

碲酸盐玻璃及光纤的传感应用研究进展

刘 伟, 周 雪, 张 帆, 宋殿昌, 尹智远, 王 方, 张学楠, 程同蕾

(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, 沈阳 110819)

摘 要: 碲酸盐玻璃具有较宽传输窗口、低转变温度、高非线性折射率及良好的稀土溶解能力, 与其他玻璃体系相比在光纤激光器、放大器、非线性效应以及生化传感等领域表现出明显的优势。首先介绍了碲酸盐玻璃组分和制造工艺; 其次分析了玻璃的热稳定性、传输限制、温黏特性及机械性能; 然后总结了阶跃型和微结构型光纤预制棒的制备方法, 以及碲酸盐光纤的拉制工艺; 最后按照温度、磁场、应变、溶液折射率以及气体浓度等待测量分类, 综述了碲酸盐玻璃及光纤在生物化学、医疗设备和电力系统等领域的传感应用, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 碲酸盐玻璃; 光纤; 传感

中图分类号: TP212 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2326-12

网络出版时间: 2022-07-01



Progress on Tellurite Glass and Its Optical Fiber in Sensing Application

LIU Wei, ZHOU Xue, ZHANG Fan, SONG Dianchang, YIN Zhiyuan, WANG Fang, ZHANG Xuenan, CHENG Tonglei

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

Abstract: Tellurite glass can be used in fiber lasers, amplifiers, nonlinear effects and biochemical sensors due to its excellent features of wide transmission window, low transition temperature, high nonlinear refractive index and good rare-earth solubility. In this review, the composition and manufacturing process of tellurite glass were introduced. The thermal stability, optical transmission limit, temperature-viscosity characteristics and mechanical properties were analyzed. The preparation methods of step-index and microstructure optical fiber preforms and the drawing process of tellurite optical fibers were summarized. According to the measurement classification of temperature, magnetic field, strain, solution refractive index and gas concentration, the sensing applications of tellurite glass and its optical fibers in biochemistry, medical equipment and power system were represented, and their application prospects were also given.

Keywords: tellurite glass; optical fiber; sensor

软玻璃具有比传统石英玻璃更低的加工温度, 通过挤压玻璃坯料能够形成不同结构的横截面, 更加方便制备微结构光纤。此外软玻璃光纤的红外传输、高非线性及高增益等特性也是传统石英光纤设计所无法实现的^[1]。以硫系、氟化物及碲酸盐材料等为代表的软玻璃光纤作为光学成像、激光器、光纤放大器以及生化传感的信息传输媒介备受关注。其中, 硫系玻璃可透射高达 20 μm 及以上的光(取决

于成分), 具有高光学非线性, 是中红外传感应用的良好候选材料^[2-4]。然而硫系玻璃具有较低的热稳定性和机械性能, 且防潮性能较差, 因此限制了其应用。氟化物玻璃材料具有 0.2~7.0 μm 的宽透射窗口, 也常被用作稀土掺杂的主体^[5-7], 然而它们的化学稳定性差不适用于长时间的稳定测试。碲酸盐玻璃具有较宽的透射窗口、中等的玻璃化转变温度以及高稀土溶解度, 与氟化物和硫系玻璃相比提供了诱人

收稿日期: 2021-11-04。 修订日期: 2021-11-25。

基金项目: 国家自然科学基金(61475134, 61775032, 11604042)。

第一作者: 刘 伟(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 程同蕾(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-04. Revised date: 2021-11-25.

First author: LIU Wei (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2010270@stu.neu.edu.cn

Correspondent author: CHENG Tonglei (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chengtonglei@isc.neu.edu.cn

的折衷方案。从 1834 年^[8-9]首次发现碲氧化物潜在的玻璃形成能力至今, 国内外学者对于碲酸盐玻璃的研究已有 180 多年的历史, 人们研究了许多基于 TeO_2 主体的不同玻璃系统, 并在 20 世纪 90 年代首次报道了碲酸盐纤维的发展^[10]。到目前为止, 基于碲酸盐玻璃材料的温度、磁场、应变及折射率传感特性已经得到了广泛的研究, 碲酸盐光纤的独特性能为生物化学、医疗设备、电力系统等领域的传感应用提供了极大的优势与便利。

本工作首先介绍了碲酸盐玻璃合成、玻璃性质、预制棒制造与光纤拉制工艺, 然后综述了碲酸盐玻璃材料对于温度、磁场、应变、溶液折射率以及气体浓度等参量的传感应用, 最后对碲酸盐玻璃及光纤在传感领域的应用前景进行了展望。

1 碲酸盐玻璃

1.1 玻璃合成

碲酸盐玻璃是由 60%~90% (摩尔分数) 的 TeO_2 和多种第 2 组分(如 Na_2O 、 ZnO 、 Bi_2O_3 等碱金属氧化物)组成。玻璃组分的选择是一项非常重要的任务, 通常是许多因素之间的折衷。在 Stanworth^[11]对碲酸盐玻璃进行了开创性的系统工作后, 研究者指出 TeO_2 - BaO 、 TeO_2 - ZnO 和 TeO_2 - WO_3 是所有成分中具有宽玻璃形成区域的二元体系, 这意味着在玻璃成型区很容易找到具有良好热稳定性的玻璃成分。Wang 等^[10]对早期玻璃组分的研究中表明, 含有 BaO 或 WO_3 改性剂的玻璃具有良好的耐久性和稀土溶解性, 但它们的颜色呈黄色, 且由于存在碱性氧化物, 玻璃的化学稳定性较差。 ZnO - TeO_2 玻璃具有短波长紫外边缘和良好的化学稳定性, 但稀土溶解性较低, 可通过添加 Na_2O 来克服这一缺点, 在显著提高稀土溶解度的同时而不会影响其他两种性能。随着研究的深入, Li_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 或 Ag_2O 作为新的替代品以提高玻璃的稀土溶解能力, 而不会恶化紫外边缘和化学稳定性, 不同玻璃组分的性能对比如表 1 所示(X 表示除主体材料 TeO_2 外的多种第二组分)。

近年来随着各领域应用需求的不断提升, 基于不同组分的碲酸盐玻璃得到了深入研究。玻璃组分以二元系统为基础, 通过添加碱金属氧化物和其他常见成玻氧化物扩展到了三元或多元系统, 每一种玻璃系统都是以 TeO_2 为主体, 而其他氧化物则作为玻璃网络结构的修饰体和中间体。普遍认为碲酸盐玻璃网络的基本结构单元为 3 种形式: $[\text{TeO}_4]$ 双三

角锥、 $[\text{TeO}_3]$ 三角锥和 $[\text{TeO}_{3+\delta}]$ 多面体, 各单元之间以共顶点或共边长形式构成链状玻璃网络^[12]。碲酸盐玻璃由于其独特的网络结构和成键方式表现出优于其他玻璃体系的明显优势, 如良好的稀土离子溶解性、足够的玻璃稳定性、合理的光学损耗、良好的化学耐久性和机械强度等, 已经被广泛地应用于激光器、光纤放大器和生化传感等领域。

表 1 不同组分碲酸盐玻璃(100-x) TeO_2+x X 对比分析^[10]
Table 1 Comparative analysis of tellurite glasses (100-x) TeO_2+x X with different components^[10]

Mole fraction x/%	UV edge/nm	Durability (H_2O)	Rare earth solubility
15BaO	487	Good	Good
30WO ₃	458	Good	Good
10-15 alkali oxides	~370	Poor	Good
28ZnO	373	Good	Poor
20ZnO+5Na ₂ O	370	Good	Good
20ZnO+5K ₂ O	365	Good	Good

近年来基于不同组分配比^[13-18]采用熔融退火法制备的碲酸盐玻璃相继被报道, 且应用于不同领域。Fong^[13]等制备了组分为 Bi_2O_3 - Na_2O - TiO_2 - ZnO - TeO_2 的玻璃, 并研究了 Bi_2O_3 对玻璃光学性能的影响。研究结果表明玻璃的透明度随着 Bi_2O_3 含量增加逐渐下降, 玻璃稳定性的降低由多种因素导致: 强 TeO_4 单元分解为 TeO_{3+1} 多面体和 TeO_3 单元; 弱 $\text{Te}-\text{O}-\text{Bi}$ 键代替了强 $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ 键; 弱 $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ 键的形成。Hirdes 等^[14]制备了含有不同 Er_2O_3 浓度的碲酸锂玻璃, 样品透明、无气泡且呈橙红色。当掺杂浓度为 1% 时玻璃产生最大绿光发射, 颜色纯度为 89%, 荧光量子产率为 3.05%, 当浓度由 1% 增加到 5% 时, 发现了很强的浓度猝灭效应。Gowda 等^[15]制备了掺铈的碲酸盐玻璃, 阐述了 3 价铈离子对玻璃的结构和光谱性质等的影响, 玻璃样品具有非结晶性和均匀性。该研究证明了玻璃中存在 BO_4 的四极相互作用和 BO_3 的四极展宽, 并且揭示了在结构演化过程中只有少量 BO_4 转化为 BO_3 的事实。Elkhoshkhany^[16]制备了组分为 TeO_2 - Li_2O - ZnO - Nb_2O_5 - Er_2O_3 的碲酸盐玻璃, 样品无气泡、透明且均呈浅粉色。与其他玻璃相比, 该玻璃系统具有更高的分支比和辐射寿命。Dwaikat 等^[17]制备了不同配比的碲酸盐玻璃样品, 用作辐射屏蔽材料。含有等量硼和氧化碲的玻璃样品表现出最高的耐久性, 随着 MoO_3 的加入, 带隙和透射率等逐渐降低, 同时折射率、介电常数、反射损耗以及光学碱度等逐渐增强。Kang 等^[18]通过向 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ 玻璃系统中添加过渡金属氧化物 WO_3 、 MoO_3

和 V_2O_5 , 开发并研究了碘固定化基质。将玻璃前体混合物在 800 °C 置于氧化铝坩埚中熔化 1 h, 而不会显著损失构成玻璃的元素。固定化基质中的碘含量约为 13%~15% (按质量计)。通过产品一致性测试获得的所有元素的标准化释放量均低于 10^{-1} g/cm^2 , 符合相关规定。

传统的熔融退火法是最经典的碲酸盐玻璃制作工艺, 可以总结为以下几个步骤: 1) 按照组分配置原料; 2) 对研钵中的混合原料充分研磨; 3) 将原料放入马弗炉进行高温熔融; 4) 用坩埚钳将熔融玻璃液转移到退火炉内, 以释放内应力。碲酸盐玻璃在成型时经常遇到析晶、破碎、黏在磨具内无法取出等难题, 这与玻璃组分、制作环境、以及热处理温度息息相关。在整个过程中, 需要严格控制周围的气体气氛环境, 并选择合适的熔融退火程序。

1.2 玻璃特性

碲酸盐玻璃具有较宽的传输区域、良好的热稳定性、耐腐蚀性、较低的声子能量、以及高折射率和非线性折射率, 与其他玻璃材料相比在各方面表现出明显的优势, 各项性能比较如表 2 所示^[10,12,19–20]。碲酸盐玻璃的宽传输范围决定了其能够扩展到中红外的传感能力, 然而该特性会受到玻璃内金属离子、稀土离子和水杂质的影响, 其中水杂质主要以 $-OH$ 的形式存在, 它们很大程度上导致了玻璃从可见光到中红外的大范围衰减。研究表明羟基的基本振动是阻碍碲酸盐玻璃在 2~5 μm 区域传输的主要杂质, 且在 3~4 μm 波长范围内每百万分比浓度的峰值吸收高达 10 dB/m^[21–22]。如此宽的吸收范围是因为碲酸盐玻璃网络具有大量变形的 TeO_4 和

TeO_3 单元, 而羟基在这些复杂单元中占据了各种不同位置, 导致其与周围分子的结合强度变化较大。羟基的相关吸收限制了碲酸盐光纤在红外波段的传输, 因此, 消除羟基对于包括传感在内的各领域应用至关重要。

碲酸盐玻璃可通过控制合成条件(例如, 环境气氛、前体干燥)进行脱水, 或使用干燥添加剂(如 NaCl ^[22]、 NaF ^[23]、 ZnF_2 ^[24–26]或 ZnCl_2 ^[27–28]等)进行纯化, 也可以使用反应性气氛处理技术。碲酸盐玻璃材料的熔融退火必须在有氧和干燥的气氛下进行, 实验证明在氧气条件下, 环境水浓度被干燥小于 0.5×10^{-6} 时能够将羟基浓度有效降低 30 倍^[26,29], 因此碲酸盐玻璃的制备一般在手套箱中进行, 手套箱可以提供清洁的干燥气体环境以降低水污染。热处理通过将前体置于真空或干燥氧气流下促进脱水, 是最直接的除水方法, 此外也可以通过合成起始材料来达到这一目的。Mori^[30–31]等通过湿化学合成工艺制备高纯 TeO_2 原料并应用于光纤拉曼放大器以及掺铒光纤放大器研究, 与 $-OH$ 吸收相对应的吸收系数低至 0.001 cm^{-1} 。干燥添加剂一般选择卤素固体化合物, 在制备前与氧化物前体混合以实现玻璃纯化。卤化物在合成过程中与自由水或 $-OH$ 反应, 转化为挥发性化合物 HF 或 HCl , 然后在高温下从熔体中自然去除实现纯化目的。反应气氛处理通常在熔融过程中将卤素气体试剂加入合成气氛中以消除杂质, 对碲酸盐玻璃除杂常见的反应性气体为 Cl_2 ^[32]。卤素气体较难处理, 且会发生不必要的卤化反应形成卤氧化物玻璃, 因此该方法在碲酸盐玻璃脱水研究中较少使用。

表 2 碲酸盐、硫系、氟化物和石英玻璃的性质比较^[10,12,19–20]

Table 2 Comparison of properties of tellurite, chalcogenide, fluoride and silica glass^[10,12,19–20]

Property	Tellurite	Chalcogenide	Fluoride	Silica
Refractive index (n_D)	1.8–2.3	1.95–2.83	1.4–1.6	1.46
Nonlinear refractive index (n_2)/($\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	2.5×10^{-19}	10^{-18} – 10^{-17}	10^{-21}	10^{-20}
Transmission range/ μm	0.35–5	0.45–20	0.2–7	0.2–2.5
Highest phonon energy/ cm^{-1}	800	350	500	1 100
Abbe number (ν)	10–20	131–240	60–110	80
Fiber loss/(dB·km ⁻¹)	20	0.4	15–25	0.2
Longest fluorescent wavelength/ μm	2.8	7.4	4.4	2.2
Transition temperature (T_g)/°C	280–430	305–435	270–300	1 250
Thermal expansion/($10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$)	120–170	140	150	5
Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.5	4.5	5	2.2
Dielectric constant (ϵ)	13–35			4
Mechanical strength	Moderate	Low	Low	High
Solubility in water	$<10^{-2}$	$<10^{-4}$	Soluble	$<10^{-3}$
Toxicity	Security	High	High	Security

玻璃的热稳定性被众多研究者认为是决定玻璃性能以及成纤质量的关键因素,与玻璃组分、药品配比、以及稀土离子掺杂浓度等都密切相关。玻璃的热稳定性由玻璃析晶起始温度(T_x)及玻璃化转变温度(T_g)的差值来表征,反映了玻璃受剧烈温度变化而不被破坏的性能。一般认为当温差大于 100 °C 时,玻璃具有良好的热稳定性,易于制备成光纤。图 1 表示组分为 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (TZLL)的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的差热分析曲线^[33],该玻璃的 ΔT 值为 131.8 °C,高于氟化物^[34]、氟磷酸盐^[35]、氟氧化物^[36]、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{CO}_3$ ^[37]、 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ^[38]和 $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ^[39],具有良好的热稳定性,有利于光纤的拉制过程。

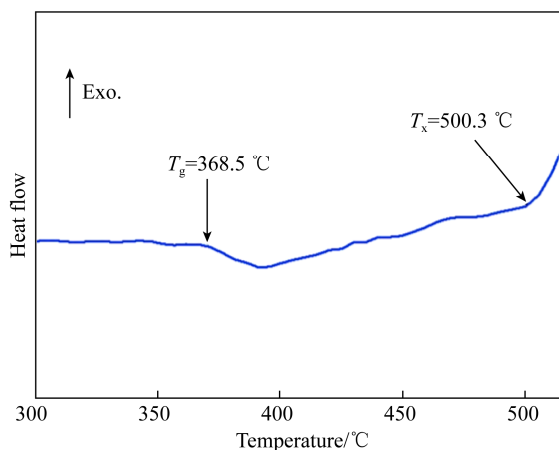


图 1 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 TZLL 玻璃的差热分析曲线^[33]
Fig. 1 DTA curve of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped TZLL glass^[33]

玻璃黏度与温度关系属于连续渐变过程,对玻璃制造和加工起着决定性作用,而且光纤拉制也是一个涉及高温下动态变形的过程,因此在玻璃制作过程中必须严格遵守温黏(温度-黏度)特性曲线,确定玻璃黏度和温度之间的关系。温黏曲线不仅可以得到适合的纤维拉伸温度,而且可以通过曲线斜率来评估玻璃的耐结晶能力。一般认为低温范围内,曲线平坦的玻璃比陡峭的玻璃更耐结晶。硅酸盐玻璃纤维拉丝所需黏度在 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右,而氟化物和碲酸盐玻璃的黏度可略高,为 $10^{5.5}\sim 10^{6.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右^[10]。

玻璃的机械性能也非常重要,在玻璃成型,光纤拉制,以及实际应用中均扮演着重要角色。碲酸盐玻璃具有适中的机械强度,与氟化物和硫系玻璃系统相比更具备应变传感能力,一直深受国内外研究者们的关注。Kraus 等^[40]的研究指出 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 玻璃光纤在惰性环境和水中的弯曲强度较高,优于氟化物光纤,且通过优化拉伸工艺有望得到进

一步提升。Khafagy 等^[41]对组分 $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 玻璃系统的研究表明,随着 Li_2O 含量的增加玻璃样品的平均交联密度和刚度降低,从而影响了玻璃的机械性能。Linganna 等^[42]的研究表明通过添加 ZnO 和 MoO_3 可增加桥氧贡献,从而提升玻璃基体的网络致密性。这些研究为碲酸盐纤维的制造与应变传感应用提供了极大的指导意义。

2 碲酸盐光纤

2.1 预制棒制备

碲酸盐光纤制造最重要的步骤是预制棒研制。

对于阶跃型玻璃预制棒的主要方法是铸造法(内置浇铸、旋转浇铸、吸铸等)。1982 年,Tran 等^[43]针对氟化物玻璃预制棒开发了旋转浇铸法,通过将旋转浇铸得到的高度同心玻璃管浸入纤芯熔体中,或者将纤芯熔体倒入管内退火得到预制棒。这种方法得到的预制棒具有高径向和纵向均匀性,可以选择性地控制纤芯/包层比,通过拉丝工艺实现长度超过 300 m 的光纤。而在此之前,针对低损耗氟化物玻璃预制棒的制作一直采用内置铸造法^[44],通过翻转变模具将中心未凝固的包层熔体流出,随后浇铸纤芯熔体于包层管中实现预制棒的制备。这种工艺制造的预制棒纤芯部分沿纵向显示锥形,很难得到均匀芯径的长纤维,对应的光纤长度被限制在 50 m 左右。1987 年,Sakaguchi 等^[45]提出了一种改进的内置铸造技术,用于获得对应于 200 m 或更长纤维长度的预制棒。步骤如下:1) 将包层玻璃熔体倒入圆柱形模具中;2) 按顺序浇铸纤芯熔体;3) 将未固化的包层熔体从模具底部排出。纤芯熔体沿模具轴线被拉入包层玻璃中,形成芯部。在制作单模光纤预制棒时须注意控制尺寸精度,并确定足够厚的包层以减少额外损耗。为此,Ohishi 等^[46]提出了吸铸工艺。首先将包层熔体倒入底部有储液罐的特殊柱形模具中,在包层完全凝固之前将芯熔体浇铸在包层熔体上,包层玻璃随温度冷却发生体积收缩,引起了纤芯玻璃沿轴向的吸力流,最后获得了均匀的纤芯/包层比。在这种制造技术中包层管内表面不暴露于气氛中,避免了羟基污染,这与内置铸造或旋转铸造方法不同。以上制备方法是针对低损耗氟化物单模光纤提出来的,但也完全适用于碲酸盐及其他材料的软玻璃光纤制作。

微结构玻璃预制棒的经典方法有铸造法、堆叠法、挤压法和超声打孔法。超声打孔法和堆叠法在加工过程中容易在空气孔引入表面缺陷和水杂质,

而且制造过程中玻璃易碎,具有一定的难度。铸造法制作微结构预制棒与阶跃型的情况类似,一般需要定制特殊截面结构的模具,通过旋转浇铸/普通浇铸制作玻璃管/棒,然后将管棒组装以实现目标结构预制棒的制造^[47–48]。模具结构应不同需求而定,设计相对自由。挤压法用于制造预制棒的传统方法,用挤压法制作微结构玻璃预制棒时,坯料通常在挤出前加热以增加其塑性^[49]。主要有直接挤压和反向挤压2种不同方式,如图2所示。在直接挤压过程中(参见图2a),坯料1在容器6内压缩并被冲头4挤压流过模具3,预制棒截面结构由模具形状决定。在此过程中,冲头和挤压出的玻璃棒沿同一方向移动。对于反向挤压(见图2b),在前面支撑模具的空心冲头压在坯料上,且挤压出的玻璃棒与其相反移动。这种方法中坯料和容器壁之间没有相对运动,与直接挤出相比所需压力更低,流动模式更简单。然而技术要求相对较高,仅在特殊情况下使用。

2.2 光纤拉制

光纤拉制是1个将预制棒直径从几十毫米减小到几百微米的过程。压缩比是制造过程中必须考虑的关键参数。一次制备的预制棒通常需要插入匹配的外套管制备二次预制棒,然后拉制成目标芯径的光纤。多次拉制可以减小纤芯与包层尺寸的比例,避免纤维中的孔隙形成,并且减小预制棒中的压力。

图3展示了管棒牵引技术制作阶跃型碲酸盐光纤的具体流程,预制棒的制作采用吸铸法和旋转浇铸法相结合,熔融及浇铸过程中所有操作都是在清

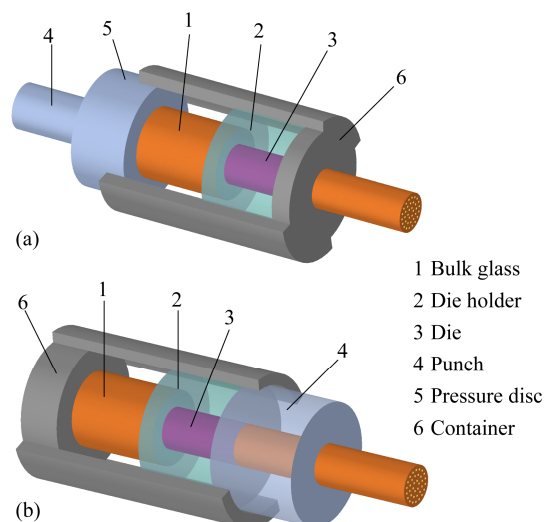


图2 (a)直接挤压和(b)反向挤压法制作微结构玻璃预制棒的示意图^[49]

Fig. 2 Schematic diagram of (a) direct extrusion and (b) reverse extrusion to make microstructure glass preforms^[49]

洁的干燥气体气氛中进行的。一次预制棒使用吸铸法进行制备,而外套管使用旋转浇铸法制备。当退火炉温度降至室温时,取出预制棒和外套管进行表面抛光处理。然后将一定纤芯/包层比例的预制棒插入外套管内组装成二次棒,并送入光纤拉丝塔拉制形成碲酸盐玻璃光纤。要注意的是用于制作纤芯与包层的碲酸盐玻璃必须具有相匹配的热膨胀系数、软化温度以及机械性能,这样可以避免光纤拉制过程中纤芯与包层界面的破裂。

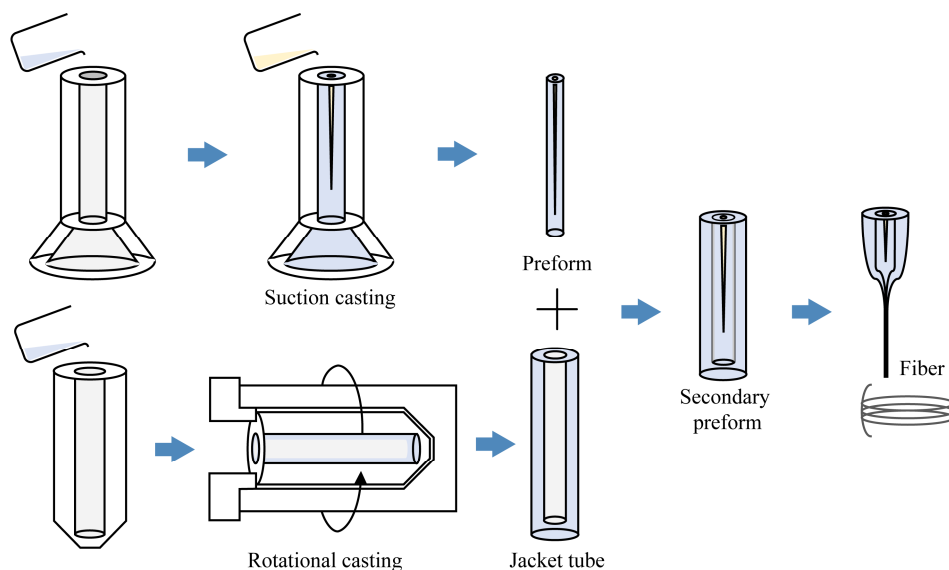


图3 吸铸法和旋转浇铸法结合制造碲酸盐光纤的流程

Fig. 3 Process of combining suction casting and rotational casting to manufacture tellurite optical fibers

管棒牵引技术同样适用于微结构光纤的制造。2013 年, Cheng 等^[47]设计并制作了七芯碲酸盐玻璃光纤, 7 个高折射率纤芯是由 $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (TLWMN) 玻璃制成, 而低折射率包层由 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (TZNL) 玻璃制成, 两种玻璃材料具有相似的机械性能和相同的光纤拉制温度 (370°C), 具体制作流程如图 4 所示(蓝色箭头所引插图均为实物图)。通过普通浇铸法制备 TLWMN 玻璃棒, 旋转浇铸法制备圆形和六角 TZNL 玻璃管, 将组装并拉细的预制棒(图 4f)插入匹配的玻璃夹套管后拉制成纤维。夹套管可以减小纤芯与包层的尺寸比例, 避免了纤维中孔隙的形成, 减小了预制棒中的压力。七芯碲酸盐光纤的每个纤芯都能支持在近红外和中红外的单模传输, 与单芯光纤相比表现出新颖的色散, 当输入光在不同纤芯组合中耦合时, 产生显著的空间干涉条纹, 可以用作相干光源。

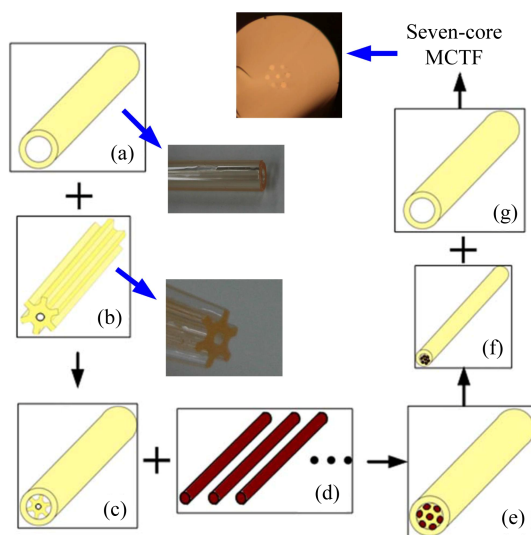


图 4 七芯碲酸盐光纤的制造示意图^[47]

Fig. 4 Schematic diagram for the fabrication of seven-core tellurite fiber^[47]

图 5 显示了使用挤压法制作悬浮芯碲酸盐光纤的流程^[50]。首先, 采用传统的浇铸法制造直径为 29 mm、高度约 35 mm 的圆柱形玻璃坯料, 通过挤压法制作带有特殊气孔结构的预制棒, 然后将预制棒拉制成细条进一步插入外套管内, 最终被拉制成悬浮芯纤维。如果纤维拉伸最后一步的压缩比在 100~200 范围内, 则最终芯径将在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $2\ \mu\text{m}$ 之间, 且制备的纤维通常超过 100 m。对于这种小芯径尺寸, 引导模式能够从纤芯扩散到空气孔中, 实现光与物质的相互作用, 从而能够开发出基于倏逝场原理的高灵敏度光纤传感器。

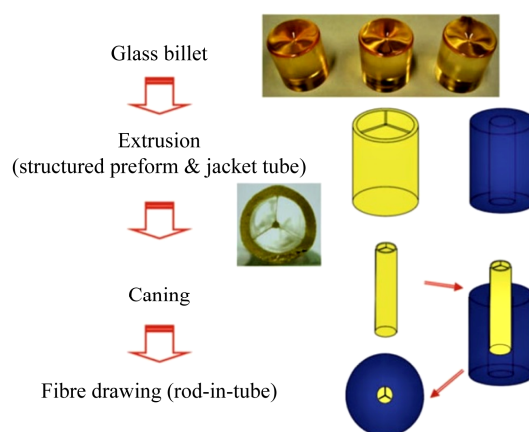


图 5 挤压法制造悬浮芯碲酸盐光纤的流程^[50]

Fig. 5 Flow chart of manufacturing suspended core tellurite fiber by extrusion method^[50]

3 碲酸盐玻璃及光纤的传感应用

碲酸盐玻璃系统由于高折射率、高稀土溶解度、耐腐蚀性、低熔化温度及良好的红外传输特性等被广泛的应用于生物化学(如溶液折射率标定、气体浓度检测和温度实时探测)、医疗设备(如电磁感应)和周界安防(如分布式应变测量)等众多领域的传感, 本章根据温度、磁场、应变、溶液折射率和气体浓度等待测量的分类综述了碲酸盐玻璃及光纤的传感应用。

3.1 温度测量

为了满足实际的传感应用需求, 研究者们利用碲酸盐玻璃及其光纤的独特优势, 相继提出了基于布里渊频移^[51]、上转换发光^[33, 52-58]、以及干涉^[59-60]原理的温度传感器。与低背景损耗的石英单模光纤相比, 碲酸盐玻璃光纤具有更高的 Brillouin 增益, 因此通过检测光纤内的 Brillouin 频移可以实现高分辨率的温度传感应用。碲酸盐玻璃具有低声子能量、低熔点、高稀土溶解度和高上转换效率, 是增强稀土离子上转换发光常用的宿主介质^[52-54]。上转换荧光强度比技术(FIR)指出, 宿主介质温度会影响热耦合发射能级的粒子数分布, 从而改变稀土离子的上转换发光强度。通过监测两个特定波段的荧光发射强度比实现对周围环境的温度传感。基于 FIR 技术的温度传感器抗干扰能力较强、信号处理简便、成本低而且测量精度高。光纤干涉型温度传感器将传统的多光路或双光路干涉结构集成于单根光纤内部, 通过测量干涉光谱解调出外界温度的变化信息。基于碲酸盐光纤的干涉型温度传感器结构紧凑、制作简单、灵敏度高、响应快且可远程监测, 具有一

定的研究价值。

碲酸盐光纤的 Brillouin 增益系数为 1.7×10^{-10} m/W, 大约是标准二氧化硅纤维的 20 倍。Mizuno 等^[51]根据此特性研究了碲酸盐光纤中 Brillouin 频移对温度的依赖性, 并讨论了其用于分布式温度传感系统的潜在性能。研究表明碲酸盐光纤的 Brillouin 频移随温度升高而向低频移动, 敏感系数为 -1.14 MHz/K。Schartner 等^[55]报道了一种基于尖端涂层上转换发射的点温度传感器。浸涂技术允许同时制造多个传感器, 而且将温度敏感区域限制在光纤端面上的局部位置。该传感器在 $23 \sim 39$ °C 的生物相关温度范围内的分辨率约为 $0.1 \sim 0.3$ °C, 制作方法如图 6 所示, 商用多模光纤尖端被浸入 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂钠碲酸盐玻璃熔体中, 在短暂时间后 $2.2 \mu\text{m}$ 厚的玻璃涂层被集成在多模光纤尖端, 由于玻璃熔融温度远低于石英纤维的软化点, 因此没有观察到纤维的变形。 Er^{3+} 受到近红外辐射激发时表现出很强的上转换荧光发射, 而 Yb^{3+} 具有较大的吸收截面, 可以增强上转换发射强度并降低激光二极管的泵浦功率。Yang^[33]的研究中表明, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 碲酸盐玻璃不仅具有更高的玻璃转变温度, 而且组分中的 ZnF_2 可以达到消除羟基的目的, 是用作 FIR 温度传感的理想材料。近年来, 随着碲酸盐玻璃制作工艺的进步, 基于微球结构^[56]的温度传感技术被提出, 微球结构使得传感器制作简单、成本低、易集成, 使用近红外光源直接泵浦能够实现基于 FIR 技术的高灵敏度温度传感。Musolino^[57]将碲酸盐玻璃的 FIR 技术用于小鼠活体脑温度测量, 探针尖端尺寸较小, 适用于体内温度的长期测量。该

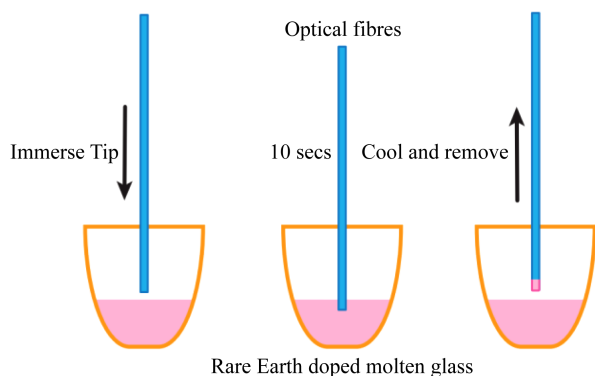


图 6 纤维涂层法: 将纤维尖端短暂浸入熔融玻璃中, 硅纤维端面上形成薄层活性温度敏感的碲酸盐玻璃^[55]

Fig. 6 Fiber coating method, in which the fiber tip is briefly immersed within the molten glass to form a thin layer of active temperature-sensitive tellurite glass on the end face of the silica fiber^[55]

成果展示了临床前测量大脑温度的初步结果, 可用于其他神经记录设备的原位测量。

将传统的干涉结构集成于单个光纤内部可以实现结构紧凑的温度传感器。由于热光效应和热膨胀效应, 光纤材料折射率、直径和长度随着温度的变化发生改变, 从而引起了干涉光谱的变化, 通过监测特征峰/谷的波长或强度变化可以实现对温度信息的解调。本课题组基于 Fabry-Perot 干涉原理设计了一种光纤尖端结构的微型化温度传感器^[59], 其制作方法、传感原理以及显微结构如图 7 所示。该传感器由碲酸盐玻璃($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$)微腔和商用多模光纤组成, 在 $20 \sim 170$ °C 的宽测量范围内表现出近似的温度灵敏度(0.062 nm/°C)和良好的线性度($R^2=0.999\ 82$)。此外基于多模干涉原理将碲酸盐微结构光纤($\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$)夹在传统石英光纤之间制造了高灵敏度温度传感器^[60]。碲酸盐微结构光纤纤芯直径为 $4.2 \mu\text{m}$, 周围由规则分布的 4 个大孔构成, 具有高热光系数的甘油被填充到气孔中作为热介质以增强光纤的温度传感能力。该传感器在 $1.95 \mu\text{m}$ 附近的工作波长处灵敏度高达 0.273 nm/°C, 实现了近红外波长范围内的高性能温度传感。

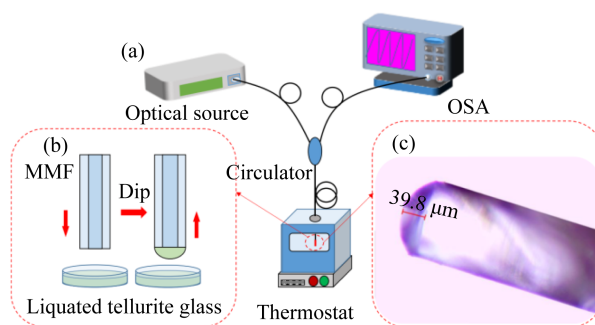


图 7 温度传感器的(a)实验装置、(b)制造工艺和(c)显微照片
Fig. 7 (a) Experimental setup, (b) fabrication process and (c) micrograph of the temperature sensor.

3.2 磁场测量

磁场检测在电力系统维护、医学检测、环境保护等领域具有重要的研究价值, 基于 Faraday 旋转效应的光纤磁场传感器不依赖于磁敏材料, 纤维既是传光媒介又是传感单元, 测量非常便捷。法拉第旋转效应是 1 种磁光效应, 其中介质中的光波与磁场相互作用, 导致偏振面旋转, 而旋转角度与磁场强度、介质长度和 Verdet 常数有关。碲酸盐玻璃在 633 nm 处的典型 Verdet 常数为 $28 \text{ rad} \cdot (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$ ^[61-63], 比硅玻璃的 $3.9 \text{ rad} \cdot (\text{T} \cdot \text{m})^{-1}$ ^[64]高出近 1 个数量级, 而且作为抗磁性材料不受温度影响, 因此是磁场传感

的良好候选材料。不同成分的碲酸盐玻璃在 550~950 nm^[61]、700~1 060 nm^[62]和 450~1 561 nm^[65]范围内的 Verdet 常数已得到了充分的研究。通过改变玻璃样品的组分, 比如调整 Zn、Mo、W 和 La 氧化物的浓度可以改变 Verdet 常数^[66-69], 从而影响碲酸盐玻璃及光纤的磁场传感特性。

通过理论计算发现 $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 组分的无芯光纤由于其更高的 Verdet 常数, 可以实现高灵敏度的磁场测量^[70]。对于均匀和非均匀磁场测量的最高灵敏度分别达到 22 rad/T 和 19.1 rad/T。基于法拉第旋转效应的磁场传感器利用偏振器来确定旋转角度, 难以确保精确测量, 为实

验带来了诸多不便, 而偏振敏感的干涉结构有望提高磁场传感优势。因此提出了基于碲酸盐光纤 Sagnac 干涉仪的新型磁场传感系统^[71], 如图 8 所示。该传感系统在 0~0.038 T 的测量范围内灵敏度高达 135.1 nm/T, 测量精度为 1.47×10^{-4} T, 具有良好的重复性和稳定性。此外, 磁场传感原理可以延伸到对电流的检测。Chen 等^[72]制备了用于磁光电流传感的抗磁性 $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ 玻璃和光纤, 使用光电探测器和自制硬件测试了它们对于电流变化的灵敏度, 在 0~30 A 线性响应范围内的灵敏度分别为 6.24 和 6.71 nW/A。同时研究了温度对于块状玻璃电流传感的影响, 验证了碲酸盐玻璃的抗磁性。

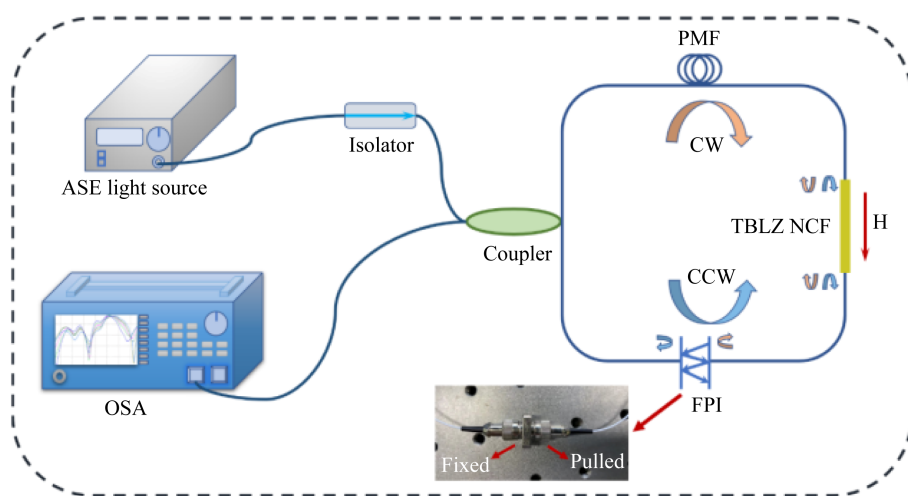


图 8 基于碲酸盐光纤 Sagnac 干涉仪的磁场传感系统

Fig. 8 Magnetic field sensing system based on tellurite fiber Sagnac interferometer

3.3 应变测量

光纤对于拉伸、弯曲、扭矩、压力等的检测对待测光纤的机械性能要求较高, 而碲酸盐光纤相对脆弱, 无法满足大范围内的动态应变测量, 而且与石英光纤之间的稳定拼接及微型化封装存在难度, 这限制了碲酸盐光纤在应变传感方面的应用。尽管如此, 仍有研究表明^[73-74]碲酸盐光纤在应变传感方面表现出巨大优势。此外通过特殊的拼接封装方法能够实现碲酸盐光纤的分布式应变测量。Li 等^[73]通过精确调整单模熔接机的电弧位置和拼接参数, 使用非对称熔接技术制作了基于碲酸盐光纤的 Fabry-Perot 腔, 并且测量了其应变敏感性。该组分碲酸盐光纤在中心波长 1 540 nm 处的应变敏感性和杨氏模量平均值分别为 $(5\ 600 \pm 200) \times 10^3$ rad/m 和 (37 ± 3) GPa。Mizuno^[74]采用具有高 Brillouin 增益的碲酸盐光纤进行了分布式应变测量, 结构如图 9 所示。在碲酸盐光纤和石英光纤之间插入色散补偿光纤以

实现良好的模式匹配, 碲酸盐光纤长度为 3.7 m, 通过倾斜 V 型槽与色散补偿光纤连接, 尾部弯曲以抑制 Fresnel 反射。Brillouin 频移随着应变的增加向低频移动, 且表现为 -0.023 Hz 的负相关性, 最终以 6 mm 的标称空间分辨率成功检测了 1 cm 的应变施加部分。

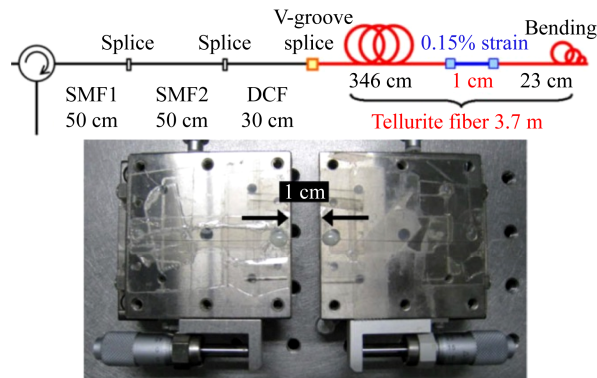


图 9 分布式测量光纤结构和应变施加部分的照片^[74]

Fig. 9 Fiber structure for distributed measurement and photo of the strain-applied section^[74]

3.4 溶液测量

目前为止,已经相继报道了软玻璃材料基于荧光效应和倏逝场原理对氯仿^[75]、丙酮^[76–77]、甲醇^[78–79]及乙醇^[76]等的浓度检测。碲酸盐玻璃具有高稀土溶解度、宽传输范围和高折射率,在溶液浓度(折射率)测量方面具有潜在的应用价值。Ruan^[78]等研究了碲酸盐玻璃微球的折射率传感特性,表征了回音壁模式(WGM)共振位移与溶液折射率变化的函数关系。使用灯丝加热和激光照射制作了不同尺寸的稀土掺杂碲酸盐玻璃微球,如图 10 所示。在甲醇中的微球(品质因子高达 45 000)实现了 WGM 调制的绿色和红色上转换光谱,折射率传感灵敏度为 7.7 nm/RIU。理论计算表明,高折射率碲酸盐微球更适合检测小于 50 nm 的纳米颗粒,而低折射率二氧化硅微球更适合检测外部折射率的均匀变化以及大于 50 nm 的纳米颗粒。通过高功率 CO₂ 激光降低光纤损耗和减小球体尺寸能够提高品质因子,使高折射率玻璃微球成为折射率或纳米颗粒检测的有效手段。

WGM 谐振腔用于折射率测量是基于倏逝场原理,当腔体周围介质的折射率发生变化或表面吸附纳米颗粒和生物分子时,倏逝波的强度将发生改变,从而引起光谱谐振峰的偏移。众所周知,光学微腔超高的品质因子和极小的模式体积使得其被广泛的应用于生化传感、激光器和非线性等领域,而高折射率的碲酸盐玻璃微球能够增加模式限制,在实现高品质因子的同时降低模式体积,在球体表面形成强场强,能够提高对溶液或生物分子浓度检测的灵敏度。

3.5 气体测量

激光吸收光谱法基于分子光谱的物种特异性,能够进行高度定量和选择性的气体检测,是用于痕量气体检测的有效手段。许多气体分子在 2.5~13.0 μm 间的中红外光谱区域具有强吸收带,且中红外吸收

强度通常比近红外吸收强度高 2~3 个数量级,这种分子指纹光谱区域可以被中红外激光轻易地检测到。Yao 等^[80]报道了使用量子级联激光器和碲酸盐空心反谐振光纤(70TeO₂-13ZnO-10BaO-7K₂O)进行气体检测的中红外吸收光谱系统。反谐振光纤由挤压法和后续纤维拉伸制成,在纤维表面涂覆氟化乙烯丙烯聚合物以增强机械强度。在 5.26 μm 处的激光发射被耦合到 21 cm 长的反谐振光纤,利用 1 900.08 cm⁻¹ 处的强吸收线实现了一氧化氮气体的浓度检测,在 30 s 积分时间内的最低检测限达到 6×10⁻¹²,当在光纤 2 端施加 11 kPa 的压差时,响应时间仅为 0.3 s。该红外吸收光谱系统适用于开发体积小、响应快、灵敏度高的光学气体传感器。

利用碲酸盐玻璃材料的电学特性能够实时地监测不同气体的周期性切换。Mori^[81]等研究了 V₂O₅-R-TeO₂ (R=Sb₂O₃、SnO、Bi₂O₃ 和 ZnO)玻璃体系中的电学性质,表明导电性是由离子间的小极化子跳跃引起的。此外,Fe₂O₃-TeO₂ 玻璃的电导率比 Fe 含量相同的硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐玻璃的电导率高几个数量级,这种显著优势被推测是 TeO₄ 基团的未共享电子对不参与键合导致的。当氧扩散到玻璃中时将捕获导电电子,导致氧扩散层中金属离子化合价变化,样品的电导率随着时间的推移而逐渐降低,该气敏机理使得碲酸盐玻璃具备对气体气氛实时监测的能力。Chakraborty^[82]等提出一种三元铁-碲酸盐玻璃体系(15Fe₂O₃-5Sb-80TeO₂),通过对比研究发现该玻璃具有较其他玻璃系统更高的直流电导率,在 503 K 高达 1.39×10⁻⁵ S cm⁻¹。在 598 K 温度下的氧气灵敏度为 8.1。Sakata^[83]等制备了组分为 Fe₂O₃-TeO₂ 和 Fe₂O₃-Al-TeO₂ 的半导体玻璃并研究了其氢气传感特性。对于氢气和空气的周期性切换,两种样品在 598 K 下的电导率表现出重复性变化,测量灵敏度分别为 10.6 和 9.3,实验证明铁-碲酸盐玻璃具有氢气传感能力。

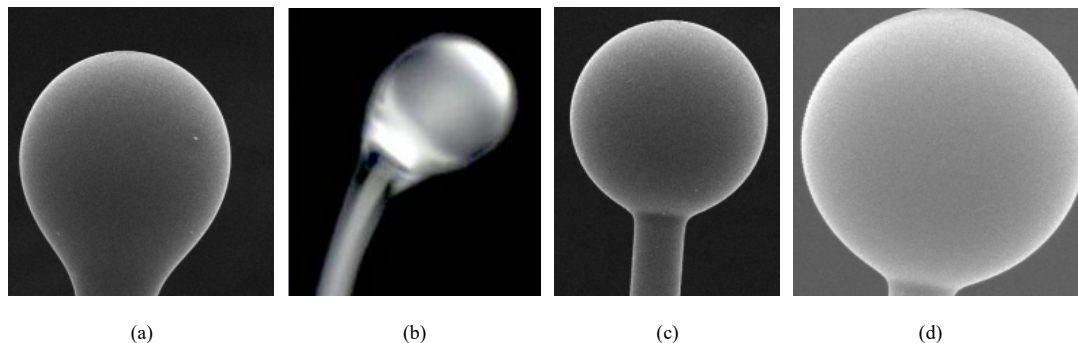


图 10 Er-Yb 共掺碲酸盐玻璃微球^[78]

Fig. 10 Er-Yb co-doped tellurite glass microspheres^[78]

4 结束语

碲酸盐玻璃具有较宽传输范围、高(非线性)折射率、较低声子能量、高稀土溶解度、良好的热稳定性和耐腐蚀性, 是生物化学、医疗设备、电力系统和周界安全等众多领域的理想传感介质。其传感能力是通过表征外界待测量(如温度、磁场、折射率和应变等)与特征物理量之间的响应关系来实现的, 同其他玻璃材料相比提供了一种诱人的折衷方案。基质材料的选择、清洁的干燥气体环境以及温度程序调试等是合成高性能碲酸盐玻璃的关键, 玻璃良好的热稳定性和机械强度等特性是控制光纤的前提。从玻璃合成到预制棒制备, 再到光纤控制的整个流程中, 适当的材料配比能够使光纤特性得到充分调整, 以满足于不同的传感应用需求。尽管碲酸盐玻璃及光纤在各领域的传感应用已经被相继报道, 但是在实际应用环境中仍然受限。在接下来的研究中, 需要通过优化玻璃除杂工艺来消除光学损耗带来的限制, 研制出满足红外应用需求的商业化碲酸盐光纤。对预制棒制备或拉丝工艺的创新能够探索得到不同类型的微结构光纤以满足特定的应用需求。与其他功能型材料的结合有望实现集多种功能于一体的功能型碲酸盐纤维。从基质材料和涂覆工艺出发提升光纤的机械强度如抗拉伸和抗弯曲性能等, 可以实现大范围内的动态应变测量, 将碲酸盐光纤应用于复杂环境中的检测。选择合适的封装技术实现碲酸盐玻璃及光纤传感元件的微型化和智能化, 甚至可以发展成为可穿戴的智能织物。

参考文献:

- [1] 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, Ponta Delgada, Portugal, IEEE, 2009.
- [2] ZHANG X H, BUREAU B, LUCAS P, et al. Glasses for seeing beyond visible[J]. *Chem Eur J*, 2008, 14(2): 432–442.
- [3] 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]. *J Mater Res*, 2007, 22(4): 1098–1104.
- [4] MARKOS C, BANG O. Nonlinear label-free biosensing with high sensitivity using As_2S_3 chalcogenide tapered fiber[J]. *J Lightwave Technol*, 2015, 33(13): 2892–2898.
- [5] POPE C L, REDDY B R, NASH-STEVENSON S K. Efficient violet upconversion signal from a fluoride fiber doped with erbium[J]. *Opt Lett*, 1997, 22(5): 295–297.
- [6] SANDROCK T, DIENING A, HUBER G. Laser emission of erbium-doped fluoride bulk glasses in the spectral range from 2.7 to 2.8 μm [J]. *Opt Lett*, 1999, 24(6): 382–384.
- [7] LI J, WANG L, LUO H, et al. High power cascaded erbium doped fluoride fiber laser at room temperature[J]. *IEEE Photon Tech L*, 2016, 28(6): 673–676.
- [8] BERZELIUS J. Tellurite glasses[J]. *Annal Phys Chem*, 1834, 32: 577.
- [9] LENHER V, WOLESENSKY E. A study of the metallic tellurites[J]. *J Am Chem Soc*, 1913, 35(6): 718–733.
- [10] WANG J S, VOGEL E M, SNITZER E. Tellurite glass: A new candidate for fiber devices[J]. *Opt Mater*, 1994, 3(3): 187–203.
- [11] STANWORTH J E. Tellurite glasses[J]. *Nature*, 1952, 169: 581–582.
- [12] 刘金麟. 碲钼铋/碲钼铋玻璃形成, 结构和近中红外发光特性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LIU Jinlin. The study on glass formation, structure and near/mid-infrared luminescence properties of zinc-molybdenum/tantalum-tellurite glass (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [13] FONG W L, BASHAR K A, BAKI S O, et al. Thermal, structural and optical properties of Bi_2O_3 – Na_2O – TiO_2 – ZnO – TeO_2 glass system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 555(2): 120621.
- [14] HIRDESH, ATUL KHANNA. Optical and thermal properties of luminescent Er^{3+} -doped lithium tellurite glasses[J]. *Phase Transit*, 2021, 94(11): 856–870.
- [15] GOWDA G, DEVARAJA, ERAIAH B, et al. Structural, thermal and spectroscopic studies of europium trioxide doped lead boro-tellurite glasses[J]. *J Alloy Compd*, 2021, 871(1): 159585.
- [16] ELKHOSHKHANY N, MARZOUK S Y, MOATAZ N, et al. Structural and optical properties of TeO_2 – Li_2O – ZnO – Nb_2O_5 – Er_2O_3 glass system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 500: 289–301.
- [17] DWAIKAT N, SAYYED M I, MHAREB M, et al. Durability, optical and radiation shielding properties for new series of boro-tellurite glass[J]. *Optik*, 2021, 245: 167667.
- [18] KANG H W, CHOI J H, LEE K R, et al. Addition of transition metal oxides on silver tellurite glass for radioactive iodine immobilization[J]. *J Nucl Mater*, 2021, 543: 152635.
- [19] 周雪, 闫欣, 张学楠, 等. 软玻璃光纤在生物传感领域应用的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516019.
ZHOU X, YAN X, ZHANG X, et al. Laser Optoelectron Power (in Chinese), 2021, 58(15): 1516019.
- [20] JHA A, RICHARDS B D O, JOSE G, et al. Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications[J]. *Int Mater Rev*, 2012, 57(6): 357.
- [21] FENG X, FLANAGAN J C, FRAMPTON K E, et al. Developing single-mode tellurite glass holey fiber for infrared nonlinear applications[J]. *Adv Sci Technol*, 2008, 55: 108–117.
- [22] FENG X, SHI J, SEGURA M, et al. Halo-tellurite glass fiber with low OH content for 2–5 μm mid-infrared nonlinear applications[J]. *Opt Express*, 2013, 21(16): 18949–18954.
- [23] ZHAN H, SHI T, ZHANG A, et al. Nonlinear characterization on mid-infrared fluorotellurite glass fiber[J]. *Mater Lett*, 2014, 120: 174–176.
- [24] O'DONNELL M D, MILLER C A, FURNISS D, et al. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 331(1): 48–57.
- [25] YUE J, XUE T, HUANG F, et al. Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 408: 1–6.

- [26] SVELI I, DESEVEDAVY F, JULES J C, et al. Management of OH absorption in tellurite optical fibers and related supercontinuum generation[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(8): 1595–1599.
- [27] SAHAR M R, JEHB U A K, KARIM M M. $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ glasses for IR transmission[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 213: 164–167.
- [28] SAHAR M R, NOORDIN N. Oxychloride glasses based on the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 184: 137–140.
- [29] EBENDORFF-HEIDEPRIEM H, KUANG K, OERMANN M R, et al. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(4): 432–442.
- [30] MORI A. Tellurite-based fibers and their applications to optical communication networks[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2008, 116(10): 1040–1051.
- [31] DÉSÉVÉDAVY F, STRUTYNSKI C, LEMIERRE A, et al. Review of tellurite glasses purification issues for mid-IR optical fiber applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 4017–4034.
- [32] JOSHI P, RICHARDS B, JHA A. Reduction of OH^- ions in tellurite glasses using chlorine and oxygen gases[J]. *J Mater Res*, 2013, 28(23): 3226–3233.
- [33] YANG K, XU R, MENG Q, et al. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ glass with a high fluorescence intensity ratio for an all-fiber temperature sensor[J]. *J Lumin*, 2020, 222: 117145.
- [34] QI F, HUANG F, LEI R, et al. Emission properties of 1.8 and 2.3 μm in Tm^{3+} -doped fluoride glass[J]. *Glass Phys Chem*, 2017, 43(4): 340–346.
- [35] LI R, TIAN C, TIAN Y, et al. Mid-infrared emission properties and energy transfer evaluation in Tm^{3+} doped fluorophosphate glasses[J]. *J Lumin*, 2015, 162: 58–62.
- [36] MA Y, WANG X, ZHANG L, et al. Increased radiative lifetime of $\text{Tm}^{3+}:\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ transition in oxyfluoride tellurite glasses[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 64: 262–266.
- [37] TANG W, TIAN Y, LI B, et al. Effect of introduction of TiO_2 and GeO_2 oxides on thermal stability and 2 μm luminescence properties of tellurite glasses[J]. *Ceram Int*, 2019, 45: 16411–16416.
- [38] HE J, ZHAN H, LIN A. Solid-core bismuth-tellurite glass fiber with low propagation loss and high nonlinearity[J]. *Mater Res Bull*, 2020, 122: 110619.
- [39] TU Y, ZHAO S, HE D, et al. A portable all-fiber thermometer based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technique in rare earth doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glass[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 7063–7069.
- [40] KRAUS J, BRUSCHI C, CHIERICI E, et al. Bending strength and fractographic analysis of zinc tellurite glass modified optical fibres[C]//Optical Fiber and Fiber Component Mechanical Reliability and Testing II, San Jose CA(US), 2002: 30–39.
- [41] KHAFAGY A H, EL-ADAWY A A, HIGAZY A A, et al. Studies of some mechanical and optical properties of: $(70-x)\text{TeO}_2+15\text{B}_2\text{O}_3+15\text{P}_2\text{O}_5+x\text{Li}_2\text{O}$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(27): 3152–3158.
- [42] LINGANNA K, PARK J, JU H C. Effect of ZnO and MoO_3 addition on thermal and mechanical properties of tellurite glasses[J]. *Phys status solidi*, 2019, 216(14): 1801013.
- [43] TRAN D C, BURKU M J, SIEGEL G H. Fluoride glass preforms prepared by a rotational casting process[J]. *Electron Lett*, 1982, 18(15): 657–658.
- [44] MITACHI S, MIYASHITA T, KANAMORI T. Fluoride-glass-cladded optical fibres for mid-infra-red ray transmission[J]. *Electron Lett*, 1981, 17(17): 591–592.
- [45] SAKAGUCHI S, TAKAHASHI S. Low-loss fluoride optical fibers for midinfrared optical communication[J]. *J Lightwave Technol*, 1987, 5(9): 1219–1228.
- [46] OHISHI Y, SAKAGUCHI S, TAKAHASHI S. Transmission loss characteristics of fluoride glass single-mode fibre[J]. *Electron Lett*, 1986, 22(20): 1034–1035.
- [47] CHENG T, DUAN Z, GAO W, et al. A novel seven-core multicore tellurite fiber[J]. *J Lightwave Technol*, 2013, 31(11): 1793–1796.
- [48] CHENG T, XUE X, DENG D, et al. Fabrication and characterization of a three-core chalcogenide-tellurite hybrid optical fiber[J]. *Opt Commun*, 2015, 341: 252–256.
- [49] ROEDER E. Extrusion of glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1971, 5(5): 377–388.
- [50] RIVERA V A G, MANZANI D. Technological advances in tellurite glasses[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2017: 220–221.
- [51] MIZUNO Y, HE Z, HOTATE K. Dependence of the Brillouin frequency shift on temperature in a tellurite glass fiber and a bismuth-oxide highly-nonlinear fiber[J]. *Appl Phys Express*, 2009, 2(11): 112402.
- [52] LEAL J, NARRO-GARCÍA R, FLORES-DE LOS RÍOS J, et al. Effect of TiO_2 on the thermal and optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glasses for optical sensor[J]. *J Lumin*, 2019, 208: 342–349.
- [53] RAI V K, RAI D, RAI S. Pr^{3+} doped lithium tellurite glass as a temperature sensor[J]. *Sensor Actuat A-Phys*, 2006, 128: 14–17.
- [54] MANZANI D, PETRUCI J, NIGOGHOSSIAN K, et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 41596.
- [55] SCHARTNER E P, MONRO T M. Fibre tip sensors for localised temperature sensing based on rare earth-doped glass coatings[J]. *Sensors*, 2014, 14: 21693–21701.
- [56] ZHANG M, LI A, YU J, et al. In-fiber temperature sensor based on green up-conversion luminescence in an $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass microsphere[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(13): 3214–3217.
- [57] MUSOLINO S, SCHARTNER E P, TSIMINIS G, et al. A portable optical fiber probe for in vivo brain temperature measurements[C]//SPIE BioPhotonics Australasia. International Society for Optics and Photonics, Adelaide, Australia, 2016: 10013.
- [58] WU T, TONG R, LIAO L, et al. A point temperature sensor based on upconversion emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite-zinc-niobium glass[J]. *Sensors*, 2017, 17(6): 1253.
- [59] ZHOU X, LI X G, LI S G, et al. A miniature optical fiber Fabry-Perot interferometer temperature sensor based on tellurite glass[J]. *IEEE T Instrum Meas*, 2021, 70: 7005706.
- [60] ZHOU X, LI S, YAN X, et al. A high-sensitivity temperature sensor based on glycerol-filled tellurite microstructure optical fiber[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 180244–180250.
- [61] SCHMIDT M A, WONDRAZCEK L, LEE H W, et al. Complex faraday rotation in microstructured magneto-optical fiber waveguides[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 2681–2688.
- [62] BORRELLI N F. Faraday rotation in glasses[J]. *J Chem Phys*, 1964, 41(11): 3289–3293.
- [63] GRISHIN I A, GUR'EV V A, INTYUSHIN E B, et al. Magneto-optic and luminescent properties of tellurite glass $\text{TeO}_2\text{-ZnCl}_2$ doped with rare-earth elements[J]. *Russ J Appl Chem*, 2004, 77(8): 1245–1248.
- [64] TAN C Z, ARNDT J. Faraday effect in silica glasses[J]. *Phys B*, 1997, 233(1): 1–7.

- [65] YAKOVLEVA A I, SNETKOVA I L, DOROFEEV V V, et al. Magneto-optical properties of high-purity zinc-tellurite glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 480: 90–94.
- [66] CHEN Q, WANG H, WANG Q, et al. Properties of tellurite core/cladding glasses for magneto-optical fibers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 400: 51–57.
- [67] DOROFEEV V V, MOISEEV A N, CHURBANOV M F, et al. Production and properties of high purity $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--}(\text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ and $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Na}_2\text{O--Bi}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 2366–2370.
- [68] DOROFEEV V V, MOISEEV A N, CHURBANOV M F, et al. High-purity $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--}(\text{La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ glasses for fiber-optics[J]. *Opt Mater*, 2011, 33: 1911–1915.
- [69] GOLIS E, REBEN M, BURTAN-GWIZDALA B, et al. Influence of lanthanum on structural and magneto-optic properties of diamagnetic glasses of the $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--PbO}$ system[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 102530–102534.
- [70] ZHANG F, YAN X, ZHANG X N, et al. Numerical analysis of magnetic field measurement based on Faraday rotation in a no-core tellurite fiber[J]. *Opt Fiber Technol*, 2021, 63: 102536.
- [71] ZHANG F, LI B, SUN Y, et al. A magnetic field sensor utilizing tellurite fiber-induced Sagnac loop based on Faraday rotation effect and Fresnel reflection[J]. *IEEE T Instrum Meas*, 2021, 70: 7004407.
- [72] CHEN Q L, MA Q H, WANG H. Diamagnetic tellurite glass and fiber based magneto-optical current transducer[J]. *Appl Optics*, 2015, 54(29): 8664–8669.
- [73] LI H, LOUSTEAU J, SUO R, et al. Sensing properties of germanate and tellurite glass optical fibres[J]. 20th International Conference on Optical Fibre Sensors, Edinburgh, United Kingdom, 2009: 7503.
- [74] MIZUNO Y, HE Z, HOTATE K. Distributed strain measurement using a tellurite glass fiber with Brillouin optical correlation-domain reflectometry[J]. *Opt Commun*, 2010, 283(11): 2438–2441.
- [75] CHAHAL R, STARECKI F, BOUSSARD-PLÉDEL C, et al. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, 229: 209–216.
- [76] HEO J, RODRIGUES M, SAGGESE S J, et al. Remote fiber-optic chemical sensing using evanescent-wave interactions in chalcogenide glass fibers[J]. *Appl Opt*, 1991, 30(27): 3944–3951.
- [77] ROMANOVA E, KORSKOVA S, KOMANEC M, et al. Multimode chalcogenide fibers for evanescent wave sensing in the mid-IR[J]. *IEEE J Sel Top Quant*, 2017, 23(2): 5601507.
- [78] RUAN Y, BOYD K, JI H, et al. Tellurite microspheres for nanoparticle sensing and novel light sources[J]. *Opt Express*, 2014, 22(10): 11995–12006.
- [79] WANG M, YANG F, DAI S, et al. Effect of the geometries of Ge-Sb-Se chalcogenide glass tapered fiber on the sensitivity of evanescent wave sensors[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(14): 4828–4836.
- [80] YAO C, HU M, VENTURA A, et al. Tellurite hollow-core antiresonant fiber-coupled quantum cascade laser absorption spectroscopy[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(17): 5662–5668.
- [81] MORI H, SAKATA H. Oxygen gas-sensing behaviour of $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SnO--TeO}_2$ glass[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 5243–5247.
- [82] CHAKRABORTY S, SATOU H, SAKATAB H. Direct current conductivity and oxygen gas-sensing properties of iron-antimony-tellurite glasses[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 5520–5525.
- [83] SAKATA H, KIKUCHI T. Helium gas-sensing behaviour of iron-tellurite glasses[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(10): 2571–2574.