

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.9.7>

УДК: 666.189.2

СВЕТОВОДЫ ТИПА КВАРЦ-КВАРЦ С МАЛЫМИ ПОТЕРЯМИ И ТОНКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКОЙ ДЛЯ БЛИЖНЕГО ИК- СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА

И. П. Шилов, А. А. Замятин, А. А. Маковецкий, Л. Ю. Кочмарев

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино, 141190, пл. акад. Введенского, д. 1

Статья поступила в редакцию 31 августа 2021 г.

Аннотация. Рассмотрены вопросы получения кварцевых волоконных световодов состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$, (где SiO_2 – сердцевина, а $\text{SiO}_2\text{-F}$ – светоотражающая оболочка) с малыми оптическими потерями для ближнего ИК-спектрального диапазона. Данный тип световодов находит широкое применение в различных направлениях науки и техники, включая лазерную медицину. Представлены результаты исследования зависимости числовой апертуры и концентрации фтора в кварцевом стекле формируемых заготовок световодов от расхода фреона (C_3F_8) газовой фазе при использовании СВЧ-плазмотрона волноводного типа на волне H_{10} . Показано, что для повышения чувствительности флуориметров в ближнем ИК-спектральном диапазоне в качестве световодов зонда для детектирования люминесценции перспективно использование волоконных световодов типа кварц-кварц с сердцевиной из стекла “ Heraeus” и светоотражающей оболочкой состава $\text{SiO}_2\text{-F}$ с повышенным содержанием фтора в стекле (вплоть до 7 вес.%). При этом числовая апертура таких световодов будет достигать значений до 0.32. Для лазерных процедур в офтальмологии, хирургии, флебологии и т.д. могут быть использованы

световоды со стандартной числовой апертурой на уровне 0.20-0.24 (при концентрации фтора в стекле до 3 вес. %).

Ключевые слова: кварцевые волоконные световоды, ближний ИК-спектральный диапазон, лазерная медицина, СВЧ-плазмотроны, заготовки световодов.

Abstract. The issues of obtaining silica optical fibers with $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$ composition (where SiO_2 is a core, and $\text{SiO}_2\text{-F}$ is a light-reflecting cladding) with low optical losses for the near-IR spectral range are considered. This fiber type is widely used in various fields of science and technology, including laser medicine. The study results of the dependence of the numerical aperture and fluorine concentration in silica glass of the formed fiber preforms on the Freon (C_3F_8) consumption in the gas phase when using a waveguide-type microwave plasmotron at the H_{10} wavelength, are presented. It is showed that to increase the fluorimeters sensitivity in the near-IR spectral range as probe fibers for detecting luminescence, it is promising to use quartz-quartz fibers with the “Heraeus” glass core and the reflective $\text{SiO}_2\text{-F}$ cladding with an increased fluorine content in the glass (up to 7 wt. %). In this case, the numerical aperture of such fibers will reach values up to 0.32. For laser procedures in ophthalmology, surgery, phlebology and etc., optical fibers with a standard numerical aperture 0.20-0.24 can be used (with a fluorine concentration in the glass up to 3 wt. %).

Key words: quartz optical fibers, near-IR spectral range, laser medicine, microwave plasmotrons, fiber preforms.

Введение.

В настоящее время кварцевые волоконные световоды (КВС), работающие в ближнем ИК (БИК)-спектральном диапазоне (0.7-1.6 мкм), широко востребованы в лазерных технологиях и лазерной медицине. Основные направления использования таких КВС для лазерной медицины – офтальмология (например, коагуляция сетчатки глаза), флебология (коагуляция вен), лазерная хирургия, лапароскопия, урология и т. д. Еще одно перспективное направление

– фотодиагностика (ФД) онкологических заболеваний, которая осуществляется в спектральных диапазонах 0.7-0.9 мкм и 0.9-1.1 мкм [1-3].

КВС для применения в лазерной медицине должны удовлетворять ряду требований: быть изготовленными из биосовместимых материалов, обладать низкими оптическими потерями, передавать оптическое излучение в ряде случаев мощностью в десятки Ватт с высокой лучевой прочностью, обладать высокой механической прочностью (на изгиб). Этим требованиям удовлетворяют КВС состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$ с содержанием фтора в светоотражающей оболочке на уровне 3-7 вес. %. При этом для лазерной хирургии, офтальмологии, лапароскопии требуются КВС со стандартной числовой апертурой $\sim 0.20\text{-}0.24$, а для ФД опухолей необходимы КВС с повышенной числовой апертурой вплоть до 0.30 и выше. Следует также отметить, что в большинстве случаев требуются заготовки КВС с малым отношением наружного диаметра заготовки к его сердцевине, так называемое соотношение s/a (где: s – диаметр заготовки, a – диаметр сердцевины) на уровне 1.1-1.2. Для изготовления двухслойных заготовок КВС с тонкой отражающей фторсиликатной оболочкой (состав $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$, где SiO_2 – сердцевина, а $\text{SiO}_2\text{-F}$ – светоотражающая оболочка) компанией CeramOptec (Германия) совместно с ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН был разработан метод бокового СВЧ плазмохимического осаждения на кварцевый стержень отражающей фторсиликатной оболочки [4] и создана соответствующая установка. В качестве плазмотрона использовался СВЧ-плазмотрон типа E020. На разработанной СВЧ-плазмохимической установке формировались заготовки КВС с числовой апертурой до 0.28.

Ранее было показано [5, 6], что для формирования оптических структур заготовок и КВС на их основе состава $\text{SiO}_2\text{-F}/\text{SiO}_2$ с повышенной числовой апертурой (до 0.35) перспективно также применение метода PCVD (plasma chemical vapor deposition).

Цель настоящей работы состояла в разработке методом PCVD многомодовых КВС состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$ с содержанием фтора в

светоотражающей оболочке от 3 до 7 вес. % и малыми оптическими потерями, работающими в БИК-области спектра, для лазерной медицины и технологий различной направленности. При этом защитное покрытие должно быть выполнено из биосовместимого с живой тканью термопластичного полимера – типа Tefzel.

1. Материалы и методы.

Для создания заготовок КВС состава $\text{SiO}_2\text{-F/SiO}_2$ (SiO_2 – сердцевина световода, $\text{SiO}_2\text{-F}$ – светоотражающая оболочка) с числовой апертурой 3-7 вес. %, была использована разработанная в ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН лабораторная технология и макетная СВЧ-плазмохимическая установка формирования заготовок КВС методом СВЧ-плазмохимического осаждения при пониженном давлении [7, 8]. Данный метод, разработанный на основе «холодной» неравновесной плазмы резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления, обладает целым рядом достоинств, основными из которых являются:

1. «Холодная» плазма резонансного локального СВЧ-разряда существенно неравновесна ($T_e \gg T_g$, где T_e – температура электронов, электрон-вольт, T_g – температура газа, °C), что позволяет использовать исходные химические реагенты с эффективностью осаждения для SiO – 100%, GeO – 90%, а для фторсодержащих соединений 90-95%, при скорости осаждения свыше 3 г/мин.

2. Реакция идет гетерогенно с непрерывным образованием тонких, оптически прозрачных слоев стекла по всей длине кварцевого стержня путем возвратно-поступательного перемещения вдоль него СВЧ реактора с плазмой (СВЧ плазмотрона).

В настоящей работе формирование заготовок КВС производилось путем осаждения слоев SiO_2 , легированного фтором на внутреннюю поверхность опорных кварцевых труб (ОКТ) с наружными диаметрами 18 и 20 мм и толщиной стенки 1.5-2.0 мм (производства завода г. Гусь-Хрустальный, Россия). В качестве плазмотрона для формирования трубчатых преформ с фторсодержащими оболочками ($\text{SiO}_2\text{-F}$) использовалось СВЧ устройство на волне H10, описанное в

[7]. СВЧ-плазмотрон представляет собой проходной волноводный резонатор с укороченной узкой стенкой в середине и с короткозамыкающим (КЗ) поршнем на конце. В качестве сердцевины заготовок КВС использовался стержень из оптически прозрачного супер сухого кварцевого стекла фирмы “Heraeus” (Германия) с содержанием ОН-групп < 1 ppm, а в качестве опорных кварцевых труб (ОКТ) для осаждения фторсиликатной оболочки применялись трубы особой оптической чистоты типа F-300 (Германия).

Вытяжка КВС из полученных заготовок осуществлялась по технологии с нанесением защитного покрытия на вытягиваемое волокно из расплавов термопластов фильерным способом [9].

Покрытия из расплава полимера наносились на поверхность кварцевого волокна фильерным способом на вытяжной установке непосредственно во время вытяжки. Она состояла из стандартных элементов: механизма подачи заготовки ($V_f = 0.5-10$ мм/мин), высокотемпературной (ВТ) печи с графитовым нагревательным элементом ($T_m = 500-2200$ °С), измерителя диаметра вытягиваемого волокна, механизма вытягивания ($V_d = 0.5-10$ м/мин). Для плавления термопласта была изготовлена трубчатая печь сопротивления, внутрь которой перед вытяжкой помещалась стеклянная фильера с гранулами термопласта. Диапазон регулирования температуры этой печи 100-350 °С, точность поддержания температуры – 0.5 °С. Плавление гранул термопласта происходило непосредственно в фильере.

Радиальное распределение профиля показателя преломления заготовок осуществлялось на оптическом анализаторе заготовок Р-102 (производство фирмы York Technologies, Англия).

2. Экспериментальные результаты.

Для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной оболочки необходимо добавление к исходной газовой смеси небольшого количества фторагента. Самым эффективным фторагентом оказался

фреон-218 (C_3F_8). Использование фреона-218 обеспечивает достижение числовой апертуры вплоть до 0.32 (рис. 1).

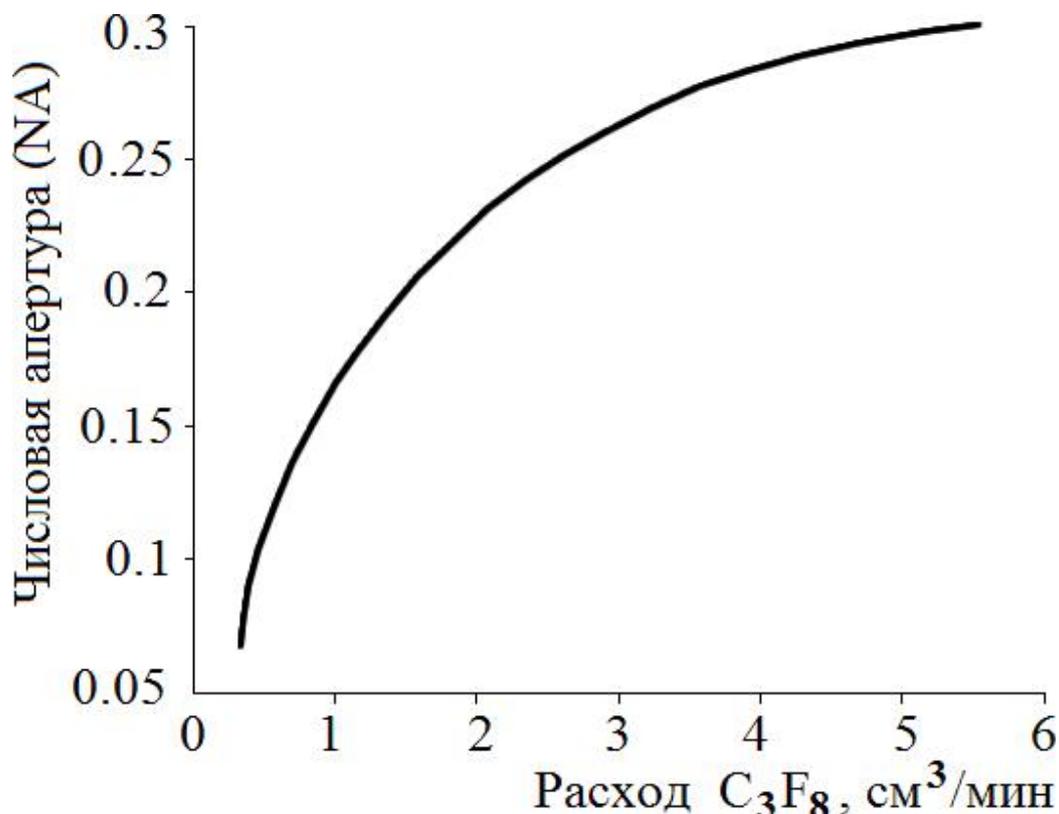


Рис. 1. Зависимость числовой апертуры формируемых заготовок световодов от расхода фреона в газовой фазе для СВЧ-плазмотрона волноводного типа с сечением 72×34 мм.

Как видно из рис. 1 формирование стандартных заготовок с числовой апертурой 0.2-0.24 должно осуществляться при расходе фреона на уровне 2-3 вес.%, а заготовки КВС с повышенной апертурой (~ 0.30) могут быть сформированы при расходе фреона 6-7 вес.%. Осаждение при этом осуществляется с помощью плазмотрона с сечением 72×34 мм. При возвратно-поступательном перемещении ОКТ относительно плазмотрона (СВЧ мощность-600-800 Вт) и поддержании температуры стенки в диапазоне $1000-1100$ °С осуществлялся процесс гетерогенного осаждения оптически прозрачных слоев кварцевого стекла, легированного фтором, с достаточно равномерным профилем осаждения на длине ОКТ ~ 300 мм. Формирование сердцевины заготовки производилось по следующей методике. Внутри кварцевой трубки (диаметр 18×15 мм, 20×16 мм) с осажденной в плазме SiO_2-F – оболочкой (общей

толщиной 300-500 мкм) помещался штабик из оптически прозрачного кварцевого стекла типа «Heraeus» и вся структура при помощи газокислородной горелки на станке MCVD схлопывалась в штабик-заготовку трехслойного типа состава $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}/\text{SiO}_2$ (чисто кварцевая сердцевина, фторсиликатная светоотражающая оболочка и внешняя технологическая оболочка из кварцевого стекла). После чего на круглошлифовальном станке верхний слой кварцевого стекла заготовки (материал опорной кварцевой трубки) снимался и, таким образом, формировалась двухслойная структура заготовки. Диаметр полученных заготовок составлял 13-16 мм, длина до 300 мм. При этом у такой оптической структуры соотношение s/a находится на уровне 1.1-1.2.

Радиальное распределение профиля показателя преломления двух заготовок (стандартной и с повышенной числовой апертурой), измеренное на оптическом анализаторе заготовок P-102 (производство фирмы York Technologies, Англия), представлено на рис. 2. Данный профиль характеризуется хорошей азимутальной и осевой однородностью, а также высоким уровнем легирования кварцевого стекла фтором.

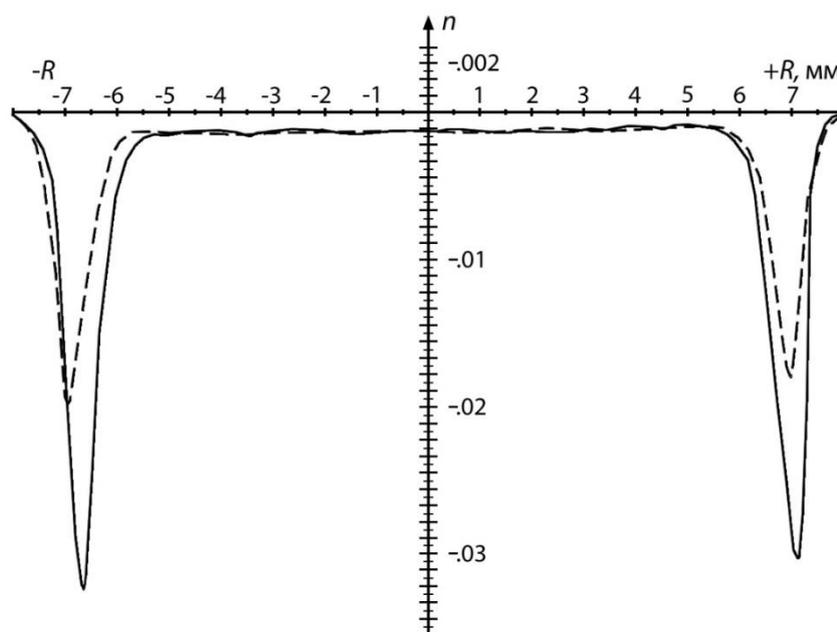


Рис. 2. Радиальное распределение профиля показателя преломления двух заготовок состава $\text{SiO}_2\text{-F}/\text{SiO}_2$: со стандартной апертурой $Na = 0.22$ (пунктирная линия) и с повышенной апертурой $Na = 0.30$.

Вытяжка волоконных световодов для ближнего ИК-спектрального диапазона (БИК-световоды) из полученных заготовок проводилась на вытяжной установке с одновременным нанесением одиночного защитного покрытия из расплава термопласта типа Tefzel фильерным способом [9].

Изготовлены образцы КВС с кварцевой сердцевиной диаметром 200-400 мкм, защитной оболочкой Tefzel толщиной 70-90 мкм и длиной до 50 м. При этом качество нанесенного покрытия и оптические параметры КВС зависели от скорости вытяжки волокна (скорости нанесения покрытия) V_d . При $V_d \leq 2$ м/мин наносилось гладкое покрытие. При $V_d > 2$ м/мин покрытие становилось шершавым. При дальнейшем увеличении скорости до $V_d = 7.0$ м/мин произошел срыв наносимого покрытия. Фотографии покрытий Tefzel, сформированных при различных скоростях вытяжки, приведены на рис. 3. Ухудшение качества нанесенного покрытия при увеличении скорости вытяжки есть проявление неустойчивости течения расплава в фильере.

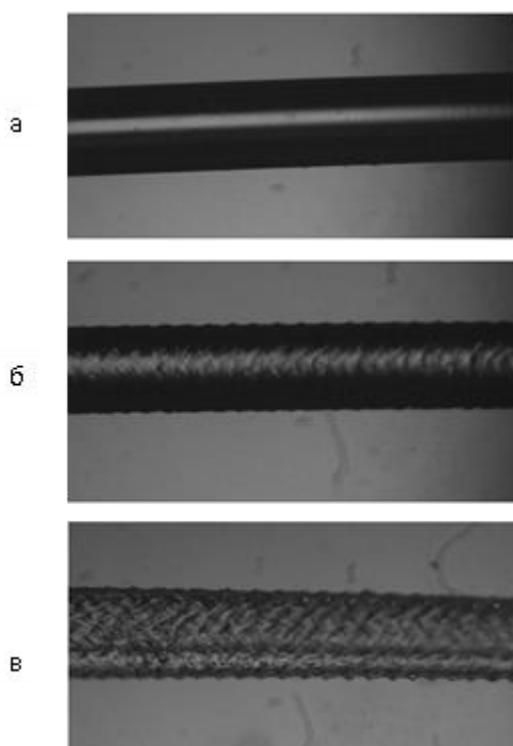


Рис. 3. Кварцевые волокна диаметром 400 мкм с покрытием Tefzel, вытянутые при скорости 2 м/мин (а), 3 м/мин (б) и 6 м/мин (в). Температура расплава $T = 270$ °С, диаметр фильеры $d_a = 720$ мкм, толщина покрытия ≈ 70 мкм.

Заметим, что впервые неустойчивость типа «акульей кожи», названная также эластичной турбулентностью, наблюдалась на поверхности выдавливаемой струи при экструзии линейного полиэтилена. Такого рода неустойчивость возникает при напряжениях сдвига $\tau_c = 0.1-0.3$ МПа [11]. Срыв покрытия при $V_d = 7.0$ м/мин предположительно можно объяснить переходом расплава полимера из вязкотекучего в высокоэластичное состояние.

Для ФД онкологических заболеваний были изготовлены КВС типа БИК-200/220/295 (где: 200 – диаметр сердцевины / 220 – диаметр оболочки / 295 – диаметр защитного покрытия, мкм), которые были использованы в качестве периферийных световодов для зонда при детектировании малого сигнала люминесценции в ближнем ИК-диапазоне спектра 900-1100 нм. Такие размеры КВС позволили проводить более плотную укладку оптического жгута в зонде. Числовая апертура БИК-световодов, измеренная методом дальнего поля, составила $NA = 0.32$; их спектральные потери (сердцевина из стержня “Heraeus”) приведены на рис. 4. Из приведенной кривой следует, что световоды данного состава имеют низкие оптические потери в ближнем ИК-спектральном диапазоне (< 10 Дб/км). Некоторое увеличение оптических потерь на длине волны 1.38 мкм связано с проведением процесса схлопывания трубчатой заготовки на станке MCVD при помощи водород-кислородной горелки (отсюда и некоторый рост ОН-групп в стекле формируемой заготовки).

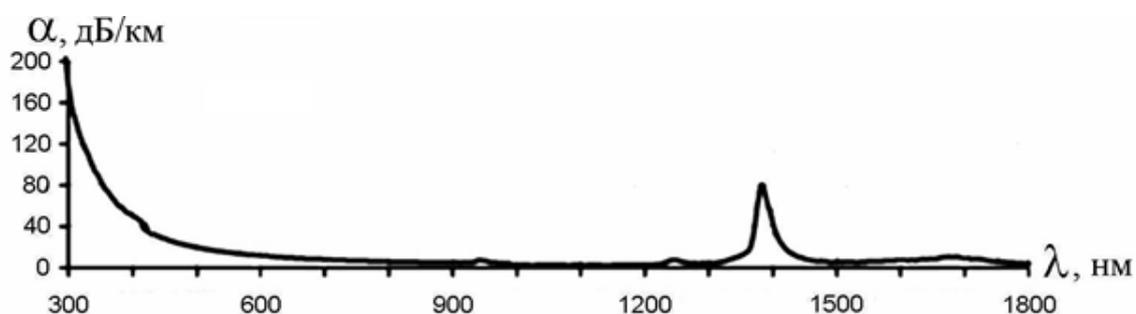


Рис. 4. Спектральные потери в оптических волокнах с низким содержанием ОН-групп в сердцевине (< 1 ppm), выполненной из стержня кварцевого стекла типа “Heraeus”.

На основе указанных световодов для флуориметров БИК-спектрального диапазона были разработаны 19-ти жильные волоконно-оптические зонды, содержащие в своей конструкции 1 световод состава SiO-F/SiO с диаметром сердцевины 200 мкм и числовой апертурой ~ 0.22 для возбуждения люминесценции излучением от полупроводникового лазера, а также 18 БИК-световодов с апертурой до ~ 0.32 для детектирования люминесценции.

Заключение.

1. Разработаны кварцевые волоконные световоды состава SiO₂/SiO₂-F для волоконно-оптических зондов, используемых во флуоресцентной диагностике опухолей. Для формирования светоотражающей фторированной оболочки с повышенным содержанием фтора в стекле (до 7 вес. %) была использована разработанная в ФИРЭ им. В. А. Котельникова РАН лабораторная технология формирования заготовок световодов методом СВЧ-плазмохимического осаждения при пониженном давлении (PCVD-метод).

2. Методом PCVD получены заготовки КВС двухслойного типа как со стандартной числовой апертурой, так и с повышенным содержанием фтора в стекле (до 7 вес. %). При этом у такой оптической структуры соотношение s/a находится на уровне 1.1-1.2.

3. Показано, что неизотермическая плазма резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления является эффективным инструментом формирования на внутренней поверхности ОКТ пленок SiO₂, легированных фтором. Отметим, что процесс осаждения при этом происходит при более низких температурах подложки (1000-1100 °С), чем в случае осаждения чистого кварцевого стекла.

Финансирование.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН по теме № 0030-2019-0009.

Литература

1. Лощенов В.Б., Стратонников А.А., Волкова А.И., Прохоров А.М. Портативная спектроскопическая система для флуоресцентной диагностики опухолей и контроля за фотодинамической терапией. *Российский химический журнал*. 1998. Т.42. №5. С.50-53.
2. Bulgakova N.N., Kazachkina N.I., Sokolov V.V. et al. Local fluorescence spectroscopy and detection of malignancies using laser excitation at various wavelengths. *Laser Physics*. 2006. V.16. №5. P.889-895. <https://doi.org/10.1134/S1054660X06050227>
3. Ivanov A.V., Romyantseva V.D., Shchamkhalov K.S., Shilov I. P. Luminescence diagnostics of malignant tumors in the IR spectral range using Yb-porphyrin metallocomplexes. *Laser Physics*. 2010. V.20. №12. P.2056-2065. <https://doi.org/10.1134/S1054660X10220032>
4. Патент США № 6,138,478. Блинов Л.М., Володько В.В., Нойбергер В. *Method of forming an optical fiber preform using an E.sub.020 plasma field configuration*. Дата заявки: 27 июля 1998 г. Дата публикации: 31 октября 2000 г.
5. Артюшенко В.Г., Блинов Л.М., Гуляев Ю.В. и др. Кварцевые волоконные световоды для передачи мощного лазерного излучения. *Известия АН СССР*. 1990. Т.54. №8. С.1570-1573.
6. Bachmann P., Geittner P., Leers D., Wilson H. Loss reduction in fluorine-doped SM- and high N.A.-PCVD fibers. *Lightwave technology*. 1986. V.4. №7. P.813-817. <https://doi.org/10.1109/jlt.1986.1074805>
7. Бабенко В.А., Кочмарев Л.Ю., Шилов И.П. Сверхвысокочастотный разряд волноводного плазмотрона для осаждения высокоапертурных структур на основе кварцевого стекла. *Радиотехника и электроника*. 2005. Т.50. №1. С.100-107.

8. Блинов Л.М, Герасименко А.П., Гуляев Ю.В. и др. Высокоапертурные оптические структуры волноводов на основе кварцевого стекла, легированного фтором, формируемые в неизотермической плазме резонансного локального СВЧ-разряда пониженного давления. *Фотон-Экспресс*. 2017. Т.142. №6. С.270-271
9. Замятин А.А., Маковецкий А.А., Шилов И.П. Кварц-кварцевые и кварц-полимерные силовые волоконные световоды с термопластичным защитным покрытием, наносимым непосредственно в процессе их вытяжки. *Радиотехника и электроника*. 2004. Т.49. №9. С.1150-1152.

Для цитирования:

Шилов И.П., Замятин А.А., Маковецкий А.А., Кочмарев Л.Ю. Световоды типа кварц-кварц с малыми потерями и тонкой полимерной оболочкой для ближнего ИК-спектрального диапазона. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №9 <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.9.7>