第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200851

综 合 评 述

稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器的研究进展

陈健濠[1]，郭晓萍[1]，潘绮雯[2]，邱建荣[3]，董国平[1]

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院，发光材料与器件国家重点实验室，广州 510641；2. 华南理工大学物理与光电学院，广州 510641；3. 浙江大学光电科学与工程学院，杭州 310027)

摘 要：回音壁模式微腔是一种高效的激光谐振腔，它可以将光囚禁在很小的微腔空间内，实现极高的光能量密度，使光与物质的相互作用得到显著增强。在众多材料中，稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃兼具了晶体材料优异的光学性能和玻璃材料良好的机械加工性能，是一种理想的回音壁模式微腔激光器增益介质。目前，关于稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器的报道并不多，仍处于起步阶段。本综述简述了回音壁模式微腔的基本原理及特征参数，分析归纳了现有稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器的研究进展，并展望了其未来的发展方向。

关键词：回音壁模式微腔；稀土离子；纳米晶；复合玻璃；激光
中图分类号：TQ171　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1567–10
网络出版时间：2021–07–20



Research Progress in Rare-earth Ion-doped Nanocrystalline Composite Glass Whispering Gallery Mode Microcavity Lasers

CHEN Jianhao[1], *GUO Xiaoping*[1], *PAN Qiwen*[2], *QIU Jianrong*[3], *DONG Guoping*[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. School of Physics and , South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Whispering gallery mode (WGM) microcavity is an efficient laser resonator, which can trap light in a rather small space, achieve a high light energy density and greatly enhance a light-matter interaction. Among numerous materials, rare-earth (RE) element ions doped nanocrystals-in-glass composite (NGC) can be used as an ideal candidate for WGM microcavity lasers due to its superior optical properties of crystals and outstanding mechanical processing properties of glasses. However, a few works on WGM microcavity lasers based on RE-doped NGC are reported. In this review, the basic principle and characteristic parameters of WGM microcavity were briefly described, and recent development on the WGM microcavity lasers made of RE-doped NGC was summarized. In addition, the corresponding future development was also forecasted.

Keywords: whispering gallery mode microcavity; rare earth ions; nanocrystalline; composite glass; laser

微腔激光器体积小、集成度高，具有强大的光学特性，现已成为激光发展的重要组成部分。在各式各样的微腔中，回音壁模式微腔可以实现光在腔内的低损耗循环传播，在腔内具有极高的光能量密度，显著增强了光与物质的相互作用，使其在低阈值的情况下可以实现各种光学现象，因此回音壁模式微腔在光学领域引起了学者们的广泛关注。1961 年，Garrett 等[1]在处于光场下的柱形 CaF_2 晶体中首次实现了回音壁模式激光输出。直至现在，得益于回音壁模式微腔优异的光学性能，回音壁模式微腔

收稿日期：2020–11–11。　修订日期：2020–12–09。
基金项目：国家自然科学基金项目(62075063，51772101，52002128)。
第一作者：陈健濠(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：董国平(1983—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–11–11.　**Revised date:** 2020–12–09.
First author: CHEN Jianhao (1997–), male, Master candidate.
E-mail: 202020119703@mail.scut.edu.cn
Correspondent author: DONG Guoping (1983–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: dgp@scut.edu.cn

已成功应用于微腔激光器[2–3]、非线性效应[4–5]、高灵敏度微腔传感[6–8]等方面。玻璃、晶体、聚合物等材料皆可用于制备回音壁模式光学微腔[9]。相比其他适用于回音壁模式微腔的材料体系，稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃材料体系具有极大的应用前景。稀土离子电子能级丰富发光稳定，可覆盖紫外到近中红外的发光波长，同时其荧光寿命范围广(从纳秒到毫秒量级)，可以满足多种模式的电子跃迁从而实现多种多样的辐射吸收和发射，是一种光学性能优异的增益离子。常见的稀土掺杂晶体材料以稀土基材料为主(如 $NaYF_4$、Y_2O_3 等)。由于稀土元素占据其中的某一固定晶格节点，可以为稀土发光离子提供良好的取代格位，有效提高掺杂稀土离子在晶体中的溶解度，提高发光效率。此外，稀土基晶体材料具有良好的光学性质，相对于其他材料一般具有声子能量低、发射截面大、激光阈值低等独特优势。但在实际的研究应用过程中，晶体材料生长条件苛刻，加工难度高、不易于微腔成型；而玻璃材料具有“长程无序，短程有序”的结构，各向同性、易于制备及加工。目前以玻璃为主要材料的回音壁模式微腔激光器一般以硅酸盐玻璃为主。虽然其物化性能稳定，可加工性良好，但由于硅酸盐共价键网络中的稀土溶解度较低，发光效率难以提高；此外，其较高的声子能量也进一步限制了微腔激光对 2.0 μm 以上中红外波段的探索。其他常见的玻璃材料，如氟化物玻璃，虽然具有较低的声子能量与较好的稀土相容性，但相对于硅酸盐玻璃，其制备难度大、物化性能不稳定、力学性能较差，不利于微腔的加工。因此探索新型发光材料，实现具有晶体般优异的发光性能的同时，兼具如玻璃般稳定的物化性能与良好的可加工性，对于发展新型回音壁模式微腔激光器显得尤为重要。

纳米晶复合玻璃材料是一种新型的发光材料，它结合晶体材料与玻璃材料各自的优点，以纳米晶为荧光中心载体，玻璃为整体骨架材料，兼具晶体材料发光性能优异与玻璃材料物化性能稳定、可加工性良好的特点，有望取代传统无机玻璃与晶体材料，打破目前回音壁模式微腔激光器的发展瓶颈，实现激光阈值更低、波长更灵活、制备更简单、成本更低廉的回音壁模式微腔激光输出。

本综述首先介绍了回音壁模式微腔的基本原理及影响其激光输出的重要特征参数，然后在回顾目前稀土离子掺杂的硅酸盐微腔激光器的基础上，对比了近期晶体材料与纳米晶复合玻璃材料在发光效率提升、波长拓展、激光输出等方面的研究进展，并重点综述了稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃在回音壁模式微腔激光器的最新进展，重点讨论了纳米晶玻璃复合材料对激光性能的影响，同时也展望了纳米晶复合玻璃在回音壁模式微腔激光器的未来发展趋势。

1 回音壁模式微腔简介

1910 年，Rayleigh 等[10]在声波领域发现并初步研究了回音壁模式(Whispering gallery mode, WGM)的现象。基于回音壁模式，声波可以在环形建筑物表面进行低损耗的全反射传播，从而实现建筑两端的人可以清楚地听到对方讲话，原理示意图如图 1。

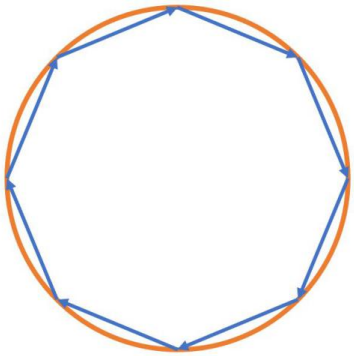


图 1 回音壁模式原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of whispering gallery mode

1939 年，Richtmyer[11]的开创性研究证明，回音壁模式微球腔可以支持高共振模式，从而为之后的光学回音壁模式微腔的研究打下理论基础。回音壁模式微腔的基本原理是当入射光波所在截面的光程为光波的整数倍时，腔内会发生共振现象，使光场强度增大。共振原理可用以下公式表示[12]：

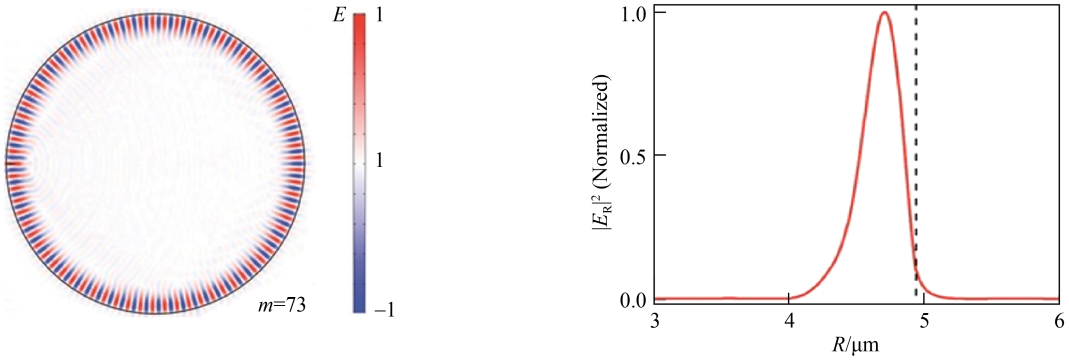
$$2n\pi R = m\lambda \tag{1}$$

其中：n 为腔体材料折射率；R 为腔长半径；λ 为入射光波长；m 为正整数。

为了更加精确了解回音壁模式微腔内模式的分布，研究者根据经典电磁波理论发展了数值分析方法。从介电材料中光传播的波动方程出发，通过对 Maxwell 方程组进行解析可得到较好的模拟效果[13]。实验中常用商业 COMSOL Multiphysics 软件支持的有限元法(FEM)对回音壁模式分布进行分析计算。图 2a[14]为对直径为 9.87 μm，折射率为 1.46 的聚合物微柱腔中模式数 m 为 73 的一阶横磁模(TM mode)进行模拟的结果。通过数值分析结果可以清楚的观

察到光在腔的内表面以全反射的形式被限制在腔内。图 2b[14]为微柱腔径向光场能量分布，光场能量绝大部分被限制在腔内表面，只有极少部分的能量以倏逝场的方式存在腔外，这为微腔的耦合提供了条件。

玻璃、晶体、半导体、聚合物等材料皆可用于



(a) Light field distribution of microcolumn cavity　　(b) Energy distribution of light field in microcolumn cavity

图 2　COMSOL Multiphysics 有限元法回音壁模式微腔数值分析[14]

Fig. 2　Numerical analysis of whispering gallery mode microcavity by finite element method in COMSOL Multiphysics[14]

制备回音壁模式光学微腔，而且可满足 WGM 的腔体形状也十分丰富，如微球型、微盘型、微环芯型、光纤、微管型、微瓶型、微泡型、半球形等，如图 3 所示。

为了表征回音壁模式微腔的光学性能，还会使用 3 个基本的特征参数：品质因子(Q 值)、激光阈值(P_{th})以及自由光谱范围(FSR)[9, 15]。

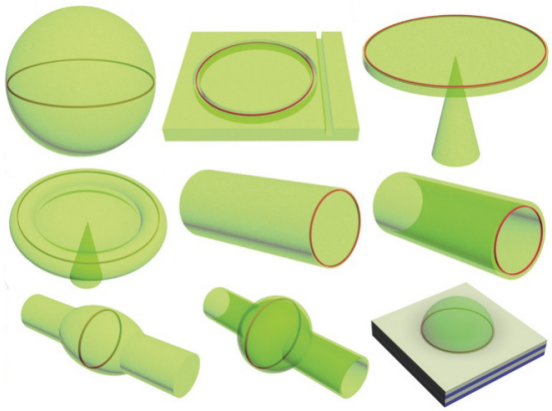


图 3　各种形状的回音壁模式微腔[9]

Fig. 3　Various shapes of WGM microcavities[9]

品质因子(Q 值)是体现回音壁模式微腔光学性能的最重要参数，它是一个表征了微腔光捕获能力的参数。它表示存储在腔内的光能与往返循环损失的能量之比。在实际的实验过程中，可以通过回音壁模式微腔的透射谱计算出微腔的 Q 值，见式(2)

$$Q=\frac{E_t}{E_l}=\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \tag{2}$$

其中：E_t 和 E_l 分别为原子总能量和能量损失；λ 为微球腔透射谱的峰位；$\Delta\lambda$ 为回音壁微腔透射谱对于峰位的半高宽(FWHM)。

激光阈值(P_{th})是微腔激光产生所需的最小泵浦功率，对回音壁模式微腔激光表征具有重要意义。激光阈值是由 Q 值、材料和泵浦源共同影响的，因此不同的回音壁模式微腔和泵浦源方案会导致不同的阈值。回音壁模式微腔极高的 Q 值及极大的光场能量密度，一般回音壁模式微腔都具有极低的激光阈值。

自由光谱范围(FSR)定义为 2 个相邻角模式数(m 和 m–1)之间的距离。可由公式计算

$$\mathrm{FSR}=\Delta\lambda\approx\frac{\lambda_m^2}{2n\pi R} \tag{3}$$

其中：n 为有效折射率；R 为回音壁微腔的半径；λ_m 和 λ_{m-1} 为相邻 2 个基模的波长。可以看出，通过缩小腔长可以增大两基膜间的间隔，因此 FSR 是实现单纵膜激光输出的重要参数。

光在回音壁模式微腔内表面进行全反射低损耗循环传播，使微腔内具有极高的光场能量密度。在实际的应用中，通过引入 Q 值、激光阈值及自由光谱范围等特征参数，能够有效的衡量不同回音壁模式微腔的性能及输出激光的品质。

2　稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器

稀土离子作为一种光学性能优异的发光中心，

被广泛应用于各种激光器中。得益于稀土离子的优异的发光性能，它可以在增益长度很小的微腔中实现良好的增益效果，这一特点使其成为理想的微腔增益离子。

在早期的研究过程中，受到玻璃材料物化稳定性及可加工性的限制，回音壁模式微腔大部分只由纯 SiO_2 玻璃材料加工制备而成。1987 年，Braginsky 等[16]将 SiO_2 光纤端面热熔，使其因表面张力自发形成球形，首次制备出了 SiO_2 微球腔。随后，Collot 等[17]利用高纯度 SiO_2 制备出回音壁模式微球腔，将 Q 值提高至 2×10^9，此 Q 值已接近 SiO_2 材料的损耗极限。早在 20 世纪 90 年代，Sandoghdar 等[18]制备出 Nd^{3+}掺杂的 SiO_2 玻璃微球腔，实现了 1 065 nm 到 1 090 nm 波段的多模回音壁模式激光输出。此后，学者们相继报道了不同稀土离子掺杂的，不同玻璃体系的回音壁模式微腔激光输出[19–21]。2013 年，Pal 等[20]通过锥形光纤耦合，在 Tm^{3+}掺杂的微球腔中成功激发出近 2 μm 的回音壁模式激光，如图 4 所示。

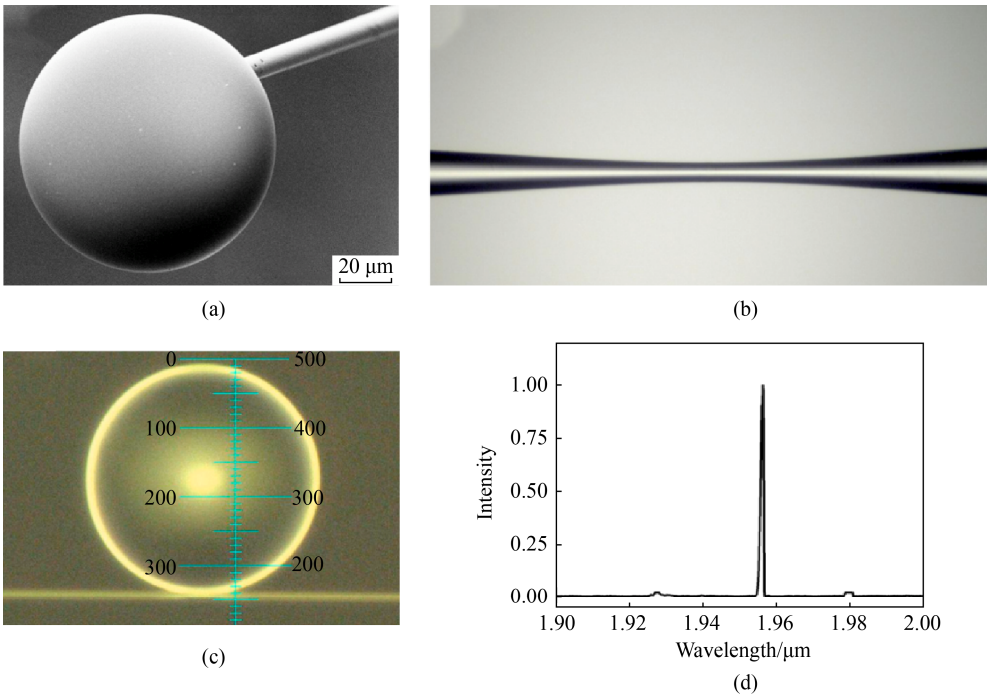


图 4 (a) Tm^{3+}掺杂微球腔 SEM 照片；(b) 锥形光纤的显微照片；(c) 锥形光纤耦合示意图；(d) 激光光谱[20]

Fig. 4 (a) SEM image of the fabricated Tm-doped microsphere; (b) Image of the fabricated tapered fiber; (c) Magnified image of the Tm-doped microsphere with the tapered fiber; (d)Spectral output showing single-mode lasing[20]

然而由于稀土离子在加工性能好的硅酸盐玻璃中的溶解度低，掺杂浓度受到限制，导致其光转换效率不高。而且硅酸盐玻璃的声子能量过高，使得稀土离子在上转换及中红外波段的非辐射跃迁几率增加，从而限制了其在这两个波段的激光输出。虽然氟化物玻璃和硫化物玻璃等新型玻璃体系具有很低的声子能量，是优良的稀土离子掺杂基质，但是其力学性能差，化学稳定性差，加工难度大，并不适合用于制备微腔。

稀土基晶体材料一般具有声子能量低、发射截面大等独特优势，这可以大大降低稀土离子非辐射跃迁的几率，而且对稀土离子的溶解度高，具有很好的发光效率。近年来，稀土离子掺杂纳米晶优秀的发光性能受到了研究者们的广泛关注。2005 年，Yan 等[22]制备出了 Yb^{3+}/Er^{3+}共掺的 YF_3 纳米晶，并成功实现了三光子激发的上转换蓝光。随后，Yi[23]和 Wang[24]等报道了核壳结构对稀土离子掺杂纳米晶发光效率的增强效应。2017 年，Zhong 等[25]成功制备出具有核壳结构的 $NaYbF_4$:Er/Ce@$NaYF_4$ 纳米晶，使下转换效率提高了约 9 倍，实现了高强度的 1 550 nm 荧光，如图 5a 和图 5b。而 Chen 等[26]合成出具有三层结构的 $NaYF_4$@$NaYbF_4$:Tm@$NaYF_4$ 纳米晶，通过纳米晶内外两层对中间层的限制作用，成功实现了高效率的紫外上转换荧光，如图 5c~图 5e。稀土离子掺杂纳米晶已经实现了紫外到中红外波段的高强度发光[27–28]。若把稀土基纳米晶与玻璃材料结合，这样既能获得晶体材料优异的发光性能，又拥有玻璃良好的物化稳定性和机械加工性，将能制备出性能优异的回音壁模式微腔激光器。

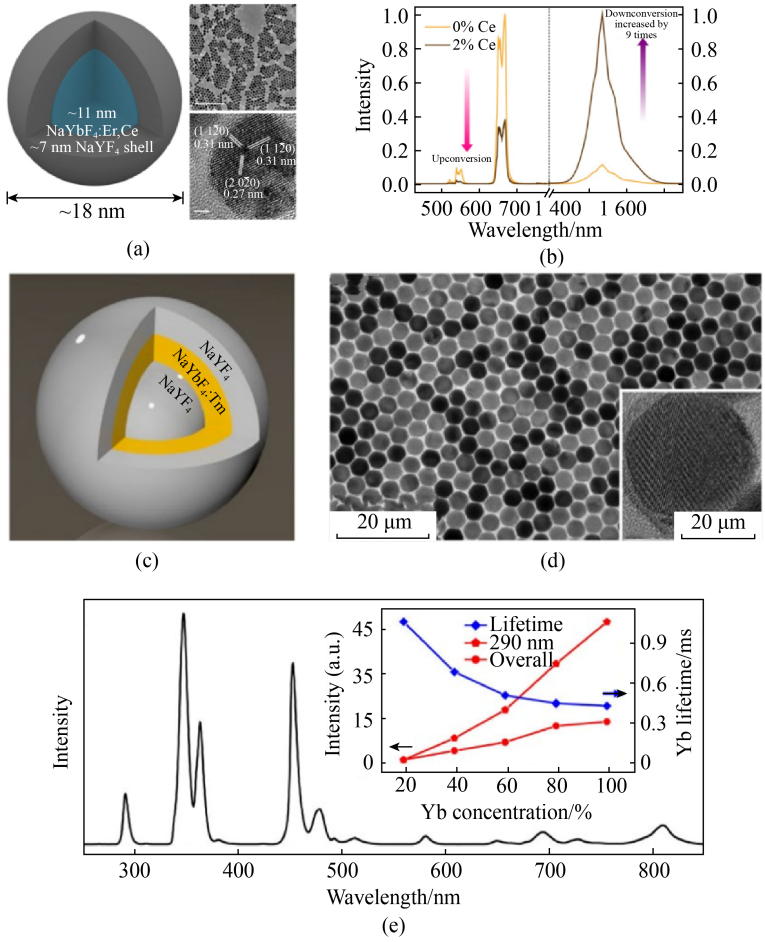


图 5 (a)　$NaYbF_4$:Er/Ce@$NaYF_4$ 纳米晶的结构示意图、TEM、HRTEM 照片及(b) 1 550 nm 下转换荧光光谱[25]；(c)~(e) $NaYF_4$@$NaYbF_4$:Tm@$NaYF_4$ 纳米晶的结构示意图、TEM 照片及紫外上转换荧光光谱[26]

Fig. 5 (a) Structure diagram, TEM, HRTEM photographs and (b) down-conversion fluorescence spectra at 1 550 nm of $NaYbF_4$:Er/CE@$NaYF_4$ nanocrystalline[25]; (c)–(e) Structure diagram, TEM photograph and UV up-conversion fluorescence spectrum of $NaYF_4$@$NaYbF_4$:Tm@$NaYF_4$ nanocrystalline[26]

1959 年，Stookey[29]无意中将硅酸锂玻璃长时间加热导致玻璃中析出了微晶(原位析晶法)，造就出了第一块真正意义上的玻璃与晶体结合的材料——微晶玻璃。随着微晶玻璃的发展，稀土基微晶玻璃优异的发光性能得到了研究者们的广泛关注。纳米晶复合玻璃不仅具有传统激光晶体材料发光效率高、发射截面大、激光阈值低的特点，同时还兼具玻璃材料物化稳定性高、可加工性强的突出优势，在高品质随机激光与光纤激光领域受到了广泛关注。目前，通过合理的组分与热力学过程调控，纳米晶复合玻璃已经可以在很多玻璃体系中析出各种理想的纳米晶组分[30–35]，并实现高增益的激光输出。2016 年，Xu 等[36]通过热处理在玻璃中析出 Yb/Er:Ba_2LaF_7 纳米晶，并在微晶玻璃薄片上刻蚀出脊形波导管，通过调控温度并在 980 nm 纳秒激光的泵浦下分别实现了 523 nm 和 540 nm 的随机激光输出，并在 473 K 下实现了低至 530 nJ/cm^2 激光阈值，如图 6a 所示。2018 年，Li 等[37]通过调控玻璃中 Na^+的浓度，实现了对析出 $NaYF_4$ 微晶晶型的控制，成功在玻璃中析出纯的 Yb/Er:β-$NaYF_4$ 微晶并实现了随机激光的输出，且其 ASE (Amplified Spontaneous Emission)半高宽可达 0.3 nm，如图 6b 和图 6c。2019 年，Kang 等[33]通过管内熔融法拉制出了 Er/Yb:KYF_4 微晶玻璃光纤，并成功实现了 1.5 μm 的光纤激光输出，制备的 GC 光纤的激光输出增强，光信噪比为 65 dB，斜率效率为 11.8%，高于制备的前驱体玻璃光纤，如图 6d 和图 6e。由此可见，纳米晶复合玻璃材料是一种极具潜力的新型激光增益介质，它既拥有晶体材料优异的光学性能，又拥有玻璃材料良好的加工性，而这正好满足微腔激光器对制备材料增益效率及加工性能的严苛要求。

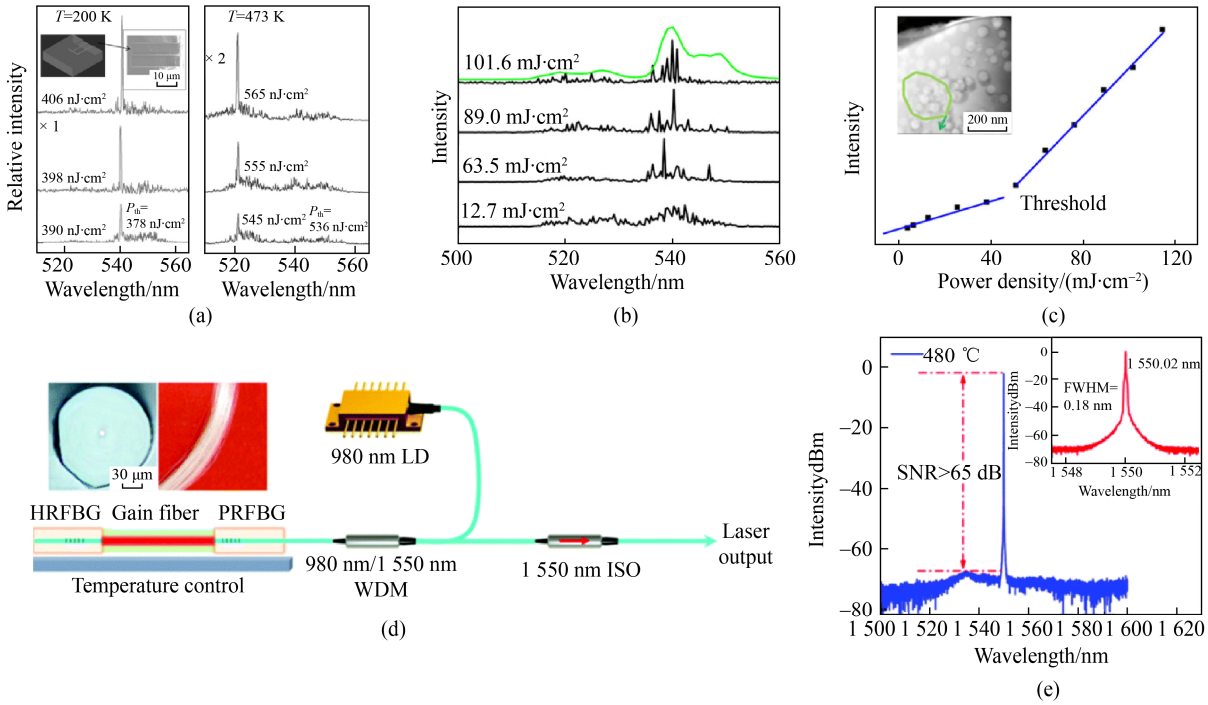


图 6 (a) 不同温度 Yb/Er:Ba_2LaF_7 微晶玻璃脊形波导管随机激光光谱，插图为脊形波导管结构示意图[36]；(b) (c) Yb/Er:β-$NaYF_4$ 微晶玻璃不同泵浦功率下的随机激光光谱(绿色实线为低于阈值时的荧光光谱)及泵浦功率与输出随机激光强度的关系曲线[37]；(d) (e) Er/Yb:KYF_4 微晶玻璃光纤激光实验装置示意图及 1 550 nm 激光光谱[33]

Fig. 6 (a) Yb/Er:Ba_2LaF_7 glass ceramics ridged waveguide random laser spectrum at different temperatures. The inset is the structure diagram of ridged waveguide [36]; (b) (c) Random laser spectra (the solid green line is the fluorescence spectrum below the threshold) and the relation curve between pump power and output random laser intensity of Yb/Er: β-$NaYF_4$ glass ceramics [37]; (d) (e) Laser experimental device diagram and 1 550 nm laser spectrum of Er/Yb: KYF4 glass ceramics fiber [33]

2019 年，Ouyang 等[38]首次报道了基于微晶玻璃体系的回音壁模式微球腔激光。回音壁微腔的损耗主要来源于 4 个部分：散射损耗(Q_{scatt}^{-1})，微腔表面污染物引起的损耗(Q_{cont}^{-1})，辐射损耗(Q_{rad}^{-1})，材料损耗(Q_{mat}^{-1})。在回音壁微腔的制备和使用过程中，微腔表面不可避免会附着污染物，如空气中的水分子和小颗粒物体等，导致微腔散射损耗增加，既微腔表面污染物引起的损耗(Q_{cont}^{-1})。回音壁微腔的辐射损耗(Q_{rad}^{-1})和微腔的曲率有关。材料损耗(Q_{mat}^{-1})是材料介质的吸收和散射引入的损耗，是回音壁微腔本征损耗的主要来源。由晶粒引起的散射效应是纳米晶复合微晶回音壁模式微腔的主要损耗来源之一。在微腔中，由于散射效应引起的损耗可由以下公式计算：

$$Q_{\text{scatt}}^{-1}=\frac{2\pi^2\sigma_{\text{rms}}^2 B}{\lambda^2 D} \tag{4}$$

其中：B 和 σ_{rms} 为微腔表面不均匀性的关联长度以及均方根；D 为微腔的直径。通过上式可知，为了获得高 Q 值的微晶玻璃回音壁微腔，需要制备出具有高透明度的微晶玻璃。

Ouyang 等[38]用瑞利散射模型(Rayleigh Scattering)对微晶玻璃的透过率进行模拟计算，通过研究在不同折射率差下微晶尺寸对微晶玻璃透明度的影响，设计了高透明度微晶玻璃的制备方案。瑞利散射的散射光强公式可以转化成与材料透过率相关的公式：

$$T=\mathrm{e}^{-\varepsilon L}=\mathrm{e}^{\frac{-32mL\pi^4n^4a^3}{\rho\lambda_0^4}\left(\frac{n^2-n_0^2}{n^2+2n_0^2}\right)^2} \tag{5}$$

其中：ε 为散射损耗；L 为光程；m 为微晶的总质量；ρ 为微晶在微晶玻璃中的堆积密度；m/ρ 为微晶在材料中占的体积分数(微晶玻璃中微晶的体积分数约为 10%~30%)。a 为微晶的半径；n_0 和 n 分别为玻璃基质和微晶的折射率；λ_0 为真空中的光波长。

图 7a 为不同折射率差下透过率随晶粒尺寸变化的关系曲线。可以发现，当玻璃基质与纳米晶的折射率差较小时，随着晶粒尺寸的长大，微晶玻璃仍能维持高的透过率，而较大的晶粒尺寸和高结晶度是晶体具有高光学性能不可或缺的条件。为了进一步提高纳米晶复合玻璃的透明度，降低由于纳米晶析出而引起的散射损耗，可以从两方面着手：一是通过合理的组分调控，使玻璃与析出纳米晶的折

射率匹配；二是优化热处理制度，严格调控析出纳米晶的尺寸，从而获得高透明、高增益的纳米晶玻璃复合材料。Ouyang 等[38]基于以上散射理论模拟计算，设计调控玻璃组分，成功在硼硅酸盐玻璃 $40B_2O_3$-$20SiO_2$-$20Na_2CO_3$-$10ZnO$-$10YF_3$-$(1ErF_3)$ 中析出了折射率与玻璃基质相匹配的 Er^{3+}:$NaYF_4$ 微晶，并利用优化的热处理方案，得到高透明、高增益的块状氟氧化物微晶玻璃，如图 7b 所示。

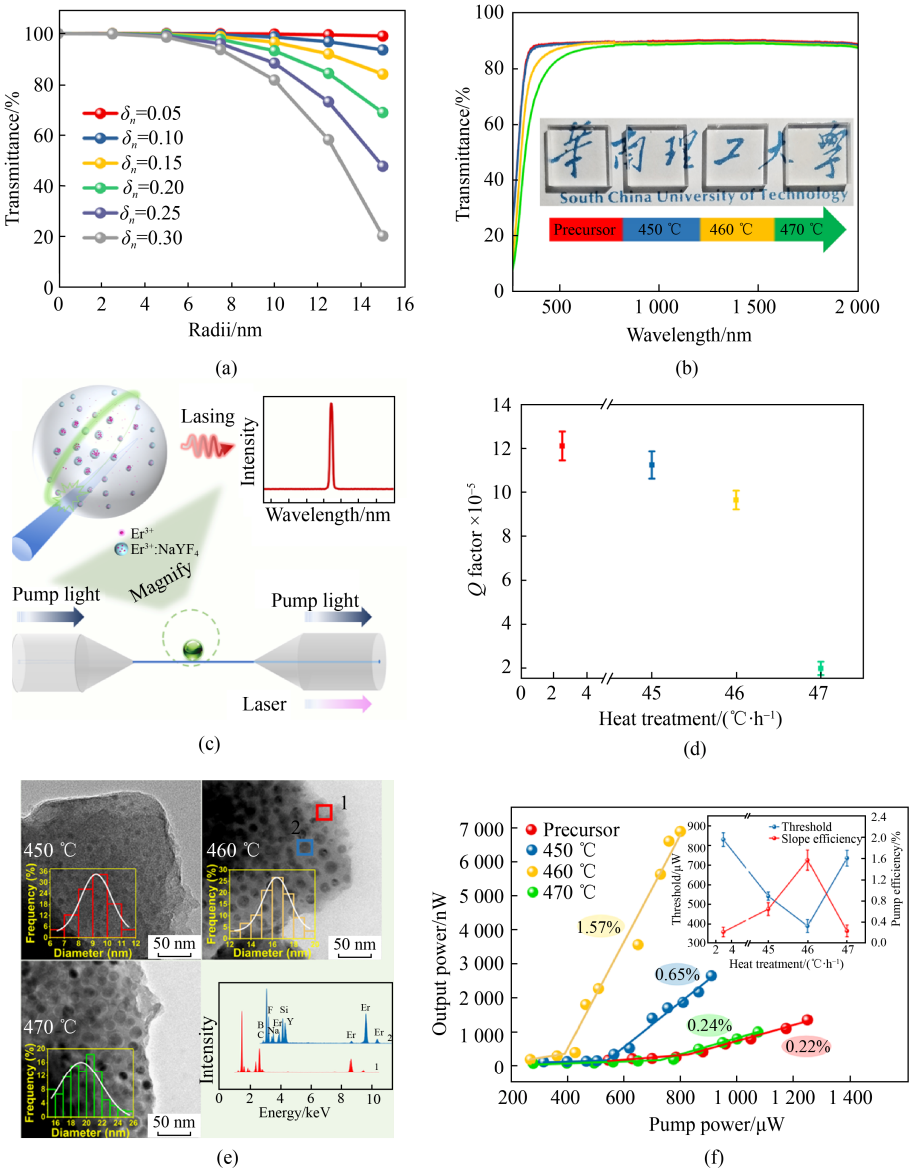


图 7　(a) 不同折射率差下(0.05~0.30)微晶玻璃的纳米晶粒径尺寸与理论透过率的关系；(b) 前驱体玻璃和不同温度热处理的微晶玻璃的透过光谱，插图为前驱体玻璃及微晶玻璃的照片；(c) 微晶玻璃微球腔激光示意图；(d) 前驱体及不同温度热处理后微球腔 Q 值；(e) 不同温度热处理后微晶玻璃的 TEM 照片及纳米晶粒径分布，右下角为 460 ℃热处理 10 h 后的微晶玻璃微球腔的 EDS 能谱，区域 1 和区域 2 分别表示玻璃基体和纳米晶体富集区域；(f) 前驱体及不同温度热处理后的微球腔输出激光的斜率效率，插图为激光阈值、斜率效率与微腔热处理温度的关系[38]

Fig. 7　(a) Dependence of the transmittance of NGC on the size of nanoparticles calculated at refractive index differences from 0.05 to 0.3; (b) Transmittance spectra of undoped precursor glass and NGC heat treated at 450–470 °C for 10 h. The inset shows the images of precursor glass and NGC; (c) Schematic demonstration of lasing in NGC microsphere cavities; (d) Q value of microsphere cavity after heat treatment at different temperature and precursor; (e) TEM micrographs and size distribution histograms of the nanocrystals in the NGC samples after being heat treated at 450–470 °C for 10 h. Bottom right shows the typical EDS spectra of the NGC microsphere heat treated at 460 °C for 10 h. Square 1 and square 2 indicate the glass matrix and the nanocrystal-rich region, respectively; (f) The slope efficiency of laser output from the precursor and microsphere cavity after heat treatment at different temperatures. The inset is the relation diagram of laser threshold, slope efficiency and microcavity heat treatment temperature[38]

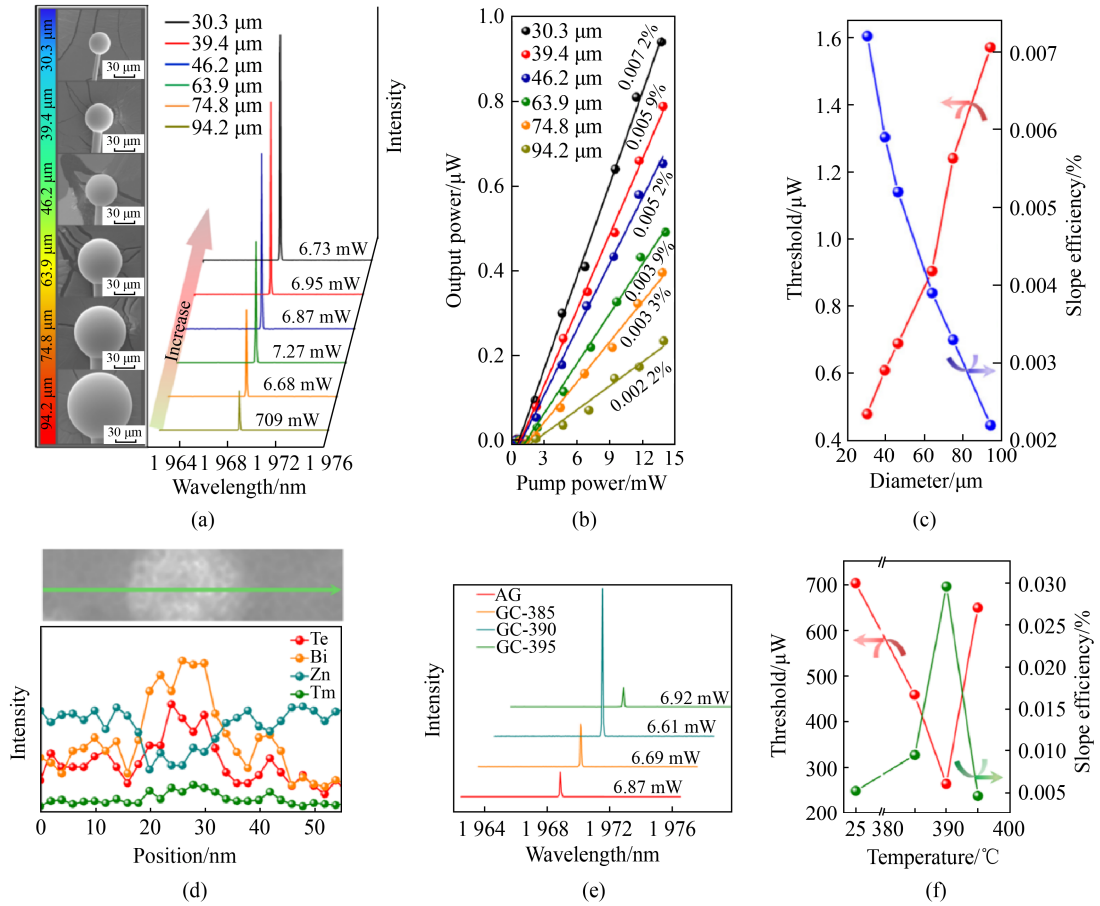


图 8 (a) 直径在 30.3~94.2 μm 之间的前驱体微球腔的 SEM 图像(左)，不同直径的前驱体微球腔在泵浦功率约为 7 mW 时的激光输出光谱(右)；(b) 不同直径微球腔的泵浦功率与激光输出功率关系图；(c) 激光阈值，斜率效率与微球直径的关系图；(d) 元素线扫描能谱；(e) 前驱体及不同温度热处理后的微球腔的激光输出；(f)前驱体及不同温度热处理后的微球腔的激光阈值、斜率效率与微腔热处理温度的关系[39]

Fig. 8 (a) SEM images of the as-prepared microspheres with the diameter ranging from 30.3 to 94.2 μm (left). Laser output spectra of the as-prepared microspheres with varying diameters collected at the pump power of around 7 mW (right); (b) Diagram of pump power and laser output power of microsphere cavities with different diameter; (c) Dependence of pump threshold and slope efficiency on microsphere diameter; (d) Element line scanning spectra; (e) Laser spectrum of precursors and microsphere cavities treated at different temperatures; (f) Plots of the pump threshold and slope efficiency versus heat treatment temperature[39]

随后对前驱体微球腔进行热处理，通过分析元素线扫描能谱结果(如图 8d)，可以证明 Tm^{3+}在热处理后会富集在纳米晶内，非辐射跃迁被抑制。与前述 Ouyang 等的工作类似，在微晶尺寸与稀土离子富集程度的共同影响下，随热处理温度的提高，激光的输出效率及激光强度都出现先增加后减少的现象，而激光阈值则相反(如图 8e 和图 8f)。390 ℃热处理后，激光输出效率达最大值，比前驱体微球腔提高了近 5.5 倍。

由此可见，在纳米晶复合玻璃中，通过对前驱体玻璃组分的合理控制，以及热处理制度的准确调控，可以有效降低由于微晶散射效应带来的不良损耗，实现低损耗、高增益的回音壁模式微腔激光器，打破目前基于玻璃材料与晶体材料在微腔激光中的发展瓶颈，不仅有利于提高激光效率，还可以进一步拓展玻璃微腔激光器的发射波长，为新型微腔激光构建强大的材料物质平台，为探索新型微腔激光器提供崭新的指导思路。

3 总结及展望

稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃同时具有玻璃材料易于加工的特性及晶体材料优良的光学性能，可以作为一种理想的回音壁模式微腔增益材料。通过对前驱体玻璃组分的合理控制，以及热处理制度的准确调控，可以有效降低由于微晶散射效应带来的不良损耗，实现低损耗、高增益的回音壁模式微腔激光器，打破目前基于玻璃材料与晶体材料在微腔激光中的发展瓶颈，实现激光阈值更低、波长更灵

活、制备更简单、成本更低廉的回音壁模式微腔激光输出。稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃用于回音壁模式微腔激光器具有巨大的应用潜力，性能优异的回音壁模式微腔将能满足高灵敏度传感、非线性效应等更多的应用需求。

近年来发展起来的“自下而上”合成策略，先合成出满足工作需求的稀土离子掺杂纳米晶，再与玻璃基质进行复合，这样的新方法将能实现通过原位析晶法无法析出的晶体结构甚至实现多种纳米晶的功能复合，为制备新型纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔提供了新思路。2012 年，Chai 等[40]首先通过共沉淀法合成出了 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG):Er^{3+}/Tm^{3+}纳米晶，然后将其与一次烧制并研磨后的 TZN 碲酸盐玻璃基质粉末混合进行二次烧制，最终成功制备出了 2.7 μm 发光的透明纳米晶复合玻璃。2019 年，Pan 等[41]分别合成出了 Nd^{3+}、Tm^{3+}和 Er^{3+}单掺的 YOF 纳米晶，通过调节 3 种不同离子掺杂的 YOF 纳米晶在基质玻璃中的配比，实现了可调谐宽带近红外发光。随后，Pan 等[42]又合成出了红绿蓝三基色荧光纳米晶 Eu^{3+}:$YPVO_4$、Dy^{3+}:$YPVO_4$、$YPVO_4$，并采用溶液燃烧法将纳米晶与玻璃基质复合，实现了红绿蓝三色的可调谐白光发光。相信通过对稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔制备工艺的改进，并采用“自下而上”的纳米晶复合玻璃合成策略，将能实现更多性能优异甚至多功能复合的稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔的激光输出，这将有望显著拓展稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器的应用范围。

参考文献:

[1] GARRETT C G B, KAISER W, BOND W L. Stimulated emission into optical whispering modes of spheres[J]. Phys Rev, 1961, 124(6): 1807–1809.

[2] TU X, WU X, LI M, et al. Ultraviolet single-frequency coupled optofluidic ring resonator dye laser[J]. Opt Express, 2012, 20(18): 19996–20001.

[3] ZHANG Q, SU R, LIU X, et al. High–quality whispering-gallery-mode lasing from cesium lead halide perovskite nanoplatelets[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(34): 6238–6245.

[4] LIN X, LIU Y, WANG K, et al. Two–dimensional dyramid–like WS_2 layered structures for highly efficient edge second–harmonic generation[J]. ACS Nano, 2018, 12(1): 689–696.

[5] AI Q, GUI L, PAONE D, et al. Ultranarrow Second–Harmonic Resonances in Hybrid Plasmon-Fiber Cavities[J]. Nano Lett, 2018, 18(9): 5576–5582.

[6] ÖZDEMIR Ş K, ZHU J, YANG X, et al. Highly sensitive detection of nanoparticles with a self-referenced and self-heterodyned whispering-gallery Raman microlaser[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2014, 111(37): 3836–3844.

[7] CHAN J, THIESSEN T, LANE S, et al. Microfluidic detection of vitamin D-3 compounds using a cylindrical optical microcavity[J]. IEEE Sens J, 2015, 15(6): 3467–3474.

[8] CICEK K, ERYüREK M, KIRAZ A. Single-slot hybrid microring resonator hydrogen sensor [J]. J Opt Soc Am B, 2017, 34(7): 1465–1470.

[9] YANG S, WANG Y, SUN H. Advances and prospects for whispering gallery mode microcavities[J]. Adv Opt Mater, 2015, 3(9): 1136–1162.

[10] RAYLEIGH L. The problem of the whispering gallery [J]. Lond Edinb Dubl Phil Mag, 1910, 20(120): 1001–1004.

[11] RICHTMYER R D. Dielectric resonators[J]. J Appl Phys, 1939, 10(6): 391–398.

[12] HE L, ÖZDEMIR Ş K, YANG L. Whispering gallery microcavity lasers[J]. Laser Photon Rev, 2013, 7(1): 60–82.

[13] MATSKO A B, ILCHENKO V S. Optical resonators with whispering-gallery modes-Part I: Basics[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2006, 12(1): 3–14.

[14] DUONG TA V, CHEN R, MA L, et al. Whispering gallery mode microlasers and refractive index sensing based on single polymer fiber[J]. Laser Photon Rev, 2013, 7(1): 133–139.

[15] VENKATAKRISHNARAO D, MAMONOV E A, MURZINA T V, et al. Advanced organic and polymer whispering-gallery-mode microresonators for enhanced nonlinear optical light[J]. Adv Opt Mater, 2018, 6(18): 1800343.

[16] BRAGINSKY V B, GORODETSKY M L, ILCHENKO V S. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering–gallery modes[J]. Phys Lett A, 1989, 137(7): 393–397.

[17] COLLOT L, LEFEVRE–SEGUIN V, BRUNE M, et al. Very high-Q whispering–gallery mode resonances observed on fused silica microspheres[J]. Europhys Lett, 1993, 23(5): 327–334.

[18] SANDOGHDAR V, TREUSSART F, HARE J, et al. Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser[J]. Phys Rev A, 1996, 54(3): R1777–R1780.

[19] WU J, JIANG S, PEYGHAMBARIAN N. 1.5-μm-band thulium–doped microsphere laser originating from self-terminating transition[J]. Opt Express, 2005, 13(25): 10129–10133.

[20] PAL A, CHEN S Y, SEN R J, 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 Phys Lett, 2013. doi: 10.1088/1612–2011/10/8/085101.

[21] LISSILLOUR F, MESSAGER D, STéPHAN G, et al. Whispering-gallery-mode laser at 1.56 μm excited by a fiber taper[J]. Opt Lett, 2001, 26(14): 1051–1053.

[22] YAN R, LI Y. Down/up conversion in Ln^{3+}-doped YF_3 nanocrystals[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(5): 763–770.

[23] YI G, CHOW G. Water–soluble $NaYF_4$:Yb,Er(Tm)/$NaYF_4$/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence[J]. Chem Mater, 2007, 19(3): 341–343.

[24] WANG F, WANG J, LIU X. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles[J]. Angew Chem-Int Edit, 2010, 49(41): 7456–7460.

[25] ZHONG Y, MA Z, ZHU S, et al. Boosting the down–shifting luminescence of rare–earth nanocrystals for biological imaging beyond 1 500 nm[J]. Nat Commun, 2017. doi: 10.1038/s41467–017–00917–6.

[26] CHEN X, JIN L, KONG W, et al. Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing[J]. Nat

Commun, 2016, 7(1): 10304.

[27] TERRASCHKE H, WICKLEDER C. UV, blue, green, yellow, red, and small: newest developments on Eu^{2+}-doped nanophosphors[J]. Chem Rev, 2015, 115(20): 11352–11378.

[28] HAASE M, SCHAFER H. Upconverting nanoparticles[J]. Angew Chem-Int Ed, 2011, 50(26): 5808–5829.

[29] STOOKEY S D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice[J]. Ind Eng Chem, 1959, 51(7): 805–808.

[30] LIN C, DAI S, LIU C, et al. Mechanism of the enhancement of mid–infrared emission from GeS_2-Ga_2S_3 chalcogenide glass–ceramics doped with Tm^{3+} [J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(23): 231910.

[31] BHAKTHA S N B, BECLIN F, BOUAZAOUI M, et al. Enhanced fluorescence from Eu^{3+} in low–loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO_2 content[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(21): 211904.

[32] GOUTALAND F, JANDER P, BROCKLESBY W S, et al. Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics[J]. Opt Mater, 2003, 22(4): 383–390.

[33] KANG S, HUANG Z, LIN W, et al. Enhanced single–mode fiber laser emission by nano-crystallization of oxyfluoride glass–ceramic cores[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(17): 5155–5162.

[34] 魏荣妃, 陈尾平, 彭秀莎, 等. Tb^{3+}掺杂含 $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O$ 纳米晶微晶玻璃的闪烁性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 265–269.
WEI Rongfei, CHEN Weiping, PENG Xiusha, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 265–269.

[35] 何云龙, 赵高凌, 汪建勋, 等. Er^{3+}和 Yb^{3+}共掺锗硅酸盐玻璃的上转换发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(6): 854–857.
HE Yunlong, ZHAO Gaoling, WANG Jianxun, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(6): 854–857.

[36] XU X, ZHANG W, YANG D, et al. Phonon-assisted population inversion in lanthanide-doped upconversion Ba_2LaF_7 nanocrystals in glass-ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(36): 8045–8050.

[37] LI X, CHEN DQ, HUANG F, et al. Phase-selective nanocrystallization of $NaLnF_4$ in aluminosilicate glass for random laser and 940 nm LED-excitable upconverted luminescence[J]. Laser Photon Rev, 2018, 12(7): 1800030.1–1800030.8.

[38] OUYANG T, KANG S, ZHANG Z, et al. Microlaser output from rare–earth ion–doped nanocrystal-in-glass microcavities[J]. Adv Opt Mater, 2019. Doi: 10.1002/adom.201900197.

[39] KANG S, OUYANG T, YANG D, et al. Enhanced 2 μm mid-infrared laser output from Tm^{3+}-activated glass ceramic microcavities[J]. Laser Photon Rev, 2020, 14(5): 1900396.

[40] CHAI G, DONG G, QIU J, et al. 2.7 μm emission from transparent Er^{3+}, Tm^{3+} codoped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystals-tellurate glass composites by novel comelting technology[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(37): 19941–19950.

[41] PAN Q, CAI Z, YANG Y, et al. Engineering tunable broadband near-infrared emission in transparent rare-earth doped nanocrystals-in-glass composites via a bottom-up strategy[J]. Adv Opt Mater, 2019, 7(6): 1801482.

[42] PAN Q, OUYANG T, WU X, et al. Emission color manipulation in transparent nanocrystals-in-glass composites fabricated by solution-combustion process[J]. Adv Opt Mater, 2020, 8(6): 1901696.