

УДК 539.23

ЛАЗЕРНЫЙ ПЕРЕНОС ТОНКИХ СЛОЕВ МЕЗОТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Т. В. Кононенко, И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова

Разработана методика формирования микроструктур мезотетрафенилпорфирина на поверхности кварцевой подложки методом лазерно-индуцированного прямого переноса с мишени. Мишень представляла собой прозрачную подложку с тонким титановым покрытием, на которую методом Ленгмюра–Шефера наносили пять слоев мезотетрафенилпорфирина. Облучение мишени одиночными 500 пс импульсами сквозь прозрачную подложку вызывает неразрушающую термодетформацию металлической пленки, что обеспечивает эффективный выброс порфирина с мишени. Исследовано влияние толщины титановой пленки и длины волны излучения лазера на процесс переноса. Анализ спектров оптического поглощения, а также флуоресценции получаемых поверхностных микроструктур свидетельствует о сохранении структуры материала при лазерном переносе.

Идея лазерно-индуцированного прямого переноса (т.н. “laser induced forward transfer” или LIFT) была впервые выдвинута в 1982 г. для локального переноса на воздухе тонкой металлической пленки, нанесенной на поверхность прозрачной подложки [1]. Пленка облучалась сквозь подложку; расплавленный и/или испаренный материал в пределах пятна облучения переносился на близкорасположенную приемную подложку.

Позднее был предпринят ряд попыток применить идеологию LIFT для прецизионной транспортировки намного более хрупких и чувствительных к нагреву субстанций, какими являются органические соединения и биоматериалы. Данные методики можно

разделить на две группы в соответствии с предложенным способом минимизации нежелательного лазерного воздействия на переносимый материал. Первый подход основан на использовании индивидуально подобранной жидкой или полимерной матрицы, в которую переносимый материал вводится (растворяется) в небольшой концентрации (т.н. “matrix-assisted pulsed laser evaporation direct writing” или MAPLE-DW) [2–5]. Импульсы УФ лазера поглощаются в тонком слое матрицы, обеспечивая ее распыление/испарение и выброс всего прилегающего объема вещества с поверхности мишени. В другом подходе лазерной абляции (распылению) подвергался тонкий поглощающий слой металла, который и обеспечивал транспортировку основного материала [6–8]. Как правило, биоматериал помещался в жидкую среду [7–8], чтобы дополнительно снизить тепловое воздействие лазерного излучения. Было показано, что описанные методики обеспечивают сохранение структуры и специфической функциональности значительной части переносимого органического вещества. В то же время, данные методики имеют ряд очевидных недостатков, затрудняющих их широкое внедрение в практику. К ним можно отнести использование жидкости, неизбежный перенос вместе с основным биоматериалом компонентов матрицы либо капель металла, разрушение части переносимого материала и ряд других.

В данной работе на примере мезотетрафенилпорфирина показано, что оптимизация мишени, а именно использование титановой пленки в качестве поглощающего слоя, обладающего относительно низкой теплопроводностью, и подбор условий облучения позволяют реализовать особый режим лазерного переноса органических веществ, свободный от вышеперечисленных недостатков. Исследовано влияние толщины металлического слоя на процесс переноса. Продемонстрировано сохранение оптических свойств пигмента после лазерного переноса (спектры поглощения в УФ и видимой области спектра, флуоресценция получаемых микроструктур).

Для приготовления мишени использовали круглую кварцевую подложку (диаметром 20 мм, толщиной 2 мм), на поверхность которой с одной стороны напыляли тонкую пленку титана. Затем на титановую поверхность методом Ленгмюра–Шефера наносили пленку переносимого материала.

В процессе исследования поверхностей пленок Ленгмюра–Шефера мезотетрафенилпорфирина (ТФП) и его смесей со стеариновой кислотой (СК) методом сканирующей зондовой микроскопии (микроскоп Solver P47) было установлено, что для экспериментов по лазерному переносу оптимальным является эквимолярное соотношение ТФП и СК в пленке. Добавление СК обеспечивает уменьшение размеров агрегатов ТФП и получение

пленки с более равномерной поверхностью по сравнению с однокомпонентными пленками ТФП. Образование более равномерной поверхности пленки по мере роста мольной доли стеариновой кислоты > 0.5 сопровождается уменьшением оптической плотности, что затрудняло регистрацию спектров поглощения.

Исходные растворы ТФП и СК готовили в хлороформе с концентрацией 10^{-3} М в обоих случаях, смешивали в объемном соотношении 1:1 и сразу же использовали для приготовления пленок на установке молекулярного наслаивания Joyce Loebel (Великобритания). Субфазой служила бидистиллированная вода. На мишень наносили последовательно пять слоев смеси ТФП:СК при поверхностном давлении переносимого монослоя 15 мН/м.

Схема лазерного переноса приведена на рис. 1. Лазерное излучение проходило сквозь горизонтально расположенную подложку снизу вверх, фокусируясь на поглощающей металлической пленке в пятно размером несколько десятков микрон с Гауссовским распределением энергии. Приемная подложка располагалась над мишенью параллельно ей на расстоянии 10 мкм, которое задавалось толщиной используемых кольцевых прокладок. Лазерные импульсы длительностью $\tau = 500$ пс на длине волны $\lambda = 1078$ нм формировались твердотельным Nd:YAP лазером с активной синхронизацией мод.

После воздействия на мишень одиночными лазерными импульсами с различной энергией зона облучения на мишени и соответствующая область приемной подложки изучались с помощью оптического микроскопа, интерференционного профилометра (Zygo NewView 5000) и сканирующего зондового микроскопа (Solver P47). В экспериментах определялся диапазон энергий лазерного импульса, обеспечивающих перенос пленок Ленгмюра–Шефера смеси ТФП:СК без полного разрушения металлического слоя. Анализировалось изменение указанного диапазона энергий в зависимости от толщины металлического слоя, исследовался эффект поперечного разлета материала и возможное изменение оптических характеристик материала в результате переноса. Для спектральных исследований на поверхности приемной подложки с помощью сканирования площади основы последовательностью импульсов формировались макроструктуры с характерным размером 8×8 мкм², состоящие из множества близкорасположенных микроскопических пятен переноса. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-250; флуоресценцию микроструктур исследовали с помощью флуоресцентного микроскопа Olympus CKX41.

Изотермы сжатия пленок, содержащих ТФП, т.е. зависимость поверхностного давления π от площади, приходящейся на молекулу в монослое, показаны на рис. 2. В од-

нокомпонентных пленках ТФП молекулярная площадь составляет $4 - 10 \text{ \AA}^2$, в то время как площадь молекулы ТФП с горизонтальным расположением плоскости макроцикла составляет 170 \AA^2 [9–10]. Низкие значения молекулярной площади свидетельствуют об агрегации пигмента и образовании немонослойной пленки. В соответствии с данными сканирующей зондовой микроскопии, добавление стеариновой кислоты снижает степень агрегации, и тем самым величина молекулярной площади увеличивается до $45 - 30 \text{ \AA}^2$ при возрастании поверхностного давления от 1 до 40 мН/м.

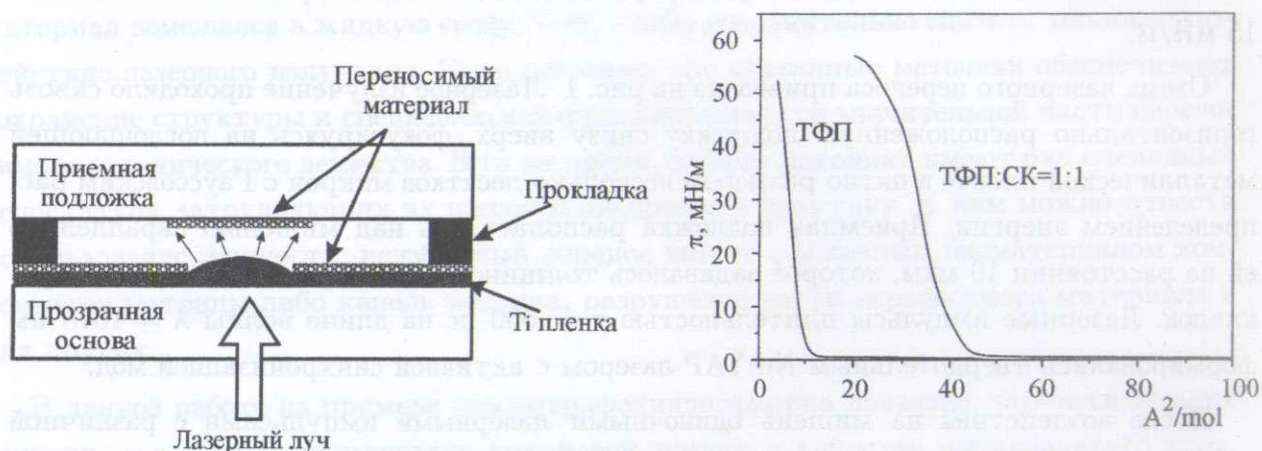


Рис. 1. Схема лазерного переноса.

Рис. 2. Изотермы сжатия ($\pi - A$ изотермы) однокомпонентных пленок ТФП и пленок смеси ТФП : СК = 1 : 1 на поверхности водной субфазы.

Результат облучения мишеней с нанесенными на них слоями ТФП:СК варьировался в зависимости от энергии импульса. Если плотность энергии в центре пятна была ниже определенной величины ($F < F_{tr}$), на поверхности мишени и приемной подложке не обнаруживалось никаких видимых изменений. При превышении порога разрушения металлического слоя ($F > F_{ab}$) на поверхности мишени в центре пятна облучения возникала зона повреждения, а на приемной подложке фиксировались многочисленные блестящие микрочастицы металла. Воздействие на мишень с плотностью энергии в диапазоне $F_{tr} < F < F_{ab}$ приводило к переносу большей части органических частиц на приемную подложку без разрушения металлического слоя в зоне облучения. Выброс материала с поверхности мишени в данном режиме обеспечивался ускорением свободной поверхности металлического слоя, вызванной его импульсной термомодеформацией.

Используемый нами термин “термодеформация” объединяет в себе два предполагаемых лазерно-индуцированных эффекта, обеспечивающих выброс частиц с поверхности мишени. При относительно низкой плотности энергии доминирует эффект термического расширения металла при импульсном лазерном нагреве. Деформация металлической пленки в этом случае полностью обратима, о чем свидетельствуют результаты профилометрии. Второй механизм заключается в том, что при превышении порога испарения на границе металла с прозрачной подложкой происходит отслаивание металлической пленки и быстрое увеличение образовавшейся полости. Это не приводит к полному разрыву возникшей металлической “мембраны” в определенном диапазоне плотностей энергии, хотя и сопровождается возникновением трещин, наблюдаемых в оптический микроскоп. Анализ профиля поверхности в зоне облучения обнаруживает в этом случае остаточный “пузырь” высотой в несколько микрометров. Данный механизм реализуется лишь для относительно толстых пленок (толще 100 нм).

Пороги переноса органического материала F_{tr} и абляции металлического слоя F_{ab} существенно зависят от толщины металлического слоя, как показано на рис. 3. Область между указанными кривыми соответствует термодеформационному режиму переноса органических частиц, при котором не происходит загрязнение переносимого материала продуктами абляции. Доля частиц, переносимых на приемную подложку в термодеформационном режиме, растет с плотностью падающей энергии и достигает ~90%. Перенос сопровождается незначительным поперечным рассеянием частиц. При диаметре области переноса на мишени 20–40 мкм (в зависимости от плотности энергии) и расстоянии между мишенью и приемной подложкой около 10 мкм лишь около 5% частиц осаждались на приемной подложке за пределами пятна, соответствующего исходной области переноса. Сканирование лазерного пятна по поверхности мишени позволяет переносить материал на большой площади.

Агрегация и изменение окружения молекул существенно влияет на оптические свойства ТФП. Так максимум полосы $Core$ в пленках смеси ТФП и СК при мольном соотношении 1:1 батохромно смещается по сравнению с максимумом в растворе хлороформа с 418 нм до 436 нм (рис. 4).

Сравнение спектров поглощения в УФ и видимой области спектра образцов исходных ТФП:СК пленок и микроструктур, полученных лазерным переносом, не выявило существенных отличий (рис. 5). В частности, положение максимума полосы $Core$ демонстрирует лишь незначительный сдвиг (1–2 нм) для всех образцов, включая и созданный с небольшим превышением порога абляции металлического слоя (кривая 1). В

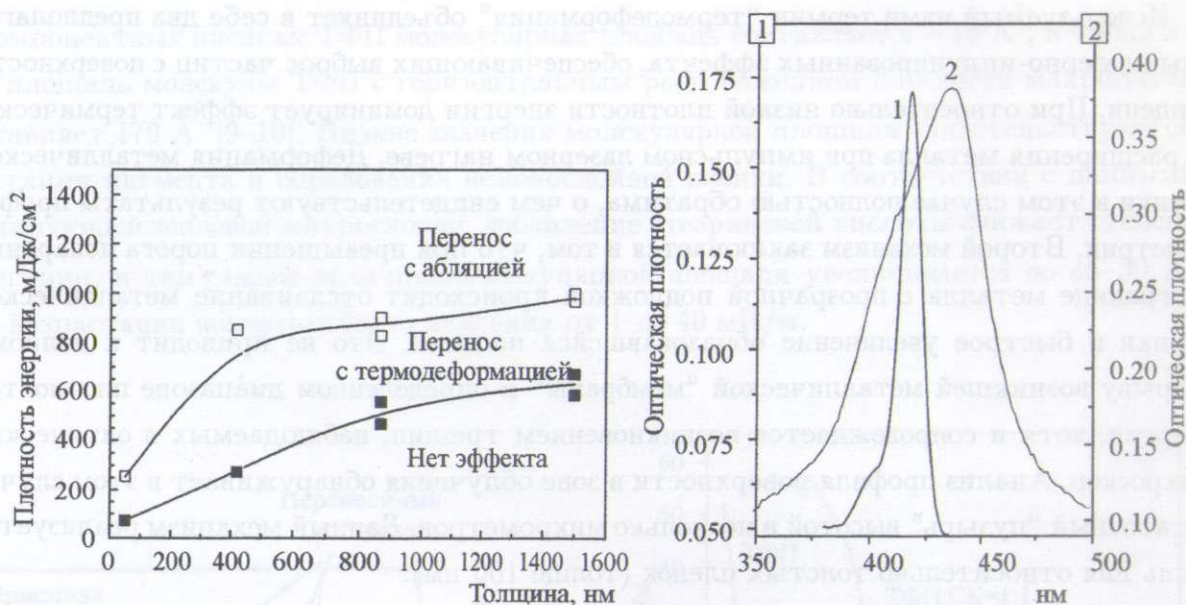


Рис. 3. Зависимость от толщины металлического слоя пороговой плотности лазерной энергии для переноса порфирина F_{tr} (\square) и абляции металлического слоя F_{ab} (\square).

Рис. 4. Спектры поглощения ТФП : СК = 1 : 1 в растворе хлороформа (1) и после осаждения пяти слоев на кварцевую подложку методом Ленгмюра-Шефера (2).

то же время, для данного образца отмечено заметное повышение фонового оптического поглощения, что объясняется осаждением множественных микрочастиц металла. Значительно большие изменения наблюдались в контрольном образце пленки ТФП:СК=1:1, отожженной в течение 20 мин при $t = 80^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода воздуха. Полоса Соре в этом случае представляет собой суперпозицию нескольких полос. Для сохранения оптических характеристик пигмента при лазерном переносе большую роль играет, по-видимому, малое время контакта с нагретым металлическим слоем.

Сохранение структуры и оптических функций ТФП:СК при лазерном переносе подтверждено регистрацией флуоресценции полученных отпечатков на приемной подложке.

Итак, в работе представлена методика формирования поверхностных микроструктур из тонких слоев мезотетрафенилпорфирина методом лазерно-индуцированного прямого переноса в режиме термодформации поглощающего металлического слоя. Рабочий диапазон плотностей энергии, ограниченный возникновением эффекта переноса и раз-

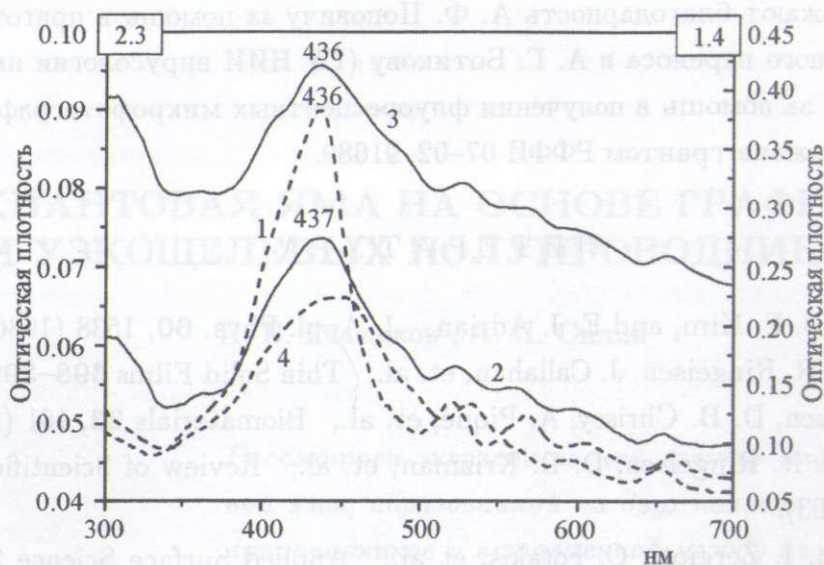


Рис. 5. Спектры поглощения пленок ТФП:СК: 1 – пленка, аналогичная исходной пленке на мишени; 2 – пленка, перенесенная в режиме термодетформации; 3 – пленка, перенесенная с абляцией металлического слоя; 4 – пленка, аналогичная исходной, отожженная при 80°C . Цифрами указаны положения максимумов полос *Core*.

рушением металлического слоя, существенно зависит от толщины слоя. Основываясь на отсутствии заметных изменений в оптических (абсорбционных и флуоресцентных) характеристиках пигмента, подвергнутого лазерному переносу, можно утверждать, что данная методика удовлетворяет важнейшему исходному требованию, т.е. обеспечивает сохранение структуры и функциональных особенностей материала. Учитывая, что возможность переноса определяется механическими характеристиками материала, прежде всего его адгезией к мишени, можно утверждать, что использованный подход применим и ко многим другим биоматериалам с аналогичными свойствами. Данная методика относится к “сухим” технологиям, может быть легко автоматизирована, не требует подбора индивидуальной поглощающей матрицы и условий лазерного воздействия при переходе к новым материалам, исключает перенос побочных компонентов, а благодаря отсутствию жидкости позволяет резко уменьшить расстояние между мишенью и приемной подложкой и повысить точность формирования “отпечатка”. Следующей стадией наших исследований будет использование метода лазерно-индуцированного прямого переноса для формирования микроструктур из Ленгмюровских слоев белок-липидных комплексов с целью создания чувствительных элементов биосенсоров.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Поповичу за помощь в приготовлении мишеней для лазерного переноса и А. Г. Ботикову (ГУ НИИ вирусологии им. Д. И. Иванова РАМН) за помощь в получении флуоресцентных микрофотографий.

Работа поддержана грантом РФФИ 07-02-91689.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Bohandy, B. F. Kim, and F. J. Adrian, *J. Appl. Phys.* **60**, 1538 (1986).
- [2] P. K. Wu, B. R. Ringeisen, J. Callahan, et. al., *Thin Solid Films* **398–399**, 607 (2001).
- [3] B. R. Ringeisen, D. B. Chrisey, A. Piqué, et. al., *Biomaterials* **23**, 161 (2002).
- [4] P. K. Wu, B. R. Ringeisen, D. B. Krizman, et. al., *Review of Scientific Instruments* **74**, 2546 (2003).
- [5] A. Karaiskou, I. Zergioti, C. Fotakis, et al., *Applied Surface Science* **208–209**, 245 (2003).
- [6] B. Hopp, T. Smausz, Zs. Antal, et. al., *J. Appl. Phys.* **96**, 3478 (2004).
- [7] P. Serra, J. M. Fernández-Pradas, F. X. Berthet, et. al., *Appl. Phys. A* **79**, 949 (2004).
- [8] P. Serra, J. M. Fernández-Pradas, M. Colina, et. al., *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **1**, 236 (2006).
- [9] S. J. Silvers and A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3331 (1967).
- [10] H. Nakahara, W. Liang, et. al., *J. Colloid Interface Sci.* **208**, 14 (1998).

Центр естественно-научных исследований

Института общей физики

им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 19 июня 2008 г.