

红外硫系玻璃光纤在传感领域的研究进展

尹冬梅 戴世勋 王训四 许银生 张培晴 林常规 沈祥

(宁波大学信息科学与工程学院 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

摘要 硫系玻璃光纤具有优良的中远红外透过特性以及抗腐蚀、抗析晶、对微波不敏感等优点,它在液体、气体监测以及生物化学、微生物学、医疗诊断等领域引起了研究者广泛的关注。回顾了硫系玻璃光纤在传感领域的研究历程,介绍了其工作原理,并对其在传感应用方面的研究进展进行了概述,最后对其发展前景进行了展望。

关键词 光纤光学;传感器;光纤传感;光纤隐失波;硫系玻璃光纤

中图分类号 TN253 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.020010

Research Progress of Infrared Chalcogenide Glass Fibers in Sensing Fields

Yin Dongmei Dai Shixun Wang Xunsi Xu Yinsheng Zhang Peiqing

Lin Changgui Shen Xiang

(Laboratory of Infrared Materials and Devices, College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract Chalcogenide glass fibers have attracted great attention in the infrared (IR) sensing fields, such as liquid monitoring, gas checking, biochemical, microbiology and medicine, for their advantages of wide infrared transmission band, resistance to corrosion, devitrification and not sensitive to microwave radiations. We firstly review the research progress of sensors using chalcogenide glass fibers, and then introduce their working principles. The research of chalcogenide glass fibers is reviewed in terms of sensor application. Their development prospects are also discussed.

Key words fiber optics; sensors; fiber sensing; fiber evanescent wave; chalcogenide glass fibers

OCIS codes 060.2280; 060.2370; 060.2390

1 引言

硫系玻璃是一种以硫族元素(硫、硒和碲)作为玻璃形成体并与磷、硅、重金属等元素相结合的光学玻璃材料^[1],它具有优良的中远红外透过性能(依据组分不同,其红外透过范围可从 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 至 $12\sim 25\ \mu\text{m}$),折射率高($2.0\sim 3.5$),极大的非线性折射率系数 n_2 [$n_2 = (2\sim 20) \times 10^{-18}\ \text{m}^2/\text{W}$,是石英材料的 $100\sim 1000$ 倍],较宽的组分可调性等特性。在控制温度附近,硫系玻璃具有优良的流变特性并且其粘度对温度具有良好的依赖性,因此人们可以根据需要将其拉制成结构设计独特的光纤^[2~4]。另外,硫系玻璃光纤的抗析晶、抗腐蚀以及对微波不敏感等优点使其成为中远红外光谱学应用领域的极佳光学材料^[5]。

1965年美国空军实验室的研究员成功拉制了第一根基于 As_2S_3 玻璃、中红外区域平均损耗为 $10\ \text{dB/m}$

收稿日期: 2012-10-09; **收到修改稿日期**: 2012-10-20; **网络出版日期**: 2013-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(61177087)、教育部新世纪优秀人才计划(NCET-10-0976)、浙江省杰出青年基金(R1101263)、宁波市新型光电功能材料及器件创新团队项目(2009B21007)、宁波市自然科学基金(2011A610189)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 尹冬梅(1987—),女,硕士研究生,主要从事红外硫系玻璃光纤传感方面的研究。

E-mail: yindongmei@mail.nbu.edu.cn

导师简介: 戴世勋(1974—),男,博士,研究员,主要从事光功能玻璃及器件等方面的研究。

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn(通信联系人)

的硫系玻璃光纤^[6],开启了红外硫系玻璃光纤研究历史。随后国内外著名研究机构(如美国海军研究实验室、英国南安普顿大学、法国雷恩第一大学、中国科学院上海光学精密机械研究所、华东理工大学、武汉理工大学等)相继对各种组分的硫系玻璃光纤及其应用进行了广泛的研究并取得了一系列重要研究成果^[7,8]。到目前为止,虽然硫系玻璃光纤最低损耗与石英光纤相比至少高出2~3个数量级,硫系光纤制备技术还未统一,但各种单模和多模硫系玻璃光纤在众多应用领域(如红外激光功率传输、传感、热成像、光纤激光器和放大器、全光开关和光转换器等)都取得了很大进展^[9~12]。

本文回顾了硫系玻璃光纤在传感领域的研究历程,然后从硫系玻璃光纤传感工作原理、应用领域及其研究发展等方面概括了红外硫系玻璃光纤传感器的研究现状,最后对其存在的问题进行了总结并对发展前景进行了展望。

2 硫系玻璃光纤在传感领域的研究历程

硫系光纤在传感领域的应用是随着硫系玻璃提纯及光纤制备技术的不断提高而发展起来的。从20世纪80年代起,研究者开始探索硫系玻璃光纤在红外传感和检测等方面的应用。1988年美国富斯特-米勒(Foster-Miller)公司Compton等^[13]首次报道了将As-Ge-Se红外硫系玻璃光纤用于液体中甲基乙基酮溶剂的浓度检测,并成功地对热塑性聚酰亚胺复合材料的固化反应过程进行了实时监测,采用的光纤纤芯直径为120 μm,包层(硅树脂)厚度为90 μm,在10.6 μm处损耗为10~15 dB/m。从1988年起,对于红外硫系玻璃光纤传感器的研究更多地集中于液体、气体监测以及生物化学、微生物学、医疗诊断等领域。1991年,Heo等^[14]成功地用Ge₂₇Se₁₈Te₅₅硫系玻璃光纤对丙酮、乙醇、硫酸等多种液体进行了红外光谱检测并对氟利昂(CCl₂F₂)气体检测记录了红外光谱图。2000年以来有关硫系光纤在液体污染物检测^[15~17]、气体检测^[18~20]、生物医学检测^[21~23]等领域应用的研究相继被大量报道。2003年,法国雷恩第一大学Michel等^[24]验证了Te₂As₃Se₅(TAS)硫系玻璃红外光纤检测水源中四氯乙烯(C₂Cl₄)污染物的可行性。2003年,法国的Le Coq等^[25]报道了一种新型拉锥后的Te-As-Se含包层硫系玻璃光纤(图1),成功检测出空气中体积分数0.5%的乙醇和三氯甲烷微量气体。2004年,法国Bureau等^[9]用TAS硫系玻璃光纤成功检测了健康人体肺细胞红外特征谱,并跟踪检测了毒剂对健康肺细胞的影响。近期有研究者用微结构硫系光子晶体光纤(PCF)成功检测了体积分数0.5%的极低浓度CO₂气体^[26]。

国内在20世纪80年代末零星开展了红外硫系玻璃光纤在传感领域的研究。1989年,中国科学院上海光学精密机械研究所的杨佩红等^[27]用直径2 mm的As-Se光纤进行了测温传感实验。但后来国内红外硫系光纤应用主要集中在红外传像束成像领域^[28,29],在传感研究方面报道甚少。

表1 已报道用于传感应用的硫系玻璃光纤

Table 1 Reported chalcogenide glass fibers for sensor applications

Glass composition	Transmission band / μm	Loss / (dB/m)	Diameter / μm	Length / cm	Ref.
As-Ge-Se	1~8	10~15 (at 6~10 μm)	120	3~6	[13]
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	6~12	1~5 (at 5~11 μm)	380	5,10,15	[14]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2~18	1 (at 6~10 μm)	100	20	[15]
As ₆ Se ₁₀ Te ₅	2~18	1 (at 6~10 μm)	100	10~20	[16]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2~12	1 (at 8~9 μm)	40	4	[21]
Te ₂ As ₃ Se ₅ (cladding), Te _{2.5} As ₃ Se _{4.5} (core)	2~12	1.7 (at 6.5~9.5 μm)	40	20	[25]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2~12	1 (at 6~9 μm)	100	20	[30]
GeSe ₄	2~10	0.5 (at 2~8 μm)	400	-	[20]
As ₁₀ Se ₆₀	1~8	3 (at 1.55 μm)	125	100	[26]
Ge ₂₁ Se ₃ Te ₇₆	4~16	10 (at 11 μm)	-	11,21,50	[31]
Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₅	2~14	2 (at 7 μm)	100	-	[32]

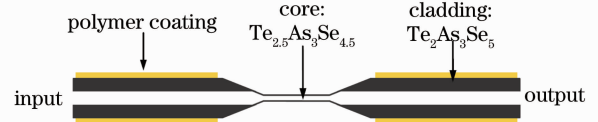


图1 锥化的双折射率硫系玻璃光纤原理图

Fig. 1 Schematic representation of tapered double-index chalcogenide glass fiber

表 1 列出了近年来用于传感领域的红外硫系玻璃光纤种类和性能参数,从中可以看出,光纤基质主要有硒基 Se-As-Ge、Se-Ge、Se-As 和碲基 Te-As-Se、Te-Ge-Se 玻璃系统。碲基硫系玻璃光纤红外工作波段可达 $18\ \mu\text{m}$,而硒基硫系玻璃光纤则到 $12\ \mu\text{m}$,研究者更倾向于碲基硫系玻璃光纤。目前硫系玻璃光纤的损耗普遍较高,即 $1\sim 10\ \text{dB/m}$,光纤长度一般从几厘米到几十厘米不等。

3 红外硫系玻璃光纤传感工作原理

红外硫系玻璃光纤传感主要基于光纤隐失波 (FEWS) 和全内反射 (TIR) 原理。隐失波是指光线以适当角度进入光纤时会以全内反射方式在光纤中传播,产生一种横贯光纤的波,通过光纤与其他介质的交界处传出光纤,这种波随着传播距离快速衰减,因而被称为隐失波。当光纤与待测样品接触时,红外光被相应特征频率的化学键吸收使得光谱上出现了特征吸收峰。根据红外硫系玻璃光纤表面隐失波与物质接触得到的吸收光谱图,不仅能够检测出待测样品中所含的化学物质及其浓度,并且能够分析生物组织变化和跟踪化学反应或者生物化学反应。这项技术不仅不会破坏物质本质,还能实现对远距离或者不可接触区域的传感。此外,光是根据全内反射原理在光纤中传播的,只要包围在光纤周围的待测样品是弱吸收剂,当光线射入纤芯的入射角大于临界角时就会在光纤纤芯与包层的接触界面上发生全内反射。当化学物质与光纤接触时,红外光就会在纤芯与包层的界面按照衰减全反射 (ATR) 原则被部分吸收。

此外,近年来研究者也在尝试将光子晶体光纤结构的硫系玻璃光纤用于传感^[26],光子晶体光纤是一种包层中包含空气孔的新型微结构光纤,通过把样品填充进光子晶体光纤包层的气孔里,使通过纤芯的激光产生的隐失波与气孔中的样品发生相互作用,从而避免了因为光纤表面粗糙导致的光强损失。由于这种光子晶体光纤中隐失波与材料的相互作用区几乎是重合的,因此只要增加光纤的长度,就能提高光与物质的作用,检测到样品的微小变化。如当传输光波与气体吸收谱重叠时会产生吸收,输出光强会发生变化。由于气体吸收产生光强衰减,因此可以根据朗伯-比尔定律进行气体浓度的计算。此外,如果采用光子带隙型 (PBG) 光子晶体光纤进行吸收传感则更有优势。在这种光纤构成的传感器中,检测样品处于纤芯区内,由于纤芯区的光功率分布很高,同样是基于光强损耗原理的吸收型 PBG 光纤传感器具有更高的检测灵敏度,可大大缩小传感器的尺寸。

4 红外硫系玻璃光纤在传感领域的应用

中远红外区域 ($600\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$, 即 $2.5\sim 16.6\ \mu\text{m}$) 覆盖了化合物的基本振动区域 (表 2^[33]), 不同分子结构化合物的红外光谱的差异主要表现在第四峰区 ($600\sim 1500\ \text{cm}^{-1}$), 每种振动模式对每个分子来说都是独一无二的,因此又称为指纹区。在指纹区基本振动的吸收峰强度比可见区域和近红外区域的振动要强 $3\sim 5$ 个数量级^[34]。由于不同的物质具有独特的红外特征吸收峰,因而可以借助红外硫系玻璃光纤,通过红外光与化学物质相互作用的方式采集待测样品的红外吸收光谱来实现对材料成分的定性和定量分析。而硫系玻璃光纤具有很宽的红外透过范围,且具备优良的抗水、抗腐蚀、不受电磁干扰等优点,不仅可以在高温、电磁干扰、有毒等恶劣的环境中进行原位、远距离实时物质监测和鉴定,也可以实现具有红外特征吸收谱的特殊水溶液、有毒液体、生物组织、固体和气体物质的检测。

表 2 常见化合物的化学键振动

Table 2 Chemical-bonds vibration of common compounds

Wavelength / cm^{-1}	Chemical bonds of common compounds
600~1500	Stretching and bending vibration of single bond, such as C-O, C-N, O-H, C-C, C-H, etc.
1500~2000	Stretching vibration of double bond, such as C=C, C=O, etc.
2000~2500	Stretching vibration of triple and accumulated double bonds, such as C=C=O, C=C=N, C≡C, etc.
2500~4000	X (group VI elements)-H stretching vibration, such as O-H, N-H, C-H, etc.

4.1 生物检测

生物传感器可对各种细胞新陈代谢异常进行原位在线监测,有体积小、简便、快速、灵敏度高、重现性好等优点,在医学、微生物学中有十分广阔的应用前景。不同组织细胞及同种类型但在不同状态下的细胞红外

特征是不同的,因此可以通过检测其红外特征谱的变化而获得病变信息,这种技术可应用于医疗上肿瘤和癌症形成的早期快速诊断。

2003年,法国 Keirsse 等^[22]用拉锥后的 TAS 硫系玻璃光纤(图 2)、傅里叶红外(FTIR)光谱仪和 Hg-Cd-Te 探测器搭建了光纤传感装置,利用光纤隐失波工作原理对在不同新陈代谢(饥饿和正常喂养)条件下的老鼠肝组织进行红外光谱测量(图 3),有效检测出了病变组织细胞。2004年,法国 Bureau 等^[9]联合美国亚利桑那州材料实验室用 TAS 硫系玻璃光纤构成的装置(图 4)成功检测了健康人体肺细胞的红外特征谱,并跟踪了三重氢核(Triton X-100)毒剂对健康肺细胞影响产生的光谱特征变化情况(图 5)。2005年,美国 Lucas 等^[35]用 TAS 硫系玻璃光纤成功检测了肺上皮组织细胞暴露在 Triton X-100 毒剂下在 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内由甲基和亚甲基碳氢化合物振动引起的红外光谱变化,验证了硫系玻璃光纤可用于基于细胞的生物光纤传感器。

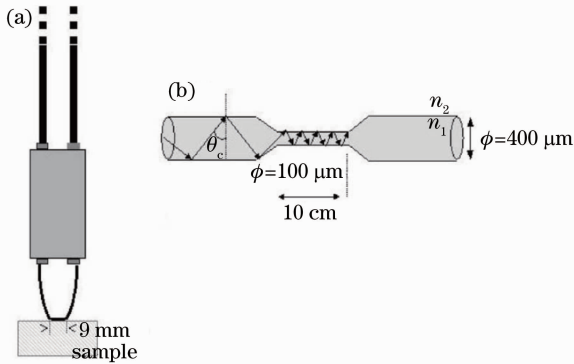


图 2 (a) 光纤探头示意图; (b) 红外光在光纤传播示意图
Fig. 2 (a) Schematic of the fiber probe; (b) schematic of the propagation of the IR beam in a fiber

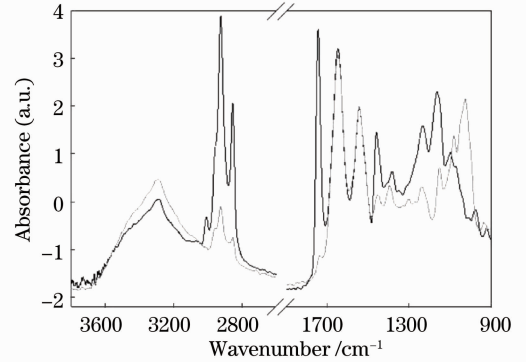


图 3 饥饿和正常喂养的小鼠肝组织的红外光谱图
Fig. 3 IR spectra of starved and fed mouse liver tissues

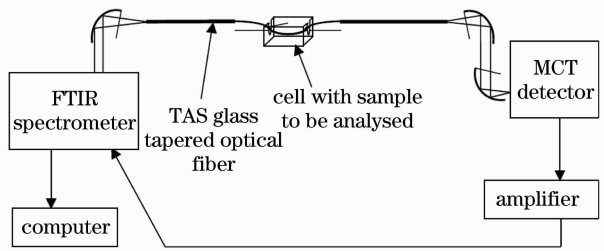


图 4 光纤隐失波测试实验装置

Fig. 4 Experimental setup used for evanescent-wave spectra measurement in the fiber

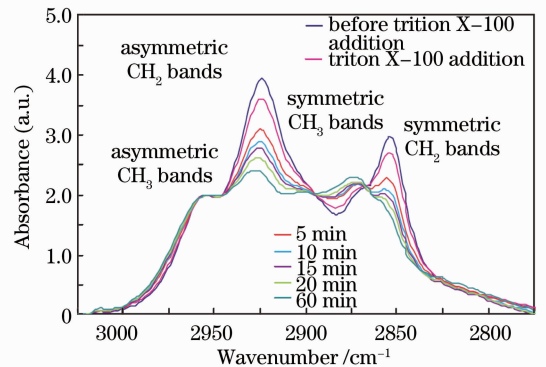


图 5 用 TAS 光纤记录的人体肺细胞红外光谱变化图
Fig. 5 Human lung cell infrared spectra recorded with the TAS glass fiber

4.2 液体监测

红外硫系玻璃光纤可用于化学反应过程跟踪控制、废水污染检测和液体的检测。2000年,法国 Hocde 等^[15]用拉锥后的 TAS 硫系玻璃光纤构成的光纤传感装置成功测量出二氯甲烷液体中不同浓度的丙酮(其红外特征谱对应于 $5.8\sim 5.9\ \mu\text{m}$ 波段的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收)含量谱线,如图 6 所示,并得到了微波辅助下有机反应过程中 $\text{C}=\text{O}$ 吸收波段强度随时间变化的光谱图(图 7)。2003年,法国 Michel 等^[24]用长度为 20 cm 的 TAS 硫系玻璃光纤置于人造蓄水系统中,成功检测到 C_2Cl_4 有机污染物的存在,污染物最低浓度检测值为 $1\ \text{mg/L}$,如图 8 所示。2004年,Michel 等^[30]还用特殊金属和塑料装置保护的 TAS 硫系玻璃光纤对巴黎工业休耕地和慕尼黑技术大学的自然蓄水系统的地下水中易挥发的 C_2Cl_4 、 C_2HCl_3 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 等有机污染物进行了实地检测,获得了理想结果。

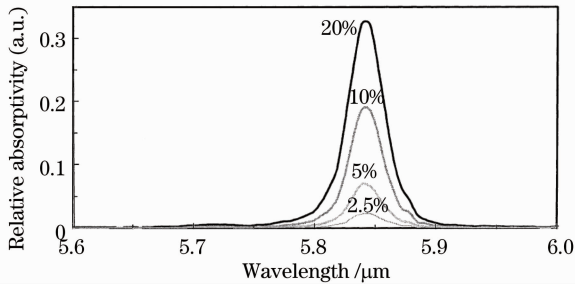


图 6 检测二氯甲烷中不同浓度丙酮下 C=O 键吸收强度

Fig. 6 Detection of C=O band of acetone at different volumic percentages in methylene chloride

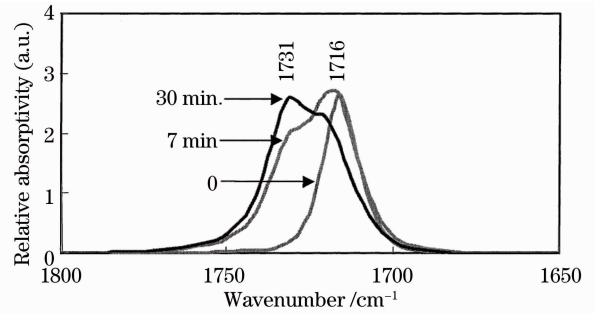


图 7 微波辅助下有机反应过程中 C=O 键吸收强度随时间变化谱

Fig. 7 C=O band shift at different time during microwave assisted organic reaction

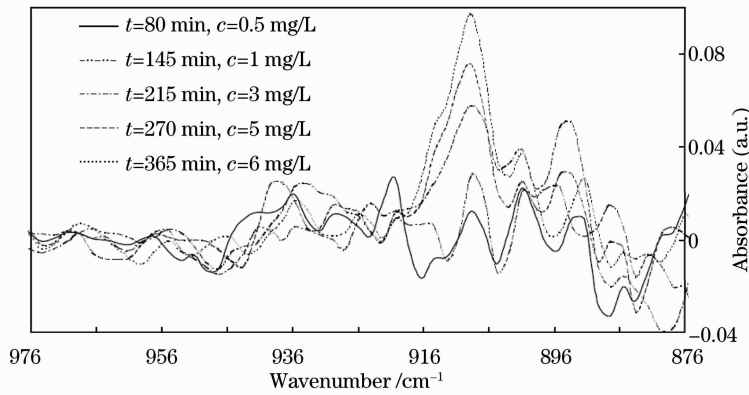


图 8 当光纤与 C₂Cl₄ 液体接触长度为 20 cm 时,在不同时间、不同浓度下吸收光谱在 908 cm⁻¹ 处的变化

Fig. 8 Evolution of the absorbance of the C₂Cl₄ line at 908 cm⁻¹ for a length of immersion of the fiber equal to 20 cm under the condition of different time and concentration

4.3 气体检测

随着人们生活水平的不断提高和对环保的日益重视,对各种有毒、有害气体的探测和对大气污染、温室效应、工业废气的监测以及对食品和居住环境质量的检测都对气体传感器提出了需求。利用不同分子结构的气体的不同能级会吸收不同频率光子的原理,可通过测量气体分子的吸收光谱来测量其浓度。硫系玻璃光纤用于气体传感主要类型为红外区域光谱吸收型,一般用来测量 CO₂、CCl₂F₂ 等气体,其中 CO₂ 气体的分子振动吸收峰位于 4.2 μm(2350 cm⁻¹) 和 15 μm(666 cm⁻¹)。

1991 年,Heo 等^[14]用日本的非氧化物玻璃公司长度为 15 cm,直径为 380 μm 的 Ge₂₇Se₁₈Te₅₅ 硫系玻璃光纤组建的光纤传感器对丙酮、乙醇、硫酸等多种液体进行了光谱检测,最低可检测体积分数分别达 5%、3% 和 2%,并可检测到氟利昂气体的存在,证明了硫系玻璃光纤传感器检测气体的可行性。2009 年,法国 Charpentier 等^[18]第一次用两根直径为 400 μm、2~8 μm 波长区域平均损耗为 0.5 dB/m 的 GeSe₄ 硫系玻璃光纤构成的光纤传感装置(图 9)检测出体积分数为 0.5% 的极低浓度 CO₂ 气体的存在图(图 10),响应时间和恢复时间均低于 1 min。随即,Charpentier 等^[20]研制出蜂窝状结构 GeSe₄ 硫系玻璃光纤(图 11)并成功应用于 CO₂ 气体测量,证明了微结构光纤用于 CO₂ 气体检测的可行性。2011 年,法国 Maurugeon 等^[31]制备了无砷环保型

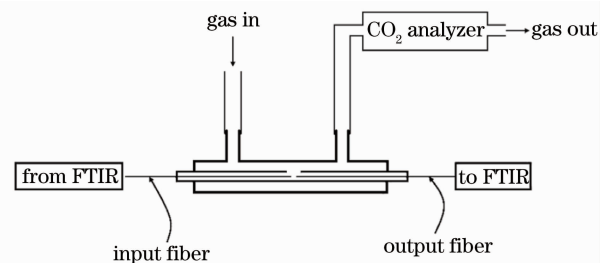


图 9 CO₂ 气体硫系玻璃光纤传感器实验装置图

Fig. 9 Schematic experimental setup of CO₂ sensor using chalcogenide glass fibers

量,证明了微结构光纤用于 CO₂ 气体检测的可行性。2011 年,法国 Maurugeon 等^[31]制备了无砷环保型

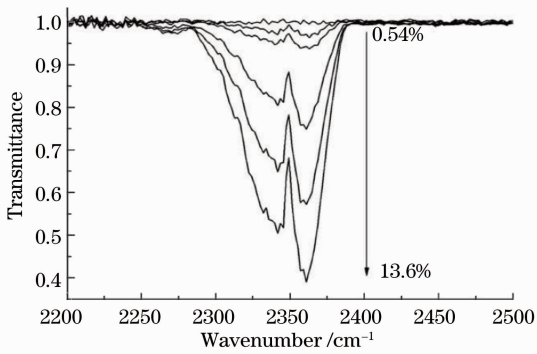


图 10 体积分数为 0.54%, 1.13%, 4.2%, 8.3% 和 13.6% 的 CO_2 气体对应的透射光谱

Fig. 10 Transmittance as a function of wavenumber for CO_2 with volume fractions of 0.54%, 1.13%, 4.2%, 8.3% and 13.6%

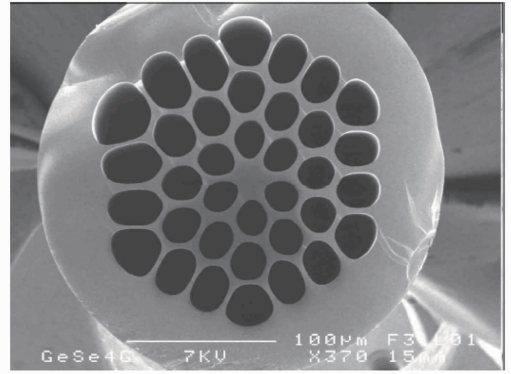


图 11 GeSe_4 微结构光纤扫描电镜照片

Fig. 11 Scanning electron microscope image of GeSe_4 microstructured fiber

$\text{Ge}_{21}\text{Se}_3\text{Te}_{76}$ 硫系玻璃光纤, 光纤的红外透过范围为 $4\sim 16\ \mu\text{m}$, 成功实现了对在 $12\sim 16\ \mu\text{m}$ 之间具有特征吸收峰的 CO_2 气体的远程测量(图 12), 为欧洲宇航局达尔文计划的实现进一步提供了保障。

5 结束语

虽然红外硫系玻璃光纤在传感领域已经有 20 多年的研究历程, 但总体水平还处于实验起步阶段, 存在明显的不足之处, 仍有很多尚待解决的问题: 1) 硫系玻璃光纤的损耗大小直接影响其传感灵敏度, 目前红外硫系玻璃光纤的损耗还相对较高, 亟需改进光纤的制备技术来不断降低其损耗; 2) 高机械强度和柔韧性是硫系玻璃光纤能灵活应用于各种环境下传感领域的必备条件, 需进一步研制带有塑料包层的红外光纤; 3) 目前商用硫系玻璃光纤传感器还未问世, 硫系玻璃光纤传感器整机设计、集成和封装技术还需要花大力气进行技术攻关。

硫系玻璃光纤具有优良的中远红外透过性能, 用它作为光纤传感器时能够探测更多的生物化学物质。此外, 硫系玻璃光纤还有耐腐蚀、不受电磁场影响等优点, 使得它的适用环境范围和探测对象更为广阔。

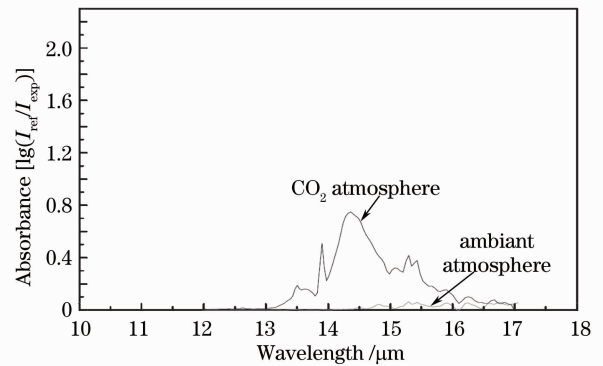


图 12 远程检测 CO_2 气体在 $15\ \mu\text{m}$ 处的吸收光谱

Fig. 12 Remote detection of the CO_2 broad band absorption around $15\ \mu\text{m}$

参 考 文 献

- Mao Xilai, Yang Peihong. Study of acousto-optic properties for Ge-As-S glass system[J]. *Acta Optica Sinica*, 1984, **4**(4): 348~353
毛锡贲, 杨佩红. Ge-As-S 系统玻璃物理和声光性质的研究[J]. *光学学报*, 1984, **4**(4): 348~353
- Liu Yongxing, Zhang Peiqing, Xu Yinsheng *et al.*. Preparation of $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{62}$ chalcogenide glass and designing for a low loss hollow core photonic crystal fiber at $10.6\ \mu\text{m}$ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(10): 1016004
刘永兴, 张培晴, 许银生 等. $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_8\text{Se}_{62}$ 硫系玻璃的制备及其 $10.6\ \mu\text{m}$ 低损耗空芯光子带隙光纤的设计[J]. *光学学报*, **32**(10): 1016004
- Yi Changshen, Zhang Peiqing, Dai Shixun *et al.*. Research progress of large-mode area photonic crystal fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(10): 100001
易昌申, 张培晴, 戴世勋 等. 大模场光子晶体光纤研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, **49**(10): 100001
- Yang Qing, Shi Jielong, Sun Weisheng *et al.*. Low-loss splicing based on the technique of mode-field matching by fusion taper rig[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(10): 1006001

- 杨清, 施解龙, 孙伟胜等. 基于光纤拉锥模场匹配技术的光子晶体光纤低损耗熔接[J]. 光学学报, 2012, **32**(10): 1006001
- 5 B. Bureau, S. Mauriceon, F. Charpentier *et al.*. Chalcogenide glass fibers for infrared sensing and space optics[J]. *Fiber and Integrated Optics*, 2009, **28**(1): 65~80
- 6 J. A. Harrington. A review of IR transmitting, hollow waveguides[J]. *Fiber & Integrated Optics*, 2000, **19**(3): 211~227
- 7 J. Sanghera, I. Aggarwal. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **256-257**: 6~16
- 8 J. Sanghera, L. Shaw, P. Pureza *et al.*. Progress of chalcogenide glass fibers[C]. OFC, 2007. OWA2
- 9 B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala *et al.*. Recent advances in chalcogenide glasses[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **345-346**: 276~283
- 10 A. F. Kosolapov, A. D. Pryamikov, A. S. Biriukov *et al.*. Demonstration of CO₂ laser power delivery through chalcogenide-glass fiber with negative-curvature hollow core[J]. *Opt. Express*, 2011, **19**(25): 25723~25728
- 11 E. Jurisova, L. Ladanyi, J. Mullerova. Spectral response of optical switches based on chalcogenide bistable fiber Bragg gratings[C]. ELEKTRO, 2012. 493~499
- 12 Dai Shixun, Lu Laiwei, Tao Guangming *et al.*. Research progress of glass microspheres for optical microcavity[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(8): 080001
- 戴世勋, 路来伟, 陶光明等. 用于光学微腔的玻璃微球研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(8): 080001
- 13 D. A. C. Compton, S. L. Hill, N. A. Wright *et al.*. *In situ* FT-IR analysis of a composite curing reaction using a mid-infrared transmitting optical fiber[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1988, **42**(6): 972~979
- 14 J. Heo, M. Rodrigues, S. J. Saggese *et al.*. Remote fiber-optic chemical sensing using evanescent-wave interactions in chalcogenide glass fibers[J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(27): 3944~3951
- 15 S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau *et al.*. Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **274**(1): 17~22
- 16 S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau *et al.*. Chalcogens based glasses for IR fiber chemical sensors[J]. *Solid State Sci.*, 2001, **3**(3): 279~284
- 17 J. L. Adam. Non-oxide glasses and their applications in optics[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **287**(1): 401~404
- 18 F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles *et al.*. Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers[J]. *Opt. Mater.*, 2009, **31**(3): 496~500
- 19 W. J. Yoo, J. K. Seo, D. H. Cho *et al.*. Chalcogenide optical fiber based sensor for non-invasive monitoring of respiration [C]. ISIEA 2009, 2009
- 20 F. Charpentier, B. Bureau, V. Nazabal *et al.*. Infrared optical sensor for CO₂ detection[C]. *SPIE*, 2009, **7356**: 735610
- 21 D. Le Coq, K. Michel, J. Keirsse *et al.*. Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2002, **5**(12): 907~913
- 22 J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, O. Loreal *et al.*. IR optical fiber sensor for biomedical applications [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, **32**(1): 23~32
- 23 J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, O. Loreal *et al.*. Chalcogenide glass fibers used as biosensors[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326-327**: 430~433
- 24 K. Michel, B. Bureau, C. Pouvreau *et al.*. Development of a chalcogenide glass fiber device for in situ pollutant detection [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **326-327**: 434~438
- 25 D. Le Coq, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau *et al.*. Chalcogenide double index fibers: fabrication, design, and application as a chemical sensor[J]. *Mater. Res. Bulletin*, 2003, **38**(13): 1745~1754
- 26 L. Brilland, F. Charpentier, J. Troles *et al.*. Microstructured chalcogenide fibers for biological and chemical detection; case study: a CO₂ sensor[C]. *SPIE*, 2009, **7503**: 750358
- 27 Yang Peihong, Mao Xilai, Liu Jianrong. Chalcogenide glass IR fiber for temperature measurement[J]. *Glass & Enamel*, 1989, (1): 14~18
- 杨佩红, 毛锡贲, 刘建蓉. 测温用硫系玻璃红外光纤[J]. 玻璃与搪瓷, 1989, (1): 14~18
- 28 Yang Kewu, Wei Guosheng. IR image guide bundles with As-S glass fibers[J]. *Appl. Opt.*, 1999, **20**(1): 32~35
- 杨克武, 魏国盛. As-S玻璃红外光纤传像束[J]. 应用光学, 1999, **20**(1): 32~35
- 29 Zhang Zhenyuan, Ling Genhua. Infrared optical fibers made from chalcogenide glass[J]. *Fiber Glass*, 2005, (2): 22~28
- 张振远, 凌根华. 硫系玻璃红外光纤[J]. 玻璃纤维, 2005, (2): 22~28

- 30 K. Michel, B. Bureau, C. Boussard-Plédel *et al.*. Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, **101**(1): 252~259
- 31 S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel *et al.*. Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing[J]. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(4): 660~663
- 32 M. Anne, E. Salle, B. Bureau *et al.*. Polymerisation of an industrial resin monitored by infrared fiber evanescent wave spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B*, 2009, **137**(2): 687~691
- 33 Weng Shifu. Fourier Transform Infrared Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 239~287
翁诗甫. 傅里叶红外光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. 239~287
- 34 A. Jha, X. Jiang, J. Lousteau *et al.*. Recent advances in mid-IR optical fibres for chemical and biological sensing in the 2~15 μm spectral range[C]. *SPIE*, 2009, **7386**: 73860v
- 35 P. Lucas, D. Le Coq, C. Juncker *et al.*. Evaluation of toxic agent effects on lung cells by fiber evanescent wave spectroscopy[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**(1): 1~9