

激光与光电子学进展

柔性有机聚合物光子器件及其生物医学应用

郭晶晶*, 郭校言, 脱佳霖, 李卓洲, 徐立军

北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100191

摘要 随着光子材料和光子器件在可穿戴技术、智慧医疗、仿生机器人等新兴应用领域的不断拓展, 研制具有优异机械柔韧性、生物相容性甚至生物可降解性的光子器件日益重要。为同时实现优异的光学性能和生物力学性能, 柔性光子器件从材料合成、结构设计、功能实现到工艺制备等诸多方面亟需探索。其中, 有机聚合物因其质地轻柔、生物相容性好、合成可控、结构功能易于改性等优势, 被认为是制备柔性光子器件最具竞争力的材料之一。一系列新型的功能性有机光子器件, 如光波导、衍射光栅、光子晶体等被相继报道。本文综述了近年来柔性有机聚合物光子器件的研究进展, 总结和分析了现有技术、方法和应用, 并对未来的挑战和前景进行了讨论和展望。

关键词 柔性光子器件; 有机聚合物; 生物医学光子学; 光学传感; 光诊断与治疗

中图分类号 TB34 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231395

Flexible Organic Polymer Photonic Devices for Biomedical Applications

Guo Jingjing*, Guo Xiaoyan, Tuo Jialin, Li Zhuozhou, Xu Lijun

School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Abstract With the intense exploration of photonic materials and devices in emerging fields such as wearable techniques, smart healthcare, and biomimetic robotics, developing photonic devices with high flexibility, biocompatibility, and even biodegradability has become critical. To obtain photonic devices with outstanding optical and biomechanical properties, research and development on various aspects, including material synthesis, structural design, function implementation, and device fabrication, are urgent. Organic polymers have been considered to be some of the most competitive materials for flexible photonics due to their soft texture, flexibility, biocompatibility, facile synthesis, and simple modification. A series of novel functional photonic devices such as optical waveguides, diffraction gratings, and photonic crystals, have been developed based on organic polymers. This paper provides a comprehensive review of recent progress on the study of flexible organic polymer photonics. Current techniques, methods, and applications are summarized and analyzed. Perspectives on the future challenges and applications of flexible photonics are also discussed.

Key words flexible photonic devices; organic polymers; biomedical photonics; optical sensors; optical diagnosis and treatment

1 引言

光子器件是以光子作为信息的载体, 利用光与材料的相互作用, 实现对光子的引导与操控^[1-3]。通常来讲, 光子只有在满足特定条件下才能被引导, 如高透光率、折射率匹配等。不透明的介质会阻挡光子的通过, 大部分光子将被反射或吸收转化为热能。自 20 世纪以来, 以石英玻璃、硅等为代表的无机材料, 由于具有优异的透光率、高折射率和易结构加工等优点, 在光波导^[4-7]、光栅^[8-10]、光子晶体^[11-14]、光探测器^[15-16]等光子器

件的发展和应用中发挥着极其重要的作用。特别地, 随着硅基光电子技术的发展和持续创新, 将高密度的光子器件与微电子电路集成在一个模块甚至单个芯片已逐步实现, 并广泛应用于数据通信、光照明、光显示、光传感和光计算等领域^[17-21]。尽管取得了长足发展, 但这些传统的光子材料受限于自身固有刚性, 在拉伸、扭转、弯曲等形变作用下极易发生断裂或功能受损, 导致其在大形变应用场景中受限。尤其新兴医疗技术、先进机器人技术等对光子器件需求的不断增加, 对光子器件特性提出了更多新的要求, 如机械柔韧性、可拉

收稿日期: 2023-05-29; 修回日期: 2023-06-15; 录用日期: 2023-06-19; 网络首发日期: 2023-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(62175008, 61805126)

通信作者: *guojj13@buaa.edu.cn

伸性、生物相容性甚至生物可降解性。

近年来,基于有机聚合物材料的柔性光子器件受到研究学者的广泛关注和研究^[22-27]。相比于传统的刚性光子材料,有机聚合物往往具有柔软的机械特性、良好的生物相容性、可控的光学性能以及化学和结构多样性等特点。柔性光子器件能够通过拉伸或者变形来适应不同规则的表面,也可以作为可穿戴设备贴敷于皮肤表面,甚至可以植入生物体内进行医疗诊断和治疗,极大地拓展了光子器件的功能和应用范围,未来将可能在健康医疗、可穿戴设备、机器人等领域带来颠覆性变革^[23, 26, 28]。例如,可拉伸光子器件可以作为机器人的仿生皮肤以模拟人类皮肤的触觉感知功能^[24, 29],生物相容、生物可降解的光子器件可以植入生物体内进行光学诊断与治疗^[30-32]。针对不同的应用需求,目前用于柔性光子器件的有机聚合物材料主要包括水凝胶^[31-33]、有机弹性体^[29, 34]、有机合成高分子等^[30, 35],并在此基础上发展了包括模具成型、3D 打印、纺丝、激光切割及软刻蚀等制备工艺。本文将围绕材料合成、结构设计、工艺制备等方面对柔性有机光子器件的研究现状进行总结和分析,着重介绍不同光子结构的柔性有机光子器件的设计、功能实现和应用,并对未来面临的挑战和前景进行讨论和展望。

2 材料、器件与制备工艺

柔性光子器件的材料选取和制备工艺对于器件的性能起着至关重要的作用。材料的光学特性如透光率、折射率等,决定了器件对于光子的引导能力,即光传输性能(或者光损耗)^[36]。有机聚合物的透光率主要受到散射和吸收两个因素影响^[37]。其中,散射损耗主要是由聚合物交联密度的不均匀性以及材料内部孔洞缺陷所造成,对于材料透光性影响较为明显。而聚合物对于光子的吸收主要取决于其自身的分子成分和组成结构,包括聚合物链上的基团与化学键类别。在可见光波段,聚合物链的化学基团对光的吸收系数较小,而在紫外及近红外以上波段则需要考虑羰基、碳氢等基团振动所引起的吸收影响。受限于材料的散射和吸收效应影响,作为柔性光子材料的有机聚合物,其光损耗系数一般为 0.3 dB/cm~3 dB/cm,比传统的石英玻璃高 4~5 个数量级^[26, 38]。此外,对于生物学应用,需要考虑材料的生物相容性和机械性能匹配问题。材料的生物相容性不仅是指与组织接触后不引发炎症或者免疫排斥反应,还包括材料的生物功能性,即光子器件在植入宿主后能够执行其特定功能^[39-40]。传统的无机光子材料虽然具有较低的光损耗,但大多生物相容性较差,并会引起细胞毒性^[41]。而且,这些材料的弹性模量远高于人体的软组织,如皮肤、肌肉、神经、血管等。以石英玻璃为例,其弹性模量高达 70 GPa,比人体皮肤组织的弹性模量(0.42~0.85 MPa)大 5 个数量级^[42]。光子材料与组织机械性能的严重失配,极易导

致器件功能受损和组织损伤^[27]。因此,研究兼具低光损耗、良好生物相容性及与组织机械性能匹配的光子材料和器件具有重要应用价值。

2.1 水凝胶材料

水凝胶是一类由亲水性聚合物交联而形成的三维网络材料,能够容纳大量的水或组织液,具有良好的生物相容性、柔软性以及类似人体软组织的结构特质,在组织工程、伤口敷料、药物传递、细胞培养等生物医学领域得到广泛应用^[43]。通过分子或网络结构设计,水凝胶可以被赋予高度的透光率、折射率可调控性以及外界刺激响应性,成为生物医用光子器件的绝佳材料^[31-33]。迄今为止,多种水凝胶材料已被用于光子器件的制备,包括聚乙二醇二丙烯酸(PEGDA)^[31, 41]、聚丙烯酰胺(PAAm)^[33, 44]、海藻酸(Alginate)^[45]等。如图 1(a)、(b)所示,学者们采用 PEGDA 水凝胶作为基体材料,通过模具成型结合紫外光聚合的方法,制备得到了平面光波导器件^[31]。通过改变 PEGDA 的相对分子质量、单体浓度以及交联密度,可以对 PEGDA 水凝胶的光学、机械和溶胀特性进行调谐和优化。研究显示,相对分子质量为 5000 u、质量浓度为 10% 的 PEGDA 水凝胶,在 450~550 nm 波长范围内的平均损耗为 0.23 dB/cm,且具有优异机械柔韧性和低溶胀特性[图 1(c)]。特别地,水凝胶固有的三维孔隙网络使其可以封装功能性的生物分子、细胞等实现植入式的生化检测^[31, 46]。然而,由于不同组织折射率的差异性,单一材料的光波导器件极易受到组织环境的影响。为此,有学者研制了具有纤芯-包层结构的阶跃折射率水凝胶光纤,利用光的全反射原理来限制并引导光在纤芯的传输^[41][图 1(d)]。该工作采用高折射率的 PEGDA 水凝胶($n \approx 1.45$)作为纤芯的基体材料,通过将 PEGDA 前驱体溶液注入防紫外吸收的聚氯乙烯(PVC)管,在紫外光引发自由基聚合后脱模制成。而包层则采用浸渍涂覆法,将低折射率的离子交联型海藻酸钙(Ca-Alginate)水凝胶($n \approx 1.34$)涂覆于纤芯表面。利用 Ca^{2+} 扩散过程中与海藻酸盐的快速交联,在纤芯表面形成一层均匀的 Alginate 水凝胶薄膜。该方法制备得到的光纤纤芯取决于注入管状模具的内径,而包层则可以通过改变前驱体溶液的黏稠度和浸渍次数进行控制。如图 1(e)、(f)所示,水凝胶光纤在猪肉组织中显示出良好的导光能力,传输损耗为 0.49 dB/cm。

水凝胶光子器件优越的柔软性、生物相容性及光学特性使其在生物医学传感、光遗传、光治疗等领域具有广泛的应用潜力^[23, 26, 47]。然而,常见的水凝胶材料由于聚合物网络的不均匀性且缺乏有效的能量耗散机制,脆弱易碎,在高应力或高应变条件下保持良好的稳定性方面面临挑战^[48]。在实际应用中,不可控的机械性损伤在很大程度上制约了其应用价值。为提高水凝胶光子器件的机械强度和韧性,Guo 等^[33]利用双网

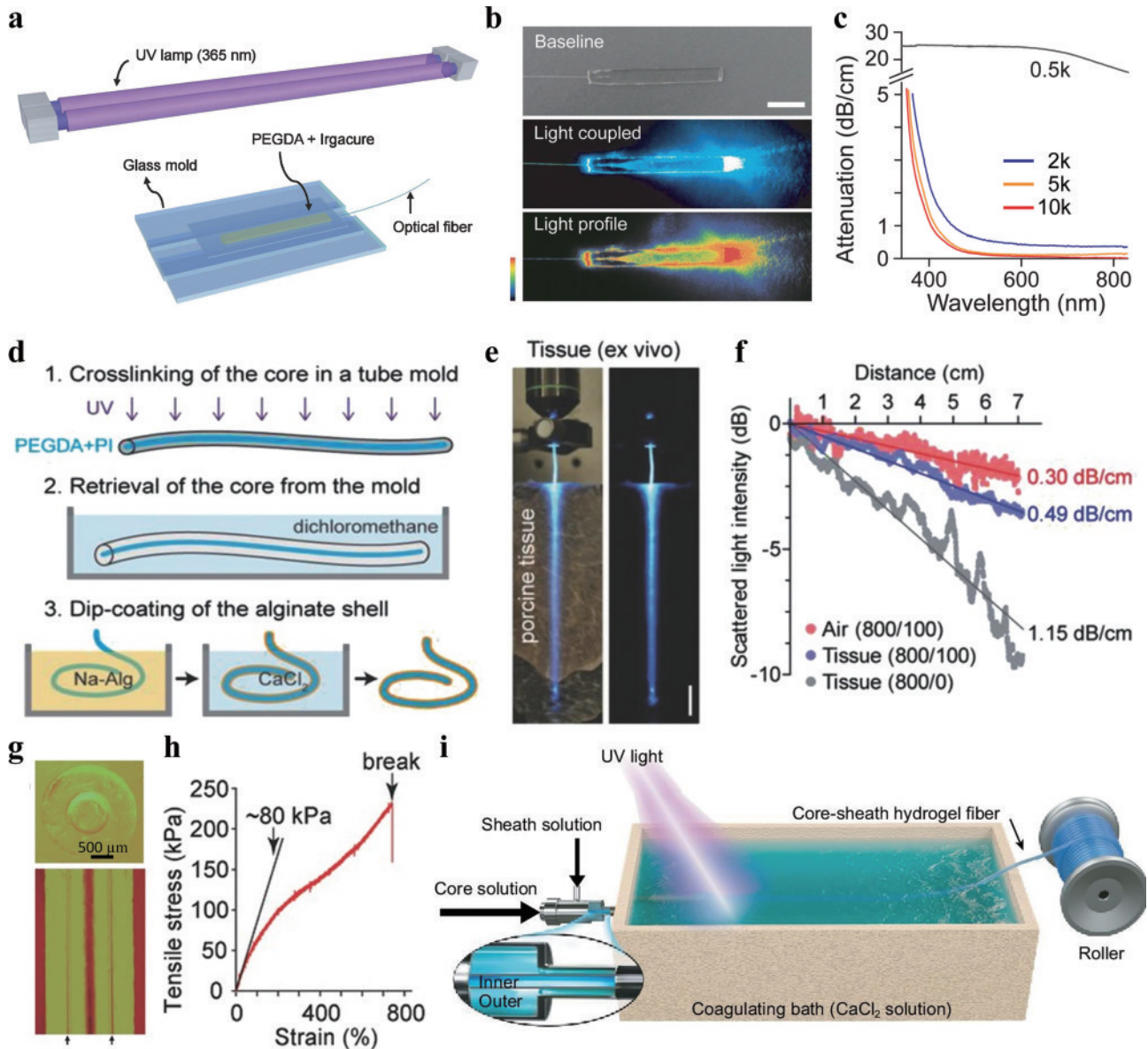


图1 水凝胶光波导器件。(a)水凝胶平面光波导制备方法^[31];(b)水凝胶平面光波导的导光情况^[31];(c)不同相对分子质量的PEGDA水凝胶衰减光谱^[31];(d)纤芯-包层阶跃折射率水凝胶光纤制备方法^[41];(e)水凝胶光纤在猪肉组织中的导光情况^[41];(f)水凝胶光纤的传输损耗特性^[41];(g)高强度可拉伸Alginate/PAAm水凝胶光纤显微图^[33];(h)Alginate/PAAm光纤应力应变曲线^[33];(i)动态湿法纺丝工艺制备纤芯-包层水凝胶光纤^[49]

Fig. 1 Hydrogel optical waveguides. (a) Fabrication of slab hydrogel optical waveguide^[31]; (b) light guiding in slab hydrogel waveguide^[31]; (c) attenuation spectra of PEGDA hydrogels of different relative molecular masses^[31]; (d) fabrication of step-index, core-cladding hydrogel optical fiber^[41]; (e) light guiding of a hydrogel optical fiber in porcine tissue^[41]; (f) propagation losses of the hydrogel fibers^[41]; (g) microscope images of a highly stretchable, tough hydrogel optical fiber made of Alginate/PAAm^[33]; (h) stress-strain curve of Alginate/PAAm hydrogel optical fiber^[33]; (i) fabrication of core-cladding hydrogel optical fiber by dynamic wet spinning apparatus^[49]

络凝胶增韧机制,设计合成了一种具有高度可拉伸性能的高强度 Alginate/PAAm 阶跃折射率水凝胶光纤 [图 1(g)]。该水凝胶由 Alginate 和 PAAm 两种高分子网络通过共价键互相交联而成。其中,Alginate 作为一种离子交联型水凝胶,通过与 Ca^{2+} 交联形成凝胶。在水凝胶被拉伸过程中,短链 Ca^{2+} -Alginate 网络的离子键率先断裂并且耗散能量,而长链的 PAAm 网络能够保持材料的完整性和弹性。相反,当水凝胶回到松

弛状态后,由于离子键的可逆键合作用,断裂的离子键会重新键合,具有动态可逆性。为了避免在大变形下纤芯和包层脱层,该工作采用共价桥连策略将包层键合到纤芯聚合物链上,实现纤芯与包层的牢固黏合。如图 1(h)所示,该水凝胶光纤具有高度的柔韧性和拉伸强度,在承受高达 700% 的大拉伸应变下仍能保持良好的结构稳定性。

基于模具成型的光纤制备工艺受模具表面粗糙

度、长度等限制,可控性及重复性较差,难以实现大规模连续合成与制备。Chen 等^[49]开发了一种动态湿法纺丝工艺,结合紫外光聚合,能够连续和大规模合成具有尺寸、机械和光学特性可控的纤芯-包层水凝胶光纤,图 1(i)所示为光纤的制备过程。首先,将制备水凝胶纤芯(PEGDA/PAAm)和水凝胶包层(Alginate)的前驱体溶液同轴注入到含有 CaCl_2 的水浴中。此时,水浴中的 Ca^{2+} 会迅速扩散进入包层,与 Alginate 单体交联聚合形成 Ca-Alginate 水凝胶。凝胶化的 Ca-Alginate 包层可以稳定包裹纤芯的前驱体溶液,防止其扩散泄漏至水浴中。随后,包裹纤芯溶液的 Ca-Alginate 被牵引流入紫外照射区域,引发纤芯的水凝胶单体聚合,形成交联的水凝胶网络,并以一定速度缠绕到旋转轴上。这种方法可连续合成长达 10 m 的纤芯-包层阶跃折射率光纤,且光损耗低至 0.18 dB/cm。

此外,通过在微纳尺度控制水凝胶的结构特征(如交联密度、微观形貌等),可以制备和实现复杂的微纳光子结构^[50-52]。利用微纳结构设计能够增强光与材料的相互作用,从而提高水凝胶光学传感器的灵敏度。例如,有学者采用自组装的纳米胶体阵列作为牺牲模板,制备得到了反蛋白石结构的水凝胶光子晶体,图 2(a)^[53]所示为水凝胶光子晶体的制备过程。纳米胶体的自组装过程通常依赖于重力、毛细管力、范德华力等协同作用使其定向聚集排列形成周期性阵列结

构。随后,将水凝胶前驱体溶液填充至纳米胶体阵列的空隙,并在紫外照射下聚合固化。最后,选择性去除嵌入水凝胶的纳米胶体阵列可以得到具有周期性孔洞结构的水凝胶光子晶体[图 2(b)]。由于有序排列的周期性结构可以引起布拉格衍射,光子晶体表现出特殊的颜色效应,即“结构色”[图 2(c)]^[54]。当光子晶体的周期性或者折射率发生变化时,光子晶体的结构色也会随着改变。利用这一特性,学者们开发了多种基于水凝胶光子晶体的生物传感器,用于葡萄糖、蛋白质、氨基酸等的高灵敏高选择性检测^[55-57]。基于纳米胶体的自组装方法构建的周期性光子结构很大程度上依赖于组装的环境因素,构建的区域越大,产生随机缺陷的可能性越高^[58]。全息光刻技术利用激光干涉原理,能够在大面积感光介质上加工具有亚微米周期性三维结构,特别适用于大规模生产微纳水凝胶光子器件^[59-60]。例如,Yetisen 等^[61-62]通过激光全息光刻技术诱导水凝胶薄膜内的银离子还原制备可膨胀/收缩的衍射光栅[图 2(d)]。如图 2(e)所示,将银离子注入掺杂到水凝胶薄膜中,利用薄膜反射激光和镜面反射激光在水凝胶内部产生的干涉图案选择性地均匀分散的银离子还原成银纳米颗粒(AgNPs)。由于干涉图案在某一平面内是一系列平行等距的干涉条纹,水凝胶内部的 AgNPs 以平行条纹的形式有序排列,进而形成衍射光栅结构[图 2(f)~(h)]。水凝胶的膨胀/收缩

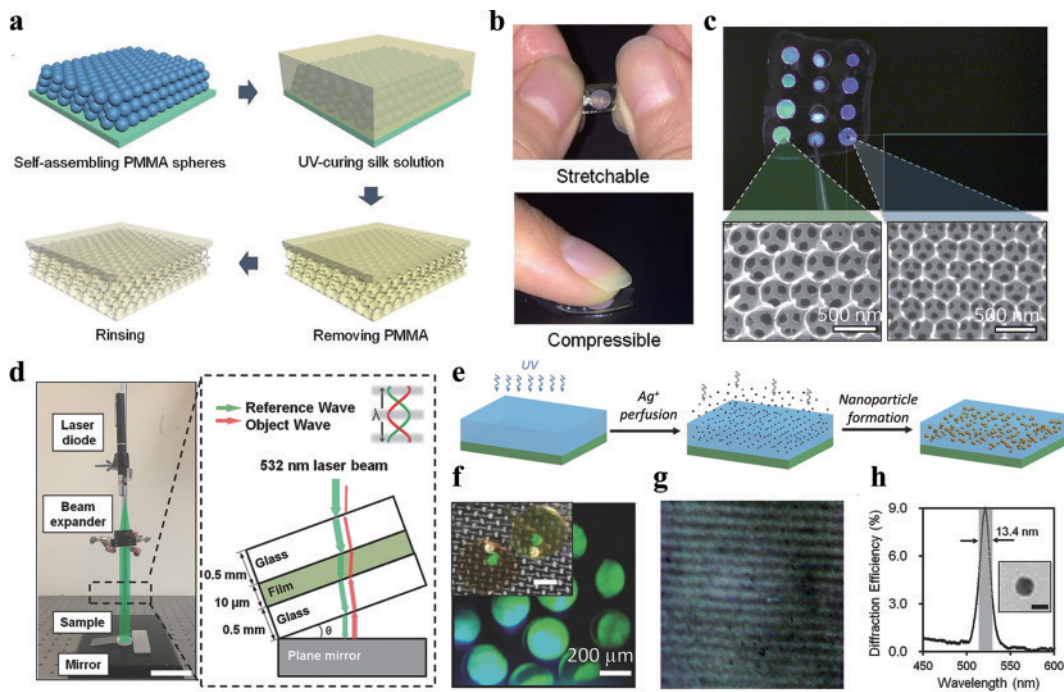


图 2 水凝胶微纳光子器件。(a) 水凝胶光子晶体制备方法^[53]; (b) 水凝胶光子晶体机械柔性展示^[53]; (c) 水凝胶光子晶体的结构色及周期性孔洞结构^[54]; (d) 激光全息光刻技术制备水凝胶衍射光栅^[62]; (e) 激光诱导银离子还原制备光栅过程^[61]; (f) 水凝胶光栅实物图^[62]; (g) 水凝胶光栅表面结构^[61]; (h) 光栅衍射光谱^[62]

Fig. 2 Hydrogel micro/nano photonic devices. (a) Fabrication of hydrogel photonic crystals (PhCs)^[53]; (b) mechanical flexibility of the hydrogel PhCs^[53]; (c) structural color of hydrogel PhCs with designed periodic nanoholes^[54]; (d) fabrication of hydrogel gratings by laser holographic lithography^[62]; (e) laser-induced reduction of Ag^+ ions to prepare gratings^[61]; (f) photographs of the hydrogel gratings^[62]; (g) surface image of the hydrogel grating^[61]; (h) diffraction spectrum^[62]

会引起衍射光栅周期的变化,从而可以观察到其衍射峰的移动。因此,外部刺激能够引起水凝胶体积的变化,可以利用该结构来实现传感和测量。

2.2 弹性体材料

光子器件的力学性能如弹性模量、拉伸强度、断裂能等,在生物医学应用中扮演着越来越重要的角色^[23, 28, 38]。由于人体组织柔软、具有弹性且会随着人体运动而发生移动,刚性硬质的光子器件与组织接触存在机械损伤风险。虽然水凝胶光子器件能够提供类似软组织的生物力学性能,但由于其高度的含水特性,只适用于潮湿的生理环境。当暴露在空气或干燥环境下,水凝胶材料会逐渐失去水分,导致其力学和光学特

性严重劣化。为此,有学者开发了基于有机弹性体材料的光子器件,在非潮湿环境下工作时也能保持良好的机械和光学特性^[63-72]。其中,聚二甲基硅氧烷(PDMS)是最具代表性的有机弹性体材料之一,具有良好的柔韧性、可拉伸性、生物相容性、化学惰性及热稳定性^[63]。此外,PDMS在较宽的光谱范围(400~1000 nm)内具有优异的透光性,非常适合作为柔性光子材料^[64]。Missinne等^[65]基于模具成型和毛细填充技术开发了可弯曲、拉伸的PDMS平面光波导阵列,传输损耗为0.3 dB/cm~0.5 dB/cm[图3(a)、(b)]。通过集成光源与光电探测器,该波导可以实现柔性的光子链路,在弯曲、拉伸等形变作用下仍能保持良好的导

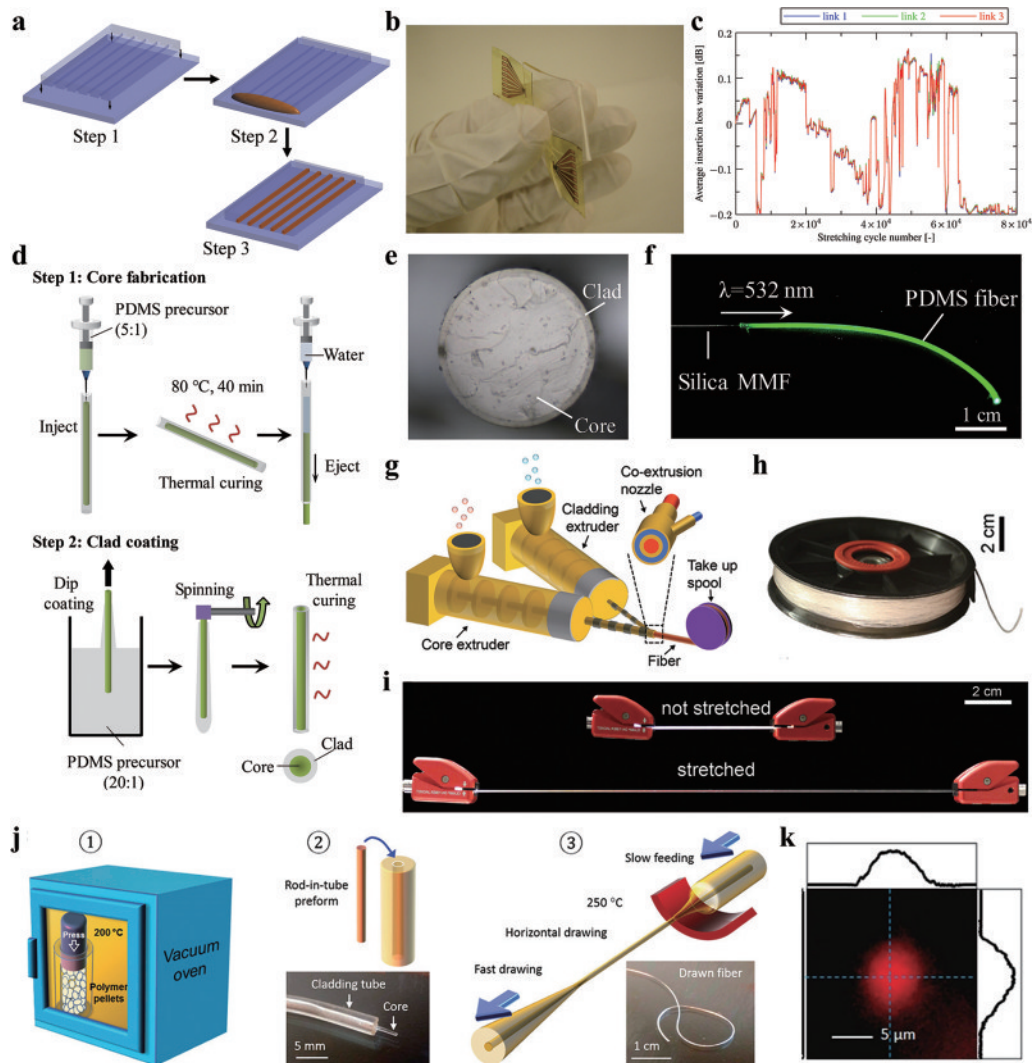


图3 弹性体光波导器件。(a) PDMS阵列波导制备方法^[65]; (b) 集成光源与探测器的PDMS阵列光波导^[65]; (c) 拉伸对波导性能影响^[65]; (d) 纤芯-包层阶跃折射率PDMS光纤制备方法^[67]; (e) PDMS光纤横截面图^[67]; (f) PDMS光纤导光效果图^[67]; (g) 共挤成型工艺制备TPE光纤^[69]; (h) 200 m的TPE光纤实物图^[69]; (i) TPE光纤的可拉伸性^[69]; (j) 单模TPE光纤制备方法^[72]; (k) TPE光纤单模传输^[72]

Fig. 3 Elastomer optical waveguides. (a) Fabrication of PDMS waveguide array^[65]; (b) PDMS waveguide array integrated with light source and photodiodes^[65]; (c) effect of stretching on waveguide performance^[65]; (d) fabrication of step-index, core-cladding elastomer optical fiber^[67]; (e) cross-section image of a PDMS optical fiber^[67]; (f) light guiding in a PDMS optical fiber^[67]; (g) coextrusion fabrication of step-index TPE optical fibers^[69]; (h) photograph of 200 m TPE fibers^[69]; (i) stretchability of the TPE optical fibers^[69]; (j) fabrication of single-mode TPE optical fiber^[72]; (k) single-mode guidance in the TPE optical fiber^[72]

光性能。如图 3(c)所示,波导在进行 80000 次循环拉伸(应变固定为 10%)后仍未观察到光学性能的明显下降。PDMS 的折射率可以通过改变固化温度、预聚物与固化剂比例等进行调谐。Odeh 等^[66]通过对 PDMS 热聚合过程中施加梯度的温度场,实现了梯度折射率(GRIN)的光流控平面波导。GRIN 分布能够使得光束逐渐偏向折射率大的区域,从而将光限制在微流体通道的周围,有利于实现倏逝波传感应用。Guo 等^[67-68]采用模具注射结合浸渍旋涂的方法,制备实现了一种纤芯-包层结构的高度可拉伸 PDMS 光纤[图 3(d)~(f)]。光纤的纤芯和包层分别由预聚物/固化剂比例为 5:1 和 20:1 的 PDMS 制成,对应的材料折射率分别为 1.424 和 1.417。利用光在不同折射率介质的全反射,该光纤在可见光波段的传输损耗为 0.5 dB/cm~1.2 dB/cm。除了具备优异的光学性能,该光纤还表现出类似皮肤的机械柔韧性和延展性,具有低弹性模量(~1.28 MPa)和高度的可拉伸性(~134%),在可穿戴健康监测领域具有很好的应用潜力。此外,为实现大规模连续合成与制备弹性体材料光纤,有学者提出了基于热塑性弹性体(TPE)材料的光纤制备方法^[69-71]。利用 TPE 的高温可熔融加工性,Leber 等^[69]采用共挤成型工艺制备出了直径、长度可控的阶跃折射率可拉伸光纤[图 3(g)]。光纤的芯层和包层分别由聚苯乙烯基聚合物(Star Clear 1044, 折射率为 1.52)和氟化聚合物(Daikin T-530, 折射率为 1.36)制成,传输损耗为 0.8 dB/cm~1.2 dB/cm。利用该制备技术,学者们成功制备了长达 200 m 的弹性体光纤,并且展示出优异的机械柔韧性和拉伸性,可

以承受高达 300% 的拉伸应变[图 3(h)]。然而,由于热固性材料的机械强度低,难以大规模加工处理小尺寸的弹性体材料,上述方法制备得到的光纤尺寸一般在 500 μm 以上。Shabahang 等^[72]采用了一种高温熔融拉丝技术,成功制备得到了纤芯直径为 5 μm 、包层直径为 200 μm 的单模光纤,传输损耗为 1.9 dB/cm[图 3(j)、(k)]。

除了波导结构外,有机弹性体材料还被用于光子晶体、衍射光栅等微纳光子器件的制备^[73-78]。例如,采用自组装二氧化硅蛋白石作为模板,学者们制备了由 PDMS、TPE 材料构成的多孔光子晶体薄膜[图 4(a)]^[73-74]。利用弹性体材料固有的高弹性和延展性,光子晶体薄膜可以通过被拉伸或者压缩,可逆地改变其光子带隙的位置[图 4(b)、(c)]。利用这一特性,可制备实现滤波器、光开关、调制器等可调谐光子器件及光学传感器件。随着柔性光子器件性能的提升及功能的多样化,对器件加工工艺也提出了更高的要求,包括实现低成本、高效率、高精度(百纳米至纳米级)及大面积均匀性等^[22]。纳米压印光刻技术是一种高效、低成本制造大面积纳米结构的微纳加工工艺,也是当前最具前景的纳米制造技术之一^[75]。Wang 等^[76]采用纳米压印光刻技术,制备实现了近红外波段的可调谐 PDMS 衍射光栅,图 4(d)所示为光栅的制备流程。首先,借助硅基片的光刻胶,将光栅掩模版上的图形转移到硅基片上,作为压印模板。随后,将 PDMS 前驱体溶液填充到预先图案化的模板表面,固化后脱模即可得到与模板相反的条纹图案[图 4(e)]。该工作制备得到的光栅周期为 3 μm ,且可承受 40% 的拉伸应变。同样采用纳米

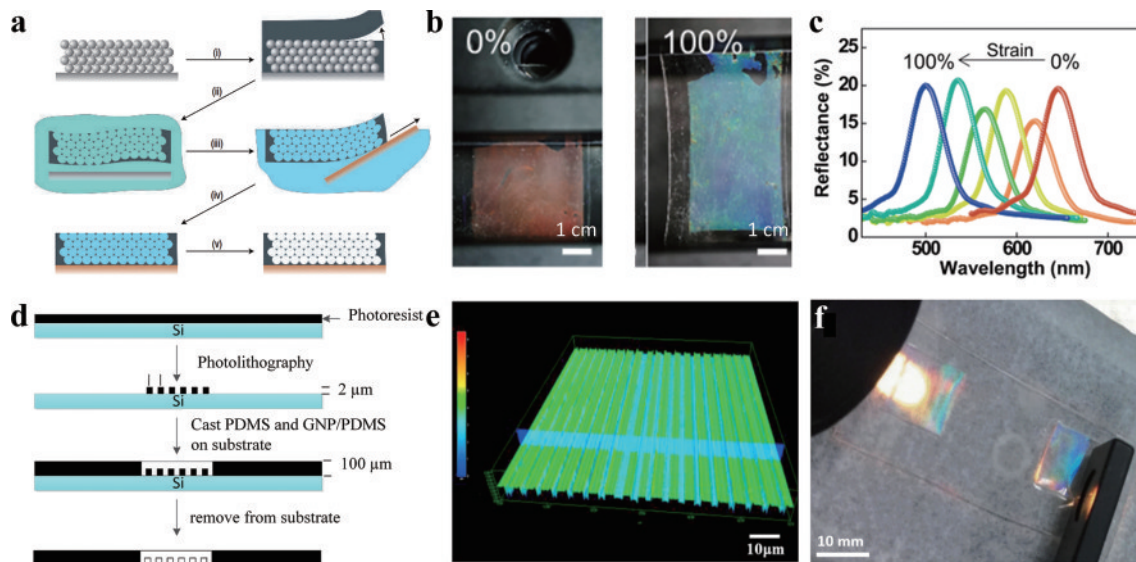


图 4 弹性体微纳光子器件。(a) PDMS 光子晶体制备方法^[74]; (b) PDMS 光子晶体在拉伸应变作用下结构色变化^[74]; (c) 应变引起的 PDMS 光子晶体反射光谱变化^[74]; (d) 纳米光刻压印技术制备 PDMS 衍射光栅^[76]; (e) PDMS 衍射光栅显微图^[76]; (f) 结合纳米光栅结构的可拉伸 PDMS 光波导^[77]

Fig. 4 Elastomer micro/nano photonic devices. (a) Fabrication of PDMS PhCs^[74]; (b) tunable structural color of PDMS PhCs upon stretching^[74]; (c) strain induced spectral shift of the PhCs in reflection^[74]; (d) fabrication of PDMS gratings by nanoimprint lithography^[76]; (e) microscope image of PDMS diffraction grating^[76]; (f) stretchable PDMS optical waveguide with nanograting structure^[77]

压印光刻技术, Peng 等^[77]在 PDMS 光波导上制备了纳米光栅结构用于波导的耦合输入与输出[图 4(f)]。利用波导形变引起的光强变化,可以准确测量外界物理量(压力、应变等)变化,适用于触觉传感领域。

2.3 生物可降解材料

可降解聚合物材料通常由天然衍生的高分子加工而成,具有理想的生物相容性和生物可降解性,在药物的可控释放、细胞封装及组织修复与再生等临床医学领域发挥着重要作用^[79-80]。特别地,以天然丝^[81-84]、琼脂^[85-86]和纤维素^[87-88]等为代表的天然生物材料,被证明可以作为光子材料,用于开发植入式的医疗光子器件。这些功能性的光子器件在植入人体并完成预期功效后,可以在体内自然降解,最终被人体吸收,无需再进行额外的手术取出,从而减少创伤。

蚕丝是由蚕分泌的黏液形成的一种天然丝,属于天然的蛋白质纤维,常用作纺织原料。因其良好的柔韧性、机械强度和透光性,在生物光学领域备受关注^[89]。Parker 等^[90]提出了一种油墨直写打印技术,直接在硼硅酸盐载玻片上打印制备了一种高折射率($n=1.54$)的蚕丝光波导[图 5(a)]。蚕丝波导可以被打印

成直线或者波浪结构,两种结构在空气中的传输损耗分别为 0.25 dB/cm 和 0.81 dB/cm[图 5(b)]。尽管该制备方法操作简单、损耗低,但单一折射率的波导结构容易受到组织环境影响。Applegate 等^[91]采用模具成型技术制备了一种阶跃折射率结构的蚕丝光波导。波导的芯层由折射率为 1.54 的蚕丝制成,而包层采用低折射率的水凝胶材料($n=1.34$),以实现足够大的折射率差。如图 5(c)所示,该波导可以引导光在生物组织内进行有效传输,传输损耗约为 2 dB/cm。蚕丝还可以被用于制备微透镜、微棱镜、光子晶体以及衍射光栅等微纳光子器件[图 5(d)~(f)]^[92-95]。Tao 等^[93]采用纳米压印技术制备了一种厚度为 100 μm ,尺寸可达数十平方厘米的植入式蚕丝微棱镜阵列。这种微棱镜结构能够增强光在组织中的反射,并能在体内缓慢降解。Amsden 等^[94]制备了一种蚕丝衍射光栅元件,基于衍射光谱变化,能够分辨细微折射率变化,可以用于葡萄糖等生物标志物检测。该工作是通过将蚕丝素蛋白溶液倒入主模板,然后干燥、分离丝层后即可得到不同周期性结构的光栅。蜘蛛丝也是一种天然的生物纤维,具有高强度、高韧性、良好的热导率和光学特性^[83]。然

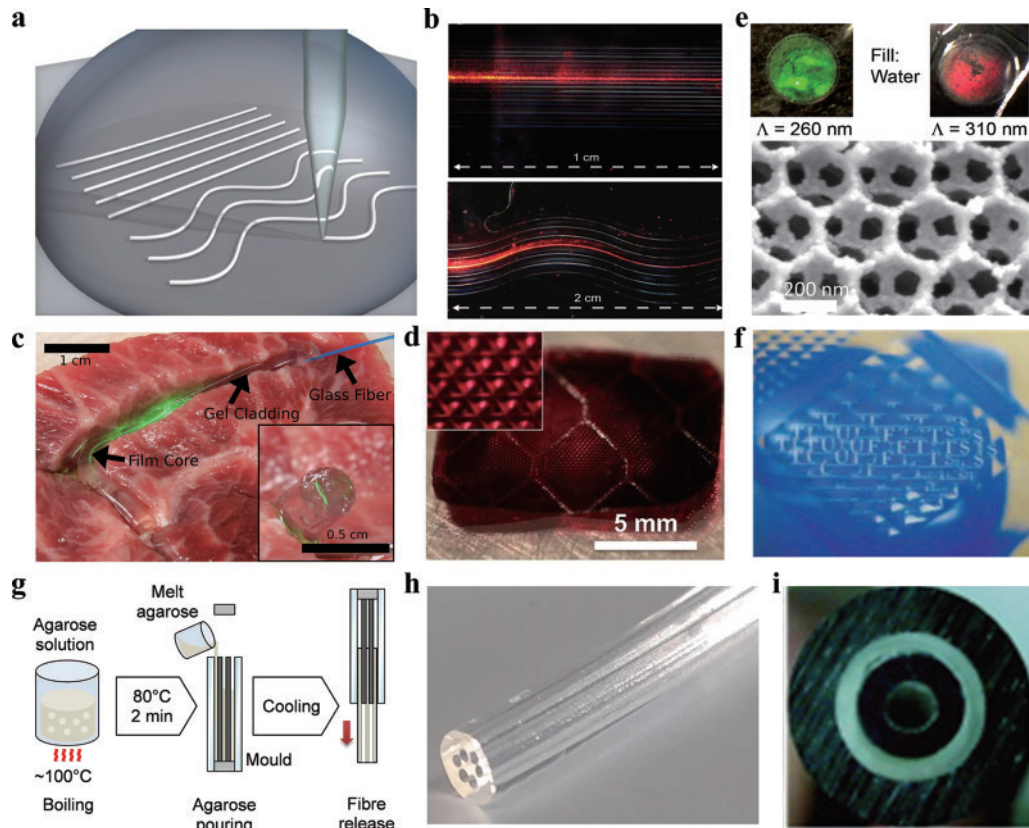


图 5 基于天然聚合物的可降解光子器件。(a) 油墨直写打印蚕丝光波导^[90]; (b) 直线及波浪结构蚕丝光波导^[90]; (c) 阶跃折射率蚕丝波导引导光在组织中传输^[91]; (d) 蚕丝微棱镜阵列^[93]; (e) 蚕丝光子晶体^[92]; (f) 蚕丝微透镜阵列^[95]; (g) 多孔结构的琼脂光纤制备方法^[85]; (h) 琼脂光纤实物图^[85]; (i) 双芯双包层结构的纤维素光纤截面图^[87]

Fig. 5 Biodegradable photonic devices based on naturally polymers. (a) Direct ink printing of silk waveguides^[90]; (b) images of straight and wavy silk waveguides^[90]; (c) light guiding of a step-index silk waveguides in tissue^[91]; (d) silk microprism array^[93]; (e) silk PhCs^[92]; (f) silk microlens array^[95]; (g) fabrication of agarose optical fiber with porous structure^[85]; (h) photograph of a porous agarose optical fiber^[85]; (i) cross-section image of a double-core/cladding cellulose optical fiber^[87]

而由于蜘蛛具有领地意识,难以实现人工养殖,因此大规模生产困难。Qiao 等^[84]通过基因工程技术提出了一种利用蜘蛛丝制备光波导的新方法,克服了天然蜘蛛丝大规模产量低的局限性。制备的基因重组蜘蛛丝蛋白表面光滑,并且具有高达 1.7 的折射率,表现出优异的光传导能力。结果表明,重组蜘蛛丝光波导在空气和小鼠组织中的光损耗分别为 0.8 dB/cm 和 1.9 dB/cm。

琼脂是一种从海藻中提取的食品级材料,可用作培养基,能够为细胞封装和营养物质渗透提供出色的物理和生化条件^[96-97]。Fujiwara 等^[85]制备了一种多孔结构的琼脂光纤,由实心纤芯和围绕纤芯的孔隙包层构成。图 5(g)所示为该光纤的制备方法,首先将煮沸的琼脂溶液浇入到含有插芯的模具中,将琼脂溶液填满模具,待冷却后移除插芯得到多孔结构的琼脂光纤。光纤内的孔隙结构可以作为微流通道,为局部药物输送及生化传感提供可能[图 5(h)]。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的大分子多糖,同时也是植物细胞壁的主要结构成分^[98]。Dupuis 等^[87]采用高温拉丝工艺,开发了一种双芯双包层结构的纤维素光纤,集成了光导、微流体和药物传递多种功能[图 5(i)]。光纤的芯层由两种不同直径丁酸纤维素管($n=1.475$)拉制而成,而包层采用羟基纤维素粉末($n=1.337$)填充而成,

传输损耗约为 1 dB/cm。另外,由于羟丙基纤维素组成的包层具有良好的水溶性,在水中浸泡 1 天后,能够被完全溶解。

此外,还有一些人工合成聚合物,如聚乳酸(PLA)、聚乳酸-乙醇酸(PLGA)、聚乙醇酸(PGA)及柠檬酸基聚合物等,也具有有良好的生物可降解性^[99-103]。例如,Nizamoglu 等^[30]采用熔融压制成型的方法,制备得到了透明的 PLA 薄膜(200~800 μm),然后通过激光切割薄膜得到了特定形状的平面波导[图 6(a)、(b)]。PLA 波导采用多模尾纤进行光耦合,在使用过程中波导可以被植入特定组织,而尾纤则被留在组织外。操作完成后,尾纤被移除,而 PLA 波导可以留在组织中,被人体自然降解吸收。图 6(c)、(d)展示了 PLA 波导的在体降解过程,可以看到在植入 35 天后,波导能够被组织完全降解吸收。柠檬酸基聚合物是一类弹性生物活性材料,是为数不多的获得美国食品药品监督管理局批准用于体内植入的人工合成医用材料^[104]。基于柠檬酸盐的可降解聚合物具有可调的机械强度(几十 Pa 到 MPa)和可控的降解速率(几天到一年)^[105]。此外,通过控制柠檬酸盐聚合物的合成反应,还能实现对聚合物折射率的精细调整。Shan 等^[35]采用模具成型法制备了一种基于柠檬酸盐聚合物的可降解阶跃折射率光纤,传输损耗为 0.4 dB/cm[图 6(e)~

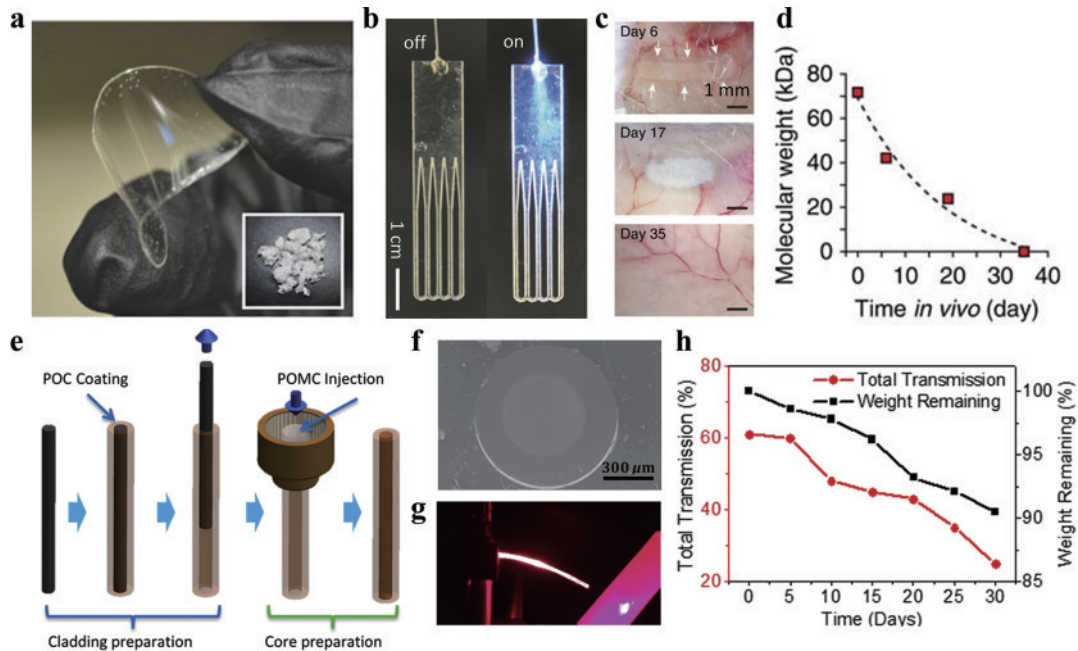


图 6 基于人工合成聚合物的可降解光子器件。(a) 基于熔融压制成型法制备的 PLA 薄膜^[30]; (b) 激光切割 PLA 薄膜得到特定形状的平面波导^[30]; (c) PLA 波导的在体降解过程^[30]; (d) 植入 PLA 聚合物链的平均相对分子质量随降解时间变化^[30]; (e) 纤芯-包层柠檬酸基聚合物光纤制备方法^[35]; (f) 柠檬酸基光纤横截面图^[35]; (g) 柠檬酸基光纤导光效果图^[35]; (h) 柠檬酸基光纤在体外生物模拟环境中的可降解性^[35]

Fig. 6 Biodegradable photonic devices based on synthetic polymers. (a) PLA film fabricated by melt pressing^[30]; (b) waveguide of specific shape fabricated by laser cutting of PLA film^[30]; (c) time-dependent *in vivo* degradation of PLA waveguide^[30]; (d) average relative molecular mass of PLA chains versus degradation time^[30]; (e) fabrication of core-cladding citrate-based polymeric optical fiber^[35]; (f) cross-section image of a citrate-based optical fiber^[35]; (g) photograph showing light guiding of a citrate-based optical fiber^[35]; (h) biodegradability of the citrate-based optical fiber *in vitro*^[35]

(g)]. 这种光纤被成功用于深层组织光传输和荧光传感,并在体外生物模拟环境中展示了其可降解能力[图 6(h)].

3 应用

3.1 植入式生物医学检测与治疗

由于具有小巧、快速、精准且副作用小等优势,柔性光子器件可以通过使用生物相容性或生物可降解性的材料,实现植入式的生物传感、成像及治疗^[7, 23, 35]. 生物相容的光子器件在植入人体后,不会引起细胞毒性或者免疫反应,从而能够在体内长期工作,不影响患者的健康状况^[28]. 而基于生物可降解材料的光子器件能够在体内自行降解,避免二次手术取出,为植入式医学应用提供新的可能. 目前,植入式光子器件已在原位分析物检测(如葡萄糖^[44, 51]、血氧含量^[41]、金属离子^[46, 105-106]等)、光动力疗法^[30, 107]及光遗传学^[108-110]等诸多领域取得进展,呈现广阔的发展前景.

血糖的连续监测对于糖尿病的诊断、治疗和预后

具有重要意义^[111]. Hsuan-Pei 等^[112]研制了一种金属纳米颗粒涂覆的蜘蛛丝光纤,用于高灵敏度的糖度检测. 该光纤糖度传感器利用溶液糖度与折射率的相关性,实现了对溶液中葡萄糖、果糖和蔗糖浓度的精确检测. 然而,由于缺乏特异性识别元件,这种传感器对特定的糖类分子不具备选择性. Yetisen 等^[44]提出了一种苯硼酸功能化的葡萄糖敏感水凝胶光纤,利用葡萄糖分子与苯硼酸基团的特异性结合,可以实现对葡萄糖浓度的高选择性、连续监测[图 7(a)、(b)]. 由于水凝胶的多孔网络结构,葡萄糖分子能够扩散进入水凝胶光纤并与苯硼酸基团结合引起光纤体积膨胀,从而导致透射光强度变化[图 7(c)]. Guo 等^[32]研制了一种基于局域表面等离子体共振(LSPR)效应的植入式水凝胶光纤葡萄糖传感器[图 7(d)]. 水凝胶光纤内部修饰有金纳米颗粒(GNPs)及葡萄糖敏感基团,利用 GNPs 的强 LSPR 吸收效应,有效提升了传感器的灵敏度[图 7(e)]. Heo 等^[113]利用 PAAm 水凝胶及含苯硼酸结构单元的荧光单体,合成了一种可注射的葡萄糖荧

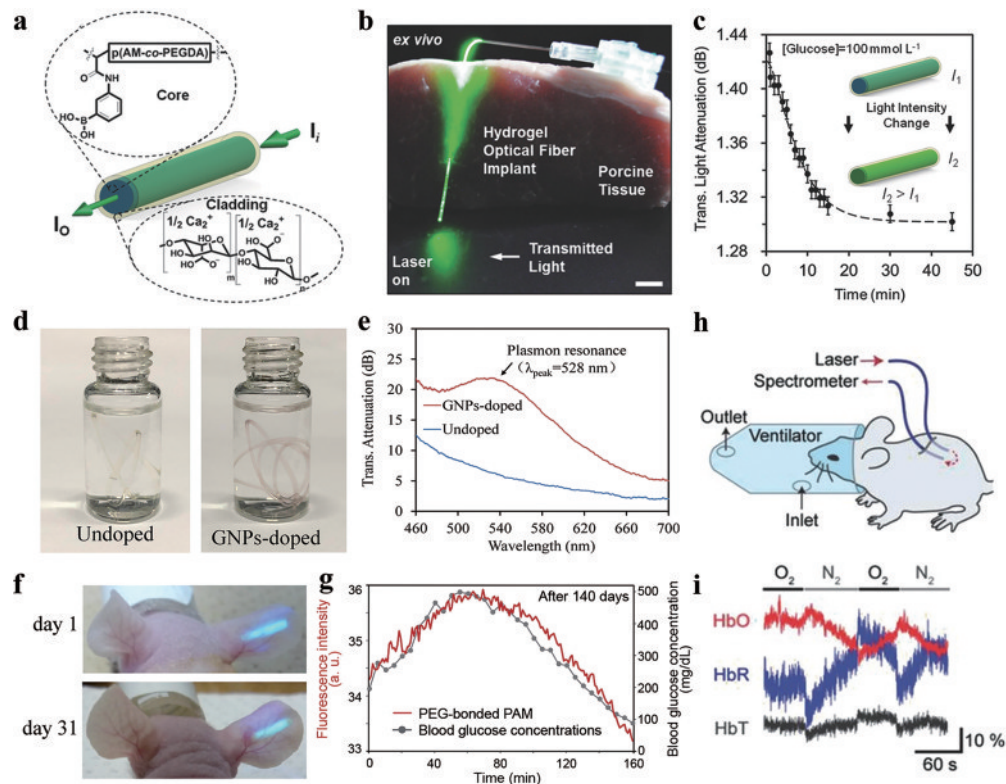


图 7 植入式生物医学传感应用。(a) 苯硼酸功能化的葡萄糖敏感水凝胶光纤结构^[44]; (b) 葡萄糖敏感水凝胶光纤植入猪肉组织^[44]; (c) 葡萄糖作用引起透射光强度随时间变化^[44]; (d) 修饰金纳米颗粒前后的葡萄糖敏感水凝胶光纤^[32]; (e) 光纤透射光谱^[32]; (f) 葡萄糖荧光响应性水凝胶光纤植入小鼠耳表皮层^[113]; (g) 光纤植入 140 天后测得的血糖变化^[113]; (h) 水凝胶光纤植入活体小鼠实现血氧饱和度的实时监测^[41]; (i) 含氧血红蛋白与脱氧血红蛋白浓度变化^[41]

Fig. 7 Implantable biomedical sensing. (a) Structure of the glucose-sensitive hydrogel optical fiber^[44]; (b) implantation of hydrogel optical fibers in porcine tissue^[44]; (c) time-dependent transmission changes as glucose binds to the hydrogel fiber^[44]; (d) photographs of the glucose-sensitive hydrogel fibers with/without gold nanoparticles (GNPs) modification^[32]; (e) transmission spectra^[32]; (f) implantation of glucose-responsive fluorescent hydrogel fibers in mouse ears^[113]; (g) glucose monitoring 140 days after implantation^[113]; (h) real-time monitoring of blood oxygen saturation by implanted hydrogel optical fiber in living mice^[41]; (i) readout of oxygenated and deoxygenated hemoglobin concentrations^[41]

光响应性水凝胶光纤。光纤的小尺寸特点使其可以很容易地通过注射器针头注射到浅表皮层,结合体外荧光激发和收集的方式进行长期的血糖测量[图 7(f)]。学者们将这种荧光水凝胶光纤注射到小鼠耳部,对小鼠进行了长达 140 天的血糖浓度监测[图 7(g)]。然而,依赖于光强度变化的血糖检测方式受环境影响大,可靠性较差。Zhang 等^[114]设计了一种基于苯硼酸修饰的葡萄糖敏感性水凝胶光子晶体薄膜,实现了波长相关的葡萄糖测量。葡萄糖浓度变化引起光子晶体周期结构及折射率变化,从而导致光子晶体衍射波长漂移,其具有快速、灵敏及抗干扰能力强等优势,可用于无创或者微创的血糖监测。除了葡萄糖外,血液中的氧饱和度也是人体重要的健康指标之一,能够反映出血液氧气含量以及呼吸功能的状况。Choi 等^[41]利用血红蛋白的光谱吸收特性,将水凝胶光纤植入活体小鼠体内,实现了对小鼠血氧饱和度的实时监测[图 7(h)]。该工作利用植入的水凝胶光纤传递 560 nm 和 640 nm 的探测光到小鼠体内,并收集来自组织的散射光信号,根据朗伯比尔(Beer-Lambert)定律,通过计算光强的变化得到氧合血红蛋白和脱氧血红蛋白的相对浓度

[图 7(i)]。另外,Domachuk 等^[115]制备了一种掺杂血红蛋白的蚕丝衍射光栅,实现了流动水样的氧含量测定。这种光栅能够保持嵌入蛋白质的活性,并能够根据血红蛋白的氧合程度改变其吸收光谱,可用于氧含量的连续动态测量。

光治疗利用光子与组织的相互作用,通过光化学或光物理机制进行疾病的诊治和预防,具有创伤小、并发症少、安全及康复快等特点^[116]。目前,已有的光治疗技术主要包括光热疗法(PTT)^[117]、光动力疗法(PDT)^[118]、光生物调节疗法(PBM)^[119]和光遗传疗法^[120]。其中,PDT 目前已广泛应用于肺癌、食管癌和皮肤癌等多种恶性肿瘤的治疗和辅助治疗^[121]。在 PDT 中,光源强度、光照时间及组织穿透深度等均对治疗效果起着决定性作用。而植入式或者可降解的光波导可以长时间、精准地将光刺激输送到靶向组织,从而能够在低光源能量下实现对深层组织的长期治疗^[122]。Nizamoglu 等^[30]开发了一种可降解的梳状平面波导,并展示了其在光化学组织黏合及深层组织光动力治疗的潜力[图 8(a)、(b)]。Teh 等^[123]设计了一种封装上转换纳米粒子(UCNPs)的 PEGDA 水凝胶光波导,并在植

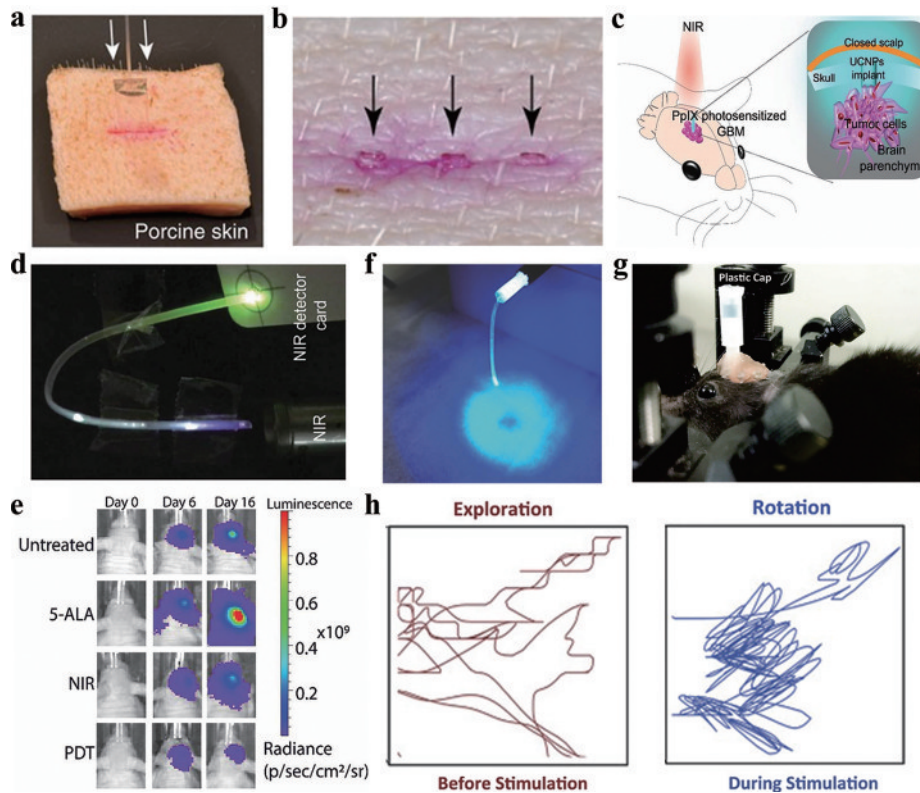


图 8 光治疗应用。(a) 被植入猪皮肤切口的梳状光波导^[30]; (b) 波导作用下的皮肤伤口光化学黏合^[30]; (c) 水凝胶波导在胶质母细胞瘤的小鼠模型中实现无创 PDT^[123]; (d) 波导引导近红外光传输^[123]; (e) 相比于参照组, PDT 治疗后的小鼠肿瘤得到抑制^[123]; (f) 光遗传水凝胶光纤探针^[108]; (g) 水凝胶光纤植入小鼠运动皮层进行神经调控^[108]; (h) 神经元刺激下的小鼠行为调控^[108]

Fig. 8 Light-based therapies. (a) Implantation of waveguide in porcine skin incision^[30]; (b) photochemical tissue bonding of skin incision with hydrogel waveguide^[30]; (c) hydrogel waveguide for noninvasive PDT in a mouse glioblastoma multiforme (GBM) model^[123]; (d) light guiding of near infrared light transmission^[123]; (e) mouse tumors were regressing after PDT as compared to other controls groups^[123]; (f) optogenetic hydrogel optical fiber probe^[108]; (g) mouse implanted with a hydrogel optical fiber in motor cortex for optogenetic modulation^[108]; (h) regulation of mouse behaviors under neuronal stimulation^[108]

入胶质母细胞瘤的小鼠模型中实现了无创的慢性 PDT [图 8(c)]。该工作利用 UCNP 将穿透至深层组织的近红外光转换为可见光,由水凝胶光波导运输到目标组织进行 PDT 治疗[图 8(d)]。图 8(e)显示通过 PDT 治疗后的小鼠肿瘤细胞得到了明显抑制。另外,植入式的光子器件还被作为新型的光遗传学工具,受到学者们的广泛关注^[108-110]。Wang 等^[108]将生物相容的 Alginate/PAAm 水凝胶光纤植入到小鼠大脑,实现了对目标神经元的选择性激活和小鼠行为的调控,验证了其在活体动物大脑进行光遗传治疗的可行性[图 8(f)、(g)]。图 8(h)展示了小鼠在神经元刺激下的行为调控,由刺激前的自由探索运动,转换为刺激后增加的右转和旋转行为。运用光遗传技术调控和刺激神经元的同时,记录神经元的活动变化对于理解大脑运行机制至关重要。Canales 等^[109]制备了一种集成光遗传刺激、神经记录以及给药功能的光纤探针,能够对大脑深处的神经回路进行更为精细的操控和分析。

3.2 可穿戴式生理活动及健康监测

可穿戴医疗器件能够贴附人体表面,连续、无创地监测如血压、脉搏、体温等健康指征,在人体运动监测、疾病早期诊断及康复护理等发挥着重要作用^[124]。为了提高佩戴舒适性和测量精准性,要求可穿戴器件具有高柔韧性和可拉伸性,能够与柔软曲线的人体表面共形接触,并在拉伸、压缩、弯曲等形变下仍能稳定工作。在过去几十年的研究中,各种柔性可拉伸的电子材料和结构如半导体材料、碳纳米材料等被研发用于穿戴式的生理监测^[125]。尽管取得了长足进展,但电子传感器在抗电磁干扰、多功能集成和生物相容性等方面仍面临挑战。可穿戴式的柔性光子器件,兼具柔性电子器件的功能性及传统光子器件固有的高精度、抗电磁干扰及可复用等独特优势,为可穿戴医疗设备的发展提供新的方向和机遇^[22, 126]。To 等^[127]报道了一种用于穿戴式运动检测的可拉伸 PDMS 光波导传感器。PDMS 波导的表面镀有金反射涂层,当波导发生形变时金涂层出现裂纹,引起光泄漏[图 9(a)]。通过检测

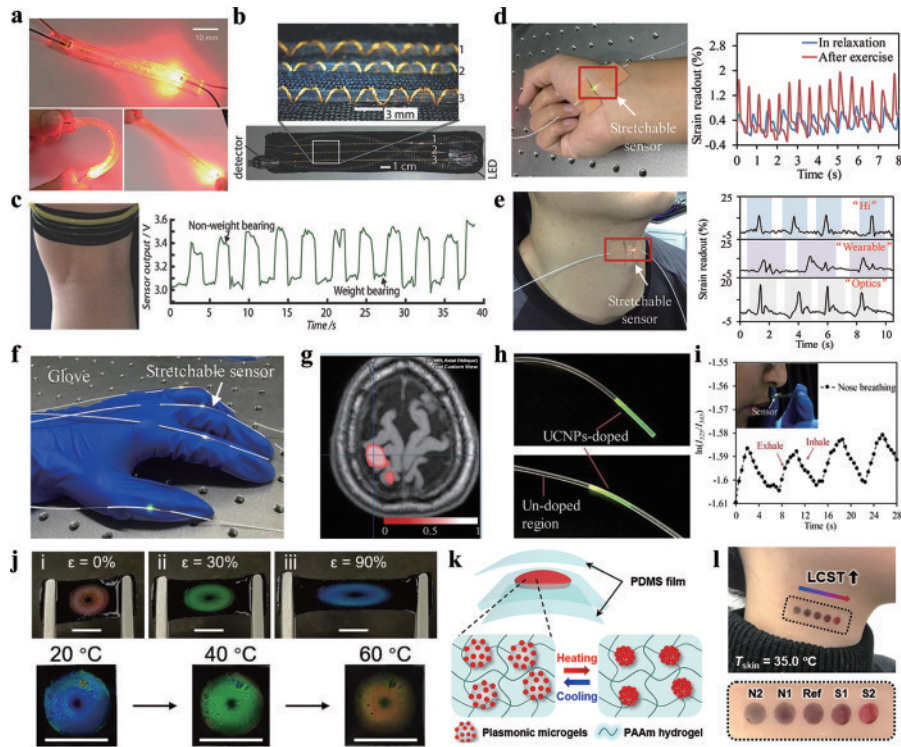


图 9 可穿戴式传感应用。(a) 镀有金反射涂层的可拉伸 PDMS 光波导应变传感器^[127]; (b) 可拉伸光纤应变传感器编织集成到运动贴^[128]; (c) 人体的负重运动监测^[128]; (d) 脉搏信号监测^[68]; (e) 发音时颈部肌肉运动监测^[68]; (f) 智能手套检测手指弯曲运动^[68]; (g) 帕金森患者做手指运动时同步记录对应的大脑运动皮层活动^[68]; (h) 柔性可穿戴光纤温度传感器^[67]; (i) 呼吸引起的微弱温度变化^[67]; (j) 可穿戴式光子晶体温度/应变传感器^[134]; (k) 温敏变色的等离子体微凝胶薄膜传感器原理^[135]; (l) 可视化皮肤温度映射^[135]

Fig. 9 Wearable sensing applications. (a) Stretchable optical strain sensor based on PDMS optical waveguide coated with a thin gold reflective layer^[127]; (b) stretchable fiber-based strain sensor integrated on an athletic tape^[128]; (c) monitoring weight-bearing activities^[128]; (d) wrist pulse monitoring^[68]; (e) detection of muscle movement during speaking^[68]; (f) smart glove for finger motion detection^[68]; (g) activations in the motor cortex of a patient with Parkinson's disease while performing finger motions^[68]; (h) flexible and wearable fiber-optic temperature sensor^[67]; (i) subtle thermal signals generated by breathing^[67]; (j) wearable strain and temperature sensor based on photonic crystals^[134]; (k) schematic of the thermoresponsive plasmonic microgel films^[135]; (l) spatial skin temperature visualization and mapping^[135]

光强变化可以测量人体运动引起的压力、拉伸和弯曲等形变。Harnett 等^[128]研制了一种由聚氨酯纤芯和硅树脂包层形成的可拉伸的应变敏感光纤。这种光纤可以通过缝纫编织技术集成到运动贴,用于人体的负重运动监测[图 9(b)、(c)]。Zha 等^[129]设计了一种集成可拉伸 PDMS 光纤的智能胸带,通过滤波算法可以分别提出呼吸和心跳引起的应变信号,从而实现了同时对呼吸率和心率的同时监测。利用波导形变引起的光强变化进行应变检测存在非线性响应问题,影响测量精度。为此,学者们提出了基于差分吸收原理的高线性度、可拉伸光纤应变传感器^[34, 68]。对光纤掺杂具有特定吸收波长的功能分子,可以实现兼具大动态范围和高灵敏度的传感性能。如图 9(d)~(f)所示,这种应变传感器既可以检测脉搏、发音等微弱动作信号,也可以用于检测大幅度的关节弯曲运动。由于光学传感器独特的抗电磁干扰优势,柔性光学应变传感器还能与核磁成像技术结合,用于运动障碍型疾病的评价和诊断^[68]。将可拉伸的光纤应变传感器穿戴在帕金森患者的手指上,可以同步记录患者的运动障碍信号以及对应的大脑运动皮层活动,为医生更好理解和跟踪患者病情提供新型工具[图 9(g)]。

体温是衡量人体健康的重要生命体征之一,是反映人体新陈代谢、免疫系统状态最简单、直观的指标。穿戴式体温传感器由于受到人体活动引起的器件形变,会存在严重的应变/温度交叉敏感问题^[130-132]。因此如何抑制应变干扰,是穿戴式体温传感器面临的关键问题。Guo 等^[67]采用稀土掺杂的上转换荧光材料,对柔性 PDMS 光纤进行了温度敏感修饰,实现了一种抗应变干扰的柔性光纤温度传感器[图 9(h)]。该传感器基于比例荧光检测策略进行自校准,能够在大应变(高达 80%)下仍保持其传感性能。研究人员利用该传感器不仅可以检测呼吸引起的微弱温度变化,还可以捕捉人体运动过程中的体温调节过程,具有持续跟踪健康状况变化的潜力[图 9(i)]。另外, Song 等^[133]研制了一种新型的 Mn^{2+} 激活的双波长温度敏感荧光材料,与柔性可拉伸的聚合物光纤集成,进一步提高了穿戴式光纤温度传感器的灵敏度。除了可穿戴光波导传感器,研究人员还开发了基于视觉颜色机制来监测皮肤生理信号的光子传感器^[134-136]。例如, Liu 等^[134]研制了一种可拉伸的水凝胶光子晶体传感器,利用温度或者应变引起的光子晶体结构色变化,可以实现穿戴式的体温或者运动监测[图 9(j)]。Choe 等^[135]制备了一种温敏变色的等离子体微凝胶,可以实现大面积范围的温度检测。这种温敏微凝胶的内部装载有分散的 GNPs,由于 GNPs 在温度变化下产生的非耦合和耦合 LSPR 效应,从而显现出温度相关的颜色变化[图 9(k)]。学者们将这种温敏微凝胶封装在柔性的 PDMS 薄膜中并制成阵列式的贴片,可以直接贴附皮肤表面进行可视化的温度映射,为感知皮肤刺激提供

简单直接的传感路径[图 9(l)]。

3.3 人机交互与机器人

人机交互是实现人与机器之间进行双向信息交互的技术,通过人与机器之间深度的信息融合,最终实现让机器成为人体器官功能的延伸与放大^[137]。其中,对环境信息的实时感知和获取,是实现人机交互智能化的前提和基础。柔性光子传感器具有类似人体皮肤的可拉伸性以及对外界刺激的高灵敏、快速响应性,在人机交互及智能机器人领域展现出巨大的应用潜力^[22, 125]。Zhao 等^[24]研制了一种搭载柔性光波导传感器的仿生假手,能够模拟类似人手的功能。这种仿生手的手指由中空硅胶管制成,且每根手指内部集成有三个柔性波导,用于实现对压力、弯曲、拉伸等力学检测[图 10(a)、(b)]。通过气动控制系统压缩空气注入手指中空管,可以驱动仿生手的手指实现各种动作,同时结合光波导传感器的触觉信息反馈,能够实现对触摸物体的纹理、形状及软硬度识别[图 10(c)]。Guo 等^[29]提出了一种由金纳米颗粒和弹性体复合材料构成的柔性 LSPR 光学触觉传感器,实现了具有快速响应时间、低滞后和可调灵敏度特性的接触力检测[图 10(d)]。如图 10(e)、(f)所示,这种传感器可以集成到机械手上,提供不同手指运动的触觉映射,实现对抓握物体的硬度、粗糙度和形状的感知,从而赋予机器人类似人体皮肤的触觉感知功能。Leber 等^[69]开发了一种用于量化手部运动的智能手套,其每个手指都包含一个弹性体光纤应变传感器。光纤被安装在手套的手指关节上用于测量每个手指的运动,通过来自光纤信号的反馈实现了手势识别的功能。图 10(g)展示了佩戴智能手套对虚拟手模型的实时控制,展现了这种智能手套作为虚拟现实、互动游戏输入设备的潜力。上述基于柔性波导的传感器被用于同时测量接触力和位置,但大多仅限于单点识别和检测。Yun 等^[138]研制了一种高度集成的柔性光波导触觉传感器阵列,实现了空间分辨率为 9 mm 的多点应力识别。如图 10(h)所示,该传感器阵列由多个平面波导、光源、光电探测器、传感区域和带有折射率可调涂层的触摸层组成。波导总体采用芯-包层结构,但传感区域的波导被去除了包层,从而使得触摸层与芯层接触时芯层的光更容易泄漏[图 10(i)]。图 10(j)展示了一个 3×9 矩阵型的光波导传感器薄膜,每个感应区(5 mm \times 5 mm)以 9 mm 的空间周期排列。这种柔性传感薄膜可以在柔软、高曲率的表面实现单点或多点接触力检测和位置识别,可用于人机交互接口或者仿生皮肤。

另外,构建具有多模态传感能力的触觉传感器可以为仿人类机器人实现更高效的自主决策和执行任务提供基础。Kim 等^[139]提出了一种多传感融合的异构传感机制,结合三种不同的光学及电学传感器,实现了对拉伸、弯曲、压力等多种机械形变模式的解耦[图 11(a)、(b)]。这种异构传感元件主要由集成 LED

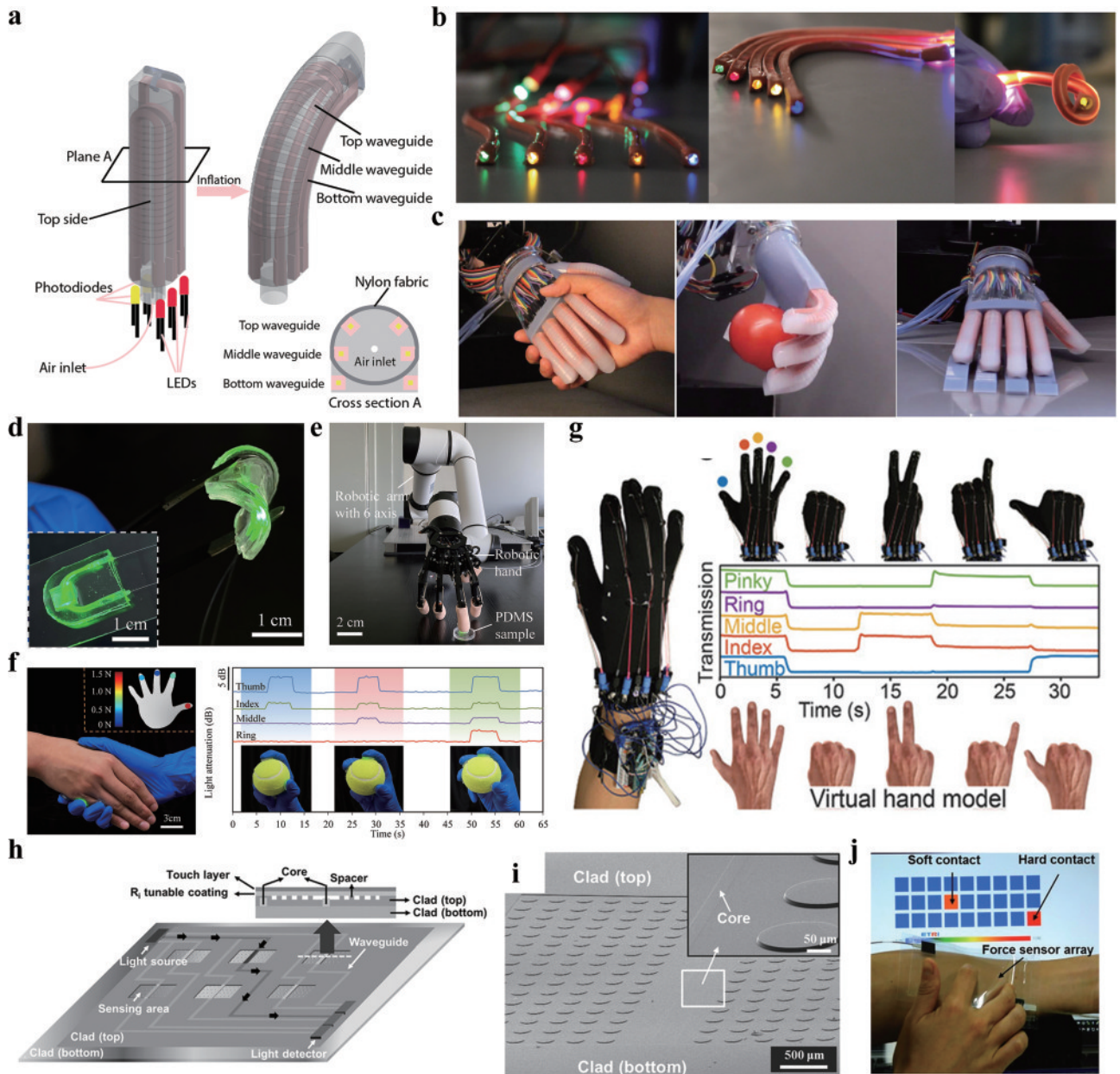


图 10 人机交互及机器人应用。(a) 搭载柔性光波导的仿生假手^[24]；(b) 柔性光波导实物图^[24]；(c) 驱动假手实现物体纹理、形状及软硬度识别^[24]；(d) 柔性 LSPR 光学触觉传感器^[29]；(e) 搭载 LSPR 传感器的机械手识别物体软硬度^[29]；(f) 抓握运动过程中各手指的接触力映射^[29]；(g) 集成弹性体光纤应变传感器的智能手套实现虚拟模型控制^[69]；(h) 基于聚合物光波导的柔性触觉传感器阵列^[138]；(i) 光波导传感区域显微图^[138]；(j) 3×9 矩阵型光波导传感器薄膜^[138]

Fig. 10 Applications in human-machine interface and robotics. (a) Artificial prosthetic hand installed with flexible optical waveguide sensor^[24]; (b) photographs of flexible optical waveguide^[24]; (c) prosthetic hand actuated to perceive texture, shape, and softness^[24]; (d) flexible LSPR optical tactile sensor^[29]; (e) robotic hand integrated with LSPR sensor to perceive material hardness^[29]; (f) tactile force mapping of different hand motions^[29]; (g) smart glove integrated with elastomer optical fiber strain sensor for virtual model control^[69]; (h) polymer-waveguide-based flexible tactile sensor array^[138]; (i) microscope image of a waveguide taken at the surface of the sensing area^[138]; (j) a thin-film waveguide sensor array at 3×9 matrix^[138]

和光电二极管的柔性光波导传感器、离子液体传感器以及织物应变传感器三部分组成。通过多传感器信息的融合,研究人员利用简单的阈值评估算法和基于人工神经网络的机器学习技术能够对 8 种不同的形变模式组合进行估计识别,准确度高于 95% [图 11(c)]。Bai 等^[140]开发了一种多功能的可拉伸光纤分布式传感

器。该光纤传感器由双芯结构的弹性体光纤组成,其中一个纤芯掺杂有离散分布的吸收染料。利用机械形变引起输出光颜色和强度变化,研究人员能够以低至 1 cm 的空间分辨率实现对弯曲、拉伸和压力的识别和检测 [图 11(d)]。进一步,研究人员将这种光纤分布式传感器集成到智能手套上,通过对空间位置和多模

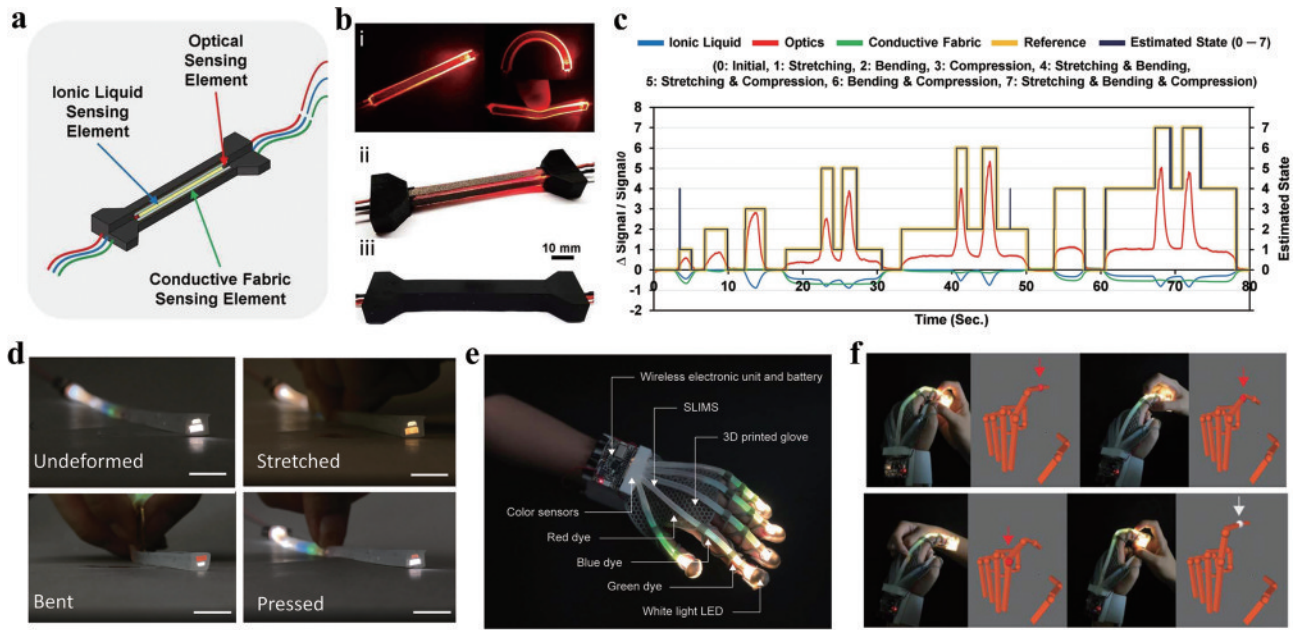


图 11 多模态触觉传感。(a) 多传感融合的异构触觉传感器^[139]；(b) 由弹性体包层和离子液芯组成的光波导^[139]；(c) 8 种不同组合的形变模式估计结果^[139]；(d) 可拉伸光纤分布式传感器在不同形变模式下的输出光^[140]；(e) 集成光纤分布式传感器的无线手套^[140]；(f) 本体感觉和外部感觉的实时重建^[140]

Fig. 11 Multimode tactile sensing. (a) Heterogeneous tactile sensor with multi-sensing elements^[139]; (b) optical waveguide composed of elastomer cladding and ionic liquid core^[139]; (c) estimation result for eight different combinations of multimode deformations^[139]; (d) light output of the stretchable distributed fiber-optic sensor under different deformation modes^[140]; (e) wireless glove integrated with distributed fiber-optic sensors^[140]; (f) real-time reconstruction of combined proprioception and exteroception^[140]

态形变的解耦,实现了对本体手指动作和外部力学刺激的实时重建,为仿生触觉感知和高智能机器人技术的发展提供了新思路[图 11(e)、(f)]。

4 结束语

柔性有机光子器件突破了传统刚性光子器件应用的局限性,具有可拉伸、可弯曲、形态可变、功能可控等优势,为实现人-物-环境信息的高效共融提供有力工具。本文从材料合成、结构设计、工艺制备等方面对柔性有机光子器件的研究现状进行了综述,着重介绍了不同光子结构的光子器件制备、功能实现及应用。材料的选取和制备工艺对于光子器件的性能起着至关重要的作用。在材料方面,以 PEGDA、PAAm 等为代表的水凝胶光子材料在深层组织光传输、传感和治疗领域展现巨大的应用潜力。水凝胶高度含水的多孔网络结构使其可以装载功能性的生物分子、细胞等,实现重要生物标志物的原位在体检测。由于具有良好的生物相容性,水凝胶光子器件能够植入人体长期工作而不影响患者的健康状况。此外,生物可降解的聚合物材料如蚕丝、琼脂糖和纤维素等也被开发用于植入式光子器件的制备。这些可降解的光子器件能够在体内自然降解并最终被人体吸收,无需额外的手术取出,具有显著的临床应用价值。人体皮肤柔软、可拉伸,且具有复杂多变的曲率表面。基于 PDMS、TPE 弹性体的光子器件具有类似皮肤的机械柔顺性,能够与皮肤表面

适形接触,并在拉伸、压缩、弯曲等形变下保持稳定的性能,在可穿戴健康监测、运动监测、人机交互及机器人等诸多领域具有广阔的应用前景。在制备工艺方面,模具成型法是制备柔性光子器件最常用的方法,具有成本低、工艺简单及适应性强等优势,但可控性及重复性较差,难以实现大规模连续合成与制备。针对不同聚合物材料的性质,目前发展了包括湿法纺丝、3D 打印、全息光刻技术等新工艺,显著提升了光子器件的制备效率、一致性和可靠性。

尽管柔性光子器件已取得较大进展,但仍存在一些不足和局限性,有待进一步地创新与探索。生物相容性或者生物可降解的柔性光子器件可以植入人体进行疾病的精确诊断和精准治疗,有望构建可广泛应用于临床医学的先进诊疗工具。然而,相比于传统的光子器件,柔性光子器件生物性能的提升往往是以牺牲其光学性能为代价。受限于材料散射和吸收效应影响,柔性有机聚合物材料的光损耗系数一般为 $0.3 \text{ dB/cm} \sim 3 \text{ dB/cm}$,比传统的石英玻璃高 4~5 个数量级。为了发展进一步的临床应用,未来需要探索更先进的材料方法和器件工艺,进一步降低器件损耗,以实现更深层组织中的光传感与治疗。此外,当前柔性光子器件的研究大多局限于单一功能的实现和提升,还未充分发挥光子技术的优势和潜力。例如,利用光的振幅、相位、频率、偏振等丰富的自由度,可以在多个维度上对传感信号进行复用,为健康监测和疾病诊断提供更加

全面、精准的生理信息。在未来,高性能、低功耗以及低成本是后摩尔时代信息器件发展的最重要方向之一。柔性光子器件的未来也将顺应这一方向朝着小型化、轻便化、集成化发展,同时融合信息、电子、人工智能等多领域技术,为健康医疗、人机交互、智能机器人等领域的发展提供长久动力。

参 考 文 献

- [1] Yan R X, Gargas D, Yang P D. Nanowire photonics[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(10): 569-576.
- [2] Lu L, Joannopoulos J D, Soljačić M. Topological photonics[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 821-829.
- [3] Yao J P. Microwave photonics[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, 27(3): 314-335.
- [4] Lee K K, Lim D R, Kimerling L C, et al. Fabrication of ultralow-loss Si/SiO₂ waveguides by roughness reduction [J]. *Optics Letters*, 2001, 26(23): 1888-1890.
- [5] Chan J W, Huser T R, Risbud S H, et al. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(15): 2371-2373.
- [6] Presby H M, Kaminow I P. Binary silica optical fibers: refractive index and profile dispersion measurements[J]. *Applied Optics*, 1976, 15(12): 3029-3036.
- [7] Anuszkiewicz A, Kasztelaniec R, Filipkowski A, et al. Fused silica optical fibers with graded index nanostructured core[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 12329.
- [8] Othonos A. Fiber Bragg gratings[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1997, 68(12): 4309-4341.
- [9] Livanos A C, Katzir A, Yariv A. Fabrication of grating structures with variable period[J]. *Optics Communications*, 1977, 20(1): 179-182.
- [10] Efimov O M, Glebov L B, Glebova L N, et al. High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass [J]. *Applied Optics*, 1999, 38(4): 619-627.
- [11] Jamois C, Wehrspohn R B, Schilling J, et al. Silicon-based photonic crystal slabs: two concepts[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2002, 38(7): 805-810.
- [12] Sinitskii A S, Knot'ko A V, Tretyakov Y D. Silica photonic crystals: synthesis and optical properties[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 172(1/2/3/4): 477-479.
- [13] Freeman D, Grillet C, Lee M W, et al. Chalcogenide glass photonic crystals[J]. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2008, 6(1): 3-11.
- [14] Holland S. Fabrication of detectors and transistors on high-resistivity silicon[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1989, 275(3): 537-541.
- [15] Emsley M K, Dosunmu O, Unlu M S. High-speed resonant-cavity-enhanced silicon photodetectors on reflecting silicon-on-insulator substrates[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2002, 14(4): 519-521.
- [16] Sengupta K, Nagatsuma T, Mittleman D M. Terahertz integrated electronic and hybrid electronic-photonics systems[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(12): 622-635.
- [17] Jia S, Lo M C, Zhang L, et al. Integrated dual-laser photonic chip for high-purity carrier generation enabling ultrafast terahertz wireless communications[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1388.
- [18] Wang C X, Zhang D M, Yue J, et al. On-chip optical sources of 3D photonic integration based on active fluorescent polymer waveguide microdisks for light display application[J]. *Photonix*, 2023, 4(1): 1-15.
- [19] Khan M H, Shen H, Xuan Y, et al. Ultrabroadband arbitrary radiofrequency waveform generation with a silicon photonic chip-based spectral shaper[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(2): 117-122.
- [20] Bogaerts W, Pérez D, Capmany J, et al. Programmable photonic circuits[J]. *Nature*, 2020, 586(7828): 207-216.
- [21] Adamopoulos C, Buchbinder S, Zarkos P, et al. Fully integrated electronic-photonics biosensor for label-free real-time molecular sensing in advanced zero-change CMOS-SOI process[J]. *IEEE Solid-State Circuits Letters*, 2021, 4: 198-201.
- [22] Geiger S, Michon J, Liu S Y, et al. Flexible and stretchable photonics: the next stretch of opportunities[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(10): 2618-2635.
- [23] Guo J J, Yang C X, Dai Q H, et al. Soft and stretchable polymeric optical waveguide-based sensors for wearable and biomedical applications[J]. *Sensors*, 2019, 19(17): 3771.
- [24] Zhao H C, O'Brien K, Li S, et al. Optoelectronically innervated soft prosthetic hand via stretchable optical waveguides[J]. *Science Robotics*, 2016, 1(1): eaai7529.
- [25] 史钊, 李丽珠, 赵钰, 等. 植入式生物医疗光电子器件与系统[J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 0207001.
Shi Z, Li L Z, Zhao Y, et al. Implantable optoelectronic devices and systems for biomedical application[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(2): 0207001.
- [26] Shabahang S, Kim S, Yun S H. Light-guiding biomaterials for biomedical applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(24): 1706635.
- [27] Jiang N, Ahmed R, Rifat A A, et al. Functionalized flexible soft polymer optical fibers for laser photomedicine [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(3): 1701118.
- [28] Humar M, Kwok S J J, Choi M, et al. Toward biomaterial-based implantable photonic devices[J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(2): 414-434.
- [29] Guo J J, Shang C, Gao S, et al. Flexible plasmonic optical tactile sensor for health monitoring and artificial haptic perception[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(7): 2201506.
- [30] Nizamoglu S, Gather M C, Humar M, et al. Bioabsorbable polymer optical waveguides for deep-tissue photomedicine[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10374.
- [31] Choi M, Choi J W, Kim S, et al. Light-guiding hydrogels for cell-based sensing and optogenetic synthesis *in vivo*[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(12): 987-994.
- [32] Guo J J, Zhou B Q, Du Z, et al. Soft and plasmonic hydrogel optical probe for glucose monitoring[J].

- Nanophotonics, 2021, 10(13): 3549-3558.
- [33] Guo J J, Liu X Y, Jiang N, et al. Highly stretchable, strain sensing hydrogel optical fibers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(46): 10244-10249.
- [34] Guo J J, Niu M X, Yang C X. Highly flexible and stretchable optical strain sensing for human motion detection[J]. *Optica*, 2017, 4(10): 1285-1288.
- [35] Shan D Y, Zhang C J, Kalaba S, et al. Flexible biodegradable citrate-based polymeric step-index optical fiber[J]. *Biomaterials*, 2017, 143: 142-148.
- [36] Tanio N, Koike Y. What is the most transparent polymer?[J]. *Polymer Journal*, 2000, 32(1): 43-50.
- [37] Pitois C, Hult A, Wiesmann D. Absorption and scattering in low-loss polymer optical waveguides[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(7): 908-912.
- [38] Wu C J, Liu X J, Ying Y B. Soft and stretchable optical waveguide: light delivery and manipulation at complex biointerfaces creating unique windows for on-body sensing[J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(4): 1446-1460.
- [39] Onuki Y, Bhardwaj U, Papadimitrakopoulos F, et al. A review of the biocompatibility of implantable devices: current challenges to overcome foreign body response[J]. *Journal of Diabetes Science and Technology*, 2008, 2(6): 1003-1015.
- [40] Morais J M, Papadimitrakopoulos F, Burgess D J. Biomaterials/tissue interactions: possible solutions to overcome foreign body response[J]. *The AAPS Journal*, 2010, 12(2): 188-196.
- [41] Choi M, Humar M, Kim S, et al. Step-index optical fiber made of biocompatible hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4081-4086.
- [42] Agache P G, Monneur C, Leveque J L, et al. Mechanical properties and Young's modulus of human skin *in vivo*[J]. *Archives of Dermatological Research*, 1980, 269(3): 221-232.
- [43] Ahmed E M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review[J]. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2): 105-121.
- [44] Yetisen A K, Jiang N, Fallahi A, et al. Glucose-sensitive hydrogel optical fibers functionalized with phenylboronic acid[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(15): 1606380.
- [45] Tamayol A, Akbari M, Zilberman Y, et al. Flexible pH-sensing hydrogel fibers for epidermal applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2016, 5(6): 711-719.
- [46] Guo J J, Zhou M J, Yang C X. Fluorescent hydrogel waveguide for on-site detection of heavy metal ions[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 7902.
- [47] Guimarães C F, Ahmed R, Marques A P, et al. Engineering hydrogel-based biomedical photonics: design, fabrication, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): 2006582.
- [48] Sun J Y, Zhao X H, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels[J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [49] Chen G Y, Wang G, Tan X R, et al. Integrated dynamic wet spinning of core-sheath hydrogel fibers for optical-to-brain/tissue communications[J]. *National Science Review*, 2021, 8(9): nwaa209.
- [50] AlQattan B, Yetisen A K, Butt H. Direct laser writing of nanophotonic structures on contact lenses[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5130-5140.
- [51] Ye G, Wang X G. Glucose sensing through diffraction grating of hydrogel bearing phenylboronic acid groups[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 772-777.
- [52] Mu Z D, Zhao X W, Huang Y, et al. Photonic crystal hydrogel enhanced plasmonic staining for multiplexed protein analysis[J]. *Small*, 2015, 11(45): 6036-6043.
- [53] Min K, Kim S, Kim S. Deformable and conformal silk hydrogel inverse opal[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(24): 6185-6190.
- [54] Kim S, Mitropoulos A N, Spitzberg J D, et al. Silk inverse opals[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(12): 818-823.
- [55] Chen C, Dong Z Q, Shen J H, et al. 2D photonic crystal hydrogel sensor for tear glucose monitoring[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3): 3211-3217.
- [56] Cai Z Y, Sasmal A, Liu X Y, et al. Responsive photonic crystal carbohydrate hydrogel sensor materials for selective and sensitive lectin protein detection[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2(10): 1474-1481.
- [57] Liu M, Yu L P. A novel platform for sensing an amino acid by integrating hydrogel photonic crystals with ternary complexes[J]. *Analyst*, 2013, 138(12): 3376-3379.
- [58] Umar M, Min K, Kim S. Advances in hydrogel photonics and their applications[J]. *APL Photonics*, 2019, 4(12): 120901.
- [59] Kang J H, Moon J H, Lee S K, et al. Thermoresponsive hydrogel photonic crystals by three-dimensional holographic lithography[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(16): 3061-3065.
- [60] Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 53-56.
- [61] Yetisen A K, Butt H, da Cruz Vasconcellos F, et al. Light-directed writing of chemically tunable narrow-band holographic sensors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(3): 250-254.
- [62] Jiang N, Butt H, Montelongo Y, et al. Laser interference lithography for the nanofabrication of stimuli-responsive Bragg stacks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(24): 1702715.
- [63] Martincek I, Pudis D, Gaso P. Fabrication and optical characterization of strain variable PDMS biconical optical fiber taper[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2013, 25(21): 2066-2069.
- [64] Cai D K, Neyer A, Kuckuk R, et al. Optical absorption in transparent PDMS materials applied for multimode waveguides fabrication[J]. *Optical Materials*, 2008, 30(7): 1157-1161.
- [65] Missinne J, Kalathimekkad S, van Hoe B, et al. Stretchable optical waveguides[J]. *Optics Express*, 2014,

- 22(4): 4168-4179.
- [66] Odeh M, Voort B, Anjum A, et al. Gradient-index optofluidic waveguide in polydimethylsiloxane[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 1202-1206.
- [67] Guo J J, Zhou B Q, Yang C X, et al. Stretchable and temperature-sensitive polymer optical fibers for wearable health monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1902898.
- [68] Guo J J, Zhou B Q, Zong R, et al. Stretchable and highly sensitive optical strain sensors for human-activity monitoring and healthcare[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 33589-33598.
- [69] Leber A, Cholst B, Sandt J, et al. Stretchable thermoplastic elastomer optical fibers for sensing of extreme deformations[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(5): 1802629.
- [70] Krehel M, Schmid M, Rossi R M, et al. An optical fibre-based sensor for respiratory monitoring[J]. *Sensors*, 2014, 14(7): 13088-13101.
- [71] Llera M, Flahaut F, Bergerat S, et al. Few-mode elastomeric optical fibers[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(7): 2288-2299.
- [72] Shabahang S, Clouser F, Shabahang F, et al. Single-mode, 700%-stretchable, elastic optical fibers made of thermoplastic elastomers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(12): 2100270.
- [73] Arsenault A C, Clark T J, von Freymann G, et al. From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 179-184.
- [74] Li J, Wu Y, Fu J, et al. Reversibly strain-tunable elastomeric photonic crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 390(1/2/3): 285-289.
- [75] 陈林森, 乔文, 叶燕, 等. 面向柔性光电子器件的微纳光制造关键技术与应用[J]. *光学学报*, 2021, 41(8): 0823018.
- Chen L S, Qiao W, Ye Y, et al. Critical technologies of micro-nano-manufacturing and its applications for flexible optoelectronic devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(8): 0823018.
- [76] Wang F, Jia S H, Wang Y L, et al. Near-infrared light-controlled tunable grating based on graphene/elastomer composites[J]. *Optical Materials*, 2018, 76: 117-124.
- [77] Peng W, Liao Q X, Song H. A nanograting-based flexible and stretchable waveguide for tactile sensing[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16(1): 23.
- [78] Hosokawa K, Hanada K, Maeda R. A polydimethylsiloxane (PDMS) deformable diffraction grating for monitoring of local pressure in microfluidic devices[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2002, 12(1): 1-6.
- [79] Huang S, Fu X B. Naturally derived materials-based cell and drug delivery systems in skin regeneration[J]. *Journal of Controlled Release*, 2010, 142(2): 149-159.
- [80] Gross R A, Kalra B. Biodegradable polymers for the environment[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 803-807.
- [81] Prajzler V, Min K, Kim S, et al. The investigation of the waveguiding properties of silk fibroin from the visible to near-infrared spectrum[J]. *Materials*, 2018, 11(1): 112.
- [82] Zhang M, Liu Z H, Zhang Y, et al. Spider silk as a flexible light waveguide for temperature sensing[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2023, 41(6): 1884-1889.
- [83] Huby N, Vié V, Renault A, et al. Native spider silk as a biological optical fiber[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 123702.
- [84] Qiao X, Qian Z G, Li J J, et al. Synthetic engineering of spider silk fiber as implantable optical waveguides for low-loss light guiding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(17): 14665-14676.
- [85] Fujiwara E, Cabral T D, Sato M, et al. Agarose-based structured optical fibre[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 7035.
- [86] Amato F, Soares M C P, Cabral T D, et al. Agarose-based fluorescent waveguide with embedded silica nanoparticle - carbon nanodot hybrids for pH sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9738-9751.
- [87] Dupuis A, Guo N, Gao Y, et al. Prospective for biodegradable microstructured optical fibers[J]. *Optics Letters*, 2006, 32(2): 109-111.
- [88] Orelma H, Hokkanen A, Leppänen I, et al. Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3): 1543-1553.
- [89] Kujala S, Mannila A, Karvonen L, et al. Natural silk as a photonics component: a study on its light guiding and nonlinear optical properties[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 22358.
- [90] Parker S T, Domachuk P, Amsden J, et al. Biocompatible silk printed optical waveguides[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(23): 2411-2415.
- [91] Applegate M B, Perotto G, Kaplan D L, et al. Biocompatible silk step-index optical waveguides[J]. *Biomedical Optics Express*, 2015, 6(11): 4221-4227.
- [92] Tseng P, Zhao S W, Golding A, et al. Evaluation of silk inverse opals for "smart" tissue culture[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(2): 470-477.
- [93] Tao H, Kainerstorfer J M, Siebert S M, et al. Implantable, multifunctional, bioresorbable optics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(48): 19584-19589.
- [94] Amsden J J, Perry H, Boriskina S V, et al. Spectral analysis of induced color change on periodically nanopatterned silk films[J]. *Optics Express*, 2009, 17(23): 21271-21279.
- [95] Omenetto F G, Kaplan D L. A new route for silk[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(11): 641-643.
- [96] Jain A, Yang A H J, Erickson D. Gel-based optical waveguides with live cell encapsulation and integrated microfluidics[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(9): 1472-1474.
- [97] Zarrintaj P, Manouchehri S, Ahmadi Z, et al. Agarose-based biomaterials for tissue engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 187: 66-84.
- [98] Jin M, Shi J L, Zhu W Z, et al. Polysaccharide-based

- biomaterials in tissue engineering: a review[J]. Tissue Engineering. Part B, Reviews, 2021, 27(6): 604-626.
- [99] Taib N A A B, Rahman M R, Huda D, et al. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(2): 1179-1213.
- [100] Fu R X, Luo W H, Nazempour R, et al. Implantable and biodegradable poly(L-lactic acid) fibers for optical neural interfaces[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(3): 1700941.
- [101] Kim M, An J, Kim K S, et al. Optical lens-microneedle array for percutaneous light delivery[J]. Biomedical Optics Express, 2016, 7(10): 4220-4227.
- [102] Choi W J, Park K S, Lee B H. Light-guided localization within tissue using biocompatible surgical suture fiber as an optical waveguide[J]. Journal of Biomedical Optics, 2014, 19(9): 090503.
- [103] Mao L J, Yin Y R, Zhang L X, et al. Regulation of inflammatory response and osteogenesis to citrate-based biomaterials through incorporation of alkaline fragments [J]. Advanced Healthcare Materials, 2022, 11(4): 2101590.
- [104] Tran R T, Yang J A, Ameer G A. Citrate-based biomaterials and their applications in regenerative engineering[J]. Annual Review of Materials Research, 2015, 45: 277-310.
- [105] Guo J J, Huang H X, Zhou M J, et al. Quantum dots-doped tapered hydrogel waveguide for ratiometric sensing of metal ions[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(20): 12292-12298.
- [106] Zhou M J, Guo J J, Yang C X. Ratiometric fluorescence sensor for Fe^{3+} ions detection based on quantum dot-doped hydrogel optical fiber[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 264: 52-58.
- [107] Cochrane C, Mordon S R, Lesage J C, et al. New design of textile light diffusers for photodynamic therapy [J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(3): 1170-1175.
- [108] Wang L L, Zhong C, Ke D N, et al. Ultrasoft and highly stretchable hydrogel optical fibers for *in vivo* optogenetic modulations[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(16): 1800427.
- [109] Canales A, Jia X T, Froriep U P, et al. Multifunctional fibers for simultaneous optical, electrical and chemical interrogation of neural circuits *in vivo*[J]. Nature Biotechnology, 2015, 33(3): 277-284.
- [110] Cao Y, Pan S W, Yan M Y, et al. Flexible and stretchable polymer optical fibers for chronic brain and vagus nerve optogenetic stimulations in free-behaving animals[J]. BMC Biology, 2021, 19(1): 252.
- [111] Rodbard D. Continuous glucose monitoring: a review of successes, challenges, and opportunities[J]. Diabetes Technology & Therapeutics, 2016, 18(Suppl 2): S3-S13.
- [112] Hsuan-Pei E, Kong J A N, Chen W C, et al. Biocompatible spider silk-based metal-dielectric fiber optic sugar sensor[J]. Biomedical Optics Express, 2022, 13(9): 4483-4493.
- [113] Heo Y J, Shibata H, Okitsu T, et al. Long-term *in vivo* glucose monitoring using fluorescent hydrogel fibers[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(33): 13399-13403.
- [114] Zhang C J, Cano G G, Braun P V. Linear and fast hydrogel glucose sensor materials enabled by volume resetting agents[J]. Advanced Materials, 2014, 26(32): 5678-5683.
- [115] Domachuk P, Perry H, Amsden J J, et al. Bioactive self-sensing optical systems[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(25): 253702.
- [116] Yun S H, Kwok S J J. Light in diagnosis, therapy and surgery[J]. Nature Biomedical Engineering, 2017, 1: 8.
- [117] Shao J D, Xie H H, Huang H, et al. Biodegradable black phosphorus-based nanospheres for *in vivo* photothermal cancer therapy[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12967.
- [118] Liu K, Xing R R, Zou Q L, et al. Simple peptide-tuned self-assembly of photosensitizers towards anticancer photodynamic therapy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(9): 3036-3039.
- [119] Hamblin M R, Huang Y Y, Heiskanen V. Non-mammalian hosts and photobiomodulation: do all life-forms respond to light? [J]. Photochemistry and Photobiology, 2019, 95(1): 126-139.
- [120] 孔令杰, 靳程, 金国藩. 基于光遗传学的在体高空间分辨率神经调控技术 [J]. 中国激光, 2021, 48(15): 1507003.
- Kong L J, Jin C, Jin G F. Advances on *in vivo* high-spatial-resolution neural manipulation based on optogenetics[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(15): 1507003.
- [121] Yanovsky R L, Bartenstein D W, Rogers G S, et al. Photodynamic therapy for solid tumors: a review of the literature[J]. Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine, 2019, 35(5): 295-303.
- [122] Brown S B, Brown E A, Walker I. The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment [J]. The Lancet Oncology, 2004, 5(8): 497-508.
- [123] Teh D B L, Bansal A, Chai C, et al. A flexi-PEGDA upconversion implant for wireless brain photodynamic therapy[J]. Advanced Materials, 2020, 32(29): 2001459.
- [124] Yetisen A K, Martinez-Hurtado J L, Ünal B, et al. Wearables in medicine[J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1706910.
- [125] Shi Q F, Dong B W, He T, et al. Progress in wearable electronics/photonics—moving toward the era of artificial intelligence and internet of things[J]. InfoMat, 2020, 2(6): 1131-1162.
- [126] Lee G H, Moon H, Kim H, et al. Multifunctional materials for implantable and wearable photonic healthcare devices[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(2): 149-165.
- [127] To C, Hellebrekers T L, Park Y L. Highly stretchable optical sensors for pressure, strain, and curvature measurement[C]//2015 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), September 28-October 2, 2015, Hamburg, Germany. New York:

- IEEE Press, 2015: 5898-5903.
- [128] Hammett C K, Zhao H C, Shepherd R F. Stretchable optical fibers: threads for strain-sensitive textiles[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(9): 1700087.
- [129] Zha B J, Wang Z, Li L Q, et al. Wearable cardiorespiratory monitoring with stretchable elastomer optical fiber[J]. *Biomedical Optics Express*, 2023, 14(5): 2260-2275.
- [130] Yang J, Wei D P, Tang L L, et al. Wearable temperature sensor based on graphene nanowalls[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(32): 25609-25615.
- [131] Li F, Xue H, Lin X Z, et al. Wearable temperature sensor with high resolution for skin temperature monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(38): 43844-43852.
- [132] Trung T Q, Ramasundaram S, Hwang B U, et al. An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable wearable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 502-509.
- [133] Song E H, Chen M H, Chen Z T, et al. Mn^{2+} -activated dual-wavelength emitting materials toward wearable optical fibre temperature sensor[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2166.
- [134] Liu H Y, Wang Y, Shi Z K, et al. Fast self-assembly of photonic crystal hydrogel for wearable strain and temperature sensor[J]. *Small Methods*, 2022, 6(7): 2270041.
- [135] Choe A, Yeom J, Shanker R, et al. Stretchable and wearable colorimetric patches based on thermoresponsive plasmonic microgels embedded in a hydrogel film[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(9): 912-922.
- [136] Li Q, Liu S T, Wang J L, et al. A biocompatible, self-adhesive, and stretchable photonic crystal sensor for underwater motion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(23): 9025-9034.
- [137] Heng W Z, Solomon S, Gao W. Flexible electronics and devices as human-machine interfaces for medical robotics [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2107902.
- [138] Yun S, Park S, Park B, et al. Polymer-waveguide-based flexible tactile sensor array for dynamic response[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4474-4480.
- [139] Kim T, Lee S D, Hong T, et al. Heterogeneous sensing in a multifunctional soft sensor for human-robot interfaces [J]. *Science Robotics*, 2020, 5(49): eabc6878.
- [140] Bai H D, Li S, Barreiros J, et al. Stretchable distributed fiber-optic sensors[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 848-852.