УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.В. Беликов

ОПТОТЕРМИЧЕСКИЕ ВОЛОКОННЫЕ КОНВЕРТЕРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ



Санкт–Петербург 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.В. Беликов

ОПТОТЕРМИЧЕСКИЕ ВОЛОКОННЫЕ КОНВЕРТЕРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Учебное пособие

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО по направлению подготовки 12.04.05 в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования магистратуры

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2020

Беликов А.В. Оптотермические волоконные конвертеры для лазерной медицины: Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2020. – 80 с.

Рецензент(ы):

Яковлев Евгений Борисович, доктор технических наук, профессор, сотрудник международной научной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий и систем, ведущий инженер научно-технического отдела Университета ИТМО.

В учебном пособии изложены материалы, необходимые для обучения по дисциплинам "Лазерные биомедицинские технологии", "Оптика биоткани", "Оптические биомедицинские технологии", "Фотоника" и связанные с взаимодействия особенностями биотканями, физическими света с свойствами принципами создания И оптотермических волоконных конвертеров для лазерной медицины, техники и технологии.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 12.04.05 "Лазерная техника и лазерные технологии". Материалы учебного пособия могут быть полезны при подготовке студентов, обучающихся и в смежных областях знаний.

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно–образовательных центров, известной как проект "5 в 100". Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020 © Беликов А.В., 2020

Содержание

C	Гp	•

Введение	5
Глава 1. Физические принципы создания и свойства	6
углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров	
1.1. Формирование плёночных углеродсодержащих	8
оптотермических волоконных конвертеров в результате	
переноса углеродных наночастиц	
1.2. Формирование объёмных углеродсодержащих	26
оптотермических волоконных конвертеров при	
кратковременном контакте с мишенью	
1.3. Создание, структура и внешний вид плёночного и	31
объёмных углеродсодержащих оптотермических волоконных	
конвертеров	
1.4. Структурные модели плёночного и объёмных	34
углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров	
1.5. Динамика лазерного нагрева плёночного и объёмных	36
углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров	
Глава 2. Физические принципы создания и свойства	40
титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров	
2.1. Создание, структура и внешний вид титансодержащих	41
оптотермических волоконных конвертеров	
2.2. Структурная модель титансодержащих оптотермических	42
волоконных конвертеров	
2.3. Динамика лазерного нагрева титансодержащих	44
оптотермических волоконных конвертеров	
Глава 3. Физические принципы создания и свойства	46
эрбийсодержащих оптотермических волоконных конвертеров	
3.1. Создание, структура и внешний вид эрбийсодержащих	46
оптотермических волоконных конвертеров	
3.2. Линамика лазерного нагрева эрбийсолержаших	47
оптотермических волоконных конвертеров	
Глава 4. Контактная лазерная хирургия мягких биотканей с	49
использованием углерод- и титансодержащих оптотермических	
волоконных конвертеров	
4.1. Сравнительное <i>in vitro</i> исследование контактного лазерного	51
воздействия на мягкую биоткань с и без использования	
объёмного сферического углеродсодержашего	
оптотермического волоконного конвертера	
4.2. Контактная лазерная хирургия мягкой биоткани с	59
использованием углеродсодержаших оптотермических	
3	

волоконных конвертеров (in vitro)	
4.3. Контактная лазерная хирургия мягкой биоткани с	63
использованием титансодержащего оптотермического	
волоконного конвертера (in vitro)	
Список рекомендованной литературы	69
Благодарности	78

Введение

Современные лазерные технологии развиваются, в частности, за счет проникновения в новые области. Лазеры с успехом используются в биологии и медицине для обработки мягких и твердых биотканей. Одним из актуальных направлений современной лазерной медицины можно считать контактную лазерную хирургию мягких биотканей. Этот тип хирургии предполагает наличие непосредственного контакта между дистальной частью оптического наконечника и биотканью. В большинстве случаев роль дистальной части наконечника выполняет выходной торец оптического волокна, по которому передается лазерное излучение. При использовании слабопоглощаемого биотканью излучения на выходном торце оптического волокна формируют поглощающий свет объект, который эффективно преобразует падающее лазерное излучение в тепло, – оптотермический волоконный конвертор (OTBK). Использование подобных преобразователей позволяет эффективно обрабатывать (коагулировать, разрезать, испарять и пр.) мягкие биоткани.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, "Лазерные обучающихся в магистратуре дисциплинам ПО технологии", "Оптика биомедицинские биоткани", "Оптические биомедицинские технологии" и "Фотоника".

Глава 1 учебного пособия посвящена обсуждению физических принципов создания и свойств углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров, в том числе обсуждаются особенности использования наноматериалов для создания и функционирования этих конвертеров, рассматриваются плёночные и объёмные конвертеры, структурные модели и динамика нагрева этих конвертеров лазерным излучением.

Глава 2 учебного пособия содержит информацию о методике создания, строении и свойствах титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров, обсуждаются структурная модель этих конвертеров и динамика их лазерного нагрева.

Глава 3 учебного пособия содержит информацию о методике создания, строении, свойствах и динамике лазерного нагрева эрбийсодержащих оптотермических волоконных конвертеров.

Глава 4 учебного пособия содержит информацию об особенностях взаимодействия оптотермических волоконных конвертеров с мягкими биотканями.

Объём учебного пособия – 80 стр. (включая титульный лист, содержание, введение, четыре главы, список рекомендованной литературы). Рисунков – 40, таблиц – 4.

Глава 1. Физические принципы создания и свойства углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Лазерное излучение широко применяется при обработке различных материалов, в том числе в медицине для иссечения биотканей [1, 2]. Для большинства лазерных хирургических вмешательств эффективность иссечения тем выше, чем выше коэффициент поглощения света биотканью [3]. Лазерное излучение, достигая биоткани, преобразуется в тепло, которое приводит к коагуляции, испарению, карбонизации и иссечению биоткани. Наиболее эффективными принято считать СО₂ и эрбиевые лазеры [1-5], коэффициент поглощения которых мягкими биотканями определяется поглощением их излучения водой. Так, для излучения CO2 лазера (λ=10.6 мкм) коэффициент поглощения водой составляет 825 см⁻¹ [6], для излучения Er: YAG (λ=2.94 мкм) – 12200 см⁻¹ [6]. В последнее время в лазерной хирургии стали широко использоваться полупроводниковые лазеры [1, 7–12], генерирующие в ближней ИК области спектра на длинах волн (λ) 0.81–0.98 мкм. Излучение этих лазеров слабо поглощается мягкими биотканями. Известно, что коэффициент поглощения воды на длине волны 0.98 мкм составляет величину 0.5 см⁻¹ [13], слизистая оболочка в диапазоне длин волн 950-1000 нм имеет коэффициент поглощения 0.4 см⁻¹ [14, 15], кожа – 0.2–2.0 см⁻¹ [15, 16], мышечная ткань 0.46–0.51 см⁻¹ [16]. В этой связи эффективность преобразования энергии лазерного излучения в нагрев ткани крайне низка. В результате эффективность иссечения биоткани получается низкой, а размер зоны повреждения (коагуляции, денатурации, некроза) значительным [5, 17–19].

Для повышения эффективности преобразования лазерного излучения в тепло в контактной лазерной хирургии на дистальный торец оптического волокна, по которому лазерное излучение доставляется к биоткани, помещают специальный преобразователь, при этом разрушение мягкой биоткани происходит в основном в результате контакта с нагретым до высоких температур (вплоть до 900°С [20]) преобразователем. Общее название (термин) для обозначения подобного рода преобразователей до сих пор не принято, что, возможно, связано с отсутствием достаточного объёма знаний о его природе, а также с многообразием строения и функций преобразователя. В ряде работ его называют оптотермическим волоконным конвертером (ОТВК) [14, 20–24], в ряде "blackened tip" [21, 25–28], "hot tip" [29-34] или "pre-initiated tip" [35]. Название "hot tip" не указывает на факт размешения преобразователя на торце оптоволокна, на материал преобразователя и на тип преобразования лазерной энергии, а отражает лишь тот факт, что он является "горячим". При этом "hot tip" может представлять собой как слой углерода, размещённый на торце оптоволокна

[29], так и слой металла, нанесённый на оптическое волокно [30, 33], или просто наконечник электрокоагулятора [34], не имеющего ничего общего с лазерной хирургической техникой. Название "blackened tip" используется для обозначения покрытого углеродом конца кварцевого оптоволокна [25, 26, 28]. Углеродное покрытие может формироваться в результате лазерного воздействия на различные материалы, в том числе на дерево [25, 26, 28], биоткань [21, 23, 31] или пробку [23]. В работах [20, 32] отмечается, что "blackened tip" конвертирует оптическую энергию в тепловую. В работах [25-28, 36] показано, что "blackened tip" может использоваться как для теплового, так и для акустического воздействий, т.е. он позволяет конвертировать оптическое излучение в тепло или в акустическую волну, которые оказывают принципиально разное действие на биологические объекты. На основании этих данных можно сделать вывод, что название в разных источниках используется для обозначения "blackened tip" преобразователей с разными функциями. В работе [35] описан "pre-initiated tip", формируемый в результате нанесения на конец оптоволокна органических и неорганических пигментов, порошков металлов или пигментов, название неметаллических при ЭТОМ также не даёт представления о том, где размещён преобразователь, о его материале и о типе преобразования лазерной энергии. Используемое в настоящей работе название - оптотермический волоконный конвертер (ОТВК) - содержит информацию о размещении преобразователя (конвертера) на оптоволокне (волоконный) и типе преобразования лазерной энергии (оптотермический). Упоминание основного преобразующего свет материала в названии трансформирует преобразователя (углерода) название ОТВК в углеродсодержащий оптотермический волоконный конвертер (УОТВК). В ряде случаев медицинские лазеры имеют системы контроля температуры оптотермических конвертеров, а также системы автоматической коррекции мощности излучения [21]. В работах [14, 22] описана технология, в рамках которой температура ОТВК поддерживается в процессе обработки биоткани на заранее заданном уровне. Чем выше температура конвертера, тем эффективнее он способен разрушать (иссекать) мягкую биоткань [37]. Максимальная температура, до которой конвертер может быть нагрет до момента его разрушения и которая может быть поддержана системой автоматического регулирования, определяется, в том числе, строением и свойствами самого конвертера, которые, в свою очередь, зависят от технологии изготовления.

Углеродсодержащие оптотермические волоконные конвертеры случаев (ОТВК) разделяют плёночные И объёмные. на В ряде ОТВК углеродсодержащие могут представлять собой материалы, поверхность или объём которых содержит наноматериалы.

1.1. Формирование плёночных углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров в результате переноса углеродных наночастиц

Наноматериалы представляют собой материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. Выделяют несколько основных разновидностей наноматериалов [38, 39]: консолидированные наноматериалы (компакты, плёнки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые разнообразными приёмами); нанополупроводники; нанополимеры; нанобиоматериалы; фуллерены и нанотрубки; наночастицы И нанопорошки (представляют собой мельчайшие, не более одной миллионной доли метра, структуры); нанопористые материалы; супрамолекулярные структуры (наноструктуры, получаемые в результате нековалентного синтеза с образованием слабых связей между молекулами и их ансамблями) и т.д.

В зависимости от условий получения они могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру. За счет того, что наноматериалы состоят из 10⁵ или еще меньшего количества атомов (как правило, такие материалы состоят из зерен или являются монокристаллами), их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объёмном веществе.

получения наночастиц разделяют Методы на химические И физические [38]. К физическим методам относятся: физическое осаждение из паровой фазы при термическом испарении, катодном и магнетронном распылении исходного материала; газотермическое напыление; лазерные методы (аморфизация поверхности, легирование или имплантация) и т.д. К химическим методам относятся: химическое осаждение из паровой фазы в результате реакций восстановления и пиролиза; световая и электронная литография, осаждение из растворов металлоорганических соединений и т.д. Методы синтеза наночастиц также можно разделить на две большие группы: 1) диспергационные методы, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца; 2) конденсационные методы, или методы «выращивания» наночастиц из отдельных атомов.

К процессам, в результате которых происходит формирование наноструктур, относят: кристаллизацию, рекристаллизацию, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивную пластическую деформацию, полную или частичную кристаллизацию аморфных структур и т.д. Выбор метода получения наноматериалов достаточно часто определяется областью их применения и желательным набором свойств конечного продукта. Следует отметить, что характеристики получаемого продукта (гранулометрический состав, форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности и пр.) могут колебаться в зависимости от способа получения в широких пределах.

Одними из наиболее перспективных наноматериалов являются наноразмерные углеродные структуры. Эти углеродные структуры, благодаря своим уникальным свойствам, представляют значительный интерес для промышленных и биомедицинских технологий. Одним из таких свойств является химическая инертность, что делает возможным использовать покрытия на основе углеродных наноматериалов для улучшения свойств металлических поверхностей [40], в том числе при создании ОТВК.

В ряде приложений востребованной является способность наноразмерных углеродных структур улучшать механические и триботехнические свойства материалов за счет повышения их показателей, таких как микротвердость, прочность и износостойкость [41, 42].

Чрезвычайно важной для применения наноразмерных углеродных структур в медицине является их биосовместимость [43]. В ряде биомедицинских технологий может быть востребована описанная в [44] способность наноразмерных углеродных структур, нанесенных на поверхность материалов, снижать адгезионные свойства бактерий. Также наноразмерные углеродные структуры могут легко поглощаться клетками и поэтому могут выступать в роли переносчиков различных молекул, необходимых для лечения и диагностики. Более того, их уникальные электрические, спектральные термические свойства И в рамках биологических применений создают новые возможности для диагностики и лечения заболеваний [45, 46].

Таким образом, со времени открытия углеродных наноструктур интерес к изучению их свойств с каждым годом стремительно растет. Это вызвано совершенствованием технологий синтеза, в том числе синтеза в макроскопическом объёме, а также большими перспективами их применения. Достаточно широко обсуждается возможность применения различных наноразмерных углеродных структур в электронике (ансамбли квантовых точек, одноэлектронные транзисторы, ячейки памяти на один электрон, самые маленькие проводники тока, квантовые нити и др.), при создании квантовых компьютеров, в спектроскопии, в медицине, при конструировании различных перспективных композитных материалов, включая ОТВК, в энергетике и т.д. [47, 48].

Долгие годы считалось, что углерод может образовывать две кристаллические структуры: алмаз и графит. Третью форму углерода – карбин (цепочки из атомов углерода) – открыли в 60-х годах. Новые аллотропные формы углерода – фуллерены и нанотрубки – открыты в 1985 и в 1991 годах. В 1996 г. за открытие фуллеренов Г.В. Крото, Р.Ф. Кёрлу и Р.Е. Смолли была присуждена Нобелевская премия по химии.

Сравнительно недавно была открыта еще одна форма – графен. За "передовые опыты с двумерным материалом — графеном" А.К. Гейму и К.С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

Сформированная к настоящему моменту классификация аллотропных модификаций углерода с точки зрения их структурных особенностей содержит две группы: кристаллические (sp² – или sp³ формы) и аморфные (смешанные sp²/sp³ формы) [49].

Фуллерены – это уникальные органические молекулы, полученные в 1985 г. группой исследователей — Гарольдом Крото, Робертом Кёрлом и Ричардом Смолли (Harold W. Kroto, Robert F. Curl Jr., Richard E. Smalley) при лазерном испарении графита [50]. Исследователи назвали данные молекулы, представляющие собой новую форму углерода, фуллеренами американского архитектора Бакминстера Фуллера, по имени использующего своеобразную структуру, напоминающую футбольный мяч, в своих строительных композициях. Фуллерены обладают уникальной способностью свои свойства при легировании: изменять от диэлектрических сверхпроводящих, от диамагнитных до ДО ферромагнитных [51]. При этом важна чистота исходного материала, а следовательно, не последнюю роль играет способ получения фуллеренов. Молекулы фуллеренов существенно влияют на термические и прочностные свойства материалов [52, 53]. Молекулы, в которых внутри молекулы фуллерена размещен один или несколько неуглеродных атомов, называются эндофуллеренами. Многослойные фуллерены (когда внутри большого фуллерена располагаются несколько малых фуллеренов, один в другом) называются углеродными нанолуковицами [54].

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон – состоят из одной или нескольких свернутых в трубку заканчиваются обычно гексагональных графитовых плоскостей И полусферической головкой [55]. Нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величины, близкой к 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою структуру [55, 56].

Наноалмаз – углеродная наноструктура. Имеет кристаллическую решётку типа алмаза. Характерный размер одного нанокристалла 10÷100 А. Наноалмазы, или ультрадисперсные алмазы, можно рассматривать как специфический наноуглеродный материал, входящий в обширное и все

более популярное семейство наноуглеродных кластеров, состоящее из фуллеренов, нанотрубок, нанографита, «луковичной» формы углерода. Свойства наноалмазов существенным образом зависят от метода его получения [57].

Графены – плоские сетки из атомов углерода, расположенных в углах правильных шестиугольников на расстоянии 0.1418 нм. Каждый атом углерода соединен в графенах с тремя соседними атомами. Графены образуют слои в кристаллах графита, а также более сложные формы. В распространенном графите с гексагональной кристаллической структурой межслоевые расстояния составляют 0.3354 нм. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и высокой теплопроводностью: ~1 ТПа и ~5·10³ Вт·м⁻¹·K⁻¹, соответственно [58]. Поскольку графен впервые был получен только в 2004 году, он ещё недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес.

Нанографит – вещество, представляющее собой пластинки толщиной в 30-50 графеновых слоев. Благодаря своему промежуточному положению между объёмным графитом графеном нанографит И является источником материалов с необычными потенциальным новых электронными и магнитными свойствами; считается, что его получение можно рассматривать как одно из перспективных направлений химии новых неорганических функциональных наноматериалов [59].

Наноконусы (нановоронки, нанорожки) конические ____ или образованные цилиндрические частицы, свернутыми графеновыми листками, обычно бесшовными. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником, т.е. действует правило изолированных пятиугольников. Наноконусы могут быть многослойными. Первый синтез наноконусов проведен в 1994 г. Харрисом [60].

Нановолокна принадлежат к нитевидным наночастицам, но отличаются от нанотрубок отсутствием протяженной внутренней полости. Углеродные нановолокна весьма разнообразны по структуре и морфологии, многие из них содержат графеновые плоскости [60].

Наностержни (нанопроволоки) – нитевидные частицы диаметром не более 100 нм [60], не имеющие внутренней полости и представляющие собой моно– или поликристаллы. Различие между нановолокнами и наностержнями часто оказывается размытым.

Газофазные углеродные волокна – материалы, получаемые пиролизом раствора предшественника катализатора в органических растворителях в процессе с летучим катализатором. После высокотемпературного отжига их строение напоминает многослойные нанотрубки, но они имеют значительно больший диаметр (до 1–15 мкм) [60].

Графитовые усы состоят из графеновых листов, свернутых в рулоны с небольшим углом конусности. Они обнаружены в США (Бэкон, 1960) при электродуговом синтезе с графитовыми электродами в атмосфере аргона при давлении 9.3 МПа. Их диаметр достигает 5 мкм, а длина – 3 см [60, 61].

Также различают аморфные наноразмерные углеродные структуры: шунгитовый и аморфный углерод.

Шунгитовый углерод – это окаменевшая древнейшая нефть, или аморфный, некристаллизирующийся, фуллереноподобный углерод. Его содержание в породе около 30%, а 70% составляют силикатные минералы: кварц, слюды. Кроме углерода, в состав шунгита входят также SiO₂ (57.0%), TiO₂ (0.2%), Al₂O₃ (4.0%), FeO (2.5%), MgO (1.2%), K₂O(1.5%), S (1.2%) [61].

Аморфный углерод представляет собой, по определению ИЮПАК (Международный союз по чистой и прикладной химии), углеродный материал, не имеющий дальнего порядка. Ближний порядок укладки атомов здесь существует, однако межатомные расстояния и валентные углы отличаются от присущих графиту более чем на 5%. Структура характеризуется относительно большой долей дефектов и ненасыщенных (висячих) связей. Аморфный углерод образуется в результате интенсивного облучения других форм углерода (в том числе алмаза и фуллеренов) электронами или заряженными частицами, а также химических реакций и сдвиговых напряжений. Он содержит преимущественно углерод со связями типа sp₂ и sp₃ и обладает повышенной химической активностью [60].

Аморфный углерод – метастабильная форма углерода, существующая в виде тонких покрытий с различным отношением sp₂ и sp₃-гибридизации атомов углерода. В противоположность алмазу, который встречается в природе и может быть синтезирован при высоких и низких давлениях, аморфный углерод получается только при низких давлениях, характеризуется низкими скоростями осаждения, высоким механическим напряжением сжатия и, по крайней мере при существующих технологиях, не может быть получен как объёмный материал [62].

Наличие sp₃-углерода в аморфном углероде обеспечивает ему многие свойства, присущие самому алмазу: механическую твердость и большую ширину запрещенной зоны [63-67].

Наноразмерные углеродные структуры обладают высокой химической активностью благодаря большому числу свободных связей, способных присоединять различные радикалы, в том числе биологически активные [68]. Электро- и магнитопроводящие свойства аморфных наноразмерных углеродных структур приведены в [68-71]. Согласно литературным данным, аморфные наноразмерные углеродные структуры привлекают огромный интерес как полупроводниковый материал для оптических и электронных применений, особенно в области фотовольтаики солнечных элементов. Данные материалы создания являются И

полупроводниками р-типа с энергией активации 6.76 эВ при температуре 200 К. Однако следует учитывать температурную зависимость энергии активации. Как показано в [69], сопротивление плёнок из аморфных наноразмерных углеродных структур резко понижается при температурах ниже 30 К. Данные материалы обладают сверхпроводящими свойствами при низких температурах. Высокая подвижность носителей тока при комнатной температуре делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности как будущую основу наноэлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

В аморфных углеродных материалах реализуется туннельный механизм проводимости. Однако точной модели для описания данного процесса в неупорядоченных материалов до сих пор не существует.

Аморфный углерод демонстрирует интересные оптические свойства. Например, его показатель преломления покрывает широкий диапазон значений от 1.58 до 2.74. Аморфному углероду присуща широкая запрещенная зона от 3.8 до 9.3 эВ [72, 73]. В этой связи данный материал является перспективным для создания фильтров и преобразователей оптического излучения, к которым можно отнести оптотермические волоконные конвертеры.

Структурные свойства аморфного углерода определяются долями в нем sp² и sp³ фракций [74, 75]. Среднее расстояние между атомами углерода в данной структуре составляет 1.54 A, а угол связи составляет 110° (для алмаза 109.5°).

Плотность аморфного углерода, по разным сведениям [75], составляет от 3.3 до 3.5 г/см³. Модуль упругости составляет 680 ГПа. Микротвердость по Виккерсу 120 ГПа. Ввиду высокой твердости, термической стабильности, высокой температуры плавления, высокой износостойкости, аморфные наноразмерные углеродные структуры являются перспективным материалом для применения в области обработки поверхностей, нанесения на них защищающих покрытий [71].

В работах [76, 77] описаны методы повышения твердости и износостойкости сталей при нанесении на их поверхности покрытий из аморфных наноразмерных углеродных структур электрохимическим методом и методом магнетронного распыления. Покрытие из указанных структур продемонстрировало хорошие антифрикционные свойства и позволило избежать коррозий сталей при воздействии на них агрессивных сред. Было экспериментально установлено, что покрытие из аморфных наноразмерных углеродных структур имеет низкий фрикционный коэффициент, что объясняется "гладкой" текстурой данного материала, в отличие, например, от наноалмазов и других углеродных наноструктур.

Благодаря своим свойствам покрытия из аморфных наноразмерных материалы находят применение углеродных структур данные в электронике, материаловедении и биомедицине. Так, например, в работе [78] был предложен метод повышения антикоррозийных свойств и износостойкости имплантата бедра. работах [78, 79] головки В продемонстрировано, болезнетворных бактерий что адгезия к металлическим поверхностям уменьшается при нанесении на данные поверхности покрытия из аморфных наноразмерных углеродных структур. Широкий спектр биомедицинских применений аморфных наноразмерных углеродных структур в ортопедии, кардиологии и стоматологии данного материала обсуждается, например, в [80].

Таким образом, аморфные наноразмерные углеродные структуры представляют собой наночастицы углерода, который находится в sp₂ и sp₃ гибридизациях, то есть содержит в себе графитовую и алмазную составляющие, а также трансацетиленовые (углеводородные) группы. За счет большого числа свободных связей данные материалы обладают высокой химической активностью, что позволяет им присоединять к себе и, нейтрализовать свободные радикалы, следовательно, оказывающие разрушающее действие на различные поверхности. Данный материал обладает высокой микротвердостью, что дает возможность модификации механических и эксплуатационных свойств поверхностей. Высокая электропроводность и широкая запрещенная зона делают данный материал перспективным в области оптоэлектроники.

Аморфный углерод можно получить различными методами [81, 82]. Используются технологии магнетронного распыления, плазмохимического и ионно-лучевого осаждения, электродугового и лазерного испарения. Аморфная фаза углерода формируется в процессе конденсации углеродных частиц на подложке. При этом в аморфной структуре могут содержаться включения алмазных и графитовых нанокристаллитов, а также добавки водорода и азота [83]. В настоящее время все многообразие методов синтеза углеродных наноструктур можно разделить на две большие группы [60]:

1. Сублимация/десублимация графита;

2. Пиролиз углеродосодержащих веществ.

Кроме указанных, существуют комбинированные способы реализации методов синтеза углеродных наноструктур. Несмотря на то, что к настоящему времени существует огромное количество организаций, располагающих оборудованием для синтеза углеродных наноструктур, все они используют технику, реализующую три основных способа [60]:

- электродуговой разряд;

- пиролиз углеводородов;

- лазерной абляции и испарения.

Электродуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия остается одним из самых популярных методов синтеза углеродных наноструктур. В этом методе для получения углеродных наноструктур используют термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия [60]. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 Торр. Камера должна быть связана как с вакуумной линией (с диффузионным насосом), так и с гелиевой установкой. Непрерывный поток гелия при заданном давлении предпочтительнее статической атмосферы газа. Электроды – два графитовых стержня – выбираются обычно высокой чистоты, хотя не очевидно, что необходим исключительно чистый графит. Типично то, что анод выбирается в виде длинного стержня диаметром 6 мм, а катодный стержень – много короче и диаметром 9 мм. В начале эксперимента электроды не должны касаться друг друга во избежание протекания электрического тока. Затем анод постепенно подвигают ближе к катоду, пока не загорится дуга. После установления стабильной дуги щель между стержнями должна поддерживаться около 1 мм или немного меньше. Стержень обычно сгорает со скоростью несколько миллиметров в минуту. Как только стержень выгорит, энергия должна быть отключена. Перед открытием камеру оставляют закрытой до полного ее охлаждения [84]. Продукты распыления содержат, наряду с частицами графита, также некоторое количество фуллеренов, осаждающихся на охлажденных стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного, чем анод. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая после добавления воды подвергается разделению на центрифуге [85]. На стабильность протекания технологического процесса влияет множество факторов [60]: напряжение, сила и плотность тока, температура плазмы, общее давление в системе, свойства и скорость подачи инертного газа, размеры реакционной камеры, длительность синтеза, наличие и геометрия охлаждающих устройств, природа и чистота материала электродов, соотношение их геометрических размеров. Также важен ряд параметров, которым трудно дать количественную оценку, например, скорость охлаждения углеродных паров и другие [85]. Важным является величина давления гелия в испарительной камере. Другой важный фактор в методе – это электрический ток. Очень большой ток приводит к образованию твердого спеченного материала с небольшим количеством наноразмерных структур. Поэтому ток должен поддерживаться как можно более низким, соответствующим поддержанию стабильной плазмы [84]. Таким образом, большое количество управляющих параметров значительно усложняет процесс регулирования синтеза и снижает адекватность теоретических моделей дугового синтеза углеродных наноматериалов, а аппаратурное оформление установок синтеза ограничивает их воспроизводство в промышленных масштабах [85].

Пиролизу в принципе могут подвергаться любые углеродсодержащие вещества, в том числе безкислородные углеводороды (предельные, непредельные, ароматические и т.д.). Например, сжигание нафталина может быть осуществлено в кремниевой трубке, нагретой с помощью пропановой горелки почти до 1300 К [86]. Также в качестве источника углерода для процессов синтеза углеродных наноматериалов могут использоваться практически любые углеродсодержащие газы. Однако при создании технологии промышленного синтеза углеродных наноструктур целесообразно выбирать наиболее доступные и дешевые газы, к тому же обеспечивающие высокую производительность, например, метан или пропан-бутановые смеси [86]. В нагретую до температуры пиролиза (530–1100°С) и заполненную инертным газом (Ar, He) реакционную зону углеродсодержащий газ. Движущийся ВДОЛЬ катализатора подают углеродосодержащий газ в фазе внешней диффузии транспортируется сквозь его слой, пиролизуется до конечных продуктов углерода, водорода, предельных и непредельных углеводородов. Продуктами пиролиза, который классифицируется как газофазное химическое осаждение, являются углеродные наноструктуры [60]. Свойства полученных в результате пиролиза углеродных наноструктур отличаются от свойств наноструктур, полученных дуговым и абляционным способом. Как правило, они содержат большее количество дефектов, имеют более широкий диапазон значений диаметральных размеров и длины, большие межслоевые расстояния. Поэтому, несмотря на кажущуюся простоту организации, пиролизные способы синтеза требуют тщательного подхода к выбору используемых параметров, изучению и оптимизации кинетических характеристик процесса. Только в этом случае удается получить углеродные наноматериалы с высокими качественными показателями [87, 88]. Анализ литературных источников позволяет установить основные параметры, влияющие на структуру, морфологию и свойства пиролитических углеродных наноструктур, такие как состав газовой смеси, природа каталитических систем, температура и давление, продолжительность процесса, условия осуществления фазовых превращений, определяемых конструкцией реактора и т.д.

Лазерная абляция и испарение графита происходят в результате взаимодействия мощного лазерного излучения с поглощающими средами, что приводит к абляции последних и распылению их материала в окружающую среду. При лазерном методе синтеза углеродных наноматериалов исходным материалом является графит. Известно, что он обладает высоким коэффициентом поглощения в ближней ИК области электромагнитного спектра [89]. В диапазоне длин волн от 0.2 мкм до $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. 2.5 мкм графит коэффициент поглощения имеет Коэффициенты поглощения графита на длинах волн 1.54 мкм (лазер на иттербий-эрбиевом стекле) и 0.98 мкм (полупроводниковый лазер) близки друг к другу и составляют величину порядка 2.3 · 10⁵ см⁻¹. Продукты абляции оседают на мишени (например, на поверхности ОТВК). Вне мишени удаляемый материал организуется в кластеры нанометровых размеров наночастицы. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в вакууме или газе детально исследовалось в течение последнего десятилетия в связи с технологически важным процессом лазерного абляционного плёнок. Наночастицы образуются напыления тонких вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом в процессе адиабатического расширения и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Характерная длина свободного пробега в этом случае составляет десятки сантиметров, а образовавшиеся наночастицы, как правило, адсорбируются либо на подложке, размещаемой на выбранном расстоянии от мишени, либо на стенках камеры [90, 91]. Получение наноразмерных углеродных структур путем осаждения материала на подложку при лазерном воздействии на углеродные материалы является достаточно широко используемым методом [92]. В зависимости от реализуемых условий (вакуум или буферный газ, наличие катализатора и т.д.) и используемых лазерных источников возможно получение различных типов углеродных наноструктур (однослойных/многослойных фуллеренов и нанотрубок, аморфных графитоподобных и алмазоподобных структур). В то же время исследуется лазерное воздействие на углеродные материалы в атмосферном воздухе и/или в кислороде и обсуждаются возможности направленного изменения морфологических свойств получаемых наноструктур [93]. Особый интерес представляет развитие методов лазерной абляции, которые позволяют изучить механизм и кинетику всей последовательности процессов, начиная OT испарения углерода И самоорганизующимся следующим за ним процессом заканчивая зарождения и роста молекулярных ассоциатов, компактных кластеров и углеродных наноструктур. Естественно, наибольший интерес вызывает установление механизмов, управляющих зарождением И самоорганизующимся ростом углеродных наноматериалов, и факторов, влияющих на эти механизмы. Такими факторами являются типы и параметры источников излучения.

Лазерный способ синтеза аморфных наноразмерных углеродных структур заключается в разрушении исходного материала лазерным излучением и переносе продуктов разрушения в виде эрозионного (абляционного) факела на поверхности различных подложек [94].

Покрытие из аморфных наноразмерных углеродных структур может быть получено в результате осаждения на кремниевую или металлическую подложки продуктов разрушения пиролитического графита излучением лазера на неодимовом стекле с длинами волн 1.064 мкм, 0.532 мкм и 0.355 мкм [72, 95, 96]. В этих работах толщина полученных покрытий изменялась от 55 нм до 500 нм в зависимости от продолжительности сбора продуктов лазерного разрушения. Длительность импульса составляла от 7 нс до 15 нс, частота повторения импульсов – 10 Гц, энергия импульса – 350 мДж, плотность энергии – 10÷50 Дж/см². Облучение исходного материала производилось в вакууме. Как было показано в эксперименте, использование излучения с длиной волны 355 нм и плотностью энергии импульса 40 Дж/см² при наносекундной длительности импульса оказывало разрушающее действие на подложку, что препятствовало формированию покрытия на ее поверхности. Были установлены оптимальные параметры лазерного излучения ближнего УФ видимого диапазона И лля формирования аморфных наноразмерных углеродных структур.

Аморфные наноразмерные углеродные структуры с размерами порядка 100 нм могут быть получены в результате осаждения в вакууме на сапфировую и кремниевую подложки продуктов разрушения графита (99.9%) излучением Ti:Sapphire лазера с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 150 фс, при частоте повторения импульсов 1 кГц и энергии импульса 1.2 мДж. При этом плотность энергии лазерного излучения достигает 5 Дж/см² [97]. Также для синтеза на поверхностях подложек из кремния аморфных наноразмерных углеродных структур может быть использовано излучение эксимерного лазера с длиной волны 248 нм, длительностью импульса 20 нс, энергией импульса 400 мДж и плотностью энергии 40 Дж/см², при частоте повторения импульсов 10 Гц [97].

Покрытия из аморфных наноразмерных углеродных структур, допированных атомами железа, могут быть созданы на поверхностях кремниевых или кварцевых подложек в результате осаждения продуктов разрушения в атмосфере аргона графита (99.95) и железного порошка (99.9%), образующихся при воздействии лазерным излучением с длиной волны 205 нм, энергией импульса 300 мДж и длительностью 10 нс, с частотой повторения импульсов 6 Гц, в течение 10 или 60 минут [68].

Покрытие из аморфного углерода с наноразмерной шероховатостью может быть сформировано на поверхности кремниевой подложки в результате осаждения продуктов разрушения углеродного стержня, образующихся в результате воздействия излучения XeCl лазера с длиной волны 308 нм, длительностью импульса 20 нс, частотой повторения импульсов 2 Гц и плотностью энергии 1.8÷2.2 Дж/см². Лазерное разрушение мишени происходит в атмосфере азота, при давлении порядка 800 мТорр,

при комнатной температуре. Покрытие из аморфного углерода толщиной 140-180 нм на поверхности подложки формируется после воздействия девятиста лазерных импульсов [98].

Для разрушения мишени также может быть использовано излучение эксимерного лазера (KrF), с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 23÷25 нс, частотой повторения импульсов 10-20 Гц и плотностью энергии 4÷12 Дж/см² [99-101]. В эксперименте облучался пиролитический графит (99.9%), продукты его лазерного разрушения осаждались на кремниевую подложку, температура которой контролировалась и поддерживалась в диапазоне от 50°C до 450°C. Лазерное разрушение мишени производилось в вакуумной камере при изменяемом в диапазоне от 10⁻³ до 30 Па давлении.

К сожалению, лазерным излучением с длительностью импульса порядка нескольких наносекунд с поверхности мишени за один импульс удаляется малое количество материала [102]. В работах [103, 104] были рассмотрены методы создания аморфных наноразмерных углеродных структур при непрерывном воздействии излучения углекислотного газового лазера (λ =10.6 мкм) с мощностью 1÷15 кВт в атмосфере гелия (буферного газа для отвода лишней энергии удаляемых частиц). В данных работах отмечалось также, что непрерывное лазерное воздействие затрудняет синтез наноразмерных углеродных структур в результате экранирования лазерного излучения формирующейся на поверхности исходного материала плазмой.

В большинстве случаев удаленный с поверхности облучаемого материала углерод испаряется в атмосферах инертных газов (аргон, азот, гелий) или в вакууме, что препятствует окислению продуктов лазерного разрушения мишени. Окисление происходит в процессе перемещения от мишени к образцу структур, образованных в результате действия «короткого» наносекундного лазерного импульса.

Необходимость использования инертных сред исключает возможность нанесения покрытий, содержащих наноструктуры, на ряд материалов биологической природы или материалов, искусственно вводимых в состав живого организма (имплантов).

Для ряда применений, в том числе биологических и медицинских, серьезный интерес представляет синтез наноразмерных углеродных структур только в атмосфере воздуха. ОТВК также могут создаваться в атмосфере воздуха. В биологии и медицине достаточно успешно используются лазеры ближнего ИК диапазона. В этой связи актуальными являются задачи оптимизации параметров лазерного излучения ближнего ИК диапазона, например, полупроводниковых лазеров ($\lambda = 0.98$ мкм) и лазера на иттербий-эрбиевом стекле ($\lambda = 1.54$ мкм) для получения наноразмерных углеродных структур.

лазерное воздействие способствует Длительное повышению температуры в приповерхностной области, что, благодаря эффекту "спекания" частиц, облегчает кластерообразование И процессы формирования наноразмерных углеродных структур. Кроме того, преимущество лазерной технологии по сравнению с технологиями упомянутыми ранее, заключается в возможности использования в качестве исходного материала непроводящих углеродных материалов.

Далее рассмотрим результаты изучения углеродных наноструктур, созданных в результате воздействия на поверхность графитсодержащего композита излучения лазера на иттербий-эрбиевом стекле (Glass: Yb, Er) с длиной волны 1,54 мкм и длительностью импульса 30±1 мс [105, 106]. Полученные наноструктуры исследованы методами оптической, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследовано влияние этих наноструктур на микротвердость металла (сталь). Оценка микротвердости производилась методом Виккерса с помощью микротвердомера "ПМТ-2М" по двадцати отдельным измерениям.

Исходный материал для получения углеродных наноструктур (графитсодержащий композит) представлял собой графитовый стержень диаметром 2 мм и длиной 100 мм. Графитовый стержень состоял из графита и природной глины (~70%), основными химическими компонентами которой являются SiO₂, Al₂O₃ и H₂O, а также в меньших количествах содержатся Fe₂O₃, FeO, CaO, K₂O, CO₂, MgO, Na₂O, TiO₂ [61].

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный лазер на иттербий-эрбиевом стекле (Glass: Yb, Er) с длиной волны генерации 1,54 мкм, работающий в режиме свободной генерации. Частота следования лазерных импульсов составляла величину порядка 0,2 Гц, длительность импульса – 30±1 мс, энергия импульса – порядка 850 мДж, диаметр пучка – 1,1±0.05 мм, плотность энергии – 90±5 Дж/см².



Схема эксперимента приведена на рис. 1.1.1.

Рис. 1.1.1. Схема эксперимента.

Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием f'=29 мм на боковую поверхность графитового стержня. В результате воздействия импульсов лазерного излучения формировался эрозионный

факел из продуктов лазерного разрушения исходного материала. Данный процесс сопровождался звуковыми (щелчок) и световыми (вспышка) эффектами. Продукты лазерного разрушения осаждались на поверхность подложки, располагаемой под графитовым стержнем вдоль направления лазерного излучения, и служили образцами для дальнейших исследований. В зависимости от метода исследования в эксперименте использовались подложки из кварцевого стекла и стали.

Эрозионные факелы, формируемые в процессе лазерного облучения исходного графитового материала, были зарегистрированы с помощью высокоскоростной видеокамеры "FASTCAM SA4" (Photron) с временным разрешением 50000 кадров в секунду, что позволило оценить скорость движения фрагментов (частиц) эрозионного факела. С помощью высокоскоростной видеосъемки были также определены основные этапы взаимодействия излучения Glass: Yb, Er лазера с исходным материалом (графитсодержащий композит). Внешний вид эрозионного факела на различных этапах процесса взаимодействия лазерного излучения с графитсодержащим композитом представлен на рис. 1.1.2.



Рис. 1.1.2. Фотография области воздействия лазерного излучения (Glass: Yb, Er лазер) на графитсодержащий композит в начальный момент лазерного воздействия (через 20 мкс после начала лазерного импульса) (а), при интенсивном удаление материала с поверхности (через 15 мс после начала лазерного импульса) (б), после окончания лазерного импульса (через 30 мс после начала лазерного импульса) (в).

При лазерном воздействии на графитсодержащий композит регистрируется неоднородный эрозионный факел, образованный, вероятно, частицами примеси. Взаимодействие с лазерным излучением можно разложить на три этапа: на первом этапе происходит аккумуляция лазерной энергии исходным материалом; на втором этапе наблюдается интенсивное удаление исходного материала (эрозионный факел); на третьем этапе эрозионный факел «затухает» по окончании лазерного воздействия. В экспериментах были определены продолжительность второго этапа и средние скорости движения фрагментов (частиц) эрозионного факела. Частицы начинают покидать поверхность образца (для обоих типов исходного материала) спустя 10÷20 мкс после начала лазерного воздействия и формируют эрозионный факел. Интенсивное свечение эрозионного факела наблюдается при лазерном воздействии на графитсодержащий композит в течение 20±1 мс. Далее интенсивность свечения эрозионного факела уменьшается и регистрируется только равномерное свечение поверхности образца. Было установлено, что средняя скорость движения частиц с поверхности графитсодержащего композита достигает 1.5±0.2 м/с.

Можно предположить, что в формирование на поверхности подложки, расположенной на пути эрозионного факела (например, на поверхности ОТВК), покрытия при лазерном разрушении графитсодержащего композитом вносят вклад следующие процессы: образование и осаждение на подложке отдельных крупных частиц (~1 мкм) исходного материала; образование и осаждение на подложке частиц эрозионного факела, размер которых уменьшается в процессе их горения в поле лазерного излучения по ходу перемещения от исходного материала к подложке; осаждение на подложке продуктов горения частиц эрозионного факела.

Образцы на подложках из кварцевого стекла были исследованы с помощью оптического микроскопа "Carl Zeiss AxioScope A1". Исследования полученных в результате лазерного разрушения графитового стержня структур средствами сканирующего электронного микроскопа "Carl Zeiss EVO 40" были проведены на поверхности металлической подложки. Часть поверхности металлической подложки во время процесса осаждения продуктов разрушения была изолирована от эрозионного факела для формирования создания на ее поверхности двух областей. Одна область содержала продукты лазерного разрушения, а другая не содержала. Между этими областями была видна четкая граница. Элементный состав полученных структур был установлен с помощью энерго–дисперсионного рентгеновского анализатора "INCA x–ACT".

На рис. 1.1.3 представлен внешний вид продуктов разрушения графитсодержащего композита, полученный с помощью оптического микроскопа. Как видно, размеры осаждённых на кварцевой подложке микрочастиц достигают 10 мкм. Характерный размер микрочастиц лежит в диапазоне 1÷3 мкм.

На рис. 1.1.4 представлены СЭМ изображения покрытия, сформированного на металлической подложке в результате осаждения на ее поверхности продуктов лазерного разрушения графитсодержащего композита. Видно, что покрытие содержит микрочастицы, а также плёнку, которая, как будет показано далее (рис. 1.1.6), представляет собой совокупность наноразмерных структур.

Рентгенофлуоресцентный анализ микрочастиц показал, что они состоят (рис. 1.1.5а) из элементов, соответствующих составу природной глины (Si, O, Al и т.д.), что вполне объяснимо технологией изготовления используемых для исследования графитовых стержней.



Рис. 1.1.3. Изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности кварцевой подложки, полученное с помощью оптического микроскопа; а) общий вид б) выделенная область при увеличении 100[×].



Рис. 1.1.4. Изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности металлической подложки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа а) общий вид; б) выделенная область при увеличении 3000[×].



Рис. 1.1.5. Элементный состав продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде покрытия на поверхности металлической подложки а) микрочастица, б) плёнка.

В состав сформированной лазерным излучением плёнки входят те же вещества, однако весовой коэффициент углерода здесь превышает парциальные составляющие других элементов (рис. 1.1.5б). Железо (Fe) входит в состав подложки и регистрируется при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, потому что пучок электронов способен проникать на глубину, превышающую толщину покрытия или диаметр микрочастицы, и достигать подложки.

На рис. 1.1.6 представлены СЭМ изображения структурных элементов плёнки, сформированной при разрушении графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера на поверхности металлической подложки, расположенной на расстоянии 1.5 см от графитового стержня при различном увеличении.



Рис. 1.1.6. Внешний вид структурных элементов плёнки, полученной при разрушении графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, расположенного на расстоянии 15 мм от поверхности графитового стержня при увеличении: а) 200000[×]; б) 150000[×]; в) 77000[×]

сформированная Из рис. 1.1.6а видно, что на поверхности металлической подложки при разрушении графитового стержня лазерным излучением плёнка состоит из углеродных наноструктур, размеры которых изменяются от 20 нм до 50 нм. Из рис. 1.1.66 видно, что данные наноструктуры связаны между собой и образуют совокупности. Данные совокупности формируют поверхности подложки аморфное на нанопокрытие (рис. 1.1.6в).

На рис. 1.1.7 представлены СЭМ изображения поверхности чистой металлической подложки (рис. 1.1.7а), а также поверхности подложек, содержащих аморфное нанопокрытие, полученное в результате разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера. При этом в процессе лазерного воздействия эти подложки располагались на различных расстояниях X от графитового стержня (рис. 1.1.76-д).



Рис. 1.1.7. СЭМ изображение продуктов разрушения графитового стержня излучением Glass: Yb, Er лазера, осажденных в виде плёнки на поверхности металлических подложек, расположенных на различных расстояниях X от поверхности графитового стержня при увеличении порядка 10000[×]: а) чистая подложка; б) X=10 мм; в) X=15мм; г) X=20 мм; д) X=25 мм

Как видно из рис. 1.1.7, плотность заполнения поверхности подложки углеродными наноструктурами на расстоянии от графитового стержня 15 мм качественно превышает эту величину для других расстояний. Таким образом, на данном расстоянии формируется более плотное нанопокрытие, чем на остальных представленных. Размерного распределения наноструктур в зависимости от расстояния X от графитового стержня выявлено не было.

При нанесении на поверхность покрытий из углеродных наноструктур микротвердость металлической подложки увеличилась более чем в 2 раза. Подобное изменение микротвердости может быть объяснено структурой покрытия, представляющего собой слои из цепочек углеродных наноструктур, которые, вероятно, благодаря плотному заполнению

пространства препятствовали проникновению индентора микротвердомера в поверхность подложки.

1.2. Формирование объёмных углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров при кратковременном контакте с мишенью

В настоящем параграфе рассмотрены геометрические и оптикотермические характеристики углеродсодержащего ОТВК, формируемого при кратковременном (t = 50 мс) воздействии мощного импульса (P = 25 Вт) полупроводникового лазера ($\lambda = 980 \pm 10$ нм) на мишень из прессованного угля. Выполнена высокоскоростная видеосъемка этапов формирования и функционирования ОТВК. Проведенный комплекс исследований направлен на решение задачи более глубокого и точного понимания процессов, взаимодействии лазерного с происходящих при излучения оптотермическими конверторами биомедицинских волоконными для применений.

Лазерное излучение передавалось по кварцевому оптическому волокну "FT400 EMT" ("Thorlabs", США) с диаметром световедущей жилы 390 мкм и числовой апертурой NA =0.37. Средняя мощность лазерного излучения на выходе оптического волокна достигала 25 Вт.

Для определения коэффициента пропускания ОТВК на длине волны лазерного излучения (980±10 нм) выходной торец оптического волокна до и после формирования ОТВК располагался на расстоянии ~50 мм от приемной площадки фотоприемника "PDA 100A" ("Thorlabs", США), сигнал с которого регистрировался осциллографом TDS 2024В ("Tektronix", США). Между выходным торцом оптического волокна и приемной площадкой фотоприемника располагались светофильтры "УФС-1" и "УФС-5" ("ЛенЗОС", Россия). Данный набор светофильтров позволял устранить влияние на результат измерения теплового излучения, имеющего максимум на длине волны ~2 мкм и распространяющегося от разогревающегося в процессе лазерного воздействия ОТВК. Коэффициент оптического пропускания ОТВК (k) определялся как отношение амплитуды сигнала, регистрируемого на выходе ОТВК, (А_{ОТВК}) к амплитуде сигнала, регистрируемого на выходе этого же оптического волокна, но до начала формирования ОТВК, (A_0).

Можно выделить два этапа: этап формирования ОТВК и этап функционирования ОТВК. Этапы формирования и функционирования регистрировались высокоскоростной видеокамерой "Photron FASTCAM SA4" ("Photron", Япония) со скоростью регистрации 1000 кадров в секунду. На этапе формирования лазерное излучение с выхода оптического волокна

направлялось на поверхность мишени. Под воздействием лазерного излучения материал мишени разрушался, а продукты разрушения, попадая на торец оптического волокна, видоизменяли последний таким образом, что формировался ОТВК. Продолжительность этапа формирования составила 50±1 мс. Выходной торец оптического волокна находился в контакте с поверхностью мишени под постоянной статической нагрузкой общей массой порядка 100 г. Плоскость поверхности выходного торца была поверхности мишени. В качестве материала параллельна мишени прессованный Ha использовался уголь. этапе функционирования оптическое волокно с ОТВК свободно размещалось в воздухе. На вход оптического волокна подавалось лазерное излучение со средней мощностью 1, 3, 6, 8 или 10 Вт и формировались лазерные импульсы длительностью 25, 50, 150, 200 и 250 мс, Количество лазерных импульсов каждой длительности изменялось от одного до восьми. На этом этапе также измерялась температура поверхности ОТВК. Для этих измерений была использована высокоскоростная термокамера "Flir Titanium 520M" ("Flir", США).

Фрагменты видеоряда, зафиксированного высокоскоростной видеокамерой на этапе формирования ОТВК, представлены на рис. 1.2.1.



Рис. 1.2.1. Фотографии внешнего вида ОТВК на этапе формирования в различные моменты времени *t* относительно начала лазерного воздействия

(общая длительность лазерного воздействия 50 мс, $\lambda = 980 \pm 10$ нм): (a) – схема; (б) – t = 0 мс (старт); (в) – t = 10 мс; (г) – t = 50 мс; (д) – t = 75 мс.

Видно, что на этапе формирования лазерное излучение разрушало материал мишени и продукты разрушения (рис. 1.2.16), покидая со скоростью порядка 1.5 м/с зону воздействия, бомбардировали поверхность выходного торца оптического волокна. Взаимодействуя с материалом оптического волокна и нагреваясь в поле лазерного излучения (рис. 1.2.1в), осевшие на оптическом волокне продукты разрушения мишени стимулируют образование ОТВК (рис. 1.2.1г).

Фрагменты видеоряда, зафиксированного высокоскоростной видеокамерой на этапе функционирования при различной средней мощности падающего на ОТВК лазерного излучения, представлены в таблице 1.2.1.



Таблица 1.2.1. Фотографии УОТВК на этапе функционирования в различные моменты времени *t* относительно начала лазерного воздействия (λ =980±10 нм, *P*=1, 3, 6, 8, 10 Вт).

На этапе функционирования можно наблюдать целый ряд следующих друг за другом эффектов: отделение от ОТВК "холодных" фрагментов (P=3 BT, t=25 мс), свечение части объёма ОТВК (P=3 BT, t=50 мс), свечение всего объёма ОТВК (P=3 Вт, t=150 мс), отделение от ОТВК "горячих" фрагментов (P=3 Вт, t=200 мс), разрушение ОТВК (P=8 Вт, t = 250 мс или P = 10 Вт, t = 150 мс). Перемещение "холодных" и "горячих" фрагментов происходит с различной скоростью, величина которой тем выше, чем выше средняя мощность лазерного излучения Р. Так, при *P*=10 Вт можно зафиксировать максимальную среднюю скорость движения "холодных" фрагментов на уровне 80±10 мм/с, а для "горячих" частиц – на уровне 740±70 мм/с. Время и последовательность появления каждого из перечисленных выше эффектов зависят от средней мощности лазерного излучения Р. Например, при средней мощности лазерного излучения 1 Вт удается зарегистрировать только эффект свечения части объёма ОТВК (P=1 Bt, t=200 мc), так как при данной мощности "холодные" фрагменты не успевают аккумулировать достаточное для механического отделения от ОТВК количество энергии и остаются связанными с ОТВК вплоть до начала свечения. Следует отметить, что при средней мощности до 3 Вт не удается зарегистрировать эффект разрушения вплоть до 10 минут и более.

Происходящие на этапе функционирования ОТВК эффекты оказывают влияние на геометрические размеры конвертора, его оптическое пропускание и максимальную температуру, до которой он способен нагреться под действием лазерного излучения в течение фиксированного отрезка времени. Динамика этих параметров ОТВК при воздействии лазерного излучения со средней мощностью 6 Вт представлена на рис. 1.2.2.

Объём конвертора (рис. 1.2.2а) практически не изменяется вплоть до времени лазерного воздействия близкого 250 мс. Дальнейшее же лазерное воздействие приводит к существенному уменьшению объёма ОТВК, что сопровождается оплавлением ОТВК и формированием на торце волокна материала, внешний вид которого напоминает стеклокерамику [107]. За время лазерного воздействия температура ОТВК (рис. 1.2.26) уменьшается. Если вплоть до 100 мс температура конвертора составляет величину порядка 550°C, то в диапазоне от 100 до 250 мс его температура падает до 420° С, а к концу лазерного воздействия (t = 550 мс) ее величина достигает уже 100°С. Такое поведение, по-видимому, связано с отмеченным выше оплавлением ОТВК, наблюдаемым после *t* = 250 мс лазерного воздействия с *P*=6 Вт. Оптическое пропускание ОТВК (рис. 1.2.2в) на длине волны падающего лазерного излучения увеличивается. Так, после 100 мс лазерного воздействия оптическое пропускание конвертора *k* достигает ~4% и держится на этом уровне вплоть до 250 мс, затем начинается резкий рост оптического пропускания, и к 550 мс оно уже составляет ~20%. Следует



отметить, что пропускание сохраняется на уровне ~20% вплоть до времени воздействия 10 минут и более.

Рис. 1.2.2. Зависимость объёма (а) и максимальной температуры углеродсодержащего ОТВК на этапе функционирования от времени воздействия лазерного излучения (длительности первого импульса), а также зависимость его оптического пропускания от времени воздействия лазерного излучения (длительности первого импульса) (в) и количества лазерных импульсов с различной длительностью (г), при *P* =6Bт, $\lambda = 980 \pm 10$ нм.

Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о существенном изменении в структуре ОТВК в течение лазерного воздействия на этапе функционирования. Высокоскоростная видеосъемка показывает, что для P = 6 Вт вплоть до t = 100 мс наблюдаются эффекты отделения от конвертора "холодных" фрагментов и свечения некоторого объёма, далее вплоть до t = 250 мс – свечение всего объёма ОТВК и отделение от ОТВК "горячих" фрагментов, а после t = 250 мс происходит постепенное оплавление конвертора.

При изучении влияния на оптическое пропускание ОТВК количества импульсов лазерного излучения длительностью 50, 150, 250, 350, 450 и 550 мс (рис. 1.2.2г) после каждого лазерного импульса пауза составляла величину порядка 5 с, что, согласно проведенным с помощью высокоскоростной термокамеры измерениям, было достаточно для остывания ОТВК до комнатной температуры. Следует обратить внимание, что оптическое пропускание ОТВК не будет изменяться при повторном лазерном воздействии, если продолжительность первоначального лазерного воздействия не превышает t = 150 мс.

1.3. Создание, структура и внешний вид плёночного и объёмных углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Технологии изготовления плёночных И объёмных углеродсодержащих оптотермических конвертеров весьма разнообразны. Плёночный углеродсодержащий ОТВК представляет собой плёнку аморфного углерода, расположенную на дистальном (выходном) конце кварцевого оптического волокна (наконечника, tip). Объёмный углеродсодержащий ОТВК представляет собой покрытый снаружи углеродной плёнкой модифицированный слой, внутри которого наряду с аморфным углеродом содержится кварц, при этом толщина слоя может достигать 100 мкм и более. В зависимости от формы и локализации модифицированного слоя можно выделить объёмный плоский и объёмный сферический конвертеры. Для объёмного плоского конвертера диаметр близок к диаметру оптического волокна, а модифицированный слой локализован в основном на торце волокна. Для объёмного сферического конвертера форма близка к полусфере, диаметр конвертера существенно больше диаметра оптического волокна, а модифицированный слой локализован как на торце, так и на боковых поверхностях дистального конца оптического волокна. Устройство объёмного углеродсодержащего ОТВК описано в работе [108], где в результате оптико-микроскопического исследования конвертеров и исследования их шлифов было установлено, что наряду с углеродной плёнкой УОТВК состоит из кварца, внутри которого располагаются микровключения. В эксперименте с окрашиванием шлифов объёмного конвертера было установлено, что микровключения являются полыми микропузырями, на стенках которых находится углеродная плёнка [108] и которые могут возникать в процессе плавления кварца на воздухе при его лазерном нагреве до температур, превышающих [108], 1500°С [109]. Согласно температуру характерный диаметр микропузыря для объёмного УОТВК составляет 19.6±0.9 мкм.

Для создания конвертеров очень часто используют излучение полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм, при этом лазерное излучение передается по кварц–кварцевому оптическому волокну (например, диаметр световедущей жилы оптического волокна может быть равным 400±5 мкм (рис. 1.3.1a, б), общий диаметр волокна без полимерного покрытия – 440±5 мкм, с полимерным покрытием – 475±10 мкм).



Рис. 1.3.1. Внешний вид дистального конца оптического кварц-кварцевого волокна (а, б).

Плёночный конвертер формируется по одностадийной технологии. При создании плёночного конвертера дистальный торец оптического волокна находится в контакте с плоской поверхностью мишени (например, из пробкового дерева [110]), при этом излучение полупроводникового лазера со средней мощностью 1.0±0.1 Вт, распространяясь по оптическому 1.00 ± 0.01 c, воздействует волокну течение на В поверхность мишени [25, 111, 112]. В результате мишень разрушается, а продукты её разрушения оседают на поверхность дистального торца волокна, формируя плёночный ОТВК (рис. 1.3.2а, б). Диаметр плёночного конвертера при использовании кварц-кварцевого волокна описанными выше с параметрами равен 500±20 мкм. Углеродной плёнкой покрыты торцевая и Толщина боковая поверхности конвертера. углеродной плёнки на поверхности плёночного УОТВК достигала 50 мкм.



Рис. 1.3.2. Внешний вид плёночного углеродсодержащего ОТВК до (а, б) и после (в) воздействия излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и средней мощностью 4.0±0.1 Вт.

Объёмные конвертеры формируются по двухстадийной технологии. При создании объёмного плоского конвертера дистальный торец

оптического волокна находится в контакте с плоской поверхностью мишени из активированного угля, при этом излучение полупроводникового лазера с максимальной средней мощностью до 12.5 ± 0.1 Вт, распространяясь по оптическому волокну в течение 0.50 ± 0.01 с, воздействует на поверхность мишени. В результате мишень разрушается, а продукты её разрушения оседают на поверхность дистального торца волокна. После этого дистальный торец волокна размещается свободно на воздухе, а импульс излучения полупроводникового лазера с максимальной средней мощностью 8.0 ± 0.1 Вт и длительностью 1.00 ± 0.01 с, распространяясь по оптическому волокну дважды с паузой в 0.50 ± 0.01 с, воздействует на осевшие на поверхность дистального торца волокна продукты разрушения мишени, формируя модифицированный слой (рис. 1.3.3a, б).



Рис. 1.3.3. Внешний вид объёмного плоского углеродсодержащего ОТВК до (а, б) и после (в) воздействия излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и средней мощностью 4.0±0.1 Вт.

Диаметр объёмного плоского УОТВК при использовании кварц–кварцевого волокна с описанными ранее параметрами равен 550±20 мкм. Боковая поверхность УОТВК покрыта углеродной плёнкой. На боковой поверхности и торце можно различить микровключения. Микровключения на боковой поверхности исчезают на расстоянии порядка 100 мкм от торца УОТВК, т.е. длина объёмного плоского конвертера составляет величину порядка 100 мкм. На торце конвертера углеродная плёнка отсутствует.

При создании объёмного сферического конвертера дистальный торец оптического волокна находится в контакте с плоской поверхностью мишени из активированного угля, при этом излучение полупроводникового лазера с максимальной средней мощностью до 15.0±0.1 Вт, распространяясь по оптическому волокну в течение 0.50±0.01 с, воздействует на поверхность мишени. В результате мишень разрушается, а продукты её разрушения оседают на поверхность дистального торца волокна (Шаг 1). После этого дистальный торец волокна размещается свободно на воздухе, а импульс

излучения полупроводникового лазера с максимальной средней мощностью 11.0±0.1 Вт и длительностью 1.00±0.01 с, распространяясь по оптическому волокну дважды с паузой в 0.50±0.01 с, воздействует на осевшие на поверхность дистального торца волокна продукты разрушения мишени, формируя модифицированный слой (Шаг 2) (рис. 1.3.4a, б).



Рис. 1.3.4. Внешний вид объёмного сферического углеродсодержащего ОТВК до (а, б) и после (в) воздействия излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и средней мощностью 4.0±0.1 Вт.

Диаметр объёмного сферического УОТВК при использовании кварц-кварцевого волокна с описанными ранее параметрами составляет 680±20 мкм, а его длина - 340±20 мкм. Боковая и торцевая поверхности УОТВК покрыты углеродной плёнкой. В центре УОТВК на продольной оси волокна присутствует прозрачное "окно" с диаметром 150±20 мкм. Вокруг "окна" располагаются микровключения.

На поверхности как плёночного, так и объёмных углеродсодержащих конвертеров присутствует плёнка аморфного углерода. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [29, 36], на поверхности объёмного конвертера, сформированного при сходных с описанными выше условиями, может содержаться значительное (более 88%) количество углерода.

1.4. Структурные модели плёночного и объёмных углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

создании структурных моделей каждого из При конвертеров в результате опираются на полученные оптико-микроскопического исследования данные о характерных размерах и строении УОТВК. Так как поглощение кварца на длине волны 980±10 нм крайне мало [109], то нагрев УОТВК возможен только при поглощении этого излучения в углеродной плёнке. Плёнка может находиться как на внешней поверхности УОТВК (внешняя углеродная плёнка), внутренней поверхности так И на

микропузырей в модифицированной слое (внутренняя углеродная плёнка), возникающем на дистальном торце оптоволокна в процессе формирования углеродсодержащего конвертера. Обычно толщина внешней углеродной плёнки на торце плёночного конвертера равна 50 мкм, на боковых поверхностях – 30 мкм; для объёмных конвертеров толщина внешней углеродной плёнки (на поверхности УОТВК) равна 5 мкм, а внутренней углеродной плёнки (на поверхности микропузыря) равна 1 мкм [108]. Структурные модели конвертеров и модель строения модифицированного (содержащего микропузыри) слоя объёмного УОТВК представлены на рис. 1.4.1.



Рис. 1.4.1. Структурные модели плёночного УОТВК (а), объёмных плоского (б) и сферического (в) УОТВК, модель структуры модифицированного слоя УОТВК (г).

Коэффициент поглощения модифицированного слоя объёмного УОТВК равен 2.1 см⁻¹, при этом в нем содержится 45.7% кварца, 45.7% воздуха и 8.6% углерода [108]. Внешняя углеродная плёнка в плёночном и объёмных конвертерах однородна и изотропна, она образована аморфным углеродом, коэффициент поглощения которого на длине волны 980 нм составляет 22 см⁻¹, а показатель преломления равен 1.57 [29, 112]. Модифицированный слой в объёмных УОТВК однороден и изотропен, его показатель преломления составляет 1.27 [108], при этом на поверхности модифицированного слоя расположена внешняя плёнка с оптическим характеристиками внешней углеродной плёнки плёночного конвертера.

Материал внешней углеродной плёнка в плёночном и объёмных конвертерах (аморфный углерод) имеет плотность 1700 кг/м³, теплоёмкость 690 Дж/кг·К и теплопроводность 375 Вт/м·К [113]. Модифицированный слой объёмных УОТВК имеет плотность 1125 кг/м³, теплоёмкость 850 Дж/кг·К и теплопроводность 1 Вт/м·К [108].
1.5. Динамика лазерного нагрева плёночного и объёмных углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Анализ динамики лазерного нагрева УОТВК позволяет определить предельную температуру, до которой конвертер может быть нагрет при данной мощности лазерного излучения без разрушения. Динамика нагрева исследуется при расположении УОТВК на воздухе, так как при большинстве хирургических операций перед погружением в биоткань конвертер некоторое время находится на воздухе и, следовательно, может изменить свои свойства или даже разрушиться еще до контакта с биотканью.

температуры ОТВК При регистрации анализируют тепловое излучение. Измеряют амплитуду теплового излучения, возникающего в результате нагрева ОТВК лазерным излучением, доставляемым к конвертеру по оптическому волокну. Тепловое излучение распространяется от конвертера по тому же волокну, но в противоположном к лазерному излучению направлении. На входе в оптическое волокно тепловое излучение отделяется от лазерного спектроделителем и регистрируется ИК-приёмником (например, "FD10D" ("Thorlabs", США)), сигнал с которого поступает на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и далее в соответствии с калибровочной кривой соотносится с температурой. Калибровка выполняется путём сопоставления амплитуды регистрируемого ИК-приёмником сигнала на выходе АЦП с температурой на поверхности конвертера, измеренной тепловизором или пирометром (например, в диапазоне 300-800°С температура может быть измерена с помощью тепловизора "Fluke Ti 400FT" ("Fluke", США), а в диапазоне 800-2500°С с "Проминь" ("Каменец-Подольский помощью пирометра приборостроительный завод", Украина)). Предел чувствительности в такой системе находится на уровне 200-400°С из-за ограниченной спектральной чувствительности ИК-приёмника и внутренних шумов приёмного тракта. АЦП может измерять температуру каждые 30 мс, при этом погрешность измерения температуры не превысит 5%. Так как при калибровке системы измерения температура регистрируется в точке, лежащей на боковой поверхности конвертера, обращённой к пирометру (тепловизору) и расположенной на расстоянии порядка 100 мкм от выходного торца конвертера, то следует ожидать, что регистрируется динамика нагрева именно в этой области ОТВК.

Динамика лазерного нагрева размещенных на воздухе плёночного и объёмных углеродсодержащих ОТВК излучением полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и мощностью 0.30±0.05 Вт, 1.0±0.1 Вт, и 4.0±0.1 Вт представлена на рис. 1.5.1 и рис. 1.5.2.



Рис. 1.5.1. Динамика нагрева плёночного УОТВК при различной средней мощности падающего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм.



Рис. 1.5.2. Динамика нагрева объёмных плоского (а) и сферического (б) УОТВК при различной средней мощности падающего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм.

Видно, что динамика нагрева ОТВК зависит от типа конвертера и от средней мощности падающего на него лазерного излучения. Конвертеры разного типа при воздействии лазерного излучения постоянной мощности разогреваются до различных температур и разрушаются в различное время. Для сравнения конвертеров между собой можно использовать эффективность нагрева конвертера. Этот параметр имеет специфическую его размерность $[^{\circ}C/B_{T}],$ корректно использовать, если сравнение проводится в одинаковых экспериментальных условиях и с использованием единого метода оценки эффективности нагрева (в данном случае, в момент разрушения).

Для плёночного конвертера при всех приведенных выше значениях средней мощности лазерного излучения наблюдается его разрушение, при этом температура поверхности конвертера при постоянной мощности лазерного излучения начинает падать. Эффективность нагрева плёночного конвертера при средней мощности 0.30±0.05 Вт лазерного излучения к

моменту его разрушения (спустя 1.8 с после начала лазерного воздействия) достигает 3000°С/Вт. Эта эффективность является максимальной для вышеописанных плёночного и объёмных УОТВК, что может быть связано с малой толщиной и высоким коэффициентом поглощения углеродной плёнки (22 см⁻¹) [113], а также с плохим тепловым контактом плёнки и волокна. Внешний осмотр плёночного конвертера после лазерного воздействия показал, что углеродная плёнка на его поверхности отсутствует, т.е. она разрушается. Очевидно, что при разрушении плёнки исчезает поглотитель и конвертер перестаёт нагреваться. С изменением мощности падающего лазерного излучения максимальная средней температура, после которой начинается падение температуры конвертера, также изменяется. При этом если для мощностей 0.30±0.05 Вт и 1.0±0.1 Вт после разрушения плёнки на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия наблюдается остывание конвертера до температуры 390°С, то при средней мощности 4.0±0.1 Вт конвертер на 10-ой секунде остывает только до температуры 800°С. При нагреве внешней углеродной плёнки до температуры 800°С, начинается процесс горения углерода плёнки в результате взаимодействия с кислородом, содержащимся в окружающем УОТВК воздухе [114]. Так как приток кислорода можно считать бесконечным, то через определённое время весь углерод с поверхности УОТВК должен исчезнуть (сгореть). Эффективность нагрева плёночного конвертера в последнем случае составляет величину порядка 200°С/Вт, а конвертер нагревается до температуры выше 2000°С. При таких температурах формируются наночастицы аморфного углерода [29], который, вероятно, оседает на стенках микропузырей, образующихся при плавлении (кипении) кварца в приповерхностном слое дистального торца оптического волокна. Таким образом, при воздействии излучения со средней мощностью 4.0±0.1 Вт на плёночный УОТВК после разрушения внешней плёнки на дистальном торце волокна остаётся слой, содержащий микропузыри, покрытые изнутри аморфным углеродом, который, поглощая лазерное излучение, нагревает конвертер до 800°С. На рис. 1.3.2в представлена фотография плёночного конвертера после завершения воздействия лазерного излучения со средней мощностью 4.0±0.1 Вт. Видно, на поверхности конвертера отсутствует углеродная плёнка что присутствует слой микропузырей, т.е. при воздействии излучения со средней мощностью 4.0±0.1 Вт плёночный конвертер преобразуется в объёмный, но без внешней углеродной плёнки.

Для объёмного плоского конвертера при средней мощности лазерного излучения 0.30±0.05 Вт температура конвертера не превышает 390°С. При средней мощности лазерного излучения 1.0±0.1 Вт на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия эффективность нагрева достигает 550°С/Вт, а внешний вид конвертера после прекращения лазерного воздействия не

изменяется по сравнению с исходным. При средней мощности лазерного излучения 4.0±0.1 Вт на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия эффективность нагрева достигает 320°С/Вт, а температура конвертера в данном случае превышает 1200°С, и с поверхности конвертера исчезает углеродная плёнка. Разрушение внешней углеродной плёнки можно объяснить горением углерода на воздухе при температурах выше 800°С [113]. На рис. 1.3.3в представлена фотография объёмного плоского конвертера после завершения воздействия лазерного излучения со средней мощностью 4.0±0.1 Вт. Видно, что на поверхности конвертера отсутствует углеродная плёнка, при этом конвертер содержит слой микропузырей (модифицированный слой).

Для объёмного сферического конвертера при средней мощности лазерного излучения 0.30±0.05 Вт на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия эффективность нагрева достигает 2100°С/Вт, а внешний вид конвертера после прекращения лазерного воздействия не изменяется по сравнению с исходным. При средней мощности лазерного излучения 1.0±0.1 Вт на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия эффективность нагрева достигает 1000°С/Вт, и при этом с поверхности конвертера исчезает углеродная плёнка. При средней мощности лазерного излучения 4.0±0.1 Вт на 10-ой секунде после начала лазерного воздействия эффективность нагрева конвертера составляет 350°С/Вт, температура конвертера достигает 2000°С, а с поверхности конвертера исчезает углеродная плёнка. Падение эффективности нагрева можно объяснить плавлением кварца в модифицированном (содержащим микропузыри) слое, микропузырей, приводящим к изменению размеров изменению концентрации углерода и связанным с этим изменением поглощения. На рис. 1.3.4в представлена фотография объёмного сферического конвертера после завершения воздействия лазерного излучения со средней мощностью 4.0±0.1 Вт. Видно, что на поверхности конвертера отсутствует углеродная плёнка, при этом конвертер содержит модифицированный слой.

Глава 2. Физические принципы создания и свойства титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров

В настоящее время разработан широкий спектр конвертеров, различающихся прежде всего поглощающим свет материалом. Для контактной хирургии полупроводниковыми лазерами наиболее часто используются углеродсодержащие ОТВК. Эти конвертеры способны нагреваться до 1000 °C, однако дальнейшее повышение температуры или средней мощности падающего на конвертер лазерного излучения приводит к их разрушению и потере ими эксплуатационных свойств. Последнее обстоятельство стимулирует поиск альтернативных сред для ОТВК. Ниже обсуждается методика создания и динамика нагрева титансодержащего и эрбийсодержащего ОТВК. Эти конвертеры более устойчивы к лазерному нагреву, чем углеродсодержащий ОТВК, а титансодержащий конвертер способен без разрушения нагреваться на воздухе 2700 °C. ДО Сравнительные испытания углеродсодержащих и титансодержащего ОТВК что среднее время жизни титансодержащего конвертера показали. составляет ~350 с, в то время как среднее время плёночного и объёмного углеродсодержащих ОТВК составляет ~10 с и ~60 с соответственно. В этой связи титансодержащий и эрбийсодержащий ОТВК (ТОТВК) можно хорошей альтернативой широко распространённому, считать но недолговечному углеродсодержащему конвертеру.

В работе [117] проведено сравнительное *in vitro* исследование воздействия углерод-, титан- и эрбийсодержащих конвертеров на мягкую при контактной лазерной хирургии с использованием биоткань полупроводникового лазера. Продемонстрировано, что эффективность иссечения мягкой биоткани, зона термического поражения и температура конвертеров при контакте с мягкой биотканью изменяются в зависимости от типа конвертера, средней мощности лазерного излучения и скорости перемещения конвертера вдоль поверхности биоткани. Максимальная температура, достигаемая конвертером в процессе иссечения биоткани, (1980±154 °C) была зафиксирована для ТОТВК при средней мощности лазерного излучения 4.0 Вт и скорости его перемещения вдоль биоткани 1 мм/с. Минимальная температура (540±30 °C), при которой происходит разрушение ткани, была зафиксирована также для ТОТВК при средней мощности лазерного излучения 1.0 Вт и скорости его перемещения вдоль биоткани 6 мм/с. Максимальная глубина коагуляции (0.72±0.10 мм) наблюдалась при использовании ТОТВК при средней мощности лазерного излучения 4.0 Вт и скорости его перемещения вдоль биоткани 1 мм/с. глубина коагуляции (0.11±0.02 мм) Минимальная соответствовала углеродсодержащему ОТВК при средней мощности 0.3 Вт и скорости 3 мм/с. Максимальная эффективность иссечения (0.57 мм³/Вт) наблюдалась

для эрбийсодержащего ОТВК при средней мощности 1.0 Вт и скорости 1 мм/с, а минимальная (0.02 мм³/Вт) — для углеродсодержащего конвертера при средней мощности 4.0 Вт и скорости 6 мм/с.

2.1. Создание, структура и внешний вид титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Титансодержащие конвертеры являются объёмными. Конвертер этого типа формируется по трёхстадийной технологии. Осциллограммы, демонстрирующие поведение средней мощности лазерного излучения ($\lambda = 980 \pm 10$ нм) и температуры титансодержащего конвертера в процессе его создания, представлены на рис. 2.1.1.



Рис. 2.1.1. Типичные осциллограммы средней мощности лазерного излучения (а) и температуры (б) в процессе формирования титансодержащего ОТВК (λ =980±10нм).

При создании титансодержащего оптотермического волоконного конвертера дистальный торец оптического волокна погружается на 2–3 мм в кювету с порошком TiO₂ со средним размером частиц 0.1–0.2 мкм (например, ЗАО "Новосибирские наноматериалы", Россия). Излучение полупроводникового лазера ($\lambda = 980 \pm 10$ нм) с максимальной средней мощностью до 12.0±0.1 Вт, распространяясь по оптическому волокну в течение 0.50±0.01 с, воздействует на этот порошок (Шаг 1). В результате продукты абляции порошка оседают на поверхность дистального торца волокна. После этого дистальный торец волокна остается погружённым в порошок, а импульс излучения полупроводникового лазера специальной формы с максимальной средней мощностью 11.0±0.1 Вт и длительностью 1.00±0.01 с, распространяясь по оптическому волокну, дважды с паузой в 0.50±0.01 с воздействует на продукты абляции порошка, осевшие на

поверхность дистального торца волокна, формируя модифицированный слой (Шаг 2), представляющий собой слабо связанную с волокном смесь порошка TiO_2 и кварца. Затем дистальный конец оптоволокна с модифицированным слоем извлекается из порошка, размещается на воздухе при комнатной температуре и в течение 30 с обрабатывается распространяющимся по оптическому волокну лазерным излучением со средней мощностью 3.4 ± 0.1 Вт (Шаг 3).

Характерный внешний вид титансодержащего ОТВК представлен на рис. 2.1.2. Диаметр титансодержащего оптотермического волоконного конвертера (ТОТВК) составляет 780±20 мкм, а его длина — 700±20 мкм.





Рис. 2.1.2. Характерный внешний вид (а, б) титансодержащего ОТВК.

Титансодержащий конвертер представляет собой спёкшийся с кварцем в результате термообработки (Шаг 3) оксид титана TiO_2 , о чём свидетельствует его белый цвет [116]. Голубой цвет свидетельствует о наличии в составе этого конвертера Ti_2O_3 [117]. Следует также отметить высокую механическую связность конвертера с волокном, возникающую в результате спекания (Шаг 3).

2.2. Структурная модель титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров

ТОТВК имеет близкую к сферической форму и располагается на дистальном торце кварцевого оптического волокна (см. рис.2.1.2а,б). Дистальный торец кварцевого волокна проникает вглубь конвертера. Диаметр кварцевого волокна внутри конвертера составляет 400±10 мкм. рис.2.2.1а). незначительно (см. ТОТВК вытянут В направлении, волокна, его размер — 700-800 мкм. При перпендикулярном оси увеличении (см. рис.2.2.1б) в ТОТВК становятся видны микроструктурные элементы: рассеивающие центры диаметром 1.2±0.2 мкм, практически равномерно распределённые в его объёме и расположенные на расстоянии 1.6±0.4 мкм друг от друга. Рентгеноструктурный анализ показывает, что эти рассеивающие центры представляют собой оксид титана, а пространство между ними заполнено оксидом кремния.



Рис.2.2.1. Оптическое изображение шлифа ТОТВК (а) и увеличенный фрагмент, характеризующий микроструктуру ТОТВК (б).

Структурная модель ТОТВК (см. рис.2.2.2) представляет собой элемент сферической формы с диаметром D=780 мкм, деформированный вдоль оси волокна на величину шарового сегмента высотой *h*=80 мкм. Внутри ТОТВК на глубине *l*=380 мкм располагается фрагмент световедущей жилы волновода цилиндрической формы, имеющей диаметр Внутренняя *d* =400 мкм рис.2.2.2б). микроструктура (см. ТОТВК моделируется как набор компонентов, равномерно распределённых в объёме конвертера, представляющих собой плотно упакованные кубы со стороной a = 2.0 мкм, в середине каждого из которых находится частица диоксида титана сферической формы диаметром $d_{TiO2} = 1.2$ мкм.



Рис.2.2.2. Структурная модель ТОТВК (а) и модель микроструктуры ТОТВК (б) [118].

Остальное свободное пространство куба заполнено диоксидом кремния (кварцем). Объёмная доля кварца k_{SiO2} в ТОТВК составляет 0.78,

объёмная доля диоксида титана $k_{TiO2} - 0.22$. Показатель преломления конвертера равен 1.68, коэффициент поглощения — 1.247 мм⁻¹, коэффициент рассеяния — 520.024 мм⁻¹, фактор анизотропии — 0.38 [118].

ТОТВК поглощает 83.5 % падающего на него со стороны волокна лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм. На воздухе под действием непрерывного лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ТОТВК нагревается, при этом он не разрушается и светится в видимом и ИК диапазонах спектра [118].

Основные теплофизические параметры ТОТВК при комнатной температуре представлены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1. Основные теплофизические па	раметры ТОТВК [118].
Физическая плотность ρ , кг/м ³	2653
Удельная теплоёмкость c_p , Дж/(кг·К)	727
Коэффициента теплопроводности, Вт/(м·К)	3.2

Коэффициенты теплоотдачи при комнатной температуре для пары волокно-воздух (α_{fa}) и пары конвертер-воздух (α_{ca}) равны $\alpha_{fa} = \alpha_{ca} = 5.6 \text{ Bt/(m}^2 \cdot \text{K})$ [119]. Степень черноты є ТОТВК при комнатной температуре равна 0.906. Температурные зависимости вышеперечисленных параметров в диапазоне температур от 20 °C до 3000 °C подробно обсуждаются в работе [118].

2.3. Динамика лазерного нагрева титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Типичные зависимости, характеризующие динамику лазерного нагрева титансодержащего ОТВК (ТОТВК), размещённого на воздухе, при различных средних мощностях действующего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм представлены на рис. 2.3.1.

При воздействии 0.30 ± 0.05 Вт средней мощности лазерного излучения температура титансодержащего конвертера на воздухе стабилизируется на уровне 800 ± 50 °C. Отметим, что при этой же средней мощности лазерного излучения температура объёмного сферического углеродсодержащего конвертера стабилизируется на уровне 600 ± 50 °C и УОТВК не разрушается. При воздействии 0.30 ± 0.05 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980 ± 10 нм ТОТВК не разрушается.

При воздействии 1.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения температура ТОТВК стабилизируется на уровне 1450±50°С. Отметим, что

при этой же средней мощности лазерного излучения температура объёмного сферического углеродсодержащего конвертера стабилизируется на уровне 1000±50°C и УОТВК не разрушается. При воздействии 1.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ТОТВК не разрушается.



Рис. 2.3.1. Динамика лазерного нагрева титансодержащего ОТВК при различной средней мощности падающего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм.

При воздействии 4.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения температура ТОТВК стабилизируется на уровне 2700±50°С. При воздействии 4.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ТОТВК не разрушается, а УОТВК – разрушается, т.е его температура в течение первых 4–5 с лазерного нагрева ведёт себя нестабильно, что объясняется частичным разрушением конвертера, а именно: утратой углеродной плёнки на поверхности.

ТОТВК разрушается при средней мощности лазерного излучения выше 10.0±0.1 Вт. Разрушение сопровождается деформацией (изменением формы) конвертера и приводит к падению его температуры.

Таким образом, ТОТВК демонстрирует более высокую, чем объёмный сферический углеродсодержащий конвертер, стойкость к действию лазерного излучения (лазерному нагреву). Эффективность нагрева ТОТВК излучением полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм превышает эффективность нагрева объёмного сферического УОТВК, что, очевидно, связано с различием в поглощающей способности материала конвертеров.

Глава 3. Физические принципы создания и свойства эрбийсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

3.1. Создание, структура и внешний вид эрбийсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Эрбийсодержащие конвертеры являются объёмными. Конвертер этого типа формируется по трёхстадийной технологии. Осциллограммы, демонстрирующие поведение средней мощности лазерного излучения ($\lambda = 980 \pm 10$ нм) и температуры эрбийсодержащего конвертера в процессе его создания, представлены на рис. 3.1.1.



Рис. 3.1.1. Типичные осциллограммы средней мощности лазерного излучения (а) и температуры (б) в процессе формирования эрбийсодержащего ОТВК (λ =980±10нм).

При создании эрбийсодержащего оптотермического волоконного конвертера дистальный торец оптического волокна погружался на 2–3 мм в кювету с порошком оксида эрбия (Er_2O_3) со средним размером частиц 0.5–1.0 мкм (например, "ECOM", Япония). Излучение полупроводникового лазера с максимальной средней мощностью до 13.0±0.1 Вт, распространяясь по оптическому волокну в течение 0.50±0.01 с, воздействует на порошок оксида эрбия (Шаг 1). В результате продукты абляции порошка оседают на поверхность дистального торца волокна. После этого дистальный торец волокна остается погружённым в порошок, а импульс излучения полупроводникового лазера с паузой в 0.50±0.01 с, воздействует на порец волокна остается погружённым с паузой в 0.50±0.01 с, распространяясь по оптическому волокну дважды с паузой в 0.50±0.01 с, воздействует на породукты абляции порошка, осевшие на поверхность дистального торца волокна, формируя модифицированный слой (Шаг 2), представляющий собой слабосвязанную с волокном смесь порошка Er_2O_3 и кварца. Затем

дистальный конец оптоволокна с модифицированным слоем извлекается из порошка и размещается на воздухе при комнатной температуре и в течение 15 с обрабатывается распространяющимся по оптическому волокну лазерным излучением со средней мощностью 5.0±0.5 Вт (Шаг 3).

Характерный внешний вид эрбийсодержащего ОТВК представлен на рис. 3.1.2. Диаметр эрбийсодержащего оптотермического волоконного конвертера составил 890±20 мкм, а его длина — 820±20 мкм.





б

Рис. 3.1.2. Характерный внешний вид (а, б) эрбийсодержащего ОТВК.

Эрбийсодержащий конвертер представляет собой спёкшийся с кварцем в результате термообработки (Шаг 3) оксид эрбия Er₂O₃, о чём свидетельствует его розовый цвет [120]. Следует также отметить высокую механическую связность конвертера с волокном, возникающую в результате спекания (Шаг 3).

3.2. Динамика лазерного нагрева эрбийсодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Типичные зависимости, характеризующие динамику лазерного нагрева эрбийсодержащего ОТВК (ЭОТВК), размещённого на воздухе, при различных средних мощностях действующего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм, представлены на рис. 3.2.1.

При воздействии 0.30±0.05 Вт средней мощности лазерного излучения температура эрбийсодержащего конвертера на воздухе стабилизируется на уровне 400±40 °C. При воздействии 0.30±0.05 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ЭОТВК не разрушается.

При воздействии 1.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения температура ТОТВК стабилизируется на уровне 600±50°С. При воздействии

1.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ЭОТВК не разрушается.



Рис. 3.2.1. Динамика лазерного нагрева эрбийсодержащего ОТВК при различной средней мощности падающего на конвертер излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм.

При воздействии 4.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения температура ЭОТВК стабилизируется на уровне 1600±50°С. При воздействии 4.0±0.1 Вт средней мощности лазерного излучения с длиной волны 980±10 нм ЭОТВК не разрушается.

ЭОТВК разрушается при средней мощности лазерного излучения выше 10.0±0.1 Вт. Разрушение сопровождается деформацией (изменением формы) конвертера и приводит к падению его температуры.

Таким образом, ЭОТВК так же, как ТОТВК, демонстрирует более высокую, чем объёмный сферический углеродсодержащий конвертер, стойкость к действию лазерного излучения (лазерному нагреву), при этом эффективность нагрева ЭОТВК излучением полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм уступает эффективности нагрева объёмного сферического УОТВК и ТОТВК, что, очевидно, связано с различием в поглощающей способности материала конвертеров.

Глава 4. Контактная лазерная хирургия мягких биотканей с использованием углерод- и титансодержащих оптотермических волоконных конвертеров

Конвертеры лазерного излучения, например, контактные tips, разогреваемые Nd: YAG лазером с длиной волны 1064 нм, применяются при лазерной ангиопластике. Обсуждаются механизмы воздействия металлических и прозрачных оптических контактных волоконных tips при лазерной ангиопластике для реканализации полностью закупоренных периферических артерий непрерывным и импульсным Nd: YAG лазерами. Установлено, что контактные tips проникают в модельную ткань в тот момент, когда температура их контактной поверхности превышает пороговое значение 225 °C. Отмечается, что металлические контактные tips для достижения этой температуры должны быть изолированы от жидкой среды, в то время как оптические tips должны иметь поглощающий слой [121, 122]. Исследованы прозрачные углеродный контактные (полусферический и сферический) и металлические лазерные tips в сочетании с непрерывным излучением Nd: YAG лазера с длиной волны 1064 нм для лазерной ангиопластики в полностью закупоренных периферических артериях. Исследована возможность проникновения tips в биоткань под действием внешней механической силы. Отмечается, что для проникновения в ткани поверхности прозрачных контактных зондов должны сначала покрыться слоем углерода, что происходит при мощности 15 Вт и времени лазерного воздействия 1 с [123]. Обращается внимание на температурные свойства контактных металлических и прозрачных tips для лазерной ангиопластики, так как именно температура в первую очередь определяет механизм действия этих tips. Отмечается, что во время работы в крови или в биоткани прозрачные контактные tips должны быть зачернены, так как при этом их поглощение увеличилось с 5 до 33 % [124].

Исследовано воздействие на мягкую биоткань (свиной жир) непрерывного излучения Nd: YAG лазера с длиной волны 1064 нм и длительностью 1 с через контактные сапфировый или кварцевый tips. Отмечается, что при мощности до 25 Вт температура, достигаемая в ходе нагрева биоткани вследствие прямого поглощения света тканью, слишком мала, чтобы привести к видимому испарению воды в ткани и начать абляцию. Увеличение мощности до 35 Вт в течение длительного времени воздействия (10 с) инициирует коагуляцию и карбонизацию биоткани, а на поверхности tip образуется плёнка из продуктов коагуляции и карбонизации (формируется углеродный слой). После осаждения частиц углерода на поверхности tip поглощение поверхности tip резко увеличивается до 32 %, что приводит к значительному повышению его температуры. После этого температура tip, необходимая для карбонизации, достигается уже при мощности лазерного излучения 15 Вт, а не 35 Вт, как это было в отсутствие углеродного слоя на поверхности tip [125]. Обсуждаются системы волоконной доставки лазерного излучения для медицинских применений, в том числе оптические tips. Отмечается, что загрязнение поверхности tips частицами карбонизации биоткани в одних случаях ухудшает эффективность дальнейшего применения tips, а в других придает им новые полезные свойства, например, при хирургической резке мягкой биоткани [126].

Обсуждается возможность использования лазероиндуцированных гидродинамических эффектов для эффективного хирургического лечения и регенерации хрящевой и костной ткани при лазерном пункционном лечении ряда распространённых заболеваний опорно-двигательного аппарата. В том числе отмечается, что в условиях контактного лазерного воздействия на межпозвонковый диск дистальным «зачерненным» участком волокна, входящего в состав полупроводникового лазера мощностью 3-5 Вт с длиной волны 970 нм, в насыщенной водой ткани межпозвонкового диска и костномозговом канале генерируются мощные гидродинамические возмущения ударного типа, что является основным механизмом разрушения грыжи и устранения дискорадикулярного конфликта [127, 128]. Гидродинамические эффекты, стимулированные излучением полупроводникового лазера со средней мощностью 1÷10 Вт с длиной волны 970 нм и доставкой излучения через оптическое волокно, индуцированные в насыщенных водой биотканях, вызывают клеточный регенеративный ответ. Отмечается, что такие эффекты наблюдаются только для зачернённой поверхности кончика волокна, который служит локальным источником тепла [129]. Рассматриваются гидродинамические процессы в жидкости при использовании "blackened" tip [130]. Исследуются гидродинамические которые индуцируются в воде непрерывным эффекты, лазерным излучением с длиной волны 970 нм умеренной мощности (1÷5 Вт), доставляемым через оптическое волокно. Показано, что гидродинамические процессы в воде связаны с взрывным кипением вблизи нагретого волокна. Зачернение рабочего конца волокна зачерненного конца происходит при коротком (около 1 с) контакте волокна с древесиной при мощности лазера мощностью около 3 Вт, в результате чего торцевая поверхность волокна оказывалась покрытой тонким слоем углерода из-за сжигания древесины. Такая процедура хорошо воспроизводится, так что от 10 до 20 % лазерной энергии поглощается в тонком слое углерода. Гидродинамика, вызванная лазерным нагревом в свободном объёме жидкости, может привести к разрушению торцевой поверхности волокна в течение нескольких минут, даже при относительно низкой интенсивности лазера (10³-10⁴ Вт/см²). Возникающие при этом гидродинамические эффекты могут привести к эффективной перфорации биологической ткани и её насыщению пузырьками пара [131, 132]. Акустические импульсы, формируемые при поглощении лазерного излучения "blackened" tip в жидкости, предлагается использовать для увеличения числа образующихся стволовых клеток в костном мозге мышей. Отмечается, что такое воздействие положительно влияет на процесс формирования стволовых клеток для дальнейшей пересадки костного мозга [133].

4.1. Сравнительное *in vitro* исследование контактного лазерного воздействия на мягкую биоткань с и без использования объёмного сферического углеродсодержащего оптотермического волоконного конвертера

Контактную лазерную хирургию можно разделить на традиционную (laser–surgery), использующую clear tip, и на ОТВК–surgery, использующую оптотермические волоконные конвертеры. При этом разрушение мягкой биоткани происходит в основном в результате контакта с оптотермическим конвертером. В ряде случаев лазерные системы имеют системы контроля температуры оптотермических конвертеров, а также системы автоматической коррекции мощности излучения [21]. Известна ОТВК– surgery технология, в рамках которой температура оптотермического конвертера поддерживается в процессе обработки ткани на заранее заданном уровне (TOP–surgery) [14, 22].

В настоящем параграфе описан эксперимент, в котором методом высокоскоростной съемки зарегистрированы процессы, происходящие при контактной обработке in vitro мягкой ткани (мышечная ткань) излучением полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм в импульсном и непрерывном режимах с одинаковой средней и различной импульсной мощностью в процессе laser-surgery или ОТВК-surgery. В результате исследований измерены параметры лазерной раны (глубина кратера и размер поврежденной зоны вокруг кратера), сформированной в четырех различных режимах воздействия излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм: (1) – непрерывное воздействие (laser-surgery, CW-mode) со средней мощностью 10 Вт; (2) - импульсное воздействие (laser-surgery, Pulsed-mode) со средней мощностью 10 Вт и импульсной мощностью 20 Вт; (3) – непрерывное воздействие (hot tip surgery, CW-mode) со средней мощностью 10 Вт; (4) - импульсное воздействие (hot tip surgery, Pulsed-mode) со средней мощностью 10 Вт и импульсной мощностью 20 Вт [24].

В экспериментах использовалась лазерная система Alta-ST (Dental Photonics, Inc., США) с длиной волны 980±10 нм и средней мощностью до 25 Вт, оптическим кварцевым волокном диаметром 320 мкм, оборудованная

системой автоматического контроля мощности (APC), позволяющей поддерживать температуру оптотермического конвертера, расположенного на торце дистального конца оптического волокна на заранее заданном уровне в диапазоне 500÷1000 °C. Выходной торец волокна мог быть чистым (clear tip), сформированным в результате механического скола (рис. 4.1.1а), или иметь объёмный сферический углеродсодержащий оптотермический конвертер (рис. 4.1.1б).



Рис.4.1.1. Фотографии clear tip (а) и объёмного сферического УОТВК (б). Схема эксперимента (в).

В экспериментах *in vitro* мягкая ткань (мышечная ткань) разрезалась лезвиями (Microtome blade High Profile; Feather Safety Razor Co., Ltd; Япония) на фрагменты шириной 2.0 ± 0.1 мм, длиной 42.0 ± 1.0 мм и высотой 10 ± 0.1 мм. Фрагмент помещался в стеклянную кювету с внутренним пространством шириной 2 ± 0.1 мм, длиной 45.0 ± 0.1 мм и глубиной (высотой) 10 ± 0.1 мм. Толщина стенки кюветы была 0.2 ± 0.01 мм, материал – стекло (Fisher Scientific; США). Кювета имела один открытый вход шириной 2 ± 0.1 мм и длиной 45.0 ± 0.1 мм. Мягкая ткань размещалась в кювете таким образом, чтобы одна ее поверхность (внешняя поверхность) находилась на расстоянии $2\div4$ мм от плоскости открытого входа кюветы, а вторая упиралась в дно кюветы (см. рис. 1в). Кювета с биотканью размещалась между источником подсветки (Schott DCR III; Мексика) и объективом высокоскоростной видео камеры ("Photron FASTCAM SA4", Япония) таким образом, чтобы ось видеокамеры была перпендикулярна оси оптического волокна.

УОТВК или clear tip придавливался к внешней поверхности фрагмента биоткани. Нагрузка в обоих случаях была 0.45±0.01 г. Расстояние от боковой поверхности оптического волокна до внутренней стенки кюветы

составляло 0.5±0.1 мм. Волокно с конвертером или без него могло свободно перемещаться вдоль своей оси.

Лазер работал в двух различных режимах: CW-mode - непрерывное воздействие со средней мощностью 10 Вт и Pulsed-mode - импульсное воздействие со средней мощностью 10 Вт и импульсной мощностью 20 Вт. В Pulsed-mode импульсы длительностью t_p=25 мкс следовали друг за другом с частой F=20 кГц.

В эксперименте производилась высокоскоростная съемка событий, происходящих в окружающей tip ткани в течение и после лазерного воздействия. Съемка производилась со скоростью 2000 кадр./с при экспозиции одного кадра 1/2000 с. Съемка начиналась одновременно с началом лазерного воздействия. Продолжительность съемки была 5 с, а продолжительность лазерного воздействия - 3.5 с.

Эксперимент каждый раз повторялся на новом фрагменте мягкой ткани. На одном образце осуществлялось два независимых воздействия: одно в CW-mode, другое в Pulsed-mode. Лазерное воздействие производилось с помощью clear tip или УОТВК. Всего было использовано по 10 фрагментов мягкой ткани для laser-surgery и для ОТВК-surgery.

В полученном видеоряде фиксировались события, происходящие в ткани в результате лазерного воздействия: коагуляция, карбонизация, удаление. Измерялся промежуток времени с начала лазерного воздействия до наступления того или иного события. В результате анализа последнего в видеоряде кадра измерялись глубина кратера и глубина зоны коагуляции (collateral damage) в биоткани.

Последовательность событий, происходящих в результате взаимодействия с мягкой биотканью излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм в процессе laser-surgery представлена на рис. 4.1.2. На рис. 4.1.2а представлена последовательность событий, характерная для laser-surgery в CW-mode работы лазера, на рис. 4.1.26 – в Pulsed-mode.

Последовательность событий, происходящих в результате взаимодействия с мягкой биотканью излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм в процессе ОТВК–surgery представлена на рис. 4.1.3. На рис. 4.13а представлена последовательность событий, характерная для ОТВК–surgery в CW–mode работы лазера, на рис. 4.1.36– в Pulsed–mode.

Видно, что как при laser-surgery, так и при ОТВК-surgery последовательно друг за другом происходят следующие события: коагуляция, карбонизация и абляция (удаление) биоткани. В данном эксперименте коагуляция идентифицируется как побеление биоткани вокруг зоны взаимодействия, которое можно объяснить изменением рассеивающих свойств поврежденной ткани. Карбонизация проявляется в возникновении темного слоя в зоне взаимодействия, которое можно объяснить формированием частиц углерода при разложении биоткани. Абляция (удаление) проявляется в росте глубины кратера и перемещении clear tip или конвертера вглубь ткани.



Рис. 4.1.2. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) зафиксированный видеокамерой до и спустя 200 мс, 1000 мс, 2000 мс и 3500 мс после начала laser–surgery в CW–mode (а) и Pulsed–mode (б) лазера.



Рис. 4.1.3. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) зафиксированный видеокамерой до и спустя 200 мс, 1000 мс, 2000 мс и 3500 мс после начала hot tip surgery в CW-mode (а) и Pulsed-mode (б) лазера.

Для laser–surgery коагуляция уже видна при CW–mode спустя 200 мс после начала лазерного импульса и еще отсутствует при Pulsed–mode. Через 1000 мс – карбонизация уже видна при Pulsed-mode и еще отсутствует при

CW-mode. Через 2000 мс и 3500 мс – для обоих режимов работы лазера при laser-surgery видны коагуляция, карбонизация и абляция, но глубина кратера и глубина зоны коагуляции при Pulsed-mode выше, чем при CW-mode.

Для ОТВК–surgery коагуляция и карбонизация видны как для CW– mode, так и для Pulsed–mode уже спустя 200 мс после начала лазерного импульса. Через 1000 мс, 2000 мс и 3500 мс глубина кратера и глубина зоны коагуляции, сформированные в CW–mode и Pulsed–mode, практически не отличаются.

Внешний вид мягкой биоткани, зафиксированный видеокамерой по окончании лазерного воздействия, представлен на рис. 4.1.4 и рис. 4.1.5. На рис. 4.1.4а показана биоткань после laser–surgery в CW–mode работы лазера, на рис. 4.1.4б – в Pulsed–mode. На рис. 4.1.5а показана биоткань после OTBK–surgery в CW–mode работы лазера, на рис. 4.1.5б – в Pulsed–mode.





Рис. 4.1.4. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) зафиксированный видеокамерой после окончания laser–surgery в CW–mode (а) и Pulsed–mode (б) лазера.





Рис. 4.1.5. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) зафиксированный видеокамерой после окончания ОТВК–surgery в CW– mode (a) и Pulsed–mode (б) лазера.

На рис. 4.1.6 представлена гистограмма, характеризующая влияние режима работы лазера (CW или Pulsed) и типа хирургии (laser или OTBK) на глубину кратера (h_d) и глубину зоны коагуляции (h_c), сформированных в мягкой биоткани в результате лазерного воздействия в течение 3.5с.

На рис. 4.1.7 представлена гистограмма, характеризующая влияние режима работы лазера и типа хирургии на величину промежутка времени с начала лазерного воздействия до наступления коагуляции (*t_c*), карбонизации (*t_{carb}*) и абляции (*t_{damage}*) мягкой биоткани.



Рис. 4.1.6. Глубина кратера (а) и глубина зоны коагуляции (б), сформированные в мягкой биоткани (мышечная ткань) в результате laser– или ОТВК–surgery в CW– или Pulsed–mode (время лазерного воздействия 3.5с, средняя мощность лазерного излучения 10Вт).



Рис. 4.1.7. Промежуток времени с начала лазерного воздействия до начала коагуляции (а), карбонизации (б) и удаления (в) мягкой биоткани (мышечная ткань) в результате laser– или ОТВК–surgery в СW– или Pulsed–mode (время лазерного воздействия 3.5с, средняя мощность лазерного излучения 10Вт).

Глубина кратера (h_d) при laser-surgery в CW-mode достигает 1.1±0.1 мм, а в Pulsed-mode – 1.8 ± 0.2 мм. При ОТВК-surgery глубина кратера в CW-mode достигает 3.7 ± 0.4 мм, а в Pulsed-mode – 3.6 ± 0.4 мм. Таким образом, увеличение импульсной мощности лазерного излучения до

20 Вт при сохранении его средней мощности на уровне 10 Вт для полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и доставкой по световоду с чистым дистальным торцом приводит к увеличению глубины кратера в 1.6 раза. Увеличение импульсной мощности лазерного излучения при сохранении его средней мощности для полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и доставкой по световоду с объёмным сферическим УОТВК не приводит к статистически значимому изменению глубины кратера. Использование УОТВК как в импульсном режиме, так и в непрерывном режимах работы лазера позволяет сформировать кратер, глубина которого существенно, в 2.0-3.4 раза, превышает глубину кратера, сформированного в мягкой биоткани (мышечная ткань) при laser–surgery.

Глубина зоны коагуляции (h_c) при laser–surgery в CW–mode достигает 1.0±0.1 мм, а в Pulsed-mode - 1.6±0.2 мм. При ОТВК-surgery глубина зоны коагуляции в CW-mode достигает 0.7 ± 0.1 мм, а в Pulsed-mode -0.6 ± 0.1 мм. Таким образом, увеличение импульсной мощности лазерного излучения до 20 Вт при сохранении его средней мощности на уровне 10 Вт для полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и доставкой по световоду с чистым дистальным торцом приводит к увеличению глубины зоны коагуляции в 1.6 раза. Увеличение импульсной мощности лазерного излучения при сохранении его средней мощности для полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм и доставкой по световоду с объёмным сферическим УОТВК не приводит к статистически значимому изменению глубины зоны коагуляции. Использование УОТВК как в импульсном режиме, так и в непрерывном режимах работы лазера позволяет сформировать кратер, глубина зоны коагуляции для которого существенно, в 1.4-2.7 раза, меньше глубины зоны коагуляции для кратера, сформированного в мягкой биоткани (мышечная ткань) при laser-surgery.

При laser-surgery в импульсном режиме коагуляция (t_c) биоткани начинается позже (спустя 230±10 мс после начала лазерного воздействия), чем в непрерывном режиме (спустя 180±10 мс после начала лазерного воздействия), т.е. увеличение импульсной мощности не компенсирует в данном случае охлаждение биоткани в паузе между лазерными импульсами. Вместе с тем, при laser-surgery в импульсном режиме карбонизация (t_{carb}) и абляция (t_{damage}) начинаются раньше, чем в непрерывном. Для laser-surgery карбонизация в импульсном режиме начинается спустя 500±10 мс, а в непрерывном – спустя 1300±10 мс после начала лазерного воздействия. Для laser-surgery абляция в импульсном режиме начинается спустя 600±10 мс, а в непрерывном – спустя 1400±10 мс после начала лазерного воздействия. Наблюдаемый эффект можно объяснить, если предположить, что повышение импульсной мощности повышает вероятность образования частиц углерода в зоне взаимодействия.

При ОТВК–surgery с объёмным сферическим УОТВК увеличение импульсной мощности лазерного излучения до 20 Вт при сохранении его средней мощности на уровне 10 Вт не приводит к статистически значимому изменению глубины кратера и глубины зоны коагуляции. Полученный результат можно объяснить тем, что при ОТВК–surgery в импульсном и непрерывном режимах коагуляция, карбонизация и абляция начинаются практически одновременно (см. рис. 4.1.7), а именно для ОТВК–surgery коагуляция (t_c) в импульсном и непрерывном режимах начинается спустя 90±10 мс после начала лазерного воздействия, карбонизация (t_{carb}) в импульсном режиме начинается спустя 180±10 мс, в непрерывном – через 190±10 мс после начала лазерного воздействия, абляция (t_{damage}) в импульсном режиме начинается спустя 230±10 мс, а в непрерывном – через 240±10 мс после начала лазерного воздействия.

Таким образом, при одинаковой средней мощности излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм на уровне 10 Вт оптотермического конвертера использование увеличивает глубину формируемого в биоткани кратера и уменьшает глубину зоны коагуляции по сравнению с использованием clear tip, так как средняя за время воздействия эффективность преобразования лазерной энергии в тепло в процессе ОТВК-surgery выше, чем в процессе laser-surgery. Различие в эффективности можно связать с различной динамикой поглощения лазерного излучения в этих двух случаях. Обратим внимание на то, что коагуляция при использовании УОТВК начинается в 2-2.5 раза раньше, чем при использовании clear tip. Карбонизация при использовании УОТВК, в зависимости от режима работы лазера, также начинается в 2.7-6.8 раза раньше, чем при использовании clear tip. Поглощение для УОТВК достаточно высоко (для излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм коэффициент поглощения различных структур УОТВК составляет 2.1-22см⁻¹ [29, 109, 113]) и постоянно на протяжении всего воздействия и определяется коэффициентом поглощения материала, из которого состоит конвертер. Поглощение для clear tip в начале воздействия соответствует коэффициенту поглощения минимально и биоткани (мышечной ткани) на длине волны лазерного излучения (для излучения полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм коэффициент поглощения мышечной ткани составляет 0.46-0.51 см⁻¹ [16]). Поглощение clear tip возрастает в момент карбонизации поверхности биоткани. Появление слоя карбонизации увеличивает поглощение В зоне взаимодействия, так как коэффициент поглощения углерода значительно превосходит коэффициент поглощения мягкой ткани на длине волны 980 нм. В итоге средний за время воздействия коэффициент поглощения лазерного излучения в случае ОТВК-surgery превышает аналогичный коэффициент поглощения в случае laser-surgery.

4.2. Контактная лазерная хирургия мягкой биоткани с использованием углеродсодержащих оптотермических волоконных конвертеров (*in vitro*)

В настоящем параграфе представлены результаты сравнения между собой clear tip, плёночного УОТВК и объёмного сферического УОТВК в процессе контактной лазерной хирургии мягкой биоткани.

В исследовании имитировалась последовательность действий (шагов), которые хирург выполняет при лазерном иссечении мягкой биоткани (рис.4.2.1). Температура УОТВК регистрировалась практически на протяжении всего эксперимента (см. п.1.5. настоящего пособия).

В начальный момент времени (шаг 1) УОТВК находился в течение 1.0 с на воздухе в непосредственной близости от биоткани. Далее (шаг 2) в течение 1.5 с на УОТВК подавалось лазерное излучение (лазер ВКЛ., см. рис.4.2.1). Затем (шаг 3) УОТВК соприкасался с биотканью, после чего (шаг 4) он перемещался вдоль поверхности биоткани в течение 10.0 с со скоростью 3 мм/с. Далее контакт УОТВК с биотканью прерывался (шаг 5), и конвертер находился на воздухе в непосредственной близости от биоткани в течение 1.5 с (шаг 6), после чего лазерное излучение выключалось (шаг 7, лазер ВЫКЛ., см. рис.4.2.1) и температура регистрировалась ещё в течение затем прекращалось измерение температуры УОТВК 4 c, (шаг 8, термо ВЫКЛ., см. рис.4.2.1).



Рис. 4.2.1. Последовательность действий (шагов), имитирующих действия хирурга при лазерном контактном иссечении мягкой биоткани [135].

Таким образом, общая продолжительность лазерной операции *in vitro* была 18.0±0.1 с. Значение скорости в эксперименте (3 мм/с) выбрано из типичного ряда скоростей (1–10 мм/с), реализуемых при контактной

лазерной хирургии. Средняя мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 0.1–1.0 Вт с шагом 0.1 Вт, а в диапазоне 1.0-10.0 Вт с шагом 0.5 Вт. Внешний вид биоткани до и после взаимодействия с конвертерами регистрировался с помощью фотокамеры "Nikon Coolpix 5400" (Nikon Corp., Japan) и оптического микроскопа "Leica GZ7" (Leica microscopy, Germany). Для регистрации внешнего вида и размеров конвертеров был использован оптический микроскоп "Axio Scope.A1" (Carl Zeiss, Germany).

Результаты измерения динамики температуры области В взаимодействия clear tip с мягкой биотканью представлены на рис. 4.2.2. биоткани Внешний ВИД мягкой (мышечная ткань) до после И взаимодействия с clear tip с различной средней мощностью лазерного излучения представлен на рис. 4.2.3.



Рис 4.2.2. Динамика температуры clear tip в процессе контактной хирургии мягкой биоткани (мышечная ткань), скорость перемещения clear tip 3 мм/с, средняя мощность полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм 0.3–7.5 Вт (а) и 7.5–10.0 Вт (б).



Рис. 4.2.3. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) до и после контактной хирургии с помощью clear tip с различной средней мощностью полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм, скорость перемещения clear tip 3 мм/с.

Видно, что минимальная средняя мощность лазерного излучения, при которой clear tip начинает эффективно иссекать мягкую биоткань, составляет 8.5 Вт. При этом наблюдается карбонизация ткани и резкий рост температуры в области взаимодействия (температура в этом случае достигает 850 °C). Этот феномен можно объяснить модификацией clear tip в процессе контактной лазерной хирургии. Внешний вид clear tip до и после взаимодействия с мягкой биотканью (средняя мощность лазерного излучения 8.5 Вт) представлен на рис. 4.2.4.



Рис 4.2.4. Внешний вид clear tip до (а) и после (б) контактной лазерной хирургии мягкой биоткани (мышечная ткань) полупроводниковым лазером с длиной волны 980±10 нм, средняя мощность лазерного излучения 8.5 Вт.

Видно, что после контактной лазерной хирургии внешнее полимерное покрытие поменяло цвет (почернело), а внутри и на поверхности световедущей жилы изначально полированного оптического волокна появились дефекты (неровности, микровключения и т.д.). Эти дефекты, вполне вероятно, увеличивают поглощение и рассеяние лазерного излучения и способствуют его разогреву до высоких температур. Результаты измерения динамики температуры в области взаимодействия плёночного УОТВК и объёмного сферического УОТВК с мягкой биотканью представлены на рис. 4.2.5.



Рис 4.2.5. Динамика температуры плёночного (а) и объёмного сферического УОТВК в процессе контактной хирургии мягкой биоткани (мышечная ткань), скорость перемещения конвертера 3 мм/с.

Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) до и после взаимодействия с плёночным УОТВК и объёмным сферическим УОТВК с различной средней мощностью лазерного излучения представлен на рис. 4.2.6 и рис. 4.2.7.



Рис. 4.2.6. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) до и после контактной хирургии с помощью плёночного УОТВК с различной средней мощностью полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм, скорость перемещения clear tip 3 мм/с.



Рис. 4.2.7. Внешний вид мягкой биоткани (мышечная ткань) до и после контактной хирургии с помощью объёмного сферического УОТВК с различной средней мощностью полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм, скорость перемещения clear tip 3 мм/с.

Видно, что минимальная средняя мощность лазерного излучения, при которой плёночный УОТВК начинает эффективно иссекать мягкую биоткань, составляет 4.0 Вт. Следует обратить внимание на поведение температуры конвертера до контакта с биотканью. При средней мощности лазерного излучения 0.3 Вт температура конвертера до контакта достигла 900°С, но после контакта существенно упала и оказалась недостаточной даже для коагуляции ткани. При 1.0 Вт температура конвертера до контакта с биотканью сначала возросла выше 1500 °С (при этом возможно размягчение кварца [135]), но к моменту контакта уменьшилась и оказалась недостаточной даже для коагуляции ткани. Очевидно, что плёночный УОТВК разрушился до момента контакта с биотканью. При 4.0 Вт температура плёночного УОТВК до контакта с биотканью превысила 2300 °С, но к моменту контакта всё-таки была достаточной для карбонизации биоткани, при этом в процессе взаимодействия с тканью температура достигала 900 °С. Можно предположить, что при нагреве выше 1500 °С с плёночным УОТВК происходят преобразования, повышающие его способность эффективно иссекать биоткань (например, на дистальном торце конвертера формируется модифицированный слой).

Минимальная средняя мощность лазерного излучения, при которой объёмный сферический УОТВК начинает эффективно иссекать мягкую биоткань, составляет 1.0 Вт. При этом до контакта биоткани его температура достигает 1100 °С, а в процессе иссечения ткани не превышает 600 °С. Объёмный сферический УОТВК при мощности лазерного излучения 4.0 Вт иссекает биоткань более эффективно, чем при 1.0 Вт, и при этом в процессе иссечения биоткани его температура не превышает 1200 °С.

Таким образом, минимальная средняя мощность, при которой конвертер начинает эффективно иссекать биоткань, максимальна для clear tip и минимальна для объёмного сферического УОТВК. При одинаковых средних мощностях лазерного излучения (4.0 W) плёночный УОТВК при иссечении биоткани нагревается до 900 °C, а объёмный сферический УОТВК - до 1200 °C.

4.3. Контактная лазерная хирургия мягкой биоткани с использованием титансодержащего оптотермического волоконного конвертера (*in vitro*)

В настоящем параграфе представлены результаты контактной *in vitro* лазерной хирургии мягкой биоткани с использованием титансодержащего оптотермического волоконного конвертера [115, 134]. В процессе контактной *in vitro* хирургии мягкой биоткани ТОТВК находился в контакте с биотканью и механически деформировал её поверхность на глубину порядка 200 мкм. Конвертер перемещался вдоль поверхности биоткани со скоростью (V) 1, 3 или 6 мм/с. Средняя мощность лазерного излучения (P) была 0.3, 1.0 или 4.0 Вт.

В качестве образцов для контактной *in vitro* хирургии использовалась мышечная ткань бедра курицы, которая хранилась в холодильнике при температуре плюс 4 °C не дольше чем 2 часа до хирургии. Перед хирургией биоткань находилась при комнатной температуре в течение 60±1 мин. Всего для каждой комбинации средней мощности лазерного излучения и скорости перемещения ТОТВК вдоль поверхности биоткани было выполнено по десять разрезов на одном образце биоткани. Количество образцов биоткани было равно девяти и соответствовало количеству комбинаций средней мощности лазерного излучения и скорости перемещения конвертера.

В исследовании использовалась лазерная установка на основе полупроводникового лазера с длиной волны 980±10 нм. Лазерное излучение передавалось по кварц-кварцевому оптическому волокну. Диаметр световедущей жилы оптического волокна составлял 400±5 мкм, общий

диаметр волокна без полимерного покрытия — 440±5 мкм, с полимерным покрытием — 475±10 мкм. Средняя мощность излучения на выходе волокна 4.0 Вт. Лазерное излучение представляло достигала собой лазерных импульсов с длительностью 400 мкс, последовательность следующих друг за другом с частотой 2 кГц. Пауза в 100 мкс между лазерными импульсами была необходима для регистрации остаточного (после лазерного импульса) нагрева в зоне взаимодействия ТОТВК и биоткани с высоким отношение сигнал/шум. Лазерная установка включала в свой состав ИК-датчик, который измерял интенсивность теплового ТОТВК лазерным излучения. возникающего в результате нагрева излучением. Минимальная температура, которую можно было измерить ограниченной спектральной чувствительности ИК-датчика и из-за внутренних шумов приёмного тракта, составляла 270±10 °C (см. п.1.5. настоящего пособия).

исследовании имитировалась последовательность действий В (шагов), которые хирург выполняет при лазерном иссечении мягкой (см. рис.4.2.1). обработки биоткани По окончании образцы "Nikon D80" фотографировались цифровым фотоаппаратом ("Nikon Corporation", Япония), затем разрезались вдоль оси перемещения ТОТВК с помощью лезвий "Feather Microtome blade High Profile pfm" ("Feather Safety Razor Co.", Япония) и окрашивались NBTC красителем. Окрашенные срезы также фотографировались. Полученные фотографии анализировались в программе "AxioVision rel. 4.8.2" ("Carl Zeiss GmbH") для определения размеров зон абляции и коагуляции [115, 134].

Внешний вид лазерных ран, созданных в мягкой биоткани (мышечная ткань) с помощью ТОТВК (см. шаг 4, рис.4.2.1), представлен в таблице 4.3.1. и таблице 4.3.2 [115].

Видно, что при контактной хирургии с помощью титансодержащего оптотермического волоконного конвертера коагуляция мягкой биоткани начинается при мощности лазерного излучения 0.3 Вт и скорости 3 мм/с, а абляция (деструкция) при мощности 1.0 Вт и скорости 6 мм/с. Максимальная ширина зоны абляции (*WA*=1.480±0.040 мм) достигается при мощности 4.0 Вт и скорости 1 мм/с.

Коагуляция и карбонизация биоткани возникают в результате поглощения лазерного излучения биотканью с последующим ее нагревом и в общем случае зависят от величины температуры и времени ее действия. При коагуляции денатурирует белковая компонента биоткани, при этом наблюдается ее побеление. При карбонизации образуется мелкодисперсный углерод и биоткань обугливается (чернеет). Для каждой биоткани значения температуры и времени воздействия, при которых наблюдаются эти эффекты являются индивидуальными, так как в большинстве случаев биоткани представляют собой сложные многокомпонентные среды.

Таблица 4.3.1. Фотографии (вид сверху) разрезов мягкой биоткани, выполненных с помощью ТОТВК при различной мощности лазера с длиной волны 980±10 нм и скорости перемещения конвертера вдоль поверхности биоткани (*WA* – ширина зоны абляции).



NBTC фотографии, представленные в таблице 4.3.2, так же, как и фотографии, представленные в таблице 4.3.1., показывают, что при контактной хирургии с помощью титансодержащего оптотермического волоконного конвертера коагуляция мягкой биоткани начинается при мощности лазерного излучения 0.3 Вт и скорости 3 мм/с, а абляция (деструкция) при мощности лазерного излучения 1.0 Вт и скорости 6 мм/с. Максимальные глубина зоны абляции (DA=1.030±0.060 мм) и глубина зоны коагуляции (DC=0.720±0.060 мм) достигаются при мощности 4.0 Вт и скорости 1 мм/с.

Проведённый комплекс исследований позволил экспериментально определить зависимости температуры ТОТВК, глубин зон абляции и коагуляции мягкой биоткани в процессе иссечения биоткани (см. шаг 4, рис.4.2.1) от средней мощности лазерного излучения и скорости перемещения ТОТВК (рис. 4.3.1 и рис. 4.3.2) [134].

Таблица 4.3.2. Фотографии окрашенных NBTC красителем гистологических разрезов (вид сбоку) мягкой биоткани выполненных с помощью ТОТВК при различной мощности лазера с длиной волны 980±10 нм и скорости перемещения конвертера вдоль поверхности биоткани (*DA* – глубина зоны абляции, *DC* – глубина зоны коагуляции).





Рис. 4.3.1. Зависимости температуры ТОТВК при контактной хирургии мягкой биоткани от средней мощности лазерного излучения (а) и скорости его перемещения вдоль поверхности биоткани (б).



Рис. 4.3.2. Зависимости глубин абляции и коагуляции мягкой биоткани при контактной хирургии с помощью ТОТВК от средней мощности лазерного излучения (а, в) и скорости его перемещения вдоль поверхности биоткани (б, г).

При постоянной скорости перемещения ТОТВК увеличение средней мощности лазерного излучения (рис.4.3.1a, 4.3.2a) приводит к росту температуры конвертера, росту глубин абляции и коагуляции биоткани. При постоянной средней мощности лазерного излучения увеличение скорости перемещения ТОТВК (рис.4.3.16, 4.3.2б) приводит к уменьшению температуры конвертера, уменьшению глубин абляции и коагуляции биоткани.

Увеличение температуры ТОТВК сопровождается ростом глубин абляции и коагуляции биоткани. Наибольшие значения глубины абляции и коагуляции биоткани составляют соответственно 1030±150 мкм и 720±100 мкм и достигаются при температуре TOTBK равной 1980±154 °C. Рост температуры TOTBK с увеличением средней мощности лазерного излучения, очевидно, связан с увеличением поглощённой конвертером средней мощности лазерного излучения. Вместе с тем на температуру TOTBK оказывает также влияние и скорость его перемещения по мягкой биоткани. Это может происходить в результате изменения толщины слоя водяного пара и связанного с этим изменением условий теплообмена ТОТВК с окружающей его средой. Для каждой скорости перемещения конвертера устанавливается своя оптимальная толщина этого слоя. Такое саморегулирование происходит за счёт выравнивания скоростей движения фронта испарения (от конвертера к биоткани) и перемещения конвертера. Если скорость движения фронта испарения больше скорости перемещения конвертера, то толщина слоя водяного пара возрастает, если меньше — наоборот, уменьшается.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Rai P.K. Das I.M.L., Uttam K.N. eds.Lasers in surgery. In Emerging trends in laser & spectroscopy and applications. // New Delhi: Allied Publishers. - 2010.

2. Gubitosi A., Ruggiero R., Ortolani R., Podzemny V., Parmeggiani D., Esposito E., Foroni F., Esposito A., Villaccio G. Ambulatory laser assisted surgery: a multi center application and experience // Ann. Ital. Chir. - 2012. - V.83. - №6. - P.515-521.

3. Kaufmann R., Hartmann A., Hibst R. Cutting and skin-ablative properties of pulsed mid-infrared laser surgery // J. Dermatol. Surg. Onc. - 1994. - V.20. - №2. - P. 112-118.

4. Rao G., Tripthi P.S., Srinivasan K. Haemostatic effect of CO2 laser over excision of an intraoral hemangioma // Int. J. Laser Dent. - 2012. - V.2. - №3. -P. 74-77.

5. Kaufmann R., Hibst R. Pulsed 2.94-microns erbium-YAG laser skin ablation-experimental results and first clinical application // Clin. Exp. Dermatol. - 1990. -V.15. - №5. - P.389-393.

6. Wieliczka D.M., Weng S., Querry M.R. Wedge shaped cell for highly absorbent liquids: infrared optical constants of water // Appl. Opt. - 1989. - V.28. - №9. - P. 1714-1719.

7. Romanos G., Nentwig G.H. Diode laser (980 nm) in oral and maxillofacial surgical procedures: clinical observations based on clinical applications // J. Clin. Laser Med. Sur. - 1999. - V.17. - №5. - P. 193-197.

8. Sanz-Moliner J.D., Nart J., Cohen R.E., Ciancio S.G. The effect of an 810-nm diode laser on postoperative pain and tissue response after modified Widman flap surgery: a pilot study in humans // J. Periodontol. - 2013. - V.84. - №2. - P. 152-158.

9. Qafmolla A., Bardhoshi M., Gutknecht N., Bardhoshi E. Evaluation of early and long term results of the treatment of mucocele of the lip using 980 nm diode laser // ESJ. - 2014. - V.10. - №6. - 334-340.

10. Angermair J., Dettmar P., Linsenmann R., Nolte D. Laser therapy of a dermal nevus in the esthetic zone of the nasal tip: A case report and comprehensive literature review // J. Cosmet. Laser Ther. - 2015. - 17(6). - P. 296-300.

11. Shtirshneider Y.U., Volnukhin V.A. Efficacy of using diode lasers in the treatment of benign skin neoplasms // Vestn. Dermatol. Venerol. - 2009. - №6. - P. 98-103.

12. Romanos G.E., Belikov A.V., Skrypnik A.V., Feldchtein F.I., Smirnov M.Z., Altshuler G.B. Uncovering dental implants using a new thermo-optically powered (TOP) technology with tissue air-cooling // Laser. Surg. Med. - 2015. - №47. - P. 411-420.

13. Vogel A., Venugopalan V. Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues // Chem. Rev. - 2003. - 103. - 2. - P. 577-644.

14. Альтшулер Г.Б., Беликов А.В., Скрипник А.В., Фельдштейн Ф. Термооптическая хирургия: новый минимально инвазивный метод контактной хирургии мягких тканей // Инновационная стоматология. – 2012. – № 1. – С 2–12.

15. Bashkatov A.N., Genina E.A., Kochubey V.I., Tuchin V.V. Optical properties of human skin, subcutaneous and mucous tissues in the wavelength range from 400 to 2000 nm // J. Phys. D Appl. Phys. - 2005. - №38. - P. 2543-2555.

16. Bashkatov A.N., Genina E.A., Tuchin V.V. Optical properties of skin,

subcutaneous, and muscle tissues: a review // J. Innov. Opt. Health Sci. - 2011. - V.4. - №1. -P.9-38.

17. Beer F., Körpert W., Passow H., Steidler A., Meinl A., Buchmair A.G., Moritz A. Reduction of collateral thermal impact of diode laser irradiation on soft tissue due to modified application parameters // Laser. Med. Sci. - 2012. - V.27. - $N_{2}5. - 917-921.$

18. Capon A., Mordon S. Can thermal lasers promote skin wound healing? // Am. J. Clin. Dermatol. - 2003. - V.4. - №1. - P.1-12.

19. Rizzo L.B., Ritchey J.W., Higbee R.G., Bartels K.E., Lucroy M.D. Histologic comparison of skin biopsy specimens collected by use of carbon dioxide or 810nm diode lasers from dogs // J. Am. Vet. Med. Assoc. - 2004. - V.225. - №10. - 1562-1566.

20. Скрипник А.В. Оптотермический волоконный конвертер лазерного излучения // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. - 2013. - Т.56. - №9. - С. 37-42.

21. pat. US 2012/0123399 A1/ № 13/379,916 Dental surgical laser with feedback mechanism [Text] / Belikov A.V., Feldchtein F.I., Altshuler G.B. s.; appl. 31.12.2010; pub. 17.05.2012.

22. Altshuler G.B. Thermo-optically powered (TOP) surgery: A new opportunity for the dental practice. // 19th Annual Conference of the Academy of Laser Dentistry. Scottsdale.- 2012.

23. Dental Photonics, Inc. Alta-ST Soft Tissue Surgical Modular System User Manual. 2015.

24. Belikov A.V., Skrypnik A.V., Shatilova K.V. Comparison of diode laser in soft tissue surgery using continuous wave and pulsed modes in vitro // Frontiers of Optoelectronics. - 2015. - V.8. - №2. - P.212-219.

25. Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues: 1. generation of bubbles in liquid // Laser Phys. - 2010. - №20. - P. 1641-1646.

26. Yusupov V I, Chudnovskii V M, Bagratashvili V N. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues: 2. effect on delivery fiber // Laser Physics. - 2011. - №21(7). - P. 1230–1234.

27. Bagratashvili V N, Yusupov V I, Chudnovskii V M. Laser-induced hydrodynamics nearby optical fiber tip // Proceedings of III International Symposium Topical Problems Of Biophotonics. - 2011. - P. 269.

28. Yusupov V I, Chudnovskii V M, Bagratashvili V N. Laser-Induced Hydrodynamics in Water and Biotissues Nearby Optical Fiber Tip // In: Schulz H, ed. Hydrodynamics - Advanced Topics. Croatia: InTech. - 2011. - P.97–119.

29. Беликов А.В., Скрипник А.В., Зулина Н.А. Лазерный синтез наноразмерных углеродных структур и их свойства // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. - 2013. - Т.56. - №50. - С. 50-56.

30. Abela G.S., Fenech A., Crea F., Conti C.R. "Hot tip": Another method of laser vascular recanalization // Laser. Surg. Med. - 1985. - №5. - P. 327-335.

31. Amin Z. Diode lasers: experimental and clinical review // Laser. Med. Sci. - 1995. - №10. - P. 157-163.

32. van den Bos R.R., Kockaert M.A., Neumann H.M., Bremmer R.H., Nijsten T., van Gemert M.J. Heat conduction from the exceedingly hot fiber tip contributes to the endovenous laser ablation of varicose veins // Laser. Med. Sci. - 2009. - №24. - 247-251.

33. Pat. US 4735201/4,735,201 Optical fiber with detachable metallic tip for intravascular laser coagulation of arteries, veins, aneurysms, vascular malformations and arteriovenous fistulas [Text] / O'Reilly G.V.; appl. 30.01.1987; pub. 13.08.1987.

34. Pat. US 3875945/3,875,945 Electrosurgery instrument [Text] / Friedman J.; appl. 02.11.1973; pub. 08.04.1975.

35. Pat. US 20150230865 Pre-initiated optical fibers for medical applications [Text] / Sivriver A., Boutoussov D.; appl. 20.02.2015; pub. 27.08.2015.

36. Скрипник А.В. Оптоакустический волоконный конвертер лазерного излучения // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. - 2015. - Т.58. - №5. - С. 385-392.

37. Welch A.J., Bradley A.B., Torres J.H., Motamedi M., Ghidoni J.J., Pearce J.A., Hussein H., O'Rourke R.A. Laser probe ablation of normal and atherosclerotic human aorta in vitro: a first thermographic and histologic analysis // Circulation. - 1987. - 76. - 5. - P.1353-1363.

38. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Физические методы синтеза наноматериалов. – М.: Методические материалы, 2007. – 115с.

39. Зулина Н.А. Синтез аморфных наноразмерных углеродных структур в поле лазерного излучения ближнего ИК-диапазона // диссертация кандидата технических наук, 05.27.03, Санкт-Петербург, 2013. - 120 с

40. Tessonnier J.–P., Rosental D., Hansen T.W. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures // Carbon – 2009. – V. 47. – P. 1779–1798.

41. Sergiienko R., Shibata E., Suwa H., Nakamura T., Akase Z., Murakami Y., Shindo D. Synthesis of amorphous carbon nanoparticles and carbon encapsulated
metal nanoparticles in liquid benzene by an electric plasma discharge in ultrasonic cavitation field // Ultrasonics Sonochemistry. – 2006. – V. 13 – P. 6–12.

42. Палатник Л.С. Механизмы образования и структура конденсированных плёнок. – М.: Наука, 1972. – 45с.

43. Baydogan N.D. Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica // Materials Science and Engineering. – 2004. – V. 107. – P. 70–77.
44. Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S. Properties of carbon films and their biocompatibility using in vitro test // Diamond and Related Materials. – 2003. – V. 12. – P. 931–937.

45. Wang J., Huang N., Yang P. The effects of amorphous carbon films deposited on polyethelene terephtalate on bacterial adhesion // Biomaterials. – 2004. – V. 25. – P. 3163–3170.

46. Zhou H., Ogino A., Nagatsu M. Investigation into the antibacterial property of carbon // Diamond and related materials. – 2008. – V. 17. – P. 1416–1419.

47. Kostarelos K., Bianco A., Prato M. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics // Nature Nanotechnology. -2009. - V. 4. - P. 627 - 633.

48. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. – Краснодар, КубГУ: Учебное пособие, 2008. – 55 с.

49. Сладков А.М., Кудрявцев Ю. П. Алмаз, графит, карбин — аллотропные формы углерода // Природа. – 1969. – № 5. – С.37–44.

50. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. C60: Buckminsterfullerene // Nature. - 1985. - V. 318. - P. 162–163.

51. Каманина Н.В. Электрооптические системы на основе жидких кристаллов и фуллеренов – перспективные материалы наноэлектроники свойства и области применения. – СПб: СПбГУИТМО, Учеб. пособие, 2008. – 137с.

52. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Сорос. образ. журн. – 1997. – № 1. – С. 92–99.

53. Шибаев Л.М., Антонова Т.А., Виноградова Л.В. Влияние С₆₀ на термостойкость привитого к нему полиэтиленгликоля // Письма в ЖТФ. – 1997. – № 18 (23). – С. –1924.

54. Б. М. Гинсбург, А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, Б.П. О механизме термодеструкции полистирола, привитого к фуллерену C₆₀ // Письма в ЖТФ. –1999. – № 20 (25). – С. 25–30.

55. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293с.

56. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – №9 (165). – С. 977–1009.

57. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // Физика Твердого Тела. – 2004. – № 46 (4). – С. 581—584.

58. Novoselov K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme // Nature. – 2005. – №438. – P. 197–206.

59. Зиатдинов А.М. Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 57–64.

60. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учеб. пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376с.

61. Кнунянц И.Л. Химическая Энциклопедия – М.: Изд – во "Советская энциклопедия", 1988. – 624 с.

62. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. – N.Y.: Noyes Publications. 1994, – 405p.

63. Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных плёнок алмазоподобного углерода; обзор // XII Междунар. Симп. "Тонкие плёнки в электронике", Харьков. – 2001. – С. 96–105.

64. Robertson J. Properties of diamond-like carbon // Surf. Coat. Technol. – 1992. – V. 50. – P.185–203.

65. Wei Q. Narayan J. Superhard diamond-like carbon: preparation, theory, and properties // International Materials Reviews. – 2000. – V. 45. – P. 133–164.

66. Voevodin A.A., Donley M.S., Zabinski J.S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review // Surf. Coat. Technol. – 1997. – V. 92. – P. 42–49.

67. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И., Васильев В.В., Воеводин А.А., Джонс Дж. Г., Забински Дж. С. Исследование плёнок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом, синтезированных вакуумно-дуговым методом ФИП. – 2005. – Т. 3. - № 1–2. – С. 43–53.

68. Caihua W., Xiaozhong Zh., Xinyu T. Electro- and magneto-transport properties of amorphous carbon films doped with iron // Diamond & Related Materials. -2011. - V.20. - P.26 - 30.

69. Shekhar S., Prasad V., Subramanyam S.V. Transport properties of conducting amorphous carbon–poly(vinyl chloride) composite // Carbon. – 2006. – V44. – P.334–340.

70. Bhattacharyya S., Silva S.R.P. Transport properties of low-dimensional amorphous carbon films // Thin Solid Films. – 2005. – V.482 – P.94 – 98.

71. Logothetidis S. Optical and electronic properties of amorphous carbon materials // Diamond and Related Materials. -2003 - V.12 - P.141-150.

72. Patsalas P. Optical properties of amorphous carbons and their applications and perspectives in photonics // Thin Solid Films. – 2011. V. 519 – P. 3990 – 3996.

73. Demichelis F., Giorgis F., Pirri C.F., Della G. Structural and optoelectronic properties of carbon-rich hydrogenated amorphous silicon-carbon films // Diamond and Related Materials. – 1995. – V.4. – P.357–360.

74. Kim Y., Awang R., Krishnaswamy S. Helium-dilution effects on thermophysical properties of hydrogenated amorphous carbon thin films // Diamond & Related Materials. -2013. - V. 32. - P. 1-6.

75. Lifshitz Y. Hydrogen-flee amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties // Diamond and Related Materials. – 1996. – V.5. – P.388–400.

76. Park Y.S., Myung H.S., Han J.G. Tribological properties of amorphous carbon thin films grown by magnetron sputtering method // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V.180–181. – P.218–221.

77. Zeng Q., Dong G. Structure and tribological properties of amorphous carbon films deposited by electrochemical method on GCr_{15} steel substrate // Applied Surface Science. – 2008. – V.254. – P.2425–2430.

78. Zhou H., Ogino A., Nagatsu M. Investigation into the antibacterial property of carbon // Diamond and related materials. – 2008. – V. 17. – P. 1416–1419.

79. Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S. Properties of carbon films and their biocompatibility using in vitro test // Diamond and Related Materials. – 2003. – V. 12. – P. 931–937.

80. Dearnaley G., Arps J. H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 2518 – 2524.

81. Robertson J. Amorphous carbon thin films // Mater. Sci. Eng. – 2002. – V. 37. – P. 129–281.

82. Robertson J. Amorphous carbon films deposited by electrochemical method // Prog. Solid State Chem. – 1991. – V.21. – P. 199–204.

83. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. - 375 с.

84. Харрис П., Чернозатонский Л.А. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. - Москва: Техносфера, 2003. - 336 с. 85. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.:Машиностроение, 2008. – 320с.

86. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. - 2004. - Т. 48. - № 5. - С. 12-20.

 87. Елецкий Ф.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. - 2002. - Т. 172 - № 4. - С. 401-438.

88. Taylor R. Formation of C60 by pyrolysis of naphthalene // Nature. - 1993. - №366 - P. 726.

89. Hennig G.R. Optical transmission of graphite compounds // The journal of chemical physics. – 1965. – V. 43 - №4. – P. 1201–1206.

90. Guo T. The tribological characteristics of metal coatings // Phys. Chem. – 1995. – №99. – P. 1069–1077.

91. Guo T. Properties of metal coatings // Chem. Phys. Lett. – 1995. – №49. – P. 49–56.

92. Елецкий А. В., Углеродные нанотрубки // УФН. – 1997. – Т. 167. - № 9. – С. 945–972.

93. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М. : Наука, 2005. – 123с.

94. Rao C.N.R., Seshadri R., Govindaraj A., Sen R. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures // Materials Science and Engineering. – 1995. – V. RI5. – P. 209–262.

95. Cappelli E., Scilletta C., Orlando S., Valentini V., Servidori M. Laser annealing of amorphous carbon films // Applied Surface Science. – 2009. –V.255. – P.5620–5625.

96. Panagiotopoulos N.T., Karras G., Lidorikis E., Koutsogeorgis D.C., Kosmidis C. Photosensitivity and optical performance of hydrogenated amorphous carbon films processed by picosecond laser beams // Surface & Coatings Technology. – 2011. – V.206. – P.734–741.

97. Sikora A., Bourgeois O., Sanchez-Lopez J.C., Rouzaud J.-N. Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation // Thin Solid Films. - 2009. - V.518. - P.1470 - 1474.

98. Rusop M., Mominuzzaman S.M. Nitrogen doping and properties of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation // Applied Surface Science. - 2002. - V.197-198. - P. 542–546.

99. Miyajima Y., Shannon J.M., Henley S.J., Stolojan V., Cox D.C., Silva S.R.P. Electrical conduction mechanism in laser deposited amorphous carbon // Thin Solid Films. - 2007. - V.516. - P. 257 - 261.

100. Angelucci R., Rizzoli R. Amorphous carbon deposited by pulsed laser ablation as material for cold cathode flat emitters // Applied Surface Science. – 2002. – V.186. – P.423–428.

101. Xu N., Tsang S. H. Effect of initial sp3 content on bonding structure evolution of amorphous carbon upon pulsed laser annealing // Diamond & Related Materials. -2012. - V.30. - P.48-52.

102. Дж. Рэди Действие мощного лазерного излучения. – М.: Мир, 1974. – 359с.

103. Афанасьев Д.В., Баранов Г.Б., Беляев А.А. Получение фуллеренов при испарении графита стационарным CO₂ – лазером // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – № 10. – С. 31–36.

104. Булыгина Е.В., Макарчук В.В., Панфилов Ю.В., Оя Д.Р., Шахнов В.А. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование: Учебное пособие для ВУЗов. – М.: САЙНС–ПРЕСС, 2006. - 80с.

105. Беликов А.В., Скрипник А.В., Зулина Н.А. Исследование углеродных наноструктур, формируемых в поле миллисекундного импульса Glass: Yb, Er-лазера // Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики и оптики. - 2012. - № 4 (80) - С. 39-44.

106. Беликов А.В., Скрипник А.В., Зулина Н.А. Лазерный синтез наноразмерных углеродных структур и их свойства // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. - 2013. - Т. 56. - № 9. - С. 50-56

107. C. Leroy, M. C. Ferro, R. C. C. Monteiro, M. H. V. Fernandes. Production of glass-ceramics from coal ashes // Journal of the European Ceramic Society. - 2001. - Vol. 21. - № 2. - P. 195–202.

108. Belikov A.V., Skrypnik A.V., Kurnyshev V.Y. Modeling of structure and properties of thermo-optical converters for laser surgery // Proc. of SPIE. - 2016. - №9917. - P. 99170G.

109. Постников В.С. Оптическое материаловедение: курс лекций. - Россия, Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2013. - 280 с.

110. Doshi Y., Shah M., Khandge N., Sanghavi A.J. Advantages of diode laser (940 nm) over surgical blade in management of ankyloglossia: A Case Report // Oral Laser Applications. - 2010. - №10. - P. 165-169.

111. Biolase Technology, Inc. Ezlase User Manual. 2015.

112. Mahtani P. Optical and structural characterization of amorphous carbon films. [Text]: Doctoral dissertation - Toronto, 2010. - p

113. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. - М.: НПО "Инфор ТЭИ", 1992. - 184 с.

114. Предводителев А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А., Колодцев Х.И., Гроздовский М.К. Горение углерода. - М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. - 408 с.

115. Belikov A.V., Skrypnik A.V. Soft tissue cutting efficiency by 980 nm laser with carbon-, erbium-, and titanium-doped optothermal fiber converters // Laser. Surg. Med. - 2019. - №51 (2). - P. 185-200.

116. Gesenhues U. Calcination of metatitanic acid to titanium dioxide white pigments // Chemical engineering & technology. - 2001. - №24 (5). - P. 685-694. 117. Samsonov G.V. The oxide handbook. - N. Y., Washington, London: IFI/Plenum, 1973. - 540 p.

118. Belikov A.V., Skrypnik A.V., Salogubova I.S. Optical and thermal modeling of Ti-doped optothermal fiber converter for laser surgery // *Proc. SPIE.* - 2019. - №11065. - P1106514-1.

119. Кухлинг Х. Справочник по физике. - М.: Мир, 1982. - 520с.

120. Huber E.J., Head E.L., Holley C.E. The Heats of Combustion of Dysprosium and Ytterbium // J. Phys. Chem. - 1956. - №60. - P. 1457-1458.

121. Verdaasdonk R.M., Borst C., Boulanger L.H.M.A., van Gemert M.J.C. Laser angioplasty with a metal laser probe ("hot tip"): probe temperature in blood // Lasers Med Sci. - 1987. - №2(3). - P. 153–158.

122. Verdaasdonk R.M., van Leeuwen T.G.J.M., Gijsbers G.H.M., Sprangers R.L.H., van Gemert M.J.C., Borst C. Modified fiber tips for laser angioplasty: mechanisms of action // Journal of Interventional Cardiology. -1990. - №3(4). - P. 243–253.

123. Verdaasdonk R.M., Jansen E.D., Holstege F.C., Borst C. Mechanism of CW Nd:YAG laser recanalization with modified fiber tips: influence of temperature and axial force on tissue penetration in vitro // Lasers Surg Me. - 1991. - №11(3). - P. 204–212.

124. Verdaasdonk R.M., Jansen E.D., Holstege F.C., Borst C. Temperature along the surface of modified fiber tips for Nd:YAG laser angioplasty // Lasers Surg Med. - 1991. - №11(3). - P. 213–222.

125. Verdaasdonk R.M., Jansen E.D., Holstege F.C., Borst C. Optically modified fiber tips penetrate only when "dirty" // Proc SPIE. - 1990. - №1201. - C. 129–136. 126. Verdaasdonk R.M., van Swol C.F.P. Laser light delivery systems for medical applications. // Phys Med Biol. - 1997. - №42(5) - P. 869–894.

127. Chudnovskii V.M., Yusupov V.I., Chizhova T.L., Kudryashova Y.V. Laser-induced hydrodynamical effects in paracentetic surgical treatment of diseases of the musculoskeletal system. // Almanac of Clinical Medicine 2008. - $N_{0}17(2)$. - P. 279–282 (in Russian).

128. Chudnovskii V.M., Bulanov V.A., Yusupov V.I.. Laser-induced acoustic hydrodynamical effects in surgery. // Photonics. - 2010. - №1. - P. 30–36 (in Russian).

129. Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N.. Laser-induced hydrodynamics in water and biotissues nearby optical fiber tip. // INTECH Open Access Publisher. - 2011. - P. 95–118.

130. Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N.. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues: 1. Generation of bubbles in liquid. // Laser physics. - 2010. - №20(7). - P. 1641–1646.

131. Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues: 2. Effect on delivery fiber. // Laser Physics. - 2011. - №21(7). - P. 1230–1234.

132. Yusupov V.I., Bulanov V.A., Chudnovskii V.M., Bagratashvili V.N. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated tissue: 3. Optoacoustic effects // Laser Physics. - 2014. - №24(1). - P. 015601-1–015601-8.

133. Chailakhyan R.K., Yusupov V.I., Gorskaya Y.F., Kuralesova A.I., Gerasimov Y.V., Sviridov A.P., Tambiev A.K., Vorobieva N.N., Grosheva A.G.,

Shishkova V.V., Moskvina I.L., Bagratashvili V.N.. Effect of acoustic pulses and EHF radiation on multipotent marrow stromal cells in tissue engineering constructs // Journal of Innovative Optical Health Sciences. - 2016. - №10(1). - P. 1650036-1–1650036-9.

134. Беликов А.В., Скрипник А.В. Экспериментальное и теоретическое описание процесса контактной лазерной хирургии с титансодержащим оптотермическим волоконным конвертером // Квантовая электроника. - 2020. - Т. 50. - № 2. - С. 95-103

135. Веселовский С. Ф. Стеклодувное дело. Руководство по технике лабораторных стеклодувных работ. Институт химической физики. Под редакцией проф. Н. М. Эмануэля. - СССР, М.: Издательство АН СССР, 1952. - 252с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее учебное пособие посвящено памяти доцента, кандидата физико-математических наук Скрипника Алексея Владимировича – друга и коллеги, внесшего существенный вклад в вопросы изучения взаимодействия света с биотканями, без которого изложенные здесь материалы получить и осмыслить было бы невозможно.

Для служебных записей

Андрей Вячеславович Беликов

Оптотермические волоконные конвертеры для лазерной медицины

Учебное пособие

В авторской редакции Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО Зав. РИО Н.Ф. Гусарова Подписано к печати Заказ № Тираж Отпечатано на ризографе

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

197101, Санкт–Петербург, Кронверкский пр., 49