VILNIAUS UNIVERSITETAS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ALBERTAS ŽUKAUSKAS

OPTINIŲ ELEMENTŲ ŠVIESOS VALDYMUI MIKROMETRINIAME MASTELYJE FORMAVIMAS TIESIOGINIO LAZERINIO RAŠYMO BŪDU

Daktaro disertacija Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2015

Disertacija rengta 2011–2015 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – $08{\rm T}$).

There are no secrets to success. It is the result of preparation, hard work, and learning from failures.

Colin Powell

Skiriu savo šeimai – Vitai ir Kotrynai

Turinys

Disertacijos tikslas15Mokslinis tyrimų naujumas15Praktinė nauda16Ginamieji teiginiai17Aprobacija17Aprobacija17Bendraautorių indėlis22Disertacijos struktūra231Literatūros apžvalga251.1Mikrooptiniai elementai251.1.1Mikrooptikos istorija251.1.2Natūralūs mikrooptiniai komponentai261.1.3Mikrooptinių komponentų klasifikacija271.2Mikrooptinių komponentų klasifikacija291.2.1Fotolitografijos technologijos291.2.2Atimamojo pobūdžio technologijos331.2.3Savaiminio formavimo technologijos361.3Tiesioginio lazerinio rašymo technologija361.3Tiesioginio lazerinio rašymo technologija402Darbo metodika432.1Eksperimentų metu naudotos medžiagos432.1.2Polimerizacijos reakcijos472.2Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4Optinių savybių matavimo metodika502.5Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55	Įva	adas		13
Mokslinis tyrimų naujumas15Praktinė nauda16Ginamieji teiginiai17Aprobacija17Bendraautorių indėlis22Disertacijos struktūra23 1 Literatūros apžvalga 251.1 Mikrooptiniai elementai251.1.1 Mikrooptikos istorija251.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai261.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija271.2 Natūralūs mikrooptinių komponentai291.2.1 Fotolitografijos technologijos291.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos331.2.3 Savaiminio formavimo technologijos341.2.4 Papildomos technologijos361.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija371.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga40 2 Darbo metodika 432.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos442.1.2 Polimerizacijos reakcijos472.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4 Optinių savybių matavimo metodika502.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika54	C	Dise	rtacijos tikslas	15
Praktinė nauda16Ginamieji teiginiai17Aprobacija17Bendraautorių indėlis22Disertacijos struktūra23 1 Literatūros apžvalga251.1Mikrooptiniai elementai251.1.1Mikrooptikos istorija261.1.2Natūralūs mikrooptiniai komponentai261.1.3Mikrooptinių komponentų klasifikacija271.2Natūralūs mikrooptinių klasifikacija271.2Mikrooptinių elementų formavimo technologijos291.2.1Fotolitografijos technologijos331.2.3Savaiminio formavimo technologijos331.2.4Papildomos technologijos361.3Tiesioginio lazerinio rašymo technologija371.4TLR metodu suformuotų MOK apžvalga40 2 Darbo metodika432.1.1Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė442.1.2Polimerizacijos reakcijos472.2Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4Optinių savybių matavimo metodika502.5Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55		Mok	slinis tyrimų naujumas	15
Ginamieji teiginiai 17 Aprobacija 17 Bendraautorių indėlis 22 Disertacijos struktūra 23 1 Literatūros apžvalga 25 1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Po		Prak	rtinė nauda	16
Aprobacija 17 Bendraautorių indėlis 22 Disertacijos struktūra 23 1 Literatūros apžvalga 25 1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3		Gina	amieji teiginiai	17
Bendraautorių indėlis 22 Disertacijos struktūra 23 1 Literatūros apžvalga 25 1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 26 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50		Apro		17
Disertacijos struktūra 23 1 Literatūros apžvalga 25 1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Makūroptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55		Bend	draautoriu indėlis	22
1 Literatūros apžvalga 25 1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 54 2.6		Dise	rtacijos struktūra	23
1.1 Mikrooptiniai elementai 25 1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 33 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 54	1	Lite	eratūros apžvalga	25
1.1.1 Mikrooptikos istorija 25 1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai 26 1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54		1.1	Mikrooptiniai elementai	25
1.1.2 Natūralūs mikrooptinio istorija tri			1.1.1 Mikrooptikos istorija	$\frac{-}{25}$
1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija 27 1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55			1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai	$\frac{-6}{26}$
1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos 29 1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 54			1.1.3 Mikrooptiniu komponentu klasifikacija	27
1.2.1 Fotolitografijos technologijos 29 1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 50 2.4 Optinių parametrų matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 54		1.2	Mikrooptiniu elementu formavimo technologijos	29
1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos 33 1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55			1.2.1 Fotolitografijos technologijos	29
1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos 34 1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55			1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos	$\frac{-3}{33}$
1.2.4 Papildomos technologijos 36 1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55			1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos	34
1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija 37 1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55			1.2.4 Papildomos technologijos	36
1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga 40 2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55		1.3	Tiesioginio lazerinio rašvmo technologija	37
2 Darbo metodika 43 2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos 43 2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako 43 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 44 2.1.2 Polimerizacijos reakcijos 47 2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema 48 2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika 50 2.4 Optinių savybių matavimo metodika 50 2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika 54 2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika 55		1.4	TLR metodu suformuotų MOK apžvalga	40
2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos	2	Dar	ho metodika	13
 2.1 Eksperimentų metu naudotos medziagos	2	2 1	Eksperimentų metų naudotos medžiagos	1 3
2.1.1Infortanilo organilio-neorganilio polificio printakosintezė442.1.2Polimerizacijos reakcijos472.2Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4Optinių savybių matavimo metodika502.5Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55		2.1	2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako	40
2.1.2Polimerizacijos reakcijos472.2Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4Optinių savybių matavimo metodika502.5Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55			sintozó	11
2.2Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema482.3Geometrinių parametrų matavimo metodika502.4Optinių savybių matavimo metodika502.5Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika542.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55			212 Polimerizacijos reakcijos	47
2.2Presioginio lazerinio rasynio optine sistema1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.		22	Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema	18
 2.5 Optinių savybių matavimo metodika		$\frac{2.2}{2.3}$	Geometriniu parametru matavimo metodika	4 0
2.4Optimių savybių matavinio netodika		$\frac{2.5}{2}$	Optinių savybių matavimo metodika	50
2.6Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika55		$\frac{2.1}{2.5}$	Polimeru optinio atsparumo matavimo metodika	54
2.0 Optimų ir cheminių savybrų tyrino incrodika		$\frac{2.0}{2.6}$	Optiniu ir cheminiu savybiu tyrimo metodika	55
2.6.1 Spektrofotometrinė analizė 55		2.0	2.6.1 Spektrofotometrinė analizė	55
2.6.2 Spektroskopinė elipsometrija 55			2.6.2 Spektroskopinė elipsometrija	55
2.6.3 Bamano spektroskopija 56			2.6.3 Ramano spektroskopija	56

3	Poli	imerų optinio atsparumo tyrimas	57	
	3.1	SZ2080 polimero sugerties ir lūžio rodiklio rezultatai	59	
	3.2	SZ2080 pažaidos nanosekundžių trukmės impulsais tyrimas .	61	
	3.3	SZ2080 pažaidos femtosekundžių trukmės impulsais tyrimas	63	
	3.4	SZ2080 polimero optinės pažaidos rezultatų aptarimas	64	
		3.4.1 Kaupimosi efekto įtaka	64	
		3.4.2 Palyginimas su kitų autorių darbais	65	
		3.4.3 Palyginimas su TLR ekspozicijos vertėmis	65	
	3.5	Kitų polimerų optinės pažaidos rezultatai	66	
		3.5.1 Optinės pažaidos ilgųjų impulsų atveju mechanizmai	68	
		3.5.2 Optinės pažaidos trumpųjų impulsų atveju mechaniz-		
		mai	68	
	3.6	Apibendrinimas	70	
4	Sing	guliariosios geometrinės formos optiniai elementai	71	
	4.1	Mikrooptinių elementų formavimo principai	71	
	4.2	Kūginių lęšių formavimo rezultatai	75	
	4.3	Spiralinių fazinių plokštelių formavimo rezultatai	82	
	4.4	Bifunkcinių mikrooptinių elementų formavimo rezultatai	87	
	4.5	Mikrooptinių elementų integracijos į šviesolaidžius rezultatai	91	
	4.6	Apibendrinimas	96	
5	Gra	dientinio lūžio rodiklio optiniai elementai	99	
	5.1	Monomerų konversijos tyrimas Ramano spektroskopijos me-		
		todu	100	
		5.1.1 Ramano sklaidos spektrų analizė	101	
		5.1.2 Liuminescencijos signalo gesinimo įtaka	102	
		5.1.3 Monomerų konversijos rezultatai	104	
		5.1.4 Polimerizacijos mechanizmai	105	
	5.2	Indukuotojo lūžio rodiklio pokyčio tyrimas	106	
	5.3	Gradientinio lūžio rodiklio optinių elementų formavimas	108	
	5.4	Apibendrinimas	111	
Išvados 11				
Bibliografinis aprašas				
Gyvenimo aprašymas				

Padėka

Simboliška ir malonu, kad paskutiniai doktorantūros studijų metai sutampa su Jungtinių Tautų asamblėjos paskelbtais tarptautiniais šviesos ir šviesos technologijų metais, kuriais siekiama įvertinti ir priminti žmonijai apie šviesos reikšmę kasdieniniame gyvenime bei populiarinti šviesos technologijas. Tikiuosi, kad šis darbas ir jame pateikiama medžiaga taip pat įneš savo indėlį į mūsų supratimą apie šviesą ir jos taikymus. Neabejotinai, to nebūčiau pasiekęs be mokslinės ir moralinės



paramos iš bendradarbių, kolegų iš įvairių mokslinių institucijų ir įmonių bei artimųjų. Ačiū Jums visiems ir atsiprašau tų, kurių galėjau ir nepaminėti.

Pirmiausia norėčiau padėkoti šio darbo moksliniam vadovui prof. R. Gadonui už "Fotoninių prietaisų" paskaitas trečiame bakalauro kurse, kurių metu pateikta informacija atvedė mane į "Lazerinės nanofotonikos" grupę, ir suteiktą galimybę tapti jos dalimi; dr. M. Malinauskui – už tai, kad pradėti tyrimai nesibaigė vien tik bakalauro studijų baigiamuoju darbu, nuolatinę motyvaciją ir pozityvų mąstymą; dr. V. Purliui – už pasidalintą eksperimentinę patirtį ir patarimus optinių sistemų klausimais, dokt. S. Rekštytei – už disertacijos redakciją, korekcijas ir kritiką. Taip pat esamiems ir buvusiems studentams (Tomui, Linui, Dariui, Kristupui, Gabijai ir Mariui) už tai, kad galėjau mokytis kartu su Jumis.

Džiaugiuosi, kad turėjau galimybę dirbti kartu su kolegomis iš Kvantinės elektronikos katedros. Ačiū Jums už vertingus patarimus, vaisingas diskusijas ir suteiktas žinias. Taip pat nuoširdus ačiū ir jos administracijai (*Laimai* ir *Daliai*) už nuolatinę kovą su vėjo malūnais biurokratijos pinklėse. Dėkoju ir "dienos pietų" kolektyvui (*Domui* ir *Karolinai*) už apmąstymus ir pašnekesius apie nūdienos aktualijas, praskaidrinančius darbo dieną. Dėkoju kolegoms iš užsienio už tarptautinį bendradarbiavimą, praplėstą mokslinį ir kultūrinį akiratį: $a\check{c}i\bar{u}$ S. Juodkaziui, G. Gervinskui ir G. Seniutinui; danke C. Reinhardt; merci E. Brasselet ir chnorakaloutioun D. Hakobyan bei $\varepsilon v \chi \alpha \rho \iota \sigma \tau \omega$ M. Farsari ir V. Melissinaki. Taip pat noriu išreikšti padėką ir Lietuvos mokslo tarybai už akademinę ir finansinę paramą mokslinėms konferencijoms ir stažuotėms užsienio šalių mokslo centruose.

Nuoširdžiai dėkoju draugams už "begalinį rūpestį", kad disertacija būtų parašyta laiku ir kartu praleistas akimirkas tarp Vilniaus universiteto sienų ir už jo ribų. Paskutinis, bet pats svarbiausias $a\check{c}i\bar{u}$ – tėvams, broliams ir šeimai už moralinį palaikymą, supratimą, kantrybę ir tikėjimą tuo, ką dariau studijų metais.

Albertas Žukauskas 2015 lapkritis, Vilnius

Simbolių ir trumpinių sąrašas

 α – sugerties koeficientas (angl. *absorption coefficient*)

 β – kūginio lęšio kūgio kampas (angl. cone angle of axicon)

 δ – erdvinė vokselių sanklota (angl. spatial voxel overlap)

 ΔE – energijos skirtumas tarp pagrindinės ir žemiausios sužadintosios būse-

nų (angl. transition energy between the ground and the first excited states)

 $\Delta(\lambda)$ – elipsometrijos parametras: fazių skirtumas (angl. phase difference)

 ζ – Guji fazė (angl. Gouy phase shift)

 $\Theta - k \bar{u} g io kampas (angl. cone angle)$

 $\Theta_{G,B}$ – Gauso arba Beselio pluoštų skėsties kampas (angl. divergence of the beam)

 κ – ekstinkcijos koeficientas (menamoji lūžio rodiklio dalis, angl. extinction coefficient)

 λ – bangos ilgis (angl. *wavelength*)

 ξ – kaupimosi efekto konstanta (angl. *accumulation parameter*)

 σ_n – *n*-fotonės sugerties skerspjūvis (angl. *absorption cross-section of n photons*)

 τ – impulso trukmė (angl. *pulse duration*)

 ϕ – centravimo nuokrypio laipsnis (angl. degree of the centering deviation)

 φ – azimuto kampas (angl. *azimuthal angle*)

 χ – terminės difuzijos konstanta (angl. temperature diffusion constant)

 ψ – kampas tarp kūginio lęšio pagrindo ir kūgio sudaromosios (angl. *inclination angle of axicon*)

 $\Psi(\lambda)$ – elipsometrijos parametras: amplitudžių santykis (angl. amplidute component)

 ω_0 – sufokusuoto lazerio pluošto spindulys (angl. waist radius of a focused laser beam)

dx – skersinis bandinio transliavimo poslinkis (angl. axial hatching distance) dz – išilginis bandinio transliavimo poslinkis (angl. longitudinal hatching distance) f – pasikartojimo dažnis (angl. repetition rate)

 F_{sl} – optinės pažaidos slenkstinis energijos tankis (angl. laser-induced da-mage threshold)

h – aukštis (angl. height)

I – intensyvumas (angl. *intensity*)

 $J_l - l$ -tosios eilės Beselio funkcija (angl. l^{th} order Bessel function)

k – bangos vektorius (angl. wavevector)

 k_{\perp} – bangos vektoriaus dedamoji skersai pluošto sklidimo krypties (angl. radial wavevector)

 k_{\parallel} – bangos vektoriaus dedamoji išilgai pluošto sklidimo krypties (angl. $longitudinal\ wavevector)$

 L_p^l – Lagero daugianaris (angl. Laguerre polynomial)

l – topologinis krūvis (angl. topological charge)

n – realioji lūžio rodiklio dalis (angl. real part of refractive index)

 \tilde{n} – kompleksinis lūžio rodiklis (angl. complex part of refractive index)

P – vidutinė lazerio galia (angl. average laser power)

 r_{xy} – Pirsono koreliacijos koeficientas (angl. Pearson correlation coefficient)

R – spindulys (angl. *radius*)

t – ekspozicijos trukmė (angl. exposure time)

 t_c – medžiagos vėsimo trukmė (angl. material cooling time)

 z_{max} – Beselio pluošto sklidimo atstumas (angl. Bessel beam propagation distance)

 z_R – Relėjaus atstumas (angl. Rayleigh range)

2D – dviejų dimensijų, dvimatis (angl. two-dimensional)

3D – trijų dimensijų, trimatis (angl. three-dimensional)

AEBG – aukštesniosios eilės Beselio ir Gauso pluoštas (angl. *higher order* Bessel-Gauss beam)

FI – fotoiniciatorius (angl. *photoinitiator*)

GRLR – gradientinis lūžio rodiklis (angl. gradient-index)

HONP – hibridinis organinis-neorganinis polimeras (angl. *hybrid organic-inorganic polymer*)

IR – infraraudonoji spinduliuotė (angl. *infrared light*)

IRG – 2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenono fotoiniciatorius (angl. 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone photoinitiator) KSĮ – krūvio sąsajos įtaisas (angl. charge-coupled device)

MK – monomerų konversija (angl. degree of conversion)

MOK – mikrooptinis komponentas (angl. microoptical component)

NA – skaitinė apertūra (angl. numerical aperture)

NKS – natrio-kalcio silikatinis stiklas (angl. soda-lime glass)

OS – optinis sūkurys (angl. optical vortexes)

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas (angl. *scanning electron mic-roscope*)

SFP – spiralinė fazinė plokštelė (angl. spiral phase plate)

SZ2080 – cirkonio ir silicio pagrindu susintetintas hibridinio polimero pirm-

takas (angl. zirconium/silicon hybrid sol-gel)

TLR – tiesioginis lazerinis rašymas (angl. direct laser writing)

UV – ultravioletinė spinduliuotė (angl. *ultraviolet light*)

Įvadas

Garso ir vaizdo plokštelių raida ir jos analizė atskleidžia kelias tendencijas: 1) jų geometriniai matmenys mažėja ir 2) jose talpinamų duomenų kiekis didėja. Šis pavyzdys atspindi ekonominių, technologinių ir ekologinių aspektų nulemtus ir pastaraisiais dešimtmečiais vykstančius sparčius mikrominiatiūrizacijos ir funkcionalumo išplėtimo procesus beveik visose gyvenimo srityse. Puslaidininkių pramonė ir jau penkis dešimtmečius neprarandantis aktualumo Moore'o dėsnis, nusakantis kompiuterių procesorių spartos padvigubėjimą kas dvejus metus, yra puikiausias šios plėtros pavyzdys. Be to, ši pramonės šaka iššaukė ir mikrooptikos komponentų (MOK) gamybos virsmą iš mokslinių laboratorijų (principinių demonstracijų) link komercinių taikymų (masinės produkcijos). Neabejotinai, tokią staigią sėkmę lėmė daugybės mikrooptikos elementų formavimo technologijų įdiegimas nepamirštant ir kitų faktorių: MOK funkcionalumo, integruojamumo, dydžio, savikainos ir ilgaamžiškumo. Tai mus atvedė net prie sunkiai įsivaizduojamų taikymų – mobiliųjų telefonų panaudojimo vietoj tradicinių kamerų mikroskopuose medicininiams taikymams [1]. Tai neisivaizduojama be gebėjimo valdyti šviesos sklidimą itin mažų matmenų srityje. Todėl, savaime suprantama, reikia ir tam tikslui skirtų įrankių – jau minėtų mikrooptinių elementų. Taigi kas slypi už šio žodžio? Pradėję ieškoti mikrooptikos termino apibrėžimo žodynuose jo nerasime, tačiau mokslinėje literatūroje galime aptikti štai toki varianta:

Mikrooptika – tai yra terminas, apibūdinantis optinius elementus ir iš jų sudarytas optines sistemas, kurių geometriniai matmenys siekia nuo kelių mikrometrų iki vieno milimetro.

Nors ši mokslo sritis gyvuoja ne vieną dešimtmetį, tačiau pažiūrėjus į mokslinių straipsnių ir citavimų skaičiaus dinamiką 1989–2014 m. laikotarpiu matyti, kad susidomėjimas ne tik neblėsta, bet tolygiai auga. Praktiniai taikymai taip pat neatsilieka. Šiuo metu mikrooptikos elementus galime



Publikacijų (a) ir citavimų (b) skaičiaus kitimo dinamika 1989–2014 m. periodu atlikus terminų *micro-optics* ir *micro-lens* paiešką "ISI Web of Science" citavimo informacijos duomenų bazėje.

aptikti Shack Hartmann jutikliuose, apšvietimo sistemose, šviesos dioduose, šviesolaidinėse sistemose, lazeriniame mikroapdirbime ar net medicinoje [2]. Iš šių pavyzdžių galime spręsti, kad mikrooptinių elementų poreikis auga ir neapsiriboja vien tik esamais taikymais. Tai veda prie inovatyviu sprendimų paieškos ir naujų mikrooptinių elementų projektavimo. Klasikinių optinių komponentų formavimo aspektu tai atrodytų kaip Sizifo darbas, nes paprasčiausiu atveju ne viską galime atlikti pjaustymo, šlifavimo ir poliravimo metodais, tačiau technologijos evoliucionuoja ir atsiranda galimybė realizuoti tai, apie ką seniau buvo galima tik pasvajoti. Viena iš tokių technologijų – 1997 m. pademonstruota tiesioginio lazerinio rašymo (TLR) metodika, paremta netiesine lazerio spinduliuotės ir makromonomero, kuris kitaip dar vadinamas polimero pirmtaku ar forpolimeru¹, sąveika [3]. Ši technologija išsiskiria iš kitų gamybos metodų unikalia galimybe vieno proceso metu formuoti įvairios geometrinės formos trimačius darinius su submikrometrine erdvine raiška. Praėjus devyneriems metams nuo pirmųjų darbu, ši technologija buvo panaudota ir mikrooptinių elementų formavimui [4]. Iki šiu dienu šia tematika išspausdinta ne viena dešimtis moksliniu straipsnių, kuriuose nagrinėjamas klasikinių sumažintų elementų formavimas, įvairių parametrų įtaka, proceso našumo optimizavimas, integracijos į šviesolaidžius aspektai ir įvairūs taikymai. Nepaisant to, šiuo darbu siekiame tyrimus praplėsti dar viena kryptimi – singuliariosios ir trūkiosios geometrinių formų MOK formavimo klausimais. Šios disertacijos kontekste

¹Forpolimeras (vok. vor – prieš + polimeras) – nedidelės molekulinės masės polimeras, kurio molekulėje yra reaktingų grupių, pvz., rezolinė, epoksidinė derva.

singuliariais laikysime optinius elementus, kurie pasižymi laisva, ypatinga ir neapibrėžta forma (pvz., kūginį lęšį, kurio viršūnė turi būti begalinio aštrumo). Be to, niekam ne paslaptis, kad šviesos sklidimas gali būti kontroliuojamas ne vien tik elementų geometrine forma, tačiau ir gradientinio lūžio rodiklio pasiskirstymu, o šis aspektas TLR technologija yra išvis nenagrinėtas. Per pastarąjį dešimtmetį šiuo metodu formuojamų MOK taikomųjų rezultatų gausa nustelbė ir paliko nuošalyje polimerinių medžiagų optinių savybių tyrimus, kurie kai kuriais atvejais gali būti tolesnius taikymus ribojantis faktorius, tad mes atsisuksime ir į juos.

Disertacijos tikslas

Eksperimentiškai ištirti galimybę tiesioginio lazerinio rašymo technologija iš hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako formuoti singuliariosios ir trūkiosios geometrinės formos bei gradientinio lūžio rodiklio pasiskirstymo optinius elementus ir panaudoti juos šviesos valdymui mikrometriniame mastelyje. Taip pat nustatyti formavimui naudojamos polimerinės medžiagos optines ir chemines savybes.

Mokslinis tyrimų naujumas

- Ištirtos hibridinio organinio-neorganinio polimero SZ2080 spektrofotometrinės savybės (pralaidumas, sugerties koeficientas, kompleksinis lūžio rodiklis) 230–1000 nm spektrinėje srityje.
- Eksperimentiškai nustatytas TLR technologijoje naudojamų įvairių klasių polimerų optinis atsparumas lazerio spinduliuotei naudojant ISO standartu reglamentuotą metodiką.
- Parodyta, kad TLR technologija galima formuoti singuliariosios ir trūkiosios geometrinės formos mikrooptinius komponentus. Teoriškai ir empiriškai ištirtos pro pagamintus elementus sklindančio lazerio pluošto erdvinės savybės mikrometriniame lygmenyje.
- 4. Pirmą kartą pademonstruota, kad TLR technologija galima formuoti gradientinio lūžio rodiklio mikrooptinius elementus, kuriuose indukuotas lūžio rodiklis pokytis yra 10^{-2} eilės. Nustatyta, kad tai yra tiesio-

giai susiję su monomerų konversijos laipsniu, priklausančiu nuo lazerio spinduliuotės ekspozicijos dozės.

Praktinė nauda

Disertacijoje pristatomų tyrimų praktinė nauda atsispindi eksperimentinėje demonstracijoje, kad šviesa mikrometriniame lygmenyje gali būti valdoma tiek įvairios geometrinės formos, tiek ir gradientinio lūžio rodiklio mikrooptiniais elementais, suformuotais iš polimerų pirmtakų tiesioginio lazerinio rašymo technologija. Pagrindiniai šių elementų privalumai yra:

- 1. Lazerio indukuotos polimerinių medžiagų pažaidos slenkstis yra artimas ir (arba) palyginamas su skaidrinančiųjų optinių dangų atsparumu.
- 2. Polimerai yra skaidrūs regimajame ir artimajame infraraudonuosiuose spektriniuose ruožuose.
- 3. Suformuotų elementų paviršiaus šiurkštumas yra mažesnis ne
i $\lambda/10$ regimajame spektriniame ruože.
- 4. Lazerio spinduliuote galima indukuoti 10^{-2} eilės lūžio rodiklio pokytį TLR metodu formuojamame darinyje.
- 5. Gamybos technologija perspektyvi, paprasta ir nuolatos tobulinama įvairiems taikymams (nustatomi optimalūs TLR metodo parametrai, formavimo algoritmai).
- Formuojamų elementų geometrinė forma pasirenkama laisvai ir lanksčiai realizuojant centrinės simetrijos neturinčius trimačius mikrodarinius.
- 7. Daugiafunkciniais elementais galima sumažinti ir supaprastinti sudėtingas optines sistemas.
- Mikrooptiniai elementai gali būti suformuoti ne tik ant standartinių stiklinių padėklų, tačiau ir įdiegti į sudėtingesnes platformas ar gamybos stadijas.

Dėl šių savybių TLR metodu pagaminti mikrooptiniai elementai gali būti naudojami lazeriniam mikroapdirbimui, optinių pincetų, jutiklių gamybai ir kitose srityse.

Ginamieji teiginiai

- 1. Tiesioginio lazerinio rašymo technologijoje mikrooptikos gamybai naudojamo hibridinio polimero SZ2080 optinis atsparumas nenusileidžia medžiagoms, šiuo metu plačiai naudojamoms skaidrinančių dangų gamyboje nanosekundžių trukmės impulsų matavimų sąlygomis (f = 50 Hz, $\tau = 11$ ns ir 6,2 ns, $\lambda = 1064$ nm ir 532 nm). Femtosekundžių trukmės impulsų atveju (f = 50 kHz, $\tau = 343$ fs, $\lambda = 1030$ nm ir 515 nm) optinio atsparumo vertės kinta 0,1–0,6 J/cm² intervale.
- 2. Taikant mažėjančio spindulio koncentrinių apskritimų ir spiralių formavimo algoritmus, iš hibridinio polimero pirmtako SZ2080 tiesioginio lazerinio rašymo metodu galima formuoti funkcionalius singuliariosios ir trūkiosios geometrinės formos mikrooptinius elementus. Pro suformuotus elementus sklindantys šviesos pluoštai turi optinių sūkurių bei nulinės ir aukštesniosios eilės Gauso ir Beselio pluoštų savybių: žiedinį intensyvumo skirstinį, išsiskiria sklidimo invariantiškumu artimajame lauke ir nuliniu intensyvumu centrinėje pluošto dalyje.
- 3. Tiesioginio lazerinio rašymo metu varijuojant suminę spinduliuotės ekspozijos dozę, keičiamas radikalinės polimerizacijos metu sueikvojamų dvigubų anglies ryšių skaičius SZ2080 polimero pirmtake. Tai leidžia valdyti lūžio rodiklį nuo 1,501 ± 0,001 iki 1,516 ± 0,001 ir indukuoti norimo pasiskirstymo lūžio rodiklio pobūdį formuojamame darinyje.

Aprobacija

Publikacijos periodiniuose leidiniuose, turinčiuose cituojamumo rodiklį ir įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą

- [A1] E. Brasselet, M. Malinauskas, A. Žukauskas, and S. Juodkazis, Photopolymerized microscopic vortex beam generators: Precise delivery of optical orbital angular momentum, Appl. Phys. Lett. 97, 211108 (2010).
- [A2] A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, B.N. Chichkov, and R. Gadonas, Closely packed hexagonal conical microlens array fabri-

cated by laser photopolymerization, Appl. Opt. 51(21), 4995–5003 (2012).

- [A3] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, A. Gaidukevičiūtė, Z. Balevičius, A. Piskarskas, C. Fotakis, S. Pissadakis, D. Gray, R. Gadonas, M. Vamvakaki, and M. Farsari, 3D microoptical elements formed in a photostructurable germanium silicate by direct laser writing, Opt. Laser. Eng. 50(12), 1785–1788 (2012).
- [A4] A. Žukauskas, M. Malinauskas, and E. Brasselet, Monolithic generators of pseudo-nondiffracting optical vortex beams at the microscale, Appl. Phys. Lett. 103, 181122 (2013).
- [A5] A. Žukauskas, V. Melissinaki, D. Kaškelytė, M. Farsari, and M. Malinauskas, Improvement of the fabrication accuracy of fiber tip microoptical components via mode field expansion, J. Laser. Micro Nanoeng. 9(1), 68–72 (2014).
- [A6] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, T. Jukna, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Characterization of photopolymers used in laser 3D micro/nanolithography by means of laser-induced damage threshold (LIDT), Opt. Mat. Express 4(8), 1601–1616 (2014).
- [A7] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, Z. Balevičius, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Effect of the photoinitiator presence and exposure conditions on laser-induced damage threshold of ORMOSIL (SZ2080), Opt. Mater. **39**, 224–231 (2015).
- [A8] A. Žukauskas, I. Matulaitienė, D. Paipulas, G. Niaura, M. Malinauskas, and R. Gadonas, Tuning the refractive index in 3D direct laser lithography: towards GRIN microoptics, Laser Photon. Rev., priimtas spaudai, DOI 10.1002/lpor.201500170 (2015).

Publikacijos konferencijų leidiniuose

- [A9] A. Žukauskas, K. Tikuišis, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, R. Gadonas, C. Reinhardt, and M. Malinauskas, Single-step direct laser fabrication of complex shaped microoptical components, Proc. SPIE 8428, 84280K (2012).
- [A10] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Laser-induced damage in photopolymers thin films with ultrashort pulses, Proc. SPIE 9130, 913013 (2014).

Su disertacija nesusijusios publikacijos

- [A11] V. Osipov, V. Pavelyev, D. Kachalov, A. Žukauskas, and B. Chichkov, Realization of binary diffractive optical elements by two-photon polymerization technique, Opt. Express 18(25), 25808–25814 (2010).
- [A12] M. Malinauskas, D. Baltriukienė, A. Kraniauskas, P. Danilevičius, R. Jarašienė, R. Širmenis, A. Žukauskas, E. Balčiūnas, V. Purlys, R. Gadonas, V. Bukelskienė, V. Sirvydis, and A. Piskarskas, In vitro and in vivo biocompatibility study on laser 3D microstructurable polymers, Appl. Phys. A. 108(3), 751–759 (2012).
- [A13] M. Malinauskas, G. Kiršanskė, S. Rekštytė, T. Jonavičius, E. Kaziulionytė, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, R. Gadonas, and A. Piskarskas, Nanophotonic lithography: a versatile tool for manufacturing functional three-dimensional micro-/nano-objects, Lith. J. Phys. 52(4), 312–326 (2012).
- [A14] M. Malinauskas, A. Žukauskas, K. Belazaras, K. Tikuišis, V. Purlys, R. Gadonas, and A. Piskarskas, Laser fabrication of various polymer micro-optical components, Eur. Phys. J-Appl. Phys. 58, 20501 (2012).
- [A15] S. Rekštytė, A. Žukauskas, V. Purlys, Y. Gordienko, and M. Malinauskas, Direct laser writing of 3D polymer micro/nanostructures on metallic surfaces, Appl. Surf. Sci. 270, 382–387 (2013).
- [A16] A. Žukauskas, M. Malinauskas, A. Kadys, G. Gervinskas, G. Seniūtinas, S. Kandasamy, and S. Juodkazis, Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization, Opt. Express 21(6), 6901–6909 (2013).
- [A17] L. Jonušauskas, A. Žukauskas, P. Danilevičius, and M. Malinauskas, Fabrication, replication, and characterization of microlenses for optofluidic applications, Proc. SPIE 8613, 861318 (2013).
- [A18] R. Buividas, V. Mizeikis, G. Kiršanskė, A. Žukauskas, M. Malinauskas, T. Murayama, Y. Hikima, J. Morikawa, and S. Juodkazis, Optical and thermal characterization on micro-optical elements made by femtosecond laser writing, Proc. SPIE 8923, 89234X (2013).
- [A19] L. Rosa, G. Gervinskas, A. Žukauskas, M. Malinauskas, E. Brasselet, and S. Juodkazis, Optoplasmonics: hybridization in 3D, Proc. SPIE 8923, 89231Q (2013).

- [A20] M. Malinauskas, A. Žukauskas, and K. Belazaras, Employment of fluorescence for autofocusing in direct laser writing micro-/nano-lithography, Proc. SPIE 9192, 919212 (2014).
- [A21] T. Jonavičius, S. Rekštytė, A. Žukauskas, and M. Malinauskas, Laser nanolithography and chemical metalization for the manufacturing of 3D metallic interconnects, Proc. SPIE 8970, 89700C (2014).
- [A22] S. Rekštytė, L. Jonušauskas, A. Žukauskas, G. Gervinskas, M. Malinauskas, and S. Juodkazis, Three-dimensional nanostructuring of polymer materials by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, Proc. SPIE 8972, 897210 (2014).
- [A23] M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, and S. Juodkazis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, Light Sci. Appl., priimtas spaudai (2015).
- Pranešimai konferencijose, pristatyti autoriaus
- [C1] A. Žukauskas, K.K. Tikuišis, M. Malinauskas, and R. Gadonas, Mikrooptinių elementų formavimas tiesioginio lazerinio rašymo metodu, LNFK, 2011 10 06, Vilnius, Lietuva (žodinis).
- [C2] A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, and R. Gadonas, Single step laser fabrication and integrated packaging of complex shaped microoptical components, SPIE Photonics Europe, 2012 04 16-20, Briuselis, Belgija (žodinis).
- [C3] A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, and R. Gadonas, Laser fabrication of complex shaped microoptical components and closely packed arrays of them, MSE, 2012 09 25–27, Darmštadtas, Vokietija (kviestinis).
- [C4] A. Žukauskas, M. Malinauskas ir E. Brasselet, Aukštesnės eilės Beselio pluošto generacija vienalyčiu hibridiniu mikrooptiniu elementu, LNFK, 2013 06 06, Vilnius, Lietuva (stendinis).
- [C5] A. Žukauskas, V. Melissinaki, M. Malinauskas, M. Farsari, and R. Gadonas, Fabrication and applications of fiber tip microoptical components, LAMP, 2013 07 25, Niigata, Japonija (žodinis).
- [C6] A. Žukauskas, R. Gadonas, and M. Malinauskas, Improvement of the laser fabrication technique for the fiber tip microoptical components, COLA, 2013 10 6–11, Ischia, Italija (stendinis).

- [C7] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Optical resistance measurements of photopolymers used in direct laser writing lithography, LON, 2013 11 21, Vilnius, Lietuva (stendinis).
- [C8] A. Žukauskas, R. Gadonas, and M. Malinauskas, Development of the direct laser writing technique for the fabrication of fiber tip microstructures, LON, 2013 11 21, Vilnius, Lietuva (stendinis).
- [C9] A. Žukauskas, G. Gervinskas, M. Malinauskas, A. Kadys, Z. Balevičius, R.Tomašiūnas, and S. Juodkazis, Creation of high efficiency extractors of LED structures by means of laser lithography, SPIE Photonics West, 2014 02 05, San Franciskas, JAV (žodinis).
- [C10] A. Žukauskas, M. Malinauskas ir E. Brasselet, Optinių elementų integravimas ant šviesolaidžio ir jų naudojimas šviesai valdyti, Jaunųjų mokslininkų konferencija, 2014 02 11 Vilnius, Lietuva (žodinis).
- [C11] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Laser-induced damage of photopolymer thin films induced by ns and fs laser pulses at various wavelengths, SPIE Photonics Europe, 2014 04 16, Briuselis, Belgija (stendinis).
- [C12] A. Žukauskas, E. Brasselet, and M. Malinauskas, Development of laser non-linear lithography technique for fiber end-face microoptical components, SPIE Photonics Europe, 2014 04 15, Briuselis, Belgija (žodinis).
- [C13] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Laser-induced damage in photopolymers thin films with nanosecond and femtosecond pulses, Nanotechnology: Research and Development, 2014 05 15, Vilnius, Lietuva (stendinis).
- [C14] A. Žukauskas, A. Kadys, R. Tomašiūnas, and M. Malinauskas, Integration of the microoptical components for the light flow directionality control from light-emitting devices, LPM, 2014 06 20, Vilnius, Lietuva (žodinis).
- [C15] A. Žukauskas, A. Kadys, R. Tomašiūnas, and M. Malinauskas, Manufacturing of the integrated microlenses via direct laser writing for the light flow control of UV LEDs, SPIE Optics+Photonics, 2014 08 20, San Diegas, JAV (žodinis).
- [C16] A. Žukauskas, I. Matulaitienė, D. Paipulas, G. Niaura, and M. Malinauskas, Relationship between the degree of conversion and refractive

index in *fs* laser micropolymerized structures: towards GRIN microoptics, NOP, 2015 06 03, Imatra, Suomija (stendinis).

Bendraautorių indėlis

Visi disertacijoje aprašyti moksliniai tyrimai atlikti 2011–2015 m. Vilniaus universitete Kvantinės elektronikos katedroje. Dalis tyrimų atlikti pagal *LaserLab-Europe* programą tiek FORTH-IESL tyrimų institute, tiek ir Vilniaus universitete kartu su kolegomis iš Graikijos (dr. M. Farsari ir dokt. V. Melissinaki) ir Prancūzijos (dr. E. Brasselet). Doktorantas atliko visus šioje disertacijoje pristatomus TLR eksperimentinius tyrimus, Ramano spektroskopijos bei optinių savybių matavimus, ruošė bandinius polimerų optinio atsparumo ir elipsometrijos matavimams, analizavo, interpretavo ir rengė duomenis publikacijoms. Jis yra 7 mokslinių straipsnių pagrindinis autorius bei 4.2, 4.5 ir 5 skyriuose atliktų eksperimentinių tyrimų iniciatorius. Ši disertacija yra tarpdisciplininis darbas, apimantis lazerines technologijas, medžiagų inžineriją bei polimerų chemiją, ir neįsivaizduojamas be bendraautorių, kurių indėlis yra didžiulis:

- prof. R. Gadonas [A2, A3, A9] vadovavo doktorantūros studijoms ir visokeriopai puoselėjo bei rėmė doktoranto vykdomus tyrimus;
- dr. M. Malinauskas [A1–A10] sudarė sąlygas tyrimams atlikti, buvo pagrindinis mokslinių straipsnių bendraautorius, konsultavo interpretuojant duomenis, formulavo naujas užduotis ir aktyviai rėmė tyrimų rezultatų sklaidą mokslinėse konferencijose;
- dr. E. Brasselet [A1, A4] yra 4.3 ir 4.4 skyriuje aprašomų tyrimų idėjinis autorius, atliko šviesos pluoštų sklidimo pro SFP ir hibridinius elementus teorinius skaičiavimus bei stažuotės metu pagal LaserLab-Europe programą aktyviai dalyvavo eksperimentiniuose tyrimuose, svariai prisidėjo rengiant [A1, A4] publikacijas;
- dr. A. Melninkaitis [A6, A7, A9, A10] konsultavo medžiagų optinio atsparumo moksliniais klausimais, prisidėjo rengiant publikacijas;
- dr. M. Farsari [A3, A5] suteikė galimybę tyrimams naudoti hibridinius polimerus, konsultavo polimerų chemijos aspektais;
- dr. D. Paipulas [A8] konsultavo lūžio rodiklio matavimo taikant interferencinius metodus klausimais;

- habil. dr. G. Niaura [A8] padėjo analizuoti Ramano spektroskopijos metodu užregistruotus rezultatus ir įvertinti jų patikimumą;
- dr. I. Matulaitienė supažindino su Ramano spektroskopijos matavimo metodu ir konsultavo techniniais klausimais;
- dr. C. Reinhardt [A2, A9] atliko šviesos pluoštų sklidimo pro kūginius lęšius skaičiavimus taikant laikinį baigtinių skirtumų (FDTD) metodą ir prisidėjo rengiant [A2] publikaciją;
- dr. Z. Balevičius [A3, A7] atliko polimerų lūžio rodiklio matavimus spektroskopinės elipsometrijos metodu;
- dokt. G. Batavičiūtė [A6, A7, A10] analizavo ir interpretavo polimerų optinio atsparumo matavimų rezultatus;
- dokt. V. Melissinaki [A5] stažuotės FORTH-IESL tyrimų institute metu kartu plėtojo TLR integracijos į šviesolaidžius technologiją;
- studentas **M. Ščiuka** [A6, A7, A9, A10] atliko polimerų optinio atsparumo matavimus taikant lazerio indukuotos pažaidos metodiką.

Disertacijos struktūra

Disertacija yra suskirstyta į penkis skyrius:

- 1 skyriuje apžvelgiami disertacijos tema pasaulyje atlikti tyrimai ir kontekstas, atskleidžiamas kitų tyrėjų mokslinio darbo santykis su disertacijoje pateikiamais rezultatais. Pirmoje dalyje pateikiama platesnė tyrimų būklės apžvalga, apimanti mikrooptikos istoriją, klasifikaciją ir įvairias formavimo technologijas, o antrojoje – dėmesys sutelkiamas į tiesioginio lazerinio rašymo technologiją ir jos pagrindu suformuotų mikrooptinių elementų apžvalgą.
- 2 skyriuje aprašoma disertacijoje naudojamų tyrimų metodika, pristatomos eksperimentinės schemos, įvertinamas metodų patikimumas ir pagrįstumas, nagrinėjama tyrimams naudojamo polimero pirmtako sintezė ir cheminių reakcijų eiga.
- 3 skyriuje pristatomi polimerų optinio atsparumo lazerio spinduliuotei eksperimentinių tyrimų rezultatai, nagrinėjamos pažaidą lemiančios priežastys.

- 4 skyrius skirtas įvairios geometrinės formos mikrooptinių elementų formavimui TLR technologija ir pro juos sklindančių šviesos pluoštų savybių tyrimui. Pradžioje pateikiama formavimo parametrų įtaka gautų mikrooptinių komponentų kokybei. Vėliau nagrinėjami konkretūs atvejai: kūginių lęšių, spiralinių fazinių plokštelių, bifunkcinių elementų ir integravimo į šviesolaidžius formavimo aspektai ir panaudojimas optinių sūkurių bei nulinės ir aukštesniosios eilės Gauso ir Beselio pluoštų generacijai.
- 5 skyriuje parodoma, kad šviesos valdymas mikrometriniame lygmenyje galimas ne tik varijuojant TLR metodu suformuotų darinių geometrinę formą, tačiau ir lokaliai modifikuojant lūžio rodiklį. Atskleidžiami šį reiškinį lemiantys faktoriai, Ramano spektroskopijos metodu nagrinėjamos polimero pirmtako cheminės savybės ir pristatomi gradientinio lūžio rodiklio pasiskirstymo mikrooptiniai elementai.

Disertacijos pabaigoje pateikiamos ginamuosius teiginius pagrindžiančios išvados, bibliografinis aprašas ir glaustas disertanto gyvenimo aprašymas.

♪ 1 �

Literatūros apžvalga

1.1 Mikrooptiniai elementai

1.1.1 Mikrooptikos istorija

Visuotinai priimta, kad šalies, tautos, tam tikrų įvykių ar daiktų istorija pradedama skaičiuoti nuo tos datos, kai tai pirmą kartą buvo paminėta rašytiniuose šaltiniuose. Pavyzdžiui, Lietuvos istorija skaičiuojama nuo 1009 m., kai Kvedlinburgo analuose buvo aprašyta Šv. Brunono Kverfurtiečio žūtis Kijevo Rusios ir Lietuvos pasienyje. O terminas *mikrooptika* pirmą kartą paminėtas tik XX a. 7-ajame dešimtmetyje mokslininkų dr. T. Uchida ir dr. I. Kitano darbuose [5], nors kituose literatūros šaltiniuose [6] nurodoma, kad šis terminas pirmą kartą paminėtas 1984 m. mokslininko Iqa knygoje [7]. Vis dėlto istorijos šaknys iš tiesų siekia ankstesnius laikotarpius nei tai įvardijama konkrečiu žodžių junginiu, plačiai vartojamu šiandieniame kontekste. Ne išimtis ir mikrooptika. Jos istorijos kilmės derėtų pradėti ieškoti XVII a., kai mikroskopijos ir mikrobiologijos mokslo šakų pionieriai Antonie van Leeuwenhock ir Robert Hooke, kaitindami stiklinius strypus, pagamino mažų matmenų optinius elementus kaip vieną iš kelių komponentų jų konstruojamiems mikroskopams (žr. 1.1 pav.) [8]. Dėl paviršiaus įtempimo jėgų šie elementai įgavo geometrinę formą, primenančią vieno vienamečio augalo sėklas, nuo kurio pavadinimo kilo ir šių optinių elementų pavadinimas – tai lęšis (lot. *lens*). Įdomu tai, kad ši terminologija išplito daugumoje šalių ir lęšiais vadinami tiek augalai, tiek optiniai elementai. Nepriklausomai nuo ankstesnių darbų tolesnė mikrooptikos kryptis pasisuko link difrakcinių gardelių. Jas XVIII a. David Rittenhouse pagamino iš tankiai išdėstytų plaukų, kuriuos panaudojo kokybinei šviesos analizei. Jo tyrimus XIX a.



1.1 pav. 1665 m. išspausdintos *Robert Hooke* knygos *"Micrographia"* pirmieji puslapiai [8], *Antonie van Leeuwenhock* mikroskopo eskizai ir pats mikroskopas [15].

kiekybiniais aspektais sėkmingai pratęsė Joseph von Fraunhofer. Jis išvedė difrakcijos lygtį ir pirmą kartą išmatavo šviesos bangos ilgį. Taip pat jam priskiriamas ir difrakcinių gardelių išradimas. XX a. pradžioje mikrooptikos tyrimai buvo daugiausia susiję su fotografija ir kinematografija. Už mokslinius pasiekimus šioje srityje (spalvų atkūrimą, pagrįstą interferencijos reiškiniu) 1908 m. Gabriel Lippmann tapo Nobelio premijos laureatu. XX a. 8-ajame dešimtmetyje pasiektas proveržis mikrooptikoje pritaikius iš puslaidininkių pramonės pasiskolintas litografijos gamybos technologijas difrakcinių elementų formavimui. Neilgai trukus pasirodė ir pirmosios mokslinės publikacijos refrakcinės mikrooptikos formavimo tematika [9–11], o jau XX a. pabaigoje pradėta gaminti ir tolydžiosios geometrinės formos mikrooptikos komponentus [12]. Iš šios apžvalgos matyti, kad pirmieji žingsniai buvo lėti ir sunkūs, tačiau pastaruoju metu mikrooptikos sritis įgavo pagreitį ir kryptingai juda link praktinių taikymų mokslinėse laboratorijose bei pramonės įmonėse [13, 14].

1.1.2 Natūralūs mikrooptiniai komponentai

Mikrooptikos elementų pavyzdžių galime rasti ir gyvojoje gamtoje, kurios dėsniai ir per daugybę milijonų metų evoliucionavę organizmai bei jų elgsena sukūrė unikalią galimybę žmonijai pasiimti ir savo reikmėms pritaikyti tai, kas geriausia. Maždaug prieš 540 milijonų metų Kambro laikotarpiu gyvuose organizmuose išsivysčiusios sudėtinės akys išliko ir iki šių dienų kaip vabzdžių ir vėžiagyvių regos organai (1.2 pav., a). Jos suside-



1.2 pav. Įvairių gamtoje natūraliai egzistuojančių mikrooptinių komponentų pavyzdžiai: a) *callephora vomiteria* musės sudėtinės akys, b) *danaus plexippus* drugelis, c) įvairių paukščių plunksnos ir d) rasos metu ant augalo lapo susidaręs vandens lašelis.

da iš tūkstančių funkcinių vienetų, išsidėsčiusių ant išgaubto paviršiaus, o kiekvieno vieneto viena sudedamųjų dalių yra mikrolęšis. Sudėtinė akis, sudaryta iš mikrolęšių masyvo, palyginti su įprastine žmogaus akimi, turi platesnį regos lauką, greičiau registruoja jautresnius ir spartesnius procesus bei tam tikrais atvejais šviesos poliarizacija, bet erdvinė skyra prastesnė. Remiantis sudėtinių akių koncepcija, sukurti šviesos jutikliai papildomo metalo oksido puslaidininkio kameroms (angl. CMOS - complementary metal oxide semiconductor). Vabzdžių sudėtinės akys yra ne vienintelis mikrooptikos elementų pavyzdys gamtoje. Drugelio sparnai (1.2 pav., b) ir paukščių plunksnos (1.2 pav., c) yra difrakcinių gardelių analogas. Sparnų ir plunksnų spalvą lemia optiniai reiškiniai (interferencija, refrakcija ir difrakcija), o ne tam tikri pigmentai, nudažantys gyvūnų kūno dalis. Dar vienas puikus mikrooptikos pavyzdys natūralioje aplinkoje yra smulkūs vandens lašeliai (1.2 pav., d), susiformuojantys ant įvairių paviršių ryte (arba vakare), kai kietojo kūno paviršiaus temperatūra mažėdama priartėja prie rasos taško temperatūros ir, aišku, po lietaus. Žinoma, kad dėl paviršiaus įtempimo jėgos, kai skysčio molekulių tarpusavio saveikos jėga yra didesnė už skysčio ir kietojo kūno molekulių sąveiką, skystis stengiasi užimti mažiausios potencinės energijos būseną ir įgyja geometrinę lašo formą, savo pavidalu panašią į mikrolęšį.

1.1.3 Mikrooptinių komponentų klasifikacija

Trumpa mikrooptikos istorijos apžvalga atskleidė jos raidą nuo pirmųjų idėjų ir koncepcijų iki jų įgyvendinimo šiuolaikinėmis formavimo technologijomis. Dabar pabandykime mikrooptinius elementus ir suklasifikuoti. Bendru atveju mikrooptinius elementus galima suskirstyti į dvi plačias grupes: bangolaidžius ir laisvosios erdvės komponentus. Pirmuoju atveju šviesos sklidimas apribotas lūžio rodiklio pokyčiu jai statmena kryptimi, tačiau išilgai sklidimo krypties jo pasiskirstymas dažniausiai, bet ne visada, yra homogeninis. O šviesos sklidimas laisvosios erdvės elementais yra neribojamas erdvėje. Dėl didelės MOK įvairovės ir gausos šioje disertacijoje apsiribosime pastaraisiais elementais, kurie pagal geometrinę formą ir šviesos sklidimo valdymo pobūdi skirstomi i dar keturias smulkesnes grupes (1.3 pav.). Pirmoji grupė atitinka tolygaus paviršiaus profilio optinius elementus, kuriuos apibūdinantis būdingasis dydis Γ (pvz., skersmuo, aukštis, periodas) yra daug kartų didesnis nei šviesos bangos ilgis: $\Gamma \gg \lambda$. Tai dažniausiai aptinkami ir plačiausiai naudojami elementai – lešiai bei prizmės. Tipiniai šių elementų matmenys siekia nuo kelių mikrometrų iki kelių milimetrų, todėl jų optinį veikimą galime aprašyti šviesos lūžimo dėsniais, o patys elementai vadinami refrakciniais (šviesą laužiančiais). Taip pat šiems elementams būdinga tai, kad leistinas paviršiaus šiurkštumas tiesiogiai priklauso nuo bangos ilgio ir kinta $\lambda/5-\lambda/20$ intervale. Pavyzdžiui, kai šviesos bangos ilgis $\lambda = 10 \ \mu m$, tai didžiausias leistinas elemento paviršiaus šiurkštumas yra 2000 nm, o kai $\lambda = 100$ nm, tai ši vertė sumažėja iki 5 nm. Antrają grupę sudaro elementai, kurių būdingasis dydis yra palyginamas su bangos ilgiu ar truputį už jį didesnis: $\Gamma \geq \lambda$. Tai difrakciniai (šviesa sklaidantys) elementai, dažniausiai (ne)išsiskiriantys periodiškumu (pvz., difrakcinės gardelės ir optiniai elementai). Trečios grupės elementų geometrinė forma yra tokia pat kaip ir antrosios, tik šiuo atveju būdingasis dydis



1.3 pav. Mikrooptikos elementų klasifikacija pagal geometrinę formą (viršutinė eilutė) ir juos atitinkantys pavyzdžiai, užregistruoti SEM (apatinė eilutė): asferinis lęšis [16], *Dammann* gardelė [17], SR (angl. *split ring*) rezonatorius [18] ir sudėtinis elementas iš lęšio ir gardelės [19].

yra mažesnis už bangos ilgi: $\Gamma < \lambda$. Dėl to šiems elementams nebegalioja šviesos lūžimo ir difrakcijos dėsniai. Tokie elementai vadinami dirbtinėmis medžiagomis, arba metamedžiagomis. Šiuo atveju šviesos sklidimo savybėm didesnę įtaką daro medžiagos savybės, o ne jos struktūra. Paskutinę grupę sudaro hibridiniai elementai, kuriems būdingos kelios šviesos valdymo savybės tuo pačiu metu (pvz., refrakcija ir difrakcija). Tai pasiekiama apjungus pirmos-trečios grupių elementus i viena monolitini elementa. Sių komponentų puikus pavyzdys makrometriniame lygmenyje yra iš prizmės ir gardelės sudaryti GRISM (angl. grating prism) optiniai elementai, naudojami spektrometruose ir optinių parametrinių stiprintuvų kompresoriuose. Žinoma, kad šviesai sklindant pro kurią nors vieną iš sudedamųjų dalių ji išskaidoma į spektrines komponentes ir sklinda toliau tam tikru kampu nukrypdama nuo tiesaus kelio. Tačiau šviesa sklisdama pro GRISM elementa, išlaiko ta pačia eiga (krypti). Remdamiesi šia mikrooptinių elementų klasifikacija, dar sykį susiaurinkime disertacijos tyrimų objektą iki I ir IV grupės elementų, palikdami nuošalyje ne ką mažiau įdomius ir vertus dėmesio II ir III grupės komponentus.

1.2 Mikrooptinių elementų formavimo technologijos

Daugybę metų klasikiniai optiniai elementai buvo gaminami pjaustymo, šlifavimo ir poliravimo metodais, tačiau kai komponentų matmenys tampa mažesni nei vienas milimetras, minėtos technologijos pasiekia savo galimybių ribas. Mikrooptinių elementų poreikis ir tradicinių technologijų techniniai apribojimai sukėlė naujų metodų paiešką. Iš puslaidininkių pramonės perimtas technikas imta plėtoti taikant jas specifiniams ir individualiems poreikiams optikoje. Šiame skyriuje glaustai aptarsime plačiausiai paplitusias ir dažniausiai naudojamas MOK formavimo technologijas. Pagal medžiagos apdirbimo pobūdį šias technologijas galima išskaidyti į tris grupes, kurios apžvelgiamos tolesniuose poskyriuose.

1.2.1 Fotolitografijos technologijos

Bendru atveju šios technologijos remiasi šviesai jautrių medžiagų (makromonomerų) ir optinės spinduliuotės sąveika. Jos metu selektyviai šviesa paveikus medžiagą, pakinta jos atsparumas cheminiams tirpikliams. Dėl to ryškinimo procedūros metu panardinus eksponuotą medžiagą į tirpiklio vonelę šviesa nepaveiktos sritys yra pašalinamos (ištirpinamos), o šviesa paveiktos – išlieka nepakitusios neigiamo medžiagos atveju (teigiamo – atvirkščiai). Parinkus atitinkamą šviesos ekspozicijos erdvinį pasiskirstymą, galima suformuoti norimos geometrinės formos mikrooptinius elementus. Atsižvelgiant į šviesos paskirstymo formavimo pobūdį, litografijos technologija skirstoma į optinių kaukių ir tiesioginio rašymo metodus. Pirmu atveju medžiagą pasiekiančios šviesos pasiskirstymas tam tikrame plote kontroliuojamas kaukėmis leidžiant arba uždengiant spinduliuotę pageidaujamoje vietoje, o antruoju – tas pats medžiagos plotas paveikiamas taškas po taško jį skenuojant iš anksto apsibrėžta trajektorija.

Pradėkime apžvalga nuo paprasčiausio atvejo – dvejetainės (binarinės) optinių kaukių litografijos. Šioje technologijoje optinės arba UV spinduliuotės intensyvumas moduliuojamas amplitudine kauke, kuri praleidžia 100~%šviesos arba jos visiškai nepraleidžia. Tokiu būdu suformuojamos difrakcinės gardelės, kurių periodas siekia iki kelių mikrometrų. Amplitudinės kaukės dažniausiai gaminamos iš chromo elektronpluoštės litografijos ar lazerinės abliacijos metodais. Be to, priklausomai nuo kaukės padėties bandinio atžvilgiu, optinių kaukių litografija skirstoma į sąlytinę (kai kaukė priglaudžiama prie bandinio paviršiaus), prošvaisinę (kai kaukė yra 2–20 µm atstumu nuo bandinio) ir projekcinę (kaukės atvaizdui perkelti naudojami lęšiai). Aukščiausia formavimo raiška pasiekiama pirmu ir trečiu metodais. Tačiau pirmu atveju padidėja rizika sugadinti ganėtinai brangias kaukes jas užteršiant polimero pirmtako sąlyčio metu. Siekiant suformuoti sudėtingesnės geometrinės formos nei difrakcinės gardelės optinius elementus, medžiaga gali būti paveikiama šviesa naudojant iš eilės keletą dvejetainių kaukių. Tai – daugiapakopė optinių kaukių litografija [20]. Šiuo atveju tolygaus profilio optinio elemento paviršius aproksimuojamas laipteline funkcija, apibrėžiančia fazės pokytį $\Delta \varphi$. Jei $\Delta \varphi = 1$, tai toks elementas atitinka difrakcinę gardelę ir ją galima suformuoti naudojant tik vieną kaukę. Tačiau jei $\Delta \varphi > 1$, tai formavimui reikia panaudoti jau keletą kaukių. Pastaruosius du dydžius, fazės pokyčių ir kaukių (ekspozicijos etapų) skaičių, sieja $\Delta \varphi = 2^m$ saryšis; čia *m* yra etapų skaičius. Iš čia matyti, kad norint suformuoti optinį elementą su keturiais fazės pokyčiais (profilio laipteliais) reikia panaudoti dvi kaukes, su aštuoniais – tris kaukes ir t. t. Šioje technologijoje fazės pokyčių skaičius lemia optinio elemento difrakcijos efektyvumą: kuo didesnė $\Delta \varphi$ vertė, tuo optinio elemento veikimas artimesnis tolygaus profilio komponentui. Didžiausias iššūkis formuojant laiptelių pobūdžio MOK iškyla lygiuojant kaukes bandinio padėties atžvilgiu vienas po kito einančių procesų metu (tipinės paklaidos yra apie 1 μ m). Tai lemia geometrinės formos (šoninių sienelių) neatitikimo ir pokaukinio ėsdinimo defektus. Norint to išvengti ir pasiekti didžiausią įmanomą efektyvumą, pradėta formuoti glotnaus paviršiaus formos elementus alternatyvia *pilko atspalvio optinių kaukių litografijos* technologija [21]. Esminis skirtumas nuo ankstesnių metodų yra kaukės pralaidumo funkcija – ji kinta tolygiai nuo 0 iki 100 %, o jos gamybai naudojamas HEBS (angl. *high energy beam sensitive*) stiklas. Optinės spinduliuotės intensyvumas (ekspozicijos dozė) taip pat kinta tolygiai. Dėl šių priežasčių vienos ekspozicijos metu galima suformuoti tolygaus profilio optinius elementus, kurių forma atitinka kaukės pralaidumo funkciją.

Aptartos technologijos yra sparčios (trumpa ekspozicijos trukmė) ir sąlygiškai nebrangios mikrooptinių elementų formavimo metodikos, kai pageidaujama pagaminti didelį kiekį vienodų matmenų ir nesudėtingos geometrinės formos optinių elementų. Tačiau jų našumas sumažėja, kai reikia formuoti skirtingos geometrinės formos komponentus. Iš esmės tai susiję su skirtingo pobūdžio kaukių poreikiu, o jų gamyba ir diegimas į procesą yra lėtas, nepatogus ir brangus. Dėl to tolygaus profilio ir sudėtingos geometrinės formos (neturinčios centrinės simetrijos) elementų formavimui naudojamos tiesioginio rašymo technologijos. Viena ju – tiesioginis lazerinis rašymas [22]. Šiuo atveju tiesiogiai sugeriamo bangos ilgio lazerio pluoštas fokusuojamas į bandinį, kurio padėtis pluošto atžvilgiu keičiama poslinkio sistema iki 10 mm/s greičiu, o spinduliuotės intensyvumas ir ekspozicijos trukmė tuo pačiu metu moduliuojama akustooptiniu moduliatoriumi (galimos 256 skirtingos intensyvumo vertės). Keičiant judėjimo trajektoriją ir (arba) kitus parametrus, taškas po taško suformuojamas pageidaujamos formos komponentas. Lazerio spinduliuotės paveikta zona tiesiogiai proporcinga šviesos bangos ilgiui ir, atvirkščiai, proporcinga objektyvo skaitinei apertūrai $\propto \lambda/NA$, todėl pasiekiama iki 300 nm raiška, o MOK matmenys gali būti didesni nei 100 µm. Dar aukštesne formavimo raiška galima pasiekti šios technologijos atmaina, paremta netiesine šviesos sugertimi (jos principai išsamiau aptariami 1.3 skyriuje), arba elektronpluoštės litografijos technologija [23]. Prisiminus, kad elektrono bangos ilgį galima rasti remiantis de Broglie sąryšiu $\lambda \simeq 1,23/E_{kin}^{1/2}$ [nm] (čia E_{kin} yra elektrono

kinetinė energija, matuojama elektronvoltais), matome, kad jo bangos ilgis yra 0,0123 nm ir 0,0039 nm tipinėmis elektronpluoštės litografijos sąlygomis (10–100 keV energija). Praktikoje sufokusuoto elektronų pluošto skersmuo yra dviem eilėmis didesnis ir siekia 2–5 nm, o formavimo raiška – iki 10 nm. Tai sąlygoja keletas reiškinių: pirminė ir atgalinė elektronų sklaida bei stūmos jėgos, veikiančios tarp vienodo krūvio dalelių bei pasireiškiančios sufokusavus elektronų pluoštą elektriniais ir magnetiniais laukais. Šie reiškiniai taip pat riboja formuojamų elementų aukštį – jis siekia tik 5 μm. Verta pastebėti, kad elektronų sklaida ir stūmos jėgos dydis yra tiesiogiai proporcingi jų energijai. Siekiant sumažinti nepageidaujamus reiškinius, padidinamas bandinių elektrinis laidumas papildomai juos padengiant plonomis metalo plėvelėmis, o pats litografijos procesas vykdomas vakuumo sąlygomis. Tai tiesiogiai lemia aukšta šių įrenginių kainą. Taigi nepralenkiama elektronpluoštės litografijos formavimo raiška turi savo kainą, tai – ribotas našumas, mažas apdirbimo laukas (lemia vakuumo kameros dydis), dideli technologijos kaštai, lėtas procesas ir ribotas optinių elementų aukštis. Vis dėlto ji atrado savo nišą optinių kaukių gamyboje, nanooptinių ir metamedžiagu formavimo srityse.

Interferencinė litografija yra dar vienas metodas, naudojamas MOK formavimui šviesai jautriose medžiagose [24]. Kaip ir tiesioginio lazerinio rašymo atveju, čia taip pat naudojamas lazerio spinduliuotės šaltinis, tačiau pats procesas yra kitoks. Šiuo atveju lazerio pluoštas padalijamas i bent du spindulius, kurie veidrodžiais nukreipiami į bandinio vietą. Jeigu atskirų lazerio pluoštų optinio kelio ilgis vienodas, tai sankirtos vietoje jie interferuoja – susidaro lokalūs intensyvumo maksimumai ir minimumai. Maksimumų vietose pasiekiamas pakankamas spinduliuotės intensyvumas norint modifikuoti medžiagą, o minimumų – ne. Dėl to vienos ekspozicijos metu suformuojami periodinės formos MOK, kurių periodas priklauso nuo bangos ilgio ir pluoštų susikirtimo kampo: $\Lambda = \lambda/[2\sin(\Theta)]$. Taigi varijuojant pluoštų skaičiumi, jų skersmeniu ir susikirtimo kampu dideliame plote vienos ekspozicijos metu galima gaminti įvairaus periodo ir matmenų difrakcines gardeles bei tolygaus profilio centrinės simetrijos MOK [25]. Tačiau ši technologija praranda žavesi, kai norima formuoti neperiodinius ir laisvos formos optinius elementus.

1.2.2 Atimamojo pobūdžio technologijos

Prieš tai esančiame skyriuje nagrinėtas formavimo technologijas sieja vienas bendras aspektas – adityvaus pobūdžio metodai. O šiame poskyryje aptarsime atimamojo pobūdžio technologijas, kurios remiasi medžiagos pašalinimu mikrodarinių formavimo metu. Tradicinėms formavimo technologijoms artimiausias metodas – deimantinis tekinimas [26]. Tai yra mechaninis procesas, kurio metu CNC (angl. computer numerical control) staklėmis deimantiniais peiliais tekinami apvalūs mikrooptiniai elementai su 2 µm raiška. Iš esmės MOK profilį lemia deimantinių peilių forma ir dydis. Pavyzdžiui, formuojant ešeletus¹ parenkamas stataus trikampio formos peilis. Verta pažymėti, kad lyginant su 1.2.1 poskyryje aptartomis technologijomis deimantinio tekinimo metodu galima formuoti darinius ne tik iš plastikų (polimerų), tačiau ir iš stiklų, metalų bei puslaidininkių, o pagamintų elementų paviršiaus šiurkštumas siekia vos 4 nm.

Kitas metodas, paremtas medžiagos pašalinimu, yra lazerinė abliacija [27]. Šios technologijos principai yra labai panašūs į tiesioginio lazerinio rašymo, tik šiuo atveju naudojami kiti lazerio spinduliuotės šaltiniai, o lazerio pluošto energija yra gerokai didesnė. Dėl to mikrooptinių elementų paviršiaus kokybė yra daug prastesnė ir dažnai netenkina optiniams elementams keliamų reikalavimų. Stiklų ir plastikų mikroapdirbimui dažniausiai naudojami eksimeriniai lazeriai ir Ti:safyro bei kietojo kūno diodinio kaupinimo sistemos (pvz., Nd:YAG ar Yb:KGV). Lazerio spinduliuotės parametrai ir medžiagos savybės lemia mikrodarinių formavimo fizikinius ir cheminius principus. Pirmu atveju medžiagoje vyksta tiesinė sugertis, nutraukiami cheminiai ryšiai, medžiaga kaista, lydosi ir pradeda garuoti. Antru atveju pasiekus tam tikrą intensyvumo vertę vyksta netiesiniai medžiagos ir lazerio spinduliuotės saveikos procesai: netiesinė sugertis, tunelinė, daugiafotonė ar griūtinė jonizacija, plazmos generacija. Dėl šių priežasčių galima lokaliai modifikuoti medžiagą jos tūryje ir suformuoti laisvos geometrinės formos mikrooptinius elementus (pvz., bangolaidžius, fazines plokšteles) [28].

Dar vienas metodas – *jonapluoštis ėsdinimas* [29]. Ši technologija yra analogiška elektronpluoštei litografijai, tik vietoj elektronų naudojami Ga³⁺ jonai. Šios teigiamos dalelės yra didesnės, sunkesnės ir lėtesnės. Tai lemia,

 $^{^1\}rm{E}$ šeletas (pranc. $\acute{e}chelette$ – laipteliai) – fiz. plokščia difrakcijos gardelė, kurios rėžiai yra laiptiniai.

kad įgreitinti jonai išsiskiria dideliu jėgos momentu ir mažu įsiskverbimu į medžiagą, o sąveikos metu išmuša iš jos atomus. Dažniausiai šiuo metodu apdirbami įvairūs stiklai, silicis ir plastikai. Veikiant medžiagą jonais, lygiagrečiai ėsdinimui vyksta ir dar vienas reiškinys – jonų implantacija. Tai sukelia apdirbamos medžiagos cheminės sudėties pokyčius ir kai kuriais atvejais gali būti nepageidaujamas reiškinys. Palyginti su deimantiniu tekinimu ar lazerine abliacija, šios technologijos formavimo raiška yra didesnė (siekia dešimtis nanometrų), tačiau kartu jos sparta yra labai lėta (medžiagos pašalinimo greitis yra apie 0,06 μ m³/s).

1.2.3 Savaiminio formavimo technologijos

Savaiminiu formavimu vadinamas procesas, kai mikrooptiniai elementai igauna geometrine forma dėl fizikinių reiškinių nenaudojant technologinių metodų. Paprasčiausias ir anksčiausiai pradėtas naudoti šios technologijos pavyzdys yra *šiluminis nutekinimas* [12]. Šio metodo esmę sudaro optinių kaukių litografijos technika suformuotų cilindrų, savo forma panašių į tabletes, įkaitinimas iki aukštesnės nei polimerų stiklėjimo temperatūros (> 160 °C). Kaitinimo metu medžiaga išsilydo ir dėl paviršiaus įtempimo jėgų stengiasi užimti mažiausios energijos būseną – sferą. Viena koordinatė yra apribota padėklo, todėl šiuo atveju mažiausios energijos būseną atitinka pusė sferos, kurią galime laikyti lešiu. Jo geometrinę formą lemia drėkinimo kampas ir pirminių cilindrų parametrai (aukštis ir skersmuo). Dar vieną laisvės laipsnį formos kontroliavimui suteikia cilindrų formavimas ant pjedestalo. Tokiu būdu apribojamas kaitinamo polimero plėtimasis į šonus (aplinką). Dėl to lešio pagrindo plotas ir jo kreivumo spindulys didėja. Verta paminėti, kad šiuo metodu galima itin greitai (trumpiau nei per 10 minučių) gaminti sferinių ir cilindrinių lešių masyvus, kuriuos sudaro milijonas pavienių elementų. Be to, jų optinė kokybė yra nepralenkiama, nes ji priklauso nuo medžiagos savybių, o ne technologinių procesų parametrų. Tačiau, šis metodas turi ir keleta trūkumų: 1) mikrooptiniai elementai gali būti tik sferiniai arba cilindriniai lešiai; 2) masyvo užpildymas lešiais negali siekti 100 %, nes formavimo metu lešiams susilietus jie pakeičia formą ir 3) sferiniai lešiai susiformuoja esant tik tam tikriems cilindro matmenims, t. y. jei jo skersmuo daug didesnis nei aukštis, tai plonasis lęšis bus linkęs susmukti centrinėje dalyje. Kita technologija, kurios lešių formavimosi principas yra tas pats, yra spausdinimas čiurkšle [30]. Proceso metu medžiaga patenka į kaitinamą galvą ir mažais lašeliais išpurškiama ant padėklo pro joje esančia ertmę (tūta). Išlydytos medžiagos lašai krenta vienas ant kito ir dėl paviršiaus įtempimo jėgų susiformuoja mikrolęšiai, kurių matmenys gali kisti nuo 20 µm iki 5 mm. Medžiagos kiekis (lašelių skaičius), klampumas, temperatūra ir tūtos skersmuo lemia mikrooptinių elementų dydį ir formą. Be to, formuojant mikrolęšių masyvus gali būti keičiama padėklo arba spausdinimo galvos padėtis vienas kito atžvilgiu. Ši technologija paprasta ir efektyvi, tačiau suformuotų elementų atkartojamumas siekia tik 12 %. Be to, šia technologija formuojami tik sferiniai lešiai. Daug lankstesnis metodas, skirtas centrinės simetrijos neturinčių mikrooptinių elementų formavimui, yra terminės ekstruzijos² 3D spausdinimas [31]. Pastaraisiais metais šios technologijos populiarumas stipriai išaugo ne tik moksliniuose taikymuose, tačiau ir pramonėje bei buityje. Šios technologijos esmę taip pat sudaro plastikų kaitinimas, tik formavimo pobūdis yra kitoks. Medžiaga kaitinama ir liejama pro tūta nuolatos. Keičiant padėklo padėtį erdvėje, sluoksnis po sluoksnio formuojamas objektas iš atskirų vijų. Parinkus atitinkamą tarpą (atstumą) tarp vijų, galima suformuoti beveik bet kokios geometrinės formos ir tolygaus profilio optinius elementus. Esminis šios technologijos trūkumas formuojant mikrooptinius elementus yra jos raiška. Pavienių linijų matmenys siekia tik 300 µm, o nuokrypis nuo geometrinio modelio – net 80 µm. Vis dėlto šia technologija pagaminti optiniai elementai jau pasirodė prekyboje [31].

Apibendrintas mikrooptinių elementų formavimo technologijų kokybinis palyginimas pateikiamas 1.4 paveiksle. Technologijos tarpusavyje lyginamos dviem aspektais: abscisių ašyje atidėtu formavimo lankstumu ir ordinačių ašyje atidėtu našumu. Šiame kontekste lankstumas suprantamas kaip gebėjimas formuoti įvairios geometrinės formos ir dimensijos optinius elementus, o našumas – kaip formavimo pobūdis, t. y. ar objektai formuojami lygiagrečiai vienos ekspozicijos metu, ar nuosekliai taškas po taško rastriškai skenuojant bandinį. Be to, šiame grafike neatspindima skirtingomis technologijomis pasiekiama aukščiausia formavimo raiška. Galimybė greitai gaminti bet kokios geometrinės formos mikrooptinius komponentus yra siekiamybė, kurios padėtis grafike pažymėta žvaigždutės simboliu.

 $^{^2 \}mathrm{Ekstruzija}$ (lot. extrudo – išstūmiu, išspaudžiu) – išspaudimas, ištryškimas, išsiliejimas.



1.4 pav. Mikrooptinių elementų formavimo technologijų palyginimas našumo ir lankstumo aspektais; čia spalvotais stačiakampiais pažymėtos skirtingo pobūdžio technologijos: mėlyna – litografijos metodai, žalia – savaiminio formavimosi ir raudona – atimamojo pobūdžio technikos, paremtos medžiagos pašalinimu.

Akivaizdu, kad realybėje nė viena šiame skyriuje aptartų technologijų nepasiekia šio taško. Arčiausiai jo yra 3D spausdinimo ir tiesioginio lazerinio rašymo technologijos. Iš pirmo žvilgsnio keista, kad TLR metodas, kuris yra šios disertacijos tyrimų objektas, klasifikuojamas dešinėje pusėje, tačiau kitame skyriuje šis pasirinkimas pagrindžiamas kiekybiniais aspektais. Dažnai renkantis formavimo technologiją, atsižvelgiama į taikymo sritį. Kai kuriais atvejais gali reikėti tik vieno elemento ir elektronpluoštė litografija būtų puikus pasirinkimas, tačiau kitu atveju, esant daugybės komponentų poreikiui, logiška rinktis vieną iš optinių kaukių litografijos metodų. Taigi įvairių technologijų galimybes identifikuojantis paveikslas atspindi mikrooptinių elementų poreikį, išreiškiamą metodų gausa ir jų įvairiapusiškumu.

1.2.4 Papildomos technologijos

Praeitame skyriuje matėme, kad mikrooptinių elementų formavimui naudojamos įvairios technologijos, tačiau kai kuriais atvejais jų galimybės yra ribotos, o suformuotų darinių parametrai netenkina jiems keliamų reikalavimų. Siekiant jas praplėsti ir padidinti MOK taikymų sritis, technologiniai
procesai optimizuojami įdiegiant papildomas technikas. Optinių elementų paviršiaus kokybė (šiurkštumas) gali būti pagerinama poliruojant CO_2 lazeriu, hidroksido dalelių srautu [32] ar paprasčiausiai kaitinant. Dažnai litografijos metodais pagaminti MOK elementai suformuojami stikliniuose padėkluose skystojo arba sausojo ėsdinimo metodais. Pirmu atveju bandiniai įmerkiami į 5, 10 ar 40 % vandenilio fluorido (HF) rūgšties tirpalus, o antruoju – bandiniai eksponuojami plazma arba ėsdinami reaktyviaisiais jonais (pvz., CHF₃, SF₆, O₂). Tiesioginio rašymo technologijomis suformuotų elementų gamybos mastai išplečiami įdiegus įvairias štampavimo technologijas (injektuojamąjį presavimą, UV liejimą ar karštąjį ir sukamąjį įspaudimą) prieš tai pagaminus nikelio "motinines" kaukes elektrolitinio nusodinimo būdu.

1.3 Tiesioginio lazerinio rašymo technologija

Remiantis teoriniais darbais [33] ir įžvalgomis iš netiesinės optinės mikroskopijos [34], pirmoji eksperimentinė demonstracija tiesioginio lazerinio rašymo tematika buvo publikuota 1997 m. [3]. Per beveik 20 metų šios technologijos pažanga ir jos unikalios galimybės formuoti 3D objektus su mažesne nei keli mikrometrai erdvine raiška lėmė platų pritaikymą, kuris aptariamas apžvalginiuose [35–43] straipsniuose. Ne išimtis ir mikrooptikos sritis [4, 16, 44–47]. Be to, komercializuojant šią technologiją pasaulyje įkurta ne viena aukštųjų technologijų įmonė, prekiaujanti TLR apdirbimo staklėmis ar šia technologija sukurtais produktais [48–54]. Prieš pradėdami gilintis į šios technologijos principus, apsibrėžkime TLR sąvoką šios disertacijos kontekste, kad jos nemaišytume su 1.2.1 poskyryje aptarta tolygios paviršiaus formos MOK formavimo technologija, kai akustooptiniu įtaisu moduliuojamas lazerio spinduliuotės intensyvumas [22, 55]:

Tiesioginis lazerinis rašymas yra technologinis n-mačių $(n \leq 3)$ objektų formavimo procesas polimero pirmtake, pagrįstas netiesine lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveika.

Mokslinėje literatūroje galima rasti įvairių šios technologijos sinonimų: dvifotonė, trifotonė ar daugiafotonė polimerizacija. Visais atvejais kalbama apie tą pačią technologiją, o vartojamas terminas priklauso nuo publikacijos konteksto ir joje nagrinėjamos problematikos.

Bendru atveju išskiriami keturi TLR technologijos etapai, pavaizduoti 1.5 paveiksle: 1) medžiagos paruošimas, 2) mikrodarinių formavimas, 3) ryškinimas ir 4) charakterizavimas. Pirmojo etapo metu (1.5 pav., a) dažniausiai (bet nebūtinai) naudojamo bangos ilgio šviesos tiesiogiai nesugerianti medžiaga, legiruota fotoiniciatoriumi (FI), yra užlašinama arba kitu metodu padengiama ant optiškai skaidraus padėklo. Darinių formavimo metu (1.5 pav., b) lazerio spinduliuotė fokusuojama į medžiagos tūri, kuriame inicijuojama polimerizacijos reakcija³ (apie išsamia jos eiga kalbama 2.1.2 poskyryje konkretaus polimero pirmtako atžvilgiu). Dėl didelės laikinės ir erdvinės fotonų koncentracijos netiesinio proceso metu (sugeriami du arba daugiau to paties dažnio šviesos kvantai) polimerizacijos reakcija inicijuojama stipriai lokalizuotame elipsoido formos erdvės tūryje (trumposios ašies ilgis $< 1 \ \mu m$), kuriame žadinančios lazerio spinduliuotės intensyvumas ir radikalų koncentracija viršija slenkstinę vertę. Didelį fotonų srautą medžiagos tūryje lemia impulso trukmė ($\tau \leq 10^{-12}$ s) ir lazerio spinduliuotę fokusuojančio objektyvo skaitinė apertūra (NA > 0.5). Taškas po taško eksponuojant polimero pirmtaką, atkartojamas vartotojo sugeneruotas kompiuterinis modelis. Įvykus polimerizacijos reakcijai, medžiaga pakeičia savo savybes eksponuotoje srityje (pvz., lūžio rodiklį ir/arba fazine būseną) – medžiaga tampa atspari tam tikroms cheminėms medžiagoms. Dėl to, panardinus medžiaga į cheminius tirpiklius, lazerio spinduliuote neeksponuotos medžiagos sritis ištirpsta, o eksponuota sritis lieka nepakitusi, jeigu naudojamas neigiamojo tipo polimero pirmtakas (1.5 pav., c). Teigiamojo polimero pirmtako atveju vyksta atvirkštinis procesas. Paskutinio etapo metu charakterizuojamos suformuoto objekto geometrinės, optinės ar spektrinės savybės (1.5 pav., d).



1.5 pav. TLR technologijos pagrindiniai etapai: a) medžiagos paruošimas, b) mikrodarinių formavimas, c) ryškinimas ir d) charakterizavimas.

 $^{^{3}}$ Polimerizacija – tai polimerų sintezė iš monomerų (gr. monos – vienas, vienintelis; + meros – dalis), lengvai aktyvinamų, dvigubųjų, trigubųjų ryšių arba ne mažiau kaip dvi funkcines grupes turinčių bei ciklinių junginių.

Trumpam grižkime prie esminio etapo – darinių formavimo. Tiek pirmieji, tiek vėlesni eksperimentiniai tyrimai buvo skirti TLR technikos galimybių demonstracijai nesigilinant į darinių formavimo metu vykstančius fotofizikinius ir cheminius procesus, tačiau pastaruoju metu pradėta domėtis ir jais. Pasirodo, kad šie procesai yra daug sudėtingesni, nei manyta iš pat pradžių. Ilgą laiką buvo laikomasi nuomonės, kad polimerizacijos reakcija inicijuojama dėl dviejų fotonų sugerties [56], tačiau 3D objektų formavimas buvo pademonstruotas ir naudojant tiesiogiai sugeriamą bangos ilgi [57], ir nuolatinės veikos lazeriais [58], ir lazerinėmis sistemomis, generuojančiomis nano- ir pikosekundžių trukmės impulsus [59,60]. Siekiant išsiaiškinti galimus polimerizacijos mechanizmus, buvo tiriama lazerio pasikartojimo dažnio [60, 61], impulso trukmės ir jų laikinių pliūpsnių [60, 62] įtaka bei procesai, vykstantys, kai lazerio spinduliuotės intensyvumas yra artimas dielektrikų optiniam pramušimui $(I \sim TW/cm^2)$ [63]. Šiuose darbuose nustatyta, kad netiesinė sugertis [58, 61, 64] ir (arba) griūtinė jonizacija [63] yra galimi pirmosios polimerizacijos reakcijos ciklo fazės (fotoiniciatoriaus aktyvacijos) mechanizmai, kurie gali vykti palaikomi šilumos kaupimosi efekto [60, 62]. Jis tampa pastebimas, kai lazerio spinduliuote žadinamo polimero pirmtako tūrio vėsimo trukmė $(t_c = (2\omega_0^2)/\chi)$, čia χ yra terminės difuzijos konstanta) yra didesnė nei laikinė impulsų sanklota: $t_c > 1/f$. Tačiau [65] publikacijos autoriai teigia, kad šilumos kaupimasis neatlieka svarbaus vaidmens polimerizacijos metu, nes išmatavus temperatūra in situ TLR proceso metu ji pakilo tik keliais laipsniais. Šie rezultatai gauti nagrinėjant TLR proceso metu užregistruotus polimero pirmtako, legiruoto apie 10 nm dydžio NaYF₄:Yb³⁺ ir Er^{3+} nanokristalais, liuminescencijos spektrus. Neseniai polimerizacijos reakcijos kinetika nagrinėta kinetinės spektroskopijos metodu [66], tačiau dėl nanosekundžių trukmės laikinės skyros buvo įvertinta tik molekulių difuzija, šilumos pernaša ir deguonies įtaka. Tačiau pirminiai procesai, lemiantys polimerizacijos reakcijos iniciaciją (netiesinė sugertis, laisvųjų elektronų generacija, plazmos formavimasis), liko neatskleisti. Be to, neseniai pademonstruota, kad 3D dariniai gali būti sėkmingai formuojami ir iš FI nelegiruotų polimerų pirmtakų [61, 63, 64, 67], nors ne vienoje mokslinėje publikacijoje teigiama, kad legiravimas fotoiniciatoriumi yra būtina sąlyga TLR technologijoje [68]. Vienoje iš jų netgi tvirtinama, kad aukštesnė formavimo raiška pasiekiama naudojant jautresnius fotoiniciatorius [69]. Kaip matome, vieni faktai prieštarauja kitiems, o

mokslo bendruomenėje nėra vienos nuomonės dėl polimerizacijos reakcijos inicijavimo mechanizmų. Kol kas ir mes palikime šį klausimą atvirą, bet prie jo dar sykį grįšime 5.1.4 skyriuje.

1.4 TLR metodu suformuotų MOK apžvalga

Pirmieji mikrooptinių elementų formavimo tiesioginio lazerinio rašymo metodu tyrimų rezultatai pasirodė 2006 metais praėjus 9 metams nuo pirmosios publikacijos TLR tematika, kai W. Huang mokslininko vadovaujama grupė pademonstravo 15 µm skersmens sferinių ir Frenelio lęšių gamybą iš akrilatinės kilmės polimero pirmtako SCR500 [4]. Sulig pirmąja demonstracija prasidėjo nuolatinis šios tematikos plėtojimas, kuri atspindi 1.6 pav. pateikta laiko skalė. Remdamiesi šia statistika matome, kad MOK formavimo tematika naujas mokslinis straipsnis pasirodo kas 6-7 savaites. Pirmaisiais metais dauguma darbų buvo susiję su klasikinės optikos elementų (lęšių, prizmių) formavimu mikrometriniame lygmenyje [46,70–72], o vėliau pradėta demonstruoti ir sudėtingesnės geometrijos formos komponentus (asferinius ir logaritminius kūginius lešius, iš sraigtų sudarytus apskritiminius poliarizatorius) [16, 44, 73, 74]. Ypatingas dėmesys buvo skirtas TLR proceso parametrų optimizavimui (formavimų algoritmams, našumo padidinimui) ir 100 % užpildymą siekiančių masyvų formavimui [75–78]. Siekiant išnaudoti unikalias TLR technologijos galimybes, pradėta gaminti ir iš kelių elementų sudarytus monolitinius komponentus [19,75]. 2010 m. moksliniai tyrimai įgavo pagreitį ir pradėta integruoti MOK elementus ant šviesolaidžių [79–81]. Per penkerius metus šie tyrimai pasiekė toki lygi, kai integruoti



1.6 pav. Mikrooptikos elementų formavimo tiesioginio lazerinio rašymo metodu raida su pažymėtais pagrindiniais įvykiais ir su šia tema susijusių mokslinių straipsnių skaičius kiekvienais metais.

ant šviesolaidžių elementai pradėti taikyti kaip Fabri ir Pero (Fabry-Pero), SERS (angl. surface-enhanced Raman scattering) ir akustooptiniai jutikliai [82–84]. Kitose srityse praktiniai taikymai taip pat nestovėjo vietoje. Mikrolęšiai ir jų masyvai pradėti formuoti stikluose padarytuose kanaluose ląstelių srauto detekcijai [85–87], pademonstruota galimybė difrakcinėmis gardelėmis valdyti skystuosius kristalus [88] ar tas pačias gardeles panaudoti kaip spalvotus filtrus [89] bei optines dangas šviesos pralaidumui kontroliuoti [90]. Be to, neseniai parodyta, kad hiperboloidiniu mikrolęšiu galima kontroliuoti puslaidininkinių lazerių pluoštų skėsti [91], o parabolinės formos dariniais – šviesos sklidimo krypti [47]. Ne ka mažesnės svarbos darbai yra mikrooptinių elementų formavimas ant šviesos diodų [92] ir VC-SEL (angl. vertical-cavity surface emitting laser) lazerių [93]. Ilga laiką atsiliepimai apie TLR technologiją buvo neigiami dėl lėto, taškas po taško formavimo pobūdžio. Pastaruoju metu žengtas didelis žingsnis į priekį, kai buvo pademonstruotas lygiagretus, iki 16 elementų formavimas vienu metu išskaidžius lazerio pluoštą į kelis skystųjų kristalų moduliatoriumi [94,95]. Tai kartu su kitais technologiniais sprendimais [96–99] perkėlė šią technologiją į naują lygmenį. Atsivėrė nauji ir dar neatrasti taikymai formuojant keleto centimetru dydžio darinius su mikrometrine erdvine raiška [100].

♪ 2 **ヘ**

Darbo metodika

2.1 Eksperimentų metu naudotos medžiagos

Apskritai tiesioginio lazerinio rašymo technologijoje naudojamos įvairios medžiagų klasės: akrilatai [3], epoksidinės dervos [101], siloksanai [67], hibridiniai organiniai-neorganiniai polimerų (HONP) pirmtakai [102], hidrogeliai [103] ar proteinai [104]. Natūralu, kad konkrečios medžiagos pasirinkimą lemia jos savybės ir taikymo sritis. Pirmoji medžiaga, panaudota mikrooptinių komponentų formavimui, buvo akrilatinių polimerų pirmtakų klasei priskiriamas SCR500 [4], tačiau didesnio populiarumo susilaukė epoksidinėms dervoms priskiriama SU-8 [16, 17, 76]. Tai lėmė šios medžiagos pralaidumas regimojo ir artimojo IR spektro srityje, mažas darinių traukimasis, mechaninės savybės (Jungo (Young) modulis apie 5,2 GPa) ir terminis stabilumas iki 380 °C. Besivystant tiesioginio lazerinio rašymo technologijai, MOK pradėti formuoti ir iš HONP pirmtakų [105]. Mokslo bendruomenė iš pat pradžių abejojo, ar HONP pirmtakai yra tinkami glotnių formų MOK komponentu formavimui dėl galimos šviesos sklaidos nuo polimero pirmtako sintezės metu susidariusių junginių. Tačiau vėliau buvo parodyta, kad pastarųjų elementų paviršiaus šiurkštumas yra $\lambda/20$ ir tenkina jiems keliamus reikalavimus [46]. Iš HONP pirmtakų klasės būtų galima išskirti vieną iš "Ormosil" (angl. organically modified silica) grupės medžiagų – SZ2080 [106]. Iš šio polimero pirmtako suformuoti dariniai taikomi ne tik mikrooptikoje [107–109], tačiau ir regeneracinėje medicinoje [110], optoelektronikoje [111], skysčių tekėjimo mikrometriniame lygmenyje valdymui [112] ir fotonikos srityje [113]. Kyla klausimas, kas lėmė sėkmingą šios medžiagos pritaikyma?

Pirma, tikriausiai svarbiausias veiksnys – galimybė lanksčiai keisti medžiagos savybes zolių-gelių sintezės metu. Polimeras gali būti legiruojamas organiniais dažais, kvantiniais taškais ar nanodalelėmis [114], lūžio rodiklis derinamas 1,47–1,56 intervale varijuojant neorganinės dalies koncentraciją [68]. Esant poreikiui neorganinė dalis, sudaryta iš cirkonio izopropoksido, gali būti pakeičiama ir kitais pereinamųjų metalų – titano [115] ar germanio [116] – izopropoksidais.

Antra, SZ2080 polimero pirmtakas išsiskiria optiniu pralaidumu nuo 400 nm iki 2000 nm ir mažu traukimusi. Be to, organinė dalis suteikia polimerams būdingąsias savybes (tamprumą, funkcionalumą, apdirbimą kambario temperatūroje), o neorganinė dalis – stikliškąsias (kietumą, mechaninį ir terminį stabilumą). Technologiniu požiūriu ne mažiau svarbi savybė yra ir galimybė formuoti darinius laisvai pasirenkant algoritmą: tiek nuo padėklo gilyn į medžiagos tūrį, tiek iš medžiagos link padėklo. Išvardytos SZ2080 polimero pirmtako savybės lėmė, kad jis buvo pasirinktas mikrooptinių elementų formavimui šioje disertacijoje pristatomiems tyrimams.

2.1.1 Hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako sintezė

SZ2080 polimero pirmtakas yra komerciškai prieinamas ir sintetinamas FORTH-IESL mokslinių tyrimų institute (Graikija), tačiau norint suprasti kituose skyriuose nagrinėjamas problemas reikia išnagrinėti šios medžiagos sintezę bei polimerizacijos reakcijų eigą. SZ2080 sintetinamas iš penkių cheminių reagentų, kurių pavadinimai pateikiami žemiau esančiame sąraše, o skeletinės formulės – 2.1 paveiksle.

- 1. MAPTMS metakriloksipropilo trimetoksisilanas;
- 2. ZPO cirkonio *n*-propoksidas (70 % tirpalas 1-propanolyje);
- 3. MAA metakrilo rūgštis;
- 4. HCl druskos rūgštis;
- 5. H_2O vanduo.

Pagrindiniai du komponentai yra MAPTMS ir ZPO, tačiau dėl jų nevienodo reaktyvumo sintezė atliekama keturiais etapais. Pirmajame etape yra atliekama MAPTMS hidrolizė heterogeninėje fazėje, kurios metu MAPTMS yra sumaišomas su vandeniu (H_2O) (2.2 pav.). MAPTMS yra netirpus vandenyje, todėl hidrolizei katalizuoti naudojamas druskos rūgšties



2.1 pav. SZ2080 polimero pirmtako sintezei naudojamų cheminių reagentų (a–e) ir fotoiniciatoriaus (f) skeletinės formulės; čia IRG – 2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenonas (fotoiniciatorius).

(HCl) vandeninis tirpalas. Šios reakcijos metu vanduo skyla į OH^- grupę ir vandenilio protoną, kuris pakeičia MAPTMS molekulės metilo grupes, o OH^- su metilo grupe sudaro šalutinį produktą – metanolį (CH₃OH).



2.2 pav. Pirmasis SZ2080 sintezės etapas: MAPTMS hidrolizė.

Antrajame sintezės etape siekiama sumažinti ZPO reaktyvumą, todėl atliekamas jo stabilizavimas naudojant MAA (2.3 pav.). Šios reakcijos metu ZPO propoksido grupės yra pakeičiamos metakrilo rūgšties grupėmis ir susidaro cirkonato kompleksas $Zr(OC_3H_7)_{4-x}(MAA)_x$. Kadangi ZPO ir MAA maišomi 1:1 santykiu, tai tikėtina, kad bus pakeista tik viena propoksido grupė, tokiu atveju x = 1.



2.3 pav. Antrasis SZ2080 sintezės etapas: ZPO stabilizavimas.

Trečiame sintezės etape iš dalies hidrolizuotas MAPTMS yra sumaišomas su cirkonato kompleksu ir vykdoma antrinė hidrolizė vandeniu (2.4 pav.). Šios reakcijos metu susidaro stabilūs ir homogeniniai pirmtakai, kurie vadinami zoliais, bei pašaliniai propanolio (C_3H_7OH) ir metanolio produktai.



2.4 pav. Trečiasis SZ2080 sintezės etapas: cirkonato komplekso antrinė hidrolizė.

Paskutiniame sintezės etape sumaišomi hidrolizuoti MAPTMS ir cirkonato kompleksai, mišinys filtruojamas pro 0,22 µm porų dydžio filtrą, o paruošto mišinio lašeliai džiovinami. Kaitinimo metu vyksta kondensacijos reakcija: susidaro neorganinis šakotas -O-Si-O-Zr-O tinklas ir išgarinamas šalutinis produktas – vanduo (2.5 pav).

2.5 pav. Ketvirtasis SZ2080 sintezės etapas: kondensacija.

Papildomai susintetintas SZ2080 po trečio etapo legiruojamas 2 % pagal masę IRG (2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenonas) fotoiniciatoriaus siekiant padidinti medžiagos jautrumą lazerio spinduliuotei. Prieš atliekant TLR eksperimentus, legiruotas SZ2080 polimero pirmtakas užlašinamas arba kitu metodu padengiamas ant 150 µm storio stikliukų ir kaitinamas trimis pakopomis: 1) 20 min esant 40 °C temperatūrai, 2) 20 min esant 70 °C temperatūrai ir 3) 20 min esant 90 °C temperatūrai. Kaitinimo metu išgarinamas polimero pirmtake esantis vanduo. Dėl to pasikeičia medžiagos agregatinė būsena iš skystosios į kietąją. Suformuoti dariniai ryškinami 4-metil-2-pentanono organiniame tirpiklyje 60 min kambario sąlygomis. Bandinio paviršius papildomai nusausinamas suspausto oro srautu. Siekiant sumažinti kapiliarinių jėgų poveikį darinių kokybei, 5 skyriuje aprašytuose eksperimentuose bandiniai po ryškinimo buvo džiovinami kritinio taško džiovintuve (K850, Quorum Technologies).

2.1.2 Polimerizacijos reakcijos

Panagrinėkime, kaip vyksta IRG fotoiniciatoriumi legiruoto SZ2080 polimero pirmtako laisvųjų radikalų fotopolimerizacijos procesas. Tarkime, kad polimerizacijos reakcija vyksta klasikiniu atveju, kai sugeriami du šviesos kvantai. Tokiu atveju fotoiniciatoriaus (FI) molekulėje yra nutraukiamas silpnas C–C ryšis ir sukuriami du laisvieji radikalai (FI*), turintys po vieną nesuporuotą elektroną išoriniame sluoksnyje (2.6 pav.). Tai atitinka aktyvacijos etapą: FI $\xrightarrow{2h\nu}$ FI*; čia simbolis * žymi radikalą. Verta pastebėti, kad laisvųjų radikalų susidarymą lemia šviesa paveiktų FI molekulinių ryšių skilimo energija, kuri turi būti lygi reakcijai aktyvuoti reikalingai sužadinimo energijai.



2.6 pav. Aktyvacijos etapas: IRG fotoiniciatoriaus molekulės skilimas į du laisvuosius radikalus sugėrus šviesos kvantą (rodykle pažymėtas viengubas ryšys tarp anglies atomų).

Susidarę radikalai yra labai reaktyvūs, todėl jiems priartėjus prie SZ2080 junginio (M) yra nutraukiamas metakrilinis ryšys (dvigubas anglies ryšys, pažymėtas rodykle 2.7 pav.), fotoiniciatoriaus molekulės radikalas susijungia su SZ2080 junginiu. Susidaro didesnis radikalinis junginys (M^{*}), kuris turi nesuporuotą elektroną jau akrilatinėje grupėje (iniciacijos etapas): $FI^* + M \longrightarrow M^* + FI$. Pastarasis gali reaguoti su kitu junginiu taip pat nu-



2.7 pav. Iniciacijos etapas: fotoiniciatoriaus radikalo sąveika su SZ2080 polimero pirmtako metakrilatine grupe (prieš reakciją rodykle pažymėtas nutraukiamas dvigubas anglies ryšys, o po reakcijos – radikalas).

traukdamas dvigubą ryšį tarp anglies atomų ir inicijuoti grandinę reakciją: $M_n^* + M \longrightarrow M_{n+1}^*$. Grandinės augimas nutrūksta susijungus dviem laisviesiems radikalams: $M_n^* + M_m^* \longrightarrow P$. Šioje vietoje norėčiau atkreipti dėmesį, kad pastaruoju metu tiriant polimerizacijos reakcijos kinetiką parodyta, jog grandinės augimas iš tiesų yra nutraukiamas dėl deguonies poveikio, bent jau publikacijoje nagrinėtos akrilatinės kilmės medžiagos atveju [66]. Tokiu būdu susidaro stabili, didelės molekulinės masės bei stipriai išsišakojusi polimero molekulė.

2.2 Tiesioginio lazerinio rašymo optinė sistema

Tiesioginio lazerinio rašymo sistemos principinė eksperimentinė schema pateikta 2.8 paveiksle. Ją sudaro keturi pagrindiniai ir vienas papildomas mazgas: 1) lazerio spinduliuotės šaltinis, 2) pluošto valdymo posistemė, 3) poslinkio sistema, 4) kontrolės mazgas ir 5) formavimo ant šviesolaidžio priedas. Kaip lazerio spinduliuotės šaltinis buvo naudota 6 W vidutinės galios kietakūnė Yb:KGV lazerinė sistema ("Pharos", Šviesos konversija) generuojanti 1030 nm bangos ilgio spinduliuotę ir 300 fs trukmės impulsus,



2.8 pav. Tiesioginio lazerinio rašymo eksperimentinė schema; čia Yb:KGV – lazerinė sistema, V1 ir V3 – dielektriniai veidrodžiai, $\lambda/2$ – fazinė plokštelė, P1 ir P4 – poliarizatoriai, NK – ličio triborato (LiB₃O₅) netiesinis kristalas, L1 ir L6 – sklaidomieji ir glaudžiamieji lęšiai, GS – galvanometrinis skeneris, DV – dichroinis veidrodis, *obj.* – mikroskopo objektyvas, LED – šviestukas, KSĮ – krūvio sąsajos įtaisas ir *las. d.* – lazerinis diodas.

o pasikartojimo dažnis derinamas nuo 1 kHz iki 200 kHz. Taip pat šioje lazerinėje sistemoje integruotas elektrooptinis moduliatorius keičia impulsų seką ir yra naudojamas kaip sklendė lazerio pluošto sklidimui blokuoti.

Pluošto valdymo posistemėje didelio atspindžio dielektrinių dangų veidrodžiais lazerio spinduliuotė nukreipiama iki bandinio. Taip pat kontroliuojami jos parametrai (energija, bangos ilgis, pluošto skersmuo). Lazerio spinduliuotės energija kontroliuojama dviem poromis, sudarytomis iš $\lambda/2$ fazinių plokštelių ir dviejų poliarizatorių. Pirmąja pora apribojama maksimali eksperimentui naudojama vidutinė lazerio galia, o antraja – ji 1 μW tikslumu derinama pageidaujamame intervale. Visiems šioje disertacijoje eksperimentams buvo naudojama antroji harmonika ($\lambda = 515$ nm), sugeneruota ličio triborato (LiB_3O_5) netiesiniame kristale, kuriame galima pasiekti iki 85 % keitimo efektyvumą. Mūsų atveju antrosios harmonikos generacijos efektyvumas siekia iki 10 %, tačiau disertacijos metu atliktiems TLR eksperimentams naudojama didžiausia vidutinė galia siekia kelis mW. Tai yra daug mažiau negu galime pasiekti su 10 % efektyvumu $(0,1 \times 6 \text{ W})$ 600 mW). Sugeneruotos antrosios harmonikos pluošto skersmuo yra mažesnis negu mikroskopo objektyvo įėjimo apertūra, todėl jis iš L1 ir L2 lęšių sudarytu teleskopu išplečiamas tris kartus. Išplėstas lazerio pluoštas nukreipiamas į galvanometrinį skenerį (HurryScan II, ScanLab), kuriame dviem veidrodžiais keičiama tolesnė spinduliuotės eiga nukreipiant ją tam tikru kampu. Kad lazerio pluoštas nenukryptų nuo objektyvo iėjimo apertūros, tarp galvanometrinio skenerio ir objektyvo iš L3 ir L4 lešių buvo surinkta 4f optinė sistema. Ja keičiamas pluošto kritimo kampas, tačiau jo padėtis išlieka nepakitusi įėjimo apertūros atžvilgiu. Lazerio pluošto fokusavimui į bandinį buvo naudojami du 1,4 skaitinės apertūros objektyvai, kurių didinimas atitinkamai yra $63 \times$ ir $100 \times$. Teoriškai šiais objektyvais lazerio pluoštas yra sufokusuojamas į $\omega_0 = (0, 61\lambda_0)/NA = 0,22 \ \mu m$ spindulio erdvės sritį.

Poslinkio sistemą sudaro trys linijinio poslinkio stalai (ANT130-XY ir ANT60-L-Z, Aerotech), kuriais bandinio padėtis keičiama lazerio spinduliuotės atžvilgiu. Šių stalų eiga yra 110 mm x ir y koordinačių kryptimis bei 60 mm z kryptimi, o judėjimo greitis – iki 10 mm/s. Dėl didelio greičio dariniai formuojami sparčiai, kartu padidėja ir našumas, o didelė eiga leidžia išvengti "siūlės" defekto [117] formuojant MOK masyvus. Mikrodarinių formavimo procesas stebimas realiu metu naudojant kontrolės mazgą, sudarytą iš šviestuko ($\lambda = 630$ nm), fokusuojančio objektyvo, KSĮ ir vaizdą projektuojančio lęšio L5.

Mikrodarinių formavimui ant optinio šviesolaidžio į TLR sistemą integruojamas papildomas mazgas. Jis yra sudarytas iš specialaus šviesolaidžio laikiklio, tvirtinamo prie poslinkio sistemos, puslaidininkinio lazerinio diodo ir lęšio L6, kuriuo diodo spinduliuotė yra suvedama į šviesolaidį. Plačiau formavimo ant šviesolaidžio ypatumai aptariami 4.5 skyrelyje.

Visi esminiai naudotos TLR optinės sistemos elementai pavaizduoti 2.8 paveiksle, tačiau iš tikrųjų ji yra sudėtingesnė. Šioje optinėje schemoje neparodyti visi veidrodžiai, tiksli pluošto sklidimo trajektorija ir pirmosios harmonikos kelias iki objektyvo. Taip pat sistemos konfigūracija yra adaptuojama formuojant bandinius ant optiškai neskaidrių paviršių.

2.3 Geometrinių parametrų matavimo metodika

Kokybinė suformuotų mikrooptinių komponentų analizė buvo atliekama optiniu mikroskopu (BX51, Olympus) pereinančios šviesos režimu. Šios analizės metu buvo įvertinama ryškinimo įtaka suformuotiems dariniams, nusprendžiama, ar reikalinga kiekybinė analizė. Kiekybinė analizė buvo atliekama skenuojančiu elektronų mikroskopu (TM1000, Hitachi) ir (arba) optiniu profilometru (PLµ 2300, Sensofar), veikiančiu bendražidinio mikroskopo principu. Prieš analizę SEM bandiniai buvo padengiami 20 nm storio aukso sluoksniu (Q150R, Quorum Technologies), kuris sumažindavo elektros krūvio kaupimasi bandinio peržiūros metu. SEM buvo ivertinami suformuotų darinių matmenys, o optinių profilometru – šiurkštumas, banguotumas ir paviršiaus profilis. Vėlesniuose tyrimo etapuose kiekybinės analizės metu gauti rezultatai buvo lyginami su geometriniais darinių Atsižvelgiant į gautų rezultatų patikimumą ir atitikimą, bumodeliais. vo atliekami eksperimentiniai pakeitimai: keičiamas formavimo algoritmas, naudojami kiti TLR parametrai ir t. t.

2.4 Optinių savybių matavimo metodika

Mikrooptinių komponentų optinėms savybėms įvertinti surinktos trys optinės grandinės, kurių eksperimentinės schemos pateiktos 2.9 paveiksle. Pirma eksperimento schema buvo naudojama siekiant įvertinti suformuotų MOK amplitudines pluošto sklidimo savybes (židinio nuotolį, pluošto erd-



a) Amplitudinių pluošto sklidimo savybių matavimo schema.



b) Fazinių pluošto sklidimo savybių matavimo schema.



c) Lūžio rodiklio matavimo schema.

2.9 pav. Mikrooptinių elementų optinių savybių matavimo eksperimentinės schemos; čia HeNe – lazerio spinduliuotės šaltinis, L1, L2, L3, L4 ir L5 – lęšiai, V1, V2 ir V3 – veidrodžiai, PD1 ir PD2 – pluošto dalikliai, *obj.* – objektyvas ir KSĮ – krūvio sąsajos įtaisas.

vinį intensyvumo skirstinį), antra – fazines, o trečia – lūžio rodiklį. Visais atvejais kaip šviesos šaltinis naudotas nuolatinės veikos 5 mW vidutinės galios He-Ne lazeris (HNL050L, Thorlabs), emituojantis tiesiškai poliarizuotą $\lambda = 633$ nm bangos ilgio spinduliuotę. Trys lęšiai L1, L2 ir L3 (židinio nuotoliai yra atitinkamai $f_1 = -100$ mm, $f_2 = +100$ mm ir $f_3 = +150$ mm) ir diafragma sudaro erdvinį filtrą ir pluošto plėstuvą, kuriais lazerio pluoštas išplečiamas 7,5 karto ir koreguojamas erdvinis skirstinys. Bandinys buvo tvirtinamas prie trijų ašių poslinkio sistemos (PT3/M, Thorlabs), kurios vieno žingsnio dydis yra 10 µm, o maksimali eiga bet kuria kryptimi – 25 mm. Tolesnė lazerio pluošto eiga priklauso nuo tiriamų savybių, todėl kiekviena eksperimentinė schema išsamiau aprašoma atskirai.

• Amplitudinių pluošto sklidimo savybių matavimo schema.

Išvalytas ir išplėstas vienalytis lazerio pluoštas krenta į bandinį, kurio matmenys yra daug kartų mažesni negu pluošto. Ši sąlyga užtikrina bandinio ir plokščiojo bangos fronto bangos sąveiką. Pro tiriamąjį bandinį prasklides pluoštas patenka i 100 kartų didinantį objektyvą (NA = 0.9, Olympus) ir yra fokusuojamas L4 lęšiu ($f_4 = +180 \text{ mm}$) į krūvio sąsajos įtaisą (WinCamD-UCD15, DataRay Inc.). Pastarieji trys elementai (objektyvas, lęšis ir KSI) pritvirtinti prie vienos krypties motorizuotos žingsninės poslinkio sistemos (8MT173, Standa), kurios vieno žingsnio dydis yra 1,25 μm, o didžiausia eiga – 30 mm. Nuosekliai keičiant šios sistemos padėtį išilgai pluošto sklidimo ašies L4 lešiu į KSĮ projektuojamas vaizdas vis iš kitos plokštumos. Užregistravus lazerio pluošto intensyvumo skirstinių seką, atitinkančią didėjantį atstumą, galima atstatyti pluošto sklidimo savybes. Tiriant ant optinio šviesolaidžio suformuotų MOK amplitudines pluošto sklidimo savybes, vienas šviesolaidžio galas buvo pritvirtintas prie bandinių laikiklio (poslinkio sistemos), o į kitą buvo suvedamas He-Ne lazerio pluoštas naudojant 20 kartų didinantį 0,4 skaitinės apertūros objektyvą. Tolesnė eiga yra analogiška ant stiklo suformuotų MOK tyrimui.

• Fazinių pluošto sklidimo savybių matavimo schema.

Fazinėms pluošto sklidimo savybėms įvertinti eksperimentinė schema buvo papildyta Macho ir Cenderio (*Mach-Zehnder*) interferometru, kurį sudaro du veidrodžiai (V2 ir V3) ir du pluošto dalikliai (PD1 ir PD2). Šiuo

atveju lazerio pluoštas veidrodžiu V1 nukreipiamas į pluošto daliklį PD1 ir padalijamas į du vienodo intensyvumo pluoštus. Jie sklinda pirmuoju (atraminiu) ir antruoju (tiriamuoju) interferometro petimis. Lazerio pluoštas antrajame petyje fokusuojamas į bandinį lešiu L5, kurio židinio nuotolis parenkamas atsižvelgiant į bandinio matmenis (spindulį r) taip, kad sufokusuoto pluošto spindulys (ω_0) $1/e^2$ intensyvumo lygyje būtų bent du kartus mažesnis negu tiriamojo komponento spindulys: $\omega_0/r \leq 1/2$. Pavyzdžiui, jeigu $r=45~\mu{\rm m},$ tai parenkamas toks lęšis L5, kad $f_5=300~\mu{\rm m},$ nes tada $\omega_0 \approx 17 \ \mu m$ ir $\omega_0/r \approx 3/8$. Jeigu ši sąlyga netenkinama, tai pasireiškia pluošto difrakcija nuo bandinio, o gauti rezultatai iškraipomi. Be to, bandinys pastatomas sufokusuoto pluošto sąsmaukoje, kurioje bangos frontas yra plokščias. Tiriamąjį bandinį perėjusi spinduliuotė surenkama 40 kartų didinančiu, į begalybę kompensuotu objektyvu (NA = 0.65, Nikon) ir veidrodžiu V3 nukreipiama i pluošto daliklį PD2, kuriuo taip pat sklinda ir atraminis lazerio pluoštas. Lęšiu L4 bandinio atvaizdas yra projektuojamas į KSĮ, kuriame užregistruojamas stacionarus interferencinis vaizdas – pakaitomis išsidėsčiusios šviesios ir tamsios viena su kita lygiagrečios juostos.

• Lūžio rodiklio matavimo schema.

Lūžio rodikliui įvertinti vietoj Macho ir Cenderio interferometro buvo surinktas Maikelsono (*Michelson*) interferometras, kurį sudaro vienas pluošto daliklis PD1 ir du veidrodžiai (V1 ir V2). Šį kartą statmenai į bandinį krenta nefokusuotas lazerio pluoštas, kuris surenkamas 20 kartų didinančiu objektyvu (NA = 0,4, Olympus) ir nukreipiamas į interferometrą. Lazerio pluoštas dalikliu PD1 padalijamas į du pluoštelius. Jiems atsispindėjus atitinkamai nuo V1 ir V2 veidrodžių, susidaro interferencinis vaizdas, kuris lęšiu L4 projektuojamas į KSĮ. Kai V1 ir V2 veidrodžiai yra tarpusavyje statmeni, tai interferencinis vaizdas yra sudarytas koncentrinių apskritimų (nuo V1 ir V2 veidrodžių atsispindėję vaizdai dengia vienas kitą 100 %). Tačiau išderinus vieną iš veidrodžių, atsispindėję vaizdai vienas kitą dengia tik iš dalies ir susidaro vienodo storio lygiagrečios interferencinės juostelės. Lazerio pluošto kelyje esantis bandinys sukelia šių juostelių poslinkį, kurį galima įvertinti ir apskaičiuoti absoliutųjį bandinio lūžio rodiklį.

2.5 Polimerų optinio atsparumo matavimo metodika

Polimerų optinio atsparumo matavimai, reglamentuoti ISO standartu [118], buvo atlikti bendradarbiaujant su kolegomis iš "Lazerinių elementų kokybės ir optinio atsparumo" mokslinės grupės. Dėl to šiame skyriuje aptariami tik pagrindiniai optinio atsparumo matavimo metodikos aspektai, o išsamią informaciją galima rasti [119, 120] literatūros šaltiniuose.

Optinės pažaidos matavimams buvo naudojamos Nd:YAG (SpitLight Hybrid, Innolas Laser Gmbh) ir Yb:KGV ("Pharos", Šviesos konversija) lazerinės sistemos, kurių parametrai apibendrinti 2.1 lentelėje. Priklausomai nuo naudotos lazerinės sistemos, matavimai buvo atliekami ilgųjų (nanosekundžių trukmės) ir trumpųjų (femtosekundžių trukmės) impulsų režimais tiek su pirmąja (1064 nm ir 1030 nm), tiek ir su antrąja (532 nm ir 515 nm) harmonikomis. Optinės pažaidos slenkstinis energijos tankis įvertintas 1–į– 1¹ ir S–į–1² testais (čia S \leq 1000 yra impulsų skaičius). Matavimų metu lazerio pluoštas fokusuojamas į bandinius, o išsklaidyta šviesa po kiekvieno impulso tiesiogiai registruojama fotodiodu. Lazerio spinduliuotės energijos tankis tolygiai keičiamas $\lambda/2$ fazine plokštele ir poliarizatoriumi. Atlikus matavimus, bandiniai apžiūrimi interferencinio kontrasto mikroskopu (BX51, Olympus), o bandinių paviršiaus morfologija papildomai apžiūrima skenuojančiuoju elektronų mikroskopu, prieš tai paviršių padengus 20 nm

2.1 lentelė Polimerų optinės pažaidos slenksčio matavimo eksperimen-
tinės sąlygos; či a τ – impulso trukmė, λ – bangos ilgis , f – pasikartojimo
dažnis ir ω_0 – sufokusuoto pluošto spindulys, išmatuotas 1/e ² intensy-
vumo lygyje.

vumo lygyje.				
Lazerinė sistema	τ , ns (*fs)	λ , nm	f, Hz	$\omega, \mu m$
Nd:YAG	11	1064	50	250 ± 10
Nd:YAG	6,2	532	50	133 ± 4
Yb:KGV	*343	1030	50×10^3	$65,0 \pm 0,2$

*343

Yb:KGV

 50×10^3

 $46,5 \pm 0,2$

515

¹1–į–1 testo metu bandinys vis kitoje vietoje eksponuojamas pavieniais impulsais, kurių energijos tankis tolygiai didinamas 0 < P < 1 intervale; čia P yra pažaidos tikimybė. Pažaidos slenkstis nustatomas iš tikimybės priklausomybės nuo energijos tankio kreivę ekstrapoliuojant į P = 0.

 $^{^2\}mathrm{S-j-1}$ testo metu ta pati bandinio vieta yra eksponuojama pastovaus energijos tankio impulsų vora. Šiuo atveju slenkstis įvertinamas atitinkamam impulsų skaičiui.

storio aukso sluoksniu. Atstumas tarp gretimų lazerio spinduliuote eksponuojamų bandinio vietų parinktas 500 µm, siekiant išvengti galimo bandinio užteršimo nuosėdomis, susidariusiomis ankstesnės ekspozicijos metu, ir jo įtakos pažeidimo slenksčiui. Visais atvejais natrio-kalcio silikatinio stiklo padėklų pažaidos slenkstis buvo didesnis negu polimerų. Tai rodo, kad naudoti padėklai neturėjo įtakos matavimo rezultatams.

2.6 Optinių ir cheminių savybių tyrimo metodika

2.6.1 Spektrofotometrinė analizė

Polimero plėvelių, padengtų ant UV klasės lydyto kvarco padėklų, pralaidumo ir atspindžio spektrai buvo išmatuoti 190–1100 nm bangos ilgių srityje su 2 nm spektrine skiriamąja geba naudojant dviejų pluoštų spektrometrą (Specord Plus 250, Analytik Jena AG). Pralaidumo matavimams parinktas 0° šviesos kritimo kampas, o atspindžio matavimams – 8°. Remiantis gautais rezultatais, įvertintas polimerų sugerties koeficientas ir energijos skirtumas tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenos ΔE .

2.6.2 Spektroskopinė elipsometrija

Kompleksinis polimerų lūžio rodiklis ($\tilde{n} = n + i\kappa$, čia *i* yra menamasis vienetas) buvo išmatuotas spektroskopinės elipsometrijos metodu 240– 1000 nm bangos ilgių srityje naudojant elipsometrą, sudarytą iš dviejų besisukančių kompensatorių (RC2, J.A. Woollam). Kritimo kampas parinktas lygus silicio Briusterio (Brewster) kampui – 75°. Bandiniai matavimams buvo ruošiami padengiant polimero pirmtaka liejimo-sukimo metodu (angl. *spin-coating*) ant silicio padėklų ir po to eksponuojant UV spinduliuotės šaltiniu (NU-4 KL, Benda). Nagrinėjamas modelis sudarė daugiasluoksnę sistemą: silicio padėklas/polimero plėvelė/oras. Optinės konstantos (n ir $\kappa)$ nustatytos regresinės analizės metodu aproksimuojant duomenis Kodi ir Lorenco (*Cody-Lorentz*) funkcija naudojantis "CompleteEase" programiniu paketu. Optiniu profilometru išmatuotas paviršiaus šiurkštumas įtrauktas j modelj skaičiuojant elipsometrinius parametrus $\Psi(\lambda)$ ir $\Delta(\lambda)$, čia Ψ yra elektrinio lauko vektoriaus dedamųjų bangos kritimo (žymima indeksu p) ir jai statmenoje (žymima indeksu s) plokštumose amplitudžių santykis, o Δ – fazių skirtumas tarp tų pačių vektoriaus dedamųjų. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo bangos ilgio nustatyta naudojantis eksperimentiniais elipsometrijos duomenimis įvertinus vidutinę kvadratinę paklaidą:

$$S = \left\{ \frac{1}{3n-m} \sum_{i=1}^{n} \left[\left(N_E - N_G \right)^2 + \left(C_E - C_G \right)^2 + \left(S_E - S_G \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \times 1000, \quad (2.1)$$

čia *n* yra bangos ilgio verčių skaičius, m – aproksimacijos parametrų skaičius, $N = \cos(2\Psi)$, $C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ ir $S = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$ (indeksai *E* ir *G* atitinkamai žymi eksperimentiškai išmatuotus ir apskaičiuotus parametrus).

2.6.3 Ramano spektroskopija

Polimerų Ramano sklaidos spektrai buvo išmatuoti Ramano mikrospektroskopu (InVia, Renishaw) 830–1920 cm^{-1} dažnių ribose su 3 cm^{-1} skiriamąja geba. Įprastomis TLR sąlygomis paruoštų bandinių žadinimui buvo naudojamas nuolatinės veikos He-Ne lazeris, emituojantis 633 nm bangos ilgio ir 7,5 mW vidutinės galios spinduliuotę, sufokusuotą į 1,3 μm spindulio erdvės sritį 50 kartų didinančiu objektyvu (NA = 0.75, N Plan Epi, Leica). Spektrometro bangos skaičių ašis sukalibruota pagal silicio Ramano spektrą. Prieš kiekvieną matavimą bandiniai buvo eksponuojami He-Ne lazerio spinduliuote 15–30 min fluorescencijos fonui nugesinti. Šio proceso ir spektrų registracijos metu Ramano signalas nekito. Tai rodo, kad matuojant nepasireiškė pašaliniai polimerizacijos ar bandinių degradacijos efektai. Integravimo laikas buvo 10 s, o užregistruotas spektras būdavo iš 10 matavimų. Fono lygio atėmimui buvo naudojamasi penktosios eilės polinomine funkcija. Ramano sklaidos spektrų juostų parametrai (dažnis, integralinis ir smailės intensyvumai bei pusplotis) įvertinti aproksimuojant duomenis Lorenco (Lorentz) funkcija naudojantis "Peak Analyzer" programiniu paketu ("OriginPro"). Monomerų konversija apskaičiuota taikant Ramano sklaidos spektrinę analizę, kurios metodika plačiau aprašoma 5.1 skyrelyje.

∽ 3 **∿**

Polimerų optinio atsparumo tyrimas

Šio skyriaus medžiaga publikuota [A6, A7, A10] leidiniuose ir pristatyta [C7, C11, C13] konferencijose.

Nuo pirmosios mokslinės publikacijos tiesioginio lazerinio rašymo tematika praėjo jau beveik 20 metų [3], o nuo pirmosios mikrooptinių elementų formavimo demonstracijos – beveik 10 metų [4]. Tačiau, mūsų žiniomis, nė vienas MOK suformuotas šia technologija nebuvo iki šiol pritaikytas praktikoje. Iš dalies tokia situacija atrodo keistai, nes nagrinėdami mikrooptinių elementų formavimą TLR technologija galime įžvelgti didelį progresą. Pavyzdžiui, kartu taikoma TLR technologija ir UV litografija [75, 76, 102] leido padidinti MOK formavimo spartą apie 400 kartų. Įgyvendinus įvairius MOK formavimo algoritmus [4, 76, 121–123], pasiektas šių elementų $\lambda/20$ paviršiaus šiurkštumas regimajame spektro ruože. TLR proceso atkartojamumas, nykstamai maži elementų nuokrypiai nuo geometrinių modelių profilių bei 100 % užpildymo komponentų masyvų formavimas buvo kitas žingsnis, vedantis link praktinių taikymų. Tiesioginio lazerinio rašymo technologijos našumas taip pat stipriai išaugo formuojant ne vien tik mikrooptinius elementus. Palyginti su pirmaisiais darbais, naudojant galvanometrinius skenerius ir linijinius poslinkio stalus vietoj pjezoelektrinių poslinkio stalelių (tipinis greitis – $100-200 \ \mu m/s$) ir pritaikius naujai susintetintus polimerų pirmtakus bei fotoiniciatorius pasiektas beveik 1000 kartų didesnis darinių transliavimo greitis, kuris šiuo metu siekia iki 15 mm/s [97,99]. Antra vertus, įdiegus naujus technologinius sprendimus (pvz., angl. WOW-2PP – widened objective working range, ir "dip-in" metodai) galima išvengti formuojamų darinių matmenų apribojimo dėl riboto objektyvų darbinio nuotolio (pvz., 1,4 skaitinės apertūros objektyvo darbinis atstumas yra apie 170 µm) [96, 98]. Tai sudarė sąlygas formuoti mezoskopinius¹ (kelių milimetrų) darinius išlaikant ta pačia, šimtus nanometrų siekiančią erdvinę raišką kaip ir formuojant dešimčių mikrometrų matmenų objektus. Vis dėlto tai nesukėlė pageidaujamo mikrodarinių pritaikymo industrijoje proveržio. Tokiose situacijose įprasta ieškoti kaltųjų. Galbūt ribojantis faktorius yra ne TLR technologijos našumas, o tai, kad apdirbama medžiaga yra polimeras? Apskritai, medžiagos pasirinkimą sąlygoja du pagrindiniai faktoriai: jos savybės ir kaina. Palyginti su stiklais, polimerai yra salvgiškai pigi žaliava. Tačiau kas yra žinoma apie ju savybes? Remiantis literatūros analize, galima teigti, kad tiesioginio lazerinio rašymo technologijoje naudojami polimerai išsiskiria tinkamomis spektrinėmis (pvz., pralaidumas, sugertis), dispersinėmis (pvz., lūžio rodiklis) ir netiesinėmis (pvz., dvifotonės sugerties skerspjūvis) savybėmis, tinkamomis MOK formavimui. Vis dėlto praktiškai nėra duomenų apie jų optinį atsparumą lazerio spinduliuotei, nors kitose srityse plačiai naudojamų polimerų (pvz., polikarbonato, polimetilmetakrilato) optinis atsparumas yra tyrimų objektas daugiau kaip dvidešimt metų [124–126].

Šiame disertacijos skyriuje nagrinėjamas TLR technologijoje naudojamų įvairių polimerų optinis atsparumas, pristatomi eksperimentiniai optinės pažaidos slenksčio matavimo rezultatai, gauti veikiant bandinius nano- ir femtosekundžių trukmės impulsais, atitinkančiais žemo (\sim GW/cm²) ir aukšto (\sim TW/cm²) intensyvumo lazerio spinduliuotės atvejus. Ypatingas dėmesys skiriamas grynajam ir fotoiniciatoriumi (... + FI) legiruotajam, hibridinių medžiagų klasei priskiriamam polimerui SZ2080 siekiant nustatyti fotojautrinimo įtaką optinės pažaidos slenksčiui. Prieš pradedant nagrinėti eksperimentinius rezultatus, verta priminti, kad šiame skyriuje aprašomiems tyrimams polimero pirmtakai pirmiausia buvo padengiami ant padėkliukų liejimo-sukimo būdu, o po to eksponuojami UV spinduliuote. Tokiu būdu paruoštos plonosios polimerų plėvelės (storis < 10 µm), kurios yra artimos savo savybėmis mikrodariniams, suformuotiems tiesioginio lazerinio rašymo metodu.

 $^{^1{\}rm Mezo...}$ (gr. mesos – vidutinis, vidurinis, tarpinis) – pirmoji sudurtinių žodžių dalis, reiškianti vidutinį dydį arba tarpinę padėtį tarp dviejų reiškinių laiko arba erdvės atžvilgiu.

3.1 SZ2080 polimero sugerties ir lūžio rodiklio rezultatai

Grynojo ir IRG fotoiniciatoriumi legiruotojo polimero SZ2080 optinio pralaidumo spektrai 220–1000 nm bangos ilgių ruože pateikti 3.1 pav., a). Matyti, kad abi medžiagos yra skaidrios regimojoje ir infraraudonojoje spektro srityse, tačiau ultravioletinėje jų pralaidumas skiriasi. Esminis skirtumas tarp šių dviejų medžiagų slypi cheminėje sudėtyje – vienu atveju polimero pirmtakas yra legiruotas fotoiniciatoriumi, kuris naudojamas siekiant padidinti medžiagos jautrumą optinei spinduliuotei (padidinti sugertį) darinių formavimo metu. Polimerizacijos reakcijos metu fotoiniciatoriaus molekulės skyla į radikalus ir jungiasi prie polimero pirmtako molekulių. Tačiau ne visos FI molekulės sureaguoja ir dalis jų lieka polimero matricoje. Tai matyti ir iš skirtuminio SZ2080 ir SZ2080 + FI spektro, kuris parodo fotoiniciatoriaus indėlį į polimero sugertį po apšvitinimo UV spinduliuote. Šią sugerties juostą sąlygoja elektrono perėjimas iš rišančiosios π į skiriančiąją π^* orbitalę aromatiniuose FI žieduose: $\pi \to \pi^*$ (žr. IRG iniciatoriaus skeletinę formulę 2.1 pav., f). Jos padėtis parodo energijos skirtumą tarp pagrindinės ir žemiausios sužadintos būsenos ΔE .

Optikoje ne mažiau svarbi medžiagos savybė yra ir jos lūžio rodiklis. Grynojo ir fotojautrinto polimero kompleksinio lūžio rodiklio dispersijos



3.1 pav. a) Grynojo ir IRG fotoiniciatoriumi legiruotojo SZ2080 pralaidumo ir skirtuminis spektrai, b) realiosios ir c) menamosios lūžio rodiklio dalių dispersijos kreivės bei d) sugerties juostos krašto nustatymo metodika pagal Tauc [127].

kreivės buvo išmatuotos tame pačiame spektriniame ruože elipsometrijos metodu (3.1 pav., b) ir c). Abiem medžiagoms yra būdinga normali dispersija, tačiau realioji lūžio rodiklio dalis skirtinga: grynojo SZ2080 kinta nuo 1,447 iki 1,554, o SZ2080 + FI – nuo 1,454 iki 1,570. Menamoji lūžio rodiklio dalis vadinama ekstinkcijos koeficientu susijusi su sugerties koeficientu: $\alpha = (4\pi\kappa)/\lambda$. Abiejų polimerų ji taip pat skirtinga ir mažėja didėjant bangos ilgiui, tačiau šiuo atveju išryškėja dar viena svarbi savybė. Nagrinėdami dispersijos kreives (3.1 pav., c) pastebėsime, kad palyginti su grynuoju polimeru, FI legiruoto SZ2080 ekstinkcijos koeficientas pradeda didėti nuo 500 nm trumpėjant bangos ilgiui ir atitinka išmatuotas pralaidumo priklausomybes. Kaip jau minėjome anksčiau, toks kreivių pobūdis yra nulemtas fotoiniciatoriaus savybių. Vieną fotoiniciatoriaus molekulę sudaro du benzeno žiedai, o kiekviename jų egzistuoja po šešis π elektronus. Žinoma, kad šių elektronų sąveika su atomų branduoliais yra silpnesnė negu σ elektronų. Dėl to π elektronai yra delokalizuoti erdvėje ir judresni. Tai lemia stiprią sąveiką su lazerio spinduliuote vykstant elektrono $\pi \to \pi^*$ šuoliui benzeno žieduose.

Grynojo SZ2080 ir SZ2080 + FI energijos skirtumas tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenų (ΔE) buvo įvertintas iš sugerties koeficiento (α) priklausomybės nuo fotono energijos ($h\nu$) naudojant empirinį Tauc metodą. Šis metodas pirmą kartą buvo pademonstruotas tiriant amorfinio germanio optines savybės [127]. Atsižvelgę į išmatuotas pralaidumo (T) ir atspindžio (R) vertes, sugerties koeficientą galime užrašyti taip:

$$\alpha = \frac{\ln[T/(1-R)]}{l}; \tag{3.1}$$

čia l yra optiniu profilometru nustatytas fizinis plonojo polimero sluoksnio storis. Abscisių ašyje atidėjus fotono energiją $(h\nu)$, o ordinačių ašyje – kvadratinę šaknį iš sugerties koeficiento bei fotono energijos sandaugos $(\alpha \times h\nu)^{1/2}$ ir ekstrapoliuojant kreivę į $(\alpha \times h\nu)^{1/2} = 0$, yra nustatoma ΔE vertė (3.1 pav., d). Taikant šią metodiką, nustatyta, kad grynojo SZ2080 sugerties juostos kraštas atitinka 4,03 eV energiją, o SZ2080 + FI – 2,72 eV. Apibendrindami galime padaryti išvadą, kad legiravimas fotoiniciatoriumi ne tik padidina polimero jautrumą lazerio spinduliuotei, tačiau taip pat leidžia derinti chemines ir fizikines savybes (pvz., lūžio rodiklį).

3.2 SZ2080 pažaidos nanosekundžių trukmės impulsais tyrimas

Pirmiausia aptarkime grynojo ir fotojautrinto polimero SZ2080 optinio atsparumo rezultatus nanosekundžių trukmės impulsų atvejų. Matavimai atlikti naudojant 2.5 skyriuje aprašyta metodika, o apibendrinti rezultatai 1-j-1 ir S-j-1 režimų atvejais eksponuojant bandinius 1064 nm ir 532 nm bangos ilgio spinduliuote pateikti 3.1 lentelėje. Praktiniu požiūriu S-j-1 testo rezultatai yra svarbesni negu 1–j–1 testo, nes pirmu atveju nustatomas realias sąlygas atitinkantis pažaidos slenkstis, o antruoju – fundamentiniai lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos dėsningumai. Dėl to didesnis dėmesys bus skiriamas S-i-1 testo rezultatams, o pavieniams impulsams nustatytas pažaidos slenkstis bus nagrinėjamas aptariant fizikinius pažaidos mechanizmus. Optinio atsparumo tyrimai parodė, kad pažaidos slenksčio vertės yra apie 20 J/cm². Palyginę rezultatus pirmosios (1064 nm) ir antrosios (532 nm) harmonikų atvejais, pastebėsime, kad pramušimo slenkstis yra aukštesnis pirmuoju atveju. Grynojo ir legiruotojo SZ2080 pažaidos slenkstinės vertės esant 1064 nm bangos ilgiui skiriasi 1,5 karto ir yra atitinkamai lygios $14,73 \pm 2,10 \text{ J/cm}^2$ ir $10,63 \pm 1,07 \text{ J/cm}^2$. Esant 532 nm bangos ilgiui, šis santykis išauga beveik iki 10 kartų: $13,67 \pm 1,31 \text{ J/cm}^2$ grvnojo SZ2080 ir $1,44 \pm 0.28$ J/cm² SZ2080 + FI. Akivaizdu, kad fotojautrinimas mažina polimerų optinį atsparumą, ypač sugerties juostai artimam bangos ilgiui. Iš šių rezultatų galime daryti išvadą, kad polimerų legiravimas fotoiniciatoriumi yra naudingas siekiant padidinti jų jautrumą optinei spinduliuotei, tačiau kartu jis mažina optini atsparumą.

Lazerio spinduliuote indukuotos pažaidos morfologijos analizė yra vienas pirmųjų metodų, taikomų fizikinių ir cheminių procesų, lemiančių pažaidą,

Polimeras	Režimas .	ns impulsų atvejis		fs impulsų atvejis	
		532 nm	1064 nm	515 nm	1030 nm
SZ2080	1-į-1 S-į-1	$\begin{array}{c} 16,\!69\pm1,\!72\\ 13,\!67\pm1,\!31 \end{array}$	$21,00 \pm 2,88$ $14,73 \pm 2,10$	$0,68 \pm 0,12 \\ 0,13 \pm 0,10$	$1,39 \pm 0,16$ $0,57 \pm 0,08$
SZ2080 + FI	1-j-1 S-j-1	$\begin{array}{c} 13,\!75\pm1,\!01 \\ 1,\!44\pm0,\!28 \end{array}$	$\begin{array}{c} 22,\!98 \pm 1,\!72 \\ 10,\!63 \pm 1,\!07 \end{array}$	$0,55 \pm 0,08 \\ 0,06 \pm 0,04$	$1,46 \pm 0,12 \\ 0,49 \pm 0,05$

3.1 lentelė Išmatuotos polimerų optinės pažaidos slenksčio vertės $\rm (J/cm^2)$ ilgųjų ir trumpųjų impulsų atvejais.

identifikacijai. Grynojo ir fotojautrinto SZ2080 polimerų pažaidos morfologijos 532 nm ir 1064 nm bangos ilgių atvejais užregistruotos interferencinio kontrasto ir skenuojančiu elektronų mikroskopais pateiktos 3.2 paveiksle (ad). Svarbu paminėti, kad nagrinėjamos morfologijos privalo būti užregistruotos pavieniams impulsams bei pakankamai arti $(F \approx 1,15 \times F_{sl})$ pažaidos slenksčio siekiant išvengti rezultatų iškraipymo dėl kaupimosi efekto, nulemto daugelio impulsų sąveikos su tiriamąja medžiaga. Nors ir visais atvejais pažaidos slenkstinės energijos tankio vertės yra skirtingos, tačiau morfologija vra vienoda. Galime ižvelgti taisyklingo apskritimo formos pažaidas su aiškiai išreikštais kraštais. Be to, iš išmatuoto pažaidos profilio (3.2 pav., i) galime identifikuoti, kad pažaidos metu yra pašalinama visa medžiaga iki natrio-kalcio silikatinio (NKS) stiklo padėklo jo nepažeidžiant. Tokio pat pobūdžio pažaidos morfologijos buvo stebėtos tiriant ir CZTSe plonųjų plėvelių abliacija pikosekundžių trukmės lazerio impulsais [128]. Apskritai jos yra priskiriamos medžiagos delaminacijai (sluoksnių atsiskyrimui) ir sudaro lazeriu indukuoto medžiagos paviršiaus atlipimo į priekį (angl. LIFT –



3.2 pav. Grynojo ir FI legiruotojo SZ2080 optinės pažaidos morfologijos ilgųjų (a–d) ir trumpųjų (e–h) impulsų atvejais 1–į–1 režimu, užregistruotos skirtuminio interferencinio kontrasto (spalvoti trikampiai) ir skenuojančiu elektronų (pilki trikampiai) mikroskopais. Šalia kiekvieno paveiksliuko dešinėje nurodytos pažaidos energijos tankio vertės. Tipiniai pramušimų profiliai ilgųjų (i) ir trumpųjų (j) impulsų atvejais išmatuoti optiniu profilometru.

laser-induced forward transfer) technologijos pagrindą. Medžiagos delaminacijos metu vyksta sudėtingi procesai, tačiau juos supraprastintai galime apibūdinti taip: optinės spinduliuotės energiją sugėrusi medžiaga sandūros su padėklu vietoje pradeda lydytis ir garuoti. Susidaręs skystis ir garai spaudžia medžiagą ir atsiranda smūginė banga, kuri sklinda išilgai pluošto priešinga kryptimi. Dėl to medžiagos paviršiuje susidaro iškilimas (išsipūtusi sritis, angl. *bulging*), kuriam besiplečiant aplinkinės, lazerio spinduliuote nepaveiktos medžiagos atžvilgiu pasireiškia šlyties deformacija. Tai lemia mechaninį medžiagos atsiskyrimą – delaminaciją [129].

3.3 SZ2080 pažaidos femtosekundžių trukmės impulsais tyrimas

Femtosekundžių trukmės impulsų atveju, atitinkančiu didelio lazerio spinduliuotės intensyvumo sąlygą, išmatuotos polimerų pažaidos slenkstinės energijos tankio vertės pateiktos 3.1 lentelėje. Palyginę šiuos rezultatus su ilgųjų impulsų atveju, matome, kad optinis atsparumas yra daugiau kaip dešimt kartų mažesnis. Grynojo SZ2080 pažaidos slenkstinė vertė, esant 1030 nm bangos ilgiui, S–į–1 testo atveju yra 0,57 ± 0,08 J/cm², o fotojautrinto SZ2080 – 0,49 ± 0,05 J/cm² (santykis – 1,16). Antrosios harmonikos atveju (515 nm) šios vertės yra atitinkamai lygios 0,13 ± 0,10 J/cm² ir 0,06 ± 0,04 J/cm². Iš šių rezultatų matyti, kad fotojautrinimo efektas yra būdingas ir trumpųjų impulsų atveju – slenkstinė energijos tankio vertė sumažėja du kartus 515 nm bangos ilgio atveju.

Polimerų pažaidų morfologijos, užregistruotos trumpųjų impulsų atveju, pateiktos 3.2 paveiksle (e–h). Palyginę su ilgųjų impulsų atveju gautais rezultatais, matome akivaizdžius skirtumus. Antros harmonikos atveju (e– g) pažaidos morfologija yra elipsės formos ir sutampa su lazerio pluošto erdviniu profiliu, o spalvos matomos (g) yra sąlygotos nevienodo šviesos nueito optinio kelio ilgio: d = nl. Pažaidos profilis (j) leidžia manyti, kad lazerinės abliacijos metu yra pašalinama tik kelių šimtų nanometrų aukščio sritis. Pirmosios harmonikos atveju (f–h) pažaidos profilis yra netaisyklingos formos, o įtrūkimai matomi (h) yra panašūs į kitų autorių pastebėtas pažaidas skaidriose dielektrinėse medžiagose [130]. Tikėtina, kad tai galėjo lemti kitos fizikinės priežastys.

3.4 SZ2080 polimero optinės pažaidos rezultatų aptarimas

3.4.1 Kaupimosi efekto įtaka

Optinio atsparumo tyrimai parodė, kad pažaidos slenkstis esant daugelio impulsų (S > 1) poveikiui toje pačioje bandinio vietoje yra mažesnis nei pavieniam impulsui (S = 1). Mokslinėje literatūroje šis reiškinys vadinamas kaupimosi efektu. Norėdami kiekybiškai įvertinti šio efekto įtaką, nubraižykime optinės pažaidos slenksčio sandaugos su impulsų skaičiumi priklausomybę nuo impulsų skaičiaus naudodamiesi mokslininko Ji (*Jee*) pasiūlytu empiriniu modeliu [131]:

$$F_{sl}(S) = F_{sl}(1) \times S^{\xi - 1};$$
 (3.2)

čia ξ yra laipsnio rodiklis, kuris vadinamas kaupimosi koeficientu. Jeigu $\xi = 1$, tai šis efektas yra nykstamai mažas. Šiuo atveju pažaidos slenkstis nepriklauso nuo impulsų skaičiaus. Iš 3.3 paveiksle pateiktų priklausomybių matome, kad: 1) kaupimosi efektas yra būdingas grynajam ir fotojautrintam polimerams visais atvejais ir 2) jis yra stipriau išreikštas trumpųjų impulsų atveju nei ilgųjų. Tai parodo, kad po kiekvieno impulso medžiagoje vyksta tam tikri negrįžtami pokyčiai dėl tarpmolekulinių cheminių ryšių nutraukimo ar temperatūrinių efektų, lemiančių pažaidos slenksčio mažėjimą.



3.3 pav. Kaupimosi efekto nustatymo kreivės ilgųjų (a) ir trumpųjų (b) impulsų atvejais; čia ištisinės linijos yra tiesinės eksperimentinių taškų aproksimacijos, o brūkšninė linija žymi nuokrypį nuo teorinės kreivės tarp S = 100 ir S = 1000 impulsų. Šių kreivių polinkio kampas parodo kaupimosi efekto koeficientą ξ , kuris kiekvienam matavimui yra pateikiamas paveikslų legendose.

3.4.2 Palyginimas su kitų autorių darbais

Hibridiniai organiniai-neorganiniai polimerai yra plačiai naudojami ne tik TLR technologijoje, tačiau ir skaidrinamosioms dangoms. Palyginkime optinės pažaidos vertes mūsų atveju su kitų autorių darbais įprastomis optinio atsparumo matavimo sąlygomis: 1–į–1 testo atvejis naudojantis Nd:YAG lazerine sistema, generuojančia 1064 nm bangos ilgio spinduliuotę ir 1–10 ns trukmės impulsus. Gryno ir fotojautrinto polimero pažaidos slenkstis, išmatuotas šiomis eksperimentinėmis sąlygomis, yra apie 20 J/cm² (žr. 3.1 lentelę). O įvairių skaidrinamųjų dangų, susintetintų iš hibridinių medžiagų zolių-gelių sintezės metu, pažaidos slenkstis kinta nuo 10 J/cm² iki 80 J/cm² priklausomai nuo dangos sudėties [132,133], ją sudarančių plonųjų sluoksnių skaičiaus [134,135] ar papildomų technologinių procesų [136]. Nors SZ2080 polimeras yra susintetintas tik TLR technologijai, tačiau šios medžiagos pažaidos slenkstis yra palyginimas su skaidrinamųjų dangų pažaidos slenksčiu, o kai kuriais atvejais net ir didesnis.

3.4.3 Palyginimas su TLR ekspozicijos vertėmis

SZ2080 polimero pažaidos slenksčio vertes įdomu palyginti su tiesioginiam lazeriniam rašymui naudojamais parametrais. TLR dažniausiai naudojamos lazerinės sistemos, emituojančios femtosekundžių trukmės impulsus, todėl šios analizės metu remsimės pažaidos vertėmis, atitinkančiomis trumpųjų impulsų atvejį. Pirmiausia aptarkime rezultatus, kai bangos ilgis yra 1030 nm. Eksperimentiškai parodyta, kad SZ2080 + FI polimerizacijos slenkstis atitinka 4,5 $\mathrm{TW}/\mathrm{cm}^2$ intensyvumo vertę neįskaičiavus objektyvo pralaidumo [63]. Atsižvelgę į tai, kad tipinis objektyvų pralaidumas esant 1030 nm bangos ilgiui yra apie 10 %, gauname, kad $I_{sl}=0,45~{\rm TW/cm^2}.~{\rm Be}$ to, TLR eksperimentai buvo atlikti esant 1 kHz lazerio pasikartojimo dažniui ir transliuojant bandinį 100 μ m/s greičiu. Tai atitinka $S = (\omega f)/v \approx 10$ impulsų sufokusuoto lazerio pluošto dėmėje (čia $\omega = (1, 22\lambda)/NA$ yra pluošto spindulys, o NA = 1,4). Taigi korektiška polimerizacijos slenksti lyginti su pažaidos slenksčiu dešimčiai impulsų. Iš 3.3 paveikslo (b) matyti, kad SZ2080 + FI polimero $F_{sl}(10) = 1,01 \text{ J/cm}^2$, o perskaičiavus į intensyvumą pagal $I_{sl} = F_{sl}/\tau$ sąryšį – $I_{sl} = 2,95$ TW/cm². Vadinasi, fotojautrinto SZ2080 pažaidos slenkstis yra 6,5 karto didesnis negu polimerizacijos slenkstis. Remdamiesi ankstesniais samprotavimais, palyginkime polimerizacijos ir pažaidos slenksčius, kai bangos ilgis siekia 515 nm. Publikuotame straipsnyje parodyta, kad apie 100 impulsų (f = 200 kHz, v = 1 mm/s) atitinkantis polimerizacijos slenkstis yra $I_{sl} = 0,39$ TW/cm² [137], o tą patį impulsų skaičių atitinkantis pažaidos slenkstis yra $I_{sl} = 0,47$ TW/cm² ($F_{sl}(100) = 0,16$ J/cm²). Šį kartą skirtumas tarp šių verčių yra daug mažesnis negu 1030 nm bangos ilgio atveju ir siekia tik 1,2 karto.

Šiame skyriuje pateiktas palyginimas yra tik apytikslis, nes TLR ir optinio atsparumo matavimai atlikti skirtingomis eksperimentinėmis sąlygomis. Pirma, TLR metu lazerio spinduliuotė fokusuojama į bandinį aukštos skaitinės apertūros objektyvu (NA = 1,4), o optinio atsparumo matavimo metu – įprastu lęšiu (NA = 0,25). Antra, nors abiem matavimų atvejais naudojama ta pati Yb:KGV lazerinė sistema, generuojanti 300 fs trukmės impulsus, tačiau TLR eksperimentai naudojant 1030 nm bangos ilgio spinduliuotę atlikti 1 kHz pasikartojimo dažniu [63], 515 nm – 200 kHz [137], o optinio atsparumo matavimai – 50 kHz [138]. Visais atvejais impulso energija ir laikinė sanklota (1/f) yra skirtinga. Tai gali lemti fotonų energijos perdavimo į medžiagą efektyvumą ir kaupimosi efektą.

3.5 Kitų polimerų optinės pažaidos rezultatai

Siekiant palyginti šioje disertacijoje darinių formavimui naudojamą polimerą SZ2080 su kitomis plačiai TLR technologijoje naudojamomis medžiagomis, buvo nuspręsta išmatuoti ir kitų medžiagų pažaidos slenksčius. Eksperimentiniam tyrimui pasirinktos skirtingas polimerų klases atstovaujančios keturios medžiagos: 1) epoksidinėms dervoms priskiriamas SU-8, 2) hibridinių organinių-neorganinių polimerų grupei priklausantis Ormo-Comp, 3) teigiamojo tipo akrilatinės kilmės polimetilmetakrilatas (PMMA) ir 4) minkštojoje litografijoje naudojamas termopolimeras polidimetilsiloksanas (PDMS). Tyrimai atlikti išlaikant tas pačias eksperimentines sąlygas, kaip ir prieš tai aprašytuose bandymuose. Gauti rezultatai pateikiami 3.4 paveiksle: a) – ilgujų impulsų ir b) – trumpųjų impulsų atvejais. Nagrinėdami stulpelines diagramas, vaizduojančias empirinius duomenis, galime įžvelgti bendrą tendenciją: ilgųjų impulsų atveju pažaidos slenksčio vertės vra keli arba pora dešimčių J/cm², o trumpųjų – šios vertės sumažėja bent per vieną arba dvi eiles ir yra mažesnės už 1 J/cm^2 . Be to, visais S–j–1 testo atvejais didžiausias optinis atsparumas yra būdingas grynajam SZ2080



a) Nanosekundžių trukmės impulsų atvejis (matavimo sąlygos: Nd:YAG lazerinė sistema, f = 50 Hz, $\tau = 11$ ns ir 6,2 ns, $\omega_0 = 250,2 \pm 10,0 \ \mu m$ ir 133,5 $\pm 4,6 \ \mu m$ atitinkamai pirmosios (1064 nm) ir antrosios (532 nm) harmonikų, spinduliuotės kritimo kampas -0°).







(ypač, kai bangos ilgis yra 532 nm), o mažiausias – OrmoComp ir SU-8 polimerams, išskyrus 515 nm bangos ilgio atvejį. Šiuo atveju mažiausią F_{sl} vertę įgyja fotojautrintas SZ2080. Įdomu tai, kad esant šiam bangos ilgiui visų polimerų pažaidos slenksčiai yra labai artimi (apie 0,1 J/cm²).

3.5.1 Optinės pažaidos ilgųjų impulsų atveju mechanizmai

Bendru atveju polimerines medžiagas pagal jų cheminę sandarą galima suskirstyti į dvi plačias grupes – sočiuosius (angl. *saturated*) ir konjuguotuosius (angl. conjugated) polimerus. Sočiaisiais polimerais vadinami molekuliniai junginiai, kurie turi tik viengubus cheminius ryšius. Konjuguotaisiais polimerais vadiname junginius, kurių molekulėse pasikartoja viengubadviguba jungtis (tipiški pavyzdžiai: butadienas $CH_2=CH-CH=CH_2$ ir benzenas C_6H_6). Tokiuose junginiuose elektronai pasiskirstę daugiau nei tarp dviejų atomų, t. y. jie yra delokalizuoti. Be to, jų rišančioji energija yra mažesnė nei sočiųjų polimerų elektronų. Dėl to delokalizuotų elektronų sužadinimui reikalinga mažesnė energija. Šie samprotavimai leidžia manyti, kad konjuguotų polimerų atsparumas optinei spinduliuotei turėtų būti mažesnis. Pasižiūrėkime, ar iš tikrųjų taip ir yra. Vienareikšmiškai PMMA, PDMS ir SZ2080 medžiagas galime priskirti prie sočiujų polimerų, o SU-8 – prie konjuguotųjų. Fotoiniciatoriumi legiruotus polimerus (OrmoComp ir SZ2080 + FI) reikėtų taip pat priskirti prie konjuguotųjų dėl fotoiniciatorius sudarančių aromatinių junginių, nors šių polimerų grandinės ir yra sudarytos iš viengubų cheminių ryšių. Įprastu atveju fotoiniciatoriaus koncentracija yra maža (0,2-2 % pagal masę), tačiau pakankama, kad pakistų polimerų atsakas optinei spinduliuotei. Iš 3.4 paveikslo (a) nesunku įžvelgti, kad didžiausias pažaidos slenkstis yra būdingas PDMS, PMMA ir SZ2080 polimerams, o mažiausias – SZ2080 + FI, OrmoComp ir SU-8 532 nm bangos ilgio ir 1-į-1 testo atveju. Akivaizdu, kad sočiųjų polimerų pažaidos slenkstis yra didesnis nei konjuguotujų.

3.5.2 Optinės pažaidos trumpųjų impulsų atveju mechanizmai

Pastaraisiais dešimtmečiais nagrinėjant skaidriųjų dielektrikų atsparumą ultratrumpųjų impulsų lazerio spinduliuotei lemiančius reiškinius, nustatyta, kad daugiafotonė sugertis yra dominuojantis veiksnys, vedantis prie medžiagos pažaidos [139, 140]. Ši išvada suformuluota remiantis empiriniais duomenimis nustatyta šuoliška pramušimo slenksčio priklausomybe nuo draustinės juostos tarpo. Kai elektrono sužadinimui reikiamas fotonų skaičius pakinta nuo n iki n + 1, tai pažaidos slenkstis staigiai padidėja ir tampa pastovus iki n + 2 ir t. t. Nustatykime, ar šis dėsningumas galioja mūsų atveju. Iš 3.5 paveikslo matome, kaip pasiskirsto pažaidos slenkstinės vertės priklausomai nuo polimerų sugerties juostos krašto 515 nm ir 1030 nm bangos ilgių bei 1–į–1 ir S–į–1 testų atvejais. Skirtingos spalvos atitinka pastovų fotonų skaičių, reikiamą elektrono šuoliui iš pagrindinės į žemiausiąją sužadintąją būseną, kuris apskaičiuojamas pagal tokį sąryšį:

$$n = \frac{\Delta Ee}{\hbar\omega} + 1; \tag{3.3}$$

čia ΔE yra energijos skirtumas tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenų, e – elektrono krūvis, \hbar – Dirako (*Dirac*) konstanta ir ω – ciklinis dažnis. Bandymų rezultatai 515 nm bangos ilgio ir 1–į–1 testo atveju (a) parodė, kad polimerų pažaidos slenkstis yra didesnis, kai elektrono sužadinimui reikia trijų ($F_{sl} \approx 0.9 \text{ J/cm}^2$), o ne dviejų fotonų ($F_{sl} \approx 0.65 \text{ J/cm}^2$). Tai leidžia manyti, kad daugiafotonė sugertis yra dominuojantis reiškinys, lemiantis polimerų pažaidą šiomis eksperimentinėmis sąlygomis. S–į–1 testo atveju šis dėsningumas negalioja, nes esant daugelio impulso poveikiui pasireiškia kaupimosi efektas.

Remiantis pateiktais rezultatais 1030 nm bangos ilgio bei 1–į–1 ir S–į–1 testo atveju (b), nematome akivaizdžios pažaidos slenksčio priklausomybės nuo polimerų sugerties juostos krašto padėties žadinančios lazerio spinduliuotės bangos ilgio atžvilgiu, nes F_{sl} vertė yra pastovi paklaidų ribose esant perėjimams nuo trijų iki keturių ir nuo keturių iki penkių fotonų. Iš fotonų



3.5 pav. Optinės pažaidos slenksčio priklausomybė nuo energijos skirtumo tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenų ΔE femtosekundžių trukmės impulsų bei 515 nm (a) ir 1030 nm (b) bangos ilgių atvejais. Čia skaičiai žymi polimerus: 1 – SZ2080, 2 – SZ2080 + FI, 3 – OrmoComp, 4 – SU–8, 5 – PDMS ir 6 – PMMA, o brūkšninė linija yra šuoliškos pažaidos slenksčio priklausomybės nuo ΔE gairė.

sugerties tikimybės $P \propto I^n \sigma_n \tau$ (čia I – intensyvumas, σ_n – n-fotonės sugerties skerspjūvis, τ – impulso trukmė) matyti, kad ji tampa nykstamai maža, kai didėja sugerčiai reikiamų fotonų skaičius. Dėl to galima manyti, kad šiuo atveju pažaidą lemia kitos fizikinės priežastys.

3.6 Apibendrinimas

Siame skyriuje lazerio indukuotos pažaidos metodika buvo ištirtas TLR technologijoje naudojamų įvairių polimerų atsparumas optinei spinduliuotei. Naudojantis Nd:YAG ir Yb:KGV lazerinėmis sistemomis, ištirta pažaidos slenksčio priklausomybė nuo lazerio impulso trukmės ($\tau = 10$ ns ir $\tau = 343$ fs), bangos ilgio (532 nm ir 1064 nm bei 515 nm ir 1030 nm) ir impulsų skaičiaus ($1 \le S \le 1000$). Nustatyta, kad ilgųjų impulsų atveju $(\tau = 10 \text{ ns})$ polimerų optinis atsparumas yra apie 20 J/cm², o aukščiausias pažaidos slenkstis yra būdingas SZ2080 polimerui. Atlikti tyrimai parodė, kad sočiujų polimerų pažaidos slenkstis yra aukštesnis nei konjuguotųjų. Trumpujų impulsų atveju ($\tau = 343$ fs) pastebėta, kad polimerų pažaidos slenkstis sumažėja viena arba dviem eilėmis ir siekia apie $0,1 \text{ J/cm}^2$, kai bangos ilgis yra 515 nm, ir kinta nuo 0.2 J/cm^2 iki 0.6 J/cm^2 esant 1030 nm bangos ilgiui. Tiriant pažaidos slenksčio priklausomybe nuo energijos skirtumo tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenos ΔE , nustatyta, kad pirmuoju atveju polimerų pažaidą lemia daugiafotonė sugertis, o antruoju – tikėtini kiti veiksniai. Tarp jų galima griūtinė arba tunelinė jonizacija [141–143]. Be to, nagrinėjant impulsų skaičiaus įtaką pažaidos slenksčiui nustatyta, kad visomis eksperimentinėmis salvgomis polimerams yra būdingas kaupimosi efektas – atsparumo mažėjimas didėjant impulsų skaičiui dėl daugelio impulsų sukeltų negrįžtamų pokyčių medžiagoje. Taip pat eksperimentiniai tyrimai patvirtino, kad SZ2080 polimero legiravimas fotoiniciatoriumi sumažina pažaidos slenkstį antrosios lazerio spinduliuotės harmonikos atveju esant tiek ilgiesiems, tiek ir trumpiesiems impulsams: F_{sl} sumažėja atitinkamai 10 kartų naudojant 532 nm bangos ilgio spinduliuotę ir 2 kartus naudojant 515 nm bangos ilgio spinduliuotę. Tai rodo, kad mikrooptikos komponentus TLR technologija derėtų formuoti iš FI nelegiruotų polimerų norint juos taikyti tiek žemo, tiek ir aukšto optinės spinduliuotės intensyvumo sąlygomis.

• 4 **●**

Singuliariosios geometrinės formos optiniai elementai

Šio skyriaus medžiaga publikuota [A1–A5, A9] leidiniuose ir pristatyta [C1– C6, C8, C10 ir C12] konferencijose.

Šiame skyriuje iš pradžių aptariami bendrieji mikrooptikos elementų formavimo principai, o toliau pereinama prie konkrečių atvejų. Nagrinėjamas kūginių lęšių, spiralinių fazinių plokštelių, hibridinių ir integruotų elementų formavimas ir jų panaudojimas optinių sūkurių bei nulinės ir aukštesniosios eilės Beselio ir Gauso pluoštų generacijai. Pristatomi tiek eksperimentiniai, tiek ir juos pagrindžiantys skaičiavimų rezultatai. Kiekvienas atvejis, pristatomas naujame skyrelyje, nagrinėjamas dviem aspektais: pirmiausia aptariami MOK formavimo rezultatai, susiję su TLR technologija, o vėliau tiriamas šviesos sklidimas, kuris lyginamas su modeliavimo rezultatais. Ypatingas dėmėsis skiriamas techniniams ir geometriniams aspektams stengiantis išryškinti TLR technologijos privalumus formuojant trūkiosios ir laisvosios (kartais net neapibrėžtos) geometrinių formų optinius komponentus.

4.1 Mikrooptinių elementų formavimo principai

Bendruoju atveju mikrometriniame mastelyje neįprastas (ypatingas) šviesos sklidimo savybes daug labiau lemia ne geometriniai mikrooptinio komponento matmenys (pvz., spindulys R), bet jo sudėtiniai (konstrukciniai) elementai, kurių dydis turi būti artimas bangos ilgiui $\delta l \sim \lambda$ ir daug kartų mažesnis nei pats komponentas $\delta l \ll R$. Pavyzdžiui, spiralinės fazinės plokštelės (SFP) laiptelio, lemiančio fazės vėlinimą, aukštis turi būti lygus 1,256 µm (633 nm bangos ilgiui), o SFP spindulys – dešimtys mikrometrų norint generuoti Lagero ir Gauso pluoštus, kurie vadinami optiniais sūkuriais. Vadinasi, gebėjimas TLR technologija formuoti singuliariosios geometrinės formos optinius elementus priklauso nuo šiuo metodu suformuotų darinių erdvinės skyros. Svarbu paminėti, kad TLR sistemos (staklių) erdvinės skyros nereikėtų painioti su skiriamąja geba (rezoliucija). TLR technologijos kontekste erdvinė skyra suprantama kaip spinduliuote eksponuoto erdvinio tūrio (vokselio) geometriniai matmenys (aukštis, plotis), o skiriamoji geba apibrėžiama kaip mažiausias atstumas tarp dviejų objektų, kurių atvaizdus galime išskirti. Eksperimentinių tyrimų metu nustatyta, kad TLR sistemos erdvinė skyra siekia dešimtis nanometrų [144], o skiriamoji geba – 175 nm [145], kuri yra truputi žemesnė negu teorinė difrakcijos riba: $d = \lambda/(2NA\sqrt{2}) \approx 202$ nm; čia $\lambda = 800$ nm ir NA = 1,4.

Prieš atliekant MOK formavimo eksperimentinius tyrimus, pirmiausia svarbu išsiaiškinti erdvinės skyros priklausomybę nuo tiesiogiai eksperimente matuojamų parametrų: vidutinės lazerio galios ir bandinio transliavimo greičio. Šis tyrimas atliktas taikant "raiškos tiltų" metodiką [146], kurios tikslas – skenuojančiu elektronų mikroskopu išmatuoti skirtinga galia ir (arba) greičiu skersai ilgosios atramos kraštinės suformuotų linijų erdvinius matmenis. Pavyzdinio suformuoto "raiškos tiltų" darinio vaizdas pateiktas 4.1 paveiksle (a), o jo padidintas vaizdas – (b). Remiantis gautais duomenimis, nubraižomos pavienių linijų erdvinių matmenų priklausomybės nuo galios ir greičio kalibracinės kreivės (c). Jos parodo tą patį linijos plotį ati-



4.1 pav. TLR sistemos erdvinės skyros nustatymo metodika: a) visas "raiškos tilto" ir b) padidintas vaizdas, užregistruotas SEM, c) formavimo raiškos priklausomybė nuo vidutinės lazerio galios ir bandinio transliavimo greičio.
tinkančių parametrų rinkinį ir leidžia optimizuoti eksperimentines sąlygas. Tarkime, kad norime suformuoti 50 µm skersmens Frenelio (*Fresnel*) lęšį, tenkinantį dvi sąlygas: 1) lęšį sudarančių koncentrinių žiedų briaunos turi būti kuo aštresnės ir 2) paviršiaus šiurkštumas turi tenkinti optiniams elementams keliamą $\lambda/10$ reikalavimą regimojo spektro ruože siekiant išvengti nuostolių dėl šviesos sklaidos. Pirmoji sąlyga užtikrinama formuojant lęšį iš ploniausių linijų (pvz., 25 µW galia ir 250 µm/s greičiu, nes tokiu atveju l = 200 nm, žr. 4.1 pav., c), o antroji sąlyga pasiekiama parinkus atitinkamą linijų sanklotą:

$$\delta = \left(\frac{d - dz}{d} \times \frac{l - dx}{l}\right) \times 100; \quad (4.1)$$

čia d ir l yra skersiniai ir išilginiai linijos (vokselio) matmenys lazerio pluošto sklidimo krypties atžvilgiu, o dz ir dx – skersinis ir išilginis poslinkiai (žr. 4.2 pav., a). Dėl paprastumo nagrinėkime vienmatį atvejį, kai objektas formuojamas tik skersinėje koordinatėje. Tuomet pirmasis 4.1 lygties narys bus lygus nuliui, o sanklota lems tik skersiniai parametrai: l ir dx. Nustatykime, kokiomis sąlygomis tenkinama antroji sąlyga. Skirtingomis sanklotomis suformuoto Frenelio lešio vaizdai pateikti 4.2 paveiksle (b-d). Pirmas atvejis atitinka 50 % sanklota (l = 200 nm, dx = 100 nm), antrasis -75 % (l = 200 nm, dx = 50 nm)ir trečiasis – 90 % sanklotą (l = 200 nm, dx = 20 nm). Atitinkamai pirmuoju atveju įžvelgiame lęšį sudarančias atskiras linijas, antruoju – išskiriame jau tik atskirus sluoksnius, o trečiuoju – lęšio paviršius atrodo glotnus.



4.2 pav. a) Vokselių sanklotą iliustruojantis piešinys. b), c) ir d) – skirtingais sanklotos laipsniais suformuoto Frenelio lęšio vaizdai, užregistruoti SEM; čia skalė atitinka 30 μm.

Išnagrinėjome paprasčiausią spinduliuotės parametrų optimizacijos įtakos formuojamų MOK elementų kokybei atvejį, tačiau ne vien tik erdvinė skyra gali lemti netikslumus. Pavyzdžiui, formuojant lęšį mažėjančio kreivumo spindulio koncentriniais apskritimais su dr = 20 nm poslinkiu, jo centrinėje dalyje susidaro $< 1 \ \mu m$ skersmens iškilimas dėl lokaliai padidėjusios ekspozicijos dozės, kai kreivumo spindulys tampa palyginamas su vokselio matmenimis: $r \sim l$ (apskritimu pažymėta sritis 4.3 pav., a). Šio defekto galima išvengti formavimo metu atitinkamu laiko tarpu $(r \sim l/2)$ užblokavus lazerio spinduliuotę. Antra vertus, jeigu formavimui naudojama polimerizacijos slenksčiui artima vidutinė lazerio galia siekiant išgauti kuo didesnę skyrą, tai suformuoti objektai yra linkę trauktis po bandinių ryškinimo procedūros dėl organinio tirpiklio garavimo metu pasireiškiančių kapiliarinių jėgų (4.3 pav., b). Be to, taikant dviejų pakopų MOK formavimo procesą, kai išorinis lęšio sluoksnis suformuojamas TLR technologija, o likęs tūris – UV spinduliuote [75], slenkstine galia suformuotas išorinis sluoksnis gali būti nepakankamai tvirtas ir deformuotis ar net atšokti nuo padėklo (4.3 pav., c). Siekiant to išvengti ir tuo pačiu metu išlaikyti aukštą formavimo našumą, pasiūlytas skirtuminis bandinio transliavimo žingsnio



4.3 pav. Įvairių mikrooptinių elementų formavimo defektų pavyzdžiai: a) pereksponavimas centrinėje dalyje, b) išilginė ir skersinė deformacija dėl traukimosi, c) deformacija, d) "siūlės" defektas, e) formos neatitikimas ir f) netinkamų ryškinimo sąlygų parinkimas.

algoritmas: išorinis sluoksnis formuojamas su didele sanklota (90 %), o likes tūris su daug mažesne (50 %). Kūginio lęšio vaizdas (4.3 pav., d) dar sykį patvirtina tinkamo formavimo algoritmo pasirinkimo svarbą. Šiuo atveju formuojant lešį mažėjančio spindulio apskritimais susidaro vadinamasis siūlės defektas kiekvieno apskritimo pradžioje ir pabaigoje dėl dvigubos ekspozicijos dozės tame taške. Tačiau parinkus spiralinį formavimo algoritmą šio defekto galima išvengti. Šuoliškai kintanti judėjimo trajektorija taip pat gali lemti suformuoto objekto neatitikimą geometriniam modeliui (4.3 pav., e brūkšnine linija pažymėta sritis turėtų būti stačiakampio formos). Tokiu atveju papildomos pauzės algoritme prieš staigų judėjimo krypties pasikeitima sumažina poslinkio stalų inercijos įtaką. Tinkamai parinkti eksperimentiniai parametrai ir formavimo algoritmai dar negarantuoja, jog bus pasiektas norimas rezultatas. Netinkamai parinktos bandinių ryškinimo salygos (trukmė, tirpiklio švara) taip pat gali turėti įtakos galutiniams rezultatams. Kaip matyti iš 4.3 paveikslo (f), parinkus per trumpą ryškinimo trukmę ant suformuoto lęšio susidarė netolygi plėvelė, kuri padidina paviršiaus šiurkštumą ir gali užgožti šuoliškai kintančio elemento detales. Plačiau apie MOK formavimo principus galima paskaityti apžvalginiame [43] straipsnyje.

Taigi, aptarti atvejai neabejotinai įrodo, kad iš pirmo žvilgsnio trivialūs technologiniai procesai (formavimo algoritmai, parametrų optimizacija, ryškinimo sąlygos) lemia aukštos geometrinės kokybės mikrooptinių elementų formavimą.

4.2 Kūginių lęšių formavimo rezultatai

Kūginis lęšis, kitaip dar vadinamas aksikonas, yra kūgio formos optinis elementas, kuris taškinį šviesos šaltinį atvaizduoja į iš daugybės taškų sudarytą liniją išilgai lęšio optinės ašies. Šis elementas apibūdinamas trimis nepriklausomais parametrais: spinduliu R, lūžio rodikliu n ir kūgio kampu $\beta = 180^{\circ} - 2\psi$, čia ψ yra aksikono pagrindo kampas (žr. 4.4 pav.). Šiuo metu aksikonai plačiai naudojami efektyviai Gauso pluošto transformacijai



4.4 pav. Kūginio lęšio modelis; čia R yra spindulys, o β – kūgio kampas.

į kūginę bangą, kurios artimojo lauko skirstinys aprašomas Beselio (*Bessel*) funkcija:

$$E(r,\varphi,z) = A_0 \exp(ik_{\parallel}z) J_l(k_{\perp}r) \exp(\pm il\varphi); \qquad (4.2)$$

čia A_0 yra amplitudė, $J_l - l$ -tosios eilės Beselio funkcija, k_{\parallel} ir k_{\perp} – bangos vektoriaus ($k = \left(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2\right)^{1/2} = 2\pi/\lambda$) dedamosios išilgai ir statmenai pluošto sklidimo krypčių, o r, φ ir z – taško padėtį nusakantys dydžiai cilindrinėje koordinačių sistemoje [147]. Kai l = 0, tai 4.2 išraiška aprašoma banga vadinama nulinės eilės Beselio pluoštu. Šiam pluoštui būdinga savaiminė centrinės smailės rekonstrukcija ir ašinė simetrija: artimajame lauke jo erdvinis skirstinys sudarytas iš skirtingo intensyvumo koncentrinių apskritimų, o tolimajame – erdvinis spektras yra žiedo formos. Be to, kiekviename artimojo lauko žiede yra sukoncentruotas vienodas kiekis energijos. Tarkime, kad Beselio pluoštas sudarytas iš 20 žiedų. Tuomet centrinėje smailėje bus sukaupta tik 5 % viso į aksikoną kritusio Gauso pluošto energijos. Idealiu atveju Beselio pluoštą galime laikyti sklidimo invariantu, nes jis sklisdamas nedifraguoja, t. y. jo pluošto erdviniai matmenys išlieka pastovūs. Tikrovėje erdviniai matmenys nekinta tik tam tikrame atstume, kuris vadinamas Beselio pluošto sklidimo ilgiu:

$$z_{max} = \frac{R}{\tan \Theta} \approx \frac{\omega}{\Theta}; \tag{4.3}$$

čia ω yra į aksikoną krintančio Gauso pluošto spindulys, o $\Theta - k\bar{u}$ gio kampas, tiesiogiai susijęs su aksikono pagrindo kampu: $\Theta = (n-1)\psi$. Palyginę šį atstumą su Gauso pluošto sąsmaukos ilgiu (angl. depth of focus) $2z_R = (2\pi\omega_0^2)/\lambda$, matome, kad Beselio zonos ilgis yra daug kartų didesnis: $z_{max} \gg 2z_R$, čia z_R yra Relėjaus (Rayleigh) ilgis. Svarbu paminėti, kad Beselio pluoštas yra idealus Helmholco (Helmholtz) lygties sprendinys [148]. Matematiniu aspektu Beselio pluošto energija yra begalinė, tačiau praktikoje šis dydis yra baigtinis. Dėl šios priežasties Beselio pluoštą derėtų vadinti kvazi-Beselio ar Gauso ir Beselio pluoštu. Šios disertacijos kontekste praktiškumo dėlei kūgines bangas ir toliau vadinsime Beselio pluoštais, turėdami omenyje neidealius (baigtinės energijos) pluoštus. Beje, skirtumas tarp idealaus ir neidealaus Beselio pluošto slypi ne tik energijos begalybėje, tačiau ir erdviniame intensyvumo pasiskirstyme išilgai pluošto sklidimo krypties. Idealaus aksikono atveju jo viršūnė yra idealiai aštri, o Beselio pluošto intensyvumas kinta tolygiai. Tačiau praktikoje CNC staklėmis pagamintų makroskopinių aksikonų viršūnės yra suapvalėjusios, o jų kreivumo spindulys geriausiu atveju siekia 50–100 µm priklausomai nuo poliravimui naudojamų abrazyvinių dalelių dydžio. Tai lemia nepageidaujamą Beselio pluošto intensyvumo moduliaciją išilgai aksikono optinės ašies [149]. Įdomu, ar TLR technologija galima formuoti mikroskopinius aksikonus su mažesniu viršūnės kreivumo spinduliu ir panaudoti juos Beselio pluoštų generacijai?

Siekiant eksperimentiškai ištirti galimybę TLR technologija realizuoti aukštos kokybės kūginius lęšius ir juos panaudoti Beselio pluošto generacijai, buvo nagrinėjami tris skirtingus kūgio kampus atitinkantys atvejai: 1) $\beta = 150^{\circ}$, 2) $\beta = 160^{\circ}$ ir 3) $\beta = 170^{\circ}$. Kūginiai lęšiai buvo formuojami iš 2.1.1 poskyryje aprašyto hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako SZ2080, legiruoto 2 % IRG fotoiniciatoriaus. Bandinio padėtis lazerio spinduliuotės atžvilgiu buvo keičiama 4.1 skyriuje aprašomu spiralinio formavimo algoritmu taikant skirtuminio bandinio transliavimo žingsnio metodiką: išorinis sluoksnis formuojamas 90 % sanklota, o vidinis tūris – 50 %. 30 µm skersmens aksikonams buvo parinktas vienodas 50 nm skersinis transliavimo žingsnis ir kintamas išilginis: 13 nm, 9 nm ir 4 nm atitinkamai 150°, 160° ir 170° kūgio kampui. Tai lėmė, kad visais atvejais išorinio



4.5 pav. TLR technologija suformuotų 150°, 160° ir 170° kūgio kampo aksikonų vaizdai (a–c), užregistruoti SEM (mastelis: 10 μ m), jų profilių nuokrypis nuo idealaus aksikono paviršiaus (d–f) ir 150° kūgio kampo aksikono viršūnės suapvalėjimo įvertinimas (g).

β_t, \deg	$\beta_e \pm \Delta \beta$, deg	$R_t, \ \mu m$	$R_e \pm \Delta R, \ \mu m$	$h_t, \ \mu m$	$h_e \pm \Delta h, \ \mu m$
150	$148{,}33\pm1{,}05$	15	$15{,}19\pm0{,}13$	3,88	$3,93 \pm 0,05$
160	$161,\!02\pm0,\!86$	15	$15{,}13\pm0{,}38$	$2,\!61$	$2{,}62\pm0{,}01$
170	$168,\!02\pm 0,\!66$	15	$15{,}16\pm0{,}45$	1,31	$1{,}30\pm0{,}01$

4.1 lentelė 150°, 160° ir 170° kūgio kampo kūginių lęšių geometriniai parametrai: $\beta - k$ ūgio kampas, R -spindulys, h -aukštis; čia indeksai t ir e atitinkamai žymi geometrinio modelio ir eksperimentines vertes.

sluoksnio erdvinė linijų sanklota siekė apie 90 %. Lazerio spinduliuotės intensyvumas buvo 0.5 TW/cm^2 , bandinio transliavimo greitis – 100 μ m/s, o vieno aksikono formavimo trukmė – 200 s. Gauti rezultatai pateikti 4.5 paveiksle (a–c). Iš SEM užregistruotų aksikonų atvaizdų matyti, kad visais atvejais elementai yra kūgio formos, jų paviršius lygus ir be siūlės defekto. Tačiau prie aksikono viršūnės dėl didesnės suminės ekspozicijos dozės vra susidares apie 500 nm spindulio iškilimas. Ši defekta galime pastebėti ir 4.5 paveiksle (d-f) pateiktuose optiniu profilometru išmatuotose profiliu nuokrypiuose nuo idealaus modelio. Visais atvejais galime įžvelgti įdubimą ar iškilimą centrinėje dalyje. Kaip anksčiau minėjome, šis defektas gali būti pašalintas taikant atitinkamas formavimo algoritmo korekcijas. Antra vertus, šis iškilimas lemia ir viršūnės aštrumą. Norėdami kiekybiškai įvertinti šį parametrą, nubraižykime 150° kūgio kampo aksikono skerspjūvio profilį, o jo viršūnę aproksimuokime apskritimu. Iš (g) paveikslo matome, kad aksikono viršūnės suapvalėjimas (apskritimo spindulys) yra apie 2,5 μm. Panašią vertę gauname 160° ir 170° kūgio kampo aksikonams. Palyginti su komerciniais kūginiais lešiais, TLR technologija suformuotų elementų viršūnės aštrumas yra bent 20 kartų didesnis, tačiau kartu turime atsižvelgti į tai, kad šia technologija pagamintų darinių matmenys siekia tik šimtus mikrometrų. Prisiminus 4.3 lygtį, tai apriboja Beselio zonos ilgį. Suformuotų aksikonų geometrinių parametrų matavimų apibendrinti rezultatai iš penkių nepriklausomų bandymų kiekvienam tipui yra pateikti 4.1 lentelėje. Atsižvelgę į gautus rezultatus, galime teigti, kad eksperimentiniai duomenys gerai atitinka geometrinius aksikonų modelius paklaidų ribose. Galime daryti išvada, kad TLR technologija yra tinkama aukštos geometrinės kokybės kūginių lešių formavimui mikrometriniame lygmenyje.

Šviesos pluoštų, sklindančių pro suformuotus aksikonus, optinės savybės išmatuotos taikant 2.4 skyrelyje aprašytą metodiką, kurios principinė matavimo schema pateikta 2.9 paveiksle (a), o gauti rezultatai apibendrinti 4.6 paveiksle. Pirmajame paveiksle yra atidėta Beselio pluošto centrinės smailės normuoto intensyvumo priklausomybė nuo sklidimo atstumo išilgai kūginio lęšio optinės ašies. Iš čia matyti, kad didėjant sklidimo atstumui intensyvumas tolygiai auga, kol pasiekia didžiausią vertę, ir toliau taip pat nuosekliai mažėja. Be to, prisiminę, kad Beselio zonos ilgis yra atvirkščiai proporcingas kūgio pagrindo kampui, šiame grafike galime įžvelgti teorija atitinkančią tendenciją: $z_{max}/2 = 35 \pm 2,5 \ \mu m, \ 53 \pm 2,5 \ \mu m$ ir $101 \pm 2,5 \ \mu m$ esant $0.3227 I_{max}$ vertei¹, kai $\psi = 15^{\circ}, 10^{\circ}$ ir 5°. Isitikinę, kad išilginės intensyvumo analizės eksperimentiniai duomenys patvirtina Beselio pluoštams būdingas savybes, išnagrinėkime ir skersinį intensyvumo pasiskirstymą esant $z_{max}/2$ vertei 150°, 160° ir 170° kūgio kampo kūginiams lešiams. 4.6 paveiksle pateikti bandymų metu gauti erdviniai skirstiniai (b-d), o radialiniai intensyvumo profiliai – (e–g). Remiantis šiais rezultatais, įvertintas Beselio pluošto skersmuo $1/e^2$ intensyvumo lygyje 150°, 160° ir 170° kūgio kampo



4.6 pav. a) 150°, 160° ir 170° kūgio kampo aksikonais sugeneruotų Beselio pluoštų centrinės smailės intensyvumo priklausomybės nuo sklidimo atstumo išilgai optinės ašies, b)–d) 2D artimojo lauko skirstiniai ir e)–f) radialiniai intensyvumo skirstiniai.

¹Beselio zonos ilgio formulė $z_{max} \approx \omega/\Theta$ gauta vadovaujantis geometrinės optikos dėsniais. Iš čia seka, kad intensyvumo pasiskirstymas išilgai optinės ašies yra simetrinis. Tačiau banginės optikos atveju ši simetrija išlaikoma tik tada, kai $I \geq 0.3227 I_{max}$, o žemiau šios vertės priklausomybė yra asimetrinė. Dėl to korektiška vertinti $z_{max}/2$ tik toje srityje, kurioje yra išlaikoma simetrija [150].

aksikonams yra 2,12 µm, 2,99 µm ir 5,59 µm. Rezultatai beveik sutampa su skaičiavimais, gautais pagal $r_0 = 2,405/k_{\perp}$ sąryšį (čia $k_{\perp} = k(n-1)\psi$): atitinkamai 1,84 µm, 2,76 µm ir 5,51 µm. Be to, akivaizdu, kad Beselio pluošto centrinės smailės skersmuo didėja, kai kūginio lęšio pagrindo kampas mažėja.

Praktiniu požiūriu svarbu turėti galimybę ne tik formuoti pavienius kūginius lęšius, tačiau ir jų masyvus. Žinoma, kad šviesos, perėjusios pro optinių elementų masyvą, signalo ir triukšmo santykis priklauso nuo užpildos faktoriaus, kuris yra lešiais padengto ir viso ploto santykis. Apskritimo formos lešius suformavus ortogonaliu išdėstymu, galima pasiekti 78 % užpildą, o tuos pačius lęšius suformavus heksagoniniu iš
dėstymu – 90 %. O 100 % siekiantį užpildos faktorių galima pasiekti formuojant trikampio ar keturkampio formos elementus, tačiau šiuo atveju išauga nuostoliai dėl difrakcijos nuo pagrindo kraštinių (kuo lešio pagrindas artimesnis apskritimui, tuo mažesni nuostoliai). Dėl to TLR technologijos galimybių demonstracijai pasirinkome formuoti taisyklingo šešiakampio formos bei 150° kūgio kampo kūginių lęšių masyvą, sudarytą iš 22 atskirų elementų. 4.7 paveiksle (a) pateiktame SEM užregistruoto pavyzdinio masyvo atvaizde matome taisyklinga pavienių aksikonų išsidėstyma (viršūnės sudaro lygiakraštį trikampį, kurio kraštinių santykis yra 1:0,987:1,003), o paviršiaus kokybė yra tokia pat kaip ir 4.5 paveiksle. Palyginę suformuoto aksikonų masyvo eksperimentini profili, išmatuota išilgai brūkšninės linijos (a), su geometriniu modeliu (b), pastebėsime gera šių rezultatų atitiktį. Nuokrypi ± 90 nm prie



4.7 pav. a) TLR technologija suformuoto 150° kūgio kampo kūginių lęšių masyvo atvaizdas, užregistruotas SEM; b) šio masyvo eksperimentinis ir teorinis skerspjūvio profiliai bei nuokrypis.



4.8 pav. a) 150° kūgio kampo aksikonų masyvu sugeneruotų Beselio pluoštų erdvinio intensyvumo pasiskirstymas, užregistruotas KSĮ 65 μ m atstumu nuo lęšio pagrindo, b) intensyvumo skirstinio skerspjūvis išilgai brūkšninės linijos ir c) užrašo VU LRC atvaizdas.

jų viršūnių ir (arba) tarp jų sujungimų daugiausia lemia matavimų netikslumas. Vadinasi, geometriniu aspektu nėra skirtumo, ar TLR technologija formuoti vieną aksikoną, ar jų masyvą. Aišku, išskyrus formavimo trukmę.

150° kūgio kampo aksikonų masyvu sugeneruotų Beselio pluoštų erdvinio intensyvumo pasiskirstymo rezultatai pateikti 4.8 paveiksle (a). Šiuo atveju, siekiant išgauti tolygų erdvinį apšvietimą, kūginiai lęšiai buvo eksponuoti ne He-Ne lazerio pluoštu, o baltos šviesos šaltiniu (gyvsidabrio halogenine lempa). Akivaizdu, kad Beselio pluoštams yra būdingas homogeniškumas. Kiekybinė analizė (b) parodė, kad atskirų Beselio pluoštų centrinės smailės didžiausias intensyvumas kinta ne daugiau kaip ± 1.5 %. Taip pat vaizdas pateiktas (c) liudija, kad aksikonai gali būti naudojami ir objektams atvaizduoti. Šiuo atveju objektas yra metalinėje kaukėje išgraviruotas VU LRC užrašas, kuris pastatomas prieš šviesos šaltini 2.9 paveiksle (a). pateiktoje schemoje. Apšvietus kaukę baltos šviesos šaltiniu, kūginių lęšių masyvas 65 µm atstumu suformuoja objekto atvaizdą ant ekrano (KSI), kuriame galime aiškiai išskirti VU LRC raides ir jų kontūrus. Be to, objekto atvaizdų padėtis erdvėje sutampa su kūginių lęšių viršūnėmis. Šie rezultatai rodo tiesioginio lazerinio rašymo proceso atkartojamumą formuojant mikrooptinių elementų masyvus.

4.3 Spiralinių fazinių plokštelių formavimo rezultatai

Žinoma, kad parabolinės difrakcijos lygties sprendinys cilindrinėje koordinačių sistemoje yra Lagero (*Laguerre*) ir Gauso pluoštas, kurio pavidalas užrašomas taip:

$$A_{pl}(r,\psi,z) = \exp\left[-\frac{ikr^2}{2R} - \frac{r^2}{\omega^2} - i(2p+l+1)\zeta\right] \times \\ \times \exp[-il\varphi](-1)^p \left(\frac{r^2}{\omega^2}\right)^{l/2} L_p^l\left(\frac{2r^2}{\omega^2}\right);$$

$$(4.4)$$

čia L_p^l yra Lagero daugianaris (polinomas), ζ – Guji (*Gouy*) fazė, *R* ir ω – kreivumo ir pluošto spinduliai, o *p* ir *l* – radialinis ir azimuto indeksai [151]. Pirmasis indeksas nurodo pluošto radialinį intensyvumo skirstinį sudarančių žiedų skaičių (*p* + 1) ir priklauso natūraliųjų (neneigiamųjų) skaičių aibei: $\mathbb{N}_0 = \{0; 1; 2; 3; ...\}$. O antrasis indeksas, dar vadinamas topologiniu krūviu, nurodo fazinio fronto vijų skaičių viename bangos



4.9 pav. Spiralinės fazinės plokštelės modelis; čia R yra spindulys, φ – azimuto kampas, o h – laiptelio aukštis.

ilgyje išilgai pluošto sklidimo krypties ir priklauso sveikųjų skaičių aibei: $\mathbb{Z} = \{0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \ldots\}$, čia "+" arba "–" ženklas nurodo vijos sąsūkos kryptį. Kai p = l = 0, 4.4 lygtis aprašo Gauso pluoštą, o kai $l \neq 0$ – optinius sūkurius (OS), kurie pirmą kartą aprašyti moksliniame straipsnyje 1974 m. [152]. Optiniai sūkuriai išsiskiria nuliniu intensyvumu koordinačių pradžioje, fazės neapibrėžtumu, o bangos frontas aprašomas spiraliniu paviršiumi. Be to, šie pluoštai turi orbitinį judesio kiekio momentą. Dėl unikalių savybių optiniai sūkuriai rado platų pritaikymą įvairiose praktinėse srityse: astronomijoje, priverstinio emisijos gesinimo mikroskopijoje, optiniuose pincetuose, litografijoje ir kvantinėje optikoje [153–156].

Įprastai optiniai sūkuriai generuojami lazerių rezonatoriais [157], skystųjų kristalų fazės moduliatoriais [158], kompiuteriu sugeneruotomis hologramomis [151], poliarizaciniais plokštelių keitikliais (angl. *polarization vortex converter*) [159] bei spiralinėmis fazinėmis plokštelėmis [160]. Praktiniu požiūriu pastarasis metodas labiausiai efektyvus, nes neribojamas nepakankamos skiriamosios gebos ar šviesos difrakcijos, sklaidos ir sugerties. Bendru atveju spiralinė fazinė plokštelė (SFP) yra skaidrus optinis elementas, pagamintas iš dielektrinės medžiagos ir apibūdinamas trimis parametrais: lūžio rodikliu, spinduliu ir laiptelio aukščiu (žr. 4.9 pav.). SFP storis tolygiai kinta kartu su azimuto kampu nuo 0 iki 2π , tačiau yra pastovus radialinėje koordinatėje. Kintamas SFP storis lemia skirtingą optinio kelio ilgį. Tai indukuoja fazės pokytį, kurį apibūdina $\exp[-il\varphi]$ narys 4.4 išraiškoje, ir priklauso nuo topologinio krūvio, susieto su SFP laiptelio aukščiu:

$$h = \frac{l\lambda}{n_p - n_a};\tag{4.5}$$

čia n_p ir n_a yra polimero ir aplinkos lūžio rodikliai (mūsų atveju $\lambda = 633$ nm, $n_p = 1,504$ ir $n_a = 1$). Atkreipsime dėmesį, kad efektyvumas priklauso nuo SFP paviršiaus šiurkštumo ir laiptelio formavimo tikslumo. Idėja panaudoti SFP optinių sūkurių generacijai pirmą kartą buvo iškelta ir eksperimentiškai pademonstruota 1992 m. UV litografijos metodu suformavus $20\times 20\;\mathrm{mm^2}$ matmenų optinį elementą [161]. Nuo pirmosios publikacijos iki šių dienų dauguma darbų buvo skirti makroskopinių SFP formavimui naudojant mikroapdirbimo, štampavimo, garinimo, elektronpluoštės litografijos ir plazminio ėsdinimo technologijas [162–165]. Antra vertus, dalelių pagavai ir valdymui mikrometriniame lygmenyje reikalingos proporcingų matmenų spiralinės fazinės plokštelės, kad būtų sumažinti nuostoliai dėl inercijos ir trinties, o tai praktiškai įgyvendinti yra netrivialu. Neseniai buvo parodytas šviesos energijos keitimas į mechaninę ir mikrodalelės bei rotoriaus pasukimas spiralinėmis fazinėmis plokštelėmis, suformuotomis TLR technologija. Tačiau šiuose darbuose nieko nekalbama apie pačiu elementu kokybe ir optinių sūkurių savybes [166, 167].

Siekiant pademonstruoti TLR technologijos įvairiapusiškumą ir lankstumą realizuoti trūkiosios geometrinės formos optinius elementus, pasirinkta formuoti 40 µm spindulio ir $l = \{1; 2; 3; 4\}$ topologinio krūvio (atitinkamai $h = \{1,256; 2,511; 3,767; 5,022\}$ µm laiptelio aukščio) spiralines fazines plokšteles. Visais atvejais SFP buvo formuojamos koncentrinių apskritimų algoritmu su 160 nm skersiniu transliavimo žingsniu, kuris atitinka 75 % erdvinę linijų sanklotą. Lazerio spinduliuotės intensyvumas buvo 0,1–0,2 TW/cm², bandinio transliavimo greitis – 50 µm/s, o vienos SFP formavimo trukmė – 20 min. Vienetinio topologinio krūvio (l = 1) suformuotos SFP atvaizdai, užregistruoti SEM ir optiniu profilometru, pateikti



4.10 pav. TLR technologija suformuotos spiralinės fazinės plokštelės atvaizdai, užregistruoti SEM (a), optiniu profilometru (b) ir atominių jėgų mikroskopu (c). SFP laiptelio aukščio priklausomybė nuo jos spindulio (d); čia skaičiai atitinka a) dalyje brūkšninėmis linijomis pažymėtas skerspjūvio vietas.

4.10 paveiksle (a ir b). Iš pateiktų rezultatų matyti, kad SFP aukštis didėja tolygiai, kai azimuto kampas kinta $0 < \varphi < 2\pi$ intervale. Kai $\varphi = 0 = 2\pi$, kitimas yra šuoliškas. Be to, atominių jėgų mikroskopu (DI–3100, Digital Instruments) išmatavus 25 µm² SFP plotą, nustatyta, kad paviršiaus šiurkštumas siekia 30 nm. Tai atitinka $\lambda/20$ vertę 633 nm šviesos bangos ilgiui (žr. 4.10 pav., c). Kaip jau minėjome šio skyriaus pradžioje, optinių sūkurių generacijos efektyvumas stipriai priklauso nuo SFP laiptelio aukščio. Panagrinėkime šį aspektą išsamiau, kai l = 1. Penkios kreivės, atitinkančios išmatuotą SFP laiptelio aukštį skirtingose vietose išilgai a) dalyje pažymėtų brūkšninių linijų, pavaizduotos d) dalyje. Šitame grafike kreivės yra paslinktos viena kitos atžvilgiu per 1 µm siekiant išryškinti jų pobūdį. Eksperimentinių rezultatų analizė parodė, kad vidutinis SFP laiptelio aukštis atitinka $h_e = 1,240 \pm 0,019$ µm vertę ir sutampa su geometriniu SFP modeliu paklaidų ribose: $h_t = 1,256$ µm.

Suformuotų SFP optinis veikimas charakterizuotas ta pačia metodika, kaip ir praeitame skyriuje, tik šiuo atveju He-Ne lazerio pluoštas yra fokusuojamas į bandinį. Sufokusuoto lazerio pluošto spindulio (ω_0) atžvilgiu nagrinėjami du atvejai: kai $\omega_0/R = 1/2$ ir $\omega_0/R = 2$. Kairėje 4.11 paveikslo pusėje pateikti pirmo atvejo tolimojo lauko intensyvumo dvimačiai skirstiniai, užregistruoti KSĮ už kelias dešimtis Relėjaus ilgių atitinkančio atstumo esant skirtingoms SFP topologinio krūvio vertėms. Palyginimui greta pateikti ir skaičiavimų rezultatai. Skaitmeninio modeliavimo teorija paremta



4.11 pav. Tolimojo (kairėje) ir artimojo (dešinėje) lauko apskaičiuoti ir eksperimentiniai intensyvumo skirstiniai, kai sufokusuoto Gauso pluošto spindulys yra mažesnis ir kai didesnis už spiralinės fazinės plokštelės spindulį: atitinkamai $\omega_0/R = 1/2$ ir $\omega_0/R = 2$; čia $R = 40 \ \mu\text{m}$, o $l = \{1, 2, 3, 4\}$. Eksperimentiniai rezultatai užregistruoti už $d \gg z_R$ ir $d \leq z_R$ atitinkančio atstumo nuo SFP pagrindo plokštumos išilgai optinės ašies; čia d yra sklidimo atstumas, o z_R – Relėjaus ilgis.

pradinio Gauso funkcijos pavidalo pluošto difrakcija Frenelio artinyje nuo spiralinės fazinės plokštelės taikant gretaašį (mažų kampų, paraksialinį) artinį [168]. Skaičiavimai atlikti naudojantis "Matlab" programiniu paketu. Lyginant skaičiavimo rezultatus su eksperimentiniais matyti, kad jie tarpusavyje sutampa, t. y. intensyvumas centrinėje pluošto dalyje lygus nuliui, o dvimatis skirstinys atitinka žiedo, kuris kitaip dar vadinamas spurga, formą. Taip pat matyti, kad kintant topologiniui krūviui žiedo skersmuo (atstumas tarp didžiausio intensyvumo taškų priešingose pusėse) išlieka pastovus, tačiau didėja nulinio intensyvumo plotas centrinėje dalyje. Antra vertus, l = 4 atveju eksperimentiniame rezultate galime pastebėti, kad neišlaikoma pastovaus intensyvumo žiedo simetrija (matomi trūkiai). Tai priklauso nuo suformuoto SFP laiptelio aukščio tikslumo lyginant su modelio verte. Kitaip tariant, formavimo metu koncentrine spirale judantis lazerio pluoštas

patiria didelį poslinkį azimuto kampui statmena kryptimi, kai $R \to 0$, o $l \to \infty$. Tai lemia formavimo netikslumus. Žinoma, kad kai fazės pokytis nėra tiksliai 2π kartotinis, tai neišlaikoma pluošto erdvinė centro simetrija, o nulinio intensyvumo zona išplinta (pasislenka) į kurią nors kraštinę padėtį [164]. Tokiu atveju išeitis iš susiklosčiusios padėties yra ganėtinai paprasta – spiralinę fazinę plokštelę galima išskaidyti į atskirus segmentus, kurių kiekvieno aukščio pokytis atitiktų l = 1 atvejį, o suminis topologinis krūvis būtų lygus segmentų skaičiui m. Remiantis šiais samprotavimais, suformuota pavyzdinė segmentuota SFP, kurios SEM užregistruotas atvaizdas pateiktas 4.12 paveiksle. Šiuo atveju plokštelės topologinis krūvis atitinka l = 6 atvejį, o visas aukštis lygus vienetinio topologinio krūvio SFP aukščiui: $h = h_{l=6}/m = 7,536/6 = 1,256 \ \mu m$. Tokiu būdu ne tik sumažinamas pluošto poslinkis azimuto kampui statmena kryptimi, bet ir išlaikoma SFP masės centro simetrija, sutampanti su geometriniu centru.

Toliau buvo atlikti $l = \{1, 2, 3, 4\}$ topologinio krūvio SFP charakterizavimo tyrimai, kai Gauso pluošto dėmės spindulys yra didesnis už SFP spindulį: $\omega_0/R = 2$. Matavimų ir skaičiavimų rezultatai pateikti 4.11 paveikslo dešinėje. Šiuo atveju intensyvumo skirstiniai užregistruoti artimajame lauke. Vėlgi, skaičiavimai ir eksperimentiniai rezultatai tarpusavyje sutampa, tačiau, palyginti su $\omega_0/R = 1/2$ atveju, jie skiriasi iš esmės: intensyvumas centre nelygus nuliui,



4.12 pav. Segmentuotos spiralinės fazinės plokštelės atvaizdas, užregistruotas SEM.

o erdvinis skirstinys sudarytas iš spiralių. Beje, jų skaičius parodo topologinį krūvį, o spiralės sąsūkos kryptis – ženklą. Atsižvelgę į tai, kad sufokusuoto lazerio pluošto skersmuo yra didesnis nei spiralinės fazinės plokštelės, matome interferencijos rezultatą tarp optinio sūkurio ir plokščiosios bangos, difragavusios nuo SFP kraštų. Išnagrinėti atvejai neabejotinai įrodo $l = \{1, 2, 3, 4\}$ optinių sūkurių generaciją suformuotomis spiralinėmis fazinėmis plokštelėmis.

4.4 Bifunkcinių mikrooptinių elementų formavimo rezultatai

Jau 4.2 ir 4.3 skyreliuose parodėme, kad TLR technologija galima suformuoti įvairaus pagrindo kampo kūginius lęšius ir skirtingo topologinio krūvio spiralines fazines plokšteles nulinės eilės Beselio ir Gauso bei Lagero ir Gauso pluoštų generacijai. Šiame skyriuje aptarsime aukštesniosios eilės Beselio ir Gauso (AEBG) pluošto generaciją vienalyčiais bifunkciniais mikrooptiniais



4.13 pav. Bifunkcinio elemento, sudaryto iš kūginio lęšio ir SFP, modelis.

elementais, sudarytais iš kūginio lęšio ir SFP (žr. 4.13 pav.). Dar sykį žvilgtelėję į 4.2 lygtį, matome, kad kai $l \neq 0$, tai ji aprašo aukštesniosios eilės Beselio pluoštus – nedifraguojančius optinius sūkurius. Šie pluoštai pradėti tyrinėti dar 1987 m. [169]. Pirmosios eksperimentinės demonstracijos makrometriniame lygmenyje pasirodė nepraėjus ne penkeriems metams, kai litografijos metodu buvo suformuotas difrakcinis optinis elementas, publikacijoje vadinamas spiraliniu aksikonu [170]. Mokslinės bendruomenės susidomėjimas aukštesniosios eilės Beselio pluoštais nuolatos augo [171], tačiau eksperimentinių demonstracijų mikrometriniame lygmenyje vis dar nėra.

Kaip anksčiau minėjome, AEBG pluošto generacijai pasirinktas vienalytis (monolitinis, hibridinis) optinis elementas, sudarytas iš SFP ir kūginio lešio, kurie dalijasi ta pačia pagrindo plokštuma. SFP transformuoja Gauso pluošta i Lagero ir Gauso (optini sūkuri), o kūginis lešis pastarajį transformuoja į AEBG pluošta (nedifraguojantį optinį sūkurį). Hibridinio optinio elemento formavimas buvo išskaidytas į tris etapus: pirmame etape – 0.603 TW/cm^2 intensyvumo spinduliuote ir 1 mm/s greičiu suformuojamos trys 20 µm skersmens ir 30 µm aukščio laikančiosios konstrukcijos (atramos), sudarančios lygiakraštį trikampį. Antrajame – $0,493 \text{ TW/cm}^2$ intensyvumo spinduliuote, taikant mažėjančio skersmens koncentrinių apskritimų algoritmą, 200 nm skersiniu transliavimo žingsniu formuojama 100 μm skersmens spiralinė fazinė plokštelė. Šiame etape formavimo greitis sumažintas dešimt kartu iki 0,1 mm/s vertės siekiant išgauti statu laipteli. Paskutiniame etape su tais pačiais parametrais kaip ir atramų atveju formuojamas 100 µm skersmens kūginis lešis taikant spiralinį algoritmą, kai skersinis transliavimo žingsnis lygus 100 nm. AEBG pluošto savybės derina-



4.14 pav. TLR technologija suformuoto $R = 50 \ \mu\text{m}$ skersmens bifunkcinio elemento, sudaryto iš $\psi = 15^{\circ}$ kūginio lęšio ir l = 1 spiralinės fazinės plokštelės, užregistruotas SEM, atvaizdas (a) ir šio elemento padidintas fragmentas (b).

mos dviem nepriklausomais hibridinio elemento geometriniais parametrais: SFP laiptelio aukščiu h ir kūginio lešio pagrindo kampu ψ . Pirmasis yra tiesiogiai susijęs su topologiniu krūviu (žr. 4.5 išraišką), o antrasis – su Beselio pluošto kūgio kampu: $\Theta = (n-1)\psi$. Siekiant tai įrodyti, buvo suformuoti du vienalyčių elementų rinkiniai: 1) l = 1, kai $\psi = 5^{\circ}$, 10° ir 15° ; 2) $\psi = 10^{\circ}$, kai l = 1, l = 2 ir l = 3. Vienu atveju $(l = 1, o \psi = 15^{\circ})$ gauti formavimo rezultatai pateikti 4.14 paveiksle (a), kuriame galima išskirti monolitinį elementą sudarančias sudedamąsias dalis – atramas, SFP ir kūginį lęšį. Be to, matyti, kad lazerio spinduliuote nepaveikta sritis tarp pagrindo ir monolitinio elemento pašalinta bandinio ryškinimo metu. Kitu atveju suformuoto elemento kontūrai būtų nervškus ir (arba) būtų matomos nuosėdos. Iš pateikto atvaizdo (b) matome išdidintą hibridinio elemento laiptelio fragmentą. Išmatavus laiptelio aukšti, iš SEM atvaizdo nustatyta, kad laiptelio aukštis yra apie 1,29 μ m ir atitinka teorinę vertę 3 % tikslumu: $[(h_e - h_t)/h_t] \times 100 = [(1,29 - 1,256)/1,256] \times 100$. Sprendžiant iš gautų rezultatu, suformuotas hibridinis elementas atitinka geometrini modeli.

Šviesos pluoštų, sklindančių pro suformuotus hibridinius elementus, optinės savybės išmatuotos taikant 2.4 skyrelyje aprašytą metodiką, kurios principinė matavimo schema pateikta 2.9 paveiksle (b). Šiuo atveju statmenai į bandinį krentančio Gauso pluošto spindulys sąsmaukoje yra apie 10 µm, o skėsties kampas ($\Theta_{\rm G}$) – apie 0,02 rad. Ši sąlyga užtikrina, kad plokščiojo bangos fronto banga sąveikaus tik su hibridiniu elementu ir bus išvengiama difrakcijos nuo atramų ir (ar) komponento kraštinių. Vienu atveju ($l = 1, \psi = 5^{\circ}$) gauti rezultatai pateikti 4.15 paveiksle, kuriame atidėta



4.15 pav. Teorinė ir eksperimentinė radialinio intensyvumo priklausomybė nuo sklidimo atstumo išilgai optinės ašies, kai l = 1 ir $\psi = 5^{\circ}$; čia kiekvienai z vertei intensyvumo skerspjūvis sunormuotas pagal maksimalią vertę.

skaičiavimų ir eksperimentinio radialinio intensyvumo priklausomybė nuo sklidimo atstumo išilgai optinės ašies; čia r_{max} yra pirmo žiedo spindulys esant z_{max} atstumui (žr. 4.3 formulę). Teoriniai skaičiavimai atlikti vadovaujantis tais pačiais principais kaip ir 4.3 skyriuje, tik šiuo atveju yra nagrinėjama difrakcija Frenelio artinyje nuo spiralinio aksikono. Eksperimento metu dėl techninių sąlygų sudėtinga tiksliai sutapatinti hibridinio elemento plokštumą su sufokusuoto Gauso pluošto sąsmauka, todėl skai-



4.16 pav. Eksperimentiniai tolimojo lauko dvimačiai intensyvumo skirstiniai (a–c) ir jų skersinių profilių palyginimas su teoriniais (d–f), kai bifunkcinio elemento l = 1, o $\psi = 5^{\circ}$ (a–d), $\psi = 10^{\circ}$ (b–e) ir $\psi = 15^{\circ}$ (c–f); čia atitinkamai $r_{max} = 3.6 \ \mu\text{m}$, 1.6 μm ir 1.2 μm .

čiavimuose ω_0 parametras yra kintamasis. Modeliavimo rezultatai parodė, kad atitikimas tarp skaičiavimo ir eksperimentinių rezultatų pasiekiamas tada, kai $\omega_0 = 16.6 \ \mu\text{m}$. Tokiu atveju Beselio zonos ilgis yra apie 380 μm . Siuos rezultatus patvirtina ir 4.16 paveiksle pateikti pluošto sklidimo pro l = 1 topologinio krūvio ir $\psi = 5^{\circ}$, 10° bei 15° pagrindo kampo hibridinius elementus rezultatai, vaizduojantys eksperimentinius tolimojo lauko intensyvumo skirstinius ir jų ašinių profilių palyginimą su skaičiavimais. Nepriklausomai nuo pagrindo kampo vertės, visiems intensyvumo skirstiniams būdinga žiedinė pluošto struktūra ir nulinis intensyvumas centrinėje dalyje. Palyginę šias tendencijas su 4.2 ir 4.3 skyrelių rezultatais, galime pasakyti, kad pirmąjį bruožą lemia kūginis lęšis, o antrąjį – spiralinė fazinė plokštelė. Vadinasi, hibridiniam elementui iš tiesų yra būdingas optinis dvilypumas. Be to, iš eksperimentinių rezultatų nustatyta, kad pirmojo žiedo spindulys yra lygus 3,6 μ m, 1,6 μ m ir 1,2 μ m, kai $\psi = 5^{\circ}$, 10° ir 15°. Šie rezultatai patvirtina ir sutampa su 4.6 paveiksle pateiktais duomenimis, kad pirmojo žiedo spindulys mažėja, kai kūginio lęšio pagrindo kampas didėja: $r_0 = 2,405/[k(n-1)\psi].$

Įsitikinkime, kad suformuoti dariniai iš tiesų generuoja optinius sūkurius. Šiuo atveju fiksuokime pagrindo kampą $\psi = 10^{\circ}$ ir keiskime topologinį



4.17 pav. Tolimojo lauko intensyvumo skirstiniai (a–c) ir juos atitinkantys interferenciniai vaizdai (d–f), kuriuose matosi tipinis "šakutės" raštas, kai $\psi = 10^{\circ}$, o l = 1 (a ir d), l = 2 (b ir e) ir l = 3 (c ir f). Mastelis visuose atvaizduose yra vienodas. Pavaizduotas ir padidintas vieno interferencinio vaizdo fragmentas (g).

krūvį nuo 1 iki 3. Gauti rezultatai pateikti 4.17 paveiksle, kuriame matome tolimojo lauko intensyvumo skirstinius ir juos atitinkančius interferencinius vaizdus. Pastaruosiuose galime įžvelgti tipinį "šakutės" raštą (vienos interferencinės linijos išsišakojimą į dvi), kuris yra susijęs su $2l\pi$ fazės cirkuliacija aplink optinę ašį. Kai topologinis krūvis pakinta nuo l iki l+1, tai skylančių į dvi linijų skaičius taip pat padidėja vienetu (d–f). Taip pat padidintame interferencinio vaizdo fragmente (g) galime įžvelgti ir Beselio pluoštams būdingą savybę – π fazės pokytį tarp atskirų žiedų. Tai tik dar sykį patvirtina, kad TLR suformuotais monolitiniais elementais generuojame aukštesniosios eilės Beselio pluoštus, išsiskiriančius iš spiralinių fazinių plokštelių ir kūginių lęšių kylančiomis optinėmis savybėmis.

4.5 Mikrooptinių elementų integracijos į šviesolaidžius rezultatai

Iki šiol visais šioje disertacijoje nagrinėtais atvejais optiniai elementai buvo formuojami ant stiklinių padėklų, tačiau praktiniu požiūriu kuriant naujos kartos jutiklius MOK dažniausiai reikia integruoti į jau veikiančias sistemas [172]. Vienas tokių sistemų pavyzdžių yra šiuolaikinės telekomunikacijos pagrindą sudarantys šviesolaidžiai, kuriais duomenys perduodami didesniu nei 200000 km/s greičiu ir moduliuojami 100 Gb/s sparta, o nuostoliai siekia tik 0,2 dB/km. Nieko stebėtino, kad pastaruoju metu moksliniai tyrimai plėtojami link optinių komponentų sumažinimo, funkcijų išplėtimo, sutankinimo ir integravimo į anglišku terminu Lab-on-Fiber apibūdinamas sistemas [83, 173]. Pakeliui apstu ir technologinių iššūkių. Vienas tokių – šviesolaidžių ir integruotų elementų geometrinių ašių centravimas. Siekiant didžiausio galimo efektyvumo, ši problema gali būti net kritinė, ypač vienamodžių šviesolaidžių atveju, kai tipiniai šerdies matmenys siekia vos kelis mikrometrus. Eksperimentiškai parodyta, kad cheminio ėsdinimo [174] ir laisvųjų radikalų polimerizacijos (angl. free-radical photopolymerization) [175] metodais formuojant mikrodarinius ant optiniu šviesolaidžių pasiekiamas idealus geometrinių ašių sutapatinimas. Vis dėlto tokiu būdu suformuojami tik ašinės simetrijos optiniai elementai. Antra vertus, laisvosios geometrinės formos mikrodariniai gaunami tiesioginio rašymo technologijomis: elektronpluošte litografija [176], jonapluoščiu ėsdinimu [177], lazerine abliacija [178] ir dvifotone polimerizacija [79,81]. Kaip jau minėjome, šiuo atveju iškyla centravimo problema, kuri kiekybiškai apibrėžiama kaip optinio elemento nuokrypio nuo šerdies geometrinio centro ir šviesolaidžio modos skersmens santykis: $\Delta d/2\omega_0$. Iš šios išraiškos matyti, kad centravimo įtaka gali būti sumažinta dvejopai: 1) naudojant tikslesnes apdirbimo stakles, t. y. mažinant Δd , arba 2) išplečiant modos skersmenį – didinant ω_0 . Technologiniu aspektu antrojo varianto įgyvendinamas yra paprastesnis ir reikalauja mažiau resursų. Tai atliekama prie šviesolaidžio privirinant lydyto kvarco be šerdies šviesolaidį [179] arba perlydant tam tikrą dalį fotoninio kristalo šviesolaidžio [180]. Pirmu atveju šviesai sklindant iš šviesolaidžio šerdies į privirintą dalį ji natūraliai skečiasi (difraguoja), o antruoju – apvalkalą sudarančios oro ertmės susilydo į vieną. Abiem atvejais tai yra papildomi technologiniai etapai, kuriuos galima eliminuoti.

Siekiant pademonstruoti centravimo įtakos problemos technologinį sprendimą TLR metodu, pasirinkta formuoti iš asferinio ir kūginio lešio sudarytą vienalytį optinį komponentą, pritvirtintą prie šviesolaidžio viršaus ta pačia technologija suformuotomis atramomis (žr. 4.18 pav., a). Ši idėja taip pat remiasi modos išplėtimu, tačiau, palyginti su [179, 180] darbais, ji išsiskiria dviem aspektais: 1) tai yra vienas technologinis procesas ir 2) šviesai sklindant iš skaidulos, jos modos skėstis ore yra didesnė nei lydytame kvarce. Įvardinkime paveiksle pateiktą modelį sudarančių elementų paskirtį. Remiantis geometrinės optikos dėsniais, difragavusio pluošto spindulys apskaičiuojamas pagal $\omega = \omega_0 + d \times \tan \vartheta$ sąryšį; čia d yra atstumas nuo šviesolaidžio, o $\vartheta = \arcsin(NA/n)$ (NA yra skaitinė apertūra, o $n - l\bar{u}$ žio rodiklis). Iš šios išraiškos matyti, kad varijuojant formuojamų atramų aukščiu $h_{atr.}$ derinamas atstumas nuo šviesolaidžio d, taigi ir pluošto spindulys ω . Šios atramos yra ir hibridinį elementą laikančioji konstrukcija. Be to, asferiniu lęšiu kolimuojamas iš šviesolaidžio sklindantis pluoštas, o kūginiu lęšiu – generuojamas Beselio pluoštas.

Išsamiau aptarkime mikrodarinių formavimo ant šviesolaidžio paviršiaus procesą išryškindami esmines ypatybes.

1. Šviesolaidžio paruošimas (NA = 0,35, $2\omega_0 = 3,3 \mu m$; modelis: UH-NA3, Thorlabs). Prieš naudojimą nužievinamas apsauginis sluoksnis, perskeliamas į dvi dalis su deimantiniu skeltuku ir metanoliu suvilginta servetėle nuvalomos dulkės bei nešvarumai. Naudojimui paruošto šviesolaidžio užregistruotas SEM atvaizdas pateiktas 4.18 paveiksle (b). Iš čia matyti, kad šviesolaidis perskeltas ir paruoštas kokybiškai – jo pa-



4.18 pav. a) Scheminis iš asferinio ir kūginio lęšių sudaryto vienalyčio elemento ant optinio šviesolaidžio vaizdas; čia $h_{atr.}$ yra atramų aukštis, $2\omega_0$ ir 2ω – pluošto diametras prie šviesolaidžio ir vienalyčio elemento pagrindo. b) Vienamodžio šviesolaidžio, c) asferinio lęšio ir d) hibridinio elemento, suformuotų TLR metodu ant šviesolaidžio viršaus, atvaizdai, užregistruoti SEM. e) 45° kampu pakreiptas ir padidintas d) paveikslo fragmentas. Dėl aiškumo skirtingomis spalvomis pažymėti monolitinio komponento konstrukciniai elementai.

viršius lygus, be nešvarumų ir defektų, o centrinėje dalyje matyti 2 μm skersmens šerdis.

- 2. Polimero paruošimas. Palyginti su 2.1.1 poskyryje aprašytu metodu, ant dengiamojo stikliuko užlašintas polimero pirmtakas kaitinamas trumpiau ir žemesnėje temperatūroje – atitinkamai 5 min ir 70 °C. Tokiu atveju medžiagos lašas nespėja sukietėti, tačiau padidėja jo klampumas. Dėl to į polimero pirmtaką galima įmerkti šviesolaidį.
- 3. Bandinio paruošimas. Šviesolaidis ir paruošta medžiaga tvirtinami prie specialaus laikiklio, suderinamo su TLR apdirbimo staklėmis, ir šviesolaidis įmerkiamas į polimero pirmtako lašą (žr. 2.8 pav.). Mikrodarinių formavimui naudojamas aštriai fokusuojantis objektyvas (NA = 1,4), kurio darbinis nuotolis yra apie 170 μm. Dėl to atstumas tarp šviesolaidžio paviršiaus ir dengiamojo stikliuko turi būti mažesnis nei šis nuotolis, tačiau didesnis nei formuojamo darinio matmenys. Šios sąlygos užtikrinamos, kai šviesolaidis įmerkiamas naudojantis 10 μm transliavimo žingsnio poslinkio sistema (PT1/M, Thorlabs). Paruoštas bandinys paliekamas kambario sąlygomis tamsoje 12 valandų, kad iš polimero pirmtako lašo išgaruotų likęs tirpiklis ir jis sukietėtų.

- 4. Mikrodarinių formavimas. Kaip ir įprastai visa procedūra yra tokia pat, išskyrus kritinį žingsnį formuojamo optinio elemento ir šviesolaidžio šerdies geometrinių centrų sutapatinimą. Formavimo eiga realiu metu stebima kontrolės mazgu, kuriuo bandinio vaizdas projektuojamas į KSĮ (žr. 2.2 skyrelį). Monitoriaus ekrane matomas šviesolaidžio paviršius, tad pirmąja iteracija kelių mikrometrų tikslumu nustatomas jo geometrinis centras. Norint nustatyti tikslesnį geometrinį centrą, į priešingą šviesolaidžio galą suvedama lazerinio diodo spinduliuotė, kuri, nusklidusi per visą šviesolaidžio ilgį, yra stebima kitame gale (žr. 5 mazgą 2.8 pav.). Žinant šio taško ir sufokusuoto lazerio pluošto koordinates, jie sutapatinami erdvėje.
- 5. *Ryškinimas.* Bandiniai ryškinami standartiniu metodu įmerkiant į 4metil-2-pentanono tirpiklį vienai valandai.

Prieš atliekant darinių formavimo eksperimentus, svarbu nustatyti reikiamus optinių elementų geometrinius parametrus (aukšti, skersmenį ir pan.). Pastarųjų pasirinkimas priklauso nuo modos skersmens tiek prie šviesolaidžio paviršiaus, tiek ir tam tikru atstumu nuo jo. Dėl to pirmame etape buvo nustatyta pluošto diametro priklausomybė nuo sklidimo atstumo išilgai optinės ašies. Iš pateikto 4.19 paveiksle (a) grafiko matome, kad šviesai sklindant tolyn nuo šviesolaidžio paviršiaus jos pluošto skersmuo nuolatos didėja, o pluošto skėsties kampas, apibrėžiamas $\Theta_{G,B} = 2 \arctan \left[(\omega_2 - \omega_1)/d \right]$ sąryšiu (čia ω_2 ir ω_1 yra pluošto spinduliai kraštinėse padėtyse, o d – atstumas tarp šių padėčių, indeksai "G" ir "B" atitinkamai žymi Gauso ir Beselio pluoštus), siekia 23,5° (palyginimui tyrimams naudojamo He-Ne lazerio pluošto skėsties kampas yra 0,06°). Be to, pasitvirtino, kad šviesolaidyje žadinama viena moda, kurios erdvinis skirstinys atitinka TEM_{00} modą (d ir g). Remiantis gautais rezultatais, pasirinkta formuoti 20 µm spindulio ir $f = 35 \ \mu\text{m}$ židinio nuotolio asferinį lešį, sujungtą su šviesolaidžiu 35 $\ \mu\text{m}$ aukščio atramomis, sudarančiomis lygiakraštį trikampį. Kaip minėjome, šiuo lęšiu siekiama kolimuoti iš šviesolaidžio sklindantį lazerio pluoštą (gauti lygiagrečius šviesos spindulius), todėl lešio židinio nuotolis lygus atstumui nuo lęšio pagrindo iki šviesolaidžio paviršiaus: $f = h_{atr.}$.

Taikant mažėjančio spindulio koncentrinių apskritimų algoritmą, kai lazerio spinduliuotės intensyvumas 0,274 TW/cm², greitis 50 μ m/s, o transliavimo žingsnis 50 nm, ant šviesolaidžio suformuotas asferinis lęšis, ku-



4.19 pav. Pluošto diametro, išmatuoto $1/e^2$ intensyvumo lygyje, priklausomybė nuo sklidimo atstumo lazerio pluoštui sklindant pro: a) šviesolaidį, b) šviesolaidį ir ant jo suformuotą asferinį lęšį ir c) hibridinį elementą; čia Θ žymi pluošto skėsties kampą. Tolimojo lauko intensyvumo skirstiniai (d–f, mastelis – 10 µm) ir juos atitinkantys skersiniai profiliai (g–j), išmatuoti ties brūkšninėmis linijomis pažymėtomis z_{max} vertėmis (a, b ir c); čia ištisinės linijos yra eksperimentinių taškų aproksimacijos Gauso ir Beselio pasiskirstymo funkcijomis.

rio atvaizdas pateiktas 4.18 paveiksle (b). Dėl aiškumo lęšis pažymėtas žalia spalva. Nustatyta, kad suformuotas elementas atitinka darinio geometrinį modelį: atramų aukštis yra $34,44 \pm 0,39 \ \mu\text{m}$, o lęšio spindulys – $19,48 \pm 0,16 \ \mu\text{m}$. Lęšio geometrinis centras yra nutolęs apie 600 nm nuo šviesolaidžio šerdies centro. Taigi visiškai išvengti centravimo problemos nepavyksta, tačiau jo įtaka stipriai sumažinama. Šio skyriaus pradžioje pateikėme centravimo nuokrypio formulę: $\phi = [\Delta d/(2\omega_0)] \times 100 \ \%$. Jei $\phi = 0 \ \%$, tai MOK ir šviesolaidžio geometriniai centrai idealia sutampa. Mūsų atveju $\Delta d = 600 \ \text{nm}, 2\omega_0 = 2,26 \ \mu\text{m}, o 2\omega = 16,76 \ \mu\text{m};$ čia $2\omega_0$ yra modos skersmuo prie šviesolaidžio paviršiaus, o 2ω – prie lęšio pagrindo. Atitinkamai gauname, kad $\phi_0 \approx 27 \ \%, o \ \phi \approx 4 \ \%$. Šiuo atveju centravimo įtaka sumažinama beveik 7 kartus, tačiau ji gali būti dar mažesnė formuojant dar toliau nuo šviesolaidžio nutolusios optinius elementus.

Įsitikinome, kad pluošto išplėtimo strategija leidžia sumažinti geometrinių centrų neatitikimą. Bet ar ant šviesolaidžio suformuoti elementai išlieka optiškai funkcionalūs? Pavaizdavę pluošto skersmens priklausomybę nuo sklidimo atstumo (4.19 pav., b) matome, kad jis išlieka beveik pastovus (skėsties kampas – $2,5^{\circ}$). Vadinasi lęšis, kaip ir tikėtasi, atlieka kolimatoriaus funkciją – už lęšio sklindantys šviesos spinduliai lygiagretūs, o erdvinis intensyvumo skirstinys (e) atitinka Gauso funkcijos pavidalą (h).

SEM užregistruotas hibridinio elemento, sudaryto iš 15° pagrindo kampo aksikono ir asferinio lęšio, atvaizdas pateiktas 4.18 pav., (d), o dalyje (e) yra to paties elemento padidintas atvaizdas, pasuktas 45° kampu. Šiame paveiksle yra aiškiai matoma šviesolaidžio šerdis. Tai rodo, kad tiek formavimo procesas, tiek ir bandinio ryškinimas neturėjo įtakos suformuoto elemento kokybei. Iš 4.19 paveikslo (c) matome, kaip keičiasi šviesos pluošto matmenys priklausomai nuo sklidimo atstumo jai sklindant pro sistemą, sudarytą iš vienamodžio šviesolaidžio bei asferinio ir kūginių lęšių. Kai atstumas didėja, pluošto skersmuo taip pat didėja (skėsties kampas – 4,6°). Verta priminti, kad Beselio pluoštams būdingas sklidimo invariantas – pluošto matmenų pastovumas. Tikėtina, kad šiuo atveju ši sąlyga tenkinama ne iki galo dėl neidealaus pluošto kolimavimo. Kita vertus, nors pluoštui sklindant tolyn nuo šviesolaidžio paviršiaus jo skersmuo didėja, tačiau iš intensyvumo skirstinio (f) ir jį atitinkančio skersinio pjūvio (j) matyti, kad skersinės modos sandara atitinka Beselio pluošto vpatybes. Be to, žinoma, kad Beselio zonos ilgis yra tiesiogiai proporcingas į aksikoną krintančio Gauso pluošto spinduliui: $z_{max} \approx \omega/\Theta$. Tarkime, kad 15° pagrindo kampo kūginis lešis suformuotas tiesiogiai ant šviesolaidžio. Tokiu atveju į aksikoną krintančio pluošto spindulys atitinka šviesolaidžio modos spindulį, o $z_{max} = 8.6 \ \mu\text{m}$. Suformavus tokį pat lęšį 35 μm atstumu, atitinkančiu mūsų eksperimentines sąlygas – $z_{max}=38,7~\mu\mathrm{m}.$ Akivaizdu, kad pasiūlytu metodu formuojant optinius elementus ne tik sumažinama centravimo problema, bet ir tuo pačiu metu 4,5 karto išplečiamas Beselio pluošto sklidimo atstumas.

4.6 Apibendrinimas

Sio skyriaus pradžioje aptarėme ir apžvelgėme singuliariosios geometrinės formos mikrooptinių elementų formavimo principus tiesioginio lazerinio rašymo technologija. Nustatėme eksperimentinių sąlygų (vidutinės lazerio galios, bandinio transliavimo greičio, skenavimo algoritmo ir vokselio sanklotos) įtaką optinių elementų geometriniams matmenims siekiant, kad atitiktų geometrinius modelius. Gauti rezultatai įrodo, kad TLR technologija galima formuoti šiuos aukštos kokybės MOK ir juos panaudoti atitinkamų šviesos pluoštų generacijai mikrometriniame lygmenyje. Pavyzdžiui:

- 1. Įvairaus pagrindo kampo kūginius lęšius, kurių kreivumo spindulio viršūnės aštrumas lygus 2,5 μ m, ir juos panaudoti Beselio ir Gauso pluoštų generacijai.
- Nuo 1 iki 4 topologinio krūvio 40 μm spindulio spiralines fazines plokšteles – optinių sūkurių generacijai.
- 3. Sudėtinius monolitinius pastarųjų komponentų junginius aukštesniosios eilės Beselio ir Gauso pluoštų generacijai.

Taigi TLR metodu formuojant MOK jie gali būti jungiami siekiant išplėsti optinį funkcionalumą, integruoti į egzistuojančias sistemas (pvz., šviesolaidžius), o jų forma gali būti derinama laisvai. Eksperimentinių rezultatų patikimumas patvirtintas tiriant šviesos sklidimo ypatybes (pluošto matmenis, erdvinius intensyvumo skirstinius ir juos atitinkančius radialinius profilius) pro suformuotus MOK ir lyginant gautus duomenis su teoriniais skaičiavimais. Nustatyta, kad skaitmeninio modeliavimo rezultatai sutampa su bandymų metu gautomis priklausomybėmis. Tai patvirtina, kad, palyginti su kitomis apdirbimo technologijomis, tiesioginis lazerinis rašymas polimero pirmtake yra lankstus ir įvairiapusiškas metodas mikrooptinių komponentų gamybai.

∽ 5 **∿**

Gradientinio lūžio rodiklio optiniai elementai

 \tilde{S} io skyriaus medžiaga publikuota [A8] leidinyje ir pristatyta [C16] konferencijoje.

Literatūros apžvalgoje ir ankstesniame skyriuje parodėme, kad šviesa mikrometriniame lygmenyje gali būti valdoma įvairios geometrinės formos optiniais elementais, suformuotais TLR technologija. Matėme, kad šviesa pakeičia savo sklidimo savybes dėl itin tikslaus ir komplikuoto optinio elemento paviršiaus kontūro prie dviejų homogeninių medžiagų sandūros. Šių medžiagų lūžio rodikliai yra atitinkamai n_1 ir n_2 (dažniausiai antra medžiaga yra oras, kurios $n_2 = 1$). Neseniai buvo pademonstruota, kad šviesa gali būti fokusuojama ir plokščiais dariniais, pagamintais TLR technologija [181]. Šį efektą lemia fotoninių kristalų aukštesniųjų fotoninių juostų dispersijos savybės (plačiau apie tai galima pasiskaityti [182]). Kitas puikiai mokslo bendruomenei žinomas būdas, kaip valdyti šviesos sklidimą, yra indukuojant tolygiai kintantį lūžio rodiklio pokytį medžiagos tūryje n(x, y, z). Pastarieji komponentai yra žinomi kaip gradientinio lūžio rodiklio (GRLR) elementai. Iš pirmo žvilgsnio šie elementai neprimena tradicinių lęšių, nes paprasčiausiu atveju jie yra plokšti. Iš dalies stebėtina, kad artimiausias GRLR lęšių pavyzdys yra žmogaus akis, kurioje lūžio rodiklis kinta nuo 1,406 centrinėje dalyje iki 1,386 periferijoje. Tai lemia, kad mes aiškiai ir be iškraipymų matome daiktus tiek trumpu, tiek ir ilgu atstumu. Pagal lūžio rodiklio profilį GRLR elementai skirstomi į keturias klases: 1) ašinius: n = n(z), 2 radialinius: $n = n(r = x^2 + y^2), 3$ lateralinius: n = n(y) ir 4 sferinius: $n=n(r=x^2+y^2+z^2)$ [183]. Šių l
ęšių laužiamąją gebą sąlygoja lūžio rodiklio pokytis, kuris, nors ir yra labai mažas, tačiau suintegravus per visą

lęšio tūrį, leidžia pasiekti iki 0,7 skaitinės apertūros vertę. Tačiau optines funkcijas (fokusavimą, kolimavimą) lemia lęšio matmenys (angl. *pitch size*) išilgai šviesos pluošto sklidimo krypties. Palyginti su įprastais lešiais, GRLR elementai turi išskirtinius privalumus: 1) trumpas GRLR lešių židinio nuotolis ir paviršiaus forma leidžia juos klijuoti ant kitų optinės sistemos elementų paviršių siekiant padidinti sistemų kompaktiškumą; 2) GRLR lešiais galima išvengti arba stipriai sumažinti sferines aberacijas. Dėl šių savybių GRLR elementai vra taikomi optinės komunikacijos sistemose, optiniuose jutikliuose, endoskopuose, lazerinių diodų šviesos pluoštų astigmatizmo ir eliptinės skėsties korekcijai, efektyviam suvedimui į optinius šviesolaidžius bei kietakūnių lazerinių sistemų kaupinimui [183]. Mokslinėje literatūroje galima rasti įvairių GRLR elementų formavimo technologijų. Tai: neutronų spinduliavimas [184], cheminis nusodinimas iš garų fazės [185], jonų pakeitimas ir implantacija [186], kopolimerizacija iš skirtingų monomerų [187] ir terminė [188], UV [189], dalinė [190] bei difuzinė polimerizacija [191]. Visais minėtais atvejais yra ribojama GRLR elementų geometrinė forma, išskyrus tik šiais metais išspausdintą publikaciją [192]. Antra vertus, iš ankstesnių skyrių žinome, kad būtent TLR technologija išsiskiria galimybe formuoti 3D objektus, kurių geometrinė forma yra ribojama tik eksperimentatoriaus vaizduotės. Natūraliai kyla klausimas, galbūt TLR technologija galime realizuoti ir GRLR elementus. Atsakymų į šį bei kitus klausimus ieškoma šiame skyriuje. Iš anksto prasitarsime, kad indukuotas lūžio rodiklio pokytis priklauso nuo cheminių polimerų savybių. Dėl to šį skyrių pradėsime nuo polimero pirmtako monomerų konversijos tyrimo Ramano spektroskopijos metodu, o vėliau grįšime ir prie gradientinės optikos formavimo.

5.1 Monomerų konversijos tyrimas Ramano spektroskopijos metodu

Siekiant molekuliniu lygiu suprasti, kaip TLR eksperimentinės sąlygos lemia suformuotų darinių mechanines savybės, buvo tiriamos polimerinių darinių cheminės savybės diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSC) [193], Furjė infraraudonųjų spindulių transformacinės (FTIR) [194], koherentinės anti-Stokso Ramano sklaidos (CARS) [195] ir Ramano spektroskopijos [196, 197] metodais. Palyginti su kitais metodais, pastarasis išsiskiria aukšta spektrine skyra, nereikalauja specialaus bandinio paruošimo ir nesukelia nepageidaujamo bandinių ardymo. Dėl šių priežasčių Ramano mikrospektroskopijos metodas (žr. 2.6.3 poskyrį) buvo pasirinktas įvertinti vieną svarbiausių polimerų cheminių savybių – monomerų konversiją (MK). Pagal apibrėžimą ji parodo polimerizacijos reakcijos metu sueikvotų dvigubų jungčių tarp anglies atomų procentinę dalį. Monomerų konversijos nederėtų painioti su polimerizacijos laipsniu. Nors šie dydžiai yra tiesiogiai susiję, tačiau polimerizacijos laipsnis parodo besikartojančių grandžių skaičių polimere.

5.1.1 Ramano sklaidos spektrų analizė

Norint nustatyti ryšį tarp monomerų konversijos ir TLR eksperimentinių sąlygų (vidutinės lazerio galios ir bandinio transliavimo greičio), Ramano mikrospektroskopijos eksperimentams TLR metodu buvo suformuotas $15 \times 15 \times 10 \ \mu\text{m}^3$ matmenų stačiakampių gretasienių masyvas. Vidutinė galia buvo keičiama 20–220 μ W intervale (tai atitinka 0,28–3,11 TW/cm² spinduliuotės intensyvumą), o bandinio transliavimo greitis – nuo 0,05 mm/s iki 5 mm/s. Visiems dariniams parinktas 200 nm skersinis transliavimo žingsnis ir 250 nm išilginis. Suformuoto masyvo ir vieno iš gretasienių atvaizdai, užregistruoti SEM, pateikti 5.1 paveiksle (a ir b).



5.1 pav. Suformuoto stačiakampių gretasienių masyvo (a) ir vieno iš jų padidintas atvaizdas, užregistruotas SEM (b); neeksponuotos polimero pirmtako plėvelės Ramano spektras (c) ir pastoviu 2,5 mm/s greičiu suformuotų stačiakampių gretasienių Ramano spektrų kitimo priklausomybė nuo formavimui naudotos vidutinės lazerio galios (d).

Pirmiausia aptarkime paveiksle pavaizduotą (c) neeksponuotos SZ2080 polimero pirmtako plėvelės Ramano spektrą, kuriame galima išskirti tris juostas. Pirmoji juosta, kai bangos skaičius yra 1593 cm $^{-1}$, yra susijusi su IRG fotoiniciatoriaus aromatinio žiedo virpesiu, antroji – esant 1640 $\rm cm^{-1}$, atitinka metakrilinės grupės C=C valentinį virpesį, o trečioji juosta – esant 1714 cm⁻¹, atitinka karbonilo grupės C=O valentinį virpesį. Pasižiūrėkime, kaip taikant TLR metoda keičiasi pastoviu 2.5 mm/s greičiu ir kintama galia suformuotu darinių (gretasienių) Ramano spektrai. Iš paveikslo (d) matome, kad juosta, kai bangos skaičius lygus 1593 cm $^{-1}$, igyja mėlynaji poslinki, o intensyvumas mažėja, kai darinių formavimo galia didėja. Tai rodo aplinkos pasikeitima polimerizacijos reakcijos metu. Kai bangos skaičius yra 1640 cm⁻¹, juostos intensyvumas, kaip ir buvo galima tikėtis, taip pat mažėja. Tai patvirtina, kad polimerizacijos iniciacijos ir grandinės augimo metu yra nutraukiami metakrilinės grupės dvigubieji ryšiai tarp anglies atomų (žr. 2.7 pav. 2.1.2 poskyryje). Be to, esant bangos skaičiui 1714 cm⁻¹, juostos intensyvumas truputi sumažėja, tačiau tuo pačiu metu jos pusplotis padidėja. Dėl to karbonilo grupės juostos integralinis intensyvumas nekinta. Atsižvelgę į tai, galime teigti, kad ši grupė tiesiogiai nedalyvauja polimerizacijos reakcijoje. Todėl šios juostos integralini intensyvuma galime naudoti kaip atraminę vertę apskaičiuojant monomerų konversiją. Išnagrinėta Ramano spektrų evoliucija kokybiškai atitinka ir kitomis eksperimentinėmis salygomis suformuotų darinių spektrinę evoliucija, keičiasi tik kiekybiniai parametrai (poslinkis, intensyvumas ir pusplotis).

5.1.2 Liuminescencijos signalo gesinimo įtaka

Norėdami kiekybiškai įvertinti monomerų konversiją, pirmiausia pasižiūrėkime, kokią įtaką matavimo rezultatams daro nuolatinė bandinių eksponavimo lazerio spinduliuote trukmė prieš registruojant Ramano sklaidos spektrus. Ar ekspozicijos metu negeneruojami nauji radikalai ir nevyksta polimerizacijos reakcija po darinių formavimo etapo? Norint atsakyti į šį klausimą, reikia patikrinti dvi sąlygas: 1) Ramano sklaidos spektruose turi neatsirasti ir (arba) neišnykti naujos juostos ir 2) santykinis juostų intensyvumas turi nekisti. Pažiūrėkime, ar mūsų atveju šios dvi sąlygos yra tenkinamos. 5.2 paveiksle (a) yra pateikti 100 μ W galia ir 2,5 mm/s greičiu suformuoto gretasienio Ramano spektrai, užregistruoti skirtingais ekspozi-

cijos trukmės atvejais. Akivaizdu, kad spektrai nekinta keičiant ekspozicijos trukmę, o liuminescencijos fonas, kaip ir galima buvo tikėtis, stipriai sumažėja pirmosiomis minutėmis, tačiau vėliau kitimas tampa nebe toks akivaizdus. Kiekybinis liuminescencijos fono sumažėjimo įvertinimas pateiktas 5.2 paveiksle (b). Abscisių ašyje atidėta ekspozicijos trukmė, o ordinačių – C=C juostos atėmus fono lygį ir fono esant 1510 cm $^{-1}$ vertei intensyvumų santykis $I_{\rm C=C}/I_{fonas}$. Kaip matyti, santykis didėja pagal eksponentinę funkciją ir tampa pastovus po maždaug 30 min. Šis taškas žymi ribinę ekspozicijos verte, reikiama efektyviam liuminescencijos fono užgesinimui. Matome, kad pirmoji sąlyga yra tenkinama. O kaip antroji? Norėdami tai patikrinti, nubraižykime C=C ir C=O juostų intensyvumų santykio $I_{\rm C=C}/I_{\rm C=O}$ priklausomybę nuo ekspozicijos trukmės ir aproksimuokime eksperimentinius taškus tiesine funkcija (c). Šis santykis yra pastovus nepriklausomai nuo ekspozicijos trukmės ir svyruoja ± 0.03 nuo vidutinės vertės. Toks intensyvumų santykio kitimas lemia ± 1.3 % monomerų konversijos paklaidą, kuri, kaip vėliau įsitikinsime, gerai atitinka eksperimentinius rezultatus. Remiantis šiais rezultatais, galima teigti, kad liuminescencijos fono gesinimas lazerio spinduliuote neiškraipo matavimo rezultatų. Verta pastebėti, kad netgi labai maži priemaišų kiekiai medžiagose (10^{-6} eilės) lemia liuminescencija, kurios intensyvumas yra gerokai didesnis negu Ramano sklaidos signalas, ir iš dalies jį užgožia. Taigi, užgesinus liuminescencijos foną yra padidinamas signalo ir triukšmo santykis bei sumažinamos matavimo paklaidos.



5.2 pav. a) 100 μ W galia ir 2,5 mm/s greičiu suformuoto mikrodarinio Ramano sklaidos spektrai, gauti įvairioms ekspozicijos trukmės vertėms; b) C=C juostos atėmus foną ir fono esant 1510 cm⁻¹ vertei; c) C=C ir C=O juostų intensyvumo santykių priklausomybės nuo liuminescencijos gesinimo trukmės.

5.1.3 Monomerų konversijos rezultatai

Monomerų konversija buvo apskaičiuota naudojant užregistruotus Ramano sklaidos spektrus ir lyginant metakrilinės grupės C=C juostos integralinio intensyvumo $S_{C=C}$ kitimą su atraminiu karbonilo grupės C=O juostos intensyvumu $S_{C=O}$ prieš ir po polimerizacijos:

$$MK = \left[1 - \left(\frac{S_{p(C=C)}/S_{p(C=O)}}{S_{n(C=C)}/S_{n(C=O)}}\right)\right] \times 100;$$
(5.1)

čia indeksai p ir n atitinkamai žymi lazerio spinduliuote eksponuotus ir neeksponuotus bandinius [198]. Iš trijų nepriklausomų matavimų gauti rezultatai apibendrinti 5.3 paveiksle (a). Jame atidėta MK priklausomybė nuo vidutinės gretasienių formavimo lazerio galios ir bandinio transliavimo greičio. Galima išskirti dvi tendencijas: 1) esant pastoviam greičiui (v = const) SZ2080 polimero MK auga didėjant lazerio galiai (MK $\rightarrow max$, kai $P \rightarrow max$) ir 2) esant pastoviai galiai (P = const) MK didėja, kai greitis artėja į nulį (MK $\rightarrow max$, kai $v \rightarrow min$). Apibendrindami galime tarti, kad MK priklauso nuo ekspozicijos dozės, kuri yra tiesiogiai proporcinga vidutinei lazerio galiai ir atvirkščiai proporcinga transliavimo greičiui: $D \propto P^N/v$. Be to, maksimali MK vertė sumažėja nuo \approx 70 iki \approx 50 %, kai transliavimo greitis padidėja nuo 0,05 mm/s iki 5 mm/s. Teoriškai tokia priklausomybė



5.3 pav. a) Monomerų konversijos priklausomybės nuo vidutinės lazerio galios (intensyvumo) ir formavimo greičio; b) galios ir ekspozicijos trukmės. Ištisinės linijos yra tiesinės aproksimacijos, kurių polinkio kampas parodo sugerties eilę N, brūkšninės linijos – skaičiavimų rezultatai, atitinkantys vieno ir dviejų fotonų sugertį.

buvo numatyta [194] publikacijos autorių, tačiau ji nebuvo eksperimentiškai patvirtinta. Palyginę su kitų autorių darbais [194, 196], matome, kad mūsų atveju pasiekta maksimali MK vertė (≈ 70 %) yra artima jų publikuotiems rezultatams (atitinkamai ≈ 75 ir ≈ 80 %). Tikslumo dėlei reikėtų pastebėti, kad praktiškai neįmanoma pasiekti 100 % monomerų konversijos vertės. Nagrinėdami šį reiškinį, turime atsižvelgti ir į molekulių difuziją. Polimerizacijos reakcijos metu radikalai jungiasi vieni su kitais ir formuojasi neapibrėžtos geometrinės formos išsidraikęs polimero tinklas, kuris riboja molekulių difuziją. Kai monomerų konversija artėja link maksimumo, tikimybė vienai molekulei susitikti su kita mažėja, nes jų galimybė laisvai judėti yra apribota polimerinio tinklo. Dar sykį žvilgtelėję į bandymu metu gautą priklausomybę, galime matyti, kad nė vienu atveju monomerų konversijos vertė neįsisotina, nors šis efektas yra aprašytas [196] publikacijoje. Šį neatitikimą galėjo lemti skirtingos eksperimentinės sąlygos ar skirtingos medžiagų savybės.

5.1.4 Polimerizacijos mechanizmai

Prisiminkime 1.3 skyrelyje aprašytus polimerizacijos aktyvacijos mechanizmus. Buvome užsiminę, kad polimerizacijos reakcija aktyvuojama dėl netiesinės sugerties [58,61,64] ir (arba) griūtinės jonizacijos [63]. Pirmuoju atveju teigiama, kad TLR metu sukaupta ekspozicijos dozė yra tiesiogiai proporcinga impulso energijai ir lazerio pasikartojimo dažniui: $D \propto E_p^N f$, čia E_p yra impulso energija, išreiškiama vidutine galia, f – pasikartojimo dažnis, o rodiklis N parodo sugerties eilę. Vadinasi, varijuojant vidutinę galią ir (arba) ekspozicijos trukmę (pasikartojimo dažnį arba bandinio transliavimo greiti $v = (2\omega_0)/t$) galima tiesiogiai ivertinti sugerties eile. Be to, kaip teigia [196] publikacijos autoriai, ta pati ekspozicijos dozė lemia panašių matmenų suformuotos linijos plotį. Panašiai samprotaudami galime manyti, kad mūsų atveju ta pati ekspozicijos dozė turi lemti ir panašią MK vertę. Tokiu atveju, remiantis $D \propto P^N t$ sąryšiu, monomerų konversijos priklausomybės nuo vidutinės galios ir ekspozicijos trukmės kreivės polinkio kampas parodytų rodiklį N. Mūsų atveju gauti rezultatai pateikti 5.3 paveiksle (b). Tiesinės eksperimentinių taškų aproksimacijos visais atvejais rodo trijų fotonų sugerties procesą, vidutinė vertė $\langle N \rangle = 3.01 \pm 0.05$. Tame pačiame paveiksle palyginimui pavaizduotos ir vieno (N = 1) bei dviejų (N = 2) fotonų sugerties procesus atitinkančios teorinės kreivės. Verta paminėti, kad IRG fotoiniciatoriumi legiruoto SZ2080 polimero pirmtako sugerties maksimumas yra apie 390 nm bangos ilgio vertę. Tai atitinka dviejų fotonų sugerties procesą, kai TLR naudojamo lazerio emituojamas bangos ilgis yra 515 nm. Čia verta priminti, kad apskaičiuojant monomerų konversiją yra įvertinamas metakrilinės grupės C=C jungties juostos intensyvumas, kurios sugertis iš tiesų yra gerokai pasislinkusi į trumpesniųjų bangų pusę, palyginti su IRG legiruoto SZ2080 sugertimi. Pavyzdžiui, elektronų pluošto litografijai naudojamo PMMA polimero, kurio kinetinę grandinę sudaro pasikartojančios metakrilato grupės $C_5O_2H_8$, sugerties maksimumas yra apie 220 nm bangos ilgio vertę [138]. Šiuo atveju trijų fotonų sugertis esant 515 nm bangos ilgiui yra tikėtina. Atsižvelgę į išnagrinėtus reiškinius, galime daryti prielaida, kad trijų fotonų sugerties procesas kyla dėl SZ2080 polimero pirmtake metakrilatinių grupių, o fotoiniciatoriaus įtaka yra nežymi. Šios prielaidos tiesiogiai koreliuoja su publikacijomis, kuriose demonstruojami TLR eksperimentai FI nelegiruotuose polimerų pirmtakuose [61, 63, 64, 67]. Tačiau jiems patvirtinti reikia išsamesnių tyrimų, kurie šioje disertacijoje nenagrinėjami.

5.2 Indukuotojo lūžio rodiklio pokyčio tyrimas

Prieš tai esančiame skyriuje išsiaiškinome TLR eksperimentinių sąlygų įtaką SZ2080 polimero cheminėms savybėms, o dabar pabandykime šias savybes susieti su lūžio rodikliu. Pirmiausia norėjome nustatyti plačiausią monomerų konversijos intervalą (Δ MK₁ \approx 54 %) atitinkančių darinių lūžio rodiklį keisdami transliavimo greitį ir išlaikydami pastovią formavimo galią. Šis atvejis atitinka 60 µW galią ir 0,05 – 2,5 mm/s intervale kintantį greitį (žr. 5.3 pav., a). Tačiau darinių formavimo metu pastebėjome, kad jie linkę atsitiktinai sproginėti mažiausiu greičiu (v < 0,06 mm/s) transliuojamose srityse, o didžiausiu greičiu (v > 2,4 mm/s) suformuotos sritys susitraukia po bandinių ryškinimo. Dėl to lūžio rodikliui nustatyti pasirinkti kiti TLR parametrai: 40 µW galia ir 0,05 – 1 mm/s intervale kintantis greitis (Δ MK₂ \approx 45 %). Be to, lūžio rodikliui įvertinti vietoj stačiakampių gretasienių pasirinktas keturkampių prizmių su viena nuožulnia plokštuma modelis (a = l = 40 µm, b = 40 µm ir h = 10 µm). Vienos iš prizmių atvaizdas, užregistruotas SEM, pateiktas 5.4 paveiksle (a). Iš jo matyti,



5.4 pav. a) 40 μW galia ir 1 mm/s greičiu suformuotos keturkampės prizmės atvaizdas, užregistruotas SEM. b) Interferencinės linijos, susidariusios dėl šviesos sklidimo pro prizmę ir orą, užregistruotos KSĮ.

kad viršutinę ribą atitinkančiais parametrais (v = 1 mm/s ir $P = 40 \text{ }\mu\text{W}$) suformuotos prizmės paviršius yra lygus ir be defektų.

Norint įvertinti kiekvienos suformuotos prizmės absoliutųjį lūžio rodiklį, buvo surinkta optinė sistema. Ji sudaryta iš Maikelsono interferometro (žr. 2.4 skyrelį ir 2.9 pav., c). Atsižvelgę į tai, kad lazerio pluošto intesyvumas yra susijęs su jo faze, lūžio rodiklį galime užrašyti taip:

$$n = \frac{\varphi \lambda}{2\pi h};\tag{5.2}$$

čia h yra prizmės aukštis, o $\varphi = \Delta d/d$ (Δd – interferencinių linijų santykinis poslinkis, nulemtas lazerio pluošto sklidimo per prizmę, ir d – interferencinių linijų periodas). Iš 5.2 lygties matyti, kad lūžio rodiklis yra tiesiogiai proporcingas poslinkiui, normuotam į 2π , ir atvirkščiai proporcingas aukščiui. Žinodami šiuos parametrus, galime apskaičiuoti lūžio rodiklį. Tipinis KSĮ užregistruotas interferencinis vaizdas, kuriame akivaizdžiai matyti interferencinių juostelių išlinkimas, pateiktas 5.4 paveiksle (b). Remiantis šiais rezultatais ir optiniu profilometru išmatuotu darinių aukščiu, buvo apskaičiuoti skirtingais parametrais ($P = 40 \ \mu W$, $v = 0.05 \ mm/s$, $0.1 \ mm/s$, 0,25 mm/s, 0,5 mm/s ir 1 mm/s) suformuotų penkių prizmių lūžio rodikliai. Apibendrinti eksperimentinių matavimų duomenys pateikti 5.1 lentelėje. Matome, kad atsižvelgdami į TLR eksperimentines sąlygas galime suformuoti darinius, kurių lūžio rodiklis skiriasi $\Delta n = n_1 - n_5 = (1,16 \pm 0,12) \times$ 10^{-2} verte. Gauti rezultatai gerai atitinka kitu metodu nustatytą SZ2080 polimero lūžio rodiklį esant 633 nm bangos ilgiui: n = 1,504 [106]. Be to, mūsų apskaičiuotas lūžio rodiklio pokytis yra tos pačios eilės kaip ir UV

5.1 lentelė Monomerų konversijos ir lūžio rodiklio priklausomybė nuo suminės ekspozicijos dozės $D_{ak.} = D_i \times S$ tiesioginio lazerinio rašymo metodu formuojant prizmes 40 μ W galia ir kintamu greičiu; čia D_i yra impulso dozė, o S – impulsų skaičius.

Nr.	$v, \mathrm{mm/s}$	$D_{ak.}, J/cm^2$	MK, %	n
n_1	$0,\!05$	304	$50{,}3\pm2{,}0$	$1{,}5112 \pm 0{,}0010$
n_2	0,1	152	$34{,}8\pm1{,}4$	$1{,}5099 \pm 0{,}0010$
n_3	$0,\!25$	61	$23{,}1\pm3{,}6$	$1{,}5061 \pm 0{,}0015$
n_4	$0,\!5$	30	$10{,}4\pm2{,}7$	$1{,}5046 \pm 0{,}0011$
n_5	1	15	$5,5\pm3,1$	$1,\!4996\pm0,\!0012$

spinduliuote eksponuotų HONP "Ormocer" plėvelių prieš ir po kaitinimo: $\Delta n = (1,12 \pm 0,20) \times 10^{-2} [105]$. Iš 5.1 lentelės nesunku įžvelgti, kad lūžio rodiklis tiesiogiai koreliuoja su monomerų konversija – Pirsono (*Pearson*) koreliacijos koeficientas $r_{xy} = 0,94$. Vadinasi, kuo daugiau C=C jungčių yra sueikvojama radikalų susidarymui ir kinetinės grandinės augimui, tuo didesnis formuojamo darinio lūžio rodiklis. Apibendrinus galime padaryti išvadą, kad TLR technologija suformuotų darinių lūžio rodiklis priklauso nuo ekspozicijos dozės ir nėra pastovus dydis.

5.3 Gradientinio lūžio rodiklio optinių elementų formavimas

Atsižvelgus į praeito skyrelio bandymų rezultatus, buvo sudarytas gradientinio lūžio rodiklio $50 \times 50 \times 5 \ \mu\text{m}^3$ matmenų elemento modelis, kurio formavimo algoritmą matome 5.5 paveiksle (a). Lazerio pluoštas skenuojamas pirmyn ir atgal *Oy* ašimi, o bandinys transliuojamas jai statmena *Ox* ašimi. Formavimo metu ekspozicijos dozė yra didinama nuo kraštinės padėties (atitinka $x = -25 \ \mu\text{m}$ ašies padėtį) link centro ($x = 0 \ \mu\text{m}$) ir po to vėl mažinama iki pradinės vertės ($x = +25 \ \mu\text{m}$). Dėl praktinių sumetimų ekspozicijos dozė buvo varijuojama bandinio transliavimo greičiu, o ne vidutine lazerio galia. Kraštinės padėtys buvo transliuojamos didžiausiu greičiu $v_1 = 1,05 \ \text{mm/s}$, kuris tiesiškai mažinamas artėjant link centrinės bandinio dalies iki $v_m = 0,05 \ \text{mm/s}$; čia m = 125. Ekspozicijos dozė kinta tik viena kryptimi (abscisių ašimi), todėl tikimasi, kad ir lūžio rodiklis kis tik ta pačia kryptimi, o kita bus pastovus. Skersinis ir išilginis transliavimo žingsniai parinkti tie patys, kaip ir ankstesniuose eksperimentuose:


5.5 pav. Gradientinio lūžio rodiklio lęšio formavimo algoritmas (a) ir jo atvaizdas, užregistruotas SEM (b); čia $v_1 = 1,05$ mm/s, o $v_m = 0,05$ mm/s (m = 125).

atitinkamai 200 nm ir 250 nm. Šiuo algoritmu suformuoto GRLR elemento atvaizdas, užregistruotas SEM, pateiktas 5.5 paveiksle (b). Iš šio atvaizdo galime spręsti, kad suformuotas darinys yra nedeformuotas dėl susitraukimo efekto. Kraštinių santykiai x ir y ašių kryptimis centrinėje ir periferinėje dalyse yra atitinkamai $l_x/l'_x = 0,997$ ir $l_y/l'_y = 0,994$. Be to, paviršius taip pat yra nepakitęs – nematyti jokių polimero sprogimo (kibirkščiavimo) efektų, pasireiškiančių TLR formavimo metu, sukeltų defektų.

Optiniu profilometru išmatuotas suformuoto gradientinio lūžio rodiklio elemento profilis ir jo nuokrypis nuo idealiai plokščio paviršiaus pavaizduotas 5.6 paveiksle. Iš grafikų matyti, kad GRLR elementas yra plokščias tiek išilgai x ašies (a), tiek ir išilgai y ašies (b). Žinoma, kad lazerio spinduliuote paveiktos srities matmenys išilgai ir skersai pluošto sklidimo krypties priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo ir yra aproksimuojamos šiomis



5.6 pav. Gradientinio lęšio aukščio (ištisinės linijos) ir nuokrypio nuo idealiai plokščio paviršiaus (brūkšninės linijos) profiliai išilgai x (a ir c) ir y (b ir d) ašių.

funkcijomis [199]:

$$D = w_0 \sqrt{2 \frac{1}{N} ln\left(\frac{I}{I_{sl}}\right)} \quad \text{ir} \quad L = 2z_R \sqrt{\left(\frac{I}{I_{sl}}\right)^{1/N} - 1}.$$
 (5.3)

Dėl to iš pirmo žvilgsnio keista, kad ekspozicijos dozės variacija išilgai abscisių ašies nelemia profilio formos. Čia reikia paminėti, kad darinių formavimui medžiaga buvo paruošta liejimo-sukimo metodu. Sukant bandinį 5000 aps./min dažniu 30 s, dėl išcentrinės jėgos poveikio susidarė apie 5,1 μ m storio tolygi polimero pirmtako plėvelė. Taigi, transliuojant bandinį išilgai z ašies didesniu atstumu nei polimero pirmtako plėvelės aukštis, lazerio spinduliuote yra paveikiamas visas medžiagos tūris. Dėl to, kad ir koks būtų ekspozicijos dozės skirstinis, suformuoto elemento profilis visąlaik bus plokščias. Nuokrypis nuo idealiai plokščio paviršiaus buvo įtrauktas apskaičiuojant lūžio rodiklio paklaidas.

Iš 5.7 paveikslo matyti, kaip pasiskirsto lūžio rodiklis TLR technologija suformuotame GRLR elemente išilgai abiejų ašių. Vienareikšmiškai lūžio rodiklis yra pastovus paklaidų ribose išilgai y ašies, tačiau išilgai x ašies jis yra kintamas. Be to, n(x) funkcija yra simetrinė x = 0 padėties atžvilgiu ir gali būti aproksimuojama dviem tiesinėmis funkcijomis: $n(x) = n_0 + k_1 x$, kai x < 0, ir $n(x) = n_0 + k_2 x$, kai x > 0. Atsižvelgę į bandymų metu gautą priklausomybę, galime teigti, kad 5.5 paveiksle (b) pavaizduotas elementas iš tiesų yra gradientinio lūžio rodiklio lęšis, kurio lūžio rodiklio pokytis yra lygus $\Delta n = (1,54 \pm 0,11) \times 10^{-2}$. Šio lęšio lūžio rodiklis kinta tik viena kryptimi, todėl jį galima priskirti prie lateralinių GRLR elementų, kurie,



5.7 pav. TLR metodu suformuoto GRLR lęšio lūžio rodiklio pasiskirstymas išilgai x ir y ašių. Ištisinė linija yra dviejų tiesinių funkcijų aproksimacija: $n(x) = n_0 + k_1 x$, kai x < 0, ir $n(x) = n_0 + k_2 x$, kai x > 0 $(n_0 = 1.5159 \pm 0.0004, k_1 = (6.78 \pm 0.37) \times 10^{-4}$ ir $k_2 = (-5.93 \pm 0.37) \times 10^{-4})$.

iš optinio veikimo perspektyvos, yra panašūs į cilindrinius lęšius. Prisiminę, kad atskirai suformuotų trapecijų lūžio rodiklio pokytis yra lygus $\Delta n = (1,16 \pm 0,12) \times 10^{-2}$, pastebėsime, kad šios vertės skiriasi 25 %. Tikėtina, kad formuojant GRLR lęšį ekspozicijos dozės gradientas lemia molekulių difuziją link didžiausios gradiento vertės, t. y. centrinės lęšio dalies, ir lokalų lūžio rodiklio padidėjimą, juo labiau kad trapecijų ir lęšio mažiausios lūžio rodiklio vertės yra panašios: atitinkamai $n = 1,4996 \pm 0,0012$ ir $n = 1,5009 \pm 0,0010$.

5.4 Apibendrinimas

Šiame skyriuje Ramano mikrospektroskopijos ir interferenciniais metodais buvo tyrinėjamos TLR technologija iš hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako SZ2080 suformuotų darinių cheminės ir optinės savybės bei jų tarpusavio saryšis. Empiriškai ištirta monomerų konversijos ir lūžio rodiklio priklausomybė nuo TLR eksperimentinių sąlygų: vidutinės lazerio galios ir bandinio transliavimo greičio. Nustatyta, kad monomerų konversija kinta intervale nuo 6 iki 68 %, o indukuojamas lūžio rodiklio pokytis gali siekti iki $\Delta n = (1.54 \pm 0.11) \times 10^{-2}$ nagrinėtomis eksperimentinėmis salvgomis. Šie rezultatai gali būti vertingi tiek eksperimentatoriams, tiek ir inžinieriams, modeliuojantiems bei tyrinėjantiems optines sistemas. Be to, nagrinėdami monomerų konversijos priklausomybę nuo TLR ekspozicijos dozės, nustatėme, kad lazerio spinduliuotės ir polimero pirmtako sąveikos metu vyksta triju fotonų sugertis. Tai papildo šiuo metu plačiai nagrinėjamą ir diskutuotina polimerizacijos mechanizmų tematiką. Taip pat nustatyta, kad lūžio rodiklio pokytis tiesiogiai priklauso nuo polimerizacijos reakcijos metu sueikvojamų C=C jungčių, t. y. monomerų konversijos. Tai leidžia pirmą kartą pademonstruoti, kad TLR technologija galima formuoti tiksliai derinamo lūžio rodiklio pasiskirstymo elementus, kurie gali būti panaudoti šviesos valdymui mikrometriniame lygmenyje.

Išvados

Pirmasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

- Eksperimentiniai lazerio spinduliuote indukuotos pažaidos tyrimai, naudojant Nd:YAG ir Yb:KGV lazerinėmis sistemomis generuojamus impulsus, atskleidė, kad hibridinio polimero SZ2080 optinio atsparumo slenkstinis energijos tankis yra apie 20 J/cm² nanosekundžių trukmės impulsų matavimo sąlygomis (1064 nm ir 532 nm, 11 ns ir 6,2 ns, 50 Hz) ir kinta 0,1–0,6 J/cm² intervale femtosekundžių trukmės impulsų matavimo sąlygomis (1030 nm ir 515 nm, 343 fs, 50 kHz).
- 2. Tiriant fotoiniciatoriaus įtaką SZ2080 polimero optiniam atsparumui daugiašūviu (S–į–1) režimu, nustatyta, kad fundamentinio lazerio spinduliuotės bangos ilgio atveju (1064 nm ir 1030 nm) nano- ir femtosekundžių trukmės impulsų matavimo sąlygomis jis neturi pastebimos įtakos. Antrosios harmonikos bangos ilgio atveju (532 nm ir 515 nm) tomis pačiomis matavimo sąlygomis slenkstinis pažaidos energijos tankis sumažėja 10 kartų nuo 13,67 J/cm² iki 1,44 J/cm² nanosekundžių trukmės impulsų atveju ir 2 kartus nuo 0,13 J/cm² iki 0,06 J/cm² femtosekundžių trukmės impulsų atveju. Šias tendencijas paaiškina fotoiniciatoriaus konjuguotų ryšių sistemos sąlygotas energijos skirtumo tarp pagrindinės ir žemiausiosios sužadintosios būsenų sumažėjimas.
- 3. Nagrinėjant įvairių klasių polimerų (SZ2080, OrmoComp, SU-8, PDMS ir PMMA) optinį atsparumą, minėtomis sąlygomis nustatyta, kad nanosekundžių trukmės impulsų atveju sočiųjų polimerų (SZ2080, PDMS ir PMMA) slenkstinė pažaidos energijos tankio vertė yra didesnė nei konjuguotųjų polimerų (SU-8 ir OrmoComp). Femtosekundžių trukmės impulsų atveju pažaidos slenkstis esant antrajai lazerio spinduliuotės harmonikai (515 nm) priklauso nuo polimerų sugerties juostos krašto padėties. Kai sistemos sužadinimui reikiamas fotonų skaičius padi-

dėja nuo dviejų iki trijų, pažaidos slenkstis padidėja nuo $\approx 0,65~{\rm J/cm^2}$ iki $\approx 0,9~{\rm J/cm^2}.$

Antrasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

- 4. Tiesioginio lazerinio rašymo sistema, sudaryta iš Yb:KGV lazerio spinduliuotės šaltinio (300 fs, 515 nm, 200 kHz), didelės eigos linijinio poslinkio stalų ir galvanometrinio skenerio, taikant koncentrinių apskritimų ir spiralių algoritmus 0,1–0,5 TW/cm² intensyvumu buvo suformuoti šie singuliariosios ir trūkiosios geometrinių formų optiniai elementai ir jų masyvai mikrometriniame lygmenyje:
 - a) 30 μm skersmens, 5°, 10° ir 15° pagrindo kampo bei 2,5 μm kreivumo spindulio viršūnės aštrumo kūginiai lęšiai ir iš jų sudaryti šešiakampio formos 100 % užpildą siekiantys masyvai;
 - b) 80 μm skersmens ir 1, 2, 3 bei 4 topologinio krūvio spiralinės fazinės plokštelės;
 - c) 100 μm skersmens monolitiniai bifunkciniai elementai, sudaryti iš 5°, 10° arba 15° pagrindo kampo kūginių lęšių ir 1, 2 arba 3 topologinio krūvio spiralinių fazinių plokštelių;
 - d) hibridiniai elementai, sudaryti iš 15° pagrindo kampo kūginio lęšio bei 40 µm skersmens asferinio lęšio ir integruoti ant vienamodžio optinio šviesolaidžio siekiant optimizuoti MOK elementų gamybą ant šviesolaidžių.
- 5. Tiriant amplitudines ir fazines Gauso funkcijos pavidalo He-Ne lazerio pluošto, sklindančio pro minėtus elementus, savybes nustatyta, kad šiais elementais artimajame lauke yra generuojami optiniai sūkuriai, taip pat nulinės bei pirmosios eilės Gauso ir Beselio pluoštai. Jie turi šiems pluoštams būdingąsias savybes: sklidimo invariantiškumą, fazės singuliarumą, žiedinį intensyvumo skirstinį, gretimų žiedų priešfazį, nulinį intensyvumą centrinėje pluošto dalyje, Beselio zonos ir centrinės smailės skersmens priklausomybę nuo kūginio lęšio pagrindo kampo. Šiuos eksperimentinius rezultatus patvirtina skaitmeninio modeliavimo rezultatai.

Trečiasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

- 6. Ramano mikrospektroskopijos metodu tiriant tiesioginio lazerinio rašymo būdu suformuotų mikrodarinių cheminių savybių priklausomybę nuo TLR parametrų (vidutinės lazerio galios 20–220 µW intervale ir transliavimo greičio 0,05–5 mm/s intervale), nustatyta, kad monomerų konversija kinta nuo 6 iki 68 % ir tiesiogiai priklauso nuo lazerio spinduliuotės ekspozicijos dozės, kuri yra lazerio vidutinės galios trečiojo laipsnio funkcija: $D \propto P^3 t$.
- 7. Interferencijos metodu įvertinus skirtingas monomerų konversijos vertes (nuo 6 iki 50 %) atitinkančių ir TLR technologija suformuotų mikrodarinių lūžio rodiklį nustatyta, kad jis skiriasi, o jo pokytis priklauso nuo formavimo parametrų (ekspozicijos dozės) ir gali siekti iki $\Delta n = (1,16 \pm 0,12) \times 10^{-2}$. Tai rodo, kad suformuotų mikrodarinių absoliučioji lūžio rodiklio vertė tiesiogiai priklauso nuo polimerizacijos reakcijos metu sueikvojamų C=C cheminių ryšių skaičiaus.
- 8. Pirmą kartą pademonstruota, kad hibridiniame polimero pirmtake SZ2080 tiesioginio lazerinio rašymo metodu, tolygiai varijuojant lazerio spinduliuotės suminę ekspozicijos dozę nuo 14 J/cm² iki 304 J/cm², galima formuoti gradientinio lūžio rodiklio mikrooptinius elementus, kurių lūžio rodiklio pokytis siekia iki $\Delta n = (1,54 \pm 0,11) \times 10^{-2}$.

Bibliografinis aprašas

- 1. J. P. Graff and M. L.-C. Wu, The Nokia Lumia 1020 smartphone as a 41-megapixel photomicroscope, Histopathology **64** (7), 1044–1045 (2014).
- 2. O. Homburg, D. Hauschild, and V. Lissotschenko, Manufacturing and application of micro-optics, Optik & Photonik **3** (4), 48–52 (2008).
- 3. S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, Opt. Lett. **22** (2), 132 (1997).
- R. Guo, S. Xiao, X. Zhai, J. Li, A. Xia, and W. Huang, Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization, Opt. Express 14 (2), 810–816 (2006).
- 5. S. Sinzinger and J. Jahns, *Microoptics*, 2nd ed. (Wiley-VCH, 2003).
- 6. H. Zappe, *Fundamentals of micro-optics*, 1st ed. (Cambridge University Press, 2010).
- K. Iga, Y. Kokobun, and M. Oikawa, Fundamentals of microoptics, 1st ed. (New York Academic Press, 1984).
- 8. R. Hooke, Micrographia: some physiological descriptions of minute bodies by magnifying glasses, 1st ed. (London: J. Martyn and J. Allestry, 1665).
- 9. L. d' Auria, J. Huignard, A. Roy, and E. Spitz, Photolithographic fabrication of thin film lenses, Opt. Commun. 5 (4), 232–235 (1972).
- T. Fujita, H. Nishihara, and J. Koyama, Fabrication of micro lenses using electron-beam lithography, Opt. Lett. 6 (12), 613 (1981).
- K. Iga, M. Oikawa, S. Misawa, J. Banno, and Y. Kokubun, Stacked planar optics: an application of the planar microlens, Appl. Opt. 21 (19), 3456 (1982).
- D. Daly, R. F. Stevens, M. C. Hutley, and N. Davies, The manufacture of microlenses by melting photoresist, J. Meas. Sci. Technol. 1 (8), 759–766 (1990).
- R. Voelkel, Micro-optics: From high-end to mass-market, Optik & Photonik 4 (4), 36–40 (2009).
- R. Voelkel, Wafer-scale micro-optics fabrication, Adv. Opt. Techn. 1 (3) (2012).

- 15. http://www.history-of-the-microscope.org/anton-van-leeuwenhoekmicroscopehistory.php.
- 16. D. Wu, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, J. Jiao, H. Xia, J.-F. Song, and H.-B. Sun, 100% fill-factor aspheric microlens arrays (AMLA) with sub-20-nm precision, IEEE Photon. Technol. Lett. **21** (20), 1535–1537 (2009).
- Q.-D. Chen, X.-F. Lin, L.-G. Niu, D. Wu, W.-Q. Wang, and H.-B. Sun, Dammann gratings as integratable micro-optical elements created by laser micronanofabrication via two-photon photopolymerization, Opt. Lett. 33 (21), 2559–2561 (2008).
- W. Yue, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, and X. Wang, Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced raman scattering, J. Micro. Microeng. 22 (12), 125007 (2012).
- M. Mizoshiri, H. Nishiyama, T. Kawahara, J. Nishii, and Y. Hirata, SiO₂-based hybrid diffractive-refractive lenses fabricated by femtosecond laser-assisted micromachining, Appl. Phys. Express 1, 127001 (2008).
- M. B. Stern, Fabricating binary optics: Process variables critical to optical efficiency, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (6), 3117 (1991).
- Y. Oppliger, P. Sixt, J. Stauffer, J. Mayor, P. Regnault, and G. Voirin, One-step 3D shaping using a gray-tone mask for optical and microelectronic applications, Microelectron. Eng. 23 (1-4), 449–454 (1994).
- 22. M. T. Gale, Fabrication of continuous-relief micro-optical elements by direct laser writing in photoresists, Opt. Eng **33** (11), 3556 (1994).
- 23. T. Fujita, H. Nishihara, and J. Koyama, Blazed gratings and fresnel lenses fabricated by electron-beam lithography, Opt. Lett. 7 (12), 578 (1982).
- N. K. Sheridon, Production of blazed gratings, Appl. Phys. Lett. 12 (9), 316 (1968).
- 25. E. Stankevičius, Periodinių mikrodarinių formavimas polimeruose ir jų savybių modifikavimas interferencinės litografijos ir fotoįskiepijimo metodais. (Daktaro disertacija, Vilnius, 2014).
- 26. G. Hatakoshi, M. Kawachi, K. Terashima, Y. Uematsu, A. Amano, and K. Ueda, Grating axicon for collimating Čerenkov radiation waves, Opt. Lett. 15 (23), 1336–1338 (1990).
- 27. H. M. Phillips, Excimer-laser-produced nanostructures in polymers, Opt. Eng. **32** (10), 2424 (1993).
- 28. S. M. Eaton, M. L. Ng, R. Osellame, and P. R. Herman, High refractive index contrast in fused silica waveguides by tightly focused, high-repetition rate femtosecond laser, J. Non-Cryst. Solids 357 (11-13), 2387–2391 (2011).
- L. R. Harriott, R. E. Scotti, K. D. Cummings, and A. F. Ambrose, Micromachining of integrated optical structures, Appl. Phys. Lett. 48 (25), 1704 (1986).

- S. Biehl, R. Danzebrink, P. Oliveira, and M. Aegerter, J. Sol-Gel Sci. Techn. 13 (1/3), 177–182 (1998).
- 31. http://luxexcel.com/net.
- 32. L. Qiao, F. He, C. Wang, Y. Cheng, K. Sugioka, and K. Midorikawa, A microfluidic chip integrated with a microoptical lens fabricated by femtosecond laser micromachining, Appl. Phys. A 102 (1), 179–183 (2010).
- 33. M. Göppert-Mayer, Über elementarakte mit zwei quantensprüngen, Annalen der Physik **401** (3), 273–294 (1931).
- W. Denk, J. Strickler, and W. Webb, Two-photon laser scanning fluorescence microscopy, Science 248 (4951), 73–76 (1990).
- 35. C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, T. Baldacchini, and R. A. Farrer, Multiphoton fabrication, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (33), 6238–6258 (2007).
- S. Maruo and J. Fourkas, Recent progress in multiphoton microfabrication, Laser Photonics Rev. 2 (1-2), 100–111 (2008).
- K.-S. Lee, R. H. Kim, D.-Y. Yang, and S. H. Park, Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization, Prog. Polym. Sci. 33 (6), 631–681 (2008).
- 38. S.-H. Park, D.-Y. Yang, and K.-S. Lee, Two-photon stereolithography for realizing ultraprecise three-dimensional nano/microdevices, Laser Photonics Rev. **3** (1-2), 1–11 (2009).
- 39. M. Farsari and B. N. Chichkov, Materials processing: Two-photon fabrication, Nature Photon. **3** (8), 450–452 (2009).
- 40. G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch, and M. Wegener, Three-dimensional nanostructures for photonics, Adv. Funct. Mater. **20** (7), 1038–1052 (2010).
- 41. Y.-L. Zhang, Q.-D. Chen, H. Xia, and H.-B. Sun, Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing, Nano Today 5 (5), 435–448 (2010).
- 42. M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, and S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances, Phys. Rep. **533** (1), 1–31 (2013).
- X. Zhou, Y. Hou, and J. Lin, A review on the processing accuracy of two-photon polymerization, AIP Advances 5 (3), 030701 (2015).
- 44. Y. Li, Y. Yu, L. Guo, S. Wu, C. Chen, L. Niu, A. Li, and H. Yang, High efficiency multilevel phase-type fresnel zone plates produced by two-photon polymerization of SU-8, J. Opt. **12** (3), 035203 (2010).
- 45. E. Brasselet, M. Malinauskas, A. Žukauskas, and S. Juodkazis, Photopolymerized microscopic vortex beam generators: Precise delivery of optical orbital angular momentum, Appl. Phys. Lett. 97 (21), 211108 (2010).

- 46. M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, and R. Gadonas, A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, J. Opt. **12** (3), 035204 (2010).
- 47. J. H. Atwater, P. Spinelli, E. Kosten, J. Parsons, C. Van Lare, J. Van de Groep, J. Garcia de Abajo, A. Polman, and H. A. Atwater, Microphotonic parabolic light directors fabricated by two-photon lithography, Appl. Phys. Lett. **99** (15), 151113 (2011).
- 48. http://www.nanoscribe.de/en/.
- 49. http://www.femtika.lt.
- 50. http://www.wophotonics.com.
- 51. http://www.newport.com/.
- 52. http://multiphoton.net.
- 53. http://www.e-lasers.com.
- 54. http://www.femtoprint.ch.
- 55. M. Haruna, S. Yoshida, H. Toda, and H. Nishihara, Laser-beam writing system for optical integrated circuits, Appl. Opt. **26** (21), 4587 (1987).
- 56. H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems, J. Lightwave Technol. **21** (3), 624–633 (2003).
- S. Maruo and K. Ikuta, Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization, Appl. Phys. Lett. 76 (19), 2656 (2000).
- 58. M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm, Appl. Phys. Lett. **97** (22), 221102 (2010).
- 59. I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, and C. Andraud, Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser, Opt. Lett. **27** (15), 1348 (2002).
- M. Malinauskas, P. Danilevičius, and S. Juodkazis, Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses, Opt. Express 19 (6), 5602–5610 (2011).
- J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, and M. Wegener, Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate, Opt. Express 21 (22), 26244– 26260 (2013).
- T. Baldacchini, S. Snider, and R. Zadoyan, Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses, Opt. Express 20 (28), 29890–29899 (2012).
- M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, and S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photopolymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, Opt. Express 18 (10), 10209–10221 (2010).

- 64. P. Mueller, M. Thiel, and M. Wegener, 3D direct laser writing using a 405 nm diode laser, Opt. Lett. **39** (24), 6847–6850 (2014).
- J. B. Mueller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann, and M. Wegener, Insitu local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing, Appl. Phys. Lett. **103** (12), 123107 (2013).
- J. B. Mueller, J. Fischer, F. Mayer, M. Kadic, and M. Wegener, Polymerization kinetics in three-dimensional direct laser writing, Adv. Mater. 26 (38), 6566–6571 (2014).
- S. Rekštytė, M. Malinauskas, and S. Juodkazis, Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds, Opt. Express 21 (14), 17028–17041 (2013).
- 68. M. Farsari, M. Vamvakaki, and B. N. Chichkov, Multiphoton polymerization of hybrid materials, J. Opt. **12** (12), 124001 (2010).
- J.-F. Xing, X.-Z. Dong, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, N. Takeyasu, T. Tanaka, and S. Kawata, Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency, Appl. Phys. Lett. **90** (13), 131106 (2007).
- A. Ostendorf and B. N. Chichkov, Two-photon polymerization: A new approach to micromachining-femtosecond lasers enable microfabrication with resolution beyond the diffraction limit., Photonics Spectra 40 (10), 72–81 (2006).
- 71. Q.-D. Chen, D. Wu, L.-G. Niu, J. Wang, X.-F. Lin, H. Xia, and H.-B. Sun, Phase lenses and mirrors created by laser micronanofabrication via two-photon photopolymerization, Appl. Phys. Lett. **91** (17), 171105 (2007).
- 72. H. Xia, W.-Y. Zhang, F.-F. Wang, D. Wu, X.-W. Liu, L. Chen, Q.-D. Chen, Y.-G. Ma, and H.-B. Sun, Three-dimensional micronanofabrication via two-photon-excited photoisomerization, Appl. Phys. Lett. **95** (8), 083118 (2009).
- 73. X.-F. Lin, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, T. Jiang, W.-Q. Wang, and H.-B. Sun, Mask-free production of integratable monolithic micro logarithmic axicon lenses, J. Light. Tech. 28 (8), 1256–1260 (2010).
- 74. J. K. Gansel, M. Latzel, A. Frolich, J. Kaschke, M. Thiel, and M. Wegener, Tapered gold-helix metamaterials as improved circular polarizers, Appl. Phys. Lett. **100** (10), 101109 (2012).
- 75. M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, and et al., Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization, J. Opt. **12** (12), 124010 (2010).
- 76. D. Wu, S.-Z. Wu, L.-G. Niu, Q.-D. Chen, R. Wang, J.-F. Song, H.-H. Fang, and H.-B. Sun, High numerical aperture microlens arrays of close packing, Appl. Phys. Lett. 97 (3), 031109 (2010).
- 77. C.-Y. Liao, M. Bouriauand, P. L. Baldeck, J.-C. Léon, C. Masclet, and T.-T. Chung, Two-dimensional slicing method to speed up the fabrica-

tion of micro-objects based on two-photon polymerization, Appl. Phys. Lett. **91** (3), 033108 (2007).

- 78. L.-G. Niu, D. Wang, T. Jiang, S.-Z. Wu, A.-W. Li, and J.-F. Song, High fill-factor multilevel Fresnel zone plate arrays by femtosecond laser direct writing, Opt. Commun. 284 (3), 777–781 (2011).
- 79. C. Liberale, G. Cojoc, P. Candeloro, G. Das, F. Gentile, F. De Angelis, and E. Di Fabrizio, Micro-optics fabrication on top of optical fibers using two-photon lithography, IEEE Photon. Technol. Lett. 22 (7), 474–476 (2010).
- 80. M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Zukauskas, K. Belazaras, V. Purlys, M. Rutkauskas, G. Bickauskaite, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, and etal., Femtosecond laser fabrication of hybrid micro-optical elements and their integration on the fiber tip, Proc. SPIE **7716** (2010).
- H. E. Williams, D. J. Freppon, S. M. Kuebler, R. C. Rumpf, and M. A. Melino, Fabrication of three-dimensional micro-photonic structures on the tip of optical fibers using SU-8, Opt. Express 19 (23), 22910–22922 (2011).
- 82. V. Melissinaki, M. Farsari, and S. Pissadakis, A fiber-endface, fabry– perot vapor microsensor fabricated by multiphoton polymerization, IEEE J. Sel. Top. Quantum. **21** (4), 1–10 (2015).
- 83. Z. Xie, S. Feng, P. Wang, L. Zhang, X. Ren, L. Cui, T. Zhai, J. Chen, Y. Wang, X. Wang, and etal., Demonstration of a 3D radar-like SERS sensor micro- and nanofabricated on an optical fiber, Adv. Opt. Mater. (2015).
- 84. H. Wang, Z. Xie, M. Zhang, H. Cui, J. He, S. Feng, X. Wang, W. Sun, J. Ye, P. Han, and etal., A miniaturized optical fiber microphone with concentric nanorings grating and microsprings structured diaphragm, Opt. Las. Technol., in press (2015).
- 85. D. Wu, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, J.-N. Wang, J. Wang, R. Wang, H. Xia, and H.-B. Sun, Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices, Lab Chip 9 (16), 2391 (2009).
- 86. D. Wu, L.-G. Niu, S.-Z. Wu, J. Xu, K. Midorikawa, and K. Sugioka, Ship-in-a-bottle femtosecond laser integration of optofluidic microlens arrays with center-pass units enabling coupling-free parallel cell counting with a 100% success rate, Lab Chip **15** (6), 1515–1523 (2015).
- 87. D. Wu, J. Xu, L.-G. Niu, S.-Z. Wu, K. Midorikawa, and K. Sugioka, In-channel integration of designable microoptical devices using flat scaffold-supported femtosecond-laser microfabrication for couplingfree optofluidic cell counting, Light Sci. Appl. 4 (1), e228 (2015).
- 88. H. Zeng, P. Wasylczyk, G. Cerretti, D. Martella, C. Parmeggiani, and D. S. Wiersma, Alignment engineering in liquid crystalline elastomers: Free-form microstructures with multiple functionalities, Appl. Phys. Lett. 106 (11), 111902 (2015).

- 89. M. Nawrot, I. Zinkiewicz, B. Włldarczyk, and P. Wasylczyk, Transmission phase gratings fabricated with direct laser writing as color filters in the visible, Opt. Express **21** (26), 31919 (2013).
- I. Zinkiewicz, J. Haberko, and P. Wasylczyk, Highly asymmetric near infrared light transmission in an all-dielectric grating-on-mirror photonic structure, Opt. Express 23 (4), 4206 (2015).
- 91. Z.-N. Tian, L.-J. Wang, Q.-D. Chen, T. Jiang, L. Qin, L.-J. Wang, and H.-B. Sun, Beam shaping of edge-emitting diode lasers using a single double-axial hyperboloidal micro-lens, Opt. Lett. 38 (24), 5414 (2013).
- 92. L. Kuna, C. Sommer, F. Reil, J. R. Krenn, P. Hartmann, P. Pachler, H. Hoschopf, and F. P. Wenzl, Femtosecond laser processing as a versatile tool for advanced solid state lighting sources: From efficacy enhancement to colour temperature control, Appl. Surf. Sci. 258 (23), 9213–9217 (2012).
- 93. Q.-S. Li, L.-J. Wang, Z.-N. Tian, X.-F. Lin, T. Jiang, J. Zhang, X. Zhang, J.-H. Zhao, A.-W. Li, and L. Qin, Direct integration of aspherical microlens on vertical-cavity surface emitting laser emitting surface for beam shaping, Opt. Commun. **300**, 269–273 (2013).
- 94. Y. Hu, Y. Chen, J. Ma, J. Li, W. Huang, and J. Chu, High-efficiency fabrication of aspheric microlens arrays by holographic femtosecond laser-induced photopolymerization, App. Phys. Lett. 103 (14), 141112 (2013).
- 95. L. Yang, A. El-Tamer, U. Hinze, J. Li, Y. Hu, W. Huang, J. Chu, and B. N. Chichkov, Parallel direct laser writing of micro-optical and photonic structures using spatial light modulator, Opt. Laser. Eng. 70, 26–32 (2015).
- 96. T. Bückmann, N. Stenger, M. Kadic, J. Kaschke, A. Frölich, T. Kennerknecht, C. Eberl, M. Thiel, and M. Wegener, Tailored 3D mechanical metamaterials made by dip-in direct-laser-writing optical lithography, Adv. Mater. 24 (20), 2710–2714 (2012).
- 97. Z. Li, J. Torgersen, A. Ajami, S. Mühleder, X. Qin, W. Husinsky, W. Holnthoner, A. Ovsianikov, J. Stampfl, and R. Liska, Initiation efficiency and cytotoxicity of novel water-soluble two-photon photoinitiators for direct 3D microfabrication of hydrogels, RSC Adv. 3 (36), 15939–15946 (2013).
- 98. K. Obata, A. El-Tamer, L. Koch, U. Hinze, and B. N. Chichkov, Highaspect 3D two-photon polymerization structuring with widened objective working range (WOW-2PP), Light Sci. Appl. 2 (12), e116 (2013).
- 99. A. S. Quick, A. de losSantos Pereira, M. Bruns, T. Bückmann, C. Rodriguez-Emmenegger, M. Wegener, and C. Barner-Kowollik, Rapid thiol-yne-mediated fabrication and dual postfunctionalization of micro-resolved 3D mesostructures, Adv. Funct. Mater. (2015).
- 100. Pranešimas spaudai: http://www.nanoscribe.de .

- 101. K. K. Seet, S. Juodkazis, V. Jarutis, and H. Misawa, Feature-size reduction of photopolymerized structures by femtosecond optical curing of SU-8, Appl. Phys. Lett. **89** (2), 024106 (2006).
- 102. J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, and M. Popall, Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic organic hybrid materials for applications in photonics, Opt. Lett. 28 (5), 301– 303 (2003).
- 103. E. Käpylä, T. Sedlačík, D. B. Aydogan, J. Viitanen, F. Rypaček, and M. Kellomäki, Direct laser writing of synthetic poly(amino acid) hydrogels and poly(ethylene glycol) diacrylates by two-photon polymerization, Mater. Sci. Eng.: C 43, 280–289 Oct (2014).
- 104. S. Turunen, E. Käpylä, K. Terzaki, J. Viitanen, C. Fotakis, M. Kellomäki, and M. Farsari, Pico- and femtosecond laser-induced crosslinking of protein microstructures: evaluation of processability and bioactivity, Biofabrication 3 (4), 045002 (2011).
- 105. J. Li, B. Jia, and M. Gu, Engineering stop gaps of inorganic-organic polymeric 3D woodpile photonic crystals with post-thermal treatment, Opt. Express 16 (24), 20073–20080 (2008).
- 106. A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for twophoton polymerization microfabrication, ACS Nano 2 (11), 2257–2262 (2008).
- 107. Z.-P. Liu, Y. Li, Y.-F. Xiao, B.-B. Li, X.-F. Jiang, Y. Qin, X.-B. Feng, H. Yang, and Q. Gong, Direct laser writing of whispering gallery microcavities by two-photon polymerization, Appl. Phys. Lett. **97** (21), 211105 (2010).
- 108. A. Žukauskas, M. Malinauskas, and E. Brasselet, Monolithic generators of pseudo-nondiffracting optical vortex beams at the microscale, Appl. Phys. Lett. **103** (18), 181122 (2013).
- 109. M. D. Turner, M. Saba, Q. Zhang, B. P. Cumming, G. E. Schröder-Turk, and M. Gu, Miniature chiral beamsplitter based on gyroid photonic crystals, Nature Photon 7 (10), 801–805 (2013).
- 110. A. Matei, J. Schou, S. Canulescu, M. Zamfirescu, C. Albu, B. Mitu, E. Buruiana, T. Buruiana, C. Mustaciosu, I. Petcu, and etal., Functionalized ormosil scaffolds processed by direct laser polymerization for application in tissue engineering, Appl. Surf. Sci. 278, 357–361 (2013).
- 111. F. Serra, S. M. Eaton, R. Cerbino, M. Buscaglia, G. Cerullo, R. Osellame, and T. Bellini, Nematic liquid crystals embedded in cubic microlattices: Memory effects and bistable pixels, Adv. Funct. Mater. 23 (32), 3990–3994 (2013).
- 112. C. Schizas, V. Melissinaki, A. Gaidukeviciute, C. Reinhardt, C. Ohrt, V. Dedoussis, B. N. Chichkov, C. Fotakis, M. Farsari, and D. Karalekas, On the design and fabrication by two-photon polymerization of

a readily assembled micro-valve, Int. J. Adv. Manuf. Tech. $\mathbf{48}$ (5-8), 435–441 (2009).

- 113. Q. Sun, S. Juodkazis, N. Murazawa, V. Mizeikis, and H. Misawa, Freestanding and movable photonic microstructures fabricated by photopolymerization with femtosecond laser pulses, J. Micromech. Microeng. 20 (3), 035004 (2010).
- 114. A. Žukauskas, M. Malinauskas, L. Kontenis, V. Purlys, D. Paipulas, M. Vengris, and R. Gadonas, Organic dye doped microstructures for optically active functional devices fabricated via two-photon polymerization technique, Lith. J. Phys. 50 (1), 55–61 (2010).
- 115. I. Sakellari, A. Gaidukeviciute, A. Giakoumaki, D. Gray, C. Fotakis, M. Farsari, M. Vamvakaki, C. Reinhardt, A. Ovsianikov, and B. N. Chichkov, Two-photon polymerization of titanium-containing sol-gel composites for three-dimensional structure fabrication, Appl. Phys. A 100 (2), 359–364 (2010).
- 116. M. Malinauskas, A. Gaidukevičiūtė, V. Purlys, A. Žukauskas, I. Sakellari, E. Kabouraki, A. Candiani, D. Gray, S. Pissadakis, R. Gadonas, A. Piskarskas, C. Fotakis, M. Vamvakaki, and M. Farsari, Direct laser writing of microoptical structures using a Ge-containing hybrid material, Metamaterials 5 (2-3), 135–140 (2011).
- 117. M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, and R. Gadonas, Twophoton polymerization for fabrication of three-dimensional micro- and nanostructures over a large area, Proc. SPIE **72040C**, 7204 (2009).
- 118. ISO 21254-2:2011. Lasers and laser-related equipment-Test methods for laser-induced damage threshold-Part 2: Threshold determination, (2011).
- 119. A. Melninkaitis, M. Ščiuka, G. Batavičiūtė, J. Mirauskas, S. Bucka, and V. Sirutkaitis, Automated test station for characterization of optical resistance with ultrashort pulses at multikilohertz repetition rates, Proc. SPIE **8530**, 85301M (2012).
- 120. G. Batavičiūtė, P. Grigas, L. Smalakys, and A. Melninkaitis, Revision of laser-induced damage threshold evaluation from damage probability data, Rev. Sci. Instrum. 84 (4), 045108 (2013).
- 121. S. H. Park, S. H. Lee, D.-Y. Yang, H. J. Kong, and K.-S. Lee, Subregional slicing method to increase three-dimensional nanofabrication efficiency in two-photon polymerization, Appl. Phys. Lett. 87 (15), 154108 (2005).
- 122. K. Takada, H.-B. Sun, and S. Kawata, Improved spatial resolution and surface roughness in photopolymerization-based laser nanowriting, Appl. Phys. Lett. 86 (7), 071122 (2005).
- 123. A. Žukauskas, M. Malinauskas, C. Reinhardt, B. N. Chichkov, and R. Gadonas, Closely packed hexagonal conical microlens array fabricated by direct laser photopolymerization, Appl. Opt. 51 (21), 4995– 5003 (2012).

- 124. R. Srinivasan, B. Braren, D. E. Seeger, and R. W. Dreyfus, Photochemical cleavage of a polymeric solid: details of the ultraviolet laser ablation of poly(methyl methacrylate) at 193 nm and 248 nm, Macromolecules 19 (3), 916–921 (1986).
- 125. A. Serafetinides, C. Skordoulis, M. Makropoulou, and A. Kar, Picosecond and subpicosecond visible laser ablation of optically transparent polymers, Appl. Surf. Sci. 135 (1-4), 276–284 (1998).
- 126. J. Krüger, S. Martin, H. Mädebach, L. Urech, T. Lippert, A. Wokaun, and W. Kautek, Femto- and nanosecond laser treatment of doped polymethylmethacrylate, Appl. Surf. Sci. 247 (1-4), 406–411 (2005).
- 127. J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mater. Res. Bull. **3** (1), 37–46 (1968).
- 128. P. Gecys, E. Markauskas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, I. Repins, and C. Beall, Ultrashort pulsed laser induced material lift-off processing of CZTSe thin-film solar cells, Sol. Energy 102, 82–90 (2014).
- 129. M. Domke, S. Rapp, M. Schmidt, and H. P. Huber, Ultra-fast movies of thin-film laser ablation, Appl. Phys. A **109** (2), 409–420 (2012).
- 130. E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. T. Tikhonchuk, Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: Confined microexplosion and void formation, Phys. Rev. B 73 (21), 214101 (2006).
- 131. Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces, J. Opt. Soc. Am. B 5 (3), 648–659 (1988).
- 132. Y. Xu, B. Zhang, W. Hao Fan, D. Wu, and Y. Han Sun, Sol-gel broadband anti-reflective single-layer silica films with high laser damage threshold, Thin Solid Films **440** (1-2), 180–183 (2003).
- 133. Y. Guo, X. Zu, X. Jiang, X. Yuan, S. Xu, B. Wang, and D. Tian, Experimental research of laser-induced damage of the monolayer ZrO₂ PVD and solgel films, Opt. Laser Technol. **40** (5), 677–681 (2008).
- 134. Q. Zhang, J. Shen, J. Wang, G. Wu, and L. Chen, Sol-gel derived ZrO₂-SiO₂ highly reflective coatings, Int. J. Inorg. Mater. 2 (4), 319– 323 (2000).
- 135. Y. Guo, X. Zu, B. Wang, X. Jiang, X. Yuan, and H. Lv, Preparation of sol–gel ZrO₂–SiO₂ highly reflective multilayer films and laser-induced damage threshold characteristic, Optik **122** (13), 1140–1142 (2011).
- 136. X. Li, M. Gross, B. Oreb, and J. Shen, Increased laser-damage resistance of sol-gel silica coating by structure modification, J. Phys. Chem. C 116 (34), 18367–18371 (2012).
- 137. A. Žukauskas, M. Malinauskas, A. Kadys, G. Gervinskas, G. Seniutinas, S. Kandasamy, and S. Juodkazis, Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization, Opt. Express **21** (6), 6901–6909 (2013).

- 138. A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, T. Jukna, A. Melninkaitis, and M. Malinauskas, Characterization of photopolymers used in laser 3D micro/nanolithography by means of laser-induced damage threshold (LIDT), Opt. Mater. Express 4 (8), 1601–1616 (2014).
- 139. C. W. Carr, H. B. Radousky, and S. G. Demos, Wavelength dependence of laser-induced damage: Determining the damage initiation mechanisms, Phys. Rev. Lett. **91** (12), 127402 (2003).
- 140. M. Jupe, L. Jensen, K. Starke, D. Ristau, A. Melninkaitis, R. Grigonis, and V. Sirutkaitis, Quantized behavior of fs-LIDT in dielectric layers, Proc. SPIE **5647** (2005).
- 141. B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses, Phys. Rev. Lett. 74 (12), 2248–2251 (1995).
- 142. A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou, Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration, Phys. Rev. Lett. 82 (19), 3883–3886 (1999).
- 143. S. Juodkazis, A. Rode, E. Gamaly, S. Matsuo, and H. Misawa, Recording and reading of three-dimensional optical memory in glasses, Appl. Phys. B 77 (2-3), 361–368 (2003).
- 144. S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa, Twophoton lithography of nanorods in SU-8 photoresist, Nanotechnology 16 (6), 846–849 (2005).
- 145. J. Fischer and M. Wegener, Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit, Laser Photon. Rev. 7 (1), 22–44 (2012).
- 146. R. J. DeVoe, H. W. Kalweit, C. A. Leatherdale, and T. R. Williams, Voxel shapes in two-photon microfabrication, Proc. SPIE 4797, 310– 316 (2003).
- 147. D. McGloin and K. Dholakia, Bessel beams: Diffraction in a new light, Contemp. Phys. 46 (1), 15–28 (2005).
- 148. J. Durnin, J. J. Miceli, and J. H. Eberly, Diffraction-free beams, Phys. Rev. Lett. 58 (15), 1499–1501 (1987).
- 149. O. Brzobohatý, T. Čižmár, and P. Zemánek, High quality quasi-Bessel beam generated by round-tip axicon, Opt. Express 16 (17), 12688– 12700 (2008).
- 150. T. Čižmár, Optical traps generated by non-traditional beams. (Ph.D. thesis, Brno, 2006).
- 151. J. Arlt, K. Dholakia, L. Allen, and M. J. Padgett, The production of multiringed Laguerre–Gaussian modes by computer-generated holograms, J. Modern Opt. 45 (6), 1231–1237 (1998).
- 152. J. F. Nye and M. V. Berry, Dislocations in wave trains, Proc. R. Soc. A 336 (1605), 165–190 (1974).
- 153. M. Prasciolu, F. Tamburini, G. Anzolin, E. Mari, M. Melli, A. Carpentiero, C. Barbieri, and F. Romanato, Fabrication of a threedimensional optical vortices phase mask for astronomy by means of

electron-beam lithography, Microelectron. Eng. **86** (4-6), 1103–1106 (2009).

- 154. D. Wildanger, J. Bückers, V. Westphal, S. W. Hell, and L. Kastrup, A sted microscope aligned by design, Opt. Express 17 (18), 16100–16110 (2009).
- 155. H. He, M. E. J. Friese, N. R. Heckenberg, and H. Rubinsztein-Dunlop, Direct observation of transfer of angular momentum to absorptive particles from a laser beam with a phase singularity, Phys. Rev. Lett. 75 (5), 826–829 (1995).
- 156. G. Bautista, M. J. Romero, G. Tapang, and V. R. Daria, Parallel two-photon photopolymerization of microgear patterns, Opt. Commun. 282 (18), 3746–3750 (2009).
- 157. M. Harris, C. Hill, and J. Vaughan, Optical helices and spiral interference fringes, Opt. Commun. **106** (4-6), 161–166 (1994).
- 158. H. Lin and M. Gu, Creation of diffraction-limited non-Airy multifocal arrays using a spatially shifted vortex beam, Appl. Phys. Lett. 102 (8), 084103 (2013).
- 159. M. Beresna, M. Gecevičius, P. G. Kazansky, and T. Gertus, Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass, Appl. Phys. Lett. **98** (20), 201101 (2011).
- 160. M. Beijersbergen, R. Coerwinkel, M. Kristensen, and J. Woerdman, Helical-wavefront laser beams produced with a spiral phaseplate, Opt. Commun. 112 (5-6), 321–327 (1994).
- 161. S. Khonina, V. Kotlyar, M. Shinkaryev, V. Soifer, and G. Uspleniev, The phase rotor filter, J. Modern Opt. **39** (5), 1147–1154 (1992).
- 162. C. Jun, K. Deng-Feng, G. Min, and F. Zhi-Liang, Generation of optical vortex using a spiral phase plate fabricated in quartz by direct laser writing and inductively coupled plasma etching, Chinese Phys. Lett. 26 (1), 014202 (2009).
- 163. K. Sueda, G. Miyaji, N. Miyanaga, and M. Nakatsuka, Laguerre-Gaussian beam generated with a multilevel spiral phase plate for high intensity laser pulses, Opt. Express **12** (15), 3548–3553 (2004).
- 164. S. S. R. Oemrawsingh, J. A. W. van Houwelingen, E. R. Eliel, J. P. Woerdman, E. J. K. Verstegen, J. G. Kloosterboer, and G. W. 't Hooft, Production and characterization of spiral phase plates for optical wavelengths, Appl. Opt. 43 (3), 688–694 (2004).
- 165. W. C. Cheong, W. M. Lee, X.-C. Yuan, L.-S. Zhang, K. Dholakia, and H. Wang, Direct electron-beam writing of continuous spiral phase plates in negative resist with high power efficiency for optical manipulation, Appl. Phys. Lett. 85 (23), 5784 (2004).
- 166. G. Knäner, S. Parkin, T. A. Nieminen, V. L. Y. Loke, N. R. Heckenberg, and H. Rubinsztein-Dunlop, Integrated optomechanical microelements, Opt. Express 15 (9), 5521–5530 (2007).

- 167. X.-F. Lin, G.-Q. Hu, Q.-D. Chen, L.-G. Niu, Q.-S. Li, A. Ostendorf, and H.-B. Sun, A light-driven turbine-like micro-rotor and study on its light-to-mechanical power conversion efficiency, Appl. Phys. Lett. 101 (11), 113901 (2012).
- 168. V. V. Kotlyar, A. A. Almazov, S. N. Khonina, V. A. Soifer, H. Elfstrom, and J. Turunen, Generation of phase singularity through diffracting a plane or Gaussian beam by a spiral phase plate, J. Opt. Soc. Am. A 22 (5), 849–861 (2005).
- 169. F. Gori, G. Guattari, and C. Padovani, Bessel-Gauss beams, Opt. Commun. 64 (6), 491–495 (1987).
- 170. S. Khonina, V. Kotlyar, V. Soifer, M. Shinkaryev, and G. Uspleniev, Trochoson, Opt. Commun. 91 (3-4), 158–162 (1992).
- 171. V. V. Kotlyar, A. A. Kovalev, R. V. Skidanov, O. Y. Moiseev, and V. A. Soifer, Diffraction of a finite-radius plane wave and a Gaussian beam by a helical axicon and a spiral phase plate, J. Opt. Soc. Am. A 24 (7), 1955–1964 (2007).
- 172. S. Feng, S. Darmawi, T. Henning, P. J. Klar, and X. Zhang, A miniaturized sensor consisting of concentric metallic nanorings on the end facet of an optical fiber, Small 8 (12), 1937–1944 (2012).
- 173. M. Haque, K. K. C. Lee, S. Ho, L. A. Fernandes, and P. R. Herman, Chemical-assisted femtosecond laser writing of lab-in-fibers, Lab Chip 14 (19), 3817–3829 (2014).
- 174. G. Eisenstein and D. Vitello, Chemically etched conical microlenses for coupling single-mode lasers into single-mode fibers, Appl. Opt. 21 (19), 3470–3474 (1982).
- 175. R. Bachelot, C. Ecoffet, D. Deloeil, P. Royer, and D.-J. Lougnot, Integration of micrometer-sized polymer elements at the end of optical fibers by free-radical photopolymerization, Appl. Opt. 40 (32), 5860– 5871 (2001).
- 176. M. Prasciolu, P. Candeloro, R. Kumar, L. Businaro, E. D. Fabrizio, D. Cojoc, S. Cabrini, C. Liberale, and V. Degiorgio, Fabrication of diffractive optical elements on-fiber for photonic applications by nanolitography, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (6B), 4177–4180 (2003).
- 177. W. Chen, W. Han, D. C. Abeysinghe, R. L. Nelson, and Q. Zhan, Generating cylindrical vector beams with subwavelength concentric metallic gratings fabricated on optical fibers, J. Opt. **13** (1), 015003 (2010).
- 178. J. K. Kim, J. Kim, K. Oh, I.-B. Sohn, W. Shin, H. Y. Choi, and B. Lee, Fabrication of micro Fresnel zone plate lens on a mode-expanded hybrid optical fiber using a femtosecond laser ablation system, IEEE Photon. Technol. Lett. **21** (1), 21–23 (2009).
- 179. K.-R. Kim, S. Chang, and K. Oh, Refractive microlens on fiber using UV-curable fluorinated acrylate polymer by surface-tension, IEEE Photon. Technol. Lett. 15 (8), 1100–1102 (2003).

- 180. G.-J. Kong, J. Kim, H.-Y. Choi, J. E. Im, B.-H. Park, U.-C. Paek, and B. H. Lee, Lensed photonic crystal fiber obtained by use of an arc discharge, Opt. Lett. **31** (7), 894–896 (2006).
- 181. L. Maigytė, V. Purlys, J. Trull, M. Peckus, C. Cojocaru, D. Gailevičius, M. Malinauskas, and K. Staliunas, Flat lensing in the visible frequency range by woodpile photonic crystals, Opt. Lett. 38 (14), 2376–2378 (2013).
- 182. V. Purlys, Trimačiai fotoniniai kristalai: formavimas ir taikymas chromatinių bei erdvinių šviesos savybių valdymui. (Daktaro disertacija, Vilnius, 2015).
- 183. F. Träger (Editor), Handbook of Lasers and Optics, 2nd ed. (Springer, New York, 2007).
- 184. P. Sinai, Correction of optical aberrations by neutron irradiation, Appl. Opt. 10 (1), 99–104 (1971).
- 185. M. A. Pickering, R. L. Taylor, and D. T. Moore, Gradient infrared optical material prepared by a chemical vapor deposition process, Appl. Opt. 25 (19), 3364–3372 (1986).
- 186. S. Ohmi, H. Sakai, Y. Asahara, S. Nakayama, Y. Yoneda, and T. Izumitani, Gradient-index rod lens made by a double ion-exchange process, Appl. Opt. 27 (3), 496–499 (1988).
- 187. Y. Ohtsuka and T. Sugano, Studies on the light-focusing plastic rod 14: GRIN rod of CR-39-trifluoroethyl methacrylate copolymer by a vapor-phase transfer process, Appl. Opt. 22 (3), 413–417 (1983).
- 188. J.-H. Liu, P.-C. Yang, and Y.-H. Chiu, Fabrication of highperformance, gradient-refractive-index plastic rods with surfmercluster-stabilized nanoparticles, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 44 (20), 5933–5942 (2006).
- 189. J.-H. Liu and Y.-H. Chiu, Process equipped with a sloped UV lamp for the fabrication of gradient-refractive-index lenses, Opt. Lett. 34 (9), 1393–1395 (2009).
- 190. Y. Koike, Y. Sumi, and Y. Ohtsuka, Spherical gradient-index sphere lens, Appl. Opt. 25 (19), 3356–3363 (1986).
- 191. C. Ye and R. R. McLeod, Grin lens and lens array fabrication with diffusion-driven photopolymer, Opt. Lett. **33** (22), 2575–2577 (2008).
- 192. A. C. Urness, K. Anderson, C. Ye, W. L. Wilson, and R. R. McLeod, Arbitrary grin component fabrication in optically driven diffusive photopolymers, Opt. Express 23 (1), 264–273 (2015).
- 193. J. Kloosterboer and G. Lijten, Thermal and mechanical analysis of a photopolymerization process, Polymer **28** (7), 1149–1155 (1987).
- 194. K. Cicha, Z. Li, K. Stadlmann, A. Ovsianikov, R. Markut-Kohl, R. Liska, and J. Stampfl, Evaluation of 3D structures fabricated with twophoton-photopolymerization by using FTIR spectroscopy, Appl. Phys. 110 (6), 064911 (2011).

- 195. T. Baldacchini, M. Zimmerley, C.-H. Kuo, E. O. Potma, and R. Zadoyan, Characterization of microstructures fabricated by two-photon polymerization using coherent anti-stokes raman scattering microscopy, J. Phys. Chem. B **113** (38), 12663–12668 (2009).
- 196. F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte, and A. Tünnermann, Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100 nm feature sizes by two-photon polymerization, Laser Appl. 24 (4), 042014 (2012).
- 197. L. J. Jiang, Y. S. Zhou, W. Xiong, Y. Gao, X. Huang, L. Jiang, T. Baldacchini, J.-F. Silvain, and Y. F. Lu, Two-photon polymerization: investigation of chemical and mechanical properties of resins using Raman microspectroscopy, Opt. Lett. **39** (10), 3034–3037 (2014).
- 198. L. E. Silva Soares, A. A. Martin, and A. L. Barbosa Pinheiro, Degree of conversion of composite resin: A Raman study, J. Clin. Laser Med. Surg. 21 (6), 357–362 (2003).
- 199. K. K. Seet, V. Jarutis, S. Juodkazis, and H. Misawa, Nanofabrication by direct laser writing and holography, Proc. SPIE 6050, 60500S (2005).

Gyvenimo aprašymas

Asmeninė informacija

Vardas, pavardė	Albertas Žukauskas
Adresas	M. Marcinkevičiaus 15 – 4, Vilnius
El. paštas	albertaszukauskas@gmail.com
Gimimo vieta	Molėtai, Lietuva
Gimimo data	1986 vasario 24 d.

Išsilavinimas

Data	2009 09 - 2011 06
Kvalifikacija	Aukštasis universitetinis – magistras (Magna
	cum laude diplomas)
Įstaigos pavadinimas	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
Data	2005 09 - 2009 06
Kvalifikacija	Aukštasis universitetinis – bakalauras
Įstaigos pavadinimas	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas
Data	2003 09 - 2005 06
Kvalifikacija	Vidurinis
Įstaigos pavadinimas	Molėtų gimnazija
Data	1993 09 - 2009 06
Kvalifikacija	Pagrindinis
Įstaigos pavadinimas	Molėtų pagrindinė mokykla

Darbo patirtis

$2009 \ 04 - 2010 \ 04$	VU LTC (laborantas)
2010 09 - 2011 02	VU LTC (inžinierius)
2011 05 – iki dabar	VU LTC (jaunesnysis mokslo darbuotojas)

Praktika (stažuotės)

201004-201008	Hanoverio lazerių centras (Vokietija)
2011 02 - 2011 04	Hanoverio lazerių centras (Vokietija)
$2011 \ 09 \ 14 - 17$	Vasaros mokykla "Photonics meets Biology"
	(Graikija)
2012 05 06 - 27	IESL–FORTH tyrimų institutas (Graikija)
2013 02 08 - 03 29	Svinburno technologijos universitetas (Aust-
	ralija)

Pasižymėjimai

Stipendijos Vardinė prof. M. Yčo stipendija

Apdovanojimai Geriausio mokslininko apdovanojimas (III vieta) už stendinį pranešimą "Lasers and Optical Nonlinearity" konferencijoje (2013, Vilnius)

> "Best Student Paper Award" apdovanojimas SPIE "Photonics Europe" konferencijoje (2012, Briuselis, Belgija) Geriausio jaunojo mokslininko apdovanojimas už stendinį pranešimą "AMT–13" konferencijoje (2011, Palanga, Lietuva)