

基于中红外光纤的倏逝波传感研究进展

王 敏^{1,2,3}, 戴世勋^{1,2,3}, 张培晴^{1,2,3}, 王训四^{1,2,3}, 康世亮^{1,2,3}, 刘自军^{1,2,3}

(1. 宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211; 3. 先进红外光电材料及器件浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 基于倏逝波原理的光纤传感器因其灵敏度高、响应速度快、成本低等优点, 已广泛应用于液体、气体及生物化学传感等诸多领域。与此同时, 以碲酸盐玻璃、氟化物玻璃、硫系玻璃和卤化物晶体等为基质材料的中红外光纤因其具有较宽的红外透过范围, 近年来在中红外波段传感领域得到了广泛关注。本文首先概述了中红外光纤倏逝波传感原理, 介绍了各种中红外光纤基质材料的特点、光纤结构及参数特性, 详细综述了其中红外波段气体、液体和生物化学等领域的传感进展, 最后对中红外光纤倏逝波传感器的发展趋势进行了展望。

关键词: 光纤传感; 倏逝波传感; 中红外光纤; 硫系玻璃光纤

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1117-15

网络出版时间: 2022-03-22



Research Progress on Evanescent Wave Sensor Based on Mid-Infrared Optical Fiber

WANG Min^{1,2,3}, DAI Shixun^{1,2,3}, ZHANG Peiqing^{1,2,3}, WANG Xunsi^{1,2,3}, KANG Shiliang^{1,2,3}, LIU Zijun^{1,2,3}

(1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3. Engineering Research Center for Advanced Infrared Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: Fiber sensors based on the principle of evanescent waves are widely used in liquid, gas, and biochemical sensors due to their high sensitivity, fast response speed and low cost. Meanwhile, mid-infrared optical fibers based on tellurite glass, fluoride glass, chalcogenide glass and halide crystal have attracted much recent attention in the sensing field because of their wide infrared transmission range. This paper reviewed the principle of mid-infrared fiber optic evanescent wave sensing, introduced the characteristics of various mid-infrared fiber matrix materials, fiber structure and parametric properties, provided a detailed review of its sensing progress in the mid-infrared of gases, liquids, and biochemistry. In addition, the development tendency of mid-infrared optical fiber evanescent wave sensors was also prospected.

Keywords: fiber sensor; evanescent wave sensor; mid-infrared fiber; chalcogenide glass fiber

光纤传感器是一种将被检测对象的状态在光纤中转变为可测的光信号或其他所需形式的信号输出的传感器, 因其具有质量轻、成本低廉, 测量准确方便、抗电磁干扰能力强、耐高温耐腐蚀和可远程监控等优势, 可用于恶劣环境之中测量应变、应力、振动、温度、流量、折射率、磁场、辐射和气体等

传感参数。其中, 光纤倏逝波传感器的研究始于 20 世纪 80 年代, 相比其它类型的光纤传感器, 它具有灵敏度高、响应速度快、设计简单、易于与其它传感检测技术相结合等优点, 现已被广泛应用于医疗、化学、工业废水、食品检测等领域^[1-5]。

1975 年, 斯坦福大学 Kronick 等利用在平面波

收稿日期: 2021-12-30。 修订日期: 2022-01-27。

基金项目: 国家自然科学基金(62090064、61875094); 宁波大学研究生院科学基金; 宁波大学王宽诚基金。

第一作者: 王 敏(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 戴世勋(1974—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-12-30. Revised date: 2022-01-27.

First author: WANG Min (1997—), female, Master candidate.

E-mail: 473511665@qq.com

Correspondent author: DAI Shixun (1974—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: daishixun@nbu.edu.cn

导表面传播的倏逝波作为表面特异性激发源倏逝场内区域中的荧光信号,通过探究荧光信号的变化实现对被测抗体的特异性识别^[6]。20 世纪 80 年代,研究者探索出将平面波导倏逝波检测技术运用到光纤波导中。由平面波导倏逝波传感器发展而来的光纤倏逝波传感器是利用光波在光纤纤芯与包层界面发生全反射时所激发产生的倏逝波,倏逝波透入到样品中与其相互作用并产生吸收损耗,通过检测衰减了的能量便可得知待测参量的信息。省去了传统分析方法中清洗等操作流程,检测速率更快。1986 年,瑞士电子与微技术中心 Falcon 等进行了利用倏逝波进行传感的实验,把一根单模光纤部分包层部分剥离,倏逝波穿过光纤缓冲层并进入被测环境,用于检测周围环境温度 and 折射率的变化^[7]。1987 年,美国斯坦福大学 Paul 等报道了基于石英光纤倏逝波传感检测基本方法,为光纤倏逝波传感器的发展奠定了基础^[8]。随后几十年,由于石英光纤制备工艺技术成熟,基于低损耗石英光纤倏逝波传感的研究进一步拓展,应用于对生物、液体、气体等物质的检测,目前对部分物质如 CH_2O (1.6×10^{-9} , 200 s)、 CH_4 ($>10^{-4}$, <20 s) 达到了极低的检测极限和相对较短的响应时间。然而,由于石英光纤工作波长局限于 $3 \mu\text{m}$ 以内,无法对中红外波段光传输,难以应用于中红外检测领域。与此同时,20 世纪 80 年以来,随着氟化物光纤、硫系光纤和卤化物晶体光纤等特殊红外光纤制备技术的进步,研究者开始探索各种红外光纤在中远红外传感应用。1987 年,英国电信研究实验室 France 等证实了 ZrF_4 光纤能有效检测吸收峰位于 $2.0\sim 4.6 \mu\text{m}$ 化学物质的可行性^[9]。同年,德国德尔格股份有限公司 Pruss 等利用 ZrF_4 氟锆光纤作为传感媒介成功实现 $4.25 \mu\text{m}$ 处 CO 气体浓度检测^[10]。1995 年,美国海军研究实验室 Sanghera 等利用 $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ 硫系光纤成功检测氯代烃、苯及苯的有毒物质衍生物^[11]。2000 年,法国雷恩大学 Hocdé 等报道了使用 $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ 光纤测量稀释在二氯甲烷中的丙酮的相对浓度,其检测极限约 2.5% ^[12]。在红外晶体光纤倏逝波传感方面,1995 年,澳大利亚维也纳科技大学 Mizaikoff 等利用 AgBrCl 光纤实现了在线分析水溶液(氯化烃、葡萄糖)和气相(氯氟烃)中的红外活性化合物的检测^[13]。1997 年,Jakusch 等利用涂覆乙烯/丙烯聚合物的 AgCl 光纤开发出中红外光纤传感器系统,可远程现场实时测定水中的氯代烃,四氯乙烯的检测限达到了 300×10^{-9} ^[14]。近年来,在光纤传感的前沿领域,基于各类中红外

光纤倏逝波的传感技术也引起了诸多研究者的兴趣,各种具有优异性能的新型传感结构也不断被提出,多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^[5,15–19]。

本文首先概述了中红外光纤倏逝波传感原理,介绍了各种中红外光纤基质材料特点,光纤结构种类及其参数特性,综述了其中红外波段气体、液态和生物化学等领域的传感进展,最后对其应用前景进行了展望。

1 中红外光纤传感原理

中远红外光谱区域(即 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$)覆盖了绝大多数有机或无机化合物的分子基本振动区域,并且每种分子的振动模式具有唯一性,因此又称为分子指纹区。而化合物所包含的分子在指纹区的基本振动强度比可见光及近红外光谱区域的强度高出 $3\sim 5$ 个数量级^[20]。由于化合物分子结构之间的独特性,其相应的分子基团振动在中红外区域吸收差异较大。因此,可利用中红外光纤作为传感媒介,通过红外传输光与化学物质之间相互作用的方式采集待测分析物的红外吸收光谱,以实现对待测样品中包含的化学物质/浓度进行定性和定量分析^[21]。

中红外光纤倏逝波传感原理是基于光纤倏逝波和全内反射理论,如图 1 所示。当光以合适的角度入射至光纤时会以全内反射方式在光纤内部进行传输,在传输的过程中产生的一种横贯光纤的波,该波通过光纤与介质的交界处传输到光纤端面并以指数形式快速衰减,该波即为倏逝波。当光纤与待测分析物相互作用时,特定频率的倏逝波被分析物中所包含的化学键振动吸收并使得输出光谱上出现红外特征吸收峰。因此,对红外吸收光谱进行分析,不仅能够检测出待测样品中所含的化学物质/浓度,而且能够分析生物组织变化或者追踪生物化学反应。光纤倏逝波传感不仅不需要复杂的样品预处理环节,还能实现在不可直接接触的区域和远距离传感^[22–24]。此外,光线是以全内反射理论在光纤中传输的,即满足光线射入纤芯的入射角大于临界角。

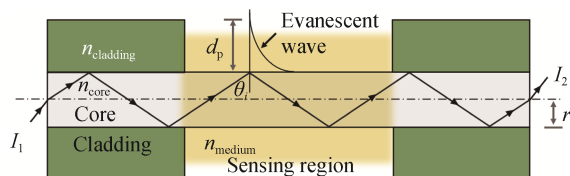


图 1 光纤倏逝波传感器示意图^[19]

Fig. 1 Schematic diagram of fiber evanescent wave sensor^[19]

若待测分析物与光纤接触, 传输光就会在纤芯-介质界面按衰减全反射原则被部分吸收。其次, 全内反射次数的增加也会增强光纤表面倏逝波的强度, 从而进一步增强对光的吸收。

2 中红外光纤类型及结构类型

2.1 中红外光纤的种类及特点

中红外光纤基质材料种类较多, 通常有玻璃和晶体两大类, 主要包括: 重金属氧化物玻璃(以碲酸盐和锗酸盐玻璃为主)、氟化物玻璃、硫系玻璃, 及卤化物晶体(单晶和多晶)等, 这些基质普遍共性具有较宽的红外光谱透过范围。表 1 总结了几种典型

中红外光纤基质材料的性能特征。目前, 常用的光纤基质材料主要集中在氟化物和硫系玻璃以及卤化物晶体。

需要指出的是, 除卤化物晶体采用挤压或生长法制备, 目前中红外玻璃光纤普遍采用熔融-淬冷法。首先制备出光纤基质玻璃预制棒, 再结合棒管法控制而成。由于玻璃原料中杂质含量高、玻璃熔制和光纤拉制过程污染物容易引入, 中红外玻璃光纤损耗难以达到 MCVD 或 OVD 法制备石英光纤 10^{-3} dB/km 的水平。因此, 如何优化工艺以制备高质量低损耗的中红外光纤面临着严峻的技术挑战。

表 1 几种典型的中红外光纤基质材料及其性能特征

Table 1 Several typical mid-infrared fiber host materials and their performance characteristics

Glass matrix material	Performance and Features
Tellurite glass	Represented by glass systems such as $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NaO}$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$; visible to mid-infrared light transmission range (up to 6 μm); high nonlinear refractive index; good chemical stability; expensive raw material cost
Fluoride glass	Represented by glass systems such as ZBLAN, InF_3 , ZrF_4 ; the light transmission ranges from ultraviolet to mid-infrared (up to 5 μm); poor chemical stability and glass-forming performance; harsh preparation process conditions and expensive raw materials
Chalcogenide glass	Represented by glass systems such as As_2S_3 , As_2Se_3 , Ge-As-Se(s) , Ge-As-Se-Te ; wide infrared transmission range (up to 25 μm); extremely high refractive index; nonlinear refractive index; good chemical stability; acid corrosion resistance and expensive raw materials
Halide crystal	Represented by $\text{Ag}_3\text{Cl}_{1-x}$, wide infrared transmission range (up to 20 μm); high thermal conductivity; high laser damage threshold; complex preparation process, easy to deliquescence

2.2 中红外光纤的结构类型

光纤作为光传输的一种媒介, 其几何形状对于光传输质量及传输路径至关重要。目前通过优化光纤传感区的结构类型(例如: 无包层、D-型、锥型、U 型、微结构、涂覆聚合物材料等)可实现高灵敏度传感的目的。

2.2.1 无包层结构 光纤部分包层结构被滤除以用于倏逝波传感器的传感区域时, 由于倏逝波与待测分析物直接相互作用, 造成倏逝波沿光纤-待测分析物界面呈指数形式衰减, 如图 2 所示。这导致输出强度随吸收介质的光学特性而变化。光通过吸收介质的传输可以通过 Lambert-Beer 定律描述^[25]:

$$I_2 = I_1 \exp\left[-L \frac{n_{\text{medium}} \tau \lambda}{2r\pi(n_{\text{core}}^2 - n_{\text{medium}}^2)} \cos\theta \cot\theta\right] \quad (1)$$

式中: I_1 为入射光强度; I_2 为输出光强度; L 为光纤无包层区域光纤的长度; λ 为入射光波长; τ 为待测分析物的体积衰减系数; n_{medium} 为分析物的折射率; n_{core} 为纤芯的折射率; r 为纤芯半径; θ 为光线在纤芯-分析物界面处的入射角。

无包层光纤区域以待测分析物作为新的包层结构, 若传输光全部限制在光纤内部, 则必须使传输光线的入射角 θ 大于全反射临界角 θ_c ^[25]。但当光线

在纤芯-包层界面发生全反射时, 虽然没有能量泄漏出纤芯, 但在包层中也存在电磁场, 其场强微弱且电磁场强度从界面处开始降到其幅度为界面处的 $1/e$ 处的距离定义为穿透深度 d_p , 其表达式为^[25-26]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_{\text{core}}^2 \sin^2\theta - n_{\text{medium}}^2}} \quad (2)$$

穿透深度 d_p 的值一般为波长量级, 有效作用范围约在离光纤纤芯几十到几百纳米范围内。这对于有关倏逝波光纤传感应用来说是一个至关重要的参数。

2.2.2 D 型结构 传统传感所用光纤是将光纤腐蚀掉部分包层, 促进光纤倏逝场与待测分析物相互作用而引起能量的吸收, 从而提高传感灵敏度特性。但如果腐蚀过深将会导致光纤的机械强度变差且不利于传感实际应用。D 型传感区域是通过研磨光纤部分包层甚至光纤一侧的纤芯来实现的, 如图 2 所示。相较于传统结构, D 型光纤因其特殊的几何结构, 不仅能保持对外界环境变化的敏感度, 而且具有较好的机械强度。

入射光在 D 型传感区域的传输形式可分为 3 种类型: 光 I_1 入射于 A 点横截面上; 光 I_2 入射到纤芯

-分析物界面，并在 C 点折射传播至分析物； I_3 也入射到纤芯-分析物界面，但在 D 点通过折射传输至光纤。对于入射光 I_1 运用 Snell' 折射定律，可将纤芯-分析物界面处的入射角 $\theta_{i,1}$ 表示为光纤输入端光线角度($U_{i,0}$)的函数：

$$\theta_{i,1} = \arcsin\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{core}}} \sin U_{i,0}\right) \quad (3)$$

式中： n_{air} 为空气的折射率。 $U_{i,0}$ 变化范为 $0 \sim U_{i,\max}$ ， $U_{i,\max}$ 是入射光线在光纤输入端的最大入射角。此外，分析物-纤芯界面处的入射角 θ_3 ($\theta_3 > \theta_c$) 表示为：

$$\theta_3 = \arcsin\left\{\frac{n_{\text{medium}}}{n_{\text{core}}} \cos\left[\arcsin\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{core}}} \sin U_{i,3}\right)\right]\right\} \quad (4)$$

因此，从光强 I_3 处得到的倏逝波穿透深度 d_p ：

$$d_p = \lambda(2\pi)^{-1} \{n_{\text{core}}^2 \cos^2[\arcsin(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{core}}} \sin U_{i,3})] - n_{\text{medium}}^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

外界折射率微小的变化都会导致倏逝波穿透深度产生相应的变化。由公式(5)可见，穿透深度 d_p 随着待测分析物折射率 n_{medium} 的增加而增大，即传感器输出光强 I_3 随待测分析物折射率的增大而减小。当结构参数保持不变时，光纤输出端光强度只与待测液体的浓度相关，因此，通过检测光纤出射端的光强或光谱的变化便可感知待测液体的浓度。

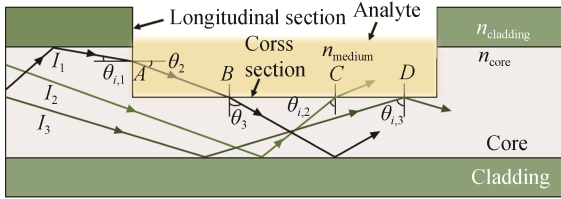


图2 D型光纤倏逝波传感示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of Evanescent wave sensor sensor based on D-shaped fiber^[19]

2.2.3 锥型结构 锥形结构的光纤直径随长度呈线性变化，其制备方法有熔融拉锥法或者化学蚀刻法。减小光纤直径以形成锥形传感区是光纤传感器中用于提高传感特性的常用策略。图3显示了锥形光纤中过渡区域的部分图像，其光纤直径呈现渐变性。锥形结构可以增加光纤内部全内反射的次数和密集程度，使得光纤表面倏逝波强度增强，从而待测物质与倏逝波接触范围更大，因此对光的吸收也更强，最终提高传感检测灵敏度。锥形光纤的倏逝

波穿透深度 d_p 可以用公式(2)表示。

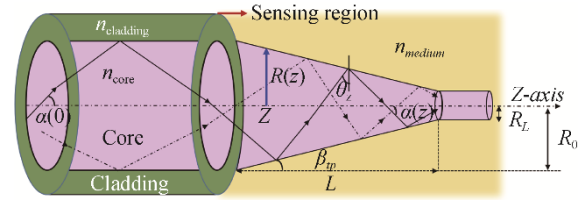


图3 锥形光纤倏逝波传感示意图^[19]

Fig. 3 Schematic diagram of Evanescent wave sensor sensor based on a tapered-shaped fiber^[19]

光线沿 Z 轴传播方向进入锥区的纤芯-分析物界面处的入射角可以表示：

$$\theta_i = \frac{\pi}{2} - \alpha_z - \beta_{\text{tp}}, \quad \beta_{\text{tp}} = \tan^{-1}\left(\frac{R_0 - R_L}{L}\right) \quad (6)$$

式中： α_z 为锥区内发射角； β_{tp} 为锥角； R_0 为光纤初始半径； R_L 为锥腰区半径， L 为锥区长度。根据锥区轮廓，可以划分为线型、抛物线型以及指数型。其中，线性锥锥区内部发射角 α_z 可以描述为^[27]：

$$\alpha_z = \sin^{-1} \left[\frac{\sin \alpha_0}{z \left(\frac{R_L}{R_0} - 1 \right) + 1} \right] \quad (7)$$

抛物线型锥轮廓 α_z 表示^[27]：

$$\alpha_z = \sin^{-1} \frac{\sin \alpha_0}{[1 + z(\frac{R_L^2}{R_0^2} - 1)/L]^{1/2}} \quad (8)$$

指数型锥轮廓 α_z 表示^[27]：

$$\alpha_z = \sin^{-1} \frac{\sin \alpha_0}{1 - \frac{R_L}{R_0} [\exp(-\frac{z}{L}) - \exp(-1) + \frac{R_L}{R_0}]} \quad (9)$$

式中： z 为光线沿 Z -axis 轴传输的任意锥位置； L 为拉锥光纤渐变区长度。因此由式(6)~式(9)可知，锥区几何参数对倏逝波穿透深度影响至关重要。为了提高传感灵敏度，可通过优化光纤锥区结构参数(锥度比、锥区长度及发射角)、光纤纤芯折射率和待测分析物折射率来实现。

2.2.4 U型结构 与锥型传感器相比，U型传感区域的倏逝场可以通过弯曲光纤得到增强，如图4所示。因此，使用U型无包层光纤制作传感器时，倏逝波穿透深度值会增强，传感器的灵敏度会提高。

U型传感器的衰减系数可以表示为^[28-29]：

$$\xi = [\xi_{\text{eff}}(n)]_{\text{outer}} + [\xi_{\text{eff}}(n)]_{\text{inter}} \quad (10)$$

式中： $[\xi_{\text{eff}}(n)]_{\text{outer}}$ 和 $[\xi_{\text{eff}}(n)]_{\text{inter}}$ 分别为在弯曲芯的外表面和内表面的倏逝波吸收。光线经过弯曲传感区改变为区域外表面角 ϕ 和内表面的角 ψ ，满足：

$$\phi_1 = \arcsin\left[\frac{(R + R_0 - h)n_{\text{medium}}}{(2R_0 + R)n_{\text{core}}}\right] \quad (11)$$

$$\phi_2 = \arcsin\left[\frac{R + R_0 - h}{2R_0 + R}\right] \quad (12)$$

$$\psi_1 = \arcsin\left[\frac{(R + R_0 - h)n_{\text{medium}}}{Rn_{\text{core}}}\right] \quad (13)$$

式中: R 为传感区的弯曲半径; R_0 为光纤初始半径; h 为光线入射到传感区域入口的距离。研究发现不同弯曲半径和待测分析物折射率对 U 型光纤传感器灵敏度性能影响较大。随着探头弯曲半径的减小和外部折射率的增大, 传感灵敏度增强。此外, 当光线以一定入射角度入射至在 U 型光纤时, 传输角度 θ 随着光纤直径的增大而减小, 从而导致光纤倏逝场增强, 待测物质吸收增强, 倏逝波穿透深度 d_p 值同样增大。

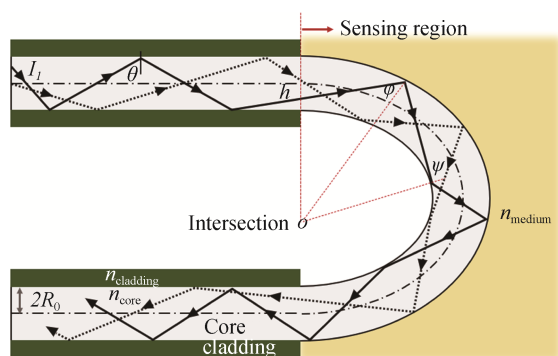


图 4 U 型结构光纤倏逝波传感示意图^[19]

Fig. 4 Schematic diagram of evanescent wave sensor based on a U-shaped fiber^[19]

2.2.5 微结构 因其特殊的几何结构特点, 微结构光纤具有一些独特的性能, 如单模传输特性、无截止波长、较高的数值孔径和色散可控等。根据光纤横截面微结构的特点, 微结构光纤分为悬吊芯光纤、布拉格光纤、光子晶体光纤以及反谐振光纤。常见微结构光纤端面结构如图 5 所示。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特性可控的调节光纤的传输特性。例如, 光子晶体光纤的六角对称性越低, 光纤的双折射率系数越高。微结构光纤传感器与传统光纤传感器不同, 其待测物质直接被填充在包层的空气孔中, 由于作用区域在光纤内部, 填充少量待测物就可以作用很长一段距离, 泄漏到包层空气孔中的倏逝波可以直接与待测物质发生作用, 避免了传统单模光纤倏逝波传感器因光纤表面粗糙而导致的光损耗^[30-31]。此外, 对于气体/液体可直接进入微结构光纤空气孔中的物质而言, 倏逝波激发在光纤内

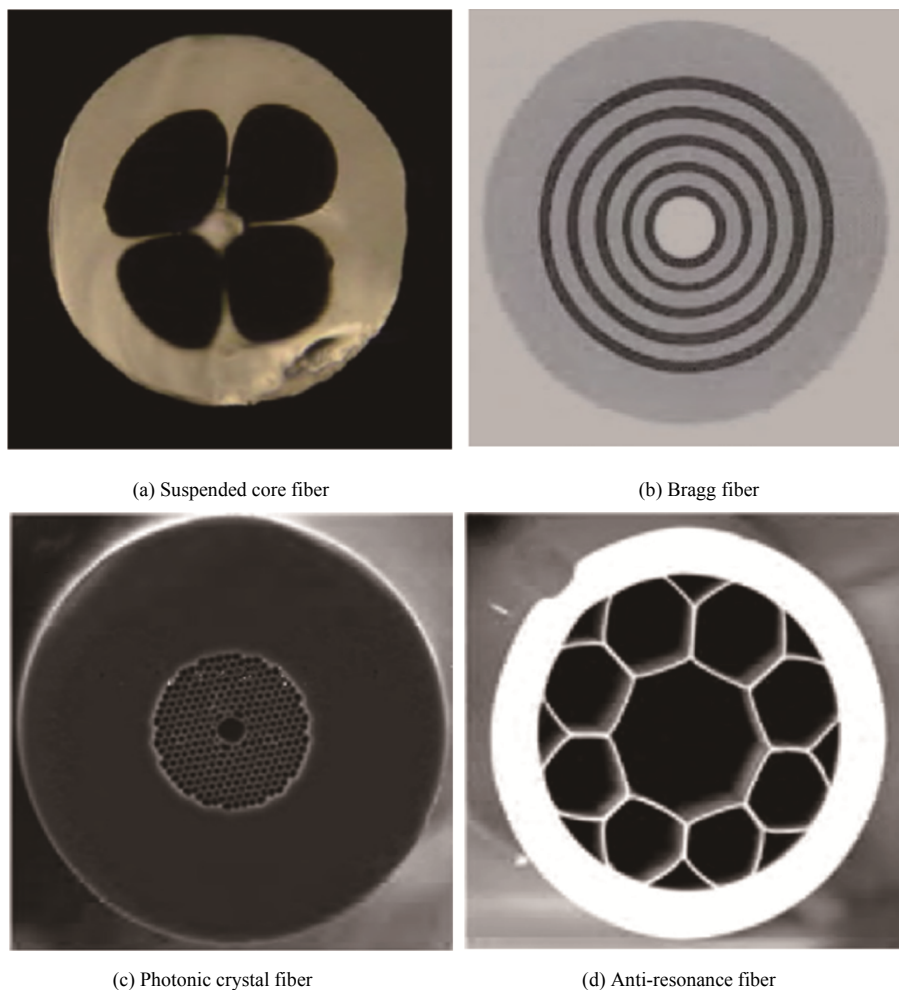
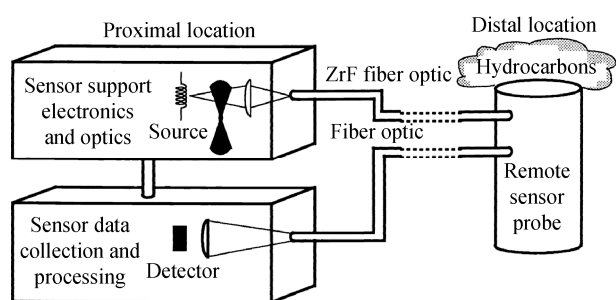
部加剧, 与孔中待测物作用增强, 有助于进一步提高传感灵敏度。

2.2.6 传感区涂覆聚合物材料 光纤传感区涂覆聚合物富集材料是一种提高传感器灵敏度特性的重要方法。聚合物富集涂层可以与待测分析物实现特异性结合, 并且能够较好的沉积在光纤传感区表面。常用的涂覆材料包括: 乙烯/丙烯、Teflon、聚苯乙烯-丁二烯、聚二甲基硅氧烷等^[32-33]。通过涂覆层与待测分析物分子的特异性结合, 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透射/吸收光谱的变化, 进而可以根据光谱的变化进行定性或定量分析。因此, 利用特定的涂覆层与待测分析物特异性结合的优势, 依据涂覆层导致传感区有效折射率的改变, 对于实现特定物质高灵敏度传感检测提供了有力的保障^[34-35]。

3 中红外光纤传感研究进展

3.1 氟化物光纤倏逝波传感

氟化物玻璃光纤是一种目前已商用的低损耗红外光纤, 其最低损耗在 $2.5 \mu\text{m}$ 附近为 10^{-3} dB/km , 无中继距离可达到 105 km 以上, 因此可用于需要长距离光传输的传感。氟化物玻璃光纤在超过 $2.0 \sim 4.2 \mu\text{m}$ 的中红外范围拥有较高的透过率, 使其在传感领域有广阔的应用前景。液体和气体分子振动和转动所引起的吸收波段大多位于 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$, 因此, 利用氟化物玻璃光纤与 Fourier 光谱仪连接实现对液体和气体浓度的光谱检测。主要的检测技术分为两种: 一种是将气体吸收池与氟化物玻璃光纤直接进行对接耦合。在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的光谱范围内, 氟化物玻璃光纤对某些气体, 如 CO_2 、 CH_4 等有较强的吸收。通过改进光纤对接的耦合效率、吸收池的设计, 可有助于进一步提高检测的灵敏度。另外一种检测技术是利用光纤倏逝波光谱技术。通过检测输出光谱上所出现的分子特征吸收峰并对其进行分析即可推断出待测样品中包含的化学物质及其浓度。1989 年, 美国太平洋西北实验室 Matson 等利用 ZrF_4 光纤搭建了一台碳氢化合物遥感的传感器, 该装置由气体吸收池、光源和探测器等组成, 如图 6 所示, 所探测到的信息以光学方式传输回近端位置进行分析。实验结果证明了氟化物光纤可以用于待测气体物质的定性和定量分析^[36]。1990 年, 爱尔兰都柏林城市大学 Ruddy 等制备长度为 12 cm、纤芯直径为

图 5 典型的微结构光纤端面^[31]Fig. 5 Typical Microstructure fiber cross section^[31]图 6 远程红外光纤碳氢化合物传感器的示意图^[36]Fig. 6 Schematic diagram of a remote IR fiber optic hydrocarbon sensor^[36]

140 μm 的以及包层厚度为 10 μm 的氟化物光纤(纤芯: ZrF_4 , 包层: Teflon)成功用于特征吸收峰位于 3.3 μm 处 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 气体检测^[37]。同年, 美国红外光纤实验室 Levin 等开发了一种改进的光谱仪, 可使用声光可调谐滤波器来获得高速光谱数据。该装置已与红外透射 ZrF_4 氟化物玻璃光纤一起用于监测与空气混合浓度变化范围为 5%~8%的 CO_2 气体

以及对混合在水中 CH_3OH 的检测(图 7)^[38]。1991 年, 美国伽利略光电公司 Driver 等利用长度为 50 m 的 ZrF_4 氟化物玻璃光纤实现了 0.8~4.5 μm 光谱范围内远程距离遥感检测, 可用于监测固、液相和气相样品的化学成分^[39]。美国罗彻斯大学已经使用 ZrF_4 氟化物光纤连接傅里叶转换红外光谱仪, 对水中的乙醇、1-4-二氧己环中的水含量、以及氮气中甲烷的含量进行分析, 并成功的证明了它们可以有效的进行定性/定量分析, 但氟化物玻璃光纤吸水易潮解的缺陷有待进一步改善^[40]。

3.2 硫系玻璃光纤倏逝波传感

硫系玻璃光纤倏逝波传感始于 20 世纪 80 年代, 1988 年, 美国富斯特-米勒(Foster-Miller)公司 David 等首次报道了将 As-Ge-Se 红外硫系玻璃光纤用于液体中甲基乙基酮溶剂含量浓度检测, 并成功对热塑性聚酰亚胺复合材料固化反应过程进行了实时监测^[41]。2000 年以来有关硫系玻璃光纤可以作为传感媒介应用于废水污染物监测、液体监测以及生物医

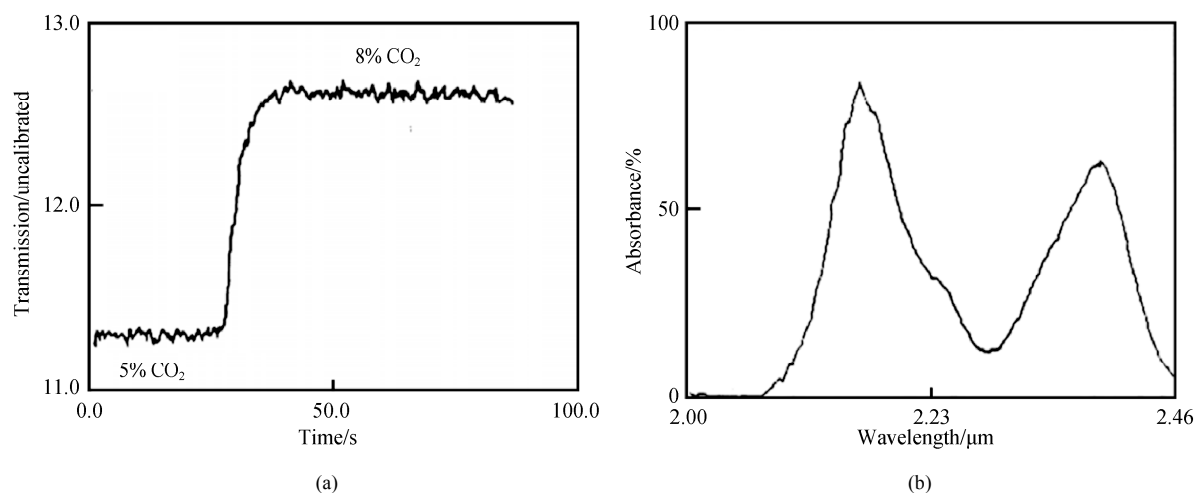
图 7 (a) 变化为 3% 的 CO₂ 样本传输与时间的关系; (b) 甲醇的吸收光谱^[38]Fig. 7 (a) Transmission as a function of time for a sample with a 3% change in CO₂; (b) Absorption spectrum of methanol^[38]

表 2 已报道用于中红外传感应用的硫系玻璃光纤

Table 2 Reported chalcogenide glass fiber for mid-infrared sensor application

Glass composition (Mole fraction)/%	Transmission band/μm	Loss/(dB·m ⁻¹)	Diameter/μm	Length/cm	Ref.
Ge ₂₇ Se ₁₈ Te ₅₅	6–12	1–5@5–11 μm	380	5,10,15	[48]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2–18	1@6–10 μm	100	20	[12]
As ₆ Se ₁₀ Te ₅	2–18	1@6–10 μm	100	10–20	[42]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2–12	1@8–9 μm	40	4	[43]
Te ₂ As ₃ Se ₅ (cladding) Te _{2.5} As ₃ Se _{4.5} (Core)	2–12	1.7@6.5–9.5 μm	40	20	[44]
Te ₂ As ₃ Se ₅	2–12	1@6–9 μm	100	20	[49]
GeSe ₄	2–10	0.5@2–8 μm	400		[50]
As ₄₀ Se ₆₀	1–8	3@1.55 μm	125	100	[51]
Ge ₂₁ Se ₃ Te ₇₆	4–16	10@11 μm		11,21,50	[52]
Ga ₅ Ge ₂₅ Sb ₁₀ Se ₆₅	2–14	2@7 μm	100		[53]
(Ge ₂₁ Te ₇₉) ₉₀ AgI ₁₀		3@10 μm	200		[54]
Ge ₂₆ As ₁₇ Se ₂₅ Te ₃₂	2–10	1.6–1.7@6–8.5 μm	150	8,12,16,20,22.5	[3]
Ge ₂₀ Se ₆₀ Te ₂₀	2.5–15	3.4@5.9 μm	30,50,70,90	30	[55]
As ₂ S ₃	3–10	1@4.7 μm	320	0.2	[56]
Ge ₂₆ As ₁₇ Se ₂₅ Te ₃₂ (Polydopamine)	2.5–25	0.57@6.52 μm	130	100	[57]
Ge ₂₆ As ₁₇ Se ₂₅ Te ₃₂ Ge ₂₀ Se ₈₀	5–7.8	0.9@7.1 μm	150,180,230	100	[58]
Ge ₁₅ Sb ₁₅ Se ₇₀	9–10	2.14 @7.05 μm	50		[59]
Ge ₁₅ Sb ₂₀ Se ₆₅	5.5–8.5	1.68@6.0 μm	244.95,110.44, 20.27	11.53,13.84, 15.94	[60]

学检测等传感领域研究相继被报道^[12,42–47]。表 2 列出了近年来用于传感领域的红外硫系玻璃光纤种类和性能参数。光纤基质材料主要包括：硒基 Se-As-Ge、Se-Ge、Se-As 和碲基 Te-As-Se、Te-Ge-Se 玻璃。碲基硫系玻璃光纤工作波段可达 18 μm，而硒基光纤则到 12 μm。因此，碲基硫系玻璃光纤更适合用于中红外传感。目前，传感采用硫系玻璃光纤的损耗为 0.5~3.0 dB/m，光纤长度一般从几个厘米到几十厘米不等，直径范围 20~400 μm。法国雷恩

大学、美国海军实验室、俄罗斯科学院高纯物质研究所、宁波大学等国内外研究机构在硫系光纤倏逝波传感领域开展了系列深入研究。利用硫系玻璃光纤倏逝波传感可有效实现对废水污染物监测、有机溶液监测以及对化学反应过程追踪。2003 年，法国雷恩大学 Michel 等用长度为 20 cm 的 Te-As-Se 硫系玻璃光纤置于人造储水系统中成功检测到 C₂Cl₄ 污染物的存在，且获得了最低浓度检测 1 mg/L^[45]。2009 年，该机构 Anne 等制备了一种新型的

$\text{Ga}_5\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Se}_{65}$ 拉锥光纤, 成功的检测了树脂聚合化学反应的在线监测过程, 如图 8 所示^[16]。2014 年, 雷恩大学与浙江大学联合制备了锥腰直径 $200\ \mu\text{m}$ 、锥长度 $50\ \text{mm}$ 的拉锥 $(\text{Ge}_{21}\text{Te}_{79})_{90}\text{AgI}_{10}$ 硫系卤化物光纤成功用于对黄油进行检测, 这为食品安全管控提供了更多技术方案^[54]。硫系光纤传感区结构和尺寸参数对传感灵敏性有较大的影响。2018 年, 俄罗斯科学院高纯物质化学研究所 Velmuzhov 等基于四元体系的 $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ 硫系光纤作为传感元件, 将光纤与溶液接触的有效长度增加至 $22.5\ \text{cm}$, 成功检测到 0.1% 的丙酮^[3]。之后, 该研究组又采用具有不同传感区结构如 U 形、环形(图 9)的 $\text{Ge}_{26}\text{As}_{17}\text{Se}_{25}\text{Te}_{32}$ 和 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ 光纤以确定柴油添加剂浓度, 实现了 0.02% 的检测极限^[58]。2018 年, 宁波大学 Yang 等制备了锥腰直径分别为 30 、 50 、 $70\ \mu\text{m}$ 和 $90\ \mu\text{m}$ 的 4 种锥形 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}\text{Te}_{20}$ 硫系光纤实现了对不同混合配比的二氯甲烷和甲醇混合溶液的检测。研究表明, 锥腰直径的减小有利于传感灵敏度的提升。然而, 较小直径光纤的信噪比太小导致无法区分信号和噪声, 同时也会降低光纤机械强度, 限制传感实际应用。最终 Yang 等确定了锥形光纤的最佳直径为 $50\ \mu\text{m}$ ^[55]。2019 年, Su 等报道了一种新型的基于聚多巴胺涂层的 Ge-As-Se-Te 硫系拉锥光纤传感器, 其特点在于光纤锥区涂覆聚多巴

胺。该涂覆材料不仅具有良好的耐水性(图 10), 而且增强了与光纤接触的倏逝场内待测物分子的浓度, 促进了光纤倏逝波与分子之间的相互作用, 从而提高了传感灵敏度。结果表明, 涂覆聚多巴胺功能化的硫系拉锥光纤对二甲苯的检测限达到 $50\ \mu\text{g/mL}$, 且传感检测灵敏度高于未涂覆长传感器达 40 倍(图 11)^[61]。2020 年, Wang 等理论上运用射线追迹理论探究了 Ge-Sb-Se 硫系玻璃锥形光纤的锥区结构参数(锥腰直径、下渐变区长度以及上渐变区长度)对倏逝波穿透深度的影响; 实验上通过控制变量的方法成功制备了具有不同锥区结构的 $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{70}$ 锥形光纤用于甲醇水溶液浓度检测。结果表明, 实验与理论仿真结果具有较好的一致性, 最高灵敏度 0.0120% 是从具有锥腰直径 $50\ \mu\text{m}$ 、下渐变区长度 $5.4\ \text{mm}$ 以及上渐变区长度 $7.9\ \text{mm}$ 的硫系锥形光纤中获得, 这为进一步拓展环保型红外硫系光纤传感器器件化的发展提供了参考价值^[59]。

利用不同气体分子结构的能级间跃迁吸收不同频率光子的原理, 硫系光纤可通过测量气体分子的吸收光谱实现对其浓度测量。早在 1991 年, 罗格斯大学光纤材料研究所 Heo 等利用 $\text{Ge}_{27}\text{Se}_{18}\text{Te}_{55}$ 光纤成功检测到氟利昂气体的存在, 开启了硫系光纤用于气体检测传感领域^[48]。1994 年, 奥地利维也纳分析化学研究所 Taga 等利用 $10\ \text{cm}$ 长的 $\text{As}_{29}\text{Se}_{54}\text{Te}_{17}$

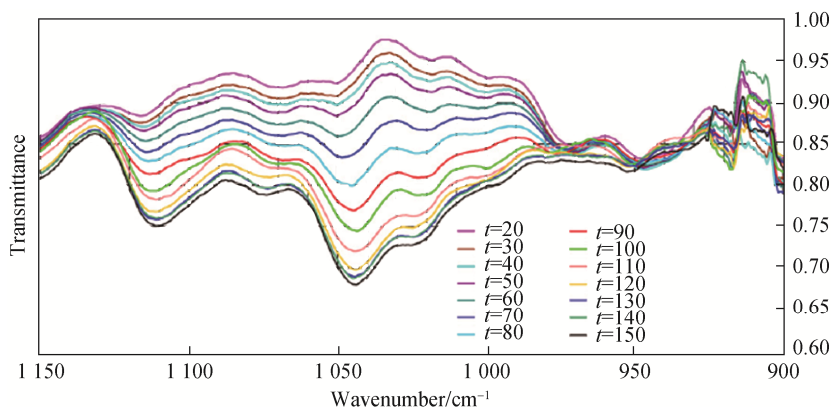
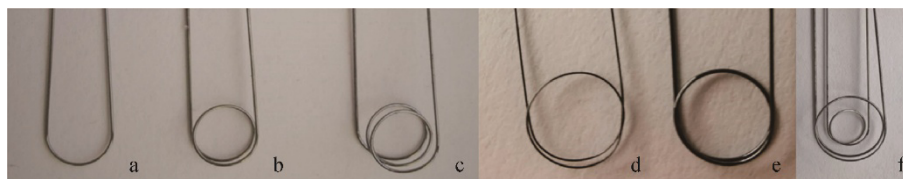


图 8 不同固化时间下, 位于 $1045\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—O 化学键的吸收光谱^[16]

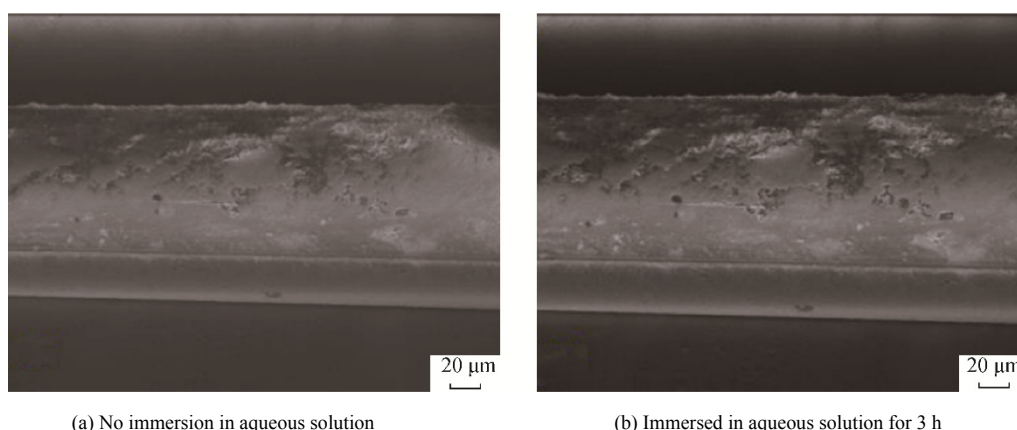
Fig. 8 Absorption spectra of the C—O chemical bond at $1045\ \text{cm}^{-1}$ at different curing times^[16]



a - U-shaped; b - one loop; c - two loops; d, e - one loop with a fiber radius of $150\ \mu\text{m}$ and $230\ \mu\text{m}$; f - one loop with a bend fiber radius of $2\ \text{mm}$ and $4\ \text{mm}$, respectively.

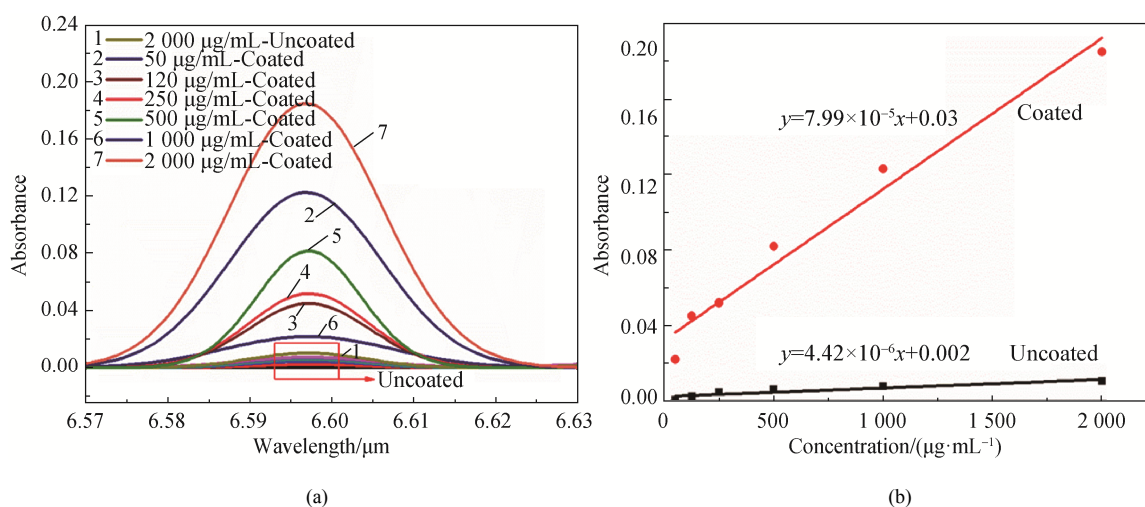
图 9 不同锥区类型的传感器^[58]

Fig. 9 Sensors with different taper types^[58]



(a) No immersion in aqueous solution

(b) Immersed in aqueous solution for 3 h

图 10 涂覆聚多巴胺锥区的形貌^[61]Fig. 10 Morphology of the polydopamine-coated tapered region^[61]

(a)

(b)

图 11 (a) 涂覆和未涂覆聚多巴胺的硫系拉锥光纤对六种浓度对二甲苯水溶液的吸收光谱, (b) 涂覆与未涂覆聚多巴胺的传感器获得的对二甲苯吸收线处的吸光度值与对二甲苯水溶液浓度之间的依赖关系^[61]Fig. 11 (a) Absorption spectra of six concentrations of the p-xylene aqueous solution recorded by the chalcogenide tapered fiber with and without polydopamine coating; (b) Dependence of the absorbance at the p-xylene absorption line on the p-xylene aqueous solution concentration for the sensors with and without polydopamine coating^[61]

光纤成功检测到分别有 5% 浓度的己烷、三氯-三氟乙烷、甲烷和丙酮。同时将 4 种气体混合在一起进行了检测, 可以探测到浓度范围为 1%~10% 的气体混合物, 重现性为 2%~3%^[62]。2009 年, 法国雷恩大学 Charpentier 等制备出损耗为 0.5 dB/m、直径为 400 μm 的 GeSe₄ 光纤, 实验证明了该光纤对 CO₂ 气体的响应和恢复时间均小于 60 s 且检测具有可逆性^[63]。2011 年, 俄罗斯莫斯科光纤研究中心 Kosolapov 等制备了如图 12 所示的 As₃₀Se₅₀Te₂₀ 反谐振空心光纤, 首次验证了非石英基反谐振玻璃光纤可传导 10.6 μm CO₂ 激光, 这种光纤在 CO₂ 激光传输和检测方面有望应用^[64]。2019 年, 宁波大学 Wang 等研制了一种基于四孔悬浮芯的 As₂S₃ 材料的硫系微结构光纤, 并利用飞秒激光蚀刻在光纤的侧面引入了周期性微通道, 提高了光纤系统的压缩

性和气体的填充率。在微通道钻孔中, 光纤沿激光束传播方向以 3 μm/s 的速率平移。通过改变不同脉冲能量以制备光纤侧面不同的孔形状。图 13a 显示了功率范围为 4 mW 至 30 mW 的光纤包层侧面孔洞的形貌图片。显然, 光纤纵向孔的孔随着脉冲能量的增加而扩大。图 13b 为用 24 mW 脉冲能量钻 60 μm 深孔的图像。孔的内壁非常光滑和陡峭, 很少有溅射材料重新沉积在孔的边缘。为了获得高加工率和气体填充率, 选择了 24 mW 的脉冲能量来制备孔阵列作为气敏区。两个相邻孔阵列之间的距离为 0.5 cm (图 13c)。此外, 还加工了长度为 200 μm 的内衬微通道, 间隙为 300 μm (图 13d), 促进了光纤与气体的相互作用。实验结果表明, 含有微通道的 As₂S₃ 微结构光纤检测甲烷的灵敏度小于 100 mg/L, 传感响应时间估计小于 20 s, 且具有良好的重复性^[56]。

硫系光纤倏逝波传感器还可以对多种细胞代谢异常进行原位在线监测, 具有灵敏度高、响应速度快、工作波段范围广等优点, 在医学、微生物学领域极具应用前景。由于不同的组织细胞和同一类型、不同状态的细胞具有不同的红外特征, 因此可以通过检测红外特征光谱的变化来获取病变信息。2005 年, 美国亚利桑那大学 Lucas 等利用 $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ 拉锥光纤作为传

感媒介成功追踪了人体肺细胞中的甲基和亚甲基碳氢化合物在 Triton X-100 毒剂影响下红外光谱的变化(图 14), 这为研究细胞膜提供了前所未有的空间分辨率, 这是传统红外显微光谱测量无法达到的^[65]。2009 年, 韩国建国大学 Yoo 等研制出一种可以监测患者的呼吸的红外光纤传感器^[67]。该传感器核心组件由低成本且紧凑的中红外组件 As-S 硫系光纤元件、窄带通

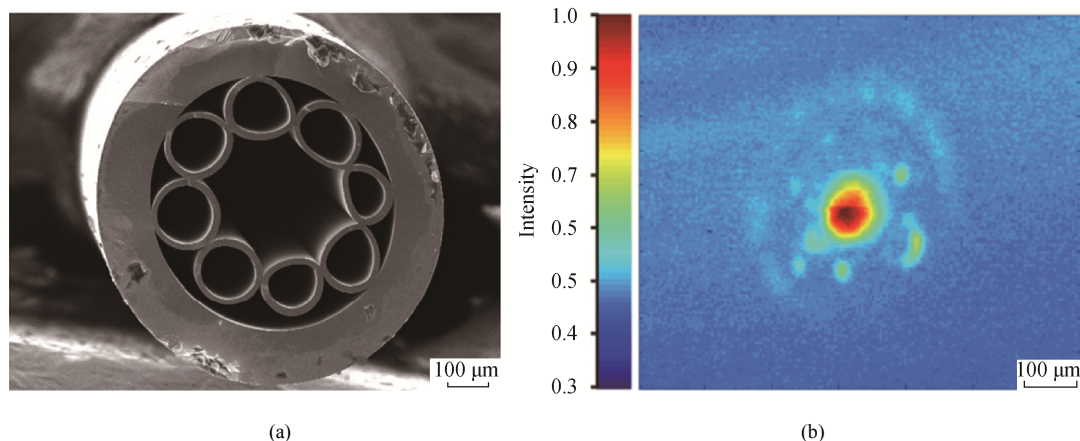


图 12 (a) 反谐振光纤横截面的形貌及(b) CO_2 激光辐射在光纤横截面上的强度分布^[64]

Fig. 12 (a) Morphology of the Anti-resonance fiber cross-section and (b) Intensity distribution of CO_2 laser radiation over the fiber cross-section^[64]

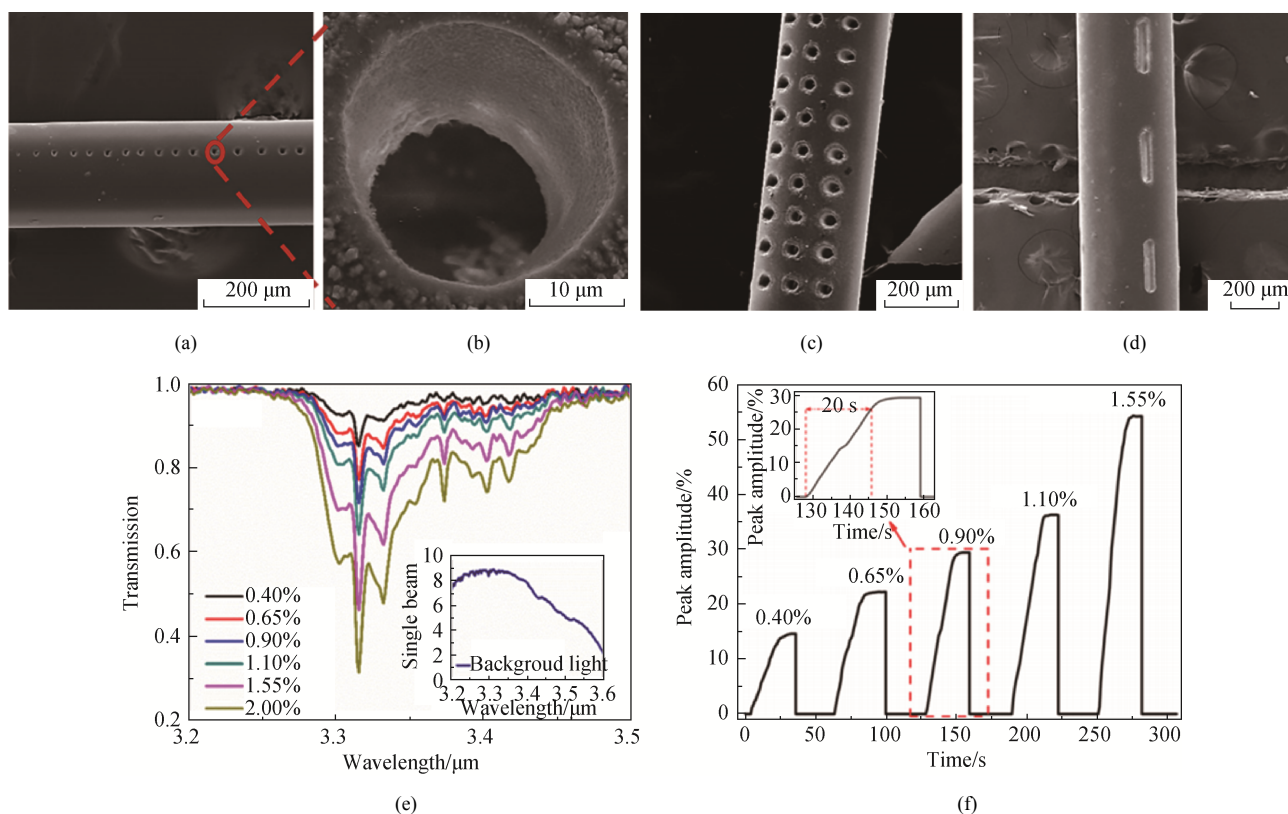


图 13 扫描电镜照片 (a) 具有不同脉冲能量的孔; (b) 具有 24 mW 脉冲能量的孔; (c) 孔阵列通道; (d) 线性通道; (e) 不同 CH_4 浓度下的光谱响应; (f) 当不同浓度的 CH_4 注入气室时, $3.31 \mu\text{m}$ 处的吸收峰强度随时间变化^[56]

Fig. 13 SEM picture of (a) holes with different pulse energy; (b) hole with 24 mw pulse energy; (c) hole-array channels; and (d) liner channels; (e) Measured spectral responses at different CH_4 concentrations (f) Absorption peak intensity at $3.31 \mu\text{m}$ as a function of time when different CH_4 concentrations was injected into the gas chamber^[56]

滤波器和红外光纤准直器等组成, 依据气体的红外吸收特性来检测患者呼气中的 CO_2 可推断出患者的身体状态^[66]。2013 年, 法国雷恩大学 Toupin 等制备了纤芯直径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、外围直径 $290\text{ }\mu\text{m}$ 的带缺口的微结构悬吊芯 As-Se 硫系裸纤(图 15), 用于检测化学产物丙酮和丙二醇等分子的灵敏度。结果表明, 该光纤比直径小两倍的单折射率光纤检测丙酮和丙二醇的灵敏度分别高 2.17 和 3.96 倍^[67]。2018 年, 德里印度理工学院 Sharma 等制备了以 $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ 为纤芯、 $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 为包层的硫系光纤, 并在传感区沉积了一层石墨烯作为吸收增强层用于传感媒介检测人体血液中血红蛋白的浓度, 其传感器最高灵敏度可达 67.1 mg/dL ^[68]。2019 年, 法国 DIAFIR 公司联合雷恩大学成功研发出基于硫系拉锥光纤的血液检测芯片并搭建了检测平台, 成功用于非酒精性脂肪性肝炎和化脓性关节炎的检测。临床验证检测脂肪性肝炎的正确率可达 75%。该项技术不仅测量过程快速和灵敏, 而且也为中红外光纤传感器检测在临床试验开辟了更多可能性^[69]。

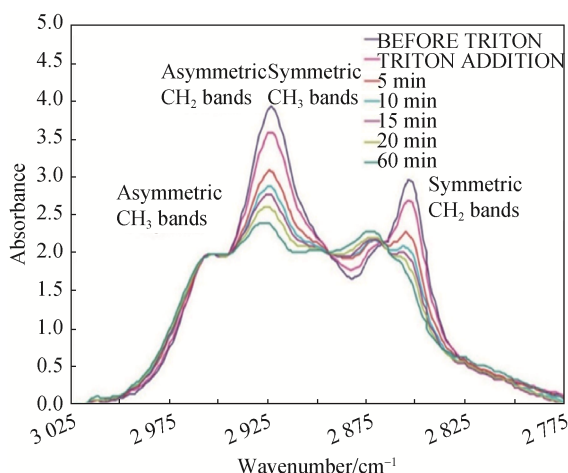


图 14 $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ 硫系玻璃光纤记录的人肺细胞红外光谱^[65]

Fig. 14 Infrared spectra of human lung cell recorded with the $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ Chalcogenide glass fiber^[65]

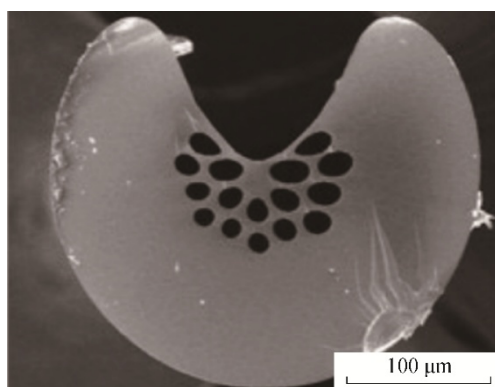


图 15 As-Se 微结构光纤截面图^[67]

Fig. 15 Cross-section image of As-Se microstructure fiber^[67]

3.3 红外晶体光纤倏逝波传感

与玻璃光纤相比, 晶体光纤的制备工艺更加复杂, 主要采用微下拉法和激光加热基座法, 难以制备含包层结构的晶体光纤, 其工艺尚处于改进阶段, 被制成晶体光纤的材料寥寥无几^[70]。红外晶体光纤传感主要聚焦卤化银光纤(AgCl)。晶体光纤可以利用溶液浓度变化导致的折射率的变化实现对液体浓度的有效监控, 也可以利用聚合物富集涂层对液体中的低浓度污染物进行检测, 最低检测限可达到 $10^{-9}/10^{-6}$ 量级。2000 年, 奥地利维也纳科技大学 Martin 等开发一种用于海水中氯化碳氢化合物的便携式传感器系统。该系统是由小型 Fourier 红外光谱仪和 AgCl 光纤传感元件组成, 可用于实时原位监测海水中 1,2-二氯苯、氯苯、三氯乙烯等污染物变化^[71]。2003 年, 该研究组 Steiner 等利用直径 $700\text{ }\mu\text{m}$ 、传感区长度 10 cm 且涂有乙烯丙烯共聚物的 AgCl 光纤搭建了一种用于对浓度在较低浓度的四氯乙烯、二氯苯、邻苯二甲酸二乙酯和二甲苯异构体的混合物进行定性和定量研究的中红外传感器^[72]。2005 年, 普林斯顿大学 Chen 等利用量子级联激光器和无包层的卤化银光纤构建了一种可测量液滴化学成分的中红外光纤倏逝波传感器。采用直径为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、传感长度为 25 mm 的 AgCl 光纤, 激光波长分别为 $8.28\text{ }\mu\text{m}$ 和 $7.34\text{ }\mu\text{m}$ 时, 信噪比相当于角鲨烷中的 α -毒苯酚的 1% (体积分数), 丙酮的 2%^[73]。2012 年, 美国佐治亚理工学院 Luzinova 等报道了基于疏水性环氧化聚丁二烯涂层的 AgCl 光纤传感器。光纤传感区域包覆环氧化聚丁二烯聚合物, 它可将疏水的原油痕迹吸引至换能器表面。无需任何复杂的预处理便可在几秒钟的响应时间内检测到去离子水中低至 46×10^{-9} 的原油成分(图 16)^[74]。2013 年, 中国科学技术大学 Lu 等报道了一种基于平面 AgCl 光纤涂覆乙烯/丙烯聚合物的传感元件, 其对水溶液中芳烃检测灵敏度相对于未涂覆的提高了 13 倍^[75]。2016 年, 该课题组通过对 AgCl 平面波导光纤两端由平面结构改成圆柱形结构, 实现了对低浓度、多组分挥发性有机污染物进行原位高灵敏度分析测量, 该传感器可在单次 5 min 内准确检测浓度约为 10×10^{-9} 的多种污染物, 且无需样品收集或样品预处理^[76]。2019 年, 德国乌尔姆大学 Dettenrieder 等利用涂覆乙烯/丙烯聚合物的 AgX 卤化银光纤、傅里叶红外光谱仪、耦合光学器件以及热电冷却 HgCdTe 探测器等构建了一种可用于同时检测真

实海水中至少 10 种低浓度挥发性有机污染物的红外传感器, 检测下限低至 560×10^{-9} 。该传感器系统能够长距离用于现场监测水中的环境污染物, 具有长时间稳定运行^[77]。

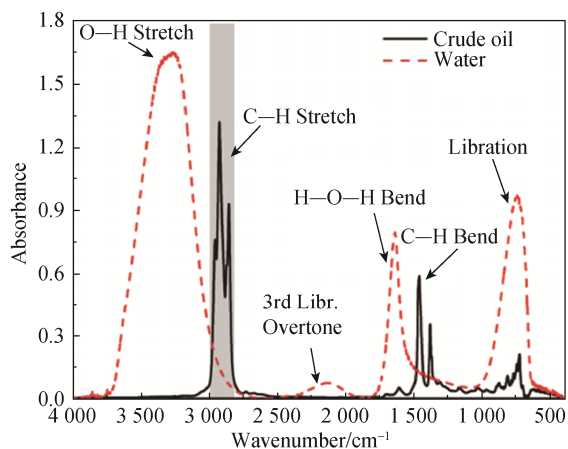


图 16 去离子水和原油的红外吸收光谱叠加^[74]

Fig. 16 Overlay of the infrared absorbance spectra of deionized water and crude oil^[74]

利用 AgCl 晶体光纤的中红外传输特性能实现 $\times 10^{-6}$ 数量级浓度的特定气体分子的远距离检测。目前用于气体挥发性有机污染物监测仪器普遍体积庞大, 价格昂贵, 且只能测量总气体浓度含量, 而对气相中气体挥发性有机污染物的选择性检测仍然是一个挑战。2019 年, 英国剑桥大学 Alimaghani 等提出了一种基于中红外光纤倏逝波传感新方法和实验装置, 实现了对气体挥发性有机污染物灵敏度增强检测。核心传感元件是在 U 型 AgBrCl 光纤表面上涂覆了一层增加倏逝场的纳米多孔硅材料(pSi), 涂层的纳米多孔结构有利于分析物快速扩散到孔中并集中在光纤表面, 从而提高了传感高灵敏度。实验测量了 3 种气体分析物(异丙醇、甲醇、丙酮), 与未涂层光纤相比, 涂覆多孔硅材料的传感器对 3 种气体显示出较高的灵敏度, 分别是 12.7%, 10.5% 以及 9.6%。此外, 涂覆纳米多孔硅材料 AgCl 光纤传感器还具备有同时可检测乙醇和丙酮的混合物的能力^[78]。

4 结束语

基于倏逝波原理, 利用中红外玻璃和晶体光纤在中远红外波段的各种传感研究近年来取得了长足进步, 已实现对 $10^{-12}/10^{-9}$ 量级有机物溶液或 mg/L 微量气体定量和定性的检测, 相应的一些商用产品已初见端倪。但仍存在一些尚待解决的问题:

1) 适合用于中远红外传感的 Te 基硫系玻璃光

纤和 AgBrCl 晶体光纤还未真正实现商品化, 中红外光纤基本主要依托科研机构实验室的研制, 其光纤制备工艺仍在完善中, 光纤的性能质量(如光纤损耗)稳定性和规格(如光纤直径大小)的统一性有待解决, 新型抗弯曲和高机械强度的中红外光纤基质材料也有待开发, 相应光纤结构优化也应跟进;

2) 基于中红外光纤的传感器整机的集成技术研发和市场化有待进一步发展, 其中小型化宽光谱中红外光源和高灵敏度的 Fourier 红外光谱仪是 2 大核心组件, 前者可以用全光纤化的中红外超连续谱光源代替氙灯等传统光源, 中红外光纤与系统其它器件的连接、集成与封装都是关键技术问题。我们相信中红外光纤由于其独特宽的中红外传输特性, 其倏逝波传感器今后必将在未来环境监测、生物医学等领域有其广阔的用武之地。

参考文献:

- [1] QUINN J B, NGUYEN V Q, SANGHERA J S, et al. Strength and fractographic analysis of chalcogenide As-S-Se and Ge-As-Se-Te glass fibers[J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 325(1): 150–157.
- [2] KUZUYUTKINA Y S, ROMANOVA E A, KOCHUBEI V I, et al. Specific features of linear and nonlinear optical responses of chalcogenide glasses in the As-S-Se and As-Se-Te systems[J]. Opt Spectrosc, 2014, 117(1): 49–55.
- [3] VELMUZHOV A P, SHIRYAEV V, 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]. Opt Mater, 2018, 75: 525–532.
- [4] STARECKI F, CHARPENTIER F, DOUALAN J-L, et al. Mid-IR optical sensor for CO_2 detection based on fluorescence absorbance of $\text{Dy}^{3+}:\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ fibers[J]. Sensors Actuat B-Chem, 2015, 207: 518–525.
- [5] JIANG X, JHA A. Engineering of a Ge-Te-Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products[J]. Sensors Actuat B-Chem, 2015, 206: 159–169.
- [6] KRONICK M N, LITTLE W A. A new immunoassay based on fluorescence excitation by internal reflection spectroscopy[J]. J Immunol Methods, 1975, 8(3): 235–240.
- [7] FALCO L, SPESCHA G, ROTH P, et al. Non-ambiguous evanescent-wave fibre refractive index and temperature sensor[J]. Optica Acta: International Journal of Optics, 1986, 33(12): 1563–1570.
- [8] PAUL H, KYCHAKOFF G. A fiber-optic evanescent field absorption sensor[J]. J Laser Appl, 1986, 1986(S1): 27–32.
- [9] FRANCE P W, CARTER S F, MOORE M W, et al. Properties of fluorozirconate fibres for applications in the 0.5 To 4.5 μm Region[C]/Infrared Optical Materials and Fibers V. International Society for Optics and Photonics, 1987, 843: 56–61.
- [10] PRUSS D, DREYER P, KOCH E. Applications Of IR-fibers in remote gas-spectroscopy[C]/New Materials for Optical Waveguides. International Society for Optics and Photonics, 1987, 799: 117–122.

- [11] Sanghera J S, Kung F H, Pureza P C, et al. Infrared evanescent-absorption spectroscopy with chalcogenide glass fibers[J]. *Appl Opt*, 1994, 33(27): 6315–6322.
- [12] HOCDÉ S, BOUSSARD-PIÉDEL C, FONTENEAU G, et al. Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 274(1): 17–22.
- [13] MIZAIKOFF B, GÖBEL R, KRŠKA R, et al. Infrared fiber-optical chemical sensors with reactive surface coatings[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 1995, 29(1-3): 58–63.
- [14] JAKUSCH M, MIZAIKOFF B, KELLNER R, et al. Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 1997, 38(1-3): 83–87.
- [15] CHAHAL R, STARECKI F, BOUSSARD-PIÉDEL C, et al. Fiber evanescent wave spectroscopy based on IR fluorescent chalcogenide fibers[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 2016, 229: 209–216.
- [16] ANNE M L, SALLE E L G L, BUREAU B, et al. Polymerisation of an industrial resin monitored by infrared fiber evanescent wave spectroscopy[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 2009, 137(2): 687–691.
- [17] PREEJITH P V, LIM C S, CHIA T F, Serum protein measurement using a tapered fluorescent fibre-optic evanescent wave-based biosensor[J]. *Meas Sci Technol*, 2006, 17(12): 3255–3260.
- [18] ALIMAGHAM F, WINTERBURN J, DOLMAN B, et al. Real-time bioprocess monitoring using a mid-infrared fibre-optic sensor[J]. *Biochem Eng J*, 2021, 167: 107889.
- [19] JIAO L Z, ZHONG N B, ZHAO X D, et al. Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water[J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2020, 127: 115892.
- [20] JHA A, JIANG X, LOUSTEAU J, et al. Recent advances in mid-IR optical fibres for chemical and biological sensing in the 2-15 μm spectral range[C]//*Photonics North 2009. International Society for Optics and Photonics*, 2009, 7386: 73860V.
- [21] QI Q Y, CHU L Y, ZHOU W J, et al. A gas-liquid sensor functionalized with graphene-oxide on chalcogenide tapered fiber by chemical etching[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(21): 6976–6984.
- [22] FANG S Y, SONG D, ZHUO Y X, et al. Simultaneous and sensitive determination of *Escherichia coli* O157: H7 and *Salmonella Typhimurium* using evanescent wave dual-color fluorescence aptasensor based on micro/nano size effect[J]. *Biosens Bioelectron*, 2021, 185: 113288.
- [23] PRABHAKAR A, VERMA D, DHWAJ A, et al. Microchannel integrated tapered and tapered-bend waveguides, for proficient, evanescent-field absorbance based, on-chip, chemical and biological sensing operations[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 2021, 332: 129455.
- [24] ISLAM S, ALSHOAIBI A, SABER O, et al. Thermally stable mesoporous pH dyes encapsulated titania nanocomposites for opto-chemical sensing[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 146: 111605.
- [25] ZHONG N, LIAO Q, ZHU X, et al. A fiber-optic sensor for accurately monitoring biofilm growth in a hydrogen production photobioreactor[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(8): 3994–4001.
- [26] 赵明富, 矫雷子, 董大明, 等. 线性锥形光纤倏逝波传感器的灵敏度分析[J]. *压电与声光*, 2012, 34(1): 23–26.
- ZHAO Mingfu, JIAO Leizi, DONG Daming, et al. *Piezo Electrs Acousto Opt* (in Chinese), 2012, 34(1): 23–26.
- [27] AHMAD M, HENCH L L, Effect of taper geometries and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers[J]. *Biosensors Bioelectron*, 2005, 20(7): 1312–1319.
- [28] GUPTA B D, DODEJA H, TOMAR A K, Fibre-optic evanescent field absorption sensor based on a U-shaped probe[J]. *Opt Quant Electron*, 1996, 28(11): 1629–1639.
- [29] ZHONG N B, ZHAO M F, Li Y S, U-shaped, double-tapered, fiber-optic sensor for effective biofilm growth monitoring[J]. *Biomed Opt Express*, 2016, 7(2): 335–351.
- [30] HOO Y L, JIN W, Ho H L, et al. Measurement of gas diffusion coefficient using photonic crystal fiber[J]. *IEEE Photon Tech*, 2003, 15(10): 1434–1436.
- [31] 靳伟, 鲍海泓, 齐云, 等. 微纳结构光纤光谱学[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0130002.
- JIN Wei, BAO Haihong, Qi Yun, et al. *Acta Opt Sin*(in Chinese), 2021, 41(1): 0130002.
- [32] REGAN F, WALSH F, WALSH J. Development of plasticised PVC sensing films for the determination of BTEX compounds in aqueous samples[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2003, 83(7-8): 621–631.
- [33] MURPHY B, MCLOUGHLIN P. Determination of chlorinated hydrocarbon species in aqueous solution using teflon coated atr waveguide/FTIR spectroscopy[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2003, 83(7-8): 653–662.
- [34] LU F, WRIGHT R, LU P, et al. Distributed fiber optic pH sensors using sol-gel silica based sensitive materials[J]. *Sensors Actuat B-Chem*, 2021, 340: 129853.
- [35] HUANG X X, LAI M, ZHAO Z M, et al. Fiber optic evanescent wave humidity sensor based on $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bilayer films[J]. *Appl Opt*, 2021, 60(8): 2158–2165.
- [36] MATSON B S, GRIFFIN J W. Infrared Fiber Optic Sensors For The Remote Detection Of Hydrocarbons Operating In The 3.3 To 3.36 Micron Region[C]//*Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors. International Society for Optics and Photonics*, 1990, 1172: 13–26.
- [37] RUDDY V, MCCABE S. Detection of propane by IR-ATR in a teflon®-clad fluoride glass optical fiber[J]. *Appl Spectrosc*, 1990, 44(9): 1461–1463.
- [38] LEVIN K H, KINDLER E, KO T, et al. Infrared-fiber-coupled acousto-optic tunable filter spectrometer[C]//*Infrared Fiber Optics II. International Society for Optics and Photonics*, 1990, 1228: 266–268.
- [39] DRIVER R D, BRUBAKER M L, DOWNING J N, et al. Multiplexed sensor systems in quantitative FTIR process spectroscopy[C]//*Infrared Fiber Optics III. International Society for Optics and Photonics*, 1992, 1591: 263–274.
- [40] 林凤英, 胡和方, 裔关宏, 氟化物玻璃红外光纤[J]. *红外技术*, 1992, 6: 5–10.
- LIN Fengying, HU Hefang, YI Guanhong. *Infrar Technol*(in Chinese), 1992, 6: 5-10.
- [41] 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]. *Appl Spectrosc*, 1988, 42(6): 972–979.

- [42] HOCDE S, BOUSSARD-PLÉDEL C, FONTENEAU G, et al. Chalcogens based glasses for IR fiber chemical sensors[J]. *Solid State Sci*, 2001, 3(3): 279–284.
- [43] LE COQ D, MICHEL K, KEIRSSE J, et al. Infrared glass fibers for in-situ sensing, chemical and biochemical reactions[J]. *C R Chim*, 2002, 5(12): 907–913.
- [44] LE C D, BOUSSARD-PIÉDEL C, FONTENEAU G, et al. Chalcogenide double index fibers: fabrication, design, and application as a chemical sensor[J]. *Mater Res Bull*, 2003, 38(13): 1745–1754.
- [45] MICHEL K, BUREAU B, POUVREAU C, et al. Development of a chalcogenide glass fiber device for in situ pollutant detection[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 326: 434–438.
- [46] SHIRYAEV V S, ADAM J L, ZHANG X H, et al. Infrared fibers based on Te–As–Se glass system with low optical losses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 336(2): 113–119.
- [47] AHMAD M, HENCH L L. Effect of taper geometries and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers[J]. *Biosens Bioelectron*, 2005, 20(7): 1312–1319.
- [48] 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.
- [49] MICHEL K, BUREAU B, BOUSSARD-Plédel C, et al. Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers[J]. *Sensors Actuators B-Chem*, 2004, 101(1-2): 252–259.
- [50] CHARPENTIER F, NAZABAL V, TROLES J, et al. Infrared optical sensor for CO₂ detection[C] // *Optical Sensors 2009*, 2009: 735610.
- [51] BRILLAND L, CHARPENTIER F, TROLES J, et al. Microstructured chalcogenide fibers for biological and chemical detection: case study: A CO₂ sensor[C] // *20th International Conference on Optical Fibre Sensors*, 2009: 750358.
- [52] MAURUGEON S, BUREAU B, BOUSSARD-PléDel C, et al. Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing[J]. *Opt Mater Express*, 2011, 33(4): 660–663.
- [53] ANNE M L, LA SALLE E L G, BUREAU B, et al. Polymerisation of an industrial resin monitored by infrared fiber evanescent wave spectroscopy[J]. *Sensors Actuators B-Chem*, 2009, 137(2): 687–691.
- [54] CUI S, BOUSSARD-PléDEL C, LUCAS J, et al. Te-based glass fiber for far-infrared biochemical sensing up to 16 μm[J]. *Opt Express*, 2014, 22(18): 21253–21262.
- [55] YANG C F, WANG X M, SU J X, et al. Spectroscopy analysis of mixed organic liquid detection with Ge₂₀Se₆₀Te₂₀ glass-tapered fiber[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 500: 377–381.
- [56] WANG L L, MA W Q, ZHANG P Q, et al. Mid-infrared gas detection using a chalcogenide suspended-core fiber[J]. *J Lightwave Technol*, 2019, 37(20): 5193–5198.
- [57] SU J X, DAI S X, JIANG L, et al. Fabrication and bending strength analysis of low-loss Ge₁₅As₂₅Se₄₀Te₂₀ chalcogenide glass fiber: a potential mid-infrared laser transmission medium[J]. *Opt Mater Express*, 2019, 9(7): 2859.
- [58] VELMUZHOV A P, SUKHANOV M V, KOTEREVA T V, et al. Optical fibers based on special pure Ge₂₀Se₈₀ and Ge₂₆As₁₇Se₂₅Te₃₂ glasses for FEWS[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 517: 70–75.
- [59] WANG M, YANG F, DAI S X, 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.
- [60] WANG X M, SU J X, WANG Y Y, et al. High-sensitivity sensing in bare Ge-Sb-Se chalcogenide tapered fiber with optimal structure parameters[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 559: 120686.
- [61] SU J X, DAI S X, GAN N. 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]. *Opt Express*, 2020, 28(1): 184–193.
- [62] TAGA K, MIZAIKOFF B, KELLNER R. Fiber optic evanescent field sensors for gaseous species using MIR transparent fibers[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1994, 348(8): 556–559.
- [63] CHARPENTIER F, BUREAU B, TROLES J, et al. Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(3): 496–500.
- [64] KOSOLAPOV A F, PRYAMIKOV A D, BIRIUKOV A S, et al. Demonstration of CO₂-laser power delivery through chalcogenide-glass fiber with negative-curvature hollow core[J]. *Opt Express*, 2011, 19(25): 25723–25728.
- [65] LUCAS P, LE COQ D, JUNCKER C, et al. Evaluation of toxic agent effects on lung cells by fiber evanescent wave spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59(1): 1–9.
- [66] YOO W, SEO J, CHO D, et al. Chalcogenide optical fiber based sensor for non-invasive monitoring of respiration[C] // *2009 IEEE Symposium on Industrial Electronics & Applications*, 2009: 617–619.
- [67] TOUPIN P, BRILLAND L, BOUSSARD-PléDel C, et al. Comparison between chalcogenide glass single index and microstructured exposed-core fibers for chemical sensing[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 377: 217–219.
- [68] SHARMA A K, GUPTA J. Graphene based chalcogenide fiber-optic evanescent wave sensor for detection of hemoglobin in human blood[J]. *Opt Fiber Technol*, 2018, 41: 125–130.
- [69] WU Z, XU Y, QI D, et al. Progress in preparation and applications of Te-As-Se chalcogenide glasses and fibers[J]. *Infrared Phys Techn*, 2019, 102: 102981.
- [70] 刘兆军, 高悉宝, 丛振华, 等. 晶体光纤及晶体衍生光纤制备与应用综述[J]. *光子学报*, 2019, 48(11): 1148003.
- LIU Zhaojun, GAO Xibao, CONG Zhenhua, et al. *Acta Photon Sin(in Chinese)*, 2019, 48(11): 1148003.
- [71] KRAFT M, MIZAIKOFF B. A mid-infrared sensor for monitoring of chlorinated hydrocarbons in the marine environment[J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2000, 78(3-4): 367–383.
- [72] STEINER H, JAKUSCH M, KRAFT M, et al. *In situ* sensing of volatile organic compounds in groundwater: first field tests of a mid-infrared fiber-optic sensing system[J]. *Appl Spectrosc*, 2003, 57(6): 607–613.
- [73] CHEN J Z, LIU Z, GMACHL C F, et al. Silver halide fiber-based evanescent-wave liquid droplet sensing with room temperature mid-infrared quantum cascade lasers[J]. *Opt Express*, 2005, 13(16): 5953–5960.
- [74] LUZINOVA Y, ZDYRKO B, LUZINOV I, et al. Detecting trace amounts of water in hydrocarbon matrices with infrared fiberoptic

- evanescent field sensors[J]. *Analyst*, 2012, 137(2): 333–341.
- [75] LU R, SHENG G, LI W, et al. IR-ATR chemical sensors based on planar silver halide waveguides coated with an ethylene/propylene copolymer for detection of multiple organic contaminants in water[J]. *Angew Chem*, 2013, 125(8): 2321–2324.
- [76] LU R, LI W-W, MIZAIKOFF B, et al. High-sensitivity infrared attenuated total reflectance sensors for in situ multicomponent detection of volatile organic compounds in water[J]. *Nat Protoc*, 2016, 11(2): 377–386.
- [77] DETTENRIEDER C, RAICHLIN Y, KATZIR A, et al. Toward the required detection limits for volatile organic constituents in marine environments with infrared evanescent field chemical sensors[J]. *Sensors*, 2019, 19(17): 3644.
- [78] ALIMAGHAM F, PLATKOV M, PRESTAGE J, et al. Mid-IR evanescent-field fiber sensor with enhanced sensitivity for volatile organic compounds[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(37): 21186–21191.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王敏, 硕士研究生, 就读于宁波大学信息科学与工程学院电子与通信工程专业, 研究重点是硫系拉锥光纤倏逝波传感特性研究。目前已在 *J. Lightwave Technol.*、*J. Non-cryst Solids* 发表 SCI 论文各 1 篇。



戴世勋, 博士, 宁波大学高等技术研究院研究员, 博士研究生导师, 入选第三批国家“万人计划”科技创新领军人才、国家“百千万人才工程”有突出贡献中青年专家、全国先进工作者。现任宁波大学浙江省光电探测材料及器件重点实验室主任、先进红外光电材料及器件浙江省工程研究中心主任。先后主持科技部国家重点研发计划, 国家自然科学基金委重大项目课题、重点项目等 30 余项科研项目, 发明了大口径高质量硫系玻璃制备关键技术, 成果实现产业化, 产品在军用和民用红外热像仪领域得到广泛应用, 曾获 2014 年国家技术发明二等奖, 在 *Prog Mater Sci*、*Laser & Photon Rev*、*Opt Lett*、*Appl Phys Lett* 等刊物 SCI 索引论文 250 余篇, 出版学术专著《红外硫系玻

璃及其光子器件》和《新型光功能玻璃》; 授权发明专利 50 余件, 制定 5 项国家标准。担任全国光学和光子学标准化技术委员会光学材料和元件分技术委员会副主任委员、中国硅酸盐学会理事和特种玻璃分会副理事长, 中国稀土学会光子材料及器件专业委员会副理事长、中国激光杂志社青年编辑委员会常务编委、《光子学报》和《硅酸盐通报》编委等。