

03.1;05.1;06.3;09.3;13.1;14.4;15.2

Разрушение пленки золота при моделировании процесса лазерной биопечати

© В.С. Жигарьков, Н.В. Минаев, В.И. Юсупов

Институт фотонных технологий ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Троицк, Россия
E-mail: vzhigarkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 октября 2020 г.

В окончательной редакции 17 марта 2021 г.

Принято к публикации 17 марта 2021 г.

Лазерная печать гелевыми микрокаплями является перспективным методом для биотехнологии и медицины. В процессе печати наносекундный лазерный импульс поглощается в тонком слое металлической пленки донорной подложки, на поверхность которого нанесен слой геля (например, раствор гиалуроновой кислоты, агара и т.д.), что приводит к нагреванию и частичному разрушению пленки и переносу микрокапли геля на акцепторную подложку. Исследована динамика разрушения пленки золота толщиной 50 нм. Показано, что при превышении порога адгезии пленки первоначально происходит отслоение золотой пленки от стеклянной подложки, а дальнейшее увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к разрушению пленки с образованием отверстия. Полученные результаты представляют интерес для совершенствования технологии лазерной биопечати.

Ключевые слова: лазерный импульс, микрокапля геля, поглощающая пленка, отслоение пленки, адгезия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51059.18575

Технология лазерной печати гелевыми микрокаплями находит широкое применение в задачах биомедицинского направления [1,2]. Для осуществления печати на донорную стеклянную подложку с тонкой поглощающей металлической пленкой наносится слой геля с клетками или микроорганизмами. Поглощение импульсного лазерного излучения приводит к локальному нагреву пленки и переносу микрокапли геля на акцепторную подложку [3]. В процессе печати металлическая пленка может частично разрушаться, что приводит к нежелательному переносу с гелевыми микрокаплями наночастиц материала пленки. Поэтому для совершенствования технологии лазерной биопечати необходимо подобрать оптимальные режимы лазерного воздействия. Целью настоящей работы является изучение особенностей разрушения пленки золота толщиной 50 нм на донорной подложке при лазерной биопечати в диапазоне лазерных флюенсов вблизи порога разрушения пленки.

В качестве источника импульсного излучения в эксперименте использовался волоконный лазер YLRM-1-4x200-20-20 (ООО НТО „ИРЭ-Полюс“, Россия) с $\lambda = 1064$ нм, длительностью импульсов 8 нс и энергией в импульсе $E = 2\text{--}900$ мкДж [3]. Излучение с помощью объектива F-theta фокусировалось на поверхность металлической пленки толщиной ~ 50 нм донорной подложки в пятно диаметром ~ 100 мкм. На пленку наносился слой геля — 2% водный раствор гиалуроновой кислоты толщиной ~ 200 мкм.

В центр области импульсного лазерного воздействия (схема на рис. 1, а) под углом 40° к нормали к поверхности донорной подложки осуществлялась фокусировка пробного пучка гелий-неонового лазера с $\lambda = 633$ нм (размер пятна ~ 30 мкм). Интенсивность отраженного

луча He–Ne-лазера регистрировалась с помощью фотоприемника с полосой пропускания до 1.7 GHz. Степень разрушения пленки золота при лазерной печати определялась по снимкам сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) PHENOM ProX (Phenom World, Нидерланды) с использованием обычного и топографического режимов. Коэффициенты поглощения и отражения многослойной системы $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а) определялись с помощью программы Filmetrics (США). Так, для лазерного излучения коэффициент поглощения в пленке составил $A(1064 \text{ nm}) \sim 0.03$, а коэффициент отражения $R(633 \text{ nm}) \sim 0.78$.

На рис. 1, б показана динамика интенсивности отраженного от пленки золота пучка гелий-неонового лазера. Видно, что импульсное воздействие с $\lambda = 1064$ нм приводит к изменениям коэффициента отражения пленки Au. Такие изменения при малых значениях энергии импульса E носят кратковременный характер. При $E = 50$ мкДж (140 mJ/cm^2) интенсивность отраженного пучка уменьшилась на 25%, а через 0.5 мкс уже полностью восстановилась до прежнего уровня. Для $E = 55$ мкДж (150 mJ/cm^2) уменьшение было более значительным и длилось ~ 5 мкс. Дальнейшее увеличение энергии E необратимо уменьшает отражательную способность пробного пучка от поверхности пленки.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения участков пленки Au после лазерных импульсных воздействий ($\lambda = 1064$ нм). Как видно из рис. 2, а, при $E = 55$ мкДж разрушения поверхности пленки не происходит, а при больших значениях E наблюдается появление разрывов пленки и образование в ней отверстий. С помощью топографического режима СЭМ (рис. 2, б) удалось установить, что помимо нарушения целостности металли-

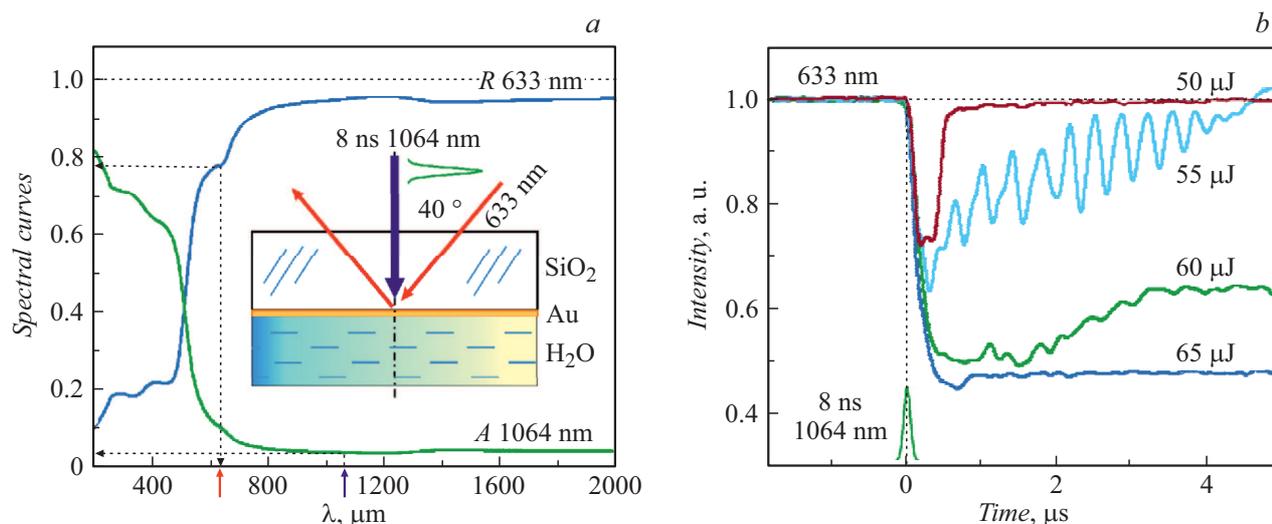


Рис. 1. *a* — спектры поглощения (*A*) лазерного излучения 1064 нм и отражения (*R*) лазерного излучения $\lambda = 633$ нм в многослойной системе $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{H}_2\text{O}$ (по схеме, представленной на вставке); *b* — динамика интенсивности отраженного от пленки золота пробного пучка $\lambda = 633$ нм при лазерном воздействии с $\lambda = 1064$ нм и различных энергиях в импульсе.

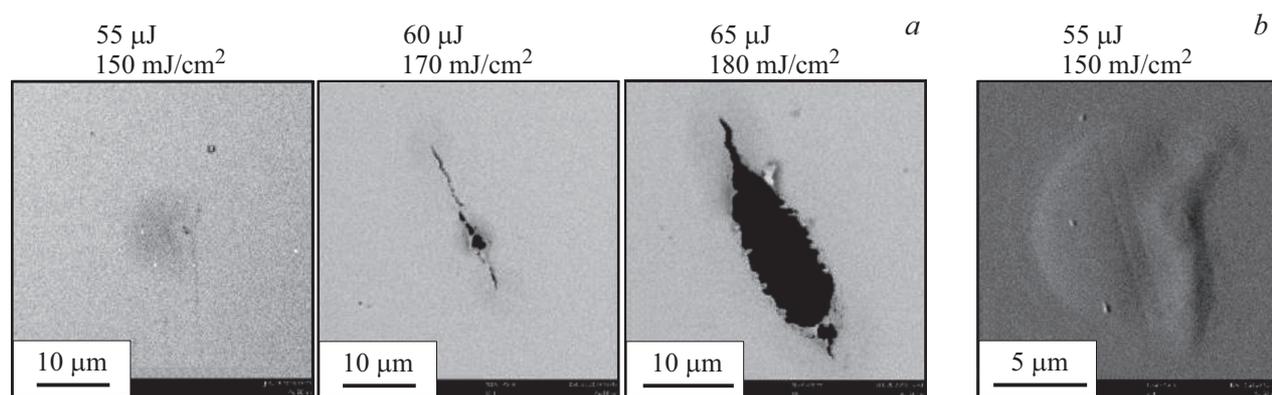


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей золотой пленки в области импульсного лазерного воздействия при различных энергиях в импульсе. *a* — обычный режим, *b* — топографический режим.

ческой пленки может происходить ее отслоение от стеклянной пластинки. Так, при $E = 55 \mu\text{J}$ отчетливо наблюдается вспучивание пленки на участке размером $\sim 15 \mu\text{m}$.

Известно, что отражательная способность золота при $\lambda = 633$ нм монотонно уменьшается с увеличением температуры и при температуре плавления ($T_m = 1064^\circ\text{C}$) составляет $\sim 94\%$ от исходного уровня [4]. Поскольку при минимальном значении энергии $E = 50\text{--}55 \mu\text{J}$ разрушения пленки не происходит (рис. 2, *a*), температура ее нагрева не достигает T_m . Однако при этом интенсивность пробного пучка падает на 25–30% (рис. 1, *b*). Этот эффект может быть объяснен тем, что происходит отрыв и вспучивание пленки (рис. 2, *b*), что также приводит к уменьшению интенсивности отраженного луча He–Ne-лазера.

Отслоением пленки можно объяснить и возникновение цуга колебаний сигнала отраженного пучка гелий-неонового лазера при $E = 55 \mu\text{J}$ (рис. 1, *b*). Мы полагаем, что эти колебания возникают из-за интерференции лучей пробного пучка в условиях, когда часть пленки оторвана от подложки. Легко подсчитать, что для появления биений с частотой ~ 3 МГц (рис. 1, *b*) скорость перемещения оторвавшейся части пленки должна составлять ~ 1.5 м/с.

Представленные СЭМ-изображения (рис. 2, *a*) показывают, что наблюдаемые при $E \geq 60 \mu\text{J}$ (170 мДж/см^2) необратимые уменьшения отражательной способности пленки Au (рис. 1, *b*) связаны с появлением в ней разрывов и образованием отверстий.

Механизм отрыва пленки при лазерном импульсном нагреве хорошо известен (см., например, [5]). Причиной отрыва является тепловое расширение золота при лазер-

ном нагреве. Такое расширение в условиях жесткой границы со стороны стекла приводит к появлению у пленки результирующего импульса, направленного в сторону воды (см. схему на рис. 1, *a*). Пленка держится на стекле за счет адгезии, величина которой обычно значительно меньше предела прочности материала пленки. В нашем случае порог отрыва пленки от стекла ($E \sim 55 \mu\text{J}$) оказался несколько ниже ее порога плавления ($E \sim 60 \mu\text{J}$).

Таким образом, в работе исследована динамика изменения морфологии и разрушения пленки золота толщиной 50 nm при поглощении 8 ns лазерного импульса с $\lambda = 1064 \text{ nm}$ в режиме, близком к лазерной биопечати. Показано, что вблизи порога плавления золотой пленки происходит ее отслоение от стеклянной пластинки с образованием вспучивания. Увеличение энергии лазерного излучения приводит к образованию разрывов и отверстий в пленке с возможным переносом части материала в виде микро/наночастиц Au вместе с гелевой микрокаплей [1,3]. Полученные результаты представляют интерес для совершенствования технологии лазерной биопечати.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части калибровки лазерной системы и гранта РФФ 20-14-00286 в части совершенствования технологии лазерной инженерии микробных систем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.I. Yusupov, M.V. Gorlenko, V.S. Cheptsov, N.V. Minaev, E.S. Churbanova, V.S. Zhigarkov, E.A. Chutko, S.A. Evlashin, B.N. Chichkov, V.N. Bagratashvili, *Laser Phys. Lett.*, **15** (6), 065604 (2018). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aab5ef>
- [2] T.V. Kochetkova, K.S. Zayulina, V.S. Zhigarkov, N.V. Minaev, B.N. Chichkov, A.A. Novikov, S.V. Toshchakov, A.G. Elcheninov, I.V. Kublanov, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **70** (2), 1192 (2020). <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.003902>
- [3] В.И. Юсупов, В.С. Жигарьков, Е.С. Чурбанова, Е.А. Чутко, С.А. Евлашин, М.В. Горленко, В.С. Чепцов, Н.В. Минаев, В.Н. Баграташвили, *Квантовая электроника*, **47** (12), 1158 (2017). <http://dx.doi.org/10.1070/QEL16512>
- [4] J. Boneberg, J. Bischof, P. Leiderer, *Opt. Commun.*, **174** (1-4), 145 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00660-4](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00660-4)
- [5] А.В. Феденев, Е.И. Липатов, В.Ф. Тарасенко, В.М. Орловский, М.А. Шулепов, Н.Н. Коваль, И.М. Гончаренко, *Квантовая электроника*, **34** (4), 375 (2004). <http://dx.doi.org/10.1070/QE2004v034n04ABEH002683>