



何知宇, 四川大学材料科学与工程学院副教授, 硕士生导师, 基础教学与实践中心副主任。长期从事新型红外非线性光学晶体与器件和室温核辐射探测器晶体与器件研制的教学和科研工作, 在多晶材料合成、单晶生长、结构缺陷研究、性能测试和晶体加工与器件制备等方面, 具有坚实理论基础和丰富实践经验。主持和参与完成了国家自然科学基金重点和面上项目、863 计划、四川省自然科学基金等国家和省部级研究课题 10 多项, 在 Inorg Chem、Crystal Growth & Design、J Cryst Growth 及人工晶体学报等国际、国内学术刊物上发表论文百余篇, 获得国家授权发明专利 18 项。

长波红外激光技术的研究进展

刘礼俊, 鄢 震, 黄柯鑫, 汪 驰, 黄 巍, 陈宝军, 何知宇

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 长波红外(8~14 μm)激光位于大气传输窗口, 在光电对抗、环境监测、激光雷达及医疗手术等领域具有不可替代的应用价值。目前, 获取该波段激光的技术路径可分为线性与非线性两大类。线性方法以 CO_2 激光器、量子级联激光器和自由电子激光器为代表, 具有技术成熟、输出功率高等优势, 但在调谐范围与系统集成等方面存在物理瓶颈。基于二阶非线性光学效应的光学参量振荡(Optical Parametric Oscillator, OPO)、差频产生(Difference-Frequency Generation, DFG)等技术, 通过频率下转换产生长波红外输出, 在宽调谐、高重复频率与超短脉冲产生方面优势显著, 是目前最主要的技术手段。本文系统综述了长波红外激光的产生技术, 从泵浦波长兼容性出发, 梳理了各类非线性光学晶体的光学特性、激光性能与生长工艺进展, 并探讨了新型晶体设计的最新动态。针对非线性晶体受限于高非线性系数与泵浦兼容性难以兼得、宽透明窗口与高热导率无法共存、大尺寸生长与高光学质量难以协同问题, 提出了未来新型长波红外非线性晶体生长和器件制备的研究可围绕以下四个方向开展: 基于结构-性能关系的理性材料设计; 大尺寸、低缺陷晶体生长与缺陷工程; 高重频器件热管理与功率缩放; 基于级联架构与微纳波导集成的小型化路径。

关键词: 长波红外; 激光器; 非线性光学晶体; 晶体生长; 频率转换

中图分类号: TN248 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.260241

Advances in long-wave infrared laser technology

LIU Lijun, YAN Zhen, HUANG Kexin, WANG Chi,

HUANG Wei, CHEN Baojun, HE Zhiyu

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Long-wave infrared lasers operating in the 8~14 μm atmospheric transmission window possess irreplaceable application value in fields such as optoelectronic countermeasures, environmental monitoring, lidar, and medical surgery. Current technical approaches for generating laser radiation in this band fall into linear and nonlinear categories. Linear methods, including CO_2 lasers, quantum cascade lasers, and free-

收稿日期: 2026-07-27 修回日期: 2026-08-17 接受日期: 2026-08-18

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2025ZNSFSC0366); 装备预先研究项目(41422030205)

作者简介: 刘礼俊(2002—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为晶体生长. E-mail: 2825353802@qq.com

通信作者: 何知宇. E-mail: hzy SCU@163.com

electron lasers, offer technological maturity and high output power, but face physical bottlenecks in tuning range and system integration. Second-order nonlinear optical techniques, such as optical parametric oscillation and difference frequency generation, produce long-wave infrared output through frequency down-conversion and represent the most promising engineering approach, offering significant advantages in wide tunability, high repetition rates, and ultrashort pulse generation. However, existing technologies share common bottlenecks. Linear sources struggle to simultaneously achieve high power, wide tunability, and compact volume. Nonlinear crystals are constrained by three fundamental trade-offs. The first lies between high nonlinear coefficients and $1\ \mu\text{m}$ pump compatibility. The second concerns broad transparency windows and high thermal conductivity. The third involves large crystal size and high optical quality. This paper systematically reviews the generation techniques of long-wave infrared lasers and organizes nonlinear optical crystals by pump wavelength compatibility. It reviews their optical properties, laser performance, and crystal growth progress, and discusses the latest advances in novel crystal design. From the perspective of intrinsic crystal structural factors, the coupling constraints among key performance parameters are revealed. To address these bottlenecks, future research on novel long-wave infrared nonlinear crystal growth and device fabrication may proceed along four core directions. The first direction is rational material design based on structure-property relationships. The second focuses on large-size, low-defect crystal growth and defect engineering. The third addresses thermal management and power scaling for high-repetition-rate devices. The fourth pursues miniaturization through cascaded architectures and nanophotonic waveguide integration.

Keywords: long-wave infrared; lasers; nonlinear optical crystals; crystal growth; frequency conversion

长波红外(Long-Wave Infrared, LWIR)波段通常指 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波长范围,是红外光谱中极为重要的“大气窗口”之一^[1-3]。大气对红外辐射的衰减主要源于极性分子的振动-转动能级间跃迁吸收。大气中 N_2 、 O_2 等对称双原子分子因无永久偶极矩,对红外辐射基本透明。极性分子 H_2O 的弯曲振动带位于 $6.3\ \mu\text{m}$ 、纯转动吸收带位于 $15\ \mu\text{m}$ 以上,而 CO_2 的 ν_2 弯曲振动带位于 $15\ \mu\text{m}$ 、 ν_3 不对称伸缩带位于 $4.3\ \mu\text{m}$ ^[4-5],其强吸收均位于该窗口之外。因此,在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 区间形成了大气透过率相对较高的长波红外窗口。需要指出的是,该窗口内仍存在有限的 H_2O 分子弱吸收,包括水汽自连续与外连续,其吸收系数随水汽密度和温度显著变化,是窗口内大气衰减的主要因素^[6]。 CO_2 在 $15\ \mu\text{m}$ 处的 ν_2 吸收带构成了窗口长波侧的主要边界,对窗口长波边缘的透过率具有调制作用, O_3 在 $9.6\ \mu\text{m}$ 处的吸收带则构成窗口短波侧的局部衰减。这些有限的分子吸收,使得长波红外激光在复杂大气环境中的传输特性呈现显著的湿度与光谱依赖性。相较于中波红外波段,长波红外仍表现出更优异的穿透性能,尤其在烟雾、粉尘等复杂大气环境中的表现更为突出^[1]。这也使得长波红外成为激光技术应用研究的前沿热点。

长波红外激光技术的发展,受到国防光电对抗、大气环境监测、激光雷达与医疗手术等多个领域的直接驱动。譬如,先进定向红外对抗系统要求激光源具备高平均功率与宽调谐能力^[7],差分吸收激光雷达对输出线宽与波长稳定性等参数有严格要求^[8],而激光医疗则追求高重复频率与高光束质量等^[9]。多样化的应用需求对长波红外激光产生技术提出了功率、脉宽、调谐范围等多维度的性能挑战。

目前,获取 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 长波红外激光的技术路径可归纳为线性与非线性两大类。线性方法依托增益介质的直接激射,主要包括 CO_2 气体激光器、半导体量子级联激光器(Quantum-Cascade Laser, QCL)和红外自由电子激光器等。非线性方法中基于三阶非线性效应的超连续谱在长波范围的功率较低,而二阶非线性频率转换,通过光学参量振荡(Optical Parametric Oscillator, OPO)、差频产生(Difference-Frequency Generation, DFG)等技术,实现频率下转换,对非线性光学晶体的质量有较强的依赖性。虽然非线性频率转换方法在宽调谐范围、高重复频率运转以及少周期脉冲产生方面展现出独特优势,但长波波段的转换效率与输出功率仍需进一步提升^[9-10]。

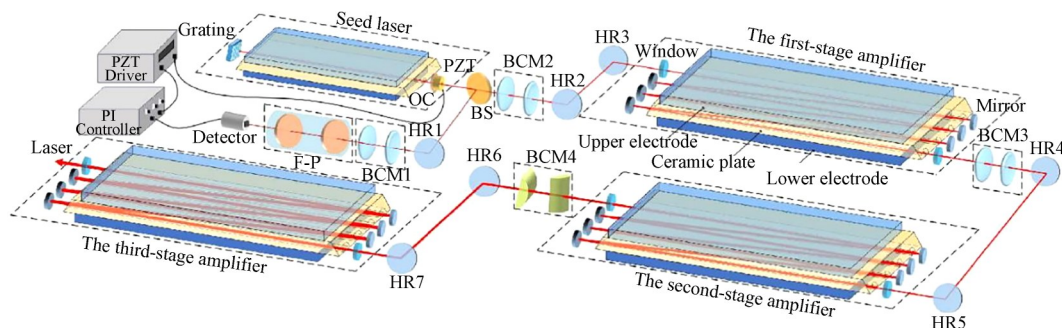
1 长波红外激光的线性产生

1.1 CO₂气体激光器

CO₂激光器是长波红外波段应用最为成熟的线性光源之一,以CO₂气体为工作介质,利用CO₂分子振动-转动能级间的跃迁产生激光辐射。CO₂分子为线性对称三原子分子,在9~11 μm范围内可输出上百条谱线^[11],其中10.6 μm是目前比较常见的特征谱线。根据工作方式的不同,CO₂激光器有连续和脉冲两种工作方式,连续输出功率最高可达20 kW以上,脉冲方式峰值功率已有TW级输出实例,是目前输出功率最高的长波红外激光源之一^[12]。CO₂激光器的突出优势在于高平均功率、高电光转换效率、技术成熟度高以及成本相对较低。但其固有局限同样显著,传统放电激励方式重复频率和通光口径难以同时满足,输出波长局限于CO₂分子的离散谱线,可调谐范围较窄,并且受到气体介质特性与放电抽运稳定性的制约,难以兼顾多种应用场景^[1]。

近年来,CO₂激光器研究取得了一系列重要进

展。在单纵模、宽调谐、高功率CO₂激光源研究中,中国科学院空天信息创新研究院^[13]研制了一套基于射频激励波导结构的三级主控振荡器功率放大器(Master Oscillator Power Amplifier, MOPA)系统(图1),通过压电陶瓷闭环调控谐振腔长度,在9.56 μm处实现了0.29 GHz无跳模连续调谐与3.9 MHz窄线宽输出;并采用三级射频激励七通道折叠波导放大器,将1.4 W种子光放大至23.7 W,总放大约17倍。该系统有效解决了传统CO₂激光器高功率与宽调谐难以兼顾问题,输出光束质量优异,为长波红外逆合成孔径激光雷达(Inverse Synthetic Aperture Ladar, ISAL)及相干探测系统提供了高性能光源方案。在极高峰值功率方面,Pogorelsky等探讨了将9~10 μm CO₂激光技术推进至100 TW飞秒脉冲的可能性,预示着CO₂激光器在强场激光物理领域仍具有重要潜力^[12]。这些研究表明,尽管CO₂激光器是最传统的长波红外光源,但通过光泵浦、高气压放大等新技术的引入,其技术生命力仍在延续。



OC:输出耦合镜 BS:分束镜 BCM:光束准直镜 HR:高反射率镜 F-P:法布里-珀罗标准具 PI:比例积分控制器PZT:压电陶瓷。

图1 频率可调单纵模射频激励波导CO₂三级MOPA系统示意图^[13]

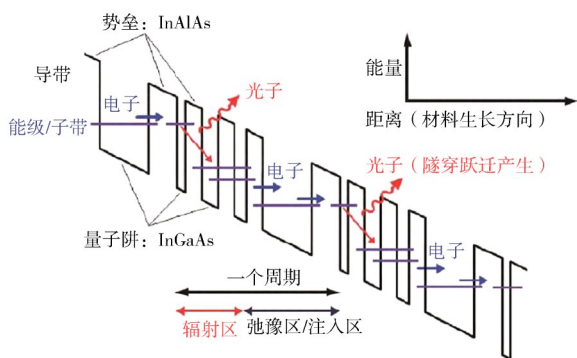
Fig.1 Schematic diagram of the frequency-tunable single-longitudinal-mode radio-frequency-excited waveguide CO₂ laser three-stage MOPA system^[13]

1.2 量子级联激光器

QCL是一种基于单极性载流子带间跃迁的半导体激光器,其发光机制与传统半导体激光器不同。QCL利用导带内量子阱形成的分立子带能级,电子在一个有源区中从高能级向低能级跃迁辐射光子后,通过共振隧穿进入下一级有源区,继续参与新一轮辐射跃迁,从而形成级联效应。单个电子在穿过多个串联有源区的过程中可以贡献多个光子,如图2所示^[14]。这一独特机制使QCL输出波长可以覆盖中红外至太赫兹波段,包括8~14 μm的长波红外大气窗口。采用半导体全固态

结构,体积小、重量轻、电光转换效率高,可实现室温连续运转,便于集成化和规模化应用^[14-15]。然而,QCL也面临诸多技术挑战:长波激光跃迁能态间距缩小会导致电压效率下降;长波红外波段自由载流子吸收(Free-Carrier Absorption, FCA)增强,使得器件性能随波长增加而显著下降;以及高质量外延生长依赖分子束外延(Molecular-Beam Epitaxy, MBE)技术,该技术成本高昂、效率较低,制约了器件的规模化生产^[16]。

波导损耗在长波红外波段受FCA主导,FCA系数正比于载流子浓度与波长平方($\alpha_{FCA} \propto n \cdot \lambda^2$),

图2 量子级联激光器跃迁原理^[17]Fig. 2 Transition principle of quantum cascade lasers^[17]

致使波导光学损耗随波长红移急剧攀升。根据 Drude 模型^[18],重掺杂包层的复介电常数修正为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{core}} - \omega_p^2 / \omega^2$ (无阻尼近似),其中 ω_p 为等离子体频率。当工作频率趋近 ω_p 时,导波模式向衬底泄漏,光场限制因子急剧恶化,最终导致波导损耗增大、阈值电流密度显著升高。为抑制 FCA,研究者发展了多种波导工程技术。低掺杂包层与有源区设计通过降低自由载流子浓度,直接削减吸收损耗;Fe 掺杂半绝缘电流阻挡层以半绝缘材料替代重掺杂包层,显著降低 FCA 损耗;渐变掺杂包层在载流子输运与光学损耗之间取得平衡;掩埋异质结构(Buried-Heterostructure, BH)通过外延再生长以半绝缘材料或反向 p-n 结包围有源区,增强侧向光场限制并改善散热。此外,波导几何优化、端面镀膜等技术亦有助于降低损耗,实际器件中常将上述手段灵活搭配,以实现损耗、散热与电学性能的综合优化。

其中,低掺杂有源区与能带工程协同优化的策略,在 MBE 生长的长波红外 QCL 中已取得重要突破。2022 年, Kinjalk 等^[19]报道了工作波长约 14.2 μm 的 InAs/AlSb QCL,通过优化有源区能级结构并降低量子阱掺杂浓度($8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)以抑制自由载流子吸收,实现了室温下 0.6 kA/cm² 的极低阈值电流密度,显著优于同波段未镀膜 InP 基 QCL,同时器件实现了 120 mW 的室温最大脉冲光功率与 130 mW/A 的峰值斜坡效率,为长波红外 QCL 的低功耗、高功率集成应用奠定了重要基础。

MBE 以其原子级厚度控制能力和极低的缺陷密度著称,可实现陡峭的异质界面,并配备反射高能电子衍射等原位监测手段,特别适合超晶格、量子阱等有源区结构的精密构筑。然而,其生长速率低,超高真空设备投资与运行维护成本高昂,单

片产能有限,在规模化生产与良率提升方面受到制约。与之相比,金属有机化学气相沉积(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)技术生长速率显著高于 MBE,可采用多片机批量生产,设备运行成本相对较低,在产能与良率方面具有突出优势。但在晶体质量方面, MOCVD 的异质界面因反应室气体动力学特性趋于渐变,原子级精度通常不及 MBE,缺陷密度一般高于 MBE 生长材料。

近年来, QCL 器件的制备技术正从传统 MBE 向更适合工业化的 MOCVD 快速发展。2025 年,中国科学院半导体研究所采用 MOCVD 在高掺杂 InP 衬底上制备了晶格匹配的 InGaAs/InAlAs 长波红外 QCL^[20],通过优化波导层掺杂浓度降低波导损耗、提升异质界面质量,实现了 10.13 μm 的波长输出。其室温脉冲模式峰值输出功率达 0.96 W,连续波输出功率 0.52 W,阈值电流密度低至 0.76 kA/cm²。这也充分验证了 MOCVD 用于大规模高性能长波红外 QCL 外延生长的潜力。

1.3 自由电子激光器

除 CO₂ 激光器和 QCL 之外,自由电子激光器(Free-Electron Laser, FEL)也可实现长波红外激光输出。FEL 利用电子在交变的磁场中沿振荡轨道运动时,因横向加速而辐射出波长连续可调的同步辐射光。在满足相干条件与受激放大条件下,辐射光场与电子束发生持续能量交换,使电子群聚形成微观束团,进而实现辐射的相干放大,并在光学谐振腔中往复振荡以输出高亮度、可调谐的激光。其输出的激光可覆盖从远红外到 X 射线的极宽光谱范围^[21]。FEL 的优势在于输出波长全连续可调、峰值功率极高、光束质量优异。然而, FEL 装置体积巨大(从数十米到数千米)、建设与运行成本极高,难以作为常规实验室光源使用。

目前,国内在该领域的重要成果是合肥红外自由电子激光装置(FELiChEM)^[22],这是我国首台覆盖中、远红外波段的自由电子激光用户装置,其布局图如图 3 所示。该装置输出的光谱范围覆盖 2~200 μm ,其中红外振荡器可实现波长范围为 2~50 μm 的激光输出,在实验站窗口外均有较强激光,波长连续调节范围可达 300%;在 6~10 μm 波长范围内,宏脉冲能量均达到 100 mJ 以上。当电子束宏脉冲宽度为 10 μs 、微脉冲重复频率为 119 MHz 时,在光解离实验站窗口外测得的宏脉

冲能量最高可达 182 mJ,对应微脉冲能量最高约 170 μJ,宏脉冲宽度为 1~10 μs,重复频率为 1~10 Hz,微脉冲重复频率可选 119、59.5、29.75 MHz,光谱半峰宽(Full-Width at Half-Maximum,FWHM)约为 0.2%~2%,可为能源化学等前沿研究提供高亮度红外光源。

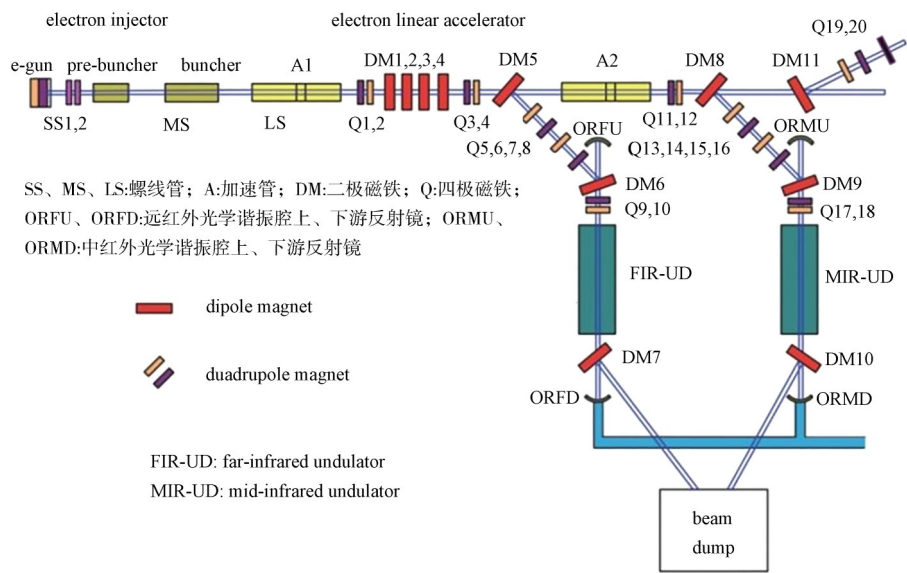


图 3 红外自由电子激光装置布局图^[23]

Fig. 3 Layout of the Infrared Free-Electron Laser Facility^[23]

总体来看,线性产生方式是获得长波红外激光的重要手段,但在面向 8~14 μm 波段的应用需求时,各类线性光源均还面临诸如增益不足、调谐受限、效率衰减和成本高昂等技术瓶颈。表 1 从功率、调谐范围、线宽、重频及体积 5 个维度,梳理了长波红外激光典型应用场景的差异化指标需求。

表 1 长波红外激光典型应用场景的性能指标需求

Tab. 1 Performance requirements of typical LWIR laser application scenarios

应用场景	功率	调谐范围	线宽	重频	体积
定向红外对抗(DIRCM) ^[7]	2~200 W	宽调谐(实时调谐)	无特殊需求	连续波或高重频	紧凑型(机载/舰载)
差分吸收激光雷达(DIAL) ^[24]	mW~W 级	窄调谐(吸收线附近精细扫描)	窄线宽	10~10 kHz(视需求)	紧凑型(机载/车载)
激光医疗	2.5~80 W	无特殊需求	无特殊需求	连续波或 Hz~kHz 级	小型化、便携式
自由空间光通信	W 级以上	无特殊需求	窄线宽	无特殊需求	芯片级集成
痕量气体光谱	mW~W 级	宽调谐	窄线宽	无特殊需求	便携式(手持)

表 1 揭示了长波红外激光应用需求的多样性,在功率、调谐范围、线宽和重频方面,不同场景的侧重点差异明显。DIRCM 对平均功率和调谐范围提出较高要求,尤其需要宽范围实时调谐能力,DIAL 则需要较窄的线宽。自由空间光通信追求较高功率的窄线宽光源,痕量气体光谱则需在宽调谐的同时保持窄线宽。且这些场景共同表现出小型化、轻量化的发展趋势。这些需求指向了当前长波红外激光技术的部分短板,尤其表现在高功率与宽调谐难以兼得、窄线宽与快速调谐存在固有矛盾、高重频下难以保持窄线宽和稳定输出。而线性产生方式难以同时满足这些差异化需求,

因此发展和利用非线性频率变换技术来获得高质量长波红外激光便展现出了独特的吸引力。

2 长波红外激光的非线性产生

2.1 二阶非线性频率转换

利用激光在晶体中的二阶非线性光学效应是目前产生可调谐长波红外(8~14 μm)光源最主要的技术手段。其核心原理是利用非线性光学晶体中的三波混频过程,将短波长泵浦光转换为长波长的信号光和闲频光,能量关系满足 $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ 。与线性激光器相比,基于非线性频率转换的方案具有结构紧凑、波长选择灵活、功率拓展性强等

优势^[9,25]。

OPO 是产生长波红外激光最成熟的技术路线。将非线性晶体置于光学谐振腔内,泵浦功率超过阈值后信号光和闲频光在腔内振荡放大输出。根据谐振腔结构分为单谐振光学参量振荡器(Singly-Resonant Optical-Parametric Oscillator, SRO)和双谐振光学参量振荡器(Doubly-Resonant Optical-Parametric Oscillator, DRO),按时间域特性又分为连续波、纳秒脉冲及同步泵浦皮秒/飞秒 OPO。目前基于磷锗锌(Zinc-Germanium Phosphide, ZGP)晶体的 OPO 已在 8~10 μm 波段实现数瓦级平均功率输出,但受限长波红外波段较低的量子效率和晶体残余吸收引起的热效应,单独 OPO 的功率进一步提升面临较大困难^[9,25]。

光学参量产生(Optical-Parametric Generation, OPG)与光学参量放大(Optical-Parametric Amplification, OPA)是 OPO 的重要补充。OPG 无需谐振腔,泵浦光单次通过晶体即可产生宽带信号光和闲频光,结构简单但阈值较高;OPA 利用 OPG 产生的信号光作为种子,在另一块晶体中参量放大,可突破单级 OPO 的能量限制。

DFG 将两束不同频率的光在非线性晶体中混频,产生频率等于两者之差的光。与 OPO 相比,DFG 无需谐振腔,结构更简单,波长调谐更灵活。近年来,薄膜铌酸锂(Thin-Film Lithium Niobate,

TFLN)波导中的 DFG 引起广泛关注。Mishra 等^[26]利用 TFLN-on-sapphire 平台实现了从 2.81~3.66 μm 的宽带差频输出。然而,铌酸锂的声子吸收边位于约 4.5 μm 处,从根本上限制了 TFLN 平台向更长波长的拓展,导致其难以覆盖 8~14 μm 长波红外波段。在体块 ZGP 晶体中,Hu 等^[27]利用近红外光纤激光器驱动连续波 DFG,实现了 9.5~11.5 μm 可调谐长波红外输出。此外,Hu 等^[28]在 ZGP 波导平台上利用双折射相位匹配实现了高效宽带 OPG,闲频光覆盖 5~11 μm ,量子转换效率达 74%,展示了波导构型在长波红外领域的巨大潜力。

级联非线性频率转换是突破单级转换效率限制的有效策略。级联方案通常采用两级或多级结构,第一级利用周期性极化或宽带隙晶体,如周期极化铌酸锂(Periodically-Poled Lithium-Niobate, PPLN)、磷酸钛氧钾(Potassium Titanyl Phosphate, KTP)等,将 1 μm 泵浦光转换到 2~3 μm 中红外波段,第二级再利用 ZGP、AGSe 等长波红外晶体进一步下转换到 8~14 μm 。2016 年,Bakkland 等^[29]报道了 ZGP-OPO/OPA 级联结构,实现了 8 μm 波段输出;2019 年,Liu 等^[30]采用 II 类 ZGP-OPO 与 I 类 ZGP-OPA 级联,在 10 kHz 下获得 12.6 W、8.2 μm 的长波红外输出,转换效率 12.6%,为目前基于 ZGP 的级联系统最高功率记录。

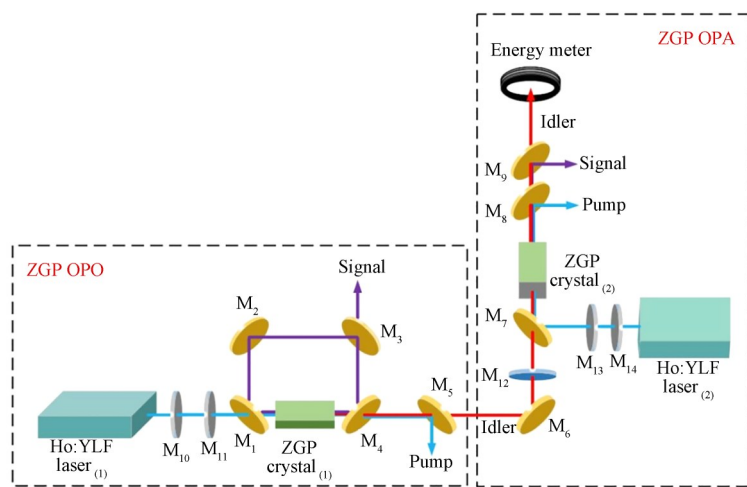


图 4 基于 ZGP 晶体的光参量振荡器与放大器(OPO/OPA)级联系统实验装置示意图^[31]

Fig. 4 Schematic diagram of the experimental setup of a cascaded optical parametric oscillator and amplifier (OPO/OPA) system based on a ZGP crystal^[31]

2.2 三阶非线性频率转换

三阶非线性光学效应具有自动相位匹配、无需特定晶体取向的优势,可作为二阶方法的补充。

需要指出的是,目前三阶非线性过程的实验研究主要集中在 3~5 μm 中红外波段,向 8~14 μm 的直接拓展仍面临较大挑战,但其物理机制为长波红

外光源发展提供了原理基础和技术储备。

2.2.1 受激拉曼散射与拉曼激光器

受激拉曼散射(Stimulated-Raman Scattering, SRS)利用分子或晶格振动引起的频移实现波长转换,核心优势在于不受相位匹配条件约束。气体拉曼介质因极高的损伤阈值和较大的拉曼频移,在长波红外产生方面具有独特潜力。早在1976年,Loree等^[32]便在 H_2 中实现了 $9.2\ \mu\text{m}$ 的斯托克斯光输出。近年来,利用空芯光纤(Hollow-Core Fiber, HCF)约束气体拉曼介质成为研究热点, H_2 填充HCF在 $1.56\ \mu\text{m}$ 泵浦下已实现 $4.4\ \mu\text{m}$ 拉曼激光输出^[33];2024年,级联气体填充反谐振空芯光纤(Anti-Resonant Hollow-Core Fiber, ARHCF)ARHCF进一步实现了 $3.99\ \mu\text{m}$ 和 $4.25\ \mu\text{m}$ 的双波长输出^[34]。此外, H_2 与 D_2 混合气体中的四波混频

(Four-Wave Mixing, FWM)辅助拉曼过程已产生 $2.07\sim 5.43\ \mu\text{m}$ 多光谱拉曼激光,峰值功率达 $121\ \text{kW}$ ^[35]。但上述结果均位于中波红外波段($<6\ \mu\text{m}$),尚未覆盖 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 长波红外区域。

2.2.2 超连续谱产生与其他三阶效应

超连续谱产生(Supercontinuum Generation, SCG)利用高峰值功率脉冲在非线性介质中通过自相位调制、受激拉曼散射及FWM等效应实现光谱极大展宽。硫化物光纤是主要平台,数值模拟表明 $\text{Ge}_{11.5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64.5}$ 微结构光纤在 $7\ \mu\text{m}$ 泵浦下可产生 $3823\sim 13\ 577\ \text{nm}$ 超连续谱^[36];实验上,Ge-As-S光纤在 $4.5\ \mu\text{m}$ 泵浦下实现了 $1.3\sim 8.1\ \mu\text{m}$ 输出^[37]。超连续谱光源具有宽带、高空间相干性优点,但输出长波红外波段激光的功率密度仍是现阶段的关键瓶颈。

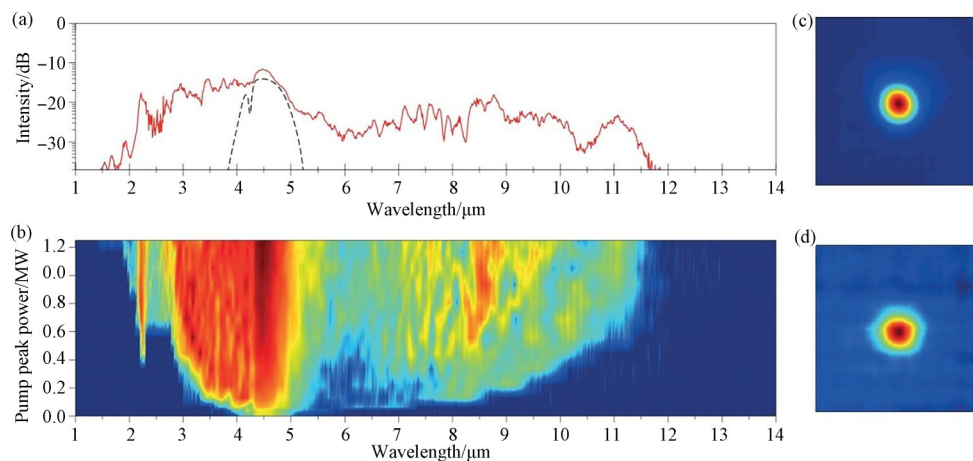


图5 高非线性硫系玻璃光纤中红外超连续谱的光谱展宽演化与光斑质量特性^[38]

Fig. 5 Spectral broadening evolution and beam spot quality characteristics of mid-infrared supercontinuum in highly nonlinear chalcogenide glass fibers^[38]

FWM在片上集成光子学领域备受关注。硫系玻璃脊波导已实现 $2.7\sim 6.2\ \mu\text{m}$ 中红外波段波长转换^[39];硅纳米线波导产生了覆盖 $1500\sim 3300\ \text{nm}$ 倍频程的中红外光频梳^[40]。目前三阶非线性器件工作波长主要集中在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$,向 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 的拓展在原理上可行,但在材料透明窗口和器件工艺等方面仍面临挑战。

2.3 非线性频率转换的关键材料需求

非线性频率转换技术的性能极限在很大程度上由非线性光学材料的物理性质决定。本节从频率转换技术角度,梳理实现高效长波红外激光输出对材料的关键性能需求。

1) 相位匹配特性。长波红外波段双折射相位匹配往往要求较大切割角度,导致严重的Poynting

矢量走离和较低的有效非线性系数。准相位匹配和非临界相位匹配是有效缓解途径,但分别对材料的铁电性和双折射率提出了额外要求。图6为二次谐波产生中的相位匹配机制对比图。

2) 红外透过窗口。长波红外波段($8\sim 14\ \mu\text{m}$)恰好处于许多非线性晶体的多声子吸收边附近,晶格振动引起的本征吸收显著增强。拓展透过范围通常需要采用原子质量更大的元素组成的晶体,但这往往以牺牲热导率和机械性能为代价。

3) 有效非线性系数。长波红外量子转换效率固有较低,需要材料具备足够大的有效非线性系数 d_{eff} (通常需达数十 pm/V 量级)以补偿效率损失。

4) 激光损伤阈值与热导率。高峰值功率泵浦

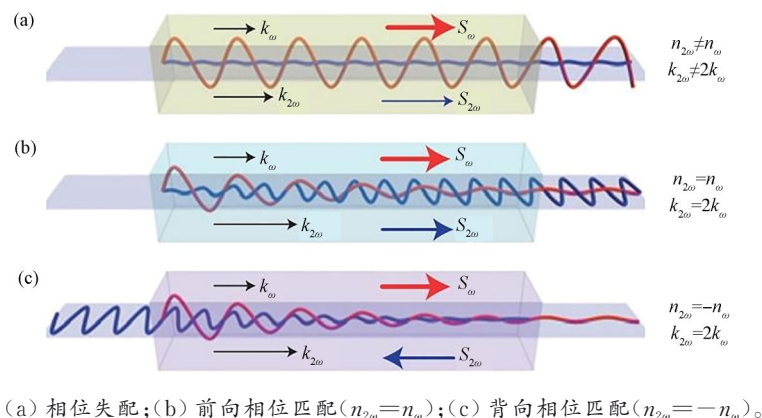


图 6 二次谐波产生中的相位匹配机制对比图^[41]

Fig. 6 Comparison of phase-matching mechanisms in second-harmonic generation^[41]

下晶体内部的热沉积会导致相位匹配失谐甚至永久损伤。理想材料应同时具备高损伤阈值和良好热导率,热导率差异是导致不同晶体在高功率应用中性能分化的关键因素之一。

5) 泵浦源兼容性。部分高性能长波红外晶体(如 ZGP、GaSe 等)带隙较窄,在 1 μm 波段存在强烈的双光子吸收,必须采用 2 μm 以上泵浦源。因此能直接匹配成熟 1 μm 泵浦源且兼具宽带隙的晶体成为重要研究方向。

上述 5 项性能指标之间往往存在此消彼长的矛盾关系——拓宽透过窗口通常意味着降低声子能量和热导率,增大非线性系数可能与宽带隙要求冲突。如何在相互制约的需求间取得最优平衡,是材料设计和器件优化的核心挑战。

3 长波红外的非线性光学晶体

非线性光学晶体是实现二阶非线性频率变换的核心载体,其光学性能、热学性能和工程化特性直接决定了长波红外激光系统的输出能力。经过数十年的材料探索,研究者已发展出多种适用于 8~14 μm 波段的非线性光学晶体,主要包括硫镓银(AgGaS₂, AGS)、硒镓钼(BaGa₄Se₇, BGSe)、取向图案化磷化镓(OP-GaP)、硒化镓(GaSe)、硒镓银(AgGaSe₂, AGSe)、硒化镉(CdSe)、取向图案化砷化镓(OP-GaAs)、ZGP 等。近年来,新型晶体的探索也取得了重要突破,为长波红外非线性光学提供了新的材料选择。

泵浦源兼容性是长波红外非线性晶体选型的重要判据之一,其物理本质在于晶体的带隙宽度与双光子吸收(Two-Photon Absorption, TPA)阈值之间的关系。1 μm 波段(以 Nd:YAG 1064 nm

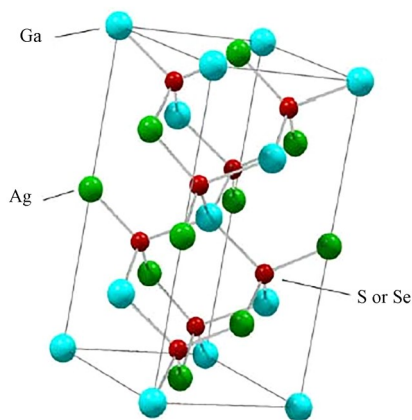
激光器为代表)是目前技术最成熟、成本最低、功率最高的泵浦源体系。当晶体带隙足够宽,使 1 μm 波段的 TPA 条件($2h\nu > E_g$)在能量上被禁止时,晶体可被 1 μm 激光直接泵浦,系统架构得以极大简化。反之,带隙较窄的晶体在 1 μm 泵浦下会产生强烈的 TPA,导致泵浦光损耗和晶体热损伤,必须采用更长波长的泵浦源。需要指出的是,带隙是决定 TPA 能否发生的必要条件,但工程上的泵浦兼容性还受晶体结构和损伤阈值等共同影响。部分带隙处于临界区的晶体因上述因素的差异而呈现不同的泵浦策略。基于上述物理边界,本节将长波红外非线性晶体分为 1 μm 直接泵浦晶体与非 1 μm 泵浦晶体两大类分别论述。

3.1 1 μm 直接泵浦晶体

3.1.1 硫镓银(AgGaS₂, AGS)晶体

AGS 属黄铜矿结构(点群 $\bar{4}2m$),是红外非线性光学领域最早实现实用化的晶体之一,其结构如图 7 所示。AGS 以 S 为阴离子,在短波方向透明性优异,而以 Se 替代 S 形成的硒镓银(AgGaSe₂, AGSe)虽向长波方向拓展更远,但带隙收窄也导致泵浦兼容性变化。AGS 的透明窗口为 0.45~13 μm ,能覆盖可见光至长波红外^[42]。其带隙约 2.7 eV,在 1 μm 附近不会发生双光子吸收,这是 AGS 可被商用 1.064 μm Nd:YAG 激光器直接泵浦的物理基础。AGS 的非线性系数 d_{36} 仅约 18 pm/V,在现有红外非线性晶体中处于较低水平。

AGS 在较早的 OPO 与 DFG 实验中被广泛采用,图 8 展示了 AGS 晶体做成的 DFG 器件。Kin-yaevskiy 等^[44]利用 Ti:Sapphire 飞秒激光在 CO₂ 气体中成丝产生超连续谱作为信号光,与基频泵浦

图7 AgGaS₂和AgGaSe₂的晶体结构图^[43]Fig. 7 Crystal structures of AgGaS₂ and AgGaSe₂^[43]

光在AGS晶体中进行差频产生,在5.5~10 μm波长范围内实现了可调谐中红外激光输出。然而,AGS较低的非线性系数、热导率和损伤阈值限制了其在高功率、高效率场景中的应用。

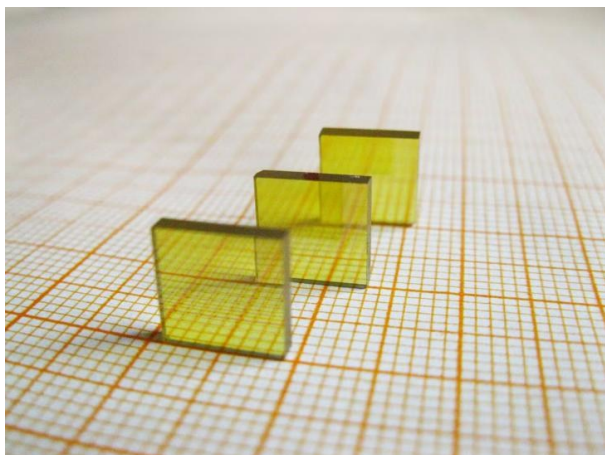


图8 AGS晶体的DFG器件

Fig. 8 DFG device based on AGS crystal

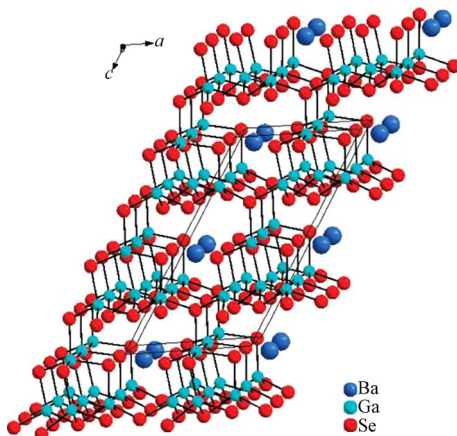
经过多年的发展,AGS的生长工艺已较为成熟。Huang等^[45]针对硫族化合物易挥发分解导致组分偏离化学计量比的难题,提出了压力辅助合成技术,结合籽晶定向布里奇曼法,成功生长出了Φ 15 mm×50 mm的高质量AgGaS₂单晶,退火后AGS晶体在1~8 μm波段吸收系数约0.02 cm⁻¹,展现出良好的光学均匀性。Wu等^[46]采用改进的布里奇曼法生长了AGS晶体,系统测试了其热膨胀、比热及热导率等热学性质,揭示了其c轴负热膨胀的机理,并据此优化生长工艺,采用c轴籽晶定向生长技术成功获得了直径40 mm、长度90 mm的高质量AGS单晶。

AGS作为可直接采用1 μm激光泵浦的晶体

中最早被开发和应用的材料之一,其非线性系数和损伤阈值相对较低,但凭借成熟的晶体生长工艺与较低的成本,在宽调谐DFG及实验室原型系统中仍占有一席之地。然而,在高能量脉冲OPO和高平均功率运转条件下,其性能正逐渐被BGSe所超越。

3.1.2 硒铍钡(BaGa₄Se₇,BGSe)晶体

硒铍钡(BaGa₄Se₇)是中国科学院理化技术研究所姚吉勇等于2010年原创的新型红外非线性晶体,属单斜晶系(空间群Pc)。GaSe₄四面体通过共享顶点相互连接,形成三维的[Ga₄Se₇]²⁻阴离子框架,而Ba²⁺阳离子填充在空腔中(如图9)。其透过范围0.47~18 μm,可同时覆盖可见光至长波红外。非线性系数d₁₃=20.6 pm/V,虽低于ZGP,但已足以支持高效参量转换。BGSe最突出的优势在于可用成熟的1 μm激光器直接泵浦,极大简化了系统架构,同时其损伤阈值高达557 MW/cm²(5 ns, 1.06 μm),化学性质稳定、不潮解^[47]。与AGS相比,BGSe在保持1 μm泵浦兼容性的同时,在损伤阈值和长波透过范围等方面显著优于AGS,是1 μm泵浦长波红外产生中极具竞争力的材料。

图9 沿[010]方向观察的BaGa₄Se₇结构^[47]Fig. 9 Crystal structure of BaGa₄Se₇ viewed along the [010] direction^[47]

基于BGSe晶体的长波红外激光研究近年来取得了显著进展,多种技术方案相继得到了实验验证。Liu等^[48]利用BGSe晶体的高非线性系数和宽相位匹配范围,结合光参量放大与差频产生双级调谐技术,实现了5~13.5 μm宽带可调谐长波红外飞秒激光输出,峰值能量达43 μJ(@8.3 μm),全调谐范围内能量均高于10 μJ,平均功率超

10 mW, 8.3 μm 处脉宽为 72 fs。Liu 等^[49]则利用 1064 nm Nd:YAG 激光泵浦 BGSe 光参量振荡器, 通过旋转晶体实现了 6.7~13.9 μm 宽调谐长波红外激光输出, 在 9.8 μm 处获得最高 0.15 MW 峰值功率(脉宽 5.0 ns, 单脉冲能量 0.752 mJ), 在 11.0 μm 处测得光束质量因子 $M_x^2=4.1$ 、 $M_y^2=3.3$ 。2025 年, Hua 等^[50]利用 2.09 μm Ho:YAG 激光器(10 kHz 重频)泵浦 BGSe 晶体, 在非临界相位匹配条件下, 通过温度调谐(6~38 $^{\circ}\text{C}$)实现了 9.387~10.107 μm 长波红外激光输出。采用双晶级联结构后, 在 9.387 μm 处获得最高 0.96 W 平均功率, 斜率效率 5.73%, 光束质量因子 $M_x^2=1.3$ 、 $M_y^2=1.2$ 。该工作采用 2.09 μm 泵浦, 进一步展示了 BGSe 在 1 μm 兼容基础上对更长波长泵浦的适应性, 为不同泵浦方案提供了灵活选择。

随着 BGSe 晶体激光性能的不断突破, 对其晶体尺寸和光学质量也提出了更高的要求。吴海信课题组^[51]使用垂直梯度凝固(Vertical Gradient Freeze, VGF)法, 通过选择[010]籽晶定向生长, 将无裂纹晶体产率提升至 75%, 成功获得 $\Phi 25 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 的高质量单晶, 其(200)面摇摆曲线半高宽低至 0.03°, 2.05 μm 处吸收系数仅为 0.02 cm^{-1} , 无需后退火即可直接用于器件加工。2025 年, 该课题组^[52]进一步将晶体尺寸放大, 采用双温区合成炉单次合成 500 g 以上高纯多晶原料, 并通过改进的布里奇曼法成功生长出 $\Phi 60 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的大尺寸无开裂 BGSe 晶体棒, 1~12 μm 波段透过率超过 65%, 10 μm 处透过率达 70.2%, 并加工出 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 50 mm 以上的 NCPM 激光频率转换器件。除尺寸和光学质量的提升外, 四川大学课题组^[53]还探索了通过离子掺杂调控晶体性能的新途径, 在 BGSe 中引入微量 Mg 离子进行晶格替代, 成功生长了存在阳离子空位补偿的四元固溶体单晶 $\text{Ba}_{0.95}\text{Mg}_{0.1}\text{Ga}_{3.95}\text{Se}_7$, 在保持 75% 高透过率的同时, 将 1.064 μm 处二次谐波强度提升至纯 BGSe 的 1.86 倍, 实现了非线性光学性能与光学质量的协同优化。

3.1.3 周期性极化磷化镓(OP-GaP)晶体

与 AGS 和 BGSe 依赖晶体自身双折射实现相位匹配不同, OP-GaP 属闪锌矿结构(空间群 $F\bar{4}3m$), 为立方晶系, 无自然双折射, 而是通过人工周期性的取向图案化结构实现准相位匹配(Quasi-Phase-Matching, QPM)。这一机制使其可

充分利用最大非线性系数 $d_{14} \approx 70 \text{ pm/V}$, 且无 Poynting 矢量走离损耗。其透明范围为 0.57~12 μm , 热导率高达 110 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[54], 在平均功率承载的物理潜力上远超 AGS 和 BGSe。然而, OP-GaP 晶体的制备依赖光刻、干法刻蚀与氢化物气相外延(Hydride-Vapor-Phase-Epitaxy, HVPE)等复杂工艺, 目前通光孔径主要受限于外延层厚度, 这是其向高能量应用拓展的主要瓶颈。

OP-GaP 在 1 μm 泵浦下已展现出宽调谐长波红外产生能力。Schunemann 等^[55]利用 1040 nm Yb 光纤激光器(100 MHz 重频, 0.9 ps 脉宽)泵浦基于 OP-GaAs 异质外延生长的 OP-GaP 晶体, 在 5.6、7.8 和 10.7 μm 处分别实现了 2.87%、1.84% 和 1.32% 的闲频光斜率效率。通过阶梯光栅和扇形光栅设计, 分别实现了离散步进和连续可调谐的闲频光输出, 覆盖范围达 3.9~12.0 μm 。

OP-GaP 传统上以晶圆键合或全外延模板结合 HVPE 同质外延制备, 但因 GaP 衬底本身的质量和成本问题, 近年发展了在 OP-GaAs 模板上异质外延的替代路线。Strömberg 等^[56]利用低气压氢化物气相外延(Low-Pressure Hydride-Vapor-Phase-Epitaxy, LP-HVPE)在平面 GaAs 衬底上异质外延生长了 GaP 薄膜, 通过优化 GaCl 流量有效抑制了由 3.6% 晶格失配引起的 α 型贯穿位错, 将 GaP 层 X 射线衍射摇摆曲线半高宽降至 146", 并揭示了 GaCl 流量对生长速率和晶体质量的影响规律, 为后续在 OP-GaAs 模板上制备高畴保真度 OP-GaP 器件奠定了工艺基础。

OP-GaP 的长波透过截止边位于约 12 μm , 不及 BGSe 和 AGS, 这在一定程度上限制了其在 >12 μm 波段的应用。此外, 异质外延生长中的晶格失配问题仍是制约 OP-GaP 器件质量和尺寸的关键瓶颈。

3.2 非 1 μm 泵浦晶体

3.2.1 硒镓银(AgGaSe₂, AGSe)晶体

AGSe 是 AGS 的硒代同类物, 与 AGS 同属黄铜矿结构(图 7)。以 Se 替代 S 使红外截止边向长波方向延伸, 透过范围达 0.71~19 μm , 非线性系数 d_{36} 约 41.4 pm/V , 显著高于 AGS 的 18 pm/V 。但 Se 的原子质量更大, 带隙相应收窄, 不足以完全抑制 1 μm 波段的双光子吸收, 因此无法像 AGS 那样直接采用商用 Nd:YAG 激光器泵浦, 需采用 1.5 μm 以上波长泵浦。且热导率仅约 1.0 $\text{W} \cdot$

$\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 损伤阈值相对较低^[57], 在高平均功率运转下易受热透镜与热致相位失配困扰, 更适合低功率、宽调谐的实验室光源场景。

AGSe 光学质量的提升面临着沉淀物等本征缺陷的挑战。1999 年, 四川大学团队^[58]就通过熔体温度振荡法合成高纯单相致密 AGSe 多晶, 并利用坩埚旋转下降法成功生长出 $\Phi 22\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的完整无裂纹 AGSe 单晶, $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 处红外透过率达 62.4%, 吸收系数低于 0.01 cm^{-1} 。针对沉淀物缺陷问题, Yang 等^[59]采用垂直梯度凝固 (Vertical-Gradient-Freeze, VGF) 法生长了 AGSe 单晶, 并利用 XPS 对晶体中的沉淀物进行了系统研究。XRD 结果表明晶体为单相、高纯度的 AGSe, 但 XPS 分析在局部区域检测到了 Ga_2Se_3 和 Ag_2Se 沉淀物, EDS 沿生长缺陷线扫描也显示出轻微的化学计量比偏离。这为优化 AGSe 晶体生产工艺及后处理以消除沉淀物缺陷提供了重要的参考。

尽管存在上述缺陷挑战, AGSe 仍凭借其宽透过范围与较高的非线性系数, 在长波红外激光产生中获得了实验验证。杨振宇等^[60]以自制窄带宽

皮秒 OPO 输出的信号光和闲频光分别作为泵浦和种子源, 在 6 mm 厚 AGSe 晶体中进行 I 类相位匹配差频产生, 实现了 $4\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ 连续可调谐窄带宽长波红外皮秒激光输出, 全调谐范围内光谱带宽小于 7.5 cm^{-1} , $13\text{ }\mu\text{m}$ 处平均功率 1.5 mW 、量子转换效率 2.7%。

3.2.2 硒化镓 (GaSe) 晶体

与 AGSe 的黄铜矿结构不同, GaSe 虽同属硒化物体系, 却具有截然不同的六方层状结构 (点群 $\bar{6}2\text{m}$), 由 Se-Ga-Ga-Se 原子层沿 c 轴堆叠而成, 层内以强共价键结合, 层间以弱范德瓦尔斯力连接^[61] (如图 10)。这一特殊的层状结构赋予其显著的各向异性及极高的非线性响应, 其非线性系数 d_{22} 约为 54 pm/V , 在硒化物晶体中处于领先水平。透过范围覆盖 $0.62\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 在长波红外波段保持高透过率^[57]。在这些晶体中, GaSe 以最高的非线性系数和较宽的透过范围著称, 但其极差的力学性能和较低的热导率使其更多用于超快激光和宽调谐场景, 而非高平均功率运转。

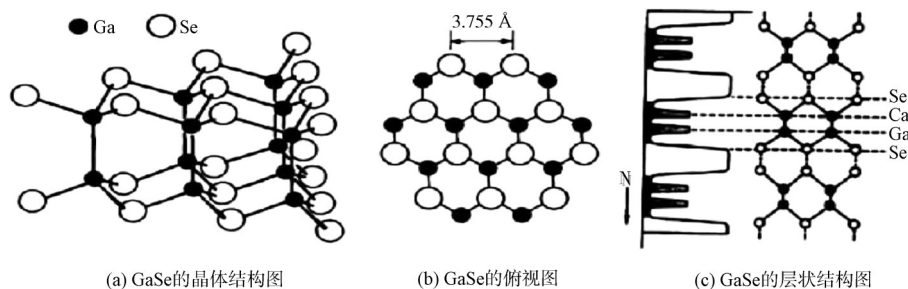


图 10 GaSe 晶体结构图^[62]

Fig. 10 Crystal structure of GaSe^[62]

GaSe 在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 波段存在显著的双光子吸收, 工程上通常需采用 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上波长进行泵浦。其在宽调谐和超短脉冲产生方面具有独特优势。Dalla-Barba 等^[63]采用双波段频域光参量放大器 (Frequency-domain Optical Parametric Amplifier, FOPA) 结合 GaSe 晶体 DFG 方案, 实现了中心波长 $5.5\sim 13\text{ }\mu\text{m}$ 连续可调谐的少周期中红外脉冲输出, 单脉冲能量约 $20\text{ }\mu\text{J}$, 脉宽 $45\sim 117\text{ fs}$, 峰值功率约 0.25 GW 。然而, GaSe 的层状结构在实际应用中伴随着一系列挑战。层间弱范德瓦尔斯力使晶体柔软易碎、具有完全的解理性, 严重制约了其机械加工; 单面菲涅耳反射损耗约 23%, 因此降低其表面反射损耗、提升频率转换效率是十分重要的,

但因具有完美解理的特性而难以镀制传统增透膜。为克服这一光学损耗瓶颈, Kharitonova 等^[64]采用改进的布里奇曼法生长了大尺寸 GaSe 晶体, 并利用飞秒激光烧蚀技术在晶体表面制备了抗反射微结构 (Antireflection-Microstructure, ARM), 在 $4\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ 宽波段范围内实现了有效的增透效果。且进一步评估发现, 高质量 ARM 的激光诱导损伤阈值 (Laser-Induced Damage Threshold, LIDT) 约为 $58\sim 60\text{ MW/cm}^2$, 与 GaSe 基底本身相当, 未因微结构加工而显著变差。

3.2.3 硒化镉 (CdSe) 晶体

CdSe 属六方纤锌矿结构, 为各向异性单轴晶体。其最突出的特点是 $0.75\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 的超宽透明

窗口,是目前已知透明范围最宽的红外非线性晶体之一,理论上可支持长波红外输出至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上。其非线性系数 d_{31} 约为 18 pm/V ,热导率约 $6.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,高于 AGSe,但低于 GaSe,激光损伤阈值约为 50 MW/cm^2 ,适合高能量脉冲应用^[57,65]。CdSe 的禁带宽度约 1.7 eV ,工程上通常采用 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上波长泵浦以避免双光子吸收损耗。并且只能采用 II 类相位匹配,这意味着其有效非线性系数和走离特性与可采用 I 类匹配的 AGSe 存在差异,但在大于 $12\text{ }\mu\text{m}$ 乃至更长波段的输出能力上,CdSe 的透过优势更为突出。

大尺寸、高质量 CdSe 晶体的制备是发挥其超宽透过窗口优势的先决条件。Hu 等^[66]采用内衬热解氮化硼(Pyrolytic-Boron-Nitride, PBN)坩埚的密封 Mo 坩埚结合籽晶定向技术,成功生长出当时尺寸最大的 $\Phi 40\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 高质量 CdSe 单晶(图 11),吸收系数在 $2.05\text{ }\mu\text{m}$ 和 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 处均低于 0.005 cm^{-1} ,摇摆曲线半高宽仅为 $82.3''\sim 90.0''$,展现出了优异的结晶质量和光学均匀性。

CdSe 凭借其超宽透过窗口,在长波红外激光产生中得到了实验验证。Yang 等^[67]采用 $2.09\text{ }\mu\text{m}$ Ho:YAG MOPA 系统泵浦 CdSe OPO,在只能使用 II 类相位匹配的条件下,在 $10.15\text{ }\mu\text{m}$ 和 $11\text{ }\mu\text{m}$ 分别获得 1.03 W 和 1.18 W 的平均功率,首次实现 CdSe 晶体在 $11\text{ }\mu\text{m}$ 波段的瓦级输出。CdSe 的热导率高于 AGSe,这一热学特性使其在高能量脉冲应用中具有一定优势,但非线性系数偏低且只能采用 II 类相位匹配的现实,限制了其转换效率。因此,CdSe 更适合作为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上超宽波段、高能量脉冲输出的特种频率转换晶体,而非追求转换效率的通用型器件。

3.2.4 周期性极化砷化镓(OP-GaAs)晶体

OP-GaAs 与 OP-GaP 同属取向图案化准相位匹配材料。OP-GaAs 的非线性系数 d_{14} 高达 94 pm/V ,透过窗口延伸至 $0.9\sim 17\text{ }\mu\text{m}$,均优于 OP-GaP^[68-69]。然而其热导率约 $52\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,低于 OP-GaP 的 $110\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,且带隙更窄,无法直接采用 $1\text{ }\mu\text{m}$ 波段泵浦,工程上通常需采用 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ 以上波长泵浦。这种性能差异使 OP-GaAs 更适合同 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上长波红外拓展,而 OP-GaP 则在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 泵浦兼容性和极限热管理方面占优。

得益于上述优异的材料性能,OP-GaAs 在非线性和频率转换研究中取得了系列进展,尤其是在

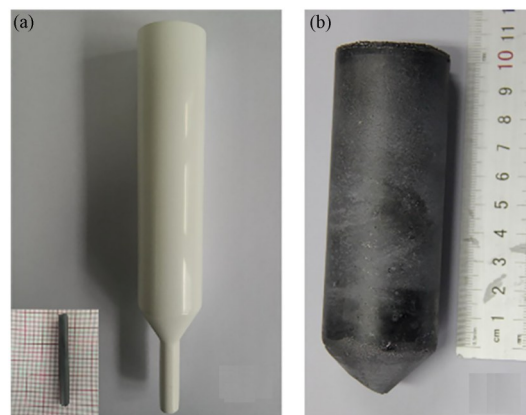


图 11 (a)尺寸为 $\Phi 6\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的 CdSe 晶种与 PBN 生长坩埚;(b)尺寸为 $\Phi 40\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的碲化镉单晶锭^[66]

Fig. 11 (a) CdSe seed crystal with dimensions of $\Phi 6\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ and PBN growth crucible; (b) CdSe single crystal ingot with dimensions of $\Phi 40\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ ^[66]

波导结构方面展现出独特优势。Becheker 等^[69]以 $2.8\sim 3.2\text{ }\mu\text{m}$ 可调谐飞秒光纤激光器(重频 59 MHz ,脉宽 200 fs)泵浦横向尺寸为 $11\text{ }\mu\text{m}$ 的 OP-GaAs 脊形波导(QPM 周期 $85\text{ }\mu\text{m}$),通过光参量产生在 $4\text{ }\mu\text{m}$ 和 $11\text{ }\mu\text{m}$ 波段获得了信号光和闲频光输出,其中闲频光调谐范围超过 1000 nm ($10.88\sim 11.92\text{ }\mu\text{m}$)。

OP-GaAs 制备的核心在于周期性极化模板的构建与后续厚膜再生长的匹配。与 OP-GaP 不同,OP-GaAs 通常采用同质外延路线。晶圆熔融键合是目前较成熟的方案,通过将反向取向的 GaAs 晶圆键合、光刻和选择性刻蚀形成周期性极性反转图案,再经 LP-HVPE 进行厚膜同质再生长(图 12),已能获得数百微米厚度、 2 inch (50.8 mm) 直径的 QPM 晶圆^[70],但键合界面缺陷和畴壁处的应力集中仍是限制通光孔径的主要瓶颈。作为替代方案,全外延法利用 MBE 在非极性 Ge 缓冲层上实现 GaAs 的极性反转以构建模板,再借助 HVPE 等快速外延技术完成厚膜再生长。然而 MBE 生长速率低的问题使其在厚膜阶段仍需依赖后续快速外延。

近年来,研究者还发展了 GaAsP 三元合金异质外延路线,在 OP-GaAs 模板上通过 LP-HVPE 生长 OP-GaAs_{0.85}P_{0.15},引入 P 元素以展宽带隙,兼顾 QPM 畴保真度与短波泵浦兼容性,厚度已达 $571\text{ }\mu\text{m}$ 并实现了二次谐波产生^[71]。

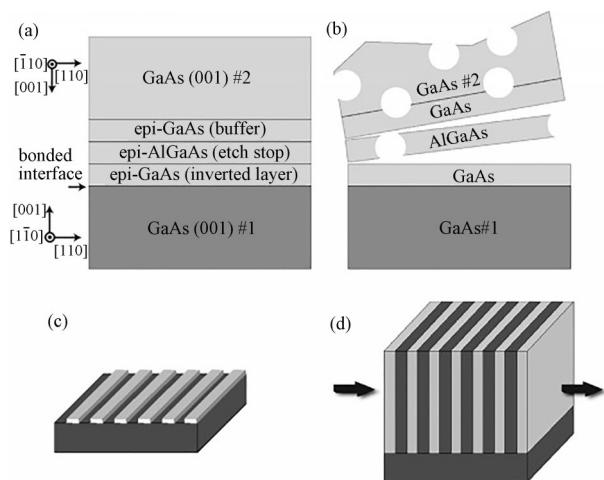


图12 键合法制备取向图案化GaAs材料的制备流程^[70]

Fig. 12 Fabrication process of orientation-patterned GaAs materials by the wafer-bonding method^[70]

3.2.5 磷锗锌(ZnGeP₂, ZGP)晶体

磷锗锌(ZnGeP₂)属黄铜矿结构(空间群 $\bar{1}42m$),是目前技术最为成熟、应用最为广泛的中长波红外非线性晶体之一。其非线性系数 d_{36} 高达75 pm/V,在现有红外晶体中处于领先水平;透过范围覆盖0.7~12 μm ,短于AGSe和CdSe等晶体,热导率约 $36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,远高于大多数硫属化合物晶体,使其在平均功率承载能力上具备显著优势,损伤阈值 $60 \text{ MW}/\text{cm}^2$,在高功率泵浦下表现出良好的稳定性^[57,72]。这些性能的综合优势使ZGP成为长波红外OPO的首选材料之一。然而,ZGP晶体生长过程中形成的Zn空位和Ge反位等点缺陷会引入近红外波段的残余吸收,使其必须使用波长大于2 μm 的激光作为泵浦源,增加了系统的复杂度。这也是ZGP与本组其他晶体的关键区别,AGSe、GaSe等晶体主要受带隙限制,而ZGP的泵浦限制虽同样受带隙制约,但更主要地源于本征点缺陷诱导的近红外残余吸收。

ZGP晶体的生长主要采用布里奇曼法或垂直梯度凝固技术,工艺已较为成熟,俄罗斯、美国和中国均已建立稳定的单晶生产线。但本征点缺陷仍是制约晶体光学质量的核心挑战,目前可通过热退火和电子辐照等后处理工艺加以改善^[73-74]。在生长工艺优化方面,Kolesnikov等^[75]发现增大炉管直径(130 mm vs 70 mm)可降低径向温度梯度,使晶体摇摆曲线半高宽降至 $11''\sim 12''$,退火后短波吸收边蓝移至约1300 nm,表明优化热场设计可有效抑制位错增殖与点缺陷聚集。生长后的退火处理同样关键,四川大学团队^[73]研究表明600 $^{\circ}\text{C}$ 为

最优退火温度,2.0 μm 处吸收系数可降至 0.07 cm^{-1} ,满足高功率ZGP-OPO需求。Hao等^[76]则通过CGSim软件对生长 $\Phi 60 \text{ mm}$ 大尺寸ZGP单晶进行全局非稳态建模,确定了提拉速度0.3 mm/h、温度梯度5 K/cm的最佳工艺参数,成功制备出无开裂、低缺陷的大尺寸高质量ZGP单晶(图13)。

得益于上述生长工艺的持续优化,目前已有不少利用ZGP晶体实现长波红外激光输出的例子。Wang等^[77]用波长2.049 μm 的Ho:YLF调Q激光器作为泵浦源,通过固定ZGP晶体相位匹配角度,仅旋转衍射光栅,实现了闲频光8.45~11.37 μm 的超宽连续调谐,调谐带宽达2.92 μm ,同时显著提升了系统稳定性,输出闲频光峰值功率可达6.6 kW,线宽小于61 nm。Hou等^[78]报道了一种磷锗锌光学参量振荡器(ZGP-OPO),其使用二极管泵浦的声光调Q Ho:YAG激光器发射2.09 μm 激光进行泵浦,在最大平均输出功率25.3 W、10 kHz重复频率下获得了9.8 μm 的闲频光,其最大平均输出功率为0.66 W,斜率效率5.0%,光光转换效率2.6%,光束质量因子 M^2 约为1.3。而借助级联放大架构,ZGP已可实现十瓦量级的激光输出^[30,79]。



图13 大尺寸($\Phi 60 \text{ mm}$)ZGP单晶^[76]

Fig. 13 Large-size ($\Phi 60 \text{ mm}$) ZGP single crystal^[76]

表2归纳了主要长波红外非线性晶体的关键参数,从表可见,各晶体性能参数的差异并非偶然,而是由晶体结构、化学键性质和原子质量等本征因素共同决定的。在这些参数中,热导率的分化最为显著,OP-GaP为 $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,BGSe仅 $0.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,相差近两个数量级。这一巨大差距源于晶体结构和组成元素等因素的综合作用,OP-GaP为立方闪锌矿结构,具有强共价键和高对称性,声子散射弱,而BGSe属单斜晶系,结构复杂且对称性低,声子倒逆散射显著增强。而原子质量的差异进一步放大了这一效应,同一硫族

化合物体系内也可观察到类似趋势,如 AGS 的热导率高于 AGSe,这与 S 和 Se 的质量差异相对应。上述影响声子行为的结构因素和原子质量因素,同样制约着晶体的长波透过范围。长波红外截止边由多声子吸收的起始决定,后者与最高频光学声子的能量密切相关,而声子频率取决于原子的约化质量和化学键力常数,CdSe 中 Se 原子质量大且 Cd-Se 键长较长,键的力常数较小,使多声子吸收边位于较低频率,透过范围展宽至 25 μm ;反之,OP-GaP 中 P 原子质量轻、Ga-P 键长较短,键的力常数大,声子频率高,红外截止边仅至 12 μm 。因此,在现有材料体系中,拓宽长波透过窗口与提升热导率通常呈现相互制约的关系,但晶体结构可在一定程度上调节这一权衡关系。

与热导率和透过范围不同,本征非线性系数的高低取决于晶体结构的非中心对称程度、化学键共价性、能带结构及带隙宽度等。OP-GaAs 的 d_{14} 高达 94 pm/V,远超 AGS 的非线性系数,这主要源于 GaAs 极窄的带隙(~ 1.42 eV),带隙越小,电子在外场下的可极化程度越高,二阶非线性响应越强,同时 Ga-As 键为强共价键,键电荷密度高且易于被外场驱动,在 Ga 与 As 形成的不对称势场中产生显著的非谐响应。ZGP 的 d_{36} (75 pm/V)同样较高,这与其黄铜矿结构中 Zn-P 与 Ge-P 化学键的强共价特性带来的高可极化性密切相关。相比之下,AGS 虽与 ZGP 同属黄铜矿结构,但其带隙较

宽,电子束缚较强,电子极化率较弱,非线性响应受到抑制,CdSe 的共价性较低,两者非线性系数均较低。

与非线性系数同源于结构各向异性的还有双折射率(Δn),后者决定了双折射相位匹配的可行性和调谐范围。GaSe 的层状结构赋予其极大的双折射率,支持宽带调谐但伴随显著的走离效应,ZGP 和 AGS/AGSe 的黄铜矿结构双折射率适中,兼顾了调谐范围与光束质量;CdSe 双折射率较小,相位匹配范围受限。而 OP-GaP 和 OP-GaAs 属立方晶系,本征无双折射,无法采用双折射相位匹配,这正是它们必须借助准相位匹配技术的原因。

在工程化应用中,损伤阈值制约着晶体的功率承载能力。但表 2 中各晶体的损伤阈值测试条件不尽相同,脉宽和波长差异使得直接数值比较需谨慎。一般而言,损伤阈值与带隙宽度、热导率、晶体质量及缺陷密度等因素密切相关。宽带隙可抑制多光子吸收热沉积,高热导率有利于热量快速散逸,而低缺陷密度则减少了损伤萌生源。带隙宽度同时还决定了泵浦兼容性。BGSe 和 AGS 的宽带隙使 1 μm 双光子能量低于带隙,可直接采用 Nd:YAG 激光器泵浦。而 ZGP 和 OP-GaAs 等的带隙不足以抑制 1 μm 双光子吸收,必须采用更长波长泵浦源,且 ZGP 中的本征点缺陷还会引入近红外残余吸收,这使其泵浦波长要求更为严格。

表 2 长波红外非线性光学晶体主要性能参数

Tab. 2 Main performance parameters of long-wave infrared nonlinear optical crystals

晶体	点群	透过范围/ μm	非线性系数/ ($\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$)	热导率/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	损伤阈值/ ($\text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	双折射率 Δn	泵浦波 长/ μm	典型应用领域
AgGaS ₂ ^[46,57]	$\bar{4}2\text{m}$	0.45~13	$d_{36}=18$	1.4	35(12 ns, 1.06 μm)	0.054	≥ 1.0	宽调谐 DFG
BaGa ₄ Se ₇ ^[47,80]	m	0.47~18	$d_{13}=20.6$	0.74	557(5 ns, 1.06 μm)	0.08	≥ 1.0	宽带超快 OPO
OP-GaP ^[54,81-82]	$\bar{4}3\text{m}$	0.57~12	$d_{14}=70$	110	104(12 ns, 2.09 μm)		≥ 1.0	高重频 OPO
AgGaSe ₂ ^[57]	$\bar{4}2\text{m}$	0.71~19	$d_{36}=41.4$	1.0	30(35 ns, 1.06 μm)	0.03	≥ 1.5	长波 OPO/DFG
GaSe ^[57,64]	$\bar{6}2\text{m}$	0.62~20	$d_{22}=54$	16.2	30(125 ns, 10.6 μm)	0.33	≥ 1.5	超快 DFG
CdSe ^[65,83]	6mm	0.75~25	$d_{31}=18$	6.9	50(20 ns, 2.0 μm)	0.017	≥ 1.8	长波 OPO(>10 μm)
OP-GaAs ^[68-69,81]	$\bar{4}3\text{m}$	0.9~17	$d_{14}=94$	52	38(50 ns, 2.09 μm)		≥ 1.7	高效 QPM-OPO
ZnGeP ₂ ^[1,57,72]	$\bar{4}2\text{m}$	0.7~12	$d_{36}=75$	36	60(30 ns, 9.5 μm)	0.040~ 0.042	≥ 2.0	高功率 OPO

3.3 新型长波非线性晶体

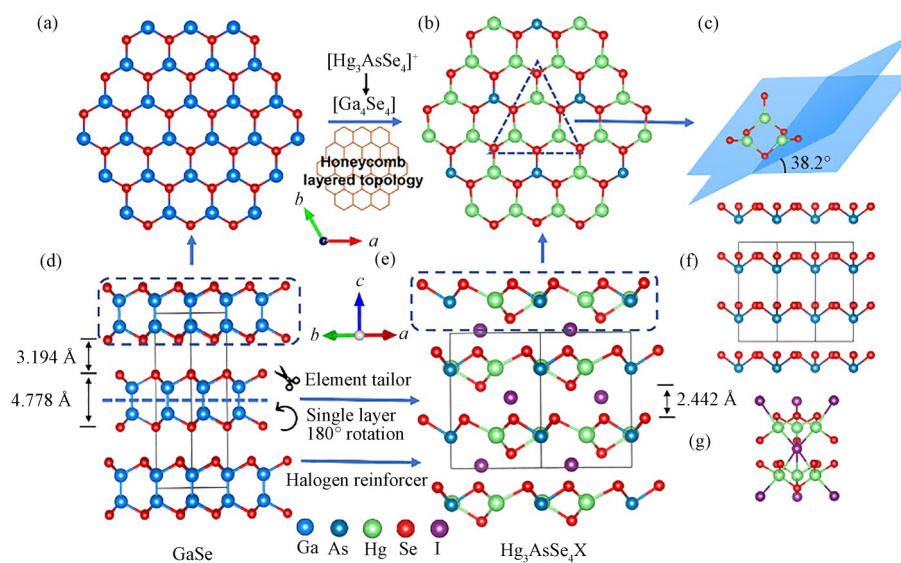
尽管 ZGP、AGS、CdSe 等晶体已在长波红外波段获得应用,但它们在非线性系数、损伤阈值或长波透过率等性能上仍存在各自的局限性。上述分析表明,热导率、非线性系数、损伤阈值和透过

范围等关键指标之间存在此消彼长的耦合关系。拓宽透过窗口通常意味着降低声子能量和热导率,增大非线性系数可能与宽带隙要求冲突。因此,突破现有材料性能边界需要从结构设计层面寻求新的解决路径。近年来,研究者基于对结构

与性能关系的深入理解,发展出多种材料设计策略,探索了一系列性能优异、具有潜质的新型长波红外非线性晶体。

Chen 等^[84]受 GaSe 晶体蜂窝层状拓扑结构的启发,提出蜂窝层状拓扑构建(图 14),在保留(6,3)网拓扑框架的基础上,将 GaSe 双层中的 Ga^{2+} 替换为 Hg^{2+} 和 As^{3+} 形成带正电的 $[\text{Hg}_3\text{AsSe}_4]^+$ 单层,同时引入卤素离子以增强层间相互作用,成功合成了 $\text{Hg}_3\text{AsSe}_4\text{Br}$ 和 $\text{Hg}_3\text{AsSe}_4\text{I}$ (HASI)。其中 HASI 的粉末倍频效应达 AGS 的 8.8 倍,双光子吸收系数仅为 9.1 cm/GW ,透光范围覆盖 $0.6 \sim$

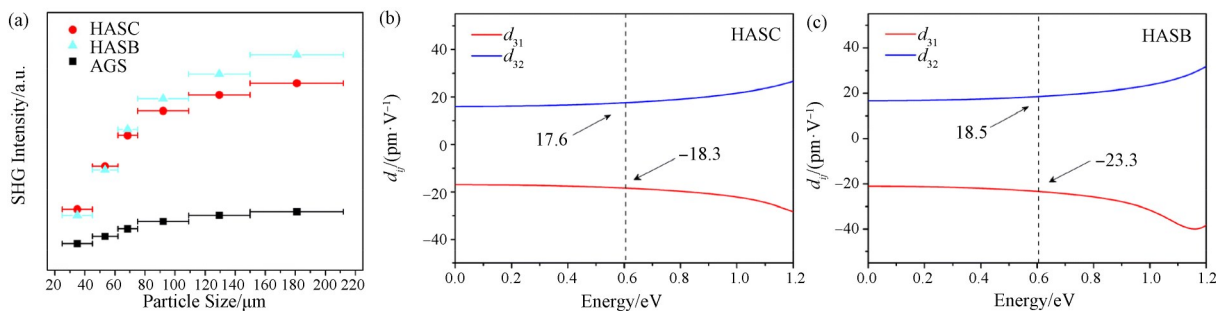
$19 \mu\text{m}$,带隙 2.13 eV ,双折射率达 $0.37@2050 \text{ nm}$ 。在此体系基础上,同课题组 Xu 等^[85]将其拓展至硫化物-卤化物体系,采用化学气相传输 (Chemical-Vapor-Transport, CVT) 法生长了 $\text{Hg}_3\text{AsS}_4\text{Cl}$ (HASC) 和 $\text{Hg}_3\text{AsS}_4\text{Br}$ (HASB) 单晶。两种晶体继承了强 SHG 效应(分别为 AGS 的 2.8 和 3.2 倍,如图 15)、大双折射(0.447 和 $0.412@2050 \text{ nm}$)以及宽的透光范围($0.515 \sim 13.7 \mu\text{m}$ 和 $0.510 \sim 14.2 \mu\text{m}$),带隙分别为 2.408 eV 和 2.431 eV ,在 1064 nm 、 10 ns 脉冲下的 LIDT 分别高达 123 MW/cm^2 和 125 MW/cm^2 ,远优于 AGS。



(a) $[\text{GaSe}]$ 双层结构; (b) $[\text{Hg}_3\text{AsSe}_4]^+$ 层; (c) (Hg_3Se_6) 结构单元; (d) GaSe 的晶体结构; (e) $\text{Hg}_3\text{AsSe}_4\text{I}$ 的晶体结构; (f) (AsSe_3) 原子阵列; (g) 碘原子的连接方式。

图 14 蜂窝层状拓扑结构构建示意图^[84]

Fig. 14 Schematic diagram of the construction of honeycomb-layered topological structure^[84]



(a) 以 AGS 为参照, HASC 与 HASB 的粒径依赖二次谐波强度曲线; (b) HASC 计算得到的独立非线性光学系数; (c) HASB 计算得到的独立非线性光学系数。

图 15 2050 nm 激光条件下的非线性光学测试与理论计算结果^[85]

Fig. 15 Nonlinear optical measurements and theoretical calculation results under 2050 nm laser conditions^[85]

在新型晶体探索的基础上,向体块单晶生长迈进是实现器件应用的关键一步。 BaHgGeSe_4 作为一种有潜力的长波红外 NLO 晶体,近期在晶体

生长方面取得了突破。Li 等^[86]用高温高压法合成多晶原料,通过 COMSOL 模拟优化生长炉内温度梯度,增大过冷度,并成功生长出 BaHgGeSe_4 体块

单晶,尺寸达 $\Phi 35\text{ mm}\times 36\text{ mm}$ 。所获晶体的(400)面摇摆曲线半高宽仅为 0.025° ,在 $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 波段透过率超过 52% ,覆盖 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 两大红外窗口,在 1064 nm 、 5 ns 、 1 Hz 条件下测得的表面激光损伤阈值高达 530 MW/cm^2 。基于对红外非线性光学材料性能来源的系统分析,中国科学院新疆理化技术研究所研究团队^[87]提出了协同组装优势基元的结构设计思路,在 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{Q}^{\text{VI}}_4$ 家族中实现了硒化物带隙和非线性光学效应的有效调控,从中心对称的 SrIn_2Se_4 出发,开发出了 SrCdSiSe_4 和 BaCdSiSe_4 两种新型长波红外 NLO 材料。其 SHG 效应分别为 AGS 的 2.7 倍和 2.1 倍,带隙分别为 2.67 eV 和 2.78 eV ,LIDT 约为 AGS 的 4 倍,且均满足相位匹配。并且 SrCdSiSe_4 为同成分熔融化合物,具有较好的晶体生长习性,具备采用布里奇曼法生长大尺寸单晶的优异潜力。

综上所述,长波红外非线性光学晶体已形成较为丰富的材料体系,不同晶体在透过范围、非线性系数、热导率、损伤阈值及泵浦兼容性等关键指标上各具优势,尚未有单一材料能在所有维度上全面领先,亟需在多目标约束下寻求协同优化。

4 结论与展望

长波红外($8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$)激光在国防光电对抗、大气环境监测、激光雷达与医疗手术等领域具有不可替代的应用价值,而如何优化和发展线性产生与非线性频率转换两大技术及其关键材料,高效、可控地获取这一波段的激光始终是本领域研究的核心命题和未来的重点研究方向。

从技术路线看,线性产生与非线性频率转换并非相互替代,而是在功率、调谐范围、体积与成本等维度上形成互补。 CO_2 激光器凭借成熟的电激励机制可提供数十千瓦级连续输出和 TW 级的脉冲输出,但其波长固定、调谐与重频受限;量子级联激光器以电注入、室温运转和芯片化优势在紧凑中波红外源中占据重要地位,然而在瓦级以上长波输出与高峰值功率方面仍受限于热管理与增益饱和;自由电子激光器虽可实现全波段连续可调,却因装置规模与运行成本难以普及。相比之下,以非线性光学晶体为核心的频率转换路线,通过将 $1\text{ }\mu\text{m}$ 等成熟泵浦源的功率与光子能量下移至长波波段,在调谐灵活性、输出波长覆盖

与峰值功率方面展现出独特优势,已成为获得 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 长波红外激光最具工程前景的主干技术。因此,提升长波红外激光综合性能的重心,正日益聚焦于非线性光学晶体材料及其器件化水平的突破。

然而,现有长波红外非线性晶体在关键性能指标间普遍存在此消彼长的耦合关系,构成了制约器件水平提升的关键瓶颈。其一,高非线性光学系数与泵浦兼容性往往难以兼得。以 ZGP 与 OP-GaAs 为代表的高非线性系数材料,其泵浦波长受缺陷吸收与多光子吸收制约,无法通过 $1\text{ }\mu\text{m}$ 激光源泵浦;其二,宽光学透明窗口与大晶格热导率难以同时满足,AGS/AGSe 等硫属化合物虽具优良双折射与透过范围,但热导率偏低(约 $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 量级),在高重频运转下易受热透镜与热致相位失配困扰;其三,大尺寸生长同时保持高光学质量面临严峻挑战,BGSe 等新型晶体虽性能优异,但厘米级单晶的组分均匀性与解理特性仍待改善。这都表明宽透明、大尺寸、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 直接泵浦与高损伤阈值等工程化诉求,难以在单一材料中同时兑现。未来材料发展不应追求单一指标极致,而需在多目标约束下寻求协同优化。

针对上述瓶颈,长波红外非线性晶体与器件的发展可从以下几个维度系统推进:

1) 新型材料探索与设计。应重视基于结构与性能关系的理性设计,利用含孤对电子阳离子诱导的强不对称结构、结构模板导向的功能基元替换以及混合阴离子框架等策略,同步优化非线性响应、带隙与双折射。关键在于如何在保证合适的双折射以实现角度相位匹配的同时,兼顾晶体质量与生长工艺的可控性。

2) 晶体生长与缺陷工程。大尺寸、低缺陷密度、高光学质量单晶的制备仍是产业与科研的共同短板。生长过程中的组分偏析、相不稳定及缺陷演化与温场分布和熔体对流密切相关,可以借助多物理场数值模拟优化生长参数。同时,通过后处理退火与掺杂调控等手段来抑制缺陷密度,进一步提升晶体光学质量。

3) 器件工程与热管理。高重频 OPO/DFG 中,热致相位失配、热透镜效应与热诱导损伤是功率缩放的主要障碍。非临界相位匹配、温度调谐等策略已在部分体系中展现出高平均功率潜力,但热管理仍是制约功率扩展的共性瓶颈。未来需

结合晶体热输运优化、改善泵浦光束质量与谐振腔热稳设计,使器件在高平均功率下仍能维持相位匹配与光束质量。

4)级联架构与波导集成。多级级联架构通过分段优化泵浦与增益过程,是兼顾宽光谱调谐与高平均功率输出的重要途径。同时,微纳波导集成通过光场强约束与色散调控,有望在紧凑尺度内提升转换效率,为长波红外光源的小型化与片上集成提供可能。

参考文献:

- [1] Wang X M, Yang F, Dong C, *et al.* 8 μm ~14 μm long-wave infrared coherent radiation technology [J]. *Laser Technology*, 2019, 43(6): 821-828. [王旭明, 杨峰, 董程, 等. 8 μm ~14 μm 长波红外相干辐射技术[J]. *激光技术*, 2019, 43(6): 821-828.]
- [2] Xie Z Z, Wang Z M, Liu Y, *et al.* High-pressure CO₂ amplifier pumped by all-solid-state 2.76 μm laser [J]. *Infrared Phys Technol*, 2025, 151: 106105.
- [3] Grillot F, Poletti T, Pes S. Progress in mid-infrared optoelectronics for high-speed free-space data throughput [J]. *APL Photonics*, 2025, 10: 010905.
- [4] Wei P S, Hsieh Y C, Chiu H H, *et al.* Absorption coefficient of carbon dioxide across atmospheric troposphere layer [J]. *Heliyon*, 2018, 4(10): e00785.
- [5] Shine K P, Perry G E. Radiative forcing due to carbon dioxide decomposed into its component vibrational bands [J]. *Q J Roy Meteor Soc*, 2023, 149(754): 1856-1866.
- [6] Mlawer E J, Mascio J, Turner D D, *et al.* A more transparent infrared window [J]. *J Geophys Res-Atmos*, 2024, 129(22): e2024JD041366.
- [7] Meng D D, Zhang H B, Li M S, *et al.* Laser technology for direct IR countermeasure system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(11): 1105009. [孟冬冬, 张鸿博, 李明山, 等. 定向红外对抗系统中的激光器技术[J]. *红外与激光工程*, 2018, 47(11): 1105009.]
- [8] Kaushal H, Kaddoum G. Applications of lasers for tactical military operations [J]. *IEEE Access*, 2017, 5: 20736-20753.
- [9] Bai Z X, Gao J, Zhao C, *et al.* Research progress of long-wave infrared lasers based on nonlinear frequency conversion [J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(3): 0314001. [白振旭, 高嘉, 赵臣, 等. 基于非线性频率变换的长波红外激光器研究进展[J]. *光学学报*, 2023, 43(3): 0314001.]
- [10] Wen Y, Wu C T, Yuan Z R, *et al.* Research progress of far-infrared solid-state lasers [J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(6): 889-900. [温雅, 吴春婷, 袁泽锐, 等. 远红外固体激光器研究进展[J]. *中国光学*, 2018, 11(6): 889-900.]
- [11] Wang K, Zhao L, Li K, *et al.* Development of tunable mid-infrared laser at 10-25 μm [J]. *Microw Opt Techn Lett*, 2024, 66(8): e34299.
- [12] Pogorelsky I V, Polyanskiy M N. Harnessing ultra-intense long-wave infrared lasers: New frontiers in fundamental and applied research [J]. *Photonics*, 2025, 12(3): 221.
- [13] Liu M, Li Z, Hu L, *et al.* High power single-longitudinal-mode CO₂ laser with a frequency-tunable range of 0.29 GHz [J]. *Opt Lett*, 2026, 51(2): 409-412.
- [14] Huang Z B, Liao W Y, Liu Y B, *et al.* Research progress and application prospects of quantum cascade lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2026, 63(13): 1300006. [黄子斌, 廖文渊, 柳月波, 等. 量子级联激光器研究进展与应用前景[J]. *激光与光电子学进展*, 2026, 63(13): 1300006.]
- [15] Su H N, Liu J C, Geng W C, *et al.* A review of quantum cascade lasers and their research in multi-band applications [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2026, 32(2): 022103. [苏浩男, 刘景春, 耿玮辰, 等. 量子级联激光器及其多波段应用研究综述[J]. *功能材料与器件学报*, 2026, 32(2): 022103.]
- [16] Cheng Y, Sun F Y, Zhao W, *et al.* Mid-wave quantum cascade laser devices and modules fabricated via metalorganic chemical vapor deposition (invited) [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2025, 52(16): 1603024. [程洋, 孙方圆, 赵武, 等. 基于MOCVD生长的中波量子级联激光器件及模块(特邀)[J]. *中国激光*, 2025, 52(16): 1603024.]
- [17] Zhang Y L, Huang Y, Gao Z Q, *et al.* Research on broadly tuning external cavity quantum cascade laser of 11.4 μm [J]. *Journal of Telemetry, Tracking and Command*, 2020, 41(4): 34-39, 61. [张宇露, 黄彦, 高志强, 等. 11.4 μm 外腔宽调谐量子级联激光器研究[J]. *遥测遥控*, 2020, 41(4): 34-39, 61.]
- [18] Williams B S. Terahertz quantum-cascade lasers [J]. *Nat Photon*, 2007, 1: 517-525.
- [19] Kinjalk K, Diaz-Thomas D A, Loghmani Z, *et al.* InAs-based quantum cascade lasers with extremely low threshold [J]. *Photonics*, 2022, 9(10): 747.
- [20] Cui G Z, Sun Y Q, Guo K, *et al.* High-performance long-wave infrared quantum cascade laser grown by

- metal-organic chemical vapor deposition technology (invited) [J]. Chinese Journal of Lasers, 2025, 52(5): 0501007. [崔广州, 孙永强, 郭凯, 等. 金属有机化学气相沉积生长的高性能长波红外量子级联激光器(特邀)[J]. 中国激光, 2025, 52(5): 0501007.]
- [21] Zhou Y D. Principles and applications of free electron lasers [J]. New Technology & New Products of China, 2017(5): 4-5. [周宇东. 自由电子激光器的原理与应用[J]. 中国新技术新产品, 2017(5): 4-5.]
- [22] Li H T, He Z G, Wu F F, *et al.* Hefei infrared free-electron laser facility [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(17): 1700001. [李和廷, 何志刚, 吴芳芳, 等. 合肥红外自由电子激光装置[J]. 中国激光, 2021, 48(17): 1700001.]
- [23] Peng X Y, Zhang H R, Hu H, *et al.* Optimized design of Hefei infrared free electron laser beam injector [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2025, 37(9): 094003. [彭小钰, 张浩然, 胡浩, 等. 合肥红外自由电子激光束流注入器改进设计[J]. 强激光与粒子束, 2025, 37(9): 094003.]
- [24] Wang H, Zhao L L, Tian J T, *et al.* Research progress of long-wave solid-state lasers based on optical parametric oscillation and amplification technology [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(9): 0900013. [王海, 赵莉莉, 田俊涛, 等. 基于光参量振荡及放大技术的长波固体激光研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(9): 0900013.]
- [25] Petrov V. Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals [J]. Prog Quant Electron, 2015, 42: 1-106.
- [26] Mishra J, McKenna T P, Ng E, *et al.* Mid-infrared nonlinear optics in thin-film lithium niobate on sapphire [J]. Optica, 2021, 8(6): 921-924.
- [27] Hu B, Chen L, Yang X, *et al.* Continuous-wave long-wavelength infrared difference-frequency generation in ZGP driven by near-infrared fiber lasers [J]. Opt Lett, 2024, 49(4): 1101-1104.
- [28] Hu B, Yang X, Wu J, *et al.* Highly efficient octave-spanning long-wavelength infrared generation with a 74% quantum efficiency in a $\chi^{(2)}$ waveguide [J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 7125.
- [29] Bakklund A, Fonnum H, Lippert E, *et al.* Long-wave infrared source with 45 mJ pulse energy based on nonlinear conversion in ZnGeP₂ [C]//2016 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). San Jose, CA, USA: IEEE, 2016.
- [30] Liu G, Chen Y, Yao B, *et al.* Study on long-wave infrared ZnGeP₂ subsequent optical parametric amplifiers with different types of phase matching of ZnGeP₂ crystals [J]. Appl Phys B, 2019, 125: 233.
- [31] Wang H, Hu L, Liu Y, *et al.* A high-energy, long-wave infrared laser based on ZnGeP₂ optical parametric oscillator and amplifier [J]. Infrared Phys Techn, 2025, 145: 105662.
- [32] Loree T R, Cantrell C D, Barker D L. Stimulated Raman emission at 9.2 μm from hydrogen gas [J]. Opt Commun, 1976, 17(2): 160-162.
- [33] Gladyshev A V, Kosolapov A F, Khudyakov M M, *et al.* 4.4 μm Raman laser based on hydrogen-filled hollow-core silica fiber [C]//2017 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO). San Jose, CA, USA: IEEE, 2017.
- [34] Wang Y, Hong L, Zhang C, *et al.* Synthesizing gas-filled anti-resonant hollow-core fiber Raman lines enables access to the molecular fingerprint region [J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 9427.
- [35] Shen C, Cai X, Zheng T, *et al.* Mid-infrared multi-spectral gaseous stimulated raman scattering laser [J]. Appl Sci, 2021, 11(24): 11875.
- [36] Xiao K, Ye Y, Min R. Broadband coherent mid-infrared supercontinuum generation in all-chalcogenide microstructured fiber with all-normal dispersion [J]. Front Phys, 2022, 10: 933010.
- [37] Zhang M, Li L, Li T, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide fibers with high laser damage threshold [J]. Opt Express, 2019, 27(20): 29287-29296.
- [38] Petersen C R, Møller U, Kubat I, *et al.* Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4-13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre [J]. Nat Photon, 2014, 8(11): 830-834.
- [39] Chen J M, Guo X J. Widely tunable mid-infrared spectral translation in chalcogenide waveguide with normal dispersion [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(3): 0323003. [陈俊名, 郭晓洁. 基于正常色散硫系波导的宽可调谐中红外频谱转换[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(3): 0323003.]
- [40] Kuyken B, Ideguchi T, Holzner S, *et al.* An octave-spanning mid-infrared frequency comb generated in a silicon nanophotonic wire waveguide [J]. Nat Commun, 2015, 6: 6310.
- [41] Lan S, Kang L, Schoen D T, *et al.* Backward phase-matching for nonlinear optical generation in negative-index materials [J]. Nat Mater, 2015, 14

- (8): 807-811.
- [42] Chen B, Zhu S, Zhao B, *et al.* Growth of AgGaS₂ single crystals by modified furnace [J]. J Cryst Growth, 2006, 292(2): 490-493.
- [43] Tang L C, Lee M H, Yang C H, *et al.* Cation substitution effects on structural, electronic and optical properties of nonlinear optical AgGa(S_xSe_{1-x})₂ crystals [J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15(35): 6043-6055.
- [44] Kinyaevskiy I O, Koribut A V, Grudtsyn Y V, *et al.* Frequency conversion of femtosecond Ti: Sapphire laser pulse into 5-11 μm wavelength range with ZnGeP₂, AgGaS₂ and LiGaS₂ crystals [J]. Opt Laser Technol, 2025, 183: 112270.
- [45] Huang C, Mao M, Wu H, *et al.* Pressure-assisted method for the preparations of high-quality AgGaS₂ and AgGaGeS₄ crystals for mid-infrared laser applications [J]. Inorg Chem, 2018, 57(23): 14866-14871.
- [46] Wu J, Huang W, Liu H G, *et al.* Investigation of the thermal properties and crystal growth of the nonlinear optical crystals AgGaS₂ and AgGaGeS₄ [J]. Cryst Growth Des, 2020, 20(5): 3140-3153.
- [47] Yao J, Mei D, Bai L, *et al.* BaGa₄Se₇: A new congruent-melting IR nonlinear optical material [J]. Inorg Chem, 2010, 49(20): 9212-9216.
- [48] Liu Y, Qian J, Feng R, *et al.* 5-13.5 μm broadband tunable long-wave infrared femtosecond laser [J]. APL Photonics, 2024, 9(8): 086101.
- [49] Liu Y, Li Z, Yao J, *et al.* High-peak-power long-wave infrared BaGa₄Se₇ optical parametric oscillator with 6.7-13.9 μm widely tunable range [J]. Opt Lett, 2024, 49(11): 3255-3258.
- [50] Hua X, Tang J, Wu M, *et al.* A 10 kHz non-critical phase-matching 9.3-10.1 μm optical parametric oscillator based on BaGa₄Se₇ crystal [J]. Infrared Phys Technol, 2025, 151: 106096.
- [51] Wang Z, Wu H, Mao M, *et al.* Growth and optical properties of infrared nonlinear optical crystal BaGa₄Se₇ [J]. Optik, 2022, 252: 168382.
- [52] Wang Z Y, Mao C Y, Chen W H, *et al.* Fabrication of Φ60 mm large-size infrared nonlinear BaGa₄Se₇ crystals and devices [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2025, 54(6): 909-911. [王振友, 毛长宇, 陈伟豪, 等. Φ60 mm大尺寸红外非线性BaGa₄Se₇晶体与器件制备[J]. 人工晶体学报, 2025, 54(6): 909-911.]
- [53] Wang C, Tang G, Huang K, *et al.* Mg substitution in BaGa₄Se₇: Synthesis, structure, and property modulation [J]. Chem Mater, 2026, 38(7): 3765-3773.
- [54] Devi K, Padhye A, Schunemann P G, *et al.* Multi-milliwatt, tunable, continuous-wave, mid-infrared generation across 4.6-4.7 μm based on orientation-patterned gallium phosphide [J]. Opt Lett, 2018, 43(10): 2284-2287.
- [55] 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]. Opt Mater Express, 2021, 11(3): 654-663.
- [56] Strömberg A, Omanakuttan G, Liu Y, *et al.* Heteroepitaxy of GaAsP and GaP on GaAs and Si by low pressure hydride vapor phase epitaxy [J]. J Cryst Growth, 2020, 540: 125623.
- [57] Nikogosyan D N. Nonlinear optical crystals: A complete survey [M]. New York: Springer, 2005.
- [58] Zhao B J, Zhu S F, Li Z H, *et al.* Growth of AgGaSe₂ single crystal by the descending crucible with rotation technique [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1999, 28(4): 323-327. [赵北君, 朱世富, 李正辉, 等. 坩埚旋转下降法生长硒镓银单晶体[J]. 人工晶体学报, 1999, 28(4): 323-327.]
- [59] Yang D, Cao X, Yang L, *et al.* Study on precipitates in AgGaSe₂ single crystal grown by vertical gradient freezing method [J]. Mater Res Express, 2020, 7(12): 125901.
- [60] Yang Z Y, Yi Y M, Yu S Y, *et al.* Generation of narrow-bandwidth, 4-18 μm, long-wave infrared picosecond lasers based on difference frequency generation [J/OL]. Chinese Journal of Lasers, 2026-04-23. <https://link.cnki.net/urlid/31.1339.TN.20260422.2159.014>. [杨振宇, 易炎懋, 于松寅, 等. 基于差频过程的4-18 μm长波红外窄带皮秒激光产生[J/OL]. 中国激光, 2026-04-23. <https://link.cnki.net/urlid/31.1339.TN.20260422.2159.014>.]
- [61] Palik E D. Handbook of optical constants of solids III [M]. San Diego: Academic Press, 1998.
- [62] Zhao R H, Chen W J, Ge Q, *et al.* Research and application of nonlinear optical crystal gallium selenide [J]. Technology Innovation and Application, 2025, 15(3): 104-107. [赵仁航, 陈文杰, 葛奇, 等. 非线性光学晶体硒化镓的研究与应用[J]. 科技创新与应用, 2025, 15(3): 104-107.]
- [63] Dalla-Barba G, Jargot G, Lassonde P, *et al.* Mid-infrared frequency domain optical parametric amplifier [J]. Opt Express, 2023, 31(9): 14954-14964.
- [64] Kharitonova P, Isaenko L, Doroshenko M, *et al.*

- Laser induced damage threshold of GaSe with antireflection microstructures at a wavelength of 5 μm [J]. *Opt Express*, 2024, 32(5): 7710-7719.
- [65] Ni Y, Wu H, Mao M, *et al.* Growth and characterization of mid-far infrared optical material CdSe crystal [J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(7): 1796-1805.
- [66] Hu Q, Huang C, Wei L, *et al.* Large-size high-quality CdSe-OPO component for far IR laser output prepared by directional crystal growth technique [J]. *CrystEngComm*, 2023, 25(26): 3741-3745.
- [67] Yang K, Li J, Gao Y, *et al.* Watt-level long-wave infrared CdSe pulsed-nanosecond optical parametric oscillator [J]. *Opt Laser Technol*, 2022, 145: 107491.
- [68] Fu Q, Xu L, Liang S, *et al.* High-beam-quality, watt-level, widely tunable, mid-infrared OP-GaAs optical parametric oscillator [J]. *Opt Lett*, 2019, 44(11): 2744-2747.
- [69] Becheker R, Bailly M, Idlahcen S, *et al.* Optical parametric generation in OP-GaAs waveguides pumped by a femtosecond fluoride fiber laser [J]. *Opt Lett*, 2022, 47(4): 886-889.
- [70] Lynch C, Bliss D F, Snure M, *et al.* Thick orientation-patterned GaAs grown by low-pressure HVPE on fusion-bonded templates [J]. *J Cryst Growth*, 2012, 353(1): 152-157.
- [71] Wang L, Vangala S R, Popien S, *et al.* Second-harmonic generation in heteroepitaxially grown, orientation-patterned, ternary GaAsP periodic structures [J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2022, 16(11): 2200198.
- [72] Yang D, Zhao B, Chen B, *et al.* Impurity phases analysis of ZnGeP₂ single crystal grown by Bridgman method [J]. *J Alloy Compd*, 2017, 709: 125-128.
- [73] Cao L, Zhao B, Zhu S, *et al.* Annealing and optical homogeneity of large ZnGeP₂ single crystal [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(9): 3214-3219.
- [74] Cheng S, Zhang X, Liu T, *et al.* Electron beam irradiation modulated vacancy point defect structure transformation in zinc germanium diphosphide crystals [J]. *Mater Today Chem*, 2025, 43: 102461.
- [75] Kolesnikov A V, Vasilenko A P, Trukhanov E M, *et al.* Defect structure of ZnGeP₂ crystals grown in the furnaces with tube diameters of 70 and 130 mm [J]. *J Cryst Growth*, 2022, 580: 126479.
- [76] Hao S, Fu H, Shang Y, *et al.* Numerical simulation for growing large-scale and high-quality Zinc germanium phosphide crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2021, 575: 126354.
- [77] Wang H, Li Z, Tian J, *et al.* Long-wave infrared ZnGeP₂ optical parametric oscillator with a wide tuning range by rotating a diffraction grating [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2024, 60(2): 9000207.
- [78] Hou Z, Yang S, Zheng G. Efficient long-wave infrared ZGP optical parametric oscillator pumped by a diode-pumped AO Q-switched Ho: YAG laser [J]. *Front Phys*, 2024, 12: 1374090.
- [79] Qian C, Duan X, Yao B, *et al.* 11.4 W long-wave infrared source based on ZnGeP₂ optical parametric amplifier [J]. *Opt Express*, 2018, 26(23): 30195.
- [80] Yao J, Yin W, Feng K, *et al.* Growth and characterization of BaGa₄Se₇ crystal [J]. *J Cryst Growth*, 2012, 346(1): 1-4.
- [81] Chen Y, Liu G Y, Wang R X, *et al.* Research progress of nonlinear crystal applied in mid- and long-wave infrared solid-state laser [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(8): 1379-1395. [陈毅, 刘高佑, 王瑞雪, 等. 非线性晶体应用于中长波红外固体激光器的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1379-1395.]
- [82] Wei J, Kumar S C, Ye H, *et al.* Performance characterization of mid-infrared difference-frequency-generation in orientation-patterned gallium phosphide [J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(3): 555-567.
- [83] Yang M, Huang D, Li L, *et al.* Preparation and characterization of quarter-wave plate at 12.4 μm based on CdSe single crystal [J]. *Mater Res Express*, 2022, 9(8): 085904.
- [84] Chen J, Lin C, Jiang X, *et al.* Honeycomb layered topology construction for exceptional long-wave infrared nonlinear optical crystals [J]. *Mater Horiz*, 2023, 10(8): 2876-2882.
- [85] Xu F, Xu X, Li B, *et al.* Hg₃AsS₄X (X=Cl and Br): Two Hg-based chalcogenides as long-wave infrared nonlinear optical crystals with superior comprehensive performances [J]. *Inorg Chem Front*, 2024, 11(7): 2105-2115.
- [86] Li C, Shi J, Liu Q, *et al.* Crystal growth and property characterization of a novel long-wave infrared nonlinear optical crystal BaHgGeSe₄ [J]. *Cryst Growth Des*, 2024, 24(22): 9804-9809.
- [87] Wang H, An R, Yang Z, *et al.* Synergically assembling advantageous groups toward high-performance infrared nonlinear optical materials A^{II}CdSiSe₄ (A^{II}=Sr, Ba) [J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(35): 2504210.

(责任编辑: 于白茹)