

## ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

УДК 666.189.2

### КВАРЦЕВЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФТОРА ДЛЯ ЗОНДОВ ФЛУОРИМЕТРОВ

© 2019 г. Г. Л. Даниелян<sup>1</sup>, И. П. Шилов<sup>2</sup>, \*, А. А. Замятин<sup>2</sup>,  
А. А. Маковецкий<sup>2</sup>, Л. Ю. Кочмарев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>2</sup>Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Российская Федерация, 141190 Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

\*E-mail: laserlab@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 23.03.2019 г.

Разработана методика получения кварцевых волоконных световодов для волоконно-оптических зондов, используемых при флуоресцентной диагностике опухолей. 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. С использованием таких световодов разработан макетный вариант многожильного высокоапертурного волоконно-оптического зонда для лазерного онкофлуориметра повышенной чувствительности, работающего в спектральном диапазоне 900...1100 нм.

DOI: 10.1134/S0033849419090079

#### ВВЕДЕНИЕ

В спектральных исследованиях и, в частности, для флуоресцентной диагностики опухолей применяются в основном кварцевые оптические волокна. Использование полимерных многомодовых волокон с высокой числовой апертурой для спектральных исследований не нашло существенного применения из-за их нестабильной трансмиссии и процессов быстрого старения [1].

Как известно, причиной существенного ухудшения оптических свойств оптических волокон (ОВ) является образование фотоиндуцированных центров окраски. Среди всех известных типов световодов лишь ОВ с чисто кварцевой сердцевиной и фторсиликатной отражающей оболочкой образуют наименьшее число центров окраски. В [2] показано, что при пропускании через световоды такого типа УФ-излучения в спектре наведенного поглощения отчетливо видны полосы вблизи 265 нм, а в спектре люминесценции появляется лишь соответствующая ей полоса 650 нм. Поглощение в ОВ в диапазоне длин волн 245...385 нм определяется в основном за счет кислородно-дефицитных центров в структуре стекла [3]. Этот тип дефектов обычно не стабилен в стеклах с большой концен-

трацией ОН-групп и стабилен в стеклах с малым содержанием ОН-групп.

Наряду с полосой 265 нм в спектре наведенного поглощения световодов с большой концентрацией ОН-групп присутствует также и достаточно интенсивное крыло полосы от  $E'$ -центров (212 нм). Однако при легировании сердцевины другими элементами (Ge, P и т.д.) возникает намного большее число центров окраски, в связи с чем для создания волоконно-оптических зондов с минимальными потерями наиболее перспективны ОВ с чистой  $\text{SiO}_2$ -сердцевиной и фторированной оболочкой ( $\text{SiO}_2\text{–F}$ ).

Следует отметить, что при проведении флуоресцентной диагностики опухолей необходимо облучать относительно большие поверхности ткани биообъекта. Чем выше числовая апертура ( $NA$ ) световода, тем больше мод светового излучения распространяется по волокну и тем больший размер поверхности будет обработан излучением. При этом повышается производительность процесса флуоресцентной диагностики, а также чувствительность всего устройства диагностики вследствие увеличения возможности детектирования сигнала люминесценции с поверхности

биообъекта. Даже небольшое увеличение апертуры может дать существенный эффект. Для реализации метода флуоресцентной диагностики в настоящее время разработаны различные модели флуориметров, имеющих в качестве основного элемента для детектирования флуоресценции волоконно-оптический зонд [4, 5]. Недостатком существующих моделей зонда является то, что используемые в них ОВ имеют сравнительно небольшую числовую апертуру ( $NA = 0.20...0.22$ ). Поэтому чувствительность таких установок не слишком высока. Для повышения чувствительности флуориметра необходимо использовать ОВ с большей числовой апертурой и малыми оптическими потерями.

Цель данной работы состояла в создании ОВ состава  $SiO_2/SiO_2-F$  с повышенным содержанием фтора в светоотражающей оболочке (до 7 вес. %) и малыми оптическими потерями для конструирования многожильных высокоапертурных волоконно-оптических зондов для флуориметров ближнего ИК-диапазона спектра. При этом защитное покрытие должно быть выполнено из биосовместимого с живой тканью термопластичного полимера – полиамида П-12Э (зарубежный аналог “nylon”).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента необходимо было изготовить преформу кварцевых оптических волокон состава  $SiO_2-F/SiO_2$  ( $SiO_2$  – сердцевина световода,  $SiO_2-F$  – светоотражающая оболочка) с повышенной числовой апертурой. Для этого была использована разработанная в ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН лабораторная технология формирования преформ световодов методом СВЧ-плазмохимического осаждения при пониженном давлении [6, 7]. В данной работе формирование кварцевых преформ оптических волокон производилось путем осаждения слоев  $SiO_2$ , легированного фтором, на внутреннюю поверхность опорных кварцевых труб с наружными диаметрами 18 и 20 мм и толщиной стенки 1.5...2.0 мм (производства ОАО “Гусевский стекольный завод им. Дзержинского”, Гусь-Хрустальный, Российская Федерация). В качестве плазмотрона для формирования трубчатых преформ с фторсодержащими оболочками ( $SiO_2-F$ ) использовалось СВЧ-устройство на волне  $H_{10}$ , описанное в [6]. СВЧ-плазмотрон представляет собой проходной волноводный резонатор с укороченной узкой стенкой в середине и с короткозамыкающим поршнем на конце.

Для легирования кварцевого стекла фтором при формировании фторсиликатной оболочки необходимо добавление к исходной газовой смеси небольшого количества фторагента. Самым эффективным фторагентом оказался фреон-218

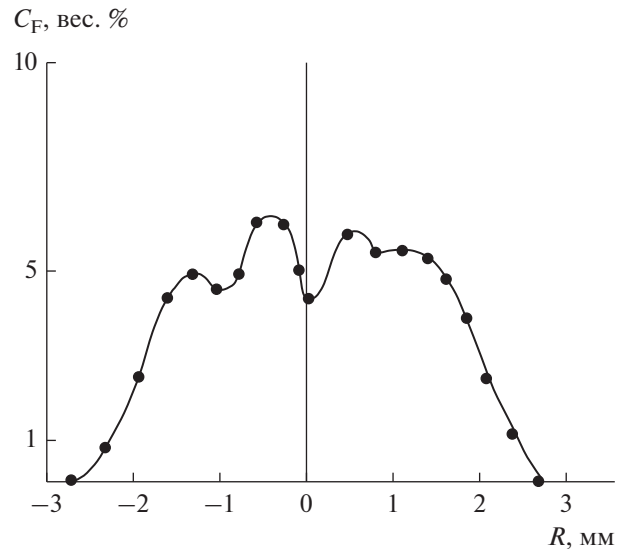
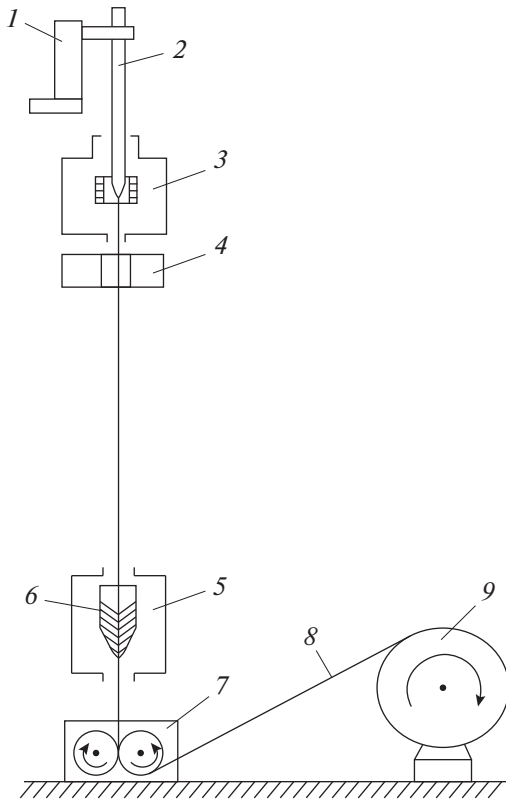


Рис. 1. Радиальное распределение фтора в схлопнутой преформе, измеренное рентгеновским микроанализатором.

( $C_3F_8$ ). Использование фреона-218 обеспечивает достижение числовой апертуры вплоть до 0.32 при использовании волноводного плазмотрона  $H_{10}$  с шириной узкой стенки 20 мм и расходе фреона 6 см<sup>3</sup>/мин.

Для определения концентрации внедренного фтора было произведено схлопывание трубчатой преформы без размещения внутри какого-либо кварцевого стержня. Из полученной преформы был вырезан и отшлифован образец, на котором производились измерения профиля. Радиальный профиль концентрации фтора (рис. 1) регистрировали в Институте физической химии РАН на растровом электронном микроскопе JSM.U3 (фирма GETAC), снабженном рентгеновским спектрометром с энергетическим разрешением и цифровым сканированием. Форма профиля концентрации фтора приблизительно соответствует форме профиля  $\Delta n$  преформы. Максимальное значение концентрации фтора составляет около 7 вес. %.

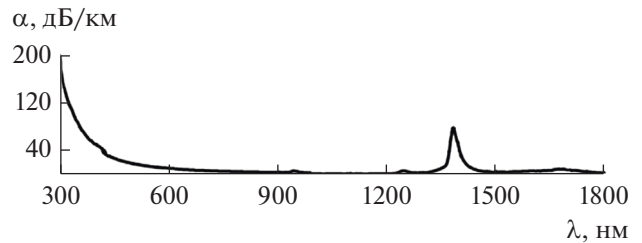
Преформу формировали по следующей методике. Внутри кварцевой трубы с осажденной в СВЧ-плазме  $SiO_2-F$ -оболочкой (общей толщиной 300...500 мкм) был помещен стержень из оптически прозрачного суперсухого кварцевого стекла фирмы “Heraeus” (Германия) с содержанием ОН-групп < 1 ppm. Вся структура при помощи водородно-кислородной горелки схлопывалась в преформу трехслойного типа состава  $SiO_2/SiO_2-F/SiO_2$  (чисто кварцевая сердцевина, фторсиликатная светоотражающая оболочка и внешняя технологическая оболочка из кварцевого стекла, соответственно). Затем материал опорной



**Рис. 2.** Схема установки вытяжки ОВ: 1 – механизм подачи преформы, 2 – преформа ОВ, 3 – высокотемпературная печь с нагревательным элементом, 4 – измеритель диаметра ОВ, 5 – термопечь плавления термопласта, 6 – фильера с расплавом термопласта, 7 – механизм вытягивания ОВ, 8 – ОВ, 9 – приемный барабан.

кварцевой трубы на шлифовальном станке снимали и поверхность преформы полировали. Таким образом сформировалась двухслойная структура преформы. Диаметр преформ составлял 14...16 мм, длина до 300 мм.

Вытяжка волоконных световодов для ближнего ИК-спектрального диапазона (БИК-световоды) из полученных заготовок проводилась на вытяжной установке (рис. 2) с одновременным нанесением одиночного защитного покрытия из расплава термопласта П-12Э фильерным способом [8]. Вытянутые световоды типа БИК-200/220/295 (значения (в мкм) – диаметры сердцевины, оболочки и покрытия соответственно) были использованы в качестве периферийных световодов зонда для детектирования малого сигнала люминесценции в ближнем ИК-диапазоне спектра 700...1100 нм. Защитное покрытие наносили с помощью стеклянной фильеры с расплавом термопласта и выходным отверстием диаметром ~350 мкм. При фильерном способе вытяжки достаточно нанесения только одного защитного слоя покрытия, в отличие от экструзионного способа, при котором необ-



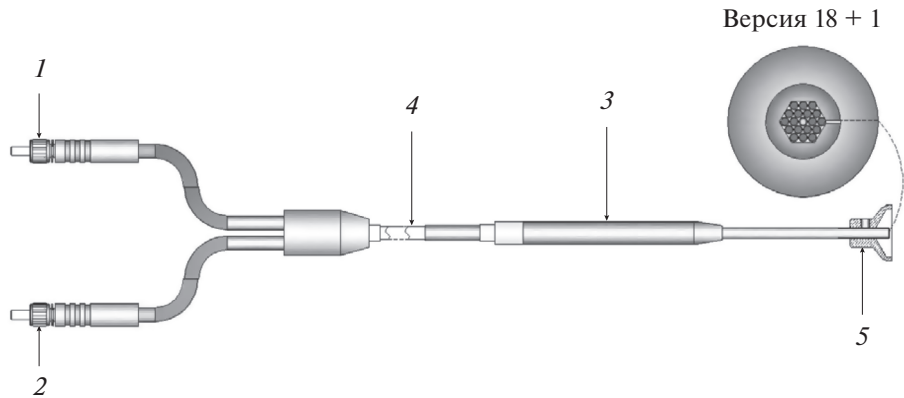
**Рис. 3.** Спектральные потери в оптических волокнах с низким содержанием ОН-групп в сердцевине (<1 ppm), выполненной из стержня кварцевого стекла типа “Heraeus”.

ходимо нанесение промежуточного покрытия, что увеличивает диаметр световода. При меньшем диаметре возможна более плотная укладка оптического жгута в зонде.

Рабочая температура расплава была выбрана на основе измеренной температурной зависимости его вязкости и составила 245°C. При увеличении температуры выше 250°C вязкость расплава еще уменьшается, но наступает деструкция полимера. Скорость нанесения покрытия составляла 4 м/мин. Числовая апертура БИК-световодов, измеренная методом дальнего поля, составила  $NA = 0.32$ . Их спектральные потери (сердцевина – материал стержня из кварцевого стекла “Heraeus”) приведены на рис. 3. Как видим из рисунка, световоды данного состава имеют низкие оптические потери в ближнем ИК-спектральном диапазоне (<10 дБ/км).

В качестве оптоволоконного зонда, обеспечивающего возбуждение флуоресценции излучением лазера, было использовано ОВ типа УФ-200/220/290 с высоким содержанием ОН-групп в сердцевине (1200...1300 ppm) с металлическим (алюминий) защитным покрытием и классической числовой апертурой  $NA = 0.22$ . Высокое содержание ОН-групп приводит к минимуму оптических потерь и искажений спектров в диапазоне 180...650 нм. Тонкий же слой алюминия обеспечивает полную защиту от проникновения посторонних оптических сигналов через боковую поверхность световода, что весьма существенно при анализе спектров люминесценции.

На основе указанных световодов для флуориметров ближнего ИК-спектрального диапазона были разработаны 19-жильные волоконно-оптические зонды, содержащие в своей конструкции один световод состава  $SiO_2/SiO_2-F$  с диаметром сердцевины 200 мкм и числовой апертурой ~0.22 для возбуждения люминесценции излучением от полупроводникового лазера, а также 18 световодов с апертурой до ~0.32 для детектирования люминесценции (рис. 4). Упорядоченная структура волокон в зонде и применение оптических волокон с покрытой металлом оболочкой обеспечива-



**Рис. 4.** Схема конструкции волоконного зонда: 1 – оптический разъем для зондирующего волокна, подключаемый к источнику излучения, 2 – оптический разъем для 18-ти детектирующих волокон, подключаемый к устройству для обработки принимаемого сигнала, 3 – держатель, 4 – 19-жильная сборка в термопластичной трубке, 5 – гайка для регулировки расстояния от дистального торца до биоткани. На вставке – поперечное сечение жгута для сборки: центральное ОВ – зондирующее (отмечено белым цветом), остальные ОВ – детектирующие.

ет максимальное соотношение сигнал/шум для флуоресцентного зонда с сечением, определяемым диаметром инструментального канала эндоскопа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны кварцевые волоконные световоды состава  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-F}$  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 преформ световодов методом СВЧ-плазмохимического осаждения при пониженном давлении.

Показано, что для повышения чувствительности флуориметров в ближнем ИК-спектральном диапазоне в качестве световодов зонда для детектирования люминесценции перспективно использование оптических волокон с малыми потерями ( $<10$  дБ/км в ближнем ИК-спектральном диапазоне) с сердцевиной из кварцевого стекла

“Негаeus”. При этом числовая апертура таких световодов достигает значений вплоть до 0.32. Разработан макетный 19-жильный (18 + 1) высокоапертурный зонд для лазерно-волоконного флуориметра повышенной чувствительности.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. С. 208.
2. Artjushenro V.G., Konov V.I., Pashinin V.P. et al. // SPIE, Optical Fibers in Medicine VI. 1991. V. 1420. P. 149.
3. Sigel G.H., Jr., Marrone M.I. // Non-Cryst. Solids. 1981. V. 45. P. 235.
4. Установка ЛЭСА-01-БИОСПЕК // [http://www.biospec.ru/\\_LESA\\_r.html](http://www.biospec.ru/_LESA_r.html)
5. Bulgakova N.N., Kazachkina N.I., Sokolov V.V. et al. // Laser Phys. 2006. V. 16. № 5. P. 889.
6. Бабенко В.А., Кочмарев Л.Ю., Шилов И.П. // РЭ. 2005. Т. 50. № 1. С. 100.
7. Блинов Л.М., Герасименко А.П., Гуляев Ю.В. и др. // Фотон-Экспресс. 2017. Т. 142. № 6. С. 270.
8. Замятин А.А., Маковецкий А.А., Шилов И.П. // РЭ. 2004. Т. 49. № 9. С. 115.