黑磷剥离层可作为超快固态激光器的可饱和吸收体

利用少量的层状磷化物成功制成高质量的黑磷可饱和吸收镜。通过利用所制备的磷烯可饱和吸收镜，我们首次证明了从BP锁模体激光器产生超快脉冲。在中心波长为1064.1 纳米处，得到平均功率为460 兆瓦的6.1 皮秒的短脉冲。 考虑到磷光体不同层的直接和灵活的带隙，这项工作可以提供一种可能的方法来制造黑磷可饱和吸收镜来获得在红外和中红外波长区域工作的超快固体激光器。

由于在光通信、光谱学、生物医学和材料加工等领域的广泛应用，超快激光光源已成为激光研究中最活跃的领域之一。可饱和吸收体在周期性调节腔内损耗和将连续波激光转变为脉冲操作中起着关键作用。近年来，饱和吸收体经历了快速发展，尤其是新兴的二维纳米材料，如石墨烯[1,2]，拓扑绝缘体（TI）[3,4]，和过渡金属硫化物（TMDS）[5,6] [二硫化钼（MoS 2）等等] 在超快激光领域引起了极大的关注，因为它们具有超快的恢复时间，可控的调制深度和易于制造等优点。然而，它们的应用仍然有一些缺点。石墨烯中的吸收相对较弱（每层2.3%）导致光调制深度较低，这对光强相互作用而存在的非线性光学器件造成了限制。TI有着间接带隙约为0.3 eV 和表面状态无间隙的大绝缘体积，这已通过宽带饱和吸收特性实验验证[8-11]。然而，TI的复杂制备过程也严重限制了其在光电子器件中的应用。由于相对较大的带隙（二硫化钼为1.8 eV，二硫化钨为2.1 eV，二硒化钨为1.7 eV），过渡金属硫化物的光学响应主要发生在可见光范围附近[12,13]。

尽管过渡金属硫化物可以用于红外和中红外光电子领域，但由于引入了适当的缺陷[14]，制造过程可能变得非常困难。目前，被称为黑磷（BP）的新型二维材料的宽带可饱和吸收特性被实验验证[15,16]。范德华相互作用力使得磷化层堆叠，并且可以通过调整层叠的层数（从0.3eV（多层）到1.5eV（单层）[17] ，对应于波长范围0.8到4微米）来控制黑磷材料的直接带隙，这使得它成为宽光谱范围内锁模器的新型材料。通过利用黑磷饱和吸收体，掺铒光纤激光器已经产生648 飞秒 [16]，940飞秒[18]，786飞秒[19]和272飞秒[20]的约1.5微米的锁模脉冲，但是上述激光器的最大平均输出功率分别仅为5.6兆瓦，1.5兆瓦，1兆瓦和0.5兆瓦。另外，掺铥光纤激光器产生了平均输出功率为1.5 兆瓦939 飞秒1.9微米的脉冲[20]。考虑到黑磷膜在空气中不稳定性和易氧化性[21,22]，去了解是否可以通过在大体积激光器中加入磷饱和吸收体来实现稳定的锁模操作是有趣的。但目前对超快固态激光器中黑磷饱和吸收体的性能还没有相关报道，虽然该系统表现出具有实现高功率输出的潜力。

在论文中，我们首次运用自己的知识制造出高质量的基于黑磷的可饱和吸收镜，并将其成功地用于实现锁模固态激光器。已经报道了它能产生具有6.1飞秒最短脉冲持续时间和60毫瓦的最高平均输出功率的脉冲。锁模激光的相应斜率效率可达14％，这表明黑磷饱和吸收镜可以用于实现高效和瓦级输出的超快固体激光器。

通过研磨工艺从黑磷块状晶体中合成黑磷。通过用异丙醇稀释黑磷粉末，随后进行3小时超声处理来实现剥离。为了制造高质量的黑磷可饱和吸收镜，涂覆到基材上之前，将过滤后的原始黑磷片溶液的离心预处理（1500转，20分钟）是非常重要的。收集上半部分没有沉淀的分散体以再次离心。在溶液底部可分离出较大尺寸的磷片。将提取的溶液的底部部分直接滴到各种基材上。在我们的研究中，可饱和吸收镜基片是用的在1020-1100纳米波长区域高反射涂层的石英片。将处理过的黑色磷溶液滴在基材上，然后在真空室温烘箱中干燥24小时。最后，将处理过的基质浸泡在乙醇中，然后进行3分钟超声处理以除去异丙醇。之后，就成功制备黑磷可饱和吸收镜了。

图1显示了位于硅衬底（用与上述相同的制造方法制造）上的磷烯片的形态，其由原子显微镜拍照得到的。横截面分析表示我们的磷烯片材的厚度约5纳米。考虑到单层磷烯的厚度为0.6纳米 [23,24]，我们实验中制备的磷烯片层厚度约为8层。根据以前的研究结果，8层磷烯的带隙约为0.62eV [17,25]，适合用作1微米工作的光电子器件。图2显示的是位于纯石英衬底上的磷烯可饱和吸收体的非线性透射率曲线，它是由一个450飞秒掺镱光纤激光器在1031纳米处以1兆赫兹的重复率测量的，我们的黑磷可饱和吸收体的调制深度和饱和功率强度分别为7.5％和1.35兆瓦每平方厘米。另外，考虑到纯石英衬底两侧的菲涅耳反射损耗约8％，黑磷饱和吸收体的不可饱和损失约为2.5％。

图3显示了由532-nm激光源激发的磷片的拉曼光谱。系谱图揭示了A 1g，B 2g和A 2g三个主峰。位于438.3 cm-1和465.7 cm-1处的B 2g和A 2g模式分别来自黑磷层中磷原子的面内振荡，而360.7 cm-1附近的A 1g模式是来自磷原子的面外振动 [26]。根据之前报道的结果，A 1g和A 2g模式将随着磷片的厚度相互转换[15,23]。在我们的测试中，该值被确定为105 cm-1，成功地剥离了块状黑磷，这与原子显微镜图像一样。

为了研究黑磷饱和吸收镜在体激光器中的可饱和吸收锁模能力，我们选择了众所周知的Nd：YVO 4晶体作为增益介质，以获得其优越的机械和光学特性。如图4所示，基于黑磷的锁模激光器构建在1.05m长的谐振器中。一个8毫米长，有着直径为3毫米×3 毫米的孔径0.3％原子掺杂的切割Nd：YVO 4晶体是由芯径为400微米，数值孔径为0.22的一个808 纳米光纤耦合激光二极管直接泵浦。采用1：1光学准直系统，泵浦光束聚焦到半径为200微米的晶体中。增益介质被水冷至18℃，并相对于腔轴线以小的入射角放置，以抑制标准具效应。增益介质中的光束束腰由传播ABCD矩阵理论计算为212微米×214微米，这与泵浦激光模式匹配良好。一个200毫米曲率半径的黑磷饱和吸收镜上的激光模式尺寸为130微米×128微米。一个1064纳米附近具有2％透射率的输出耦合器在被使用。

当腔内采用黑色可饱和吸收镜并且泵浦功率超过1.1W时，激光器进入亚稳态调Q锁模状态。图5（a）显示了平均输出功率对吸收泵浦功率的依赖性。由于我们高质量的黑磷可饱和吸收镜和优异光学性能的Nd：YVO 4晶体，当吸收泵浦功率增加到2.45 瓦时，就可以容易地启动连续波锁模操作。此外，如图5（b）所示，当吸收泵浦功率从2.45增加到3.61 瓦时，连续波锁模机制可以继续保持。在3.61 瓦的吸收功率以下时，能得到最大平均输出功率为460 兆瓦，这比黑磷基锁模光纤激光器的输出功率高出一百倍[16,18-20]，并达到14％斜率效率。我们在最大输出功率下测量半个小时的稳定性，记录的输出功率表现出约±2％的不稳定性。

图6显示了锁模脉冲和输出激光频谱（插图）的相应自相关轨迹。通过假设一个sech2脉冲形状，测得脉冲持续时间为6.1皮秒。锁模激光器的光谱中心位于1064.1 纳米，半高宽为0.288 纳米。相应的时间带宽乘积为0.464，是sech2脉冲的傅立叶变换极限值（0.315）的1.47倍。计算脉冲能量为3.29 nJ。相对较长的脉冲持续时间可能是由于低维材料中磷光体的正常分散与电子光子相互作用有关[27,28]。

此外，相应的无线电频谱如图7所示，显示出一个很好的信噪比。噪声电平的消光比为70dB的在140兆赫兹附近的基本拍音符处有一个尖锐的峰值。没有任何寄生调制可以完全证明黑磷锁模激光的连续波锁模操作。虽然我们在黑磷饱和吸收镜样品上没有发现损坏的火花，但稳定的锁模操作只能持续几分钟。如果我们进一步增加泵功率，锁模操作变得不稳定，并呈现调Q不稳定性。除了由激光晶体引起的热透镜效应引起的腔体不稳定外，原子结合力较弱和磷原子活性较强所引起的磷烯膜的热不稳定性也是可能的原因[29]。而且，轻微的机械振动不会影响锁膜操作。但是，我们发现黑磷饱和吸收镜对空气湿度有很强的亲和力，这使得它很容易在高湿环境下失效。在之前的研究中，蔡某等人发现石墨烯和氮化硼不仅可以作为一种有效的覆盖层，保护黑磷免受环境条件使其结构和化学降解，并且保持其主要的电子特性，而且还可以作为使光学性质变得灵活的活性层。因此，异质结构基磷可饱和吸收体在超快激光系统中表现更好。与基于钛或二硫化钼的饱和吸收体[31,32]相比，黑色磷基可饱和吸收体是首次用于启动和维持稳定的连续波锁模体激光，这验证了黑磷作为超快固态激光器可饱和吸收体的潜力，并且具有易剥离、饱和度低、不易损失和深度调制等优点。

综上所述，本文首次成功制造了高质量的黑磷可饱和吸收镜，并首次成功实现了由准备好的黑磷可饱和吸收镜启动和维持的超快固态激光器。得到平均输出功率为460兆瓦，锁模脉冲宽度为6.1 皮秒，对应的脉冲能量为3.29 nJ的脉冲。上述的结果为在固体激光器中使用黑磷可饱和吸收镜提供了一条途径，并且黑磷的可饱和吸收特性有望被广泛用于超快激光的生产。