此来达到主动锁模的目的, 这样的方式能使得器件电容减小, 相比于传统 F-P 腔可以实现更高的调制效率<sup>[77]</sup>. 在 THz QCL 中, 两段耦合腔结构有很强的模式选择 (也就是损耗调制), 所以能阻止激光器多模激射, 并且短腔在产生与 F-P 腔相似的模式间隔时消耗更少的电功率.

### 2.2.2 相位种子

激光器自发辐射的放大被用于触发激光器激射, 由于自发辐射的相位是随机的, 所以每次激光器开始工作时载波相位也是随机的, 这阻碍了激光

场的相位分析检测. 如果将一个具有相干性的 THz 脉冲注入到 QCL 中, 那么就迫使激光器以固定相位激射, 这种技术称作为相位种子<sup>[78]</sup>. 相位种子可允许发射的激光场用飞秒激光同步采样, 并在时域当中测量. 由于电场振荡能直接在时域中测量, 那么 QCL 就可被用作时域光谱中的激光源, 辐射 THz 波.

图 10(a) 表示了如何通过具有固定相位的 THz 脉冲相干注入到 QCL 中, 来设置 QCL 激射的载波相位的实验装置图. RF 脉冲信号由飞秒激光辐射到快速光电二极管上产生. 采用 Bias-T 将 RF 脉冲信号和直流偏置同时加载到 QCL 器件上. 同时, 飞秒抽运光束照射在交叉式天线上产生 THz 脉冲, 产生的 THz 脉冲经过抛物面镜耦合, 进入到 QCL 的一个端面上, 而从另一个端面出来的输出光场则被 ZnTe 晶体中的电光采样测量得到. 为了保证实验进程稳定发生, 需要测量 QCL 输出与 THz 脉冲上的不同电压的变化情况, 如图 10(b) 所示, 给出了不同天线电压 (也就是不同 THz 脉冲幅度) 与输出光场的关系, 对于天线电压小于 0.25 V 的情况, QCL 输出光场取决于输入 THz 脉冲的幅度, 意味着此时 QCL 的增益是被腔内的自发辐射钳制, 而对于大于 500 ps 的时间区域, 由于 QCL

增益即饱和, 输出场的幅度在 0.25 V 和 1 V 的天线电压下几乎不会改变. 注入的脉冲场取代了 QCL 的自发辐射, 并通过触发激光发射来设置载波相位, 与其他技术相比<sup>[79]</sup>, 相位控制辐射不需要主动反馈机制或者激光器稳定机制, 并且可被用作时域光谱系统<sup>[80]</sup>的激光源.

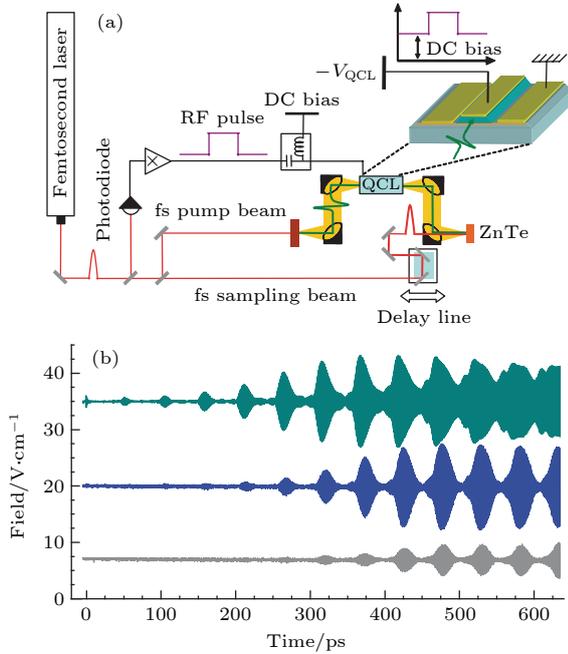


图 10 (a) 通过注入相干 THz 脉冲实现 QCL 载波相位固定的实验装置; (b) 在不同输入 THz 脉冲幅度条件下测量的 QCL 输出光场, THz 脉冲幅度正比于天线电压, 分别为 1 V (绿色曲线)、0.25 V (蓝色曲线) 和 0.06 V (灰色曲线)<sup>[78]</sup>

Fig. 10. (a) Experimental setup for achieving the carrier phase fixed in QCL by injecting coherent THz pulse. (b) Measured fields of the QCL output for various input THz pulse amplitudes. The THz pulse amplitude is proportional to the antenna voltage with 1 V (green curve), 0.25 V (blue curve) and 0.06 V (grey curve)<sup>[78]</sup>.

### 2.3 被动稳频

主动稳频都需要外加的微波电子设备来实现, 而被动稳频可以通过无源锁模来产生光脉冲, 不需要向激光器引入外部信号. 通常是使用激光腔中的光波来引起可饱和吸收体的变化, 而这个变化又会引起腔内光的变化<sup>[81]</sup>. 可饱和吸收体, 是一种透射率与光强相关的材料, 当光线通过时, 理想的可饱和吸收体会将低强度的光吸收, 而在光强足够高时让其穿过, 通过这样来减少相位噪声和自稳定梳齿模式. 该技术在带间二极管和掺杂有量子阱结构的光纤激光器中应用广泛, 但在 THz QCL 中, 由于

腔内非线性吸收不足, 对于具有超低相位噪声或超窄线宽的梳齿模式具有很大的困难. Li 等<sup>[82]</sup>基于多层石墨烯样品构建了具有 THz 非线性反射器的 QCL 复合腔, 展示了 THz QCL 中的无源梳齿模式运行和脉冲生成, 如图 11(a) 所示. 15 层石墨烯样品被转移到硅透镜上 (GisAM), 靠近 QCL 的出射端, 形成化合物腔, 并且与 Si 之间的界面和空气间隙形成了 GTI 反射镜, 用于补偿激光增益介质的色散. 插图说明了 THz 波的传播方式. 在图 11(b) 中, 很明显具有石墨烯样品的腔使得梳齿模式增加, 带宽展宽并且双光梳线宽变窄, 验证了被动稳频锁模成功. 高度稳定的无源双光梳技术可以作为用于 THz 计量应用的强大工具, 可实现快速光谱分析, 产生的超短太赫兹脉冲可以研究各种材料 (例如 2D 材料和 III-V 半导体) 的载流子动力学.

## 3 双光梳

与传统的傅里叶变换红外光谱和时域光谱<sup>[83]</sup>相比, 双光梳光谱<sup>[84]</sup>在快速数据采集和高光谱分辨率方面<sup>[85]</sup>都具有优势. 双光梳光谱, 即利用两个 THz QCL 形成多外差光谱<sup>[86]</sup>. 与单光梳不同的是, 双光梳是通过两个光频梳相邻模式之间频率相减的方式产生的. 从理论上而言, 不仅仅是相邻最近的两个模式拍频, 还可能与之相隔较远的模式拍频来产生双光梳信号. 但在实验中发现, 由于在环境中存在噪声等因素, 与距离越远的模式拍频时, 功率会越来越小, 模式不断被抑制, 因此使得到的拍频信号数目有限. 如果可以证明双光梳光谱的每个模式之间是等间隔的, 那么意味着这两个光频梳也具有基本等间隔的频梳线.

### 3.1 片上双光梳

Rösch 等<sup>[87]</sup>在 THz 频率范围内直接集成了片上双光梳源, 器件结构见图 12(a), 其中一个 QCL 作为探测器, 另一个 QCL 的光耦合进入探测器中, 为了扩展光谱带宽, 有源区都采用异质型结构. 在自由运行模式下, 两个 QCL 产生多外差拍频信号, 得到图 12(b) 的结果图, 跨越了 30 个模式, 对应于光谱的 630 GHz 带宽. 此外, Li 等<sup>[88]</sup>提出在片上双光梳上进行双射频注入的技术 (图 12(c)), 两条微带线置于两个 QCL 梳的正后方, 以不同频率对 QCL 进行双注入. 这种结构在当两个光频梳发射

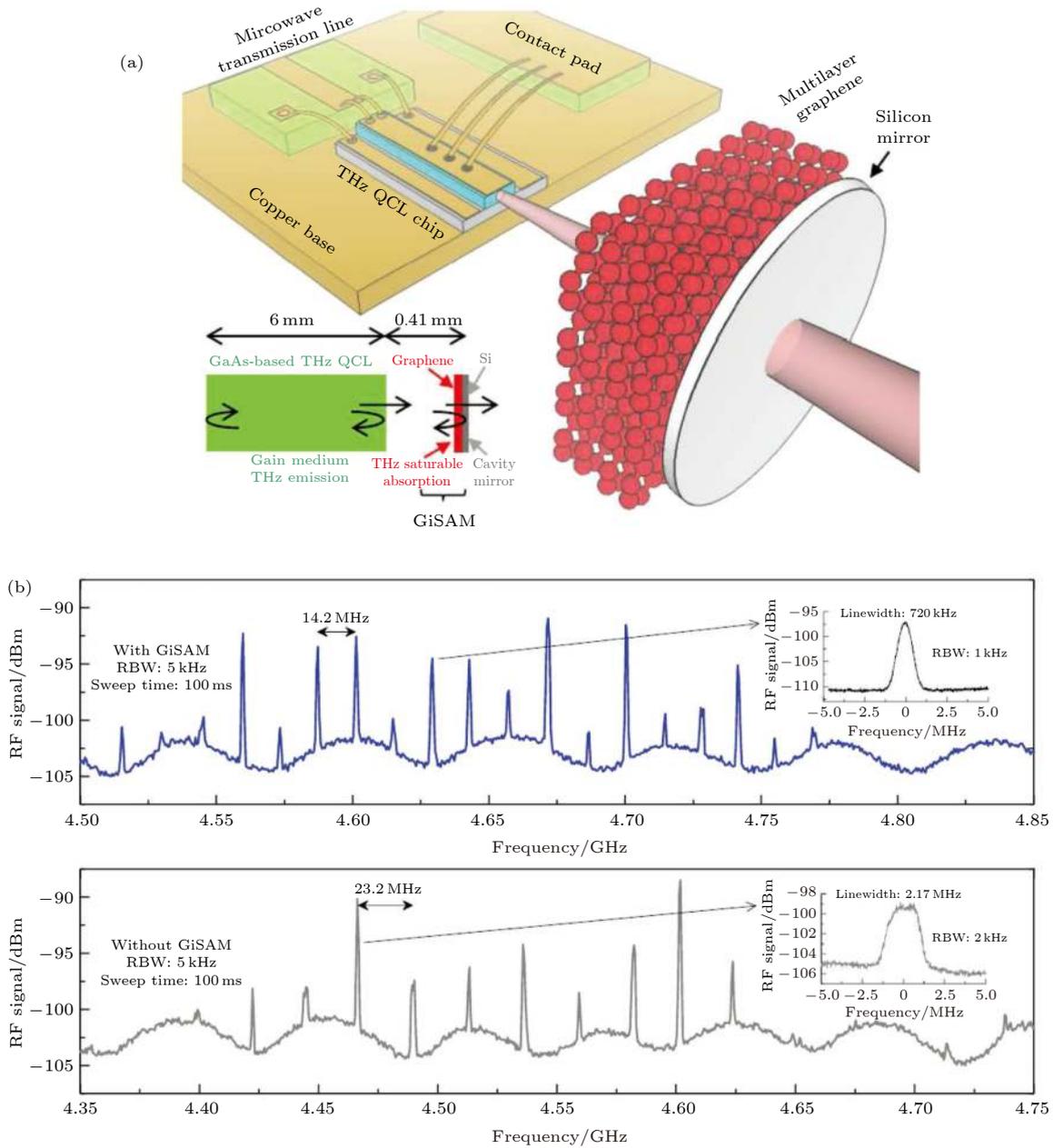


图 11 (a) 石墨烯耦合 QCL 结构示意图, 插图为 THz 波在复合腔中的传播示意图; (b) 具有 GiSAM 与不具有 GiSAM 的双光梳和线宽<sup>[82]</sup>

Fig. 11. (a) Schematic of the graphene-coupled QCL. Inset: Illustration of the terahertz light propagation in the compound cavity. (b) Dual-comb and linewidth with and without GiSAM<sup>[82]</sup>.

光谱高度重叠的情况下, 即使双 RF 注入信号功率微弱, 也能够将光频梳带宽从自由运行模式下的 86 GHz 展宽到 166 GHz, 并且双光梳梳齿线宽从自由运行模式下的 1.14 MHz 降低到 490 kHz (图 12(d)). 这种采用自检测的方法不仅使得实验装置简洁, 实际应用性更加广泛, 而且使得更多的 THz 模式参与双光梳的产生, 展宽了发射光谱以及双光梳光谱. 但在实验中, 需要注意的是对两个光频梳 (QCL) 的选择, 因为光耦合功率与激光器

的光注入锁定有关. 测试表明, 如果两个 QCL 空间上的距离过小或者光耦合过强, 则会发生注入锁定, 也就是两个光频梳之间的拍频信号没有差异, 导致不会观察到双梳光谱, 因此应避免梳齿之间的强光耦合.

### 3.2 双光梳光谱检测

片上双光梳将两个 QCL 制作在同一衬底上. 由于两个 QCL 处在真空环境, 并且通过衬底实现

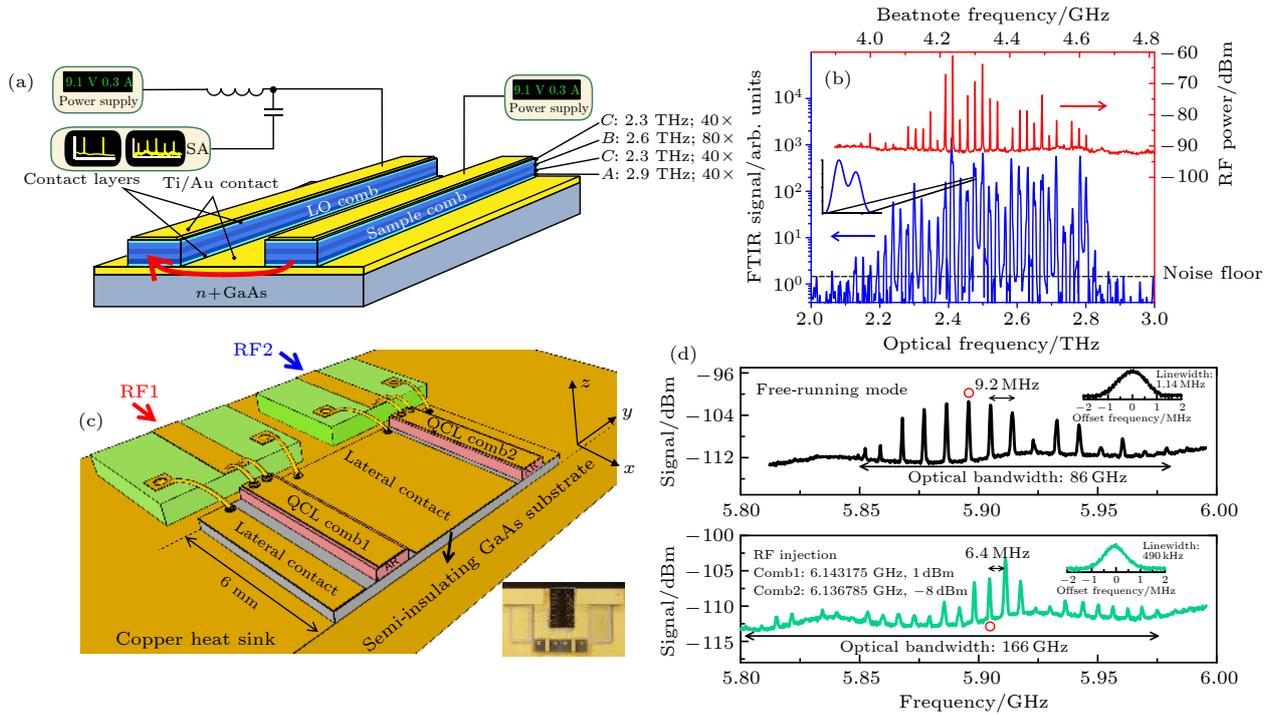


图 12 (a) 片上双光梳的实验原理图; (b) 双光梳光谱, 其中蓝色曲线为光谱图, 插图为放大的两相邻梳齿的峰值, 红色曲线为从本地振荡梳中提取出的多外差光谱<sup>[87]</sup>; (c) 双 RF 注入下的片上双光梳结构示意图, 插图为实际双光梳装置的光学照片; (d) 自由运行模式和 RF 注入模式下的下转换双光梳谱<sup>[88]</sup>

Fig. 12. (a) Schematics of the dual-comb on chip. (b) Optical spectrum (blue curve). The inset shows that the modes consist of two peaks corresponding to the two combs. In red is the corresponding multi-heterodyne spectrum extracted from the current bias of the LO laser<sup>[87]</sup>. (c) Schematics of the on-chip dual-comb system under double injection. The inset shows an optical photo of the mounted dual-comb device. (d) The down-converted dual-comb spectra in free-running mode and under a microwave double injection<sup>[88]</sup>.

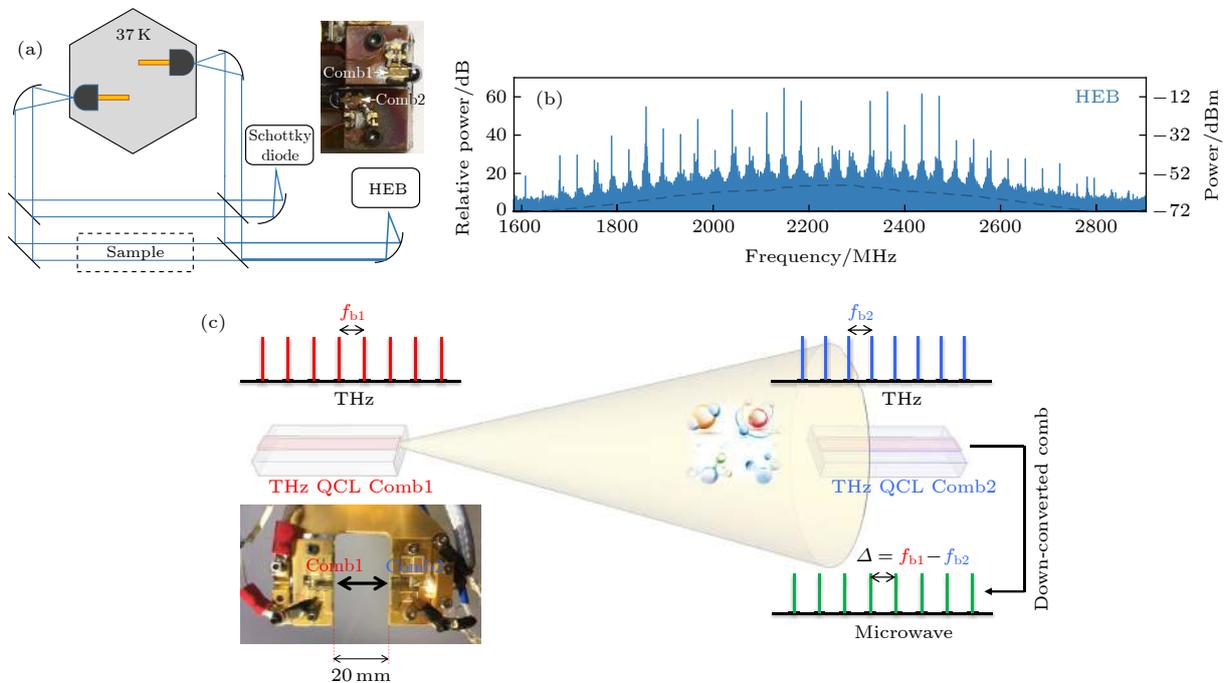


图 13 (a) 分离式双光梳实验装置图, 插图显示了铜支架上的两个通过硅透镜耦合的频率梳; (b) 在 HEB 上得到的多外差信号光谱<sup>[89]</sup>; (c) 紧凑型双光梳实验模拟图, 插图为实际实验装置<sup>[91]</sup>

Fig. 13. (a) Experimental setup for separating dual-comb system. Inset shows real laser frequency combs on the copper mount, both of which are silicon lens-coupled. (b) Multiheterodyne signal obtained from the HEB<sup>[89]</sup>. (c) Experimental simulation diagram for compact dual-comb system. The illustration shows the actual experimental device<sup>[91]</sup>.

光耦合, 所以无法进行有效的样品光谱检测. 于是, 要使得 THz 双光梳能够进行光谱检测, 需要采用新的方案. 2016 年, Hu 等 [89] 首次实现了基于两个 THz QCL 光频梳的分离多外差光谱. 如图 13(a) 所示, 这两个 QCL 被安装在同一低温冷却器内, 以最大限度减少了环境带来的影响. 两个光频梳的相邻梳齿之间进行“拍频”操作, 拍频信号的频率降到微波量级, 在 2.2 GHz 左右由热电子辐射计 (hot-electron bolometer, HEB) [90] 测量得到双光梳谱 (图 13(b)).

在此基础上, Li 等 [91] 提出了一种基于两个 QCL 的紧凑型 THz 多外差光谱仪, 如图 13(c) 所示. 两个 THz QCL “面对面” 放置, Comb1 的光耦合进入 Comb2 中, 与 Comb2 中的模式进行拍频下转换产生双光梳梳齿. 左下角插图为实际实验装置的照片. 这种系统中没有多余的移动部件, 只需

要一个低温恒温器, 也没有光学透镜用于光学耦合和对准, 同时还利用了 QCL 频率梳的自检测, 获得了不同载波频率下的多个双光梳光谱 (频率下的多个双光梳光谱图 13(c) 为实验模拟图以及光梳梳齿的耦合方式). 采用这种分离式双光梳, 可以形成便携式系统在各种应用场景中实现, 还能通过在两个光频梳之间放置样品来进行物质识别或者高光谱成像. Sterczewski 等 [92] 已经实验性地演示了使用双芯片级半导体激光光频梳的高光谱成像系统, 如图 14 所示, 两个 THz QCL 反向放置来发射反平行 THz 光束, 这些光束由硅透镜和离轴抛物面镜进行准直, 其中一束光聚焦在样品上, 经过硅分束器再次准直后与本地振荡器发出的 THz 波合并, 然后由 HEB 收集. 此时若进行频率下转换到微波阶段, 那么样品信息则可以通过频谱分析仪数字化后得到. 图 14(b)–(e) 为不同条件下的测试结果.

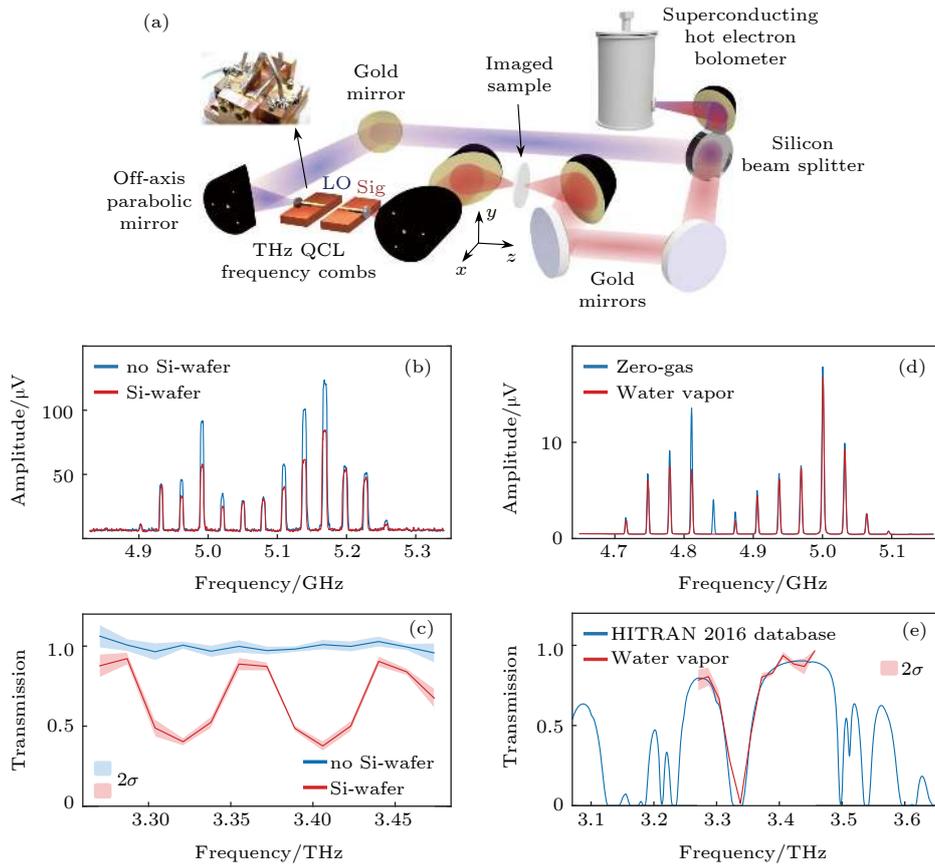


图 14 (a) 双光梳高光谱成像系统; (b) 在光路中放入 (红色) 或者不放入 (蓝色) 硅片获取的拍频信号光谱; (c) 根据 (a) 计算出的透射光谱; (d) 在零水汽 (蓝色) 和相对湿度为 23% (红色) 下获取的拍频信号光谱; (e) 根据 (d) 计算的透射光谱, 蓝色曲线为从 2016 HITRAN 数据库获得的参数 [92]

Fig. 14. (a) Dual-comb hyperspectral imaging system. (b) Beat note spectra acquired with (red) or without (blue) a silicon wafer inserted in the beam path. (c) Transmission spectra calculated from the beat note spectra in (b). (d) Beat note spectra acquired with zero gas (blue) and atmospheric water vapor at 23% relative humidity (red). (e) Transmission spectra calculated from (d); the blue curve is extracted from the HITRAN 2016 database [92].

不仅如此, 其系统通过对  $\alpha$ -D-GMH,  $\alpha$ -D-LMH 和 LHHM 的固体压制磁盘进行光栅扫描, 获得了  $81 \times 53$  像素的高光谱图像. 双光梳光谱的高速采集数据速率和芯片级尺寸相结合, 对于生物医学和制药行业中的未来成像应用具有巨大吸引力.

## 4 总 结

光频梳的出现, 彻底改变了在中红外及 THz 领域中, 光谱学、生物科学和天文学等的发展. 光频梳技术, 是基于激光的高精度光谱技术, 即以极高的精度确定原子和分子的光线颜色. 它的成就, 不仅仅只限于开发高精度的时钟, 改进全球定位系统, 还有化学探测器让安检人员更快识别有害物质, 让医生可以通过检测病人呼出气体的化学成分来诊断疾病; 以及长距离通信使单根光纤传输的信息量增加好几个数量级和激光雷达的灵敏度和探测范围更高更广等. 并且 THz QCL 光频梳的成谱系统可实现超高分辨率 (kHz—MHz 量级) 的 THz 成谱, 超越当前所有商用 THz 光谱仪至少 3 个数量级. 本文介绍了光频梳在自由运行模式, 主动稳频和被动稳频下产生的基于半导体激光器的光频梳, 还介绍了双光梳的概念以及对光频梳的进一步优化——色散补偿. 虽然 THz QCL 光频梳紧凑性强, 输出功率高, 发射光谱宽等优点为其发展奠定了基础, 但其不能室温工作等因素使得它的发展缓慢, 目前有关 THz 光频梳的研究仍然需要进一步地探索和深入.

感谢中国科学院上海微系统与信息技术研究所的万文坚博士、李子平博士、周康、管玟、赵逸然在本文准备过程中给予的支持.

## 参考文献

[1] Diddams S A 2010 *J. Opt. Soc. Am. B* **27** B51  
 [2] Udem T, Holzwarth R, Hänsch T W 2002 *Nature* **416** 233  
 [3] Schliesser A, Picqué N, Hänsch T W 2012 *Nat. Photon.* **6** 440  
 [4] Füsler H, Bieler M 2014 *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **35** 585  
 [5] Reichert J, Niering M, Holzwarth R, Weitz M, Udem T, Hänsch T W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3232  
 [6] Diddams S A, Jones D J, Ye J, Cundiff S T, Hall J L, Ranka J K, Windeler R S, Holzwarth R, Udem T, Hänsch T W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5102  
 [7] Beha K, Cole D C, Del'Haye P, Coillet A, Diddams S A, Papp S B 2017 *Optica* **4** 406

[8] Kourogi M, Nakagawa K, Ohtsu M 1993 *IEEE J. Quantum Electron.* **29** 2693  
 [9] Zhang M, Buscaino B, Wang C, Shams-Ansari A, Reimer C, Zhu R, Kahn J M, Lončar M 2019 *Nature* **568** 373  
 [10] Wang C, Zhang M, Yu M, Zhu R, Hu H, Loncar M 2019 *Nat. Commun.* **10** 978  
 [11] Marin-Palomo P, Kemal J N, Karpov M, Kordts A, Pfeifle J, Pfeiffer M H P, Trocha P, Wolf S, Brasch V, Anderson M H, Rosenberger R, Vijayan K, Freude W, Kippenberg T J, Koos C 2017 *Nature* **546** 274  
 [12] Fischer C, W. Sigrist M 1970 *Top. Appl. Phys.* **99**  
 [13] Gubin M A, Kireev A N, Konyashchenko A V, Kryukov P G, Shelkovich A S, Tausenev A V, Tyurikov D A 2009 *Appl. Phys. B* **95** 661  
 [14] Adler F, Cossel K, J Thorpe M, Hartl I, Fermin M, Ye J 2009 *Opt. Lett.* **34** 1330  
 [15] Scalari G, Faist J, Picqué N 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 150401  
 [16] Jun Y, Schnatz H, Hollberg L W 2003 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9** 1041  
 [17] Wang Y, Soskind M G, Wang W, Wysocki G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 031114  
 [18] Kumar S 2011 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17** 38  
 [19] Siegel P 2002 *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **50** 910  
 [20] Ferguson B, Zhang X 2002 *Nat. Mater.* **1** 26  
 [21] Cao J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 237401  
 [22] Tonouchi M 2007 *Nat. Photon.* **1** 97  
 [23] Walther C, Fischer M, Scalari G, Terazzi R, Hoyler N, Faist J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 131122  
 [24] Carr G, Martin M, McKinney W, Jordan K, Neil G, Williams G 2002 *Nature* **420** 153  
 [25] Woolard D L, Brown R, Pepper M, Kemp M 2005 *Proc. IEEE* **93** 1722  
 [26] Federici J, Schulkin B, Huang F, Gary D, Barat R, Oliveira F, Zimdars D 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S266  
 [27] Kawase K, Ogawa Y, Yuuki W, Inoue H 2003 *Opt. Express* **11** 2549  
 [28] Chen J, Chen Y, Zhao H, Bastiaans G, Zhang X C 2007 *Opt. Express* **15** 12060  
 [29] Kawase K, Shibuya T, Hayashi S, Suizu K 2010 *C. R. Physique* **11** 510  
 [30] Fischer B, Walther M, Jepsen P 2002 *Phys. Med. Biol.* **47** 3807  
 [31] Siegel P 2004 *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **52** 2438  
 [32] Castro-Camus E, Johnston M B 2008 *Chem. Phys. Lett.* **455** 289  
 [33] Kleine-Ostmann T, Pierz K, Hein G, Dawson P, Koch M 2004 *Electron. Lett.* **40** 124  
 [34] Grant P D, Laframboise S R, Dudek R, Graf M, Bezinger A, Liu H 2009 *Electron. Lett.* **45** 952  
 [35] Chen Z, Tan Z Y, Han Y J, Zhang R, Guo X G, Li H, Cao J C, Liu H 2011 *Electron. Lett.* **47** 1002  
 [36] Burford N M, El-Shenawee M O 2017 *Opt. Eng.* **56** 010901  
 [37] Tani M, Hirota Y, Que C T, Tanaka S, Hattori R, Yamaguchi M, Nishizawa S, Hangyo M 2007 *J. Infrared Millim. Waves* **27** 531  
 [38] Yasui T, Kabetani Y, Saneyoshi E, Yokoyama S, Araki T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 241104  
 [39] Scalari G, Walther C, Fischer M, Terazzi R, Beere H, Ritchie D, Faist J 2009 *Laser Photon. Rev.* **3** 45  
 [40] Belkin M A, Fan J A, Hormoz S, Capasso F, Khanna S P, Lachab M, Davies A G, Linfield E H 2008 *Opt. Express* **16** 3242

- [41] Brandstetter M, Deutsch C, Krall M, Detz H, MacFarland D C, Zederbauer T, Andrews A M, Schrenk W, Strasser G, Unterrainer K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 171113
- [42] Danylov A, Erickson N, Light A, Waldman J 2015 *Opt. Lett.* **40** 5090
- [43] Williams B S 2007 *Nat. Photon.* **1** 517
- [44] Li H, Laffaille P, Gacemi D, Apfel M, Sirtori C, Leonardon J, Santarelli G, Rosch M, Scalari G, Beck M, Faist J, Hansel W, Holzwarth R, Barbieri S 2015 *Opt. Express* **23** 33270
- [45] Friedli P, Sigg H, Hinkov B, Hugi A, Riedi S, Beck M, Faist J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 222104
- [46] Gmachl C, Sivco D, Colombelli R, Capasso F, Cho A 2002 *Nature* **415** 883
- [47] Villares G, Riedi S, Wolf J, Kazakov D, Stüss M J, Jouy P, Beck M, Faist J 2016 *Optica* **3** 252
- [48] Faist J, Villares G, Scalari G, Rösch M, Bonzon C, Hugi A, Beck M 2016 *Nanophotonics* **5** 272
- [49] Villares G, Faist J 2015 *Opt. Express* **23** 1651
- [50] Zhou K, Li H, Wan W J, Li Z P, Liao X Y, Cao J C 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 191106
- [51] Li H, Cao J, T. Lu J 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 103113
- [52] Burghoff D, Yang Y, Hayton D J, Gao J R, Reno J L, Hu Q 2015 *Opt. Express* **23** 1190
- [53] Cappelli F, Villares G, Riedi S, Faist J 2015 *Optica* **2** 836
- [54] Wienold M, Schrottke L, Giehler M, Hey R, Anders W, Grahn H T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 071113
- [55] Dean P, Valavanis A, Keeley J, Bertling K, Lim Y L, Alhathloul R, Burnett A D, Li L H, Khanna S P, Indjin D, Taimre T, Rakić A D, Linfield E H, Davies A G 2014 *J. Phys. D Appl. Phys.* **47** 374008
- [56] Turčinková D, Scalari G, Castellano F, Amanti M I, Beck M, Faist J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 191104
- [57] Rösch M, Beck M, Stüss M J, Bachmann D, Unterrainer K, Faist J, Scalari G 2018 *Nanophotonics* **7** 237
- [58] Rösch M, Scalari G, Beck M, Faist J 2014 *Nat. Photon.* **9** 42
- [59] Williams B S, Kumar S, Callebaut H, Hu Q, Reno J L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2124
- [60] Finneran I, Good J, Holland D, Carroll P, Allodi M, Blake G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 163902
- [61] Burghoff D, Kao T Y, Han N, Chan C W I, Cai X, Yang Y, Hayton D J, Gao J R, Reno J L, Hu Q 2014 *Nat. Photon.* **8** 462
- [62] Hillbrand J, Jouy P, Beck M, Faist J 2018 *Opt. Lett.* **43** 1746
- [63] Yang Y, Burghoff D, Reno J, Hu Q 2017 *Opt. Lett.* **42** 3888
- [64] Barbieri S, Gellie P, Santarelli G, Ding L, Mainault W, Sirtori C, Colombelli R, Beere H, Ritchie D 2010 *Nat. Photon.* **4** 636
- [65] Gellie P, Barbieri S, Lampin J-F, Filloux P, Manquest C, Sirtori C, Sagnes I, Khanna S P, Linfield E H, Davies A G, Beere H, Ritchie D 2010 *Opt. Express* **18** 20799
- [66] Faist J, Beck M, Aellen T, Gini E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 147
- [67] Amanti M I, Scalari G, Terazzi R, Fischer M, Beck M, Faist J, Rudra A, Gallo P, Kapon E 2009 *New J. Phys.* **11** 125022
- [68] Wienold M, Schrottke L, Giehler M, Hey R, Grahn H T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 073112
- [69] Barbieri S, Ravaro M, Gellie P, Santarelli G, Manquest C, Sirtori C, Khanna S P, Linfield E H, Davies A G 2011 *Nat. Photon.* **5** 306
- [70] Wan W J, Li H, Zhou T, Cao J C 2017 *Sci. Rep.* **7** 44109
- [71] Wang F, Nong H, Fobbe T, Pistore V, Houver S, Markmann S, Jukam N, Amanti M, Sirtori C, Moudjji S, Colombelli R, Li L, Linfield E, Davies G, Mangeney J, Tignon J, Dhillon S 2017 *Laser Photon. Rev.* **11** 1700013
- [72] Wienold M, Röben B, Schrottke L, Grahn H T 2014 *Opt. Express* **22** 30410
- [73] Coldren L A, Miller B I, Iga K, Rentschler J A 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 315
- [74] Tsang W T, Olsson N A, Logan R A 1983 *Electron. Lett.* **19** 488
- [75] Coldren L, Koch T 1984 *IEEE J. Quantum Electron.* **20** 659
- [76] Ebeling K J, Coldren L A, Miller B I, Rentschler J A 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 6
- [77] Li Z, Li H, Wan W, Zhou K, Cao J, Chang G, Xu G 2018 *Opt. Express* **26** 32675
- [78] Oustinov D, Jukam N, Rungsawang R, Madeo J, Barbieri S, Filloux P, Sirtori C, Marcadet X, Tignon J, Dhillon S 2010 *Nat. Commun.* **1** 69
- [79] Udem T, Reichert J, Holzwarth R, Diddams S, Jones D, Ye J, Cundiff S, Hansch T, Hall J 2007 *The Hydrogen Atom* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) p125
- [80] Auston D H, Cheung K P 1985 *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 606
- [81] Liang G, Hu X, Yu X, Shen Y, Li L H, Davies A G, Linfield E H, Liang H K, Zhang Y, Yu S F, Wang Q J 2015 *ACS Photonics* **2** 1559
- [82] Li H, Yan M, Wan W, Zhou T, Zhou K, Li Z, Cao J, Yu Q, Zhang K, Li M, Nan J, He B, Zeng H 2019 *Adv. Sci.* **6** 1900460
- [83] Han P Y, Tani M, Usami M, Kono S, Kersting R, Zhang X C 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2357
- [84] Hu G, Mizuguchi T, Oe R, Nitta K, Zhao X, Minamikawa T, Li T, Zheng Z, Yasui T 2018 *Sci. Rep.* **8** 11155
- [85] Jerez B, Walla F, Betancur A, Martin-Mateos P, de Dios C, Acedo P 2019 *Opt. Lett.* **44** 415
- [86] Bernhardt B, Ozawa A, Jacquet P, Jacquy M, Kobayashi Y, Udem T, Holzwarth R, Guelachvili G, Hänsch T W, Picqué N 2010 *Nat. Photon.* **4** 55
- [87] Rösch M, Scalari G, Villares G, Bosco L, Beck M, Faist J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 171104
- [88] Li Z, Wan W, Zhou K, Liao X, Yang S, Fu Z, Cao J C, Li H 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 044068
- [89] Yang Y, Burghoff D, Hayton D J, Gao J R, Reno J L, Hu Q 2016 *Optica* **3** 499
- [90] Richter H, Semenov A D, Pavlov S G, Mahler L, Tredicucci A, Beere H E, Ritchie D A, Il'in K S, Siegel M, Hübers H W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 141108
- [91] Li H, Li Z, Wan W, Zhou K, Liao X, Yang S, Wang C, Cao J C, Zeng H 2020 *ACS Photonics* **7** 49
- [92] Sterczewski L A, Westberg J, Yang Y, Burghoff D, Reno J, Hu Q, Wysocki G 2019 *Optica* **6** 766

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

# Research progress of terahertz semiconductor optical frequency combs\*

Liao Xiao-Yu<sup>1)2)</sup> Cao Jun-Cheng<sup>1)2)</sup> Li Hua<sup>1)2)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Terahertz Solid State Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

( Received 16 March 2020; revised manuscript received 23 April 2020 )

## Abstract

Optical frequency comb consists of a series of equally spaced and highly stable frequency lines. Due to the advantages of the ultra-high frequency stability and ultra-low phase noise, the optical frequency combs have important applications in high precision spectroscopy, imaging, communications, etc. In the terahertz frequency range, semiconductor-based electrically pumped terahertz quantum cascade lasers have the characteristics of high output power and wide frequency coverage, and are the ideal candidates for generating terahertz optical frequency combs. In this article, we first briefly introduce the research progress of the optical frequency comb in the communication and the mid-infrared bands. Then we mainly review the research progress of the optical frequency combs based on the terahertz semiconductor quantum cascade laser (QCL) operating in free-running, active frequency stabilization and passive frequency stabilization modes. In free running mode, the terahertz QCL frequency comb is mainly limited by the large group velocity dispersion which results in a small comb bandwidth. Therefore, the dispersion compensation is one of the important methods to stabilize the optical frequency comb and broaden the spectral bandwidth. At present, the active frequency stabilization mode is a relatively matured method to realize the optical frequency combs in terahertz QCLs. In this article, we also detail the methods and applications of terahertz QCL dual-comb operations, including on-chip dual-comb and dual-comb spectroscopy. Compared with the Fourier transform infrared spectroscopy and time domain spectroscopy, the terahertz dual-comb spectroscopy has advantages in fast data acquisition (real-time) and high spectral resolution. The emergence of the dual-comb technique not only verifies the concept of optical frequency combs, but also further promotes the applications of frequency combs.

**Keywords:** terahertz quantum cascade laser, dispersion, frequency comb, dual-comb

**PACS:** 95.85.Gn, 42.55.Px, 42.50.Nn, 42.60.Lh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200399

\* Project supported by the National Science Fund for Excellent Young Scholars of China (Grant No. 62022084), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61875220, 61575214, 61404150, 61405233, 61704181), the “From 0 to 1” Innovation Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. ZDBC-LY-JSC009), the Major National Development Project of Scientific Instrument and Equipment, China (Grant Nos. 2017YFF0106302, 2017YFA0701005), the Shanghai Outstanding Academic Leaders Plan, China (Grant No. 20XD1424700), and the Shanghai Youth Top Talent Support Program, China.

† Corresponding author. E-mail: [hua.li@mail.sim.ac.cn](mailto:hua.li@mail.sim.ac.cn)

## 基于铋纳米片可饱和吸收被动调Q中红外单晶光纤激光器

郝倩倩 宗梦雨 张振 黄浩 张峰 刘杰 刘丹华 苏良碧 张晗

## Bismuth nanosheets based saturable-absorption passively Q-switching mid-infrared single-crystal fiber laser

Hao Qian-Qian Zong Meng-Yu Zhang Zhen Huang Hao Zhang Feng Liu Jie Liu Dan-Hua Su Liang-Bi Zhang Han

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184205 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200337

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200337>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于WS<sub>2</sub>可饱和吸收体的调Q锁模T<sub>m</sub>, Ho: LLF激光器

Passively Q-switched mode-locked T<sub>m</sub>, Ho:LLF laser with a WS<sub>2</sub> saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114207>

基于单壁碳纳米管调Q锁模低阈值T<sub>m</sub>, Ho:LiLuF<sub>4</sub>激光器

Passively Q-switched mode-locked low threshold T<sub>m</sub>, Ho: LLF laser with an single walled carbon nanotubes saturable absorber

物理学报. 2018, 67(1): 014201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171748>

2 μm波段硫系玻璃微球激光器的制备和表征

Fabrication and characterization of chalcogenide glass microsphere lasers operating at 2 μm

物理学报. 2019, 68(6): 064209 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181817>

基于氧化石墨烯的瓦级调Q锁模T<sub>m</sub>: LuAG激光器

Watt-level passively Q-switched mode-locked T<sub>m</sub>: LuAG laser with graphene oxide saturable absorber

物理学报. 2019, 68(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182224>

基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

基于石墨烯可饱和吸收体的纳秒锁模掺铋光纤激光器

Nanosecond mode-locked T<sub>m</sub>-doped fiber laser based on graphene saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114209 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114209>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# 基于铋纳米片可饱和吸收被动调 $Q$ 中红外单晶光纤激光器\*

郝倩倩<sup>1)2)</sup># 宗梦雨<sup>1)2)</sup># 张振<sup>3)</sup> 黄浩<sup>4)</sup> 张峰<sup>4)</sup>  
刘杰<sup>1)2)</sup>† 刘丹华<sup>1)2)</sup>‡ 苏良碧<sup>3)</sup> 张晗<sup>4)</sup>

1) (山东师范大学物理与电子科学学院, 山东省光场调控中心, 山东省光学与光子器件重点实验室, 济南 250358)

2) (山东师范大学, 光场调控与应用协同创新中心, 济南 250358)

3) (中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体研究中心, 中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 201899)

4) (深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

(2020年3月5日收到; 2020年3月14日收到修改稿)

铋纳米片作为一种新型二维材料, 具有合适的带隙、较高的载流子迁移率和较好的室温稳定性, 加上优异的电学和光学特性, 是实现中红外脉冲激光的有效调制器件. 中红外单晶光纤兼备晶体和光纤的优势, 是实现高功率激光的首选增益介质. 本文采用超声波法成功制备了铋纳米片可饱和吸收体, 并首次将其用于二极管抽运 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤中红外被动调  $Q$  脉冲激光器中. 在吸收抽运功率为 1.52 W 时, 获得平均输出功率为 190 mW 的脉冲激光, 最窄脉冲宽度为 607 ns, 重复频率为 58.51 kHz, 对应的单脉冲能量和峰值功率分别为 3.25  $\mu$ J 和 5.35 W. 结果表明, 使用铋纳米片作为可饱和吸收体, 是实现结构紧凑的小型中红外单晶光纤脉冲激光的有效技术途径.

**关键词:** 被动调  $Q$  激光, 中红外激光, 铋纳米片, Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤

**PACS:** 42.55.-f, 42.55.Rz, 42.55.Xi, 42.60.Gd

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200337

## 1 引言

中红外脉冲激光在生物医学、环境监测、空间探测和非线性光谱学等领域有着广泛应用, 是当前激光研究领域的热点<sup>[1,2]</sup>. 在中红外波段, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>是产生 2—5  $\mu$ m 波段激光的常见稀土离子<sup>[3,4]</sup>. Er<sup>3+</sup>能级结构丰富, 在 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 态之间跃迁产生的辐射波长位于 2.7—3  $\mu$ m 范围内<sup>[5]</sup>. 半导体激光器直接抽运的掺铒全固态激光器具有成本低、结构紧凑等优点<sup>[6]</sup>, 在中红外波段颇具竞

争力. 单晶光纤作为一种新型激光材料具有热导率高、非线性效应小、掺杂浓度高等优势, 加上体积小、重量轻、抽运导向好等优点而受到广泛关注<sup>[7,8]</sup>, 上述优点使得单晶光纤产生激光的性能优于对应的块状晶体. 另外, 单晶光纤是介于块状单晶和玻璃光纤之间的中间材料. 与玻璃光纤相比, 单晶光纤具有较低的受激布里渊散射截面和较高的热导率, 另外利用单晶光纤缩短激光谐振腔长度可以增大激光腔模, 这意味着单晶光纤激光器可以获得更高的功率<sup>[9,10]</sup>. 基于这些优点, Er 掺杂单晶光纤是一种很有前途的中红外激光材料. 2019年, 使用温

\* 国家自然科学基金(批准号: 11974220, 61635012, 61675135)资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: jieliu@sdu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liudanhua@sdu.edu.cn

度梯度技术生长的 Er:SrF<sub>2</sub> 单晶光纤实现了连续激光运转, 输出激光最大功率为 860 mW, 对应的斜率效率为 34.9%<sup>[11]</sup>. 据我们所知, 目前还没有基于 Er 掺杂单晶光纤的脉冲激光报道.

调 *Q* 技术是获得脉冲激光的重要技术手段. 与主动调 *Q* 相比, 被动调 *Q* 具有结构简单、结构紧凑、价格低廉、性能可靠等优点. 近年来, 石墨烯<sup>[12–15]</sup>、过渡金属硫化物<sup>[16–19]</sup>、黑磷<sup>[20–23]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[24,25]</sup> 等二维材料以其恢复时间快、调制深度可控、制作方便、吸收带宽宽等特点, 在非线性光学领域引起了广泛关注<sup>[26–28]</sup>. 随着二维材料生长制备技术的不断发展, 二维材料作为可饱和吸收体被越来越多地应用到被动调 *Q* 激光器中<sup>[29–31]</sup>. 铋纳米片 (bismuth nanosheets: Bi-NSs) 作为一种新型的二维材料具有独特的光电特性, 加上合适的带隙、较高的载流子迁移率、较高的损伤阈值和良好的稳定性, 使 Bi-NSs 可作为性能优越的可饱和吸收体<sup>[32]</sup>. 2018 年 Lu 等<sup>[33]</sup> 在 1559 nm 光纤激光器中首次证明了 Bi-NSs 的饱和吸收特性. 近期本课题组又利用 Bi-NSs 作为可饱和吸收体, 在固体激光器中实现了被动调 *Q* 脉冲激光运转<sup>[32,34,35]</sup>. 但据我们所知, 目前 Bi-NSs 在中红外单晶光纤激光器中的应用还未见报道.

本文首次将 Bi-NSs 作为可饱和吸收体用于单晶光纤激光器中, 成功实现了二极管抽运 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤的中红外脉冲激光输出. 在 2.8 μm 波长附近, 获得了稳定的被动调 *Q* 脉冲激光运转, 最窄脉冲宽度为 607 ns, 最高重复频率为 58.51 kHz, 对应的单脉冲能量和峰值功率分别为 3.25 μJ 和 5.35 W.

## 2 实验设计与装置

如图 1 所示, 设计了结构紧凑的凹平直线谐振腔, 开展了 Bi-NSs 作为可饱和吸收体的 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤被动调 *Q* 脉冲激光特性研究. 抽运源是光纤耦合的半导体激光器, 光纤芯径 105 μm, 数值孔径为 0.22, 其中心发射波长为 976 nm. 抽运光通过一个耦合比为 1:2 的耦合准直系统后聚焦到增益介质前端. 增益介质是采用温度梯度法<sup>[36]</sup> 生长的 4 at.% Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤, 其两端抛光但未镀膜, 直径为 1.9 mm, 长度为 10 mm. 为减少热效应, 单晶光纤用铝箔紧密包裹后安装在恒温设定 12 °C 的铜块上. 输入镜为曲率 100 mm 的平凹透镜, 镀有 974 nm 抗反膜和 2.9 μm 高反膜. 输出镜

为不同透过率的平镜, 对 2.7–2.95 μm 波段激光的透过率分别为 1%, 3% 和 5%. 腔长 26 mm. 可饱和吸收体 Bi-NSs 的制备方法和形貌特征在我们之前的工作中做了详细的介绍<sup>[34]</sup>. 以实验室自主搭建的 2.8 μm 纳秒激光 (50 kHz, 50 ns) 为光源, 采用开孔 Z 扫描方法研究了 Bi-NSs 可饱和吸收体的非线性光学特性. 测得 Bi-NSs 在 2.8 μm 附近的调制深度和饱和通量分别为 1.82% 和 3.59 kW/cm<sup>2</sup><sup>[34]</sup>.

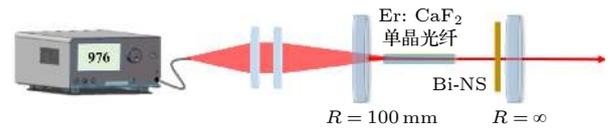


图 1 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤连续激光和 Bi-NSs 被动调 *Q* 激光装置图

Fig. 1. Schematic of Er:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber continuous laser and Bi-NSs passively *Q*-switched laser.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 中红外单晶光纤的连续激光特性

首先研究了 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤的连续激光特性. Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤对 976 nm 抽运光的吸收率为 77.3%. 激光输出功率随吸收抽运功率的变化如图 2 所示. 输出镜的透过率分别选用  $T = 1%$ ,  $T = 3%$  和  $T = 5%$  时, 对应的吸收抽运阈值功率分别为 0.12 W, 0.18 W 和 0.34 W. 当选用  $T = 3%$  的输出镜, 吸收抽运功率约为 3.1 W 时, 获得 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤的最大输出激光功率为 0.94 W, 激光斜率效率为 32.0%. 连续激光的光谱如图 3 所示, 使用 1%, 3% 和 5% 透过率的输出镜, 获得的激光波长分别为 2797.38 nm, 2751.65 nm 和 2758.90 nm.

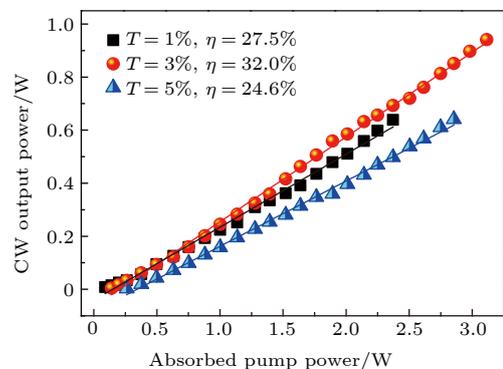


图 2 连续激光输出功率随吸收抽运功率的变化

Fig. 2. Continuous-wave (CW) output power versus the absorbed pump power.

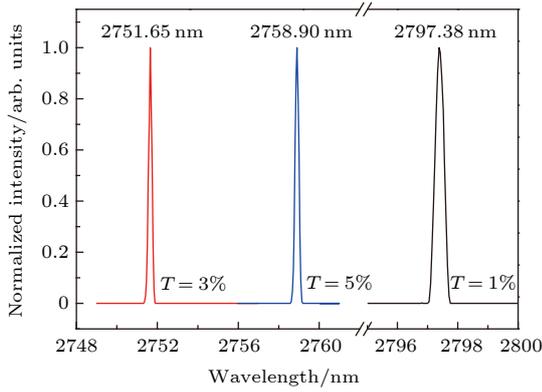


图 3 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤连续激光光谱

Fig. 3. Spectra of Er:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber continuous laser.

### 3.2 Bi-NSs 可饱和吸收被动调 Q 中红外激光特性

将 Bi-NSs 作为可饱和吸收体插入谐振腔中, 距离输出耦合镜约 2 mm 处, 仔细微调吸收体的位置和角度获得被动调 Q 中红外脉冲激光输出. 当吸收抽运功率达到约 0.5 W 时, 调 Q 激光的脉冲重复频率稳定、脉冲序列均匀. 在采用不同透过率的输出镜下, 平均输出功率随吸收抽运功率的变化如图 4 所示. 使用 3% 透过率的输出镜, 在吸收抽

运功率 1.52 W 时获得调 Q 激光最大平均输出功率为 190 mW, 对应的斜效率为 14.8%. 通过优化制冷系统和镜面镀膜工艺, 有望获得更高的输出功率和激光斜效率.

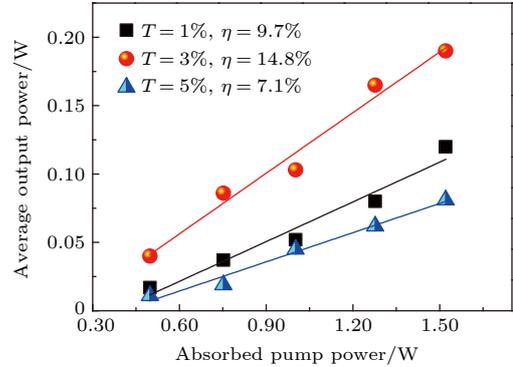


图 4 调 Q 激光平均输出功率随吸收抽运功率的变化

Fig. 4. Q-switched output power versus the absorbed pump power.

图 5(a)–(d) 详细描述了在不同透过率的输出镜下, 调 Q 脉冲激光的脉冲宽度、重复频率、单脉冲能量、峰值功率随吸收抽运功率的变化. 脉冲宽度随着抽运功率的增大逐渐减小, 重复频率、单脉冲能量和峰值功率随着抽运功率的增大不断增

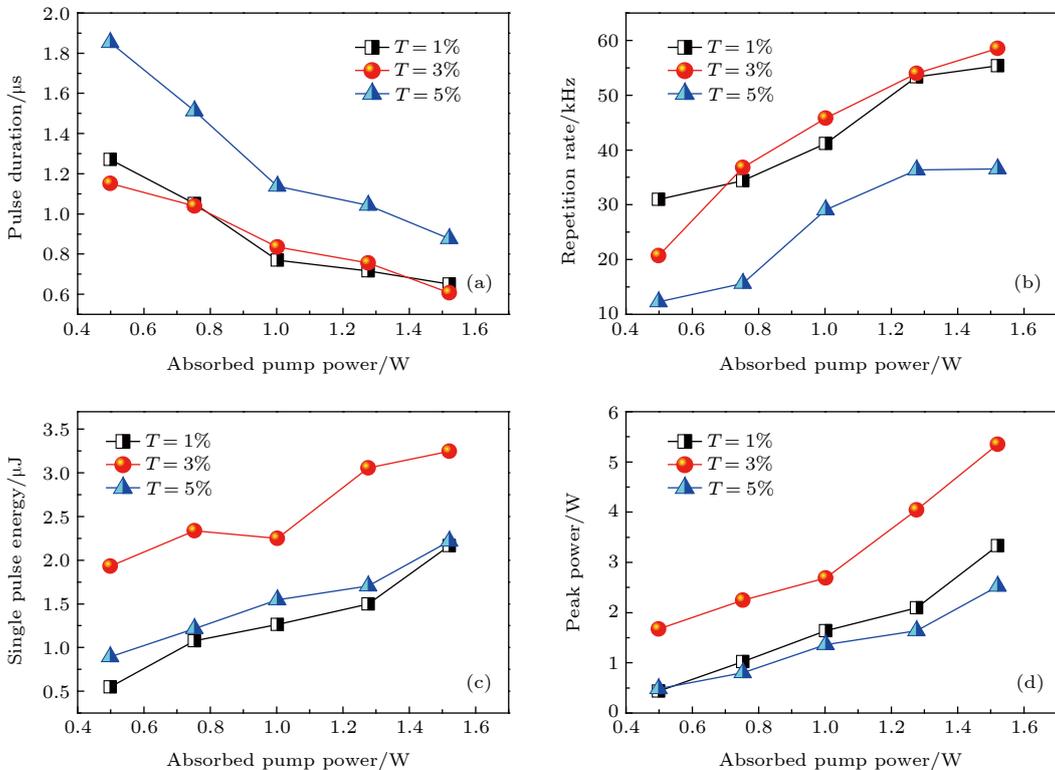


图 5 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤 Bi-NSs 被动调 Q 激光 (a) 脉冲宽度、(b) 重复频率、(c) 单脉冲能量、(d) 峰值功率随吸收抽运光的变化

Fig. 5. (a) Pulse duration, (b) repetition rate, (c) single pulse energy, and (d) peak power versus the absorbed pump power.

大. 在三种输出镜透过率下, 吸收抽运功率 1.52 W 时获得的最大输出功率、最窄脉冲宽度、最高重复频率、最大单脉冲能量以及最高峰值功率如表 1 所列. 根据所得实验数据可知, 在相同的实验条件下, 输出镜的最佳透过率为 3%.

表 1 吸收抽运功率 1.52 W 时, 不同透过率下的调 Q 激光特性

Table 1. Q-switched laser characteristics at the absorption pump power of 1.52 W.

透过率	最大输出功率/mW	脉冲宽度/ns	重复频率/kHz	单脉冲能量/ $\mu$ J	峰值功率/W
1%	120	650	55.36	2.16	3.33
3%	190	607	58.51	3.25	5.35
5%	81	878	36.54	2.22	2.53

使用透过率为 3% 的输出镜, 在平均输出功率最大时用示波器 (Tektronix DPO4104, 1 GHz 带宽) 记录的不同时间尺度下的调 Q 脉冲序列如图 6 所示. 吸收抽运功率为 1.52 W 时, 在 1 ms/div 刻度下记录重复率为 58.51 kHz, 脉冲宽度为 607 ns, 与 2  $\mu$ s/div 刻度下记录的单脉冲时间分布图相吻合.

表 2 总结了 Er 掺杂氟化物晶体作为增益介质的调 Q 脉冲激光与本文工作的比较. 可以看出,

表 2 掺钕氟化物中红外被动调 Q 激光特性比较

Table 2. Comparison of Er-doped mid-infrared passively Q-switched laser.

增益介质	吸收体	脉冲宽度/ns	最大输出功率/mW	重复频率/kHz	文献
Er:CaF <sub>2</sub> 晶体	Graphene	1324	172	62.7	[37]
Er:CaF <sub>2</sub> 晶体	Black phosphorus	954.8	178	41.93	[22]
Er:CaF <sub>2</sub> -SrF <sub>2</sub> 晶体	Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	814	286	45.3	[29]
Er:SrF <sub>2</sub> 晶体	Bi-NSs	980	226	56.20	[34]
Er:CaF <sub>2</sub> 单晶光纤	Bi-NSs	607	190	58.51	本文工作

## 4 结论

本文报道了 Bi-NSs 作为可饱和吸收体的二极管抽运 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤中红外被动调 Q 脉冲激光器. 采用温度梯度法生长的 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤作为增益介质, 实现近瓦级中红外连续激光输出. 将超声波法制备的 Bi-NSs 作为可饱和吸收体用于 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤中红外调 Q 脉冲激光器中. 在吸收抽运功率为 1.52 W 时, 获得平均输出功率为 190 mW 的被动调 Q 激光输出, 最窄脉冲宽度为 607 ns, 重复频率为 58.51 kHz, 对应的单脉冲能量

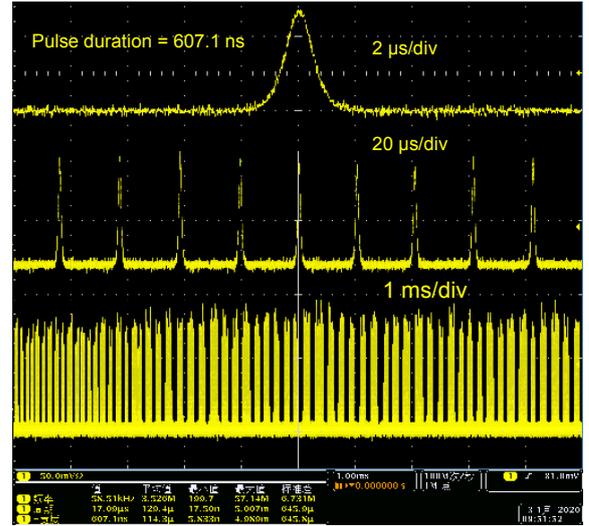


图 6 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤 Bi-NSs 被动调 Q 激光脉冲序列  
Fig. 6. Bi-NSs Q-switched pulse trains of Er:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber laser.

Bi-NSs 作为可饱和吸收体与 Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤作为增益介质相结合的调 Q 脉冲激光器, 可以获得更短的脉冲宽度、较高的输出功率和重复频率. 随着单晶光纤材料生长和 Bi-NSs 制备技术的发展, 相信进一步优化的中红外单晶光纤脉冲激光器将获得更加优异的性能参数.

和峰值功率分别为 3.25  $\mu$ J 和 5.35 W. 结果表明, Er:CaF<sub>2</sub> 单晶光纤具有优异的中红外激光性能, 同时 Bi-NSs 是一种很有前途的中红外脉冲激光调制材料, 在超快光子学领域有很大的应用潜力.

## 参考文献

- [1] Uehara H, Tokita S, Kawanaka J, Konishi D, Murakami M, Yasuhara R 2019 *App. Phys. Express* **12** 022002
- [2] Sun Y, Tu C, You Z, Liao J, Wang Y, Xu J 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 165
- [3] Yang Y, Nie H, Zhang B, Yang K, Zhang P, Sun X, Yan B, Li G, Wang Y, Liu J, Shi B, Wang R, Hang Y, He J 2018 *App. Phys. Express* **11** 112704

- [4] Yan Z, Li T, Zhao S, Yang K, Li D, Li G, Zhang S, Gao Z 2018 *Opt. Laser Technol.* **100** 261
- [5] Guan X, Wang J, Zhang Y, Xu B, Luo Z, Xu H, Cai Z, Xu X, Zhang J, Xu J 2018 *Photonics Res.* **6** 830
- [6] Fan M, Li T, Zhao S, Li G, Ma H, Gao X, Kränkel C, Huber G 2016 *Opt. Lett.* **41** 540
- [7] Burrus C A, Stone J 1975 *Appl. Phys. Lett.* **26** 318
- [8] de Camargo A S S, Andreetta M R B, Hernandez A C, Nunes L A O 2006 *Opt. Mater.* **28** 551
- [9] Markovic V, Rohrbacher A, Hofmann P, Pallmann W, Pierrot S, Resan B 2015 *Opt. Express* **23** 25883
- [10] Li Y, Miller K, Johnson E G, Nie C D, Bera S, Harrington J A, Shori R 2016 *Opt. Express* **24** 9751
- [11] Wang S, Tang F, Liu J, Qian X, Wu Q, Wu A, Liu J, Mei B, Su L 2019 *Opt. Mater.* **95** 109255
- [12] 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
- [13] Sun Z, Martinez A, Wang F 2016 *Nat. Photonics* **10** 227
- [14] Wang J, Mu X, Sun M, Mu T 2019 *Appl. Mater. Today* **16** 1
- [15] Sun R, Chen C, Ling W J, Zhang Y N, Kang C P, Xu Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 104207 (in Chinese) [孙锐, 陈晨, 令维军, 张亚妮, 康翠萍, 许强 2019 物理学报 **68** 104207]
- [16] Sun X, Zhang B, Li Y, Luo X, Li G, Chen Y, Zhang C, He J 2018 *ACS Nano* **12** 11376
- [17] Zhang Y, Yu H, Zhang R, Zhao G, Zhang H, Chen Y, Mei L, Tonelli M, Wang J 2017 *Opt. Lett.* **42** 547
- [18] Yan B, Zhang B, Nie H, Li G, Sun X, Wang Y, Liu J, Shi B, Liu S, He J 2018 *Nanoscale* **10** 20171
- [19] Hu Q, Zhang X, Liu Z, Li P, Li M, Cong Z, Qin Z, Chen X 2019 *Opt. Laser Technol.* **119** 105639
- [20] Zhang M, Wu Q, Zhang F, Chen L, Jin X, Hu Y, Zheng Z, Zhang H 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800224
- [21] Xu Y, Shi Z, Shi X, Zhang K, Zhang H 2019 *Nanoscale* **11** 14491
- [22] Li C, Liu J, Guo Z, Zhang H, Ma W, Wang J, Xu X, Su L 2018 *Opt. Commun.* **406** 158
- [23] Liu J, Liu J, Guo Z, Zhang H, Ma W, Wang J, Su L 2016 *Opt. Express* **24** 30289
- [24] Liu X, Yang K, Zhao S, Li T, Qiao W, Zhang H, Zhang B, He J, Bian J, Zheng L, Su L, Xu J 2017 *Photonics Res.* **5** 461
- [25] Wang Y, Sung W, Su X, Zhao Y, Zhang B, Wu C, He G, Lin Y, Liu H, He J, Lee C 2018 *IEEE Photonics J.* **10** 1504110
- [26] 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]
- [27] Li Z, Li R, Pang C, Dong N, Wang J, Yu H, Chen F 2019 *Opt. Express* **27** 8727
- [28] Liu W, Liu M, Chen X, Shen T, Lei M, Guo J, Deng H, Zhang W, Dai C, Zhang X, Wei Z 2020 *Commun. Phys.* **3** 15
- [29] Hao Q, Liu J, Zhang Z, Zhang B, Zhang F, Yang J, Liu J, Su L, Zhang H 2019 *Appl. Phys. Express* **12** 085506
- [30] Nie H, Zhang P, Zhang B, Yang K, Zhang L, Li T, Zhang S, Xu J, Hang Y, He J 2017 *Opt. Lett.* **42** 699
- [31] Yang Q, Zhang F, Zhang N, Zhang H 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 1795
- [32] Feng X, Lin Y, Yu X, Wu Q, Huang H, Zhang F, Ning T, Liu J, Su L, Zhang H 2019 *Appl. Opt.* **58** 6545
- [33] Lu L, Liang Z, Wu L, Chen Y, Song Y, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Dong B, Xiang Y, Xing F, Fan D, Zhang H 2018 *Laser Photon. Rev.* **12** 1870012
- [34] Liu J, Huang H, Zhang F, Zhang Z, Liu J, Zhang H, Su L 2018 *Photonics Res.* **6** 762
- [35] Feng X, Hao Q, Lin Y, Yu X, Wu Q, Huang H, Zhang F, Liu J, Su L, Zhang H 2020 *Opt. Laser Technol.* **127** 106152
- [36] Wang Y, Wang S, Wang J, Zhang Z, Zhang Z, Liu R, Zu Y, Liu J, Su L 2020 *Opt. Express* **28** 6684
- [37] Li C, Liu J, Jiang S, Xu S, Ma W, Wang J, Xu X, Su L 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 1570

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

**Bismuth nanosheets based saturable-absorption passively  $Q$ -switching mid-infrared single-crystal fiber laser\***Hao Qian-Qian<sup>1)2)#</sup> Zong Meng-Yu<sup>1)2)#</sup> Zhang Zhen<sup>3)</sup> Huang Hao<sup>4)</sup>  
Zhang Feng<sup>4)</sup> Liu Jie<sup>1)2)†</sup> Liu Dan-Hua<sup>1)‡</sup> Su Liang-Bi<sup>3)</sup> Zhang Han<sup>4)</sup>1) (*Shandong Provincial Engineering and Technical Center of Light Manipulations, Shandong Provincial Key Laboratory of Optics and Photonic Device, School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)2) (*Collaborative Innovation Center of Light Manipulations and Applications, Shandong Normal University, Jinan 250358, China*)3) (*CAS Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Inorganic Materials, Synthetic Single Crystal Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China*)4) (*College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

( Received 5 March 2020; revised manuscript received 14 March 2020 )

**Abstract**

As a new two-dimensional material, bismuth nanosheet is an effective modulator for realizing a mid-infrared pulsed laser, which benefits from its suitable band gap, higher carrier mobility and better room temperature stability, as well as its excellent electrical and optical properties. The mid-infrared single-crystal fiber is a preferable gain medium for high-power laser because of its advantages of both crystal and fiber. In this paper, a bismuth nanosheet saturable absorber is successfully prepared by the ultrasonic method and used for the first time in a diode-pumped Er:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber mid-infrared passively  $Q$ -switching pulsed laser. A compact concave planar linear resonator is designed to study the  $Q$ -switching Er:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber laser with bismuth nanosheets serving as saturable absorbers. The pump source is a fiber-coupled semiconductor laser with a core diameter of 105  $\mu\text{m}$ , a numerical aperture of 0.22, and a central emission wavelength of 976 nm. The pump light is focused onto the front end of the gain medium through a coupled collimating system with a coupling ratio of 1:2. The gain medium is a 4 at.% Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> single-crystal fiber grown by the temperature gradient method, and this fiber has two polished but not coated ends, a diameter of 1.9 mm, and a length of 10 mm. To reduce the thermal effect, the single-crystal fiber is tightly wrapped with indium foil and mounted on a copper block with a constant temperature of 12  $^{\circ}\text{C}$ . The input mirror has a high reflection coating at 2.7–2.95  $\mu\text{m}$  and an antireflection coating at 974 nm, with a curvature radius of 100 mm. A group of partially transmitting plane mirrors are used as output couplers, respectively, with transmittances of 1%, 3%, and 5% at 2.7–2.95  $\mu\text{m}$ . The total length of the resonant cavity is 26 mm. By inserting the bismuth nanosheet into the resonator and carefully adjusting its position and angle, a stable mid-infrared  $Q$ -switching laser is obtained. At the absorbed pump power of 1.52 W, a pulsed laser with an average output power of 190 mW is obtained for an output mirror with a transmittance of 3%. The shortest pulse width is 607 ns, the repetition frequency is 58.51 kHz, and the corresponding single pulse energy and peak power are 3.25  $\mu\text{J}$  and 5.35 W, respectively.

**Keywords:** passively  $Q$ -switching laser, mid-infrared laser, bismuth nanosheets, single-crystal fiber**PACS:** 42.55.-f, 42.55.Rz, 42.55.Xi, 42.60.Gd**DOI:** 10.7498/aps.69.20200337

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974220, 61635012, 61675135).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [jieliu@sdu.edu.cn](mailto:jieliu@sdu.edu.cn)‡ Corresponding author. E-mail: [liudanhua@sdu.edu.cn](mailto:liudanhua@sdu.edu.cn)



## MnPS<sub>3</sub>可饱和吸收体被动锁模掺铒光纤激光器双波长激光

俞强 郭琨 陈捷 王涛 汪进 史鑫尧 吴坚 张凯 周朴

## Dual-wavelength self-starting mode-locking Er-doped fiber laser with MnPS<sub>3</sub> saturable absorber

Yu Qiang Guo Kun Chen Jie Wang Tao Wang Jin Shi Xin-Yao Wu Jian Zhang Kai Zhou Pu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184208 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200342

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200342>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于WS2可饱和吸收体的调Q锁模Tm, Ho: LLF激光器

Passively Q-switched mode-locked Tm, Ho:LLF laser with a WS2 saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114207>

基于石墨烯可饱和吸收体的纳秒锁模掺铒光纤激光器

Nanosecond mode-locked Tm-doped fiber laser based on graphene saturable absorber

物理学报. 2017, 66(11): 114209 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114209>

基于铋可饱和吸收体的超快激光产生

Generation of ultra-fast pulse based on bismuth saturable absorber

物理学报. 2020, 69(9): 094203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191995>

基于增益光纤长度优化的双波长运转掺铒光纤锁模激光器

Dual-wavelength mode-locked Er-doped fiber laser based on optimizing gain fiber length

物理学报. 2017, 66(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134203>

高功率全光纤1.6微米类噪声方形脉冲激光器

High-power 1.6 μm noise-like square pulse generation in an all-fiber mode-locked laser

物理学报. 2020, 69(16): 164202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200245>

滤波对8字腔掺铒光纤激光器锁模运转的影响

Influence of spectral filtering on mode-locking operation of figure-eight Er-doped fiber laser

物理学报. 2019, 68(6): 064206 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182144>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# MnPS<sub>3</sub> 可饱和吸收体被动锁模掺铒光纤激光器双波长激光\*

俞强<sup>1)2)#</sup> 郭琨<sup>2)#</sup> 陈捷<sup>1)</sup> 王涛<sup>2)</sup> 汪进<sup>2)</sup>  
 史鑫尧<sup>1)</sup> 吴坚<sup>2)†</sup> 张凯<sup>1)‡</sup> 周朴<sup>2)</sup>

1) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 国际实验室, 苏州 215123)

2) (国防科技大学前沿交叉学科学院, 长沙 410073)

(2020年3月6日收到; 2020年3月29日收到修改稿)

过渡金属硫代亚磷酸盐 MnPS<sub>3</sub> 是三元含磷二维材料, 具有新颖的光电特性. 采用化学气相传输方法生长 MnPS<sub>3</sub> 单晶, 结合机械剥离方法制备可饱和吸收体光纤调制器件. 以 MnPS<sub>3</sub> 可饱和吸收体构建掺铒光纤环形激光器, 实现脉冲间隔为 196.1 ns, 脉冲宽度为 3.8 ns, 最高输出功率为 27.2 mW, 1565.19 nm 和 1565.63 nm 双波长锁模脉冲激光输出, 实现 280 h 以上高稳定自启动双波长锁模输出.

**关键词:** MnPS<sub>3</sub>, 可饱和吸收, 锁模

**PACS:** 42.55.Wd, 42.60.Fc, 81.07.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200342

## 1 引言

脉冲光纤激光在工业加工、生物成像、医学检测、现代通信等领域需求广泛, 一直受到国内外广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 自从 2010 年石墨烯可饱和吸收 (saturable absorber, SA) 调制器件用于掺铒光纤环形腔, 产生了 1.5 μm 的脉冲激光以来<sup>[4,5]</sup>, 二维材料因其制备简便、非线性吸收可控、带隙可调, 已广泛应用于光纤脉冲激光产生<sup>[6-10]</sup>. 二维材料中, 含磷材料是重要成员, 含磷一元二维材料黑磷、二元二维材料砷磷等已广泛应用到半导体行业, 并作为可饱和吸收体在不同波长上获得了不同类型的脉冲激光<sup>[11-14]</sup>. 相比于一元和二元的含磷二维材料, 三元的过渡金属硫代亚磷酸盐 (MPS<sub>3</sub>) 二维材料化学

多样性高和结构复杂, 表现出新颖的电、光和磁特性<sup>[15-17]</sup>. 作为含磷家族成员, MPS<sub>3</sub> 不仅具备黑磷优异的工作性能, 还解决了稳定性难题, 能充分发挥磷元素电子施主、化学亲和力、高晶格匹配能力等优势, 且随着过渡金属 *M* 的变化, MPS<sub>3</sub> 拥有丰富的光学带隙, 广泛应用于低维材料非线性光学和器件<sup>[17-21]</sup>.

作为二维层状结构低维材料, MPS<sub>3</sub> 由三种元素组成<sup>[15,22]</sup>, 其中过渡金属元素 *M* 主要为 Fe, Mn, Ni, Zn, Cd, V 等. MnPS<sub>3</sub> 作为典型的 MPS<sub>3</sub>: 1) 具有层状单斜晶体结构, 每个晶胞中含有 2 个 Mn<sup>2+</sup> 离子, 1 个 P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> 基团, 为六方晶格; 2) 各向异性, 且层间有较强的磁相互作用; 3) 拥有中等的半导体带隙, 在光电探测、二维磁性、光催化等领域应用广泛, 是当前 MPS<sub>3</sub> 家族的研究热点之一<sup>[23,24]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61922082, 61875223, 61801472) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2018JJ3610) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wujian15@nudt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: kzhang2015@sinano.ac.cn

20 世纪 80 年代,  $\text{MnPS}_3$  的材料结构和磁性首次报道后,  $\text{MnPS}_3$  在光催化、磁性已开展许多研究工作<sup>[19,25–27]</sup>. 关于  $\text{MnPS}_3$  低维尺度如少层纳米片的研究还处于起步阶段, 特别是  $\text{MnPS}_3$  可饱和吸收特性较少应用到脉冲激光产生, 目前还没有  $\text{MnPS}_3$  纳米片作为可饱和吸收体产生锁模脉冲的报道.

本文采用化学气相传输方法制备  $\text{MnPS}_3$  单晶, 并优化机械剥离方法, 制备  $\text{MnPS}_3$  可饱和吸收体 ( $\text{MnPS}_3\text{-SA}$ ) 光纤调制器件. 以  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  为调制器件, 掺铒光纤为增益光纤, 实现稳定的自启动双波长锁模输出, 实现双波长输出对激光器的实际应用有重要意义<sup>[28]</sup>.

## 2 $\text{MnPS}_3$ 可饱和吸收体的制备和表征

与黑磷的制备方法类似, 使用化学气相传输法生长三元含磷二维材料  $\text{MnPS}_3$  单晶<sup>[17,29]</sup>, 但区别在于矿化剂和输运剂的选择, 化学气相传输法原理跟化学气相沉积类似, 不同于一般化学气相沉积方法有裂解反应物过程, 化学气相传输方法则是把粉末原料蒸发后跟随载气沉积在低温区的衬底. 实验使用的纯锰粉 (Mn, 99.99%)、红磷 (RP, 99.999%)、硫 (S, 99.99%) 和碘 ( $\text{I}_2$ , 1 mg/mL) 按照特定比例混合均匀并称重 2 g 作为反应物 (均购

于 Sigma-Aldrich 公司), 以适量的碘作为输运剂, 放置于尖头石英安瓿内, 并在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 的真空条件下真空封管. 放置在双温区管式炉中的石英安瓿, 处于  $700\text{ }^\circ\text{C}/650\text{ }^\circ\text{C}$  的双区温度梯度环境中, 在  $\text{I}_2$  和温度梯度的共同作用下通过输运作用在石英管冷端获得干净的厘米级绿色六角形态片状  $\text{MnPS}_3$  单晶 (如图 1(a) 和图 1(b) 所示).

可饱和吸收体的制备方法目前主要有三明治型、倏逝波型、可饱和吸收镜型等<sup>[30–32]</sup>. 使用优化的胶带法机械剥离  $\text{MnPS}_3$  单晶, 而后转移到光纤跳线端帽上, 制备光纤脉冲激光所需的类三明治结构  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  调制器件. 采用同样的机械剥离方法, 将  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  转移到特制 Si 衬底上 (表面有 285 nm  $\text{SiO}_2$ ) 表征. 图 1(c) 给出了使用共聚焦激光拉曼光谱仪 (Raman, LabRAM HR Evolution) 测得的  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  拉曼光谱, 155, 225, 274 和  $568\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰对应  $E_g$  振动模式, 在 246, 384 和  $582\text{ cm}^{-1}$  处观察到  $A_g^1$  振动模式, 与之前报道  $\text{MnPS}_3$  典型特征峰相符<sup>[33,18]</sup>.

图 2 为使用 Quanta 400 FEG 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 测得的  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  微观结构. 图 2(a) 为  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  的场发射电子显微镜形貌图像, 图像显示样品表面没有杂质、光滑平整, 样品具有  $\text{MnPS}_3$  低维材料特有的六边形和层状形貌. 利用 SEM 配套的

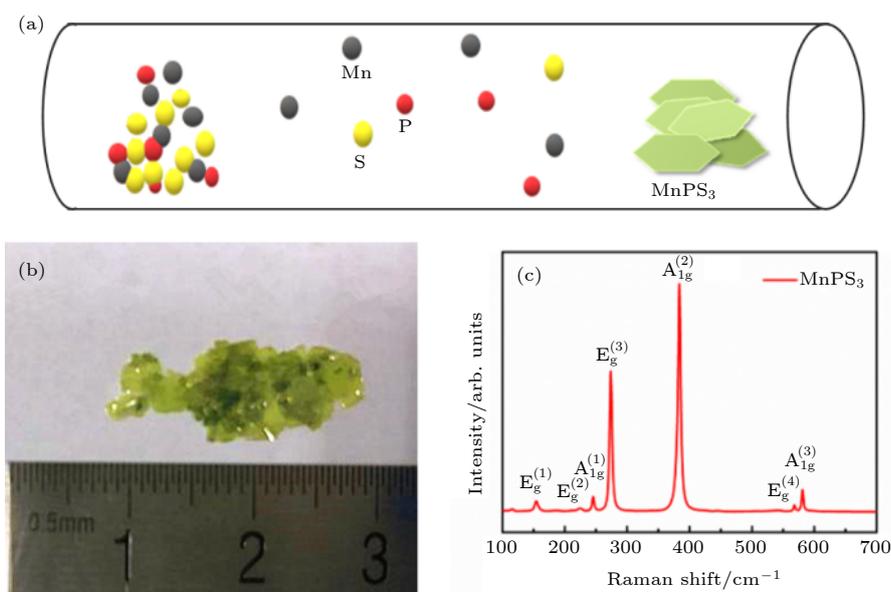


图 1  $\text{MnPS}_3$  晶体生长及表征 (a) 化学气相传输法制备  $\text{MnPS}_3$  晶体的工艺流程示意图; (b)  $\text{MnPS}_3$  单晶的照片; (c)  $\text{MnPS}_3$  单晶的拉曼光谱

Fig. 1. Characteristics of  $\text{MnPS}_3$  crystals: (a) Chemical vapor transport method; (b) picture of  $\text{MnPS}_3$ ; (c) Raman spectrum for  $\text{MnPS}_3$ .

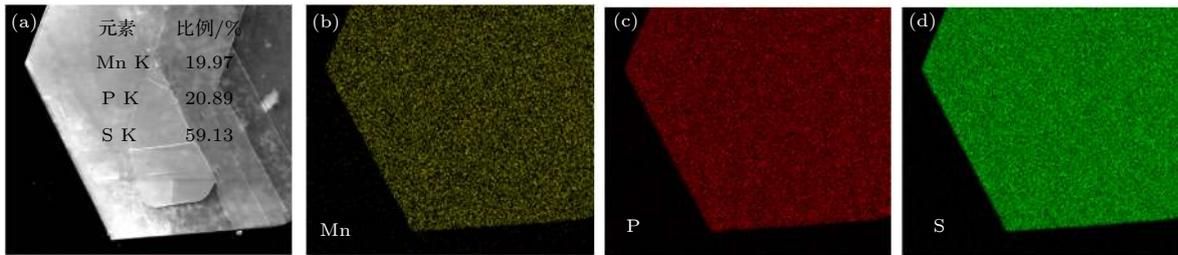


图 2 MnPS<sub>3</sub>-SA 的 SEM 表征 (a) 随机选取的样品 SEM 图像和元素分析表; (b)–(d) Mn, P 和 S 的 EDX 元素面扫描  
 Fig. 2. SEM characteristics of MnPS<sub>3</sub>-SA: (a) SEM image of a randomly selected MnPS<sub>3</sub> flake, and elemental analysis of this sample; (b)–(d) EDX element mappings for Mn, P, and S.

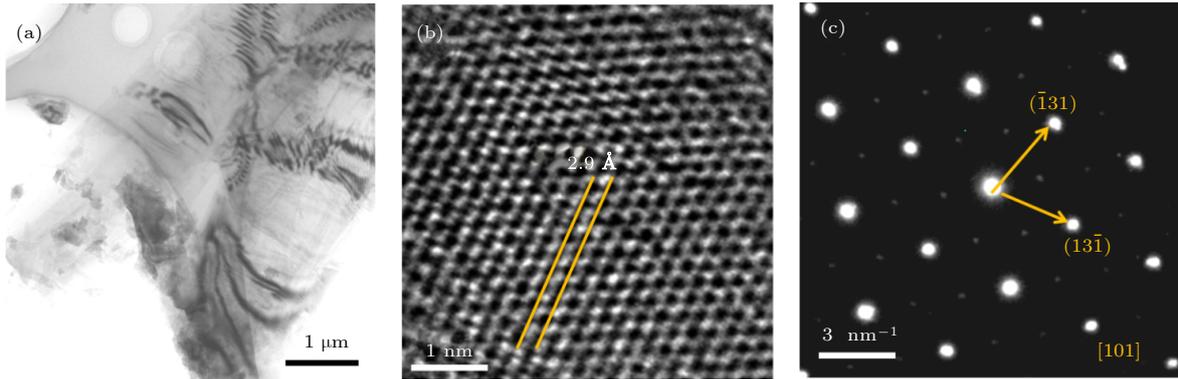


图 3 MnPS<sub>3</sub> 纳米片的 TEM 表征 (a) MnPS<sub>3</sub> 纳米片形貌; (b) MnPS<sub>3</sub> 纳米片的 HRTEM 像; (c) SAED 图  
 Fig. 3. TEM characterization of MnPS<sub>3</sub> nanosheets: (a) TEM image of a MnPS<sub>3</sub> nanosheet on a copper grid; (b) the HRTEM image of the MnPS<sub>3</sub> nanosheet; (c) the corresponding SAED showing its single crystal nature.

能量散射 X 射线 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 表征 MnPS<sub>3</sub> 选定区域的元素成分和原子含量, 并做元素面扫描, EDX 能谱分析得到 Mn 原子、P 原子和 S 原子在均匀分布且原子比为 19.97%, 20.89% 和 59.13% (约 1:1:3), 满足化学式比例 (如图 2 所示).

采用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 表征 MnPS<sub>3</sub> 样品的晶体结构, 结果如图 3 所示. MnPS<sub>3</sub> 透射样品如图 3(a) 所示. 图 3(b) 和图 3(c) 分别展示了高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscope, HRTEM) 图像和区域电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图, 图示平面距离为 0.29 nm 的清晰晶格条纹对应于 (13 $\bar{1}$ ) 晶面. 这些表征, 证明了本方法制备 MnPS<sub>3</sub> 样品结构均一、组分准确.

### 3 光纤激光器环形腔结构

将 MnPS<sub>3</sub>-SA 调制器件接入光纤环形腔构建如图 4 所示实验装置: 环形腔使用 976 nm 稳

波长激光二极管 (laser diode, LD) 作为抽运源, 并通过 980/1550 波分复用器 (wavelength division multiplexing, WDM) 接入环形腔; 增益介质使用 3.2 m 长的掺铒光纤 (6/125); 为了保证环形腔中能量单向传输, 在掺铒光纤后端接入偏振无关隔离器 (polarization independent isolator, PI-ISO); 为了管理腔内色散, 在 PI-ISO 后连接了约 20 m 长的单模光纤 (SMF-28); 采用偏振控制器 (polarization controller, PC) 对偏振态进行调节; 采用 20:80 的光耦合器 (optical coupler, OC) 从激光腔中耦合出 20% 的腔内能量. 光纤环形腔的总长度

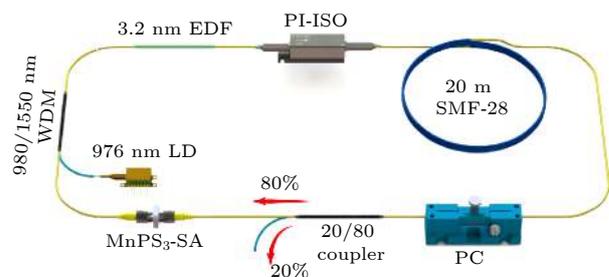


图 4 MnPS<sub>3</sub>-SA 掺铒光纤激光器的实验装置  
 Fig. 4. Experimental setup of the erbium-doped fiber laser.

约为 35 m, 在耦合器的输出端, 使用 2 GHz 的光电探头将光信号转化为电信号, 并使用 1 GHz 的带射频分析功能示波器记录输出激光的时域和频域特性; 利用最高分辨率 0.02 nm 的精密光谱仪记录输出激光的光谱; 使用毫瓦功率计记录激光功率.

基于光纤环形腔实验装置, 随着抽运光功率增加, 当输入抽运功率增加到 70 mW 时, 在示波器

上观测到激光输出的脉冲时域信号, 并在 70—270 mW 的抽运范围内连续变化时可以观测到被动锁模激光输出. 输出激光功率和抽运功率的关系如图 5(a) 所示, 输出功率随抽运光功率的增加而线性增加, 最大输出功率为 27.2 mW.

利用高精度光谱仪记录输出激光的光谱, 显示输出脉冲激光为双波长. 记录抽运功率为 180 mW 时典型输出光谱如图 5(b) 所示, 两个波长峰值分

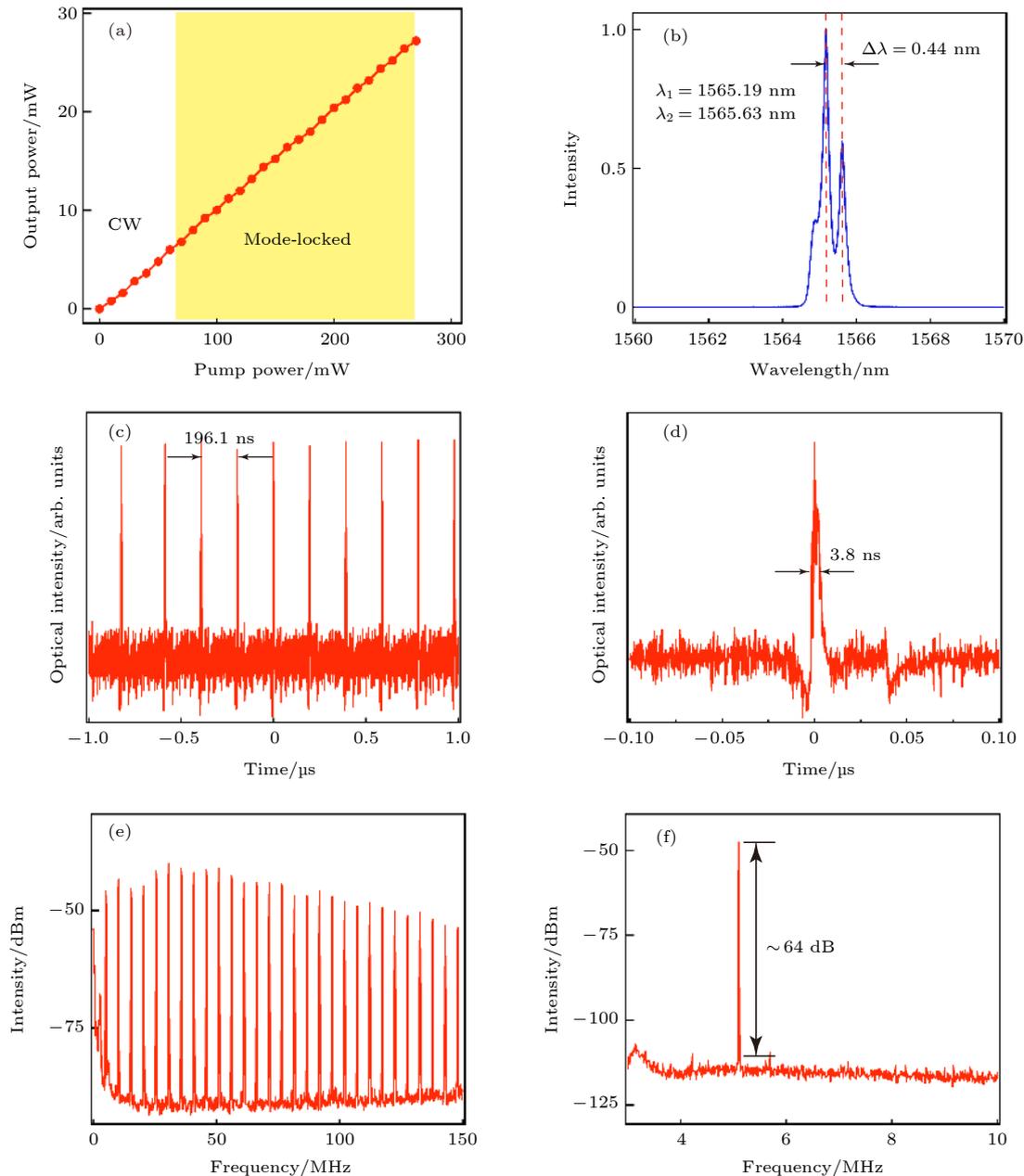


图 5 基于 MnPS<sub>3</sub>-SA 的脉冲光纤激光器的性能 (a) 输出功率与抽运功率的关系; (b) 输出光谱; (c) 脉冲序列; (d) 脉冲脉宽; (e) 0—10 MHz 射频信号; (f) 射频基频信号

Fig. 5. Performances of the pulse fiber laser based on MnPS<sub>3</sub>-SA: (a) The output power versus the pump power; (b) output optical spectrum; (c) the pulse trace; (d) the duration of single pulse; (e) the radio frequency spectrum from 0–10 MHz; (f) the radio frequency spectrum with  $\sim 64$  dB (inset).

别为 1565.19 nm 和 1565.63 nm, 双波长间隔为 0.44 nm. 光谱展宽不明显, 且没有克利边带. 同时记录此抽运功率下激光器输出激光的时域特性如图 5(c) 和图 5(d) 所示, 输出锁模脉冲脉冲间隔为 196.1 ns (图 5(c)), 脉冲宽度为 3.8 ns (图 5(d)). 利用示波器的频谱分析功能分析脉冲激光的频谱特性如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 图 5(e) 为射频基频信号, 输出脉冲射频信号基频信噪比超过 64 dB, 显示脉冲具有较高的稳定性.

在相同条件下记录抽运功率为 70, 120, 170, 220 和 270 mW 时激光器输出光谱和功率. 图 6(a) 给出了不同抽运功率下激光器的发射光谱, 双波长稳定在 1565.18 nm ( $\pm 0.01$  nm) 和 1565.64 nm ( $\pm 0.02$  nm), 双波长间隔 0.46 nm ( $\pm 0.02$  nm), 如图 6(b) 所示. 记录不同抽运功率下脉冲激光的重复频率 (图 6(c)), 输出频率稳定在 5.109 MHz ( $\pm 0.011$  MHz). 随抽运功率的增加, 长波长强度呈非线性减弱, 双波长效果逐渐减弱, 在 270 mW 抽运功率下, 下降到第一个峰值的 29.7%. 因为抽运功率的增加会导致线性增益的增加, 使得腔内模式更容易达到可饱和吸收体的吸收光强. 因此双波长锁模输出需要在 70—270 mW 功率区间内实现, 且功率越低, 双波长效果越好. 此双波长光纤脉冲激光在不同抽运功率下发射激光具有稳定的输出

波长和重复频率.

实验过程中为了测试被动锁模激光输出的长时间稳定性, 在相同的环境条件下, 使用相同测试方法记录第 1, 7, 8, 11, 12 天光纤激光器在抽运功率为 180 mW 时的出光特性. 实验显示, 光纤激光正当其可以实现自启动锁模, 输出激光的波长和输出功率特性如图 7 所示. 从图 7(a) 可看出, 输出光谱的 2 个输出波长稳定在 1565.19 nm ( $\pm 0.01$  nm) 和 1565.58 nm ( $\pm 0.03$  nm), 双波长间隔 0.39 nm ( $\pm 0.04$  nm), 输出功率为 16.67 mW ( $\pm 0.10$  mW,  $\pm 0.6\%$ ). 实验数据证实该激光器长时间工作时, 发射波长、波长间隔和频率均保持高稳定性. 分析误差增大的主要原因是谐振腔在实验环境变化 (温度、振动等) 的影响下, 等价腔长可能发生漂移以及温度导致折射率的微小变化.

实验中为验证光纤环形腔是否有类似的可饱和和吸收特性, 将 MnPS<sub>3</sub> 可饱和吸收体从腔内移除, 改变抽运功率和调节偏振控制器都没有观察到脉冲和双波长现象, 验证 MnPS<sub>3</sub> 是产生双波长锁模的惟一因素. 同时, 去除 MnPS<sub>3</sub> 可饱和吸收体后, 激光器输出为较好的单波长光纤激光.

MnPS<sub>3</sub> 作为一种可饱和吸收材料, 插入在谐振腔中可被动地周期性调制谐振腔的内部吸收损耗, 来实现激光器的锁模运转, 其具体作用机理是:

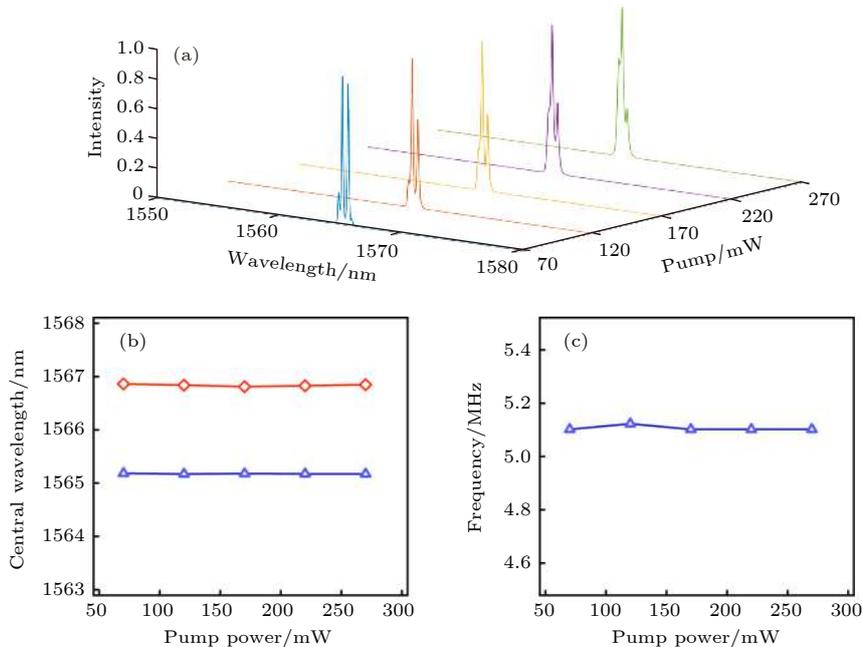


图 6 基于 MnPS<sub>3</sub>-SA 的脉冲光纤激光器在 70, 120, 170, 220 和 270 mW 抽运功率下的 (a) 光谱、(b) 波长和 (c) 频率特性

Fig. 6. Performances of the pulse fiber laser based on MnPS<sub>3</sub>-SA with the pump power at 70, 120, 170, 220, and 270 mW pump power: (a) Spectrum; (b) wavelength; (c) frequency.

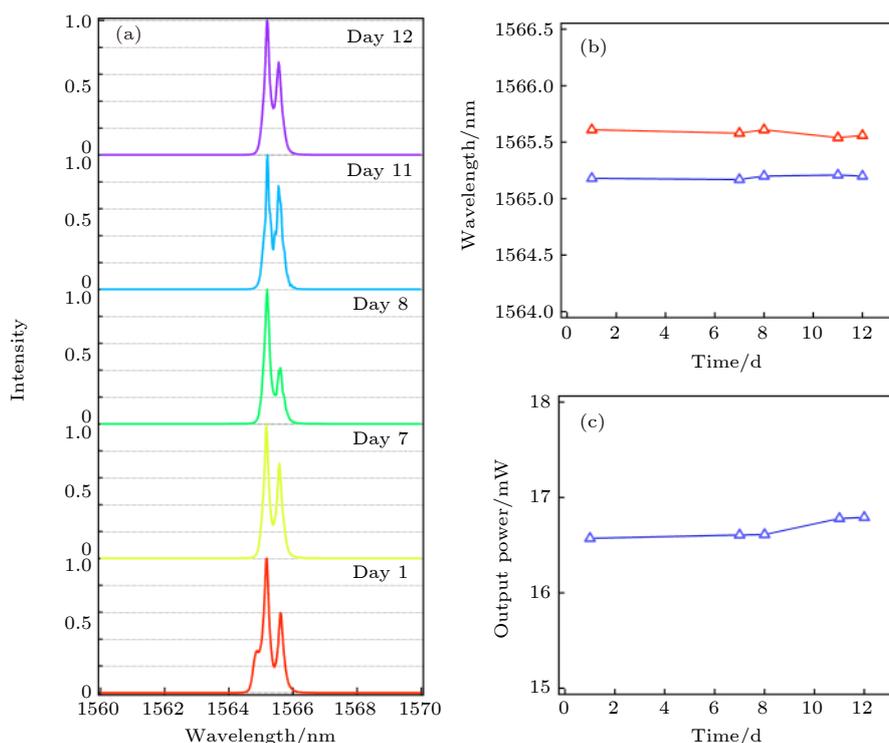


图 7 基于  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  的脉冲激光长时间工作稳定性 (a) 第 1, 7, 8, 11, 12 天的输出光谱; (b) 中心波长; (c) 输出功率  
Fig. 7. Output spectrum of the EDFL based on  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$ : (a) Output spectrum recorded on 1<sup>st</sup>, 7<sup>th</sup>, 8<sup>th</sup>, 11<sup>th</sup>, 12<sup>th</sup> day; (b) wavelength peak position; (c) output power.

初始激光脉冲包含了所有模式, 彼此之间相位无规则分布, 此时输出光强随机, 未实现锁模.  $\text{MnPS}_3$  的吸收特性导致对特定波长的吸收弱. 光强大于可饱和吸收光强时脉冲被吸收, 在增益介质的线性放大下, 对强脉冲的吸收弱, 对弱脉冲吸收强, 弱脉被抑制, 强脉冲高速增长, 最终得到双波长的锁模输出.

## 4 结 论

本文采用化学气相传输方法制备了  $\text{MnPS}_3$  单晶, 并利用优化胶带法机械剥离制备光纤脉冲激光所需的  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  调制器件, 并对其进行材料表征和分析,  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  调制器件光纤激光振荡器实现了稳定的全光纤被动锁模激光自启动输出. 基于该环形腔, 可实现最大输出功率为 27.2 mW, 双波长稳定在 1565.18 nm ( $\pm 0.01$  nm) 和 1565.64 nm ( $\pm 0.02$  nm), 双波长间隔 0.46 nm ( $\pm 0.02$  nm), 基频信噪比约为 64 dB, 频率为 5.109 MHz ( $\pm 0.011$  MHz) 的脉冲输出. 此外,  $\text{MnPS}_3\text{-SA}$  光纤激光振荡器可实现 280 h 以上稳定自启动锁模, 输出双波长稳定在 1565.19 nm ( $\pm 0.01$  nm) 和 1565.58 nm

( $\pm 0.03$  nm), 双峰间隔 0.39 nm ( $\pm 0.04$  nm), 输出的功率为 16.67 mW ( $\pm 0.10$  mW,  $\pm 0.6\%$ ). 实验表明, 二维材料  $\text{MnPS}_3$  作为可饱和吸收体, 可以提供一种新型方法实现低成本、稳定性好的双波长的锁模脉冲输出, 在光纤通信、工业加工、医疗器械等领域都有潜在的应用价值.

## 参考文献

- [1] Penilla E H, Devia Cruz L F, Wieg A T, Martinez Torres P, Cuando Espitia N, Sellappan P, Koderia Y, Aguilar G, Garay J E 2019 *Science* **365** 803
- [2] Fermann M E, Hartl I 2013 *Nat. Photonics* **7** 868
- [3] 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]
- [4] Zhang H, Tang D, Knize R J, Zhao L, Bao Q, Loh K P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 111112
- [5] 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
- [6] Tan C, Cao X, Wu X J, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [7] Wu H S, Song J, Wu J, Xu J, Xiao H, Leng J, Zhou P 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 0901206
- [8] Hong S, Ledee F, Park J, Song S, Lee H, Lee Y S, Kim B, Yeom D I, Deleporte E, Oh K 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1800118
- [9] Huang S S, Wang Y G, Li H Q, Lin R Y, Yan P G 2014 *Acta*

- Phys. Sin.* **63** 084202 (in Chinese) [黄诗盛, 王勇刚, 李会权, 林荣勇, 闫培光 2014 物理学报 **63** 084202]
- [10] Liu X, Li X, Tang Y, Zhang S 2020 *Opt. Lett.* **45** 161
- [11] Ahmad H, Salim M A M, Thambiratnam K, Norizan S F, Harun S W 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 095103
- [12] Hisyam M B, Rusdi M F M, Latiff A A, Harun S W 2017 *Ieee J. Sel. Top. Quant.* **23** 39
- [13] Wang T, Jin X, Yang J, Wu J, Yu Q, Pan Z, Shi X, Xu Y, Wu H, Wang J, He T, Zhang K, Zhou P 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 36854
- [14] Wang T, Shi X, Wang J, Xu Y, Chen J, Dong Z, Jiang M, Ma P, Su R, Ma Y, Wu J, Zhang K, Zhou P 2019 *Sci. China Inf. Sci.* **62** 220406
- [15] Liu J, Li X B, Wang D, Lau W M, Peng P, Liu L M 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054707
- [16] Liu J, Zhao F, Wang H, Zhang W, Hu X, Li X, Wang Y 2019 *Opt. Mater.* **89** 100
- [17] Shi X Y 2019 *M. S. Thesis* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [史鑫尧 2019 硕士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [18] Hou X, Zhang X, Ma Q, Tang X, Hao Q, Cheng Y, Qiu T 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910171
- [19] Gusmão R, Sofer Z, Pumera M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805975
- [20] Yin Q, Wang J, Shi X Y, Wang T, Yang J, Zhao X X, Shen Z J, Wu J, Zhang K, Zhou P, Jiang Z F 2019 *Chin. Phys. B* **28** 084208
- [21] Liu J, Li X, Xu Y, Ge Y, Wang Y, Zhang F, Wang Y, Fang Y, Yang F, Wang C, Song Y, Xu S, Fan D, Zhang H 2019 *Nanoscale* **11** 14383
- [22] Du K Z, Wang X Z, Liu Y, Hu P, Utama M I B, Gan C K, Xiong Q, Kloc C 2016 *ACS Nano* **10** 1738
- [23] Cheng Z, Shifa T A, Wang F, Gao Y, He P, Zhang K, Jiang C, Liu Q, He J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707433
- [24] Lee J U, Lee S, Ryoo J H, Kang S, Kim T Y, Kim P, Park C H, Park J G, Cheong H 2016 *Nano Lett.* **16** 7433
- [25] Kumar R, Jenjeti R N, Austeria M P, Sampath S 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 324
- [26] Kargar F, Coleman E A, Ghosh S, Lee J, Gomez M J, Liu Y, Magana A S, Barani Z, Mohammadzadeh A, Debnath B, Wilson R B, Lake R K, Balandin A A 2020 *ACS Nano* **14** 2424
- [27] Kinyanjui M K, Koester J, Boucher F, Wildes A, Kaiser U 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035417
- [28] Qiu X L, Wang S S, Zhang X J, Zhu R J, Zhang P, Guo Y H Y, Song Y R 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 114204 (in Chinese) [邱小浪, 王爽爽, 张晓健, 朱仁江, 张鹏, 郭于鹤洋, 宋晏蓉 2019 物理学报 **68** 114204]
- [29] Shi X, Wang T, Wang J, Xu Y, Yang Z, Yu Q, Wu J, Zhang K, Zhou P 2019 *Opt. Mater. Express* **9** 2348
- [30] Yang J, Hu J, Luo H, Li J, Liu J, Li X, Liu Y 2020 *Photon. Res.* **8** 70
- [31] Wu X, Zhou Z W, Yin J D, Zhang M, Zhou L L, Na Q X, Wang J T, Yu Y, Yang J B, Chi R H, Yan P G 2020 *Nanotechnology* **31** 245204
- [32] Guo C, Wei J, Yan P, Luo R, Ruan S, Wang J, Guo B, Hua P, Lue Q 2020 *Appl. Phys. Express* **13** 012013
- [33] Wang Y M, Zhang J F, Li C H, Ma X L, Ji J T, Jin F, Lei H C, Liu K, Zhang W L, Zhang Q M 2019 *Chin. Phys. B* **28** 056301

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

# Dual-wavelength self-starting mode-locking Er-doped fiber laser with MnPS<sub>3</sub> saturable absorber\*

Yu Qiang<sup>1)2)#</sup> Guo Kun<sup>2)#</sup> Chen Jie<sup>1)</sup> Wang Tao<sup>2)</sup> Wang Jin<sup>2)</sup>  
Shi Xin-Yao<sup>1)</sup> Wu Jian<sup>2)†</sup> Zhang Kai<sup>1)‡</sup> Zhou Pu<sup>2)</sup>

1) (*i-lab, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

2) (*College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

( Received 6 March 2020; revised manuscript received 29 March 2020 )

## Abstract

As a member of the metal phosphorus trichalcogenide family, MPS<sub>3</sub> is widely used in nonlinear optics and devices, which can be regarded as a significant benefit for the excellent photonic and optoelectronic properties. In this work, the MnPS<sub>3</sub> nanosheet is prepared by the chemical vapor transport method and the MnPS<sub>3</sub> saturable absorber is demonstrated by modifying mechanical exfoliation. To the best of our knowledge, the dual-wavelength self-starting mode-locking erbium-doped fiber laser with MnPS<sub>3</sub> saturable absorber is demonstrated for the first time. The dual wavelength mode-locked laser with a pulse repetition rate of 5.102 MHz at 1565.19 nm and 1565.63 nm is proposed. Its maximum output power at the dual-wavelength is 27.2 MW. The mode-locked laser can self-start and stably run for more than 280 h.

**Keywords:** MnPS<sub>3</sub> nanosheets, saturable absorber, mode-locking

**PACS:** 42.55.Wd, 42.60.Fc, 81.07.Bc

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200342](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200342)

\* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61922082, 61875223, 61801472) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2018JJ3610).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [wujian15@nudt.edu.cn](mailto:wujian15@nudt.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [kzhang2015@sinano.ac.cn](mailto:kzhang2015@sinano.ac.cn)



## GeSe<sub>2</sub>中强各向异性偏振相关的非线性光学响应

欧阳昊 胡思扬 申曼玲 张晨希 程湘爱 江天

## Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe<sub>2</sub>

Ouyang Hao Hu Si-Yang Shen Man-Ling Zhang Chen-Xi Cheng Xiang-Ai Jiang Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184212 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200443

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200443>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

各向异性三维非对称双锥五模超材料的能带结构及品质因数

Phononic band structure and figure of merit of three-dimensional anisotropic asymmetric double-cone pentamode metamaterials  
物理学报. 2020, 69(13): 134302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200364>

基于方形开口环的超宽带线性极化转换器

Ultra-wideband linear polarization converter based on square split ring  
物理学报. 2019, 68(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190267>

黑磷纳米通道内压力驱动流体流动特性

Pressure-driven fluid flow characteristics in black phosphorus nanochannels  
物理学报. 2019, 68(17): 170202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190531>

腔光子-自旋波量子耦合系统中各向异性奇异点的实验研究

Observation of the anisotropic exceptional point in cavity magnonics system  
物理学报. 2020, 69(4): 047103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191632>

自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque  
物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

各向异性界面动力学与各向异性表面张力的相互作用对定向凝固过程中深胞晶生长的影响

Effects of anisotropic interface kinetics and surface tension on deep cellular crystal growth in directional solidification  
物理学报. 2017, 66(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106801>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# GeSe<sub>2</sub> 中强各向异性偏振相关的非线性光学响应\*

欧阳昊<sup>1)2)3)#</sup> 胡思扬<sup>1)#</sup> 申曼玲<sup>1)2)3)</sup> 张晨希<sup>1)</sup> 程湘爱<sup>1)2)3)</sup> 江天<sup>2)†</sup>

1) (国防科技大学前沿交叉学科学院, 长沙 410073)

2) (脉冲功率激光技术国家重点实验室, 长沙 410073)

3) (高能激光技术湖南省重点实验室, 长沙 410073)

(2020年3月25日收到; 2020年4月11日收到修改稿)

二硒化锗 (GeSe<sub>2</sub>) 作为一种层状 IV-VI 族半导体, 具有面内各向异性结构及宽能带间隙, 表现出了独特的光、电及热学性能. 本文利用偏振拉曼光谱和线性吸收谱分别对 GeSe<sub>2</sub> 纳米片的晶轴取向和能带特性进行表征, 并以此为依据采用微区 I 扫描系统研究了 GeSe<sub>2</sub> 在共振能带附近的光学非线性吸收机制. 结果表明, GeSe<sub>2</sub> 中非线性吸收机制为饱和吸收与激发态吸收的叠加, 且对入射光偏振与波长均有强烈的依赖. 近共振激发 (450 nm) 条件下, 激发态吸收对偏振的依赖程度比较大, 随着入射光偏振的不同, 非线性调制深度可由 4.6% 变化至 9.9%; 而非共振激发 (400 nm) 时, 该调制深度仅由 7.0% 变化至 9.7%. 同时, 相比于饱和吸收, 激发态吸收的偏振依赖程度受远离共振激发波长的影响而变化更大.

**关键词:** 各向异性, 激发态吸收, 微区 I 扫描**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200443

## 1 引言

自 2004 年石墨烯成功问世以来<sup>[1]</sup>, 以石墨烯为代表的众多二维材料, 例如过渡金属硫族化合物<sup>[2-7]</sup>、拓扑绝缘体<sup>[8-12]</sup>、黑磷<sup>[13-15]</sup>等, 获得了研究者们的大量关注<sup>[16-18]</sup>. 其中, 黑磷因其超高的电子迁移率及层厚相关的能带特性, 成为近年来研究的热点材料之一. 具体而言, 10 nm 厚的黑磷迁移率可达  $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 其带隙可由体材料的 0.3 eV 增加至单层的 2.0 eV<sup>[19]</sup>. 除此之外, 黑磷独特的面内各向异性结构也使得它有着与众不同的各向异

性的光学、电学响应<sup>[13,20,21]</sup>. 然而, 黑磷在空气中的不稳定性及易挥发性, 使其难以进一步被广泛利用. 因此, 亟需找到与黑磷性质相似且稳定的二维材料.

目前, 研究者们主要将目光聚焦于以下两类材料. 第一类为黑磷的等电子体, IV-VI 族  $MX$  (其中  $M = \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}$ ) 型化合物, 如 GeS<sup>[22,23]</sup> 和 SnSe<sup>[24]</sup> 等. 第二类是极少部分特殊的过渡金属硫族化合物, 如 ReS<sub>2</sub> 和 ReSe<sub>2</sub> 等. 它们的光学<sup>[22,25]</sup>、振动<sup>[26]</sup>、热学<sup>[27,28]</sup> 和电子传输<sup>[29,30]</sup> 特性均具有强各向异性的特点, 使其在传感器和电子设备中都具有广阔的应用前景. 但是这两类材料的禁带较窄 (<2 eV), 导致工作波段受限. 因此, 非常有必要探索宽禁带的各向异性二维材料.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11802339, 11805276, 61805282, 61801498, 11804387, 11902358)、国防科技大学科学研究基金 (批准号: ZK16-03-59, ZK18-01-03, ZK18-03-36, ZK18-03-22)、湖南省国家科学基金 (批准号: 2016JJ1021)、脉冲功率激光技术国家重点实验室开放基金 (批准号: SKL2018ZR05)、湖南省高能技术重点实验室开放研究基金 (批准号: GNJGJS03)、激光与物质相互作用国家重点实验室开放基金 (批准号: SKLLIM1702) 和青年人才培养项目 (批准号: 17-JCJQ-QT-004) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: [tjiang@nudt.edu.cn](mailto:tjiang@nudt.edu.cn)

近年来兴起的各向异性半导体 GeSe<sub>2</sub>, 由于其具有宽禁带的优势, 获得了众多学者的广泛关注<sup>[31]</sup>. 华中科技大学翟天佑团队<sup>[32]</sup>通过化学气相沉积法成功制备了 7 nm (约 10 层) 的 GeSe<sub>2</sub> 纳米片, 并基于该材料的大吸收系数实现了具有高响应度和快速响应的 GeSe<sub>2</sub> 的光电探测器. 中国科学院化学研究所的胡劲松团队<sup>[33]</sup>通过机械剥离法得到了 3.5 nm (6 层) 的  $\beta$  相 GeSe<sub>2</sub>, 其在短波区域表现出高度偏振相关的光电响应, 并且在空气环境中有着较好的稳定性. 作为一种典型的 IV-VI 族化合物, 相比于  $\alpha$  相和  $\gamma$  相,  $\beta$  相的 GeSe<sub>2</sub> 是最稳定的. 该相的 GeSe<sub>2</sub> 体态带隙为 2.7 eV, 而单层带隙可以达到 3 eV. 在光学特性方面, GeSe<sub>2</sub> 的吸收系数可达  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 光电探测器的开关比可超过  $10^2$ <sup>[34]</sup>; 在电学特性方面, 掺杂后的 GeSe<sub>2</sub> 空穴迁移率可以达到  $690 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[35]</sup>, 光电响应度可达  $2.5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ , 且上升沿与下降沿响应时间为 0.2 s<sup>[32]</sup>. 上述表明了 GeSe<sub>2</sub> 有着优良的线性光学和电学特性, 但截至目前, 该材料的光学非线性特性暂未发现有团队报道过. 而宽禁带各向异性半导体材料一般有着较优良的非线性光学响应<sup>[24]</sup>. 基于此, 本文的工作主要围绕 GeSe<sub>2</sub> 的非线性光学效应展开.

本文对 GeSe<sub>2</sub> 纳米片在近共振吸收峰附近的非线性光学吸收特性进行了研究. 首先通过偏振选择的拉曼光谱表征 GeSe<sub>2</sub> 纳米片晶轴取向, 并利用偏振选择的线性吸收谱对其各向异性能带进行表征, 得到其共振波长在 450 nm (2.72 eV) 附近. 进一步, 为了研究 GeSe<sub>2</sub> 纳米片在共振能带附近的非线性吸收模式, 本文使用偏振可调的微区 I 扫描系统对其进行测试. 结果表明, GeSe<sub>2</sub> 中非线性吸收模式为饱和吸收与激发态吸收的叠加吸收状态, 且对入射光偏振与波长均有强烈的依赖, 尤其是激发态吸收. 在 450 nm 近共振激发时, 随着入射光偏振的不同, 非线性吸收调制深度可由 4.6% 变化至 9.9%, 其动态调制深度 (不同偏振激发下的调制深度差) 为 5.3%; 而在 400 nm 非共振激发时, 调制深度由 7.0% 变化至 9.7%, 动态调制深度仅 2.7%. 其中, 相比于饱和吸收, 激发态吸收模式的偏振依赖程度对波长更为敏感, 这是动态调制深度对波长有较大依赖的主要原因. 本文为 GeSe<sub>2</sub> 纳米片各向异性非线性光学特性的应用打下了理论基础, 为全光开关的实现提供了一种偏振调控的方案.

## 2 实验方法

采用机械剥离的方法制备 GeSe<sub>2</sub> 纳米片样品, 并使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 对其厚度和粗糙度进行表征. 为确定 GeSe<sub>2</sub> 薄片的晶轴取向, 使用 532 nm 的低功率连续激光测量其偏振相关拉曼光谱. 使用商用微型光谱仪 (Micro, ideaoptics, China) 对不同入射偏振下样品的反射谱 ( $R$ ) 和透射谱 ( $T$ ) 进行测试, 其中控制灯箱在低峰值功率工作, 避免非线性光学效应, 并通过  $A = 1 - R - T$  计算得到样品的偏振相关线性吸收谱. 两光谱测试过程中, 偏振均以  $15^\circ$  为步长旋转, 共旋转  $180^\circ$ .

光学非线性吸收实验采用的是偏振可调节的微区 I 扫描系统. 其中, 由钛宝石激光器 (Spectra-Physics, 35 fs, 800 nm, 1 kHz) 输出的飞秒激光经过光学参量放大器 (TOPAS) 转换到实验所需波长 (400 nm & 450 nm, 1 kHz), 并通过中性密度滤光片 (Thorlabs, NDL-10C-4) 连续改变光强, 实现 I 扫描. 入射激光的偏振方向由半波片和格兰棱镜组合进行调节, 以  $15^\circ$  为步长旋转  $180^\circ$ . 激光由共焦显微镜 (徕卡 DM 2700M) 以及宽范围波长物镜 (Mitutoyo 50 $\times$ ,  $NA = 0.65$ , 400—1700 nm) 在样品表面聚焦为直径  $2 \mu\text{m}$  的光斑. 在信号检测方面, 使用斩波器 (Thorlabs, MC2000 B-EC) 将光的重复频率调制到 500 Hz, 与双通道锁相放大器 (Sine Scientific Instrument, OE1022D) 组合, 降低测试噪声.

## 3 结果与讨论

### 3.1 GeSe<sub>2</sub> 的制备和表征

图 1(b) 为 GeSe<sub>2</sub> 薄片的 AFM 图. 可以看出, 样品厚度为 88 nm, 表面平整, 符合实验要求. 样品偏振相关的拉曼光谱如图 1(c) 所示, 在波数为 118, 212, 251 和 307  $\text{cm}^{-1}$  处分别有 4 个拉曼峰, 对应着  $\beta$ -GeSe<sub>2</sub> 的典型  $A_g$  振动模式<sup>[19,32]</sup>. 为了定量研究拉曼强度的偏振相关性, 将四种典型拉曼模式的强度绘成极坐标图, 并且引入经典 Placzek 模型对结果进行拟合和解释. 拉曼强度可以表示为  $I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \tilde{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}_s^T|$ , 其中  $\mathbf{e}_i$  和  $\mathbf{e}_s^T$  分别表示入射光和散射光的单位电极化矢量,  $\tilde{\mathbf{R}}$  是拉曼张量. 在本实验

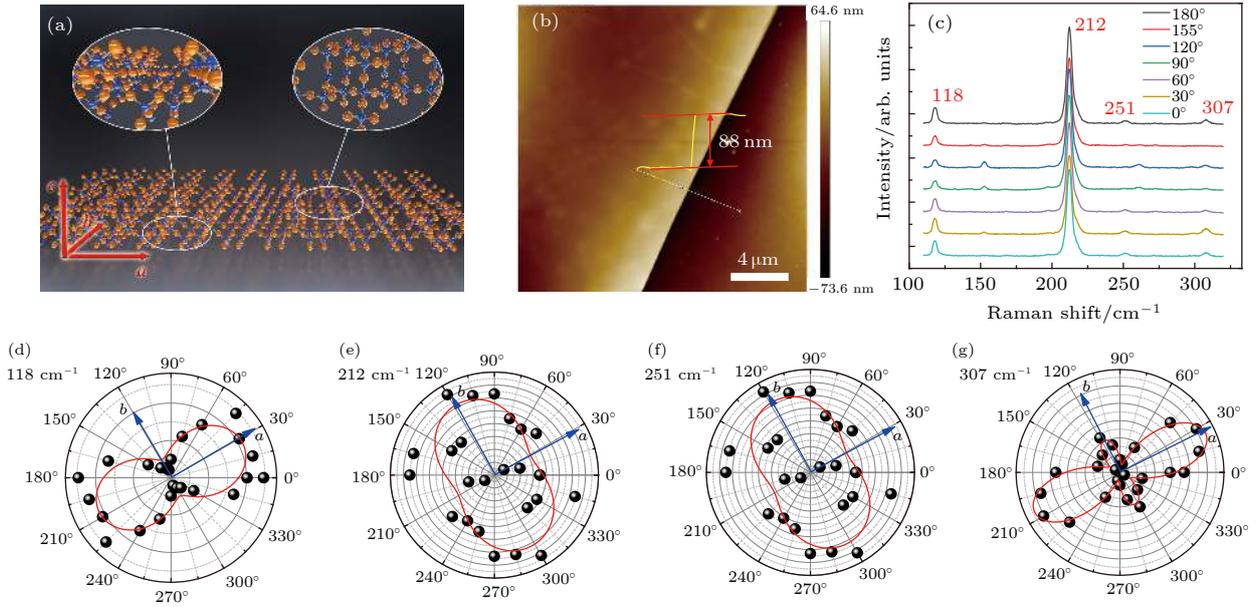


图 1 (a) GeSe<sub>2</sub> 原子结构示意图; (b) 机械剥离 GeSe<sub>2</sub> 纳米片的 AFM 图, 样品的厚度为 88 nm; (c) 偏振选择的拉曼光谱, 其中 4 个拉曼峰位置分别在 118, 212, 251, 307 cm<sup>-1</sup>; (d)–(g) 4 个拉曼峰强度分别对应的极坐标示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the atomic structure of GeSe<sub>2</sub>; (b) AFM image of GeSe<sub>2</sub> flake by mechanical exfoliation. The thickness of the sample is 88 nm; (c) polarization-dependent Raman spectrum. Four Raman peak positions are at 118, 212, 251, 307 cm<sup>-1</sup>, respectively; (d)–(g) polar diagrams of the intensity of the four Raman peaks.

条件中,  $e_i$  和  $e_s$  位于  $a$ - $b$  平面, 对于与  $a$  方向夹角为  $\theta$  的入射光, 矢量  $e_i$  可表示为  $(0, \cos\theta, \sin\theta)$ . 在平行收集条件下, 散射光方向  $e_s$  同样表示为  $(0, \cos\theta, \sin\theta)$ . A<sub>g</sub> 模式的拉曼张量由下式给出:

$$\tilde{R}_{A_g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}. \quad (1)$$

因此, A<sub>g</sub> 模式强度随  $\theta$  的变化可表示为<sup>[24]</sup>

$$I_{A_g}'' \propto (|b| \cos^2\theta + |c| \cos\varphi_{bc} \sin^2\theta)^2 + |c|^2 \sin^2\varphi_{bc} \sin^4\theta, \quad (2)$$

其中, 吸收样品的拉曼张量元  $a$ ,  $b$ ,  $c$  均为复数;  $\varphi_{bc}$  为  $b$  和  $c$  之间的相位差  $\varphi_b - \varphi_c$ . 利用 (2) 式对 A<sub>g</sub> 模式的偏振相关拉曼峰值强度进行拟合, 结果如图 1(d)–(g) 中红色曲线所示, 并确定了 GeSe<sub>2</sub> 样品的  $a$  轴和  $b$  轴方向, 用蓝色箭头进行了标记.

### 3.2 偏振相关线性吸收谱表征 GeSe<sub>2</sub> 的能带

线性吸收谱可用于表征二维材料在不同光谱区域吸收光子的能力分布, 从而间接推断出材料的能级位置, 为光学非线性吸收测试的波长选择提供参考依据. GeSe<sub>2</sub> 纳米片的线性吸收谱如图 2(a) 所示. 总体而言, 样品对各偏振方向的激光, 线性吸收率均由 360 nm 波长位置处的 40%–50% 先

下降至 420 nm 处的约 5%, 而后呈现上升趋势; 对于不同偏振方向的激光, 线性吸收率在波长小于 380 nm 和波长大于 410 nm 的区域相差较大, 而在 400 nm 处差异最小.

为了对能隙进行定量表征, 接下来使用陶克模型 (Tauc model) 对不同偏振激发下样品的线性吸收谱进行拟合,

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $A$  为矩阵元相关常数,  $E_g$  为材料的带隙. 0° 与 90° 偏振的拟合结果如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 能隙分别为 2.717 eV 与 2.729 eV. 将所有偏振方向的能隙结果  $E_g(\theta)$  绘制在极坐标中, 可以更直观地看到纺锤形的偏振相关带隙分布, 如图 2(d) 所示, 其中光学带隙最大的位置出现在 120° 偏振方向 (样品的  $b$  轴方向), 其数值为 2.732 eV (453 nm); 光学带隙最小的位置是在 30° 偏振方向 (样品的  $a$  轴方向), 其值为 2.711 eV (457 nm), 与文献报道相近<sup>[32,34]</sup>.

如前所述, 波长 400 nm (非共振区域) 附近, 样品对不同偏振激光的线性吸收率差异最小 (约 4%), 而在 450 nm (近共振区域) 处差别较大 (约 10%), 如图 2(e) 和图 2(f) 所示. 一般来说, 非线性吸收的偏振依赖性与线性吸收谱的各向异性密切

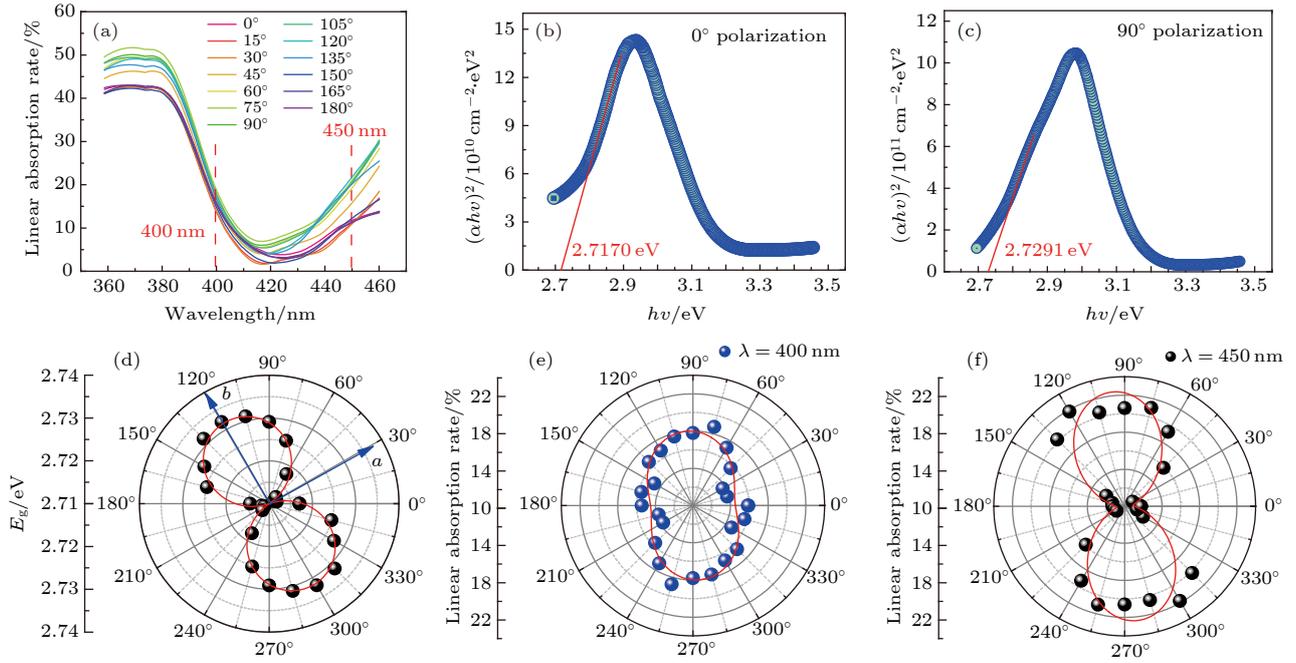


图 2 线性吸收谱对层状 GeSe<sub>2</sub> 的各向异性能带表征 (a) 0°—180° 偏振方向的线性吸收谱, 其中间隔 15°; (b) 0° 偏振方向的能带确定; 由陶克定理间接得到的能带位置, 其中切线与横坐标交点位置为 2.717 eV; (c) 90° 偏振方向的能带确定; 由陶克定理间接得到的能带位置, 其中切线与横坐标交点位置为 2.7291 eV; (d) 层状 GeSe<sub>2</sub> 的各向异性能带; *b* 轴方向上的带隙最大, 而 *a* 轴方向的带隙最小; (e) 层状 GeSe<sub>2</sub> 在 400 nm 处的各向异性线性吸收率极坐标图; (f) 层状 GeSe<sub>2</sub> 在 450 nm 处的各向异性线性吸收率极坐标图

相关<sup>[24]</sup>, 故选用 400 和 450 nm 波长的激光, 研究 GeSe<sub>2</sub> 纳米片的偏振相关光学非线性吸收特性。

下面进一步分析层状 GeSe<sub>2</sub> 的线性吸收依赖于入射光偏振的原因。基于费米黄金定则, 跃迁速率为单位时间内由初态 *i* 跃迁到终态 *f* 的概率<sup>[24]</sup>:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle|^2 \rho_f, \quad (4)$$

其中,  $\rho_f$  为终态的态密度;  $H_{\text{op}}$  是光-电微扰项;  $\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle$  是由微扰导致的终态与初态间的跃迁矩阵元, 其正比关系如下:

$$\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle \propto \mathbf{P} \cdot \mathbf{D}_{fi}. \quad (5)$$

这里,  $\mathbf{P}$  是入射光的偏振矢量;  $\mathbf{D}_{fi}$  是偶极子矢量,  $\mathbf{D}_{fi} = \langle f | \nabla | i \rangle$ 。则线性吸收强度可以用吸收系数  $\alpha$  来表征<sup>[36]</sup>:

$$\alpha(E_L) \propto \sum_{f,i} |\langle f | H_{\text{op}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E_L), \quad (6)$$

其中,  $E_L$  是入射光子的能量,  $E_i$  ( $E_f$ ) 是电子态 *i* (*f*)

的能量。根据跃迁选择定则可知, 不同偏振方向的激光会激发不同能带间的跃迁, 即不同的初态 *i* 与终态 *f*<sup>[37]</sup>。而从 (5) 式和 (6) 式可以看出, 随着入射光的偏振方向改变, 偏振矢量  $\mathbf{P}$  和偶极矢量  $\mathbf{D}_{fi}$  的内积也发生变化, 进而影响跃迁矩阵元, 从而得到不同的偏振相关的吸收系数  $\alpha$ , 进一步推出光学带隙也具有偏振依赖性。

### 3.3 GeSe<sub>2</sub> 中的各向异性非线性光学响应

接下来利用 I 扫描技术对 GeSe<sub>2</sub> 的偏振相关的非线性光学吸收特性进行详细研究。非线性光学特性的常用研究手段包括 Z 扫描技术和 I 扫描技术<sup>[3,38,39]</sup>, 前者通过样品在光轴方向的位移 *Z* 改变光斑半径大小, 从而获得连续变化的光功率密度<sup>[40]</sup>, 而后者则是通过 1/2 波片加格兰棱镜或者衰减片, 直接改变入射激光的光功率达到相同效果<sup>[10]</sup>。由于 Z 扫描技术中光斑大小随样品移动而不断变化,

对于大多数机械剥离的样品而言, 光斑极可能超出样品区域, 无法保证测试的准确性. 本文将传统的 I 扫描系统改进为微区 I 扫描系统, 提高了信噪比的同时将光斑大小控制在  $5\ \mu\text{m}$  以内, 适用于机械剥离样品的测试.

首先用  $400\ \text{nm}$  飞秒激光入射  $\text{GeSe}_2$  样品, 激光偏振以  $15^\circ$  为步长旋转  $180^\circ$ , 实验结果见图 3(a), 为显示清晰, 仅给出间隔  $30^\circ$  的数据外加  $90^\circ$  附近两个数据.  $400\ \text{nm}$  激光的光子能量 ( $3.1\ \text{eV}$ ) 大于  $\text{GeSe}_2$  的带隙 (约  $2.73\ \text{eV}$ ), 通常呈现饱和吸收特征, 即当高峰值功率激光入射材料时, 由于价带电子不断吸收光子跃迁进入导带, 可供激发的电子减少, 导带能态逐渐被占满, 材料吸收系数  $\alpha$  随光强的增大而减小, 使得材料的透过率  $T$  先增大而后达到饱和值. 但是图 3(a) 呈现的反饱和趋势表明, 传统的饱和吸收模型不能很好描述此时的非线性吸收过程, 其中很可能伴有激发态吸收, 它是在光强更强的情况下, 由于价带中的电子吸收光子跃迁至导带后, 导带内部的激发态电子进一步吸收光子

继续向上能级跃迁导致的, 故会使得材料吸收增加, 透过率下降, 呈现与饱和吸收相反的趋势.

基于比尔-朗伯定律, 光经过一个厚度为  $z$  的光学介质后, 光强  $I$  的变化为

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I, \quad (7)$$

式中,  $\alpha(I)$  为与光强相关的吸收系数, 传统饱和吸收情况下

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (8)$$

其中,  $\alpha_0$  为线性吸收系数,  $I_s$  为饱和吸收光强. 但是该模型不适用于当前情况, 需额外考虑激发态吸收项, 则吸收系数表示为<sup>[41]</sup>

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{1,s}} + \frac{\beta_0 I}{1 + (I/I_{2,s})^2}, \quad (9)$$

式中,  $I_{1,s}$  表示线性吸收系数  $\alpha_0$  的饱和光强,  $\beta_0$  表示激发态吸收系数,  $I_{2,s}$  表示激发态吸收的饱和光强. 利用模型 (7) 式和 (9) 式对 I 扫描的实验结果进行拟合, 可以得到调制深度  $\delta T = T_{\max} - T_{\min}$

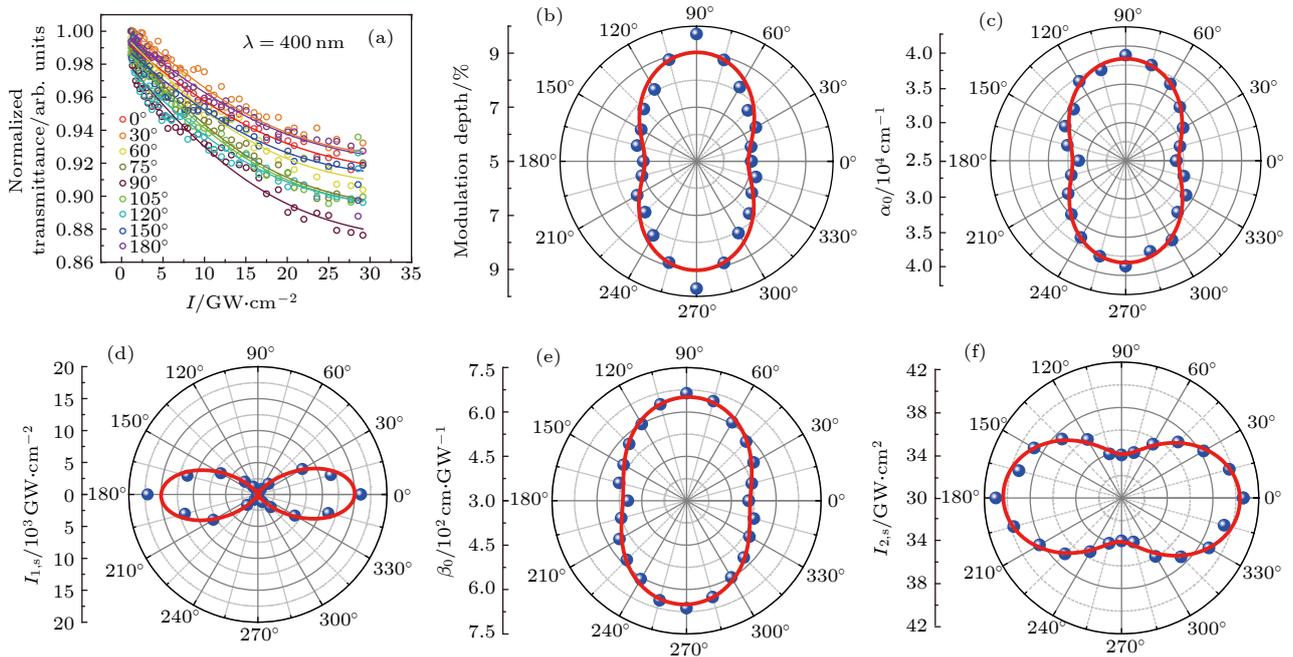


图 3  $400\ \text{nm}$  非共振激发下不同偏振方向的叠加态吸收实验结果 (a) I 扫描实验结果, 圆圈表示实验数据, 实线表示激发态吸收拟合曲线; (b) 偏振相关的非线性调制深度极坐标图; (c) 偏振相关的线性吸收系数  $\alpha_0$  变化趋势极坐标图; (d) 偏振相关饱和吸收光强  $I_{1,s}$  极坐标图; (e) 偏振相关的激发态吸收系数  $\beta_0$  变化趋势极坐标图; (f) 激发态吸收的偏振相关饱和光强  $I_{2,s}$  极坐标图

Fig. 3. Experimental results of superposition state absorption of different polarization directions under  $400\ \text{nm}$  non-resonant excitation: (a) Results of the I-scan experiment. The circles indicate the experimental data, and the solid lines indicate the excited state absorption curve; (b) polarization-dependent non-linear modulation depth polar plot; (c) polar plot of the change in polarization-dependent linear absorption coefficient  $\alpha_0$ ; (d) polarization diagram of polarization-dependent saturated absorption intensity  $I_{1,s}$ ; (e) polarization diagram of the polarization-dependent excited state absorption coefficient  $\beta_0$ ; (f) polarized graph of polarization-dependent saturation light intensity  $I_{2,s}$  absorbed by the excited state.

表 1 400 nm 非共振激发偏振相关的 I 扫描非线性叠加态吸收参数的拟合结果

Table 1. Fitting results of I-scan nonlinear superposition state absorption parameters related to 400 nm non-resonant excitation polarization.

Polarization/(°)	$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	$\beta_0/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	$I_{1,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_{2,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\delta T/\%$
0	31559	508	15947	41	7.0
30	33593	559	7962	38	7.5
60	36579	606	972	35	8.2
90	38790	663	349	34	9.7
120	36972	599	1394	36	8.1
150	34029	543	6629	39	7.3
180	31062	496	17082	41	7.0

(表征非线性吸收的整体特性)、线性吸收系数  $\alpha_0$ 、饱和吸收光强  $I_{1,s}$ 、激发态吸收系数  $\beta_0$  及激发态吸收的饱和项  $I_{2,s}$ 。拟合结果的极坐标分别如图 3(b)—(f) 所示, 部分拟合数据由表 1 列出。

通过对比图 3(b) 与图 2(e) 发现, 调制深度的极坐标图轴向与线性吸收率的基本符合, 即非线性吸收整体的偏振依赖特性与线性吸收相似。入射激光偏振  $90^\circ$  时, 调制深度最大, 为 9.7%,  $0^\circ$  时最小, 为 7.0%。通过改变偏振方向, 调制深度的动态可调范围为 2.7%。由于  $\text{GeSe}_2$  的非线性吸收为饱和吸收与激发态吸收的叠加, 下面进行具体讨论。

饱和吸收对应于 (9) 式中的前项。线性吸收系数  $\alpha_0$  的拟合结果如图 3(c) 所示, 该参数反映出电子由下能级至上能级跃迁的概率,  $0^\circ$  偏振方向激发  $\text{GeSe}_2$  中的电子由价带跃迁至导带内部的概率最低,  $90^\circ$  偏振方向概率最高。饱和吸收光强  $I_{1,s}$  取决于两个因素: 从下能级到上能级的跃迁概率以及上、下能级的态密度<sup>[41]</sup>, 前者由线性吸收系数  $\alpha_0$  反映, 后者为单位能量间隔的可占据状态数, 决定了下能级可被激发的电子以及上能级可供电子填充的态数, 与电子能带结构有关。跃迁概率越小, 态密度越大, 材料吸收越难饱和, 饱和光强越大。因此, 饱和吸收光强  $I_{1,s}$  的偏振依赖特性不仅与线性吸收系数  $\alpha_0$  相关, 而且上、下能级受态密度的影响, 故其极坐标图的纺锤形长轴与  $\alpha_0$  的短轴恰好相合, 但偏振依赖程度比之更高。

激发态吸收对应于 (9) 式中的后一项, 激发态吸收系数  $\beta_0$  可以反映电子由激发态跃迁至上能级的概率, 激发态吸收的饱和项  $I_{2,s}$  类似于饱和吸收光强, 由激发态向上能级的跃迁概率以及态密度共同决定。如图 3(e) 所示, 激发态吸收系数  $\beta_0$  最小的偏振方向与  $\alpha_0$  是一致的, 即在 400 nm 非共振激发

的情况下, 激发态电子向更高能态跃迁与价带电子向导带跃迁的概率具有相同的偏振依赖特性。对激发态吸收而言, 价带电子跃迁到导带的概率越大将会导致激发态电子填充的密度越大, 使得激发态吸收更难饱和, 而较高的激发态电子跃迁概率会使得激发态吸收更易于饱和, 二者相反的作用减小了激发态吸收的偏振依赖程度, 导致在 400 nm 非共振激发波段, 材料对不同偏振激光的非线性吸收程度差异较小。

450 nm 近共振激发条件下的非线性响应实验结果如图 4(a) 所示, 可明显看出样品对此波段不同偏振激光的非线性吸收区别更大。当峰值功率达到  $50 \text{ GW}/\text{cm}^2$  时,  $0^\circ$  偏振光的归一化透过率趋于定值, 非线性吸收出现较为明显的反饱和趋势, 与之不同的是,  $90^\circ$  偏振光的归一化透过率继续呈明显下降的趋势。同样采用拟合公式 (7) 和 (9) 对不同偏振下的实验结果进行拟合, 可得调制深度由  $0^\circ$  偏振方向的 4.6% 增长至  $90^\circ$  偏振方向的 9.9%, 动态调制深度可达 5.3%, 远高于 400 nm 非共振激发条件下的 2.7%。

值得注意的是, 在 450 nm 近共振激发状态下, 线性吸收系数  $\alpha_0$  与激发态吸收系数  $\beta_0$  对偏振的依赖特性恰好相反, 如图 4(c) 和图 4(e) 所示。以  $0^\circ$  偏振方向非线性吸收为例, 该偏振方向的线性吸收系数  $\alpha_0$  极小, 表明此时电子由价带跃迁至导带底的概率最低, 则相应激发态电子密度低, 同时该偏振激光的激发态吸收系数  $\beta_0$  为极大值, 即此时激发态吸收发生的概率最大, 二者均使得该偏振下激发态吸收更快饱和, 它们的共同作用加强了激发态吸收的偏振依赖程度, 导致在 450 nm 近共振激发波段, 材料对不同偏振激光的非线性吸收程度差异很大。450 nm 近共振激发偏振相关的 I 扫描部分

相关参数的拟合结果见表 2, 表中所列拟合参数与图 4 对应.

对比 400 与 450 nm 的波长处的偏振选择非线性光学响应, 它们的饱和吸收模式对偏振的依赖特性是类似的, 最大的区别在于线性吸收系数  $\alpha_0$  与激发态吸收系数  $\beta_0$  对偏振的依赖特性是否相同, 二者相反的偏振依赖特性可以放大偏振对激发态吸收模式的影响, 从而导致了不同波段非线性吸收

曲线偏振依赖程度的明显差异. 进一步对非线性吸收中的饱和吸收与激发态吸收的占比进行讨论. 由于微区 I-扫描在不同波长处 GeSe<sub>2</sub> 实验结果呈现的都是反饱和趋势, 说明了在共振与非共振波长处激发态吸收都是占据主导地位. 但是, 激发态吸收所占的比例随波长与偏振的不同而略微有所区别. 首先, 在共振激发与非共振波长的情况下, 沿 90° 偏振方向的激发态吸收的占比高于沿 0° 偏振方向

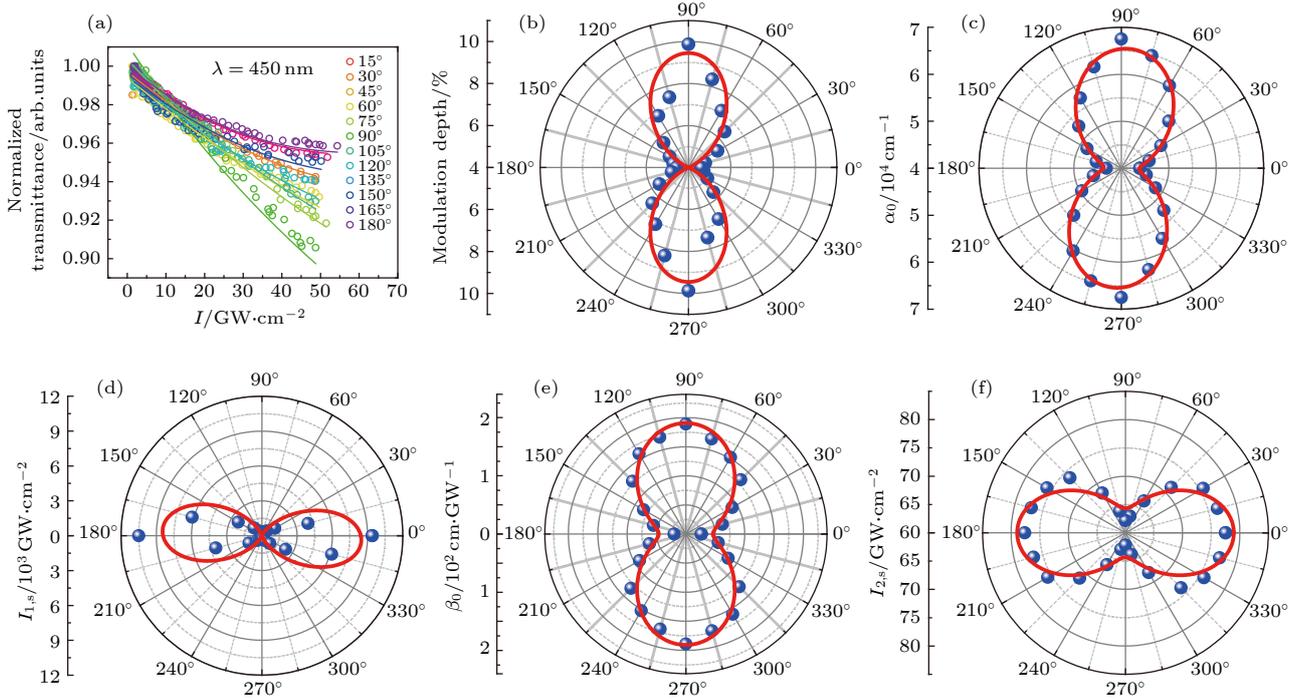


图 4 450 nm 近共振激发下不同偏振方向的叠加态吸收实验结果 (a) I 扫描实验结果, 圆圈表示实验数据, 实线表示激发态吸收拟合曲线; (b) 偏振相关的非线性调制深度极坐标图; (c) 偏振相关的线性吸收系数  $\alpha_0$  变化趋势极坐标图; (d) 饱和吸收的偏振相关饱和光强  $I_{1,s}$  极坐标图; (e) 偏振相关的激发态吸收系数  $\beta_0$  变化趋势极坐标图; (f) 激发态吸收的偏振相关饱和光强  $I_{2,s}$  极坐标图

Fig. 4. Experimental results of superposition state absorption of different polarization directions under 450 nm non-resonant excitation: (a) Results of the I-scan experiment. The circles indicate the experimental data, and the solid lines indicate the excited state absorption curve; (b) polarization-dependent non-linear modulation depth polar plot; (c) polar plot of the change in polarization-dependent linear absorption coefficient  $\alpha_0$ ; (d) polarization diagram of polarization-dependent saturated absorption intensity  $I_{1,s}$ ; (e) polarization diagram of the polarization-dependent excited state absorption coefficient  $\beta_0$ ; (f) polarized graph of polarization-dependent saturation light intensity  $I_{2,s}$  absorbed by the excited state.

表 2 450 nm 近共振激发偏振相关的 I 扫描非线性叠加态吸收参数的拟合结果

Table 2. Fitting results of I-scan nonlinear superposition state absorption parameters related to 450 nm non-resonant excitation polarization.

Polarization/(°)	$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$	$\beta_0/\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	$I_{1,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_{2,s}/\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\delta T/\%$
0	43909	175	9390	63	4.6
30	49631	157	1258	69	5.6
60	60289	65	409	75	7.1
90	67501	22	188	79	9.9
120	57266	81	469	76	6.8
150	48345	158	2333	68	5.0
180	43173	176	10483	62	4.6

激发态吸收的占比,且该占比随着偏振角度的减小而减小.另外一方面,同样对于 $90^\circ$ 偏振方向,在近共振时由价带向导带跃迁的概率较低,此时激发态更易于发生,故此时激发态吸收的占比将高于非共振时的占比;同样的趋势也出现在 $0^\circ$ 偏振方向.值得注意的是,由于激发吸收在共振条件下与偏振的相关性更强,因此在 $90^\circ$ 方向上随波长远离共振区激发态吸收的占比减小量大于 $0^\circ$ 方向的占比减小量.

由于 $\text{GeSe}_2$ 材料的光学非线性吸收在不同偏振下动态调制深度很大,它将有潜力应用于偏振选择的非线性吸收型全光开关[42].目前,研究者对全光开关的研究主要集中于两类:一类是线性全光开关,另一类则是非线性全光开关.线性全光开关是利用光学干涉效应实现的.而非线性全光开关则是利用了材料的非线性光学特性实现一束调制光对另一束被调制光的控制,使得被调制光的状态可被识别为“开”或“关”.近年来,随着光计算和光学神经网络的兴起,全光开关需要以更快地发展速度跟上时代的步伐.二维材料在全光开关的应用中,有两类主流的非线性光学解决方案,一类是利用光克尔效应实现的全光开关[43,44],另一类则是偏振选择的非线性吸收型的全光开关[24].其中,光克尔效应型的全光开关一个较为明显的优势是可实现在高达18 GHz的频率下调制高速信号的波长转换.对于各向异性材料 $\text{GeSe}_2$ 而言,则适用于偏振选择的非线性吸收型的全光开关(后文简称偏振型全光开关)应用.偏振选择型全光开关则以高达44%的调制深度差而凸显其优势[24].偏振型全光开关是利用一束不同偏振的调制光激发二维材料,使之处于不同的非线性吸收状态,进而改变信号光的透过率.由于 $\text{GeSe}_2$ 是一类各向异性强的二维半导体,且在非线性光学中表现出较好的性能.在应用于全光开关时,可以分别利用偏振方向沿着 $a$ 轴和 $b$ 轴的高脉冲功率的调制光对二维材料的非线性吸收状态进行调制,进而改变信号光的透过率.具体而言,根据 $\text{GeSe}_2$ 的非线性吸收结果,可以预测一种偏振全光开关的实现方案,如图5所示:利用格兰棱镜将调制光的偏振方向设置为沿 $x$ 轴( $a$ -轴)入射 $\text{GeSe}_2$ ,此时将使得二维材料对信号光的透过率为“开”的状态;另外,偏振方向设置为沿 $y$ 轴( $b$ -轴)入射 $\text{GeSe}_2$ 时,此时二维材料对信号光的透过率调制为“关”的状态.通过该手段,最后可利用 $\text{GeSe}_2$ 的各向异性特性来实现偏振型全光开关.

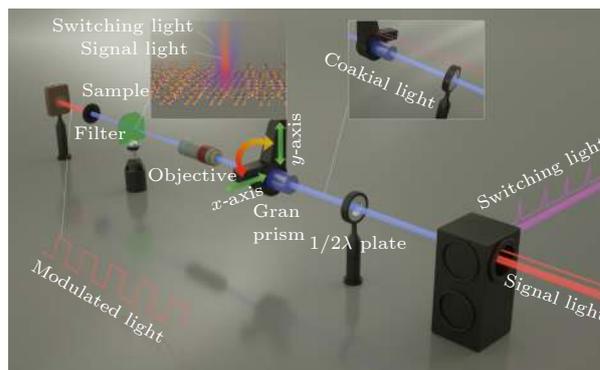


图5  $\text{GeSe}_2$  偏振型全光开关的原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of  $\text{GeSe}_2$  based polarized-dependent all-optical switching.

## 4 结 论

利用机械剥离的方式得到了88 nm厚的各向异性 $\text{GeSe}_2$ 纳米片,通过AFM和偏振相关的拉曼光谱分别对 $\text{GeSe}_2$ 纳米片的层厚、晶格取向进行了表征.为摸索非线性测试波长条件,本文使用偏振选择的线性吸收谱研究了 $\text{GeSe}_2$ 的各向异性吸收能带,其中 $a$ 轴方向的能带 $E_{g,a}$ 最小,为2.711 eV,而 $b$ 轴方向的能带 $E_{g,b}$ 最大,为2.732 eV.最后利用偏振选择的微区I扫描实验系统,分别在400和450 nm波段对该样品的各向异性非线性吸收响应进行测试.结果表明,样品的非线性吸收模式为饱和吸收和激发态吸收的叠加态,动态调制深度在450 nm近共振能带位置处值最大,达到5.3%,400 nm处仅为2.7%.而且,激发态吸收模式的偏振选择特性在近共振波长处对偏振较为敏感,因此可以通过控制不同位置处的激发波长主动调整动态调制深度.本工作为 $\text{GeSe}_2$ 在全光开关的应用上打下了理论基础.

## 参考文献

- [1] 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
- [2] Jiang T, Liu H, Huang D, Zhang S, Li Y, Gong X, Shen Y R, Liu W T, Wu S 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 825
- [3] Zhang J, Ouyang H, Zheng X, You J, Chen R, Zhou T, Sui Y, Liu Y, Cheng X, Jiang T 2018 *Opt. Lett.* **43** 243
- [4] Wang R, Ruzicka B A, Kumar N, Bellus M Z, Chiu H Y, Zhao H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045406
- [5] Ling W J, Xia T, Dong Z, Liu Q, Lu F P, Wang Y G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 114207 (in Chinese) [令维军, 夏涛, 董忠, 刘勍, 路飞平, 王勇刚 2017 物理学报 **66** 114207]
- [6] Hu Y, Jiang T, Zhou J, Hao H, Sun H, Ouyang H, Tong M,

- Tang Y, Li H, You J, Zheng X, Xu Z, Cheng X 2019 *Nano Energy* **68** 104280
- [7] Tang Y, Zhang Y, Ouyang H, Zhao M, Hao H, Wei K, Li H, Sui Y, You J, Zheng X, Xu Z, Cheng X, Shi L, Jiang T 2020 *Laser Photonics Rev.* 1900419
- [8] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [9] Sobota J A, Yang S L, Kemper A F, Lee J J, Schmitt F T, Li W, Moore R G, Analytis J G, Fisher I R, Kirchmann P S, Devereaux T P, Shen Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 136802
- [10] Zhang J, Jiang T, Zhou T, Ouyang H, Zhang C X, Xin Z, Wang Z Y, Cheng X a 2018 *Photonics Res.* **6** 14
- [11] Jiang T, Miao R, Zhao J, Xu Z, Zhou T, Wei K, You J, Zheng X, Wang Z, Cheng X A 2019 *Chin. Opt. Lett.* **17** 020005
- [12] Liu C, Liu X R 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 175 (in Chinese) [刘畅, 刘祥瑞 2019 物理学报 **68** 175]
- [13] Luo Z, Maassen J, Deng Y, Du Y, Garrelts R P, Lundstrom M S, Ye P D, Xu X 2015 *Nat. Commun.* **6** 8572
- [14] Youngblood N, Peng R, Nemilentsau A, Low T, Li M 2016 *ACS Photonics* **4** 8
- [15] Zhou Y, Zhang M, Guo Z, Miao L, Han S-T, Wang Z, Zhang X, Zhang H, Peng Z 2017 *Mater. Horiz.* **4** 997
- [16] Bao Q, Loh K P 2012 *ACS Nano* **6** 3677
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [18] Guo B, Xiao Q L, Wang S H, Zhang H 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800327
- [19] Yang Y, Wang X, Liu S C, Li Z, Sun Z, Hu C, Xue D J, Zhang G, Hu J S 2019 *Adv. Sci.* **6** 1801810
- [20] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [21] Zheng J, Yang Z, Si C, Liang Z, Chen X, Cao R, Guo Z, Wang K, Zhang Y, Ji J, Zhang M, Fan D, Zhang H 2017 *ACS Photonics* **4** 1466
- [22] Tan D Z, Lim H E, Wang F, Mohamed N B, Mouri S, Zhang W J, Miyauchi Y H, Ohfuchi M, Matsuda K 2016 *Nano Res.* **10** 546
- [23] Huang D H, Wan M J, Wang F H, Yang J S, Cao Q L, Wang J H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 063102 (in Chinese) [黄多辉, 万明杰, 王藩侯, 杨俊升, 曹启龙, 王金花 2016 物理学报 **65** 063102]
- [24] Zhang C X, Ouyang H, Miao R L, Sui Y Z, Hao H, Tang Y X, You J, Zheng X, Xu Z J, Cheng X A, Jiang T 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900631
- [25] Aslan O B, Chenet D A, van der Zande A M, Hone J C, Heinz T F 2015 *ACS Photonics* **3** 96
- [26] Zhao H, Wu J, Zhong H, Guo Q, Wang X, Xia F, Yang L, Tan P, Wang H 2015 *Nano Res.* **8** 3651
- [27] Jang H, Ryder C R, Wood J D, Hersam M C, Cahill D G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700650
- [28] Villegas C E P, Rocha A R, Marini A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 134306
- [29] Lin Y C, Komsa H P, Yeh C H, Bjorkman T, Liang Z Y, Ho C H, Huang Y S, Chiu P W, Krasheninnikov A V, Suenaga K 2015 *ACS Nano* **9** 11249
- [30] Gomes L C, Trevisanutto P E, Carvalho A, Rodin A S, Castro Neto A H 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155428
- [31] Wei Z M, Xia J B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 48 (in Chinese) [魏钟鸣, 夏建白 2019 物理学报 **68** 48]
- [32] Zhou X, Hu X, Zhou S, Zhang Q, Li H, Zhai T 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703858
- [33] Yang Y, Liu S C, Yang W, Li Z, Wang Y, Wang X, Zhang S, Zhang Y, Long M, Zhang G, Xue D J, Hu J S, Wan L J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4150
- [34] Yan Y, Xiong W, Li S, Zhao K, Wang X, Su J, Song X, Li X, Zhang S, Yang H, Liu X, Jiang L, Zhai T, Xia C, Li J, Wei Z 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900622
- [35] Cao M, Cheng B, Xiao L, Zhao J, Su X, Xiao Y, Lei S 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 5207
- [36] Ling X, Huang S, Hasdeo E H, Liang L, Parkin W M, Tatsumi Y, Nugraha A R, Puzos A A, Das P M, Sumpter B G, Geohegan D B, Kong J, Saito R, Drndic M, Meunier V, Dresselhaus M S 2016 *Nano Lett.* **16** 2260
- [37] Yang S, Liu Y, Wu M, Zhao L D, Lin Z, Cheng H C, Wang Y, Jiang C, Wei S-H, Huang L, Huang Y, Duan X 2017 *Nano Res.* **11** 554
- [38] Wu L, Patankar S, Morimoto T, Nair N L, Thewalt E, Little A, Analytis J G, Moore J E, Orenstein J 2016 *Nat. Phys.* **13** 350
- [39] Zhang S, Dong N, McEvoy N, O'Brien M, Winters S, Berner N C, Yim C, Li Y, Zhang X, Chen Z, Zhang L, Duesberg G S, Wang J 2015 *ACS Nano* **9** 7142
- [40] Liu F, Xing Q R, Hu M L, Li Y F, Wang C L, Chai L, Wang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 704 (in Chinese) [刘丰, 邢岐荣, 胡明列, 栗岩锋, 王昌雷, 柴路, 王清月 2011 物理学报 **60** 704]
- [41] Meng X, Zhou Y, Chen K, Roberts R H, Wu W, Lin J F, Chen R T, Xu X, Wang Y 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800137
- [42] Chen H, Wang C, Ouyang H, Song Y, Jiang T 2020 *Nanophotonics*
- [43] Wang K, Chen Y, Zheng J, Ge Y, Ji J, Song Y, Zhang H 2019 *Nanotechnol.* **30** 415202
- [44] Song Y, Chen Y, Jiang X, Liang W, Wang K, Liang Z, Ge Y, Zhang F, Wu L, Zheng J, Ji J, Zhang H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701287

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

# Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe<sub>2</sub><sup>\*</sup>

Ouyang Hao<sup>1)2)3)#</sup> Hu Si-Yang<sup>1)#</sup> Shen Man-Ling<sup>1)2)3)</sup> Zhang Chen-Xi<sup>1)</sup>

Cheng Xiang-Ai<sup>1)2)3)</sup> Jiang Tian<sup>2)†</sup>

1) (*College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

2) (*State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Changsha 410073, China*)

3) (*Hunan Provincial Key Laboratory of High Energy Laser Technology, Changsha 410073, China*)

( Received 25 March 2020; revised manuscript received 11 April 2020 )

## Abstract

Germanium diselenide (GeSe<sub>2</sub>), a layered IV-VI semiconductor, has an in-plane anisotropic structure and a wide band gap, exhibiting unique optical, electrical, and thermal properties. In this paper, polarization axis Raman spectrum and linear absorption spectrum are used to characterize the crystal axis orientation and energy band characteristics of GeSe<sub>2</sub> flake, respectively. Based on the results, a micro-domain I scan system is used to study the optical nonlinear absorption mechanism of GeSe<sub>2</sub> near the resonance band. The results show that the nonlinear absorption mechanism in GeSe<sub>2</sub> is a superposition of saturation absorption and excited state absorption, and is strongly dependent on the polarization and wavelength of incident light. Under near-resonance excitation (450 nm), the excited state absorption is more greatly dependent on polarization. With different polarizations of incident light, the modulation depth can be changed from 4.6% to 9.9%; for non-resonant excitation (400 nm), the modulation depth only changes from 7.0% to 9.7%. At the same time, compared with saturation absorption, the polarization-dependent excited state absorption is greatly affected by the distance away from the resonance excitation wavelength.

**Keywords:** anisotropy, excited state absorption, micro-domain I-scan

**PACS:** 42.65.-k, 42.70.Nq

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200443

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11802339, 11805276, 61805282, 61801498, 11804387, 11902358), the Scientific Researches Foundation of National University of Defense Technology, China (Grant Nos. ZK16-03-59, ZK18-01-03, ZK18-03-36, ZK18-03-22), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2016JJ1021), the Open Director Fund of State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, China (Grant No. SKL2018ZR05), the Open Research Fund of Hunan Provincial Key Laboratory of High Energy Technology, China (Grant No. GNJGJS03), the Opening Foundation of State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, China (Grant No. SKLLIM1702), and the Youth Talent Lifting Project, China (Grant No. 17-JCJQ-QT-004).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [tjiang@nudt.edu.cn](mailto:tjiang@nudt.edu.cn)



## 偏振动态可调耗散孤子光纤激光器实验研究

赵畅 黄千千 黄梓楠 戴礼龙 Sergeyev Sergey Rozhin Aleksey 牟成博

### Experimental study on dissipative soliton fiber laser with dynamically tunable polarization trajectory

Zhao Chang Huang Qian-Qian Huang Zi-Nan Dai Li-Long Sergeyev Sergey Rozhin Aleksey Mou Cheng-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184218 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201305

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201305>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于偏振依赖多模-单模-多模光纤滤波器的波长间隔可调谐双波长掺铒光纤激光器

Continuously spacing-tunable dual-wavelength erbium-doped fiber laser based on polarization-dependent in-line multimode-single-mode-multimode fiber filter

物理学报. 2019, 68(15): 154202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190297>

1064 nm 固体激光器和光纤激光器在制备压缩真空态光场实验中的对比研究

Comparative study of squeezed vacuum states prepared by using 1064-nm solid-state and fiber-laser as pump source

物理学报. 2019, 68(12): 124201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182304>

光纤激光器中包层功率剥离器散热性能的优化

Optimization of thermal performance of cladding power stripper in fiber laser

物理学报. 2020, 69(1): 014204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191093>

530 W 全光纤结构连续掺铥光纤激光器

530 W all-fiber continuous-wave Tm-doped fiber laser

物理学报. 2020, 69(18): 184209 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200466>

基于1556 nm 光纤激光器频率分裂效应的应力测量

Stress measurement based on 1556 nm fiber laser frequency splitting effect

物理学报. 2019, 68(10): 104201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182171>

基于噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术实现光纤激光器到1530.58 nm NH<sub>3</sub>亚多普勒饱和光谱的频率锁定

Frequency locking of fiber laser to 1530.58 nm NH<sub>3</sub> sub-Doppler saturation spectrum based on noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy technique

物理学报. 2018, 67(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172541>

专题: 低维材料非线性光学与器件

## 偏振动态可调耗散孤子光纤激光器实验研究\*

赵畅<sup>1)</sup> 黄千千<sup>1)</sup> 黄梓楠<sup>1)</sup> 戴礼龙<sup>1)</sup> Sergeyev Sergey<sup>2)</sup>Rozhin Aleksey<sup>2)</sup> 牟成博<sup>1)†</sup>

1) (上海大学, 特种光纤与光接入网重点实验室, 上海先进通信与数据科学研究院,

特种光纤与先进通信国际合作联合实验室, 上海 200444)

2) (阿斯顿大学, 阿斯顿光子技术研究所, 伯明翰 B47ET)

(2020年8月10日收到; 2020年8月27日收到修改稿)

实验搭建了一台基于碳纳米管的耗散孤子光纤激光器, 研究了耗散孤子的动态偏振特性. 在 160 mW 的抽运功率下, 得到了稳定的单脉冲耗散孤子. 通过调整腔内的偏振控制器, 得到了庞加莱球上为固定点形式吸引子的偏振锁定矢量耗散孤子. 单向机械调节腔内偏振控制器可以调控偏振锁定吸引子向极限环吸引子的演化, 且实现极限环区域可控. 对比不同偏振吸引子下的偏振度发现, 偏振度的高低和偏振吸引子覆盖区域面积成反比. 因此, 可以通过偏振度的大小定量地判断吸引子是否为偏振锁定. 该工作对于研究新型偏振可调激光器、探索激光器的物理机制具有指导意义.

关键词: 光纤激光器, 耗散孤子, 偏振吸引子

PACS: 42.65.Re, 42.81.Gs, 42.65.-k

DOI: 10.7498/aps.69.20201305

## 1 引言

近年来超短脉冲激光器由于其具有皮秒、飞秒甚至阿秒量级的脉宽, 极高峰值功率而被研究者广泛关注. 在开展超短脉冲研究时, 多数研究集中在脉冲周期、重复频率、峰值功率等性能指标的提升. 然而偏振作为光脉冲的一个重要特性, 研究相对较少. 1987年双折射光纤中的光脉冲传播理论建立后, 超短脉冲矢量特性开始进入人们的视野<sup>[1]</sup>. 众所周知, 由于光纤拉制过程及外界应力作用导致单模光纤并不是各向同性而是具有轻微双折射. 矢量孤子是一种具有正交偏振分量的孤立波在双折射光纤中传输时保持波形不变的稳态波. 在单模光纤中, 由于超短脉冲光场能够引起非线性双折射, 光孤子的正交偏振分量之间会产生非线性耦合. 依

据这种耦合可以把矢量孤子划分为偏振锁定矢量孤子<sup>[2-5]</sup>、偏振旋转锁定矢量孤子<sup>[6-8]</sup>及群速度锁定矢量孤子<sup>[9-10]</sup>等.

耗散孤子脉冲的产生得益于内部与外界能量的连续交换, 在这个过程中伴随着孤子不同部分能量的 redistribution<sup>[11]</sup>. 通过优化腔内光谱滤波效应、非线性及色散, 可以得到帽型光谱形状的典型耗散孤子. 耗散孤子同时具有高能量、宽光谱等特点, 研究耗散孤子的偏振演化可对未来研究新型高能激光器提供实验依据, 具有重要意义. 目前有很多研究者致力于耗散孤子矢量特性的研究<sup>[8,12-15]</sup>. 但是这些研究成果是基于偏振分束器来实现, 无法获得偏振态的相位信息, 也无法准确描述动态偏振变化过程及矢量脉冲的偏振度 (degree of polarization, DOP) 等信息, 尤其无法将动态偏振与吸引子联系起来.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61975107, 61605107) 和教育部“111 引智基地” (批准号: D20031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: moucl@shu.edu.cn

最近,超短脉冲偏振吸引子的研究逐渐受到关注.偏振吸引子是指在有限时间尺度上偏振态演化的一种趋势.使用偏振分析仪可以记录正交偏振分量相关的斯托克斯参数  $S_1, S_2, S_3$ .由这些斯托克斯参数决定的脉冲偏振态会在庞加莱球上呈现出偏振态的演化轨迹,这就形成了所谓的偏振吸引子.通过分析偏振吸引子、DOP 及对应的相位信息能够更好地理解超短脉冲偏振维度的物理机制.目前,已经在经典孤子脉冲激光器中实验观测到偏振锁定吸引子、偏振进动吸引子、极限环吸引子及双螺旋奇异吸引子<sup>[5,16–20]</sup>.还有研究者提出了新型理论模型研究了怪波的起源<sup>[21,22]</sup>.这些偏振行为和腔内各向异性、增益与双折射密切相关.

本文搭建了基于碳纳米管锁模的掺铒光纤激光器.在正色散耗散孤子域,实验观测到偏振锁定吸引子.固定抽运功率并且单向调节偏振控制器 (polarization controller, PC) 可以让偏振锁定吸引子逐渐变为极限环吸引子的形式.反方向调节可以重复这个过程.实验表明 DOP 的大小和极限环覆盖区域成反比.该研究表明可以仅通过调节腔内双折射来控制耗散孤子的偏振态动态演变,对于未来研究新型高能量偏振态可调激光振荡器具有指导意义.

## 2 实验装置

激光器的实验装置如图 1 所示,总腔长约为 14.5 m.我们使用长约 96 cm 的掺铒光纤 (erbium doped fiber, EDF) 作为激光器的增益介质,二阶色散为  $+66.1 \text{ ps}^2/\text{km}$ .使用 2 m 的色散补偿光纤 (dispersion compensate fiber, DCF) 使激光器工作在净正色散域,二阶色散为  $+163.96 \text{ ps}^2/\text{km}$ .其余腔内光纤为普通单模光纤,色散为  $-22 \text{ ps}^2/\text{km}$ .腔内的净腔色散为  $0.138 \text{ ps}^2$ ,因此能够产生耗散孤子.使用 980 nm 的半导体光源 (OV LINK) 作为抽运光,通过波分复用器 (wavelength division multiplexing, WDM) 与 EDF 相连.再使用 50:50 的耦合器 (optical coupler, OC) 分出一半能量用于腔外脉冲监测.腔内的 PC1 用于调节腔内双折射来优化腔内各向异性,抽运端的 PC2 用于调节抽运光的偏振态.偏振无关隔离器 (polarization independent isolator, PI-ISO) 用于保证光在激光器中的单向传输.使用碳纳米管作为可饱和吸收

体 (carbon nanotube saturable absorber, CNT-SA) 来产生锁模脉冲.

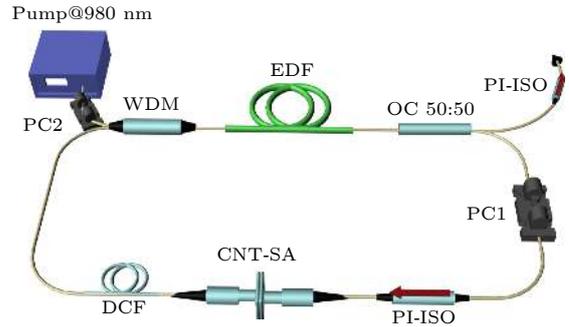


图 1 基于碳纳米管聚合物薄膜的锁模光纤激光器实验装置

Fig. 1. Schematic configuration of mode-locked all-fiber laser based on CNT-PVA film.

本文使用的探测仪器包括 12.5 GHz 带宽的光电探头 (Newport 818-BB-51F)、8 GHz 的示波器 (KEYSIGHT DSO90804A)、3.2 GHz 的信号分析仪 (SSA, 3032X)、商业自相关仪 (FEMTOCHROME, FR-103WS)、最大分辨率为  $0.02 \text{ nm}$  的光谱仪 (OSA, Yokogawa AQ6370C)、最大分辨率为  $1 \mu\text{s}$  商业偏振分析仪 (THORLABS, IPM5300).其中,偏振分析仪最大采样点数为 1024,因此最高能够探测 1 ms 时间尺度上的偏振态的演化.又因为脉冲的周期远小于  $1 \mu\text{s}$ ,因此庞加莱球上的偏振进化轨迹是一个平均的结果.但是这种平均结果不会影响偏振态演化的总体趋势.这种测量类似于光谱仪的测量,光谱仪也是平均的结果,但是可以表征脉冲的光谱特性.

## 3 实验结果和讨论

调节抽运功率至 160 mW,可以得到如图 2 所示的矢量耗散孤子 (vector dissipative soliton, VDS).图 2(a) 是典型的耗散孤子光谱.图 2(b) 给出了示波器测得的脉冲序列,脉冲序列间隔为 70.5 ns,对应 14.18 MHz 的基频.从图 2(c) 可以看出,在基频处的信噪比为 57.7 dB,内插图是带宽为 3 GHz 的射频谱.由脉冲序列和射频谱可知脉冲比较稳定,因此图 2(a) 所示的光谱上的毛刺是与偏振相关.图 2(d) 给出了使用偏振分析仪测量得到的偏振态演化轨迹.虽然从其他测量仪器上得到的数据显示该脉冲是一个稳态脉冲序列,但实际上脉冲偏振态在发生快速跳变.这也说明偏振态

在锁模光纤激光器中可以作为一个独立的维度存在. 仅通过光谱仪、示波器、频谱仪、自相关等传统观测手段不能完全确定脉冲的稳定性. 由于偏振烧孔效应, 所以锁模过程会改变增益介质的各向异性. 进一步通过腔内 PC 可以补偿腔内的线性或者圆形双折射. 在各向异性腔的拍长等于脉冲周期距离 (腔长), 且脉冲功率为恒定值情况下, 会形成偏振锁定矢量孤子 (polarization locked vector soliton, PLVS). 由于烧孔的深度和激光功率成正比, 因此周期性的功率振荡会引起增益介质各向异性的周期性调制 [17]. 如果脉冲周期距离等于拍长

的有理部分, 在多个脉冲周期后, 会在庞加莱球上形成第 1 个绕圆轨迹. 接着偏振态的轨迹就会以固定周期的方式进行相同轨迹的演化, 该固定周期为功率振荡的周期. 从图 2(e) 可以看出, 该图中周期大约为 300  $\mu\text{s}$ , 约为 4255 个脉冲周期, 即每隔 300  $\mu\text{s}$  偏振态的演化就会在庞加莱球上形成一个绕圆的轨迹并且不断地进行叠加. 从图 2(f) 可以看出, 快速跳变的偏振态会导致较低的 DOP, 而 DOP、相位差的变化周期与功率变化周期相同, 约为 300  $\mu\text{s}$ .

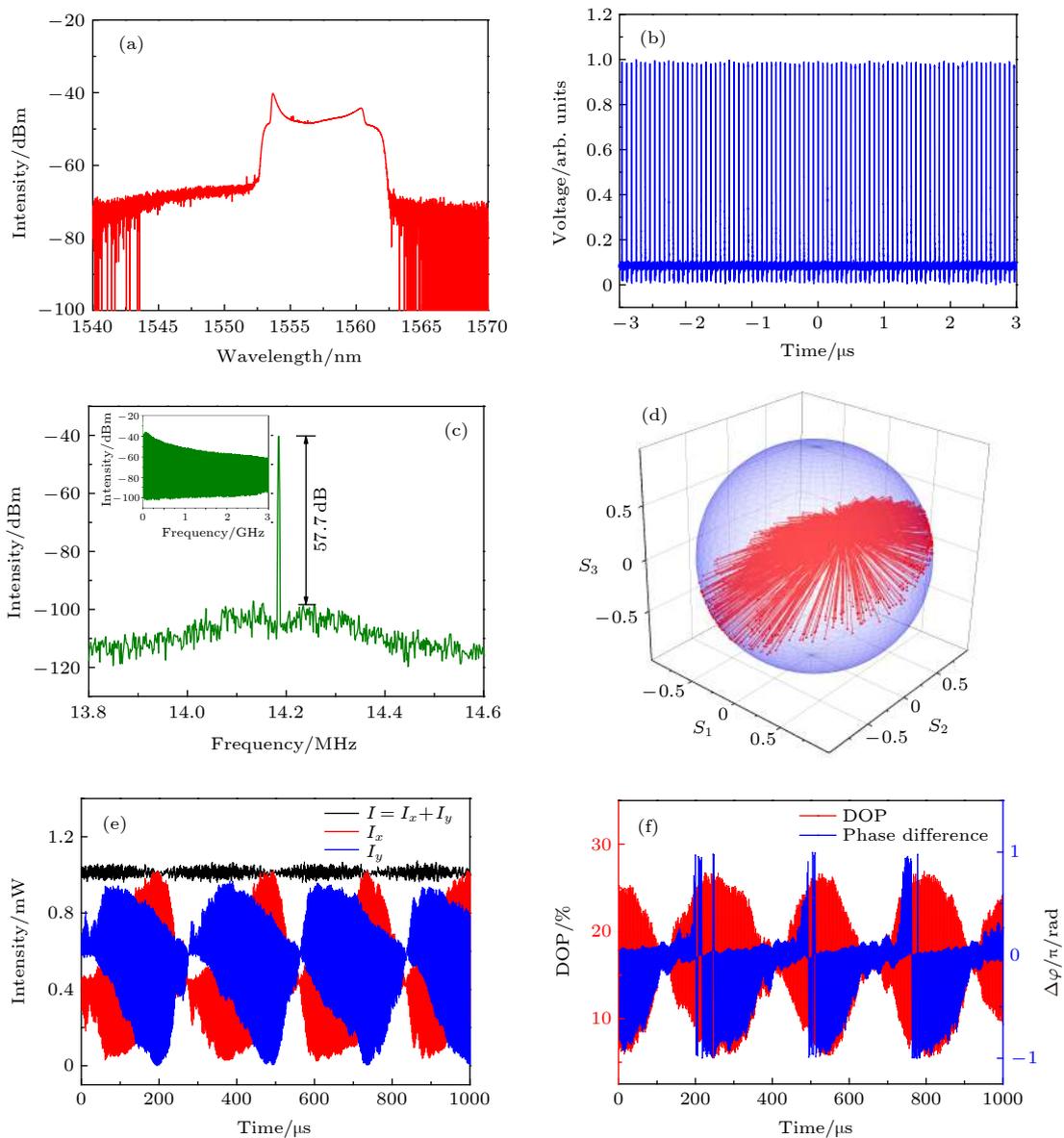


图 2 偏振进动 VDS (a) 典型耗散孤子光谱; (b) 示波器脉冲序列; (c) 基频处的信噪比, 插图为 3 GHz 带宽的射频谱; (d) 庞加莱球上偏振态演化轨迹; (e) 正交偏振分量的功率; (f) DOP 和相位差

Fig. 2. Polarization precession VDS: (a) Typical dissipative optical spectrum; (b) pulse trains measured by oscilloscope; (c) signal noise ratio at fundamental frequency where the inset shows radio-frequency spectrum over 3 GHz; (d) polarization evolution trace shown on Poincaré sphere; (e) power of two orthogonal polarization states; (f) DOP and phase difference.

由于光纤弯曲、光纤拉制等过程会产生随机双折射,腔内的双折射对于整个腔的各向异性产生较大的影响.但是在保证其他条件不变的情况下,通过挤压式PC定向扭转光纤可以在一定程度上实现腔内双折射补偿从而开展偏振吸引子规律性地动态调控,如图3所示.仍然保持抽运功率为160 mW,从图3(a)的曲线1—6可以看出,首先实现了偏振锁定耗散矢量孤子 (polarization locked vector dissipative soliton, PLVDS), 此时的偏振吸引子是固定点的形式 (图中曲线1和2). PLVDS是自然形成的,仅需要增加抽运即可实现.通过轻微调整PC可以得到明显的极限环吸引子 (图中曲线3—6).这种极限环吸引子的形成和腔内双折射有关,即使改变腔长也可以通过调节PC补偿腔内双折射从而形成极限环吸引子.朝一个方向缓慢旋转PC,可以发现极限环吸引子的覆盖区域不断发生变化.这是由于随着PC的调节,腔长和双折射长度的关系发生变化,偏振态轨迹在圆上漂移的幅度不同导致绕圆轨迹不同.此外,反向调节PC可以重复实现曲线6—1的过程.由此可见,超短脉冲动态偏振态的可控已经在一定程度上得到实现.图3(b)对应耗散孤子光谱的变化.可以看出随着PC的调节,光谱的谱宽不断减小,这是由于弯曲光纤产生的双折射引起的滤波效应<sup>[23,24]</sup>.图3(c)是相对应的DOP,当为输出脉冲为PLVDS时(对应偏振态轨迹1),偏振度最高,超过了90%.随着腔内各向异性的调节,偏振态跳变加快,因此DOP随之降低.通过对比图3(a)和图3(c)也可以看出,DOP的大小和极限环覆盖的面积成反比.因此可以得出经验方法,通过DOP值判断偏振态变化的快慢,以及是否是PLVDS.

腔长与线性双折射长度的关系可以解释这种极限环吸引子的形成.当腔长  $L_{cav}$  等于线性双折射长度  $L_{bir}$  或者圆形双折射长度  $L_{cir}$  时,偏振态可以每个周期重复出现,即出现偏振锁定的状态,此时具有很高的DOP,如图3(b)和图3(c)中的曲线1和2所示.当  $L_{cav} = L_{bir}/2$ , 归一化斯托克斯参数  $S_1, S_2, S_3$  关于  $S_1$  对称,当  $L_{cav} = L_{cir}/2$  时归一化斯托克斯参数关于  $S_3$  对称.此时,输出脉冲偏振态会以对称形式出现.当腔长  $L_{cav}$  相对于  $L_{bir}/2$  或  $L_{cir}/2$  出现轻微偏离时,庞加莱球上关于  $S_1$  或  $S_2$  对称的偏振轨迹会出现轻微漂移.这种漂

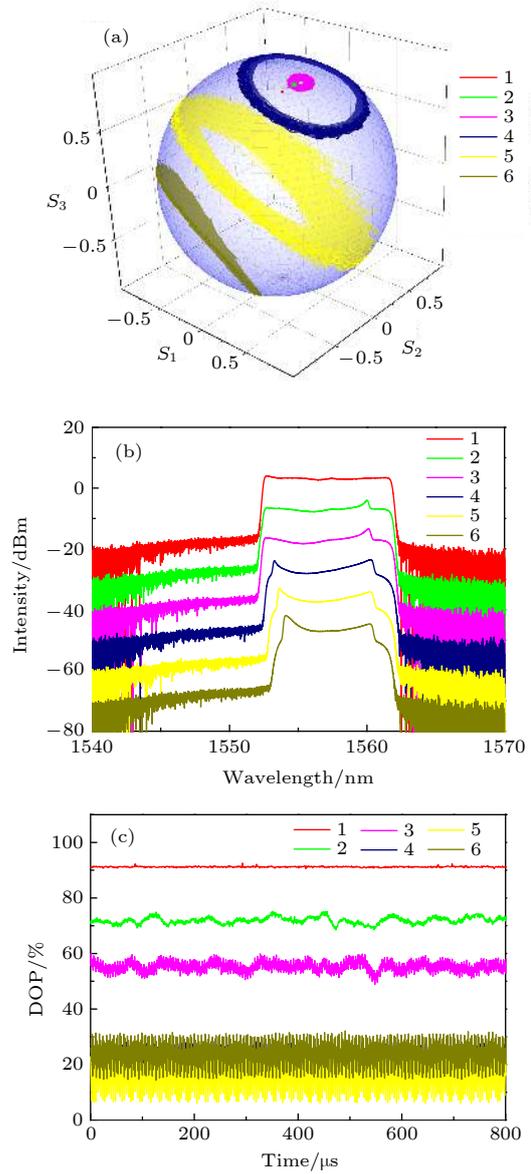


图3 160 mW 抽运功率下偏振吸引子的动态调控 (a) 单向调节PC对应偏振吸引子的变化; (b) 对应光谱变化; (c) 对应DOP的变化

Fig. 3. Dynamic adjustment of polarization attractor under the pump power of 160 mW: (a) Change of polarization by adjusting PC in one direction; (b) change of optical spectrum; (c) change of DOP.

移会随着时间不断叠加最终形成极限环.因此,当线性双折射和圆形双折射都存在的情况下,会形成相对于庞加莱球赤道倾斜的极限环.本文中脉冲基频约为14 MHz,考虑到偏振分析仪的最大分辨率为1 MHz,所以平均14个脉冲周期后,腔长和双折射长度的关系可以写为  $L_{cav} \sim L_b + L_b/(14N)$  或  $L_{cav} \sim L_{cir} + L_{cir}/(14N)$ , 这种关系可以通过调节腔内的偏振控制器来控制,其中  $N$  为有理整数.

当  $N$  越大时, 庞加莱球表面的下一个点相对于当前位置的漂移就越小. 所以当  $N$  比较小时就会出现图 2(d) 的偏振吸引子, 当  $N$  较大时会出现图 3(b) 和图 3(c) 中的曲线 3—6.

## 4 结 论

本文针对基于碳纳米管的耗散孤子激光器进行了偏振动力学的研究. 在 160 mW 的抽运功率下, 通过相位、功率变化、DOP 及偏振态吸引子的观测分析出偏振态的变化和演化周期. 调节 PC 能够改变腔内双折射, 引起腔内各向异性的不同程度的调制. 通过单向调节 PC 来调节腔长和双折射长度的关系, 从而可以得到偏振吸引子从偏振锁定吸引子到极限环规律性的演化过程, 实验展示了超短脉冲偏振吸引子的动态调控. 在本实验中, 吸引子覆盖区域越大, 偏振态跳变越快, 从而对应的 DOP 越低. 因此能够定量地从 DOP 判断是否为偏振锁定吸引子. 这是矢量耗散孤子的动态偏振可控的首次实验展示. 我们期待本研究可以对探索新型高能偏振可控激光器奠定实验基础, 同时在光谱学<sup>[25]</sup>、纳米粒子操纵<sup>[26]</sup>、安全通信<sup>[27]</sup>等领域具有应用价值.

## 参考文献

- [1] Menyuk C R 1987 *Opt. Lett.* **12** 614
- [2] Cundiff S T, Collings B C, Akhmediev N N, Soto-Crespo J M, Bergman K, Knox W H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3988
- [3] Collings B C, Cundiff S T, Akhmediev N N, Soto-Crespo J M, Bergman K, Knox W H 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 354
- [4] Zhang H, Tang D, Zhao L, Bao Q, Loh K P 2010 *Opt. Commun.* **283** 3334
- [5] Mou C, Sergeyev S, Rozhin A, Turistyn S 2011 *Opt. Lett.* **36** 3831
- [6] Zhao L M, Tang D Y, Zhang H, Wu X 2008 *Opt. Express* **16** 10053
- [7] Song Y F, Zhang H, Tang D Y, Shen D Y 2012 *Opt. Express* **20** 27283
- [8] Han M, Zhang S, Li X, Zhang H, Yang H, Yuan T 2015 *Opt. Express* **23** 2424
- [9] Tang D Y, Zhang H, Zhao L M, Xiang N, Wu X 2008 *Opt. Express* **16** 9528
- [10] Luo Y, Cheng J, Liu B, Sun Q, Li L, Fu S, Tang D, Zhao L, Liu D 2017 *Sci. Rep.* **7** 2369
- [11] Grelu P, Akhmediev N 2012 *Nat. Photonics* **6** 84
- [12] Wong J H, Wu K, Liu H H, Ouyang C, Wang H, Aditya S, Shum P, Fu S, Kelleher E J R, Chernov A, Obraztsova E D 2011 *Opt. Commun.* **284** 2007
- [13] Ning Q Y, Liu H, Zheng X W, Yu W, Luo A P, Huang X G, Luo Z C, Xu W C, Xu S H, Yang Z M 2014 *Opt. Express* **22** 11900
- [14] Wang Z, Wang B, Wang K, Long H, Lu P 2016 *Opt. Lett.* **41** 3619
- [15] Song Y, Shi X, Wu C, Tang D, Zhang H 2019 *Appl. Phys. Rev.* **6** 021313
- [16] Sergeyev S V, Mou C, Rozhin A, Turitsyn S K 2012 *Opt. Express* **20** 27434
- [17] Mou C, Sergeyev S V, Rozhin A G, Turitsyn S K 2013 *Opt. Express* **21** 26868
- [18] Tsaturian V, Sergeyev S V, Mou C, Rozhin A, Mikhailov V, Rabin B, Westbrook P S, Turitsyn S K 2013 *Sci. Rep.* **3** 3154
- [19] Habruseva T, Sergeyev S, Turitsyn S 2014 *Conference on Lasers and Electro-Optics San Jose, USA, June 8–13, 2014 paper JTh2A.26*
- [20] Sergeyev S V, Mou C, Turitsyna E G, Rozhin A, Turitsyn S K, Blow K 2014 *Light Sci. Appl.* **3** e131
- [21] Khashi H, Sergeyev S V, Mou C, Garcia A M, Araimi M A, Rozhin A, Kolpakov S, Kalashnikov V 2018 *Annalen der Physik* **530** 1700362
- [22] Khashi H J, Sergeyev S V, Araimi M A, Tarasov N, Rozhin A 2019 *Laser Phys. Lett.* **16** 035103
- [23] Zhang H, Tang D, Knize R J, Zhao L, Bao Q, Loh K P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 111112
- [24] Li X H, Wang Y G, Wang Y S, Hu X H, Zhao W, Liu X L, Jia Y, Gao C X, Zhang W, Yang Z, Li C, Shen D Y 2012 *IEEE Photonics J.* **4** 234
- [25] Zhdanovich S, Milner A A, Bloomquist C, Floss J, Averbukh I, Hepburn J W, Milner V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 243004
- [26] Jiang Y, Narushima T, Okamoto H 2010 *Nat. Phys.* **6** 1005
- [27] VanWiggeren G D, Roy R 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 097903

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

# Experimental study on dissipative soliton fiber laser with dynamically tunable polarization trajectory<sup>\*</sup>

Zhao Chang<sup>1)</sup> Huang Qian-Qian<sup>1)</sup> Huang Zi-Nan<sup>1)</sup> Dai Li-Long<sup>1)</sup>  
Sergeyev Sergey<sup>2)</sup> Rozhin Aleksey<sup>2)</sup> Mou Cheng-Bo<sup>1)†</sup>

1) (*Key Laboratory of Specialty Fiber Optics and Optical Access Networks, Shanghai Institute for Advanced Communication and Data Science, Joint International Research Laboratory of Specialty Fiber Optics and Advanced Communication, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*Aston Institute of Photonic Technologies (AIPT), Aston University, Birmingham B47ET, UK*)

( Received 10 August 2020; revised manuscript received 27 August 2020 )

## Abstract

In this paper, a dissipative soliton mode-locked fiber laser is established based on carbon nanotube in order to study the polarization dynamics of dissipative soliton by using a commercial polarimeter. Under the pump power of 160 mW, stable dissipative soliton are observed to have a limited cycle polarization trajectory shown on Poincare sphere, indicating the periodic modulation of anisotropy in cavity. The stable dissipative soliton possesses a high signal noise ratio of 57.7 dB at fundamental frequency. Moreover, the fast oscillation of state of polarization leads to a lower degree of polarization (DOP). In addition, the polarization controllers are employed to compensate for the birefringence in the cavity to adjust the ratio between cavity length and birefringence length. As a result, we can observe the polarization evolving from the polarization locked attractor to the limited cycle attractor by adjusting polarization controllers. It is noted that this dynamic polarization trajectory can be manually controlled. By comparing polarization attractor with DOP, it is clear that the size of trajectory shown on Poincare sphere is inversely proportional to DOP. We expect our work to be conducive to studying the physics in lasers and creating a new type of polarization tunable laser.

**Keywords:** fiber laser, dissipative soliton, polarization attractor

**PACS:** 42.65.Re, 42.81.Gs, 42.65.-k

**DOI:** 10.7498/aps.69.20201305

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61975107, 61605107) and the “111” project Ministry of Education of China (Grant No. D20031).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: mouc1@shu.edu.cn



## Ag@SiO<sub>2</sub>耦合结构设计及其对薄膜太阳能电池的响应调控

宫步青 陈小雨 王伟鹏 王治业 周华 沈向前

## Ag@SiO<sub>2</sub> coupled structure' s design and regulation and control of response to thin film solar cells

Gong Bu-Qing Chen Xiao-Yu Wang Wei-Peng Wang Zhi-Ye Zhou Hua Shen Xiang-Qian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 188801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200334

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200334>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

锥形二维光子晶体太阳能电池数值模拟

Numerical study on conical two-dimensional photonic crystal in silicon thin-film solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171689>

利用Ag@SiO<sub>2</sub>纳米粒子等离子体共振增强发光二极管辐射功率的数值研究

Numerical research of emission properties of localized surface plasmon resonance enhanced light-emitting diodes based on Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles

物理学报. 2017, 66(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237801>

肖特基钙钛矿太阳能电池结构与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

硒化锑薄膜太阳能电池的模拟与结构优化研究

Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells

物理学报. 2018, 67(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181745>

石墨烯与复合纳米结构SiO<sub>2</sub>@Au对染料敏化太阳能电池性能的协同优化

Significant enhancement of the performance of dye-sensitized solar cells with photoelectrode co-doped graphene and hybrid SiO<sub>2</sub>@Au nanostructure

物理学报. 2020, 69(16): 160201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191722>

硅异质结太阳能电池的物理机制和优化设计

Physical mechanism and optimal design of silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2017, 66(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.108801>

专题: 低维材料非线性光学与器件

# Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构设计及其对薄膜太阳能电池的响应调控\*

官步青<sup>1)</sup> 陈小雨<sup>1)</sup> 王伟鹏<sup>1)</sup> 王治业<sup>1)</sup> 周华<sup>2)</sup> 沈向前<sup>1)†</sup>

1) (新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

2) (山东大学物理学院, 济南 250100)

(2020年3月4日收到; 2020年3月19日收到修改稿)

Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米耦合结构同时具有等离激发和衍射散射特性, 可有效调控光波的行进路径和能量分布, 在薄膜太阳能电池陷光领域极具潜力. 本文基于时域有限差分方法和严格耦合波分析, 建立三维电磁仿真模型, 研究 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构对非晶硅电池光谱响应的调控机理, 通过优化设计, 得到高陷光电池器件. 结果表明: 当 Ag 和 SiO<sub>2</sub> 特征尺寸分别为 18 和 150 nm 时, 共振波和衍射波达到最优耦合, 通过耦合结构进入电池响应层的透射光谱最大, 相应量子效率显著增强. 与同尺寸的平面电池相比, 其光电转换效率从 7.19% 提高到 7.80%, 相对提高了 8.48%.

**关键词:** Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构, 陷光, 衍射散射, 等离激发**PACS:** 88.30.gg, 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.jj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200334

## 1 引言

微纳尺度光学调控是薄膜太阳能电池设计核心之一, 通过先进的光子管理技术, 薄膜电池可以在维持低成本等优势的同时达到相对较高的光电转化效率<sup>[1-5]</sup>. 传统的光子捕获方法受限于自身机理, 难以突破基于热平衡理论的 Yablonovitch 极限 (Y 极限)<sup>[6,7]</sup>. 设计具有高响应、宽波段的新型陷光结构是这一领域的研究焦点. 纳米尺度的金属/介质结构能与入射光波产生强烈的相互作用, 可有效调控光波行进路径和能量分布, 因而在光子设计领域备受关注<sup>[8-10]</sup>. 目前为止, 基于金属/介质的陷光研究主要以 Ag, Au, SiO<sub>2</sub> 等单一纳米结构为主<sup>[11-13]</sup>. 如 Atwater 和 Polman 等<sup>[1]</sup>设计了一系

列金属纳米结构, 研究发现, 纳尺度金属结构对入射平面波有强烈的散射、耦合及束缚作用, 电池光子吸收和转化效率因而显著提高. 在共振波段, 这一模式的陷光倍数可以超越 Y 极限. Li 等<sup>[14]</sup>研究了不同形貌 Ag 纳米结构的等离激发特性, 通过棱镜形纳米颗粒的高次模谐振, 在较宽波段增强了有机太阳能电池的光谱响应, 电池光生电流提升了 17.91%, 最终的能量转换效率提高了 19.44%. Dennis<sup>[15]</sup>通过 SiO<sub>2</sub> 介质球散射, 把光波限制在高折射率材料中, 此方法可使 a-Si 电池短路电流密度达到 13.77 mA/cm<sup>2</sup>, 相比平面结构提高了 12%. 尽管如此, 为了达到预期的光波调控效果, 介质和金属的特征尺寸分别约需要 600 和 100 nm<sup>[11]</sup>. 这种尺度一方面会破坏电池原有的界面结构, 增加复合损失; 另一方面, 金属自身的寄生吸收损失也不

\* 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2017D01C069) 和新疆维吾尔自治区高校科研计划 (批准号: XJEDU2017S004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sxqlyq@xju.edu.cn

容忽视. 因而, 这种单一结构的陷光设计在实际应用中受到很大的限制[12].

与上述单一的金属或介质结构相比, 以金属 Ag 为核、SiO<sub>2</sub> 介质球为壳层构成的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米耦合结构既保留了纳金属结构的表面等离子体共振增强作用, 同时外层的 SiO<sub>2</sub> 介质又可以增强光子散射和光波导作用. 此外, SiO<sub>2</sub> 壳层的引入避免了金属 Ag 与电池的直接接触, 陷光单元具有更好的化学稳定性和耐热性, 对减少寄生吸收、复合和反射损失大为有益[16–18]. 2017 年 Wang 等[19]证实 Ag@SiO<sub>2</sub> 的引入能有效抑制钙钛矿薄膜晶粒间的针孔, 提升电子传输能力以及电子-空穴对的分离效率. 通过 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构的局域等离激发增强, 相应的电池能量转换效率提高了 18.03%.

研究金属核和介质壳层之间的光波耦合关系, 设计最优的核壳比率是进一步增强光子捕获效率的关键. 本文基于时域有限差分方法 (finite difference time domain, FDTD) 以及严格耦合波分析 (rigorous coupled wave analysis, RCWA), 建立三维电磁仿真模型, 研究分析了 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构与入射光波的作用机理, 并通过 Ag@SiO<sub>2</sub> 的衍射散射和等离共振调控薄膜太阳能电池的光谱响应, 得到最大的光电转换效率. 在已有的实验报道中, Ag@SiO<sub>2</sub> 核壳结构具有球体、棒状、线状和立方体等形貌[13,14]. 由于球形结构具有中心对称性, 产生的衍射波和共振波因而也具有对称性, 容易实现耦合调控. 此外, 相对而言, 球形结构具有更好的热稳定性且更易制备[11]. 因此, 本文研究针对球状 Ag@SiO<sub>2</sub> 展开.

## 2 器件模型与仿真方法

仿真模型如图 1(a) 所示, 电池从上到下依次为 ITO (80 nm)/a-Si:H (400 nm)/AZO (130 nm)/Ag (100 nm). Ag 和 SiO<sub>2</sub> 设置为同心球, 置于电池迎光面, 周期紧密排列, 二者的直径分别用  $D_{Ag}$  和  $D_{SiO_2}$  表示. 模拟参数设置如下: X 和 Y 方向设置为周期性边界条件 (periodic boundary condition, PBC), Z 方向设置为完美匹配层 (perfect matched layer, PML), 空间网格步长设置为 1 nm, 即  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$  nm,  $\Delta t = 0.576$  ns. 仿真过程中用到的材料折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 如图 1(b) 所示[20].

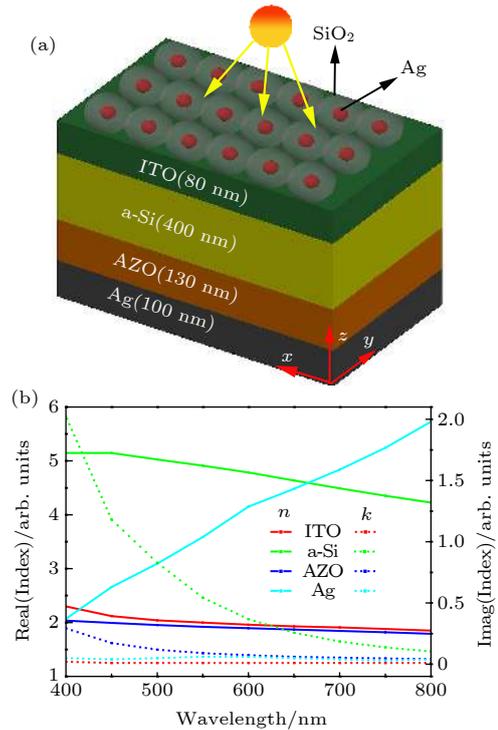


图 1 器件模型与结构参数 (a) Ag@SiO<sub>2</sub> 和薄膜电池结构示意图; (b) 材料折射率 ( $n$ ) 和消光参数 ( $k$ )

Fig. 1. Cell device model and structural parameters: (a) Schematic diagram of thin film solar cell and Ag@SiO<sub>2</sub>; (b) the refractive index ( $n$ ) and extinction ( $k$ ) of materials.

## 3 结果与讨论

首先研究 Ag 和 SiO<sub>2</sub> 特征尺寸变化时对薄膜电池光谱响应的影响. 固定  $D_{Ag} = 20$  nm,  $D_{SiO_2}$  从 20 nm 逐步增加到 300 nm, 步长为 5 nm. 平面光波从电池上端垂直入射, 经 Ag@SiO<sub>2</sub> 散射耦合后进入电池响应层 (a-Si:H), 模拟得到的反射、透射和吸收光谱如图 2 所示. 为了提高电池光电转换效率, 需要最大化进入响应层的光子数量, 即最大化透射光谱.

由图 2(b) 可知, 透射光谱受 SiO<sub>2</sub> 介质特征尺寸调控发生明显变化. 当  $D_{SiO_2} < 50$  nm 时, 透射光谱整体偏低, 这是由于 Ag 纳米颗粒的反射所致. 此区域中  $D_{Ag}/D_{SiO_2}$  比值较大, 即 Ag 在 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构中占比较大, 大部分光子在进入 ITO 层之前直接被反射回空气层. 图 2(a) 所示的反射光谱也证实了这一点, 在这一区域, 最高的反射率超过了 80%. 随着  $D_{SiO_2}$  尺寸继续增大, 反射明显降低, 大部分光子得以进入 Ag@SiO<sub>2</sub>, 并与 Ag 纳米颗粒发生强烈的等离共振. 但由于等离共振对短波段光子的吸收, 如图 2(c) 所示, 当  $D_{SiO_2} < 100$  nm

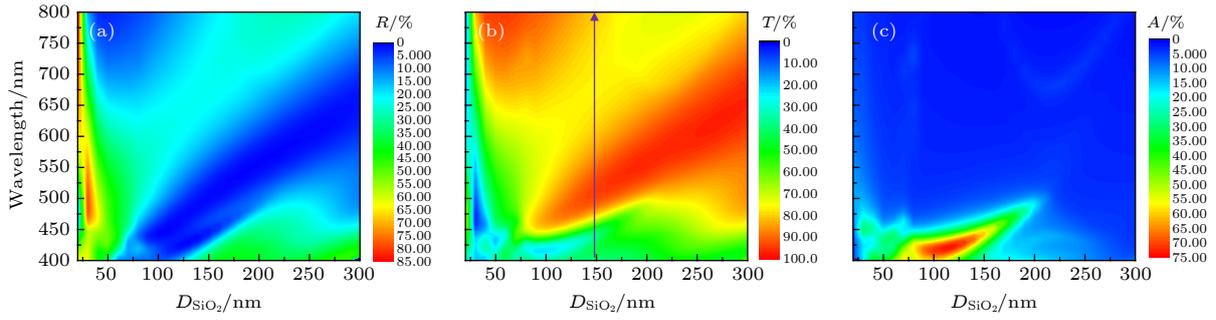

 图 2 SiO<sub>2</sub> 对电池响应光谱的调控 (a) 反射光谱; (b) 透射光谱; (c) 吸收光谱

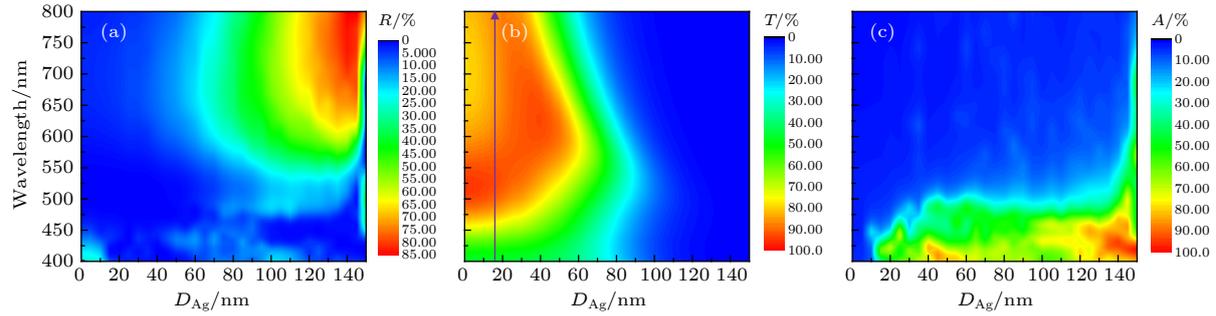
 Fig. 2. Regulation of SiO<sub>2</sub> on response spectrum of solar cell: (a) Reflectance spectrum; (b) transmitted spectrum; (c) absorption spectrum.


图 3 Ag 对电池响应光谱的调控 (a) 反射光谱; (b) 透射光谱; (c) 吸收光谱

 Fig. 3. Regulation of SiO<sub>2</sub> on response spectrum of solar cell: (a) Reflectance spectrum; (b) transmitted spectrum; (c) absorption spectrum.

时,短波光子吸收率在 70% 左右,最终只有大部分长波光子进入响应层.当  $D_{\text{SiO}_2} > 150 \text{ nm}$ ,共振吸收逐渐减弱;而当  $D_{\text{SiO}_2} > 200 \text{ nm}$  时,Ag 在耦合结构中的占比减弱明显,Ag 颗粒对光波的等离束缚也随之减弱.总体而言,当  $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$  时,进入响应层的透射光谱最强.

根据以上结果,固定  $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$ ,  $D_{\text{Ag}}$  从 0 逐步增加到 150 nm,步长为 5 nm,模拟得到进入响应层的反射、透射和吸收光谱如图 3 所示.可以看出,当  $D_{\text{Ag}} < 10 \text{ nm}$ ,Ag 的等离激发很弱.如图 3(b) 所示,随着  $D_{\text{Ag}}$  逐渐增大,共振也随之增强,伴随强烈的短波段光子共振吸收.当  $D_{\text{Ag}} > 10 \text{ nm}$  后,中波段共振吸收也开始加剧.  $D_{\text{Ag}} > 60 \text{ nm}$  后,如图 3(a) 所示,反射损失逐渐变得明显.当  $D_{\text{Ag}} = 18 \text{ nm}$  时,透射进电池响应层的光谱整体最强.

基于以上优化结果,选择  $D_{\text{SiO}_2} = 150 \text{ nm}$  和  $D_{\text{Ag}} = 18 \text{ nm}$  构建 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构,并按图 1(a) 构建非晶硅薄膜电池,研究耦合结构对电池光谱响应和光电转换效率的调控.为直观对比,同时计算了相同响应厚度的平面、Ag 单独存在、SiO<sub>2</sub> 单独

存在和 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构四种电池.电学性能采用理想的二极管模型计算,具体方法如下:对于给定的太阳辐照光谱  $S(\lambda)$ ,特定波长  $\lambda$  中所包含的入射光子  $n_s(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} S(\lambda)$ ,在这一波段产生并被电极收集的电子-空穴对  $n_{e-h}(\lambda) = \frac{\lambda}{hc} \eta_i \eta_s S(\lambda) A_i(\lambda)$ ,总辐照功率  $P_{\text{in}} = \int S(\lambda) d\lambda$ .其中,  $h$  和  $c$  分别为普朗克常数和真空中的光速,  $\eta_i$  和  $\eta_s$  分别为电极对载流子的收集效率和电极对入射光子的遮挡比率,  $A_i(\lambda)$  为电池响应层的吸收率.电池相应的外量子响应效率  $\varepsilon_{\text{EQE}}(\lambda)$ 、光生电流密度  $J_{\text{sc}}$  以及电池转换效率  $\eta$  分别为

$$\varepsilon_{\text{EQE}}(\lambda) = \frac{n_{e-h}(\lambda)}{n_s(\lambda)}, \quad (1)$$

$$J_{\text{sc}} = \int e n_{e-h}(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} f_{\text{FF}}}{P_{\text{in}}}, \quad (3)$$

其中,  $e$  为电子电量,  $V_{\text{oc}}$  和  $f_{\text{FF}}$  分别为电池开路电压和填充因子,其值取自文献 [21] 中的测量数据.

图 4 为计算得到的电池光谱响应特性和光电

转换性能. 从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出, 相比平面结构, Ag, SiO<sub>2</sub>, Ag@SiO<sub>2</sub> 三种纳米结构的引入都有效增强了电池总的吸收效率和相应的量子响应效率, 其中最优的响应曲线为 Ag@SiO<sub>2</sub>. 耦合结构对电池的响应提升在 500—650 nm 之间表现尤为明显, 这是 Ag 颗粒等离共振激发和 SiO<sub>2</sub> 介质球衍射散射共同作用的结果. 对比 SiO<sub>2</sub> 曲线, Ag@SiO<sub>2</sub> 在 650 和 700 nm 附近响应明显增强, 对应 Ag 颗粒的共振激发频率. 而与 Ag 独立存在相比, 耦合结构在 500—750 nm 之间响应整体增强, 说明 SiO<sub>2</sub> 介质球的引入增强了衍射散射, 使更多光子进入到电池器件. 光子在 Ag@SiO<sub>2</sub> 电池各

非响应层中的损耗情况如图 4(c) 所示. 可以看出, 中短波段的光学损失主要出现在 a-Si\_P 和 ITO 中, 而长波段的损失主要出现在 AZO 和 a-Si\_N 中, Ag 纳米结构自身的寄生吸收损失只有 2% 左右. 光子在不同结构中的能量分布可以进一步说明这一点, 如图 5 所示, 当 SiO<sub>2</sub> 介质球单独存在时, 由于受介质球散射调制, 光波局域分布在介质球的两端. 而在 Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构中, 可以同时观察到强烈的等离共振和衍射散射. 通过共振波和散射波耦合, 光子捕获能力显著增强.

另外值得注意的是, 在短波段, 耦合结构的响应明显低于平面电池, 这一方面是 Ag 颗粒的反射

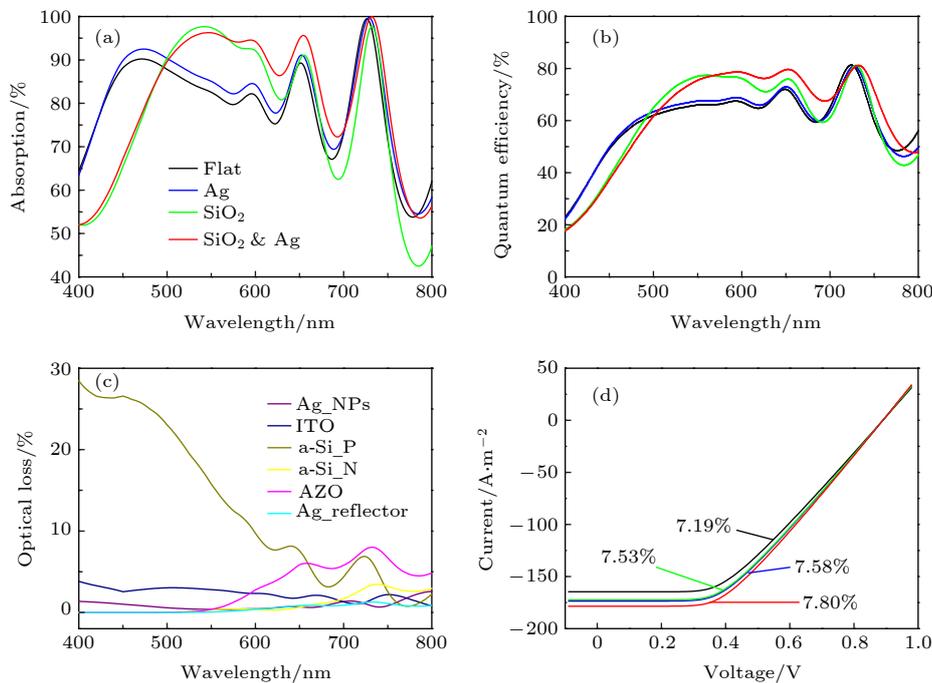


图 4 不同结构电池光谱响应特性和光电转换性能 (a) 电池吸收曲线; (b) 量子响应效率; (c) 非响应层中的光学损失; (d) 伏安特性曲线

Fig. 4. Spectral response characteristics and photoelectric conversion performance of solar cell with different structures: (a) Total absorption of cell devices; (b) external quantum efficiency; (c) optical loss in inactive layers; (d) current voltage characteristics.

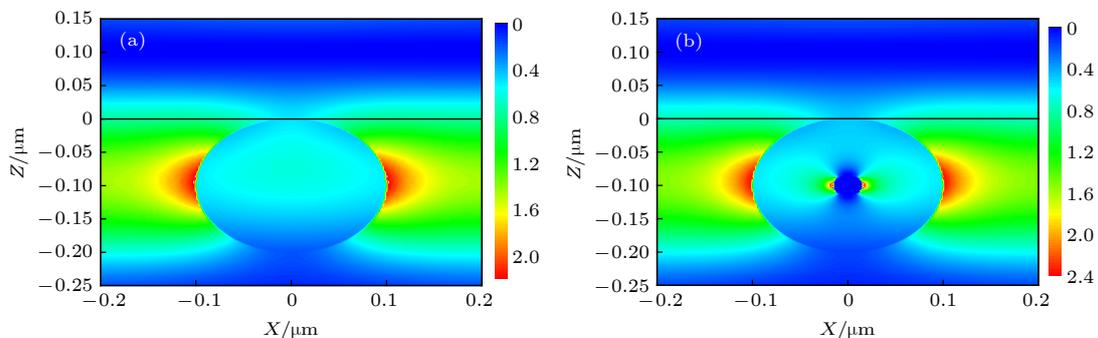


图 5 光子在不同结构中的能量分布 ( $\lambda = 650$  nm) (a) SiO<sub>2</sub> 介质球; (b) Ag@SiO<sub>2</sub> 耦合结构

Fig. 5. Distribution of photons energy in different structures ( $\lambda = 650$  nm): (a) SiO<sub>2</sub>; (b) Ag@SiO<sub>2</sub>.

损失所致,另一方面,由于介质球对光子的衍射散射,光波原有的干涉相消被破坏,这也部分导致了反射损失的增多.对应四种电池的伏安特性曲线如图 4(d) 所示,可以看出,与平面电池相比,Ag, SiO<sub>2</sub>, Ag@SiO<sub>2</sub> 增加了电池的光生电流,相应的光电转换效率从  $\eta_{\text{nat}} = 7.19\%$  提高到  $\eta_{\text{Ag@SiO}_2} = 7.80\%$ ,效率相对提高了 8.48%.

## 4 总 结

本文采用 FDTD 和 RCWA 对 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米耦合结构的等离激发、衍射散射、光波调控等特性作了探讨.基于耦合结构对太阳电池响应光谱的优化调控,设计了高光电转换效率的薄膜电池.当 Ag 和 SiO<sub>2</sub> 的特征尺寸分别为 18 和 150 nm 时,进入电池响应层的透射光谱最大,同时耦合结构自身的吸收和反射损失最小.以此构筑的非晶硅薄膜电池光电转换效率为 7.80%,与相同响应厚度的平面电池相比,效率相对提高了 8.48%.

## 参考文献

- [1] Atwater H A, Polman A 2010 *Nat. Mater.* **9** 205
- [2] Zhong S H, Wang W J, Zhuang Y F, Zeng G, Shen W Z 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4768
- [3] Geng C, Zheng Y, Zhang Y Z, Yan H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 070201 (in Chinese) [耿超, 郑义, 张永哲, 严辉 2016 物理学报 **65** 070201]
- [4] Huang X J, Shen H J, Li T, Li X L 2018 *Acta Energetica Solaris Sinica* **39** 3406 (in Chinese) [黄仙健, 沈宏君, 李婷, 李新兰 2018 太阳能学报 **39** 3406]
- [5] Chen P Z, Yu L Y, Niu P J, Fu X S, Yang G H, Zhang J J, Hou G F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 028802 (in Chinese) [陈培专, 于莉媛, 牛萍娟, 付贤松, 杨广华, 张建军, 侯国付 2018 物理学报 **67** 028802]
- [6] Yu P, Wu J, Liu S T, Xiong J, Chenmupati Jagadish, Wang Z M 2016 *Nano Today* **11** 704
- [7] Zhang S Y, Liu W, Li Z F, Liu M, Liu Y S, Wang X D, Yang F H 2016 *Chin. Phys. B* **25** 106802
- [8] Shen X Q, Wang Q K, WangYang P H 2016 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **28** 1477
- [9] Yu H K, Liu B D, Wu W L, Li Z Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 149101 (in Chinese) [虞华康, 刘伯东, 吴婉玲, 李志远 2019 物理学报 **68** 149101]
- [10] Li N N, Zhang H, Wang J F 2019 *Sci. Sin.-Phys. Mech. Astron.* **49** 124204 (in Chinese) [李楠楠, 章瀚, 王建方 2019 中国科学: 物理学 力学 天文学 **49** 124204]
- [11] Enrichi F, Quandt A, Righini G C 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **8** 094
- [12] Kosei U, Tomoya O, Quan S, Xu S, Hiroaki M 2018 *Chem. Rev.* **118** 2955
- [13] Dhanavel G, Xie F Y, Sun Q Q, Li Y F, Wei M D 2018 *Langmuir* **34** 5367
- [14] Li X, Choy W C H, Lu H, Sha W E I, Ho A H P 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2728
- [15] Dennis M C J 2015 *Ph. D. Dissertation* (California: California Institute of Technology)
- [16] Holly F Z, Olivia H, Joseph A W, Chanse H, William R E, Rizia B 2014 *ACS Photonics* **1** 806
- [17] William R E, Andrew C, Holly F Z, Poorva A, Kevin J M, Rizia B 2014 *Nanoscale* **6** 12626
- [18] Yoon H J, Yu J J, Seokhyoung K, Li N Q, Kyungwha C, Dong H K 2016 *Chem. Rev.* **116** 14982
- [19] Wang Y, Zhou X, Liang C, Li P W, Hu X T, Cai Q B, Zhang Y Q, Li F Y, Li M Z, Song Y L 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700169
- [20] Edward D P 1998 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press) p519
- [21] Shen X Q 2016 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [沈向前 2016 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]

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

# Ag@SiO<sub>2</sub> coupled structure's design and regulation and control of response to thin film solar cells<sup>\*</sup>

Gong Bu-Qing<sup>1)</sup>    Chen Xiao-Yu<sup>1)</sup>    Wang Wei-Peng<sup>1)</sup>    Wang Zhi-Ye<sup>1)</sup>  
Zhou Hua<sup>2)</sup>    Shen Xiang-Qian<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (*School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

<sup>2)</sup> (*School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

( Received 4 March 2020; revised manuscript received 19 March 2020 )

## Abstract

The coupled nano-structure Ag@SiO<sub>2</sub> has both plasmon excitation like metallic nanoparticles and diffraction scattering like a dielectric nanosphere, which effectively controls the propagation path and the energy distribution of incident light and shows great potential applications in light trapping for thin film solar cells. In this work, we construct a three-dimensional electromagnetic model based on the finite-difference time-domain (FDTD) and rigorous coupled-wave analysis (RCWA) method to investigate the regulation mechanism of Ag@SiO<sub>2</sub> coupling structure to the spectral response of amorphous silicon cells. By being optimally designed, a high-efficiency cell device is achieved. The results show that the transmitted light into the active layer reaches a maximum value when Ag and SiO<sub>2</sub> have their feature sizes of 18 and 150 nm, respectively. The absorption spectrum of the corresponding cell device also arrives at its maximum value. The photoelectric conversion efficiency is enhanced from 7.19% to 7.80%, with an increment of 8.48% compared with the flat solar cell with an equivalent thickness of absorbing layer.

**Keywords:** Ag@SiO<sub>2</sub> coupled structure, light trapping, diffraction scattering, plasmon excitation

**PACS:** 88.30.gg, 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200334

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. 2017D01C069) and the Higher Education Research Program of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. XJEDU2017S004).

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