

引用格式: CHEN Kai, XU Degang, HE Yixin, et al. Research Progress of Tunable Mid-infrared Solid State Laser Pumped by Near-infrared Laser (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(9):0914001

陈锴,徐德刚,贺奕焮,等. 近红外激光泵浦的可调谐中红外固体激光器研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(9):0914001

※封面论文※

# 近红外激光泵浦的可调谐中红外固体激光器 研究进展(特邀)

陈锴<sup>1,2,3</sup>, 徐德刚<sup>1,2,3</sup>, 贺奕焮<sup>4</sup>, 钟凯<sup>1,2,3</sup>, 李吉宁<sup>1,2,3</sup>, 王与焯<sup>1,2,3</sup>, 姚建铨<sup>1,2,3</sup>

(1 天津大学 精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

(2 天津大学 光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072)

(3 天津大学 微光机电系统技术教育部重点实验室, 天津 300072)

(4 北京电子工程总体研究所, 北京 100854)

**摘要:**基于非线性光学频率变换技术的可调谐中红外激光器在光电对抗、气体检测、生物医学等应用领域有着重要价值。近红外激光,尤其是 1 μm 激光直接泵浦的可调谐中红外激光器具有结构紧凑、调谐范围宽、稳定性高的优势。从非线性光学频率变换技术的核心器件——非线性晶体出发,综述新型非氧化型晶体在可调谐中红外激光产生中的应用现状,介绍了不同晶体的光学特性及实现中红外产生的方法。针对可调谐中红外激光源的调谐范围、单脉冲能量、重复频率等关键参数,分析了不同晶体的中红外产生性能及其适用的中红外产生方法。最后对近红外激光器泵浦的可调谐中红外激光器进行了展望。

**关键词:**中红外激光器;非线性光学频率变换;光学参量放大;光学参量振荡;差频产生

中图分类号:TN248.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235209.0914001

## 0 引言

中红外波段通常指 2.5~25 μm 的电磁波谱范围,从红外探测器的研究角度来看,中红外波段可细分为短波红外、中波红外、长波红外和甚长波红外波段。中红外技术在光电对抗、气体检测、生物医学、遥感探测等领域都具有广泛的应用前景。在军事领域上,红外光电侦查、预警装备的工作波段多位于中波红外(3~5 μm)和长波红外(8~12 μm)波段,中/长波红外波段的带内光电对抗技术日益受到关注<sup>[1-2]</sup>。在气体检测领域,中红外波段包含二氧化碳、一氧化碳、乙炔、甲烷等<sup>[3]</sup>气体分子的振动吸收峰,中红外技术可以用于温室气体、易燃易爆气体监测。在生物医学领域,一方面,中红外波段包含水分子和部分蛋白质的高吸收峰,中红外激光可用于高效率、低附带损伤的生物组织消融/切除<sup>[4]</sup>。另一方面,许多有机官能团和化学键的指纹谱位于中红外波段,可以利用中红外光谱技术进行分子识别和结构表征<sup>[5,6]</sup>。高性能的中红外激光源是中红外技术应用的基础,中红外激光产生技术一直是激光领域的研究热点。

固体激光技术是产生中红外激光的重要技术途径之一,中红外固体激光器具有结构紧凑、室温运转、稳定性好等优势。从产生机理上来说,中红外固体激光源可分为两类:一类是基于电子能级跃迁中受激辐射过程的中红外激光器,包括稀土离子掺杂的固体/光纤激光器、过渡金属掺杂的固体激光器、量子级联激光器等,此类激光器较难实现宽带调谐输出;另一类是利用介质在强外电场作用下的非线性极化响应的非线性频率变换中红外激光源,包括基于倍频(Second Harmonic Generation, SHG)、差频产生(Difference Frequency Generation, DFG)、光学参量产生(Optical Parametric Generation, OPG)、光学参量放大(Optical

基金项目:国家自然科学基金(Nos. U22A20123, 62175182, 62275193, U22A20353)

第一作者:陈锴,chenkai\_thz@tju.edu.cn

通讯作者:徐德刚,xudegang@tju.edu.cn

收稿日期:2023-07-17;录用日期:2023-08-14

<http://www.photon.ac.cn>

Parametric Amplification, OPA)、光学参量振荡(Optical Parametric Oscillation, OPO)、受激拉曼散射(Stimulated Raman Scattering, SRS)等过程的非线性频率变换激光源。非线性频率变换激光源目前可实现的输出范围基本覆盖整个中红外波段<sup>[7-10]</sup>,平均功率可以达到百瓦量级<sup>[11]</sup>,单脉冲能量达到百毫焦量级<sup>[12]</sup>。通过改变非线性频率变换过程的相位匹配条件,非线性频率变换激光源可以实现波长的自由调谐,在实际应用过程中更加灵活。目前,可调谐中红外激光已被广泛应用于材料特性研究<sup>[13]</sup>、红外激光吸收光谱测量(Infrared Laser-absorption Spectroscopy, IR-LAS)<sup>[14, 15]</sup>、高光谱成像等领域<sup>[16, 17]</sup>。

非线性频率变换激光源的核心包括泵浦激光源与非线性晶体,从泵浦激光波长的角度来说,目前用于中红外产生的泵浦激光器包括 $1\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂激光器与 $1.9\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂或 $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂的激光器。其中,利用 $1.9\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 激光泵浦非线性频率变换产生过程时,从泵浦光子到中红外信号光子的量子亏损较低,因此通常具有较高的转换效率。但 $\text{Tm}^{3+}$ 受激发射截面较小, $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂激光器较难实现窄脉宽、高峰值功率激光输出,目前直接用于泵浦中红外激光器的报道较少。 $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂激光器通常需要利用 $\text{Tm}^{3+}$ 掺杂激光器作为泵浦源,因此 $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂激光器的结构通常较为复杂,系统体积较大。相较于 $1.9\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 泵浦激光, $1\ \mu\text{m}$ 激光可以利用半导体激光器直接泵浦 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂激光器产生,因此 $\text{Nd}^{3+}$ 掺杂激光器具有结构紧凑、体积小的优势。此外, $\text{Nd}^{3+}$ 通常具有较大的受激发射截面,目前窄脉宽、高峰值功率的 $1\ \mu\text{m}$ 激光产生技术已经相对成熟。利用高峰值功率的 $1\ \mu\text{m}$ 激光作为泵浦源有助于提高非线性频率变换过程的效率,因此研究 $1\ \mu\text{m}$ 激光泵浦的可调谐中红外激光源一直是中红外产生领域关注的热点之一。

随着材料科学与晶体生长技术的不断发展,近年来不断有新型非线性晶体用于可调谐中红外产生的相关报道。本文从非线性频率变换激光源的增益介质——非线性晶体材料出发,全面综述几种新型红外非线性晶体在近红外激光泵浦的可调谐中红外激光器中的应用现状。分析非线性晶体材料的光学特性与中红外激光器的结构特点和输出性能之间的关系,最后对国内外研究进展进行总结,并对其发展趋势进行展望。

## 1 可调谐中红外激光产生技术

### 1.1 光学参量过程的基本原理

根据外加电磁场是否与非线性介质发生能量交换,非线性频率变换过程可以分为非参量过程与参量过程。受激拉曼散射过程属于非参量过程,但受限于目前常用材料的声子频率和拉曼增益,要实现中红外激光产生需要中红外激光泵浦,其总体结构较为复杂,并且难以实现高效转化。一般来说,非参量过程是三阶以上的非线性过程,其非线性系数远低于二阶的光学参量过程,转换效率较低。

根据初始光场条件以及反馈条件的不同,可实现中红外产生的光学参量过程主要包括OPG、OPA、DFG、OPO,四种过程的示意如图1。当频率为 $\omega_p$ 的近红外泵浦光入射到非线性晶体时,在介质中发生二阶非线性效应,产生频率为 $\omega_s$ 的信号光和频率为 $\omega_i$ 的闲频光,这一过程称为OPG过程。OPG过程满足能量守恒关系,因此产生的光波频率满足 $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ 。当较强的泵浦光和一个较弱的信号同时注入到非线性晶体中时,弱信号将会得到放大,同时在满足能量守恒关系的条件下产生另一个波长的光,称为OPA。如果入射的两束光都具有较高的强度,则称为DFG过程。通过添加谐振腔可以使OPG过程产生的信号-闲频光形成振荡,不断地

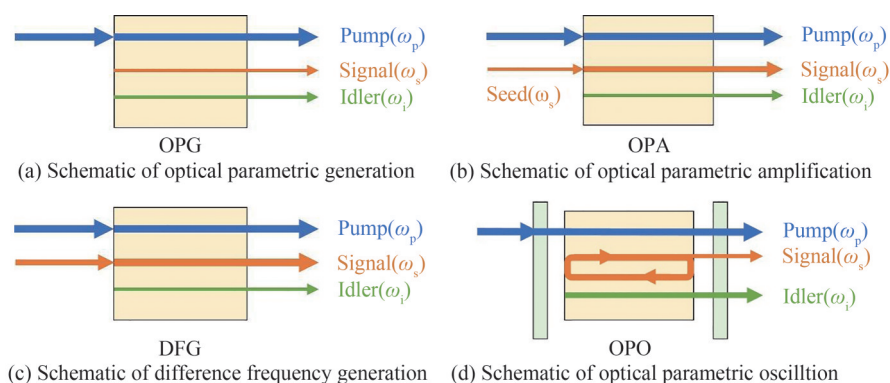


图1 光学参量过程示意

Fig.1 Schematic of optical parametric processes

通过非线性晶体并与泵浦光产生持续的参量放大过程,这一过程称为OPO。以上过程均需要满足相位匹配条件  $k_p = k_s + k_i$ ,使晶体不同位置处产生的新的频率的光场在出射面相位相同,从而发生相干叠加,实现最高效率的转换。通过改变相位匹配条件,可以选择转换效率最高的频率成分,从而实现输出波长调谐。

## 1.2 用于中红外产生的非线性光学晶体

非线性晶体是非线性频率变换技术的核心器件,其物理与光学特性直接影响激光器的输出性能。实现高效率非线性频率变换对中红外晶体性质的主要要求包括:1)透光范围与吸收系数,非线性晶体在中红外波段的吸收系数直接决定损耗,影响非线性转换的效率,而近红外波段的透过率决定可选择的泵浦波长,此外近红外波段的高吸收系数还将加重晶体在高重频或连续泵浦时的热负载;2)损伤阈值,高损伤阈值的晶体可以承载更高的泵浦功率密度,有利于实现高能量、高功率激光输出;3)非线性系数,非线性系数直接影响转换效率和泵浦阈值;4)热导率,热导率与吸收系数共同决定高平均功率、高重频泵浦时晶体的产热的强弱以及激光损伤阈值,进而通过热透镜、热致相位失配等热效应影响非线性过程;5)色散与双折射特性,其影响相位匹配方式,一般来说低色散高双折射有利于实现双折射相位匹配。此外,晶体生长加工过程中引入的杂质和缺陷等,也会影响吸收系数和损伤阈值,进而影响激光器输出参数。特别地,对于OPO,晶体生长过程中非均匀性导致的散射也会影响谐振腔的损耗,进而影响转换效率和输出光束质量。

从晶体材料生长加工工艺和物理与光学特性来看,目前最常用的中红外晶体包括  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{MgO:PPLN}$ 、 $\text{KTiOPO}_4$ 、 $\text{KTiOAsO}_4$ 、 $\text{ZnGeP}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$ 、 $\text{GaSe}$  等。这些晶体的生长与加工工艺已经较为成熟,国内外均出现了商业化产品。但其中以  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{MgO:PPLN}$  和  $\text{KTiOAsO}_4$  为代表的非氧化型晶体受限于多声子吸收,其在  $4\ \mu\text{m}$  以上吸收系数显著增加,使得输出范围受限。非氧化型晶体中  $\text{ZnGeP}_2$  晶体具有高非线性系数和热导率,是目前性能最为优异的中红外晶体之一,基于  $\text{ZnGeP}_2$  晶体已能实现单脉冲百 mJ、平均功率百 W 以上的激光输出。但其在近红外吸收系数高、带隙窄,无法利用波长  $1.9\ \mu\text{m}$  以下激光进行泵浦。近年来,非线性光学晶体材料的研究集中在新型非氧化型晶体材料,包括硫属化合物的  $\text{LiGaSe}_2$  和  $\text{LiGaS}_2$  晶体、 $\text{LiInSe}_2$  和  $\text{LiInS}_2$  晶体、 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  和  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  晶体;磷属化合物的  $\text{CdSiP}_2$  晶体和定向图案磷化镓 (Orientation-Patterned Gallium Phosphide, OP-GaP)。此外,一些四元混晶材料也被相继开发出来,但目前的研究还处于晶体生长工艺的改良以及物理与光学特性的表征阶段,其在激光方面的应用还有待进一步的研究。表 1 给出了目前已经应用于中红外产生的部分非线性晶体的物理与光学特性,第 2 节将详细介绍非氧化型晶体材料在近红外激光泵浦的中红外激光产生中的应用情况。

表 1 部分中红外非线性晶体的物理与光学特性

Table 1 Physical and optical properties of some mid-infrared nonlinear crystals

Crystal	Transparency range/ $\mu\text{m}$	Damage threshold/ ( $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nonlinear coefficient/ ( $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ )	Pump wavelength/ $\mu\text{m}$	Reference
$\text{LiNbO}_3$	0.4~5.5	>100 (1.064 $\mu\text{m}$ , 20 ns)	$d_{31}=4.35$ , $d_{22}=2.10$	0.78, 1.06	[18]
$\text{MgO:PPLN}$	0.33~5.5	610 (1.064 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{33}=14.8$	1.06, 1.68	[18, 19]
$\text{KTiOPO}_4$	0.35~4.5	>600 (1.064 $\mu\text{m}$ , 25 ns)	$d_{31}=1.4$ , $d_{32}=2.65$	0.532, 0.8, 1.06	[18]
$\text{KTiOAsO}_4$	0.35~5.3	>1 200 (1.064 $\mu\text{m}$ , 8 ns)	$d_{31}=2.5$ , $d_{32}=4.2$	0.8, 1.03, 1.06	[18]
$\text{ZnGeP}_2$	0.74~12	100 (2.09 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{36}=75$	1.94, 2.05, 2.09	[20]
$\text{CdGeAs}_2$	2.3~18	160 (9.55 $\mu\text{m}$ , 30 ns)	$d_{36}=186$	4~10, 10.6	[20]
OP-GaAs	0.9~17	44 (2.09 $\mu\text{m}$ , 45 ns)	$d_{14}=94$	1.05, 1.55, 1.95, 2.09	[21, 22]
CdSe	0.75~25	56 (1.064 $\mu\text{m}$ , 46 ns)	$d_{31}=18$	1.85~1.97, 2.09, 2.55	[18, 23]
GaSe	0.62~20	30 (1.064 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{22}=54$	1.06, 1.55, 1.92, 2.15	[18]
$\text{AgGaS}_2$	0.47~13	34 (1.064 $\mu\text{m}$ , 15 ns)	$d_{36}=12.6$	0.78, 1.06, 1.24	[20]
$\text{AgGaSe}_2$	0.76~18	13 (1.064 $\mu\text{m}$ , 30 ns)	$d_{36}=39.5$	1.56, 1.85, 1.96, 2.94	[20]
$\text{LiGaS}_2$	0.32~11.6	>240 (1.064 $\mu\text{m}$ , 14 ns)	$d_{31}=5.8$ , $d_{24}=5.1$	0.8, 1.03, 1.06	[20]
$\text{LiGaSe}_2$	0.37~13.2	80 (1.064 $\mu\text{m}$ , 5.6 ns)	$d_{31}=9.9$ , $d_{24}=7.7$	0.8, 1.06	[20]
$\text{LiInS}_2$	0.34~13.2	40 (1.064 $\mu\text{m}$ , 14 ns)	$d_{31}=7.25$ , $d_{24}=5.66$	0.8, 1.06	[20]
$\text{LiInSe}_2$	0.45~15	40 (1.064 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{31}=11.78$ , $d_{24}=8.17$	1.06, 1.38~1.98	[20]
$\text{BaGa}_4\text{S}_7$	0.35~13.7	235 (2.09 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{32}=5.7$	1.06	[20, 24]

Crystal	Transparency range/ $\mu\text{m}$	Damage threshold/ ( $\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nonlinear coefficient/ ( $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ )	Pump wavelength/ $\mu\text{m}$	Reference
BaGa <sub>4</sub> Se <sub>7</sub>	0.47~18	557 (1.064 $\mu\text{m}$ , 5 ns)	$d_{16}=31.5$ , $d_{23}=22.1$	1.06, 2.09, 2.79	[25, 26]
CdSiP <sub>2</sub>	0.52~9	25 (1.064 $\mu\text{m}$ , 14 ns)	$d_{36}=84.5$	1.03, 1.06, 1.57	[20, 27]
OP-GaP	0.5~12	>104 (1.064 $\mu\text{m}$ , 10 ns)	$d_{14}=70.6$	1.04, 1.06, 1.56, 2.01	[28, 29]

## 2 研究进展

20世纪90年代起,非氧化型晶体应用于可调谐中红外激光产生的研究不断增加。其中,AgGaS<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub>、GaSe、CdSe晶体是最早应用于这方面研究的非氧化型晶体。AgGaS<sub>2</sub>和GaSe晶体的色散与双折射特性使这两种晶体均可以利用1  $\mu\text{m}$ 激光泵浦,其在泵浦光源的选择上较为灵活。目前AgGaS<sub>2</sub>和GaSe晶体在可调谐中红外产生方面的应用均已开展了大量研究。

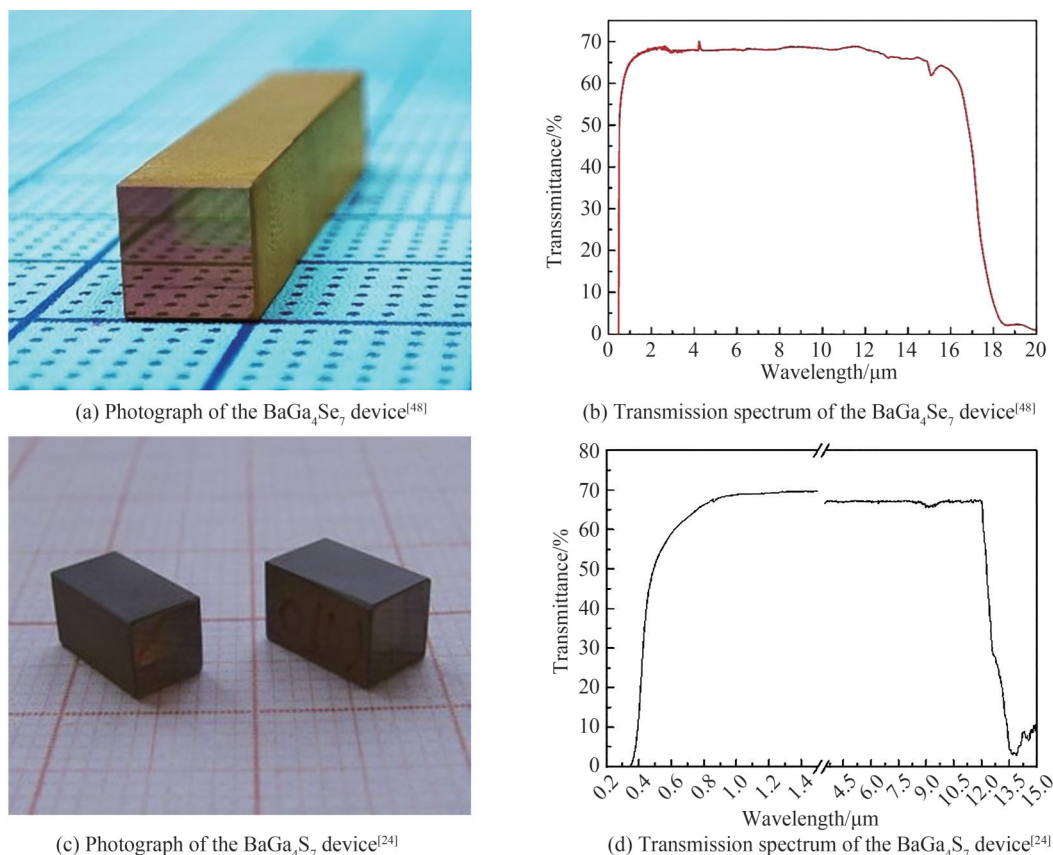
AgGaS<sub>2</sub>晶体目前已实现商品化,被用于中红外晶体的参比晶体。AgGaS<sub>2</sub>晶体属于四方晶系, $\bar{4}2\text{m}$ 点群,带隙为2.76 eV,透光波段为0.53~12  $\mu\text{m}$ 。基于1 064 nm Nd:YAG激光器直接泵浦AgGaS<sub>2</sub>晶体可实现的可调谐输出范围覆盖2.6~11.3  $\mu\text{m}$ <sup>[30, 31]</sup>,此外掺钛蓝宝石激光器<sup>[32]</sup>、翠绿宝石激光器<sup>[33]</sup>、外腔半导体激光器<sup>[34, 35]</sup>、掺铬镁橄榄石<sup>[36, 37]</sup>等光源也可以用作AgGaS<sub>2</sub>晶体的泵浦源。基于AgGaS<sub>2</sub>晶体,利用纳秒脉冲泵浦时最高输出能量为百 $\mu\text{J}$ 量级<sup>[31]</sup>,利用皮秒和飞秒脉冲泵浦时最高输出能量为数十 $\mu\text{J}$ <sup>[36]</sup>。但由于AgGaS<sub>2</sub>晶体的低热导率、低损伤阈值以及热膨胀各向异性问题,在高功率泵浦下其热透镜效应显著,因此不适用于高重频高能量激光泵浦。目前AgGaS<sub>2</sub>晶体仅能在超短脉冲泵浦下实现kHz以上重频的中红外输出<sup>[9, 38]</sup>,最高平均功率可达百mW量级<sup>[39]</sup>。

GaSe晶体属于六方晶系, $\bar{6}\text{m}$ 2点群,带隙为2.20 eV,透光波段为0.62~20  $\mu\text{m}$ <sup>[40]</sup>。GaSe晶体具有较高的二阶非线性系数和热导率,但其机械性能较差,难以加工大尺寸晶体。此外,GaSe晶体的激光损伤阈值较低,因此主要应用于飞秒激光泵浦产生中红外激光。从非线性频率变换的过程来说,GaSe晶体用于OPO的报道较少,目前主要应用在DFG方面,尤其是在长波红外产生方面具有重要应用。2004年,美国里海大学<sup>[10]</sup>报道了基于GaSe晶体的中红外激光源,利用1 064 nm Nd:YAG激光器及其泵浦的BBO-OPO作为泵浦光在中红外波段实现了2.7~38.4  $\mu\text{m}$ 的超宽带输出。利用高重复频率超短脉冲激光泵浦,可以实现重复频率MHz量级<sup>[41, 42]</sup>、平均功率最高百mW量级的长波红外输出<sup>[43]</sup>。受限于大尺寸晶体加工的困难以及晶体较低的激光损伤阈值,目前GaSe晶体在大能量激光产生方面的应用较少,单脉冲能量处于数十 $\mu\text{J}$ 量级<sup>[44, 45]</sup>。

2000年之后,在AgGaS<sub>2</sub>晶体和GaSe晶体这两类中红外晶体的基础上,多种新型硫属三元晶体和二元准相位匹配晶体被研制出来。另一方面,新型磷属晶体的研制也突破了常用的ZnGeP<sub>2</sub>晶体的近红外波段吸收对泵浦波长的限制。以下将对各新型非氧化型中红外晶体在可调谐激光产生中的应用进行综述。

### 2.1 BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>和BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体

BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体属于单斜晶系, $\text{m}$ 点群,带隙为2.64 eV,透光波段为0.47~18  $\mu\text{m}$ 。2010年,中国科学院理化技术研究所<sup>[46]</sup>首先报道了这种新型晶体的生长。同年,俄罗斯库班国立大学<sup>[47]</sup>也进行了类似的报道。目前这种晶体的生长技术仅有中国和俄罗斯掌握。随后马克斯-玻恩研究所、哈尔滨工业大学、天津大学、中国科学院理化技术研究所等单位开展了基于BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体的中红外激光产生技术的研究。图2(a)和2(b)分别展示了BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体器件照片和透过曲线<sup>[48]</sup>。由于非线性系数和损伤阈值较高,BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体可用于高能量中红外激光产生。BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体属于正交晶系, $\text{mm}2$ 点群,带隙为3.54 eV,透光波段为0.35~13.7  $\mu\text{m}$ 。中国科学院福建物质结构研究所<sup>[49]</sup>和俄罗斯库班国立大学<sup>[47]</sup>先后报道了BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体的生长,随后德国马克斯-玻恩研究所进行了中红外激光产生的研究。图2(c)和2(d)分别展示了BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体器件照片和透过曲线<sup>[24]</sup>。由于BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体的非线性系数较低,基于BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体的激光源输出较低,相关报道较少。相比于其他晶体,BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体和BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体的抗损伤阈值较高,透光范围较宽,使其更加适用于强激光泵浦产生宽带调谐、高能量激光输出<sup>[50]</sup>。此外,在BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>和BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>晶体的基础上,近年来BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>、BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub>、BaGa<sub>2</sub>SiSe<sub>6</sub>、BaGa<sub>2</sub>SiS<sub>6</sub>等<sup>[51]</sup>新型含Ba四元化合物晶体被研制出来,此类晶体的生长工艺和光学特性还有待进一步研究,目前基于新型含Ba四元化合物晶体的激光器报道较少。

图2  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 和 $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ 晶体器件与透过曲线<sup>[24, 48]</sup>Fig.2 Photograph and transmission spectrum of  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  and  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  device<sup>[24, 48]</sup>

在宽带调谐激光产生方面,得益于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 和 $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ 晶体的超宽带透光范围和较低的吸收系数,这两种晶体很快被用于宽带调谐中红外激光产生。采用一类相位匹配方式,其输出范围覆盖中波到长波红外波段。2012年,TYAZHEV A等<sup>[52]</sup>利用纳秒激光泵浦 $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ 晶体一类相位匹配OPO,实现了 $5.5\sim 7.3\ \mu\text{m}$ 的可调谐激光输出。2013年,中国科学院理化技术研究所的杨峰等<sup>[53]</sup>利用自行生长的 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体,采用皮秒OPA的形式实现了 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 范围的高峰值功率激光输出,系统结构如图3(a)。图3(b)为OPA的输出调谐特性。随后该课题组<sup>[7]</sup>采用类似的实验装置,将调谐输出范围延伸到了 $6.4\sim 11\ \mu\text{m}$ 范围。2016年,德国马克斯-玻恩研究所<sup>[54]</sup>报道了基于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体的 $2.7\sim 17\ \mu\text{m}$ 宽带调谐中红外辐射源,并对比了不同相位匹配方式的输出性能,其中采用一类相位匹配方式能够实现更宽的调谐范围。2019年,本课题组<sup>[55]</sup>报道了内腔串联式OPO,通过特殊腔型结构设计,可以同时实现角度调谐与泵浦波长调谐,系统结构如图3(c)。结合两种调谐方式,在实验中实现了 $4.1\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 范围激光输出,图(d)展示了采用这种方法所能实现的波长调谐范围。多种调谐方式相结合的方式有助于缓解大角度调谐时输出快速下降的问题,改善 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ -OPO的输出平坦度。2020年,中国科学院理化技术研究所的杨峰等<sup>[56]</sup>采用皮秒OPA的方式实现了 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 范围输出,进一步拓展了BGS<sub>e</sub>-OPA的输出波段上限,系统结构如图3(e)。该系统在 $9.5\ \mu\text{m}$ 处输出最高能量达到 $230\ \mu\text{J}$ ,图(f)展示了其调谐输出特性。

随着晶体生长加工工艺的不断进步,大尺寸晶体的均匀性有所提升,并且吸收系数有所降低。 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体质量的提升使基于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体的中红外激光器输出能量进一步提高。通过提高泵浦利用率以及采用大尺寸、高峰值功率密度激光泵浦,基于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体的中红外激光源的转换效率不断提升。2017年,本课题组报道了泵浦单通结构的 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ -OPO,在 $4.11\ \mu\text{m}$ 处实现了最高能量 $2.56\ \text{mJ}$ 的输出,调谐范围达到 $3.12\sim 5.16\ \mu\text{m}$ 。2019年,课题组又采用差频产生的方式,在 $3.58\ \mu\text{m}$ 处实现了最高能量 $5.72\ \text{mJ}$ 的输出<sup>[57]</sup>,其结构如图4(a)。通过改变差频泵浦波长与旋转晶体角度,实现了 $3.36\sim 4.27\ \mu\text{m}$ 范围的可调谐输出,并且在 $3.36\sim 3.95\ \mu\text{m}$ 范围内具有较好的调谐平坦度,差频辐射源的调谐输出特性如图4(b)。2020年,课题组研究

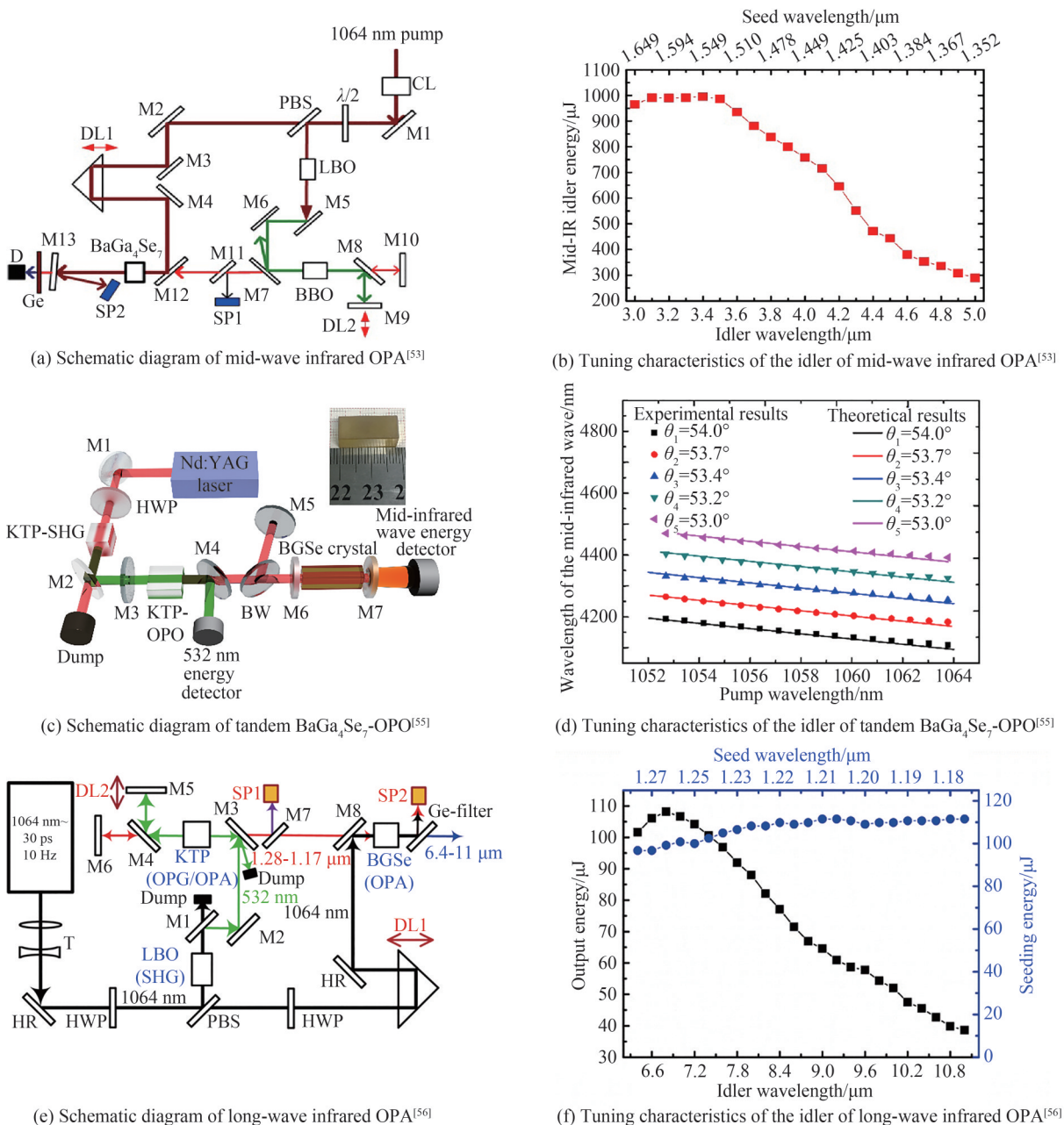


图3 基于BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体的宽带调谐中红外激光源<sup>[53, 55, 56]</sup>

Fig.3 Widely tunable mid-infrared laser source based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal<sup>[53, 55, 56]</sup>

了泵浦双通结构的阈值降低和输出能量提升效果,并讨论了腔长对泵浦双通OPO输出的影响。在理论研究的基础上利用两块不同切角的BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体分别实现了中/长波红外输出,在中波红外波段和长波红外波段的调谐输出特性分别如图4(c)和(d)。其中在中波红外波段4.3 μm处最高输出能量达到3.48 mJ,调谐范围为3.9~5.1 μm<sup>[58]</sup>;在长波红外波段11 μm处最高输出能量达到1.05 mJ,调谐范围为8~14 μm<sup>[59]</sup>。2020年,浙江大学沈永行课题组<sup>[60]</sup>利用自行搭建的LD脉冲侧面泵浦Nd:YAG激光器泵浦BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>-OPO,结构如图4(c)。在光斑直径8 mm的高能量1064 nm激光泵浦下,在3 816 nm处获得了最高21.5 mJ的激光输出,3 816 nm处的输入-输出特性如图4(f)。采用角度调谐和温度调谐方式,分别实现了3 276~4 082 nm和3 597~3 811 nm范围的连续调谐输出。

受限于较低的热导率,BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体在高重频、高平均功率中红外激光产生方面的研究仍处于探索阶段。2019年,中国科学院大气光学重点实验室<sup>[61]</sup>报道了基于BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体的差频连续中波红外激光源。利用Ti:sapphire激光器和Nd:YAG激光器作为泵浦源,实现了3.15~7.92 μm范围可调谐输出,输出功率达到

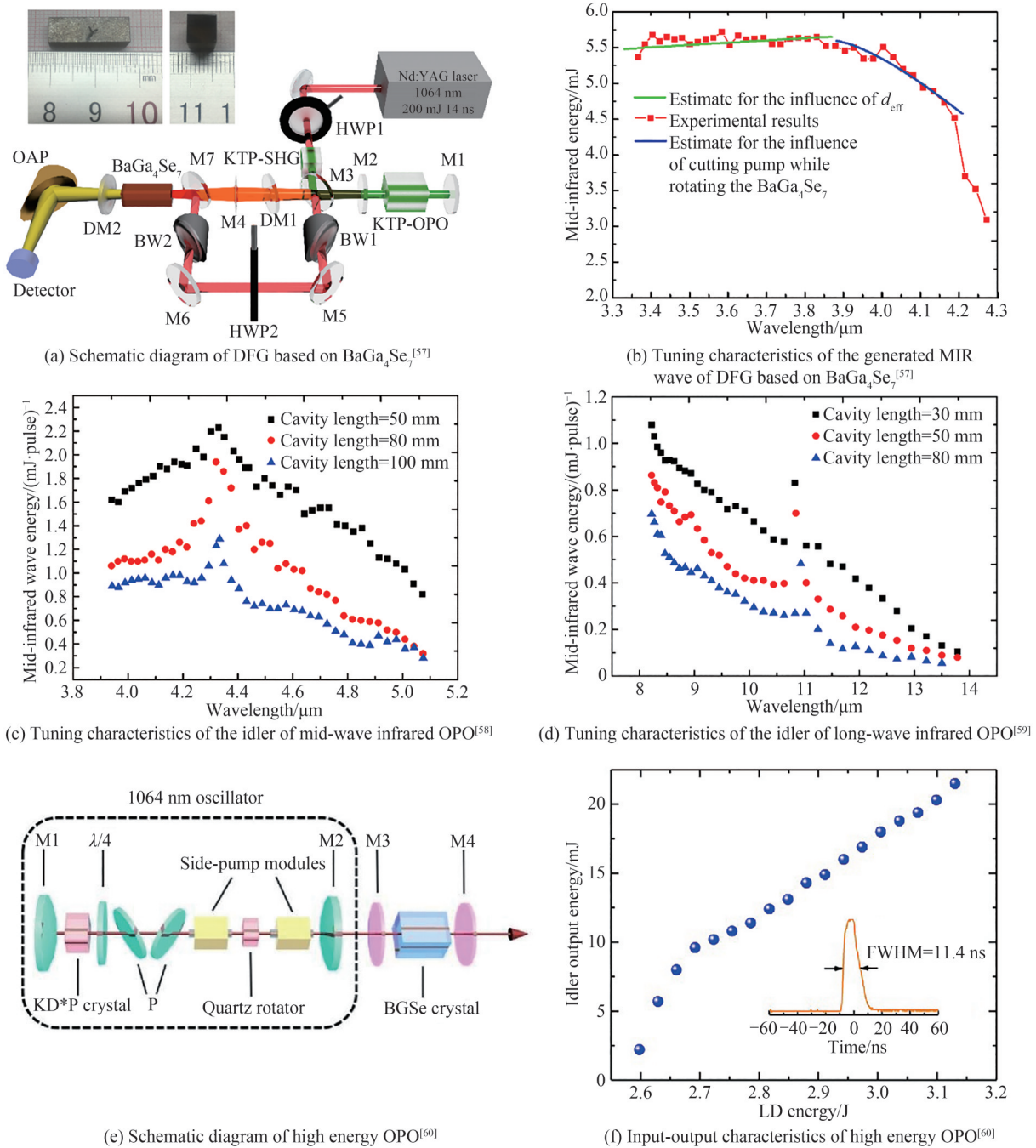


图4 基于BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>晶体的高能量中红外激光源<sup>[57-60]</sup>  
 Fig.4 High energy mid-infrared laser based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal<sup>[57-60]</sup>

微瓦量级。当利用1 064 nm脉冲激光作为中红外激光源的泵浦光时,现有报道中的泵浦光重复频率一般低于1 kHz。2022年,中国工程物理研究院的康民强等<sup>[62]</sup>利用重复频率500 Hz的侧泵Nd:YAG激光器作为泵浦源,基于BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>-OPO实现了最高0.76 W的中波红外输出,泵浦光斑直径约3.6 mm。本课题组<sup>[63]</sup>研究了100~250 Hz不同重复频率的激光泵浦下BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>-OPO的输出性能。实验中在同等泵浦峰值功率密度情况下,随着重复频率的提升,晶体热效应加剧,导致输出的单脉冲能量下降,OPO阈值呈现上升趋势。2022年,山东大学刘高佑等<sup>[64]</sup>利用自行搭建的侧面泵浦Nd:YAG激光器,采用直径7.5 mm的大光斑泵浦,实现了重复频率300 Hz,平均功率1.03 W的中红外输出,系统结构如图5(a)所示。在此基础上,团队利用高斯反射镜将OPO输出的光束质量从 $M_x^2=18.5$ 、 $M_y^2=16.8$ 提升至 $M_x^2=10.2$ 、 $M_y^2=11.6$ ,平均功率达到0.86 W。采用平面反射镜和高斯反射镜作为输出耦合镜时,OPO的输入-输出特性分别如图5(b)和5(c)。

目前基于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体的中红外激光器实现瓦量级以上的输出仍然较为困难,现有实现高平均功率输出的主要技术途径是利用高光束质量、大尺寸光斑泵浦。

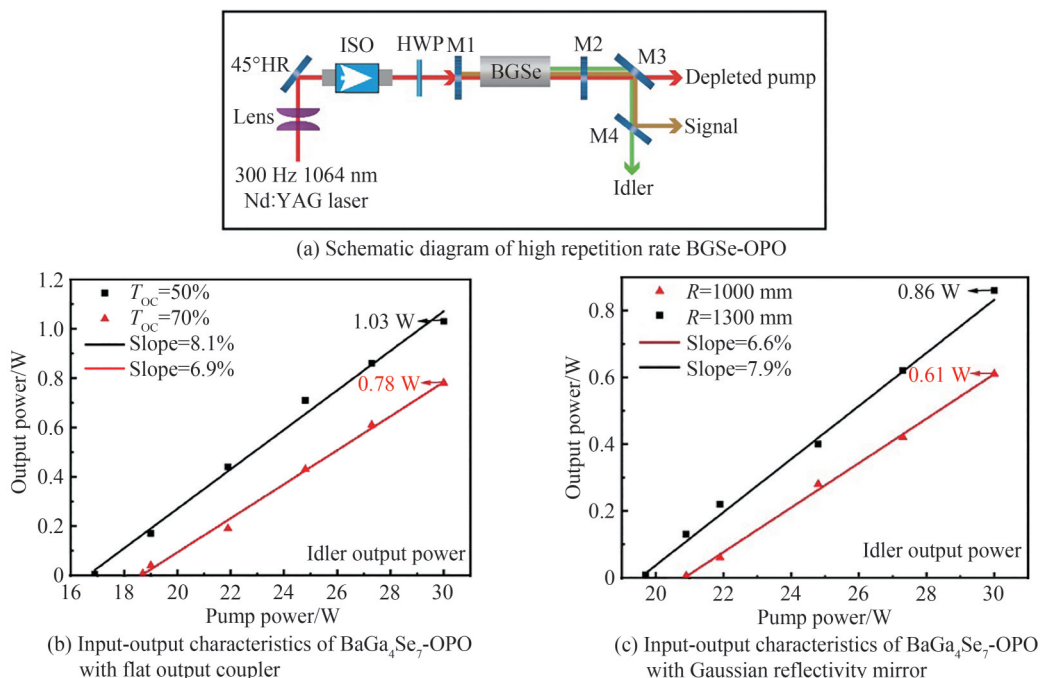


图5 基于 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体的高重复中红外激光源<sup>[64]</sup>

Fig.5 High repetition rate mid-infrared laser based on  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  crystal<sup>[64]</sup>

综上, $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 和 $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ 晶体是两种性能优异的新型红外晶体,目前我国在大尺寸、高质量晶体生长方面处于世界领先地位。尤其是 $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ 晶体,其在透光范围、激光损伤阈值和非线性系数方面具有一定优势。其在低重频泵浦下输出调谐范围覆盖整个中红外波段,即使在长波波段也能实现mJ量级的输出。在数百Hz重复频率的泵浦条件下,中波波段平均功率可达1W。但由于这两种晶体热导率较低,并且近红外波段吸收系数较高。目前利用近红外激光泵浦尚无重频kHz量级、平均功率W量级的报道,仅能通过2090nm掺钛固体激光器泵浦实现重频kHz以上、平均功率W量级的中波激光输出<sup>[65,66]</sup>。针对高重复频率、高平均功率中红外激光产生的需求,除了提升晶体光学质量外,目前研究的重点在于提升泵浦光束质量,以及采用热效应较低的窄脉宽激光泵浦。

## 2.2 LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体

$\text{LiGaSe}_2$ 晶体属于正交晶系,mm2点群,带隙为3.34eV,透光波段为0.37~13.2 $\mu\text{m}$ 。与之同系列的 $\text{LiGaS}_2$ 晶体属于正交晶系,mm2点群,带隙为4.15eV,透光波段为0.32~11.6 $\mu\text{m}$ 。2003年,俄罗斯科学院单晶设计技术研究所<sup>[67]</sup>报道了这两种晶体的生长和物理特性,随后与德国马克斯-玻恩研究所合作开展了光学特性表征以及中红外产生实验。目前德国的Ascut公司已能提供小尺寸的商业产品。国内对这两种晶体的研究较少,仅有哈尔滨工业大学<sup>[68-70]</sup>开展了部分探索性研究。 $\text{LiGaSe}_2$ 和 $\text{LiGaS}_2$ 晶体器件与透过曲线对比如图6<sup>[71]</sup>。 $\text{LiGaSe}_2$ 和 $\text{LiGaS}_2$ 晶体利用碱金属Li代替非氧化型晶体中的Ag、Ba等重金属,其晶格振动频率和德拜温度增加,导致热导率有很大提升,提升了晶体的损伤阈值。此外, $\text{LiGaSe}_2$ 晶体和 $\text{LiGaS}_2$ 晶体还具有较高的带隙。因此,这两种晶体在短波长激光泵浦时不易发生双光子吸收现象,适合利用800~900nm钛蓝宝石激光器等超短脉冲激光器泵浦。

2004年,德国马克斯-玻恩研究所的PETROV V等<sup>[72]</sup>首先对 $\text{LiGaSe}_2$ 晶体和 $\text{LiGaS}_2$ 晶体的二阶非线性系数进行了表征,并对比了3mm厚的 $\text{LiGaSe}_2$ 、 $\text{LiGaS}_2$ 、 $\text{LiInSe}_2$ 和 $\text{LiInS}_2$ 晶片的OPA性能。采用的泵浦源为820nm钛蓝宝石激光器,种子源为蓝宝石产生的超连续谱。实验中利用 $\text{LiGaSe}_2$ 和 $\text{LiGaS}_2$ 晶片在4~11 $\mu\text{m}$ 范围得到了nJ量级的中红外输出。受限于有限的晶体增益长度,此时采用峰值功率较低的纳秒激光泵浦难以实现泵浦光向中红外光的高效转化。随后随着大尺寸晶体的制备工艺逐渐成熟,基于 $\text{LiGaSe}_2$ 和



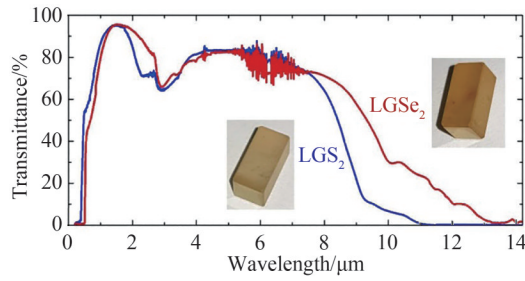


图6 LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体器件与透过曲线<sup>[71]</sup>

Fig.6 Photograph and transmission diagram of LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> device<sup>[71]</sup>

LiGaS<sub>2</sub>晶体的中红外激光源的输出逐渐提高至 μJ 量级。2013年, TYAZHEV A 等<sup>[73]</sup>分别利用脉宽 1 ns、重复频率 1 kHz 的 1 064 nm 激光器和脉宽 8 ns、重复频率 100 Hz 的 1 064 nm 激光器泵浦 II 类相位匹配单谐振 OPO, 系统结构如图 7(a)。利用 5 mm×7 mm×8.2 mm 的 LiGaS<sub>2</sub> 晶体在 5.46 μm 处实现了 134 μJ/100 Hz 和 1.1 μJ/1 kHz 的输出。重复频率为 100 Hz 时, OPO 的输入-输出特性如图 7(b)。采用相似的实验结构, 该课题组<sup>[74]</sup>又利用 7 mm×6 mm×12.5 mm 的 LiGaSe<sub>2</sub> 晶体, 采用 II 类相位匹配 OPO 实现了 4.8~9.9 μm 的可调谐输出, 系统结构及其调谐输出特性分别如图 7(c)和 7(d)。6.57 μm 处输出的最高单脉冲能量达到 41.5 μJ。采用的泵浦源为重复频率 20 Hz、脉宽 6 ns 的 1 064 nm 激光器。

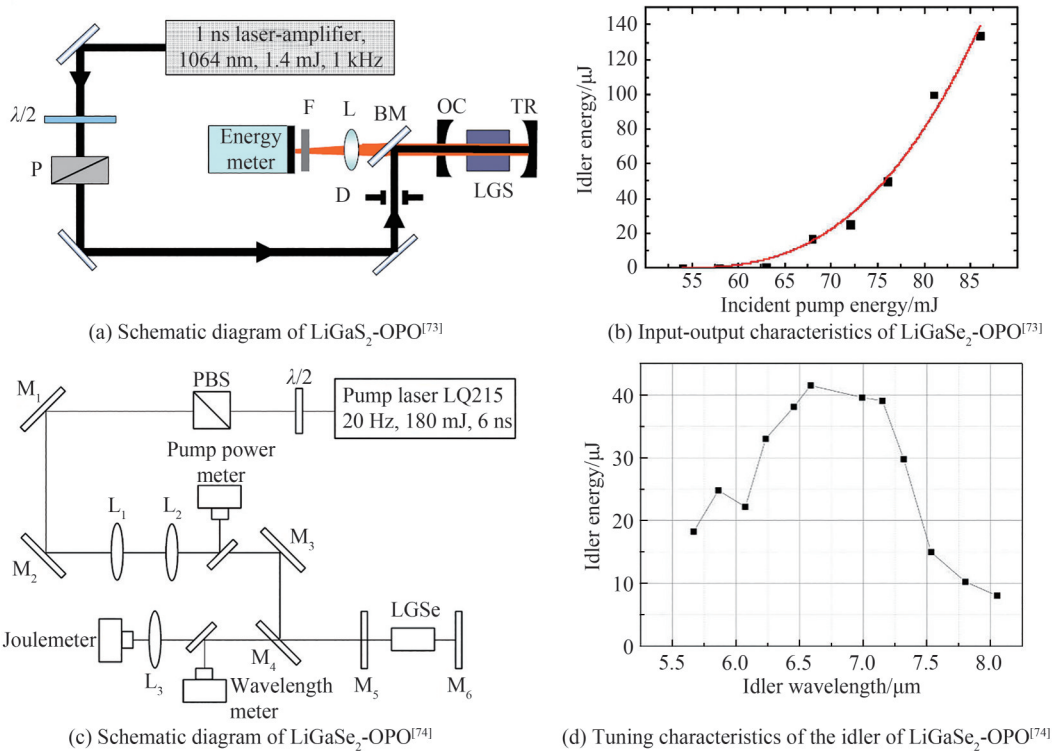


图7 基于LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体的OPO<sup>[73, 74]</sup>

Fig.7 OPOs based on LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> crystal<sup>[73, 74]</sup>

由于LiGaS<sub>2</sub>晶体具有较高的带隙和激光损伤阈值,因此近年来其在飞秒激光泵浦的超宽带可调谐中红外产生方面报道较多。采用不同的非线性频率变换过程,基于LiGaS<sub>2</sub>晶体的中红外激光源的输出范围不断拓展,目前可实现的调谐输出范围覆盖3.0~9.5 μm。2018年,美国芝加哥大学<sup>[75]</sup>基于LiGaS<sub>2</sub>晶体实现了重复频率MHz量级、脉宽百fs量级的高重频中红外激光输出。采用1 033 nm 光纤激光器及其泵浦的YAG超连续谱作为泵浦源与种子源,在5 mm×5 mm×4 mm的块状LiGaS<sub>2</sub>晶体中实现了nJ量级、3.0~7.5 μm范围连续调谐激光输出。2019年,德国柏林洪堡大学<sup>[76]</sup>利用重复频率100 kHz、波长1 030 nm的商用Yb:KGW飞秒激光器作为光参量放大器的泵浦源,在5 mm长的LiGaS<sub>2</sub>晶体中实现了6.5~8.75 μm范围最高0.5 μJ的

连续调谐输出。基于这一宽带、高重复频率激光源开发的振动和频光谱仪信噪比可达262,能够用于1 050~1 350  $\text{cm}^{-1}$ 范围的振动和频光谱检测。2020年,俄罗斯普罗霍洛夫普通物理研究所<sup>[71]</sup>利用1 064 nm皮秒激光器做为泵浦源,利用其泵浦的拉曼激光器作为种子源,在LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体中实现了单脉冲能量 $\mu\text{J}$ 量级、线宽小于2  $\text{cm}^{-1}$ 的中红外输出,这一差频激光源的输入-输出特性如图8(a)。由于采用拉曼激光器作为种子源,该系统只能实现一阶或二阶拉曼频移对应频率的中红外激光输出,其调谐能力受到拉曼晶体的限制。2022年,法国巴黎萨克雷大学<sup>[77]</sup>报道了飞秒激光泵浦的脉冲内差频(Intrapulse Difference Frequency Generation, iDFG)中红外激光源,泵浦源为波长1 030 nm的掺钇光纤放大器,重复频率为250 kHz,脉宽为260 fs,系统结构如图8(b)。利用特殊设计的双色波片分别控制泵浦光中不同频率的光的偏振态,使其满足II类相位匹配条件。采用这种设计实现了4.5~9.5  $\mu\text{m}$ 范围可调谐输出,如图8(c)。由于提升了泵浦利用率,这种设计的转换效率相比于传统iDFG方案提升了2.5倍。同年,该团队<sup>[78]</sup>又利用另一块LiGaS<sub>2</sub>晶体对iDFG产生的中红外信号进行参量放大,将总转换效率提升至2%,调谐范围为4.0~8.5  $\mu\text{m}$ 。这一差频产生-参量放大系统的结构及其调谐输出特性分别如图8(d)和8(e)。

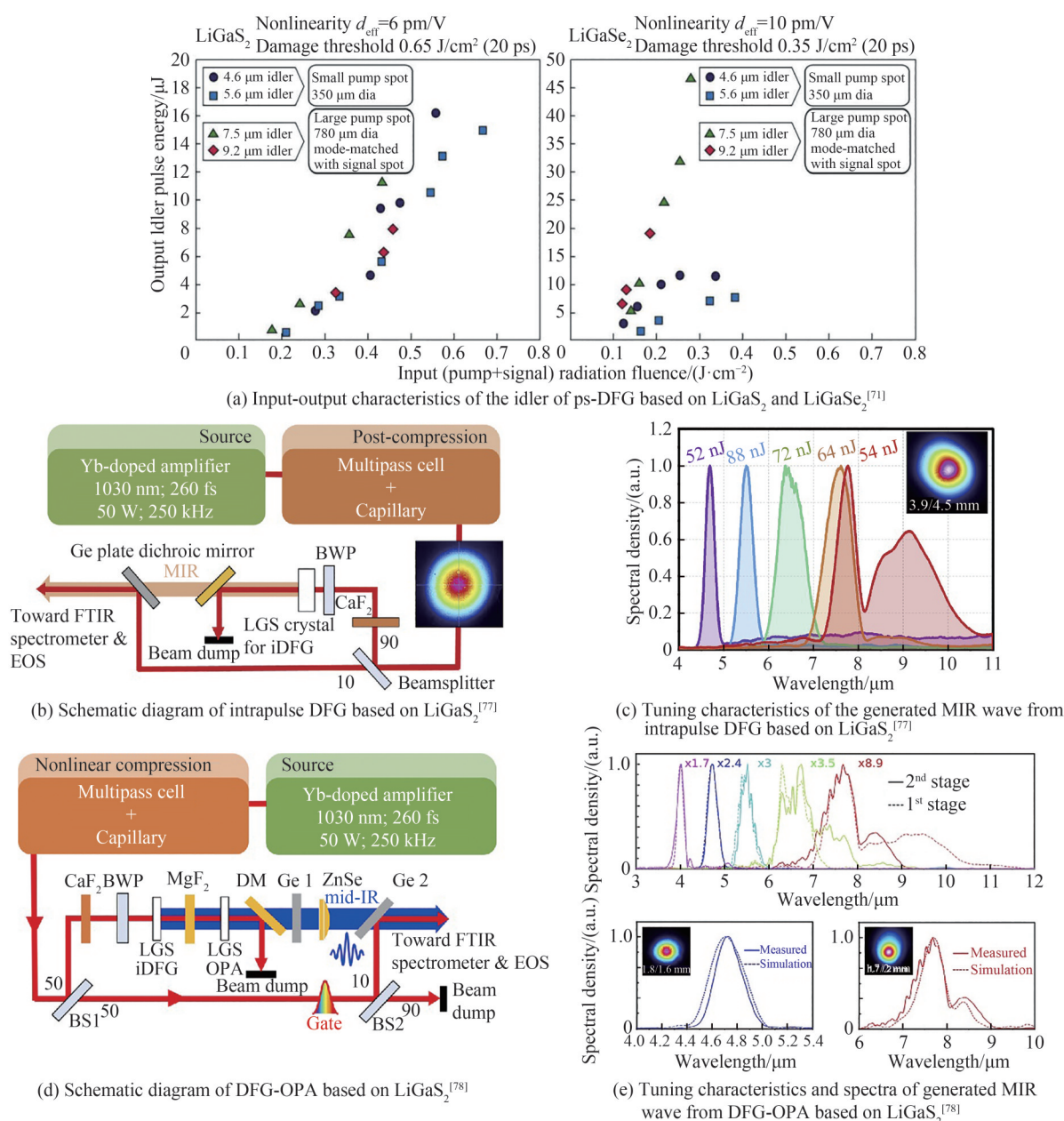


图8 基于LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体的差频激光源<sup>[71, 77, 78]</sup>  
 Fig.8 DFGs based on LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> crystal<sup>[71, 77, 78]</sup>

由于LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体具有较大的带隙,因此适合利用近红外超短脉冲泵浦产生中红外激光。尤其是LiGaS<sub>2</sub>晶体具有较高的激光损伤阈值和热导率,目前已有许多重复频率kHz甚至MHz量级的中红外激光产生的报道。基于LiGaS<sub>2</sub>晶体的飞秒激光源已经应用到了振动和频光谱检测<sup>[76]</sup>、生物分子指纹谱识别<sup>[79]</sup>等研究中。但由于现有报道中的LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体几何尺寸较小,因此其在纳秒激光泵浦下增益长度较短,导致输出能量较低。此外,LiGaSe<sub>2</sub>和LiGaS<sub>2</sub>晶体在8 μm附近有明显吸收峰,8 μm以上透光系数明显下降,因此不适合用于长波红外产生。晶体合成生长工艺的提升将有助于发挥LiGaS<sub>2</sub>晶体在宽带调谐、高功率激光产生方面的潜力。

### 2.3 LiInS<sub>2</sub>和LiInSe<sub>2</sub>晶体

LiInS<sub>2</sub>晶体属于正交晶系,mm2点群,带隙为2.86 eV,透光波段为0.34~13.2 μm。2000年,俄罗斯科学院单晶设计技术研究所<sup>[80]</sup>报道了LiInS<sub>2</sub>单晶的生长与表征,随后山东大学陶绪堂课题组<sup>[81-82]</sup>也开展了LiInS<sub>2</sub>晶体生长的研究。图9(a)展示了在不同环境下退火处理后的LiInS<sub>2</sub>晶体,图9(b)和9(c)为LiInS<sub>2</sub>晶体从可

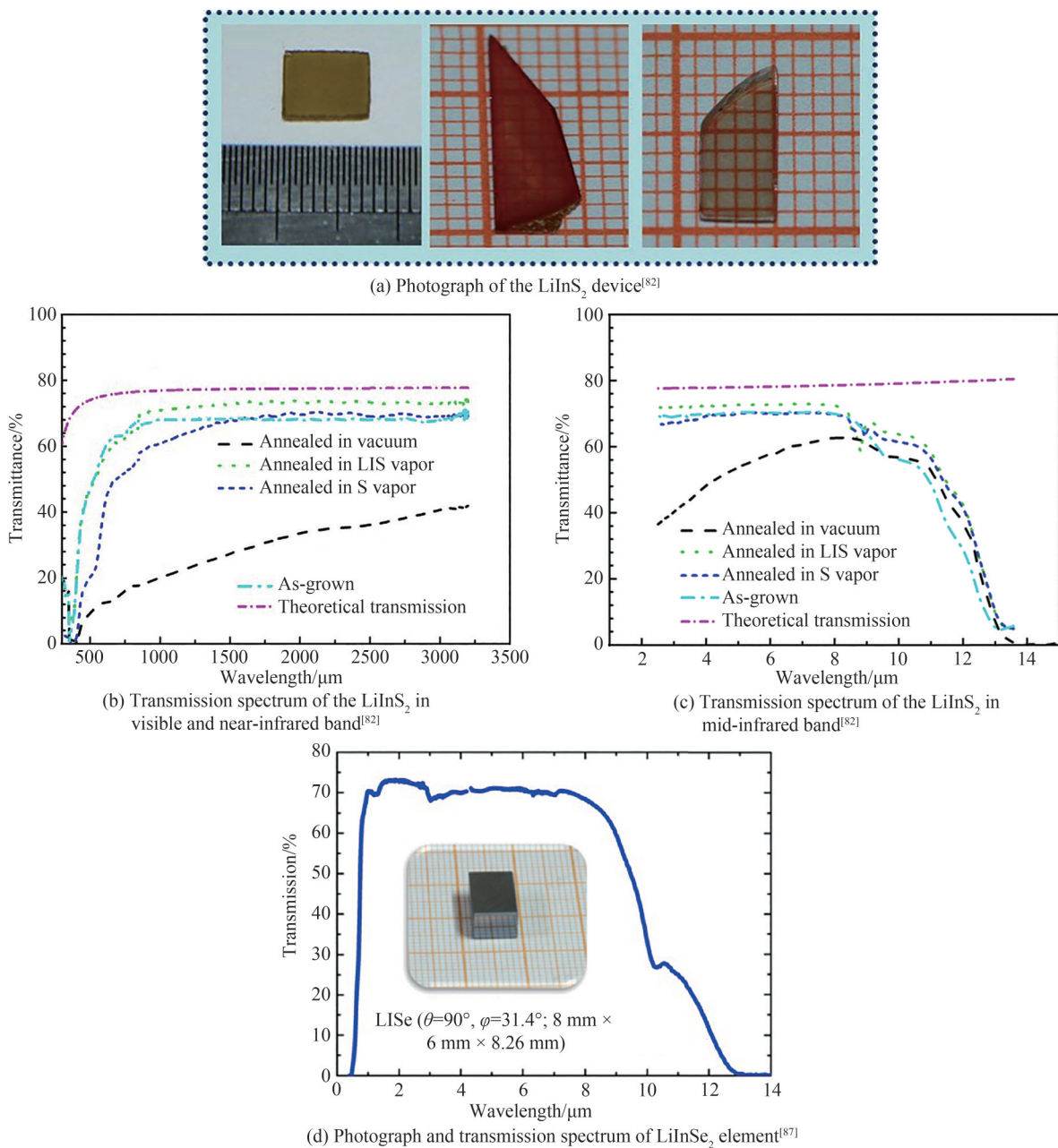


图9 LiInS<sub>2</sub>和LiInSe<sub>2</sub>晶体器件与透过曲线<sup>[82, 87]</sup>  
Fig.9 Photograph and transmission spectrum of LiInSe<sub>2</sub> and LiInS<sub>2</sub><sup>[82, 87]</sup>

见光到中红外波段的透过特性曲线。目前,德国的 Ascut 和 SurfaceNet 公司已能提供大尺寸  $\text{LiInS}_2$  和  $\text{LiInSe}_2$  晶体产品。德国马克斯-玻恩研究所、荷兰国家等离子体物理研究所、意大利国立核子物理研究所等单位相继开展了中红外产生试验研究。同系列的  $\text{LiInSe}_2$  晶体属于正交晶系,  $\text{mm}^2$  点群, 带隙为 3.57 eV, 透光波段为 0.45~15  $\mu\text{m}$ 。对于  $\text{LiInSe}_2$  晶体生长的研究, 国外起步较早。2002 年, 俄罗斯科学院单晶设计技术研究所<sup>[83]</sup>报道了  $\text{LiInSe}_2$  单晶的生长与表征, 国内山东大学<sup>[84-87]</sup>、哈尔滨工业大学<sup>[88]</sup>也相继报道了  $\text{LiInSe}_2$  晶体的生长与性能研究。图 9(d) 为  $\text{LiInSe}_2$  晶体透过曲线, 其中插图为  $\text{LiInSe}_2$  晶体器件。随后马克斯-玻恩研究所、中国科学院理化技术研究所等机构基于  $\text{LiInSe}_2$  晶体开展了中红外产生测试。

$\text{LiInS}_2$  晶体的研究相对较早, 其用于可调谐激光产生的研究起步也较早。基于  $\text{LiInS}_2$  晶体的中外激光源通常采用有效非线性系数较大的 II 类相位匹配方式。由于  $\text{LiInS}_2$  晶体带隙较高, 因此利用高功率钛宝石激光器进行泵浦时, 双光子吸收的影响较弱。2001 年, 德国马克斯-玻恩研究所<sup>[89]</sup>利用波长 800 nm、重复频率 1 kHz 的钛蓝宝石再生放大器作为泵浦, 通过 OPG 的形式在  $\text{LiInS}_2$  晶体中实现了调谐范围 4.8~9.0  $\mu\text{m}$  的飞秒中红外激光产生。2005 年, 法国滨海大学的 CHEN W D 等<sup>[8]</sup>利用两台可调谐的连续窄线宽钛蓝宝石激光器, 在  $\text{LiInS}_2$  晶体中差频产生了 5.5~11  $\mu\text{m}$  可调谐激光, 系统结构如图 10(a)。利用气体吸收法测量中红外输出频宽约为 8  $\text{cm}^{-1}$ , 此系统可应用于二氧化硫和乙炔气体的检测。利用 710~780 nm 激光泵浦时,  $\text{LiInS}_2$  晶体的相位匹配曲线如图 10(b)。针对痕量气体检测应用, 意大利国立核子物理研究所<sup>[90]</sup>于 2014 年开展了差频窄线宽中红外激光产生的研究。利用单模 Nd:YAG 激光器和窄线宽掺铬镁橄榄石激光器作为泵浦源, 利用泵浦双通差频的方式在  $\text{LiInS}_2$  晶体中实现了 6.76  $\mu\text{m}$  附近窄线宽激光输出, 单脉冲能量约 80  $\mu\text{J}$ 。2020 年, 该团队<sup>[91]</sup>采用 SurfaceNet 公司提供的大尺寸晶体, 采用类似的差频系统, 利用大尺寸光斑泵浦实现了单脉冲 540  $\mu\text{J}$  的高能量输出, 6.37~6.84  $\mu\text{m}$  范围线宽低于 30 pm。图 10(c) 为系统示意图, 图 10(d) 为该系统在 6 760 nm 处的输入-输出特性。

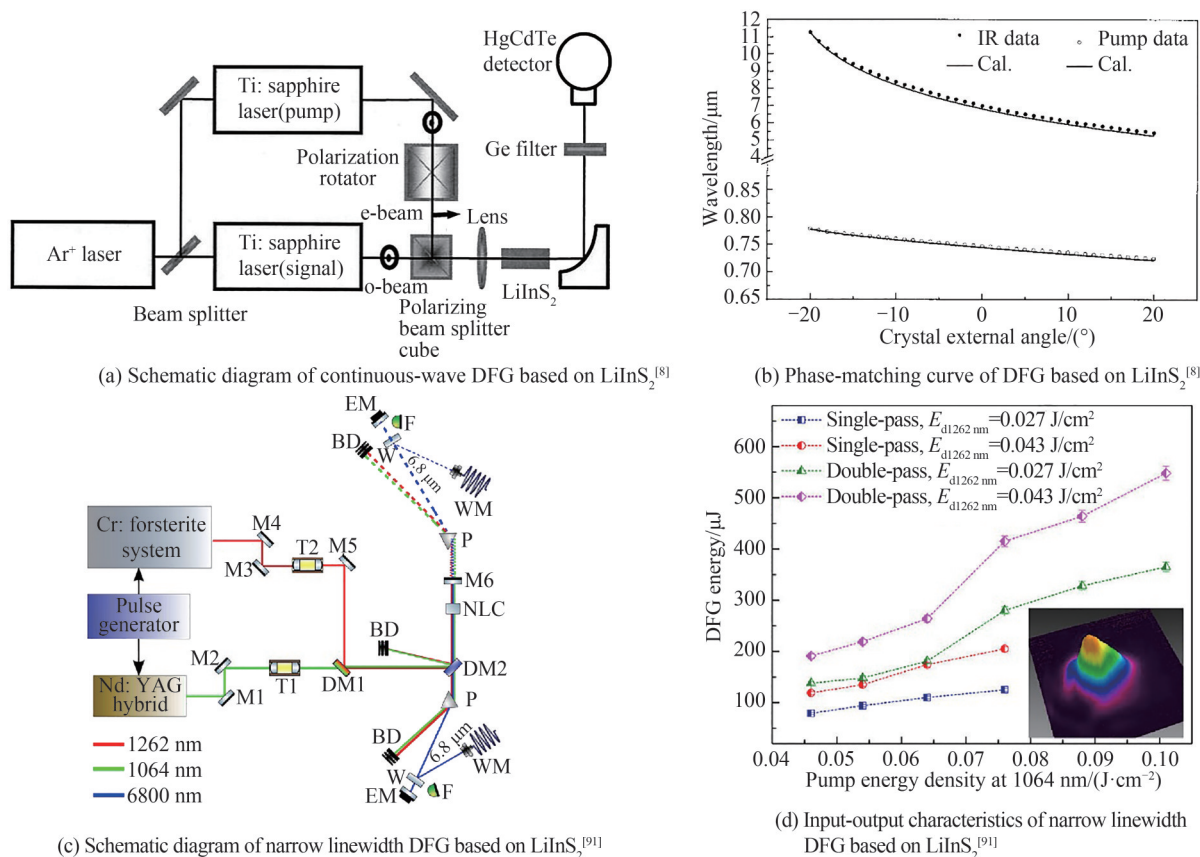


图 10 基于  $\text{LiInS}_2$  晶体的中红外差频激光源<sup>[8, 91]</sup>  
Fig.10 Mid-infrared DFG laser source based on  $\text{LiInS}_2$ <sup>[8, 91]</sup>

相比于LiInS<sub>2</sub>晶体,LiInSe<sub>2</sub>晶体具有较高的非线性系数,其用于中红外产生时具有更高的转换效率,基于LiInSe<sub>2</sub>晶体的中红外激光源通常采用有效非线性系数较大的II类相位匹配方式。2005年,德国马克斯-玻恩研究所联合法国国立测绘学院<sup>[92]</sup>首次将LiInSe<sub>2</sub>晶体应用于中波红外产生,利用脉宽10 ns的1 064 nm激光泵浦,实现了3.3~3.78 μm范围的可调谐输出,但输出单脉冲能量较低。2009年,随着晶体质量的提升,马克斯-玻恩研究所研究团队<sup>[93]</sup>采用类似的实验装置在6.5 μm处实现了最高282 μJ的中红外输出,脉冲重复频率为100 Hz。采用泵浦双通单谐振OPO结构实现了4.7~8.7 μm范围的可调谐输出。2014年,马克斯-玻恩研究所的BEUTLER M等<sup>[94]</sup>分别利用超短脉冲激光器和OPO产生的双波长激光差频泵浦LiInSe<sub>2</sub>晶体,实现了5~12 μm范围的可调谐激光输出,最高平均功率为66 mW。利用飞秒激光泵浦时的中红外光谱和输出调谐范围如图11(a)和11(b)。随着对大尺寸、高光学质量LiInSe<sub>2</sub>晶体生长技术的突破,国内

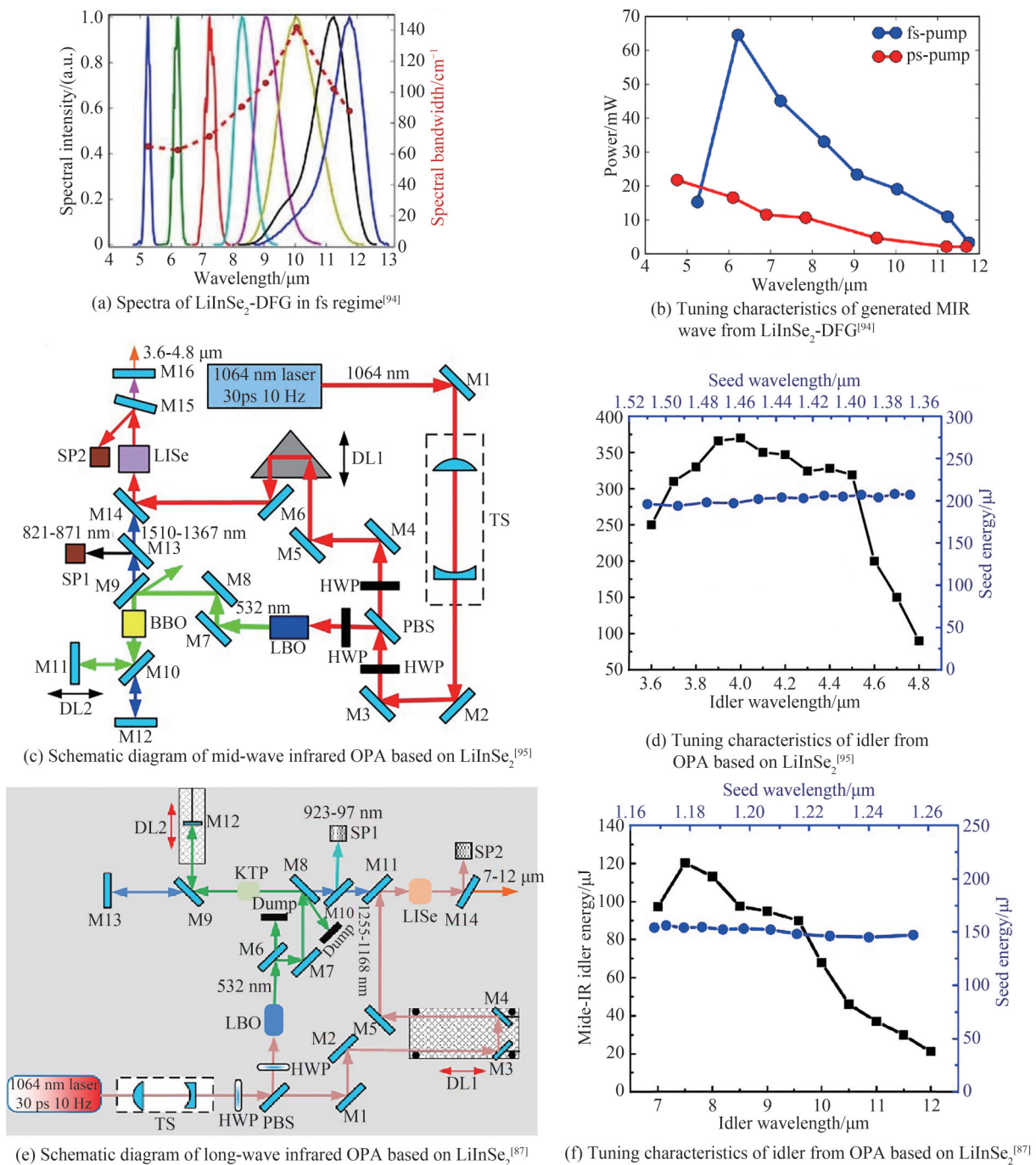


图11 基于LiInSe<sub>2</sub>晶体的中红外激光源<sup>[87, 94, 95]</sup>  
Fig.11 Mid-infrared laser source based on LiInSe<sub>2</sub><sup>[87, 94, 95]</sup>

也陆续开展了相关研究。2017年,中国科学院理化技术研究所联合山东大学<sup>[95]</sup>利用LiInSe<sub>2</sub>晶体分别实现了高能量中波、长波红外激光产生:利用重复频率10 Hz、脉冲宽度30 ps的锁模激光器泵浦LBO-BBO晶体产生可调谐种子源,通过OPA的方式实现了3.6~4.8 μm范围的可调谐激光输出,OPA结构如图11(c)。OPA在4 μm处最高单脉冲能量达到433 μJ,OPA调谐输出特性如图11(d)。采用类似的实验装置<sup>[87]</sup>,如图11(e),通过改变晶体切角可以实现7~12 μm范围的可调谐激光输出,7 μm处最高单脉冲能量达到121 μJ,长波红外OPA的调谐输出特性如图11(f)。

总体来说,LiInS<sub>2</sub>晶体和LiInSe<sub>2</sub>晶体的激光损伤阈值比较低,现有的报道多采用皮秒/飞秒激光泵浦。纳秒激光泵浦较难实现mJ量级的高能量的中红外激光产生,目前的研究主要集中于拓展调谐输出的频段范围,目前调谐输出波段覆盖3.7~12.0 μm。尽管现有输出水平较低,但由于LiInS<sub>2</sub>晶体和LiInSe<sub>2</sub>晶体的热导率较高、热光系数较低,此类晶体具有应用于高重频、高平均功率红外激光产生的潜力。目前其用于可调谐激光源所面临的主要瓶颈在于大尺寸、高质量晶体的合成生长。

## 2.4 CdSiP<sub>2</sub>晶体

CdSiP<sub>2</sub>晶体属于四方晶系, $\bar{4}2m$ 点群,带隙为2.2 eV,透光波段为0.52~9 μm。自20世纪60年代就有研究人员对CdSiP<sub>2</sub>晶体的生长与特性进行研究,但直到2008年,BAE System公司<sup>[96]</sup>才首次生长出大尺寸的CdSiP<sub>2</sub>单晶,并对高质量晶体的生长进行了持续报道。之后国内山东大学<sup>[97,98]</sup>、四川大学<sup>[99-101]</sup>也陆续开展了晶体生长与性质研究。在中红外激光产生方面,德国马克斯-玻恩研究所和西班牙光子科学研究所开展了大量持续性的研究,国内暂无相关报道。相比于其他硫属非氧化型晶体,CdSiP<sub>2</sub>晶体具有极高的二阶非线性系数与热导率,容易实现高功率、高光束质量激光输出。而相较于ZnGeP<sub>2</sub>晶体,CdSiP<sub>2</sub>晶体带隙更宽、短波方向的截止波长更短,因此其对泵浦波长的要求更低,可以使用成熟的1.06 μm激光器作为泵浦源。

尽管激光损伤阈值较低,但由于CdSiP<sub>2</sub>晶体具有远高于常用硫属非氧化型晶体的非线性系数,因此在较弱泵浦、晶体长度较短的情况下利用CdSiP<sub>2</sub>晶体也能够产生高能量中红外激光。2009年马克斯-玻恩研究所<sup>[102]</sup>利用8 mm长的CdSiP<sub>2</sub>晶体,通过I类非临界相位匹配的方式在6.2 μm处获得了470 μJ的激光输出。采用的泵浦源为重复频率10 Hz、脉宽约14 ns的Nd:YAG激光器。随着大尺寸晶体更加易于获得,2012年,采用类似装置,该团队<sup>[103]</sup>又将纳秒CdSiP<sub>2</sub>-OPO的输出能量提升至523 μJ,重复频率为100 Hz,晶体长度为21.4 mm。目前基于CdSiP<sub>2</sub>晶体的纳秒激光源最高输出超过10 mJ<sup>[104]</sup>,皮秒激光源达到mJ量级<sup>[105]</sup>,展现出其在高能量中红外激光产生中的优势。

由于在较弱泵浦、晶体长度较短的情况可以利用CdSiP<sub>2</sub>晶体实现中红外激光产生,因此基于CdSiP<sub>2</sub>晶体容易实现中红外激光器的小型化。对于一些对系统整体体积、结构复杂程度要求较高,而对平均功率要求相对较低的应用领域,基于CdSiP<sub>2</sub>晶体的激光源具有较高应用潜力。2018年,德国弗莱堡大学<sup>[106]</sup>报道了基于CdSiP<sub>2</sub>晶体的回音壁谐振器(Whispering Gallery Resonator, WGR),结构如图12(a)。WGR利用光在圆盘状晶体中的全内反射实现谐振,其使用的非线性晶体的尺寸可以低至亚毫米量级。该课题组利用紫外飞秒激光加工了直径0.75 mm、边缘厚度0.17 mm的CdSiP<sub>2</sub>晶体薄片,并利用硅棱镜将1.57 μm连续泵浦光

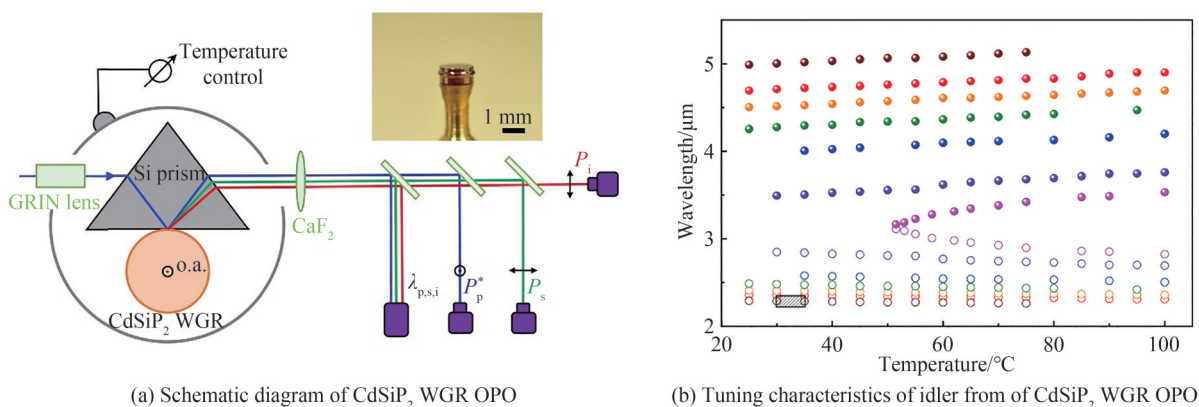


图12 基于CdSiP<sub>2</sub>晶体的回音壁谐振器<sup>[107]</sup>  
Fig.12 WGR OPO based on CdSiP<sub>2</sub><sup>[107]</sup>

耦合至CdSiP<sub>2</sub>晶体中。该系统在泵浦功率26.5 mW时能够在4.99 μm处获得1.32 mW的输出,通过泵浦光谐振模式与温度调谐实现了2.3~5.1 μm范围的可调谐输出,其温度调谐曲线如图12(b)。2022年,该课题组<sup>[107]</sup>又利用连续调谐半导体激光器作为泵浦源,采用泵浦波长调谐实现了输出波长的快速调谐,利用0.3 mm半径的谐振器实现了2.71~3.58 μm范围的可调谐输出。基于CdSiP<sub>2</sub>晶体的WGR展现了该晶片上应用的潜力,未来有望应用于光谱检测等领域。

在高重复频率、高功率激光产生方面,由于CdSiP<sub>2</sub>晶体具有较高的热导率,因此很快被应用于重复频率kHz甚至MHz量级的中红外激光产生。在早期的研究中,主要是以脉冲串激光器作为泵浦源。相较于直接利用高重频激光器泵浦,采用脉冲串激光器泵浦的热效应较轻。2009年,比利时那慕尔大学<sup>[108]</sup>利用脉冲串重复频率25 Hz、脉冲间隔10 ns、子脉冲宽度低于20 ps的锁模激光器作为泵浦源,基于CdSiP<sub>2</sub>-OPO实现了最高平均功率14 mW的中红外输出,阈值相比于AgGaS<sub>2</sub>-OPO降低了约85%。2011年,随着晶体质量的大幅提升,西班牙光子科学研究所<sup>[105]</sup>利用同步泵浦CdSiP<sub>2</sub>-OPO实现了单脉冲能量1.5 mJ的皮秒激光输出,CdSiP<sub>2</sub>-OPO系统结构如图13(a)。CdSiP<sub>2</sub>-OPO的输出调谐范围为6.09~6.58 μm,其在6 091 nm处的输入-输出特性如图13(b)。采用的泵浦激光器脉冲串重复频率20 Hz,脉冲间隔为2.2 ns,子脉冲宽度为8.6 ps。采用脉冲串激光器泵浦时,尽管脉冲间隔达到ns量级(即子脉冲重频百MHz量级),但主脉冲串的时间间隔仍远大于CdSiP<sub>2</sub>晶体的热弛豫时间,晶体中的热积累过程与高重频泵浦有所区别,其热效应相对较轻。

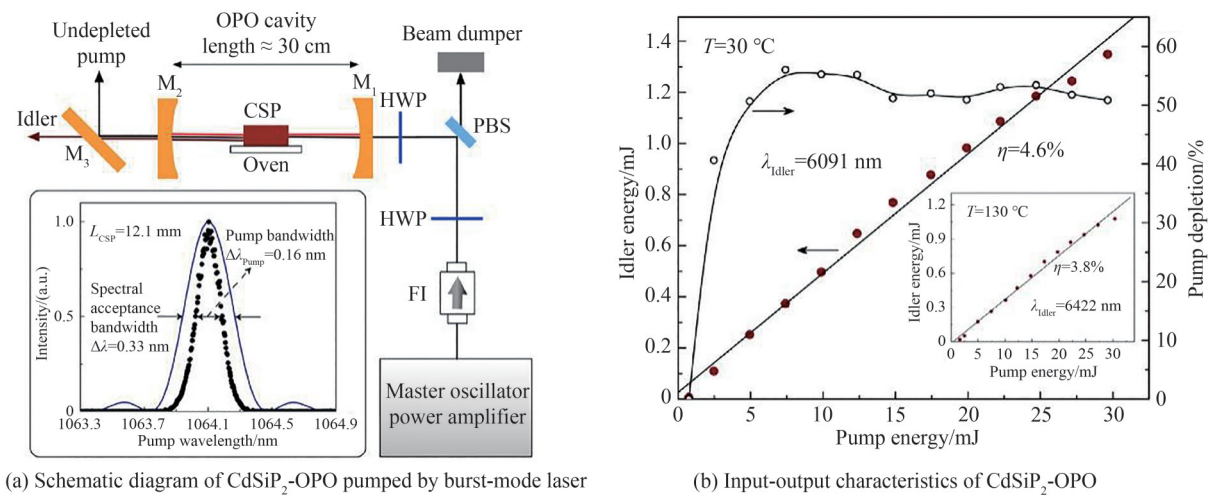


图13 脉冲串激光器泵浦的CdSiP<sub>2</sub>-OPO<sup>[105]</sup>  
Fig.13 CdSiP<sub>2</sub>-OPO pumped by burst-mode laser<sup>[105]</sup>

随着固体超短脉冲技术和晶体质量的提升,2010年,西班牙光子科学研究所<sup>[109]</sup>实现了重复频率100 kHz的6.4 μm激光产生,平均功率达到116 mW。由于采用了泵浦单向通过光参量产生过程,无腔结构避免了晶体对近红外信号光吸收的产热,减轻了高重频泵浦下晶体的热效应。飞秒激光的脉冲持续时间短于电子-声子相互作用时间,热效应很低,因此采用飞秒激光泵浦容易实现高重频运转。2015年,西班牙光子科学研究所<sup>[110]</sup>报道了Yb:KGW飞秒激光器同步泵浦的CdSiP<sub>2</sub>-OPO,泵浦脉宽为560 fs,重复频率为43.1 MHz,系统结构如图14(a)。7 μm处平均功率达到110 mW,系统输入-输出特性如图14(b),通过调节腔长可实现的调谐范围为6.54~7.19 μm。随后该团队<sup>[111]</sup>又利用fs-OPO作为泵浦源实现了泵浦调谐,并将重复频率提升至80 MHz,系统结构如图14(c)。基于fs-OPO实现了6.32~7.06 μm范围的可调谐输出,调谐输出特性如图14(d)。2017年,该团队<sup>[112]</sup>将皮秒激光泵浦的CdSiP<sub>2</sub>-OPO的重复频率提升至MHz量级,系统结构如图14(e)。在79.5 MHz重频下实现了6.21~6.71 μm范围可调谐输出,整个调谐范围内输出的平均功率大于55 mW,调谐输出特性如图14(f)。目前基于皮秒和飞秒激光泵浦均能实现近百MHz重复频率的激光输出,但采用高功率皮秒激光泵浦时热透镜效应较为明显,实现更高重复频率、更高功率激光产生将主要依赖于CdSiP<sub>2</sub>晶体质量和尺寸的提升。

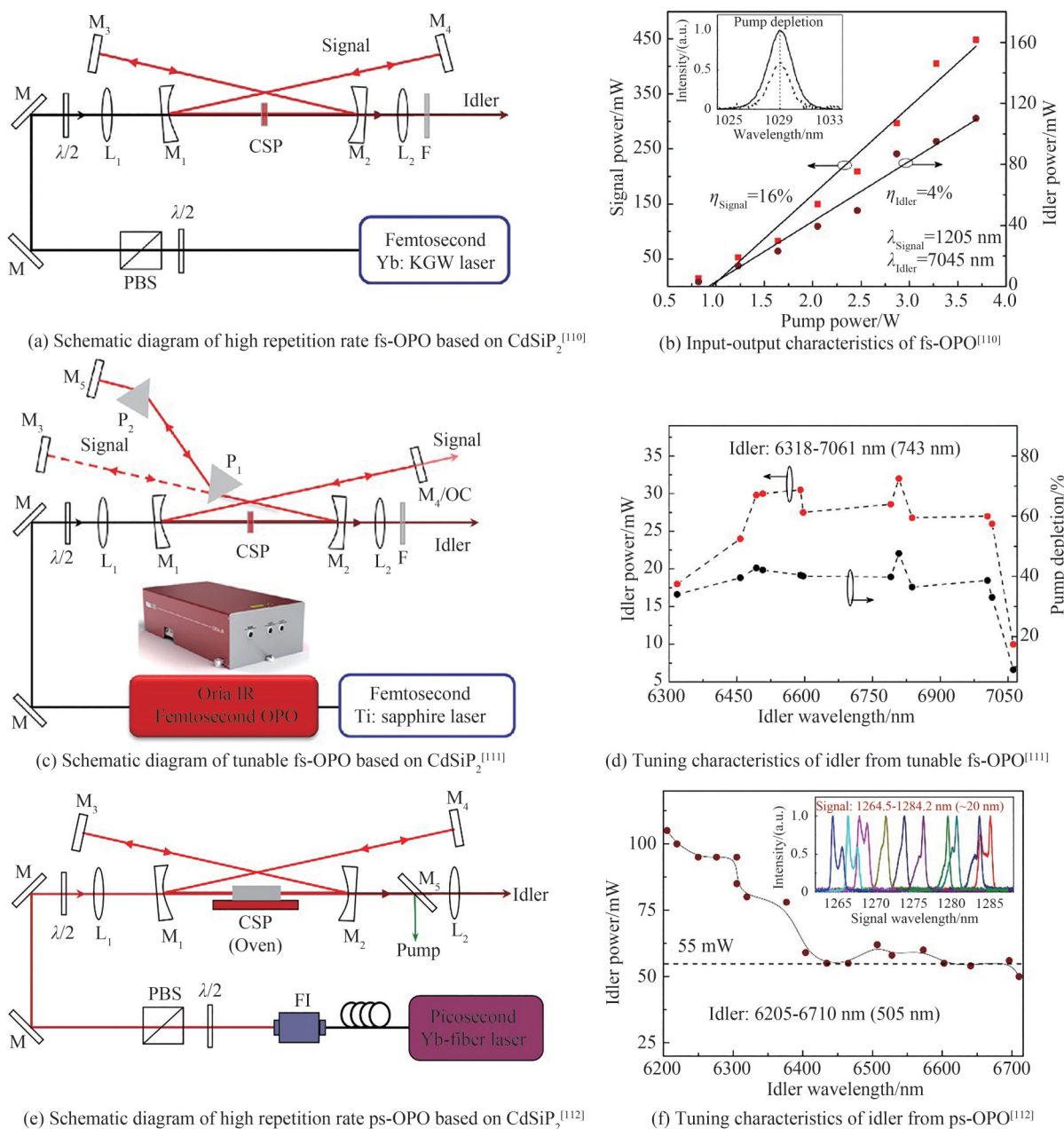


图 14 基于 CdSiP<sub>2</sub> 的高重复频中红外激光器<sup>[110-112]</sup>

Fig.14 High repetition rate mid-infrared laser based on CdSiP<sub>2</sub><sup>[110-112]</sup>

在调谐范围拓展方面,最初的研究大多基于 $\theta=90^\circ$ 的非临界相位匹配方式实现了 $6.1\ \mu\text{m}$ 附近激光输出,通过改变温度实现输出波长调谐。对于飞秒激光同步泵浦,调谐方式还包括通过调节腔长改变腔延迟,进而改变与泵浦达到最佳同步的信号光波长。但这些方式无法实现快速、大范围输出波长调谐。采用温度调谐方式,德国马克斯-玻恩研究所<sup>[113]</sup>利用纳秒激光泵浦实现了 $6.12\sim 6.55\ \mu\text{m}$ 的可调谐输出,西班牙光子科学研究所<sup>[114]</sup>利用皮秒激光泵浦实现了 $6.15\sim 7.73\ \mu\text{m}$ 的可调谐输出。之后研究人员通过泵浦波长调谐、角度调谐等方式实现了更宽范围的可调谐输出。2016年,西班牙光子科学研究所<sup>[115]</sup>采用内腔级联泵浦结构,将PPLN晶体和CdSiP<sub>2</sub>置于同一谐振腔内,利用PPLN-OPO产生的信号光内腔泵浦CdSiP<sub>2</sub>-OPO,系统结构如图15(a)。通过调节腔长改变延迟,从而改变谐振腔内CdSiP<sub>2</sub>-OPO过程与泵浦达到最佳同步的信号光波长。采用这种方式将单一通过腔长调节可实现的可调谐范围拓展至 $5.96\sim 8.12\ \mu\text{m}$ ,系统的闲频光光谱和腔延迟调谐特性分别如图14(b)和14(c)。2018年,该团队<sup>[116]</sup>又对角度调谐CdSiP<sub>2</sub>-OPO进行了研究,利用993 nm钛蓝宝石激光器作为泵浦,通过大范围改变相位匹配角度( $\theta=74^\circ\sim 90^\circ$ )实现了 $7.31\sim 8.33\ \mu\text{m}$ 的



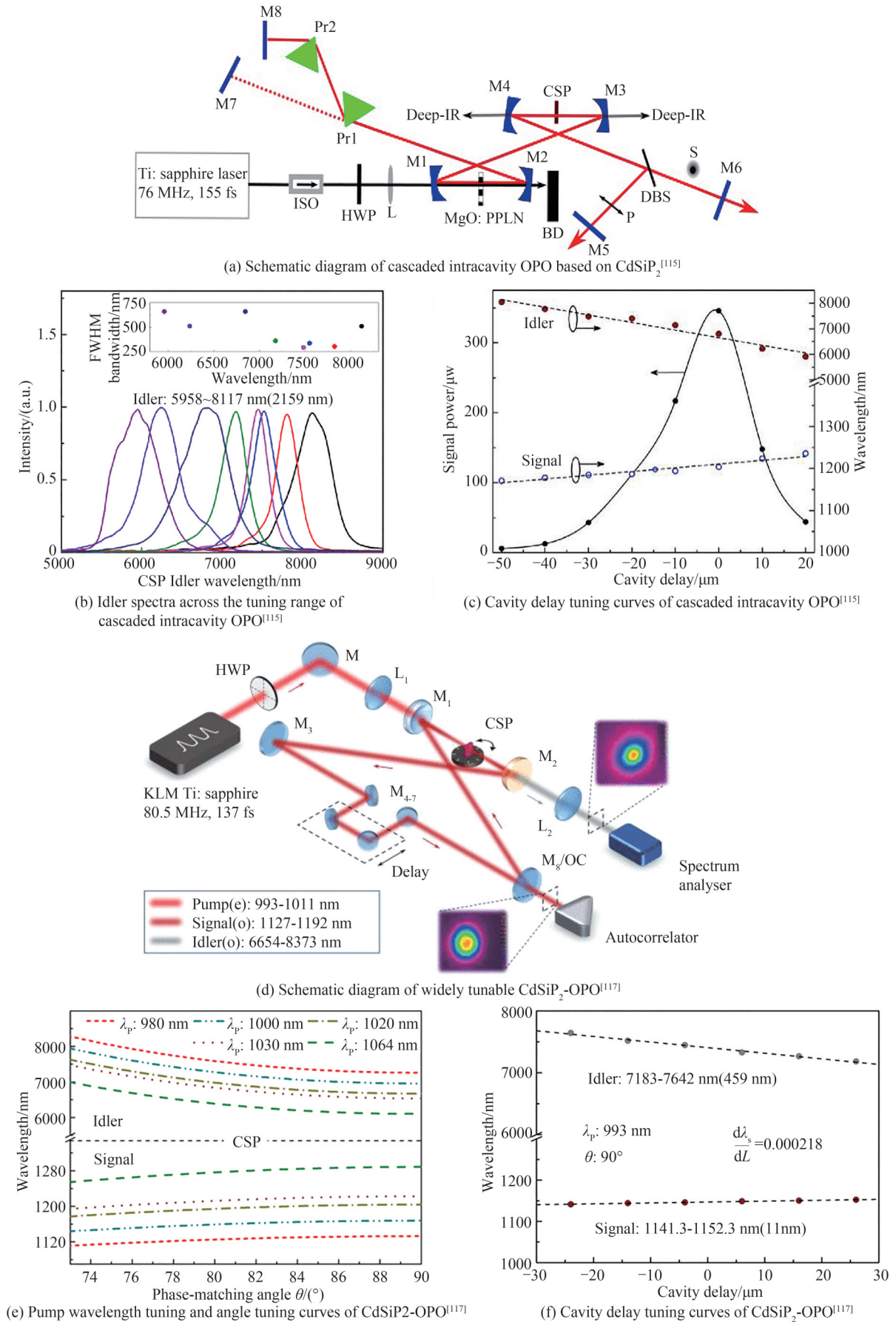


图 15 6~7 μm 可调谐 CdSiP<sub>2</sub>-OPO<sup>[115, 117]</sup>

Fig.15 Tunable CdSiP<sub>2</sub>-OPO in 6~7 μm band<sup>[115, 117]</sup>

宽带调谐输出。同年该团队<sup>[117]</sup>又利用可调谐的飞秒钛蓝宝石激光器作为泵浦,将泵浦波长调谐、角度调谐、腔延迟三种调谐方式相结合,实现了6.65~8.37  $\mu\text{m}$ 的宽带调谐输出,系统结构如图15(d)。这一宽带调谐OPO的泵浦波长调谐、角度调谐、腔延迟调谐曲线如图14(e)和14(f)。这一工作将基于 $\text{CdSiP}_2$ 晶体的可调谐激光器的输出范围拓展至其透光波段的上限,并且具备快速调谐的优势。

采用不同泵浦波长,基于 $\text{CdSiP}_2$ 晶体的中红外激光器的调谐范围可以从6~7  $\mu\text{m}$ 向短波方向进一步拓展。针对中波红外应用,2018年,美国BAE System公司<sup>[118]</sup>开展了宽带调谐、纳秒高能中红外激光器研究。采用非临界相位匹配KTP-OPO产生1.57  $\mu\text{m}$ 泵浦激光,通过近简并I类相位匹配在 $\text{CdSiP}_2$ 晶体中实现了2~5  $\mu\text{m}$ 范围可调谐输出,调谐方式为角度调谐,系统结构如图16(a)。在3  $\mu\text{m}$ 近简并点附近,信号光和闲频光总能量超过10 mJ,闲频光的光谱如图16(b)。随后他们采用级联泵浦的方式,将KTA-OPO产生的1.5  $\mu\text{m}$ 激光作为泵浦,3.5  $\mu\text{m}$ 激光作为种子,进一步将中红外输出提升至10 mJ以上<sup>[104]</sup>。2021年,英国伦敦帝国学院<sup>[119]</sup>利用1.24  $\mu\text{m}$ 纳秒光纤拉曼激光器作为泵浦源,1.5~2.0  $\mu\text{m}$ 的连续光纤超连续谱作为种子源系统结构如图16(c)。采用非临界相位匹配、温度调谐OPA实现了4.2~4.6  $\mu\text{m}$ 的可调谐输出,中红外输出的光谱如图16(d)。中红外最高平均功率达到250 mW,重复频率为3 MHz。

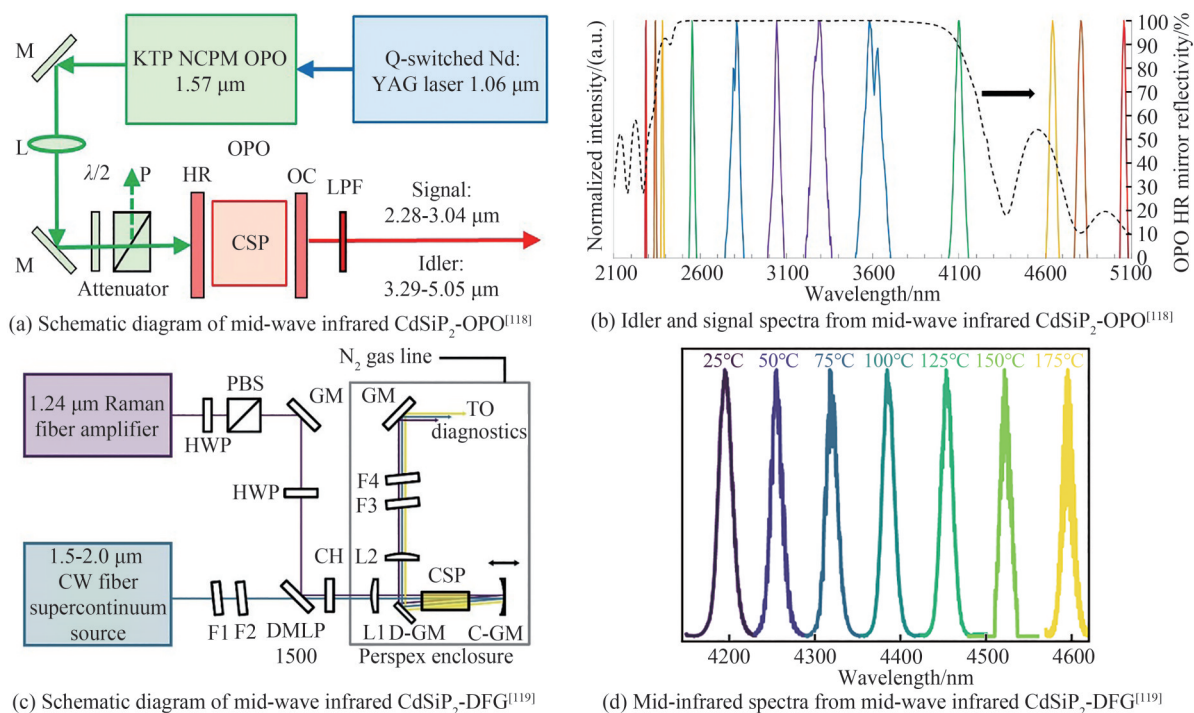


图16 基于 $\text{CdSiP}_2$ 晶体的可调谐中波红外激光器<sup>[118, 119]</sup>

Fig.16 Tunable mid-infrared wave laser source based on  $\text{CdSiP}_2$  crystal<sup>[118, 119]</sup>

总体来说, $\text{CdSiP}_2$ 晶体具有较高的热导率、非线性系数和带隙,在短波方向的截止波长较短,因此利用近红外激光泵浦可以实现低重频、mJ量级高能量输出,或者重复频率MHz量级、平均功率百mW的高重频输出。由于纳秒脉冲泵浦时的热效应较为严重,目前研究的重点集中在超短脉冲泵浦的高重频中红外激光产生方面。利用1064 nm激光非临界相位匹配方式可以实现6~7  $\mu\text{m}$ 波段激光的高效产生,通过不同泵浦波长和调谐方式的结合,输出波长可以拓展至2~8  $\mu\text{m}$ ,并且在小型化片上应用中具有巨大的潜力。但 $\text{CdSiP}_2$ 晶体的激光损伤阈值较低,并且在8  $\mu\text{m}$ 以上的长波红外波段透过率下降严重,限制了其高功率以及长波红外激光产生方面的应用。

## 2.5 准相位匹配材料

准相位匹配材料是通过对非线性晶体的二阶极化率的周期性调制,补偿光波相互作用过程中的相位失配,从而实现高效的非线性转换。从倒易空间的角度来说,非线性极化率的周期性变化在空间频率域中引入了一个倒格矢 $k_m$ ,而相位匹配条件变为 $k_p = k_s + k_i + k_m$ ,通过改变极化周期可以实现输出波长的调谐。准相

位匹配可以利用晶体最大的非线性系数,同时无走离效应,可以实现高效转化。准相位匹配非氧化型晶体,如OP-GaP、OP-GaAs等,目前已经应用于非线性光学频率变换领域。OP-GaAs晶体是首个利用定向图案技术生长的准相位匹配材料,但由于双光子吸收和自由载流子吸收现象,OP-GaAs晶体必须采用波长 $1.7\ \mu\text{m}$ 以上的激光进行泵浦<sup>[29]</sup>,其泵浦波长选择受到了限制。在OP-GaAs晶体制备工艺的基础上,BAE System公司采用分子束外延法生长了大尺寸OP-GaP晶体,如图17所示。OP-GaP晶体属于立方晶系, $\bar{4}3\text{m}$ 点群,透光波段为 $0.5\sim 12\ \mu\text{m}$ 。OP-GaP晶体具有高非线性系数和热导率,并且可以利用成熟的 $1\ \mu\text{m}$ 激光进行泵浦,在高功率、高效率中红外激光产生中具有巨大应用潜力。

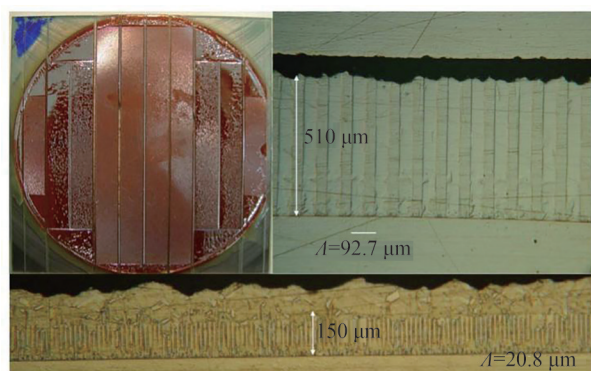


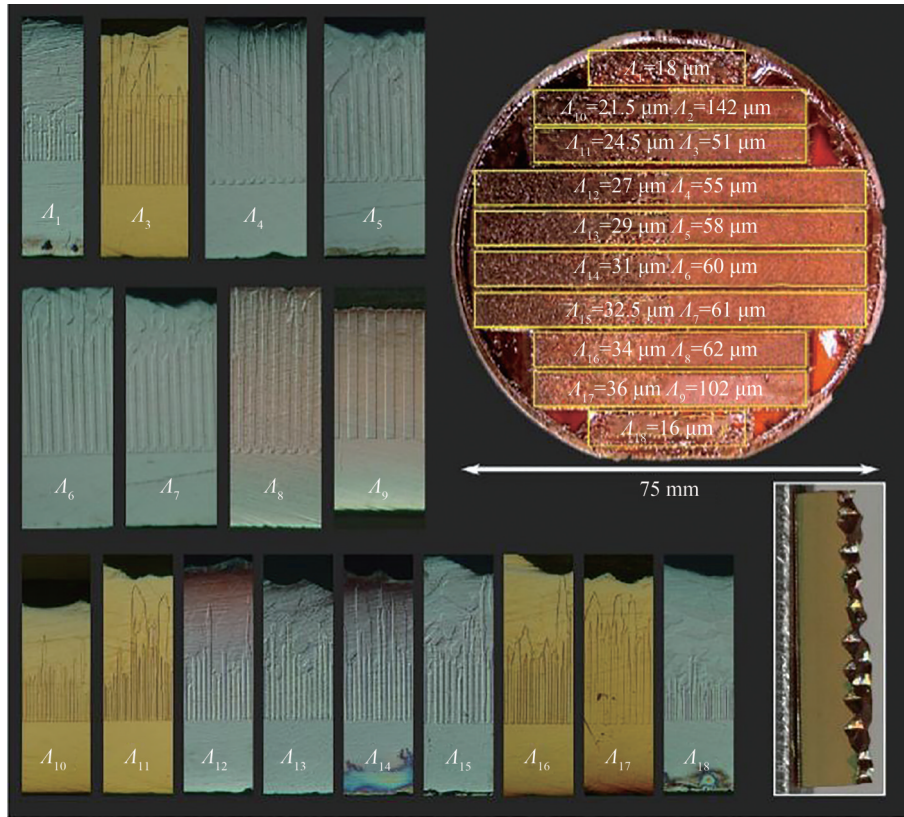
图17 大尺寸OP-GaP晶体<sup>[29]</sup>  
Fig.17 Large-sized OP-GaP crystal<sup>[29]</sup>

2015年,美国空军研究实验室<sup>[120]</sup>首先在OP-GaP晶体中观察到了光学频率变换现象。研究人员利用波长分别为 $1\ 064.6\ \text{nm}$ 和 $1\ 549.8\ \text{nm}$ 的连续光纤激光器差频产生了波长为 $3\ 400.5\ \text{nm}$ 的中波红外激光。在总计 $71\ \text{W}$ 连续激光泵浦下输出的中红外平均功率达到 $152\ \text{mW}$ 。随后,意大利国家光学研究所<sup>[121]</sup>采用单频连续Nd:YAG激光器和外腔半导体激光器作为泵浦源,在OP-GaP晶体中差频产生了 $5.85\ \mu\text{m}$ 激光,并对晶体的有效非线性系数进行了测定。在脉冲激光方面,目前利用纳秒、皮秒、飞秒激光泵浦均可实现可调谐激光输出。其中利用近红外纳秒激光泵浦目前可实现重复频率数十kHz量级,平均功率高于 $10\ \text{mW}$ 的激光输出<sup>[122-123]</sup>。当利用近红外皮秒或飞秒脉冲泵浦时,重复频率可达到MHz甚至百MHz量级,利用飞秒激光泵浦输出平均功率可达数十mW<sup>[124, 125]</sup>,当利用皮秒激光泵浦时最高平均功率超过百mW<sup>[126]</sup>。

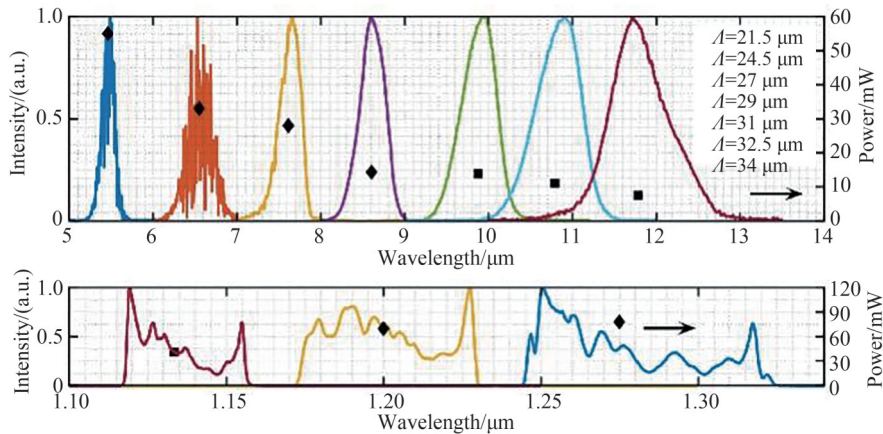
OP-GaP晶体的透光范围较宽,通过多种调谐方式的结合可以实现整个透光波段的宽带调谐输出。2015年,BAE System公司<sup>[28]</sup>首先报道了 $1\ 064\ \text{nm}$ 激光器泵浦的OP-GaP-OPO,并利用温度调谐在单周期晶体中实现了 $4.59\sim 4.88\ \mu\text{m}$ 范围的可调谐输出。同时该团队报道了直径 $7.62\ \text{cm}$ 的大尺寸、多周期OP-GaP晶体,展现了利用周期调谐方式实现不同波长输出的可能。2016年,英国赫瑞-瓦特大学<sup>[124]</sup>报道了周期调谐的OP-GaP-OPO,利用重复频率 $101.2\ \text{MHz}$ 的 $1.04\ \mu\text{m}$ 飞秒激光器同步泵浦OP-GaP晶体,通过 $21.5\sim 34\ \mu\text{m}$ 之间7个周期的切换,可以实现 $5\sim 12\ \mu\text{m}$ 范围中离散的7个输出波长的切换。图18(a)为采用的大尺寸、多周期OP-GaP晶体照片,基于该晶体的OP-GaP-OPO信号光与闲频光的光谱如图18(b)。

2017年,西班牙光子科学研究所<sup>[122]</sup>采用单周期OP-GaP晶体,通过温度调谐纳秒DFG的方式实现了 $2.55\sim 2.78\ \mu\text{m}$ 的可调谐输出。随后该团队<sup>[127]</sup>又采用大尺寸、长极化周期的OP-GaP晶体,通过温度调谐皮秒DFG的方式实现了 $3.04\sim 3.13\ \mu\text{m}$ 的可调谐输出系统结构如图19(a)。其在 $3.04\sim 3.13\ \mu\text{m}$ 的温度调谐曲线和调谐输出特性分别如图19(b)和19(c)。

采用周期调谐只能实现间断调谐,而OP-GaP晶体热光系数较低,利用温度调谐难以实现宽带调谐输出。因此OP-GaP晶体很难通过周期调谐和温度调谐相结合实现宽范围、无间隔调谐输出,仅能通过增加周期实现多段调谐范围的拼接和调谐范围的拓展。为了提升调谐的灵活性,弥补调谐间隔,2019年,西班牙光子科学研究所<sup>[125]</sup>又利用可调谐的飞秒激光器作为泵浦源,将泵浦波长调谐与周期调谐相结合,利用三种长度的极化周期实现了 $3.57\sim 7.89\ \mu\text{m}$ 的宽带调谐输出,系统结构如图20(a)。他们利用钛蓝宝石激光器泵浦的飞秒OPO作为泵浦光源,可以实现泵浦波长 $987\sim 1\ 105\ \text{nm}$ 范围内的任意调谐,泵浦波长和极化周期调



(a) Photograph of multi-period OP-GaP crystal



(b) Signal and idler spectra of the OPO based on OP-GaP

图 18 多周期 OP-GaP 晶体及 OP-GaP-OPO 调谐特性<sup>[124]</sup>Fig.18 Multi-period OP-GaP crystal and the tunability of OP-GaP-OPO<sup>[124]</sup>

谐曲线如图 20(b)。通过改变泵浦波长可以实现 OP-GaP-OPO 输出波长的大范围快速切换。2021 年, BAE System 公司<sup>[126]</sup>设计加工了扇形周期 OP-GaP 晶体。该团队在直径 7.62 cm 的大尺寸 OP-GaAs 模板上,利用氯化物气相外延法生长了大于 1 mm 厚的 OP-GaP 晶体。该晶体在 13 mm 宽的范围内周期变化范围为 18~35.2  $\mu\text{m}$ ,晶体结构如图 20(c)。利用波长 1 040 nm、重复频率 100 MHz 的皮秒激光泵浦,可以实现 4.0~11.5  $\mu\text{m}$  的无间断调谐输出,输出的闲频光谱如图 20(d)。

准相位匹配晶体材料代表着红外非线性光学晶体材料的新的研究方向,由于采用准相位匹配方式,此类晶体具有转换效率高、整个透光范围内均能实现输出等优势。目前对于基于准相位匹配晶体材料的激光器的研究主要集中于拓展调谐输出范围,结合温度调谐、周期调谐、泵浦波长调谐、腔延迟调谐等多种调谐技术,目前可实现的输出范围覆盖 3.0~11.5  $\mu\text{m}$ 。受限于现有生长技术,目前大通光口径、高均匀性的高质量单晶制备较为困难。材料生长技术的改良将显著提升现有基于准相位匹配晶体材料的中红外激光器的输出功率。

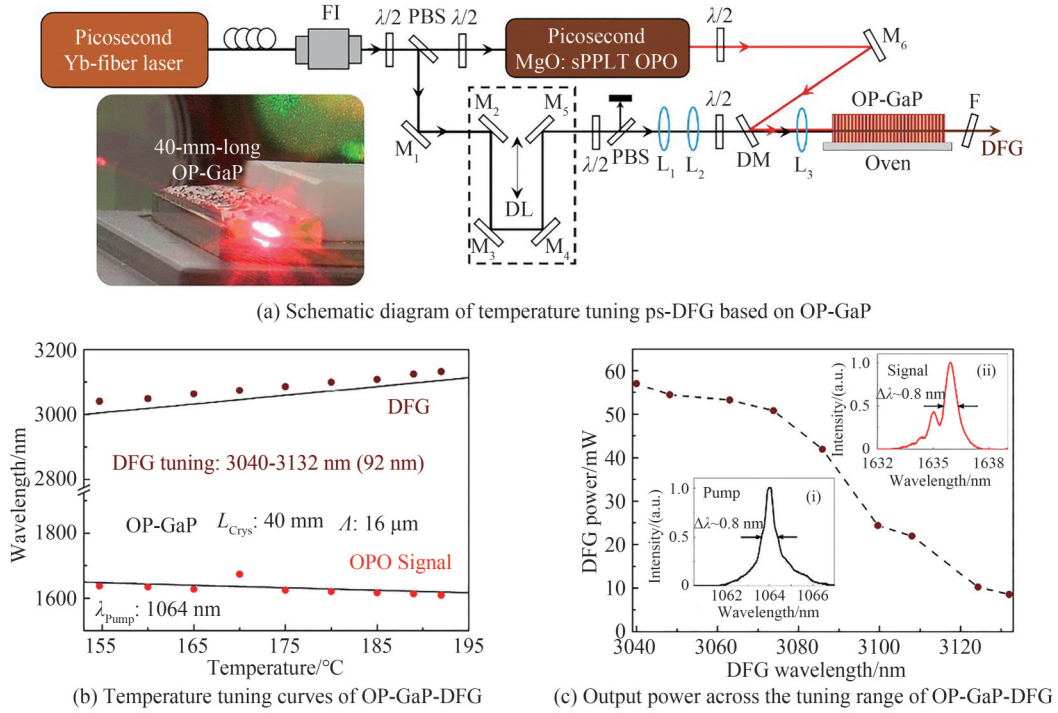


图 19 基于 OP-GaP 的温度调谐差频激光源<sup>[127]</sup>

Fig.19 Temperature tuning DFG source based on OP-GaP<sup>[127]</sup>

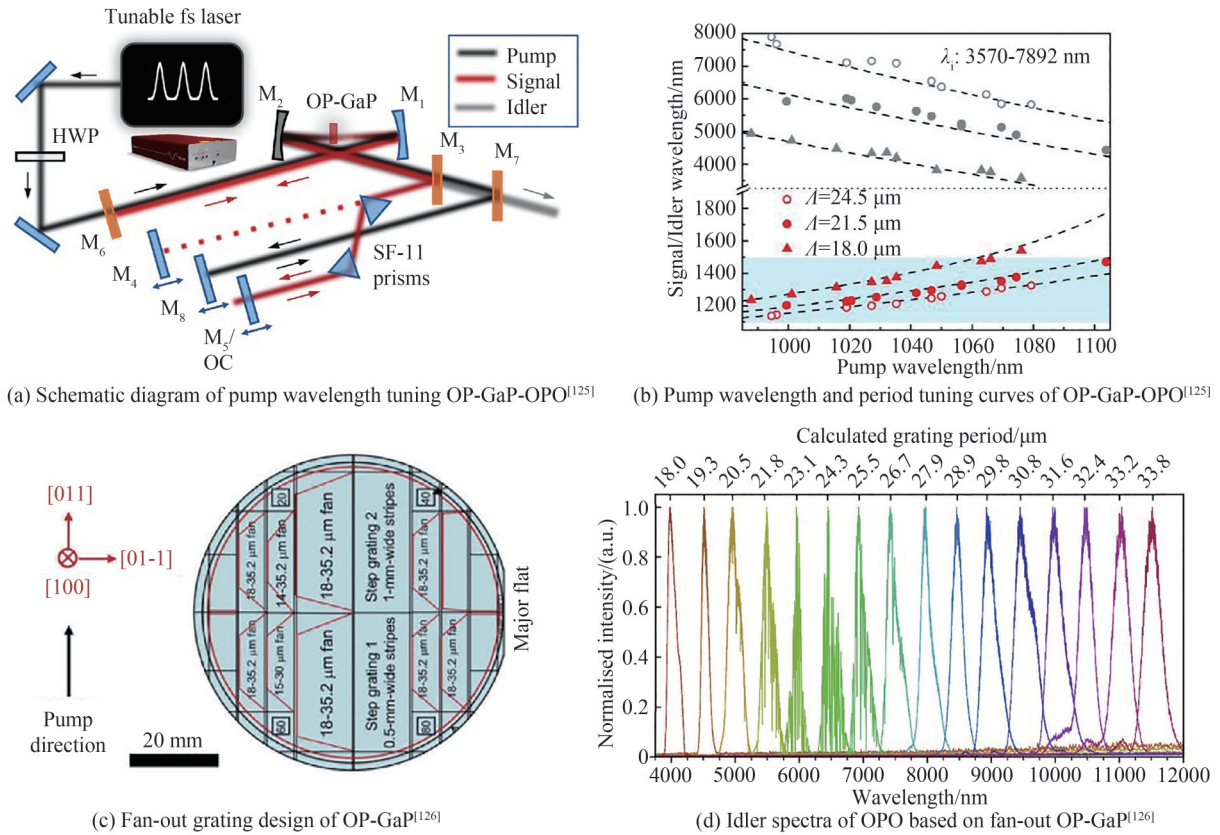


图 20 基于 OP-GaP 的宽调谐中红外激光源<sup>[125, 126]</sup>

Fig.20 Widely tunable mid-infrared wave laser source based on OP-GaP crystal<sup>[125, 126]</sup>

### 3 总结与展望

中红外激光在很多领域都有着巨大的应用潜力,基于非线性光学频率变换技术的全固态中红外激光光源具有可调谐、室温运转、结构紧凑的优势,是目前激光领域研究的热点之一。非线性光学晶体是可调谐中红外激光光源的核心器件,其光学特性直接决定可调谐中红外激光光源的输出特性。近红外激光技术目前相对成熟,近红外激光泵浦的可调谐中红外激光器容易实现小型化,因此可利用近红外激光泵浦的中红外非线性晶体具有重要研究意义。在早期的相关研究中,基于  $\text{AgGaS}_2$  和  $\text{GaSe}$  晶体的中红外激光光源输出基本覆盖整个中红外波段。而在此研究基础上,更多非氧化型中红外晶体被研制出来,目前已经被广泛用于中红外激光产生。 $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  和  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  晶体具有宽带透光、高损伤阈值的特点,常用于高能量中红外激光产生,尤其是在长波红外波段具有独特优势; $\text{LiGaSe}_2$  和  $\text{LiGaS}_2$  晶体具有大带隙和高热导率,可利用高重频超短脉冲激光泵浦,尤其是  $\text{LiGaS}_2$  晶体具有高损伤阈值,目前已被用于光谱检测应用中; $\text{LiInSe}_2$  和  $\text{LiInS}_2$  晶体热导率较高、热光系数较低,具有用于高重频激光产生的潜力; $\text{CdSiP}_2$  晶体突破了以  $\text{ZnGeP}_2$  晶体为代表的磷属非线性晶体无法利用近红外激光泵浦的困难,并且具有高非线性系数、高热导率的优势,在中波红外波段和  $6\sim 7\ \mu\text{m}$  生物学波段能够实现高能量、高重频激光输出;准相位匹配 OP-GaP 晶体具有转换效率高、整个透光范围内均能实现输出等优势,代表着目前中红外晶体新的研究方向。

总体来说,新型非氧化型晶体已经展现了其在可调谐中红外激光产生方面的应用潜力。但相比于目前最常用于中红外产生的 PPLN 晶体和  $\text{ZnGeP}_2$  晶体,新型非氧化型晶体的总体输出水平还较低。对于近红外激光泵浦、输出范围可覆盖中波红外到长波红外的可调谐激光器,目前及未来的发展方向包括但不限于:1)提升晶体光学质量,改良晶体缺陷,改善晶体吸收、均匀性等性能,突破大尺寸光学晶体生长技术,尤其是提升准相位匹配晶体材料的尺寸和均匀性;2)提升近红外泵浦激光器的性能,尤其是 kHz 以上高重频泵浦激光器的功率、光束质量、稳定性等特性,突破脉宽纳秒/皮秒量级的高重频、高平均功率中红外激光产生技术;3)发展新型中红外非线性晶体,包括新型的二元、三元晶体以及四元混晶材料,提高晶体生长加工工艺,提供可靠的大尺寸晶体器件。

#### 参考文献

- [1] REN Guoguang, HUANG Yunian. Laser-based IRCM system defences for military and commercial aircraft[J]. *Laser & Infrared*, 2006, 36(1): 1-6.  
任国光, 黄裕年. 用激光红外干扰系统保护军用和民航机[J]. *激光与红外*, 2006, 36(1): 1-6.
- [2] CHU Xuelian, QIU Zhenan, ZHANG Yuansheng, et al. Experimental research of infrared detecting system disturbed by mid-wave infrared laser[J]. *Infrared Technology*, 2011, 33(8): 440-442.  
初学莲, 仇振安, 张元生, 等. 中红外激光对红外探测系统的干扰试验研究[J]. *红外技术*, 2011, 33(8): 440-442.
- [3] SIGRIST M W. Mid-infrared laser-spectroscopic sensing of chemical species[J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(3): 529-533.
- [4] SHEN Yu, ZONG Nan, WEN Ya, et al. Review on novel  $6.45\ \mu\text{m}$  laser scalpel, the medical applications and laser sources (invited)[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2022, 37(1): 10-18.  
申玉, 宗楠, 温雅, 等. 新颖的中红外  $6.45\ \mu\text{m}$  激光医疗应用及光源研究进展(特邀)[J]. *光电技术应用*, 2022, 37(1): 10-18.
- [5] DE BRUYNE S, SPEECKAERT M M, DELANGHE J R. Applications of mid-infrared spectroscopy in the clinical laboratory setting[J]. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 2017, 55(1): 1-20.
- [6] BENSALID S, KACHENOURA A, COSTET N, et al. Noninvasive detection of bladder cancer using mid-infrared spectra classification[J]. *Expert Systems with Applications*, 2017, 89: 333-342.
- [7] YANG F, YAO J, XU H, et al. Midinfrared optical parametric amplifier with  $6.4\text{-}11\ \mu\text{m}$  range based on  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(10): 1100-1103.
- [8] CHEN W, POULLET E, BURIE J, et al. Widely tunable continuous-wave mid-infrared radiation ( $5.5\text{-}11\ \mu\text{m}$ ) by difference-frequency generation in  $\text{LiInS}_2$  crystal[J]. *Applied Optics*, 2005, 44(19): 4123-4129.
- [9] EHRET S, SCHNEIDER H. Generation of subpicosecond infrared pulses tunable between  $5.2\ \mu\text{m}$  and  $18\ \mu\text{m}$  at a repetition rate of 76 MHz[J]. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 1998, 66(1): 27-30.
- [10] SHI W, DING Y J. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of  $2.7\text{-}38.4$  and  $58.2\text{-}3540\ \mu\text{m}$  for variety of potential applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(10): 1635-1637.
- [11] QIAN C, YAO B, ZHAO B, et al. High repetition rate 102 W middle infrared  $\text{ZnGeP}_2$  master oscillator power amplifier system with thermal lens compensation[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(3): 715-718.

- [12] HAAKESTAD M W, FONNUM H, LIPPERT E. Mid-infrared source with 0.2 J pulse energy based on nonlinear conversion of Q-switched pulses in ZnGeP<sub>2</sub>[J]. *Optics Express*, 2014, 22(7): 8556-8564.
- [13] GUO B, XIAO Q, WANG S, et al. 2D layered materials: synthesis, nonlinear optical properties, and device applications [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(12): 1800327.
- [14] GOLDENSTEIN C S, SPEARRIN R M, JEFFRIES J B, et al. Infrared laser-absorption sensing for combustion gases [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 60: 132-176.
- [15] ZHANG Huailin, WU Tao, HE Xingdao. Progress of measurement of infrared absorption spectroscopy based on QCL [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(9): 2751-2757.  
张怀林, 吴涛, 何兴道. 基于QCL的红外吸收光谱技术的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(9): 2751-2757.
- [16] PHILLIPS M C, HÔ N. Infrared hyperspectral imaging using a broadly tunable external cavity quantum cascade laser and microbolometer focal plane array[J]. *Optics Express*, 2008, 16(3): 1836-1845.
- [17] HAASE K, KRÖGER-LUI N, PUCCI A, et al. Infrared hyperspectral imaging using a broadly tunable external cavity quantum cascade laser and microbolometer focal plane array[J]. *Journal of Biophotonics*, 2015, 9(1-2): 61-66.
- [18] DMITRIEV V G, GURZADYAN G G, NIKOGOSYAN D N. Handbook of nonlinear optical crystals[M]. New York: Springer, 1999.
- [19] BAUDISCH M, HEMMER M, PIRES H, et al. Performance of MgO:PPLN, KTA, and KNbO<sub>3</sub> for mid-wave infrared broadband parametric amplification at high average power[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(20): 5802-5805.
- [20] ISAENKO L I, YELISSEYEV A P. Recent studies of nonlinear chalcogenide crystals for the mid-IR[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, 31(12): 123001.
- [21] SKAULI T, VODOPYANOV K L, PINGUET T J, et al. Measurement of the nonlinear coefficient of orientation-patterned GaAs and demonstration of highly efficient second-harmonic generation[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(8): 628-630.
- [22] KIELECK C, EICHHORN M, HIRTH A, et al. High-efficiency 20-50 kHz mid-infrared orientation-patterned GaAs optical parametric oscillator pumped by a 2 μm holmium laser[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(3): 262-264.
- [23] NI Y, WU H, MAO M, et al. Growth and characterization of mid-far infrared optical material CdSe crystal[J]. *Optical Materials Express*, 2018, 8(7): 1796-1805.
- [24] GUO Y, ZHOU Y, LIN X, et al. Growth and characterizations of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> crystal[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(12): 2007-2011.
- [25] YAO J, YIN W, FENG K, et al. Growth and characterization of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 346(1): 1-4.
- [26] ZHAO X, LI C, BAI J, et al. Recalibration of the nonlinear optical coefficients of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal using second-harmonic-generation method[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(23): 5894-5897.
- [27] KUMAR S C, SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K T, et al. Advances in ultrafast optical parametric sources for the mid-infrared based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2016, 33(11): D44-D56.
- [28] POMERANZA L A, SCHUNEMANNA P G, MAGARRELLA D J, et al. 1 μm-pumped OPO based on orientation-patterned GaP[C]. *SPIE*, 2015, 9347: 93470K.
- [29] SCHUNEMANN P G, POMERANZ L A, MAGARRELL D J. First OPO based on orientation-patterned gallium phosphide (OP-GaP)[C]. *OSA*, 2015, SW30.1.
- [30] VODOPYANOV K L, MAFFETONE J P, ZWIEBACK I, et al. AgGaS<sub>2</sub> optical parametric oscillator continuously tunable from 3.9 to 11.3 μm[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(9): 1204-1206.
- [31] WANG T, KANG Z, ZHANG H, et al. Wide-tunable, high-energy AgGaS<sub>2</sub> optical parametric oscillator [J]. *Optics Express*, 2006, 14(26): 13001-13006.
- [32] ROTERMUND F, PETROV V, NOACK F. Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4-12 μm) using HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and AgGaS<sub>2</sub>[J]. *Optics Communications*, 2000, 185(1): 177-183.
- [33] KOROGU A O, MIROV S B, LEE W, et al. Tunable middle infrared downconversion in GaSe and AgGaS<sub>2</sub>[J]. *Optics Communications*, 1998, 155(4-6): 307-312.
- [34] WANG L, CAO Z, WANG H, et al. A widely tunable (5-12.5 μm) continuous-wave mid-infrared laser spectrometer based on difference frequency generation in AgGaS<sub>2</sub>[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(1): 358-362.
- [35] PETROV V, REMPEL C, STOLBERG K, et al. Widely tunable continuous-wave mid-infrared laser source based on difference-frequency generation in AgGaS<sub>2</sub>[J]. *Applied Optics*, 1998, 37(21): 4925-4928.
- [36] MIGAL E A, POTEMKIN F V, GORDIENKO V M. Highly efficient optical parametric amplifier tunable from near-to mid-IR for driving extreme nonlinear optics in solids[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(24): 5218-5221.
- [37] ROTERMUND F, PETROV V. Mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped by a Cr: forsterite regenerative amplifier at 1.25 μm[J]. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2000, 70(5): 731-732.
- [38] GOLUBOVIC B, REED M K. All-solid-state generation of 100-kHz tunable mid-infrared 50-fs pulses in type I and type II AgGaS<sub>2</sub>[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(22): 1760-1762.

- [39] MCEWAN K J. High-power synchronously pumped AgGaS<sub>2</sub> optical parametric oscillator[J]. Optics Letters, 1998, 23(9): 667-669.
- [40] YANG Chunhui, MA Tianhui, ZHU Chongqiang, et al. Nonlinear crystals GaSe in mid, far-infrared and terahertz range[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(10): 1402-1409.  
杨春晖, 马天慧, 朱崇强, 等. 中远红外及太赫兹波段非线性晶体硒化镓[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1402-1409.
- [41] LIU Y, ZHAO J, WEI Z, et al. High-power, high-repetition-rate tunable longwave mid-IR sources based on DFG in the OPA regime[J]. Optics Letters, 2023, 48(4): 1052-1055.
- [42] MÖRZ F, STEINLE T, LINNENBANK H, et al. Alignment-free difference frequency light source tunable from 5 to 20 μm by mixing two independently tunable OPOs[J]. Optics Express, 2020, 28(8): 11883-11891.
- [43] GAIDA C, GEBHARDT M, HEUERMANN T, et al. Watt-scale super-octave mid-infrared intrapulse difference frequency generation[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7: 94.
- [44] FINSTERBUSCH K, BAYER A, ZACHARIAS H. Tunable, narrow-band picosecond radiation in the mid-infrared by difference frequency mixing in GaSe and CdSe[J]. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2004, 79(4): 457-462.
- [45] HSU Y, CHEN C, HUANG J Y, et al. Erbium doped GaSe crystal for mid-IR applications[J]. Optics Express, 2006, 14(12): 5484-5491.
- [46] YAO J, MEI D, BAI L, et al. BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>: a new congruent-melting IR nonlinear optical material [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(20): 9212-9216.
- [47] BADIKOV V, BADIKOV D, SHEVYRDYAEVA G, et al. Phase-matching properties of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> and BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>: Wide-bandgap nonlinear crystals for the mid-infrared[J]. Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2011, 5(1): 31-33.
- [48] LI C, LI Z, SUN M, et al. High-pressure synthesis, growth and characterization of large-size BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 577: 126405.
- [49] LIN X, ZHANG G, YE N. Growth and characterization of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>: a new crystal for Mid-IR nonlinear optics[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(2): 1186-1189.
- [50] MENG Xianghe, LI Zhuang, YAO Jiyong. Property and application of new infrared nonlinear optical crystal BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101005.  
孟祥鹤, 李壮, 姚吉勇. 新型红外非线性光学晶体硒镓钡的性质与应用[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101005.
- [51] YIN W, FENG K, HE R, et al. BaGa<sub>2</sub>MQ<sub>6</sub> (M=Si, Ge; Q=S, Se): a new series of promising IR nonlinear optical materials[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(18): 5653-5661.
- [52] TYAZHEV A, KOLKE D, MARCHEV G, et al. Midinfrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> nonlinear crystal[J]. Optics Letters, 2012, 37(19): 4146-4148.
- [53] YANG F, YAO J, XU H, et al. High efficiency and high peak power picosecond mid-infrared optical parametric amplifier based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal[J]. Optics Letters, 2013, 38(19): 3903-3905.
- [54] KOSTYUKOVA N Y, BOYKO A A, BADIKOV V, et al. Widely tunable in the mid-IR BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped at 1064 nm[J]. Optics Letters, 2016, 41(15): 3667-3670.
- [55] HE Y, XU D, YAO J, et al. Intracavity-pumped, mid-infrared tandem optical parametric oscillator based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal[J]. IEEE Photonics Journal, 2019, 11(6): 1300109.
- [56] YANG F, YAO J, GUO Y, et al. High-energy continuously tunable 8-14 μm picosecond coherent radiation generation from BGSe-OPA pumped by 1 064 nm laser[J]. Optics and Laser Technology, 2020, 125: 106040.
- [57] HE Y, GUO Y, XU D, et al. High energy and tunable mid-infrared source based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal by single-pass difference-frequency generation[J]. Optics Express, 2019, 27(6): 9241-9249.
- [58] 贺奕焮. 可调谐中远红外辐射源关键技术研究[D]. 天津:天津大学, 2020.
- [59] XU D, ZHANG J, HE Y, et al. High-energy, tunable, long-wave mid-infrared optical parametric oscillator based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal[J]. Optics Letters, 2020, 45(18): 5287-5290.
- [60] WU B, ZHANG Y, ZUO Y, et al. High energy mid-infrared laser pulse output from a BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal-based optical parametric oscillator[J]. Optics Letters, 2020, 45(16): 4595-4598.
- [61] SUN M, CAO Z, YAO J, et al. Continuous-wave difference-frequency generation based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal[J]. Optics Express, 2019, 27(4): 4014-4023.
- [62] KANG M, DENG Y, YAO J, et al. High power and efficient 4.43 μm BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped at 1064 nm[J]. Photonics, 2022, 9(2): 105.
- [63] HE Y, YAN C, CHEN K, et al. High repetition rate, tunable mid-infrared BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by a 1 μm Nd:YAG laser[J]. Applied Science, 2022, 12(14): 7197.
- [64] LIU G, ZHANG Z, LI C, et al. Comparison of a high-power 3.75 μm BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> OPO based on a plane-parallel resonator and an unstable resonator with a Gaussian reflectivity mirror[J]. Applied Optics, 2022, 61(25): 7330-7335.
- [65] YUAN J, LI C, YAO B, et al. High power, tunable mid-infrared BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by a 2.1 μm Ho:YAG laser[J]. Optics Express, 2016, 24(6): 6083-6087.



- [66] YANG K, LIU G, LI C, et al. Research on performance improvement technology of a BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> mid-infrared optical parametric oscillator[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(23): 6418-6421.
- [67] ISAENKO L, YELISSEYEV A, LOBANOV S, et al. Growth and properties of LiGaX<sub>2</sub> (X=S, Se, Te) single crystals for nonlinear optical applications in the mid-IR[J]. *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(3-5): 379-387.
- [68] MA Tianhui, YANG Chunhui, SUN Liang, et al. Synthesis and characterization of orthorhombic LiGaS<sub>2</sub>[J]. *Materials Science & Technology*, 2012, 20(3): 121-126.  
马天慧, 杨春晖, 孙亮, 等. 正交结构LiGaS<sub>2</sub>的合成及表征[J]. *材料科学与工艺*, 2012, 20(3): 121-126.
- [69] MA T, YANG C, ZHU C, et al. Preparation and structure characteristics of orthorhombic and chalcopyrite LiGaSe<sub>2</sub>[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(10): 1996-2000.
- [70] SUN Liang, YANG Chunhui, MA Tianhui, et al. Nonlinear optical crystals LiBX<sub>2</sub> (B=Ga, In; X=S, Se, Te)[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(Z1): 293-302.  
孙亮, 杨春晖, 马天慧, 等. 非线性光学晶体LiBX<sub>2</sub> (B=Ga, In; X=S, Se, Te)的研究[J]. *化学进展*, 2014, 26(Z1): 293-302.
- [71] SMETANIN S N, JELÍNEK M, KUBECEK V, et al. 50- $\mu$ J level, 20-picosecond, narrowband difference-frequency generation at 4.6, 5.4, 7.5, 9.2, and 10.8  $\mu$ m in LiGaS<sub>2</sub> and LiGaSe<sub>2</sub> at Nd:YAG laser pumping and various crystalline Raman laser seedings[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(8): 1881-1890.
- [72] PETROV V, YELISSEYEV A, ISAENKO L, et al. Second harmonic generation and optical parametric amplification in the mid-IR with orthorhombic biaxial crystals LiGaS<sub>2</sub> and LiGaSe<sub>2</sub>[J]. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2004, 78(5): 543-546.
- [73] TYAZHEV A, VEDENYAPIN V, MARCHEV G, et al. Singly-resonant optical parametric oscillation based on the wide band-gap mid-IR nonlinear optical crystal LiGaS<sub>2</sub>[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(8): 1612-1615.
- [74] VEDENYAPIN V, BOYKO A, KOLKER D, et al. LiGaSe<sub>2</sub> optical parametric oscillator pumped by a Q-switched Nd:YAG laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(11): 115401.
- [75] PENWELL S B, WHALEY-MAYDA L, TOKMAKOFF A. Single-stage MHz mid-IR OPA using LiGaS<sub>2</sub> and a fiber laser pump source[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(6): 1363-1366.
- [76] HEINER Z, WANG L, PETROV V, et al. Broadband vibrational sum-frequency generation spectrometer at 100 kHz in the 950-1 750 cm<sup>-1</sup> spectral range utilizing a LiGaS<sub>2</sub> optical parametric amplifier[J]. *Optics Express*, 2019, 27(11): 15289-15297.
- [77] BOURNET Q, GUICHARD F, NATILE M, et al. Enhanced intrapulse difference frequency generation in the mid-infrared by a spectrally dependent polarization state[J]. *Optics Letters*, 2022, 47(2): 261-264.
- [78] BOURNET Q, JONUSAS M, ZHENG A, et al. Inline amplification of mid-infrared intrapulse difference frequency generation[J]. *Optics Letters*, 2022, 47(19): 4885-4888.
- [79] PUPEZA I, HUBER M, TRUBETSKOV M, et al. Field-resolved infrared spectroscopy of biological systems[J]. *Nature*, 2020, 577(7788): 52-59.
- [80] ISAENKO L, VASILYEVA I, YELISSEYEV A, et al. Growth and characterization of LiInS<sub>2</sub> single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 218(2-4): 313-322.
- [81] WANG Shanpeng, TAO Xutang, DONG Chunming, et al. Synthesis and properties of LiInS<sub>2</sub> polycrystalline materials[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, 35(6): 1167-1171.  
王善朋, 陶绪堂, 董春明, 等. LiInS<sub>2</sub>多晶原料的合成与性能[J]. *人工晶体学报*, 2006, 35(6): 1167-1171.
- [82] WANG S, GAO Z, ZHANG X, et al. Crystal growth and effects of annealing on optical and electrical properties of mid-Infrared single crystal LiInS<sub>2</sub>[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 5957-5961.
- [83] ISAENKO L, YELISSEYEV A, LOBANOV S, et al. LiInSe<sub>2</sub>: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(12): 9475-9480.
- [84] WANG S, ZHANG X, ZHANG X, et al. Modified Bridgman growth and properties of mid-infrared LiInSe<sub>2</sub> crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 401(1): 150-155.
- [85] JIA N, WANG S, GAO Z, et al. Optimized growth of large-sized LiInSe<sub>2</sub> crystals and the electric-elastic properties[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(11): 5875-5880.
- [86] WANG S, MA C, SUN L, et al. Optimized Bridgman growth and quality improvement of LiInSe<sub>2</sub> crystal by annealing in Li<sub>2</sub>Se vapor atmosphere[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904(25): 163991.
- [87] WANG S, DAI S, JIA N, et al. Tunable 7-12  $\mu$ m picosecond optical parametric amplifier based on a LiInSe<sub>2</sub> mid-infrared crystal[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2098-2101.
- [88] MA T, ZHU C, LEI Z, et al. Growth and characterization of LiInSe<sub>2</sub> single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 415(1): 132-138.
- [89] ROTERMUND F, PETROV V, ISAENKO F N L, et al. Optical parametric generation of femtosecond pulses up to 9 mm with LiInS<sub>2</sub> pumped at 800 nm[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(18): 2623-2625.

- [90] STOYCHEV L I, DANAILOVC M B, DEMIDOVICH A A, et al. DFG-based mid-IR laser system for muonic-hydrogen spectroscopy[C]. SPIE, 2014, 9135: 91350J.
- [91] STOYCHEV L I, CABRERA H, SUÁREZ-VARGAS J J, et al. DFG-based mid-IR tunable source with 0.5 mJ energy and a 30 pm linewidth[J]. Optics Letters, 2020, 45(19): 5526-5529.
- [92] ZONDY J, VEDENYAPIN V, YELISSEYEV A, et al. LiInSe<sub>2</sub> nanosecond optical parametric oscillator[J]. Optics Letters, 2005, 30(18): 2460-2462.
- [93] MARCHEV G, TYAZHEV A, VEDENYAPIN V, et al. Nd:YAG pumped nanosecond optical parametric oscillator based on LiInSe<sub>2</sub> with tunability extending from 4.7 to 8.7 μm[J]. Optics Express, 2009, 17(16): 13441-13446.
- [94] BEUTLER M, RIMKE I, BÜTTNER E, et al. Difference-frequency generation of fs and ps mid-IR pulses in LiInSe<sub>2</sub> based on Yb-fiber laser pump sources[J]. Optics Letters, 2014, 39(15): 4353-4355.
- [95] DAI S, JIA N, CHEN J, et al. Picosecond mid-infrared optical parametric amplifier based on LiInSe<sub>2</sub> with tunability extending from 3.6 to 4.8 μm[J]. Optics Express, 2017, 25(11): 12860-12866.
- [96] SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K T, POLLAK T M, et al. New nonlinear optical crystal for mid-IR OPOs: CdSiP<sub>2</sub> [C]. Optica Publishing Group, 2008: MG6.
- [97] ZHANG G, TAO X, RUAN H, et al. Growth of CdSiP<sub>2</sub> single crystals by self-seeding vertical Bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 340(1): 197-201.
- [98] ZHANG Guodong, CHENG Kui, ZHANG Longzhen, et al. Synthesis and growth of mid-infrared nonlinear optical crystal CdSiP<sub>2</sub>[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 49(8): 1494-1498, 1504.  
张国栋, 程奎, 张龙振, 等. 中红外非线性光学晶体 CdSiP<sub>2</sub> [J]. 人工晶体学报, 2020, 49(8): 1494-1498, 1504.
- [99] FAN L, ZHU S, ZHAO B, et al. Growth of CdSiP<sub>2</sub> single crystals by double-walled quartz ampoule technique [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 364: 62-66.
- [100] WU Shengling, ZHAO Beijun, ZHU Shifu, et al. Study on growth and explosion-proof technologies of CdSiP<sub>2</sub> single crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(3): 492-496.  
吴圣灵, 赵北君, 朱世富, 等. CdSiP<sub>2</sub>单晶生长及防爆工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(3): 492-496.
- [101] YANG Hui, ZHU Shifu, ZHAO Beijun. Study on the growth and properties of large infrared nonlinear optical crystal LiInS<sub>2</sub>[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(1): 11-14, 19.  
杨辉, 朱世富, 赵北君, 等. CdSiP<sub>2</sub>多晶合成的热力学研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(1): 11-14, 19.
- [102] PETROV V, SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K T, et al. Noncritical singly resonant optical parametric oscillator operation near 6.2 μm based on a CdSiP<sub>2</sub> crystal pumped at 1064 nm[J]. Optics Letters, 2009, 34(16): 2399-2401.
- [103] MARCHEV G, TYAZHEV A, PETROV V, et al. Optical parametric generation in CdSiP<sub>2</sub> at 6.125 μm pumped by 8 ns long pulses at 1064 nm[J]. Optics Letters, 2012, 37(4): 740-742.
- [104] COLE B, GOLDBERG L, NETTLETON J, et al. Compact 12 mJ mid-IR pulsed source using an intracavity KTA OPO followed by a CSP OPA[C]. SPIE, 2020, 11259: 1125907.
- [105] KUMAR S C, AGNESI A, DALLOCCHIO P, et al. Compact, 1.5 mJ, 450 MHz, CdSiP<sub>2</sub> picosecond optical parametric oscillator near 6.3 μm[J]. Optics Letters, 2011, 36(16): 3236-3238.
- [106] JIA Y, HANKA K, ZAWILSKI K T, et al. Continuous-wave whispering-gallery optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. Optics Express, 2018, 26(8): 10833-10841.
- [107] AMIUNE N, ZAWILSKI K T, SCHUNEMANN P G, et al. Pump tuning of a mid-infrared whispering gallery optical parametric oscillator[J]. Optics Express, 2022, 30(23): 41084-41091.
- [108] PEREMANS A, LIS D, CECCHET F, et al. Noncritical singly resonant synchronously pumped OPO for generation of picosecond pulses in the mid-infrared near 6.4 μm[J]. Optics Letters, 2009, 34(20): 3053-3055.
- [109] CHALUS O, SCHUNEMANN P G, ZAWILSKI K T, et al. Optical parametric generation in CdSiP<sub>2</sub> [J]. Optics Letters, 2010, 35(24): 4142-4144.
- [110] KUMAR S C, KRAUTH J, STEINMANN A, et al. High-power femtosecond mid-infrared optical parametric oscillator at 7 μm based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. Optics Letters, 2015, 40(7): 1398-1401.
- [111] KUMAR S C, ESTEBAN-MARTIN A, SANTANA A, et al. Pump-tuned deep-infrared femtosecond optical parametric oscillator across 6-7 μm based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. Optics Letters, 2016, 41(14): 3355-3358.
- [112] KUMAR S C, ZAWILSKI K T, SCHUNEMANN P G, et al. High-repetition-rate, deep-infrared, picosecond optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. Optics Letters, 2017, 42(18): 3606-3609.
- [113] PETROV V, MARCHEV G, SCHUNEMANN P G, et al. Subnanosecond, 1 kHz, temperature-tuned, noncritical mid-infrared optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub> crystal pumped at 1064 nm[J]. Optics Letters, 2010, 35(8): 1230-1232.
- [114] KUMAR S C, JELÍNEK M, BAUDISCH M, et al. Tunable, high-energy, mid-infrared, picosecond optical parametric generator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. Optics Express, 2012, 20(14): 15703-15709.
- [115] RAMAIAH-BADARLA V, KUMAR S C, ESTEBAN-MARTIN A, et al. Ti: sapphire-pumped deep-infrared

- femtosecond optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(8): 1708-1711.
- [116] O'DONNELL C F, KUMAR S C, ZAWILSKI K T, et al. Critically phase-matched Ti:sapphire-laser pumped deep-infrared femtosecond optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(7): 1507-1510.
- [117] O'DONNELL C F, KUMAR S C, ZAWILSKI K T, et al. Single-Stage Ti:Sapphire-pumped deep-infrared optical parametric oscillator based on CdSiP<sub>2</sub>[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, 24(5): 1601409.
- [118] POMERANZ L, MCCARTHY J, DAY R, et al. Efficient, 2-5 μm tunable CdSiP<sub>2</sub> optical parametric oscillator pumped by a laser source at 1.57 μm[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(1): 130-133.
- [119] MURRAY R T, CHANDRAN A M, BATTLE R A, et al. Seeded optical parametric generation in CdSiP<sub>2</sub> pumped by a Raman fiber amplifier at 1.24 μm[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(9): 2039-2042.
- [120] GUHA S, BARNES J O, SCHUNEMANN P G. Mid-wave infrared generation by difference frequency mixing of continuous wave lasers in orientation-patterned Gallium Phosphide[J]. *Optics Express*, 2015, 5(12): 2911-2923.
- [121] INSERO G, CLIVATI C, D'AMBROSIO D, et al. Difference frequency generation in the mid-infrared with orientation-patterned gallium phosphide crystals[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(21): 5114-5117.
- [122] WEI J, KUMAR S C, YE H, et al. Nanosecond difference-frequency generation in orientation-patterned gallium phosphide[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2193-2196.
- [123] YE H, KUMAR S C, WEI J, et al. Singly-resonant pulsed optical parametric oscillator based on orientation-patterned gallium phosphide[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(11): 2454-2457.
- [124] MAIDMENT L, SCHUNEMANN P G, REID D T. Molecular fingerprint-region spectroscopy from 5 to 12 μm using an orientation-patterned gallium phosphide optical parametric oscillator[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(18): 4261-4264.
- [125] O'DONNELL C F, KUMAR S C, SCHUNEMANN P G, et al. Femtosecond optical parametric oscillator continuously tunable across 3.6-8 μm based on orientation-patterned gallium phosphide[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(18): 4570-4573.
- [126] SCHUNEMANN P G, JOHNSON K, FARRELL C, et al. Continuous wavelength tuning from 3.9-12 μm from an optical parametric oscillator based on orientation-patterned GaP grown on GaAs[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(3): 654-663.
- [127] CASALS J C, PARSA S, KUMAR S C, et al. Picosecond difference-frequency-generation in orientation-patterned gallium phosphide[J]. *Optics Express*, 2017, 25(16): 19595-19602.

## Research Progress of Tunable Mid-infrared Solid State Laser Pumped by Near-infrared Laser (Invited)

CHEN Kai<sup>1,2,3</sup>, XU Degang<sup>1,2,3</sup>, HE Yixin<sup>4</sup>, ZHONG Kai<sup>1,2,3</sup>, LI Jining<sup>1,2,3</sup>,  
WANG Yuye<sup>1,2,3</sup>, YAO Jianquan<sup>1,2,3</sup>

(1 School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 Key Laboratory of Optoelectronics Information Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(3 Key Laboratory of Micro Opto-electro Mechanical System Technology (Ministry of Education), Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(4 Beijing Institute of Electronic System Engineering, Beijing 100854, China)

**Abstract:** Tunable mid-infrared lasers based on nonlinear optical frequency conversion play a vital role in application fields including environment monitoring, remote sensing and biomedical diagnosis. The long-term development of near-infrared laser technology has led to a high degree of commercialization of near-infrared pumped lasers. The utilization of the commercial near-infrared laser as the pump source is easy to realize miniaturization, high power and high stability operation of the tunable mid-infrared laser. Nonlinear optical crystal, which is the core component of the tunable mid-infrared laser, determines the output characteristics of the mid-infrared laser source. Suffering from multi-phonon absorption, the tunable output band of traditional oxide crystals is limited to below 4 μm. On the other hand, the most commonly used ZnGeP<sub>2</sub> has strong two-photon absorption at 1.06 μm. High-quality mid-infrared crystal pumped by near-infrared laser have remained of great interest in recent years. In this paper, we reviewed the application of the newly developed non-oxide crystals in mid-infrared laser generating. BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> and BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> have wide transparency range, high laser damage threshold and nonlinear coefficient. Using a low repetition frequency

pump source, the tunable output range covers the entire mid-infrared band, and the output energy achieves mJ-level even in the long wave infrared band. Under a pump repetition rate of hundreds of Hz, the average output power in the mid-wave infrared band reaches 1 W. However, due to the low thermal conductivity of these two crystals and the near-infrared absorption, there is no report on the near-infrared laser pumped source with repetition rate of kHz-level and average output power of W-level. Subsequent research mainly focused on the improvement of pump and crystal cooling conditions. LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> crystals are suitable for near-infrared ultrashort pulse pumping to produce mid-infrared lasers due to their large band gap. In particular, LiGaS<sub>2</sub> crystal has high laser damage threshold and thermal conductivity. At present, there have been many reports about the generation of mid-infrared laser with repetition frequency of kHz or even MHz. The femtosecond laser source based on LiGaS<sub>2</sub> crystal has been applied to the research of vibration sum-frequency spectrum detection, biomolecular fingerprint spectrum recognition, etc. However, due to the small geometric size of LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> crystals in the existing reports, their output powers under nanosecond laser pumping are relatively low. In addition, LiGaSe<sub>2</sub> and LiGaS<sub>2</sub> crystals have an obvious absorption peak near 8 μm. The transmittance above 8 μm decreases rapidly, so it is not suitable for the generation of long-wave infrared lasers. The improvement of crystal synthesis and growth process will help to play the potential of LiGaS<sub>2</sub> crystal in broadband tuning and high-power laser generation. LiInS<sub>2</sub> and LiInSe<sub>2</sub> are newly developed crystal with high band gap. The laser damage threshold of LiInS<sub>2</sub> crystal and LiInSe<sub>2</sub> crystal is relatively low, so the existing reports mostly based on picosecond/femtosecond laser system. Under nanosecond laser pumping, it is difficult to achieve mJ-level, high energy mid-infrared laser generation. The current research is mainly focused on broadband tunable mid-infrared laser generation. Although the current output average power is low, LiInS<sub>2</sub> and LiInSe<sub>2</sub> crystals have high thermal conductivity and low thermo-optical coefficient, so these crystals have the potential to be used in the generation of high repetition rate and high average power mid-infrared lasers. At present, the main bottleneck lies in the synthesis and growth process of large size and high-quality crystals. CdSiP<sub>2</sub> crystals have high thermal conductivity, nonlinear coefficient and band gap, and the cutoff wavelength in the short-wave direction is relatively short. Using a near-infrared laser pump source, the output energy reaches mJ-level under low repetition rate operation. The output average power exceed 100 mW with repetition frequency of several MHzs. High efficiency 6~7 μm generation with 1 064 nm laser pumping can be achieved under non-critical phase matching condition. The output band can be expanded to 2~8 μm by combining pump wavelength tuning and angle tuning. CdSiP<sub>2</sub> also has great potential in the on-chip application. However, the laser induced damage threshold of CdSiP<sub>2</sub> crystal is low, and the transmittance above at 8 μm decreases rapidly, which limits its application in high power and long-wave infrared laser generation. Quasi-phase-matched crystals represent a new research direction of mid-infrared nonlinear optical crystal materials. Quasi-phase matching technology can utilize the maximum nonlinear coefficient and avoid walk-off effect, so tunable mid-infrared source based on quasi-phase-matched crystals have the advantages of high conversion efficiency and can realize mid-infrared output in the whole transparency band. Orientation-patterned gallium phosphide (OP-GaP) has high nonlinear efficient and thermal conductivity. It has great application potential in high power and high efficiency middle infrared laser generation. However, the synthesis of high-quality single crystals with large aperture and high uniformity are difficult. The improvement of material growth technology will significantly improve the output power of existing mid-infrared lasers based on quasi-phase-matched crystal materials. The further research will focus on: 1) improvement of the crystal quality, especially the size and the uniformity of the crystal; 2) improvement of the output characteristics of the near-infrared pump laser; 3) development of the new nonlinear optical crystals.

**Key words:** Mid-infrared laser; Nonlinear optical frequency conversion; Optical parametric amplification; Optical parametric oscillation; Difference frequency generation

**OCIS Codes:** 140.3600; 160.4330; 190.4223; 190.4410; 190.4970