

激光与光电子学进展

光纤隐失波生化传感研究进展

赵旭东¹, 许银生^{1,2*}, 章向华¹, 赵修建^{1**}

¹武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

²华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640

摘要 光纤隐失波传感器具有设计简单、灵敏度高、易与其他传感技术相结合的特点,被广泛应用于生物和化学传感领域。概述了光纤隐失波传感的定义和常用的光纤种类;总结了光纤隐失波传感器的优化方法和原理;回顾了石英光纤以及硫系光纤在生化传感领域的研究进展,并展望了今后的发展方向和趋势。

关键词 光纤光学; 石英光纤; 硫系光纤; 隐失波传感; 生化传感器

中图分类号 O436 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0300005

Research Advancements in Optical Fiber Evanescent Wave Biochemical Sensing

Zhao Xudong¹, Xu Yinsheng^{1,2*}, Zhang Xianghua¹, Zhao Xiujian^{1**}

¹State Key Laboratory of Silicate Building Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China;

²State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

Abstract Fiber evanescent wave sensor (FEWS) exhibits the advantages of a simple design, high sensitivity, and easy combination with other sensing technologies and is widely used in the field of biological and chemical sensing. Herein, we first describe the definition of FEWS and two types of common fibers and then summarize the optimization methods and principles of FEWS. Second, we review the research advancements of silica and chalcogenide fibers in the fields of gas, liquid, and biological sensing. Finally, the future development trends are prospected.

Key words fiber optics; silica fiber; chalcogenide fiber; evanescent wave sensing; biochemical sensor

OCIS codes 060.2280; 060.2370; 060.2390

1 引言

1.1 光纤传感

光纤传感,顾名思义是以光电子学器件为基础、以光纤通信和集成光学的技术发展而来。传感器是一

种能将检测到的信息,按一定规律变换成为电信号或其他所需形式的信息输出,以满足信息的传输、处理、存储、显示、记录和控制等要求的器件。光纤传感器按照传感原理可分为两类:功能型传感器以及非功能型传感器^[1]。功能型传感器是以光纤作为传输介质,以

收稿日期: 2020-05-27; 修回日期: 2020-07-02; 录用日期: 2020-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(61975156)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(203134001)、发光材料与器件国家重点实验室开放基金(2019-skllmd-09)

*E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn; **E-mail: opluse@whut.edu.cn

外界因素作为调制信号来调制光纤的传输光谱,属于功能性传感。而非功能性传感器就是仅以光纤作为传输介质,以其他敏感元件来感测被测物理量的变化。

光纤隐失波传感器(FEWS)属于功能型传感器。光在光纤中基于全反射原理传播,当光线以适当角度进入光纤时会发生全内反射,产生一种横贯光纤的波,产生的波最终通过光纤与其他介质的交界处传出光纤,这种随着传播距离快速衰减的波称为隐失波。如果以待测物代替部分包层,待测物的吸收会使隐失波能量衰减,这样就可以通过检测传输能量的变化来得到待测物的相关信息。1987年,Paul等^[2]研究了光纤隐失波传感器的传感特性,实验得出了传感器测量的基本方法。他的工作为光纤隐失波传感器的发展奠定了研究基础。随着光纤技术的发展,光纤隐失波传感器研究得到了深入的发展,各种类型探头的隐失波传感器逐步应用于环境领域的污水监测、大气监测及生物领域的药物分析、抗体-抗原反应等。

为了获得更优异的传感性能,研究学者们设计出了各种不同结构的传感器。根据光纤结构的不同,传感器可分为有锥形光纤传感器、U形光纤传感器、D形光纤传感器和微结构光纤传感器等。根据待测材料的不同,传感器也可分为生物传感器、液体传感器和气体传感器等。利用不同的传感结构可以实现不同环境中物质的传感。

1.2 石英光纤与硫系光纤

光纤依据其红外透射窗口可分为石英光纤和红外光纤。石英光纤顾名思义是指主要组成材料为SiO₂的玻璃光纤,而硫系光纤则是一种以硫族元素(硫、硒和碲)为玻璃形成体并与磷、硅、重金属等元素相结合的玻璃材料为其主要组成材料。两者在性能上存在较大的区别,其中硫系光纤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0.5~1.0 μm至12~25 μm)、高折射率(2.0~3.5)、极大的非线性折射率系数 $n_2[(2\sim 20)\times 10^{-18}\text{ m}^2/\text{W}]$,是石英材料的100~1000倍、较宽的组分可调性等特性^[3]。石英光纤传输波长范围则是从近紫外到近红外,波长范围为0.38~2.1 μm,组分可调性较小。由于石英光纤的传输损耗极低,故光纤本身对传输光的影响能够降至最低。利用涂覆层特异性吸附待测物检测传输波长的位移即可实现对待测物的定量分析。而硫系光纤由于其具有低损耗中远红外光传输窗口,可以利用原子基团振动造成的红外吸收,直接对待测物进行定性定量分析。该种光谱吸收法可以替代繁琐的

涂覆层吸附法,实现对大多数物质的传感检测。石英光纤与硫系光纤各有优势,利用各自优势,选择不同原理进行物质检测,可以获得极高的灵敏度。

近年来,研究者们不断尝试各种方法来提高光纤传感器灵敏度,以实现各种液体、气体等生物和化学传感器在各行各业的实际应用。本文总结前人的研究成果,围绕隐失波传感光纤的结构优化和涂覆技术发展,分别对石英光纤和硫系光纤的近年研究进展进行了综述。

2 光纤隐失波传感器的优化

2.1 光纤结构优化

光纤作为一种光波导介质,其形状对于传输光的传输路径以及传输质量具有至关重要的作用。通过优化光纤结构可以实现更高灵敏度的隐失波传感,如图1所示,锥形光纤、U形光纤通过增加隐失波透射深度来提高传感灵敏度,微结构光纤、D形光纤通过增强气体与隐失场作用来提高传感器灵敏度。

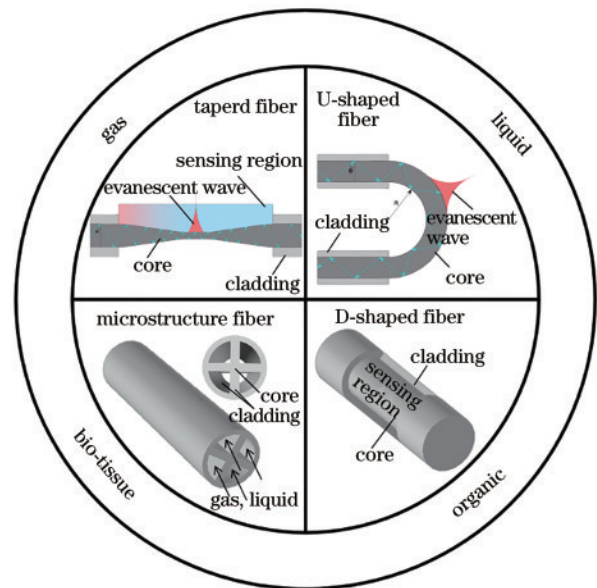


图1 光纤结构分类:锥形光纤、U形光纤、微结构光纤和D形光纤

Fig. 1 Fiber structure type: tapered fiber, U-shaped fiber, microstructure fiber, D-shaped fiber

2.1.1 锥形光纤

光纤通常是由折射率不同的纤芯和包层组成,如图2所示,因光在光纤中是基于全反射原理传输的,故绝大部分的光都被限制在纤芯内传播,只有少部分的光在包层中传播形成隐失波。隐失波在包层传输一段距离后能量衰减为纤芯-包层界面能量的1/e时,这段距离就称为透射深度,隐失波的穿

透深度的大小是研制超高分辨率光纤隐失波传感器的关键,数学表达式为

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}}, \quad (1)$$

式中: λ 为入射波长; θ 为纤芯-包层界面的入射角度; n_1 和 n_2 分别为纤芯折射率和包层折射率。

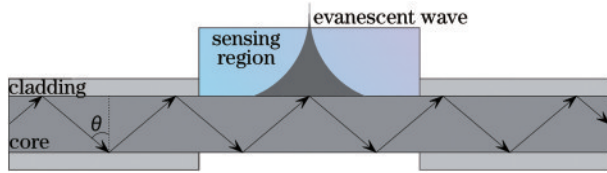


图 2 光纤隐失波传感

Fig. 2 Optical fiber evanescent wave sensing

使光纤变细并以一定角度入射光,有可能增加隐失波流形的穿透深度并增加光线的反射次数,如图 2 所示。因此研究锥形光纤参数对其透射深度影响至关重要。通过电或者氢氧焰加热拉锥区,配合位移台可以实现光纤拉锥。Ahmad 等^[4]利用射线追踪模型计算了光纤的最大可能穿透深度,详细探讨了光纤的锥度、发射角和锥度长度对光纤穿透深度的影响。锥度比(R_i/R_0)从零开始增加时,透射深度随之成比例增加,达到最大值后,随着锥度比进一步增加,穿透深度反而逐渐减小。Ahmad 等通过优化锥形光纤的几何参数,达到了活细胞尺寸量级的隐失波穿透深度。

为了使传感器获得足够高的灵敏度,可以通过调节光纤纤芯折射率、周围介质折射率和光纤锥度参数(锥度比、锥度长度、发射角)来提高隐失波传感器的整体性能^[4-5]。

2.1.2 U 形光纤

对于给定长度的无包层光纤,隐失场吸收取决于每单位长度光纤的光线反射数和隐失场在传感区域中的穿透深度。穿透深度的表达式为

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_c}}, \quad (2)$$

式中: θ_c 为传感区域相对于芯包层界面法线的临界角, $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$ 。

如果光纤的传感部分弯曲,光线的角度可以接近传感区域的临界角度,这使得传感器的灵敏度增加。Gupta 等^[6]研究了不同纤芯半径、弯曲半径、环境折射率对 U 形光纤隐失波传感器的传感性能的影响,结果表明传感器的灵敏度随探头弯曲半径的减小和外部折射率的增大而增大。Khijwania 等^[7]研究发现芯径对 U 形光纤灵敏度有重要的影响,芯径越

小的光纤灵敏度越高。当光线在 U 形探头入射且入射高度不变时,传输角随着光纤直径的增大而减小,透射深度 d_p 随之增加。同时光纤传感灵敏度会受到射线在探头中反射次数 N 的影响,其中 N 随着直径的减小而增大,故光纤直径越小,灵敏度越高。

2.1.3 微结构光纤

除锥形光纤与 U 型光纤之外,微结构光纤因其独特的结构特点,具有如无截止波长、单模传输特性、灵活的色散控制特性、高数值孔径等诸多独特的特性,已成为光纤传感领域的研究热点。基于微结构的光纤传感器,通过改变光纤包层空气孔的形状、排列方式和包层材料可以调节光纤的传输特性。如光子晶体光纤的六角对称性越低,得到的光纤双折射系数越高。相比于普通光纤,微结构光纤用于气体/液体传感时因内含气孔而具有独特的优势。对于气体/液体这种可以直接进入气孔的物质而言,无论是对于光谱吸收法还是涂覆吸附法,都能通过增强待测物与隐失场的直接接触来获得更高的传感灵敏度。在基于长周期光栅或布拉格光栅的光子晶体光纤传感器中,两者可将纤芯模耦合到包层模(长周期光栅可将向前的纤芯模耦合至向前的包层模;布拉格光栅可将向前的纤芯模耦合至向后的包层模),即将导模部分耦合至泄露模,增强了隐失场与空气孔中待测物的直接接触,更易感知外部环境折射率的变化^[8-12]。

Nikodem 等^[13]使用石英空心光子带隙光纤在中红外区域传输,实现了高分辨率的气体传感。然而,光在这些光纤中传输会受到微观结构的影响,传输带宽被限制在几百纳米之内。Wang 等^[14]介绍了一种基于四孔硫系悬浮芯光纤的中红外气体光纤传感器,该光纤具有周期性的微通道。研究发现,该光纤能够实现对甲烷的定性定量检测,且具有良好的重复性。

2.1.4 D 形光纤

光在光纤中传播时,在芯层和包层的界面上形成隐失场。若光纤包层为非吸收介质,光纤中的传输能量不会减少。当把光纤研磨成 D 形后,光纤上面的包层被滤除,此时隐失场会与待测物质直接作用而引起能量吸收,从而提高传感灵敏度。根据剔除包层以及纤芯结构的不同,可分为埋入型、暴露型和突出形 3 种 D 形光纤。

2.2 传感区域表面涂覆层改进

传感区域表面涂覆是一种进行选择性的检测、提高传感灵敏度的重要方法。涂覆层一般是能够与待测物质实现特异性结合,并且能够较好地附着于光纤上

的物质。通过涂覆层与待测物质的结合,可以实现涂覆层折射率的改变。涂覆层折射率的改变会进一步导致输出光波长的位移,进而根据位移量对待测物进行定性定量分析。不同的涂覆层与待测物质特异性的结合能力不同,因而选用合适的涂覆层以及改进涂覆层对于实现传感检测具有十分重要的意义。

在生物传感器中,对于病毒的检测一直是研究者关注的热点。而抗体作为一种可与病毒蛋白特异性结合的物质是制备涂覆层的重要选择。Mustapha等^[15]开发并研究了一种无标记检测 DENV II E 蛋白的光纤传感器。采用 DENV II E 蛋白抗体涂覆锥形光纤表面,实现了 DENV II E 蛋白的特异性检测,灵敏度达 $5.02 \text{ m}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$,检测限为 1 pmol/L 。为了进一步提高该传感器灵敏度,他们在光纤表面增加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层实现了更多 DENV II E 蛋白抗体的吸收,从而提供更多活性位点以吸附 DENV II E 蛋白。因此涂覆层折射率改变导致波长位移现象更加明显,如图 3 所示。研究发现最佳灵敏度为

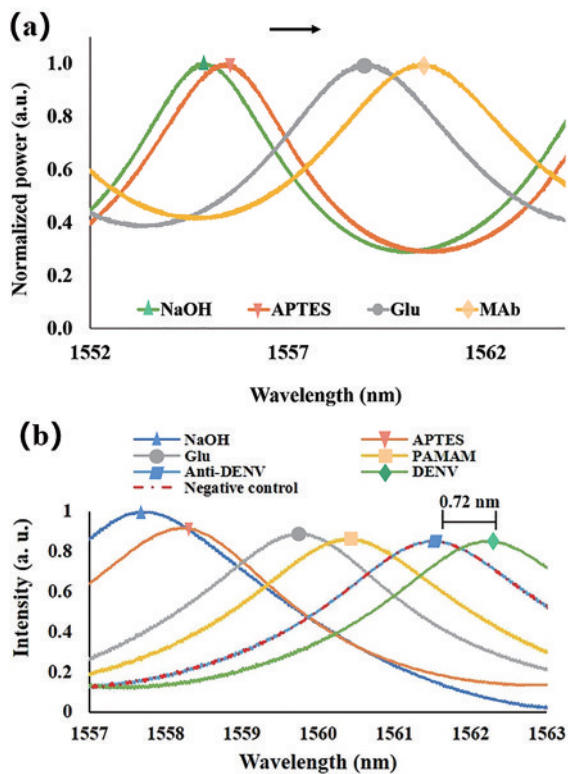


图 3 检测 DENV II E 蛋白的锥形光纤传感器的干涉谱红移特性。(a) 未经 PMMA 表面功能化时^[15]; (b) 经 PMMA 表面功能化后^[16]

Fig. 3 Red shift of interference spectrum for a functionalized tapered optical fiber sensor used to detect Dengue E protein. (a) Without PMMA surface functionalization^[15]; (b) with PMMA surface functionalization^[16]

$19.53 \text{ m}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$,最低检测限为 1 pmol/L 。与以往的研究相比,表面涂覆技术能够获得更高的敏感度^[16]。

3 光纤隐失波传感研究现状

3.1 石英光纤隐失波传感

3.1.1 生物化学检测

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,在医学、微生物学中有十分广阔的应用前景。通过改进涂覆层,光纤结构可实现对各种生物组织细胞的定性定量分析。该技术可应用于病毒检测^[15, 17]、血液分析^[18-20]和生物检测^[21-23]等。

Zhu等^[22]优化了DNA功能化光纤探针的制备,首次采用 HF/HNO₃(10/3)混合腐蚀液制备了复合锥形光纤探针,如图 4 所示,在锥形光纤上适量添加不相关的 ssDNA,以腺苷分子为模型靶。这种基于分裂适体的三明治式核酸功能化隐失波光纤传感系统检测限达到了 25 mmol/L 。

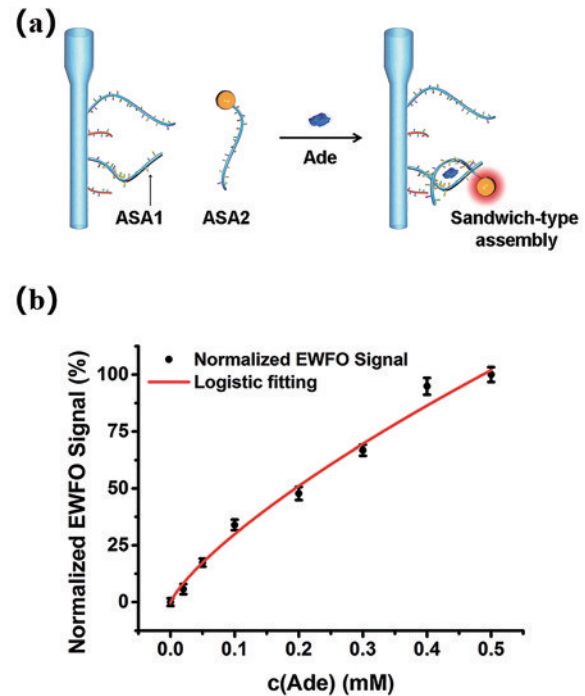


图 4 核酸功能化光纤探针^[22]。(a) 基于三明治式组装的 Ade 检测策略的原理图; (b) Ade 校准曲线

Fig. 4 Nucleic acid functionalized fiber optic probes^[22]. (a) Schematic illustration of the sandwich-type assembly based Ade detection strategy; (b) calibration curve of Ade

Sun等^[18]研制了一种用于凝血酶无标记实时检测的锥形光纤干涉传感器,通过优化锥形结构参数,获得了 $1660 \text{ nm}/\text{RIU}$ (RIU 为单位折射率) 的高灵敏度。将人工合成的凝血酶适体涂覆在锥形光

纤上,使其具有很高的特异性,最低可检测的凝血酶浓度为 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 。

随着生物技术的发展,所需要检测的物质越来越多,从最开始出现的葡萄糖传感器,到现在的细胞、微生物、抗原抗体、癌细胞蛋白传感器,未来的生物传感器不仅要有足够的检测精度,更需要满足对多种物质的同时检测。此外,为适应生物医学精细的工作环境,减小传感器体积、实现微型化智能化也是重要的发展方向。

3.1.2 液体检测

浓度是溶液特征的重要参量之一,对溶液浓度的测量和控制,在制纸、化工、制糖、食品、制药等行业中有着广泛的应用。石英光纤可以利用溶液浓度变化导致的折射率变化对液体浓度进行有效监控,也可以利用涂覆层对液体中的一些污染物进行检测。液体检测不仅是工业生产过程中保证产品质量的必要手段^[24-27],同样也是保证水质安全的重要衡量标准^[28-31]。

Komanec 等^[24]提出了一种基于表面结构改进的锥形光纤传感器。他们通过将锥形光纤传感器样品反复浸入吸湿性液体(乙二醇或甘油)中,然后在异丙醇中干燥,将结构修饰放大来实现液体传感。当锥形光纤用于检测折射率为 1.415 的液体分析物时,其最大灵敏度达到了 2100 dB/RIU 。对样品传感器进行线性校准,并在一年多的连续测量活动中进行了测试,发现工作点漂移小于 2×10^{-4} 时,折射率在 1.405 到 1.425 之间,分辨率优于 7×10^{-4} 。

Pathak 等^[30]在锥形光纤上生长了氧化锌花状微晶,并用水凝胶作为 pH 传感介质对其进行研究。如图 5 所示,在光纤表面生长氧化锌微花,能够增强隐失波与介质的相互作用,水凝胶膨胀和收缩导致其折射率变化,折射率的变化导致波长随 pH 值的变化而变化。研究发现,该传感器对高、低 pH 值的灵敏度分别为 2.59 nm/pH 和 0.70 nm/pH 。该传感器不

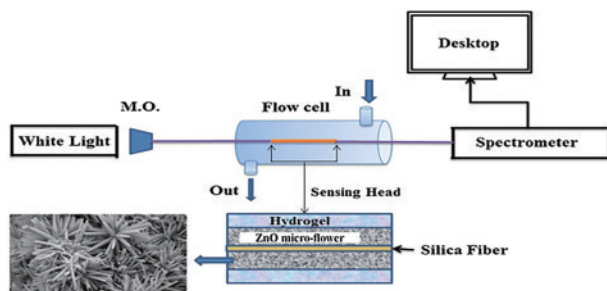


图 5 制备传感器特性实验装置示意图^[30]

Fig. 5 Schematic diagram of experimental setup used to characterize fabricated sensor^[30]

仅灵敏度高,而且响应时间快,稳定性和重现性好。

现代工业生产逐渐趋于自动化,这对生产过程中反应浓度和速率的监控有了更高的要求,重复性差或者响应速度慢的光纤传感器已无法满足生产需求。在未来,液体光纤传感器不仅要更精密地配合企业生产,实现微型化智能化,更要融入人们的日常生活,降低生产成本,同时满足人们对于食品水质安全的检测。

3.1.3 气体检测

由于大型动力工厂和矿业部门排放出了大量有毒有害气体,严重破坏了大气环境,人类人身安全受到严重威胁,故对这些气体进行快速、实时检测,对于工矿安全生产及环境保护有特别重要的意义。利用特定涂覆层可与气体分子特异性相结合的特点,根据涂覆层折射率变化,可实现对特定气体的定量分析,这为大气监测^[32-33]与洞穴勘察^[34-35]提供了有力保障。

Korposh 等^[33]将聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和四(4-磺苯基)吡啶(TSPD)逐层沉积在多模光纤的芯层表面,制备了高灵敏度光纤氨气传感器。研究发现在气体体积分数为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 的范围内,光纤传感器对氨气的灵敏度呈线性关系。在芯材表面组装周期为 10 的 PDDA/TSPD 膜,器件响应时间和恢复时间小于 3 min,最低检测限为 0.5×10^{-6} ,且在 30%~80% 的相对湿度范围内,具有较好的稳定性。

Fu 等^[32]报道了一种基于 Fe_2O_3 涂层的微结构光纤传感器。如图 6 所示,微结构光纤周围包覆 Fe_2O_3 增强了光纤边界的隐失场,且空气孔结构为隐失场与气体提供了更大的接触空间,提高了传感灵敏度。实验结果表明,传感器在体积分数为 $0 \sim 1.1640 \times 10^{-2}$ 的氨气作用下,具有良好的选择性、重复性和回复能力,受外部环境尤其是湿度的影响可以忽略不计。

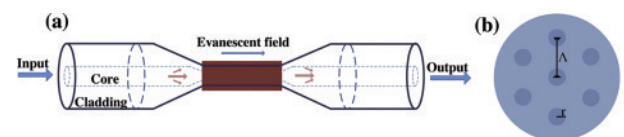


图 6 基于 Fe_2O_3 涂层的微结构光纤传感器^[32]。(a) Fe_2O_3 包覆微结构光纤气敏原理示意图;(b) 多芯光纤的截面图

Fig. 6 Fe_2O_3 nanotube coating micro-fiber interferometer^[32]. (a) Diagrammatic sketch of gas sensing principle for the Fe_2O_3 coated MFI; (b) sectional view for the multi-core fiber

气体作为人类以及地球上无数生命体赖以生存的物质,无时无刻不影响着人类的生命健康。同时,利用气体进行化学反应也是工业生产常见的手

段。人们对生活质量/企业对生产效益的要求不断提高,这对光纤气体传感器提出了更高的要求。未来的光纤气体传感器不仅要实现多种气体的同时检测,还要有较高的抗环境干扰能力,不仅要实现

光纤传感微型化智能化,还要实现全球各地气体质量的远距离监测,以保障人类的生命安全。

综上所述,对石英光纤生物化学传感器研究进展进行概括,见表 1。

表 1 石英光纤生物化学传感研究概括

Table 1 Research summary of silica fiber biochemical sensing

Analyte	Coating	Detection limit	Linear concentration range	Sensitivity	Response time / s	Reference
Dengue virus	3-aminopropyltriethoxysilane Dengue virus antibody	$0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.1\text{--}1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	7×10^{-6} $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$	≤ 2 min	Ref. [17]
Red blood cell	P-doped graphene		$0\text{--}104 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$>10^6$ $\text{pm}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$	< 50 s	Ref. [20]
Procalcitonin	Gold nanoparticles Procalcitonin antibody	$95 \text{fg}\cdot\text{mL}^{-1}$	$0.0001\text{--}100 \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$		≤ 15 min	Ref. [21]
Adenosine	DNA	$25 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$50\text{--}3.5 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$		< 300 s	Ref. [22]
Methylene blue			$2\text{--}50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		≤ 16 min	Ref. [25]
Fe^{3+}	Carbon dot	$0.77 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0\text{--}300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0061 $\text{nm}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$	≤ 4 min	Ref. [28]
Cd^{2+}	Propylene thiourea	$44.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0\text{--}13440 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			Ref. [29]
pH	ZnO micro-flower hydrogel	Acid: $2.59 \text{nm}\cdot\text{pH}^{-1}$ Alkali: $0.70 \text{nm}\cdot\text{pH}^{-1}$	pH: $3\text{--}11$		≤ 10 s	Ref. [30]
Ammonia	PDMDAAC Sodium pyrophosphate	$0.5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.5\text{--}50 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		< 3 min	Ref. [33]
CH_2O	ZnO nanorod	$1.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0\text{--}0.18 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9.78 $\text{dBm}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$	200 s	Ref. [34]

3.2 硫系光纤隐失波传感

中红外(mid-IR)波长范围通常为 $2\text{--}25 \mu\text{m}$,在该区域内存在各种分子的强振动吸收线,因此也被称为“分子指纹”区域,如图 7 所示。在这个光谱范围内进行传感研究具有非常重要的意义。然而在中红外波段,材料吸收一直是限制光纤性能的因素之一。

石英光纤由于其在波长超过 $3 \mu\text{m}$ 时的高损耗(大于 60dB/m),而无法应用于中红外波段。硫系光纤由于其红外极限吸收波长超过氧化物光纤,故可以应用于中红外波段。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-米勒公司 Compton 等^[36]首次将 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

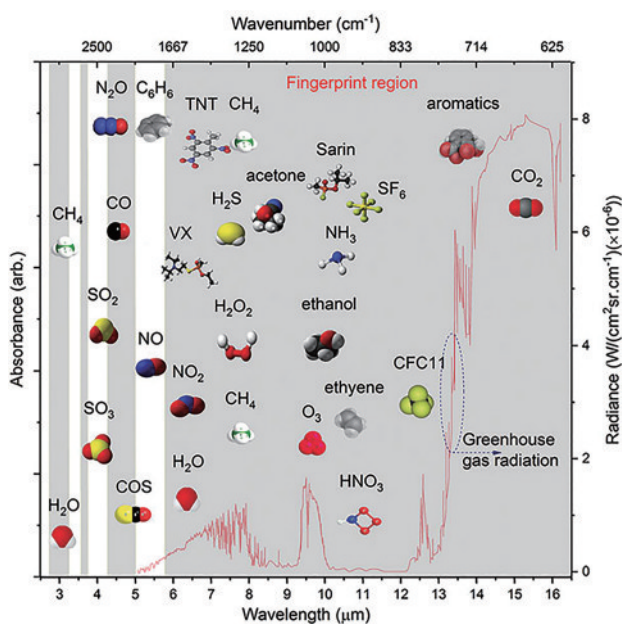


图 7 中红外分子指纹区^[38]

Fig. 7 MIR molecular fingerprint region^[38]

径为 120 μm , 包层厚度为 90 μm , 在 5~15 μm 波段损耗为 1~5 dB/m。在这之后, 硫系光纤逐渐成为了应用于中红外传输和传感检测的最佳选择。

3.2.1 生物检测

同石英光纤一样, 硫系光纤同样可以用于生物检测。人体组织或血液中含有蛋白质、脂肪酸、氨基酸、核酸、碳水化合物等, 利用红外光谱检测病变后血液或组织的变化, 有助于肿瘤或癌症的早期快速诊断^[39-40]。但具有强吸收的血液或组织很难用传统的红外光谱技术进行检测, 利用衰减全反射(ATR)原理进行检测是目前较为流行的方法, 但 ATR-FTIR 需用昂贵的红外单晶探头, 其反射次数取决于晶体尺寸, 且探头重复使用容易产生污染。相比之下, 利用硫系红外光纤隐失波传感(FEWS)技术, 光线在光纤中反射次数(数百次)远超过 ATR 探头在单晶中的反射次数(几次至几十次), 可实现超高灵敏度传感, 且光纤成本低, 一次性使用避免了检测过程中的交叉污染, 是未来有待大力发展的早期疾病检测技术。

2003 年, 法国 Keirsse 等^[41]用拉锥后的 Te-As-Se (TAS) 硫系玻璃光纤、傅里叶红外(FTIR)光谱仪和 Hg-Cd-Te 探测器搭建光纤传感装置, 利用光纤隐失波原理对在饥饿和正常喂养条件下的老鼠肝组织进行红外光谱测量, 如图 8(a) 所示, 有效检测出了病变组织细胞。2004 年, 法国 Bureau 等^[37]联合美国亚利桑那州材料实验室用 TAS 硫系玻璃光纤成功检测健康人体肺细胞的红外特征谱, 如图 8(b) 所示, 研究跟踪了三重氢核(TritonX-100)毒剂对健康肺细胞影响产生的光谱特征变化的情况。

人体血液样本中的血红蛋白浓度在任何疾病的医疗干预中都起着至关重要的作用。Sharma 等^[40]提出了一种以石墨烯为吸收增强层的光纤隐失波传感器, 用于测量人体血液中血红蛋白浓

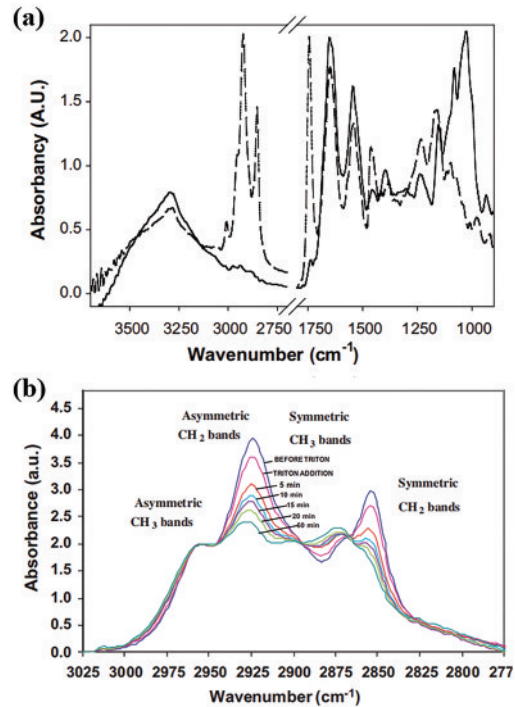


图 8 硫系红外光纤隐失波生化传感。(a) 喂养(实线)和饥饿(虚线)小鼠肝脏的 FEWS 谱^[41]; (b) TAS 光纤记录人肺细胞红外光谱^[37]

Fig. 8 Evanescent wave biochemical sensing of chalcogenide fibers. (a) FEWS spectra of fed (solid line) and starved (dashed line) mice liver^[41]; (b) human lung cell infrared spectra recorded with the TAS glass fiber^[37]

度。采用以 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ 为芯材、 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_{5}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 为包层的石墨烯基隐失波传感器结构对人体血液中的血红蛋白浓度进行了检测。结果表明, 该传感器具有较高的检测限(在 $\lambda=1000\text{ nm}$ 时接近 $18\ \mu\text{g}/\text{dL}$) 和灵敏度(在 $\lambda=1000\text{ nm}$ 时为 $67.1\ \text{mg}/\text{dL}$)。

法国 DIAFIR 公司在雷恩第一大学开发的隐失波光纤传感器基础上, 成功开发了基于硫系玻璃锥形光纤的血液检测芯片及检测平台(如图 9 所示),

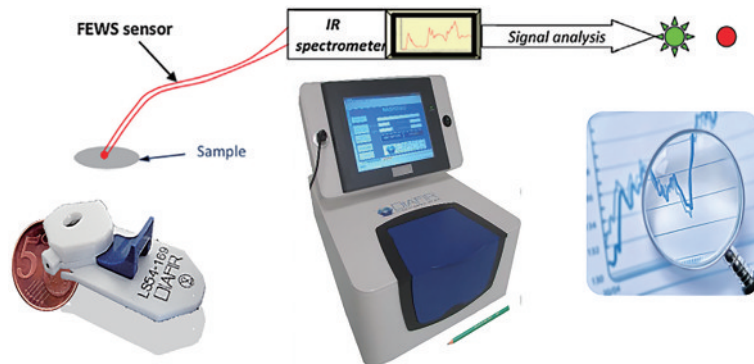


图 9 法国 DIAFIR 公司产品: TAS 光纤隐失波传感器^[42]

Fig. 9 DIAFIR company's product in France: TAS fiber evanescent wave sensor^[42]

并将其成功用于非酒精性脂肪性肝炎(NASH)和化脓性关节炎的检测^[42]。Anty等^[43]检测NASH的临床验证试验的正确率达75%,该方法为重度肥胖患者的NASH筛查提供了良好的敏感性和阴性预测值。

基于硫系光纤隐失波原理的生物检测技术在疾病诊断方面的研究刚刚起步,已验证的临床病例较少,随着病例增加,数据库不断完善,对疾病诊断的准确率将不断提高。血液流经人体所有重要部位,任何病变信息都会在血液中反映出来,故对疾病临床诊断的研究有重要意义。

3.2.2 液体检测

红外硫系光纤可用于化学反应过程跟踪控制^[44-48]、废水污染检测^[49-50]和液体的检测^[51-52]。Yang等^[49]制备了一种基于 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ 的硫系光纤传感器,以 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 体系为例,分析了光纤作为液体传感器的应用。研究发现,通过降低光纤腰径,有效增加了其灵敏度,增加了隐失波信号。但是过细的腰径可能会影响实验结果的精确性。此外,Su等^[44]实现了聚多巴胺膜在 $\text{Ge}-\text{As}-\text{Se}-\text{Te}$ 硫系光纤传感区域表面的原位自聚合涂覆,如图10

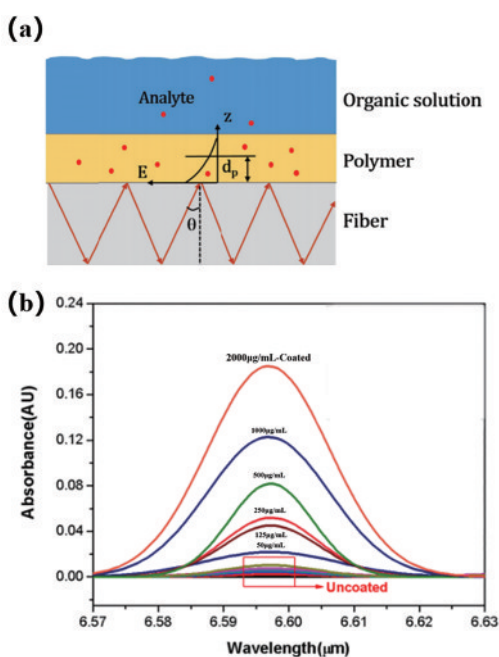


图10 聚合物涂层光纤传感^[44]。(a)聚合物涂层光纤传感器隐失波光谱法的一般测量原理;(b)涂层和未涂层硫系锥形光纤对二甲苯水溶液的红外吸收光谱

Fig. 10 Polymer-coated fiber sensor^[44]. (a) General measurement principle of EWS of the polymer-coated fiber sensor; (b) IR absorption spectra of six concentrations of the p-xylene aqueous solution recorded by coated and uncoated ChG-TF

所示,涂覆后对二甲苯的检测限达到 $50 \mu\text{g}/\text{mL}$,涂层传感器的灵敏度是未涂层传感器的40倍。

由于硫系光纤具有独特的中红外传输特性以及硫系分子基团对中红外光具有独特的吸收峰,因此硫系光纤在无涂覆层时亦可对液体中的多种物质进行同时检测,这在污水检测、食品成分分析中具有重要的实用价值。然而,虽然硫系光纤液体传感器具有很好的研究前景,但是目前仍存在很多问题,如硫系光纤本身造成的光损耗较大、红外光源笨重以及光纤传感易受环境影响等。因此未来对红外硫系光纤依旧要继续降低光损耗,减小光源设备体积,实现微型化智能化。

3.2.3 气体检测

中红外波段覆盖许多环境污染气体分子的特征吸收波段(图7),分子在中红外区域的振动吸收强度比近红外区域的强度高3~5个数量级,利用气体在中红外波段的特征吸收进行测量,可以大幅提高光纤气体传感器的灵敏度,这为在线实时环境监测、矿洞勘探、工业生产等领域提供了可靠的数据^[53]。

Zhao等^[38]报道了低损耗Te基双包层阶跃折射率光纤。该光纤在 $8-13.5 \mu\text{m}$ 中传输损耗小于 $10 \text{ dB}/\text{m}$,在 $11 \mu\text{m}$ 的大气窗中传输损耗为 $6 \text{ dB}/\text{m}$ 。该光纤的超连续谱可以覆盖 $4.25 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 左右的 CO_2 分子区域,可进行复杂的生物分子光谱分析和温室气体监测。Wang等^[14]还研制了一种基于四孔悬浮芯 As_2S_3 光纤的中红外气体传感器,如图11所示,该光纤具有周期性的微通道,提高了光纤系统的压缩性和填充率。研究发现,在 $4.7 \mu\text{m}$ 波长范围内的最低传输损耗为 $1 \text{ dB}/\text{m}$ 。通过对甲烷进行检测发现一个几百个微通道的光子带隙光纤气体传感器的甲烷灵敏度小于 $100 \text{ mg}/\text{L}$,响应时间估计小于 20 s ,且具有良好的重复性。

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,可用于测量 CO_2 、 CH_4 、 CCl_2F_2 等在中红外区域有特征吸收的气体。在应用于气体传感时,经常要面临户外作业如洞穴勘测等工作,这就要求硫系光纤能够实现信号的远距离传输以及设备的微型化智能化。因而,未来硫系光纤不仅需要进一步提高其检测灵敏度,更需要实现其微型化智能化以满足实际应用的要求。

综上所述,对中红外生物化学光纤传感器研究进展进行概括,见表2。

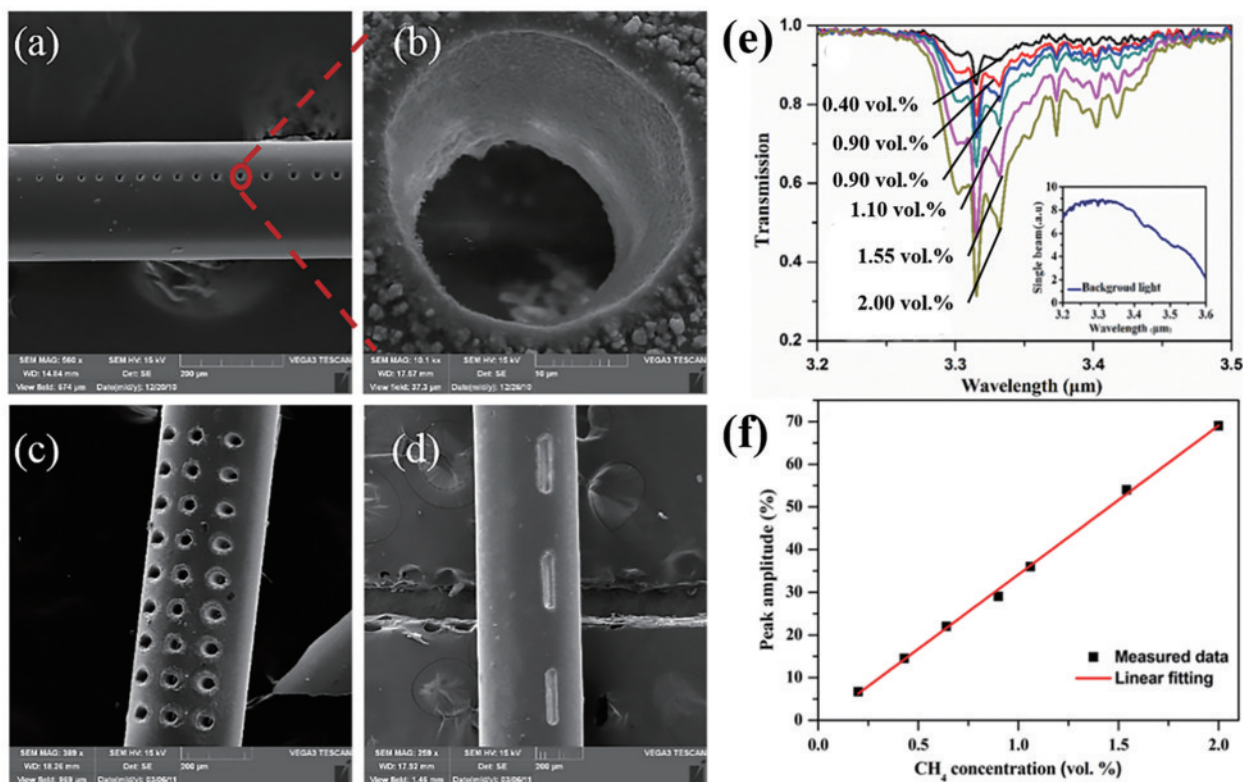


图 11 扫描电镜图片^[14]。(a)具有不同脉冲能量的孔；(b)具有 24 mW 脉冲能量的孔；(c)孔阵列通道；(d)线性通道；(e)不同 CH₄浓度下的光谱响应；(f) 吸收峰强度与 CH₄浓度的函数

Fig. 11 SEM picture^[14]. (a) Holes with different pulse energy; (b) hole with 24 mW pulse energy; (c) hole-array channels; (d) linear channels; (e) measured spectral responses at different CH₄ concentrations; (f) absorption peak intensity as a function of CH₄ concentration

表 2 中红外生物化学光纤传感器研究概况

Table 2 Research summary of MIR biochemical optical fiber sensor

Fiber type	Transmission range / μm	Attenuation / ($\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$)	Analyte	Characteristic peak / μm	Concentration range	Response time /s	Reference
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (MoS_2)			Malignant tumor tissue		10^{-9} – 10^{-10} RIU		Ref. [39]
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (Graphene)			Hemoglobin	1	$18 \mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$		Ref. [40]
Ge-As-Se-Te (Polydopamine)	2.5–16	0.57@ 6.52 μm	P-xylene	6.6	$50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	<600	Ref. [44]
$\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$	2–10	0.3–1@5.2– 9.3 μm	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	7.87–8.33 8.92–10	0–20% (mole fraction) 0–50% (mole fraction)		Ref. [45]
$\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$	5–9		CH_3COCH_3	7.33 8.18	1% (mole fraction)		Ref. [47]
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$	2.5–15	3.4@5.9 μm	CH_3OH	9.78			Ref. [49]
GaGeSbS	3–5		CH_2Cl_2	7.9			Ref. [50]
$\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$	5.5–8.5	<1	CHCl_3	4.16			Ref. [52]
As_2S_3	3–10	1	Antigenic additive	7.83	0–1% (volume fraction)		Ref. [52]
$\text{Ge}-\text{Te}-\text{AgI}$	8–13.5	<10	CH_4	3.32	$>10^{-4}$	<20	Ref. [14]
			CO_2	4.25 15			Ref. [38]

4 结束语

基于隐失波吸收的石英光纤与硫系光纤都已实现对生物、液体、气体等物质的传感,对部分物质如 CH_2O (1.6×10^{-9} , 200 s)、 CH_4 ($>10^{-4}$, <20 s) 达到了极低的检测限和相对较短的反应时间。由于传感原理的差异,石英光纤与硫系光纤传感存在明显不同的特点:石英光纤的工艺技术成熟,损耗极低,主要采用特定的激光波长,通过隐失波对不同介质吸收引起的波长位移进行检测,具有极低的检测限和较高的灵敏度;而硫系光纤的传输范围覆盖分子指纹区,通常采用宽光谱红外光源(黑体),利用分子对隐失波的吸收,扫描分子的红外光谱,通过分子在特定波长的吸收峰强度变化进行检测,这种方法可以对多种物质同时检测,实现对分子的定性定量分析。两者各有优势,都可通过优化光纤结构(增加光线折射次数、隐失波透射深度等),改进涂覆层(增加隐失波强度、提供更多特异性结合位点等)来满足各种条件下的应用。但是目前在实际应用中仍然存在一定的问题:1)石英光纤多应用于特异性检测场合,无法实现多种物质的鉴别与多种浓度的同时检测;2)硫系光纤虽然具有极低的理论损耗,但目前低损耗光纤还未实现,光纤制备提纯技术仍需进一步发展;3)改善光纤结构,虽然可以增强其传感灵敏度,但降低了光纤的机械强度与韧性,无法满足实际生活中严酷环境下的应用;4)光纤传感器整体设备较大,在进行实地检测时很不方便,因而需要探索小型化智能化的光源探测器等设备。

由于单纯的石英光纤无法实现中红外波段的传输,难以满足很多检测的实际需求。只有改善材料中红外导光特性,才能根本上解决这一问题。复合玻璃材料的出现为这一应用提供了可能。最早制备的多晶硅纤芯复合玻璃光纤在 $2.9 \mu\text{m}$ 处的损耗为 4.3 dB/m ^[54],该数值是当时文献报道多晶硅的最小损耗值。后来研究者通过对多晶硅纤芯光纤进行退火处理,并将氢掺入非晶硅中实现了光纤损耗的降低,证明了多晶硅光纤在中红外波段传输的可能性,也为多物质鉴定提供了有力工具。对硫系光纤来说,随着其光纤制备工艺逐渐成熟,损耗逐渐降低,其应用的领域越来越广。目前通过原料提纯可以显著地降低其损耗,但是如羟基等基团造成的光衰减一直难以改善,亟需全新的提纯工艺来降低光纤损耗。除了改进提纯工艺,也可以通过合理

选择光纤组成元素及其含量,来获得特定波段低损耗光纤同时降低成本。对于用于恶劣环境进行实地检测的特种光纤而言,可以通过选择合适涂覆层增加其机械强度,如在通信光纤领域,可以在光纤表面皮层上涂覆保护涂层来增强玻璃光纤的弯曲强度和抗拉强度,延长石英玻璃光纤的使用寿命,使石英光纤达到实用化的技术要求。然而光纤还是太脆弱,可以在光纤封装技术方面寻突破,搭建小型光纤容器来满足实用化要求,如对于深海环境来说,可以设计光纤检测室配合进水出水系统,实现光纤实地检测。伴随着光纤激光器和超连续光纤光源的发展,实现小体积光源甚至光源光纤一体化已成为可能。基于稀土离子掺杂的红外光纤已经可以实现全光纤化传感,稀土离子发光作为红外光源极大地减小了设备体积。此外,基于稀土离子掺杂的硫系光纤还可作为红外光转换为可见光的媒介,采用石英光纤-稀土离子掺杂硫系光纤-石英光纤可以实现可见光-红外光-可见光的转换,利用石英光纤传输损耗小的优势可以实现远距离传感。

光纤隐失波传感器具有耐腐蚀、不受电磁场影响、灵敏度高、特异性强、检测速度快等特点,能够实现各种物质的定性定量分析。尤其是应用于中红外波段的硫系光纤,具有实现多种物质同时检测的独特优势。在未来,光纤隐失波传感器将会更广泛地应用于人们的日常生活之中。

参 考 文 献

- [1] Xiao Z Y, Luo W Y, Wen J X, et al. Defect induced by heated treatment in silica fiber material [M]//Xiao Z Y, Luo W Y, Wen J X, et al. Multifunctional materials and structures engineering, ICMMSSE 2011. Advanced Materials Research, Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd., 2011, 304: 160-164.
- [2] Paul P H, Kychakoff G. Fiber-optic evanescent field absorption sensor[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(1): 12-14.
- [3] Yin D M, Dai S X, Wang X S, et al. Research progress of infrared chalcogenide glass fibers in sensing fields[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(2): 020010.
尹冬梅,戴世勋,王训四,等. 红外硫系玻璃光纤在传感领域的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(2): 020010.
- [4] Ahmad M, Hench L L. Effect of taper geometries

- and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 20(7): 1312-1319.
- [5] Shriver-Lake L C, Anderson G P, Golden J P, et al. The effect of tapering the optical fiber on evanescent wave measurements [J]. *Analytical Letters*, 1992, 25(7): 1183-1199.
- [6] Gupta B D, Dodeja H, Tomar A K. Fibre-optic evanescent field absorption sensor based on a U-shaped probe [J]. *Optical and Quantum Electronics*, 1996, 28(11): 1629-1639.
- [7] Khijwania S K, Srinivasan K L, Singh J P. An evanescent-wave optical fiber relative humidity sensor with enhanced sensitivity [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 104(2): 217-222.
- [8] Russell P S J. Photonic-crystal fibers [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2006, 24(12): 4729-4749.
- [9] Wang W, Hou L T. Present situation and future development in photonic crystal fibers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(2): 43-58.
王伟, 侯蓝田. 光子晶体光纤的现状和发展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(2): 43-58.
- [10] Wang C, Sun F J, Fu Z Y, et al. Research progresses on theory and experiments of photonic crystal micronano sensing technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328003.
王超, 孙富君, 付中原, 等. 光子晶体微纳传感技术的理论与实验研究进展 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328003.
- [11] Peng X L, Li B, Li Y L. Research progress of refractive index and concentration sensors based on micro-nanofiber Bragg grating [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 120010.
彭星玲, 李兵, 李玉龙. 微纳光纤布拉格光栅折射率与浓度传感器研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(12): 120010.
- [12] Yuan L B. Multi-core fiber characteristics and its sensing applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(17): 170612.
苑立波. 多芯光纤特性及其传感应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 170612.
- [13] Nikodem M, Krzempek K, Dudzik G, et al. Hollow core fiber-assisted absorption spectroscopy of methane at 3.4 μm [J]. *Optics Express*, 2018, 26(17): 21843-21848.
- [14] 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.
- [15] Mustapha Kamil Y, Abu Bakar M H, Mustapa M A, et al. Label-free Dengue E protein detection using a functionalized tapered optical fiber sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 257: 820-828.
- [16] Kamil Y M, Al-Rekabi S H, Yaacob M H, et al. Detection of dengue using PAMAM dendrimer integrated tapered optical fiber sensor [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 13483.
- [17] Mustapa M A, Bakar M H A, Kamil Y M, et al. Bio-functionalized tapered multimode fiber coated with dengue virus NS₁ glycoprotein for label free detection of anti-dengue virus NS₁ IgG antibody [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(10): 4066-4072.
- [18] Sun D D, Sun L P, Guo T, et al. Label-free thrombin detection using a tapered fiber-optic interferometric aptasensor [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2019, 37(11): 2756-2761.
- [19] Li X K, Zhang Y L, Xue B, et al. A SERS nanotag-based fiber-optic strategy for *in situ* immunoassay in unprocessed whole blood [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 92: 517-522.
- [20] Yao B C, Wu Y, Webb D J, et al. Graphene-based D-shaped polymer FBG for highly sensitive erythrocyte detection [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(22): 2399-2402.
- [21] Chiang C Y, Huang T T, Wang C H, et al. Fiber optic nanogold-linked immunosorbent assay for rapid detection of procalcitonin at femtomolar concentration level [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 151: 111871.
- [22] Zhu X Y, Wang R Y, Xia K D, et al. Nucleic acid functionalized fiber optic probes for sensing in evanescent wave: optimization and application [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(4): 2316-2324.
- [23] Qiu H W, Gao S S, Chen P X, et al. Evanescent wave absorption sensor based on tapered multimode fiber coated with monolayer graphene film [J]. *Optics Communications*, 2016, 366: 275-281.
- [24] Komanec M, Nemecek T, Vidner P M, et al. Structurally-modified tapered optical fiber sensors for long-term detection of liquids [J]. *Optical Fiber Technology*, 2019, 47: 187-191.
- [25] Xiong Y, Wang Q, Duan M, et al. Real-time monitoring of azo dye interfacial adsorption at silica-water interface by total internal reflection-induced surface evanescent wave [J]. *Langmuir*, 2018, 34

- (26): 7612-7623.
- [26] Li B L, Li D R, Chen J H, et al. Hollow core micro-fiber for optical wave guiding and microfluidic manipulation [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 953-957.
- [27] Lü R, Li J, Hu H F, et al. Miniature refractive index fiber sensor based on silica micro-tube and Au micro-sphere [J]. *Optical Materials*, 2017, 72: 661-665.
- [28] Yap S H K, Chan K K, Zhang G, et al. Carbon dot-functionalized interferometric optical fiber sensor for detection of ferric ions in biological samples [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (31): 28546-28553.
- [29] Pan Z, Feng J, Hu X, et al. High sensitivity fiber sensor for measurement of Cd^{2+} concentration in aqueous solution based on reflective Mach-Zehnder interference with temperature calibration [J]. *Optics Express*, 2019, 27(22): 32621-32629.
- [30] Pathak A K, Chaudhary D K, Singh V K. Broad range and highly sensitive optical pH sensor based on hierarchical ZnO microflowers over tapered silica fiber [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 280: 399-405.
- [31] Chen H, Liu Y M, Zou J Y, et al. Research status and development trends of fiber optical technology for water quality monitoring [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(3): 030006.
陈浩, 刘月明, 邹建宇, 等. 光纤水质检测技术的研究现状与发展趋势 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(3): 030006.
- [32] Fu H W, Wang Q Q, Ding J J, et al. Fe_2O_3 nanotube coating micro-fiber interferometer for ammonia detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127186.
- [33] Korposh S, Kodaira S, Selyanchyn R, et al. Porphyrin-nanoassembled fiber-optic gas sensor fabrication: Optimization of parameters for sensitive ammonia gas detection [J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 101: 1-10.
- [34] Jali M H, Rahim H R A, Johari M A M, et al. Formaldehyde sensing using ZnO nanorods coated glass integrated with microfiber [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 120: 105750.
- [35] Sharifpour-Boushehri S, Hosseini-Golgoos S M, Sheikhi M H. A low cost and reliable fiber optic ethanol sensor based on nano-sized SnO_2 [J]. *Optical Fiber Technology*, 2015, 24: 93-99.
- [36] Compton D A C, Hill S L, Wright N A, et al. *In situ* FT-IR analysis of a composite curing reaction using a mid-infrared transmitting optical fiber [J]. *Applied Spectroscopy*, 1988, 42(6): 972-979.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Sharma A K, Gupta J. Fiber optic sensor's performance enhancement by tuning NIR wavelength, polarization, and 2D material [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, 30(12): 1087-1090.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Su J X, Su J X, Dai S X, et al. Optimized Ge-As-Se-Te chalcogenide glass fiber sensor with polydopamine-coated tapered zone for the highly sensitive detection of p-xylene in waters [J]. *Optics Express*, 2020, 28(1): 184-193.
- [45] Velmuzhov A P, Shiryaev V S, Sukhanov M V, et al. Fiber sensor on the basis of $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ glass for FEWS analysis [J]. *Optical Materials*, 2018, 75: 525-532.
- [46] Romanova E A, 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*, 2017, 23 (2) : 289-295.
- [47] Korsakova S, Romanova E, Velmuzhov A, et al. Peculiarities of the mid-infrared evanescent wave spectroscopy based on multimode chalcogenide fibers [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 475:

- 38-43.
- [48] Velmuzhov A P, Sukhanov M V, Shiryaev V S, et al. Preparation and investigation of $[\text{GeSe}_4]_{100-x}\text{I}_x$ glasses as promising materials for infrared fiber sensors[J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 438-442.
- [49] Yang C F, Wang X M, Su J X, et al. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ glass-tapered fiber[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 500: 377-381.
- [50] 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.
- [51] Velmuzhov A P, Sukhanov M V, Kotereva T V, et al. Optical fibers based on special pure $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ and $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ glasses for FEWS [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 517: 70-75.
- [52] Romanova E A, Korsakova S V, Rozhnev A G, et al. Chalcogenide fiber loop probe for the mid-IR spectroscopy of oil products [J]. *Optics Express*, 2020, 28(4): 5267-5272.
- [53] Lucas P, Bureau B. Selenide glass fibers for biochemical infrared sensing [M] // *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Cham: Springer International Publishing, 2016: 285-319.
- [54] Ballato J, Hawkins T, Foy P, et al. Silicon optical fiber [J]. *Optics Express*, 2008, 16 (23) : 18675-18683.