

基于玻璃材料的微球激光器的研究进展

李昂震¹, 王鹏飞^{1,2*}

¹哈尔滨工程大学理学院纤维集成光学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

²深圳大学光电工程学院光电子器件与系统重点实验室, 广东 深圳 518060

摘要 基于各种光学玻璃材料的微球激光器是一种回音壁模式的微纳激光器件。近年来,因其具有激光阈值低、线宽窄以及利于集成化等特点而得到广泛关注。石英玻璃以及各种类型的多组分玻璃微球激光器相继被报道。本文简要介绍玻璃微球腔的制备方法以及石英玻璃和各种多组分玻璃微球激光器的最新研究进展。

关键词 材料; 微球激光器玻璃材料; 回音壁模式; 激光; 微球谐振腔

中图分类号 O439

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.170616

Research Development of Glass-Based Microsphere Laser

Li Angzhen¹, Wang Pengfei^{1,2*}

¹Key Laboratory of In-fiber Integrated Optics of Ministry of Education, Science College, Harbin Engineering University, Harbin, Heilongjiang 150001, China;

²Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

Abstract Glass microsphere laser device is a kind of whispering-gallery mode micro-nano laser device. In recent years, it has attracted a lot of attention as its low threshold, narrow line width and integration advantages. Various types of glass microsphere laser device are reported continually. In this paper, the preparation methods of the whispering-gallery mode glass microsphere cavity and the latest research progress of silica and compound glass microsphere laser are briefly introduced.

Key words materials; microsphere laser glass material; whispering-gallery mode; laser; microsphere resonator

OCIS codes 160.2750; 140.3948; 140.3460

1 引言

自从 1960 年梅曼报道了世界上第一台红宝石固体激光器以来,激光技术在光通信技术、工业加工、生物医疗和军事科学等领域得到了大量的应用,极大地推进了社会生产生活的发展。同时,激光也成为诸如非线性光学、超快光子学和量子光学等基础科研领域的研究利器。经过几十年的飞速发展,各种类型的激光器相继问世。回音壁模式微球激光器是一种微纳激光器件,球形谐振腔可以将光约束

在微纳量级的腔内并保持稳定的行波传输模式。由于微球腔的高品质因数(Q 值)和极小的模式体积(V_m),回音壁模式光学微球激光器具有极低的阈值和非常窄的线宽^[1-3]。同时,由于回音壁模式微腔表面存在倏逝场,回音壁模式微球激光的输出强度及中心波长对环境极为敏感,故回音壁模式激光器在高灵敏度传感上也具有广泛的应用前景^[4]。

目前,已有多种类型的光学材料甚至生物材料被制备成回音壁模式微球腔并实现了激光输出^[5-10]。在各种材料中,玻璃是研究较早、应用较广

收稿日期: 2019-04-28; 修回日期: 2019-06-20; 录用日期: 2018-06-25

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项(2016YFE0126500)、国家自然科学基金面上项目(61575050)、中央高校基本科研业务费专项(HEUCFG201841)、黑龙江省自然科学基金(ZD2016012)、集成光电子国家重点联合实验室开放基金(IOSKL2016KF03)、教育部 111 引智基地项目(B13015)

* E-mail: pengfei.wang@dit.ie

的一种材料。可用于制备激光器件的激光玻璃种类繁多,通过选用不同的玻璃基质可以满足诸如高稀土掺杂浓度、低声子能量、良好的化学稳定性、机械强度和对其特定波段高透过率等各种不同的要求^[11]。此外,光学玻璃的制备工艺成熟,成本低廉,适合大规模生产。综上,以玻璃材料作为激光介质的激光器在科研和应用领域都具有极其重要的价值。本文简要介绍了回音壁模式微球腔的一些基本理论基础,玻璃微球的制备方法,以及基于各种玻璃材料的微球激光器的最新研究进展。

2 回音壁模式微球腔的理论基础

2.1 回音壁模式微球腔的模式与光场分布

1908年,Mie在研究微球形介质对光的散射时发现光在微球腔中的共振现象^[12],并且在理论上研究了球形腔内的模式分布。根据麦克斯韦方程组,在球坐标系下(r 表示径向距离, φ 表示方位角, θ 表示仰角),半径为 r_0 的微球腔的电磁场分布 ψ 可以表示为^[12]

$$\psi = AZ_l(krn_s)P_l^m(\cos\theta)\exp(\pm im\varphi), \quad (1)$$

式中: A 为常数; k 为波数; n_s 为介质折射率; l 为电磁场在赤道面的波节数,称为角向模式数; m 为电磁场在经线方向上的波节数,称为方位角模式数; $P_l^m(\cos\theta)$ 为关联勒让德函数; $Z_l(krn_s)$ 为球贝塞尔函数或汉克尔函数。结合微球腔的边界条件, $Z_l(krn_s)$ 表达式为

$$Z_l = \begin{cases} J_l(krn_s), & r < r_0 \\ J_l(krn_s)\exp[-\alpha(r-r_0)], & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (2)$$

式中: $J_l(krn_s)$ 为球贝塞尔函数。由(2)式可得,在球腔内部,电磁场沿径向存在 n 个极大值, n 的值描述了电磁场在径向的模式分布,称为径向模式数。而在球腔外部,电磁场沿径向以指数形式衰减,此即为微球外表面附近的倏逝场。倏逝场的存在使得微球内部的电磁场具有和外部电磁场相互作用的可能,因此可采用诸如拉锥光纤耦合或棱镜耦合等近场耦合方式有效实现将光耦合进出微球腔。综上,回音壁模式微球腔的模式与光场分布可以由 n, l, m 以及电磁场的偏振态4个量描述。通常,称 $n=1, l=m$ 的模式为基模。

2.2 表征回音壁模式微球腔的重要参数

微球腔的品质因子描述腔对能量的储存能力,是表征微球腔质量的一个重要参数,其值可以表示为^[12]

$$Q^{-1} = Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{abs}}^{-1} + Q_{\text{scat}}^{-1} + Q_{\text{coup}}^{-1}, \quad (3)$$

式中: Q_{rad} 表示辐射损耗,是电磁波在弯曲表面产生的

损耗; Q_{abs} 表示吸收损耗,是介质材料对电磁波的吸收导致的损耗; Q_{scat} 表示散射损耗,是由微球表面起伏导致的损耗; Q_{coup} 表示耦合损耗,是微球腔与耦合器件作用时产生的损耗。4项损耗共同决定微腔的 Q 值。

描述微球腔的另一项重要参数是球腔的模式体积,其描述球腔对电磁场的空间约束能力。定义其为电磁场的能量密度在整个空间的积分除以能量密度的最大值,表达式为

$$V_m = \frac{\int \rho dv}{\max(\rho)}, \quad (4)$$

式中: ρ 为电磁场的能量密度; dv 为体积微元。

3 玻璃微球腔的制备

目前,关于玻璃微球腔的制备方法主要有三种,分别是熔融玻璃纤维制备微球,通过溶胶-凝胶法制备稀土掺杂的玻璃微球,以及玻璃粉高温熔融法。

3.1 熔融玻璃纤维

利用 CO_2 激光器、电弧放电或高温陶瓷等加热熔融玻璃纤维的方式制备微球是一种非常简便的制备方法。该方法被广泛用于制备石英玻璃及各种多组分玻璃微球腔,且制备出的微球腔具有良好的球形度及 Q 值,但该制备方法所制备的微球带有一个玻璃纤维纤杆,限制了微球激光器的集成化。不同文献中报道的熔融玻璃纤维制备微球的过程略有差异,但方法大致相同。一般先将玻璃纤维加热拉伸,形成锥腰直径为几到几十微米的锥形纤维,然后在锥腰附近剪断,最后高温加热熔融锥形纤维末端。熔融的玻璃纤维在表面张力的作用下可以形成 Q 值非常高的微球。1989年,俄国Braginsky等^[13]采用 CO_2 激光熔融石英光纤的方法首次制备出了直径在 $40\sim 400\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 微球腔,其 Q 值达到了 10^8 。1996年,Gorodetsky等^[14]制备出在 $633\ \text{nm}$ 处 Q 值达到 $(0.8\pm 0.1)\times 10^{10}$ 的 SiO_2 微球腔。不久后在 $670, 780, 850\ \text{nm}$ 处相近 Q 值的 SiO_2 微球腔也被报道^[15]。

熔融玻璃纤维制备微球的方法可以用于多种玻璃材料。但根据各种玻璃的不同特点,在制备难度和具体操作方法上有所不同。氧化物玻璃化学稳定性和机械强度相对较好,制备较为容易。图1为用熔融玻璃纤维的方法制备的几个不同种类氧化物玻璃的微球,分别为图1(a) SiO_2 玻璃微球^[16],图1(b)硝酸盐玻璃微球^[17],图1(c)磷酸盐玻璃微球^[18],图1(d)钨酸盐玻璃微球^[19]。

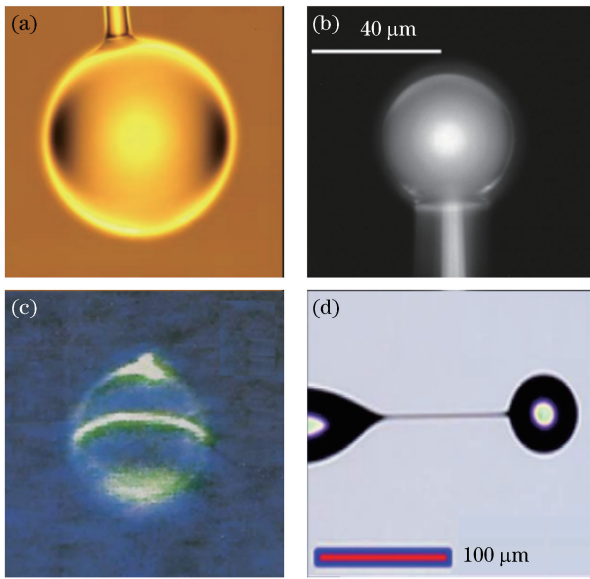
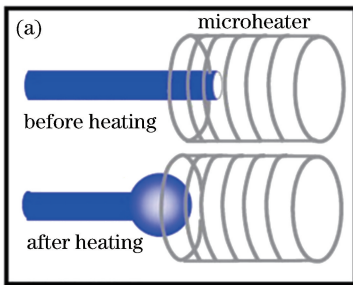


图1 几种氧化物玻璃微球。(a) SiO_2 玻璃微球；(b) 碲酸盐玻璃微球；(c) 磷酸盐玻璃微球；(d) 锗酸盐玻璃微球

Fig. 1 Several oxide glass microspheres. (a) SiO_2 glass microsphere; (b) tellurite glass microsphere; (c) phosphate glass microsphere; (d) germanate glass microsphere

氟化物玻璃在制备过程中析晶倾向严重,这使得制备高 Q 值的氟化物玻璃微球相比于氧化物玻璃难度要大。Way 等^[20]报道一种通过使用圆柱形微型加热器为热源熔融玻璃纤维制备氟化物玻璃微球的方



法。圆柱形加热器使光纤末端受热更均匀从而可以提高微球的球形度。实验中通过调节圆柱形加热器中脉冲电流的时间来控制加热时间,当加热器中氟化物光纤末端受热后,因表面张力作用收缩成为微球腔,并离开加热器快速冷却,该方法有效减少了玻璃析晶程度。图 2(a)为该微球制备工艺的示意图^[19],图 2(b)为用该方法制备的 ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN)玻璃微球^[19]。实验中制备的 ZBLAN 玻璃微球在 1551 nm 处的 Q 值达到 9.1×10^6 。

硫系玻璃的制备工艺复杂,所以制备高 Q 值的硫系玻璃微球也有较大难度。2008 年,Grillet 等^[21]通过熔融 As_2Se_3 硫系光纤制备了直径为 $9.2 \mu\text{m}$ 的微球,微球的 Q 值达到 2×10^4 。2009 年,Broaddus 等^[22]提出三步法制备硫系微球,首先使用铂金加热器在 As_2Se_3 硫系光纤中间拉制一个腰部直径 $15 \mu\text{m}$ 左右的光纤锥,如图 3(a)所示;然后在锥腰部旁 $400 \sim 1200 \mu\text{m}$ 处将光纤剪断,这样光纤尾部便形成一个凸起,如图 3(b)所示,实验中通过控制凸起的大小可以制备出直径 $55 \sim 400 \mu\text{m}$ 大小不同的微球;最后加热熔融凸起部分形成微球,如图 3(c)所示。通过该方法制备出的硫系玻璃微球在 1550 nm 处 Q 值达到 2×10^6 。2013 年,Wang 等^[23]利用高温陶瓷加热熔融 As_2S_3 硫系光纤制备出硫系微球,并用聚合物对其进行封装,其封装硫系微球 Q 值达到 1.8×10^5 。

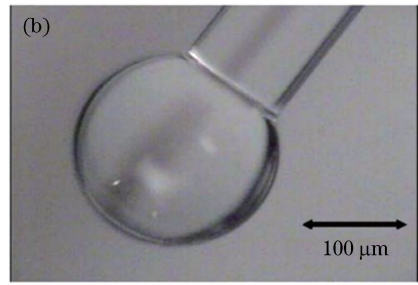


图2 微球的制备过程。(a)微球制备工艺示意图;(b) ZBLAN 光纤制备的微球腔(图片经过优化处理)

Fig. 2 Fabrication process of microsphere. (a) Diagram of the microsphere fabrication process; (b) microsphere cavity prepared by ZBLAN fiber (the picture is processed optimization)

用熔融玻璃纤维制备的微球带有一个玻璃纤维杆,但因回音壁模式微球腔中光主要集中在赤道处,故球极点处杆对腔的品质造成的影响可以忽略^[24-25]。通常纤维杆被用于固定微球以方便耦合,但近年来纤维杆的一些其他用途开始受到关注。2017 年,Murphy 等^[26]报道一种利用微球带有的纤维杆进行精密控制耦合的方法。实验中将 980 nm 激光打入纤维杆中,通过用 980 nm 激光加热微球

与纤维杆的连接处,实现微球腔与锥形光纤耦合距离的精密调控。微球腔位置的调节范围从 $(0.61 \pm 0.13) \mu\text{m}$ 到 $(3.49 \pm 0.13) \mu\text{m}$ 。

3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种湿化学制备材料的方法,其以液态化学试剂或溶胶为原料在远低于传统玻璃烧制温度的条件下即可制备玻璃陶瓷或薄膜^[27-28]。实验室中一般采用熔融单模通信光纤的方法制备无掺

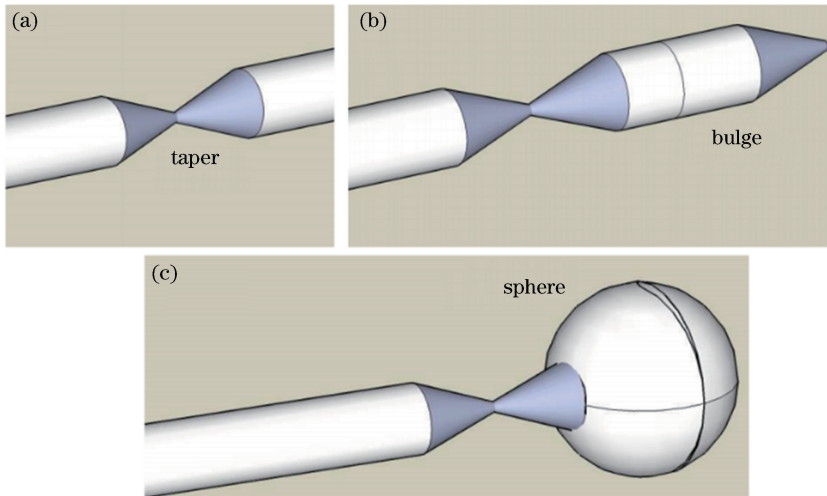


图3 三步法制备微球。(a)锥腰直径为 $15\ \mu\text{m}$ 的光纤锥;(b)在光纤锥腰部附近剪断光纤形成的凸起;
(c)凸起部位受热熔融形成 As_2Se_3 玻璃微球

Fig. 3 Microsphere fabrication process of the three-step method. (a) Taper with $15\text{-}\mu\text{m}$ waist; (b) bulge formed by shearing optical fiber near the waist of taper; (c) As_2Se_3 glass microsphere formed by thermal melting at bluge

杂 SiO_2 微球,而溶胶-凝胶法因其制备简单且可以灵活控制掺杂浓度,成为制备掺稀土离子 SiO_2 微球的理想方法。不同文献所报道的溶胶-凝胶法制备掺杂微球过程略有差异,一般是通过在无掺杂的 SiO_2 微球表面涂覆掺有稀土离子的溶胶后在远低于 SiO_2 软化温度($\sim 1700\ \text{C}$)的条件下热处理形成薄膜^[29-30],该方法将掺杂离子以硅基薄膜的形式

包覆于微球表面。此外,通过无掺杂的 SiO_2 微球表面涂覆溶胶后再次高温(大于 SiO_2 软化温度)熔融微球,形成内部均匀掺杂微球的方法也有报道^[16, 31]。图4(a)为通过熔融单模通信光纤制备的无掺杂 SiO_2 微球^[16],图4(b)为涂覆掺有稀土离子溶胶的微球^[16],图4(c)为将涂覆溶胶的微球再次熔融形成的掺有稀土离子的微球^[16]。

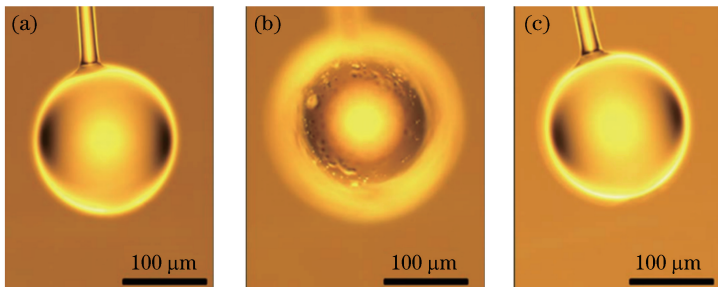


图4 溶胶-凝胶法制备的微球。(a)未掺杂的 SiO_2 微球;(b)表面涂覆有溶胶的 SiO_2 微球;
(c)再次熔融形成的掺有 $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ 的微球

Fig. 4 Microspheres prepared by sol-gel method. (a) Undoped SiO_2 microsphere; (b) solution-coated SiO_2 microsphere; (c) $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ co-doped microsphere formed by re-melting

3.3 玻璃粉高温熔融法

玻璃粉高温熔融法是一种可以大批量制备玻璃微球的方法。该方法将玻璃研磨成粉末后倒入竖直放置且通有自下而上适当流量的保护气体(氮气或稀有气体)的高温炉膛中。玻璃粉末在高温环境下熔融并因表面张力的作用形成微球。保护气体一方面减小了玻璃粉末的下落速度从而增加其在高温炉膛内的时间,另一方面也起到使玻璃粉末隔离空气

的作用^[32]。对于一些对环境要求并不苛刻的玻璃材料,不通入保护气体也可以形成微球^[33]。与熔融玻璃纤维和溶胶-凝胶法不同,该方法制备的微球没有纤维杆。该方法的优点是可以一次制备大量直径不同的微球,便于后续实验挑选也有利于微球激光器的集成化与商用化。图5为用该方法制备的微球图片,其中图5(a)为硝酸盐玻璃微球^[33],图5(b)为硫系玻璃微球^[34]。

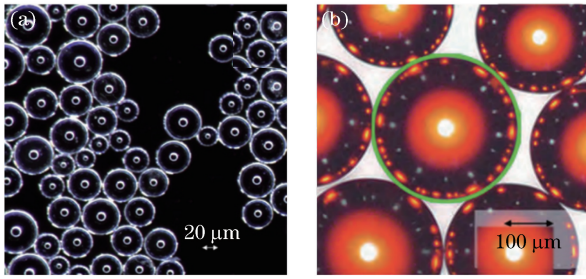


图5 熔融玻璃粉法制备的微球。(a)碲酸盐玻璃微球;(b)硫系玻璃微球

Fig. 5 Microspheres fabricated by powder floating method. (a) Tellurite glass microspheres; (b) chalcogenide glass microspheres

4 石英玻璃与多组分玻璃微球激光器

4.1 石英玻璃与多组分氧化物玻璃微球激光器

石英玻璃是一种由高纯 SiO_2 组成的非晶态玻璃。石英玻璃具有机械性能好、化学性质稳定、在可见光及近红外波段拥有良好的透过性等优点。1996年, Sandoghdar 等^[35]报道了掺 Nd^{3+} 的 SiO_2 微球激光器。实验中利用 CO_2 激光器熔融掺 Nd^{3+} 的 SiO_2 光纤制备微球腔并通过棱镜耦合的方式实现了 1060~1090 nm 附近的多模激光输出, 阈值为 200 nW。2003年, Yang 等^[29]用溶胶-凝胶法制备掺 Er^{3+} 的 SiO_2 微球激光器, 实现了在 1550 nm

附近的单模激光输出, 其阈值为 28 μW , 如图 6(a) 所示。除稀土掺杂微球激光器外, 回音壁模式光学微腔也非常适合非线性光学的研究^[13]。2002年, Spillane 等^[36]利用 CO_2 激光器熔融 SiO_2 光纤制备的微球中成功观测到了拉曼激光, 激光阈值为 50 μW 。图 6(b) 中 1670 nm 附近的激光为直径 70 μm 的石英微球在 2 mW 的 1555 nm 泵浦激光激发下产生的拉曼激光, 实验中还同时观察到泵浦激光与拉曼激光的四波混频现象。2015年, Guo 等^[37]报道了基于高 Q 值石英微球的布里渊激光。此外也有利用微球激发量子点等材料实现激光输出的报道, 1999年, Pelton 等^[38]将 InAs/GaAs 量子点放置在微球腔附近, 通过捕获单个 InAs/GaAs 量子点实现了极低阈值的微球激光器。2004年, Shopova 等^[39]将 HgTe 量子点涂覆在 SiO_2 微球表面实现了室温下的低阈值激光器, 实验中以 830 nm 激光器作为泵浦, 通过改变量子点的大小和组成得到 1240~1780 nm 波长的激光。石英玻璃虽然具有化学性质稳定、机械强度高优点, 但石英玻璃声子能量高(约 1100 cm^{-1})^[11], 稀土离子在石英玻璃中发光效率很低, 甚至有些能级跃迁过程在石英玻璃这样的高声子能量玻璃中不能发光。另外, SiO_2 玻璃中稀土溶解度非常低^[11]。这些问题限制其在稀土上转换发光或中红外激光等领域的应用。

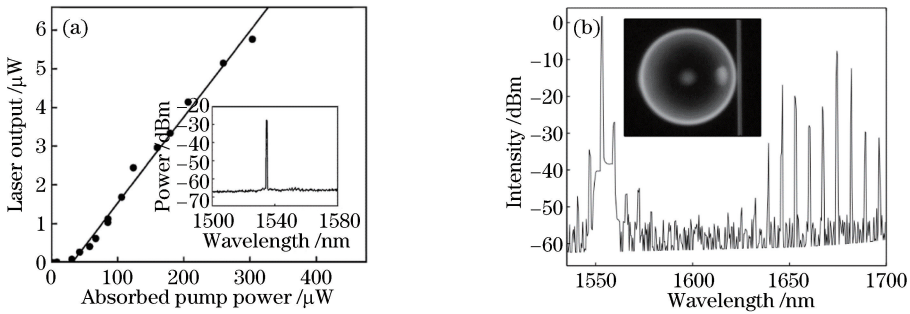


图6 石英玻璃微球中的激光与非线性效应现象。(a)激光功率与吸收泵浦功率的关系, 插图微球激光光谱;(b) 1670 nm 附近的激光为直径 70 μm 的石英微球在 2 mW 的 1555 nm 泵浦激光激发下产生的拉曼激光, 插图纤维锥体耦合的微球

Fig. 6 Laser and nonlinear effect in silica microspheres. (a) Laser output power versus absorbed pump power in the microsphere laser. The inset shows the spectrum of the microsphere laser; (b) spectrum of a 70- μm -diameter silica microsphere laser with 2-mW pump power at 1555 nm. The inset shows a microsphere coupled to a fiber taper

多组分氧化物玻璃包括硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、碲酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等。虽然磷酸盐玻璃声子能量也较高^[40], 但是其具有稀土离子掺杂浓度大(是石英玻璃的 100 倍)且非线性系数低的特点, 非常适合做大功率激光器, 是一种被广泛

应用于激光玻璃的材料^[41], 因此磷酸盐玻璃微球激光器也得到广泛的研究^[42-45]。碲酸盐玻璃是一种以 TeO_2 为玻璃形成体, 其他氧化物作为修饰体的重金属氧化物玻璃。碲酸盐玻璃在红外波段具有较宽的透过范围(6 μm)、较低的声子能量(600~

800 cm^{-1})、较为稳定的化学性质和稀土掺杂浓度高等特点^[46-47],因此碲酸盐玻璃中可以实现很多石英玻璃无法实现的激光。有关碲酸盐玻璃微球的激光器被大量报道^[17, 33, 48-53],例如 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 向 $^3\text{F}_4$ 能级跃迁过程中可以发出波长位于 1.47 μm 附近的光,但是要实现 Tm^{3+} 的 1.47 μm 激光存在两个问题:一方面,由于 Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 能级寿命比 $^3\text{F}_4$ 的能级寿命短,不满足离子数反转的条件,无法形成激光^[54];另一方面, Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 向 $^3\text{F}_4$ 能级跃迁过程同时存在辐射跃迁和无辐射跃迁,而在普通的石英光纤等声子能量较高的材料中,该能级跃迁主要为无辐射跃迁,很难发光^[46]。因此具有低声子能量且在近红外波段有良好透过率的碲酸盐玻璃成为实现 Tm^{3+} 的 1.47 μm 激光的理想材料。2005 年, Wu 等^[55]通过 Tm^{3+} 自身 1.9 μm 的辐射解决了离子数反转问题,在碲酸盐玻璃微球中实现了 1.47 μm 波段的激光。2019 年, Li 等^[56]通过 Tm^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量传递解决了粒子数反转问题,制备了掺 Tm^{3+} - Ho^{3+} 碲酸盐玻璃微球 1.47 μm 波段激光器。锗酸盐玻璃是一种具有较低声子能量(约 900 cm^{-1})、良好的热稳定性和玻璃形成能力的氧化物玻璃^[11]。锗酸盐玻璃在 0.4~5.0 μm 均有较好的透过率^[57],也是一种非常理想的激光玻璃材料。2017 年, Fang 等^[19]报道了一种掺重金属铋离子的锗酸盐玻璃微球激光器,实现了 1.3 μm 的激光输出。除此之外,还有很多关于氧化物玻璃微球激光的报道^[31, 42, 44, 58-63]。

4.2 氟化物玻璃微球激光器

氟化物玻璃是指阴离子为氟离子的一类玻璃。氟化物玻璃有很多类型,目前研究比较多的有氟锆、氟铝和氟铟玻璃等。氟锆玻璃是以 ZrF_4 为玻璃主要成分,且与一些玻璃修饰体共同组成的氟化物玻璃。氟锆玻璃是氟化物玻璃中玻璃形成能力相对比较好的一种材料,受到广泛研究的 ZBLAN 玻璃便是氟锆玻璃的一种。氟铝玻璃是以 AlF_3 为玻璃主要成分的氟化物玻璃^[64],其玻璃形成能力不如氟锆玻璃,但其化学性能和机械性能要优于氟锆玻璃。氟化物玻璃具有声子能量低、稀土离子掺杂浓度高、在中红外波段有良好的透过率等特点^[11]。基于其独特的结构性能,氟化物玻璃相比于氧化物玻璃在中红外发光和上转换发光中有很大的优势。所以有关氟化物玻璃的微球激光器也受到了广泛研究^[65-68]。1996 年, Miura 等^[69]将熔融态的掺 Nd^{3+} 氟化物玻璃通入液氮再进行化学抛光首次制备出氟

化物玻璃微球并实现了微球激光。实验中采用 800 nm 的泵浦激光,以空间光耦合的方式实现了 1050~1060 nm 波段的单模和多模激光。1999 年, Lissillour 等^[70]通过熔融 ZBLAN 玻璃粉末的方式制备 ZBLAN 玻璃微球并报道了掺 Er^{3+} 的 ZBLAN 微球激光,实验中采用棱镜耦合的方式实现了 1550 nm 附近的单模和多模微球激光。2014 年, Deng 等^[71]报道了中红外 ZBLAN 玻璃微球激光器。该激光器以 980 nm 激光泵浦掺 Er^{3+} 的 ZBLAN 玻璃微球腔,实现了 2.7 μm 附近的激光,阈值功率小于 150 μW ,这是首次以玻璃为材料的中红外波段的微球激光器的报道。除 ZBLAN 玻璃外,其他的氟化物玻璃微球激光器也有报道,2019 年, Zhao 等^[72]报道了一种掺 Tm^{3+} 的 ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3 (ZBYA) 组分的氟化物玻璃微球激光,实现了 2.0 μm 附近的激光。

4.3 硫系玻璃微球激光器

硫系玻璃是指以 S、Se、Te 为主并引入一定量的其他类金属元素所形成的玻璃。硫系玻璃是一种高折射率、高非线性的玻璃。硫系玻璃的密度大、键强弱、禁带宽度小(一般为 1~3 eV)、声子能量很低(一般小于 350 cm^{-1})^[73-74]。一些组分的硫系玻璃的透红外截止波长可以达到 25 μm ^[75],这是氧化物玻璃和氟化物玻璃都很难达到的,所以硫系玻璃在红外光学等领域有巨大的价值。伴随着硫系玻璃材料研究的不断深入,关于硫系玻璃微球激光器的报道也日益增加。2010 年, Elliott 等^[76]报道掺 Nd^{3+} 的硫系玻璃 (Ga_2S_3 - La_2S_3) 微球激光器,实现了在 1075~1086 nm 波段的单模和多模激光。2015 年, Li 等^[77]报道掺 Nd^{3+} 的锗镓硫化物 (GeS_2 - Ga_2S_3 - CsI) 玻璃微球激光器,实现了 1075 nm 附近的单模和多模微球激光,微球腔的 Q 值达到 6×10^4 。2018 年, Yang 等^[34]报道掺 Tm^{3+} 的硫系 (Ge - Ga - Sb - S) 玻璃微球激光,实现了 1907 nm 附近的激光输出,微球腔 Q 值达到 10^5 。硫系玻璃作为激光玻璃相较于其他玻璃基质,其最大的优点在于极低的声子能量和中红外波段良好的透过率。然而目前关于硫系微球激光器的报道主要在中红外波段,相信不久将有中红外波段的硫系玻璃微球激光器的报道。

4.4 其他多组分玻璃微球激光器

为满足社会发展对光功能玻璃的各种需求,近几十年来多种类型的光功能玻璃得到了广泛研究,这些玻璃都有着各自独特的性质和优点,将这些优点综合在一起成为当前的研究热点。于是诸如氟

硅、氟磷、磷硅酸盐玻璃等将不同种类玻璃组分结合在一起复合多组分玻璃相继被报道^[78-83]。虽然氟化物玻璃在中红外发光和上转换发光中有很大的优势,但是氟化物玻璃的化学稳定性与机械强度比较差,这些缺点限制了氟化物的实际应用。单纯依靠调整氟化物玻璃的组分并不能使其化学稳定性和机械强度得到大幅改善,而在氟化物玻璃中引入其他种类的玻璃成分则可以达到增强玻璃化学稳定性的目的。氟硅玻璃是一种将 SiO₂ 和氟化物玻璃结合起来的复合多组分玻璃。传统的氟化物玻璃的制备过程必须处于氮气或稀有气体中以隔绝氧气和水分,而氟硅玻璃在空气条件下即可制备。2018年, Wang 等^[84]报道了 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺的氟硅玻璃上转换微球激光器,实验中以 980 nm 激光器作为泵浦,实现了波长为 545.57 nm 的单模激光,阈值为 52.5 μW。磷硅酸盐玻璃是一种结合了磷酸盐和 SiO₂ 的多组分氧化物玻璃。2014年, Wu 等^[85]报道一种 Er³⁺-Yb³⁺ 共掺的磷硅酸盐玻璃微球激光器,实现了在 1545 nm 附近的单模和多模激光,同时观测到了 Er³⁺ 在 521, 532, 544 nm 处的上转换发光。

5 结 论

回音壁模式玻璃微球激光器因其低阈值、窄线宽等优点成为国内外关注的一个热门研究领域。本文简要介绍了玻璃微球腔的制备方法以及玻璃微球激光器的研究进展。虽然关于玻璃微球激光器的研究已有二十余年,但目前相关研究仍基本停留在实验室研究阶段。可以预见,随着各种类型的激光玻璃材料研究的不断深入,更多波段的新型的玻璃微球激光器将会被报道。同时,随着微纳加工技术的不断发展,相信更多的玻璃微球激光器将走出实验室,服务于社会生产生活。

参 考 文 献

- [1] Vahala K J. Optical microcavities[J]. *Nature*, 2003, 424(6950): 839-846.
- [2] He L N, Özdemir Ş K, Yang L. Whispering gallery microcavity lasers[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(1): 60-82.
- [3] Ward J, Benson O. WGM microresonators: sensing, lasing and fundamental optics with microspheres[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(4): 553-570.
- [4] He L N, Özdemir Ş K, Zhu J G, *et al.* Detecting single viruses and nanoparticles using whispering gallery microlasers [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(7): 428-432.
- [5] Zhu G Y, Xu C X, Cai L S, *et al.* Lasing behavior modulation for ZnO whispering-gallery microcavities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6195-6201.
- [6] Yakunin S, Protesescu L, Krieg F, *et al.* Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8056.
- [7] Tang B, Dong H X, Sun L X, *et al.* Single-mode lasers based on cesium lead halide perovskite submicron spheres [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10681-10688.
- [8] Che K J, Tang D Y, Ren C Y, *et al.* Thermal characteristics of Brillouin microsphere lasers [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2018, 54(3): 1000108.
- [9] Wang X X, Xu C X, Qin F F, *et al.* Ultraviolet lasing in Zn-rich ZnO microspheres fabricated by laser ablation [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17852-17857.
- [10] Ta V D, Caixeiro S, Fernandes F M, *et al.* Microsphere solid-state biolasers [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(8): 1601022.
- [11] Wang W C, Zhou B, Xu S H, *et al.* Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 101: 90-171.
- [12] Chiasera A, Dumeige Y, Féron P, *et al.* Spherical whispering-gallery-mode microresonators [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2010, 4(3): 457-482.
- [13] Braginsky V B, Gorodetsky M L, Ilchenko V S. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes [J]. *Physics Letters A*, 1989, 137(7/8): 393-397.
- [14] Gorodetsky M L, Savchenkov A A, Ilchenko V S. Ultimate Q of optical microsphere resonators [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(7): 453-455.
- [15] Vernooij D W, Ilchenko V S, Mabuchi H, *et al.* High-Q measurements of fused-silica microspheres in the near infrared [J]. *Optics Letters*, 1998, 23(4): 247-249.
- [16] Li A Z, Yu J B, Zhang M, *et al.* An Yb³⁺-Ho³⁺ codoped glass microsphere laser in the 2.0 μm wavelength regions [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, 30(17): 1543-1546.
- [17] Vanier F, Côté F, Amraoui M E, *et al.* Low-threshold lasing at 1975 nm in thulium-doped tellurite

- glass microspheres [J]. *Optics Letters*, 2015, 40 (22): 5227-5230.
- [18] Cai M, Painter O, Vahala K J, *et al.* Fiber-coupled microsphere laser[J]. *Optics Letters*, 2000, 25(19): 1430-1432.
- [19] Fang Z J, Chormaic S N, Wang S Y, *et al.* Bismuth-doped glass microsphere lasers [J]. *Photonics Research*, 2017, 5(6): 740-744.
- [20] Way B, Jain R K, Hossein-Zadeh M. High-Q microresonators for mid-IR light sources and molecular sensors[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(21): 4389-4391.
- [21] Grillet C, Magi E, Eggleton B J. Fiber taper coupling to chalcogenide microsphere modes [C]// 2008 Conference on Lasers and Electro-Optics, May 4-8, 2008, San Jose, CA, USA. Washington, D. C.: OSA, 2008: CFO7.
- [22] Broaddus D H, Foster M A, Agha I H, *et al.* Silicon-waveguide-coupled high-Q chalcogenide microspheres[J]. *Optics Express*, 2009, 17 (8): 5998-6003.
- [23] Wang P F, Ding M, Lee T, *et al.* Packaged chalcogenide microsphere resonator with high Q-factor[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(13): 131110.
- [24] Zou C L, Shu F J, Sun F W, *et al.* Theory of free space coupling to high-Q whispering gallery modes [J]. *Optics Express*, 2013, 21(8): 9982-9995.
- [25] Little B E, Laine J P, Haus H A. Analytic theory of coupling from tapered fibers and half-blocks into microsphere resonators [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1999, 17(4): 704-715.
- [26] Murphy R M J, Lei F C, Ward J M, *et al.* All-optical nanopositioning of high-Q silica microspheres [J]. *Optics Express*, 2017, 25(12): 13101-13106.
- [27] Hench L L, West J K. The sol-gel process [J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90(1): 33-72.
- [28] Danks A E, Hall S R, Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(2): 91-112.
- [29] Yang L, Vahala K J. Gain functionalization of silica microresonators[J]. *Optics Letters*, 2003, 28(8): 592-594.
- [30] Peng L X, Huang Y T, Duan Y F, *et al.* 2 μm laser oscillation of $\text{Ho}^{3+} : \text{Tm}^{3+}$ -codoped silica microspheres[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(26): 7469-7473.
- [31] Li A Z, Zhang J Q, Zhang M, *et al.* Effect of Tm^{3+} concentration on the emission wavelength shift in Tm^{3+} -doped silica microsphere lasers [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(18): 4325-4328.
- [32] Yang Z S, Wu Y H, Zhang X D, *et al.* Low temperature fabrication of chalcogenide microsphere resonators for thermal sensing [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2017, 29(1): 66-69.
- [33] Yang Z S, Wu Y H, Yang K, *et al.* Fabrication and characterization of Tm^{3+} - Ho^{3+} co-doped tellurite glass microsphere lasers operating at $\sim 2.1 \mu\text{m}$ [J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 524-528.
- [34] Yang K, Dai S X, Wu Y H, *et al.* Fabrication and characterization of Ge-Ga-Sb-S glass microsphere lasers operating at $\sim 1.9 \mu\text{m}$ [J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(11): 117701.
- [35] Sandoghdar V, Treussart F, Hare J, *et al.* Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser [J]. *Physical Review A*, 1996, 54 (3): R1777-R1780.
- [36] Spillane S M, Kippenberg T J, Vahala K J. Ultralow-threshold Raman laser using a spherical dielectric microcavity[J]. *Nature*, 2002, 415(6872): 621-623.
- [37] Guo C L, Che K J, Cai Z P, *et al.* Ultralow-threshold cascaded Brillouin microlaser for tunable microwave generation[J]. *Optics Letters*, 2015, 40 (21): 4971-4974.
- [38] Pelton M, Yamamoto Y. Ultralow threshold laser using a single quantum dot and a microsphere cavity [J]. *Physical Review A*, 1999, 59(3): 2418-2421.
- [39] Shopova S I, Farca G, Rosenberger A T, *et al.* Microsphere whispering-gallery-mode laser using HgTe quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(25): 6101-6103.
- [40] Lousteau J, Boetti N G, Negro D, *et al.* Photonic glasses for IR and mid-IR spectral range [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10564: 1056435.
- [41] Boetti N G, Pugliese D, Ceci-Ginistrelli E, *et al.* Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers: a review[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(12): 1295.
- [42] Li M Q, Gan J L, Zhang Z S, *et al.* Single mode compound microsphere laser [J]. *Optics Communications*, 2018, 420: 1-5.
- [43] Dong C H, Xiao Y F, Han Z F, *et al.* Low-threshold microlaser in Er : Yb phosphate glass coated microsphere[J]. *IEEE Photonics Technology*

- Letters, 2008, 20(5): 342-344.
- [44] Chen S Y, Sun T, Grattan K T V, *et al.* Characteristics of Er and Er-Yb-Cr doped phosphate microsphere fibre lasers[J]. Optics Communications, 2009, 282(18): 3765-3769.
- [45] Ward J M, Chormaic S N. Thermo-optical tuning of whispering gallery modes in Er : Yb co-doped phosphate glass microspheres[J]. Applied Physics B, 2010, 100(4): 847-850.
- [46] Wang J S, Vogel E M, Snitzer E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices [J]. Optical Materials, 1994, 3(3): 187-203.
- [47] Madden S J, Vu K T. High-performance integrated optics with tellurite glasses: status and prospects[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2012, 3(4): 289-298.
- [48] Sasagawa K, Yonezawa Z O, Iwai R, *et al.* S-band Tm³⁺-doped tellurite glass microsphere laser via a cascade process[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(19): 4325-4327.
- [49] Peng X, Song F, Jiang S B, *et al.* Fiber-taper-coupled L-band Er³⁺-doped tellurite glass microsphere laser [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(10): 1497-1499.
- [50] Sasagawa K, Kusawake K, Ohta J, *et al.* Nd-doped tellurite glass microsphere laser [J]. Electronics Letters, 2002, 38(22): 1355-1357.
- [51] Kishi T, Kumagai T, Yano T, *et al.* On-chip fabrication of air-bubble-containing Nd³⁺-doped tellurite glass microsphere for laser emission[J]. AIP Advances, 2012, 2(4): 042169.
- [52] Wu J F, Jiang S B, Qua T, *et al.* 2 μm lasing from highly thulium doped tellurite glass microsphere[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(21): 211118.
- [53] Kishi T, Kumagai T, Shibuya S, *et al.* Quasi-single mode laser output from a terrace structure added on a Nd³⁺-doped tellurite-glass microsphere prepared using localized laser heating [J]. Optics Express, 2015, 23(16): 20629-20635.
- [54] Percival R M, Szebesta D, Williams J R, *et al.* Diode pumped operation of thulium doped fluoride fibre amplifier suitable for first window systems[J]. Electronics Letters, 1994, 30(19): 1598-1599.
- [55] Wu J F, Jiang S B, Peyghambarian N. 1.5-μm-band thulium-doped microsphere laser originating from self-terminating transition [J]. Optics Express, 2005, 13(25): 10129-10133.
- [56] Li A Z, Li W H, Zhang M, *et al.* Tm³⁺-Ho³⁺ codoped tellurite glass microsphere laser in the 1.47 μm wavelength region [J]. Optics Letters, 2019, 44(3): 511-513.
- [57] Jha A, Richards B, Jose G, *et al.* Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(8): 1426-1491.
- [58] Murugan G S, Zervas M N, Panitchob Y, *et al.* Integrated Nd-doped borosilicate glass microsphere laser[J]. Optics Letters, 2011, 36(1): 73-75.
- [59] Dong C H, Yang Y, Shen Y L, *et al.* Observation of microlaser with Er-doped phosphate glass coated microsphere pumped by 780 nm [J]. Optics Communications, 2010, 283(24): 5117-5120.
- [60] Pal A, Chen S Y, Sen R, *et al.* A high-Q low threshold thulium-doped silica microsphere laser in the 2 μm wavelength region designed for gas sensing applications[J]. Laser Physics Letters, 2013, 10(8): 085101.
- [61] Huang Y T, Guo C L, Huang Y, *et al.* Ytterbium-doped silica microsphere laser [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 278/279/280: 1063-1067.
- [62] Fan H B, Hua S Y, Jiang X S, *et al.* Demonstration of an erbium-doped microsphere laser on a silicon chip [J]. Laser Physics Letters, 2013, 10(10): 105809.
- [63] Li Q L, Huang Y T, Lin Y J, *et al.* Ultralow-threshold laser in a Nd³⁺ doped silica microsphere [J]. Optics Communications, 2015, 356: 368-372.
- [64] Iqbal T, Shahriari M R, Merberg G, *et al.* Synthesis, characterization, and potential application of highly chemically durable glasses based on AlF₃ [J]. Journal of Materials Research, 1991, 6(2): 401-406.
- [65] Stephen G, Xu H Y, Cai Z P, *et al.* Er : ZBLALiP whispering-gallery mode lasers at 1550-nm investigation of red-shift due to pump intensity[J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4629: 181-189.
- [66] Mortier M, Goldner P, Féron P, *et al.* New fluoride glasses for laser applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 326/327: 505-509.
- [67] Cai Z P, Xu H Y, Stéphan G M, *et al.* Red-shift in Er : ZBLALiP whispering gallery mode laser [J]. Optics Communications, 2004, 229: 311-315.
- [68] Shortt B, Carey R, Chormaic S N. Characterization of Er:ZBNA microspherical lasers[J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5827: 47-57.
- [69] Miura K, Tanaka K, Hirao K. Laser oscillation of a

- Nd³⁺-doped fluoride glass microsphere[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15(21): 1854-1857.
- [70] Lissillour F, Feron P, Dubreuil N, *et al.* Whispering-gallery mode Er-ZBLAN microlasers at 1.56 μm [J]. *Proceedings of SPIE*, 1999, 3611: 199-205.
- [71] Deng Y, Jain R K, Hossein-Zadeh M. Demonstration of a CW room temperature mid-IR microlaser [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(15): 4458-4461.
- [72] Zhao H Y, Li A Z, Yi Y T, *et al.* A Tm³⁺-doped ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ glass microsphere laser in the 2.0 μm wavelength region [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 212: 207-211.
- [73] Shiryayev V S, Churbanov M F. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 475: 1-9.
- [74] Bureau B, Zhang X H, Smektala F, *et al.* Recent advances in chalcogenide glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345/346: 276-283.
- [75] Shiryayev V S, Churbanov M F. Trends and prospects for development of chalcogenide fibers for mid-infrared transmission[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 377: 225-230.
- [76] Elliott G R, Murugan G S, Wilkinson J S, *et al.* Chalcogenide glass microsphere laser [J]. *Optics Express*, 2010, 18(25): 26720-26727.
- [77] Li C R, Dai S X, Zhang Q Y, *et al.* Low threshold fiber taper coupled rare earth ion-doped chalcogenide microsphere laser [J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(4): 044208.
- [78] González-Pérez S, Lahoz F, Cáceres J M, *et al.* Energy transfer in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(10): 1231-1235.
- [79] Yi L X, Wang M, Feng S Y, *et al.* Emissions properties of Ho³⁺:⁵I₇ → ⁵I₈ transition sensitized by Er³⁺ and Yb³⁺ in fluorophosphate glasses[J]. *Optical Materials*, 2009, 31(11): 1586-1590.
- [80] Guo Y Y, Gao G J, Li M, *et al.* Er³⁺-doped fluorotellurite glass: a new choice for 2.7 μm lasers [J]. *Materials Letters*, 2012, 80: 56-58.
- [81] Nazabal V, Poulain M, Olivier M, *et al.* Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2012, 134: 18-23.
- [82] Bai G X, Tao L L, Li K F, *et al.* Enhanced $\sim 2 \mu\text{m}$ and upconversion emission from Ho-Yb codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 361: 13-16.
- [83] Wang W C, Yuan J, Chen D D, *et al.* Enhanced broadband 1.8 μm emission in Bi/Tm³⁺ co-doped fluorogermanate glasses [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(6): 1250-1258.
- [84] Wang X, Yu Y Z, Wang S B, *et al.* Single mode green lasing and multicolor luminescent emission from an Er³⁺-Yb³⁺ co-doped compound fluorosilicate glass microsphere resonator [J]. *OSA Continuum*, 2018, 1(1): 261-273.
- [85] Wu T J, Huang Y T, Huang J, *et al.* Laser oscillation of Yb³⁺: Er³⁺ co-doped phosphosilicate microsphere [Invited] [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(21): 4747-4751.