

中红外光学频率梳: 进展与应用 (特邀)

杜俊廷, 常冰, 李照宇, 张浩, 秦琛焯, 耿勇, 谭腾*, 周恒*, 姚佰承*

(电子科技大学 光纤传感与通信教育部重点实验室, 四川 成都 611731)

摘要: 光学频率梳是一种宽谱的相干光源, 由一系列等频率间隔的离散谱线组成, 具有超高的时频精度。自诞生以来, 光学频率梳为精密光谱学、光学测量、相干光通信、光时钟等多种应用的发展带来了革命性的变化。近年来, 研究人员通过新型激光增益介质、非线性频率转换和微谐振腔等技术将频率梳扩展到中红外光谱区域 (2~20 μm), 进一步扩大了光频梳的应用范围。文中全面介绍了中红外光频率梳的产生机制、最新进展及应用。

关键词: 中红外; 光频梳; 精密计量; 非线性; 分子指纹

中图分类号: O436 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210969

Mid-infrared optical frequency combs: Progress and applications (*Invited*)

Du Juntong, Chang Bing, Li Zhaoyu, Zhang Hao, Qin Chenye, Geng Yong,
Tan Teng*, Zhou Heng*, Yao Baicheng*

(Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communication (MOE), University of
Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Optical frequency comb is a kind of broad spectrum coherent light source, which is composed of a series of discrete spectral lines with equal frequency interval and has ultrahigh time-frequency accuracy. Since its birth, optical frequency comb has brought revolutionary changes to the development of precision spectroscopy, optical measurement, coherent optical communication, optical clock and other applications. In recent years, researchers have extended the frequency comb to the mid-infrared spectrum region (2-20 μm) by using novel laser gain media, nonlinear frequency conversion and micro-resonator techniques, and further expand the application range of optical frequency comb. In this paper, the generation mechanism, latest development and application of mid-infrared frequency comb are introduced.

Key words: mid-infrared; optical frequency comb; precision measurement; nonlinear; molecular fingerprint

收稿日期: 2021-12-15; 修订日期: 2022-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (61975025); 国家重点研发计划 (2021YFB2800602); 之江-电子科技大学联合项目 (202012KFY00562)

作者简介: 杜俊廷, 男, 硕士生, 主要从事基于光频梳的光计算方面的研究。

通讯作者: 谭腾, 男, 博士, 主要研究方向为基于微腔的光学频率梳激发和调控。

周恒, 男, 副教授, 主要研究方向为集成光纤通信芯片。

姚佰承, 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要研究方向为光信息器件。

0 引言

光学频率梳,在光谱上由一系列离散、等间距且具有稳定相位关系的频率分量组成,根据傅里叶变换,同时提供稳定间隔的时域脉冲,具有独特的时频输出特性,可以实现原子钟精度的绝对频率计量,是天然的时频基准^[1]。自从 20 世纪 90 年代末诞生以来,已经彻底革新了时频精密计量学^[2],向世人展示了其前所未有的精密测量能力、时频基准能力和能量汇聚特性。

近 20 年来,近红外和可见光波段的光学频率梳已经在天文光谱校准、相干通信、微波光子学、双梳光谱学、光原子钟、光雷达等领域展现出了巨大的应用潜力。将频率梳技术扩展到从太赫兹到极紫外的新光谱区域,很可能实现光学频率梳的新应用探索。中红外光谱区域(2~20 μm),作为分子光谱“指纹区”,是化学成分分析的重要光谱区间,受到大气检测、工业安全、生物化学、天文学、药物监测和材料科学等关键应用的广泛关注,提高该区域的光谱检测灵敏度和精度具有重要的意义。近年来,如何将频率梳技术扩展到中红外光谱区域已经成为研究者们高度关注的课题^[3]。目前,基于锁模激光器(MLL)^[4-5]、差频产生(DFG)^[6-9]、光学参量振荡(OPOs)^[10-11]、超连续谱产生(SC)^[12-13]、量子级联激光器(QCLs)^[14-15]和克尔微腔^[16-17]的中红外光频梳(MIR-OFC)已经被陆续报道。MIR-OFC 技术的发展为分子物质结构和动力学的光谱分析提供了强大的工具,显著提高了“分子指纹”的测试精度、灵敏度和光谱带宽,使得在大动态范围内精确研究分子样品的组成变化成为可能,有望推动分子科学相关的各个领域的发展。

文中阐述了 MIR-OFC 的产生机制,重点介绍了 MIR-OFC 技术的最新研究现状及其应用进展。

1 MIR-OFC 的产生

传统的光频梳产生方法主要分为三类:基于锁模激光器、基于微腔克尔效应以及基于电光调制产生。其中前两种其重复频率 f_{rep} 由激光腔中脉冲往返时间的倒数决定,满足关系 $f_{\text{rep}} = \frac{v_g}{L}$,其中 v_g 是光在谐振腔中的群速度, L 为在腔内往返一周的谐振长度。而基于电光调制的光频梳的 f_{rep} 由调制频率决定。由于谐振腔中的色散对不同频率的光有不同响应,因此脉冲

的载波以相速度 v_p 传输,其出射脉冲电场相对于脉冲包络存在偏移恒定量 $\Delta\varphi$,这意味着电场在时间上不是严格周期性的。尽管如此,其傅里叶频谱是由一组等间距、窄线宽激光谱线构成,且满足 $f_n = n f_{\text{rep}} + f_{\text{ceo}}$ 等量关系(如图 1 所示)。其中 $f_{\text{ceo}} = \Delta\varphi f_{\text{rep}} / 2\pi$, n 是一个较大值的整数。

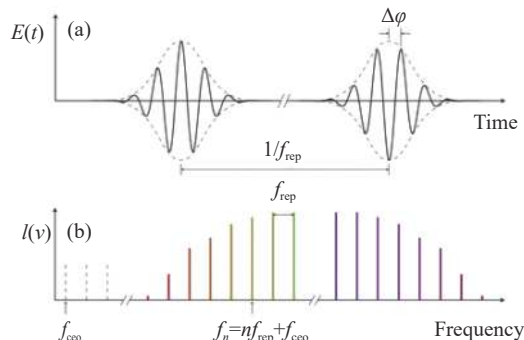


图 1 频率梳脉冲序列的时频表示,展示了离散的频率梳线结构^[2]

Fig.1 Time-frequency representation of a frequency comb pulse train shows the structure of a discrete frequency comb^[2]

1.1 基于锁模激光器产生 MIR-OFC

利用锁模机制在中红外生成光频梳的原理与近红外^[18-19]类似,即具有宽增益带的激光活性介质在强泵浦作用下实现粒子数反转,通过在谐振腔中插入可饱和吸收材料或器件,可以对腔内光场进行调控,实现超短脉冲的建立并经多次循环压缩出射超短脉冲^[20](原理如图 2(a)所示),其与近红外光频梳最大的区别在于增益介质的选取。其中 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 以及 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺的增益介质常用在 2 μm 波段的超快光纤激光器中^[21-23]。近年来,掺杂 Er^{3+} 、 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 和 Dy^{3+} 的氟化物光纤的研究迅速推动了 2.8~3 μm 波段超快光纤激光器的发展^[24-26]。但掺 Er^{3+} 氟化物光纤 2.8 μm 的工作波长受外界影响很大,因此限制输出脉宽和脉冲的稳定性。所以掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 氟化物光纤近年来也被逐渐应用在激光器中,且掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 氟化物的增益带宽约为 120 nm,理论上在该波段处可获得 70 fs 的脉冲^[27]。

2016 年, Antipov^[24]在 3 μm 掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 氟化物超快光纤激光器中,在无色散管理的情况下获得了 180 fs 的锁模脉冲。2018 年, Woodward 等人^[25]报道了第一台掺 Dy^{3+} 氟化物的锁模光纤激光器,其锁模脉冲宽度为 33 ps、能量为 2.7 nJ;中心波长可通过插入声光可调滤波器的手段实现在 2.97~3.3 μm 范围内可调。2019 年, Wang 等^[28]报道了第一台基于非线性偏

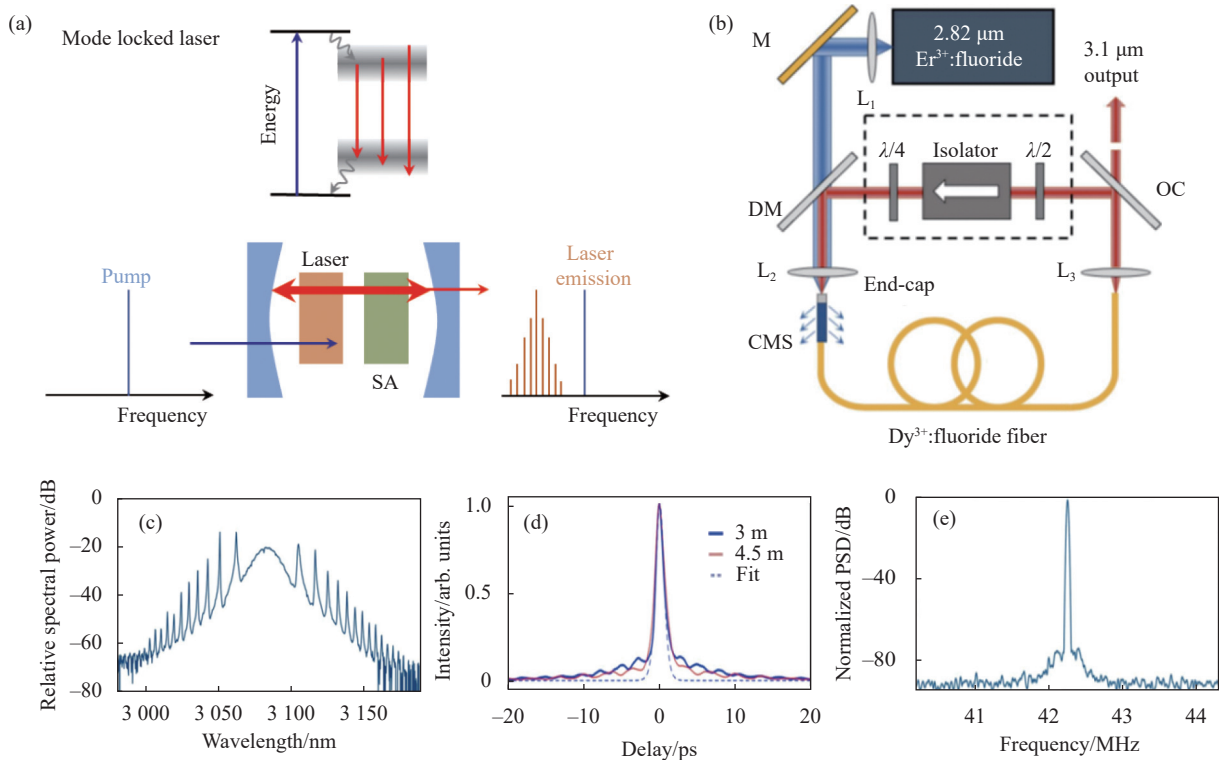


图 2 基于锁模激光器的 MIR-OFC: (a) 利用强光泵浦中红外激光增益介质实现粒子数反转和激光发射, 通过可饱和吸收体实现锁模脉冲输出; (b) 环形光纤锁模中红外激光器的典型系统图; (c)~(e) 中红外锁模激光器的典型光谱、脉冲自相关轨迹和重复频率信号^[3, 28]

Fig.2 Mode-locked laser-based mid-infrared optical frequency comb: (a) Particle number inversion and laser emission are realized by using strong light pumped mid-infrared laser gain medium, and mode-locked pulse output is realized by saturable absorber; (b) Typical setup of ring fiber mode-locked lasers in mid-infrared band; (c)-(e) Typical optical spectrum, pulse autocorrelation traces and repetition rate signal of the mid infrared mode-locked laser^[3, 28]

振旋转效应 (NPR) 的掺 Dy^{3+} 氟化物光纤的锁模光纤激光器, 他们将 $2.82 \mu m$ 波长的掺 Er^{3+} 光纤激光器作为泵浦源 (如图 2(b) 所示), 首次实现了波长大于 $3 \mu m$ 、脉宽为 $828 fs$ 、平均功率为 $204 mW$ 、峰值功率为 $4.2 kW$ 、能量为 $4.8 nJ$ 的锁模脉冲 (如图 2(c)~(e) 所示), 该激光器是该波段第一台光纤飞秒激光器。

此外, 如果将 Cr 或 Fe 等过渡金属掺杂到 II-VI 族化合物^[29] 晶体中, 则会在中红外区域提供较宽的增益带宽。这些激光活性金属的电子跃迁可以与主晶体晶格中的声子通过强耦合作用进行增益带展宽。其中 $ZnSe$ 和 ZnS 等常作为主体与上述金属元素搭配, 这是由于它们支持这种“振动”模式耦合, 同时得益于它们较低的最大声子能量, 即使在室温下也能充分抑制非辐射多声子弛豫。2019 年, Nagl 等人^[30] 直接通过二极管泵浦, 实现经克尔透镜锁模的 $Cr:ZnSe$ 激光输出, 在 $2.4 \mu m$ 中心波长下产生重频为 $64.7 MHz$ 的 $45 fs$ 脉冲。2020 年, Pushkin 等人实现了基于石墨烯

的被动锁模 $Fe:ZnSe$ 激光输出, 其中心波长为 $4.4 \mu m$, 重频为 $100 MHz$, 输出功率达到 $415 mW$, 脉冲宽度为 $(732 \pm 76) fs$ ^[31]。此外, Frolov 课题组在基于 $Fe:CdSe$ ^[32] 和 $Fe:CdTe$ ^[33] 晶体实现了 $5.1 \sim 6.3 \mu m$ 的可调中红外激光输出, 未来有望通过设计与该工作相似结构的锁模激光器实现该波段的 MIR-OFC 输出。

1.2 基于差频产生 MIR-OFC

基于差频产生 (Different Frequency Generation, DFG) MIR-OFC 是目前一种主流的激发方式^[7, 34], 也是非线性光学频率转换方面的巨大成就, 这种频率下转换过程主要通过将频率为 f_p 的泵浦光和频率为 $f_n = nf_{rep} + f_{ceo}$ 的信号光频梳入射到非线性晶体中, 由于光与非线性晶体的二阶非线性效应, 将对应产生频率为 $f_i^{DFG} = |f_n - f_p|$ 的闲频光 (如图 3(a) 所示), 选取合适的 f_p 也将实现中红外波段 f_i^{DFG} 的激发^[35]。此外, 单频泵浦光也可以用光频梳源来代替, 此时泵浦光与信号光将通过不同梳齿间的差频效应产生中红外波段

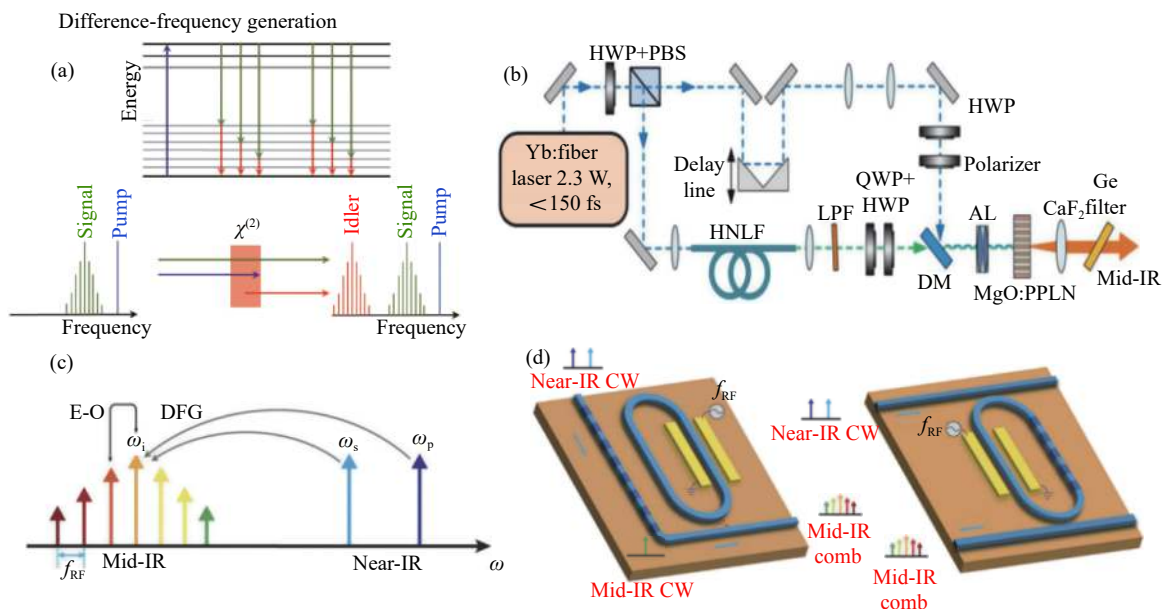


图 3 基于差频产生 MIR-OFC: (a) 在具有二阶非线性 $\chi^{(2)}$ 的介质中, 泵浦光和信号梳的不同纵模混频产生不同的差频, 从而形成中红外的闲频梳。其中泵浦也可以是光频梳; (b) 差频产生 MIR-OFC 的典型系统; (c) 逆转差频过程和梳激发过程的 MIR-OFC 非线性过程, 和 (d) 相应的器件结构^[3, 7, 36]

Fig.3 Difference-frequency based mid-infrared optical frequency comb: (a) Longitudinal mode mixing frequency of pump light and signal comb produces different difference frequencies in the middle wave with second order nonlinear $\chi^{(2)}$, thus forming a mid-infrared idle frequency comb. The pump can also be an optical frequency comb; (b) A typical system for a difference generation based mid-infrared optical frequency comb; (c) A mid-infrared optical frequency comb nonlinear process that reverses the difference frequency process and the comb excitation process, and (d) the corresponding device structure^[3, 7, 36]

的光频梳输出, 当两者的 f_{rep} 一致且载波包络偏移频率固定为零时, 其闲频光频率为 $f_i^{\text{DFG}} = |n - m|f_{\text{rep}}$, 其中, n 与 m 均为整数, 当两频率梳 f_{rep} 不一致时, 该过程被称为交叉差频产生 (iDFG)^[9]。值得注意的是, 通过差频产生 MIR-OFC 的过程必须满足相位匹配条件, 同时要求光在晶体的自然双折射与产生光折射率相匹配的方向上传播, 否则生成的光子将以正弦方式相互移入和移出相位^[36]。

为实现光频梳的宽带转换, 一种常见的方法是使用周期性极化的晶体^[37-38], 通过在正弦波生成的每个峰值处反转晶体畴方向, 可以避免光子彼此失相。因此, 产生的光子数量将随着光通过周期极化晶体传播而增加, 从而实现从输入光子到输出光子的高转换效率^[6, 8], 确保了差频在整个晶体上相干地建立。其中, 周期铌酸锂晶体由于其体积小、转换效率高而受到了广泛的应用^[9, 39]。

2017 年, Sobon 等人报道了一种基于掺镱光纤激光的 MIR 频率梳源^[7]。通过将重频为 125 MHz 的掺镱光纤激光源与经过高非线性光纤后产生的拉曼位

移孤子在 PPLN 中混合, 通过 DFG 得到 MIR-OFC(如图 3(b) 所示)。由于高非线性光纤产生的拉曼孤子的调谐范围很广, 所得到的 MIR 频率梳可以实现 2.7~4.2 μm 的宽带可调范围。为了进一步实现重复频率可调谐, Yan 等人展示了一种通过重频可调的近红外频率梳差频产生 MIR 频率梳的新方法^[39]。其中, 近红外频率梳通过电光调制器产生, 然后通过 PPLN 与 1063.8 nm 的泵浦激光差频得到 MIR 频率梳, 具有非常平坦的强度分布。基于这种方法, 可以通过改变电光调制器的调制频率和泵浦激光器的波长来自由调谐 MIR 光梳的位置和重频大小。为避免了传统 DFG 中需要时空重叠的严格要求, Lind 等人利用脉冲宽度小于 11 fs 的近红外光纤锁模激光器, 通过二阶非线性光学过程, 在单次通过啁啾周期极化晶体过程中实现了多个 MIR 光脉冲激发, 生成了覆盖大气窗口 (3~5 μm) 的宽带频率梳^[40], 强度噪声也得到了有效的抑制。

最近, Bao 等人报道了一种基于近红外克尔微梳和电光光梳的 iDFG 来激发中红外光梳的方法^[9]。首先通过片上微环得到中心波长为 1.55 μm 的克尔孤子

光频梳, 利用该孤子微梳的重频调制 $1.06 \mu\text{m}$ 连续激光器, 得到重复频率为克尔光梳重频 $(N-1)/N$ 的电光光梳, 最后通过 PPLN 实现 χ^2 DFG 得到频率间隔为单个 GHz 量级的 $3.3 \mu\text{m}$ MIR-OFC, 有助于实现更高精度的中红外光谱测量。

上述的工作都是基于传统的 DFG 方法, 即在周期性极化晶体中通过 DFG 产生 MIR-OFC。2020 年, He 等人反转了 MIR-OFC 产生过程和 DFG 过程的次序^[36](如图 3 (c) 所示)。通过两个近红外连续激光器的 DFG 和一个 MIR 连续激光器的电光相位调制, 以 $4.3 \mu\text{m}$ 为中心产生泵浦功率低于 5 mW 的 MIR-OFC, 该方案显著提高了非线性转换效率 ($1800\%/W$), 并消除了对飞秒激光器的需求。

1.3 基于光参量振荡产生 MIR-OFC

与基于 DFG 的非线性频率转换过程类似的是,

基于光参量振荡 (Optical Parametric Oscillations, OPOs) 产生 MIR-OFC 同样基于非线性晶体中的二阶非线性效应^[41-42]。OPOs 的过程可以概述为输入频率为 f_p 的泵浦光转换为频率为 f_s 信号光和频率为 f_i 闲频光的相干输出, 两个输出光的频率之和等于输入光频率: $f_p = f_s + f_i$ 。再通过引入谐振腔用于和两个输出光中的至少一者谐振, 三个不同频率光的相互作用导致信号光和闲频光的幅度增益 (参量放大), 与之相对应的泵浦光幅度衰减。增益使得谐振光在谐振腔中振荡, 补偿了谐振光在来回振荡中的损耗。谐振光的幅度和输出光的强度都随着泵浦光强的增加而增强。因此, 当泵浦光为一可见光或近红外光频梳, 可通过光参量振荡过程对应产生两个不同中心频率的 MIR-OFC^[43-44](如图 4(a) 所示)。对于信号梳和闲频梳, 两者的 f_{rep} 都与泵浦梳一致, 但其载波包络偏移频率必须

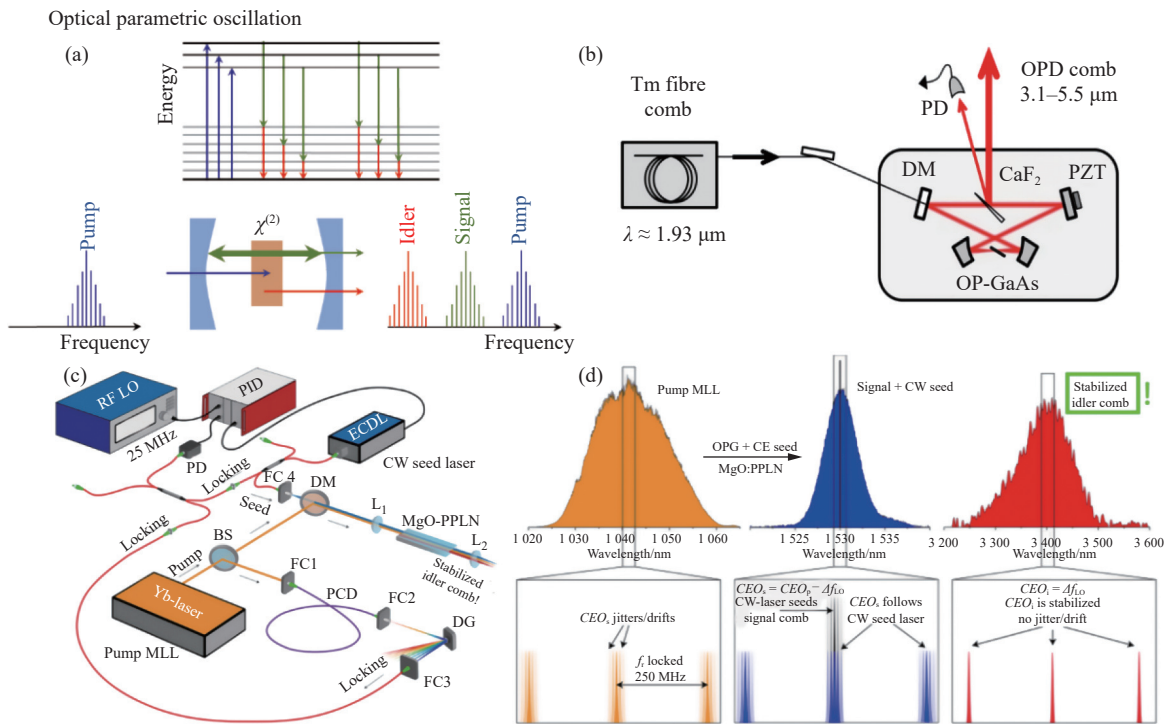


图 4 基于光参量振荡产生 MIR-OFC: (a) 在强泵浦光的作用下, 具有 χ^2 非线性介质的光学谐振腔中信号光获得增益, 当该增益超过的损耗时, 信号光就会产生相干振荡。由于能量守恒, 中红外闲频光同时产生; (b) OPOs 产生 MIR-OFC 的典型系统; (c) 基于连续种子光方案的 OPO MIR-OFC 激发系统; (d) 利用连续波种子光参量生成信号和闲频梳光谱 (上图) 和对应的激光模式示意图 (下图)^[3, 11, 45]

Fig.4 Optical parametric oscillation based mid-infrared optical frequency comb: (a) Under the action of strong pump light, the signal light in the optical resonant cavity with χ^2 nonlinear medium obtains gain, and when the gain exceeds the loss, the signal light will produce coherent oscillation. Due to the conservation of energy, the mid-infrared idle frequency comb is generated at the same time; (b) Typical system of mid-infrared frequency comb generated by optical parametric oscillation; (c) Mid-infrared optical frequency comb excitation system of OPO based on continuous seed light scheme; (d) Signal and idle frequency comb spectrum based on CW seeded OPO (top) and the schematic diagram of corresponding laser mode (bottom)^[3, 11, 45]

受 $f_{\text{ceo}}^s + f_{\text{ceo}}^i - f_{\text{ceo}}^p = n f_{\text{rep}}$ 条件限制。其中 $f_{\text{ceo}}^s, f_{\text{ceo}}^i, f_{\text{ceo}}^p$ 分别是信号光, 闲频光以及泵浦光的载波包络偏移频率。基于非线性光学的光源输出一个关键性问题就是光子转换效率。受非线性系数和材料的限制, 即使在最好的情况下, 该指标通常仍远低于 1%^[46], 但采取 OPOs 是一种提高效率的有效手段, 在相位匹配条件下, 实现泵浦光能量向信号光转移的过程。相较于差频产生, 其弊端在于存在振荡阈值, 而后者是比 OPOs 更高效的流程, 并且在原则上可以是无阈值激发。

与基于 DFG 的 MIR 频率梳相比, 基于 OPOs 的 MIR-OFC 具有更高的输出功率和能量转换效率, 同时保持较宽的波长调谐范围。2016 年, Maidment 等人报道了一种基于新型半导体增益材料取向图案化磷化镓 (OP-GaP) 的飞秒光参量振荡器^[47], 该振荡器能够产生跨越 5~12 μm 并实现平均功率在几毫瓦到几十毫瓦范围内的高重复频率飞秒脉冲输出。2017 年, Vainio 等人将掺铒光纤激光器产生的近红外光频通过双谐振筒并 OPOs 在中红外区域生成了 2.9~3.4 μm 的完全稳定中红外光学频率梳^[48]。且通过实验验证了中红外频梳与泵浦频梳的光学频率的精确锁定 (<20 mHz)。完全稳定的 MIR-OFC 是高精度分子光谱学以及中红外区域光学频率计量的理想工具^[43, 49], 因为, 可以摆脱锁相环或参考激光器带来的系统的复杂性。因此随着双梳光谱学的发展, 宽带、稳定且高度相干的 MIR-OFC 产生成为了许多工作的研究热点。2018 年, Muraviev 等人使用两个重频差为 138.5 Hz 的锁相掺铒光纤激光频率梳通过相同的宽带次谐波 OPOs^[11], 由此产生两个重频为 115 MHz, 光谱范围为 3.1~5.5 μm 的 MIR-OFC (如图 4(b) 所示)。两个光频梳形成绝对光学频率参考原子钟, 且两者的频率光梳齿之间高度互相关, 其相对梳齿线宽为 25 mHz, 具有 kHz 光谱分辨率。

此外, 2021 年, Roiz 等人提出了一种基于单程飞秒光学参量产生稳定中红外光学频率梳的方法, 其中连续波激光作为种子光并将其锁相至泵浦, 因此可以对闲频光产生的 MIR-OFC 进行稳定与调制^[45] (如图 4(c) 所示)。通过在 PPLN 中实现了 MIR 光频梳的产生, 其调谐范围为 3325~4000 nm, 输出功率为 700 mW, 强度噪声在 10 Hz~2 MHz 带宽内达到 0.018%。

1.4 基于超连续展宽产生 MIR-OFC

自 1970 年 Alfano 等人^[50] 报道了超连续谱 (SC) 的产生以后, 该方法也成为了 MIR-OFC 产生的主要方式之一。超连续谱同时具备了普通光源和单色激光光源的特点: 即宽光谱特性、高亮度、同向性以及高度空间相干性。其范围可覆盖从可见光到中红外波段。它具有连续光谱, 而每个波长分量保持着超短脉冲性质, 甚至可实现六个倍频程的光谱展宽^[51]。超连续谱的产生原理为当具有高峰值功率的窄带激光入射到非线性介质, 由于自相位调制、交叉相位调制, 受激拉曼散射和四波混频等非线性效应与光纤的群速度色散的共同作用, 使得脉冲频谱得到了极大展宽 (如图 5(a) 所示)。

以传统的硅或氧化硅为主的非线性介质的吸收使得在 MIR 波段产生超连续谱在技术上具有挑战性。2017 年, Yuan 等人提出了使用悬浮铯膜脊波导产生超宽带 MIR-SC^[52]。并且从理论上证明, 当将中心为 4.8 μm 、脉宽为 180 fs、峰值功率为 800 W 的泵浦脉冲注入 4 mm 长的脊波导时, 超连续产生的范围为 1.96~12 μm (约 2.6 倍频程), 深入“指纹”区域。2018 年, Kowligy 等人将 DFG 和 SC 结合^[53], 利用掺铒光纤激光器发出的纳米焦耳级脉冲, 可产生近红外到中红外跨越倍频程的 SC, 其色散波在 2.5~3 μm 区域, 并通过 DFG 使其转换到 4~5 μm 区域。通过设计准相位匹配光栅剖面, 便可在几何结构中观察到可调谐、窄带和宽带 MIR 光谱, 为在集约的平台上应用做出了重要铺垫。

传统硅波导中产生 MIR-SC 为了避免硅双光子吸收, 通常需要在中红外起始点 (~2.5 μm) 的泵浦激光器来激发, 2018 年 Guo 等人^[54] 利用通信波段 (1.55 μm) 的传统掺铒光纤飞秒激光器泵浦大截面氮化硅 (Si_3N_4) 波导 (如图 5(b) 所示), 通过分散光刻工程, 延长了超连续过程中产生长波长色散波, 并将其用作 MIR-OFC (如图 5(d) 所示), 其范围在 2.5~4.0 μm (即 2500~4000 cm^{-1}), 覆盖了大部分官能团区域, 并通过光学外差测量证实了相干性。该方案为基于紧凑系统的 MIR-OFC 产生迈出了重要的一步, 但仍有转换率较低和在 3 μm 以上功率不足等问题。2019 年, Grassani 等人^[12] 采用类似的结构, 利用 2 μm 的飞秒光纤激光器替换掺铒光纤激光器泵浦大截面氮化硅

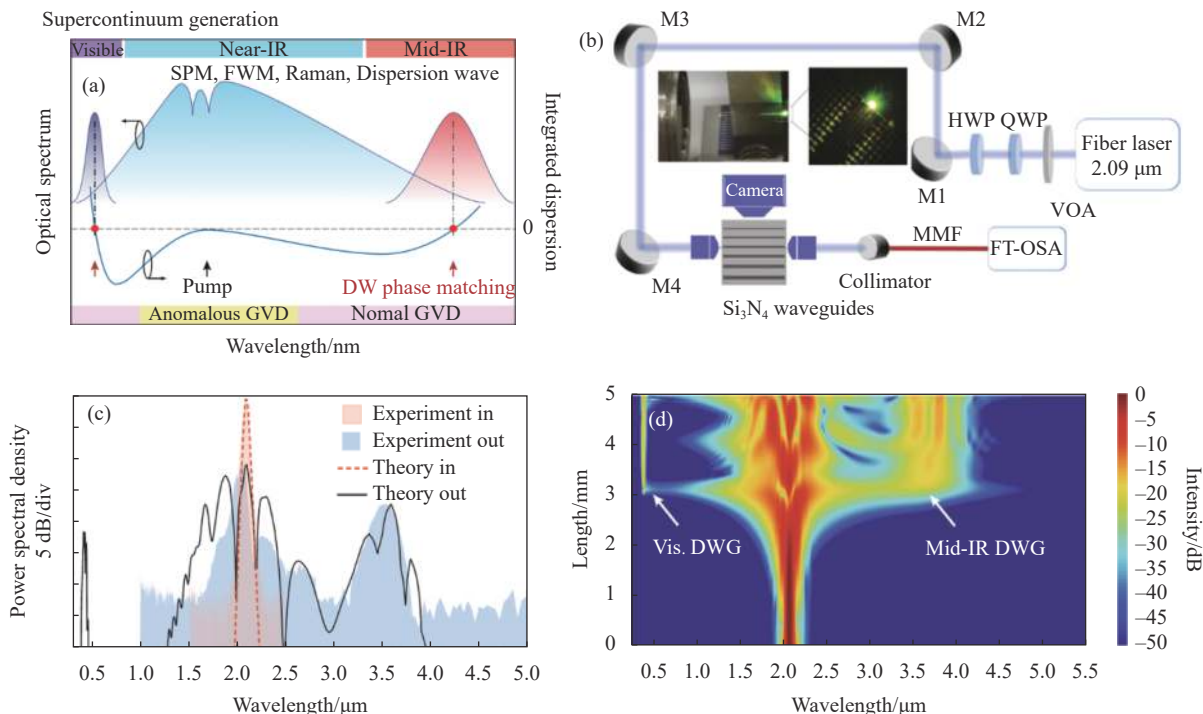


图 5 基于超连续产生 MIR-OFC: (a) 孤子诱导色散波 (DW) 产生的示意图; (b) 超连续产生 MIR-OFC 的典型系统; (c) 典型的超连续 MIR-OFC 光谱; (d) 在非线性介质中泵浦梳的超连续光谱演变过程^[12, 54]

Fig.5 Supercontinuum generation based mid-infrared optical frequency comb:(a) Schematic diagram of soliton induced dispersion wave (DW) generation; (b) Typical systems for supercontinuum generation of mid-infrared optical frequency combs; (c) Typical supercontinuum mid-infrared optical frequency-comb spectrum; (d) Supercontinuum spectral evolution of pump combs in nonlinear media^[12, 54]

波导实现 3~4 μm 范围 MIR-OFC(见图 5(c)), 将功率转换效率提高到 35%, 并具有 mW 量级的输出功率。

1.5 基于量子级联激光器产生 MIR-OFC

量子级联激光器 (QCLs) 的工作原理为电子在半导体材料导带的子带间跃迁和声子共振辅助隧穿从而产生光放大(如图 6(a) 所示), 其出射波长由导带的子带间的能量差所决定, 和半导体材料的禁带宽度无关, 因此可以通过设计量子阱层的厚度来实现波长的控制^[55], 且激光波长范围极宽(约 3~250 μm)。因此, QCLs 提供了一个可在中红外波段基于四波混频产生光频梳的平台, 其可用于频率间隔可以覆盖 5~50 GHz。同时 QCLs 也是目前唯一提供电泵浦产生光频梳的实验装置。

由于量子阱中子带间跃迁中上能态寿命极短, 室温下这个时间在亚皮秒范围内, 比典型的腔体往返时间要短得多^[56], 因此无法基于 QCLs 实现被动锁模。但在 QCLs 有源区域内对重返频率进行调制, 可以允许单个脉冲在腔中传播从而实现主动锁模。其中基

于光子辅助隧穿跃迁^[57]在中红外有源区域实现了有源锁模。此外, 从以上理论考虑, 通过设计宽带且低色散的 QCLs 可以基于四波混合来实现频率梳产生, 其中来自于简并和非简并四波混频过程带来的非线性频率转换和模式扩散, 与量子级联激光器提供的增益相结合, 从而实现中红外波段的光频梳输出。

早在 2012 年, 已经有基于 QCLs 产生光频梳的相关报道, 通过对分散且未锁相的法布里-珀罗模式进行注入锁定^[58]可以实现模式间隔及单个模式频率的可靠稳定产生(如图 6(b) 所示)。2018 年, Hillbrand 等人展示了一种在腔体末端进行电注入锁定产生相干 MIR-OPC 的方案^[59](如图 6(c) 所示), 避免了光反馈的弊端, 也进一步推进了基于 QCLs 的 MIR-OFC 的集成化平台发展。2019 年, Consolino 等人展示了 QCLs 梳基本频率标准下的全相位稳定, 证明了在计量水平上对两个频梳自由度(模式间隔和频率偏移)可以实现独立和同步控制^[60]。对模式相位的相关分析证实了器件发射具有高度的相干性, 且每种模式都显示出

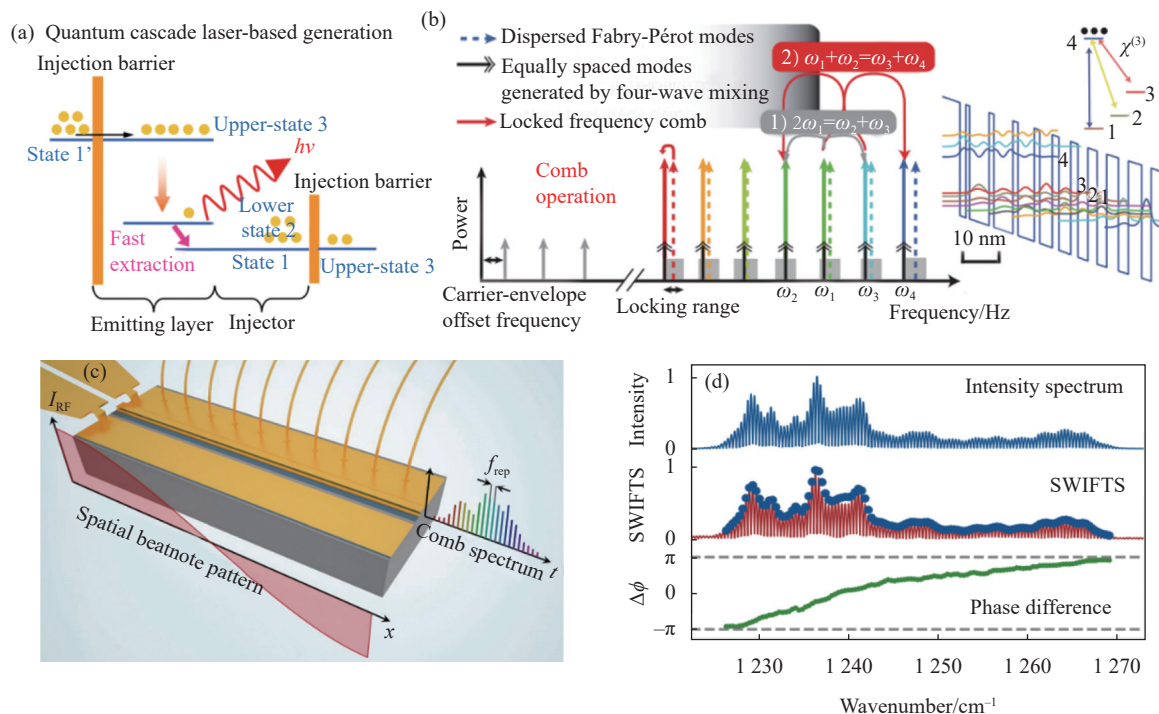


图 6 基于量子级联激光器产生 MIR-OFC: (a) QCLs 的工作原理示意图; (b) QCLs 对 FP 腔内分散的谐振模式通过注入锁定产生 MIR-OFC; (c) 通过电注入锁定产生中红外相干稳定光频梳器件; (d) 相干注入锁定后的强度谱 (蓝线)、SWIFTS 谱 (红线)、完全相干的预期 SWIFTS 幅度 (蓝点) 及相邻梳齿间的相位差 (绿线)^[58-59]

Fig.6 Quantum cascade laser based MIR-OFC: (a) Working principle of QCLs; (b) QCLs generates MIR-OFC by injection locking the resonant modes dispersed in the FP cavity; (c) Mid-infrared coherent and stable optical frequency comb device produced by electrical injection locking; (d) Intensity spectrum (blue line) after coherent injection locking, SWIFTS spectrum (red line), fully coherent expected SWIFTS amplitude (blue dot) and phase difference between adjacent comb teeth (green line)^[58-59]

亚赫兹级别的相对频率稳定性。

2020 年, 基于 QCLs 所产生的 MIR-OFC 在性能和激发机制方面有了新的进展。由于非均匀增益饱和和引起多模运转, 从而导致动态空间烧孔效应^[61-63], 在色散腔中, 空间烧孔效应可以使非等距频率的模式激增, 并且由于增益介质本身的非线性效应可以实现相位锁定。Meng 等人设计了一种基于埋入式 nGaAs/AlInAs 异质结构环形腔的中红外量子级联激光器, 通过该方式产生的频率梳在 85% 的动态范围展示出窄线宽拍频信号 (<900 Hz)^[15]。同年, Piccardo 等人基于金茨堡-朗道理论介绍了一种名为相位湍流的现象, 即半导体环形激光器仍会经历单模不稳定性, 并且即使在没有空间或频率烧孔的情况下, 也会形成光学频率梳。他们通过对腔体进行缺陷设计引入湍流, 在经历相对较长的时间间隔 (大约 40 万次往返) 之后, 激光可以到达频率梳状态, 在该状态时强度开始周期性变化, 并且每次往返都会重复之前的波形, 且加入缺

陷的环形 QCLs 产生的频率梳与没有缺陷的环形 QCLs 的频谱截然不同, 光谱也具有不规则的包络线 (由于复杂模式竞争)^[64]。

在对 QCLs 激光器结构研究的同时, 对于如何得到频率稳定的 QCLs 梳源及减少非线性频率转换带来的复杂性问题, Hugi 团队进行了相关研究。他们通过使用辅助分布反馈 (DFB) 将基于 QCLs 的频率梳锁定到 8 μm 波长范围内^[65]。通过将频率梳的梳齿与 N₂O 分子跃迁的吸收线相互锁定, 重频通过 RF 信号进行注入独立锁定。在 1 s 和 5 000 s 的积分时间内, 稳定性分别位于 6 kHz 内及 30 kHz 范围内。

1.6 基于微谐振腔产生的克尔 MIR-OFC

基于微腔产生光频梳的过程主要依靠三阶非线性中的四波混频效应, 也与克尔效应相关^[66-68], 因此也称作克尔梳 (如图 7(a) 所示)。其中四波混频过程可分为简并 FWM 和非简并 FWM。前者相互作用的四个频率分量有两个相等, 而后者则互不相同。对于频

率为 ν_p 的单频连续光泵浦,与产生的一对信号光子和闲频光子能量对应关系为: $h\nu_s + h\nu_i = 2h\nu_p$,若该谐振腔的品质因子(Q)很高($>10^7$),且泵浦频率和产生的新频率分量都能在腔内谐振,则会大大降低 FWM 的阈值。当平衡由于自相位调制和交叉相位调制引起的色散和非线性相移时,微腔的纵模间可发生高效的 FWM 效应,可通过简并 FWM 形成初级边带。其与泵浦光进一步通过级联 FWM 实现光谱的展宽,形成光频梳^[69-70](如图 7(b) 所示)。光频梳的重复频率由微腔自由光谱范围(FSR)决定^[71]。此外,单频泵浦不仅可以产生一个信号光子-闲散光子对,还可以产生大量级联的信号和闲散边带。只需要满足 $h\nu_s + h\nu_i = h\nu'_s + h\nu'_i$,这些边带就可以通过非简并 FWM 过程相互锁相,由此产生的克尔梳可以覆盖一个完整的八度^[72-74]并延伸到中红外波段。这与超连续展宽的机制则很类似。

与此同时,由 $\chi^{(3)}$ 非线性材料制成的微腔由中红

外连续光进行激发,则可直接以泵浦源为中心生成 MIR-OFC。早期的研究证明:由氟化钙和氟化镁^[6]、硅^[75]、氮化硅^[76-77]等材料制成的谐振器支持中红外($\lambda < 7 \mu\text{m}$)波段的超高 Q 谐振模式,同时也具备孤子生成所需的异常色散。2016年,Yu 等人首次演示了在硅微谐振器中通过孤子锁模产生相干 MIR-OFC,光谱宽度为 2.4~4.3 μm ,具有 40%的泵浦转换效率^[75]。利用集成 PIN 结构可以调谐硅微谐振器,并通过检测和操纵自由载流子来控制腔孤子的形成。

2018年,他们对腔进行进一步优化及色散设计^[17],使 TE 模式在泵浦光区域为异常色散。通过两个半径为 100 μm 的硅微谐振环,经 3 μm OPO 连续光谱产生重频为 127 GHz,谱宽为 2.6~4.1 μm 的 MIR-OFC,其重频差为 12.8 MHz(如图 7(c), (d) 所示)。同年,Guo 等人基于双重色散管理在 3.5~10 μm 的宽带上实现色散平坦化和色散杂化。依托于锗微谐振腔在 180 mW 的泵浦功率下在 2.3~10.2 μm 范围内生成两个倍频程

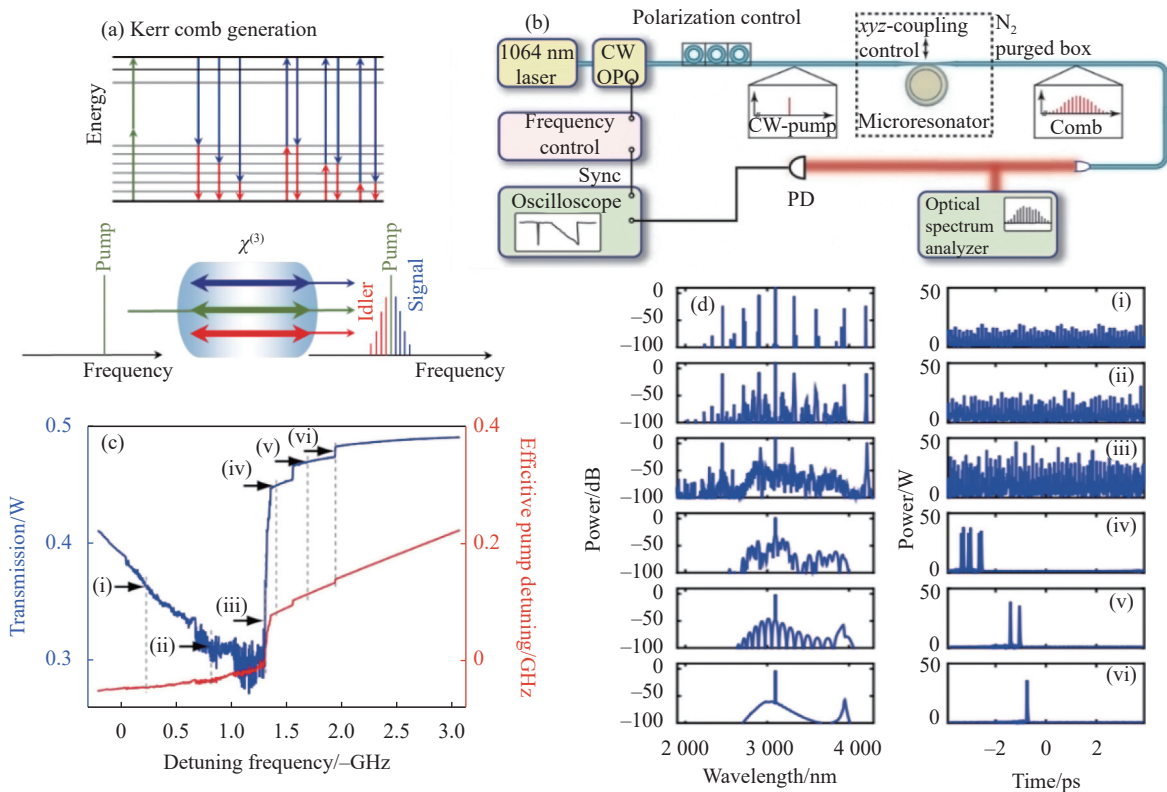


图 7 基于微腔克尔效应产生中红外光频梳: (a) 孤子诱导 DW 产生的示意图; (b) 微腔产生中红外频率梳光谱的典型系统; (c) 当扫描泵浦激光经过谐振腔时的传输和有效泵浦腔失谐; (d) 扫描中不同位置 (i-vi) 的光谱和腔内时间行为^[3, 16, 75]

Fig.7 Microcavity Kerr effect based mid-infrared optical frequency comb: (a) Schematic diagram of soliton induced dispersion wave (DW) generation; (b) Typical system of microcavity generating mid-infrared frequency comb spectrum; (c) Transmission and effective pump-cavity detuning when scanning pump laser over a resonance cavity; (d) Optical spectra and intracavity temporal behavior at different positions (i-vi) in the scanning^[3, 16, 75]

锁模克尔频率梳^[78]。

2020 年, Jiang 等人展示了由全硅微腔光纤激光系统产生的中红外拉曼激光器和克尔频率梳^[79]。该工作采用超高 Q 硅球微腔, 以掺铈硅光纤为增益介质, 首次实现了单波长 $2\ \mu\text{m}$ 窄线宽激光输出。并观察到多种三阶非线性光学效应, 包括受激斯托克斯散射和反斯托克斯拉曼散射, 以及级联 FWM。受激的斯托克斯散射和反斯托克斯拉曼散射使初始 $2\ \mu\text{m}$ 窄线宽激光器的位移分别达到 $2.75\ \mu\text{m}$ 和 $1.56\ \mu\text{m}$ 。通过级联 FWM 形成一个中心频率为 $1.98\ \mu\text{m}$, 具有 $900\ \text{nm}$ 宽带的克尔频率梳。

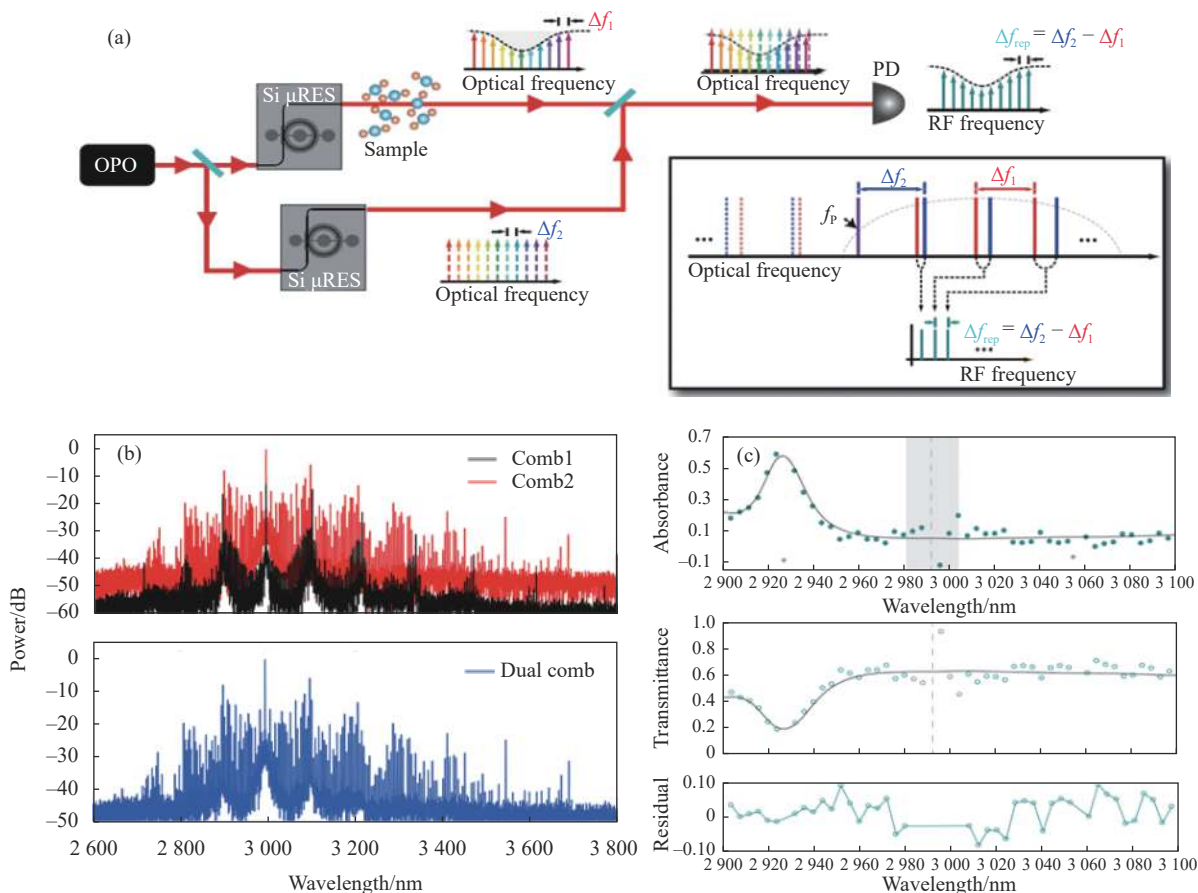
2 基于 MIR-OFC 的应用研究

MIR-OFC 最初的应用集中在分子的精密光谱。最近的实验已经证明了在大光谱范围内快速和灵敏地获取分子光谱的有趣潜力, 可预见的应用可能通过相干控制或非线性现象进一步推动光谱学和动力学的前沿。

光梳光谱学 (DCS) 是一种非侵入式吸收光谱技

术^[17, 39, 80], 其测量过程为采用两个存在微小频率差的光梳作为干涉光源, 测量其经样品作用后的探测光与参考光拍频的时域信号, 经傅里叶变换后可在频域得到待测组分的超精细光谱, 使用单个探测器便可快速检测 (如图 8(a)、(b) 所示)。相较于传统的傅里叶光谱变换光谱仪, 其分辨率提高了四个数量级。双光梳光谱学的光谱范围主要集中在近红外与中红外波段, 一般情况下, 气体在中红外波段的吸收强度会比近红外高一两个数量级 (如图 8(c) 所示), 因此, 与近红外波段相比, 中红外双光梳光谱学将会具备更高的灵敏度与可靠性^[81]。

2018 年, Ycas 等人^[8]为解决 DCS 中存在的窄带宽, 低信噪比的问题, 在波导中利用数字信号处理和宽带频率转换技术, 实现了一个波段覆盖 $2.6\sim 5.2\ \mu\text{m}$ 的中红外双梳光谱仪, 其频率精度和准确度达到亚 MHz 量级, 且频谱信噪比为 6500。同时不再拘泥于专注单成分气体窄吸收特征, 可对甲烷、乙炔、硫化碳、乙烷和水的气体混合物光谱进行测量, 跨越整个大气传输 L 和 M 窗口波段。



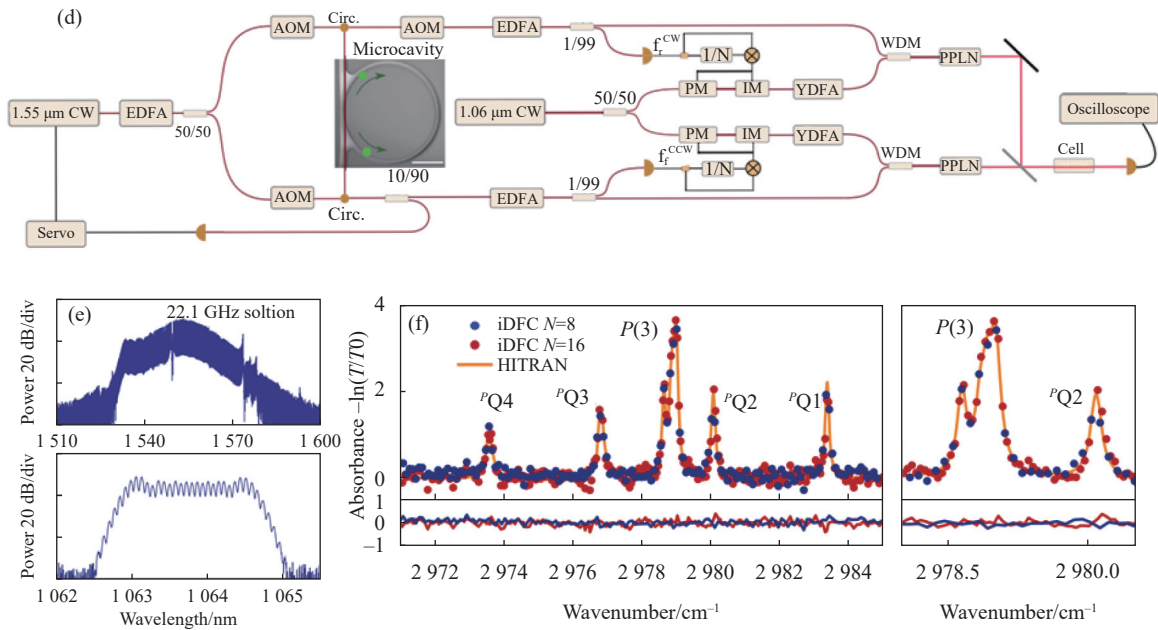


图 8b 基于中红外光频梳的典型应用: (a) 基于双梳的吸收光谱测试原理图。通过一个连续波光学参量振荡器泵入两个单独的硅微谐振器, 产生两个锁模梳状结构; (b) 双梳源的特征。两个锁模梳的光谱 (红色, 黑色) 和基于迈克尔逊的傅里叶变换红外光谱 (蓝色); (c) 吸收光谱; (d) GHz 中红外 DCS 系统的实验装置。在硅微腔中产生两个 1.55 μm 的反向传播孤子, 对这些孤子进行光探测, 并对产生的信号进行处理, 以 1.06 μm 的电光调制产生另外两个梳状信号。这些近红外梳状体成对结合后进入泵浦 PPLN 晶体, 通过交错差频产生 GHz 线间距中红外频率梳; (e) 1.55 μm 孤子梳 (上) 和 1.06 μm EO 梳 (下) 的光谱; (f) 甲烷 P(3) 分支在 v3 波段的吸收光谱以及乙烷在 v7 波段的振动跃迁。由于乙烷的吸收线宽度较窄, 使用 N = 16 的 iDFG 进一步提高光谱分辨率^[9,17]

Fig.8b Typical application based on mid-infrared optical frequency combs: (a) Schematic of dual-comb absorption spectroscopy test. A continuous-wave optical parametric oscillator pumps two separate silicon microresonators, which generates two mode locked comb structure; (b) Characterization of dual-comb source. Spectra for each mode locked comb (red, black) combined Michelson-FT spectrum (blue); (c) Absorption spectra; (d) Experimental setup of the GHz-mid-IR DCS system. Two counter-propagating (CP) solitons at 1.55 μm are generated in a silica microcavity to provide two comb signals. These solitons are photo-detected and the resulting signals are processed by electro-optic modulation at 1.06 μm. These near-IR combs are combined in pairs to pump PPLN crystals for generation of GHz line spacing mid-IR frequency combs by interleaved difference frequency generation; (e) Optical spectra of 1.55 μm soliton comb (top) and 1.06 μm EO-comb(bottom); (f) Absorbance spectrum of the methane P(3) branch in the v3 band together with the ethane rovibrational transitions in the v7 band. Since ethane has a narrower absorption linewidth, iDFG with N = 16 was also used to further improve the spectral resolution^[9,17]

与此同时, 提高中红外 DCS 的分辨率和对多组分气体的识别功能已然也成为一个研究热点。Muraviev 团队^[11]提出了一新型中红外双梳傅里叶变换光谱仪, 该光谱仪基于两个锁相掺铥光纤梳及超宽带次谐波光学参量振荡器实现。其系统可快速且在无需移动部件的同时采集 350000 个光谱数据点, 范围覆盖 3.1~5.5 μm, 可并行检测 22 种痕量分子物种, 包括含有 ¹³C、¹⁸O、¹⁷O、¹⁵N、³⁴S、³³S 和氖等包含同位素在内的多种同素异形体, 可达到十亿分之一的灵敏度和亚多普勒分辨率。

2020 年, Bailey 等人^[82]通过使用虚拟成像相控阵

和直纹衍射光栅将中心波长为 4.5 μm 的 MIR-OFC 与交叉色散光谱仪耦合, 用以对 N₂O 精密光谱探测。能够同时监测 N₂O 的所有单取代的稳定同素异形体。其光谱分辨率达到亚 GHz, 平均精度为 6.7×10⁻⁶。同年, Lind A J 等人^[40]在 3~5 μm 大气窗口中产生带宽超过 11 THz 的 MIR-OFC。通过对丙酮和羰基硫的光谱分析, 其分辨率达到 0.003 cm⁻¹, 且可用于检测浓度在十亿分之一范围内的痕量气体。

2021 年, Bao 等人^[9]利用四个近红外梳通过 iDFG 产生了两个 MIR 梳 (如图 8(d) 所示), 该机制下微腔内形成的反传播 (CP) 孤子表现为高度的互相

干, 所得到的中红外 DCS 谱的频率稳定性很高, 通过在 $3.3 \mu\text{m}$ 附近对甲烷和乙烷的 DCS 测量证实了其归一化精度高达 $1.0 \text{ ppm} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{5}$ ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) (如图 8(e)、(f) 所示)。

此外, MIR-OFC 在光谱学上的应用还表现可监测快速化学反应动力学。2019 年, Abbas M A 等人^[83]展示了一种时间分辨中红外双梳光谱, 覆盖约 300 nm 带宽, 光谱分辨率为 6 GHz , 时间分辨率为 $20 \mu\text{s}$ 。他们研究了放电中的 CH_4/He 气体混合物的调节过程, 同时可以用来监测 C_2H_6 的产生和 CH_4 分子的振动激发, 进而观察研究该过程的动力学。同年, Liang 课题组通过将中红外光频梳与高反射率光学腔的结合, 放大光子与气体分子的相互作用距离, 并首次应用于呼气分析^[84]。可以在 3 min 测量时间内测量多达 15000 个不同光频率梳齿下的超灵敏分子吸收信号。每个梳齿的频率精度在 50 kHz 左右, 充分满足分子振动和转动谱线分辨的要求 (约几百 MHz), 实现对不同分子种类的准确区分。

集成化 MIR-OFC 应用平台的研究同样也成为了推动相关领域发展的关键技术^[85]。2018 年, Yu 等人^[17]提出了一种与 CMOS 兼容的硅基芯片级中红外双梳光谱仪, 基于两个硅纳米微谐振腔实现了覆盖 $2.6 \sim 4.1 \mu\text{m}$ 的中红外双梳光谱的产生, 通过热控制和自由载流子注入可实现每根梳齿的独立锁模和双梳齿参数的调谐。可在不到 $2 \mu\text{s}$ 的时间内获取光谱信息进行微量分子检测且无需移动部件。

2020 年, Sterczewski 等人^[86]使用片上带间级联 (IC) 光电探测器展示了一个可在室温下独立、自由运行的中红外双梳 DCS 系统 (如图 7(c) 所示)。DCS 系统使用相同的双功能 IC 设备结构进行检测, 以测量在 $3.6 \mu\text{m}$ 波段的 1,1-二氟乙烷分子光谱, 其覆盖范围超 600 GHz 。

3 结束语

文中综述了近年来备受关注的 MIR-OFC 的发展历程、机理、产生及应用。虽然 MIR-OFC 已经应用于许多领域, 但它在科学和工程领域仍有巨大的研究价值和发展空间。开发性能更高、集成度更高、适用范围更广的新型中红外光频梳器件以及和其他学科相结合的前沿跨学科研究, 未来可能会为双梳光谱

仪、气体分子传感器、精密光谱学带来新的机遇。

(1) 通过结合新颖特性的材料或设计新的结构, 在提高光频率梳的性能的同时可以进一步推进频率梳器件的功能化^[87-91]。

(2) 基于 MIR-OFC 的 DCS 技术是一个主流的应用趋势。随着微梳系统技术的不断发展, 最终将解决当前 DCS 完全集成所需解决的问题^[92-94]。这种光子集成使得更高的系统性能和更紧凑的器件封装成为可能。

(3) MIR-OFC 在医学领域也有着巨大的潜力, 如光学相干断层扫描 (OCT) 等。OCT 技术利用散射介质中的光的散射特性以超高的精度对体积中的对象进行成像, MIR 区域的光具有低瑞利散射的特点, 可用于集成 OCT 中, 以实现更高的成像精度。

(4) 近年来, 基于光频梳的光子计算已经成为研究者们的重要关注课题, 近红外光频梳已经在光计算领域被成功应用^[95-97]。进一步向中红外波段拓展, 可以拓展光子计算的通道数量, 未来或将实现基于光子计算的全芯片化数据处理平台与超宽带光物联系统。

参考文献:

- [1] Cundiff S T, Ye J. Colloquium: Femtosecond optical frequency combs [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(1): 325-342.
- [2] Fortier T, Baumann E. 20 years of developments in optical frequency comb technology and applications [J]. *Communications Physics*, 2019, 2(1): 153.
- [3] Schliesser A, Picqué N, Hänsch T W. Mid-infrared frequency combs [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 440-449.
- [4] Qin Z, Hai T, Xie G, et al. Black phosphorus Q-switched and mode-locked mid-infrared Er: ZBLAN fiber laser at $3.5 \mu\text{m}$ wavelength [J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 8224.
- [5] Wei C, Lyu Y, Shi H, et al. Mid-infrared Q-switched and mode-locked fiber lasers at $2.87 \mu\text{m}$ based on carbon nanotube [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2019, 25(4): 1-6.
- [6] Cruz F C, Maser D L, Johnson T, et al. Mid-infrared optical frequency combs based on difference frequency generation for molecular spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2015, 23(20): 26814.
- [7] Soboń G, Martynkien T, Mergo P, et al. High-power frequency comb source tunable from 2.7 to $4.2 \mu\text{m}$ based on difference frequency generation pumped by an Yb-doped fiber laser [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(9): 1748.

- [8] Ycas G, Giorgetta F R, Baumann E, et al. High-coherence mid-infrared dual-comb spectroscopy spanning 2.6 to 5.2 μm [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(4): 202-208.
- [9] Bao C, Yuan Z, Wu L, et al. Architecture for microcomb-based GHz-mid-infrared dual-comb spectroscopy [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6573.
- [10] Jin Y, Cristescu S M, Harren F J M, et al. Femtosecond optical parametric oscillators toward real-time dual-comb spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 65-74.
- [11] Muraviev A V, Smolski V O, Loparo Z E, et al. Massively parallel sensing of trace molecules and their isotopologues with broadband subharmonic mid-infrared frequency combs [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(4): 209-214.
- [12] Grassani D, Tagkoudi E, Guo H, et al. Mid infrared gas spectroscopy using efficient fiber laser driven photonic chip-based supercontinuum [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1553.
- [13] Guo H, Weng W, Liu J, et al. Nanophotonic supercontinuum-based mid-infrared dual-comb spectroscopy [J]. *Optica*, 2020, 7(9): 1181.
- [14] Borri S, Insero G, Santambrogio G, et al. High-precision molecular spectroscopy in the mid-infrared using quantum cascade lasers [J]. *Applied Physics B*, 2019, 125(1): 18.
- [15] Meng B, Singleton M, Shahmohammadi M, et al. Mid-infrared frequency comb from a ring quantum cascade laser [J]. *Optica*, 2020, 7(2): 162.
- [16] Wang C Y, Herr T, Del'Haye P, et al. Mid-infrared optical frequency combs at 2.5 μm based on crystalline microresonators [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1345.
- [17] Yu M, Okawachi Y, Griffith A G, et al. Silicon-chip-based mid-infrared dual-comb spectroscopy [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1869.
- [18] Haus H A. Mode-locking of lasers [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2000, 6(6): 1173-1185.
- [19] Chen G, Li W, Wang G, et al. Generation of coexisting high-energy pulses in a mode-locked all-fiber laser with a nonlinear multimodal interference technique [J]. *Photonics Research*, 2019, 7(2): 187.
- [20] Qin C, Jia K, Li Q, et al. Electrically controllable laser frequency combs in graphene-fibre microresonators [J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 185.
- [21] Kivisto S, Okhotnikov O G. 600-fs mode-locked Tm-Ho-doped fiber laser synchronized to optical clock with optically driven semiconductor saturable absorber [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2011, 23(8): 477-479.
- [22] Wang Q, Geng J, Luo T, et al. Mode-locked 2 μm laser with highly thulium-doped silicate fiber [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(23): 3616.
- [23] Kivisto S, Hakulinen T, Guina M, et al. Tunable Raman soliton source using mode-locked Tm-Ho fiber laser [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2007, 19(12): 934-936.
- [24] Antipov S, Hudson D D, Fuerbach A, et al. High-power mid-infrared femtosecond fiber laser in the water vapor transmission window [J]. *Optica*, 2016, 3(12): 1373.
- [25] Woodward R I, Majewski M R, Jackson S D. Mode-locked dysprosium fiber laser: Picosecond pulse generation from 2.97 to 3.30 μm [J]. *APL Photonics*, 2018, 3(11): 116106.
- [26] Li J, Hudson D D, Liu Y, et al. Efficient 2.87 μm fiber laser passively switched using a semiconductor saturable absorber mirror [J]. *Optics Letters*, 2012, 37(18): 3747.
- [27] Ma J, Qin Z, Xie G, et al. Review of mid-infrared mode-locked laser sources in the 2.0 μm -3.5 μm spectral region [J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, 6(2): 021317.
- [28] Wang Y, Jobin F, Duval S, et al. Ultrafast Dy³⁺: fluoride fiber laser beyond 3 μm [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(2): 395-398.
- [29] Mirov S B, Fedorov V V, Martyshkin D V, et al. Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II-VI materials and lasers [Invited] [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(5): 898.
- [30] Nagl N, Gröbmeyer S, Pervak V, et al. Directly diode-pumped, Kerr-lens mode-locked, few-cycle Cr: ZnSe oscillator [J]. *Optics Express*, 2019, 27(17): 24445.
- [31] Pushkin A V, Migal E A, Tokita S, et al. Femtosecond graphene mode-locked Fe: ZnSe laser at 4.4 μm [J]. *Optics Letters*, 2020, 45(3): 738.
- [32] Frolov M P, Gordienko V M, Korostelin Y V, et al. Fe²⁺-doped CdSe single crystal: Growth, spectroscopic and laser properties, potential use as a 6 μm broadband amplifier [J]. *Laser Physics Letters*, 2017, 14(2): 025001.
- [33] Frolov M P, Korostelin Y V, Kozlovsky V I, et al. 2 mJ room temperature Fe: CdTe laser tunable from 5.1 to 6.3 μm [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(22): 5453.
- [34] Silva de Oliveira V, Ruehl A, Masłowski P, et al. Intensity noise optimization of a mid-infrared frequency comb difference-frequency generation source [J]. *Optics Letters*, 2020, 45(7): 1914.
- [35] Foreman S M, Jones D J, Ye J. Flexible and rapidly configurable femtosecond pulse generation in the mid-IR [J]. *Optics Letters*, 2003, 28(5): 370.
- [36] He J, Li Y. Design of on-chip mid-IR frequency comb with ultra-low power pump in near-IR [J]. *Optics Express*, 2020, 28(21): 30771.
- [37] Lu J, Surya J B, Liu X, et al. Periodically poled thin-film lithium niobate microring resonators with a second-harmonic generation efficiency of 250, 000%/W [J]. *Optica*, 2019, 6(12): 1455.
- [38] Chang L, Li Y, Volet N, et al. Thin film wavelength converters

- for photonic integrated circuits [J]. *Optica*, 2016, 3(5): 531.
- [39] Yan M, Luo P L, Iwakuni K, et al. Mid-infrared dual-comb spectroscopy with electro-optic modulators [J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(10): 1-8.
- [40] Lind A J, Kowligy A, Timmers H, et al. Mid-infrared frequency comb generation and spectroscopy with few-cycle pulses and $\chi(2)$ nonlinear optics [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(13): 133904.
- [41] Reid D T, Gale B J S, Sun J. Frequency comb generation and carrier-envelope phase control in femtosecond optical parametric oscillators [J]. *Laser Physics*, 2008, 18(2): 87-103.
- [42] Iwakuni K, Porat G, Bui T Q, et al. Phase-stabilized 100 mW frequency comb near 10 μm [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(7): 128.
- [43] Adler F, Cossel K C, Thorpe M J, et al. Phase-stabilized, 15 W frequency comb at 2.8–4.8 μm [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(9): 1330.
- [44] Leindecker N, Marandi A, Byer R L, et al. Octave-spanning ultrafast OPO with 2.6-6.1 μm instantaneous bandwidth pumped by femtosecond Tm-fiber laser [J]. *Optics Express*, 2012, 20(7): 7046.
- [45] Roiz M, Kumar K, Karhu J, et al. Simple method for mid-infrared optical frequency comb generation with dynamic offset frequency tuning [J]. *APL Photonics*, 2021, 6(2): 026103.
- [46] Erny C, Moutzouris K, Biegert J, et al. Mid-infrared difference-frequency generation of ultrashort pulses tunable between 3.2 and 4.8 μm from a compact fiber source [J]. *Optics Letters*, 2007, 32(9): 1138.
- [47] 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.
- [48] Vainio M, Karhu J. Fully stabilized mid-infrared frequency comb for high-precision molecular spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2017, 25(4): 4190.
- [49] Gale B J S, Sun J H, Reid D T. Composite frequency comb spanning 0.4-2.4 μm from a femtosecond Ti: Sapphire laser and synchronously pumped optical parametric oscillator[C]//2007 European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference, 2007.
- [50] Alfano R R, Shapiro S L. Emission in the region 4000 to 7000 \AA via four-photon coupling in glass [J]. *Physical Review Letters*, 1970, 24(11): 584.
- [51] Lesko D M B, Timmers H, Xing S, et al. A six-octave optical frequency comb from a scalable few-cycle erbium fibre laser [J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(4): 281-286.
- [52] Yuan J, Kang Z, Li F, et al. Mid-infrared octave-spanning supercontinuum and frequency comb generation in a suspended germanium-membrane ridge waveguide [J]. *Journal of Lightwave Technology, IEEE*, 2017, 35(14): 2994-3002.
- [53] Kowligy A S, Lind A, Hickstein D D, et al. Mid-infrared frequency comb generation via cascaded quadratic nonlinearities in quasi-phase-matched waveguides [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(8): 1678.
- [54] Guo H, Herkommer C, Billat A, et al. Mid-infrared frequency comb via coherent dispersive wave generation in silicon nitride nanophotonic waveguides [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(6): 330-335.
- [55] Faist J, Villares G, Scarlari G, et al. Quantum cascade laser frequency combs [J]. *Nanophotonics*, 2016, 5(2): 272-291.
- [56] Tatham M C, Ryan J F, Foxon C T. Time-resolved Raman measurements of intersubband relaxation in GaAs quantum wells [J]. *Physical Review Letters*, 1989, 63(15): 1637-1640.
- [57] Wang C Y, Kuznetsova L, Gkortsas V M, et al. Mode-locked pulses from mid-infrared quantum cascade lasers [J]. *Optics Express*, 2009, 17(15): 12929.
- [58] Hugi A, Villares G, Blaser S, et al. Mid-infrared frequency comb based on a quantum cascade laser [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 229-233.
- [59] Hillbrand J, Andrews A M, Detz H, et al. Coherent injection locking of quantum cascade laser frequency combs [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(2): 101-104.
- [60] Consolino L, Nafa M, Cappelli F, et al. Fully phase-stabilized quantum cascade laser frequency comb [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2938.
- [61] Villares G, Faist J. Quantum cascade laser combs: effects of modulation and dispersion [J]. *Optics Express*, 2015, 23(2): 1651.
- [62] Henry N, Burghoff D, Hu Q, et al. Temporal characteristics of quantum cascade laser frequency modulated combs in long wave infrared and THz regions [J]. *Optics Express*, 2018, 26(11): 14201.
- [63] Opačak N, Schwarz B. Theory of frequency-modulated combs in lasers with spatial hole burning, dispersion, and Kerr nonlinearity [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(24): 1-5.
- [64] Piccardo M, Schwarz B, Kazakov D, et al. Frequency combs induced by phase turbulence [J]. *Nature*, 2020, 582(7812): 360-364.
- [65] Komagata K, Shehzad A, Hamrouni M, et al. All-mid-infrared stabilized quantum cascade laser frequency comb with 30-kHz frequency stability at 7.7 μm [C]//CLEO: Science and Innovations 2021: STu1H.3.
- [66] Zhou H, Geng Y, Cui W, et al. Soliton bursts and deterministic dissipative Kerr soliton generation in auxiliary-assisted microcavities [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8(1): 50.

- [67] Wang W, Chu S T, Little B E, et al. Dual-pump Kerr microcavity optical frequency comb with varying FSR spacing [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 28501.
- [68] Lu Z, Chen H J, Wang W, et al. Synthesized soliton crystals [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3179.
- [69] Del'have P, Schliesser A, Arcizet O, et al. Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator [J]. *Nature*, 2007, 450(7173): 1214-1217.
- [70] Herr T, Hartinger K, Riemensberger J, et al. Universal formation dynamics and noise of Kerr-frequency combs in microresonators [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(7): 480-487.
- [71] Zhang X, Zhao Y. Research progress of microresonator-based optical frequency combs [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823014. (in Chinese)
- [72] Yao B, Liu Y, Huang S, et al. Broadband gate-tunable terahertz plasmons in graphene heterostructures [J]. *Nature Photon*, 2018, 12: 22-28.
- [73] Del'have P, Herr T, Gavartin E, et al. Octave spanning tunable frequency comb from a microresonator [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(6): 063901.
- [74] Chen H J, Ji Q X, Wang H, et al. Chaos-assisted two-octave-spanning microcombs [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2336.
- [75] Yu M, Okawachi Y, Griffith A G, et al. Mode-locked mid-infrared frequency combs in a silicon microresonator [J]. *Optica*, 2016, 3(8): 854.
- [76] Xuan Y, Liu Y, Varghese L T, et al. High-Q silicon nitride microresonators exhibiting low-power frequency comb initiation [J]. *Optica*, 2016, 3(11): 1171.
- [77] Luke K, Okawachi Y, Lamont M R E, et al. Broadband mid-infrared frequency comb generation in a Si(3)N(4) microresonator [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(21): 4823.
- [78] Guo Y, Wang J, Han Z, et al. Power-efficient generation of two-octave mid-IR frequency combs in a germanium microresonator [J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(8): 1461-1467.
- [79] Jiang S, Guo C, Fu H, et al. Mid-infrared Raman lasers and Kerr-frequency combs from an all-silica narrow-linewidth microresonator/fiber laser system [J]. *Optics Express*, 2020, 28(25): 38304.
- [80] Suh M G, Yang Q F, Yang K Y, et al. Microresonator soliton dual-comb spectroscopy [J]. *Science*, 2016, 354(6312): 600-603.
- [81] Su P, Han Z, Kita D, et al. Monolithic on-chip mid-IR methane gas sensor with waveguide-integrated detector [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(5): 051103.
- [82] Bailey D M, Zhao G, Fleisher A J. Precision spectroscopy of nitrous oxide isotopocules with a cross-dispersed spectrometer and a mid-Infrared frequency comb [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20): 13759-13766.
- [83] Abbas M A, Pan Q, Mandon J, et al. Time-resolved mid-infrared dual-comb spectroscopy [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 17247.
- [84] Liang Q, Chan Y C, Changala P B, et al. Ultrasensitive multispecies spectroscopic breath analysis for real-time health monitoring and diagnostics [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(40): e2105063118.
- [85] Lin H, Luo Z, Gu T, et al. Mid-infrared integrated photonics on silicon: a perspective [J]. *Nanophotonics*, 2017, 7(2): 393-420.
- [86] Sterczewski L A, Bagheri M, Frez C, et al. Mid-infrared dual-comb spectroscopy with room-temperature bi-functional interband cascade lasers and detectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(14): 141102.
- [87] Yao B, Huang S W, Liu Y, et al. Gate-tunable frequency combs in graphene nitride microresonators [J]. *Nature*, 2018, 558(7710): 410-414.
- [88] Tan T, Yuan Z, Zhang H, et al. Multispecies and individual gas molecule detection using Stokes solitons in a graphene over-modal microresonator [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6716.
- [89] Zhang L, Ding J, Zheng H, et al. Ultra-thin high-efficiency mid-infrared transmissive Huygens meta-optics [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1481.
- [90] Zhang X, Cao Q T, Wang Z, et al. Symmetry-breaking-induced nonlinear optics at a microcavity surface [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(1): 21-24.
- [91] Jiang X, Shao L, Zhang S X, et al. Chaos-assisted broadband momentum transformation in optical microresonators [J]. *Science*, 2017, 358(6361): 344-347.
- [92] Diddams S A, Vahala K, Udem T. Optical frequency combs: Coherently uniting the electromagnetic spectrum. [J]. *Science*, 2020, 369(6501): eaay3676.
- [93] Stern B, Ji X, Okawachi Y, et al. Battery-operated integrated frequency comb generator [J]. *Nature*, 2018, 562(7727): 401-405.
- [94] Shen B, Chang L, Liu J, et al. Integrated turnkey soliton microcombs [J]. *Nature*, 2020, 582(7812): 365-369.
- [95] Tan T, Peng C, Yuan Z, et al. Predicting Kerr soliton combs in microresonators via deep neural networks [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2020, 38(23): 6591-6599.
- [96] Xu X, Tan M, Corcoran B, et al. 11 TOPS photonic convolutional accelerator for optical neural networks [J]. *Nature*, 2021, 589(7840): 44-51.
- [97] Feldmann J, Youngblood N, Karpov M, et al. Parallel convolutional processing using an integrated photonic tensor core [J]. *Nature*, 2021, 589(7840): 52-58.