

Tm³⁺ 掺杂 Ge-Ga-S 玻璃微球-石英光纤锥耦合系统的荧光回廊模特性

张兴迪 吴越豪 杨正胜 戴世勋 张培晴 张巍 徐铁锋 张勤远

Fluorescence whispering gallery modes in Tm³⁺-doped Ge-Ga-S chalcogenide glasses microsphere-silica fiber taper coupling system

Zhang Xing-Di Wu Yue-Hao Yang Zheng-Sheng Dai Shi-Xun Zhang Pei-Qing Zhang Wei Xu Tie-Feng Zhang Qin-Yuan

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 144205 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.144205

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.144205>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Er³⁺/Yb³⁺ 共掺 NaYF₄/LiYF₄ 微米晶体的上转换荧光特性

Upconversion fluorescence characteristics of Er³⁺/Yb³⁺ codoped NaYF₄ and LiYF₄ microcrystals

物理学报.2016, 65(8): 084205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.084205>

纳米 ZnO-SiO₂ 自清洁增透薄膜的制备及其性能

Preparation and characterization of self-cleaning and anti-reflection ZnO-SiO₂ nanometric films

物理学报.2016, 65(6): 064206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.064206>

d³⁺/Y³⁺ 共掺对 Nd:CaF₂ 晶体光谱性能的影响

Effects of Gd³⁺/Y³⁺ codoping on the spectral properties of Nd:CaF₂ crystals

物理学报.2016, 65(5): 054207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.054207>

Nd³⁺:SrY₂O₄ 粉体的制备、结构与光谱性能研究

Synthesis, structure and spectroscopic properties of Nd³⁺:SrY₂O₄ phosphor

物理学报.2016, 65(1): 014211 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014211>

C 掺杂金红石相 TiO₂ 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO₂: the first-principles calculations

物理学报.2015, 64(22): 224218 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Tm³⁺ 掺杂 Ge-Ga-S 玻璃微球-石英光纤锥耦合系统的荧光回廊模特性*

张兴迪¹⁾²⁾ 吴越豪^{1)2)†} 杨正胜¹⁾²⁾ 戴世勋¹⁾²⁾ 张培晴¹⁾²⁾ 张巍¹⁾²⁾
徐铁锋¹⁾²⁾ 张勤远²⁾³⁾

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

2) (浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 宁波 315211)

3) (华南理工大学, 发光材料及器件国家重点实验室, 广州 510641)

(2016年3月7日收到; 2016年5月16日收到修改稿)

以熔融淬冷法自制了 Tm³⁺ 掺杂 Ge-Ga-S 硫系玻璃, 并以此为基质材料, 用漂浮粉料熔融法制备了直径分布为 50—200 μm 的高品质因数 ($Q > 10^4$) 的有源硫系玻璃微球谐振腔. 在显微镜下优选出一颗表面质量好、球形度较高、直径为 72.84 μm 的微球, 与氢氧焰扫描拉锥法制备的一根腰锥直径为 1.93 μm 的石英光纤锥进行近场耦合. 根据基质材料的吸收光谱特性, 选用 808 nm 的半导体激光器作为抽运源. 实验测得光纤锥倏逝波场激发了掺 Tm³⁺ 硫系玻璃微球在 1460 nm 附近的荧光回廊模式, 其典型共振峰间隔为 4.39 nm. 实验测得的荧光回廊模式与米氏散射理论计算结果符合度较高 (最大误差仅为 0.047%), 验证了本文提出的掺 Tm³⁺ 硫系微球制备及耦合工艺的可行性.

关键词: Tm³⁺ 掺杂硫系玻璃, 微球谐振腔, 回音壁模式

PACS: 42.70.-a, 81.05.-t, 42.50.-p

DOI: 10.7498/aps.65.144205

1 引言

光学透明材料制成的微球谐振腔具有极高的品质因数 (例如石英微球的品质因数可到 10^9)、极小的模式体积、以及简易方便的制备工艺等特点. 近年来在生物医学传感、非线性光学、窄带光学滤波等领域受到了广泛的关注^[1-3]. 以往报道的玻璃微球谐振腔主要采用石英、磷酸盐、碲酸盐、氟化物玻璃等材料制备^[4-7]. 基于硫系玻璃的微球谐振腔也开始见于研究报告^[8-10]. 对比于以往常用的微球制备材料, 硫系玻璃兼具有较大的红外折射率 (>2.0)、优良的红外透过性能 (依组分不同, 其透过范围从 0.5 μm 到 25 μm)、较好的稀土溶解能

力、较低的声子能量 (200—350 cm⁻¹) 等优点, 十分适宜用作制备工作在红外波段的微球谐振腔^[11,12]. 然而, 由于制备、表征工艺的限制, 目前国内外仅报道有掺杂 Er³⁺, Nd³⁺ 两种稀土离子的硫系玻璃被用于制备微球谐振腔, 包括英国南安普顿大学的 Elliott^[13] 于 2009 年制备的 Nd³⁺ 离子掺杂 Ga-La-S 硫系玻璃微球谐振腔 (品质因数为 1.2×10^5 , 工作波段为 1065—1085 nm 附近), 以及宁波大学^[14,15] 于 2014 年制备的 Nd³⁺ 和 Er³⁺ 离子掺杂的 Ge-Ga-S 硫系玻璃微球谐振腔 (品质因数为 6×10^4 , 工作波段分别为 1065—1085 nm 及 1510—1560 nm). 为了丰富硫系玻璃微球谐振腔的工作波长种类, 以及为未来发展在中长红外波段的微球谐振腔的工作

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61435009)、浙江省自然科学基金 (批准号: LQ15F050002)、发光材料与器件国家重点实验室开放基金 (批准号: 2014-skllmd-01)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2014A610125, 2015A610122) 和浙江省重中之重学科开放基金 (批准号: XKL141039) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuyuehao@nbu.edu.cn

奠定研究基础,有必要开展针对除掺杂 Er^{3+} , Nd^{3+} 离子之外其他稀土离子的硫系玻璃进行微球谐振腔的制备和光学回音壁模式的表征研究.

本文报道了 Tm^{3+} 离子掺杂 Ge-Ga-S 硫系玻璃(具体组分为 $75\text{GeS}_2-15\text{Ga}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ (简称为 GGS), 掺入 1.3 wt% 的单质 Tm^{3+}) 作为基质材料制备微球谐振腔的研究工作. 以漂浮粉末熔融法批量制备了直径分布在 50—200 μm 的高质量微球谐振腔, 从中挑选一颗 72.84 μm 的微球, 与一根腰锥直径为 1.93 μm 的石英光纤锥进行近场耦合实验. 使用一台最大分辨率为 1 pm 的可调谐激光器对该耦合系统进行光谱扫描, 测得微球典型光谱谐振峰的 Q 值约为 1.296×10^4 . 在一台 808 nm 半导体激光器抽运下, 在 1400—1520 nm 的工作波段表征出了与米氏散射理论计算结果符合度较高的荧光回廊模式谐振峰, 最大误差仅为 0.047%.

2 基本理论

介质微球谐振腔优良的光学特性来源于其独特的回音壁或回廊模式^[16](whispering gallery modes, WGMs): 耦合进入微球内的光波在微球腔内表面不断发生全反射, 而被约束在赤道附近并沿赤道大圆绕行. 微球谐振腔内的回廊模式由径向量子数 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^[17]. 在所有的回廊模式中, 径向量子数为 $1(n=1)$ 、角量子数与投影量子数相等 ($m=l$) 的模式最贴近微球表面和赤道面, 所代表的模式称为基模, 具有最小的模式体积和能量密度, 因此我们主要研究微球腔内激发的最低阶 TE 模谐振(即基模模式). 根据米氏弹性散射理论, 微球谐振腔的尺寸参数 $x(x=2\pi a/\lambda)$, 其中 a 为微球半径) 与其径向量子数 n 和角量子数 l 之间满足以下关系^[18]:

$$\begin{aligned} n_g x_{n,l} &= \nu + 2^{-1/3} \zeta_l \nu^{1/3} - \frac{p}{(n_g^2 - 1)^{1/2}} \\ &+ \left(\frac{3}{10} \times 2^{-2/3}\right) \zeta_l^2 \nu^{-1/3} \\ &- \frac{2^{-1/3} p(n_g^2 - 2p^2/3)}{(n_g^2 - 1)^{3/2}} \zeta_l \nu^{-2/3} + O(\nu^{-1}), \end{aligned} \quad (1)$$

式中, n_g 为基质材料折射率, $x_{n,l}$ 为微球谐振峰对应尺寸参数. $\nu = l + 1/2$, l 为传播方向上的角量子数, 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 (1) 式可计算出特定 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半径的前提下, 可计算出回廊模谐振波长的位置.

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 (1) 式可得:

$$\begin{aligned} n_g x_{n,l} &= 1 + 2^{-1/3} \zeta_l \nu^{-2/3} + \left(\frac{3}{10} \times 2^{-2/3}\right) \zeta_l^2 \nu^{-4/3} \\ &+ \left[\frac{2^{-1/3} p(n_g^2 - 2p^2/3)}{(n_g^2 - 1)^{3/2}} - \frac{2^{-1/3}}{9}\right] \zeta_l \nu^{-5/3} \\ &+ O(\nu^{-2}). \end{aligned} \quad (2)$$

对尺寸参量的定义取波长的微分可得:

$$\Delta x_{n,l} = -\frac{2\pi a}{\lambda^2} \Delta \lambda_{n,l},$$

代入 (2) 式可得:

$$\begin{aligned} \Delta \lambda_{n,l} &= \frac{\lambda^2}{2\pi n_g a} \times \left[1 - \frac{2^{-1/3} \zeta_l \nu^{-2/3}}{3} \right. \\ &- \left.\left(\frac{1}{10} \times 2^{-2/3}\right) \zeta_l^2 \nu^{-4/3} \right. \\ &+ \left.\frac{2^{2/3} p(n_g^2 - 2p^2/3)}{3(n_g^2 - 1)^{3/2}} \zeta_l \nu^{-5/3} + O(\nu^{-1})\right], \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\lambda_{n,l}$ 表示模数为 l , 级数为 n 的共振模对应的波长, a 为微球半径. 由 (3) 式可计算出两个相邻角量子数回廊模式谐振峰的光谱间距.

3 实验

实验采用典型的熔融淬冷法制备组分为 1.3%(质量分数) Tm^{3+} 掺杂 $75\text{GeS}_2-15\text{Ga}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ (摩尔分数) 块状硫系玻璃. 其制备方法为根据 $75\text{GeS}_2-15\text{Ga}_2\text{S}_3-10\text{CsI}$ 分子式计算出各元素的质量分数, 用电子天平(精确到 0.0001 g) 逐个称量出高纯度单质 Ge, Ga, S, Tm 和化合物 CsI 的质量. 将称取好的原材料通过桶状锡箔纸送入经过除杂质处理的石英管中. 将石英管进行抽真空和封管操作后, 放入预先设置好熔制曲线的自制高温摇摆炉具内进行 24 h 的熔制. 将熔制好的玻璃进行快速水冷, 并放入预先设置好退火曲线的退火炉具内进行均匀性降温(温度分阶段缓慢降低, 以减小

玻璃内部的硬力,使玻璃易成形).将经过退火成形的圆柱形硫系玻璃取出,用金刚线切割并加工成9 mm × 0.5 mm 双面抛光的样品,用于块状玻璃吸收光谱和荧光光谱的测量;剩余部分用研钵研磨成粉末,用于制备硫系玻璃微球.与实验室前期制备的掺Nd³⁺, Er³⁺ 硫系玻璃微球工作相比,本文制备的掺Tm³⁺ 硫系玻璃更不易制备成型,体现为需要更高的炉腔温度(1000 °C)和更高的出炉温度(820 °C).图1(a)展示了实验室自制的掺Tm³⁺ 块状 GGS 硫系玻璃样品.图1(b)为块状 GGS 硫系玻璃的吸收光谱图.图1(b)中黑色曲线为实验数据,红色曲线为根据实验数据拟合的平滑曲线.由图1(b)曲线可见,块状玻璃在695和799 nm 附近吸收最强.实验选择用808 nm 半导体激光器(LEO, 型号: LE-LS-808-80TFCS)作为抽运源.根据图1(b)曲线显示,此硫系玻璃样品在808 nm 抽运光波长处的光谱吸收系数约为799 nm 吸收峰值处的74.27%.

将切割剩余部分的块状 GGS 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)之间的玻璃粉末,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,并置入通有惰性气体保护的自制垂直加热炉具内.在表面张力作用下,熔融的玻璃粉末逐渐形成球形液滴,最终在收集冷却系统内形成固态硫系玻璃微球.课题组自制的炉具可同时制备上千颗高质量的硫系玻璃微球.图2(a)展示了实验一次性制备的约100颗Tm³⁺ 掺杂硫系玻璃微球.图2(b)展示了后续实验所用的直径为72.84 μm 的硫系玻璃微球的光学显微镜图像(1000倍).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(c)展示了挑选出的微球的电子扫描显微镜图.其中红色点线为一个理想圆形,对比可见,挑选出的硫系玻璃微球具有较好的表面光洁度和球形度.

实验采用氢氧焰扫描拉锥法制备了一根腰锥直径为1.93 μm 的石英光纤锥.硫系玻璃微球与光纤锥耦合平台的原理图如图3所示.将已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

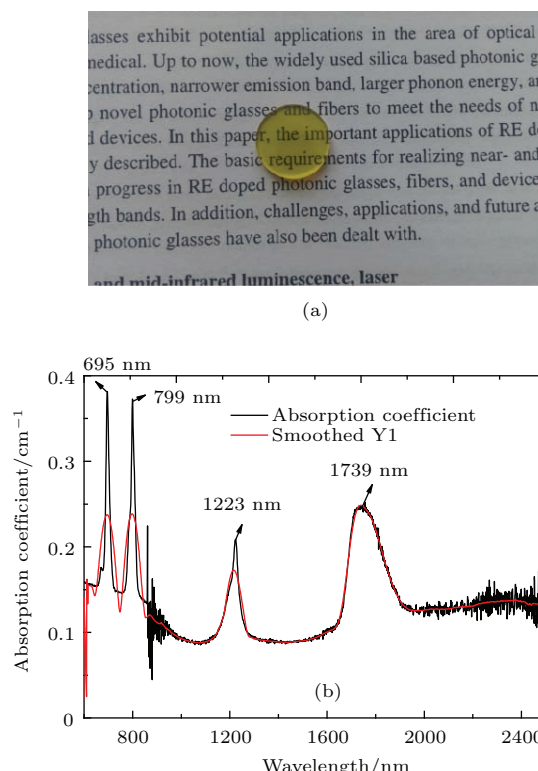


图1 (网刊彩色) (a) 块状玻璃样品; (b) 块状玻璃样品的吸收光谱图
Fig. 1. (color online) (a) The sample of bulk glass; (b) the absorption spectrum of bulk glass.

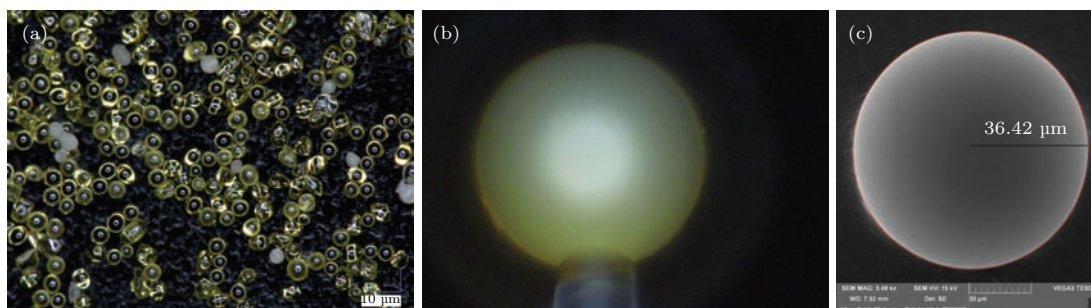


图2 (网刊彩色) (a) 批量制备的Tm³⁺ 掺杂 GGS 硫系玻璃微球谐振腔 (200 倍光学显微镜图像); (b) 实验所用微球谐振腔 (1000 倍光学显微镜图像); (c) 实验所用微球的扫描电子显微镜图像
Fig. 2. (color online) (a) Microscopic image of a batch of fabricated Tm³⁺-doped GGS microspheres (200 times optical microscope images); (b) microsphere selected for following experiments (1000 times optical microscope images); (c) SEM image of the microsphere.

石英光纤锥实现近场耦合。光纤锥一端连接抽运激光源; 另一端连接光谱分析仪 (ANDO, 型号: AQ6317B), 以表征微球/光纤锥耦合系统的吸收光谱或是荧光光谱。图3内插图展示了直径为72.84 μm 的硫系玻璃微球与腰锥直径为1.93 μm 的光纤锥形成的近场耦合系统。

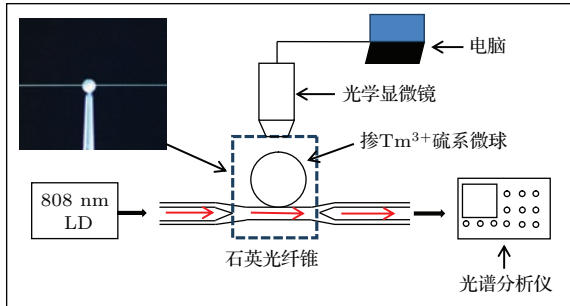


图3 硫系玻璃微球光学回廊模式表征实验原理图
Fig. 3. Schematic drawing of the chalcogenide glass microsphere/silica fiber taper coupling system.

实验首先使用一台可调谐激光器 (EXFO, 型号: FLS-2600) 对微球/光纤锥耦合系统进行光谱扫描。通过自制的Labview程序控制可调谐激光器以0.01 nm的扫描精度进行连续扫描, 扫描范围为1540—1560 nm。扫描过程中程序控制红外探测器 (Thorlabs, 型号: PDA20-CS-EC) 读取不同波长抽运光通过微球/光纤锥耦合系统的光强信号。图4展示了实验选用的硫系玻璃微球在一处典型光谱吸收峰 (位于1555.53 nm附近) 的局部放大图。其中, 圆圈代表了实验测量数据, 实线为实验测量数据的高斯拟合曲线。

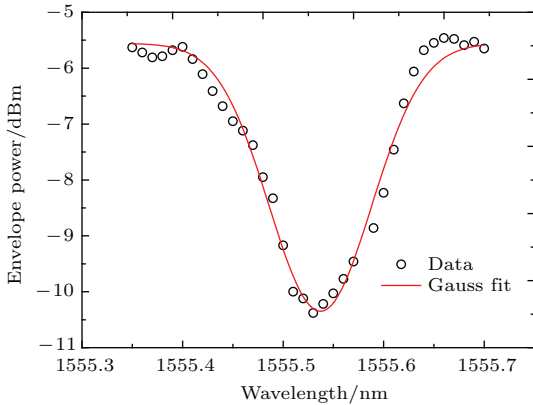


图4 (网刊彩色) 一处典型吸收峰 (位于1555.53 nm附近) 的局部放大图 (圆圈代表实验数据) 及其高斯拟合曲线 (曲线)
Fig. 4. (color online) Expanded view of a typical absorption peak at 1555.53 nm (circles) and its Gaussian fit (curve).

由图4的高斯拟合曲线可知, 此处微球吸收谐振峰的半波宽 ($\Delta\lambda$) 约为0.12 nm。根据微球谐振腔

品质因数 Q 计算公式 $Q \approx \lambda/\Delta\lambda$ 可计算出此谐振峰处微球的品质因数 Q 约为 1.296×10^4 。

4 实验结果与分析

图5(a)展示了块状 Tm^{3+} 掺杂 GGS 玻璃在 808 nm 半导体激光器抽运下的近红外荧光光谱图, 明显可见, 与 $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 跃迁对应的 1468 nm 波段及与 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 跃迁对应的 1849 nm 波段附近存在两处荧光发光峰。受限于现有光谱分析仪的响应范围 (600—1750 nm), 实验主要研究了使用此基质材料制备的微球在 1468 nm 附近的微球谐振腔模式选择作用下形成了绕微球大圆绕行的光学回廊模式。图5(b)展示了 808 nm 半导体激光器抽运下的直径为 72.84 μm 的硫系玻璃微球和硫系玻璃块状玻璃样品的荧光光谱对比。图5(b)可

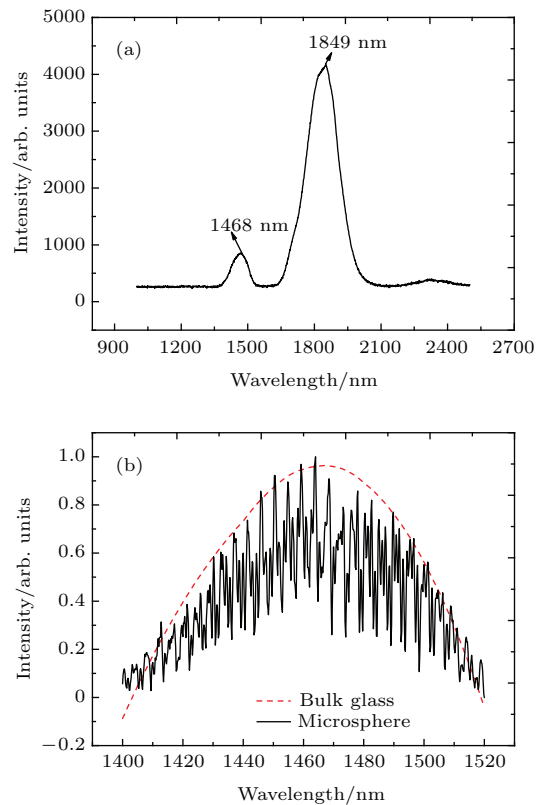


图5 (a) Tm^{3+} 离子掺杂 GGS 玻璃的荧光光谱; (b) 微球 (实线) 和块状玻璃样品 (虚线) 在 808 nm 半导体激光器抽运下的荧光光谱
Fig. 5. (a) Fluorescent spectra of the GGS bulk glass; (b) fluorescent spectra of the microsphere (solid line) and bulk glass (dashed line) under 808 nm LD pumping.

见, 块状 Tm^{3+} 掺杂硫系玻璃样品较为平滑的荧光光谱(虚线)在微球谐振腔模式选择作用下形成了包含明显周期分立光谱谐振峰的微球荧光光谱(实线). 这些谐振峰表明, 与微球谐振腔本征模相符的光波模式场得到了共振增强, 说明在微球中形成了光学回廊模式谐振.

图6展示了实验测得的回廊模式谐振峰在1445—1475 nm波段的光谱细节. 回廊模式光谱中出现的最明显的谐振峰对应了回廊模式的基模, 即径向量子数 $n = 1$ 所对应的模式. 根据米氏散射理论((1)式), 在已知微球半径、入射光波长以及基质材料折射率的情况下, 可计算出回廊模式谐振峰的位置. 图6中也具体标示出了计算得到的TE基模回廊模式谐振峰的位置, 可见理论计算得出的谐振峰位置与实验观测到的谐振峰位置有较好的符合度. 表1列出了直径为72.84 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.

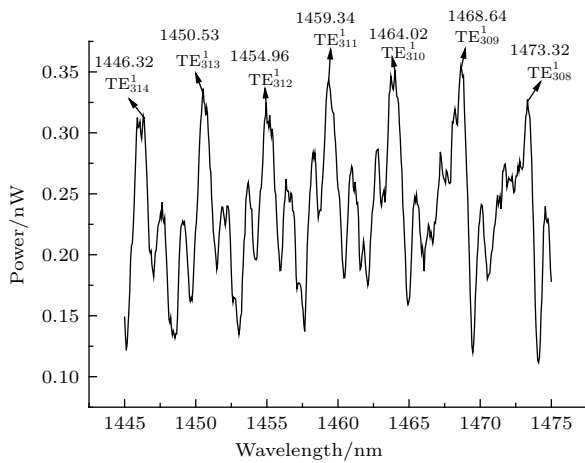


图6 硫系玻璃微球谐振腔在1445—1475 nm波段的光学回廊模式

Fig. 6. WGMs of chalcogenide glass in the spectral band of 1445–1475 nm.

由表1可见, 实验测得的微球荧光光谱谐振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(最大差别为0.047%). 由(3)式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 的回廊模式谐振峰的光谱间隔. 例如, 由表1可知模式 TE_{310}^1 和 TE_{311}^1 所对应的光谱谐振峰间隔的实验测量值为 $\Delta\lambda = 4.39 \text{ nm}$, 而由(3)式计算得出的谐振峰间隔则为 4.55 nm , 两者存在约 0.16 nm 的差别.

实验测得的谐振峰位置和谐振峰间距与理论计算结果存在一定的差异, 这主要是由于实验制备

的硫系微球并非理想球形. 在制球过程中, 熔融玻璃粉料在炉腔内下落过程中, 除受到表面张力作用外, 还受到保护气体压力、烟囱效应引起的上升气流冲击力以及粉料本身重力等复杂外力因素的影响, 因此, 熔融玻璃粉料在炉腔内下落并逐步冷却成球后可能存在一定的偏心率 (eccentricity). 对于非理想的微球谐振腔, 每个赤道面上的投影量子数 m 不再是 $2l + 1$ 简并. 微球的偏心率可以通过测量代表不同赤道面投影量子数 m 的谐振峰间距计算得到^[19]. 图6中测量得到代表不同量子数 m 的典型谐振峰间距为 0.24 nm , 可计算出实验制备的硫系玻璃微球的偏心率约为 1% ($< 80 \text{ nm}$).

表1 直径为72.84 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 72.84 μm .

模式	波长/nm		误差/%
	理论值	实验值	
TE_{314}^1	1446.49	1446.32	0.012
TE_{313}^1	1450.92	1450.53	0.027
TE_{312}^1	1455.56	1454.95	0.042
TE_{311}^1	1460.01	1459.34	0.046
TE_{310}^1	1464.65	1464.02	0.043
TE_{309}^1	1469.33	1468.64	0.047
TE_{308}^1	1473.90	1473.32	0.039

5 结 论

本文采用玻璃粉料高温熔融法批量制备了 $1.3 \text{ wt}\%$ Tm^{3+} 掺杂的硫系玻璃微球, 直径分布范围为 $50\text{--}200 \mu\text{m}$. 在高倍显微镜下挑选出一颗表面质量较好、球形度较高的直径为 $72.84 \mu\text{m}$ 的微球 ($Q \approx 1.296 \times 10^4$), 与采用氢氧焰扫描拉锥法制备的直径为 $1.93 \mu\text{m}$ 的光纤锥进行近场耦合实验. 在波长为 808 nm 的半导体激光器抽运下, 成功激发出以往在掺 Er^{3+} , Nd^{3+} 等硫系玻璃微球中未获得的 $1400\text{--}1520 \text{ nm}$ 波段的荧光回廊模式. 实验测量到的回廊模式谐振峰位置及间隔均与米氏散射理论计算结果有较好的符合度, 表明本文提出的掺 Tm^{3+} 硫系玻璃微球的制备及表征工艺具有实际可行性.

参考文献

- [1] Chao C Y, Guo L J 2006 *J. Lightwave Technology* **24** 1395
- [2] Kippenberg T J, Spillane S M, Vahala K J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 8193
- [3] Ilchenko V S, Yao X S, Maleki L 1999 *Opt. Lett.* **24** 723
- [4] Cai M, Painter O, Vahala K J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 74
- [5] Lv H, Liu A M, Wu Y, Tong J F, Yi X N, Li Q G 2009 *Opt. Technique* **35** 712 (in Chinese) [吕昊, 刘爱梅, 吴芸, 童菊芳, 易煦农, 李钱光 2009 光学技术 **35** 712]
- [6] Peng X, Song F, Jiang S, Peyghambarian N, Kuwata-Gonokami M, Xu L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1497
- [7] Fujiwara H, Sasaki K 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2385
- [8] Wang P, Ding M, Lee T, Murugan G S, Bo L, Semenova Y, Wu Q, Hewak D, Brambilla G, Farrell G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 131110
- [9] Vanier F, Rochette M, Godbout N, Peter Y A 2013 *Opt. Lett.* **38** 4966
- [10] Elliott G R, Hewak D W, Murugan G S, Wilkinson J S 2007 *Opt. Express* **15** 17542
- [11] Zakery A, Elliott S R 2003 *J. Non-Cryst. Solids.* **330** 1
- [12] Seddon A B 1995 *J. Non-Cryst. Solids.* **184** 44
- [13] Elliott G R 2009 *Ph. D. Dissertation* (Southampton: University of Southampton)
- [14] Li C R, Dai S X, Zhang Q Y, Shen X, Wang X S, Zhang P Q, Lu L W, Wu Y H, Lv S Q 2015 *Chin. Phys. B* **24** 237
- [15] Lv S Q, Wu Y H, Lu L W, Li C R, Zhang P Q, Zhang W, Dai S X 2014 *J. Lumin.* **35** 454 (in Chinese) [吕社钦, 吴越豪, 路来伟, 李超然, 张培晴, 张巍, 戴世勋 2014 发光学报 **35** 454]
- [16] Dai S X, Lu L W, Tao G M, Xu Y S, Yin D M, Niu X K, Zhang W 2012 *Laser & Optoelectronics Progress* **49** 080001 (in Chinese) [戴世勋, 路来伟, 陶光明, 许银生, 尹冬梅, 牛雪珂, 张巍 2012 激光与光电子学进展 **49** 080001]
- [17] Lu L W, Wu Y H, Li C R, Lü S Q, Zhang P Q, Dai S X, Xu Y S, Shen X 2014 *Acta Photonica Sinica* **43** 730002 (in Chinese) [路来伟, 吴越豪, 李超然, 吕社钦, 张培晴, 戴世勋, 许银生, 沈祥 2014 光子学报 **43** 730002]
- [18] Lam C C, Leung P T, Young K 1992 *J. Opt. Soc. Am. B* **9** 1585
- [19] Grillet C, Bian S N, Magi E, Eggleton B J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 1109

Fluorescence whispering gallery modes in Tm³⁺-doped Ge-Ga-S chalcogenide glasses microsphere-silica fiber taper coupling system*

Zhang Xing-Di¹⁾²⁾ Wu Yue-Hao^{1)2)†} Yang Zheng-Sheng¹⁾²⁾ Dai Shi-Xun¹⁾²⁾
 Zhang Pei-Qing¹⁾²⁾ Zhang Wei¹⁾²⁾ Xu Tie-Feng¹⁾²⁾ Zhang Qin-Yuan²⁾³⁾

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

2) (*Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, China*)

3) (*State Key Laboratory of Luminescence Materials and Devices South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

(Received 7 March 2016; revised manuscript received 16 May 2016)

Abstract

Microsphere resonators based on chalcogenide glasses combine the superior optical properties of microsphere resonators (such as high Q -factors and small mode volumes) and excellent material properties of chalcogenide glasses in the infrared spectrum (such as good transmissivities, high refractive indices, and low phonon energies), and thus have promising applications in the fields of low-threshold infrared lasers, nonlinear Raman amplifiers/lasers, and narrow bandwidth infrared filters.

In this work, the infrared microsphere resonators are built by using a novel chalcogenide glass composition of 75 GeS₂-15 Ga₂S₃-10 CsI (Ge-Ga-S), doped with 1.3 wt% Tm. Compared with previously reported chalcogenide microsphere resonators fabricated with As₂S₃ and gallium lanthanum sulfide (Ga-La-S) glasses, the proposed Ge-Ga-S glass does not contain the toxic element of As nor the expensive rare earth element of La, and thus is more environmentally friendly and cost-effective for fabricators and users. We first fabricate bulk Ge-Ga-S glasses by using the facility in our laboratory. After measuring the absorption and fluorescence spectra of bulk glasses, they are crushed into powders and the powders are blown downwards through an inert-gas-filled vertical furnace (temperature set at 1000 °C). Molten glass powders are transformed into high-quality microspheres in the furnace due to surface tension. Thousands of microspheres with diameters ranging from 50 to 200 μm can be made in one fabrication process. By using optical microscopy and scanning electron microscopy, a microsphere with high surface quality is selected for further optical characterization. The selected microsphere has a diameter of 72.84 μm, an eccentricity less than 1% (about 80 nm), and a Q -factor of 1.296×10^4 . A silica fiber taper with a waist-diameter of 1.93 μm is fabricated as the coupling mechanism for the microsphere resonator. The coupling between the microsphere and the micro fiber taper is realized with the aid of nano-positioning stages. An 808 nm laser diode is used as a pump light source, which is sent into one end of the fiber taper and is evanescently coupled into the microsphere. Spontaneous emissions of fluorescent light are then generated in the microsphere, whose spectral characteristics are measured by using an optical spectrum analyzer. It can be clearly

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61435009), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LQ15F050002), the Open Fund of The State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, China (Grant No. 2014-skllmd-01), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant Nos. 2014A610125, 2015A610122), and the Open Fund of Priority Discipline of Zhejiang Province, China (Grant No. XKL141039).

† Corresponding author. E-mail: wuyuehao@nbu.edu.cn

noted from the measurement results that the typical fluorescence spectrum of the Tm^{3+} -doped Ge-Ga-S glass is modified by whispering gallery mode (WGM) patterns as periodic intensity peaks/valleys are apparently present in the measured spectral curves. The locations of those experimentally measured spectral peaks/valleys are in good agreement with WGM mode calculated results through using the Mie scattering theory, which verifies that the proposed Ge-Ga-S glass can be used to build high-quality infrared microsphere resonators. The largest deviation between the experimentally measured spectral peaks/valleys and theoretically calculated WGM modes is about 0.047%. Minor deviation is present because the experimentally fabricated microsphere has a small difference from an ideal sphere (with an eccentricity of about 1% in this work). Longer processing time of glass powders in the vertical furnace or a post-thermal treatment could help improve the sphericity of microspheres.

Keywords: Tm^{3+} -doped chalcogenide glasses, microsphere cavity, whispering gallery modes

PACS: 42.70.-a, 81.05.-t, 42.50.-p

DOI: [10.7498/aps.65.144205](https://doi.org/10.7498/aps.65.144205)