

doi:10.3788/gzxb20154412.1216002

无源 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃微球谐振腔的制备及其光学回廊模式表征

张兴迪¹, 吴越豪¹, 姜波¹, 戴世勋¹, 张巍¹, 张培晴¹, 徐铁锋¹, 张勤远²

(1 宁波大学 高等技术研究院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

(2 华南理工大学 发光材料及器件国家重点实验室, 广州 510641)

摘要: 为了对硫系玻璃微球谐振腔在中短红外波段的光学回廊模式进行理论研究和实验表征, 用熔融淬冷法制备了组分为 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 的无砷环保型硫系玻璃, 并在此基础上采用漂浮粉末熔融法批量制备出直径分布为 50~200 μm 的微球谐振腔。在显微镜下挑选出直径分别为 112.01 μm 和 57.63 μm 的一大一小两颗微球与自制石英微纳光纤锥进行近场耦合实验, 以窄带宽可调谐激光器为泵浦源测试此耦合系统在 1530~1560 nm 波段的光谱。光谱中明显观测到由微球回廊模式谐振引起的等间距分布的光谱吸收峰。小球、大球的吸收峰间距分别为 5.22 nm 和 2.60 nm, 与米氏散射理论计算得出的一阶 TE 回廊模谐振峰间距基本相符。实验结果表明新型 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃有望在红外微球光子器件如窄带滤波器、微球喇曼激光器、高灵敏度传感器等领域获得重要应用。

关键词: 光学材料; 光学器件; 光纤锥耦合; 微球谐振腔; 回廊模式; 硫系玻璃; 锥形光纤

中图分类号: TN214

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)12-1216002-6

Fabrication and Characterization of Passive Microsphere Resonators Based on $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ Chalcogenide Glass

ZHANG Xing-di¹, WU Yue-hao¹, JIANG Bo¹, ZHANG Wei¹, ZHANG Pei-qing¹,
DAI Shi-xun¹, XU Tie-feng¹, ZHANG Qin-yuan²

(1 *The Advanced Technology Research Institute, Laboratory of Infrared Materials and Devices, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China*)

(2 *State Key Laboratory of Luminescence Materials and Devices and Institute of Optical Communication Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

Abstract: The fabrication and characterization of microsphere resonators was researched based on an arsenic-free chalcogenide glass whose composition can be represented as $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Bulk $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glasses was fabricated and then crushed into powders. Glass powders were fed into a self-developed furnace and were melted into liquid forms. Molten glass powders were transformed into microspheres due to surface tensions and were cooled/collected in the output of the furnace. Microsphere fabricated in our lab have diameters ranging from 50~200 μm . Two microspheres with diameters of 112.01 μm and 57.63 μm were selected for near field coupling experiments with silica fiber tapers. The microsphere/fiber taper coupling system with a narrow-bandwidth tunable laser was pumped and the spectra of the coupling system for the spectral range of 1530~1560 nm was measured. Periodically spaced absorption peaks were clearly noted in the measured spectra, which were attributed to optical resonances happened in corresponding wavelengths due to whispering gallery modes. The spacings of adjacent absorption peaks

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 61435009)、浙江省自然科学基金 (No. LQ15F050002)、发光材料与器件国家重点实验室开放基金 (No. 2014-skllmd-01)、宁波市自然科学基金 (No. 2014A610125) 和浙江省重中之重学科开放基金项目 (Nos. XKXL1320、XKL141039) 资助

第一作者: 张兴迪 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硫系玻璃微球激光器. Email: zhangxingdinbu@163.com

导师 (通讯作者): 吴越豪 (1982-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为硫系玻璃微纳光器件. Email: wuyuehao@nbu.edu.cn

收稿日期: 2015-06-30; **录用日期:** 2015-09-02

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

are 5.22 nm and 2.60 nm for the 112.01 μm and 57.63 μm spheres, which are in good accordance with spacings of first-order WGMs calculated with the classic Mie scattering theory. According to the experimental results, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass can be used as a promising alternative to conventional Arsenic-based chalcogenide glasses for fabricating infrared microsphere resonators, which have important applications in the fields of narrow-bandwidth filters, Raman lasers, and high sensitivity optical sensors.

Key words: Optical materials; Optical device; Fiber taper coupling; Microsphere; Whispering gallery mode; Chalcogenide glass; Fiber taper

OCIS Codes: 160.2750; 140.3948; 230.4555

0 引言

由透明光学材料(如玻璃、晶体等)制成的微球谐振腔在光学波段具有极高的品质因数和极小的模式体积,因此在光学传感、低阈值激光器、光谱分析以及光开关等领域受到广泛重视^[1-3]. 目前国内外用于制备微球谐振腔的基质材料主要包括石英玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃和碲酸盐玻璃等^[4-8]. 近年来,硫系玻璃在微球谐振腔研究领域受到众多科研机构的重视. 这是因为硫系玻璃具有其它常规光学材料所不具备的优良红外特性,包括极宽的红外透过光谱范围(依组分不同,其透过范围从 0.5 μm 到 25 μm)、较高的红外光谱透过特性(透过率大于 60%)、极高的线性与非线性折射率以及极低的声子能量(小于 350 cm^{-1})^[9-10]. 英国南安普顿大学的 Elliott 课题组在 2007 年率先开展了硫系玻璃微球谐振腔的制备. Elliott 课题组^[11-12]采用漂浮粉末熔融法制备了基质为 $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ (GLS) 的硫系玻璃微球谐振腔,微球直径范围为 1~450 μm ,在 1 550 nm 处测得最高 Q 值为 8×10^4 . 2008 年,澳大利亚悉尼大学 Grillet 等^[13]利用 1550nm 连续激光熔融 As_2Se_3 微纳光纤锥制备出直径小于 10 μm 的微球谐振腔,测得 Q 值为 2×10^4 . 2009 年,美国康奈尔大学的 Broaddus 等^[14]使用特殊电阻结构加热 As_2Se_3 光纤锥的方法制备出 Q 值为的硫系玻璃微球. 2013 年,加拿大麦吉尔大学的 Vanier 等^[15]采用 CO_2 激光加热工艺,在 As_2S_3 光纤锥的基础上制备出 Q 值高达 7×10^7 的硫系玻璃微球,这也是目前为止在硫系玻璃微球谐振腔中测得的最高品质因数. Vanier 等在 As_2S_3 微球的基础上以仅为 61.3 μW 的泵浦阈值形成了稳定的喇曼激光输出.

现阶段用于制备硫系玻璃微球的基质材料仅限于易导致环境污染的含砷硫系玻璃(As_2S_3 或 As_2Se_3)和含有昂贵稀土镧系元素的 GLS 玻璃,缺少一种对环境无害且成本低廉的基质材料以便于硫系玻璃微球谐振腔这一红外光子器件在更大应用范围获得推广. 本文以自制的 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃为基质材料制备玻璃微球,采用石英光纤锥与玻璃微球进行近场耦合,以近红外窄带宽可调谐激光器为泵浦光测量此微球/光纤锥耦合系统在 1 530~1 560 nm 波段的光谱. 在耦合系

统的光谱中观测到符合微球回廊模式(Whispering Gallery Modes, WGMs)谐振的光谱吸收峰. 与其他玻璃基质如镓镧硫(Gallium Lanthanum Sulfide, GLS)玻璃、 As_2S_3 玻璃等相比, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃制备原料成本低、不含有毒元素砷,因而具有更高的制备、操作、使用安全性^[16-17].

1 基本理论

微球谐振腔内回廊模式常用径向量子数 n 、传播方向上的角量子数 l 、赤道面上的投影量子数 m 以及 TE 和 TM 两个偏振模式表示. 对于理想的微球谐振腔,每个赤道面上的投影量子数 m 都为 $2l+1$ 简并,因此可用 TE_l^n 或 TM_l^n 表示各个回廊模式^[18]. 在所有回廊模式中,径向量子数为 1($n=1$)、角量子数与投影量子数相等($m=l$)所代表的模式称为基模,其传播路径最靠近微球表面,具有最小的模式体积和能量密度,因此是本文的主要研究对象.

根据米氏弹性散射理论,微球谐振腔的尺寸参量 $x(x=\pi d/\lambda$, 其中 d 为微球直径)与其径向量子数 n 和角量子数 l 之间的关系为^[18]

$$n_g x_{n,l} = v + 2^{-1/3} \zeta_l v^{1/3} - \frac{p}{(n_g^2 - 1)^{1/2}} + \left(\frac{3}{10} 3^{-2/3}\right) \xi_l^2 v^{-1/3} - \frac{2^{-1/3} p \left(n_g^2 - \frac{2p^2}{3}\right)}{(n_g^2 - 1)^{3/2}} \zeta_l v^{-2/3} + O(v^{-1}) \quad (1)$$

式中 n_g 为基质材料折射率, $v=l+1/2$, ζ_l 为 Airy 函数 $\text{Ai}(-z)$ 的第 l 个根, $p=n_g$ (TE 模) 或 $1/n_g$ (TM 模). 通过式(1)可计算出特定 TE_l^n 或 TM_l^n 回廊模的微球尺寸参量. 在已知基质材料折射率和微球直径的前提下,可计算出回廊模谐振波长位置.

定义相邻两个基模回廊模式吸收峰的尺寸参量差为 $\Delta x_{n,l} = x_{n,l+1} - x_{n,l}$, 由式(1)可得

$$n_g \Delta x_{n,l} = 1 + 2^{-1/3} \zeta_l v^{-2/3} + \left(\frac{3}{10} 2^{-2/3}\right) \xi_l^2 v^{-4/3} + \left[\frac{2^{-1/3} p \left(n_g^2 - \frac{2p^2}{3}\right)}{(n_g^2 - 1)^{2/3}} - \frac{2^{-1/3}}{9} \right] \zeta_l v^{-5/3} + O(v^{-2}) \quad (2)$$

对尺寸参量的定义取波长的微分可得, $\Delta x_{n,l} = -\frac{\pi d}{\lambda^2} \Delta \lambda_{n,l}$, 代入式(2)可得

$$\Delta\lambda_{n,l} = \frac{\lambda^2}{\pi n_g d} \left[1 - \frac{2^{-1/3} \zeta_l v^{-2/3}}{3} - \left(\frac{1}{10} 2^{-2/3} \right) \zeta_l^2 v^{-4/3} + \frac{2^{2/3} p \left(n_g^2 - \frac{2p^2}{3} \right)}{3(n_g^2 - 1)^{3/2}} \zeta_l v^{-5/3} + O(v^{-1}) \right] \quad (3)$$

由式(3)可计算出两个相邻角量子数回廊模式谐振峰的光谱间距。

2 实验

实验采用典型的熔融淬冷法制备块状 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃,制备方法为:首先根据 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 分子式计算出各元素的质量分数,用电子天平(精确到 0.001)逐个称量出高纯度单质 Ge、Sb、Se 的质量.将称取好的原材料通过桶状锡箔纸送入经过王水处理的石英管中.再经过 2~3 h 的抽真空操作,用火焰枪将原料封接在真空无氧的气氛中.将封接好的石英管放入预先设置好熔制曲线的高温摇摆炉具内进行 24 h 熔制.将熔制好的玻璃进行快速高压气流淬冷,并放入预先设置好退火曲线的退火炉内进行均匀性降温.最后利用金刚线切割祛除石英管取出块状 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃.

实验首先将制备出的块状 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃作为微球制备的基质材料.测得基质材料在 1 550 nm 处折射率为 2.62603.图 1(a)、(b)分别展示了实验室自制的块状 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃及其在近红外波段照明下的红外成像图.由图 1(b)可见,自制硫系玻璃具有良好的折射率均匀性,且内部无杂质裂纹.现有文献也验证了 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃在红外波段具有良好的透过性,因此适合用作制备微球谐振腔的基质材料^[14-15].

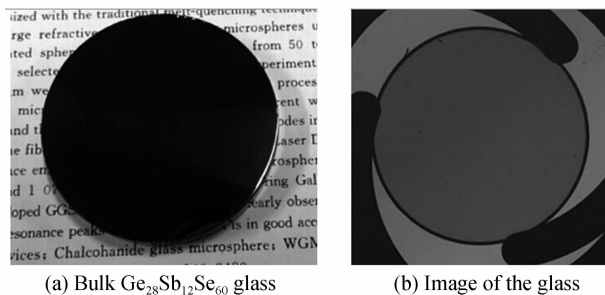


图 1 自制的块状 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃及其近红外透射成像图

Fig. 1 Bulk $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass fabricated and image of the glass captured with a near infrared camera

将制备好的块状硫系玻璃研磨成粉,再将玻璃粉末倒入细孔筛中进行筛选.选出孔数为 80 目(孔径为 0.2 mm)至 320 目(孔径为 0.048 mm)两种规格的玻璃粉末,将其混合均匀并用超声波进行反复清洗.将清洗后的粉末烘干并置入通有保护气体的垂直加热炉具内.在高温及表面张力的作用下,熔融的玻璃粉末逐渐

形成球形液滴,并最终在收集冷却系统内形成固态硫系玻璃微球.本课题组自制炉具可同时制备上千颗高质量的硫系玻璃微球.图 2(a)为实验一次性制备的约 200 颗硫系玻璃微球,可见大部分实验制备的硫系玻璃微球具有良好的球形度和表面光洁度.图 2(b)为两颗直径分别为 112.01 μm 和 57.63 μm 的硫系玻璃微球.微球由紫外胶固定在截断后的石英光纤锥顶端,以方便后续实验操作.

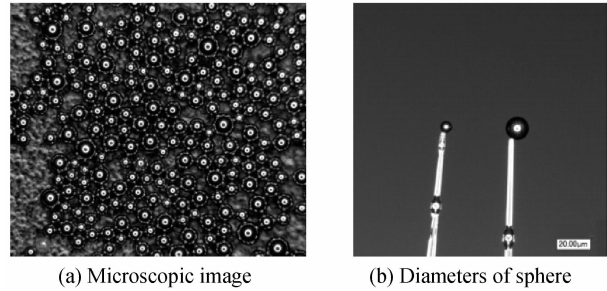


图 2 批量制备的 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃微球谐振腔微球图和直径为 112.01 μm 、57.63 μm 的硫系玻璃微球

Fig. 2 Microscopic image of a batch of fabricated $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ microsphere and microspheres selected are 112.01 μm and 57.63 μm

采用氢氧焰加热法制备了一根腰锥直径为 1.18 μm 的石英光纤锥.将固定好的微球安装在纳米位移平台(Thorlabs,型号:PDA20-CS-EC)上,逐步调节位移平台使微球与石英光纤锥实现近场耦合.图 3 为硫系玻璃微球与光纤锥耦合实验原理.光纤锥一端连接泵浦源可调谐激光光源(EXFO,型号:FLS-2600),另一端连接单像素近红外探测器(Thorlabs,型号:PDA20-CS-EC)以及光谱分析仪(ANDO,型号:AQ6317B)以表征微球/光纤锥耦合系统的透射光谱.图 3 内插图展示了直径为 112.01 μm 的硫系玻璃微球与腰锥直径为 1.18 μm 的光纤锥形成的近场耦合系统(由于显微镜焦深有限,此图中微球并未位于显微镜焦平面处).实验通过 Labview 程序控制可调谐激光器以 0.01 nm 的扫描准确度进行连续扫描,扫描范围为 1 530~1 560 nm.扫描过程中程序控制红外探测器读取不同波长时泵浦光通过微球/光纤锥耦合系统的光强信号.

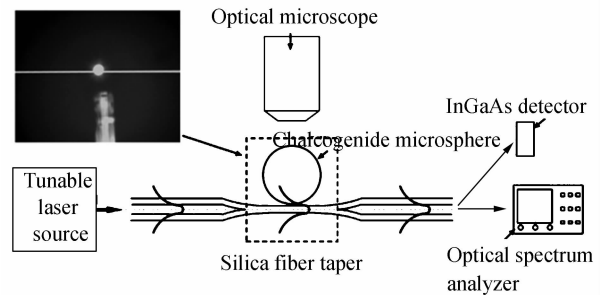


图 3 硫系玻璃微球光学回廊模式表征实验原理
Fig. 3 Schematic drawing of the chalcogenide glass microsphere/silica fiber taper coupling system

3 结果与讨论

图4(a)、(b)分别为微球直径112.01 μm 、57.63 μm 的 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃微球/石英光纤锥耦合系统1530~1560 nm波段的光谱. 耦合所用石英光纤锥腰直径为1.18 μm .

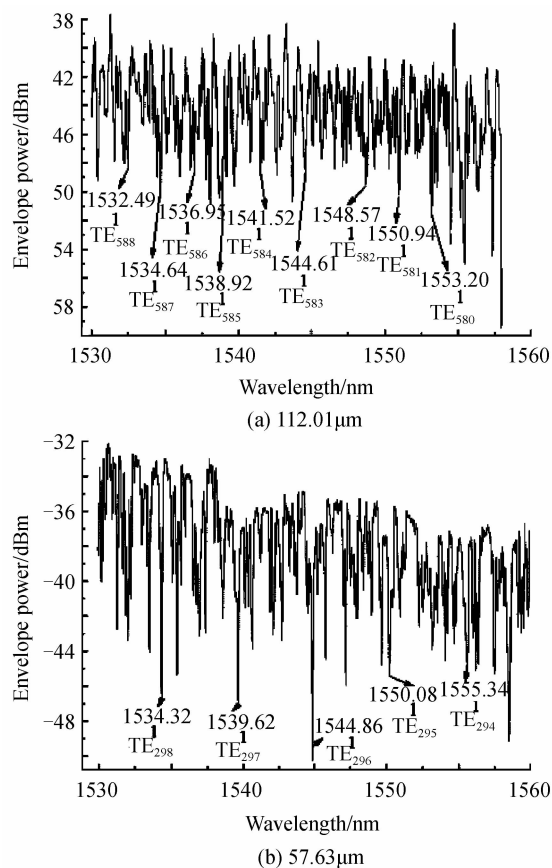


图4 硫系玻璃微球/光纤锥耦合系统的光谱

Fig. 4 Spectra of microsphere fiber taper coupling systems

从图4中可观察到微球光谱中包含有一系列分立的吸收尖峰. 根据米氏散射理论(式(1)), 在已知微球直径、入射光波长的情况下可计算出回廊模式共振峰的位置. 计算得出的共振峰位置与图4中观察到的吸收峰位置有较好的符合度. 光谱中出现的最明显的吸收峰对应了回廊模式基模, 即径向量子数 $n=1$ 所对应的模式. 图4中也具体标示出了TE基模的回廊模式谐振峰的位置. 表1、2分别列出了直径为112.01 μm 和57.63 μm 的硫系玻璃微球基模回廊模式谐振峰的理论值与实验测量值的比较.

由表1、2可见, 实验测得微球光谱吸收峰的位置与理论计算得出的回廊模式谐振峰位置基本相符. 直径112.01 μm 微球实验光谱吸收峰与理论值最大差别为0.069%; 直径57.63 μm 微球实验光谱吸收峰与理论值最大差别仅为0.070%. 由式(3)可计算出具有相同偏振模式、相同径向量子数 n 、相邻角量子数 l 的回

表1 直径为112.01 μm 的微球耦合后谐振峰理论值与实验值对比

Table 1 Comparison of absorption peaks calculated with the Mie scattering theory and measured in the experimental setting for the microsphere of 112.01 μm

Mode	Wavelength/nm		Difference
	Theory	Experiment	
TE_{588}^1	1532.25	1532.49	0.016%
TE_{587}^1	1534.82	1534.64	0.012%
TE_{586}^1	1537.40	1536.95	0.029%
TE_{585}^1	1539.98	1538.92	0.069%
TE_{584}^1	1542.58	1541.52	0.068%
TE_{583}^1	1545.18	1544.61	0.037%
TE_{582}^1	1547.79	1548.57	0.050%
TE_{581}^1	1550.41	1550.96	0.035%
TE_{580}^1	1553.04	1553.20	0.010%

表2 直径为57.63 μm 的微球耦合后谐振峰理论值与实验值对比

Table 2 Comparison of absorption peaks calculated with the Mie scattering theory and measured in the experimental setting for the microsphere of 57.63 μm

Mode	Wavelength/nm		Difference
	Theoretical value	Experiment value	
TE_{298}^1	1533.90	1534.32	0.027%
TE_{297}^1	1538.93	1539.62	0.045%
TE_{296}^1	1544.00	1544.86	0.056%
TE_{295}^1	1549.10	1550.08	0.070%
TE_{294}^1	1554.23	1555.34	0.063%

廊模式谐振峰的光谱间隔. 当直径为112.01 μm 时, 由表1可知模式 TE_{585}^1 和 TE_{584}^1 所对应的光谱吸收峰间隔 $\Delta\lambda=2.60$ nm; 当直径为57.63 μm 时, 由表2可知模式 TE_{295}^1 和 TE_{296}^1 之间的吸收峰间隔为5.22 nm. 由式(3)计算得出的回廊模式谐振峰间隔分别为2.62 nm和5.18 nm, 可见理论计算与实验结果基本相符, 验证了实验制备的多个尺寸的硫系玻璃微球谐振腔均可形成符合米氏散射理论的光学回廊模式.

图5为直径57.63 μm 微球位于1544.86 nm附近光谱吸收峰的局部放大图. 黑点为实验测量值; 实线曲线为实验测量值的高斯拟合曲线.

由图5的高斯拟合曲线可见, 典型吸收峰1544.86 nm处半波宽($\Delta\lambda$)约为0.09 nm. 根据微球谐振腔品质因数(Q)计算公式 $Q \approx \lambda/\Delta\lambda$ 可计算出直径为57.63 μm 的微球在1544.86 nm处的品质因数 $Q \approx 1.717 \times 10^4$, 利用品质因数计算公式分别对图4(b)中其他典型吸收峰波长处的品质因数计算, 计算结果为的平均 Q 值为 1.557×10^4 , 最大 Q 值为 1.717×10^4 , 最小 Q 值为 1.409×10^4 ; 由相同的实验方法测得图4(a)中直径112.01 μm 微球光谱中典型吸收峰的平均 Q 值为 1.277×10^4 , 最大 Q 值为 1.549×10^4 , 最小 Q 值为 1.025×10^4 . 对有长期工艺积累的 As_2S_3 、 As_2Se_3 或是

GLS 硫系玻璃而言,本文使用的新型 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃具有不含毒性元素 As,且具有较低转变温度($\sim 700^\circ\text{C}$)等优点,因此制备工艺最为简单经济,制球成功率也较高。但是由于研发时间相对较短, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 基质玻璃的本征吸收没有得到进一步的优化,这也体现在 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃微球品质因数比含 As 玻璃较低,而与 GLS 玻璃相当。未来课题组将着眼于开展玻璃提纯工艺的研发,通过减小玻璃的本质吸收以提升微球的品质因数。

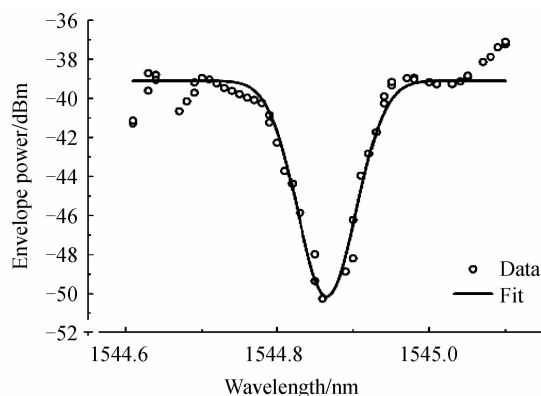


图5 1544.86 nm 处光谱吸收峰的局部放大图及其高斯拟合曲线

Fig. 5 Expanded view of the absorption peak at 1544.86 nm and its Gaussian fit

4 结论

实验制备出经济环保的 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系玻璃,在此基础上采用玻璃粉料高温漂浮熔融法批量制备出直径为 $50\sim 200\ \mu\text{m}$ 的无源硫系微球谐振腔。在高倍显微镜下挑选出直径为 $112.01\ \mu\text{m}$ 和 $57.63\ \mu\text{m}$ 的一大一小两颗微球($Q\approx 1.717\times 10^4$),采用光纤锥耦合法为其导入泵浦光,表征并分析硫系玻璃微球/光纤锥耦合系统的光谱。在微球/光纤锥耦合系统的光谱中可明显观察到分立的光谱吸收峰。实验观察到的光谱吸收峰的位置及其间隔均与米氏散射理论计算得出的回廊模式谐振峰的位置及其间隔有较好的符合度,表明了自制 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 硫系微球可有效形成符合理论模型的回廊模式谐振,可用于窄带滤波、极低阈值激光器等领域。未来拟通过改进 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ 玻璃的提纯工艺获得更低损耗的微球基质材料,制备出品质因数更高的硫系玻璃微球。

参考文献

- [1] 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.
- [2] CAI M. Fiber-coupled microsphere laser[J]. *Optics Letters*, 2000, **25**(19): 1430-1432.
- [3] GRIFFEL G, ARNOLD S, TASKENT D, *et al.* Morphology-dependent resonances of a microsphere-optical fiber system[J]. *Optical Letters*, 1996, **21**(10): 695-697.
- [4] COLLOT L, LEFEVRE-SEGUIN V, BRUNE M, *et al.* Very high-Q whispering-gallery mode resonances observed on fused silica microspheres[J]. *Europhysics Letters*, 1993, **23**(5): 327.
- [5] LIN Guo-ping, ZHANG Lei, CAI Zhi-ping. Excitation of whispering gallery mode resonances by a phase-matched fiber taper[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(10): 1781-1783. 林国平, 张磊, 蔡志平. 相位匹配下锥形光纤激发出的回廊模式谐振[J]. *光子学报*, 2007, **36**(10): 1781-1783.
- [6] LÜ Hao, LIU Ai-mei, WU Yun, *et al.* Fabrication of phosphate glass microspheres[J]. *Optical Technique*, 2009(5): 712-714. 吕昊, 刘爱梅, 吴芸, 等. 磷酸盐玻璃微球的制备[J]. *光学技术*, 2009, (5): 712-714.
- [7] FUJIWARA H, SASAKI K. Upconversion lasing of a thulium-ion-doped fluorozirconate glass microsphere [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(5): 2385-2388.
- [8] PENG X, SONG F, JIANG S, *et al.* Fiber-taper-coupled L-band Er^{3+} -doped tellurite glass microsphere laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(10): 1497-1499.
- [9] SEDDON A B. Chalcogenide glass; a review of their preparation, properties and applications [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **184**: 44-50.
- [10] LIU Yong-xing, ZHANG Pei-qing, XU Yin-sheng, *et al.* Dispersion properties of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ chalcogenide glass photonic crystal fiber for mid-IR region[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012(5): 516-521. 刘永兴, 张培晴, 许银生, 等. $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 硫系玻璃光子晶体光纤的中红外色散特性[J]. *光子学报*, 2012(5): 516-521.
- [11] ELLIOTT G R, HEWAK D W, MURUGAN G S, *et al.* Chalcogenide glass microspheres: their production, characterization and potential[J]. *Optics Express*, 2007, **15**(26): 17542-17553.
- [12] ELLIOTT G R, MURUGAN G. S, WILKINSON J S, *et al.* Chalcogenide glass microsphere laser[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(25): 26720-26727.
- [13] GRILLET C, BIAN N, MAGI E, *et al.* Laser induced generation of chalcogenide microspheres and their characterisation [C]. in OECC/ACOFT 2008-Joint Conference of the Opto-Electronics and Communications Conference and the Australian Conference on Optical Fibre Technology, 2008, 1-2.
- [14] BROADDUS D H, FOSTER M H, AGHA I H, *et al.* Silicon-coupled, High-Q chalcogenide microspheres[C]. in Frontiers in Optics, 2008, Optical Society of America.
- [15] VANIER F, ROCHETTE M, GODBOUT N, *et al.* Raman lasing in As_2S_3 high-Q whispering gallery mode resonators [J]. *Optics Letters*, 2013, **38**(23): 4966-4969.
- [16] DAI Shi-xun, CHEN Hui-guang, LI Mao-zhong, *et al.* Chalcogenide glass and their infrared optical applications [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, (04): 847-852. 戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, (04): 847-852.
- [17] XU Yan-tao, GUO Hai-tao, LU Min, *et al.* Preparation and properties of low-loss core cladding structural Ge-Sb-Se chalcogenide glass fibers [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, (01): 182-187. 许彦涛, 郭海涛, 陆敏, 等. 低损耗芯包结构 Ge-Sb-Se 硫系玻璃光纤的制备与性能研究[J]. *红外与激光工程*, 2015, (01): 182-187.
- [18] LU Lai-wei, WU Yue-hao, LI Chao-ran, *et al.* Excitation of

fluorescence whispering gallery modes in a taper-chalcohalide microsphere coupling system with a fractive index difference pumped by an 808 nm laser diode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(07): 730002.

路来伟, 吴越豪, 李超然, 等. 808 nm LD 激发下高折射率差光纤锥-硫卤微球耦合系统的荧光回廊模[J]. 光子学报,

2014, **43**(07): 730002.

- [19] LAM C C, LEUNG P T, YOUNG K. Explicit asymptotic formulas for the positions, widths, and strengths of resonances in Mie scattering[J]. *JOSA B*, 1992, **9**(9): 1585-1592.

Foundation item: The Key Program National Natural Science Foundation of China(No. 61435009), The Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China(No. LQ15F050002), The Open Fund of the State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, China (No. 2014-skllmd-01), The Natural Science Foundation of Ningbo City, China(No. 2014A610125), The Open Fund of Priority Discipline of Zhejiang Province, China(Nos. XKXL1320, No. XKL141039)