

以石墨奈米粒子為飽和吸收體之被動鎖模摻鉬光纖雷射

Graphite Nano-Particle Saturable Absorber Based Passively Mode-Locking Erbium-Doped Fiber Laser

林泳詳、林恭如

Yung-Hsiang Lin, Gong-Ru Lin

石墨烯相關材料逐漸展現在被動鎖模摻鉬光纖雷射系統中作為飽和吸收體的潛力。我們首先使用研磨方法研發石墨奈米粒子，並分析石墨奈米粒子之拉曼光譜、吸收光譜與非線性吸收光譜。將此石墨奈米粒子直接塗抹於單模光纖端面，並與另一單模光纖連接，即可將此奈米粒子置於雷射共振腔內。使用此種簡易之物理製備方法，即可成功產生百飛秒級被動鎖模摻鉬光纖雷射，雷射中心波長為 1572 nm、雷射脈衝寬度與雷射光譜半高寬約為 660 fs 與 3.96 nm。

Graphene and graphite are currently intriguing materials showing potentials to be the saturable absorbers for passively mode-locking erbium-doped fiber laser (EDFL). In contrast to previous demonstrations, the triturated graphite nano-particles are preliminarily used to serve as the saturable absorber in this work, the sizes of these host-solvent-free graphite nano-particles are confined within 500 ± 200 nm. The structural property of the graphite nano-particles is analyzed by Raman spectrum, and the optical properties such as linear absorption and nonlinear absorption are also investigated. To insert the graphite nano-particles into the EDFL cavity, the free-standing graphite nano-particles are directly brushed on the fiber end-face and connected with the other fiber patch-cord. The saturable absorption process with sufficient modulation depth can successfully induce the passively mode-locking EDFL. The central wavelength of the passively mode-locking EDFL is located at 1572 nm. The pulsewidth and the full-width at half maximum (FWHM) of the optical spectrum are 660 fs and 3.96 nm, respectively. This study indicates that the physical process can simplify the integration of saturable absorber. The graphite nano-particles can produce the comparable pulsewidth in 100s fs regime with the few-layer graphene when serving as the saturable absorber in EDFL cavity.

一、簡介

超短脈衝雷射對現今的科技發展影響甚深，且廣泛地被應用於產業界與科學研究上，包括光纖通訊產業、半導體產業、材料載子生命期量測、生物醫學影像量測與非線性光學等^(1, 2)。鎖模技術最常被使用於產生脈衝雷射，在穩態雷射理論中，只要雷射增益介質經受激輻射 (stimulated emission) 放出的光能夠符合共振腔條件，就能在腔內形成穩定模態而產生雷射輸出。當雷射共振腔內各個縱態模之間的相位固定時，由於建設性干涉將使得各個不同頻率的波峰彼此線性疊加，而產生最大光功率，其他部分在平均之後其光功率幾乎為零，利用此方法即可形成重複且規律的脈衝雷射^(3, 4)。鎖模技術又可分為主動鎖模技術與被動鎖模技術，其中主動鎖模技術適用於產生高重複頻率之脈衝雷射，被動鎖模技術則適用於產生超短脈衝雷射。

被動鎖模技術最常使用飽和吸收體 (saturable absorber, SA) 來產生超短脈衝雷射。飽和吸收體是一種光吸收率與入射光強度相依的材料，它對於高強度光的吸收小，但對低強度光的吸收大。由建設性干涉產生的高強度光脈衝能因飽和吸收體的吸收率變小，使得腔內增益大於腔內損耗而形成脈衝雷射。飽和吸收體的載子複合時間約為皮秒 (ps) 至飛秒 (fs) 間，相較於現今電子產品的反應時間而言快速許多，這也是被動鎖模技術相較於主動鎖模技術更適用於產生超短脈衝雷射的原因。

被動鎖模光纖雷射最初使用半導體飽和吸收體 (semiconductor saturable absorber mirrors, SESAMs)⁽¹⁾。但由於 SESAMs 鑲嵌於法布里-珀羅共振腔 (Fabry-Perot cavity) 內，需使用化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 系統或是分子束磊晶 (molecular beam epitaxy, MBE) 系統，其製程複雜且波長調變範圍小 (約為 100 nm)，使得 SESAMs 逐漸被單壁奈米碳管 (single-walled carbon nanotube, SWCNT)^(5, 6) 取代。SWCNT 具有快速載子複合時間以及能承受強入射光功率等優點。但 SWCNT 的吸收波段與碳管直徑和結構有相關性，此特性限制 SWCNT 飽和吸收體之波長調變範圍 (約為 200 nm)。

近年來，單層石墨烯之優良導電特性吸引了眾多科學家的目光。此外，石墨烯與石墨具有的特殊光學特性也被證明此材料相當適合作為飽和吸收體⁽⁷⁾。石墨烯具備零能帶特性，不同波長的入射光皆能引發電子-電洞對 (單層石墨烯的光穿透率約為 97.7%)，因此石墨烯與石墨具有超寬波長調變範圍⁽⁸⁾。相較於 SESAMs 與 SWCNT 而言，石墨烯擁有更快速載子複合時間與低飽和吸收功率門檻^(9, 10)。單層與少數層石墨烯作為飽和吸收體皆已經成功地產生脈衝雷射，其中包括摻鉍光纖脈衝雷射與其他固態雷射^(11, 12)。石墨烯也以各種不同的形式作為飽和吸收體，例如：石墨烯薄膜⁽¹⁰⁾、石墨烯-高分子聚合物薄膜^(8, 13) 與石墨烯溶液⁽¹⁴⁾ 等。但這些方法皆是利用化學的製程，像是透過 CVD 的沉積或是化學溶液的作用等，製備時間耗時且複雜。我們實驗室於近期內開發出一種新穎的物理製備方法，將商用石墨片研磨成石墨奈米粒子^(15, 16)，以此石墨奈米粒子為飽和吸收體產生被動鎖模摻鉍光纖雷射。我們對石墨奈米粒子進行了拉曼光譜、線性穿透率與非線性穿透率之分析，並將此石墨奈米粒子直接塗抹於單模光纖 (APC, Corning SMF-28™) 端面。使用此法可將石墨奈米粒子簡易地放入共振腔內，進而產生光纖脈衝雷射。

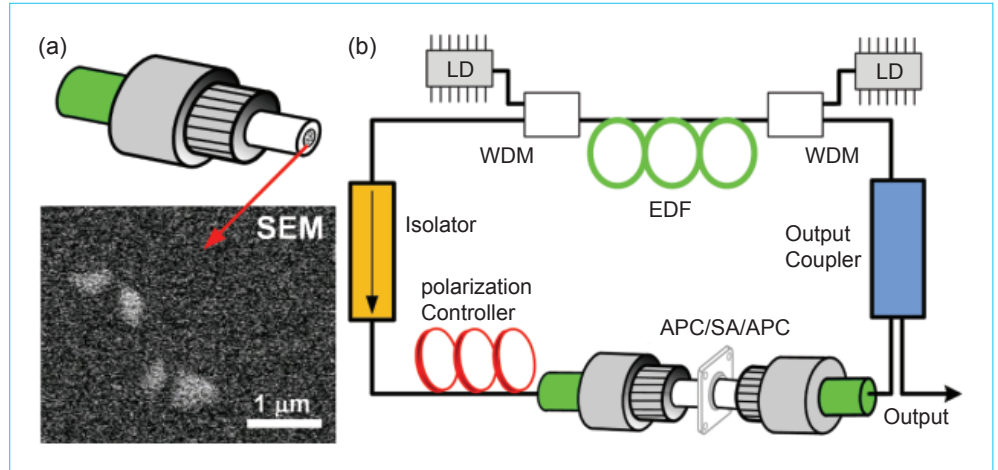
二、被動鎖模摻鉍光纖雷射系統架構圖

首先，使用陶磁研磨機將商用石墨片 (密度：1.12 g/cm³、純度：99.8 %、厚度：250 μm) 磨成石墨奈米粒子，並將石墨奈米粒子均勻塗抹於單模光纖端面，隨後將此單模光纖與另一單模光纖連接，即可將此飽和吸收體置入雷射共振腔內，這些奈米顆粒直徑約為 500 ± 200 nm，如圖 1(a) 之電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 圖所示。

圖 1(b) 為被動鎖模摻鉍光纖雷射系統架構圖。使用摻鉍光纖作為雷射增益介質，並使用兩個 980 nm 雷射二極體作為幫浦光源。在腔內熔接一光頻隔離器 (optical isolator)，使得雷射光往單一方向行進。飽和吸收體前端置入一極化控制器，以微調腔內極化方向。飽和吸收體後端則利用一

圖 1.

(a) 石墨奈米粒子塗抹於光纖端面示意圖與石墨奈米粒子電子顯微鏡圖。(b) 被動鎖模摻鉍光纖雷射系統架構圖。



1 × 2 光纖耦合器回授 90% 腔內光功率與輸出 10% 光功率。我們分別利用自相關儀 (autocorrelator, Femtochrome FR-103XL)、光譜分析儀 (optical spectrum analyzer, Ando AQ6317B) 與數位示波器 (digital oscilloscope, Tektronix TDS 2022) 量測光纖雷射之脈衝寬度、雷射光譜與重複頻率。

三、結果與討論

1. 石墨奈米粒子拉曼光譜

拉曼散射光譜是研究材料結構與分子振動模態之一重要光電量測技術⁽¹⁷⁾。材料結構會以各種不同鍵結振動頻率 ν_1 與入射光場 ν_0 共振，而放射出拉曼散射光 $\nu_0 \pm \nu_1$ 。拉曼光譜與材料中分子振動模態有關，而與入射光頻率無關，且不同材料之拉曼光譜皆不相同。我們使用拉曼光譜進行石墨與石墨奈米粒子之結構分析，激發光源為 Nd:YAG 雷射 (波長：532 nm)，如圖 2 所示。對於石墨而言，G band (1580 cm^{-1}) 與 2D band (2720 cm^{-1}) 可被明顯地觀察到。G band 訊號的產生是由於碳-碳間 sp^2 鍵結而引起的，2D band 訊號則是代表結晶相以及用來辨認石墨烯層數^(18, 19)。將石墨研磨成石墨奈米粒子之後，可明顯觀察到與碳-碳鍵結缺陷相關之 D band (1385 cm^{-1}) 與 D' band ($1620-1800 \text{ cm}^{-1}$) 的出現。研磨過程中無可避免地會在石墨奈米粒子內產生缺陷，例如石墨烯層與層之間的錯位、旋轉或扭曲等，這些缺陷也使得 2D band 的強度下降與譜線紅位移。石墨奈米粒子必須經過研磨過程，而

研磨過程產生的缺陷也許會導致石墨奈米粒子光學特性的衰退，但藉由理想的雷射共振腔設計，仍可獲得穩定之超短脈衝雷射輸出。

2. 飽和吸收體原理

當低強度之入射光照射飽和吸收體時，其吸收特性是一種線性行為。根據光電效應，材料吸收光子而產生電子-電洞對，光激發電子躍遷至傳導帶 (conduction band)，電洞則佔據價帶 (valence band)，隨後電子即與電洞複合。當入射光強度增強時，光激發電子-電洞對的密度也隨之增加。因費米子遵守鮑利不相容原理 (Pauli principle)，在一個能階上只能停留兩個電子，當增加的電子-電洞對填滿傳導帶與價帶的能階時，電子躍遷將被禁止

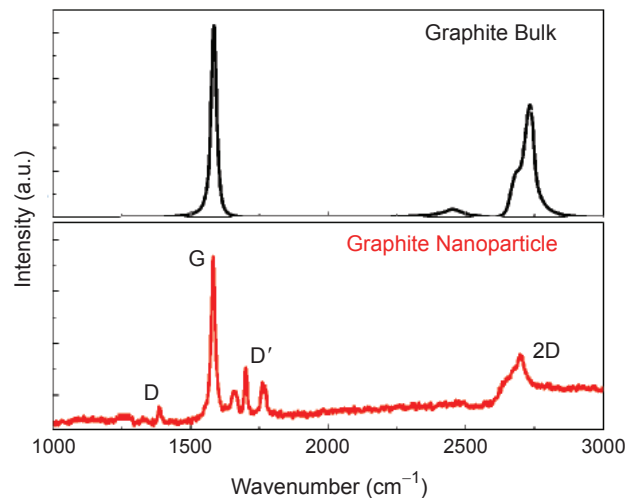


圖 2. 石墨與石墨奈米粒子之拉曼光譜圖⁽¹⁵⁾。

而迫使入射光子不再被吸收，此稱為鮑利阻隔過程 (Pauli blocking process)^(8, 10)，圖 3 為非線性吸收過程示意圖。

在高強度入射光照射下，飽和吸收現象將使得材料的吸收率下降。飽和吸收體之吸收係數 α 可視為線性吸收係數 α_{lin} 與非線性吸收係數 α_{non} 之總和，其數學表示式如公式 (1)⁽¹⁵⁾：

$$\alpha = \alpha_{lin} + \alpha_{non} = \alpha_{lin} + \frac{\alpha_0}{1 + \frac{P_{in}}{P_{sat}}} \quad (1)$$

其中 α_0 為非線性吸收項， P_{in} 與 P_{sat} 分別為入射光功率與飽和吸收功率。由公式 (1) 可知， α_{non} 將隨著 P_{in} 的增加而減小。

3. 石墨奈米粒子線性吸收率與飽和吸收率

飽和吸收體的光吸收率可分為線性吸收率與非線性吸收率 (飽合吸收率)，在弱入射光的情況下，可以忽略非線性吸收率的影響。飽和吸收體的線性吸收率是雷射腔內的損耗來源之一，因此這對產生鎖模雷射的影響很大。具較大線性吸收率的飽和吸收體，往往需要越強的腔內增益才能產生鎖模雷射。我們使用一商用光譜儀 (UV-visible spectrometer, JASCO V-670) 進行石墨奈米粒子線性吸收率的量測，石墨奈米粒子被均勻的塗抹於石英基板上，接著置入光譜儀內量測光穿透率。因為石英片也會有些許光吸收，所以必須將量測到的光穿透率扣除石英片的穿透率，才能獲知石墨奈米粒子的光穿透率。隨後利用光穿透率 T 與光吸收率 αL 之關係如公式 (2)，即可求得石墨奈米粒子之光吸收率⁽¹⁵⁾。

$$T = \exp(-\alpha L) \quad (2)$$

其中 α 為吸收係數， L 為等效厚度。圖 4 為石墨奈米粒子之光吸收率譜 (absorbance)，量測範圍為近紅外至紅外光區 (800–2000 nm)，此波段涵蓋摻鉕光纖放光波段。均勻分布之石墨奈米粒子光吸收率約為 0.5，對應之光穿透率為 60%，此吸收特性與石墨奈米粒子之尺寸 (正比於石墨烯層數) 以及奈米粒子涵蓋面積有關。此外，在 800–2000 nm 波

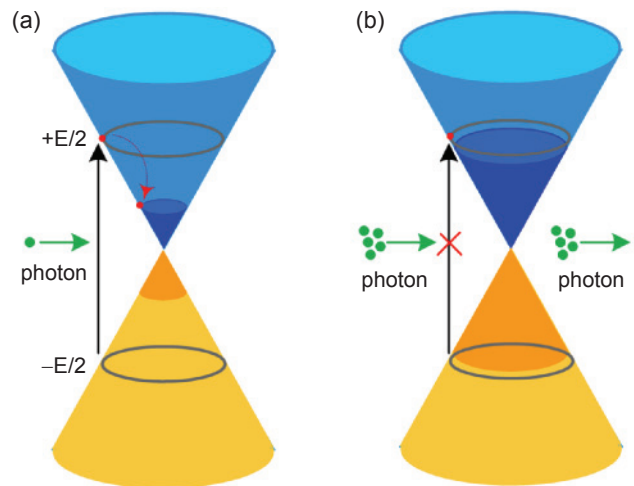


圖 3. 石墨烯飽和吸收示意圖。(a) 弱入射光照射下，光子吸收特性是一種線性行為。(b) 強入射光照射將導致光子吸收率下降。

段光吸收率為一平坦直線，沒有明顯的吸收峰值，這是由於石墨奈米粒子擁有類似石墨烯之零能帶特性，此特性也證明石墨奈米粒子作為飽和吸收體時具有超寬波長調變之優點。

石墨奈米粒子之飽和吸收率量測是利用一脈衝雷射作為幫浦光源，其脈衝寬度為 700 fs，雷射中心波長為 1560 nm。石墨奈米粒子被塗抹於一單模光纖端面，並與另一單模光纖連接，如圖 5 所示。當入射光平均功率由 0.1 mW 增加至 35 mW 時，石墨奈米粒子之吸收率由 0.5 下降至 0.2，吸收率的調變深度為 0.3。飽和吸收率的調變深度是影響脈衝寬度的因素之一，較高的調變深度會產生窄脈衝。但具高調變深度的飽和吸收體同時擁有較大線性吸收率，因此需要提供較高腔內光功率才能啟動鎖模機制。如何控制調變深度與線性吸收率，將影響脈衝雷射的表現，這是在設計被動鎖模光纖雷射時需要思考的問題。

4. 被動鎖模光纖雷射

圖 6(a) 為使用自相關儀量測之光纖雷射脈衝曲線 (黑色實線) 與 sech^2 函數擬合曲線 (紅色虛線)。以自相關儀量測到雷射脈衝寬度約為 1.02 ps，因為被動鎖模雷射脈衝波形為一 sech^2 函數，所以需將此雷射脈衝寬度乘上一因子 0.65，才能求得真實雷射脈衝寬度^(10, 15)。利用石墨奈米粒子為

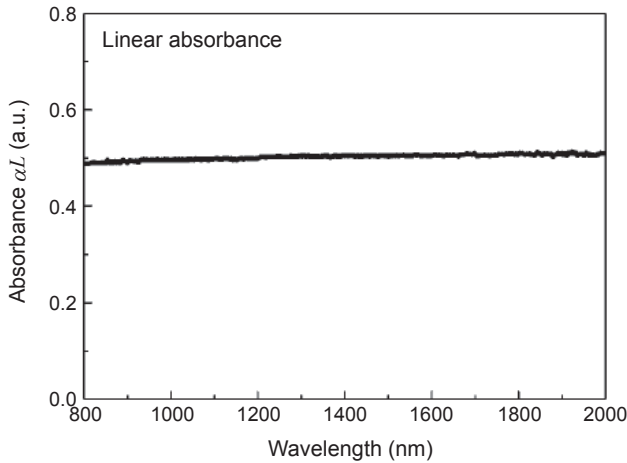


圖 4. 石墨奈米粒子之線性吸收率譜。

飽和吸收體之被動鎖模雷射脈衝寬度約為 660 fs。接著我們利用光譜分析儀量測雷射光譜，如圖 6(b) 所示。其中心波長位於 1572 nm，光譜半高寬約為 3.96 nm。由於測不準原理所造成之傅立葉轉換極限，使得頻域及時域的半高寬乘積 (time-bandwidth product, TBP) 會趨近於一定值，若時域脈衝為 sech^2 函數，則此定值為 0.315；若時域脈衝為高斯函數，則此定值為 0.44。

以石墨奈米粒子為飽和吸收體之被動鎖模光纖雷射的 TBP 約為 0.317，非常接近轉換極限值，這也代表共振腔內之雷射脈衝幾乎為零啁啾，此現象可藉由設計共振腔內群延遲色散補償 (group delay dispersion, GDD) 係數而達成。我們使用的 EDF 長度為 12.5 m，群速度色散 (group velocity dispersion) 係數 β_2 約為 12.7 ps²/km。SMF 長度為 8.5 m， β_2 約為 -20 ps²/km⁽²⁰⁾，因此腔內 GDD 值約為 -0.017 ps²⁽¹⁵⁾。隨後我們以數位示波器量測光纖雷射之重複頻率，如圖 6(c) 所示。波峰與波峰之重複時間為 112 ns，而重複頻率為 8.93 MHz，此重複頻率與雷射腔長有關。圖 6(d) 是被動鎖模光纖雷射之 RF 頻譜圖，其訊雜比 (signal-to-noise ratio, SNR) 約為 50 dB，顯示此光纖雷射系統具有低背景雜訊且穩定之特性。

石墨烯與石墨能承受極高的入射光強度，石墨烯約為 14 mJ/cm²，而石墨約為 185 mJ/cm²⁽²¹⁾。在維持重複頻率不變的情況下，超短脈衝雷射的產生會提高脈衝尖峰功率。因為石墨奈米粒子能承受極高的光強度，所以在產生超短脈衝雷射時，不易被

高強度的入射光損壞，使得系統能夠穩定地製造脈衝雷射輸出，這也是使用石墨奈米粒子作為飽和吸收體的優點之一。

在理論模擬方面，我們使用被動鎖模微分方程式 (Haus' master equation) 模擬腔內雷射脈衝在時域上的形貌^(22, 23)。脈衝的形成會受到共振腔內各種參數的影響，例如：腔內增益與損耗、飽和吸收體線性吸收率與非線性吸收率，以及光纖介質色散特性，這些影響因子大致上可分為線性與非線性，而微分方程式如公式 (3) 所示。

$$T_R \frac{\partial}{\partial T} A(T, t) = \left(g - l + D_g \frac{\partial^2}{\partial t^2} - iD \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) A(T, t) + \left(-\alpha_{\text{non}}(T, t) + i\delta |A|^2 \right) A(T, t) \quad (3)$$

$A(T, t)$ 為脈衝波函數、 T_R 為脈衝往返時間。 g 為腔內增益、 l 為腔內損耗、 D_g 為增益色散參數、 D 為群延遲色散補償，這些參數為線性影響因子。 α_{non} 為非線性吸收係數、 $\delta |A|^2$ 為自相位調變係數 (self-modulation coefficient, SPM)，這些參數為非線性影響因子，與入射光強度有相依性。我們將仔細量測到之各種參數代入微分方程式中，並模擬雷射脈衝在共振腔內 10000 次往返之形態。如圖 7 所示，共振腔內可形成穩定的雷射脈衝。圖 8 為雷射脈衝模擬與實驗結果之自相關儀圖譜，其模擬曲線相當符合實驗結果。

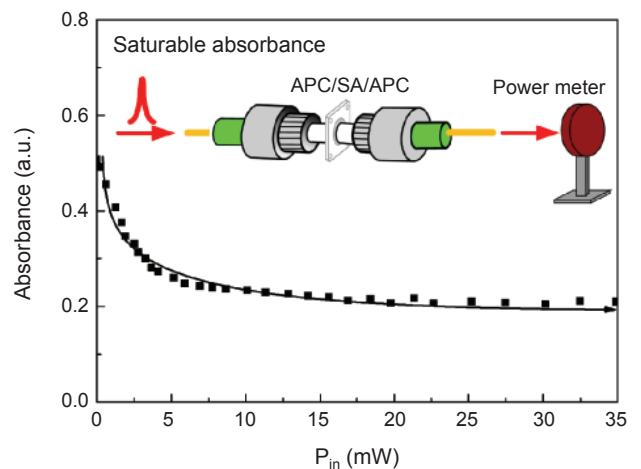


圖 5. 石墨奈米粒子之飽和吸收率譜。飽和吸收率的量測是利用脈衝雷射作為幫浦光源。

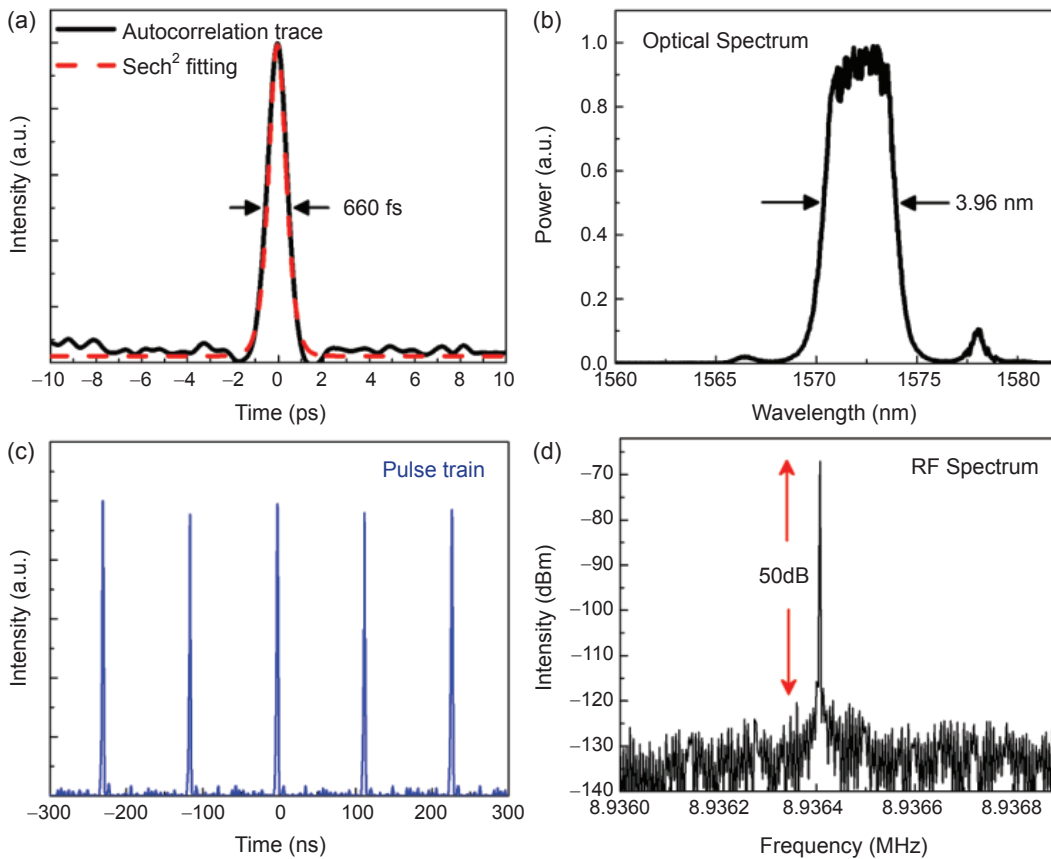


圖 6. (a) 被動鎖模光纖雷射之自相關儀圖譜與 sech^2 函數擬合曲線，(b) 脈衝雷射光譜圖，(c) 以數位示波器量測脈衝雷射之重複頻率，(d) 脈衝雷射之 RF 頻譜圖。

四、結論

我們使用一種新穎的物理研磨方法製造石墨奈米粒子，並將此石墨奈米粒子直接塗抹於單模光纖端面，即可輕易地置入雷射共振腔內。我們對石墨奈米粒子進行拉曼光譜分析、線性吸收率量測與非

線性吸收率量測。在近紅外與紅外光區，石墨奈米粒子因擁有類似石墨烯之零能帶特性，其光吸收率為一平坦直線，此特性也證明石墨奈米粒子作為飽和吸收體時具有超寬波長調變之優點。將脈衝雷射平均功率由 0.1 mW 增加至 35 mW 時，石墨奈米

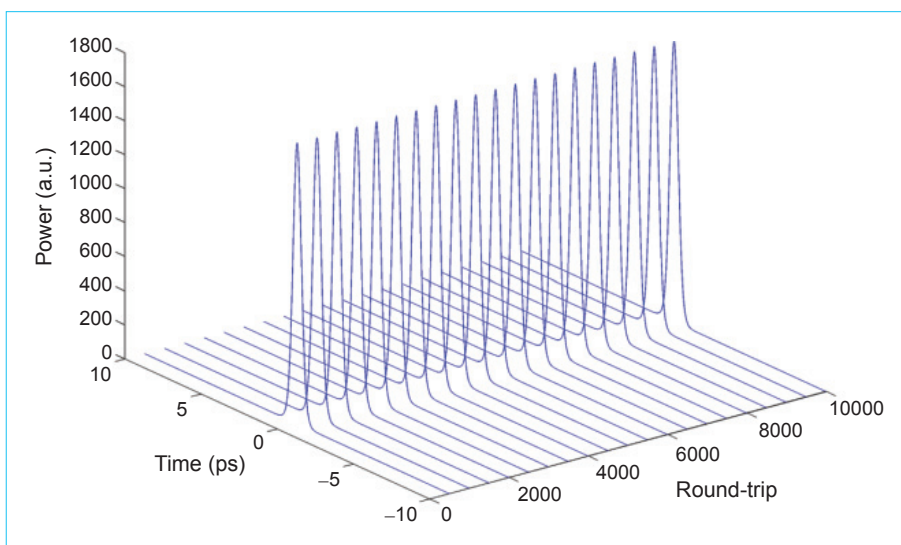


圖 7. 雷射脈衝在共振腔內 10000 次往返之模擬形貌。

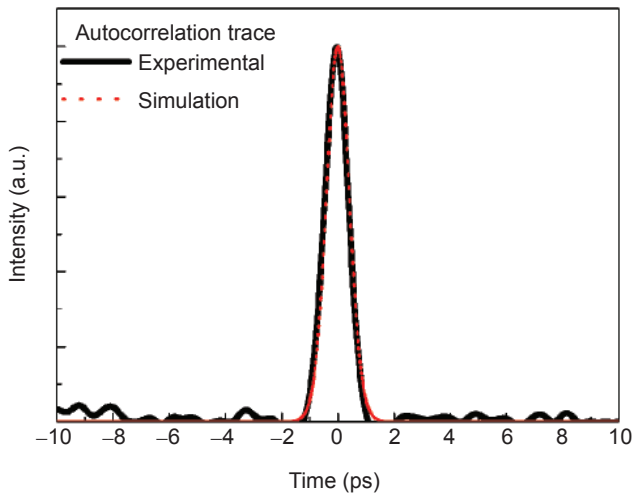


圖 8. 雷射脈衝實驗結果與模擬之自相關儀圖譜。

粒子之吸收率由 0.5 下降至 0.2，吸收率的調變深度為 0.3。以此石墨奈米粒子作為飽和吸收體，我們成功地產生被動鎖模摻鉕光纖雷射，脈衝寬度為 660 fs，雷射中心波長與光譜半高寬分別為 1572 nm 與 3.96 nm，TBP 約為 0.317。隨後使用被動鎖模微分方程式模擬雷射脈衝的形貌。我們的研究提供了一種簡易且低成本的方法，將促進被動鎖模摻鉕光纖雷射系統的商品模組化。與化學製程方法相比，石墨奈米粒子的製備顯得更為簡易與快速，縱使研磨過程會在石墨奈米粒子內產生缺陷，進而影響光學特性，但藉由理想的雷射共振腔設計，仍可產生百飛秒級被動鎖模摻鉕光纖雷射。

參考文獻

1. U. Keller, *Nature*, **424**, 831 (2003).
2. G.-R. Lin, Y. T. Lin, and C. K. Lee, *Opt. Express*, **15**, 2993 (2007).
3. H. A. Haus, *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-11**, 323 (1975).
4. G.-R. Lin and I. H. Chiu, *Opt. Express*, **13**, 8772 (2005).
5. F. Wang, A. G. Rozhin, V. Scardaci, Z. Sun, F. Henrich, I. H. White, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 738 (2008).
6. J. C. Chiu, Y. F. Lan, C. M. Chang, X. Z. Chen, C. Y. Yeh, C. K. Lee, G.-R. Lin, J. J. Lin, and W. H. Cheng, *Opt. Express*, **18**, 3592 (2010).
7. G. Xing, H. Guo, X. Zhang, T. C. Sum, and C. H. A. Huan, *Opt. Express*, **18**, 4564 (2010).
8. Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko, and A. C. Ferrari, *ACS Nano*, **4**, 803 (2010).

9. J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 057404 (2003).
10. Q. L. Bao, H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z. X. Shen, K. P. Loh, and D. Y. Tang, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3077 (2009).
11. W. D. Tan, C. Y. Su, R. J. Knize, G. Q. Xie, L. J. Li, and D. Y. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 031106 (2010).
12. J. Liu, Y.G. Wang, Z.S. Qu, L.H. Zheng, L.B. Su, and J. Xu, *Laser Phys. Lett.*, **9**, 15 (2012).
13. H. Zhang, Q. L. Bao, D. Y. Tang, L. M. Zhao, and K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 141103 (2009).
14. Z.-B. Liu, X. Y. He, and D. N. Wang, *Opt. Lett.*, **36**, 3024 (2011).
15. Y. H. Lin and G.-R. Lin, *Laser Phys. Lett.*, **9**, 398 (2012).
16. G.-R. Lin and Y. C. Lin, *Laser Phys. Lett.*, **8**, 880 (2011).
17. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
18. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
19. R. Yang, Q. S. Huang, X. L. Chen, G. Y. Zhang, and H.-J. Gao, *J. Appl. Phys.*, **107**, 034305 (2010).
20. G.-R. Lin, I.-H. Chiu, and M.-C. Wu, *Opt. Express*, **13**, 1008 (2005).
21. M. Currie, J. D. Caldwell, F. J. Bezares, J. Robinson, T. Anderson, H. D. Chun, and M. Tadjer, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 211909 (2011).
22. H. A. Haus, *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-11**, 323 (1975).
23. F. X. Kärtner, J. A. der Au, and U. Keller, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, **4**, 159 (1998).



林泳詳先生現就讀於國立台灣大學光電工程學研究所博士班。

University.

Yung-Hsiang Lin is currently a Ph.D. student in the Institute of Electro-Optical Engineering at National Taiwan



林恭如先生為國立交通大學光電工程研究所博士，現任國立台灣大學光電工程學研究所教授。

Gong-Ru Lin received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently a professor in the Institute of Electro-Optical Engineering at National Taiwan University.