

激光与光电子学进展

软玻璃光纤在生物传感领域应用的研究进展

周雪¹, 闫欣¹, 张学楠¹, 王方¹, 李曙光¹, 郎雷², 程同蕾^{1*}

¹东北大学信息科学与工程学院流程工业综合自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

²沈阳新松机器人自动化股份有限公司, 辽宁 沈阳 110819

摘要 相比于传统石英光纤,软玻璃光纤具有高折射率、高非线性和宽带传输等优势,被广泛应用于光纤激光器、超连续谱产生和生物传感器等领域。近年来,随着研究的不断深入,软玻璃光纤在生物传感领域的应用越来越丰富,特别是它们在中红外波段呈现出来的高灵敏度和多用途等特性,使其在传感领域的应用被广泛关注。综述了软玻璃光纤的基本特性、制备方法及其在生物传感领域的应用,主要从温度传感、浓度传感、气体传感、疾病监测 4 个方面展开介绍,并对其应用前景进行了展望。

关键词 材料; 软玻璃光纤; 生物传感; 温度; 浓度; 气体

中图分类号 TP212.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516019

Application of Soft-Glass Optical Fibers in Biosensing

Zhou Xue¹, Yan Xin¹, Zhang Xuenan¹, Wang Fang¹, Li Shuguang¹,
Lang Lei², Cheng Tonglei^{1*}

¹State Key Laboratory of Synthetical Automation for Process Industries, College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China;

²SIASUN Robot & Automation Co., Ltd., Shenyang, Liaoning 110819, China

Abstract Compared with silica fibers, soft-glass fibers have advantages of high refractive index, high nonlinearity, and wide band transmission. Therefore, soft-glass fibers have a wide applications in fiber lasers, super continuous spectrum generation, and biosensors. In recent years, with the development of researches, soft-glass fibers exhibit excellent sensing performance in biosensing fields; specially, they exhibit high sensitivity and multipurpose sensing capability in near-infrared and mid-infrared bands. Therefore, they have various applications in the sensing field. In this study, basic characteristics, preparation methods, and applications in biosensing fields of soft-glass fibers are reviewed from the perspectives of temperature sensing, concentration sensing, gas sensing, and disease detection, and the future application prospect of soft-glass fibers is forecasted.

Key words materials; soft-glass optical fiber; biosensing; temperature; concentration; gas

OCIS codes 160.2290; 060.2370; 130.6010

1 引言

自 20 世纪 70 年代光纤被成功制备以来,光纤

以其体积小、抗电磁干扰、可以远距离传输、响应速度快等优势,迅速地在各个领域得到了广泛应用。随着研究的不断深入,软玻璃光纤进入了研究者的

收稿日期: 2020-12-07; 修回日期: 2021-01-02; 录用日期: 2021-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(61475134,61775032,11604042)、山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010128)

通信作者: *chengtonglei@ise.neu.edu.cn

视野,主要包括硫系玻璃光纤^[1-3]、碲酸盐玻璃光纤^[4-6]、氟化物玻璃光纤^[7-9]以及磷酸盐玻璃光纤^[10-13]等。

相比于传统石英光纤,软玻璃光纤具有诸多独特的性质:1)软玻璃光纤在中红外波段具有高透性^[2],在光学成像、红外信号的传输、全光信号处理、光学相干层析、医学、空气检测、光学雷达以及通信^[1, 10, 14]等方面应用广泛;2)软玻璃光纤具有高非线性效应^[7],可用于宽带超连续谱的产生、光纤放大器、脉冲压缩等一些非线性领域^[4-5, 15];3)软玻璃材料对稀土元素有很高的溶解度^[16],可用于高功率光纤激光器的研制;4)随着科技的不断发展,生物检测需求更加迫切,光纤生物传感器越来越得到关注,其中软玻璃光纤由于传输范围广、高折射率^[2]、高非线性等特点在热成像、生物分子传感、红外传感等领域有着很好的应用前景^[17-19]。

本文综述了软玻璃光纤在生物传感方面应用的研究进展,主要从软玻璃光纤的性质、制备方法、传感应用三个方面展开讨论,并对软玻璃光纤在生物传感领域的应用前景进行了展望。

2 软玻璃光纤简介

软玻璃材料具有硬度小和软化温度低等特点,因此基于该类材料制作的光纤被称为软玻璃光纤,主要包括硫系光纤、碲酸盐光纤、氟化物光纤、磷酸盐光纤等。硫系光纤的主要材料成分包括 Se, Te, Ge, As 和 I 等,硫系玻璃材料因具有很强的玻璃成型能力以及高折射率、低声子能量、高非线性、红外传输等特点,在各个领域具有广泛的应用。碲酸盐光纤的主要材料成分是二氧化物(TeO_2),已被广泛应用于声光设备、光学放大器、超连续谱的产生等领域。氟化物光纤的主要成分是氟元素,具有高稀土元素掺杂能力以及较宽的传输范围,这使其在光纤激光器等领域得到广泛应用。磷酸盐光纤的主要成分是磷酸根对应的氧化物,虽然磷酸盐光纤的传输范围没有其他光纤大,但是由于它突出的生物活性,在生物传感特别是软组织检测方面有着广泛的应用。

2.1 软玻璃光纤特性

由于成分不同,软玻璃光纤与传统石英光纤的特性有着明显的差异,其基本特性对比如表 1 所示。从表中可以看出,不同类别的软玻璃光纤差异较

表 1 软玻璃光纤的基本特性^[7, 20-23]
Table 1 Basic properties of soft-glass fibers^[7, 20-23]

Property	Chalcogenide ($\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$)	Tellurite (TeO_2)	ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$)	Phosphate ($20\text{K}_2\text{O-10MgO-10Al}_2\text{O}_3\text{-60P}_2\text{O}_5$)	Silica
Approximate transmission range / μm	2-12	0.4-20	0.22-8		0.16-4
Maximum phonon energy / cm^{-1}	450		600		1100
Transition temperature / $^\circ\text{C}$	265	280-430	260	470@PAL 01	1175
Thermal conductivity / ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	~0.2		0.628		1.38
Expansion coefficient / (10^{-6}K^{-1})	14.4	18.6	17.2	10	0.55
Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.88	5.001@ $\text{TeO}_2\text{-NaCl}$	4.3	2.87	2.20
Knoop hardness ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	205		225		600
Fracture toughness / ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	~0.2		0.32		0.72
Poisson's ratio	~0.26		0.17		0.17
Young's modulus / GPa	21.9		58.3		70
Refractive index	2.9@2 μm	2.24@1900 nm	1.499@589 nm	1.6@1.5 μm	1.458@589 nm
Nonlinear index / ($\text{cm}^2\cdot\text{W}^{-1}$)	9.2×10^{-14}	1.7×10^{-14}	1.2×10^{-14}		4.5×10^{-14}
Thermo-optic coefficient / (10^{-6}K^{-1})	10	-16.4	-14.75		11.9

大,但对于同一类软玻璃光纤,组分不同导致性能有所差别,但大体相同。

从表 1 的数据可以看出,软玻璃光纤的传输范围可以达到中红外波段,远大于石英光纤的传输范围,其转化温度也较低,在光纤的制作以及应用过程中,需要注意环境温度不易过高。另外,软玻璃光纤的热膨胀系数远大于石英光纤,温度变化容易引起更大的形变量,进而影响光的传输,使其对温度变化的响应更加灵敏。此外,相比于二氧化硅材料的热光系数($11.9\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$),软玻璃光纤同样具有较高的热光系数,碲酸盐玻璃的热光系数是 $-16.4\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [24],氟化物玻璃的热光系数是 $-14.75\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [7],硫化物玻璃的热光系数是 $10\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,材料本身的折射率更易受外界温度变化的影响,进而影响光信号的传输。综上所述,外界温度的变化不仅会导致光纤本身的形变,影响光的传输,而且光纤折射率的变化会影响光的传输,因此,高热膨胀系数与高热光系数是软玻璃用于温度传感的重要原因。软玻璃材料具有很好的稀土元素掺杂能力,不同稀土元素的掺杂能够扩展软玻璃光纤的应用领域。正是这些独特的特性使得软玻璃光纤在传感领域被广泛应用。但是,软玻璃光纤也存在一些缺点,例如,软玻璃光纤的韧性和硬度都相对较低,容易断裂,在使用过程中容易损坏。

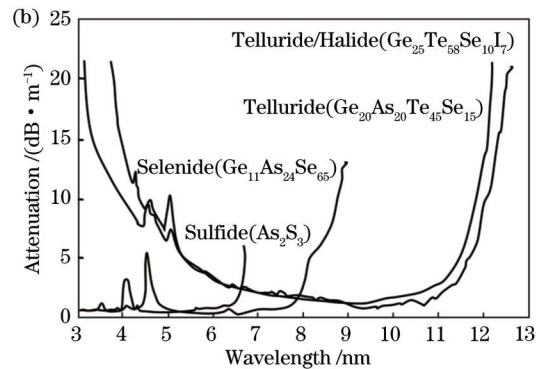
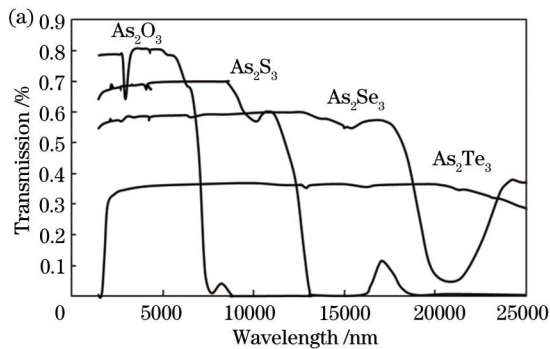


图 2 不同情况的软玻璃材料的透射光谱。(a) 不同组分; (b) 不同含量

Fig. 2 Transmission spectra of different soft glass materials. (a) Different element component; (b) different element content

软玻璃材料的组分直接决定了光纤的传输波段,已有大量文献报道了不同组分的软玻璃光纤的传输范围[8, 20, 26-28]、非线性和传感应用。另外,光纤的结构在一定程度上也会影响软玻璃光纤的传输波段,因此可以根据实际应用需求,通过调整组分的比例和光纤的结构,对软玻璃光纤的传输波段进行调控。除上述宽传输波段特点外,高折射率、高掺杂浓度及大热光系数等特性使其在传感检测方面也有突出的优势。

软玻璃材料的一个显著特点是传输波段宽,相比于石英玻璃材料,氟化物玻璃、硫化物玻璃、硒化物玻璃、碲化物玻璃材料的传输波段依次增加,最大传输波长可达到 $20\text{ }\mu\text{m}$,如图 1 所示[2, 23]。

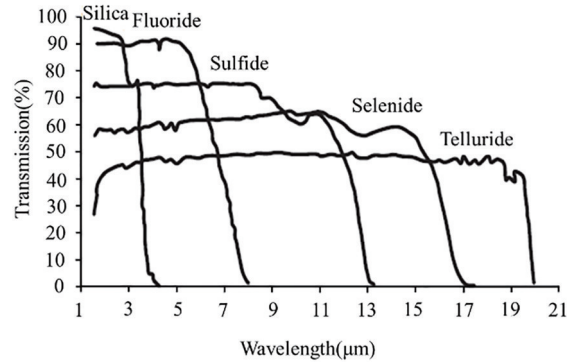


图 1 几种软玻璃材料的透射光谱[2]

Fig. 1 Transmission spectra of several soft-glass materials[2]

通过调整元素的种类可以得到不同传输波段的软玻璃材料,如图 2(a) 所示[25],可以看出,含有较重元素的软玻璃材料的传输范围更广。而且,对于同种元素构成的软玻璃材料,每种元素的含量也会直接影响软玻璃材料的传输波段,如图 2(b) 所示[25],通过对比这几种软玻璃材料可以看出,含有碘元素的软玻璃材料的传输范围更广。

2.2 软玻璃光纤制备方法

相比于传统的石英光纤,软玻璃光纤的制作较为复杂。为了得到高质量的软玻璃光纤,需要制作高纯度的软玻璃材料,这不仅需要将红外吸收杂质(碳、氢、氧等元素)的质量分数降到最低,以减小光纤的传输损耗,而且在制作过程中需要避免水、羟基或其他杂质的污染。此外,软玻璃材料的组分相对灵活,可以通过调整组分来改变软玻璃光纤的特性,例如黏度、折射率、传输范围、稳定性等。图 3 给

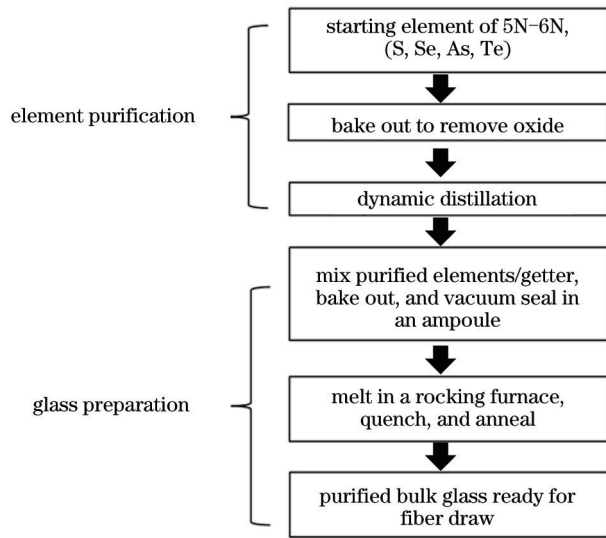


图 3 硫系玻璃材料的制作过程

Fig. 3 Manufacturing process of chalcogenide glasses

出了硫系玻璃提纯和制作的原理流程图,对于多组分硫系玻璃材料的合成,需要精确称量纯化后的材料,并将其添加到石英安瓿中。首先通过加热去除氧化物杂质,然后在动态真空条件下,通过升华或蒸馏进行进一步净化,去除碳元素、重金属元素、石

英颗粒及其他物质。硫系玻璃材料的熔点通常在 600~1100 °C 之间,具体熔化温度取决于成分的配比,然后在软化温度附近对材料进行退火处理。

多组分软玻璃的合成、纯化及制备已经被广泛报道^[29-32],其制作流程主要包括玻璃成分的合成与提纯、加热熔化、降温退火等。图 4 为本课题组研制的一些常见软玻璃材料提纯后的实物图,其中包括硝酸盐玻璃、硫系玻璃等。可以直观地看出,不同成分的软玻璃材料显示出的颜色不同。

软玻璃光纤的制作方法 with 石英光纤类似,制作预制棒然后进行拉制。软玻璃光纤具有阶跃和微结构两种类型,对于阶跃型光纤预制棒的制作方法,使用最广泛的是管棒法和吸铸法,软玻璃微结构光纤预制棒的制作方法有堆积法^[33]、挤压法^[34-35]、铸造法^[36]、超声打孔法等。其中堆积法是将块状玻璃切割打磨成棒状或将熔融的液态玻璃材料旋转浇筑形成棒状,包括棒、毛细管和其他元件,然后将其进行堆积排列,并用套管进行固定得到预制棒,如图 5 所示。相比于石英光子晶体光纤,堆积法制作的软玻璃光子晶体光纤多为全固态形式,由于软玻璃材料的硬度低、软化温度低,实现多空气孔的软玻璃光子晶体光纤较为困难。

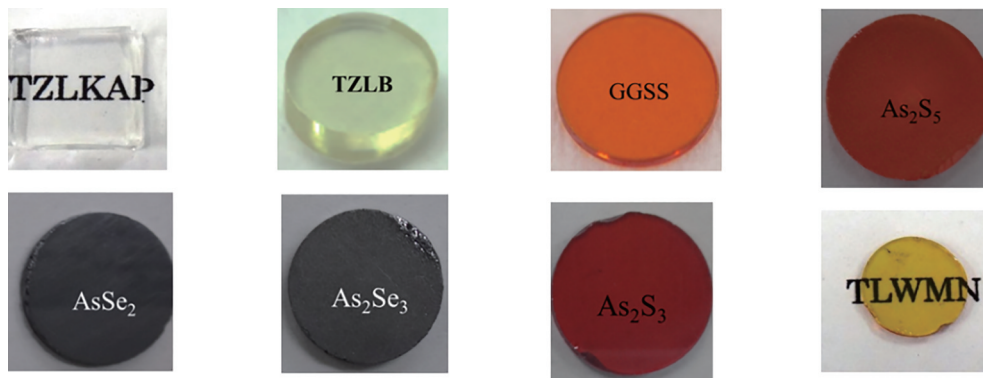


图 4 常见软玻璃材料实物图

Fig. 4 Physical drawings of common soft glass materials

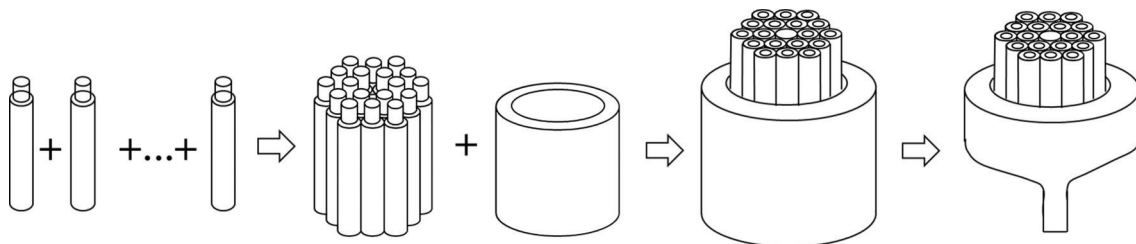


图 5 堆积法流程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of stacking method

挤压法是将软玻璃材料加热至软化温度,然后将软化的玻璃用力挤压,使之穿过模具,模具出口

的形状决定了预制棒的结构,挤压过程参数(冲击力度、速度和挤压温度)可以通过计算精确控制。

挤压法对模具要求较高,需要精确控制模具的形状,而且每个模具只能对应一种光纤结构。

铸造法是将软化后的软玻璃材料注入模具中,通过一定速率的旋转实现玻璃管的制作,凝固后进行脱模处理,得到所需形状的光纤预制棒,如图 6 所示,但是这种方法对于多孔结构的预制棒制作不适用。

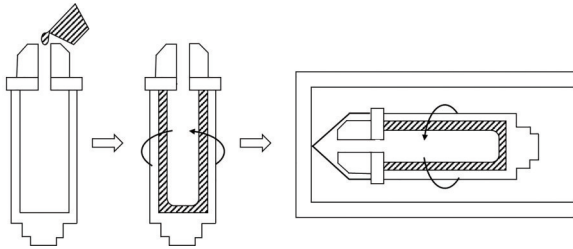


图 6 铸造法制作流程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of foundry method

超声打孔法是利用超声波使工具小幅振动并对玻璃棒进行锤击,利用这种方法在软玻璃棒的特定位置形成空气孔。因此,这种方法可以打孔的位置以及尺寸相对随意,可以制作较为复杂的结构,但在超声打孔过程中玻璃棒易碎,垂直深度的一致性难以控制,且打孔的深度有限。

3 基于软玻璃光纤的生物传感器

软玻璃光纤打破了石英材料吸收对光纤传输范围的限制,可以工作在中红外波段。通常情况下,2~25 μm 被定义为中红外波长范围,常见生物分子的特征吸收峰位于这个波长范围,此波段被称为“分子指纹”区域。因此在这个波段范围内研究

传感应用具有非常重要的意义。目前,软玻璃光纤在生物传感领域有一定的应用,本节从温度传感器、液体浓度传感器、气体传感器、疾病检测 4 个方面对现有研究成果进行综述。

3.1 温度传感器

对于生物医学领域来说,温度是一个至关重要的参数,无论是细胞还是整个生命体都需要适宜的温度,因此在大多情况下都需要检测温度甚至控制合适的温度。软玻璃光纤的大热膨胀系数以及大热光系数使得其在温度传感领域有着明显的优势。根据传感器的工作原理,可以将软玻璃光纤温度传感器分为光纤光栅型^[37-39]、干涉型^[40-42]以及基于新材料的传感器^[14, 43]三种类型。

光纤光栅测温已经是一种很成熟的测温技术,其原理是:温度变化引起光纤光栅的形变,影响光纤中光的传输,使得光纤光栅特征波长的位置发生变化,进而得到温度的变化情况。相比于传统石英光纤光栅测温技术,软玻璃光纤光栅测温技术仍处于起步阶段。2018 年,Zhang 等^[37]针对不同材料的硫系光纤光栅温度传感器进行了仿真计算,分别计算了几种不同纤芯材料和包层材料的硫系光纤光栅温度传感器的温度灵敏度。从表 2 仿真结果可以看出,硫系光纤光栅的温度灵敏度高于传统石英光纤光栅的灵敏度,其原因在于:硫系光纤光栅的材料热光系数与热膨胀系数较高,即当温度发生相同变化时,硫系光纤光栅的形变更明显,光纤纤芯和包层的材料折射率差更大,导致光纤光栅的特征波长变化更明显,所以硫系光纤光栅的温度灵敏度更高。

表 2 Ge-Sb-Se 材料的多模光纤光栅(MM-FBG)仿真结果^[37]

Table 2 Simulation results of multimode fiber grating (MM-FBG) based on Ge-Sb-Se material^[37]

Core material	Cladding material	Temperature sensitivity / (nm · °C ⁻¹)
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀ (2.6601)	Ge ₂₅ Sb ₁₅ Se ₆₀ (2.6500)	0.075670
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀ (2.6601)	Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅ (2.4621)	0.076660
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀ (2.6601)	Ge ₁₅ Sb ₂₅ Se ₆₀ (2.4500)	0.076660
Ge ₂₅ Sb ₁₅ Se ₆₀ (2.6500)	Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅ (2.4621)	0.065333
Ge ₂₅ Sb ₁₅ Se ₆₀ (2.6500)	Ge ₁₅ Sb ₂₅ Se ₆₀ (2.4500)	0.065333
Silica (1.4628)	Silica (1.4681)	0.011000

此外,计算了两种硫系光纤光栅在不同工作波长处的温度灵敏度,分别计算了 Bragg 波长分别为 1550 nm, 2000 nm 和 3390 nm 的情况,如表 3 所示。从表 3 的结果可以看出,相同材料的光纤,随着工作波长的增加,温度灵敏度明显提高。光纤光栅温度传感

器的灵敏度与其特征波长有关,特征波长越大,温度灵敏度越高,这也与表 3 的仿真结果一致。正因为硫系光纤的传输范围较广,可以通过调整光纤光栅的周期和光纤材料折射率将光栅的特征波长设置在中红外波段,从而有效地提高温度传感器的灵敏度。

表 3 不同工作波长的 Ge-Sb-Se MM-FBG 仿真结果^[37]Table 3 Simulation results of Ge-Sb-Se MM-FBG for different operation wavelengths^[37]

Core material	Cladding material	Bragg wavelength /nm	Temperature sensitivity / $(\text{nm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{60}$	1550	0.075670
		2000	0.098000
		3390	0.166000
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{60}$	$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$	1550	0.065333
		2000	0.084667
		3390	0.145000

不仅硫系 Bragg 光纤光栅可以用于温度的检测,硫系长周期光纤光栅^[39]同样可以实现温度检测,而且外界环境折射率的变化不会影响温度检测的结果,实现了传感器的强抗干扰性。2018年, Gao 等^[15]对比了不同材料的 Bragg 光纤光栅,其中硫系光纤光栅的温度灵敏度更高。由于硫系玻璃材料的热光系数和热膨胀系数均为正数^[23],当温度升高时,光栅有效折射率和周期都随之增大,使得硫系玻璃材料的 Bragg 光纤光栅的吸收峰会向长波长方向移动。相比于热光系数为负、热膨胀系数为正的碲化物光纤和氟化物光纤,硫系光纤光栅的温度灵敏度更高。此外,硫系光纤的传输范围更大,通过调整光纤结构可以使得 Bragg 波长位于红外波段,提高温度灵敏度,使其可用于检测浓度、折射率等其他参数,并有望拓宽其应用范围。借鉴传统石英光纤光栅的制作工艺,通过不断深入研究以及对制作工艺的改进,一定可以实现软玻璃光纤光栅的制作。

除了软玻璃光纤光栅测温之外,基于其他原理的温度传感器也被广泛报道。2017年 She 等^[40]提出一种基于模间干涉原理的硫化物光纤温度传感器,传感器结构图如图 7 所示,将一段硫化物多模光纤熔接在两段传统石英单模光纤之间,形成单模-多模-单模的干涉型传感器结构,利用温度变化引起的硫化物光纤形变以及折射率变化实现温度检测。

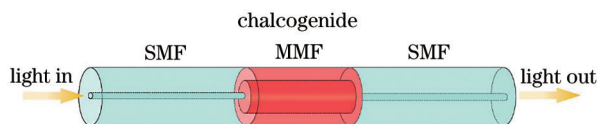


图 7 传感器结构示意图

Fig. 7 Diagram of sensor structure

该传感器工作在 $2 \mu\text{m}$ 波长附近,属于近红外波段,相比于短波长波段,灵敏度得到提高。但是同时也存在缺点,例如软玻璃光纤的软化温度较低,使该传感器可以检测的温度范围较小。这种单模-

多模-单模的干涉型结构是一类常见的光纤传感器结构,理论与实验方法相对成熟,而且适用于多种软玻璃光纤,可应用于不同环境参数(如湿度、酸碱度、浓度、气体等参数)的检测,具有良好的应用前景。

荧光材料也是一种很方便、实用的测温材料,温度会影响荧光材料产生荧光的寿命或强度。从表 1 数据可知,虽然软玻璃光纤的热导率相比石英光纤要小,但也可以实现导热,所以将软玻璃光纤与荧光材料结合可以实现温度传感。2016年, Musolino 等^[43]将碲酸盐光纤与荧光材料相结合,实现了对小白鼠活体大脑温度变化的检测,检测系统如图 8 所示,实验中将微小的传感器探头直接插入小白鼠脑部进行检测,操作简单,可预防疾病的发生。

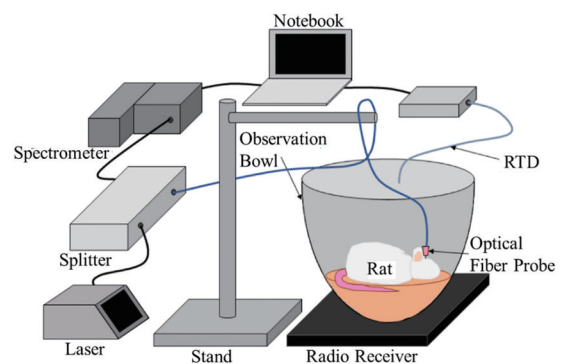


图 8 活体脑温度检测实验系统图

Fig. 8 Experimental system diagram of brain temperature detection *in vivo*

2017年, Haouari 等^[14]提出了使用绿光激发 Er^{3+} 掺杂的氟碲玻璃光纤实现温度检测,将本文结果与其他现有文献的结果进行了对比,如表 4 所示,从对比结果中可以看出基于软玻璃材料掺杂稀土元素进行温度检测的灵敏度较高。软玻璃光纤具有较高的稀土元素掺杂能力,可以进一步提高温度传感器的性能。随着对软玻璃光纤研究的不断深入,软

玻璃光纤温度传感器的应用越来越广泛。2014 年, Vo 等^[42]利用软玻璃光纤的非线性特性, 实现了分布式温度传感。通过在时域对自发拉曼散射产生的

斯托克斯和反斯托克斯声子的分析, 监控温度变化。相比于石英材料光纤, 硫系光纤的折射率和拉曼系数高, 所以其温度传感性能更好。

表 4 不同基质材料掺杂 Er^{3+} 的光谱和传感参数^[14]

Table 4 Spectroscopic and sensing parameters for various Er^{3+} hosting matrix^[14]

Rare earth ion hosting matrix	Excitation wavelength /nm	Temperature range /K	Pre-exponential factor	Energy gap / cm^{-1}	Maximum sensitivity / K^{-1}	Maximum temperature /K
Silicate glass: Er^{3+}	978	296–673	1.87	512	0.0023	
Tellurite glass: Er^{3+}	379	313–713	13.6	781	0.0085	596
Germanate glass: Er^{3+}	379	453–713	18.8	827	0.0066	473
Chalcogenide glass: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	1060	293–498	8.85	645	0.0052	493
Tellurite-Germanate glass: Er^{3+}	379	313–713	17.30	830	0.0078	599
Fluorophosphates glass: Er^{3+}	488	298–773	18.37	873	0.0079	630
Fluorotellurite glass: Er^{3+}	800	300–500	10.25	765	0.0054	547
Fluorotellurite glass: Er^{3+}	476.5	83–863	14.67	766	0.0072	547
Er^{3+}	514	83–863	14.02	759	0.0069	550

3.2 溶液浓度传感器

在生物检测领域, 某些分子的液体浓度可以表征一些疾病、状态等, 这对溶液浓度检测至关重要。对于液体溶液来说, 不同浓度的溶液具有不同的折射率以及不同的透光率, 光纤传感器用于检测溶液的浓度正是基于这一根本原理。软玻璃光纤的折射率远高于传统石英光纤, 具有高折射率特性, 可用于检测更大浓度范围或者高折射率的溶液浓度。此外, 软玻璃光纤的宽传输范围可以使其传感器工作波段更广, 可以明显提高长波长传感器的灵敏度。软玻璃光纤浓度传感器主要分为折射率传感器和液体分子浓度传感器。下面根据传感器的工作原理, 从荧光效应^[19, 44–45]、倏逝场^[18, 46–49]、非线性特性^[50–51]三个角度进行总结。

荧光材料的光致发光强度会随外界接触环境的变化而变化, 例如, 待测液的浓度发生变化时, 荧光材料产生的荧光强度会发生变化。2016 年, Chahal 等^[19]利用这个原理提出了一种氯仿检测装置, 通过在硫系玻璃材料中掺杂镨离子制作光纤, 激发该光纤产生荧光, 根据荧光光谱强度的变化实现氯仿浓度的检测。这种基于荧光效应的传感器操作原理简单, 应用领域较多, 具有广泛的应用前景, 可以应用于温度、溶液浓度、气体、磁场等多种参数的检测。

1991 年, Heo 等^[52]首次提出了将 As-Ge-Se 硫系玻璃光纤用于甲基乙基酮浓度的检测, 并成功地对比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, 实验中使用的光纤纤芯直径为 $120\ \mu\text{m}$, 包层厚度为 $90\ \mu\text{m}$, 该光纤在 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 波段的损耗为 $1\sim 5\ \text{dB/m}$ 。随着研究的不断深入, 软玻璃光纤也逐渐应用到其他类型传感器。基于倏逝场原理的光纤传感器也是光纤传感器的一个重要的应用, 例如光纤拉锥、弯曲、缠绕等操作使光在传输过程中在光纤周围形成倏逝场, 倏逝场与待测物质相互作用, 进而感知外界待测参数的变化。2014 年 Houzot 等^[46]提出了一种新型缠绕式的传感探头, 其结构如图 9 所示, 硫系玻璃材料具有较好的延展性,

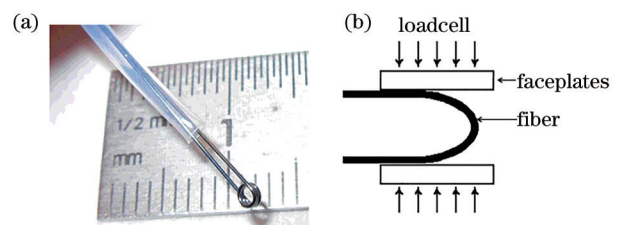


图 9 基于倏逝场原理的软玻璃光纤传感探头。(a) 线圈传感探头; (b) 弯曲传感探头

Fig. 9 Soft glass fiber sensing probe based on evanescent field principle. (a) Winding sensing probe; (b) curved sensing probe

可以实现光纤的弯曲处理, 将硫系玻璃光纤加热软化后进行缠绕, 实现了对中红外波段折射率的检测。相比于拉锥和弯曲型的传感探头, 该类缠绕型的传感探头的检测灵敏度最高, 而且传感器的体积小、应用方便, 可以应用于多种检测环境。

2015 年, Markos 等^[50]利用拉锥结构的硫化物光

纤在光纤锥区形成倏逝场,实现了生物分子浓度的检测。2016年,Romanova等^[47]将多模的硫系光纤直接弯曲放置于盛有丙酮的软管中,弯曲使光纤周围产生倏逝场,利用丙酮特征吸收峰的变化实现丙酮浓度的测量,这种检测方法操作简单,检测灵敏度高。基于倏逝场原理的光纤传感器种类较多,主要通过对光纤进行预处理实现,例如光纤拉锥、弯曲、缠绕、抛磨以及不同类型光纤之间的熔接,使得在光纤表面形成倏逝场,进而用于感知外界待测环境的变化,这类传感器结构及制作方法简单,应用场合较多,但是对光纤的预处理会对光纤的机械强度造成影响。

3.3 气体传感器

目前,生物医学领域常用的气体包括氧气、二氧化碳、臭氧、氦气、氢气、麻醉气体等,气体的检测有助于理化特性分析、生物学研究、治疗应用。这类气体的特征吸收峰集中在中红外波段,而且在中红外区域的吸收强度比近红外区域高2~3个数量级。所以,利用中红外波段的特征吸收进行气体浓度的检测可以大幅度地提高气体分子浓度检测的灵敏度^[53]。

软玻璃光纤气体传感器^[54]主要是基于荧光效应、气体的红外特征吸收光谱,以及红外成像等原理。2015年,Starecki等^[55]提出了一种结构简单的CO₂检测装置,结构如图10所示,在Ga₅Ge₂₀Sb₁₀S₆₅软玻璃光纤中掺杂Dy³⁺离子,根据不同CO₂浓度对荧光强度的影响实现气体浓度的检测。

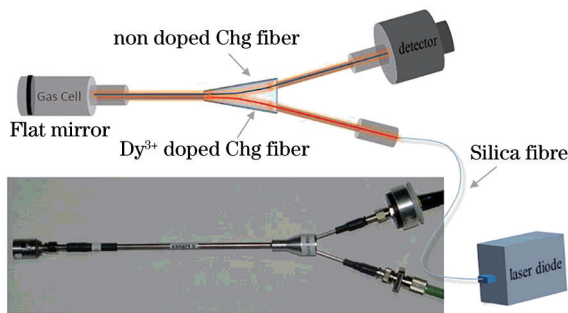


图10 CO₂浓度检测装置

Fig. 10 CO₂ concentration detection device

同年,Pelé等^[56]采用类似的方法,使用掺钕软玻璃光纤,利用810 nm泵浦光激发产生4.4 μm的红外信号,实现对气体浓度的检测。这一结果为开发“全光”气体传感器提供了基础,该传感器可以结合石英光纤实现对多种气体的远程检测。软玻璃材料的高掺杂特性,使得在光纤中掺杂稀土离子以及

一些具有特殊功能的纳米粒子成为可能,这极大地丰富了软玻璃光纤的性能与应用。

Zhao等^[57]提出了一种碲化物玻璃材料的双包层阶跃型光纤,该光纤在8~13.5 μm波段范围内的传输损耗小,小于10 dB/m,此外,该光纤产生的超连续谱可以覆盖4.25 μm和15 μm左右的CO₂分子特征吸收峰,通过这两个特征吸收峰可以实现对CO₂的检测。此外,本课题组还研制了一种四孔悬浮芯的As₂S₃材料的软玻璃微结构光纤,该结构光纤在纤芯周围设有4个大空气孔作为气体的检测通道,可以提高光纤中光与气体的相互作用,提高检测效率。实验表明,在4.7 μm波长附近的最低传输损耗为1 dB/m,使用该光纤对甲烷进行检测,灵敏度小于100 mg/L,响应时间估计小于20 s,且具有良好的重复性^[58]。2015年,Dai等^[59]利用红外成像的方法实现了燃烧气体的检测,该传感器具有较高的灵敏度。由于每种气体都有其独特的特征光谱,因此通过分析中红外光谱可以有选择地定量检测燃烧环境中气体的存在,从而实现现场的实时检测。

虽然目前软玻璃光纤气体传感器主要集中于对CO₂气体的检测^[60],而且现有研究结果较少,但该检测方法可应用于对其他气体的检测。软玻璃光纤的宽传输范围使得其可以代替石英光纤工作在红外波段,而且大多数分子的特征吸收峰都集中在红外波段,可以利用分子的特征吸收峰实现气体浓度的检测,甚至是实现多种气体的同时在线检测,所以软玻璃光纤在中红外波段的气体传感方面有着广泛的应用前景。

3.4 疾病检测

生物体的组织液和血液主要由蛋白质、碳水化合物、脂肪、糖类等组成,利用红外光谱的变化可以得知血液和组织液的变化,实现疾病的快速诊断^[61]。所以,软玻璃光纤有望应用于红外光谱检测,而且光在光纤中的反射次数远高于在晶体中的反射次数,基于此可实现高灵敏度的检测,进而降低测试仪器的体积。2003年,Keirsse等^[62]将硫系玻璃光纤拉锥后,在锥区形成倏逝场,结合傅里叶红外光谱仪和Hg-Cd-Te探测器搭建光纤传感装置,分别测量饥饿状态和正常喂养状态下老鼠的肝组织的红外光谱,有效地检测出病变的肝组织细胞。Bureau等^[63]利用软玻璃光纤和红外特征光谱成功地探究了三重氢核毒剂对肺部细胞的影响。研究

人员利用软玻璃光纤实现红外特征光谱的检测方面的研究越来越深入,已有一些成功的案例^[64-66],但是其较少应用在疾病临床诊断中,随着研究病例的增加,数据库不断完善,这类传感器对疾病诊断的准确率也将不断提高。

磷酸盐玻璃光纤相比于其他材料的软玻璃光纤在材料折射率以及传输带宽方面不具优势,但磷酸盐玻璃材料具有很好的生物相容性,因此,磷酸盐玻璃光纤在肌肉和韧带疾病治疗上具有巨大的应用潜力。目前,磷酸盐玻璃光纤主要应用于细胞疾病的检测以及细胞移植等方面。磷酸盐玻璃光纤还可以在体外附着和生长肌肉前体细胞,然后将其植入到损伤部位^[67]。光纤被降解后,这些肌管就可以用于细胞植入体内。近年来,有学者提出磷酸盐玻璃光纤可以用作神经导管^[68]。此外,含有不同数量氧化铜的磷酸盐玻璃光纤(物质的量浓度为1%~10%)已被用于伤口愈合的应用^[69]。组织工程的一个里程碑是引导细胞形成功能性组织的3D支架的开发^[70]。然而,在这些组织工程支架中,受氧和营养转移的限制,种子细胞难以维持其生存能力和功能^[71]。在整个支架中保持适当氧浓度的解决方案可以以可控的方式结合微通道。由于磷酸盐玻璃光纤的溶解速率可以控制,图11为在磷酸盐玻璃纤维表面培养的MG63细胞的CLSM图像,单向排列的磷酸盐玻璃光纤被用作三维致密胶原支架原位形成微通道的模板^[71]。磷酸盐玻璃和磷酸盐玻璃光纤由于其良好的生物相容性、生物活性和易于定制的降解特性,在生物医学领域具有巨大的应用潜力。

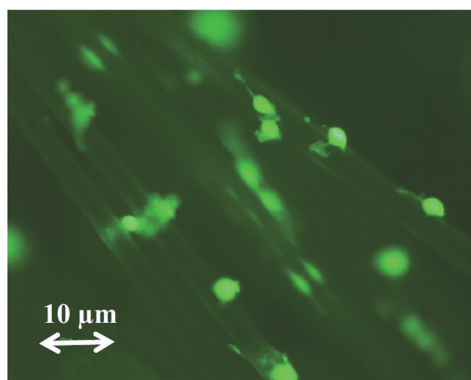


图 11 在磷酸盐玻璃光纤表面培养的MG63细胞的CLSM图像^[68]

Fig. 11 CLSM image of MG63 cells cultured on the surface of phosphate glass fibres^[68]

4 结束语

软玻璃光纤组分众多,使光纤特性得到充分调整,从而实现达到最佳结构设计并应用于生物传感领域,另外,其具有高稀土元素掺杂能力、大非线性系数、高折射率及宽带传输等特性,在生物传感领域的温度检测、液体浓度检测、气体浓度检测以及疾病检测得到广泛应用。软玻璃光纤的传输范围广,利用分子对倏逝波的吸收,扫描分子的红外特征吸收光谱,根据分子在特定波长的吸收峰强度变化来进行检测,这种方法可以实现对多种分子的定性定量分析。利用软玻璃光纤和不同荧光材料的结合,可实现温度、液体浓度、气体浓度等参数的检测,软玻璃光纤还可应用于红外辐射测量、红外成像等多个研究领域。因此软玻璃光纤在商业生物医学传感器的开发中具有广阔的应用前景。

在接下来的研究中,需要通过优化光纤基质材料组分、光纤制备工艺、光纤的抗弯曲能力以及抗拉强度等参数,探索开发出稳定性好、损耗低、可商业化推广的软玻璃光纤,以满足中红外波段的应用需求。尤其是软玻璃光纤的机械强度较低和损耗较大,在实际应用环境中比较受限,所以需要选择合适的涂覆层来增加软玻璃光纤的机械强度,并且需要优化材料提纯工艺以减小损耗。随着光纤激光器和超连续谱光源的发展,有望实现光源与传感系统的一体化,以减小设备的体积以及复杂度。由于软玻璃光纤所具备的独特优势,未来软玻璃光纤传感器将会实现微型化、智能化,更广泛地应用于人们的日常生活之中。

参 考 文 献

- [1] Seddon A B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 1995, 184: 44-50.
- [2] Kim W H, Nguyen V Q, Shaw L B, et al. Recent progress in chalcogenide fiber technology at NRL[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431: 8-15.
- [3] Sanghera J S, Brandon Shaw L, Aggarwal I D. Chalcogenide glass-fiber-based mid-IR sources and applications[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, 15(1): 114-119.
- [4] 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.

- [5] Mori A. Tellurite-based fibers and their applications to optical communication networks[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116(1358): 1040-1051.
- [6] Cheng T L, Xue X J, Liu L, et al. Experimental observation of mid-infrared higher-order soliton fission in a tapered tellurite microstructured optical fiber[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55(6): 060302.
- [7] Zhu X S, Peyghambarian N. High-power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect[J]. *Advances in OptoElectronics*, 2010, 2010: 1-23.
- [8] Cheng T L, Gao W Q, Xue X J, et al. Fourth-order cascaded Raman shift in a birefringence ZBLAN fluoride fiber[J]. *Optical Fiber Technology*, 2017, 36: 245-248.
- [9] Li N, Wang F, Yao C F, et al. Coherent supercontinuum generation from 1.4 to 4 μm in a tapered fluorotellurite microstructured fiber pumped by a 1980 nm femtosecond fiber laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(6): 061102.
- [10] Sharmin N, Rudd C D. Structure, thermal properties, dissolution behaviour and biomedical applications of phosphate glasses and fibres: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(15): 8733-8760.
- [11] Atsushi M. Tellurite-based fibers and their applications to optical communication networks (Glass and Ceramic Materials for Photonics) [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116 (1358): 1040-1051.
- [12] Lopez-Isoa P, Ojha N, Pugliese D, et al. Design, processing, and characterization of an optical core-bioactive clad phosphate fiber for biomedical applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(11): 6882-6892.
- [13] Khan R A, Parsons A J, Jones I A, et al. Degradation and interfacial properties of iron phosphate glass fiber-reinforced PCL-based composite for synthetic bone replacement materials[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2010, 49(12): 1265-1274.
- [14] Haouari M, Maaoui A, Saad N, et al. Optical temperature sensing using green emissions of Er^{3+} doped fluoro-tellurite glass[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 261: 235-242.
- [15] Gao W Q, Li X, Wang P, et al. Investigation on sensing characteristics of fiber Bragg gratings based on soft glass fibers[J]. *Optik*, 2018, 156: 13-21.
- [16] Cheng T L, Tanaka S, Tuan T H, et al. All-optical dynamic photonic bandgap control in an all-solid double-clad tellurite photonic bandgap fiber[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(12): 2354-2357.
- [17] Yin S Y, Lousteau J, Olivero M, et al. Analysis of Faraday effect in multimode tellurite glass optical fiber for magneto-optical sensing and monitoring applications [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(19): 4542-4546.
- [18] Sharma A K, Gupta J, Basu R. Simulation and performance evaluation of fiber optic sensor for detection of hepatic malignancies in human liver tissues[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 98: 291-297.
- [19] Chahal R, Starecki F, Boussard-Plédel C, et al. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 229: 209-216.
- [20] Cheng T L, Kanou Y, Deng D H, et al. Fabrication and characterization of a hybrid four-hole $\text{AsSe}_2\text{-As}_2\text{S}_5$ microstructured optical fiber with a large refractive index difference[J]. *Optics Express*, 2014, 22(11): 13322-13329.
- [21] Cheng T, Sakai Y, Suzuki T, et al. Fabrication and characterization of an all-solid tellurite-phosphate photonic bandgap fiber[J]. *Optics Letters*, 2015, 40 (9): 2088-2090.
- [22] Duan Z C, Tong H T, Liao M S, et al. New phospho-tellurite glasses with optimization of transition temperature and refractive index for hybrid microstructured optical fibers[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(12): 2473-2479.
- [23] Sanghera J S, Shaw L B, Aggarwal I D. Applications of chalcogenide glass optical fibers[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2002, 5(12): 873-883.
- [24] Cheng T L, Nagasaka K, Tuan T H, et al. Mid-infrared supercontinuum generation spanning 2.0 to 15.1 μm in a chalcogenide step-index fiber[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(9): 2117-2120.
- [25] Li H X, Lousteau J, MacPherson W N, et al. Thermal sensitivity of tellurite and germanate optical fibers[J]. *Optics Express*, 2007, 15(14): 8857-8863.
- [26] Lucas P, Coleman G J, Jiang S B, et al. Chalcogenide glass fibers: optical window tailoring and suitability for bio-chemical sensing[J]. *Optical Materials*, 2015, 47: 530-536.
- [27] Béjot P, Billard F, Peureux C, et al. Filamentation-induced spectral broadening and pulse shortening of infrared pulses in Tellurite glass[J]. *Optics Communications*, 2016, 380: 245-249.
- [28] Cheng T L, Gao W Q, Kawashima H, et al.

- Experimental observation tunable second-harmonic generation in a chalcogenide-tellurite hybrid optical fiber[C]//2014 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)-Laser Science to Photonic Applications, June 8-13, 2014, San Jose, CA, USA. New York: IEEE Press, 2014: 1-2.
- [29] Sanghera J S, Nguyen V Q, Pureza P C, et al. Fabrication of long lengths of low-loss IR transmitting $As_{40}S_{(60-x)}Se_x$ glass fibers[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1996, 14(5): 743-748.
- [30] Nguyen V Q, Sanghera J S, Cole B, et al. Fabrication of arsenic sulfide optical fiber with low hydrogen impurities[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(8): 2056-2058.
- [31] Nguyen V Q, Sanghera J S, Cole B J, et al. Fabrication of As-S and As-Se optical fiber with low hydrogen impurities using tellurium tetrachloride ($TeCl_4$) [J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 4987: 274-283.
- [32] Jia Z X, Yao C F, Jia S J, et al. Progress on novel mid-infrared glass fibers and relative lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170604.
贾志旭, 姚传飞, 贾世杰, 等. 新型中红外玻璃光纤及相应激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170604.
- [33] Pysz D, Kujawa I, Stepień R, et al. Stack and draw fabrication of soft glass microstructured fiber optics [J]. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*, 2014, 62(4): 667-682.
- [34] Ebendorff-Heidepriem H, Monro T M. Soft glass microstructured optical fibres: recent progress in fabrication and opportunities for novel optical devices [C]//2009 11th International Conference on Transparent Optical Networks, June 28-July 2, 2009, Ponta Delgada, Portugal. New York: IEEE Press, 2009: 1-4.
- [35] Kumar V V R K, George A K, Reeves W H, et al. Extruded soft glass photonic crystal fiber for ultrabroad supercontinuum generation[J]. *Optics Express*, 2002, 10(25): 1520-1525.
- [36] Liu Z L. Simulation of optical properties and optimal designing of photonic crystal fibers[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2007.
刘兆伦. 光子晶体光纤的光学特性分析与优化设计 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2007.
- [37] Zhang Q, Zeng J H, Zhu L, et al. Temperature sensors based on multimode chalcogenide fibre Bragg gratings [J]. *Journal of Modern Optics*, 2018, 65(7): 830-836.
- [38] Cavaleiro P M, Araujo F M, Ferreira L A, et al. Simultaneous measurement of strain and temperature using Bragg gratings written in germanosilicate and boron-codoped germanosilicate fibers[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1999, 11(12): 1635-1637.
- [39] Yang D D, Zhang P Q, Zeng J H, et al. SRI-immune highly sensitive temperature sensor of long-period fiber gratings in Ge-Sb-Se chalcogenide fibers[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(18): 3974-3979.
- [40] She L, Wang P F, Sun W M, et al. A chalcogenide multimode interferometric temperature sensor operating at a wavelength of $2\ \mu\text{m}$ [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(6): 1721-1726.
- [41] 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.
- [42] Vo T D, He J, Magi E, et al. Chalcogenide fiber-based distributed temperature sensor with sub-centimeter spatial resolution and enhanced accuracy [J]. *Optics Express*, 2014, 22(2): 1560-1568.
- [43] Musolino S, Schartner E P, Tsiminis G, et al. Portable optical fiber probe for *in vivo* brain temperature measurements[J]. *Biomedical Optics Express*, 2016, 7(8): 3069-3077.
- [44] Lucas P, Solis M A, Coq D L, et al. Infrared biosensors using hydrophobic chalcogenide fibers sensitized with live cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 119(2): 355-362.
- [45] Wilhelm A A, Lucas P, DeRosa D L, et al. Biocompatibility of Te-As-Se glass fibers for cell-based bio-optic infrared sensors[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(4): 1098-1104.
- [46] Houizot P, Anne M L, Boussard-Plédel C, et al. Shaping of looped miniaturized chalcogenide fiber sensing heads for mid-infrared sensing[J]. *Sensors*, 2014, 14(10): 17905-17914.
- [47] Romanova E, Korsakova S, Komanec M, et al. Multimode chalcogenide fibers for evanescent wave sensing in the mid-IR[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2016, 23(2): 5601507.
- [48] Sharma A K, Dominic A. Fluoride fiber-optic SPR sensor with graphene and NaF layers: analysis of accuracy, sensitivity, and specificity in near infrared [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(10): 4053-4058.
- [49] Mizuno Y, He Z, Hotate K. Distributed strain measurement using a tellurite glass fiber with Brillouin optical correlation-domain reflectometry[J]. *Optics Communications*, 2010, 283(11): 2438-2441.
- [50] Markos C, Bang O. Nonlinear label-free biosensing

- with high sensitivity using As_2S_3 chalcogenide tapered fiber[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, 33(13): 2892-2898.
- [51] le Corvec M, Boussard-Plédel C, Charpentier F, et al. Chemotaxonomic discrimination of lichen species using an infrared chalcogenide fibre optic sensor: a useful tool for on-field biosourcing[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(110): 108187-108195.
- [52] Heo J, Rodrigues M, Saggese S J, et al. Remote fiber-optic chemical sensing using evanescent-wave interactions in chalcogenide glass fibers[J]. *Applied Optics*, 1991, 30(27): 3944-3951.
- [53] Lucas P, Bureau B. Selenide glass fibers for biochemical infrared sensing[M]//Ahluwalia G K. Applications of chalcogenides: S, Se, and Te. Cham: Springer, 2017: 285-319.
- [54] Sakata H, Kikuchi T. Helium gas-sensing behaviour of iron-tellurite glasses[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(10): 2571-2574.
- [55] Starecki F, Charpentier F, Doualan J L, et al. Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of Dy^{3+} : $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 518-525.
- [56] Pelé A L, Braud A, Doualan J L, et al. Wavelength conversion in Er^{3+} doped chalcogenide fibers for optical gas sensors[J]. *Optics Express*, 2015, 23(4): 4163-4172.
- [57] Zhao Z M, Wu B, Wang X S, et al. Mid-infrared supercontinuum covering 2.0-16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1700005.
- [58] Wang L L, Ma W Q, Zhang P Q, et al. Mid-infrared gas detection using a chalcogenide suspended-core fiber[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(20): 5193-5198.
- [59] Dai X B, Liu X Y, Liu L, et al. A novel image-guided FT-IR sensor using chalcogenide glass optical fibers for the detection of combustion gases[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 414-419.
- [60] Ma S, Wu T, Sun C L, et al. Real-time exhaled CO_2 gas measurement using a mid-infrared hollow waveguide fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(11): 1130001.
马帅, 吴涛, 孙城林, 等. 基于中红外中空波导光纤的呼吸气体 CO_2 实时测量[J]. *光学学报*, 2020, 40(11): 1130001.
- [61] Sharma A K, Gupta J. Graphene based chalcogenide fiber-optic evanescent wave sensor for detection of hemoglobin in human blood[J]. *Optical Fiber Technology*, 2018, 41: 125-130.
- [62] Keirsse J, Boussard-Plédel C, Loreal O, et al. Chalcogenide glass fibers used as biosensors[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 326/327: 430-433.
- [63] 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.
- [64] Wu Z H, Xu Y S, Qi D F, et al. Progress in preparation and applications of Te-As-Se chalcogenide glasses and fibers[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, 102: 102981.
- [65] Anty R, Morvan M, le Corvec M, et al. The mid-infrared spectroscopy: a novel non-invasive diagnostic tool for NASH diagnosis in severe obesity [J]. *JHEP Reports*, 2019, 1(5): 361-368.
- [66] Zhao X D, Xu Y S, Zhang X H, et al. Research progress of optical fiber evanescent wave biochemical sensing[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(3): 0300005.
赵旭东, 许银生, 章向华, 等. 光纤倏逝波生化传感研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(3): 0300005.
- [67] Ahmed I, Collins C A, Lewis M P, et al. Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibres for tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(16): 3223-3232.
- [68] Kim Y P, Lee G S, Kim J W, et al. Phosphate glass fibres promote neurite outgrowth and early regeneration in a peripheral nerve injury model[J]. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2015, 9(3): 236-246.
- [69] Neel E A A, Ahmed I, Pratten J, et al. Characterisation of antibacterial copper releasing degradable phosphate glass fibres[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2247-2254.
- [70] Hutmacher D W, Sittinger M, Risbud M V. Scaffold-based tissue engineering: rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems[J]. *Trends in Biotechnology*, 2004, 22(7): 354-362.
- [71] Nazhat S N, Neel E A A, Kidane A, et al. Controlled microchannelling in dense collagen scaffolds by soluble phosphate glass fibers[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(2): 543-551.