

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.540>

<https://orcid.org/0000-0001-5226-2801>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Edvinas Skliutas

Daugiaskalinis formavimas:  
fotopolimerizacijos lokalizacijos ir  
netiesiškumo tyrimas varijuojant  
spinduliuotės ekspozicijos parametrais

**DAKTARO DISERTACIJA**

Technologijos mokslai  
Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2023

Disertacija rengta 2019–2023 metais Vilniaus universitete, Lazerinių tyrimų centre. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

prof. dr. Mangirdas Malinauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

**Mokslinis konsultantas:**

prof. dr. Jolita Ostrauskaitė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

**Gynimo taryba:**

**pirmininkas – prof. dr. Tomas Tamulevičius** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

**Nariai:**

**habil. dr. Juozas Vidas Gražulevičius** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, cheminė inžinerija, T 005),

**dr. Vygantas Mizeikis** (Shizuoka universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008),

**dr. Evaldas Stankevičius** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008),

**dr. Julius Vengelis** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2023 m. spalio mėn. 20 d. 15:00 val. Lazerinių tyrimų centro 306 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 10, Lazerinių tyrimų centras, 306 aud., Vilnius, Lietuva.

Tel. +370 5 236 6005;

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)



<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.540>

<https://orcid.org/0000-0001-5226-2801>

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR NATURAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Edvinas Skliutas

**Multiscale Structuring:  
Investigation of Localization and  
Nonlinearity of Photopolymerization  
by Varying Radiation Exposure Parameters**

**DOCTORAL DISSERTATION**

Technological Sciences  
Materials Engineering (T 008)

VILNIUS 2023

This dissertation was written between 2019 and 2023 at Vilnius University, Laser Research Center. The research was supported by the Research Council of Lithuania.

**Academic supervisor:**

prof. dr. Mangirdas Malinauskas (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering, T 008).

**Academic consultant:**

prof. dr. Jolita Ostrauskaitė (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005).

**Dissertation Defense Panel:**

**chairman – prof. dr. Tomas Tamulevičius** (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Material Engineering, T 008).

**Members:**

**habil. dr. Juozas Vidas Gražulevičius** (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering, T 005),

**dr. Vyngantas Mizeikis** (Shizuoka University, Technological Sciences, Material Engineering, T 008),

**dr. Evaldas Stankevičius** (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering, T 008),

**dr. Julius Vengelis** (Vilnius University, Natural Sciences, Physics, T 005).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defense Panel at 15:00 on 20th of October Month 2023 in Room 306 at Laser Research Center.

Address: Saulėtekio al. 10, Laser Research Center, Room 306, Vilnius, Lithuania.

Tel. +370 5 236 6005;

The text of this dissertation can be accessed at the Vilnius University Library, as well as on the website of Vilnius University:

[www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## PADĖKA

Esu dėkingas visiems artimiesiems, draugams ir Lazerinių tyrimų centro kolektyvui, prisidėjusiems prie šios disertacijos bet kuriame rengimo etape, jų palaikymą ir ištiestas pagalbos rankas.

Dėkoju disertacijos vadovui prof. dr. Mangirdui Malinauskui už motyvaciją rinktis doktorantūros studijas ir pasiūlytą įdomią tyrimų temą. Taip pat už suteiktą nuolatinę ir visokeriopą pagalbą šių studijų metu, palaikymą ir raginimą dalyvauti mokslo renginiuose bei atkaklumą publikuojant mokslinius straipsnius.

Tačiau mano susidomėjimas mokslu prasidėjo gerokai anksčiau, dar sėdint mokyklos suole. Esu labai dėkingas fizikos mokytojui Stasiui Paparčiui už klasėje skraidančias kempines, prieš neramius klasiokų veidus įtemptą liniuotę (saugiu atstumu) – vaizdesnio paaiškinimo, kas yra trajektorija ir potencinė energija tiesiog negalėjo būti. Šio žmogaus dėka sužinojau apie Fotono mokyklą ir fizikos olimpiadas ir nuo to laiko neturėjau nė menkiausios abejonės – universitete studijuosiu fizikos mokslus!

Taip pat esu dėkingas savo tėvams Danguolei ir Kęstučiui, broliui Deividui ir sesei Evelinai už paruošimą gyvenimui ir palaikymą studijuojant.

Noriu pasidžiaugti turėdamas geriausius uošvius Gitaną ir Irmantą. Ačiū Jums už suteiktas gražias progas atitrūkti nuo disertacijos ir pasidžiaugti maloniomis gyvenimo akimirkomis.

Labiausiai esu dėkingas mylimai žmonai Giedrei, kuri lydėjo mane šiuo nelengvu keliu, kantriai išgyveno visas mano įmanomas būsenas, besąlygiškai palaikė ir drąsino viską atlikti laiku. Atsiprašau, kad pritrūkdavo asmeninio laiko ir būdavau pernelyg įsijautęs į studijų reikalus. Naujos permainos suteiks daug nepakartojamų ir gražių akimirkų mūsų gyvenime! Taip pat dėkoju kitam šeimos nariui – augintiniui Čarliui, kuris buvo ištikimiausias draugas visą rašymo laikotarpį ir kad nekrimstelėjo disertacijos!

# TURINYS

<b>PADĖKA</b>	5
<b>TURINYS</b>	6
<b>SANTRUMPOS</b>	8
<b>ĮVADAS</b>	12
<b>PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS</b>	19
<b>1 OPTINIS TRIMATIS SPAUSDINIMAS: MECHANIZMAI, PROCESAI, ĮRENGINIAI, MEDŽIAGOS IR TAIKYMAI</b>	22
1.1 Medžiagos žadinimas šviesa . . . . .	22
1.2 Fotopolimerizacijos cheminiai procesai . . . . .	24
1.3 Įrenginiai . . . . .	26
1.4 Naudojamos medžiagos ir kita . . . . .	32
1.5 Fotopolimerizacijos lokalizacijos tyrimai . . . . .	35
1.6 Efektyviojo sugerties laipsnio įvertinimo metodai . . . . .	37
1.7 Praktinė vertė ir taikymai . . . . .	42
<b>2 TYRIMO METODIKA</b>	46
2.1 Eksperimentų įranga . . . . .	46
2.2 Medžiagos . . . . .	51
2.3 Metodai . . . . .	54
<b>3 LAZERINIO ŠALTINIO PARAMETRŲ ĮTAKA DAUGIAFOTONEI POLIMERIZACIJAI</b>	60
3.1 Vokselio matmenų kitimo priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo, bangos ilgio ir impulso trukmės . . . . .	60
3.2 Fotopolimerizacijos ir optinio pramušimo slenksčių priklausomybė nuo bangos ilgio ir impulso trukmės, dinaminis formavimo langas . . . . .	68
3.3 Medžiagos sužadinimo dviem pluoštais tyrimas . . . . .	72
<b>4 DAUGIAFOTONĖ POLIMERIZACJA NAUDOJANT AUKŠTO PASIKARTOJIMO DAŽNIO LAZERINĮ ŠALTINĮ</b>	76
4.1 Įvairių objektų gamyba gryname SZ2080 <sup>TM</sup> polimero pirmtake, naudojant aukšto pasikartojimo dažnio lazerinę sistemą . . . . .	76
<b>5 DAUGIASKALINIS OPTINIS TRIMATIS SPAUSDINIMAS</b>	80
5.1 Augalinės kilmės medžiagos pritaikymas tiesinės sugerties optiniame trimačiame spausdinime . . . . .	81
5.2 Augalinės kilmės medžiagos pritaikymas netiesinės sugerties optiniame trimačiame spausdinime . . . . .	85
<b>IŠVADOS</b>	89
<b>PATARIMAI IR REKOMENDACIJOS</b>	91

<b>SUMMARY</b>	93
<b>CURRICULUM VITAE</b>	117
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	118
<b>GYVENIMO APRAŠYMAS</b>	131

## SANTRUMPOS

1D/2D/3D	vienmatis/dvimatis/trimatis
1PA	vienfotonė sugertis (angl. <i>one-photon absorption</i> )
2BIT	žadinimo dviem pluoštais metodas (angl. <i>two-beam initiation threshold</i> )
2PA	dvifotonė sugertis (angl. <i>two-photon absorption</i> )
3PA	trifotonė sugertis (angl. <i>three-photon absorption</i> )
ABS	poliakrilnitrilbutadienstirenas (angl. <i>polyacrylonitrile butadiene styrene</i> )
AI	griūtinė jonizacija (angl. <i>avalanche ionization</i> )
BRC	atsinaujinanti anglis (angl. <i>Biorenewable Carbon</i> )
CCD	krūvio sąsajos įtaisas (angl. <i>charge-coupled device</i> )
CPD	kritinio taško džiovinimas/džiovintuvas (angl. <i>critical point drying</i> )
CW	nuolatinė veika (angl. <i>continuous-wave</i> )
DLP	skaitmeninis šviesos projektavimas (angl. <i>digital light processing</i> )
DFW	dinaminis formavimo langas (angl. <i>dynamic fabrication window</i> )
DMD	skaitmeninis mikroveidrodžių prietaisas (angl. <i>digital micromirror device</i> )
ESA	suzadintos būsenos sugertis (angl. <i>excited state absorption</i> )
FWHM	pusplotis (angl. <i>full width at half maximum</i> )
GDD	grupinio vėlinimo dispersija (angl. <i>group delay dispersion</i> )
GGK	grubus galios keitimas
IFOV	begalinio matymo laukas (angl. <i>infinite field-of-view</i> )
ISC	interkombinacinė konversija (angl. <i>intersystem-crossing</i> )
IR	infraraudonoji spinduliuotė (angl. <i>infrared</i> )
LCD	skystųjų kristalų ekranas (angl. <i>liquid crystal display</i> )
LED	šviesą emituojantis diodas (angl. <i>light emitting diode</i> )

LDW	lazerinis tiesioginis rašymas (angl. <i>laser direct writing</i> )
MPA	daugiafotonė sugertis (angl. <i>multi-photon absorption</i> )
MPI	daugiafotonė jonizacija (angl. <i>multi-photon ionization</i> )
MPP	daugiafotonė polimerizacija (angl. <i>multi-photon polymerization</i> )
NA	skaitinė apertūra (angl. <i>numerical aperture</i> )
NS-O3DS/NA-O3DP	netiesinės sugerties optinis trimatis spausdinimas (angl. <i>nonlinear absorption optical 3D printing</i> )
O3DS/O3DP	optinis trimatis spausdinimas/spausdintuvas (angl. <i>optical 3D printing/printer</i> )
OPA	optinis parametrinis stiprinimas (angl. <i>optical parametric amplification</i> )
PAG	fotorūgštis šaltinis (angl. <i>photoacid generator</i> )
PEG	polietilenglikolis (angl. <i>poly(ethylene glycol)</i> )
PC	polikarbonatas (angl. <i>polycarbonate</i> )
PETE	polietilenotereftalatas (angl. <i>polyethylene terephthalate</i> )
PI	fotoiniciatorius (angl. <i>photoinitiator</i> )
PMMA	polimetilmetakrilatas (angl. <i>polymethyl methacrylate</i> )
PP	polipropilenas (angl. <i>polypropylene</i> )
RB	raiškos tiltai (angl. <i>resolution bridges</i> )
SEM	skenuojantis elektronų mikroskopas (angl. <i>scanning electron microscope</i> )
SLA	stereolitografija (angl. <i>stereolithography</i> )
STED	angl. <i>stimulated-emission depletion</i>
STL	failų formato trumpinys (angl. <i>standard triangle language</i> )
TS-O3DS/LA-O3DP	tiesinės sugerties optinis trimatis spausdinimas (angl. <i>linear absorption optical 3D printing</i> )
TGK	tikslus galios keitimas
UV	ultravioletinė spinduliuotė (angl. <i>ultraviolet</i> )
VIS	regimoji spinduliuotė (angl. <i>visible</i> )
VNDF	kintamo neutralaus tankio filtras (angl. <i>variable neutral density filter</i> )

## Dažniausiai sutinkami dydžiai

$D/L$	vokselio skersiniai/išilginiai matmenys
$E_p$	impulso energija
$E_g$	draustinės juostos tarpas
$F$	įtėkis
$f$	pasikartojimo dažnis
$G'$	tampros modulis
$G''$	klampos modulis
$h_a$	šviesos išsiskverbimo gylis
$I$	intensyvumas
$I_{pol}$	fotopolimerizacijos slenkstis
$I_{dam}$	optinio pramušimo slenkstis
$\lambda$	bangos ilgis
$n$	lūžio rodiklis
$n_{ef}$	efektyvusis sugerties laipsnis
$P$	vidutinė galia
$T$	pralaidumas
$T_k$	kritinė trukmė
$t_{gel}$	gelio taškas
$\tau$	impulso trukmė
$\tau_{exp}$	ekspozicijos trukmė
$w_0$	Airy spindulys
$z_p$	polimerizacijos gylis
$z_r$	Relėjaus ilgis



## Darbe naudotų medžiagų sąrašas

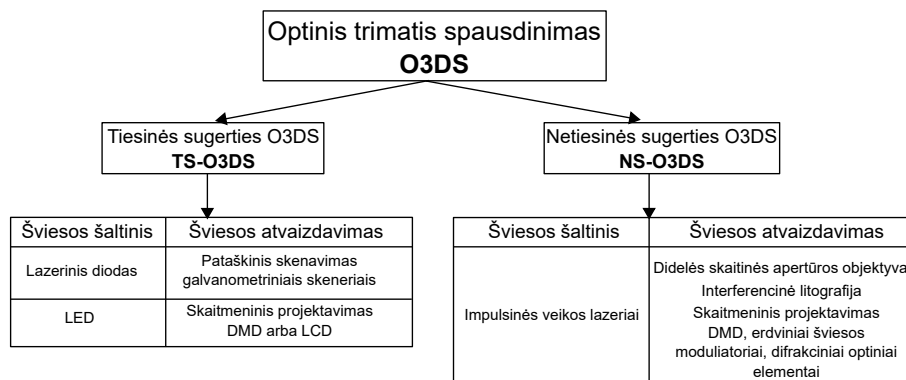
AESO	akrilintas epoksidintas sojų aliejus (angl. <i>acrylated epoxidized soybean oil</i> )
BIS	4,4'-bis( <i>N,N</i> -dietilamino)benzofenonas (angl. <i>4,4'-bis(N,N-diethylamino)benzophenon</i> )
ETL	etilaktatas (angl. <i>ethyl lactate</i> )
Genomer 1122TF	monofunkcinis uretano akrilatas (angl. <i>monofunctional urethane acrylate</i> )
IRG369	2-benzil-2-dimetilamin-1-(4-morfolinfenil)-butanonas-1 (angl. <i>2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1</i> )
IRG819	fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas (angl. <i>phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide</i> )
MAPTMS	metakriloksipropiltrimetoksisilanas (angl. <i>methacryloxypropyl trimethoxysilane</i> )
PEN	4-metil-2-pentanonas (angl. <i>4-methyl-2-pentanone</i> )
SZ2080™	hibridinis Ormosil klasės zolio-gelio sintezės būdu gaminamas polimero pirmtakas
TPO	difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas (angl. <i>diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide</i> )
TPO-L	etil(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinatas (angl. <i>ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate</i> )

## ĮVADAS

Šviesa ir ją skleidžiantys šaltiniai pasižymi įvairiomis savybėmis, kurios šviesą padaro patraukliu įrankiu tiek moksle, tiek ir pramonėje. Tos savybės yra spinduliuotės bangos ilgis ir poliarizacija, įvairios sąveikos (atspindėjimas, sugertis, difrakcija ir interferencija), šaltinių veikos tipas (nuolatinė ar impulsinė), intensyvumo dydis ir jo skirstinys. Be to, šviesa lengva manipuluoti: įvairiai atvaizduoti (dinamiškai projektuoti erdvėje ar fokusuoti), reguliuoti ekspoziciją ir intensyvumą, veikti per atstumą (nekontaktiškai), stiprinti. Minėtos savybės ir privalumai leidžia šviesą panaudoti ne tik stebėjimams, pavyzdžiui, mikroskopijoje ir spektroskopijoje, bet ir tiesiogiai paveikti pačias medžiagas. Taip atsirado apdirbimo sritis, kurioje spinduliuotė yra naudojama medžiagos atskirymui ar pašalinimui ją išlydant ar garinant (abliuojant). Tai yra subtraktyvusis, arba atimamasis, gamybos metodas, kai norimas objektas gaunamas pašalinus nereikiamą medžiagos kiekį iš pradinės žaliavos. Tačiau panaudojant šviesą yra įmanomas ir kitoks būdas – adityvioji, arba pridedamoji, gamyba. Priešingai negu pirmuoju atveju, medžiaga yra jungiama, kol suformuojamas reikiamas darinys. Tokiu metodu gaminami sudėtingi trimačiai (3D) objektai, išvengiant didelio kiekio atliekų, kuris susidarytų naudojant subtraktyvųjį būdą.

Šios disertacijos kontekste adityviąją gamybą naudojant šviesą vadinsime bendru pavadinimu – optinis 3D spausdinimas (O3DS). Taip pat technologiją išskirsime į dvi atšakas pagal šviesos sugerties medžiagoje mechanizmą. Kai sugertis yra tiesinė (sugeriamas tik vienas fotonas) – bus **tiesinės** sugerties O3DS (TS-O3DS). Kai netiesinė (sugeriamas daugiau negu vienas fotonas) – **netiesinės** sugerties O3DS (NS-O3DS). 1 paveiksle pateikta schema, vaizduojanti naudojamų sąvokų hierarchiją. Kalbant apie TS-O3DS, verta paminėti, kad technologijos vystymosi pradžioje, XX a. devintajame dešimtmetyje, ji buvo vadinama stereolitografija (angl. *stereolithography* – SLA) [1]. Išskiriami du pagrindiniai TS-O3DS tipai: pataškinis skenavimas ir skaitmeninis šviesos projektavimas (angl. *digital light processing* – DLP). Abiem atvejais šaltiniai spinduliuoja UV-A srities šviesą (dažnai 365, 385 ar 405 nm). Pataškinio skenavimo atmainoje naudojami lazeriniai diodai, kurių spinduliuotė valdoma galvanometriniais skeneriais, o DLP – LED šviestukai, kurių spinduliuotė projektuojama skaitmeniniu mikroveidrodžių prietaisu (angl. *digital micromirror device* – DMD) arba skystųjų kristalų ekranu (angl. *liquid crystal display* – LCD). Vienu atveju kiekviena formuojamo objekto padėtis yra skenuojamas pataškiui, o kitu – atvaizduojama viso ploto projekcija. Tačiau abiejų metodų fizikinis veikimo principas yra toks pat – tiesinė spinduliuotės sugertis pagal Beer-Lambert dėsnį. Sugerties metu dešimčių ar šimtų  $\mu\text{m}$  medžiagos sluoksnyje sužadinama polimerizacijos reakcija ir medžiaga tampa kieta. Tokiu būdu

formuojami vienas su kitu sukibę sluoksniai, kol yra pagaminamas visas objektas. Pastarąja technologija įmanoma pagaminti centimetrų dydžio daiktus. Vis dėlto, didelių objektų gamyba mažais žingsniais reikalauja daug laiko sąnaudų. Siekiant paspartinti procesą, buvo pristatytas dar vienas TS-O3DS metodas – tūrinis spausdinimas panaudojant tomografinį atkūrimą [2]. Šiuo atveju buvo sugalvota, kad pasitelkus DLP metodą, didelės klampos ar kietoje medžiagoje galima atvaizduoti 3D objekto projekcijas, pačią medžiagą sukant aplink savo ašį. Projekcijų atvaizdavimas ir medžiagos sukimas yra suderinti laike, kad kiekviena projekcija apšviestų dar neeksponuotą medžiagos sritį. Taip išvengiama sluoksnių darymo ir sutaupoma gamybos laiko.



1 pav.: Diagrama, vaizduojanti optinio trimačio spausdinimo skirstymą į du tipus: tiesinės sugerties O3DS (**TS-O3DS**) ir netiesinės sugerties O3DS (**NS-O3DS**).

NS-O3DS naudojami impulsinės veikos lazeriniai šaltiniai. Nano-, piko- ar femtosekundžių trukmės impulsais energija pernešama į medžiagą, sukuriant sąlygas netiesinei šviesos-medžiagos sąveikai – daugiafotonei sugerčiai (angl. *multi-photon absorption* – MPA). Impulsinė veika ir spinduliuotės fokusavimas aukštos skaitinės apertūros (angl. *numerical aperture* – NA) objektyvais užtikrina reikiamą intensyvumą ( $\text{GW}/\text{cm}^2\text{-TW}/\text{cm}^2$ ), kad šis reiškinys medžiagoje įvyktų. Aprašant matematiškai, tokia sugertis priklauso nuo intensyvumo, pakelto laipsniu  $n - I^n$ , kur  $n$  atitinka sąveikos netiesiškumą. Paprasčiausiu atveju didžiausia tikimybė yra turėti antros eilės netiesiškumą, kai  $n = 2$ , o tai reikštų dvifotonę sugertį (angl. *two-photon absorption* – 2PA). Atsižvelgiant į fokusavimo sąlygas ir į tai, kad fotopolimerizacijos reakcija inicijuojama tik pasiekus slenkstinę intensyvumo vertę, šviesos-medžiagos sąveika vyksta sub-difrakciniame mastelyje ir gali siekti vos kelis šimtus nm. Taigi, aukštas tikslumas ir erdvinė skyra yra vienas esminių NS-O3DS privalumų. Tai reiškia, kad šiuo metodu įmanoma pagaminti itin mažus ir tikslus objektus: fotoninius kristalus [3], mikrooptinius komponentus [4, 5], difrakcinius optinius elementus [6, 7], metamedžiagų savybėmis pasižyminčias struktūras [8, 9], prog-

ramuojamas medžiagas [10], mikrojutiklius [11], membranas ir kitus mikroskysčių moksle naudojamus įtaisus [12, 13], ląstelėms auginti skirtas matricas [14], sudėtingas struktūras kriogeniniams taikymams [15]. Dabar NS-O3DS galima laikyti lazerinio tiesioginio rašymo (angl. *laser direct writing* – LDW) technologijų sritimi, siūlančią aukštą tikslumą ir lankstumą adityvioje gamyboje. Kaip ir TS-O3DS, šiuo atveju taip pat susiduriama su didelėmis laiko sąnaudomis gamybos metu, nes procesas yra pataškinis, o taško dydis gali siekti vos kelis šimtus nm. Be to, įranga reikalauja didelių išlaidų, nes naudojami femtosekundiniai lazeriai bei tikslios pozicionavimo staklės. Natūralu, kad jau kurį laiką tyrimai buvo nukreipti technologijos spartos vystymo, paprastinimo ir kainos mažinimo link. Pirmųjų bandymų metu buvo naudojami daugiau negu vienas pluoštas, pasitelkiant mikroleşių masyvus [16, 17], difrakcinius optinius elementus [18, 19], erdvinius šviesos modulatorius [20] ar DMD [21], interferencinę litografiją [22, 23]. Kalbant apie DMD, vietoj pataškinių skenavimo plėtojama sluoksninė gamyba kaip DLP technologijoje. Nors manoma, kad spausdinimas projekcijomis turėtų būti greitesnis, tačiau dėl tokiose sistemose naudojamų mažo pasikartojimo dažnio lazerių (1-4 kHz) gamyba vis dar yra lėta [24, 25]. Kiti mokslininkai mėgina naudota pigesnius ir mažesnius impulsinius diodinius lazerius, tačiau geba pagaminti objektus dydžiu ir tikslumu artimus pagamintiems tradicine NS-O3DS įranga [26]. Buvo pademonstruota, kad atliekant žadinimą spinduliuote, kurios emisija sutampa su medžiagos vienifotonės sugerties (angl. *one-photon absorption* – 1PA) minimumu, įmanoma sukurti 400 nm periodiškumo karkasines struktūras [27]. Naujausia žinia MPP bendruomenėje buvo prof. Wegener'io mokslinis pranešimas apie dviapakopę sugertį vietoje 2PA [28]. Šis mokslininkas su komanda sukūrė šviesai jautrią medžiagą, kurioje elektrono sužadinimui vietoj virtualaus lygmens yra išnaudojamas realus lygmuo, išlaikant kvadratinę netiesiškumo priklausomybę. Tam atlikti pakanka nuolatinės veikos lazerinio diodo, o suformuotos struktūros periodas siekė vos 300 nm. Technologija yra plėtojama toliau ir mėginama pasiekti aukštus spausdinimo greičius, naudojant šviesos lakštų mikroskopijos principus [29]. Panašų būdą modifikuoti medžiagos savybes, pakeičiant virtualų lygmenį realiu, siūlo ir kiti mokslininkai, išnaudojant Fiosterio rezonansinę energijos pernašą [30]. Tiesa, kol kas pateikta tik teorinė šio darbo versija.

Apjungus abiejų tipų O3DS, veikiančius tiesinės ir netiesinės sugerties mechanizmų principu, būtų galima užtikrinti aukštos raiškos ir sparčią daugiaskalvinę gamybą. Žodžiu *daugiaskalvinė* turima omenyje tokia gamyba, kai įmanoma suformuoti objektus plačioje matmenų skalėje, pavyzdžiui, nuo šimtų nm iki dešimčių cm, kas yra net 8 eilės. Šiuo metu matoma atskirtis tarp aprašytų tipų litografijų, kai viena yra per lėta didesnių objektų gamybai, o kita neįmanoma pasiekti reikiamos erdvinės skyros. Sprendimui surasti reikalingi išsamūs fotosužadinimo mechanizmų, polimerizuotų darinių formavimo ir medžiagų tyrimai bei analizė. Šiame darbe buvo tiriama, kaip būtų galima TS-O3DS ir NS-O3DS

apjungti į vieną bendrą daugiaskalinį O3DS naudojant abiem tipams tinkamą medžiagą.

## Disertacijos tikslas

Šios disertacijos tikslas – ištirti galimybę tiesine ir netiesine šviesos sugertimi paremtu optiniu trimačiu spausdinimu atlikti daugiaskalinį formavimą, nagrinėjant fotopolimerizacijos lokalizaciją ir netiesiškumą SZ2080<sup>TM</sup> ir augalinės kilmės polimerų pirmtakuose, kai fotoiniciatorius naudojamas arba ne, ir derinami šviesos šaltinių parametrai: nuolatinė ir impulsinė veika, intensyvumas, ekspozicijos trukmė, bangos ilgis, impulso trukmė ir pasikartojimo dažnis.

## Disertacijos uždaviniai

Šiam tikslui pasiekti buvo numatyti tokie uždaviniai:

1. Naudojant raiškos tiltų metodą, ištirti erdvinio pikselio (vokselio) matmenų kitimo, fotopolimerizacijos slenksčio ir optinio pramušimo slenksčio dėsningumą bei ribas nuo lazerinio šaltinio parametrų: spinduliuotės vidutinės galios/intensyvumo, bangos ilgio ir impulso trukmės, kai keičiamas vienas iš trijų parametrų, o likę du yra nekintami.
2. Išnagrinėti įvairių skalių objektų formavimo galimybes aukšto pasikartojimo dažnio lazeriniu šaltiniu (75 MHz), nenaudojant fotoiniciatoriaus.
3. Ištirti augalinės kilmės medžiagų spausdinimo galimybes su TS-O3DS ir NS-O3DS sistemomis, pademonstruojant jų tinkamumą daugiaskaliniam formavimui.

## Mokslinis naujumas ir praktinė vertė

Atlikti tyrimai pasižymėjo šiuo moksliniu naujumu ir praktine verte:

- SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake eksperimentiškai ištirta vokselio skersinių ir išilginių matmenų kitimo priklausomybė nuo lazerinio šaltinio parametrų, varijuojant juos plačiame intervale ir naudojant aukštos skaitinės apertūros objektyvą (NA = 1,4): galią nuo 0,025 mW iki 30 mW (intensyvumą 0,3-12 TW/cm<sup>2</sup> atitinkamai), bangos ilgį nuo 500 nm iki 1250 nm, impulso trukmę nuo 100 fs iki 300 fs. Šiame tyrime buvo atsižvelgta į objektyvo įnešamą grupinio vėlinimo dispersiją ir pavyko ją kompensuoti daugeliui naudotų bangos ilgių, išlaikant pastovią impulso trukmę spinduliuotei praėjus objektyvą. Ištirtos tendencijos atskleidė energijos įnešimo į medžiagą pokytį didėjant vidutinei galiai ir parodė, kad tai pakeičia vokselio formą. Taip pat įvertintas dinaminio formavimo lango kitimas

nuo bangos ilgio, impulso trukmės ir fotoiniatoriaus. Ši informacija yra naudinga, norint optimizuoti formavimo parametrus ir surasti sąlygas, tinkamas daugiaskalinei gamybai.

- Pademonstruotas įvairių matmenų objektų (nuo 300 nm linijos pločio iki 1 mm išorinių matmenų kompleksinio darinio) formavimas aukšto pasikartojimo dažnio (75 MHz) lazerine sistema fotoiniatoriumi neįautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, kai  $\lambda = 517$  nm. Tokia demonstracija parodo, kad ir nesustiprintus impulsus galima taikyti srityse, kur fotoiniatoriaus buvimas medžiagoje yra nepageidaujamas: medicina, biologija ar skaidrių komponentų gamyba.
- Akrilintas epoksidintas sojų aliejus pritaikytas optiniame trimačiame spausdinime, fotopolimerizaciją inicijuojant tiek tiesine, tiek netiesine sugertimi. Medžiagos pritaikomumas dviem skirtingo tipo technologijoms įrodo jos universalumą ir tinkamumą daugiaskalinei gamybai.

## Ginamieji teiginiai

1. Taikant raiškos tiltų metodą, galima įvertinti vokselio skersinių ir išilginių matmenų kitimo priklausomybę nuo vidutinės galios/intensyvumo, bangos ilgio ir impulso trukmės. Tokie duomenys leidžia nustatyti efektyvųjį sugerties laipsnį  $n_{ef}$ , kuris IRG369 fotoiniatoriumi fotoįautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake kito nuo 1 iki 4,6, kai  $\lambda = 500$  nm-1250 nm, o nefotoįautrintame – nuo 1,5 iki 2,7, kai  $\lambda = 500$  nm-1000 nm.
2. Fotopolimerizacijos slenksčio ir optinio pramušimo slenksčio kitimas nuo bangos ilgio gali parodyti proceso pobūdį: sužadavimo pokytį iš dviejų fotonų į sužadimą trimis ar griūtinės jonizacijos veikimą. Taip pat tai leidžia įvertinti dinaminio formavimo lango dėsningumą: didžiausia vertė buvo fotoįautrintoje medžiagoje naudojant regimosios spinduliuotės bangos ilgius.
3. Antrąja harmonika ( $\lambda = 517$  nm) pasiekus TW/cm<sup>2</sup> eilės intensyvumą, ir aukšto pasikartojimo dažnio (75 MHz) lazerinė sistema yra tinkama įvairių matmenų darinių formavimui nefotoįautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake.
4. Akrilintas epoksidintas sojų aliejus yra tinkamas daugiaskalinei gamybai optinio trimačio spausdinimo technologija. Šis fotoiniatoriumi įautrintas monomeras gali būti naudojamas cm skalės darinių spausdinimui patalpinimo skenavimo ir DLP komerciniais įrenginiais. NS-O3DS staklėmis įmanomas ir nefotoįautrintos medžiagos formavimas, leidžiantis pagaminti dvimates gardeles, sudarytas iš  $\leq 1$   $\mu$ m pločio linijų, bei karkasinius darinius, kurių išoriniai matmenys siekia  $\geq 1$  mm.

## Disertacijos struktūra

Disertacija yra suskirstyta į 5-is pagrindinius skyrius. Pirmajame skyriuje pateikiama teorinė informacija apie O3DS. Tai apima medžiagos žadinimo šviesa procesus, chemines reakcijas, technologines ypatybes ir taikymus. Taip pat pristatomi metodai, kuriais galima įvertinti efektyvųjų sugerties laipsnį. Dalis šio skyriaus parengta remiantis apžvalgine publikacija [A2]. Antrajame skyriuje aprašoma tyrimo metodika: disertacijos metu naudotos medžiagos, eksperimentinė įranga ir metodai. Trečiajame skyriuje pateikti [A4] straipsnyje publikuoti rezultatai. Pirmojoje dalyje pasakojama apie vokselio matmenų priklausomybę nuo lazerinio šaltinio parametrų: bangos ilgio, impulso trukmės ir vidutinės galios/intensyvumo. Demonstruojama galimybė iš vokselio matmenų kitimo grafikų nustatyti efektyvųjų sugerties laipsnį. Antrojoje dalyje kalbama apie minėtų parametrų įtaką fotopolimerizacijos ir optinio pramušimo slenksčiams bei dinaminiam formavimo langui. Galiausiai pateikiami medžiagos žadinimo dviem pluoštais matavimo rezultatai ir palyginami su pirmosios dalies rezultatais. Ketvirtajame skyriuje pristatoma informacija iš [A3] straipsnio. Jame pateikiami formavimo aukštu pasikartojimo dažnio lazeriniu šaltiniu medžiagoje be fotoiniciatoriaus pavyzdžiai. Penktasis skyrius skirtas [A1] publikacijai. Pirmoji dalis yra apie augalinės kilmės fotodervos spausdinimą komerciniais TS-O3DS įrenginiais, medžiagą polimerizuojant spinduliuotės tiesine sugertimi. Antrojoje – tos pačios fotodervos polimerizavimą NS-O3DS įranga, netiesinę šviesos-medžiagos sąveiką sukeltą impulsinės veikos lazerinio šaltinio spinduliuote. Taip pademonstruojamas daugiaskalinis O3DS, naudojant vieną medžiagą su dvejomis technologijomis.

## Bendra autorių indėlis

Disertacijos autorius planavo, ruošė ir atliko didžiąją dalį aprašytų eksperimentų, tvarkė ir analizavo duomenis. Taip pat rinko literatūrą, rengė publikacijų rankraščius ir dalyvavo jų aptarimuose. Prie disertacijos prisidėjo būrys kolegų ir bendra autorių, kurių kiekvienas įnešė savo indėlį:

- prof. dr. Mangirdas Malinauskas – vadovavo doktorantūros studijoms, konsultavo moksliniais klausimais, organizavo eksperimentus, pasirūpino naujausia laboratorijos mokslinė įranga, padėjo analizuoti duomenis ir rengti publikacijas.
- prof. dr. Jolita Ostrauskaitė – konsultavo medžiagų ruošimo ir cheminių reakcijų klausimais.
- prof. dr. Saulius Juodkasis – reikšmingai prisidėjo aiškinant fotopolimerizacijos mechanizmus ir interpretuojant vokselių matmenų kitimo tyrimo duomenis.

- prof. dr. Mikas Vengris – suteikė gyvastį laboratorijos įrangai ir automatizavo jos veikimą.
- dr. Donatas Narbutis – nepailstamai konsultavo vaizdų ir duomenų analizės klausimais, padėjo parengti vokselių matmenų įvertinimo programą iš SEM nuotraukų.
- dr. Vytautas Jukna – konsultavo teoriniais fotopolimerizacijos sužadavimo ir optinio pramušimo klausimais, atliko jų teorinius skaičiavimus.
- dr. Darius Gailevičius – konsultavo techniniais optinių sistemų klausimais.
- dr. Sima Paipulienė – dalinosi fotopolimerizacijos praktiniais patarimais ir rūpinosi studijų eiga.
- Arūnas Čiburys – konsultavo įvairiapusiais techniniais klausimais, padėjo paruošti eksperimentus ir juos automatizuoti, analizuoti duomenis ir nuolatos skatino vykdyti doktorantūrą.
- dr. Lukas Kontenis ir dokt. Danielius Samsonas – suteikė įrangą [A4] straipsnyje publikuotiems eksperimentams atlikti, užtikrino jos sklandų veikimą, prisidėjo prie duomenų registravimo ir analizės, publikacijų rengimo.
- dr. Jonas Berzinš – analizavo duomenis, konsultavo duomenų pateikimo ir publikacijų rengimo klausimais.
- dr. Miglė Žamoit ir dr. Sigita Grauzėlienė – atliko fotodervų realaus laiko fotoreometrijos matavimus.
- dr. Maria Farsari ir dokt. Dimitra Ladika – priėmė stažuotei FORTH-HELLAS centre ir kuravo fotopolimerizacijos slenksčio nustatymo žadinant dviem pluoštais eksperimento metu.
- studentas Antanas Butkus – atliko fotopolimerizavimo darbus medžiagoje be fotoiniciatoriaus, naudojant osciliatorių ([A3] straipsnis).
- studentai Laura Sebestinaitė ir Salvijus Ulevičius – prisidėjo atliekant dalį vokselių matmenų kitimo eksperimentų.



# PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

## Disertacijos tema

- [A1] **E. Skliutas**, M. Lebedevaite, S. Kasetaitė, S. Rekštytė, S. Lileikis, J. Ostrauskaite, M. Malinauskas, A Bio-Based Resin for a Multi-Scale Optical 3D Printing, *Sci. Rep.* **10**, 9758 (2020).
- [A2] **E. Skliutas**, M. Lebedevaite, E. Kabouraki, T. Baldacchini, J. Ostrauskaite, M. Vamvakaki, M. Farsari, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Polymerization mechanisms initiated by spatio-temporally confined light, *Nanophotonics* **10**(4), 1211-1242 (2021).
- [A3] A. Butkus, **E. Skliutas**, D. Gailevičius, M. Malinauskas, Femtosecond-Laser Direct Writing 3D Micro-/Nano-Lithography Using VIS-Light Oscillator, *J. Cent. South Univ.* **29**, 3270-3276 (2022).
- [A4] **E. Skliutas**, D. Samsonas, A. Čiburys, L. Kontenis, D. Gailevičius, J. Berzinš, D. Narbutis, V. Jukna, M. Vengris, S. Juodkazis, M. Malinauskas, X-photon laser direct write 3D nanolithography, *Virtual Phys. Prototyping* **18**(1), e2228324 (2023).

## Kitos publikacijos

- [B1] M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, **E. Skliutas**, M. Malinauskas, Photocross-linked polymers based on plant-derived monomers for potential application in optical 3D printing, *J. Appl. Polym. Sci.* **137**, 48708 (2019).
- [B2] A. Navaruckiene, **E. Skliutas**, S. Kasetaitė, S. Rekštytė, V. Raudonienė, D. Bridziuvienė, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite, Vanillin acrylate-based resins for optical 3D printing, *Polymers* **12**(2), 397 (2020).
- [B3] S. Grauzeliene, A. Navaruckiene, **E. Skliutas**, M. Malinauskas, A. Serra, J. Ostrauskaite, Vegetable Oil-Based Thiol-Ene/Thiol-Epoxy Resins for Laser Direct Writing 3D Micro-/Nano-Lithography, *Polymers* **13**, 872 (2021).
- [B4] I. Dumbryte, A. Vailionis, **E. Skliutas**, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Three-dimensional non-destructive visualization of teeth enamel microcracks using X-ray micro-computed tomography, *Sci. Rep.* **11**, 14810 (2021).

- [B5] J. Jaras, A. Navaruckiene, **E. Skliutas**, J. Jersovaite, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite, Thermo-Responsive Shape Memory Vanillin-Based Photopolymers for Microtransfer Molding, *Polymers* **14**, 2460 (2022).
- [B6] V. Sereikaite, A. Navaruckiene, J. Jaras, **E. Skliutas**, D. Ladika, D. Gray, M. Malinauskas, V. Talacka, J. Ostrauskaite, Functionalized Soybean Oil- and Vanillin-Based Dual-Cure Photopolymerizable System for Light-Based 3D Structuring, *Polymers* **14**(24), 5361 (2022).
- [B7] S. Grauzeliene, B. Kazlauskaite, **E. Skliutas**, M. Malinauskas, J. Ostrauskaite, Photocuring and digital light processing 3D printing of vitrimer composed of 2-hydroxy-2-phenoxypropyl acrylate and acrylated epoxidized soybean oil, *Express Polym. Lett.* **17**(1), 54-68 (2023).
- [B8] D. Samsonas, **E. Skliutas**, A. Čiburys, L. Kontenis, D. Gailevičius, J. Berzinš, D. Narbutis, V. Jukna, M. Vengris, S. Juodkazis, M. Malinauskas, 3D nanopolymerization and damage threshold dependence on laser wavelength and pulse duration, *Nanophotonics* **12**(8), 1537-1548, (2023).

#### Kitos publikacijos, neturinčios citavimo indekso

- [C1] **E. Skliutas**, S. Rekštytė, M. Malinauskas, Laser Lithography for Bioprinting: From 3D Scaffolds to Plant Based Resins, Proc. CLEO in Conference on Lasers and Electro-Optics, AW4D.5 (2021).

#### Pranešimai konferencijose

- [D1] **E. Skliutas**, D. Samsonas, M. Vengris, M. Malinauskas, 3D multi-photon lithography: dependence on laser irradiation wavelength, The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2021), Hirosakis, Japonija, birželio mėn. 8-11 d., 2021. Nuotolinė konferencija.
- [D2] **E. Skliutas**, D. Samsonas, L. Kontenis, L. Sebestinaitė, S. Ulevičius, M. Vengris, M. Malinauskas, 3D laser lithography: dependence on laser irradiation wavelength, 44-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos konferencija (LNFK 2021), Vilnius, Lietuva, spalio mėn. 6-8 d., 2021.
- [D3] **E. Skliutas**, D. Samsonas, L. Sebestinaitė, S. Ulevičius, V. Jukna, D. Narbutis, M. Vengris, M. Malinauskas, Wavelength and pulse duration influence on laser 3D nanolithography, SPIE Photonics West On Demand, San Franciskas, JAV, vasario mėn. 21-27 d., 2022. Nuotolinė konferencija.

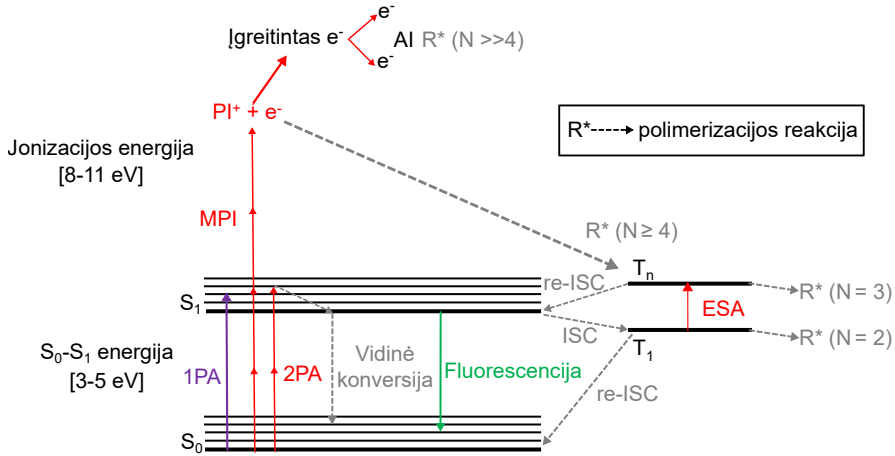
- [D4] **E. Skliutas**, D. Samsonas, L. Sebestinaitė, S. Ulevičius, V. Jukna, D. Narbutis, M. Vengris, M. Malinauskas, Wavelength and pulse duration influence on laser 3D nanolithography, Future 3D Additive Manufacturing (The 3DMM20), Schontal Vienuolynas, Vokietija, balandžio mėn. 2-8 d., 2022.

# 1. OPTINIS TRIMATIS SPAUSDINIMAS: MECHANIZMAI, PROCESAI, ĮRENGINIAI, MEDŽIAGOS IR TAIKYMAI

Optinio trimačio spausdinimo tobulinimui būtina išmanyti fundamentinius principus: šviesos-medžiagos sąveiką ir po to vykstančias chemines reakcijas. Padidinus technologijos greitį, našumą ir patikimumą, ji taptų konkurencingesnė ir galėtų pakeisti alternatyvius metodus. Šiame skyriuje bus plačiau papasakota apie fizikinius ir cheminius mechanizmus, techninę O3DS dalį, proceso pobūdį, medžiagų pasirinkimą ir tobulinimo kryptis bei taikymus.

## 1.1. Medžiagos žadinimas šviesa

Bet kokio tipo O3DS pagrindinis žaidėjas yra šviesos sugertis medžiagoje. Ją patogiausia atvaizduoti ir paaiškinti remiantis Jablonskio diagrama (1.1 paveikslas) [31]. Diagramoje demonstruojamas molekulės energetinių lygmenų išsidėstymas ir galimi jos sužadavimo bei relaksacijos atvejai. Molekulė yra sužadinama, kai elektronas yra perkeliamas iš laidumo juostos  $S_0$  į aukštesnę singletinę būseną  $S_1$ . Tokiam elektrono šuoliui atlikti reikalinga 3-5 eV energija [32, 33], kurią jis gauna iš vieno ar kelių fotonų. Toliau gali įvykti kiti procesai: nespindulinė relaksacija, arba vidinė konversija, kai molekulė per virpesinius lygmenis nurelaksuoja į žemesnę būseną; spindulinė relaksacija, arba fluorescencija, kurios metu išspinduliuojamas fotonas; interkombinacinė konversija (angl. *intersystem-crossing* – ISC) ir konformacinis molekulės pakitimas. Interkombinacinės konversijos metu susidaro tripletinė molekulės būseną ( $T_1$ ), kurioje susiformuoja laisvas radikalas. Neatmetama tikimybė, kad sužadinta molekulė taip pat gali sugerti fotoną. Tai vadinama sužadintos būsenos sugertimi (angl. *excited state absorption* – ESA). MPA vyksta per virtualias būsenas. Elektronui gali būti suteikta tiek energijos, kad jis būtų jonizuojamas ir paliktų valentinę juostą. Jonizacija taip pat gali būti daugiafotonė (angl. *multi-photon ionization* – MPI). Esant pakankamai energijos, po jos elektronas toliau greitinamas ir gali išmušti naujus elektronus. Toks reiškinys vadinamas griūtine jonizacija (angl. *avalanche ionization* – AI).



1.1 pav.: Jablonskio diagrama. Vaizduojami galimi molekulos sužadavimo ir relaksacijos mechanizmai: vienfotonė sugertis (1PA), dvifotonė sugertis (2PA), daugiafotonė jonizacija (MPI), vidinė konversija, fluorescencija, interkombinacinė konversija (ISC) ir jos atgalinė interkombinacinė konversija (re-ISC). ESA – sužadintos būsenos sugertis (angl. *excited state absorption*). Elektronas gali būti sužadintas iš pagrindinės būsenos  $S_0$  į aukštesnę singletinę būseną  $S_1$  ( $\approx 3-5$  eV draustinės juostos tarpas). Tada per ISC pereiti į tripletinę būseną ir suformuoti laisvą radikalą  $R^*$ , galintį inicijuoti polimerizacijos reakciją. Įmanomas MPI atvejis, kai elektronas atskiriamas nuo molekulos (8-11 eV) ir toliau greitinamas grūtinės jonizacijos (AI).

Netiesinė šviesos-medžiagos sąveika aprašoma Keldišo (angl. *Keldysh*) parametru  $\gamma$  [34]. Jo išraiška yra tokia:

$$\gamma = \frac{\omega \sqrt{2m_e E_g}}{e E_{\text{šaltinio}}}, \quad (1.1)$$

čia  $\omega$  – impulso kampinis dažnis,  $E_g$  – draustinės juostos tarpas,  $E_{\text{šaltinio}}$  – šaltinio elektrinis laukas,  $e$  ir  $m_e$  – elektrono krūvis ir masė. Išraiška galioja, kai fotono energija yra mažesnė už  $E_g$ . Esant silpnam elektriniam laukui ir aukštam dažniui,  $\gamma \gg 1$  ir vyksta MPA. O kai elektrinis laukas stiprus ir dažnis žemas,  $\gamma \ll 1$  ir vyksta tunelinė jonizacija [35]. Jeigu  $E_g = 8$  eV, o medžiaga žadinama 4 nJ impulso energija ir 200 fs trukme, tada  $\gamma = 2,5$ . Naudojant aukšto pasikartojimo dažnį (dešimtis MHz) ir fotojautrintą medžiagą, sužadimui pakanka mažesnės impulso energijos (30 pJ), o  $\gamma = 30$  [36]. Toks įvertinimas leidžia atmesti tunelinę jonizacijos tikimybę esant standartinėms fotopolimerizacijos žadinimo sąlygoms.

Didinant intensyvumą, gali būti pasiektos tokios sąlygos, kai elektronų tankis  $\rho_{el}$  laidumo juostoje yra lygus spinduliuotės kritiniam tankiui  $\rho_{kr}$ :

$$\rho_{el} = \rho_{kr} = \frac{m_e \omega^2}{4\pi e^2}. \quad (1.2)$$

Pavyzdžiui, fokusuojant 100 fs trukmės ir 100 nJ energijos impulsus į mikrometro dydžio plotą, mažame tūryje sukuriamas didelis energijos tankis – MJ/cm<sup>3</sup>. Tokiu atveju įvyksta optinis pramušimas. Šiuos skaitinius įvertinimus ir kaip vyksta energijos perdavimas metaluose, dielektrikuose (skaidriose terpėse) bei optinis pramušimas detaliai nagrinėjo E. G. Gamaly su komanda [37–39]. Šie mokslininkai optiniu pramušimu skaidriame dielektrike laiko susidariusį mikro-sprogimą. Jų manymu, per pirmąsias 200 fs, arba impulso veikimo pabaigoje, sugertos energijos tankis tampa pakankamas jonizuoti molekulei. Tai yra jonizacijos trukmė, per kurią  $\rho_{el}$  tampa lygus  $\rho_{kr}$ . Tada židinio vietoje susidaro plazmos sluoksnis, kuris smarkiai sugeria spinduliuotės energiją, ir įvyksta optinis pramušimas. Impulsui nustojus veikti, per kitas 1-100 ps vyksta hidrodinamiškas plazmos plėtimasis ir sukuriama šoko banga, stumianti medžiagą iš židinio centro į periferiją. Toliau per 100 ps-1 ns židinio centre susiformuoja tuštuma, apsupta didesnio tankio apvalkalo.

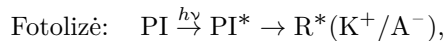
Kuris procesas (MPA ar AI) dominuoja kuriant laisvuosius elektronus, aprašoma jų generavimo dinamikos išraiška:

$$\frac{d\rho_{el}}{dt} = \rho_{el-mpa}w_{mpa} + \rho_{el-ai}w_{ai}, \quad (1.3)$$

čia  $\rho_{el-mpa}$  – daugiafotonės sugerties sugeneruoti elektronai,  $\rho_{el-ai}$  – griūtinės jonizacijos sugeneruoti elektronai,  $w_{mpa}$  – daugiafotonės sugerties sparta,  $w_{ai}$  – griūtinės jonizacijos sparta. Ankstesnių darbų modeliavimai rodo, kad iš pradžių dominuoja  $w_{mpa}$ , tačiau intensyvumui pasiekus vertę, kai stebimi mikro-sprogimai,  $w_{ai}$  tampa vyraujanti ir sukelia medžiagos pažeidimą [40, 41].

## 1.2. Fotopolimerizacijos cheminiai procesai

Cheminių procesų eiga fotopolimerizacijos metu priklauso nuo medžiagos tipo. Pirmiausia, fotodervos skirstomos į teigiamas ir neigiamas. Teigiamose fotodervose cheminiai ryšiai yra suskaidomi šviesa, todėl eksponuotos vietos veikiamos tirpiklio yra nuplaunamos. Neigiamose, priešingai, eksponuota sritis chemiškai sustiprinama, o likusi dalis medžiagos pašalinama tirpikliu. Teigiamos medžiagos pavyzdys yra polimetilmetakrilatas (angl. *polymethyl methacrylate* – PMMA), neigiamos – epoksidinė derva SU8. Teigiamos fotodervos yra subtraktyvios technologijos dalis, o TS-O3DS naudojamos tik neigiamos, todėl jų cheminius procesus panagrindėkim detaliau. Įvykus molekulės sužadanimui, skyla cheminiai ryšiai ir prasideda cheminė polimerizacijos reakcija [42]. Šviesa indukuotas cheminių ryšių skilimas vadinamas fotolize ir užrašomas tokia išraiška:

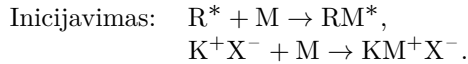


čia PI – fotoiniciatoriaus molekulės sužadanimas  $h\nu$  energijos fonu. Po jo

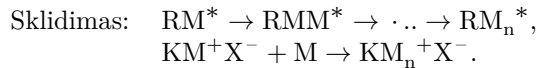
susidaro aktyvieji centrai, kurie gali dalyvauti cheminėse reakcijose. Jeigu polimerizacija radikalinė, tai susidaro laisvasis radikalas  $R^*$ , o jeigu joninė, tai bus teigiamas katijonas arba neigiamas anijonas –  $K^+$  arba  $A^-$ . Radikalinėse sistemose skilimas įprastai vyksta aromatinuose karbonilgrupės turinčiuose junginiuose, kuriems būdingas homolizinis C-C ryšių nutrūkimas. Homolizinis ryšio nutrūkimas reiškia, kad kiekvienas molekulės elementas išlaiko po vieną nesuporuotą elektroną. Šis procesas vyksta Norrish 1-o tipo reakcijų metu [43]. Norrish 2-o tipo reakcijos atveju pernešamas protonas, dalyvaujant papildomai molekulei (koiniciatoriui), ir susidaro sotieji ir nesotieji polimero grandinių galai [44]. Prie jų prisijungus molekuliniam deguoniui ir paskui vandeniliui, susidaro vandenilio peroksido grupės, kurios sugeria UV spinduliuotę, o O-O ryšiai nutrūksta. Po fotolizės vyksta inicijavimas. Inicijavimo greitis  $v_i$  yra proporcingas šviesos intensyvumui  $I$  ir inicijavimo kvantinei išeigai  $\kappa$ .  $\kappa$  priklauso nuo naudojamo bangos ilgio, monomero sandaros ir visada yra mažiau už vienetą, nes dalis sužadintų molekulių grįžta į pradinę būseną, o likusios tampa aktyviaisiais centrais. (1.4) lygtis užrašyta fotopolimerizaciją atliekant UV spinduliuote – tiesine sugertimi.

$$v_i = \kappa I. \quad (1.4)$$

Inicijavimo metu aktyvieji centrai sąveikauja su monomero molekule, perduoda jai energiją ir susijungia, susidarydami monomero radikalą ( $RM^*$ ) arba monomerkatijoną / monomeranijoną ( $KM^+X^- / AM^-X^+$ ). Monomerkatijonas / monomeranijonas yra susijungęs su priešingo krūvio jonu – priešjonu  $X^{+/-}$ .



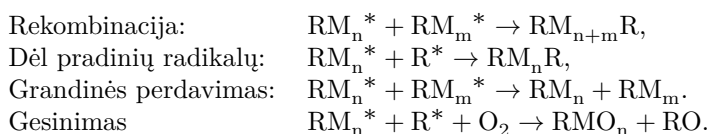
Toliau vyksta polimero grandinės augimas, kurio metu susidarę monomerų aktyvieji centrai sąveikauja su kitais monomerais. Polimero grandinė ilgėja, susidarant makroradikalams arba makrokatijonams / makroanijonams, turintiems nesuporuotą elektronų skaičių valentinėje juostoje.



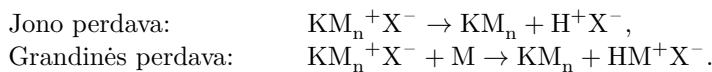
Reakcijos nutrūkimas radikalinėje ir joninėje polimerizacijose yra skirtingas. Radikalinės atveju nutrūkimas įvyksta dėl rekombinacijos arba grandinės perdavimo. Rekombinacijos metu du monomero radikalai susijungia ir sudaro vieną neutralią molekulę, o grandinės perdavimo – protonas perduodamas iš vandenilio donorinio radikalo į akceptorinį radikalą. Susidaro dvi uždaros neberegaujančios grandinės: donorinis su dvigubuoju (nesočiuoju) ryšiu ir akceptorinis su viengubuoju (sočiuoju). Verta paminėti, kad rekombinacija gali

įvykti ir dėl per didelės pradinių radikalų koncentracijos [45]. Kitas svarbus procesas, bet ne visiškai sustabdantis reakciją, tik mažinantis jos išėigą, yra gesinimas. Tai yra kitos molekulės arba tiesiog deguonies prijungimas prie laisvojo radikalo ar monomerradikalo. Taip pat deguonis gali prisijungti prie molekulės jai esant tripletinėje būsenoje. Tuomet tiesiog dar labiau mažinama  $\kappa$  [46].

Radikalinės reakcijos nutrūkimas:



Joninės reakcijos nutrūkimas:



Joninės polimerizacijos atveju reakcija gali nutrūkti, kai jonas perduodamas iš makrokationo/makroanijono į priešjoni, sukuriant neutralią molekulę su dvigubuoju ryšiu. Kitas variantas yra grandinės perdavimas, kai protonas su priešjoniu yra perduodamas kitam monomerui ir susidaro naujas monomero aktyvusis centras, galintis toliau dalyvauti reakcijoje ir sudaryti trumpesnes polimerines grandines.

### 1.3. Įrenginiai

Šiame skyriuje bus aptarta, kokie O3DS įrenginiai naudojami adityvioje gamyboje: jų tipai, pranašumai ir trūkumai. Pirmojoje skyriaus dalyje bus kalbama apie TS-O3DS, o antrojoje – apie NS-O3DS. Tai, ar procesas yra tiesinis, ar netiesinis, kardinaliai keičia įrangos pasirinkimą, gamybos galimybes ir pritaikomumą.

#### 1.3.1. Tiesinės sugerties O3DS

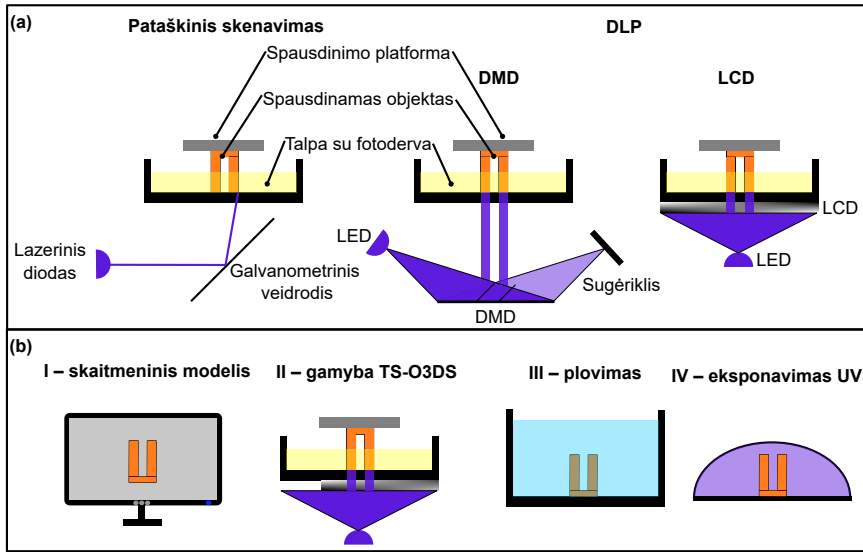
Dar įvade buvo išskirti du TS-O3DS tipai: pataškinius skenavimas ir DLP (1.2(a) paveikslas). Nors abi technologijos paremtos tiesine sugertimi medžiagoje, aprašoma Beer-Lambert dėsniu, tačiau jų techniniai skirtumai turi įtakos panaudojimui. Pataškinio skenavimo atveju dėl naudojamų galvanometrinių skenerių pluoštą galima atlenkti dideliu kampu. Tai leidžia polimerizuoti didelį plotą, dėl ko formuojamo objektas gali būti net kelių dešimčių cm dydžio. DLP technologijoje naudojamos DMD matricos, į kurias nukreipiama spinduliuotė. Įjungimo padėtyje esantys mikrovedrodėliai dalį spinduliuotės nukreipia į medžiagą, o likusi jos dalis atsispindi nuo išjungimo padėtyje esančių



mikroveidrodėlių ir patenka į sugėrikį. DLP technologijoje naudojamos DMD matricos ir atvaizdavimo projektorius sudaro nemažą prietaiso kainos dalį. Dėl šios priežasties naudojamos matricos nėra didelės, kuriomis spinduliuotė dažnai atvaizduojama į viso labo mažesnį negu 10 cm × 10 cm plotą, nors įmanoma pasiekti ir didesnius matmenis 19 cm × 20 cm [47]. Vienu projektoriumi didinant apšviečiamą ploto dydį mažėja spausdinimo raiška, todėl alternatyva yra naudoti kelis projektorius [48]. DMD pakeitus LCD, gamybos plotas padidinamas išsaugant raišką. Tačiau LCD gali sugerti net iki 90 % į jį krentančios šviesos, todėl tenka ilginti ekspozicijos trukmę, kartu ilginant ir gamybos laiką. Pavyzdžiui, DMD atveju polimerizuoti 100 μm sluoksnį gali pakakti trumpesnės negu 1 s ekspozicijos, o LCD – keleto sekundžių. Taip pat LCD tarnauja trumpiau negu DMD ir juos reikia keisti. Dar vienas LCD ir DMD skirtumas yra tai, kad LCD ekranas yra visas apšviečiamas spinduliuote. Kadangi dalis skystųjų kristalų nepersiorientuoja elektrinio lauko perjungimo metu, nutinka taip, kad šviesa patenka į zonas, kur jos ekspozicijos metu neturėtų būti. Taip gali būti polimerizuojami nepageidaujami pikseliai. DMD atveju ši problema išsprendžiama mikroveidrodėliais, kurie nereikiamą spinduliuotę nukreipia į šoną [47].

Paruoštas skaitmeninis daikto modelis STL (angl. *standard triangle language*) ar kitu failo formatu perkeliamas į TS-O3DS aparatą kontroliuojančią programinę įrangą. Ten jis suskaidomas į sluoksnius arba konvertuojamas į kompiuterinio projektavimo ir gamybos *G-kodą*. Tada paleidžiama gamyba: spausdinimo platforma panardinama į fotodervą ir pradedama jos ekspozicija spinduliuote. Komerciniuose staliniuose TS-O3DS prietaisuose įprastai medžiaga yra apšviečiama iš apačios. Medžiaga yra laikoma specialioje vonelėje su skaidriu dugnu, pavyzdžiui, pagamintu iš teflono ar pentaeritritol triakrilato. Atstumas nuo panardintos spausdinimo platformos paviršiaus iki vonelės dugno turi atitikti polimerizuojamo sluoksnio aukštį. Įvykus sluoksnio ekspozicijai, platforma atkeliamą nuo vonelės dugno. Polimerizuotas sluoksnis nesukimba su vonelės dugnu, nes jis yra laidus deguoniui, kuris nuslopina sužadintą fotoiniciatoriaus molekulę arba sudaro peroksidą, sąveikaujantį su laisvaisiais radikalais [49]. Taip sukuriamas nepolimerizuojamas medžiagos sluoksnis. Po to palaukiama, kol medžiaga vėl suteka į vonelės centrą arba yra tolygiai paskleidžiama per vonelės dugną braukiant valytuvu. Šie žingsniai yra automatizuoti ir procesas kartojamas tol, kol atspausdinama detalė. Po gamybos etapo ruošinius reikia nuplauti, nes ant jų lieka skystos medžiagos. Dažniausiai tai yra daroma induose su izopropanoliu. Po nuplovimo detalės paviršius gali būti lipnus ir turėti toksinių savybių dėl likusių nepilnai sureagavusių monomero grandinių [50]. Dėl to gaminiai yra papildomai eksponuojami UV lempų kameroje, po kurios ne tik pranyksta paviršiaus lipnumas, bet ir sutvirtėja pats polimerinis darinys [51]. Gamybos eiga vaizduojama 1.2 paveikslo (b) dalyje.

## TS-O3DS



1.2 pav.: TS-O3DS tipai (a) ir gamybos etapai (b). Tipai: pataškiniis skenavimas ir DLP. DLP dar skirstomas į DMD ir LCD. Pagrindinis skirtumas yra fotodervos apšvietimo technika. Pataškiniio skenavimo – lazerinio diodo spindulys valdomas galvanometriniiais veidrodžiais. DLP DMD – LED spinduliuotė moduluojama DMD, reikiamą kiekį šviesos nukreipiant į dervą (įjungimo padėtis), o nereikiamą – į sugėriklį (išjungimo padėtis). DLP LCD – visa LED spinduliuotė nukreipiama į fotodervą pro LCD ekraną, kuriuo kontroliuojama apšviečiamos sritys. Gamyba skirstoma į šiuos etapus: I – skaitmeninio modelio paruošimą, II – spausdinimą pasirinkta TS-O3DS, III – plovimas izopropanolyje, IV – eksponavimas UV kameroje.

Sluoksninė gamyba ne visuomet yra naudinga tiek laiko sąnaudų, tiek mechaninio patvarumo bei anizotropiškumo prasme. Siekiant apeiti šiuos trūkumus, buvo sukurtas keletas metodų, skirtų išvengti sluoksnavimo. Tūrinis spausdinimas panaudojant tomografinį atkūrimą jau buvo paminėtas. Iki jo buvo pristatyti dar kiti du metodai. Tai gamyba, užtikrinant nuolatinę skystą sąsają tarp polimerizuotos dalies ir vonelės dugno (angl. *continuous liquid interface production*) [52], ir tūrinė polimerizacija naudojant dviejų bangos ilgių spinduliuotę (angl. *dual-wavelength volumetric photopolymerization confinement*) [53]. Pirmasis metodas naudoja deguonies padavimą, kuriuo galima kontroliuoti radikalų generaciją ir užtikrinti pastovaus greičio polimerizaciją. Kitu metodu buvo pritaikyti du bangos ilgiai, kai 458 nm spinduliuotė žadinamos fotoiniciatoriaus molekulės, o 365 nm – fotoinhibitoriaus. Reguluojant abiejų spinduliuočių intensyvumą, galima keisti polimerizuojamos medžiagos gylį. Abiem būdais įmanoma pagaminti monolitinius daiktus, turinčius izotropines savybes.

### 1.3.2. Netiesinės sugerties O3DS

Netiesinė sugertis priklauso nuo intensyvumo:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I, \quad (1.5)$$

čia  $\alpha$  – tiesinės sugerties koeficientas,  $\beta$  – netiesinės sugerties koeficientas. Kad fotopolimerizacijos reakcija būtų inicijuota NS-O3DS technologija, reikia pasiekti slenkstinę intensyvumo vertę. Tą pasiekti įmanoma naudojant impulsinės veikos koherentinės spinduliuotės lazerinius šaltinius ir fokusuojant pluoštą į mažo ploto dėmę. Vieni populiariausių yra Ti:safyro ( $\lambda = 800$  nm) lazeriai, arba kiti kietakūniai, pavyzdžiui, iterbiu legiruotas kalio gadolinio volframato (YB:KGV) ar neodimiu legiruotas itrio ortovanadatas (Nd:YVO<sub>4</sub>), generuojantys IR spinduliuotę ( $\lambda = 1030, 1064$  nm). Panaudojus netiesinius kristalus, galimos ir jų antrosios harmonikos ( $\lambda = 515, 532$  nm). Spinduliuotės fokusavimui tinka aukštos skaitinės apertūros objektyvai: 0,75-1,4 NA. Žemiau pateikiama Gausinio pluošto intensyvumo išraiška:

$$I = \frac{2TP}{f\tau\pi w_0^2}, \quad (1.6)$$

čia  $T$  – optinės sistemos pralaidumo koeficientas,  $\tau$  – impulso trukmė,  $w_0$  – pluošto spindulys. Lyginant su elektronų ar jonų litografija, tai yra skiriamąja geba nusileidžiantis ir santykinai lėtas gamybos būdas, tačiau tinkamas formuoti 3D darinius. Norint pagerinti skiriamąją gebą arba paspartinti gamybą, buvo imtasi pluošto modifikacijų. Dėl skiriamosios gebos pagerinimo galima taikyti metodus, naudojamus mikroskopijoje. Tai yra 4Pi ir STED (*stimulated-emission depletion*) būdai. 4Pi mikroskopijos atveju lazerio pluoštas yra padalinimas į dvi lygias dalis su tokiu pačiu optiniu keliu. Tada abi atskiros pluošto atšakos yra suvedamos į du vienodus objektyvus, kurie yra pastatyti priešpriešai ir fokusuoja į tą patį tašką. Idealiu atveju vienas objektyvas gali surinkti šviesą kampu  $2\pi$ . Turint du objektyvus, teoriškai šviesa surenkama kampu  $4\pi$ . Suvedus du koherentinius pluoštus į vieną tašką, dėl konstruktyvios interferencijos gaunama jų superpozicija. Taip šviesa surenkama iš mažesnės dėmės, negu būtų naudojant tik vieną objektyvą. NS-O3DS atveju tai reiškia, kad formuojamas vokselis yra sferiškesnis – mažesnis pluošto sklaidimo kryptimi. Buvo pademonstruota, kad naudojant 1030 nm žadinimą, išilginiai vokselio matmenys siekė vos 150 nm, kas buvo tris kartus mažiau negu formuojant standartiniu būdu [54]. STED metodas taip pat naudoja du pluoštus. Tačiau šį kartą jie skiriasi, pavyzdžiui, centriniu bangos ilgiu. Vienas yra skirtas žadinti medžiagą ir generuoti laisvuosius radikalus, o kitas – sukelti ESA, taip mažinant radikalų kiekį [55]. Pademonstruota, kad STED galima pagaminti vos 9 nm pločio liniją [56]. Norint paspartinti gamybą, reikia arba didesnių, arba daugiau pluoštų. Didesni pluoštai gali būti Beselio arba žiedi-

niai Airy pluoštai. Jie yra ilgesni pluošto sklaidimo kryptimi, dėl to tinkami aukštų darinių gamybai. Taip suformuoti objektai pasižymi dideliu išilginių ir skersinių matmenų santykiu. Pademonstruota, kad šis santykis gali siekti 42 kartus [57] ar net 500 kartų, pastaruoju atveju paspartinant gamybą net 100 kartų, lyginant su standartiniu pataškiniu skenavimu [58]. Kiti technologijos spartinimo metodai naudojant daugelį pluoštų buvo paminėti įvade: mikroleščių matricos, difrakciniai optiniai elementai, erdviniai šviesos modulatoriai ar DMD, interferencinė litografija.

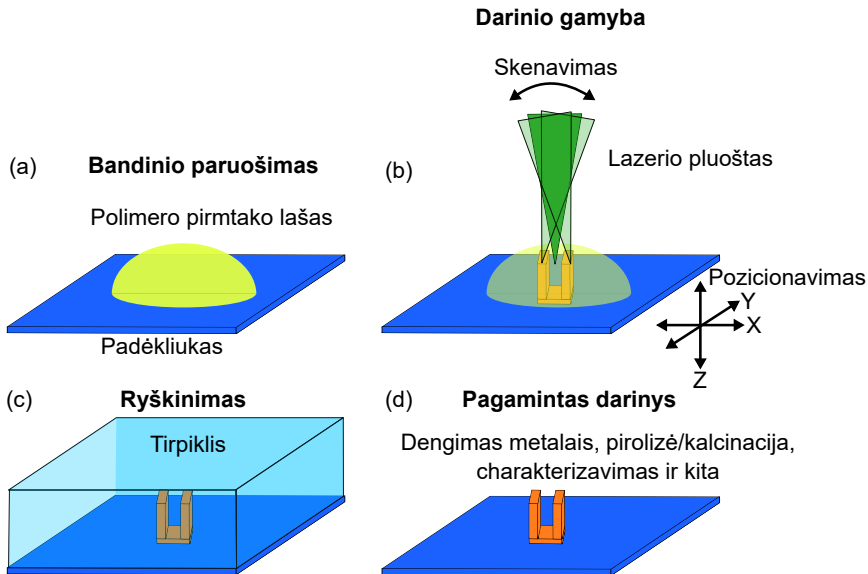
Sinchronizuotų modų veikos lazerinius prietaisus galima išskirti į dvi kategorijas: osciliatorius ir sustiprintų impulsų lazerines sistemas. Osciliatoriai veikia aukšto pasikartojimo dažniu – dešimtys MHz, o stiprintuvai – kHz režime. Pasikartojimo dažnis nulemia du dalykus: impulso energiją ir šiluminius efektus. Kalbant apie impulso energiją, ji yra didesnė naudojant mažo pasikartojimo dažnio šaltinius. Pagrindinis privalumas naudojant tokio tipo sistemas yra tai, kad įmanomas monomerų molekulių sužadimas, todėl nėra būtinas fotoiniciatorių naudojimas. Trūkumas – mažesnis impulsų persiklojimas, dėl ko turi būti naudojami mažesni formavimo greičiai. Manoma, kad šiluminiai efektai polimerizacijos metu pasireiškia dėl dviejų priežasčių: medžiagos sugerties ir egzoterminės reakcijos. Šiluminis poveikis gali turėti neigiamos įtakos polimerizacijai, nes esant aukštesnei temperatūrai, sugeneruojama daugiau aktyviųjų centrų. Todėl procesas gali tapti sunkiau kontroliuojamas dėl išaugusios pramušimo tikimybės arba prarandamos erdvinės skyros. Galima įvertinti šilumos difuziją iš vokselio aplinkos:

$$\tau_c = \frac{c_p \rho}{4\kappa_c} l_c^2, \quad (1.7)$$

čia  $\tau_c$  – aušimo trukmė,  $l_c$  – aušimo nuotolis,  $\rho$  – tankis,  $c_p$  – savitoji šiluma,  $\kappa_c$  – šiluminis laidumas [59]. Monomerams santykio  $\frac{c_p \rho}{\kappa_c}$  vertė yra  $1 \times 10^7$  s/m<sup>2</sup> eilės. Laikant, kad  $R = 80$  MHz, o  $\tau = 200$  fs, apskaičiuotas  $l_c = 70$  nm. Tai yra mažiau, negu pluošto dėmės dydis, bet turint omenyje didelį impulsų skaičių vienoje vietoje, galima tikėtis šilumos kaupimosi. Įskaitant tai, kad standartinė ekspozicijos trukmė gali būti ms eilės,  $l_c$  padidėtų iki 20  $\mu$ m.

Be lazerinio šaltinio ir pluošto atvaizdavimo sistemos aukštos raiškos darinių gamybai dar yra būtinas tikslus bandinio pozicionavimas. Tam yra pagaminta specialių transliacinių staliukų. Vieni jų gali būti veikiantys pjezoefekto principu. Nors jie pasižymi 0,2 nm tikslumu, tačiau tokių stalų visa eiga yra gana trumpa ir siekia vos kelis šimtus mikrometrų viena ašimi. Tai yra labai mažas formavimo laukas. Rinkoje yra ir didesnės eigos (dešimčių mm eilės) tokio tipo stalų, tačiau minimalus žingsnis didėja iki šimtų nm. Norint jį padidinti, dažnai tikslūs pjezoefektu paremti staliukai yra derinami su didesnės eigos motorizuotais žingsninio poslinkio stalais. Taip bendra stalų eiga gali būti keliasdešimt centimetrų. Tačiau tokiu atveju tikslių darinių formavimas yra atliekamas tik lėtais, bet tiksliais stalais, o grubūs, bet greiti stalai nau-

## NS-O3DS



1.3 pav.: NS-O3DS gamybos etapai. (a) – bandinio paruošimas, polimero pirmtako lašą uždėdant ant pagrindo. Priklausomai nuo medžiagos, galutiniam paruošimui gali būti reikalingas kaitinimas ar vakuumas. (b) – darinio gamyba, skenuojant lazerio pluoštą arba pozicionuojant bandinį poslinkio stalais. (c) – ryškinimas tirpiklyje. (d) – pagamintas darinys. Toliau jis gali būti panaudotas pagal paskirtį, tiriamas, kaitinamas ar dengiamas dangomis.

dojami bandinio pastatymui į naują vietą. Rinkoje siūloma linijinio poslinkio stalų, kurie važinėja kryžminių ritinių guolių pavaramis. Jais galima pakeisti anksčiau minėtą stalų derinį, nes pastarieji gali užtikrinti ir net 1 nm skyrą, ir keliolikos centimetrų eigą. Taip pat jie gali išvystyti iki kelių šimtų mm/s greitį. Vietoj bandinio pozicionavimo stalais pluošto atžvilgiu, galima naudoti pluošto skenavimą bandinio atžvilgiu. Tam naudojami galvanometriniai skeneriai. Jų greitis, lyginant su stalais, yra dar didesnis ir gali siekti iki kelių m/s. Tačiau tokie greičiai yra skirti lazeriniam ženklinimui, bet ne O3DS. Naudojant aukštos skaitinės apertūros objektyvą su galvanometriniais skeneriais, gaunamas mažas formavimo laukas, kuris gali siekti vos porą šimtų  $\mu\text{m}$ . Dėl to vėl neišvengiama ir stalų pozicionavimo. Galimas atvejis, kai stalų ir galvanometrinių skenerių judesiai yra sinchronizuojami, taip judesius atliekant ir stalais, ir skeneriais. Toks režimas yra vadinamas begalinio matymo lauku (angl. *infinite field-of-view* – IFOV). Tuomet laimima tiek formavimo ploto, tiek formavimo greičio atžvilgiu [60]. NS-O3DS proceso eiga yra pateikta 1.3 paveiksle. Jame pavaizduotas bandinys, gamyba, ryškinimas ir pagamintas darinys.

#### 1.4. Naudojamos medžiagos ir kita

Be techninių detalių, TS-O3DS yra labai svarbu ir medžiagų savybės. Jos nulemia ir gamybos etapo parametrus, ir galutinio produkto ypatybes. Medžiagos turi pasižymėti tinkama klampa, nes jos užliejimas yra svarbus sluoksnio formavimui. Įprastai spausdinimui naudojamos fotodervos pasižymi kelių Pa · s eilės klampa 25 °C temperatūroje. Kuo didesnė klampa, tuo lėčiau vyksta sluoksnio padengimas ir ilgiau užtrunka gamyba. Atspausdintos detalės turi atitikti savybes, kuriomis pasižymi iš tos pačios medžiagos tradicinėmis technologijomis pagamintos detalės. Tai gali būti populiarūs plastikai kaip polipropilenas (PP), akrilnitrilbutadienstirenas (ABS), polietileno tereftalatas (PETE), polikarbonatas (PC) ir kt. Įprastinės medžiagų savybės ne visada tenkina produktui keliamus reikalavimus, todėl fotodervos yra modifikuojamos, siekiant turėti reikiamą lankstumą, pagerintą kietumą ir tvirtumą, atsparumą aukštomis temperatūroms, skaidrumą ar elektrinį laidumą. Tam daromi kompozitai, į monomerą įmaišant priedų: stiklo, cirkonio, hidroksiapatito, aliuminio, keramikos, anglies dalelių, užpildų, skaidulų ar nanodalelių [61].

Klampa yra svarbi ir NS-O3DS. Ji nulemia bandinio pavidalą, taip pat keičia reaktyviųjų centrų ar deguonies difuziją, kas galiausiai reguliuoja gaminamų struktūrų matmenis ir formavimo parametrų pasirinkimo galimybes [62]. SU8 buvo viena pirmųjų organinių medžiagų, panaudotų NS-O3DS. Be epoksigrupės ją sudaro ir triarilsulfonio druska, kuri yra fotorūgštis šaltinis (angl. *photoacid generator* – PAG) [63]. Būtent PAG vykdo cheminę reakciją, dėl kurios įvyksta tinklinimas, reaguojant epoksigrupei. Šiai medžiagai po ekspozicijos yra reikalingas papildomas kaitinimas, kad apšviestos dalys visiškai sukietėtų. Daug neigiamų akrilatinų medžiagų yra tinkamos naudoti NS-O3DS dėl keleto priežasčių. Pirmia, didelis įvairaus funkcionalumo akrilatų pasirinkimas. Antra, jie yra skaidrūs naudojamų lazerinių šaltinių spinduliuotei. Trečia, polimerizuojami greitai, mažai traukiasi, suformuoja mechaniškai ir chemiškai stabilias struktūras. Ketvirta, ryškinami nepavojinguose tirpikliuose, pavyzdžiui, izopropanolyje, etanolyje ir acetone. Dėl šių savybių akrilatinės fotodervos yra tinkamos gaminti aukštos skyros struktūras, galima pasiekti optinę kokybę, atspausdinti sudėtingus 3D darinius [64, 65]. Kai kurie jų pasižymi biosuderinamumu ir maža autofluorescencija, todėl yra tinkami biomedicinos taikymams [66]. Kita organinių medžiagų klasė yra hidrofiliniai monomerai, galintys sudaryti hidrogelius. Hidrogelis – trimatis hidrofilinis tinklinis polimeras, absorbuojantis didelį kiekį vandens – iki kelių šimtų kartų daugiau už savo masę [67, 68]. Jų tinklo struktūra yra artima biologiniams audiniams, todėl yra plačiai naudojami biomedicinoje [69–71]. Vienas labiausiai ištirtų hidrogelių yra polietilenglikolis (angl. *poly(ethylene glycol)* – PEG) [72]. Kitos organinės medžiagos, tinkamos NS-O3DS, yra poli(vinilo alkoholis), poli(pieno rūgštis), trimetilolpropano etoksilato triakrilatas, pentaeritroltriakrilatas ir komercinės

dervos (Accura®SI10, eShell, SCR-701 ir kt.).

Siekiant pagerinti organinių medžiagų savybes, kuriamos hibridinės dervos, sudarytos iš organinės ir neorganinės dalies. Toks derinys pasižymi abiejų tipų medžiagų savybėmis. Neorganinė dalis pagerina mechaninį ir šiluminį stabilumą, kontroliuoja lūžio rodiklį, nulemia elektrines, elektrochemines ir chemines savybes. Organinė dalimi galima derinti mechanines savybes, reguliuoti akytumą ir tinklinimą, suteikiamos tam tikros cheminės, fizikinės ir biologinės ypatybės. Žinomos komerciškai prieinamos hibridinės fotodervos: ORMOCER®, OrmoComp®, SZ2080™. Abiejų ORMOCER® ir OrmoComp® neorganinė dalis yra silicio dioksidas [73,74]. ORMOCER® organinę dalį gali sudaryti tiek akrilatai, tiek epoksidai, todėl jis paruošiamas pagal užsakymą. OrmoComp® yra skirtas konkrečioms taikymams, kur reikia, kad medžiaga pasižymėtų stiklo savybėmis [75]. Jis taip pat yra biosuderinamas. Pagrindinis šių dviejų medžiagų trūkumas yra traukimasis ryškinimo metu. IESL-FORTH mokslininkai sukūrė SZ2080™ medžiagą, sudarytą iš metalo alkoksidų pirmtakų: silicio ir cirkonio. Ji taip pat primena stiklą, bet mažiau traukiasi ryškinimo metu ir pasižymi cheminiu bei mechaniniu stabilumu.

Visos minėtos medžiagos yra sintetinės. Šiais laikais visose srityse auga susidomėjimas gamtinės/augalinės kilmės medžiagomis ir jų panaudojimu. Ne išimtis ir O3DS sfera. Augalinės kilmės medžiagos patraukė mokslininkų dėmesį, kai buvo suvokta, kad jomis galima pakeisti iš naftos produktų susintetintus junginius. Sakant *augalinės kilmės*, dažniausiai turima omenyje iš augalinių žaliavų: celiuliozės, gliukozės, aliejų bei krakmolo pagamintas polimeras – biopolimeras. Bio-plastiko rinka ir gamyba nuolat auga. Prognozuojama, kad per artimiausius penkerius metus ji padidės nuo 2,23 milijonų tonų iki 6,3 milijonų tonų [76]. Augalinės kilmės pradinių medžiagų naudojimas polimerų sintezei suteiktų ekologinės ir ekonominės naudos dėl jų mažo toksiškumo, geresnių perdirbimo galimybių, mažesnės priklausomybės nuo iškastinių žaliavų ir sumažintos šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos.

Pirmieji gamtinės kilmės medžiagų bandymai spausdinti buvo atlikti pataškinio skenavimo ir DLP tipo spausdintuvais. Jiems buvo pritaikyti epoksidintas linų sėmenų aliejus [77], modifikuota želatina [78,79], akrilintas epoksidintas sojų aliejus (angl. *acrylated epoxidized soy oil* – AESO) [80,81], vanilinas [82], ligninas [83], kamfenas [84,85] ir izosorbido dariniai [86]. Tačiau tokios fotodervos savo vietą atrado ir NS-O3DS, nes jos gali priminti natūralią ląstelių aplinką. Tam puikiai tinka baltymai ir polisacharidai, kurie sudaro ląstelės tarpląstelinę matricą. Taip pat ištestuotos tokios medžiagos, kaip jaučio serumo albuminas [87], želatina [88], kolagenas [89], fibrinogenai [90], chitozanas [91]. Jose aktyviausias grupes sudaro amino rūgštys (-NH<sub>2</sub>), karboksirūgštys (-COOH), tioliai (-SH), formilo (-CHO) junginiai. Manoma, kad gamtinės kilmės medžiagų panaudojimas praplės NS-O3DS panaudojimą medicinoje ir audinių inžinerijoje.

Toliau pakalbėkime apie dažną fotodervų sudedamąją dalį – fotoiniciatorių. Jie lengviau skyla į laisvuosius radikalus, todėl polimerizacija inicijuojama su mažesniu spinduliuotės intensyvumu. Tačiau fotoiniciatoriaus buvimas medžiagoje turi tam tikrų trūkumų. Pirmiausia, tai įtaka pačiai gamybai. Yra pademonstruota, kad naudojant fotoiniciatorių, dėl jų reakcingumo yra sunkiau pagaminti aukštesnė skyros darinius. Antra, fotoiniciatoriai suteikia spalvą pagamintiems objektams. Tai itin svarbu mikrooptikos taikymams, nes fotoiniciatorių pakeičia gaminio skaidrumo juosta, padidindamas optinius nuostolius ir pažeidimo tikimybę. Trečia, šie komponentai gali įnešti nepageidaujamas savybes medicinos ar audinių inžinerijos taikymams, nes pasižymi citotoksiškumu ir kenkia ląstelėms. Ketvirta, fotoiniciatorių fluorescencija yra praktinis kliuvinys atliekant ląstelių, auginamų ant atspausdintų 3D matricų, tyrimus fluorescencine mikroskopija [92].

Kitas svarbus NS-O3DS technologijos aspektas yra formavimo pagrindai. Elementariausias atvejis yra naudoti stiklinį paviršių [93], tarkim, dengiamąjį mikroskopinį stikliuką, tačiau galimas įvairus pagrindų pasirinkimas. Formuojama ant dielektrinių, puslaidininkinių [94], metalinių [95] ar įvairiomis dangomis dengtų paviršių. Taip pat galima gaminti ir ant kitų polimerų [96]. Pagrindas gali būti tiek skaidrus, tiek nepermatomas, atspindintis, bet kokios formos ir šiurkštumo. Pavyzdžiui, formuojama mikrokanaluose [97], vamzdeliuose, ant šviesolaidžių [98], mikroschemų [99] ir kt.

Nepaisant to, koku lazeriniu šaltiniu, kokioje medžiagoje ir ant kokio pagrindo formuojami dariniai, galutinis produktas pagaminamas tik po ryškinimo tirpiklyje žingsnio. Priklausomai nuo darinio architektūros, medžiagos ir monomerų konversijos, šis žingsnis gali būti atliktas arba gana nesudėtingai, arba reikalauti kruopštumo. Jeigu darinys yra monolitinis ir padarytas iš trauktis nelinkusios medžiagos, pakanka bandinį palaikyti tirpiklyje vos keliasdešimt minučių, o išėmus nudžiovinti ore. Tačiau objektai, sudaryti iš smulkių dalių ar turintys įvairių ertmių, gali jautriau reaguoti į tirpiklio poveikį. Darinys gali išbrinkti, pradėti judėti, ne visos smulkios detalės išsiryškinti arba, priešingai, būti per daug išėsdintos stipraus tirpiklio. Tokiu atveju yra svarbu parinkti tinkamas ryškinimo sąlygas: tirpiklį, trukmę ir temperatūrą. Itin glėžnas struktūras gali sunaikinti įtempimo jėgos, atsirandančios bandinio džiovavimo metu, kai tirpiklis nugaruoja. Tai gali būti išvengiama pasitelkiant kritinio taško džiovinimą (angl. *critical point drying* – CPD). CPD proceso metu naudojamas etanolis ar acetonas, kuriame mirksta bandinys. Šie skysčiai yra lengvai pakeičiami skystu anglies dioksidu. Viskas vyksta specialioje sandarioje kameroje. Kameroje pasiekus reikiamą slėgį ir temperatūrą, sukuriama kritinio taško sąlygos, kai anglies dioksidas gali būti skystos ir dujinės būsenos tuo pat metu. Po šių veiksmų gaminys gali būti naudojamas koks yra, arba papildomai ruošiamas tyrimams ar jo savybių keitimui. SEM analizei dažnai polimerinius darinius reikia padengti elektrai laidžia danga. Įprastai tam naudojami taurieji

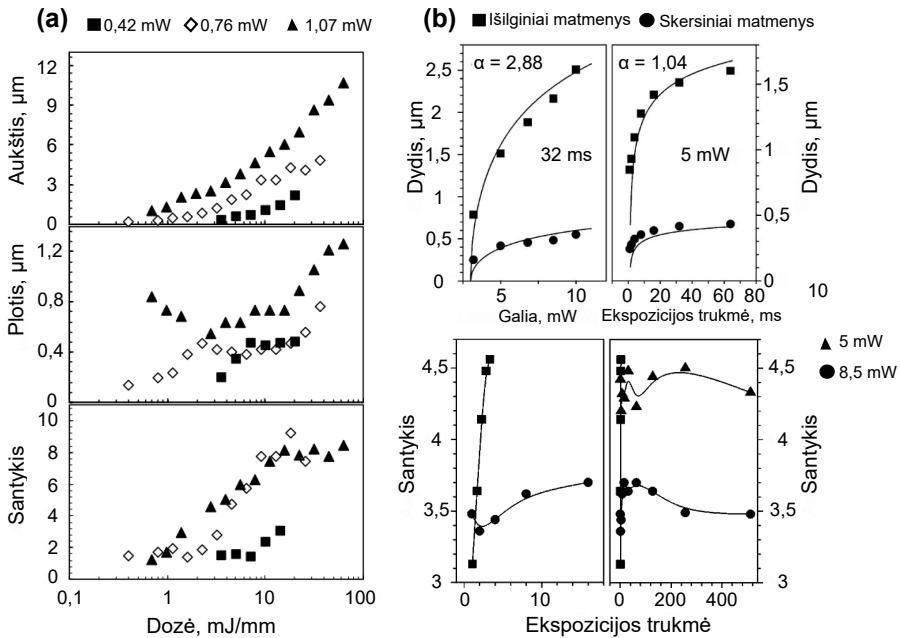


metalai: auksas, sidabras, platina. SZ2080<sup>TM</sup> gaminiai yra tinkami kalcinacijai ir pirolizei. Tuomet gaunama kristalinės struktūros medžiaga [100]. Kitas pavyzdys yra mikrooptinių komponentų dengimas skaidrinančiomis dangomis, siekiant sumažinti šviesos nuostolius [101].

### 1.5. Fotopolimerizacijos lokalizacijos tyrimai

Remiantis V. Hahn ir jo kolegų darbu, adityviosios gamybos technologijose yra svarbūs du kriterijai: mažiausias vokselio dydis ir didžiausias atspausdinamas tūris. Pirmasis apibūdina, koks mažiausias darinys gali būti pagamintas, o antrasis – kaip greitai ir kokio dydžio objektus įmanoma pagaminti. Šiuo atveju vokselis atlieka mažiausio statybinio elemento vaidmenį, iš kurio suformuojami sudėtingi 3D funkciniai elementai. Vieniems taikymams svarbu pasiekti kuo aukštesnį tikslumą, kitiems – kuo didesnį gamybos greitį. Tačiau abu parametrus išlaikyti ties šiomis kraštinėmis sąlygomis yra sudėtinga. Pavyzdžiui, jeigu turėtume teorinį vokselį, kurio matmenys vienodi visomis kryptimis, sumažinus jo dydį 10 kartų tūris sumažėtų net 1000 kartų. Norint nepaveikti spausdinamo medžiagos tūrio per laiko vienetą, greitį reikėtų padidinti 1000 kartų [19]. Siekiant įvertinti fotopolimerizacijos kaip produkto sąryšį su naudojamais ekspozicijos parametrais, įvairios mokslinė grupės tyrinėjo vokselio matmenų lokalizaciją. Dažniausiai tai yra formuojamo objekto matmenų (skersinių/išilginių, trumposios ašies/ilgosios ašies) kitimo įvertinimas reguliuojant vieną ar kelis parametrus.

Vieni pirmųjų fotopolimerizacijos lokalizacijos tyrimų buvo paskelbti 2003 metais (1.4 paveikslas). Jie buvo atlikti keičiant Ti:safyro ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 80$  fs,  $f = 80$  MHz) vidutinę galią arba ekspozicijos trukmę. Fokusavimui naudoti imersiniai objektyvai. Vienu atveju buvo matuojami polimerizuoti pavieniai vokseliai [102], o kitu – tarp atraminių kolonų pagamintos kabančios linijos, dar žinomos raiškos tiltų metodo pavadinimu (*resolution bridges* – RB) [103]. Abiem būdais nustatyta, kad mažinant  $P$ , polimerizuoto darinio plotis, aukštis ir šių dydžių santykis (aukštis padalintas iš pločio) mažėja. Tiriama linijas, įvertinta, kad matmenų santykis ties didelėmis  $P$  buvo apie 8-10, o ties mažomis – 1, kas rodo sferišką vokselį. Tai buvo stebima tiek radikaliniuose, tiek epoksidiniuose polimero pirmtakuose. Pavienių vokselių atveju suskaičiuotas matmenų santykis kito mažesniame intervale – nuo 3 iki 4,5. Tačiau buvo pastebėta, kad vokselio matmenų kitimas vyksta skirtingai ir priklauso, ar keičiama  $P$ , ar ekspozicijos trukmė. Taip pat buvo pademonstruota, kad esant ilgoms ekspozicijos trukmėms (apie 500  $\mu$ s), matmenų santykis šiek tiek sumažėja ir paskui vėl nusistovi, tik į mažesnę vertę. Manoma, kad sužadintų radikalų difuzija pluošto sklaidimo ir jam statmena kryptimis neišlieka vienoda keičiantis ekspozicijos sąlygoms.



1.4 pav.: Fotopolimerizacijos lokalizacijos tyrimas iš [102] šaltinio. (a) – linijos aukštis, plotis ir jų santykis keičiant  $P$  [103]. (b) – pavienių vokselių aukštis, plotis ir jų santykis keičiant  $P$  ir ekspozicijos trukmę.

B. Tan 2013 metais publikavo darbą, kuriame tyrė, kaip dvifotonė fotopolimerizacija priklauso nuo impulso trukmės [104]. Tyrime naudotas 515 nm spinduliuotė, 26 MHz pasikartojimo dažnis ir trys impulso trukmės: 214, 428 ir 714 fs. Buvo formuojamos linijos ant pagrindo paviršiaus. Jie nustatė, kad ilgėjant  $\tau$ : (I) – fotopolimerizacijos slenkstinė vertė didėja (skaičiuojant kaip įtekį  $J/cm^2$ ); (II) – linijos plotis didėja, nors pagal jų teorinius skaičiavimus turėjo mažėti; (III) – linijos aukštis mažėja ir tai sutapo su teoriniu įvertinimu; (IV) – vokselio tūris didėjo, nors buvo manyta, kad mažės. Buvo padaryta išvada, kad trumpesnės  $\tau$  yra tinkamesnės formuoti plonesniems ir mažesnio tūrio vokseliams. Vėlesni tyrimai fotopolimerizaciją žadinant interferencine litografija parodė, kad esant ilgesniems impulsams ( $300 \text{ ps} < 35 \text{ ns}$ ) suformuojamos tiek platesnės, tiek aukštesnės struktūros [105]. Tai aiškinama tuo, kad impulsui medžiagą veikiant ilgiau, sugeneruojama daugiau laisvųjų radikalų.

Pastarajame darbe buvo įvertinta, kaip pasikartojimo dažnis paveikia formuojamų darinių matmenis. Palyginus skirtingas sąlygas (0,5 kHz su 1 kHz), buvo pastebėta, kad su didesniu  $f$  pagamintos struktūros buvo aukštesnės ir platesnės. Nors tai galima laikyti kaip trūkumą, nes suprastėja erdvinė skyra, bet kita vertus, pasiekiamas spartesnis ir našesnis formavimas. Manoma, kad stebėtas matmenų pokytis nuo  $f$  yra susijęs su šiluminiais efektais ir deguonies difuzija į žadinamą vietą. Atlikus eksperimentą su impulsų papliūpomis,

buvo pastebėta, kad energijos įtekį išlaikant pastovų, bet mažinant papliūpų pasikartojimo dažnį, linijos plotis mažėjo [106].

Fotopolimerizacijos priklausomybė netiesinės sugerties atveju yra mažiau ištyrinėta nuo naudojamo  $\lambda$ . Tačiau šiais metais pasirodė tyrimas, kurio metu buvo nagrinėjamas nanostruktūrų formavimas aukso dangos paviršiuje keičiant  $\lambda$  [107]. Naudojant skirtingus  $\lambda$ , keičiamos šviesos-medžiagos sąveikos sąlygos dėl nevienodos sugerties. Tyrime buvo naudoti trys  $\lambda$ : 1030, 515 ir 343 nm. Mažiausia sugertis buvo IR srityje – 3,56 %, o didžiausia UV – 53,62 %. Pirmiausia buvo pastebėta, kad esant didesnei sugerčiai, pakanka mažesnės impulso energijos (įtekio), kad būtų paveikta medžiaga: IR – 7,5 nJ (0,4 J/cm<sup>2</sup>), UV – 0,3 nJ (0,109 J/cm<sup>2</sup>). Taip pat įvertinta, kad įtekio intervalas, kuriame gali būti formuojami dariniai, irgi smarkiai priklauso nuo sugerties, ir UV spinduliutei buvo 3 kartus didesnis. Tai užtikrina kur kas lankstesnį ir paprastesnį parametrų derinimą formavimo sąlygoms palaikyti. Pavyzdžiui, darbe pademonstruota, kad naudojant  $\lambda = 1030$  nm, kai formavimo langas mažiausias, buvo įmanoma pagaminti tik trijų tipų struktūras, o su kitais bangos ilgiais – keturių. Galiausiai buvo palyginta, kokį poveikį sugerties pokytis turėjo struktūrų matmenims. Nustatyta, kad mažiausio skersmens dariniai visiems trimis bangos ilgiams varijavo nuo 500 iki 700 nm pločio. Tuo tarpu didžiausi matmenys buvo gauti su UV spinduliuote, kai sugertis didžiausia, ir skyrėsi apie 1,5 karto.

## 1.6. Efektyviojo sugerties laipsnio įvertinimo metodai

Fotopolimerizuota medžiaga yra išeiga visų prieš tai vykusių procesų: šviesos sugerties medžiagoje, molekulės sužadavimo eigos ir cheminės reakcijos vyksmų. Visi šie procesai yra tarpusavyje susiję. Pakeitus sąlygas, jie gali vykti skirtingai arba visai nebevykti. Taip pat tai koreguoja galutinio suformuoto produkto savybes ir kokybę, pavyzdžiui, ar pagamintas fizinis darinys atitinka numatytą skaitmeninį savo dizainą. Kaip jau buvo pateikta anksčiau, medžiagos sugertis gali būti nuo 1PA iki MPI. Sužadinta molekulė pereina per singletines ir tripletines būsenas, kurioms būdingos gesimo trukmės. Molekulė gali chemiškai reaguoti su kitomis molekulėmis, arba tiesiog nurelaksuoti į pradinę būseną. Pagaliau pati reakcija gali vykti per skirtingus reaktyviuosius centrus, kurių reaktyvumas, difuzija, sąveika su deguonimi ar kitomis priemaišomis nulemia polimerizuojamos srities matmenis. Siekiant turėti kuo daugiau informacijos apie netiesinę šviesos-medžiagos sąveiką, buvo sukurti MPA skerspjuvio matavimo metodai. Šis dydis pamatuojamas atvirosios apertūros Z-skenavimo technika, kai bandinys yra transliuojama išilgai fokusuojamo pluošto ir fiksuojamas pralaidumo pokytis. Pralaidumo kitimas atsiranda, kai bandinys patenka pluošto sąsmaukoje, kur dėl didžiausio intensyvumo indukuojama netiesinė sugertis ir lūžio rodiklio pokytis. Z-skenavimą patogų taikyti terpėse, kurios

sužadintos fluorescuoja ir vėl sugrįžta į pradinę būseną. Fotopolimerų atveju sugerties vietoje suformuojamas negrįžtamas lūžio rodiklio pokytis, kuris irgi sklaido šviesą ir iškraipo matuojamą signalą. Tokiu atveju sunku išskirti netiesiškumo priežastį ir Z-skenavimo matavimai tampa nepatikimi. Dėl šios priežasties matavimai nėra atliekami fotopolimeruose, bet fotoiniciatorių tirpaluose. Tačiau buvo pastebėta, kad kai kuriais atvejais Z-skenavimu pamatuota netiesinė sugertis nebūtinai atitinka tą patį netiesiškumą, kai įvyksta fotopolimerizacijos reakcija, nors ir naudojamas tas pat žadinimo bangos ilgis [108]. Akivaizdu, kad su chemine reakcija susiję vyksmai daro įtaką visam procesui. Todėl reikia įvertinti efektyvųjį sugerties laipsnį  $n_{ef}$ , kuris įskaitytų ir cheminių vyksmų sukeltus pokyčius, o ne tik fotonų skaičių, reikalingą įvykti šuoliui iš pagrindinės į sužadintą būseną. Tą padaryti galima analizuojant faktorius, gautus cheminės reakcijos metu ar po jos. Toliau bus aptariami tam tinkami metodai.

Visų pirma, reikia išskirti, kad  $n_{ef}$  įvertinimui skirti metodai yra supolimerizuotų darinių analizavimas. Tie dariniai būna išryškinti tirpiklyje ir paruošti tyrimams. Darinių apibūdinimas įprastai vykdomas skenuojančiąja elektronų mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy* – SEM), nes analizei skirtų suformuotų objektų matmenys gali būti mažesni negu 1  $\mu\text{m}$ . Tokia analizė yra imli laikui, ypač dėl papildomų veiksmų, reikalingų bandinio paruošimui SEM analizei. Tačiau privalumas yra tai, kad bandinys pereina visus galimus gamybos etapus, būdingus standartiškai ruošiamam gaminiui. Kiekvienas jų įneša savo faktorių. Pavyzdžiui, MPP naudojamos medžiagos ryškinimo metu gali trauktis, dėl ko pasikeičia darinio matmenys. Matmenys gali pakisti nelaidžius bandinius dengiant metalo dangomis, kuri yra rekomenduojama SEM analizės metu, siekiant išvengti krūvio kaupimosi reiškinių. Etapų skaičių galima sumažinti fotopolimerizaciją stebint realiu laiku optiniu mikroskopu. Tačiau tai gali įnešti netikslumų, kai vėlgi kalbama apie mažų matmenų objektų registravimą.

Visų metodų esmė yra užfiksuoti momentą, kai prasideda fotopolimerizacija. Tai laikoma fotopolimerizacijos slenksčiu. Dažniausiai jo nustatymas yra atliekamas formuojant paprasčiausius įmanomus objektus, pavyzdžiui, taškus (vienmačiai objektai – 1D) arba linijas (dvimačiai – 2D), ir keičiant kurį nors iš formavimo parametrų. Formavimo parametrai yra įvairūs ir priklauso nuo pasirinkto objekto. Tai gali būti: ekspozicijos į vieną tašką trukmė ( $\tau_{exp}$ ), impulso energija ( $E_p$ ) ar vidutinė galia/intensyvumas ( $P/I$ ), formavimo greitis ( $v$ ), pasikartojimo dažnis ( $f$ ). Formuojant pavienius taškus, arba vokselius, patogų varijuoti šiais dviem parametrais:  $\tau_{exp}$  ir  $P/I$ . Toks metodas yra vadinamas ekspozicijos trukmės metodu. Pagaminus taškų matricą, surandama, kokiam  $\tau_{exp}$  ir  $P/I$  deriniui esant suformuojamas pirmasis vokselis. Tariant, kad procesas bus netiesinis, ir atsižvelgiant į inicijavimo greičio išraišką (1.4),  $P/I$  reikia pakelti laipsniu  $n_{ef}$ , kad būtų išlaikytos visos sąlygos. Tada ekspozicijos trukmės metodo atveju parametrų derinį galima užrašyti taip:  $P^{n_{ef}}\tau_{exp}$  (arba

$I^{n_{ef}} \tau_{exp}$ ) [109]. Ilginant ekspozicijos trukmę, vokseliui atsirasti reikia mažesnės vidutinės galios/intensyvumo. Tiesiog svarbu pasiekti minimalią energijos dozę, reikalingą reakcijai inicijuoti. Nubrėžus pusiau logaritminę vidutinės galios priklausomybę nuo ekspozicijos trukmės, gaunama  $\frac{1}{n_{ef}}$  laipsniu mažėjanti priklausomybė (1.5(a) paveikslas). Ši priklausomybė yra suskirstyta į tris režimus. Iš esmės,  $n_{ef}$  nustatyti galima tik pirmajame režime – iki  $\tau_{exp} = 1$  ms. Esant tokioms ekspozicijos trukmėms, laisvieji radikalai susiformuoja per trumpą laiką, dar nespėjus prasidėti kitiems procesams. Pereinant į antrą režimą (nuo 1 ms iki 100 ms), galima tikėtis deguonies poveikio, kuris stabdo reakciją. Dėl to laisvųjų radikalų koncentracija tampa pastovi ir fotopolimerizacijos slenktis nekinta nuo  $\tau_{exp}$ . Pereinat į trečią režimą, ekspozicija yra pakankamai ilga ( $\geq 100$  ms), kad per tą trukmę naujos fotoiniciatoriaus molekulės pakliūtų į eksponuojamą zoną, taip sumažindamos fotopolimerizacijos slenktį. Analogišką eksperimentą galima atlikti varijuojant  $E_p$  ir  $f$ . Tai būtų pasikartojimo dažnio metodas. Kai  $f$  didinamas,  $E_p$  mažėja:

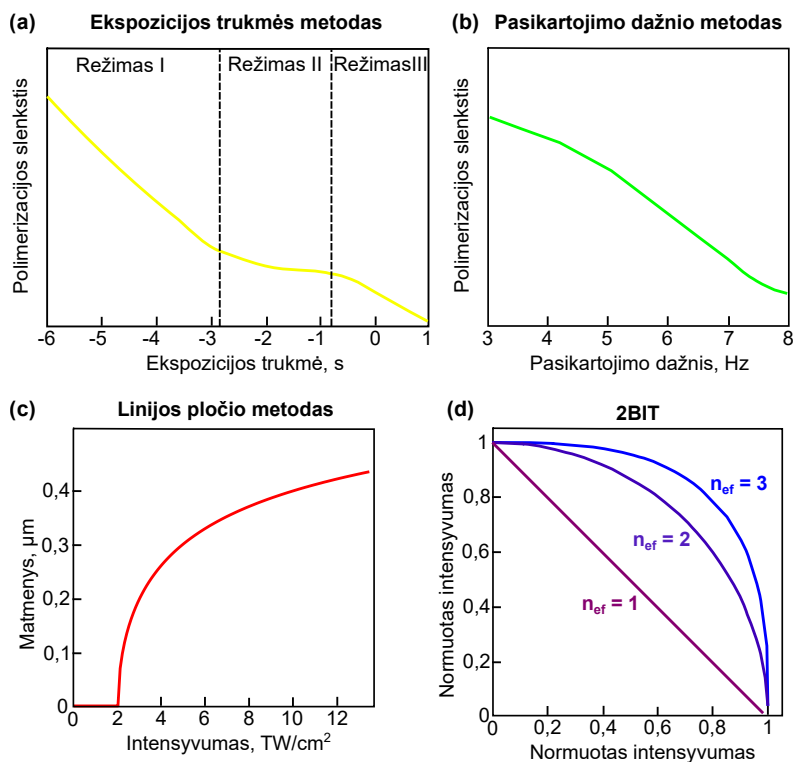
$$E_p = \frac{P}{f}. \quad (1.8)$$

Todėl sąlyga fotocheminei reakcijai inicijuoti yra užrašoma taip:  $E_p \propto f^{-\frac{1}{n_{ef}}}$ . Nubrėžus atitinkamą priklausomybę pusiau logaritminėje skalėje, taip pat gaunama  $n_{ef}$  vertė iš kreivės pokrypio (1.5(b) paveikslas).

Kitas metodas, kai ant formavimo pagrindo gaminamos linijos ir vertinamas jų plotis  $D$ , yra linijos pločio metodas. Svarbu paminėti, kad čia taip pat nelieka užmirštama ir fotopolimerizacijos slenksčio vertė, kuri šiuo atveju augtų didinant  $v$ . Iš esmės greičio keitimas yra ekspozicijos trukmės keitimas, todėl fotopolimerizacijos slenksčio priklausomybės nuo  $v$  grafikas leidžia įvertinti  $n_{ef}$ . Bet norint prisirišti ne vien tik prie fotopolimerizacijos slenksčio paieškos, kuri gali būti objektyvi, nes priklauso nuo stebėtojo pasirinkimo, galima nagrinėti vokselio matmenų, pavyzdžiui, pločio kitimą nuo  $P$  (1.5(c) paveikslas), aprašomą išraiška:

$$D = 2w_0 \sqrt{\frac{2}{n_{ef}} \ln \frac{P}{P_{pol}}}, \quad (1.9)$$

čia  $w_0$  Airy spindulys. Eksperimentinių duomenų aproksimavimas pateikta išraiška leistų įvertinti ir  $n_{ef}$ , ir  $P_{pol}$ . Tiesa, yra pastebėta, kad linijos pločio metodas yra tinkamas, jeigu analizuojamos plonos linijos. Literatūroje kalbama apie 700 nm-800 nm pločio linijas ar dar plonesnes [33, 110]. Storesnės linijos suformuojamos, kai naudojamos didelės  $P$  arba mažos  $v$  vertės. Teigiama, kad tuomet atsiranda nuokrypis nuo teorinio įvertinimo dėl reakcijos aktyviųjų centrų ar produktų, pavyzdžiui, fotorūgšties difuzijos [111], arba dėl prasidėjusių aukštesnės eilės netiesinių efektų [112]. Šis pastebėjimas sutampa su aprašyta situacija ekspozicijos trukmės matavimo metode, kai  $n_{ef}$  įverti-



1.5 pav.:  $n_{ef}$  įvertinimo metodų interpretacija. (a) – ekspozicijos trukmės metodas; (b) – pasikartojimo dažnio metodas; (c) – linijos pločio metodas; (d) – 2BIT metodas. (a) ir (b) pateikti logaritminėje skalėje. Paruošta remiantis publikacija [109].

nimui ilgos ekspozicijos trukmės režimuose II ir III nėra tinkamos. Taip pat kyla diskusijų, kaip tos linijos turėtų būti pagamintos. Vieni tyrėjai renkasi jas gaminti tiesiai ant formavimui skirto pagrindo. Manoma, kad linijos sukibimas su pagrindu leidžia išvengti medžiagai būdingo traukimosi ryškinimo metu. Tačiau formavimas prie medžiagos-pagrindo sandūros kelia tam tikrų iššūkių. Pavyzdžiui, tampa labai svarbu parinkti tikslią polimerizavimo vietą, nes esant per toli nuo sandūros, plonos ir žemos linijos neprikibs prie pagrindo. Esant per arti, nukentės didesni dariniai, nes dalis intensyvumo skirstinio pateks į pagrindą, o ne į medžiagą. Taip pat medžiagos-pagrindo sandūroje gali skirtis šilumos laidumo savybės arba atsirasti papildomų atspindžių, dėl ko padidėtų optinio pramušimo tikimybė. Formuojant polimero pirmtako tūryje, galima pagaminti kabančias linijas, o tai leidžia išmatuoti ne tik jų plotį, bet ir aukštį. Žinoma, tuomet reikalingas CPD procesas. Kita vertus, gaminant linijas reikėtų vengti nutolti gana toli nuo pagrindo. Nors lūžio rodiklio skirtumas tarp polimero pirmtako ir pagrindo ar imersinės alyvos yra nedidelis (0,08 eilės), tačiau naudojant aukštos skaitinės apertūros objektyvus, jaučiama sferinių aberacijų įtaka darinio matmenims, kuri dar priklauso ir nuo fokusavimo gylio medžiagoje [113]. Detalesnis aprašymas, kaip linijos pločio metodas buvo taikomas šiame darbe, yra pateiktas 2.3.2 skyriuje *Raiškos tiltų metodas*.

Vienas naujausių būdų tyrinėti fotopolimerizacijos  $n_{ef}$  parametrą yra fotopolimerizacijos slenkščio nustatymo žadinant dviem pluoštais metodas (angl. *two-beam initiation threshold – 2BIT*). Pirmą kartą jis buvo publikuotas 2016 metais [114]. Pagrindinis pateiktas privalumas buvo tai, kad matavimas atliekamas *in situ*. Tai reiškia, jog pakanka realaus laiko fotopolimerizacijos stebėjimo bandinyje, kas yra greita. Taip pat eksperimentui pakanka turėti vieną standartinį mažos energijos osciliatorių. Autoriai naudojo titano safyro (Ti:safyras) osciliatorių, kurio parametrai buvo:  $\lambda = 780$  nm,  $f = 76$  MHz,  $\tau = 150$  fs. Jo pluoštas buvo padalintas į du lygiomis dalimis, kurie vėliau buvo vėl suvesti kolineariai. Abiejų pluoštų atšakų ilgiai buvo parinkti taip, kad impulsai iš abiejų pluoštų pasiektų bandinį vienodais laiko intervalais. Dėl to suminis pasikartojimo dažnis padvigubėjo ir buvo lygus 152 MHz. Laiko tarpas tarp gretimų impulsų yra esminė dalis, nes svarbu, kad po pirmojo impulso sužadavimo kitas atkeliuotų nei per anksti, nei per vėlai. Tiksliau tariant, antras impulsas turi atkeliuoti ne anksčiau negu trunka molekulės sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. Standartiniais fotoiniatoriams ji yra apie 100 ps. Taip būtų išvengiama ESA. Taip pat antras impulsas turi suspėti atkeliuoti, kol neįvyko terminacija – molekulės grįžimas į pagrindinę būseną. Terminacijos laiko skalė yra 100  $\mu$ s intervale. Išpildžius šias sąlygas, turimi du identiški impulsai. Tačiau padarius, kad jie būtų skirtingos galios, fotopolimerizacijos slenkstis bus pasiektas, kai bus išpildyta sąlyga:

$$P_1^{n_{ef}} + P_2^{n_{ef}} = P_{pol}^{n_{ef}}. \quad (1.10)$$

Iš pradžių surandama fotopolimerizacijos slenkstinė vertė kiekvienam pluoštui atskirai, kad būtų galima sunormuoti. Normavimas leidžia išvengti skirtumų tarp atskirų pluoštų, pavyzdžiui, jų dydžio, impulso trukmės ir kita. Tada išraišką (1.10) galima perrašyti kaip dviejų pluoštų galių sąryšį, apibūdinantį, kokiomis sąlygomis bus stebima fotopolimerizacija:

$$P_2^{n_{ef}} = \sqrt[n_{ef}]{1 - P_1^{n_{ef}}}. \quad (1.11)$$

Eksperimentas atliekamas paliekant vienos atšakos galią pastovia, o kitą varijuojant. Užfiksuojama, kokiam galių deriniui esant pradedama stebėti fotopolimerizacija. Tada pakeičiama pastoviosios atšakos galia į kitą vertę, ir eksperimentas kartojamas. Nubrėžus priklausomybę, kaip kinta vienos atšakos galia kitos atžvilgiu, ji aproksimuojama (1.11) išraiška ir suskaičiuojama  $n_{ef}$  vertė (1.5(d) paveikslas).

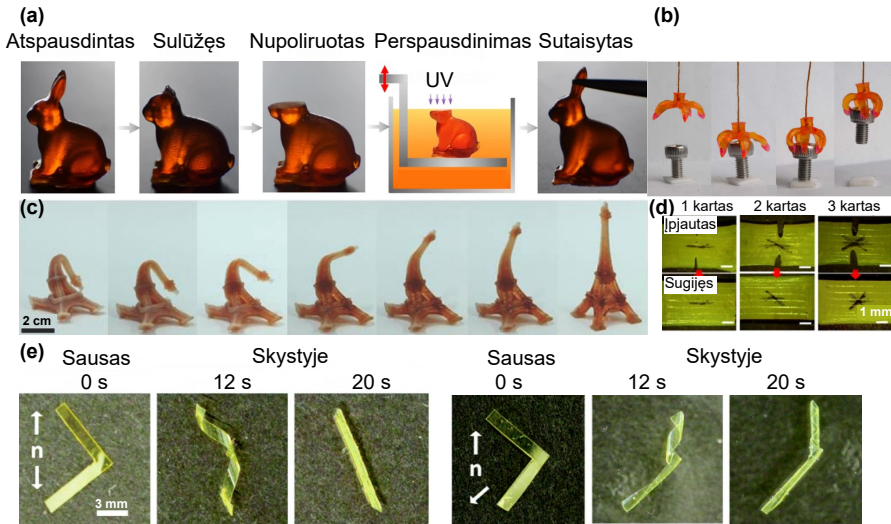
Kadangi visi apibūdinti metodai yra skirti jau suformuotų darinių analizei, jos metu susiduriama su daugiau veiksnių, lemiančių  $n_{ef}$  įvertinimo tikslumą: darinių kokybė, susitarimas, kada laikoma, kad darinys yra tinkamai polimerizuotas ir to momento užfiksavimas. Taip pat įskaičiuojama ir cheminių procesų įtaka bei molekulės žadinimo kvantinė išėiga. Todėl galima tikėtis, kad suskaičiuota  $n_{ef}$  vertė gali būti teigiamas racionalus skaičius.

## 1.7. Praktinė vertė ir taikymai

Aprašyti fundamentiniai ir technologiniai tiesine ir netiesine sugertimi paremtų O3DS aspektai nulemia ir jų taikymų sritis. Pagrindinis privalumas, lyginant šią adityvios gamybos rūšį su tradicine subtraktyvia, yra atliekų ir energetinių sąnaudų minimizavimas. O3DS įgalina kokybiškai gaminti sudėtingus darinius nereikalaujant didelių pastangų [115]. Kitas labai patrauklus aspektas yra tai, kad gamybą įmanoma atlikti pagal poreikį: kai to reikia, be būtinybės paleisti didelę apimtį, kad produkcija atsipirktų. Taip pat nebereikia ruošti brangių šampavimo formų, kurios reikalingos liejimo technologijoms. Skaitmeninius modelius galima lengvai modifikuoti, todėl TS-O3DS puikiai realizuojamas projektavimo srityje, ruošiant maketus ir prototipus. TS-O3DS leidžia ištestuoti naujai kuriamo produkto dizainą, ergonomiką ir pritaikomumą dar prieš paleidžiant masinę gamybą. Taip sutaupoma laiko ir gamybos kaštų. Trimačio modelio kūrimo etape pasitelkus dirbtinį intelektą, galima dar labiau paspartinti ir palengvinti naujų daiktų vystymą [116]. TS-O3DS lengva integruoti ir su 3D skenavimu. Nuskenuotus objektus, kurie gali būti nuo buitinių įrankių iki pastatų, vėliau galima atspausdinti. Ši skenavimo ir spausdinimo sintezė leidžia atkurti, pakeisti ir saugoti jau rinkoje nesamus, masiškai negaminamus produktus, kurių gamyba įprastiniu būdu užtruktų ilgai, retus daiktus, istorinius artefaktus ir kita. Taip pat gali būti panaudojama medicinoje, gaminant



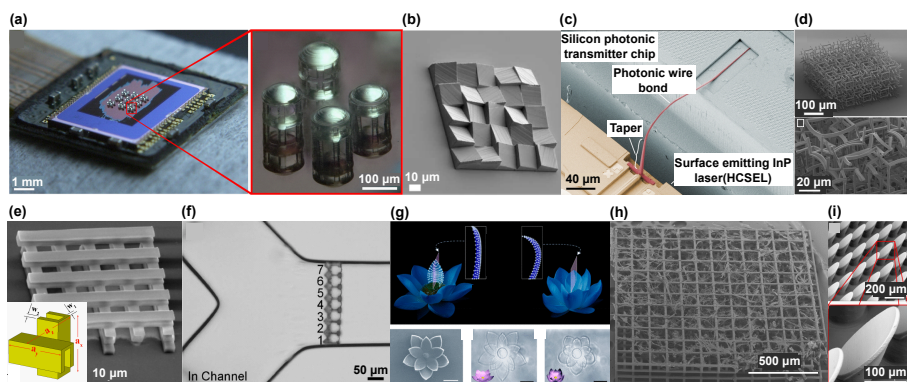
tikslus ir patogius protezus [117]. Tikslumas patenkina ir odontologijos reikalavimus [118]. Pataškinio skenavimo ir DLP metodais spausdinamos laikinos ir nuolatinės dantų karūnėlės bei tilteliai, ištraukiamieji dantų protezai, chirurginiai gidai [119]. TS-O3DS galima suformuoti smulkias dalis iš vaško savybių turinčių fotodervų [120]. Tai tokios fotodervos, kurios kaitinamos aukštakrosnėje išsilydo. Jos pakeičia natūralų bičių vašką ir yra tinkamos liejimų formų projektavimui, kurios vėliau naudojamos juvelyrinių dirbinių gamybai [121]. Naujausios TS-O3DS tobulinimo kryptys ir pritaikymai, susiję su medžiagų programavimu, pavaizduoti 1.6 paveiksle.



1.6 pav.: TS-O3DS taikymai: (a) – sulūžusių objektų rekonstrukcija [122]; (b) – temperatūra kontroliuojamas griebtuvas [123]; (c) – gebėjimas „atsiminti“ formą [124]; (d) – sugyti galintis elastomeris [125]; (e) – formą keisti galintis skystųjų kristalų elastomeris [126];

NS-O3DS taikymai kiek kitokie. Galima išskirti kelias pagrindines kategorijas. Pirma, šviesai valdyti skirtų komponentų gamyba. Tai yra mikrooptinių [4, 64] ir difrakcinių optinių elementų gamyba, fotonikos sritis, pavyzdžiui, fotoniniai kristalai ar gardelės [127], formavimas ant šviesolaidžių telekomunikacijų tobulinimui [128, 129] ar klinikiniais tikslais [130]. Antra, medžiagų inžinerija, kuriant metamedžiagų savybėmis pasižyminčias ar programuojamas struktūras, kurios reaguoja į kokį nors išorinį dirgiklį: šviesą, temperatūrą, pH ir pan. [10, 131]. Metamedžiagos yra tinkamos jutiklių gamybai bei robotikos taikymams [132]. Į fotodervas įdėjus metalo druskų, jos tampa laidžios elektrai. Tai atveria duris į nanoelektronikos sritį [133]. NS-O3DS yra patogus įrankis modifikuoti įvairius paviršius, siekiant reguliuoti jų hidrofobiškumą, trinties ar adhezinės savybes [134, 135]. Iš hibridinių medžiagų atspausdintus objektus paveikus aukšta temperatūra ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ), pašalinama organinė dalis ir gau-

nama keramika [136]. Tokiu būdu įmanoma pagerinti mikrooptinių elementų atsparumą lazerinei spinduliuotei net 3-6 kartus [137]. Kita populiari sritis yra medicina ir biomedicina [138]. Kuriami karkasiniai dariniai, tinkami audinių inžinerijos taikymams [139, 140], ruošiami mikroskysčių įtaisai [13], taip pat modifikuojami paviršiai ląstelių augimo tyrimams [141]. Ši technologija yra naudojama ir sintetinėje biologijoje, prisidedant prie dirbtinės ląstelės kūrimo. Iš hidrogelinių medžiagų paruoštų lipidinių sferų viduje formuojamos įvairios struktūros, nepažeidžiant pačių sferų. Tikimasi, kad ateityje tokiu metodu bus atspausdinta dirbtinė ląstelė [142]. Dalis paminėtų taikymų yra vaizduojami 1.7 paveiksle.



1.7 pav.: NS-O3DS taikymai: (a) – mikroflėšių matrica ant elektronikos lusto [4]; (b) – difrakcinis optinis elementas [7]; (c) – fotoninis bangolaidis [129]; (d) – neigiamu šiluminiu plėtimusi pasižyminti struktūra [9]; (e) – trimatis metalinis rezonatorius poliarizacijai valdyti [143]; (f) – mikroskysčiams pritaikyti vožtuvėliai, integruoti į kanalą stikle [12]; (g) – programuojamos struktūros pavyzdys – nuo terpės pokyčio išsiskleisti ir susiskleisti galintis gėlės žiedas [10]; (h) – 3D karkasinis darinys su ląstelėmis *in vivo* eksperimentams [144]; (i) – mikrodariniai, skirti pagerinti paviršiaus adhezinės savybes [135].

TS-O3DS ir NS-O3DS taikymai skiriasi. Tačiau yra galima jų sintezė įgyvendinant daugiaskalinį formavimą. Toks abiejų tipų O3DS apjungimas įgalintų šį gamybos metodą panaudoti daugybėje taikymų. Didžiausio proveržio būtų galima tikėtis medicinos ir biomedicinos srityse, optikoje ir fotonikoje, mikrofluidikoje [145]. Ten aktualu ne tik tikslus, bet greitas ir našus formavimas, kad būtų įmanoma pagaminti daug vienodų bandinių ir atlikti statistinius tyrimus. Kita panašių reikalavimų turinti sritis yra nano/mikroporėtų taikinių gamyba plazmos tyrimams, generuojamos aukštos energijos lazeriniais šaltiniais [146, 147]. Ja domisi ir didelės tarptautinės organizacijos. Ekstremalios šviesos mokslinių tyrimų infrastruktūros (angl. Extreme Light Infrastructure Research Infrastructure Consortium – ELI ERIC) mokslininkai išleido publikaciją apie nano/mikroporėtų struktūrų spausdinimą NS-O3DS technologija ir

jų panaudojimą Rentgeno bei gama spindulių generavimui bei lazerinės spinduliuotės ir plazmos sąveikos aiškinimui [148]. Publikacijoje pabrėžiama, kad labai yra svarbu turėti spartų gamybos metodą. Manoma, kad šie tyrimai gali prisidėti prie kontroliuojamos branduolių sintezės reakcijos įžiebimo.

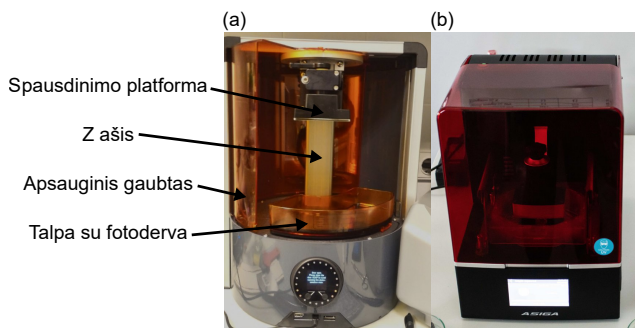
## 2. TYRIMO METODIKA

Šiame skyriuje aptariama techninė įranga, medžiagos ir metodika, naudoti disertacijos laikotarpiu eksperimentams atlikti ir rezultatams analizuoti.

### 2.1. Eksperimentų įranga

#### 2.1.1. TS-O3DS prietaisai

Atliekant medžiagų tyrimus, pagrįstus Beer-Lambert dėsnium, ir jų spausdinimą, buvo naudojami du staliniai TS-O3DS: *Autodesk Ember* ir *Asiga PICO2 39 UV* (2.1 paveikslas). Pagrindiniai aparatų techniniai parametrai pateikiami 2.1 lentelėje. Abiejų prietaisų veikimo principas yra DLP, šviesos projektavimui naudojant DMD (*Texas Instruments DLP4500* modulis, su  $912 \times 1140$  įstrižai išdėstyta pikselių matrica).



2.1 pav.: Tyrime naudotų TS-O3DS fotografijos. (a) – *Autodesk Ember* ir (b) – *Asiga PICO2 39 UV*. *Ember* fotografijoje pažymėtos abiem įrenginiams būdingos dalys: spausdinimo platforma ir Z ašis, kuria ji važinėja, gaubtas, saugantis nuo aplinkos spinduliuotės, ir talpa su fotoderva.

2.1 lentelė: Tyrime naudotų TS-O3DS prietaisų techniniai parametrai.

Parametras	<i>Ember</i>	<i>PICO2 39 UV</i>
LED šviesos šaltinis	405 nm, 5 W	385 nm, 5 W
Intensyvumas formavimo paviršiuje	19 mW/cm <sup>2</sup>	30 mW/cm <sup>2</sup>
Vaizdo pikselio dydis	50 μm	39 μm
Spausdinimo matmenys	64 mm × 40 mm × 134 mm	51 mm × 32 mm × 75 mm
Medžiagos	Tinkama naudoti su trečiųjų šalių dervomis	

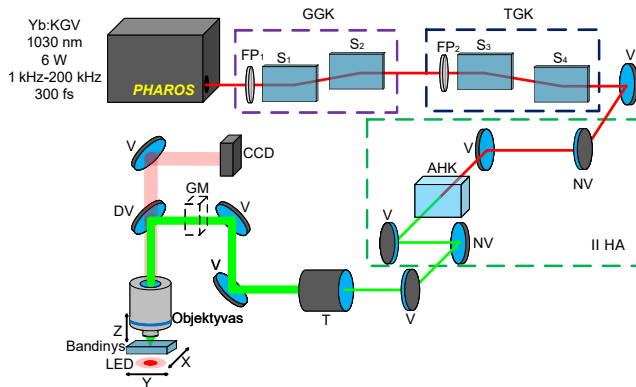
#### 2.1.2. NS-O3DS stendai

NS-O3DS eksperimentai buvo atliekami naudojant kelias skirtingas lazerines sistemas, turimas ar laikinai įdiegtas Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų

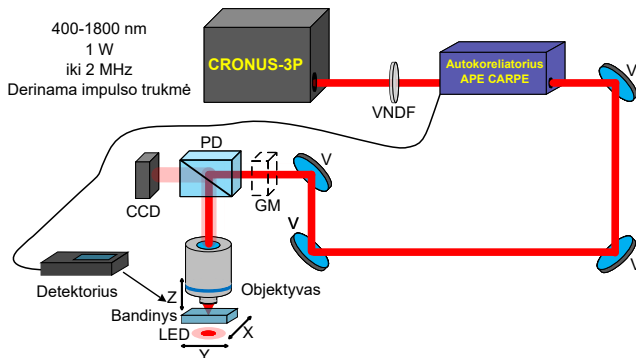
centro Lazerinės nanofotonikos grupės laboratorijoje, arba priklausančias institucijai, kurioje buvo stažuojamasi.

5 skyriuje aprašyti eksperimentai buvo atlikti su lazerine sistema *FemtoLAB KIT (Workshop of Photonics)*, kurią sudarė *Pharos (Light Conversion)* 6 W lazerinis šaltinis, generuojantis 300 fs trukmės impulsus 1-200 kHz pasikartojimo dažniu, 1030 nm centriniu bangos ilgiu (515 nm antra harmonika), ir *ANT130-110-XY*, *ANT130-060-L-Z (Aerotech)* pozicionavimo stalai bei *Scanlab HurryScan II* galvanometriniai skeneriai (2.2 paveikslas). Vidutinės galios reguliavimas buvo valdomas dviejų pakopų fazinės plokštelės ( $\lambda/2$ ) ir dviejų stiklinių Briusterio kampo poliarizatoriumi. Pirmoji pakopa buvo valdoma rankiniu būdu keičiant fazinės plokštelės kampą grubiam galios keitimui (GGK), o antroji – motorizuota rotaciniu staliuku *OSMS-YAW (SIGMAKOKI)* tiksliam galios keitimui (TGK). Pavyzdžiui, numatoma, kad formavimas vyks vidutinių galių intervale nuo 0 iki 10 mW. Iš pradžių TGK pakopa pasukama į maksimalią pralaidumo padėtį, o GGK pakopa nustatoma 10 mW vertė. Tada paleidžiama automatinė kalibracija, kurios metu fiksuotu žingsniu valdoma TGK pakopa, ir taip gaunama kalibracinė vidutinės galios kreivė norimame intervale. Numamais veidrodžiais pluoštą galima nukreipti į antrosios harmonikos atšaką su netiesiniu ličio triborato kristalu (LBO). Po to spinduliuotė sklisdavo per 3 kartus pluoštą išplečiantį teleskopą. Praėjusi galvanometrinius skenerius, spinduliuotė per  $4f$  atvaizdavimo sistemą ir fokusavimo objektyvą būdavo suvedama į bandinį. Įmontuotas LED apšvietimas ir krūvio sąsajos įtaiso (angl. *charge-coupled device* – CCD) kamera įgalino gamybos vaizdinimą realiu laiku. Formavimas galimas vien stalais, vien galvanometriniais skeneriais arba sinchronizuotu jų veikimu – IFOV režimu. Eksperimentų metu naudotas 200 kHz pasikartojimo dažnis, 515 nm bangos ilgis bei Plan-Apochromat  $20 \times 0,8$  NA ir  $63 \times 1,4$  NA *Zeiss* objektyvai.

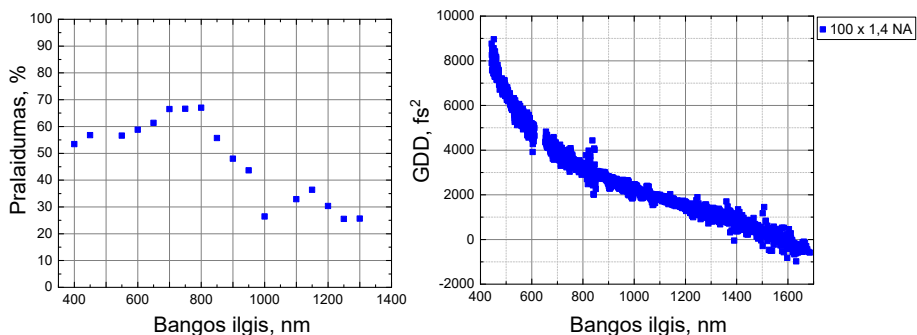
3 skyriuje aprašyti eksperimentai buvo atlikti su *CRONUS-3P* lazeriniu šaltiniu (*Light Conversion*). Sistemos schema pateikta 2.3 paveiksle. Su ja buvo galima derinti bangos ilgį nuo 400 nm iki 1800 nm, pasikartojimo dažnį iki 2 MHz, o su integruota grupinio vėlinimo dispersija (angl. *group delay dispersion* – GDD) kontroliuoti impulso trukmę. Trijų lęšių teleskopas leido išlaikyti vienodai kolimuotą pluoštą per visą bangos ilgių diapazoną. Impulso trukmė už objektyvo buvo matuojama *CARPE* autokoreliatoriumi (*APE Angewandte Physik and Elektronik*). Autokoreliatorius matavimo ribos: impulso trukmei nuo 30 fs iki 3,6 ps, bangos ilgiui – nuo 700 nm iki 1250 nm. Impulso trukmės trumpesniems negu 700 nm bangos ilgiams nebuvo įvertintos, todėl GDD buvo empiriškai parinkta tokia, kai anksčiausiai stebimas fotopolimerizacijos slenktis pagal vidutinę galią. Tai rodė, kad buvo pasiekta trumpiausia impulso trukmė konkrečiam bangos ilgiui. Vidutinė galia buvo reguliuojama motorizuotu kintamo neutralaus tankio filtru (angl. *variable neutral density filter* – VNDF). Bandinio pozicionavimas buvo atliekamas suderinta dviejų stalų sis-



2.2 pav.: Principinė *FemtoLAB KIT* sistemos schema. Sutrumpinti žymėjimai: *Pharos* – lazeris, galintis veikti nurodytais parametrais; GGK – grubus galios keitiklis sudarytas iš ranka pasukamos  $\lambda/2$  fazinės plokštelės  $FP_1$  ir dviejų stikliukų Briusterio kampo poliarizatoriaus; TGK – tikslus galios keitiklis, sudarytas iš atenuatoriuje įstatytos  $\lambda/2$  fazinės plokštelės  $FP_2$  ir dviejų stikliukų Briusterio kampo poliarizatoriaus; V – veidrodžiai; II HA – II harmonikos atšaka, kur lazerio pluoštas dviem nuimamais veidrodžiais NV nukreipiamas į antros harmonikos kristalą AHK (sistema gali veikti tiek I, tiek II harmonikos režimu); T – teleskopas, 3 kartus išplečiantis lazerio pluošto skersmenį; GM – galios matuoklis; DV – dichroinis veidrodis; Objektyvas; LED – šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CCD kamera; XYZ – trimatis bandinio pozicionavimas.

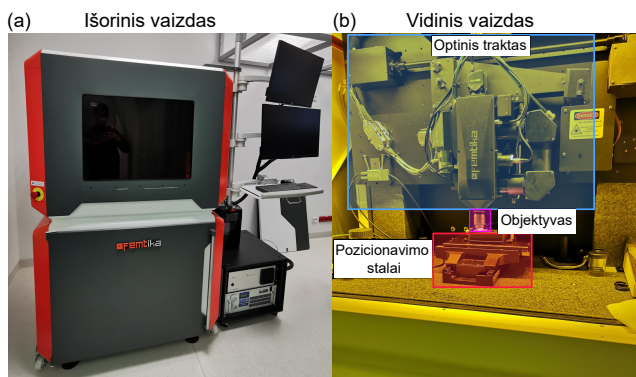


2.3 pav.: Principinė NS-O3DS schema, naudojant CRONUS3P lazerinį šaltinį. Sutrumpinti žymėjimai: *CRONUS-3P* – lazerinis šaltinis; autokoreliatorius *APE CARPE* su detektoriumi impulso trukmės matavimui už objektyvo; VNDF – kintamo neutralaus tankio filtras; V – metaliniai veidrodžiai; GM – galios matuoklis; PD – pluošto daliklis; Objektyvas; LED – šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CCD kamera; XYZ – trimatis bandinio pozicionavimas.



2.4 pav.: Plan-Apochromat  $100 \times 1,4$  NA Zeiss objektyvo išmatuotos savybės: (a) – pralaidumo kreivė, (b) – grupinio vėlinimo dispersijos kreivė.

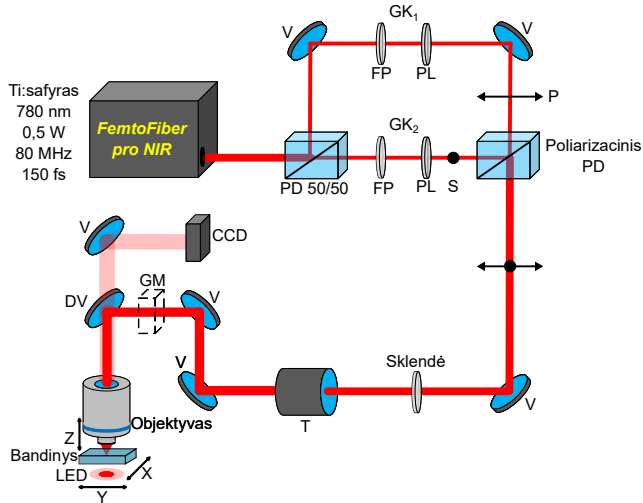
tema: XY pjezo-stalai P-563 PIMars (*Physik Instrumente*) ir motorizuoti XY skenavimo stalai 8MTF-75LS05 (*Standa*). Objektyvas buvo pozicionuojamas vienos ašies 8MT167-100 stalais (*Standa*). Eksperimentuose naudoti bangos ilgiai nuo 400 nm iki 1300 nm, 1 MHz pasikartojimo dažnis, 100, 200, ir 300 fs impulso trukmės, išmatuotos po Plan-Apochromat  $100 \times 1,4$  NA Zeiss objektyvo. Objektyvo pralaidumo ir GDD kreivės buvo išmatuotos ir yra pateiktos 2.4 paveiksle.



2.5 pav.: Laser Nanofactory (*Femtika*) lazerinė sistema: (a) – vaizdas iš išorės instaliacijos metu, (b) – vaizdas iš vidaus vykstant gamybos procesui. (b) dalyje paryškintos sritys žymi optinio trakto zoną, objektyvą ir pozicionavimo stalus.

4 skyriuje aprašyti gaminiai buvo padaryti su Laser Nanofactory (*Femtika*) lazerine sistema (2.5 paveikslas). Principinė šios sistemos schema būtų labai artima 2.2 paveiksle pavaizduotai schemai. Lazerinis šaltinis – osciliatorius *Flint* (*Light Conversion*), generuojantis 100 fs trukmės impulsus 75 MHz pasikartojimo dažniu, o centrinis bangos ilgis 1034 nm (517 nm antra harmonika). ANT130-110-XY, ANT130-060-L-Z pozicionavimo stalai bei AGV-10HPO gal-

vanometriniai skeneriai (*Aerotech*). Eksperimentų metu naudotas 517 nm bangos ilgis bei Plan-Apochromat  $20 \times 0,8$  NA ir  $63 \times 1,4$  NA *Zeiss* objektyvai, IFOV režimas.



2.6 pav.: Principinė 2BIT matavimo schema. Sutrumpinti žymėjimai: *FemtoFiber pro NIR* – naudotas lazeris, galintis operuoti nurodytais parametrais; PD – pluošto daliklis; GK<sub>1</sub> ir GK<sub>2</sub> – galios keitikliai, sudaryti iš ranka pasukamų  $\lambda/2$  fazinių plokštelių FP ir poliarizatorių PL; S ir P – poliarizacijos tipai; V – veidrodžiai. T – teleskopas, 2 kartus išplečiantis lazerio pluošto skersmenį; GM – galios matuoklis; DV – dichroinis veidrodis; Objektyvas; LED – šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CCD kamera; Sklendė – mechaninė, pluoštui atidengti/uždengti; XYZ – trimatis bandinio pozicionavimas.

2BIT matavimas buvo atliktas mokslinės stažuotės metu dr. M. Farsari grupės laboratorijoje, Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology - HELLAS (FORTH), Graikijoje. Lazerinis šaltinis – šviesolaidinis *FemtoFiber pro NIR* (*TOPTICA Photonics AG*), generuojantis 150 fs trukmės impulsus 80 MHz pasikartojimo dažniu, o centrinis bangos ilgis 780 nm. Pozicionavimo stalai – *Nanocube P-611.3S* (*Physik Instrumente*). Spinduliuotės fokusavimui naudotas Plan-Apochromat  $100 \times 1,4$  NA *Zeiss* objektyvas. Principinė 2BIT matavimo schema pateikta 2.6 paveiksle.

Visose sistemose fotopolimerizacijai atlikti buvo naudojama *3DPoli* (*Femtika*) programinis paketas, kuriuo buvo programuojami pozicionavimo stalai ir galvanometriniai skeneriai, kalibruojama vidutinė galia ir valdoma lazerio sklendė.



### 2.1.3. Kita įranga

- Polimerų pirmtakų dangų paruošimui *spin-coating* metodu naudotas *KW-4A (CHEMAT SCIENTIFIC)* prietaisas.
- Ultragarsinė vonelė *EMMI®-20HC (EMAG Technologies)* dengiamiesiems stikliukams plauti.
- *LABINCO* magnetinė maišyklė medžiagoms maišyti.
- Spektrofotometras *UVProbe (Shimadzu)*, 190-3200 nm bangos ilgių intervalas 0,1 nm tikslumu. Naudotas fotoiniciatorių ir paruoštų medžiagų sugerties spektrų matavimui.
- Optinis profilometras *PLμ 2300 (SENSOFAR)* selektyviai polimerizuotų darinių aukščių įvertinimui.
- Kaitlentė *PZ 28-3T* su programuojamu valdikliu *PR 5-3T (Harry Gestigkeit)* naudoti bandinių paruošimui.
- Kritinio taško džiovintuvas *K850 (Quorum Technologies)* bandiniams džiovinti.
- Metalizatorius *150R S (Quorum Technologies)* išryškintiems bandiniams padengti 10-20 nm storio aukso/sidabro sluoksniu.
- Skenuojantieji elektronų mikroskopai (angl. *scanning electron microscope – SEM*) *TM-1000 (Hitachi)* ir *PrismaE (Thermo Fisher Scientific)* bandinių apibūdinimui ir jų vaizdams gauti.

### 2.2. Medžiagos

Medžiagos, naudotos kaip polimerų pirmtakai:

AESO	akrilintas epoksidintas sojų aliejus (angl. <i>acrylated epoxidized soybean oil</i> )
SZ2080™	hibridinis Ormosil klasės zolio-gelio sintezės būdu gaminamas polimero pirmtakas

Fotoiniciatoriai (angl. *photoinitiator – PI*)

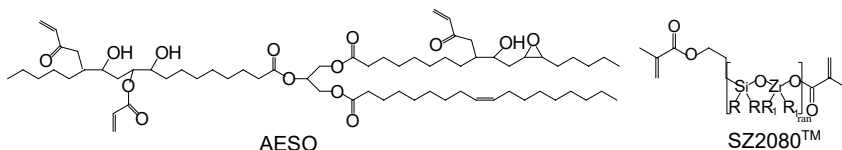
IRG369	2-benzil-2-dimetilamin-1-(4-morfolinifenil)-butanonas-1 (angl. <i>2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1</i> )
IRG819	fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfino oksidas (angl. <i>phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide</i> )
BIS	4,4'-bis( <i>N,N</i> -dietilamino)benzofenonas (angl. <i>4,4'-bis(N,N-diethylamino)benzophenon</i> )
TPO	difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfino oksidas (angl. <i>diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide</i> )
TPO-L	etil(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfinatas (angl. <i>ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate</i> )

#### Kitos medžiagos

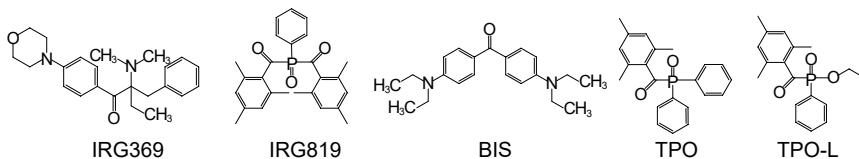
ETL	etilaktatas (angl. <i>ethyl lactate</i> )
Genomer 1122TF	monofunkcinis uretano akrilatas (angl. <i>monofunctional urethane acrylate</i> )
MAPTMS	metakriloksipropiltrimetoksisilanas (angl. <i>methacryloxypropyl trimethoxysilane</i> )
PEN	4-metil-2-pentanonas (angl. <i>4-methyl-2-pentanone</i> )

Pagrindinių naudotų medžiagų struktūrinės formulės pateiktos 2.7 paveiksle.

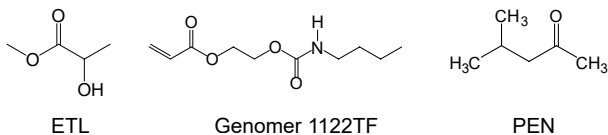
#### Polimerų pirmtakai



#### Fotoiniciatoriai



#### Tirpikliai



2.7 pav.: Pagrindinių naudotų medžiagų struktūrinės formulės: polimerų pirmtakai AESO ir SZ2080<sup>TM</sup>, fotoiniciatoriai IRG369, IRG819, BIS, TPO, TPO-L, tirpikliai ETL ir Genomer 1122TF.

### 2.2.1. Medžiagų paruošimas

Medžiagos nebuvo papildomai grynintos. Šviesai jautrios dervos būdavo ruošiamos į polimero pirmtakus dedant fotoiniciatoriaus. Fotoiniciatoriaus kiekis būdavo skaičiuojamas pagal polimero pirmtako masę ir įprastai sudarydavo 1 %. Kad AESO būtų tinkama spausdinti TS-O3DS, jos klampa buvo reguliuojama tirpikliais: gamtinės kilmės ir bioskaidžiu ETL arba reaktyviuoju tirpikliu Genomer 1122TF. Jie sudarydavo trečdalį polimero pirmtako masės. Dervoms sumaišyti buvo naudojama magnetinė maišyklė. Paruoštos dervos būdavo laikomos 4 °C temperatūroje. Prieš pat naudojimą jos 1 valandą būdavo laikomos kambario temperatūroje ir papildomai maišomos ant magnetinės maišyklės. TS-O3DS sumaišytas produktas būdavo supilamas į spausdinimo voneles, o NS-O3DS – ruošiamas bandinys ant pagrindo.

### 2.2.2. Bandinių paruošimas NS-O3DS ir jų ryškinimas

Kaip pagrindas 3D darinių formavimui buvo naudojami dengiamieji stikliukai *REF VBS638 (Biosigma)*. Prieš naudojimą stikliukai būdavo laikomi izopropanolyje (angl. *isopropanol* – IPA) ir 20 min. plaujami ultragarsinėje voneleje. Po to stikliukai būdavo laikomi IPA ir metakriloksipropilo trimetoksisilano (angl. *methacryloxypropyl trimethoxysilane* – MAPTMS) tirpale santykiu 80:1. MAPTMS yra viena iš organosilaninių kontaktinių medžiagų, turinčių organofunkcinių grupių, galinčių prisijungti prie organinio polimero. Taip pagerinama formuojamų 3D darinių adhezija su stikliuku. Prieš naudojimą stikliukas būdavo ištraukiamas iš tirpalo, nuplaunamas acetonu ir nudžiovinamas suspausto oro srove.

Bandinių paruošimas NS-O3DS eksperimentams priklausė nuo naudojamos medžiagos. Naudojant SZ2080<sup>TM</sup>, keli lašai užlašinami ant pagrindo ir palaukiama 5 min., kol lašas pasiskleidžia plačiau. Kad būtų išgarintas SZ2080<sup>TM</sup> esantis tirpiklis, ruošinys kaitinamas ant kaitlentės pagal šį protokolą: 40 min. – 40 °C, 40 min. – 70 °C, 40 min. – 90 °C. Naudojant AESO, medžiaga būdavo suspaudžiama tarp dviejų dengiamųjų stikliukų, atskirtų dvigubu poliamidinės lipnios juostelės sluoksniu. Juostelė sudarydavo  $\approx 100 \mu\text{m}$  storio tarpą ir neleisdavo ištekti medžiagai. Šiuo atveju 3D dariniai būdavo formuojami ant apatiniojo stikliuko. Po gamybos bandiniai būdavo ryškunami dviem etapais stiklinėse Petri lėkštelėse, pripildytose PEN. Kiekviename etape bandinys būdavo laikomas PEN po 30 min. Jautrūs 3D dariniai, pavyzdžiui, raiškos tiltai, po ryškinimo būdavo merkami į etanolį ir perkelti į džiovinimui į CPD.

## 2.3. Metodai

### 2.3.1. Beer-Lambert dėsnis ir medžiagų testavimas

Beer-Lambert dėsnis apibūdina šviesos slopinimą jai sklindant terpėje ir yra aprašomas išraiška:

$$I \approx I_0 e^{-1}, \quad (2.1)$$

čia  $I_0$  yra šviesos intensyvumas terpės pradžioje, o  $I - e$  kartų sumažėjęs intensyvumas, šviesai medžiagoje nusklidus tam tikrą atstumą, vadinamą šviesos įsiskverbimo gyliu  $h_a$ :

$$h_a = \frac{1}{\alpha}, \quad (2.2)$$

čia  $\alpha$  – medžiagos sugerties koeficientas. Gyliis, į kurį šviesą gali prasiskverbti, atitinka supolimerizuoto sluoksnio storį. Todėl šis dėsnis leidžia įvertinti, kokio storio sluoksniams spausdinti yra tinkama medžiaga. Sluoksnio storis yra svarbu ne vien tik dėl gaminamo objekto paviršiaus kokybės, bet ir nusako medžiagos bei įrangos erdvinę skyrą Z-ašies kryptimi. Tai svarbu siekiant žinoti, kokio dydžio galėtų būti gaminamos kiaurymės/kanalai ar pertvaros.

Z-kryptimi medžiaga sklindančios šviesos intensyvumo slopinimas gali būti perrašytas į šią išraišką:

$$I(z) = I_0 e^{\frac{-z}{h_a}} \quad (2.3)$$

matuojamą  $W/cm^2$ . Padauginę šią formulę iš laiko, apskaičiuojame energijos dozę, matuojamą  $J/cm^2$  vienetais. Fotopolimerizacijos procesui reikia apibrėžti kritinę energijos dozę  $D_k$ , kurios pakanka įvykdyti polimerizaciją tiek, kad derva taptų kieta. Konkrečiame gylyje  $z_p$ , vadinamu polimerizacijos gyliu,  $D_k$  pasiekama per tam tikrą ekspozicijos trukmę  $\tau_{exp}$ . Išraiška:

$$D_k = \tau_{exp} I_0 e^{\frac{-z_p}{h_a}}. \quad (2.4)$$

Toliau reikia apibrėžti kritinę trukmę  $T_k$ , per kurią pasiekama  $D_k$ , kai turimas intensyvumas yra  $I_0$ :

$$T_k = \frac{D_k}{I_0}. \quad (2.5)$$

Turint šias išraiškas, galima užrašyti lygtį polimerizacijos gyliui  $z_p$ :

$$z_p = h_a \ln\left(\frac{\tau_{exp}}{T_k}\right). \quad (2.6)$$

Šios lygtys galioja monochromatinei šviesai ir kai sugerties koeficientas yra pastovus visam šaltinio spektrui. Tačiau sugerties koeficientas priklauso nuo bangos ilgio  $\alpha(\lambda)$ , o šaltiniai spinduliuoja polichromatinę spinduliuotę, kurios intensyvumas taip pat priklauso nuo bangos ilgio:  $I_0(\lambda)$ . Tada energijos dozės

išraiška bus tokia:

$$D(z, t) = t \int_0^{\infty} I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)z} d\lambda. \quad (2.7)$$

Pastarąją išraišką galima sunormuoti į dozę ties medžiagos paviršiumi, kur dar nėra sugerties. Taip apskaičiuojama normuota energijos dozė  $D_n(z)$ , kuri apibūdina, kaip energija mažėja medžiagoje priklausomai nuo koordinatės  $Z$ , ir turi funkcijos  $e^{-\alpha(\lambda)z}$  pavidalą, padaugintą iš  $I_0(\lambda)$ .

$$D_n(z) = \frac{D(z, t)}{D(0, t)} = \frac{\int_0^{\infty} I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)z} dz}{\int_0^{\infty} I_0(\lambda) dz}. \quad (2.8)$$

Ši išraiška gali būti aproksimuojama tokia funkcija [149]:

$$D_n(z) = a e^{\frac{-z}{h_a}} + c = 1 - a(1 - e^{\frac{-z}{h_a}}), \quad (2.9)$$

čia  $c = 1 - a$ , randamas iš sąlygos  $D_n(0) = 1$ . Parametras  $a$  nusako sugėriklio (pvz., fotoiniciatoriaus) ir šaltinio spektrų persiklojimą. Jeigu persiklojimas didelis, tai  $a = 1$ , ir išraiška supaprastėja:

$$D_n(z) = e^{\frac{-z}{h_a}}. \quad (2.10)$$

Remiantis [149] šaltiniu, polimerizacijos gylį  $z_p$  būtų tiksliau skaičiuoti pagal išraišką:

$$z_p = h_a \ln\left(\frac{\tau_{\text{exp}} a}{T_k - \tau_{\text{exp}} + \tau_{\text{exp}} a}\right). \quad (2.11)$$

Kai  $a = 1$ , gauname (2.6) atvejį.

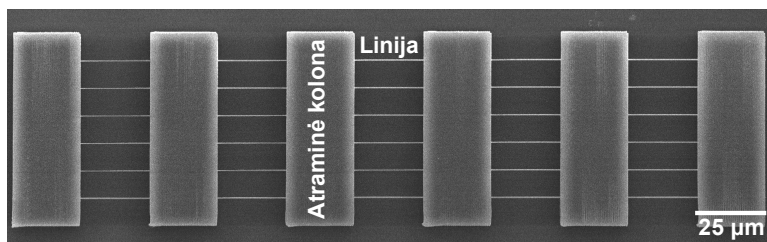
Medžiagų testavimas pagal Beer-Lambert dėsnį buvo atliekamas ant mikroskopo dengiamųjų stikliukų (*NORMAX*), kurių dydis buvo 22 mm × 22 mm. Stikliukai būdavo įtaisomi į specialiai tam atspausdintus laikiklius, sukonstruotus taip, kad ant stikliukų paviršių būtų galima padengti fiksuotą dervos tūrį. Padengiamos zonos dydis siekė 15 mm × 5 mm × 2 mm (ilgis × plotis × aukštis). Zona būdavo iš apačios apšviečiama DMD moduliuojama spinduliuote: *Ember* spausdintuvu 4 mm ilgio ir 2 mm pločio juostelėmis, o *PICO2 39 UV* – 2 mm skersmens skrituliukais. Eksponavimo laikas buvo fiksuotas ir keičiamas nuo 1 s iki 12 s, kas vieną sekundę, o iki 1 s – kas 0,1 s. Po to bandiniai būdavo perkelti į Petri lėkštelę su tirpikliu (acetonu) ir laikomi 3 minutes. Ryškimo metu neeksponuota derva būdavo išplaunama, o suformuotos juostelės ir skrituliai likdavo ant stikliuko. Ištraukus iš tirpiklio, bandiniai būdavo paliekami ore nudžiūti. Galiausiai juostelių ir skritulių aukščiai būdavo įvertinami optiniu profilometru.

Pagal (2.8) lygtį būdavo suskaičiuojama  $D_n(z)$  ir aproksimuojama (2.9) lygtimi. Iš aproksimacijos suskaičiuojamos  $h_a$  ir  $a$  vertės. Po to būdavo brėžiama polimerizuotų darinių aukščio priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės, aprok-

simuojama (2.11) lygtimi ir įvertinama  $T_k$  vertė.

### 2.3.2. Raiškos tiltų metodas

Raiškos tiltų metodas (*resolution bridges* – RB) [103] buvo pasirinktas vokselio matmenų kitimo nuo ekspozicijos parametrų analizei. Šio metodo esmė gaminti linijas tarp atraminių kolonų. Linija formuojama iš pavienio transliacinių stalų pravažiavimo pastoviu greičiu. Su kiekviena linija nustatytu vienodu žingsniu didinama lazerio vidutinė galia. Taip pasiekiamos dvi slenkstinės vertės: fotopolimerizacijos slenkstis ir optinio pramušimo slenkstis. Fotopolimerizacijos slenkstis nusako, kokia vidutinė galia (arba intensyvumas) turi būti naudojama, norint suformuoti išsilaikančią liniją pasirinktoms skenavimo sąlygoms. Šią vertę nustatyti optiniu mikroskopu yra sudėtinga, nes ties fotopolimerizacijos slenkščiu pagamintos linijos gali būti vos kelių šimtų nm pločio, o lūžio rodiklio kontrastas tarp polimerizuotos ir nepolimerizuotos srities per mažas užfiksuoti objektui. Todėl bandinys turi būti išryškintas ir stebimas SEM. Analizuojant SEM, reikia atsižvelgti į linijos architektūrą, nes mažomis galios/intensyvumo vertėmis pagamintos linijos būna nutrūkusios, pasuktos, sukibusios ar pasižymi kitais defektais. Šiuo atveju linijos nebuvo vertinamos kaip fotopolimerizacijos slenkstis. Optinio pramušimo slenkščiu laikomos tokios galios/intensyvumo vertės, kai linijose pradeda formotis prasprogimai, kurie optinio mikroskopo šviesiname vaizde atrodo kaip juodi burbuliukai. Po ryškinimo burbuliukai yra išplaunami kartu su neeksponuota medžiagos dalimis. Jų vietoje linijose stebimi nelygumai ir sutrūkinėjimai.



2.8 pav.: Pagaminto RB modelio SEM vaizdas iš viršaus.

Atsižvelgiant į pozicionavimo stalų eigos savybes (*P-563 PIMars*), RB gamybai buvo naudojamas toks modelis: šešios kolonos, kurių kiekvienos matmenys buvo  $70\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  (ilgis  $\times$  plotis  $\times$  aukštis), atskirtos  $25\ \mu\text{m}$  tarpais. Viso modelio dydis buvo  $70\ \mu\text{m} \times 275\ \mu\text{m}$ . Kolonos formuotos  $500\ \mu\text{m/s}$  greičiu, o linijos –  $100\ \mu\text{m/s}$ . Kiekvienos linijos ilgis buvo  $75\ \mu\text{m}$ . Siekiant išvengti stalų greitėjimo ir lėtėjimo įtakos linijos matmenims, pirmieji ir paskutiniai  $25\ \mu\text{m}$  buvo įrašomi į kolonas ir nevertinami. Linijos matmenims įvertinti buvo analizuojami likę  $25\ \mu\text{m}$  tarp kolonų. Linijos buvo formuojamos  $8\ \mu\text{m}$  atstumu nuo pagrindo paviršiaus, kad būtų galima įvertinti ne tik jų pločio, bet ir aukščio

priklausomybę nuo ekspozicijos parametrų. Pagamintas darinys vaizduojamas 2.8 paveiksle.

Vokselio dydžio priklausomybę galima analizuoti pasitelkiant (2.12) ir (2.13) lygtis [150]. (2.12) nusako skersinių vokselio matmenų (linijos pločio) priklausomybę nuo intensyvumo, o (2.13) – išilginių (linijos aukščio).  $w_0$  ((2.14) lygtis),  $z_r$  ((2.15) lygtis),  $I_{\text{pol}}$  ir  $n_{\text{ef}}$  žymi Airy spindulį, Relėjaus ilgį, fotopolimerizacijos slenksčio intensyvumą ir efektyvųjį sugerties laipsnį.

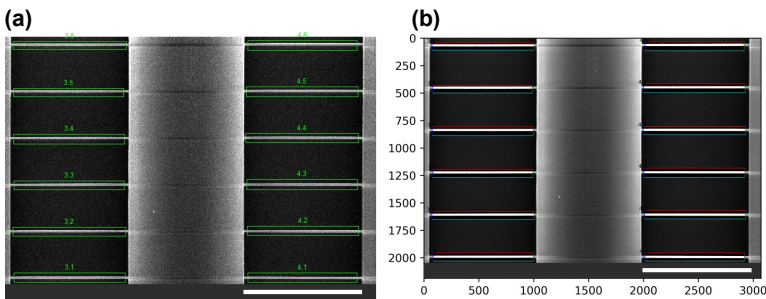
$$D = 2\omega_0 \sqrt{\frac{2}{n_{\text{ef}}} \ln \frac{I}{I_{\text{pol}}}}, \quad (2.12)$$

$$L = 2z_r \sqrt{\left(\frac{I}{I_{\text{pol}}}\right)^{\frac{1}{n_{\text{ef}}}} - 1}, \quad (2.13)$$

$$\omega_0 = \frac{0,61\lambda}{NA}, \quad (2.14)$$

$$z_r = \frac{n\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (2.15)$$

Pagamintų RB darinių SEM vaizdai buvo išsaugoti 8 bitų *.tiff* formatu, linijas atvaizduojant horizontaliai. Pirmiausia, kiekvienas vaizdas buvo peržiūrėtas *DS9* [151] programine įranga, apibrėžiant matavimo zonas aplink kiekvieną liniją ir jas sunumeruojant (2.9(a) paveikslas). Po to sužymėti failai buvo apdoroti *Python* programavimo kalba. Kiekvienai linijai buvo iškirpta  $\approx 1000$  stulpelių  $\times$  200 eilučių pikselių matrica ir paversta į dvejetainį failą (2.9(b) paveikslas). Pikseliams, kurie žymėjo liniją, buvo suteikta 255 bitų vertė, o fonui – 0. Vertė, pagal kurią buvo atliekamas paveikslo konvertavimas į dvejetainį, buvo nustatoma empiriškai, atsižvelgiant į analizuojamo vaizdų rinkinio parametrus: paveikslo pikselio dydį, naudotą elektronus greitinančią įtampą, elektronų pluošto srovės dydį.



2.9 pav.: SEM vaizdų analizė *DS9* programos aplinkoje: (a) – pažymėtos ir sunumeruotos matavimo sritys, (b) – failas, pažymėtas sritis konvertavus į dvejetainį vaizdą. Skalė atitinka 25  $\mu\text{m}$ .

Kiekvienas dvejetainis paveikslas buvo palygintas su originaliu *.tiff* vaizdu.

Tada kiekviena iškirpta pikselių matrica buvo skenuojama iš viršaus į apačią, nustatant linijos viršutinį ir apatinį kraštus. Skenavimas buvo atliekamas visuose pikselių matricos stulpeliuose pavieniui. Viršutinį kraštą atitiko pikselių vertės pokytis iš 0 į 255, o apatinis – iš 255 į 0. Norint patikimai surasti linijos kraštus, buvo lyginamos 4-ių gretimų pikselių vertės, taip išvengiant dėl originaliame faile esančio triukšmo klaidingai konvertuotų pikselių. Buvo įvertintas viršutinio ir apatinio krašto skirtumas kiekviename pikselių matricos stulpelyje ir suskaičiuoti jų vidurkis bei standartinis nuokrypis. Šitaip analizuojant SEM vaizdus, kuriuose linijos matomos statmenai iš viršaus, buvo įvertintas jų plotis. Vaizdai, užfiksuoti pavertus bandinį  $45^\circ$  kampū, leido suskaičiuoti linijų aukštį. Pikseliai buvo perskaičiuoti į  $\mu\text{m}$ , padauginus iš  $\mu\text{m}/\text{pikseliui}$  faktoriaus. Aukščio atveju buvo įvestas daugiklis  $\frac{1}{\sin 45}$ , kad būtų suskaičiuotas tikras aukštis, bet ne vaizdo projekcija.

### 2.3.3. Realus laiko fotoreometrija

Realus laiko fotoreometrija buvo atlikta kolegų dr. Miglės Žamoit ir dr. Sigitos Grauzelienės iš Kauno technologijos universiteto, Polimerų chemijos ir technologijos katedros reometru *MCR302 (Anton Paar)*. Matavimai vykdyti kambario temperatūroje bandinį eksponuojant UV/VIS šviesos šaltiniu *Omni-Cure S2000 (Lumen Dynamics Group Inc.)* 250-450 nm bangos ilgių intervale, šlyties režime 10 Hz dažniu. Ši metodika leido įvertinti tyrinėjamų medžiagų reologines savybes: tampros modulį  $G'$ , klampos modulį  $G''$ , slopinimo faktorių  $\tan(\sigma)$ , medžiagos gelio tašką  $t_{\text{gel}}$  bei kompleksinę klampą  $\eta$ .  $G'$  reiškia medžiagos tampriąją dalį, apibūdinančią kietosios būsenos savybes, o  $G''$  – klampiąją, kuri atitinka skystosios būsenos savybes. Deformuojant medžiagą,  $G'$  nurodo, kokia energijos dalis gali būti sukaupta medžiagoje, o  $G''$  – išsklaidyta energija dėl trinties tarp molekulių. Įjungus apšvietimą,  $G'$  ir  $G''$  vertės pradeda didėti. Tai rodo polimerinių grandinių ilgėjimą ir polimerinio tinklo susidarymą. Procesui tęsiantis,  $G'$  vertė ima augti sparčiau negu  $G''$  ir ją viršija. Šių kreivių susikirtimo taškas apibrėžia gelio tašką  $t_{\text{gel}}$ . Jis nusako, kada klampus Niutoninis skystis ima virsti elastingu polimeru. Nuo tos akimirkos santykis  $\tan(\sigma) = \frac{G''}{G'}$  pradeda mažėti, kol pasiekiamas galimas didžiausias polimerizacijos laipsnis. Klampa apibūdina skysčio savybę priešintis tekėjimui dėl trinties tarp molekulių. Atliekant matavimus fotoreometrijos metodu, kompleksinė klampa yra vertinama ties tam tikru dažniu.

### 2.3.4. Atsinaujinančios anglies kiekio įvertinimas

Atsinaujinančios anglies kiekis (angl. *Biorenewable Carbon – BRC*) tyrinėjamos medžiagose buvo įvertintas dr. Miglės Žamoit.

$$BRC = \frac{\text{Gamtinės kilmės anglis}}{\text{Gamtinės kilmės anglis} + \text{Sintetinės kilmės anglis}} \cdot 100 \% \quad (2.16)$$



Šis dydis nusako, kokia dalis junginiuose esančių anglies atomų yra gauta iš gamtoje atsinaujinančių žaliavų ((2.16) lygtis). Jį skaičiuoti tikslinga, kai naudojami gamtiniai junginiai, kurie buvo nedaug modifikuoti ir gamtinės anglies kiekis žymiai nesumažėja. Junginiuose vertinama tik anglies kilmė, nes didžiausias anglies šaltinis chemijos pramonėje yra nafta. *BRC* junginiuose kinta, kai gamtiniai junginiai yra papildomai chemiškai modifikuojami, prijungiant funkcines grupes ar vykdant kitas chemines reakcijas su junginiais, kuriuose yra sintetinės kilmės (gautų iš naftos produktų) anglies atomų. Siekiant į rinką įvesti daugiau atsinaujinančių žaliavų, mažinant iškastinio kuro suvartojimą, tikslinga yra kiekybiškai vertinti, kokius produktus galime gauti iš atsinaujinančių šaltinių ir kokią dalį naftos produktų mes įvedame į natūralios kilmės medžiagas. Dervos, sudarytos iš gamtinės kilmės medžiagų, gali sumažinti dervų, sudarytų iš sintetinių medžiagų, paliekamą anglies pėdsaką ir neigiamą poveikį aplinkai.

### 3. Lazerinio šaltinio parametrų įtaka daugiafotonei polimerizacijai

Šiame skyriuje aptariama publikacija [A4], kurioje kalbama apie vidutinės galios/intensyvumo, bangos ilgio ir impulso trukmės įtaką fotopolimerizacijos procesui. Įžangoje buvo užsiminta, kad vis dar nėra galutinio supratimo apie medžiagos atsaką ją žadinant šviesa ir dėl to atsirandantį poveikį 3D struktūros funkcionalumui. Daugelyje MPP tematikos mokslinių publikacijų minima, kad medžiagos sužadinimas vyksta per 2PA. Nors tai galima numanyti paprasčiausiai žinant medžiagos sugerties spektrą ir šaltinio emisijos spektrą, tačiau žadinimo mechanizmas gali būti sudėtingesnis dėl sužadintų būsenų gyvavimo trukmių, energijos pernašos į kitas būsenas ir deguonies poveikio. Tam įvertinti yra reikalingi papildomi matavimai, kaip Z-skenavimas daugiafotonės sugerties skerspjuviui sužinoti [110], žadinimo-zondavimo tyrimas reaktyviųjų centrų laikinei kinetikai pamatuoti, 2BIT matavimai intensyvumo kitimo dėsniai įvertinti [109] ir pan. Išmanyti, koks konkretus procesas ar jų seka vyksta žadinimo ir polimerizacijos reakcijos metu, yra naudinga kuriant naujas efektyvesnes medžiagas, leidžiančias pasiekti tiek aukštesnę erdvinę raišką, tiek atspausdinti didesnių matmenų objektus per trumpesnį laiką, taip priartėjant link daugiaskalinio O3DS įgyvendinimo. Juo labiau, sužadinimo mechanizmas nebūtinai nusakys formuojamo vokselio kitimo dėsnį, kurį būtų patogu žinoti parenkant tinkamus parametrus konkretaus 3D objekto formavimui. Norint patikrinti, kaip priklauso vokselio matmenų kitimas nuo lazerinio šaltinio parametrų, buvo atliktas eksperimentas varijuojant vidutinę galią/intensyvumą, bangos ilgį ir impulso trukmę. Taip pat buvo tyrinėjami žadinimo mechanizmai fotojautrintose medžiagose, pasitelkiant 2BIT metodologiją. Sukaupiti duomenys kontroliuojant tokią aibę parametrų galėtų padėti apjungti eksperimentų, atliktų skirtingomis NS-O3DS lazerinėmis staklėmis bei medžiagose, rezultatus ir pasiekti bendresnę jų interpretaciją.

#### 3.1. Vokselio matmenų kitimo priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo, bangos ilgio ir impulso trukmės

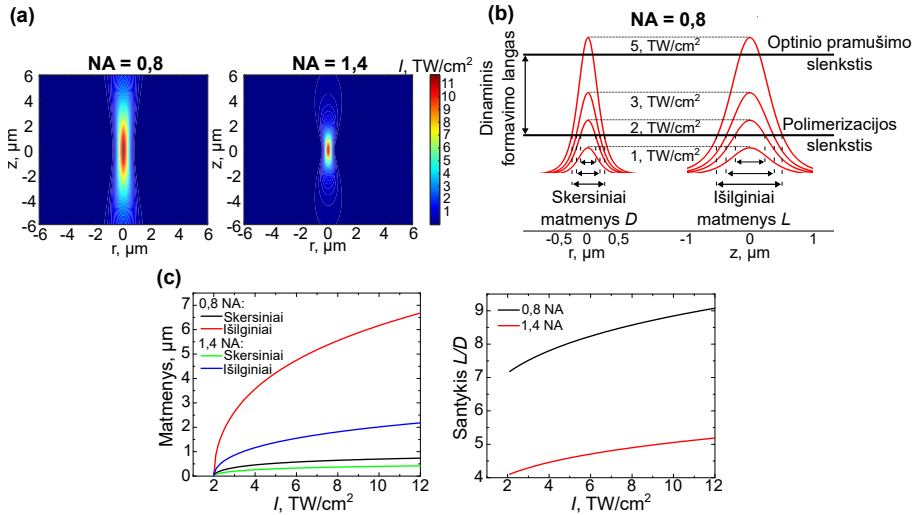
Šiame skyriuje aprašomas eksperimentas buvo atliekamas naudojant *CRONUS-3P* lazerinę sistemą ir raiškos tiltų metodą. Naudoti bangos ilgiai nuo 400 nm iki 1300 nm, 1 MHz pasikartojimo dažnis, 100, 200 ir 300 fs impulso trukmės, išmatuotos už Plan-Apochromat  $100 \times 1,4$  NA *Zeiss* objektyvo. Sumodeliuotas fokusuojamo Gausinio pluošto intensyvumo skirstinys yra vaizduojamas

3.1 paveikslo (a) dalyje. Modeliavimas atliktas remiantis lygtimis:

$$w = w_0 \sqrt{\left(1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2\right)}, \quad (3.1)$$

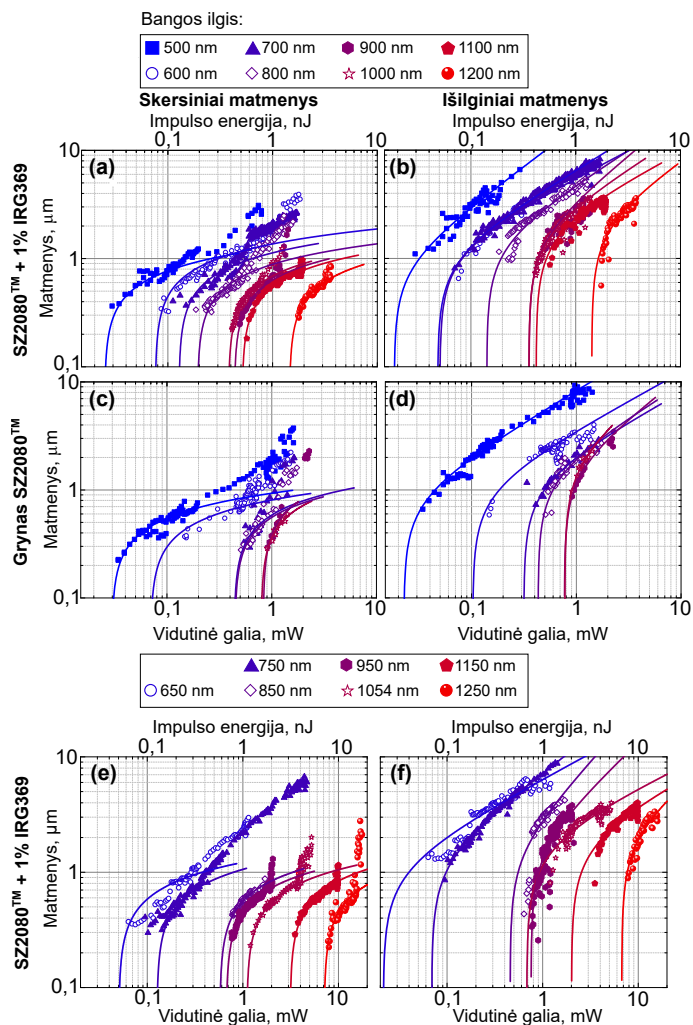
$$I = I_0 \left(\frac{w}{w_0}\right)^2 e^{-2\left(\frac{r}{w}\right)^2}. \quad (3.2)$$

Paveiksle pateikiamos iliustracijos, atliekant 515 nm spinduliuotės fokusavimą dviem skirtingos NA objektyvais. Kadangi MPP yra slenksstinis procesas, polimerizuoto vokselio matmenys priklausys ir nuo intensyvumo skirstinio sufokusuoto pluošto židinyje, ir nuo slenkstinės intensyvumo vertės  $I_{\text{pol}}$ , reikalingos reakcijai inicijuoti. Formuojamų vokselių matmenų kitimo nuo intensyvumo vizualizacija atžvilgiu fotopolimerizacijos slenksčio pateikta 3.1 paveikslo (b) dalyje, o teorinis įvertinimas – (c) dalyje, remiantis (2.12) ir (2.13) lygtimis. Taip pat atvaizduojama, kaip keistūsi išilginių ir skersinių matmenų santykis. Esant aukštesnei NA, formuojamas sferiškesnis vokselis, nes gerokai sumažėja jo dydis pluošto sklaidimo kryptimi.

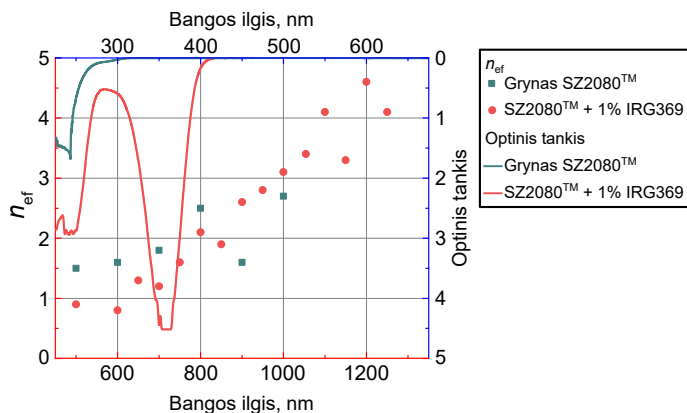


3.1 pav.: Vokselio formavimas aukštos skaitinės apertūros objektyvais. (a) – sumodeliuotas intensyvumo skirstinys Yb:KGV antrajai harmonikai naudojant 0,8 ir 1,4 skaitinės apertūros objektyvus. (b) – iliustracija, vaizduojanti, kaip vokselio skersiniai ir išilginiai matmenys gali kisti atsižvelgiant į fotopolimerizacijos slenksčio vertę. Optinio pramušimo slenksstis žymi ribą, ties kuria medžiaga pažeidžiama. Dinaminio formavimo langas atitinka intervalą nuo fotopolimerizacijos ribos iki optinio pramušimo. (c) – sumodeliuota vokselio skersinių ir išilginių matmenų priklausomybė spinduliuotės intensyvumo, esant skirtingoms fokusavimo sąlygoms, ir jų santykis. Fotopolimerizacijos slenksčio vertė laikyta  $2 \text{ TW}/\text{cm}^2$ .

3.2 paveiksle pateikta įvertintų vokselių skersinių ir išilginių matmenų priklausomybė nuo vidutinės galios fotojautrintame ir gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, naudojant skirtingus bangos ilgius. Kad būtų lengviau matyti eksperimentinius taškus ir aproksimacines kreives, išmatuotų linijų pločio ir aukščio paklaidos šiuose grafikuose nebuvo pavaizduotos. Jos pateiktos grafikuose, kuriuose vaizduojama mažiau duomenų. Suformuoti RB dariniai, iš kurių buvo galima įvertinti linijų storius ir aukščius, buvo pagaminti 500-1250 nm bangos ilgių intervale. Naudojant 400-450 nm bangos ilgius, fotojautrintame polimero pirmtake formuojami RB dariniai neturėdavo linijų dalies, nes atskiros šešios kolonos susijungdavo į bendrą darinį. Taip galėjo nutikti dėl vykstančios IPA. Gryname SZ2080<sup>TM</sup> gaminti dariniai neišlikdavo ant pagrindo po ryškinimo ir džiovavimo etapo. Kalbant apie limitą IR srityje, tai fotojautrintoje medžiagoje pavyko užtikrinti gamybą su 1250 nm, o grynoje – 1000 nm. Mėginant atlikti fotopolimerizaciją su šiais ir dar ilgesniais  $\lambda$ , sudėtinga surasti parametrų rinkinį, kuriems esant būtų formuojami tvarkingi dariniai. Tiek viena, tiek kita medžiagos variacija arba visiškai būdavo nepolimerizuojama, arba polimerizuojama kartu vykstant ir optiniam pramušimui. Dėl to išryškinti ir išdžiovinti bandiniai būdavo be linijų, o jų kolonos susproginėjusios. Pirmas pastebėjimas yra tas, kad medžiagos legiravimas 1% IRG369 fotoiniciatoriumi leido atlikti MPP ilgesniais bangos ilgiais. Tai lėmė fotodervos sugertis. Optinio tankio spektrai yra pateikti 3.3 paveiksle. Iš jų matoma, kad įmaišius fotoiniciatoriaus, antras sugerties maksimumas atsirado ties 360 nm, dėl kurio galėjo vykti mažesnio netiesiškumo MPP, lyginant su nefotojautrinta medžiaga. Vokselio skersiniai ir išilginiai matmenys kito didinant vidutinę galią ir skyrėsi kiekvienam bangos ilgiui. Visais išilginių matmenų atvejais buvo stebimas aproksimacinės kreivės sutapimas su eksperimentiniais taškais, ypač išlaikant tiesinį kitimo dėsnį  $\lambda = 500-800$  nm duomenų intervale. Skersinių matmenų atveju tinkama aproksimacija buvo stebima tik esant mažoms vidutinės galios vertėms. Dėl šios priežasties buvo aproksimuoti nedidesni kaip 1  $\mu\text{m}$  pločio matmenys. Esant aukštesnėms vidutinės galios vertėms, vokselių matmenų kitimo dėsnis skyrėsi nuo teorinės kreivės. Tai leidžia manyti, kad pasikeičia energijos įtėkio kiekis ar mechanizmas, reikalingas sužadinti polimerizacijos reakciją, o tai savo ruožtu koreguoja ir formuojamo vokselio matmenis. Skirtumas tarp skersinių ir išilginių matmenų kitimo reguliuojant galios parametą galėjo būti nulemtas intensyvumo skirstinio židinio plokštumoje. Radialine kryptimi Gausinio skirstinio pluoštas mažėja proporcingai  $-r^2$ , o pluošto sklidimo kryptimi –  $-z$ . Dėl to išilginiai vokselio matmenys yra mažiau jautrūs intensyvumo pokyčiams.



3.2 pav.: Vokselio matmenų kitimo priklausomybė nuo vidutinės galios skirtingiems  $\lambda$  kas 100 nm, kai  $\tau = 100$  fs. (a) – skersiniai matmenys fotojautrintame SZ2080™. (b) – išilginiai matmenys fotojautrintame SZ2080™. (c) – skersiniai matmenys gryname SZ2080™. (d) – išilginiai matmenys gryname SZ2080™. (e) ir (f) – papildomi skersinių ir išilginių matmenų fotojautrintame SZ2080™ duomenys, kai  $\lambda$  kinta nuo 650 nm kas 100 nm. Taškai žymi eksperimentinius duomenis, o ištisinės linijos – aproksimaciją, atliktą (2.12) ir (2.13) lygtimis.



3.3 pav.: Gryno ir 1% IRG369 fotoiniatoriumi fotojautrinto SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtako įvertintos  $n_{ef}$  parametro vertės (taškai) ir optinio tankio spektrai (linijos). Grynas SZ2080<sup>TM</sup> turi sugerties maksimumą ties 245 nm, fotojautrintas pasižymi antruoju maksimumu ties 360 nm. Žadinančiam bangos ilgiui tolstant nuo medžiagų sugerties srities,  $n_{ef}$  didėja.

3.1 lentelė: Aproximacinių funkcijų  $n_{ef}$  parametro vertės įvairiems bangos ilgiams fotojautrintame ir gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake.

$\lambda$ , nm	$n_{ef}$	
	SZ2080 <sup>TM</sup> + 1% IRG369	SZ2080 <sup>TM</sup>
500	0,9	1,5
600	0,8	1,6
650	1,3	–
700	1,2	1,8
750	1,6	–
800	2,1	2,5
850	1,9	–
900	2,6	1,6
950	2,8	–
1000	3,1	2,7
1054	3,4	–
1100	4,1	–
1150	3,3	–
1200	4,6	–
1250	4,1	–

Verta atkreipti dėmesį į vokselio matmenų kitimą varijuojant  $\lambda$ . Nors pagal difrakcijos apibrėžimą šviesa galima sufokusuoti į mažesnę dėmę su trumpesniais  $\lambda$ , tačiau mažiausi fiksuoti vokseliai visame nagrinėtame  $\lambda$  intervale išliks gana vienodi ir varijavo nuo 200 nm iki 400 nm. Kalbant apie didžiausius

vokselius, galima pastebėti, kad didesni buvo suformuoti naudojant regimąją spinduliuotę ir siekė net iki 4  $\mu\text{m}$  plotį fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup>. Tuo tarpu 1000 nm-1250 nm bangos ilgiu pagamintos linijos vargiai būdavo platesnės negu 1-2  $\mu\text{m}$ . Toks vokselio matmenų pasiskirstymas keičiant  $\lambda$  vėlgi turėtų būti siejamas su intensyvumo skirstiniu židinio plokštumoje, atsižvelgiant ir į MPA eilę. Bendru atveju Gausinio skirstinio pluošto mažėjimą radialine kryptimi galima užrašyti proporcingai  $-r^{n_{\text{ef}}}$ ,  $n_{\text{ef}}$  laikant efektyviuoju sugerties laipsniu. Pereinant prie ilgesnių  $\lambda$ , tolstama nuo medžiagos tiesinės sugerties srities. Kad galėtų įvykti sugertis, turi vykti aukštesnės eilės netiesiniai procesai, kaip ir rodo aproksimacinių kreivių  $n_{\text{ef}}$  parametro vertės, pateiktos 3.3 grafike ir 3.1 lentelėje. Tai reiškia, kad keičiant  $\lambda$ , keičiasi ir vokselio matmenų didėjimo dėsnis. Vertinant teoriškai, kuo didesnė  $n_{\text{ef}}$  vertė, tuo mažesnius vokselius būtų galima pasiekti. Kita vertus, tokiu atveju medžiagos žadinimo procesas gali būti artimas optinio pramušimo mechanizmui, dėl ko nėra įmanoma pasiekti didelių vokselio matmenų.

Iš pateiktų  $n_{\text{ef}}$  verčių matoma, kad tyrinėjame  $\lambda$  intervale, efektyvūs foto-  
nų skaičius, nustatytas iš vokselio skersinių matmenų, kito apytikriai nuo 1 iki 4 fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup>. Gryname SZ2080<sup>TM</sup>  $n_{\text{ef}}$  visada viršijo 1, bet nepasiekė daugiau negu 3. Kalbant apie išilginių matmenų kitimą, abiem atvejais  $n_{\text{ef}}$  išliko mažesnis už 1. Nors iš šio parametro vertės negalima daryti tiesioginių išvadų apie medžiagos sužadavimo procesą ir MPA eilę, tačiau vokselio matmenų kitimo priklausomybės žinojimas yra naudingas tyrinėjant medžiagos tinkamumą daugiaskaliniam O3DS.

Taip pat pavyko atskleisti, kaip keičiasi išilginių ir skersinių vokselio matmenų santykis didinant vidutinę galią/intensyvumą. Intensyvumas suskaičiuotas pagal šią išraišką:

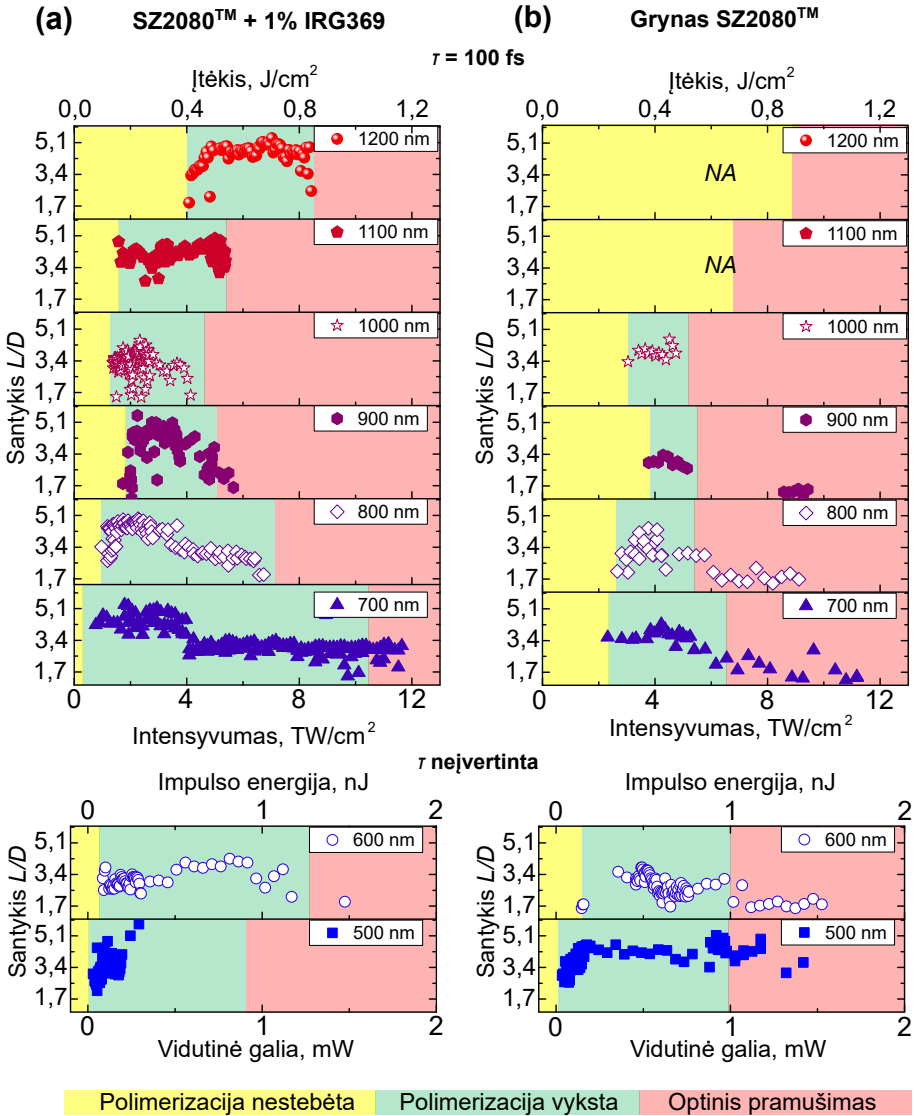
$$I = \frac{2TP}{\pi w_0^2 f \tau}. \quad (3.3)$$

O įtėkis pagal šią:

$$F = \frac{2TE_p}{\pi w_0^2}. \quad (3.4)$$

Čia  $T$  – objektyvo pralaidumas (2.4(a) paveikslas),  $w_0$  – Airy spindulys,  $E_p$  – impulso energija,  $f$  – pasikartojimo dažnis. Ši priklausomybė skirtingiems bangos ilgiams fotojautrintame ir gryname SZ2080<sup>TM</sup> pateikta 3.4 paveiksle. Lyginant su prieš tai pateiktu teoriniu įvertinimu, eksperimentiniai grafikai turi ir panašumų, ir skirtumų. Pradžioje buvo stebimas santykio augimas, kuris galiausiai įsisotino ir tapo pastovus. Tai rodo, kad vokselis pluošto sklidimo kryptimi auga sparčiau negu radialine kryptimi. Vėliau vokselis minėtomis kryptimis gali augti vienodu greičiu, nes santykis kito mažai. Galiausiai ties kai kuriais bangos ilgiais buvo stebimas vokselio matmenų santykio mažėjimas. Įvertinus informaciją 3.2 paveiksluose, matoma, kad eksperimentiškai įvertintų išilginių matmenų didėjimas nekito arba šiek tiek lėtėjo. Tuo tarpu

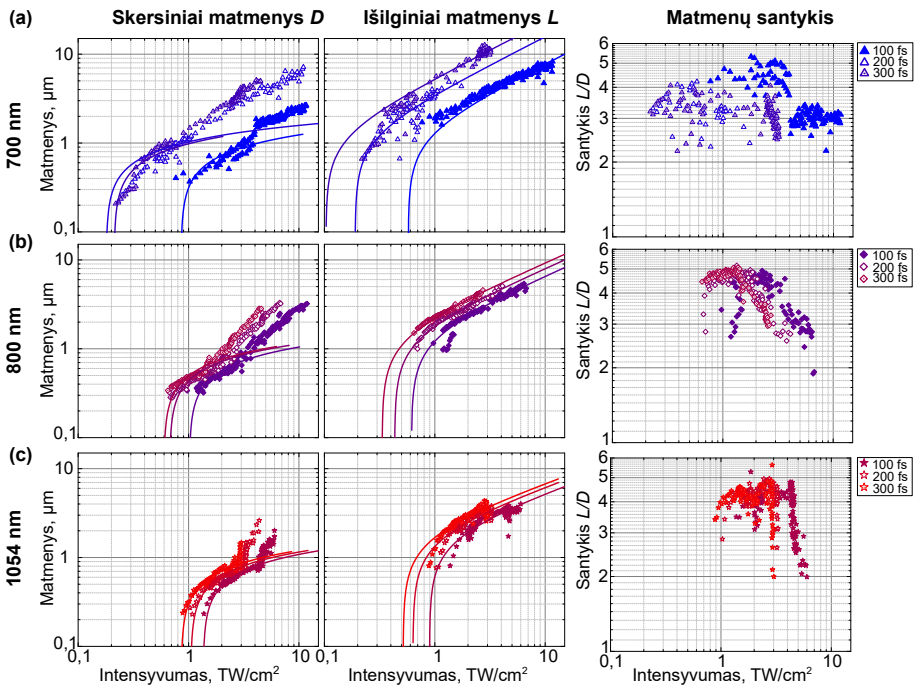
skersiniai matmenys pasižymi charakteringu linkiu, kai  $\lambda \geq 700$  nm. Linkis rodo paspartėjusį skersinių matmenų didėjimą, dėl ko ir buvo stebimas matmenų santykio sumažėjimas iki naujos pastovios vertės. Tokio skersinių matmenų didėjimo pokyčio priežastis galėjo būti pasikeitęs sugerties mechanizmas, pavyzdžiui, perėjimas iš MPP į griūtinę jonizaciją.



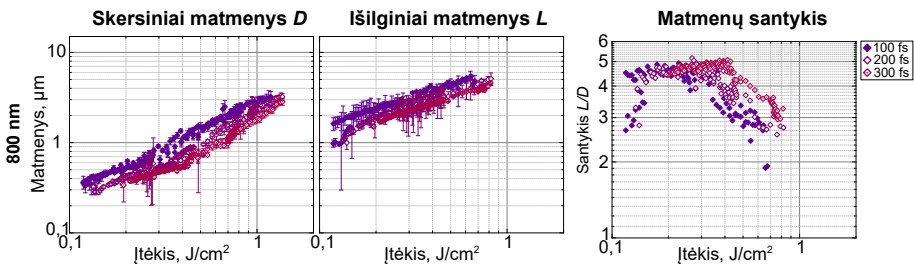
3.4 pav.: Išilginių ir skersinių vokselio matmenų santykio priklausomybė nuo vidutinės galios/intensyvumo, kai  $\tau = 100$  fs\*. (a) – fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake; (b) – gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake. Fono spalvų reikšmė: geltona spalva – fotopolimerizacija nevyksta, žalia spalva – fotopolimerizacija vyksta, raudona spalva – stebimas optinis pramušimas.

\* $\tau$  išmatuotas, kai  $\lambda \geq 700$  nm.





3.5 pav.: Vokselių skersinių ir išilginių matmenų bei jų santykio priklausomybė nuo intensyvumo fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, keičiant impulso trukmę (100 fs, 200 fs ir 300 fs): (a) –  $\lambda = 700$  nm; (b) –  $\lambda = 800$  nm; (c) –  $\lambda = 1054$  nm.



3.6 pav.: Vokselių skersinių ir išilginių matmenų bei jų santykio priklausomybė nuo įtekio fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, kai  $\lambda = 800$  nm, o  $\tau$  keičiama (100 fs, 200 fs ir 300 fs).

Buvo tyrinėjama, kaip vokselio skersiniai bei išilginiai matmenys bei jų santykis priklauso nuo impulso trukmės. Trys pavyzdžiai pateikti 3.5 paveiksle: 700 nm – nestandartinis bangos ilgis, 800 nm – populiarus Ti:safyro osciliatoriaus bangos ilgis, 1054 nm – IR sritis ir artimiausias Nd:YVO<sub>4</sub> bangos ilgiui (1064 nm). Visais atvejais ištestuotos trys impulso trukmės: 100, 200 ir 300 fs. Matoma, kad esant tam pačiam intensyvumui, storesnės ir aukštesnės linijos yra naudojant ilgesnes  $\tau$ . Tai reiškia, kad intensyvumą perskaičius į įtekį

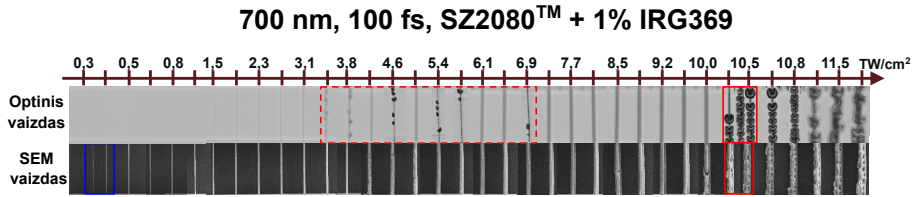
(3.6 paveikslas), didesnių skersinių ir išilginių matmenų linijos būtų suformuotos su trumpesnėmis  $\tau$ . Tai atitiktų [104] šaltinyje pateiktus teorinius įvertinimus.

Vokselio matmenų eksperimentiniai taškai kiekvienam  $\lambda$  aproksimuoti globaliai, išlaikant  $n_{ef}$  parametą vienodą visoms trukmėms.  $n_{ef}$  vertės laikytos tokios, kaip pateikta 3.1 lentelėje. 700 nm atveju buvo stebėtas didžiausias aproksimacinių kreivių ir eksperimentinių taškų neatitikimas, nes skersinių vokselio matmenų kitimas buvo tiesiškas. Naudojant 800 nm ir 1054 nm, su visomis trimis  $\tau$  vertėmis skersiniai vokselio matmenys didėjo tuo pačiu dėsningumu. Skirtumas tarp kreivių polinkių nebuvo stebimas, kas reiškia, kad  $\tau$  parametro variavimas 100-300 fs diapazone neturi reikšmingos įtakos  $n_{ef}$  vertei. Aprašyta situacija atsikartojo analizuojant ir išilginius vokselio matmenis. Kadangi tiek skersinių, tiek išilginių vokselio matmenų didėjimo pobūdis varijuojant  $\tau$  nekito, todėl ir matmenų santykis išlaikė vienodą tendenciją.

### **3.2. Fotopolimerizacijos ir optinio pramušimo slenksčių priklausomybė nuo bangos ilgio ir impulso trukmės, dinaminis formavimo langas**

Toliau bus kalbama, kaip  $\lambda$  ir  $\tau$  parametrai keičia fotopolimerizacijos slenksčio ir optinio pramušimo slenksčio vertes. Priminimui, fotopolimerizacijos slenksčiai – tai tokia vidutinės galios/intensyvumo vertė, kuriai esant suformuojama linija. Ją galima žymėti  $P_{pol}/I_{pol}$  trumpiniu. Tiksliai nustatyti šią ribą optiniu mikroskopu yra sudėtinga, nes ties slenksčio riba pagamintos linijos yra plonos ir gali siekti vos kelis šimtus nm pločio. Todėl  $I_{pol}$  vertė buvo nustatoma SEM analizės metu. Įvertinimu metu buvo atsižvelgta ir į linijų kokybę. Dėl mažos energijos dozės linijos neatlaikydavo mechaninių jėgų bandinio ryškinimo ir džiovinimo metu, todėl būdavo nutrūkusios ir nukritusios ar sukibusios tarpusavyje. Tokios būklės linijos signalizuodavo netinkamas polimerizavimo sąlygas ir tik tiesios bei sveikos linijos būdavo laikomos fotopolimerizacijos pradžios indikatoriumi. Polimerizacijos pabaiga yra laikomos tokios ekspozicijos sąlygos, kai prasideda optinis pramušimas –  $P_{dam}/I_{dam}$ , nuo angliško žodžio *damage*. Tokiu atveju yra stebimas polimero pirmtako burbuliavimas, o pagamintas objektas pasižymi paviršiaus defektais, primenančiais sprogimo padarytas duobes. Tyrimo metu paaiškėjo, kad optinio pramušimo vertė taip pat gali būti skirtinga, priklausomai nuo stebėjimo pobūdžio – optiniu mikroskopu ar SEM. Naudotame polimero pirmtake palaipsniui keliant intensyvumą, prie formuojamos linijos pradėdavo atsirasti maži burbuliukai. Po SEM analizės paaiškėdavo, kad burbuliukai tebūdavo tarsi fosilijų inkluzijos kietame polimero pirmtake, kurie išnykdavo po bandinio ryškinimo etapo, o linijų paviršiuje nepalikdavo nė žymės. Didinant intensyvumą dar labiau, pavienių taškelių nebelikdavo, linija tapdavo storesnė ir tamsesnė. Galiausiai dar daugiau padidinus intensyvumą,

atsirasdavo dideli burbulai, kurie palikdavo aiškias žymes ant suformuotų linijų ir po ryškinimo etapo. Iš tokių linijų būdavo sprendžiama  $I_{\text{dam}}$  vertė.



3.7 pav.: Raiškos tiltų, pagamintų fotojautrintame SZ2080™ 0,3-12 TW/cm<sup>2</sup> intensyvumo srityje, kai  $\lambda = 700$  nm ir  $\tau = 100$  fs, pavyzdys. Viršutinė juosta – neišryškinto bandinio stebėjimas šviesiniu mikroskopu, apatinė – išryškinto SEM kadrai. SEM dalyje mėlyna ištisinė zona žymi fotopolimerizacijos slenkstį, kurio užfiksuoti šviesiniu mikroskopu nepavyko. Raudona punktyrinė zona rodo burbuliukų formavimąsi, kuris nėra stebimas išryškintu bandinį. Raudona ištisinė zona pažymėta optinio pramušimo slenkstis.

Kaip atrodė suformuotos linijos stebint šviesiniu mikroskopu ir SEM, pavaizduota 3.7 paveiksle. Pateikiamas  $\lambda = 700$  nm,  $\tau = 100$  fs atvejo pavyzdys, paryškinant fotopolimerizacijos slenkščio vietą, tarpinę burbuliavimo zoną ir optinio pramušimo sritį.  $I_{\text{pol}}$  ir  $I_{\text{dam}}$  dinamika nuo  $\lambda$  ir  $\tau$  fotojautrintame ir gryname SZ2080™ yra demonstruojama 3.8 paveikslo (a) ir (b) grafikuose, atitinkamai. Duomenys  $< 700$  nm nepateikiami, nes grafikai atvaizduoti kaip intensyvumo priklausomybė nuo  $\lambda$ . Mažiausia  $I_{\text{pol}}$  vertė buvo stebima 700 nm bangos ilgiui. Didinant  $\lambda$  iki 850 nm,  $I_{\text{pol}}$  didėjo. Verta paminėti, kad  $n_{\text{ef}}$  vertė šiame intervale kito nuo  $\approx 1$  iki  $\approx 2$ . Po to  $I_{\text{pol}}$  nukrito ir pasiekė minimumą ties 1000 nm. Toks slenkščio pokytis gali rodyti medžiagos sužadavimo mechanizmo pokytį. Kaip tik  $n_{\text{ef}}$  vertė  $\lambda$  intervale nuo 900 nm iki 1000 nm viršijo 2,5 ir pasiekė 3. Kai  $\lambda$  buvo virš 1000 nm,  $n_{\text{ef}}$  tapo  $\approx 4$  ir daugiau. Atsižvelgiant į šias nustatytas vertes ir medžiagos optinio tankio spektrą, galima manyti, kad varijuojant  $\lambda$ , buvo pataikoma į vieną arba kitą medžiagos sugerties maksimumą, kas ir nulėmė stebimą  $I_{\text{pol}}$  kitimą. 3.8 paveikslo (a) grafike yra pateiktas ir teorinis skaičiavimas. Jo esmė yra surasti, kokio intensyvumo reikia, norint skirtingais bangos ilgiais sužadinti molekulę, su užduotu tam tikru draustinės juostos tarpu. Slenkstiniu intensyvumu buvo laikoma tokia vertė, kai kritinis elektronų tankis medžiagoje tapdavo lygus plazmos tankiui. Teorinio skaičiavimo  $I_{\text{pol}}$  vertės pokytis ties  $\lambda = 850$  nm buvo užfiksuotas, kai  $E_g = 2,95$  eV. Antrasis  $I_{\text{pol}}$  pokytis teorinėje kreivėje numatomas, kai  $\lambda > 1250$  nm, kurio eksperimentinėmis sąlygomis pamatuoti nepavyko. Eksperimentinių duomenų  $I_{\text{pol}}$  augimas 700-800 nm srityje ir mažėjimas 850-1000 nm srityje rodė staigesnį kitimą. Suskaičiavus kiekvieno naudoto bangos ilgio fotono energiją ( $h\nu$ , [eV]) ir ją padalijus iš  $E_g$ , gautas fotonų skaičius, reikalingas sužadinti tokią molekulę. Šiuo atveju tyrinėtame bangos ilgių intervale tai būtų nuo 1,2 iki 3 fotonų, 2

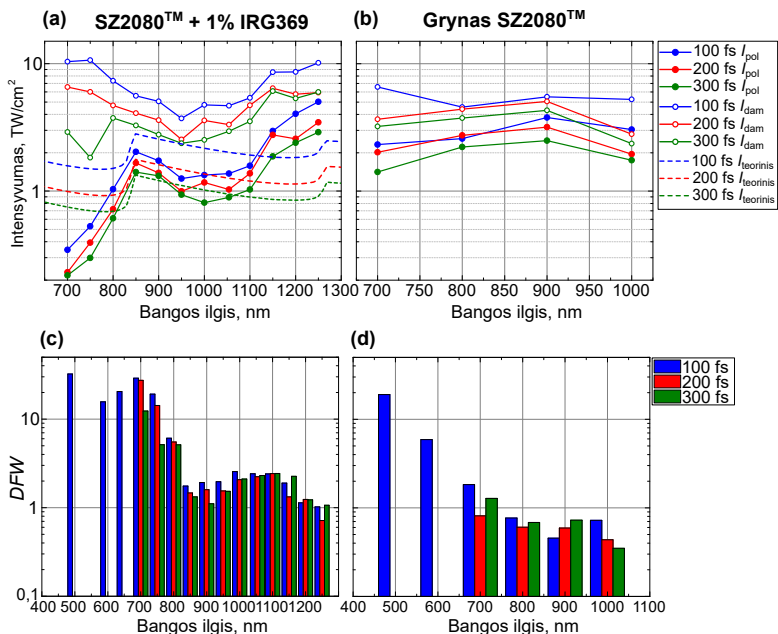
pasiekiant ties 800-850 nm ir 3 ties 1250 nm. 3.2 lentelėje jis yra palygintas su  $n_{ef}$  vertėmis. Matoma, kad geriausias abiejų parametrų atitikimas buvo jiems esant  $\approx 2$ , kai  $\lambda = 800-850$  nm. Kai  $\lambda \leq 750$ ,  $n_{ef}$  vertės buvo mažesnės, o kai  $\lambda \geq 900$  nm – didesnės.

3.2 lentelė:  $n_{ef}$  ir fotonų skaičiaus, įvertinto pagal santykį  $E_g/h\nu$ , palyginamoji lentelė.  $E_g = 2,95$  eV.

$\lambda$ , nm	500	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1054	1100	1150	1200	1250
$h\nu$ , eV	2,48	2,07	1,91	1,77	1,65	1,55	1,46	1,38	1,31	1,24	1,18	1,13	1,08	1,03	1
$n_{ef}$	0,9	0,8	1,3	1,2	1,6	2,1	1,9	2,6	2,8	3,1	3,4	4,1	3,3	4,6	4,1
$E_g/h\nu$	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,9	3

Pažiūrėjus į optinio pramušimo kreives, išskirti aiškaus pokyčio nepavyko. Buvo matomas tik  $I_{dam}$  lokalus minimumas ties 950 nm. Šią tendenciją galėjo nulemti kitokie mechanizmai. Optinis pramušimas gali būti sukeltas ne MPP, bet griūtinės jonizacijos. Šiame procese gali dominuoti jau nebe fotoiniciatoriaus molekulės, bet pačio polimero pirtako, dėl to  $I_{dam}$  kitimas, lyginant su  $I_{pol}$ , neturėjo aiškaus šuolio. Tokią teoriją patvirtina (b) dalies grafikas, kuriame vaizduojami duomenys gryname SZ2080<sup>TM</sup>.  $I_{dam}$  vertės laikosi panašiam intensyvumo intervale (3,7-10 TW/cm<sup>2</sup>, kai  $\tau = 100$  fs), kaip ir pirmuoju atveju. Todėl galima manyti, kad optinio pramušimo metu yra paveikiamos polimero pirtako, o ne fotoiniciatoriaus molekulės. Tačiau yra akivaizdu, kad fotoiniciatoriaus buvimas ar nebuvimas smarkiai paveikė fotopolimerizacijos slenkstį. Nesant fotoiniciatoriui,  $I_{pol}$  vertė 700 nm bangos ilgiui padidėjo 6,6 karto, o 1000 nm – 2 kartus. Nepaisant kelis kartus išaugusios  $I_{pol}$ , akivaizdaus perėjimo nuo vieno sužadavimo mechanizmo prie kito nepavyko užfiksuoti. Taip pat šiuo atveju  $n_{ef}$  kito mažiau – nuo 1,5 iki 2,5.

Atlikus eksperimentą su trimis skirtingomis  $\tau$  vertėmis, buvo pastebėta, kad tiek  $I_{pol}$ , tiek  $I_{dam}$  dėsningumas nepakito. Kaip ir vokselio matmenų kitimo grafikai, taip ir slenkstinių verčių duomenys patvirtina, kad nedidelis  $\tau$  pakeitimas nepadaro reikšmingos įtakos medžiagos sužadavimo mechanizmui.



3.8 pav.: Fotopolimerizacijos slenksčio ( $I_{pol}$ ) ir optinio pramušimo slenksčio ( $I_{dam}$ ) intensyvumo vertės, esant skirtingoms  $\tau$ : (a) – fotoautrintame SZ2080<sup>TM</sup>; (b) – gryname SZ2080<sup>TM</sup>.  $DFW$  vertės: (c) – fotoautrintame SZ2080<sup>TM</sup>; (d) – gryname SZ2080<sup>TM</sup>.

3.3 lentelė:  $DFW$  vertės įvairiems  $\lambda$  ir  $\tau$  fotoautrintame ir gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake.

$\tau$ , fs	$\lambda$ , nm														
	500*	600*	650*	700	750	800	850	900	950	1000	1054	1100	1150	1200	1250
100	32,3/19**	15,7/5,9**	20,5	29/1,8**	19,1	6,1/0,8**	1,8	1,9/0,5**	2	2,6/0,7**	2,4	2,4	1,9	1,1	1
200	–	–	–	27,4/0,8**	14,3	5,5/0,6**	1,5	1,6/0,6**	1,5	2,1/0,4**	2,2	2,4	1,3	1,2	0,7
300	–	–	–	12,4/1,3**	5,1	5,1/0,7**	1,3	1,1/0,7**	1,5	2,1/0,35**	2,3	2,4	2,3	1,2	1,1

\* Šiems bangoms ilgiams GDD vertė buvo nustatyta į nežinomą, bet trumpiausią  $\tau$ , kuri nebūtinai buvo 100 fs, \*\*  $DFW$  vertė gryname SZ2080<sup>TM</sup>.

Nors  $I_{pol}$  ir  $I_{dam}$  grafikai suteikia galimybę pasamprotauti apie medžiagos sužadavimo procesų kitimą, tačiau vieną dalyką jis leidžia įvertinti tiksliai. Tai yra dinaminis formavimo langas (angl. *dynamic fabrication window* –  $DFW$ ). Šiame tyrime jis buvo apibrėžtas matematine išraiška:

$$DFW = \frac{I_{dam} - I_{pol}}{I_{pol}}. \quad (3.5)$$

Tai yra optinio pramušimo slenksčio ir fotopolimerizacijos slenksčio skirtumas, sunormuotas į fotopolimerizacijos slenksčių. Šio bedimensinio dydžio paskirtis yra skaitiškai apibrėžti, kiek smarkiai galima varijuoti ekspozicijos sąlygomis, turint užduotas pradines sąlygas (medžiagą,  $\lambda$ ,  $\tau$  ir formavimo greitį), bet ne-

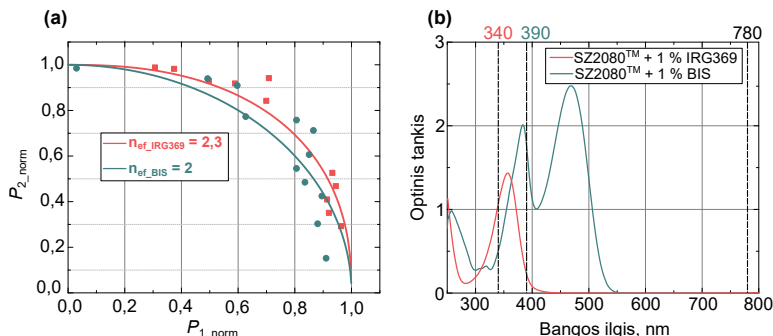
pasiekiant optinio pramušimo. Kuo didesnė  $DFW$  vertė, tuo didesniu intensyvumu, lyginant su  $I_{pol}$  verte, galima formuoti medžiagoje. NS-O3DS staklių operatoriui didelis  $DFW$  reiškia, kad formavimo parametrų parinkimas gali būti mažiau atsakinga gamybos dalis. Tuo tarpu esant mažam  $DFW$ , netinkamas parametrų parinkimas gali nulemti arba visišką polimerizacijos nebuvimą, arba optinį pramušimą. Suskaičiuotas šio tyrimo  $DFW$  yra pateiktas grafiškai 3.8 paveikslo dalyse (c) ir (d). Skaitinės vertės atskirai surašytos 3.3 lentelėje. Kadangi trumpesnių negu 700 nm bangos ilgių tiksli  $\tau$  nebuvo įvertinta,  $DFW$  buvo suskaičiuota ne iš intensyvumo, bet iš vidutinės galios verčių. Čia suskaičiuotas  $DFW$  parodė vienas didžiausių verčių tiek fotojautrintame, tiek gryname SZ2080<sup>TM</sup>. Žiūrint į  $\lambda \geq 700$  nm fotojautrintoje medžiagoje, matoma, kad  $DFW$  priklausomybė atkartojo  $I_{pol}$  ir  $I_{dam}$  slenksčių bendrą kitimą. Didžiausias  $DFW$  buvo 700 nm – 29, paskui jis gana greitai mažėjo iki 1,8, nes  $I_{pol}$  augo ir priartėjo prie  $I_{dam}$  vertės ties 850 nm. Dauba, esanti  $I_{pol}$  ir  $I_{dam}$  grafike ties 900-1000 nm, parodė  $DFW$  pakilimą (daugiau negu 2), nes  $I_{pol}$  krito sparčiau už  $I_{dam}$ . Vėliau  $I_{pol}$  vėl ėmė augti, priartėdamas prie  $I_{dam}$  vertės ir taip sumažindamas  $DFW$  iki 1. Iš esmės tokia pat situacija vyko ir gryname SZ2080<sup>TM</sup>, tik šiuo atveju  $I_{pol}$  ir  $I_{dam}$  vertės buvo panašios, o skirtumas link ilgesnių  $\lambda$  vis labiau mažėjo. Todėl ties tais pačiais 700 nm  $DFW$  siekė vos 1,8, o toliau buvo mažiau net už 1.  $DFW \leq 1$  rodo, kad  $I_{pol}$  ir  $I_{dam}$  vertės labai artimos, o pagal matematinį paskaičiavimą reikėtų, kad formavimui reikia rinktis tokias intensyvumo ar galios vertes, kurios būtų lygios ar net mažesnės už fotopolimerizacijos slenksčio vertę. Tokiu atveju  $DFW$  realybėje neturi prasmės, o tiesiog atlieka orientacinę paskirtį dėl formavimo sąlygų sudėtingumo.

Impulso trukmė reikšmingiausiai keitė  $DFW$ , kai  $\lambda$  buvo 700 nm ir 750 nm. Didžiausia  $DFW$  vertė būdavo naudojant 100 fs. Ją palyginus su  $DFW$ , kai  $\tau = 300$  fs, buvo fiksuojamas 57 % sumažėjimas 700 nm bangos ilgiui ir net 73 % 750 nm. Ilgesnės trukmės impulsai dažnai yra siejami su didesniu šiluminiu poveikiu medžiagai. Tai ir galėjo lemti  $DFW$  sumažėjimą. Naudojant ilgesnius  $\lambda$ ,  $DFW$  verčių skirtumas įvairioms  $\tau$  buvo mažesnis, o perkopus  $\lambda = 1000$  nm, visais atvejais minėtas parametras buvo beveik vienodas. Gryname SZ2080<sup>TM</sup> išvelgti  $DFW$  tendenciją nuo  $\tau$  buvo sudėtingiau. Didžiausia vertė būdavo būdinga 100 fs arba 300 fs  $\tau$ , o vidutinė – 200 fs. Taigi, priklausomai nuo naudojamo  $\lambda$  ir medžiagos, galėjimas kontroliuoti  $\tau$  gali stipriai nulemti formavimui tinkamų parametrų rinkinio aibės dydį.

### 3.3. Medžiagos sužadavimo dviem pluoštais tyrimas

Šiame skyriuje aprašomi tyrimai buvo atlikti mokslinės stažuotės metu dr. M. Farsari grupės laboratorijoje, Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology - HELLAS (FORTH), Graiki-

joje. Vietinių specialistų suteikta pagalba buvo susipažinta su 2BIT matavimo specifika: paruoštas matavimo stendas ir pamatuota skirtingai fotojautrintų SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtako fotodervų. Medžiagos žadinimui naudotas šviesolaidinis lazerinis šaltinis, generuojantis 150 fs trukmės impulsus 80 MHz pasikartojimo dažniu ir 780 nm centriniu bangos ilgiu. Matavimai buvo atlikti SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, fotojautrintame 1 % IRG369 ir BIS fotoiniciatoriais. Rezultatai pateikti 3.9 paveiksle.



3.9 pav.: SZ2080<sup>TM</sup>, fotojautrintas 1 % IRG369 ir BIS: (a) – 2BIT matavimo eksperimentiniai taškai, aproksimuoti (1.11) lygtimi; (b) – optinio tankio spektrai. Juodos vertikalios linijos žymi lazerio emisijos bangos ilgį ir jo galimas sugerties zonas pagal įvertintas  $n_{\text{ef}}$  skirtingiems fotoiniciatoriams.

Nustatytos  $n_{\text{ef}}$  vertės buvo 2,3 IRG369 fotoiniciatoriui ir 2 – BIS. Šis skirtumas gali būti pagrįstas atsižvelgiant į fotojautrintų polimero pirmtakų optinio tankio spektrus. Matoma, kad BIS fotoiniciatorius turi du sugerties maksimumus regimojoje srityje: 380 nm ir 470 nm. Tuo tarpu išraiškingiausias IRG369 sugerties maksimumas yra ties 355 nm. Skaičiuojant nuo centrinio lazerio bangos ilgio, BIS atveju sugertis vyksta ties 390 nm, kas beveik atitinka vieną iš sugerties maksimumų. IRG369 atveju tikėtina sugertis yra ties 340 nm, gana netoli jo pagrindinio maksimumo. 2BIT metodo autoriai šiam fotoiniciatoriui savo eksperimentu nustatė, kad  $n_{\text{ef}} = 2$  [114]. Pagrindinis skirtumas nuo jų ir šio tyrimo yra centriniai bangos ilgiai – 800 nm ir 780 nm. Taigi, jų atveju sugerties reikia tikėtis lygiai ties 400 nm. IRG369 fotoiniciatoriuje ties šiuo bangos ilgiu ji yra labai maža. Prisiminus 3 skyriuje pateiktus  $n_{\text{ef}}$  įvertinimą iš vokselio pločio matmenų, 800 nm nustatyta vertė taip pat buvo apie 2. Tai yra visai neblogas dviejų nepriklausomų tyrimų rezultatų sutapimas. Būtinai reikia vieną netikslumą – trumpesniame bangos ilgiu (780 nm) 2BIT metodu įvertinta  $n_{\text{ef}}$  buvo didesnė, negu tikimasi iš 3.3 grafike pateiktos tendencijos, kai vis trumpesniame bangos ilgiu buvo nustatyta mažėjantis  $n_{\text{ef}}$ . Šie pastebėjimai leidžia manyti, kad vienas ar kitas  $n_{\text{ef}}$  įvertinimo metodas negali pilnai įvertinti proceso netiesiškumo laipsnio. Todėl yra būtina jų kombinacija, siekiant užtikrinti validumą. Tai dar sako, kad netiesinės sugerties srities numanymas

turint tik optinio tankio spektrą nėra pakankamai tikslus. Reikia įvertinti ir aukštesnių eilių sugerčių tikimybes ar atrankos taisykles.

## Rezultatų apibendrinimas

Fotopolimerizacijos tyrimas varijuojant  $\lambda$  ir  $\tau$  atskleidė informacijos apie vokselio matmenų ir fotopolimerizacijos bei optinio pramušimo slenkstinių verčių kitimą, formavimo parametrų pasirinkimą ir galimus medžiagos sužadavimo mechanizmus. Pirmiausia buvo pastebėta, kad skersinių matmenų didėjimas atitiko numatytą teoriją tik mažiems vokseliams, tai yra, suformuotiems mažomis vidutinės galios/intensyvumo vertėmis. Dėl šios priežasties daugelis eksperimentinių taškų buvo aproksimuoti tik iki 1  $\mu\text{m}$  dydžio. Viršijus šią ribą, skersinių matmenų didėjimas tapdavo spartesnis. Aprašyta tendencija buvo stebima ankstesnėje mokslinėje publikacijoje [33], kurioje buvo vertinami suformuotų linijų pločiai pentaeritritolio triakrilato polimero pirmtake su trimis skirtingais fotoiniciatoriais. Nors autorių pagamintos linijos neviršijo 600 nm pločio, bet, jų manymu, eksperimentiniai duomenys sutapo su teoriniu įvertinimu linijoms tik iki 400 nm pločio. Tuo tarpu išilginių vokselio matmenų didėjimas nuo vidutinės galios šiame darbe išliko gana pastovus, kaip tą ir parodė teorinis modeliavimas. Tai rodo, kad vokselio didėjimas pluošto sklaidimo kryptimi yra mažiau jautrus intensyvumo skirstiniui negu statmena kryptimi. Galiausiai tai nulemia visą vokselio formą, kuri, pasirodo, nėra tokia sferiška, kaip tikėtasi. Matmenų santykio grafikai parodė, kad išilginiai matmenys gali būti didesni už skersinius 3-5 kartus, nors ir buvo naudojamas aukštos skaitinės apertūros objektyvas –  $NA = 1,4$ . Dar vienas įdomus aspektas, liečiantis matmenų santykį, yra tai, kad didinant formavimo galią/intensyvumą, jis gali gana staigiai sumažėti. Žinoma, kad tai yra susiję su skersinių matmenų didėjimo pokyčiu, kai tuo tarpu išilginiuose to nebuvo stebima. Panaši matmenų santykio tendencija ir skaitinės vertės (nuo 3,5 iki 4,5) buvo publikuota dar 2003 metais [102], tačiau su mažesne duomenų imtimi.

Fotopolimerizacijos ir optinio pramušimo slenkstinių verčių kitimo tendencija nuo bangos ilgio suteikė vertingos informacijos. Iš fotopolimerizacijos slenkščio kitimo fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake galima manyti, kad ties 850 nm bangos ilgiu įvyksta perėjimas iš sužadavimo dviem fotonais, į sužadimą trimis. Tuo tarpu optinio pramušimo slenkstis neparodė aiškios tendencijos, dėl to galima numatyti, kad visais atvejais šis reiškinys yra sukliamas vieno proceso, pavyzdžiui, griūtinės jonizacijos.

Buvo parodyta, kad  $\tau$  derinimas intervale nuo 100 fs iki 300 fs neturėjo reikšmingos įtakos medžiagos sužadavimo procesui. Kiek kitaip buvo dėl poveikio  $DFW$  parametrui. IRG369 fotoiniciatoriumi fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> bangoms ilgiams iki 950 nm, kuriems nustatytas  $n_{ef}$  neviršijo 3,  $\tau$  ilginimas  $DFW$  galėjo sumažinti net 70 %. Toks reikšmingas pasikeitimas stipriai koreguoja



formavimo parametrų rinkinio dydį, nulemiantį ir gaminamo objekto kokybę.  $n_{ef}$  viršijus 3, buvo fiksuojamas gana vienodų verčių  $DFW$  visoms testuotoms  $\tau$ . Toliau kalbant apie  $n_{ef}$  vertes, buvo pastebėta, kad grynyme SZ2080<sup>TM</sup> tiems patiems bangos ilgiams jos buvo didesnės. Papildomai 2BIT metodu pavyko pamatuoti  $n_{ef}$  vertes IRG369 ir BIS fotoiniciatoriais fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup>, bet šį kartą naudojant osciliatorių su centriniu bangos ilgiu, lygiu 780 nm. Buvo nustatyta, kad medžiagos sugerties spektrui pereinant į trumpesnius bangos ilgius (tolstant nuo žadinimo spinduliuotės bangos ilgio),  $n_{ef}$  didėjo.

Atsižvelgiant į visus šiuos pastebėjimus, galima pasakyti, kad sėkmingam daugiaskaliniam O3DS įgyvendinti reikalinga tokia medžiaga, kurioje būtų galima realizuoti didelį  $DFW$ . Tai leistų formuoti tiek mažus vokselius, nes fotopolimerizacijos slenkstis yra žemas, tiek didelius, nes optinio pramušimo vertė aukšta. Šios tendencijos siejasi su kitų publikacijų rezultatais, kai keičiant bangos ilgį buvo gaminamos nano-struktūros metalo dangoje [107]. Didelis  $DFW$  gaunamas tada, kai  $n_{ef}$  yra mažas, pavyzdžiui, tarp 2 ir 3. Tai imponuoja 2PA vyksmą. Naudojant MPP populiarius fotoiniciatorius, 2PA paprasčiausia indukuoti su regimosios srities spinduliuote. Jai aukštos skaitinės apertūros objektyvai įprastai turi kelis kartus didesnę GDD, negu infraraudonajai spinduliuotei, todėl galėjimas kompensuoti GDD ir taip kontroliuoti  $\tau$  yra labai reikšminga techninė detalė, siekiant išlaikyti platų  $DFW$ .

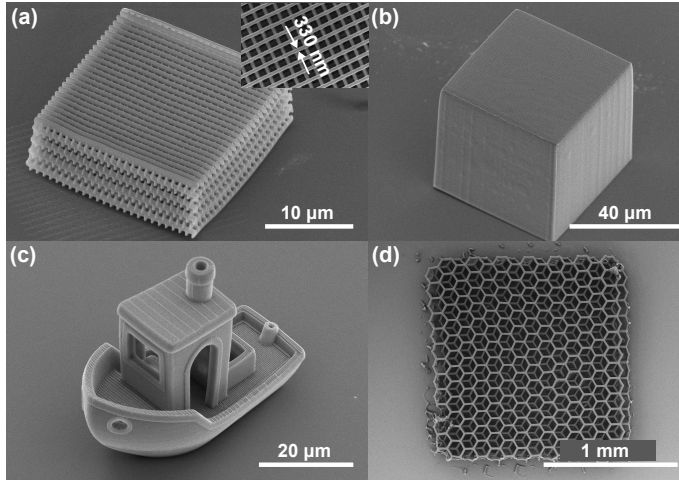
## 4. Daugiafotonė polimerizacija naudojant aukšto pasikartojimo dažnio lazerinį šaltinį

Šiame skyriuje aptariama publikacija [A3], kurioje kalbama apie formavimą gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake aukšto pasikartojimo dažnio lazerine sistema. Lazerinės sistemos pasikartojimo dažnis  $f$  yra svarbi savybė. Jis gali nulemti gamybos kokybę, nes yra susijęs su akumuliaciniais šiluminiais reiškiniais. Esant aukštam  $f$  (dešimtys MHz), impulsų persiklojimas yra didesnis, negu naudojant žemą – kHz eilės. Didelis impulsų skaičius į vieną vietą neleidžia išsisklaidyti išsiskyrusiai šilumai, dėl ko gali pasikeisti formuojamo objekto kokybė, nepaisant, ar kalbama apie adityvią, ar apie subtraktyvią gamybą. Bendrai kalbant, osciliatoriai yra paprastesni ir pigesni, negu sustiprintos lazerinės sistemos. NS-O3DS atveju aukšto  $f$  sistemos yra patrauklios dar ir tuo, kad didelį impulsų persiklojimą galima mažinti didinant formavimo greitį, o tai savo ruožtu trumpina gamybos laiką. Taip pat yra atlikta tyrimų, rodančių, kad su aukštu  $f$  pentaeritritolio triakrilate galima pasiekti didesnę DFW [33], kas yra pravartu. Pagrindinis tokių sistemų trūkumas yra tai, kad dėl mažos impulso energijos sudėtinga sužadinti polimerizacijos reakciją nefotojautrintuose polimerų pirmtakuose, todėl dažnai yra naudojami fotoiniciatoriai. Siekiant išvengti fotoiniciatorių neigiamų savybių, įvardytų pirmajame skyriuje, bet išlaikyti sparčią gamybą, buvo pademonstruota gamyba nefotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup>, naudojant regimosios spinduliuotės osciliatorių.

### 4.1. Įvairių objektų gamyba gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake, naudojant aukšto pasikartojimo dažnio lazerinę sistemą

Šiame skyriuje pateikiami 3D objektų pavyzdžiai buvo pagaminti naudojant *LaserNanofactory* lazerines stakles. Sistemos parametrai:  $\lambda = 517$  nm,  $f = 75$  MHz,  $\tau = 100$  fs. Naudotas polimero pirmtakas – nefotojautrintas SZ2080<sup>TM</sup>. Pagal medžiagos sugerties ir lazerio emisijos spektrus, galima tikėtis, kad sužadavimo mechanizmas vyktų per 2PA. Iš viso buvo pagaminti keturi skirtingų architektūrų objektai: 2D gardelė, pilnaviduris kubas, 3D laivėlio *Benchy* figūrėlė ir karkasinis darinys. Jais buvo siekiama pademonstruoti, kad su pasirinktu lazerinės sistemos ir medžiagos deriniu galima padaryti skirtingų geometrinių formų objektus, skirtus įvairių sričių taikymams. 2D gardelė turi būti sudaryta iš subdifraccinių matmenų linijų, kad būtų panaudojama fotonikoje. Kubas demonstruoja galimybę gaminti pilnavidurius objektus. Formuojant tokius gaminius, reikia, kad jų paviršius būtų lygus, dėl to dažnai atstumas tarp gretimų lazerio pluošto pravažiavimų yra užduodamas mažiau negu 1  $\mu$ m. Tai reiškia, kad papildomai eksponuojama prieš tai polimerizuota dalis, o dėl osciliatorių sistemoms būdingų akumuliacinių šiluminių reiškinų, gali padidė-

ti pažeidimo tikimybė. *Benchy* figūrėlė yra paplitusi kaip adityvios gamybos testavimo ir demonstracijų objektas, atskleidžia galimybę formuoti sudėtingus 3D darinius. Karkasinis darinys yra tinkamas objektas audinių inžinerijos taikymams, todėl pageidautina, kad jo matmenys siektų mm skalę. Visi išvardinti objektai buvo pagaminti, jų SEM vaizdai yra pateikti 4.1 paveiksle, o formavimui naudotos fokusavimo sąlygos ir lazerinės spinduliuotės parametrai pateikti 4.1 lentelėje.  $P$  buvo perskaičiuota į  $E_p$ ,  $I$  ir  $F$  pagal išraiškas (1.8), (3.3) ir (3.4).



4.1 pav.: *Laser Nanofactory* lazerinėmis staklėmis suformuoti dariniai iš nefotojautrinto SZ2080<sup>TM</sup>: (a) – 2D gardelė, sudaryta iš periodiškai išdėliotų linijų, kurių plotis kiek daugiau negu 300 nm; (b) – pilnaviduris kubas; (c) – *Benchy* figūrėlė; (d) – karkasinis darinys. (a), (b), (c) formuoti 63 × 1,4 NA objektyvu, o (d) – 20 × 0,8 NA.

Karkasinis darinys buvo pagamintas naudojant 20 × 0,8 NA objektyvą, o likę dariniai – 63 × 1,4 NA. 2D gardelės matmenys buvo 20 μm × 20 μm × 10 μm, o ji pati sudaryta iš 15 sluoksnių su periodiškai išdėliotomis linijomis. Užduotas periodas buvo lygus 1 μm, o atstumas tarp sluoksnių 650 nm. Formavimo parametrai:  $P = 3$  mW,  $v = 0,1$  mm/s. Po gamybos buvo išmatuota, kad linijų plotis siekė apie 330 nm, o tarpas tarp jų – 570 nm. Iš viso periodas buvo 900 nm, o tai reiškia, kad viršutinis gardelės sluoksnis susitraukė 10 % nuo užduotų matmenų. Nors SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtakas buvo sintetinamas, kad mažai trauktųsi, tačiau ši savybė ryškinimo etapo metu vis tiek pasireiškia. 50 μm × 50 μm × 50 μm matmenų pilnaviduris kubas buvo formuojamas, kai  $P = 5$  mW,  $v = 2$  mm/s. Siekiant pagaminti vientisą tolygaus paviršiaus darinį, buvo nustatytas mažo periodo skenavimas: pluošto sklidimo kryptimi 400 nm, o statmena kryptimi – 250 nm. Tokie patys skenavimo parametrai buvo naudojami ir *Benchy* figūrėlei, o  $P = 3,8$  mW,  $v = 0,6$  mm/s. Karkaso architektūra

4.1 lentelė: Fokusavimo sąlygos ir lazerinės spinduliuotės parametrai, naudoti skirtingiems dariniams pagaminti.

Gaminys	Objektyvas	$v$ , mm/s	$P$ , mW	$I$ , TW/cm <sup>2</sup>	$E_p$ , pJ	$F$ , mJ/cm <sup>2</sup>
2D gardelė	63x 1,4 NA	0,1	3	0,42	39	42
<i>Benchy</i> figūrėlė		0,6	3,8	0,54	50	54
Pilnaviduris kubas		2	5	0,71	66	71
Karkasinis darinys	20x 0,8 NA	15	38	1,76	500	176

buvo sudaryta iš periodiškai išdėliotų šešiakampių, kurių balkio storis buvo 13  $\mu\text{m}$ , o  $P = 38$  mW,  $v = 15$  mm/s. Darinys buvo skenuojamas lazerio pluoštu du kartus, siekiant padidinti monomerų konversiją ir taip pagerinti mechanines savybes. Nors matoma, kad pagamintas karkasas turėjo defektų, tačiau pavyko pademonstruoti mm skalės objektų formavimą aukštu pasikartojimo dažniu nefotojautrintoje medžiagoje. Kalbant apie formavimo greitį, puikiai matoma, kad jis priklausė nuo gaminamo objekto dydžio, architektūros ir tikslumo. Mažiausias darinys buvo 2D gardelė, kurią dar ir sudarė plonos linijos. Todėl jai gaminti buvo naudojamas mažiausias greitis – 0,1 mm/s, kuris yra gana tipinis pasirinkimas tokio pobūdžio objektų gamybai NS-O3DS technologija. Kubas ir *Benchy* figūrėlė buvo panašių matmenų, tačiau pastaroji pasižymėjo sudėtingesne geometrine forma ir architektūra. Todėl *Benchy* atveju lazerinio pluošto skenavimo trajektorija keisdavosi daugiau, taip pat būdavo daugiau lėtėjimo ir greitėjimo zonų. Sudėtingesnis pluoštos skenavimas galėjo nulemti daugiau klaidų ir pabloginti gaminio kokybę. Dėl šios priežasties formavimo greitis taip pat buvo nedidelis – 0,6 mm/s. Gaminant kubą tereikėjo važinėjimo tiesiomis linijomis pirmyn ir atgal. Paprasta skenavimo trajektorija leido didinti greitį bent 3 kartus – iki 2 mm/s. Formuojant karkasinį darinį su  $20 \times 0,8$  NA objektyvu, tikslumo reikėjo mažiau, o pluoštas buvo skenuojamas dar ilgesnėmis (apie 60  $\mu\text{m}$ ) tiesiomis atkarpomis, kurios jungdavosi į šešiakampį. Toks judėjimas užtikrindavo mažiau lėtėjimo / greitėjimo zonų, taip pat sumažėjo krypties keitimo vietų. Dėl to šis darinys buvo formuojamas dideliu 15 mm/s greičiu.

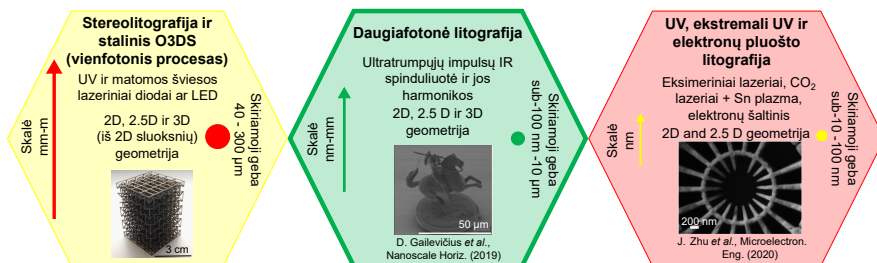
## Rezultatų apibendrinimas

Buvo pademonstruotas įvairių formų darinių gaminimas iš gryno SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtako, naudojant regimosios spinduliuotės (517 nm), ultratrumpųjų impulsų (100 fs) ir aukšto pasikartojimo dažnio (76 MHz) lazerinę sistemą. Priklausomai nuo gaminamų objektų matmenų ir reikiamo tikslumo, spinduliuotė buvo fokusuojama  $63 \times 1,4$  NA arba  $20 \times 0,8$  NA objektyvu. Dažnai lazerinių staklių vartotojai, naudojantys osciliatorius, net nemėgina polimerizuoti medžiagų be fotoiniatorių, teigdami, kad nepakaks turimos impulso energijos. Tačiau ši demonstracija parodė, kad net ir be fotoiniatorinėse sistemose galima pasiekti formavimo sąlygas su mažos energijos impulsais, ir tai yra viena

pagrindinių šio skyriaus žinučių. Verta paminėti ir tai, kad varijuojant formavimo sąlygas plačiame diapazone, galima gaminti įvairiausių skalių ir tikslumo objektus: nuo mikro-darinių iki mm siekiančių objektų. Todėl galima teigti, kad nefotojautrintos medžiagos fotopolimerizavimas osciliatoriumi yra universalus gamybos metodas.

## 5. Daugiaskalinis optinis trimatis spausdinimas

Šiame skyriuje aptariama publikacija [A1], kurioje kalbama apie daugiaskalinį O3DS: jo poreikį, privalumus ir galimybes, tinkamas medžiagas bei augalinės kilmės žaliavų svarbą tokio tipo gamyboje. O3DS yra universalus adityvios gamybos įrankis. Įskaitant tiek TS-O3DS prietaisus, skirtus spausdinti net iki dešimčių cm dydžio daiktus su šimtų ar dešimčių  $\mu\text{m}$  raiška, tiek NS-O3DS stakles, kuriomis galima gaminti iki cm dydžio objektus su šimtų nm raiška, galima teigti, kad ši technologija apima viso 8 eiles (nm-cm) pagal gamina- mo objekto matmenis (5.1 paveikslas). Tokia apimtis yra gana įspūdinga 3D darinių gamybos kontekste. Kadangi O3DS technologija formuojami 3D dariniai yra skenuojami pataškiui arba projekcijomis, sparčiai išauga gamybos laiko sąnaudos. Tai ypač aktualu tokiose srityse, kaip audinių inžinerija, kur reikalaujama didelės imties bandinių. Apibendrinant dydžių problematiką, abu minėti metodai persikloja intervale nuo 100  $\mu\text{m}$  iki 1 cm sudarant *pilkąją zoną*, kur viena yra per lėta, o kita nepakankamai tiksli.



5.1 pav.: Litografijos metodai ir ypatybės [152, 153].

Svarbu paminėti ir tai, kad naudojamos medžiagos vaidmuo turi lemiamą poveikį. Dervos, kurios tinka TS-O3DS, nėra panaudojamos NS-O3DS, ir atvirkščiai. Taip yra dėl keleto faktorių: medžiagos klampos ir spektrinių savybių, monomerų konversijos, nulėmiančios polimerizuojamų darinių mechanines savybes. Žinoma, įmanomas abiejų metodų derinimas, didesnes detales gaminant TS-O3DS technologija iš jai skirtų medžiagų, paskui smulkesnes su NS-O3DS ir jai būdingomis medžiagomis. Šioje dalyje bus diskutuojama apie medžiagą, kuri būtų tinkama naudoti su abiem technologijomis, išsprendžiant *pilkosios zonos* iššūkį ir pasiekiant daugiaskalinį gamybos metodą. Taip pat atsižvelgiama ir į tvarumo problematiką, pasitelkiant iš atsinaujinančių šaltinių

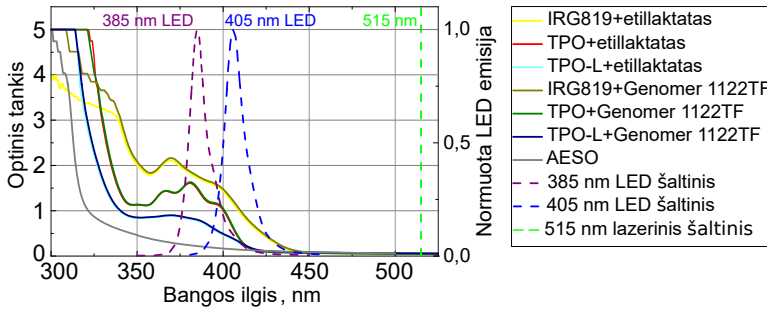
išgaunamus produktus.

### 5.1. Augalinės kilmės medžiagos pritaikymas tiesinės sugerties optiniame trimačiame spausdinime

Atsižvelgiant į minėtą augalinės kilmės medžiagų patrauklumą, jos buvo pradėtos taikyti ir TS-O3DS [154]. Šiame darbe AESO buvo pasirinktas kaip pagrindinis monomeras daugiaskalinio O3DS tyrimams atlikti. AESO tinkamumas šiai technologijai jau buvo žinomas. S. Miao *et. al* pademonstravo, kad AESO sumaišytas su IRG819 fotoiniciatoriumi gali būti panaudotas kaip fotoderva gamybai su TS-O3DS [80]. Nors autoriai parodė įspūdingus rezultatus – atspausdino audinių inžinerijai skirtus mėginius ir atliko ląstelių auginimą ant jų – fotodervos paruošimas ir pasirinktas spausdinimo būdas galėjo būti pagerinti. Fotoiniciatoriui ištirpinti į AESO buvo dedama acetono. Vėliau mišinys būdavo laikomas vakuume kameroje, kad būtų išgarintas acetonas. Dėl savo toksiškumo acetonas nėra pageidaujamas tyrimuose, kur naudojamos ląstelės. Paruošta AESO fotoderva Petri lėkštelėje buvo eksponuojama impulsiniu (sub-ns) mikro-lustiniu lazeriu, su 355 nm centriniu bangos ilgiu ir iki 20 kHz derinamu pasikartojimo dažniu. Pats lazeris buvo pozicionuojamas medžiagos atžvilgiu žingsniniais varikliukais su 100 μm skyra. Dėl šių techninių sprendimų spausdinami objektai veikiau buvo ne 3D, bet 2D vienasluoksniai dariniai. Sluoksniu aukštis ir vienos linijos plotis labiausiai priklausė nuo formavimo greičio ir šiek tiek nuo lazerio pasikartojimo dažnio. Atsispiriant nuo šių pradinių tyrimų, buvo įžvelgtas potencialas pritaikyti AESO monomerą komerciniams DLP metodu paremiami TS-O3DS.

Pagal gamintojo pateikiamus duomenis, AESO klampa siekia nuo 18 Pa · s iki 32 Pa · s 25 °C temperatūroje. Tai yra aukšta vertė, todėl spausdinimo procesas būtų lėtas, nes užtruktų naujo sluoksniu padengimas. Kad būtų galima užtikrinti greitesnį spausdinimą ir tolygų sluoksniu padengimą, įprastai TS-O3DS naudojamos dervos būna bent 10 kartų mažesnės klamos [155]. Neišvengiamai reikėjo naudoti skiediklius, kad būtų sumažinta ir AESO klampa, ir ištirpintas fotoiniciatorius. Kad skiediklis turėtų kuo mažiau įtakos atspausdintų darinių pritaikomumui, buvo pasirinkti reaktyvūs tirpiklis Genomer 1122TF, galintis dalyvauti polimerizacijos reakcijoje, ir gamtinės kilmės bio-skaidus etilaktatas (angl. *ethyl lactate* – ETL). Tirpiklių masė sudarė trečdalį monomero masės, fotoiniciatorių – 1 %. Buvo paruošti AESO ir skiediklių mišinių deriniai su trimis skirtingais fotoiniciatoriais: IRG819, TPO ir TPO-L. Minėtų komponentų struktūrinės formulės pateiktos 2.7 paveiksle, o fotodervų optinio tankio spektrai 5.2 paveiksle. Pradiniai polimerizuotų plėvelių formavimo ant dengiamųjų stiklų, naudojant 385 nm ir 405 nm bangos ilgio LED spinduliuotę, parodė, kad tvirčiausios ir labiausiai prie stiklo prikibusios plėvelės buvo naudojant IRG819 fotoiniciatorių. Šio derinio fotodervų reologinės

savybės pateiktos 5.1 lentelėje ir palygintos su gryno AESO savybėmis. Taip pat buvo įvertintas *BRC*.



5.2 pav.: Išmatuoti AESO fotodervų optinio tankio spektrai ir sunormuoti šviesos šaltinių spektrai.

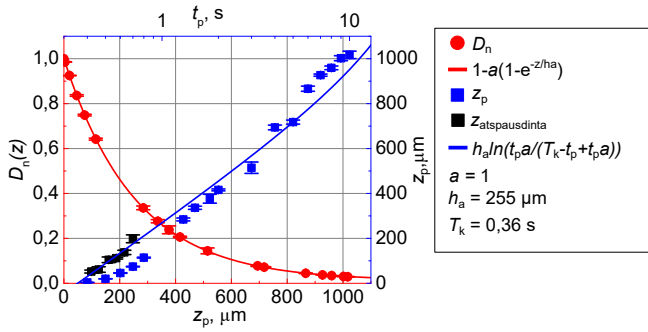
5.1 lentelė: Reologinės AESO, iš jo paruoštų fotodervų ir komercinių fotodervų savybės: tampros modulis  $G'$ , klampos modulis  $G''$ , medžiagos gelio taško  $t_{gel}$  atsiradimas, nesutinkintos medžiagos kompleksinė klampa  $\eta_1$ , sutinkintos medžiagos kompleksinė klampa  $\eta_2$ , biologiškai atsinaujinančios anglies kiekis *BRC*.

Medžiaga	$G'$ , MPa	$G''$ , MPa	$t_{gel}$ , s	$\eta_1 / \eta_2$ , Pa · s	<i>BRC</i> , %
AESO	4,8 [156]	1,5 [156]	49 [156]	24,4 / 79300 [156]	86
AESO+IRG819+ETL	6,8	0,5	3,6	0,7 / 108000	89
AESO+IRG819+Genomer 1122TF	14,2	6,2	3,7	2,5 / 246000	64
PR48	26	8,4	–	–	–
PlasGray	30	9,3	–	–	–

Iš pateiktų parametų verčių matyti, kad įdėjus fotoiniciatoriaus 13 kartų greičiau pasiekiamas gelio taškas. Tai rodo, kad fotopolimerizacijos reakcija prasideda anksčiau ir vyksta greičiau. Tirpikliai padėjo sumažinti AESO klampą beveik 10 kartų Genomer 1122TF atveju ir apie 34 kartus ETL atveju. Kalbant apie mechanines savybes, naudojant ETL  $G'$  buvo padidinta 1,4 karto, o  $G''$  sumažinta 3 kartus. Dėl to polimerizuoti dariniai buvo minkšti ir mažiau praktiškai TS-O3DS. Tuo tarpu reaktyvusis tirpiklis Genomer 1122TF leido padidinti  $G'$  ir  $G''$  vertes atitinkamai po 3 ir 4 kartus. Pagal šiuos parametrus, fotodervos formuluotė su Genomer 1122TF yra artimiausia *Autodesk* ir *Asiga* gamintojų komerciniams produktams PR48 ir PlasGray. Didžiausią kiekį atsinaujinančios anglies turėjo fotoderva su ETL, nes tiek pastarasis, tiek AESO yra išgaunami iš gamtinių šaltinių. Genomer 1122TF įdėjimas į AESO *BRC* vertę sumažino daugiau kaip 20%.

Atlikus tyrimus, paremtus Beer-Lambert dėsniumi, buvo nustatyti įsiskverbimo gylio  $h_a$  ir kritinės trukmės  $T_k$  vertės, naudojant *Asiga Pico2 39 UV* ( $\lambda = 385$  nm) ir *Autodesk Ember* ( $\lambda = 405$  nm) TS-O3DS. Duomenys 385 nm spinduliuotei atvaizduoti grafiškai 5.3 paveiksle ir pateikti 5.2 lentelėje.





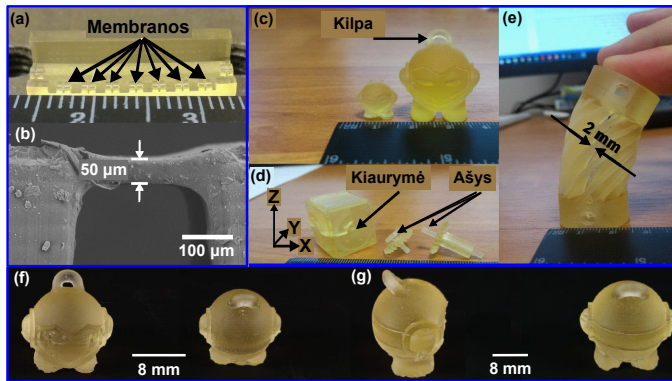
5.3 pav.: AESO+IRG819+Genomer 1122TF fotodervos Beer-Lambert tyrimo 385 nm spinduliuote rezultatai.  $D_n$  – normuotos energijos dozės priklausomybė nuo polimerizacijos gylio.  $z_p$  – polimerizacijos gylio priklausomybė nuo ekspozicijos trukmės  $\tau_{\text{exp}}$ .  $z_{\text{atspausdinta}}$  – atspausdintų membranų aukštis. Aproximacinių funkcijų parametrai ir jų vertės: spektrų persiklojimas  $a = 1$ , išskverbimo gylis  $h_a = 255 \mu\text{m}$ , kritinė trukmė  $T_k = 0,36 \text{ s}$ .

5.2 lentelė: Fotodervų testavimo pagal Beer-Lambert dėsnį rezultatai, kai  $\lambda = 385 \text{ nm}$ : išskverbimo gylis  $h_a$  ir kritinė trukmė  $T_k$ .

Fotoderva	PI kiekis, %	$h_a, \mu\text{m}$	$T_k, \text{s}$
AESO+IRG819+ETL	1	260	0,4
AESO+IRG819+Genomer 1122TF	0,25	720	1
	0,5	440	0,5
	1	255	0,36
	2	180	0,15

Varijuojant ekspozicijos trukmę intervale nuo 0,1 s iki 10 s, abeiose fotodervose 385 nm spinduliuotei nustatyta  $h_a$  vertė buvo 255-260  $\mu\text{m}$ . 405 nm spinduliuotei medžiagų sugertis buvo mažesnė, todėl apskaičiuota didesnė  $h_a$  vertė – 400  $\mu\text{m}$ .  $T_k$  vertė 385 nm spinduliuotei abiem fotodervoms taip pat buvo  $\approx 2$  kartus mažesnė, negu 405 nm spinduliuotei: 0,4 s ir 0,8 s. Žinant įvertintus parametrus, suskaičiuota, kokios ekspozicijos trukmės yra reikalingos, norint atspausdinti fiksuoto aukščio sluoksnius. Tam patikrinti ant atraminių kolonų buvo formuojamos vienasluoksnės membranos. Atspausdintų membranų išmatuoti aukščiai atvaizduoti 5.3 paveiksle juodais taškais sutampa su aproksimacine kreive. Papildomai su formuluote, kai naudojamas Genomer 1122TF, buvo ištirta fotoinicatoriaus įtaka minėtiems parametrams. Buvo nustatyta, kad padidinus fotoinicatoriaus kiekį 8 kartus (nuo 0,25 % iki 2%),  $h_a$  vertė sumažėjo 4 kartus, o  $T_k$  – 6,7 karto.

Dėl minėtų mechaninių savybių ypatumų ir aukštesnės skyros Z ašyje, centimetrų dydžių objektų spausdinimui buvo pasirinkta AESO+IRG819+Genomer 1122TF fotoderva ir 385 nm spinduliuotė. 5.4 paveiksle (a) dalyje vaizduojamas bandinys, skirtas analizuoti polimerizuotų membranų storiams pagal iš anksto įvertintą ekspozicijos trukmę (žiūrėti (2.6) lygtį). To

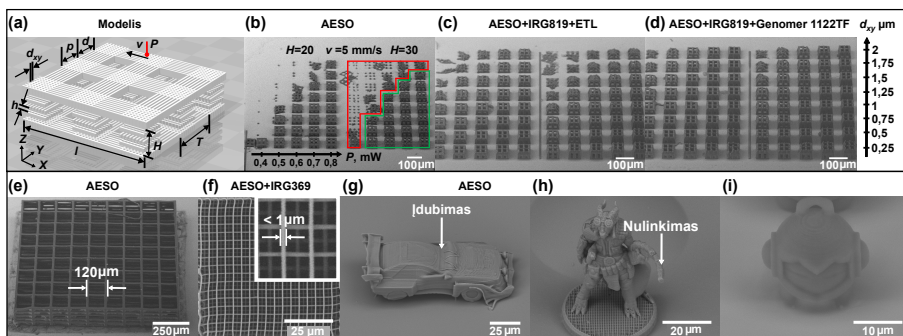


5.4 pav.: Iš AESO+IRG819+Genomer 1122TF fotodervos TS-O3DS technologija pagaminti makro-dariniai. *Asiga Pico2 39 UV DLP* spausdintuvu: (a) – bandinys vienasluoksnės membranoms tirti; (b) – Membranos SEM vaizdas, vaizduojantis formuojamo sluoksnio aukštį; (c) – 2 kartus sumažintas ir originalaus dydžio *Marvín* modelis; (d) – iš atskirų dalių surenkama dėžutė su judamomis dalimis. Z ašis vaizduoja spausdinimo kryptį; (e) – lanksti detalė. *Formlabs From 2* pataškinio skenavimo spausdintuvu įmonėje *3D Creative*: (f) – 1,6 karto sumažintas *Marvín* modelis iš priekinės ir galinės pusių; (g) – originalaus dydžio *Marvín* modelis iš šoninės ir galinės pusių.

paties paveikslo (b) dalyje pateiktas vienos iš membranų SEM vaizdas. Buvo įvertinta, kad 45 μm storio sluoksniui suformuoti reikalinga 0,46 s ekspozicija. Išmatuota, kad polimerizuotas sluoksnis buvo storesnis ir siekė 50 μm. Šie parametrai buvo naudoti kitiems makro-dariniams gaminti. Pagamintas originalaus dydžio (25 mm aukščio) ir dvigubai mažesnis *Marvín* modelis, kuris yra naudojamas kaip demonstracinis pilnaviduris 3D formavimo objektas, turintis sferinį paviršių ir užsibaigiantis uždara kilpa (c). Pagaminta ir surinkta dėžutė iš atskirų detalių. 5.4(d) paveiksle vaizduojamos ašys buvo įmautos į joms skirtas dalis tik po spausdinimo. Ašių storis ir kiaurymių plotis atitiko. Taip pat buvo atspausdinta pasirinkta detalė, kuria būtų galima pademonstruoti medžiagos elastingumą (e). Fotoderva buvo perduota ištestuoti UAB *3D Creative* greitojo prototipavimo linijoje naudojant *Formlabs From 2* spausdintuvą, veikiančią pataškinio skenavimo principu ir kurio spinduliuotė yra 405 nm bangos ilgio. Esant ribotam ekspozicijos parametru kontroliavimui, pavyko atspausdinti sumažintą *Marvín* modelį, naudojant 50 μm storio sluoksnius (f). Originalaus dydžio *Marvín* irgi buvo atspausdintas, šį kartą naudojant 100 μm storio sluoksnius, tačiau gaminyje turėjo matomų defektų, susijusių su sluoksnių dengimu (g).

## 5.2. Augalinės kilmės medžiagos pritaikymas netiesinės sugerties optiniame trimačiame spausdinime

AESO ir jos pagrindu paruoštos dervos buvo testuojamos NS-O3DS technologija, naudojant *Pharos* stiprintuvo antrąją harmoniką (515 nm) ir 200 kHz pasikartojimo dažnį. Testavimui naudotas modelis ir suformuoti dariniai iš skirtingų fotodervų pavaizduoti 5.5 paveikslo (a)-(d) dalyse.

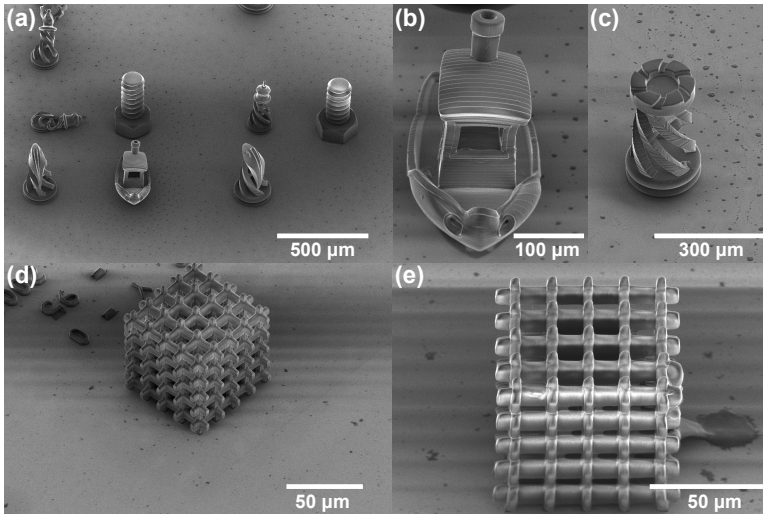


5.5 pav.: Iš AESO fotodervų NS-O3DS technologija pagaminti dariniai. (a) –  $75\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  dydžio karkasinis modelis:  $T$  –  $30\ \mu\text{m}$  periodas,  $p$  –  $15\ \mu\text{m}$  balkio plotis,  $l$  –  $75\ \mu\text{m}$  balkio ilgis,  $d$  –  $15\ \mu\text{m}$  atstumas tarp balkių,  $d_{xy}$  – atstumas tarp gretimų lazerinio pluošto pravažiavimų XY plokštumoje,  $H$  – visas darinio aukštis,  $h$  –  $5\ \mu\text{m}$  atstumas tarp gretimų lazerinio pluošto pravažiavimų Z ašimi,  $P$  – vidutinė galia,  $v$  – formavimo greitis. Karkasinio modelio masyvų, keičiant  $P$ ,  $d_{xy}$  ir  $H$  parametrus, o  $v = 5\ \text{mm/s}$ , SEM vaizdai  $45^\circ$  kampu: (b) – pagaminta iš AESO, (c) – iš AESO+IRG819+ETL, (d) – iš AESO+IRG819+Genomer 1122TF. Žalias apibrėžimas žymi parametrų rinkinį, kuriems esant suformuoti tinkami dariniai, o raudonas – netinkamus formavimo parametrus. (e) –  $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$  dydžio karkasinis darinys ( $P = 0,6\ \text{mW}$ ,  $d_{xy} = 0,25\ \mu\text{m}$ ,  $v = 5\ \text{mm/s}$ , AESO). (f) – 2D gardelė sudaryta iš  $800\text{-}900\ \text{nm}$  pločio gijų ( $P = 0,1\ \text{mW}$ ,  $d_{xy} = 0,25\ \mu\text{m}$ ,  $v = 150\ \mu\text{m/s}$ , AESO+IRG369). Atspausdintos įvairios figūrėlės iš STL failų (AESO): (g) – sportinis automobilis ( $P = 0,18\ \text{mW}$ ,  $d_{xy} = 0,15\ \mu\text{m}$ ,  $v = 1,8\ \text{mm/s}$ ). (h) – kompiuterinio žaidimo veikėjas ( $P = 0,18\ \text{mW}$ ,  $d_{xy} = 0,15\ \mu\text{m}$ ,  $v = 1,2\ \text{mm/s}$ ). (i) – *Marvin* ( $P = 0,18\ \text{mW}$ ,  $d_{xy} = 0,25\ \mu\text{m}$ ,  $v = 1,2\ \text{mm/s}$ ). (b)-(e) dariniai pagaminti naudojant  $20 \times 0,8\ \text{NA}$  objektyvą, o (f)-(i) –  $63 \times 1,4\ \text{NA}$ .

Kad polimerizuotas darinys atitiktų sukurtą modelį, buvo keičiama vidutinė galia  $P$ , atstumas tarp gretimų lazerinio pluošto pravažiavimų  $d_{xy}$ , bei formavimo greitis  $v$ . Buvo formuojamas  $75\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  dydžio karkasinių modelių masyvas. Modelis buvo sudarytas iš dviejų sluoksnių atskirtų vertikaliomis  $20$  arba  $30\ \mu\text{m}$  aukščio kolonomis. Paveiksle vaizduojami atspausdinti dariniai buvo pagaminti, naudojant tokius parametrus:  $v = 5\ \text{mm/s}$ ,  $P$  buvo keičiama nuo  $0,4\ \text{mW}$  iki  $0,8\ \text{mW}$  ir  $d_{xy}$  nuo  $0,25\ \mu\text{m}$  iki  $2\ \mu\text{m}$ . Eksperimentas atliktas naudojant  $20 \times 0,8\ \text{NA}$  objektyvą. Iš SEM vaizdų matoma, kad esant tokiems pat

parametrums, mažiausiai darinių išliko naudojant gryną AESO, o daugiausiai su Genomer 1122TF reaktyviuoju tirpikliu. Šis stebėjimas patvirtina 5.1 lentelėje pateiktas mechanines savybes: grynas AESO turi mažiausias  $G'$  ir  $G''$  vertes, o fotoderva su Genomer 1122TF – didžiausias.

Nepaisant gryno AESO medžiagos minkštumo, dėl kurio sumažėjo parametrų derinimas, buvo suformuoti įvairių matmenų dariniai. 5.5 paveikslo (e) dalyje vaizduojamas 1 mm × 1 mm dydžio 6 sluoksnių karkasinis darinys, sudarytas iš 15 μm pločio balkių atskirtų 120 μm pločio tarpais. Naudojant didesnės skaitinės apertūros objektyvą (63 × 1,4 NA), buvo suformuoti ir tikslesnių matmenų dariniai. (f) dalyje vaizduojama 2D gardelė, sudaryta iš plonesnių nei 1 μm gių. (g)-(i) paveiksluose pateikti įvairių 3D figūrų pavyzdžiai, pagaminti STL formato failų. Nors matoma medžiagos minkštumo įtaka gaminio kokybei – įdubimai ir kabančių dalių nulinkimai – tačiau su grynu AESO galima pasiekti pakankamą detalumą ir tikslumą.



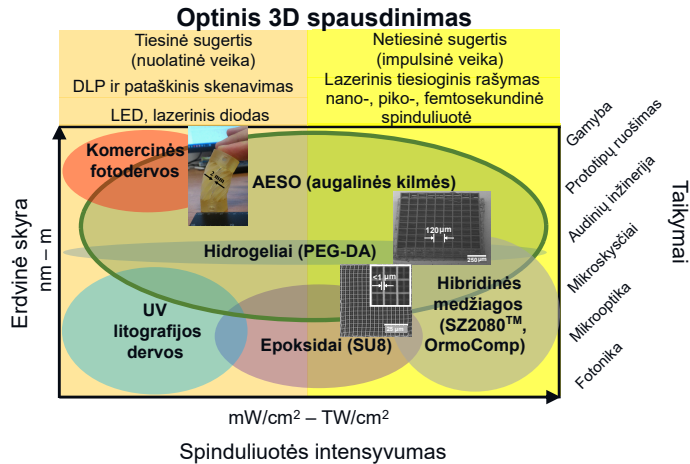
5.6 pav.: Iš AESO+IRG369+Genomer 1122TF fotodervos *Nanoscribe Photonic Profesional GT2* staklėmis pagaminti dariniai: (a) – įvairių objektų masivas; (b) – priartinta *Benchy* figūrėlė; (c) – priartinta šachmato figūrėlė; (d) – 75 μm × 75 μm dydžio karkasinio darinio izometrinis vaizdas ( $v = 20$  mm/s,  $P = 95$  mW); (e) – toks pat darinys, vaizdas kampu iš šono.

AESO+IRG369+Genomer 1122TF fotoderva buvo ištestuota komercinėmis *Nanoscribe* įmonės NS-O3DS staklėmis *Photonic Profesional GT2*. Spinduliuotės šaltinis buvo erbiu legiruotas šviesolaidinis lazeris, kurio centrinis bangos ilgis yra 780 nm, pasikartojimo dažnis 80 MHz, o impulso trukmė 100 fs. Fokusavimas buvo atliktas 25 × 0,8 NA objektyvu. Naudotas *Dip-in* metodas, kai objektyvas yra įmerkiamas tiesiai į fotodervą, todėl sumažėja formuojamo objekto aukščio ribojimai. Formavimas atliekamas pluoštą valdant tik galvano-

metriniais skeneriais, o kai objekto matmenys viršija objektyvo darbinį lauką, bandinys pozicionavimo stalais perkeliamas į naują vietą. Šiomis staklėmis pagaminti dariniai, vaizduojami 5.6 paveiksle. Tai yra įvairios STL formato figūrėlės: šachmatai, varžtas ir *Benchy*. Taip pat  $75\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  dydžio karkasinis darinys. Gaminant figūrėles,  $v$  buvo 50 mm/s ir 100 mm/s, galia 80 mW, o karkasiniams dariniams  $v$  buvo keičiamas nuo 20 mm/s iki 100 mm/s, galia – 70 mW-110 mW. Nepaisant didelio formavimo greičio, dariniai išsilaikė ant pagrindo ir gerai atkartojo modelių geometriją.

## Rezultatų apibendrinimas

Augalinės kilmės AESO monomero savybės gali būti lengvai keičiamos. Klampą galima reguliuoti įvairiais skiedikliais. Reaktyviųjų tirpiklių naudojimas gali pakeisti reologines medžiagos savybes, taip reguliuojant ir mechanines. Įvairūs fotoiniciatoriai padeda parinkti tinkamas optines medžiagos savybes. Kontroliuojant šias fizikines AESO savybes, buvo paruošta fotodervos formulotė, tinkama naudoti su skirtingomis O3DS atmainomis. IRG819 fotoiniciatorius pakeitė AESO sugertį, atsirandant sugerties maksimumams ilgesniuose bangos ilgiuose (360-425 nm intervale). Dėl to buvo įmanoma tiesinė turimų komercinių TS-O3DS LED spinduliuotės sugertis (385 nm ir 405 nm). Kiti testuoti fotoiniciatoriai (TPO ir TPO-L) turėjo mažesnę ir siauresnę sugertį LED emisijos spektre. Todėl polimerizacijos reakcija buvo mažiau efektyvi,  $T_k$  pailgėdavo apie 2 kartus, o polimerizuoti dariniai būdavo minkštesni ir neprikibę prie pagrindo. Pasirinkti skiedikliai leido sumažinti pradinio AESO monomero klampą bent 10 kartų. Nors ETL pats būdamas gamtinės kilmės leido išlaikyti aukštą mišinio *BRC* vertę, tačiau tinkamesnės mechaninės savybės buvo pasiektos su Genomer 1122TF reaktyviuoju tirpikliu. Tampros modulis  $G'$  buvo didesnis 2 kartus, o klampos modulis  $G''$  12,4 kartų didesnis. Per optines savybes apibrėžiamas šviesos įsiskverbimo gylio į medžiagą parametras  $h_a$ , kuris abiem fotodervoms buvo apie  $260\ \mu\text{m}$  385 nm spinduliuotei ir  $400\ \mu\text{m}$  405 nm spinduliuotei. Praktiškai šis parametras nusako, kokio aukščio sluoksniais galima vykdyti gamybą. Visos minėtos savybės smarkiai nulemia fotodervos panaudojimą ir pritaikymų sferą sluoksninėje adityvioje gamyboje. Tiek nemodifikuotas AESO, tiek iš jo paruoštos fotodervos buvo ištestuotos NS-O3DS technologija. Iš visų formuluočių pavyko sėkmingai pagaminti 3D objektus. Buvo pastebėta darinių formuojamumo koreliacija su išmatuotomis medžiagų reologinėmis savybėmis.



5.7 pav.: Demonstracinė schema, vaizduojanti O3DS naudojamus medžiagas ir jų išsidėstymą pagal erdvinę skyrą, taikymus, naudojamą technologiją ir reikiamą spinduliuotės intensyvumą. Augalinės kilmės AESO ir jo pagrindu paruoštos fotodėrvos gali būti pritaikytos tiek nuolatine veika, tiek impulsine veika pagrįstoms adityvios gamybos technologijoms, dėl to šios medžiagos taikymų sritis išsiplėčia ir ji yra tinkama daugiaskalinei gamybai.

5.7 paveiksle pateikta iliustracija vaizduoja medžiagų pasiskirstymą pagal technologijas, pasiekiamą erdvinę skyrą, naudojamą spinduliuotės intensyvumą ir taikymus. Įprasta, kad konkreti medžiaga yra tinkama naudoti vienai technologijai ar kelioms jos atmainoms. Tiek pati technologija, tiek medžiagos savybės nulemia gamybos galimybes ir ribojimus, o tai savo ruožtu apibrėžia taikymus. Šiame darbe buvo pademonstruotas AESO pritaikymas daugiaskaliniėje gamyboje, apjungiant cm dydžio objektų gamybą su  $< 1 \mu\text{m}$  struktūriniais elementais. 5.7 paveiksle pažymėta, kad AESO kaip lengvai modifikuojama medžiaga gali apimti platų spektrą erdvinės skyros, nesudėtingai būti panaudojama skirtingose O3DS atmainose ir pritaikoma įvairiose srityse nuo sparčiosios gamybos iki aukštos skyros 3D darinių formavimo. AESO apjungia atskiras O3DS atmainas – staličius komercinius prietaisus, veikiančius tiesinės sugerties pagrindu, ir lazerines stakles, kuriomis dėl netiesinių reiškinų galima sukurti šimtų nm dydžio objektus. Šios medžiagos panaudojimas derinant minėtas technologijas užtikrina gamybą *pilkojoje zonoje*.

## IŠVADOS

Pirmasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

1. Raiškos tiltų metodu įvertinta skersinių ir išilginių vokselio matmenų kitimo priklausomybė nuo vidutinės galios parodė, kad skersinių matmenų didėjimas pasikeičia prie didesnių galios verčių, o išilginių lieka pastovus. Tai gali būti siejama su Gauso pluošto kitimo skirtumais radialine ir pluošto sklidimo kryptimi: radialine jis yra proporcingas  $-r^{n_{ef}}$ , o išilgine –  $-z$ .
2. Nustatant efektyvųjų sugerties laipsnį  $n_{ef}$  iš skersinių vokselio matmenų kitimo priklausomybės nuo vidutinės galios/intensyvumo, buvo įvertinta, kad IRG369 fotoiniciatoriumi fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake  $n_{ef}$  kito nuo 1 iki 2, kai  $\lambda = 500 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ , ir nuo 2 iki 4,6, kai  $\lambda = 850 \text{ nm} - 1250 \text{ nm}$ . Gryname SZ2080<sup>TM</sup>  $n_{ef}$  vertė kito nuo 1,5 iki 2,7, kai  $\lambda = 500 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ .

Antrasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

3. Įvertinus fotopolimerizacijos slenksčio ( $I_{pol}$ ) vertes visiems bangoms ilgiams, buvo pastebėta, kad jo kitimas yra susijęs su  $n_{ef}$ . Fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake  $I_{pol}$  vertė didėjo nuo 0,3 TW/cm<sup>2</sup> iki 2 TW/cm<sup>2</sup>, kai  $\tau = 100 \text{ fs}$ , o  $\lambda = 700 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ . Kai  $\lambda > 850 \text{ nm}$ , ji ėmė kristi iki 1,25 TW/cm<sup>2</sup> ir nuo 1000-1250 nm vėl didėjo iki 5 TW/cm<sup>2</sup>. Toks  $I_{pol}$  pokytis ties  $\lambda = 850 \text{ nm}$  gali rodyti perėjimą iš žadinimo dviem fotonais į žadinimą trimis. Tą patvirtina ir nustatytos  $n_{ef}$  vertės, kurios buvo  $1 \leq n_{ef} \leq 2$ , kai  $\lambda \leq 850 \text{ nm}$ , ir  $2 < n_{ef} \leq 4,6$ , kai  $\lambda > 850 \text{ nm}$ .  $I_{pol}$  vertės gryname SZ2080<sup>TM</sup> kito tarp 2-4 TW/cm<sup>2</sup> be staigių pokyčių.
4. Optinio pramušimo slenksčio ( $I_{dam}$ ) priklausomybė nuo bangos ilgio tiek fotojautrintame, tiek gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake neturėjo apibrėžtos tendencijos, o skaitinės vertės abiem atvejais išsidėstė 3,7-10 TW/cm<sup>2</sup> intervale, kai  $\tau = 100 \text{ fs}$ . Tai leidžia manyti, kad optinio pramušimo procesas yra sukliamas griūtinės jonizacijos ir veikia polimero pirmtako molekules.
5. Dinaminis formavimo langas (DFW) fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> buvo nuo 4 (1000 nm atvejis) iki 16 kartų (700 nm atvejis) didesnis, negu gryname, kai  $\tau = 100 \text{ fs}$ . Tą lėmė  $I_{pol}$  vertės sumažėjimas įdėjus fotoiniciatoriaus, kurio molekulę sužadinti reikia mažiau energijos negu polimero pirmtako molekulei.

6. DFW yra atvirkščiai proporcingas nustatytai  $n_{\text{ef}}$  vertei. Naudojant 100 fs trukmės impulsus, didžiausios DFW vertės fotojautrintame SZ2080<sup>TM</sup> buvo nuo 5 iki 29, kai  $\lambda = 700, 750$  ir  $800$  nm, o ilgesniems  $\lambda$  DFW vertė svyravo nuo 1 iki 2,5. Pailginus  $\tau$  tris kartus, buvo stebimas ženklus DFW sumažėjimas  $\lambda = 700, 750$  ir  $800$  nm srityje, siekiantis net 73 %, kai  $\lambda = 750$  nm.  $\tau$  derinimas ilgesniems  $\lambda$  DFW vertę keitė mažiau, taip pat buvo stebimas dėsningumo pokytis: DFW tapo didesnis esant ilgesnėms  $\tau$ . Tokios tendencijos buvo stebimos ir gryname SZ2080<sup>TM</sup>.

Trečiasis ginamasis teiginys suformuluotas šios išvados pagrindu:

7. Aukšto pasikartojimo dažnio lazerinės sistemos yra tinkamos formavimui gryname SZ2080<sup>TM</sup> polimero pirmtake. Naudojant 75 MHz pasikartojimo dažnio osciliatorių, jo antrąją harmoniką ( $\lambda = 517$  nm), pJ energijos eilės impulsus ir fokusavimą  $20 \times 0,8$  NA bei  $63 \times 1,4$  NA objektyvais, buvo suformuota ir dvimatė gardelė, sudaryta iš periodiškai išdėliotų linijų, kurių plotis buvo 330 nm, ir mm skalės karkasinis darinys. Pastarasis buvo formuojamas dideliu 15 mm/s greičiu.

Ketvirtasis ginamasis teiginys suformuluotas šių išvadų pagrindu:

8. Akrilinto epoksidinto sojų aliejaus (AESO) klampą ir fotojautrumą galima lengvai keisti tirpikliais ir fotoiniciatoriais. Į AESO įmaišius reaktyviojo tirpiklio Genomer 1122TF jo kompleksinė klampa  $\eta_1$  buvo sumažinta 10 kartų, o tampros  $G'$  ir klamos  $G''$  moduliai padidinti 3 ir 4 kartus. Naudojant IRG819 fotoiniciatorių, nustatytas įsiskverbimo gylis 385 nm spinduliuotei buvo  $h_a = 255$   $\mu\text{m}$ , o kritinė ekspozicijos trukmė –  $T_k = 0,36$  s. Panašiomis savybėmis pasižymi komercinės fotodervos. Tai leido pataškinio skenavimo ir DLP technologijomis pagaminti cm skalės objektus.
9. Naudojant sustiprintų impulsų ( $\mu\text{J}$  eilės) lazerinę sistemą ( $f = 200$  kHz,  $\lambda = 515$  nm) ir fokusavimą  $20 \times 0,8$  NA bei  $63 \times 1,4$  NA objektyvais, tiek modifikuotame, tiek gryname AESO įmanoma suformuoti įvairių matmenų 3D darinius. Mažiausiųjų struktūrų matmenys buvo  $\leq 1$   $\mu\text{m}$ , o didžiausiųjų –  $\geq 1$  mm.



## PATARIMAI IR REKOMENDACIJOS

Fotopolimerizacijos pasaulyje pagyvenęs kokius šešerius metus ir sukauptą patirtį sudėjęs į šią daktaro disertaciją, noriu pasidalinti keliomis žmoniškoms mintimis ir rekomendacijomis. Manau, kad jie gali būti naudingi naujokams, ketinantiems žengti panašiu keliu.

O3DS yra tiesiog gamybos metodas. Asmeniškai man, gana žavus, nes naudojamas pagrindinis įrankis yra šviesa. Turbūt sunku įvardinti, kas būtų tuo pat metu ir greičiau, ir lengviau, ir tiksliau, ir paprasčiau, ir net smagiau negu spindulėlio gainiojimas per medžiagą. O dar tas nenumaldomas jaudulio jausmas, ką gi pavyks pamatyti po gamybos. Nors ir technologija jau yra brandi ir įžengusi į pramonę, tačiau vis dar atsimušama į vieną pagrindinį ribojantį faktorių, kuris yra dar ir labai paradoksalus. Naudojant patį greičiausią visoje visatoje egzistuojantį dalyką – šviesą – gamyba yra santykinai lėta. Ja sudėtinga pagaminti didelį kiekį objektų, o tai yra vienas pagrindinių reikalavimų daugelyje sričių nuo medicinos iki mikrooptikos komponentų gamybos. Tas yra savaimė suprantama, nes formavimas sluoksniais, kai naudojamas TS-O3DS metodas, arba pataškinis skenavimas NS-O3DS atveju yra laikui imlūs metodai. Natūraliai kyla klausimas, ką daryti, kad technologija taptų greitesnė? Vienas iš būdų yra „naujos“ chemijos paieška, kuri leistų panaudoti pigesnius ir paprastesnius šviesos šaltinius. Tada būtų lengviau technologiją modifikuoti iki didelėms apimtims tinkamos gamybos. Šiuo keliu jau pradėjo žengti prof. Wegener'is su komanda, kurie sugalvojo dvifotonę sugertį pakeisti dvipakope sugertimi, derinant su šviesos lakštų mikroskopija. Įtariu, kad jie šia kryptimi nukeliaus taip sparčiai, kaip ir vyksta gamyba jų sugalvotu būdu – vos sekundė kelių šimtų mikrometrų aukščio dariniams. Dr. Liaros yra iškėlęs idėją ar atlikęs teorinius skaičiavimus, kad Fiosterio rezonansinė energijos pernaša galėtų būti panaudota fotopolimerizacijos reakcijai indukuoti. Pasak autoriaus, nors pati Fiosterio sąveika trunka ilgiau negu standartinis sužadėjimas dviem fotonais per virtualų lygmenį, tačiau jam reikia net šešiomis eilėmis mažesnio intensyvumo žadinimo. Tam pakaktų turėti nuolatinės veikos šaltinį, kurį integruojant su minėta šviesos lakštų mikroskopija ar interferencine litografija, padidėtų gamybos greitis. Šis būdas yra perspektyvi naujų tyrimų sritis. O abu pavyzdžiai rodo, kad šios srities tyrimams dėti galutinį tašką dar yra per anksti.

Jeigu kyla klausimas, kam pasitarnautų taip išstobulinta O3DS technologija, tai aš turiu atsakymą. Tai yra energetikos sektorius. Šiuo metu mokslininkai plūša mėgindami galingų lazerių pluoštais „užkurti“ branduolių sintezės reakciją, kurios metu įmanoma pagaminti daugiau energijos, negu yra sunaudojama. Siekiant tai atlikti, vystomi plazmos generavimo nano/mikroporėtose struktūrose tyrimai. Taip sukurta plazma yra ne tik Rentgeno ir gama spindulių

šaltinis, bet ir patogus įrankis sužadinti branduolių sintezę. Vienas tinkamiausių būdų gaminti reikiamus porėtus taikinius ir yra O3DS. Svarbu paminėti, kad ši tyrimų sritis yra ir tarptautinės Ekstremalios šviesos mokslinių tyrimų infrastruktūros (angl. Extreme Light Infrastructure Research Infrastructure Consortium – ELI ERIC) dėmesio centre.

Taigi, mano pagrindinis patarimas tiems, kas domisi šia technologija, yra kreipti žvilgsnį link jos našumo tobulinimo ir reikiamų nano/mikroporėtų darinių efektyvaus gaminimo. Taip mažu žingsneliu būtų prisidėta prie didelio žingsnio link tvarios ir energetiškai išsilaisvinusios žmonijos!

# SUMMARY

## Introduction

Light and its emitting sources have various properties that make light an attractive tool in both science and industry. Those properties are the wavelength and polarization of the radiation, various interactions (reflection, absorption, diffraction and interference), the type of the sources (continuous or pulsed), the magnitude of the intensity and its spatial distribution. In addition, light is easy to manipulate: it can be displayed differently (dynamically projected in space or focused), have adjustable exposure and intensity, act at a distance (non-contact), and can be enhanced. The mentioned properties and advantages allow light to be used not only for observations, for example in microscopy and spectroscopy but also to directly affect the materials themselves. This gave rise to the field of machining in which radiation is used to separate or remove material by melting or vaporizing it (ablation). This is a subtractive method of production when the desired object is obtained by removing an unnecessary amount of material from the original raw material. However, using light, another method is also possible – an additive manufacturing. In contrast to the first case, the material is combined until the required structure is formed. This method produces complex three-dimensional (3D) objects, avoiding the large amount of waste that would be generated using the subtractive method.

In the context of this dissertation, we will call additive manufacturing using light by the common name – optical 3D printing (O3DP). We will also distinguish the technology into two types according to the mechanism of light absorption in the material. When the absorption is linear (only one photon is absorbed) – there will be **linear** absorption O3DP (LA-O3DP). When non-linear (more than one photon is absorbed) – O3DP of **nonlinear** absorption (NA-O3DP). A diagram showing the hierarchy of concepts used is provided in the Figure 1. As for LA-O3DP, it is worth noting that at the beginning of the development of the technology, in the 20th century in the eighties, it was called stereolithography (SLA) [1]. There are two main categories of LA-O3DP: point-by-point scanning and digital light processing (DLP). In both cases, the sources emit light in the UV-A range (often 365, 385 or 405 nm). The point-by-point scanning variant uses laser diodes which radiation is controlled by galvanometric scanners, while DLP uses LED lights which radiation is projected by a digital micromirror device (DMD) or a liquid crystal display (LCD). In the first case, each position of the fabricated object is scanned point-by-point, and in the other, a projection of the entire area is displayed. However, the physical principle of operation of both methods is the same – linear absorption of radiation according to the Beer-Lambert law. During absorption, a polymeri-

zation reaction is triggered in the material layer of tens or hundreds of  $\mu\text{m}$  and the material becomes solid. In this way, layer after layer are formed, sticking together until the entire object is made. With such technology, it is possible to produce centimeter-sized objects. However, producing large objects in small steps is time-consuming. To speed up the process, another LA-O3DP method was introduced – volume printing via tomographic reconstruction [2]. In this case, it was invented that with the help of the DLP method, it is possible to display projections of a 3D object in a high-viscosity or solid material by rotating the material itself around its axis. The rendering of the projections and the rotation of the material are synchronized in time so that each projection illuminates the not yet exposed area of the material. This helps avoid layering and saves production time.

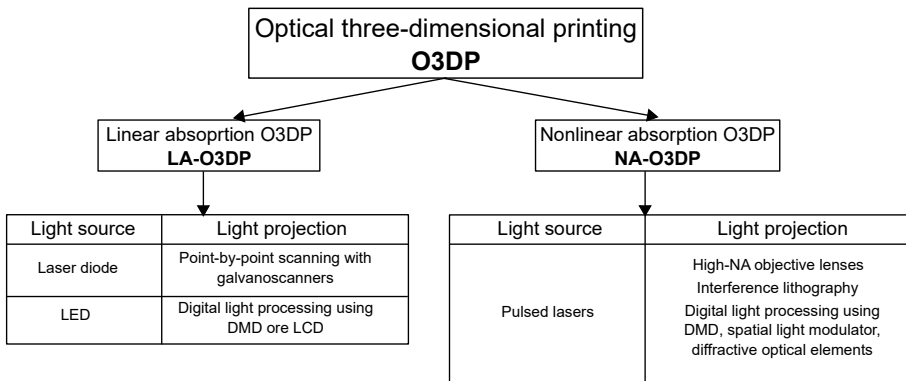


Figure 1. A diagram depicting the classification of an optical 3D printing into two types: linear absorption O3DP (**LA-O3DP**) and nonlinear absorption O3DP (**NA-O3DP**).

NA-O3DP uses pulsed laser sources. Employing nano-, pico-, or femto-second pulses, energy is transferred to the material, creating conditions for nonlinear light-matter interaction – multi-photon absorption (MPA). Pulsed radiation and its focusing with high numerical aperture (NA) objective lenses ensure the required intensity ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ - $\text{TW}/\text{cm}^2$ ) for this phenomenon to occur in the material. Mathematically speaking, such absorption depends on the intensity raised to the power  $n - I^n$ , where  $n$  corresponds to the nonlinearity of the interaction. In the simplest case, the highest probability is to have a second-order nonlinearity when  $n = 2$ , which would mean two-photon absorption (2PA). Given the focusing conditions and the fact that nonlinear absorption occurs only after reaching a threshold intensity value, the light-matter interaction takes place on a sub-diffraction scale and can reach even a few hundreds of nm. Thus, high accuracy and spatial resolution are one of the essential advantages of NA-O3DP. This means that this method makes it possible to produce extremely small and precise objects: photonic crystals [3], micro-optical

components [4,5], diffractive optical elements [6,7], metamaterials [8,9], programmable materials [10], microsensors [11], membranes and other devices used in microfluidics science [12,13], matrices for growing cells [14], complex structures for cryogenic applications [15]. NA-O3DP can now be considered as a field of laser direct writing (LDW) technology, offering high precision and flexibility in additive manufacturing. Like LA-O3DP, this case also faces high time amount during production, as the process is spot-based and the spot size can reach only a few hundred nm. In addition, the equipment requires high costs, as femtosecond lasers and precise positioning machines are used. Naturally, for some time now, research has been directed towards speeding up, simplifying, and reducing the cost of the technology. Early attempts used more than one beam using microlens arrays [16,17], diffractive optical elements [18,19], spatial light modulators [20] or DMD [21], interference lithography [22,23]. As for DMD, instead of point-by-point scanning, layered manufacturing is developed as in DLP technology. Although projection printing is supposed to be faster, production is still slow due to the low repetition rate lasers (1-4 kHz) used in such systems [24,25]. Other researchers are trying to use cheaper and smaller pulsed diode lasers but are able to produce objects in size and accuracy close to those produced by traditional NA-O3DP equipment [26]. It was demonstrated that using ultralow one-photon absorption (1PA), it is possible to create structures with a periodicity of 400 nm [27]. The latest news in the MPP community was Prof. Wegener's scientific report on two-step absorption at 2PA [28]. This scientist and his team have developed a light-sensitive material in which a real level is used instead of a virtual level for electron excitation, maintaining the quadratic dependence of nonlinearity. A continuous-wave laser diode is enough to do this, and the period of the formed structure was just 300 nm. The technology is being developed further and attempts are made to achieve high printing speeds using the principles of light sheet microscopy [29]. A similar way to modify the properties of the material, replacing the virtual level with a real one, is proposed by other scientists, using the Förster resonance energy transfer [30]. However, only the theoretical version of this work has been presented so far.

Combining both types of O3DPs, operating on the principle of linear and nonlinear absorption mechanisms, could provide high-resolution and fast multiscale fabrication. The word *multiscale* refers to such production, when it is possible to form objects on a wide scale of dimensions, for example, from hundreds of nm to tens of cm, which is even 8 orders of magnitude. Currently, there is a gap between the described types of lithography, where one is too slow to produce larger objects, while the other is impossible to achieve the required spatial resolution. To find a solution, detailed studies and analysis of photoexcitation mechanisms, and the formation of polymerized objects and materials are required. This thesis investigated how LA-O3DP and NA-O3DP

could be combined into one common multiscale O3DP via material suitable for both types.

## The aim of the thesis

The aim of this thesis is to investigate the possibility of performing multiscale formation by optical three-dimensional printing based on linear and nonlinear light absorption, examining photopolymerization in SZ2080<sup>TM</sup> and plant-based polymer precursors, when a photoinitiator is used or not and the parameters of light sources are tuned: continuous and pulsed wave, intensity, exposure's duration, wavelength, pulse duration and repetition rate.

## The main tasks of the thesis

To achieve the aim, the following tasks were planned:

- Using the method of resolution bridges, to study the regularities and limits of spatial pixel (voxel) growth, photopolymerization threshold and optical breakdown threshold from laser source parameters: radiation average power /intensity, wavelength and pulse duration when changing one of three parameters, and the remaining two are invariant.
- To examine the possibilities of forming objects of various scales with a high repetition rate laser source (75 MHz) without using a photoinitiator.
- To investigate the possibilities of printing plant-based materials with LA-O3DP and NA-O3DP systems, demonstrating their suitability for multiscale formation.

## Scientific and practical novelty

The conducted research was characterized by the following scientific and practical novelty:

- In the SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor, the dependence of the growth of the lateral and longitudinal dimensions of the voxel on the parameters of the laser source was experimentally studied, varying them in a wide range and using a high numerical aperture objective (NA = 1.4): power from 0.025 mW to 30 mW (intensity 0.3-12 TW/cm<sup>2</sup> respectively), wavelength from 500 nm to 1250 nm, pulse duration from 100 fs to 300 fs. This study considered the group delay dispersion (GDD) originating from the high-NA objective lens. GDD was compensated for most of the wavelengths, resulting in a constant pulse duration after passing through the lens. The studied trends revealed a change in the energy input to the material with increasing average power and showed that this changes the shape of the

voxel. The variation of the dynamic formation window with wavelength, pulse duration and photoinitiator was also evaluated. This information is helpful for optimizing fabrication parameters and finding conditions suitable for multiscale production.

- The formation of objects of various dimensions (from 300 nm line width to complex products having 1 mm outer dimensions) in the non-photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor is demonstrated, achieved by using a high repetition rate (75 MHz) laser system, with  $\lambda = 517$  nm. Such a demonstration shows that even unamplified pulses can be applied in areas where the presence of a photoinitiator in the material is undesirable: medicine, biology or the production of transparent components.
- Plant-based acrylated epoxidized soy oil has been applied in optical 3D printing by initiating photopolymerization by both linear and nonlinear absorption. The applicability of the material to two different types of technologies proves its versatility and suitability for multiscale production.

## Statements to be defended

1. By applying the method of resolution bridges, it is possible to evaluate the dependences of the voxel lateral and longitudinal dimensions on the average power/intensity, wavelength, and pulse duration. The dependence of the dimensions on the average power allows us to determine the effective degree of absorption  $n_{\text{ef}}$ , which in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> varied from 1 to 4.6 when  $\lambda = 500$  nm-1250 nm, and in pure – from 1.5 to 2.7, when  $\lambda = 500$  nm-1000 nm.
2. The variation of the photopolymerization threshold and the optical breakdown threshold with wavelength can indicate the nature of the process: the change of excitation from two photons to three photons or the presence of avalanche ionization. It also allows us to evaluate the regularities of the dynamic formation window: the highest value was in the photosensitized material using visible radiation wavelengths.
3. After reaching the intensity of the order of  $\text{TW}/\text{cm}^2$  with the second harmonic ( $\lambda = 517$  nm), and the high repetition rate (75 MHz) laser system is suitable for the formation of derivatives of various dimensions in non-photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor.
4. Plant-based acrylated epoxidized soy oil is suitable for multiscale production by optical three-dimensional printing technology. This photoinitiator-sensitized monomer can be used for the printing of cm-scale derivatives by point-by-point scanning and DLP commercial devices.

The NS-O3DP machine also enables the formation of non-photosensitized material, which allows the production of two-dimensional lattices consisting of  $\leq 1 \mu\text{m}$  wide lines, as well as scaffold structures with external dimensions of  $\geq 1 \text{mm}$ .

### **Layout of the dissertation**

The dissertation consists of 5 main chapters. The first chapter provides theoretical information about O3DP. These include photoexcitation processes, chemical reactions, technological properties and applications of the material. Methods for evaluating the effective degree of absorption are also presented. Part of this chapter is based on a review publication [A2]. The second chapter describes the research methodology: materials, experimental equipment and methods used during the dissertation. The first part of the third chapter, which is based on the article [A4], tells about the dependence of the voxel dimensions on the parameters of the laser source: wavelength, pulse duration and average power/intensity. The ability to determine the effective degree of absorption from voxel dimensional growth graphs is demonstrated. The second part presents the influence of the mentioned parameters on the photopolymerization threshold, optical breakdown threshold and the dynamic formation window. Finally, the results of the measurement of the two-beam initiation threshold (2BIT) are presented and compared with the results of the first part. The fourth section presents information from the [A3] article. It provides examples of forming with a high repetition rate laser source in a material without a photoinitiator. The fifth chapter is devoted to the [A1] publication. The first part is about printing plant-based photoresin with commercial LA-O3DP devices, inducing photopolymerization by linear absorption of radiation. In the second – photopolymerization of the same photoresin by NA-O3DP equipment, causing nonlinear light-material interaction by radiation of a pulsed laser source. This demonstrates multiscale O3DP using a single material with two technologies.

### **Contribution of the author**

The author of the thesis planned, prepared, and performed most of the described experiments, managed and analyzed the data. He also collected literature, prepared manuscripts for publications and participated in their discussions. The thesis was contributed by a number of colleagues and co-authors, each of whom contributed:

- prof. dr. Mangirdas Malinauskas – supervised doctoral studies, advised on scientific issues, organized experiments, provided the latest scientific equipment for the laboratory, helped analyze data and prepare publications.



- prof. dr. Jolita Ostrauskaitė – advised on material preparation and chemical reactions.
- prof. dr. Saulius Juodkazis – contributed significantly to the elucidation of the photopolymerization mechanisms and the interpretation of the voxel dimensional growth study data.
- prof. dr. Mikas Vengris – brought life to laboratory equipment and automated its operation.
- dr. Donatas Narbutis – provided tireless advice on image and data analysis issues, helped develop a program for estimating voxel dimensions from SEM images.
- dr. Vytautas Jukna – advised on theoretical issues of photopolymerization excitation and optical breakdown, performed their theoretical calculations.
- dr. Darius Gailevičius – advised on technical issues of optical systems.
- dr. Sima Paipulienė – shared practical tips on photopolymerization.
- Arūnas Čiburys – advised on various technical issues, helped to prepare experiments, and automate them, analyze data and constantly encouraged to carry out doctoral studies.
- dr. Lukas Kontenis and PhD Danielius Samsonas – provided the equipment to perform the experiments presented in article [A4], ensured its smooth operation, contributed to data registration and analysis, preparation of publications.
- dr. Jonas Berzinš – analyzed data, advised on data presentation and preparation of publications.
- dr. Miglė Žamoit and dr. Sigita Grauzėlienė – performed real-time photometry measurements of photoresins.
- dr. Maria Farsari and PhD Dimitra Ladika – accepted for an internship at the FORTH-HELLAS center and supervised 2BIT experiment.
- student Antanas Butkus – performed photopolymerization experiments in a nonphotosensitized polymer precursor using an oscillator (article [A3]).
- students Laura Sebestinaitė and Salvijus Ulevičius – contributed to part of the voxel dimension growth experiments.

## Methods

Photopolymerization studies were performed with LA-O3DP and NA-O3DP devices and experimental setups. For LA-O3DP *Autodesk Ember* ir *Asiga PICO2 39 UV* commercial devices were employed. The principle of operation of both devices is DLP, for light projection using DMD (*Texas Instruments DLP4500* module, with  $912 \times 1140$  diagonally arranged pixel matrix). The main technical parameters of the devices are presented in Table 1.

Table 1. Technical parameters of the LA-O3DP devices used in the study.

Parameter	<i>Ember</i>	<i>PICO2 39 UV</i>
LED source	405 nm, 5 W	385 nm, 5 W
Intensity at printing surface	19 mW/cm <sup>2</sup>	30 mW/cm <sup>2</sup>
Pixel size	50 $\mu$ m	39 $\mu$ m
Printing dimensions	64 mm $\times$ 40 mm $\times$ 134 mm	51 mm $\times$ 32 mm $\times$ 75 mm
Materials	Suitable for use with third party resins	

The NA-O3DP experiments were performed using several different laser systems available or temporarily installed in the laboratory of the Laser Nanophotonics Group of the Laser Research Center of Vilnius University, or belonging to the institution where the internship took place. A schematic diagram of NA-O3DP setup is presented in Figure 2. The setup roughly consists of a pulsed laser source, positioning stages, beam positioning optics, focusing optics and an imaging system. Four laser sources were employed for the experimentation. *Pharos (Light Conversion)* 6 W amplified laser source. Used parameters were: 300 fs pulse duration, 200 kHz repetition rate, 515 nm center wavelength (second harmonic from fundamental 1030 nm). *CRONUS-3P (Light Conversion)* tunable wavelength and group delay dispersions (GDD) for pulse duration control laser source. Used parameters were: 100, 200 and 300 fs pulse durations, 1 MHz repetition rate, 400 nm-1300 nm wavelengths. The pulse duration was measured using *CARPE* autocorrelator (*APE Angewandte Physik and Elektronik*) after focusing with a high-NA objective lens. *Flint (Light Conversion)* oscillator. Used parameters were: 100 fs pulse duration, 75 MHz repetition rate, 517 nm center wavelength (second harmonic from fundamental 1034 nm). *FemtoFiber pro NIR (TOPTICA Photonics AG)* fiber laser source, generating 150 fs pulse duration at 80 MHz repetition rate with 780 nm center wavelength. The following stages and optics were used for the positioning of the sample and beam control with different NA-O3DP experimental setups: *ANT130-110-XY*, *ANT130-060-L-Z (Aerotech)* combined with *Scanlab HurryScan II* galvanoscanners, *P-563 PIMars (Physik Instrumente)* piezo-stages combined with *8MTF-75LS05 (Standa)* scanning stages, *ANT130-110-XY*, *ANT130-060-L-Z* combined with *AGV-10HPO* galvanoscanners (*Aerotech*), and *Nanocube P-611.3S (Physik Instrumente)* piezo-stages. The focusing was performed with high-NA objective lenses: Plan-Apochromat 20  $\times$  0,8 NA, 63  $\times$  1,4 NA

and  $100 \times 1,4$  NA (*Zeiss*). *3DPoli (Femtika)* software package was employed in all experimental setups and allowed programming of the positioning stages and galvanoscanners, calibration of the average power, and control of the laser shutter.

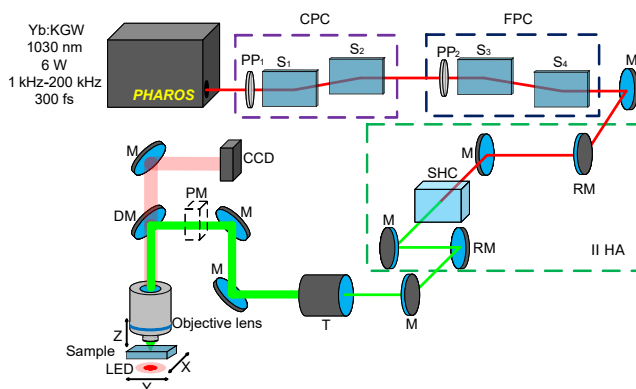


Figure 2. Schematic diagram of the NA-O3DP system. Abbreviated notations: *Pharos* – laser capable of operating within the specified parameters; CPC – the coarse power converter consists of a hand-rotated  $\lambda/2$  phase plate  $PP_1$  and a two-glass Brewster angle polarizer; FPC – the fine power converter consists of a hand-rotated  $\lambda/2$  phase plate  $PP_2$  and a two-glass Brewster angle polarizer; M – mirrors; II HA – II harmonic, where the laser beam is directed by two removable RM mirrors to second harmonic crystal (SHC) (the system can operate in both I and II harmonic modes); T – telescope that expands the diameter of the laser beam by 3 times; PM – power meter; DM – dichroic mirror; Objective; LED – illuminates the sample and allows real-time monitoring of the manufacturing process with a CMOS camera; XYZ – three-dimensional positioning of the specimen.

Two polymeric precursors were investigated in this study:

AESO	acrylated epoxidized soy bean oil
SZ2080 <sup>TM</sup>	hybrid polymer precursor of the Ormosil class produced by sol-gel synthesis

Five photoinitiators were used for modifying the photosensitivity of polymeric precursors:

IRG369	2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1
IRG819	phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide
BIS	4,4'-bis(N,N-diethylamino)benzophenon
TPO	diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide
TPO-L	ethyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinate

Several diluents allowed to control the viscosity of polymeric precursors and performed sample development:

ETL	ethyl lactate
Genomer 1122TF	monofunctional urethane acrylate
MAPTMS	methacryloxypropyl trimethoxysilane
PEN	4-methyl-2-pentanone

Usually, photoinitiator consisted 1% of the polymeric precursor mass. In case of LA-O3DP diluents were used which was 33%. Photoresins were mixed with a magnetic stirrer and stored at 4 °C temperature. For material testing and printing with TA-O3DP devices, the prepared photoresins were poured into resin trays. After printing, the fabricated objects were rinsed in isopropanol. In the NA-O3DP approach, a few droplets of the material were drop-casted onto a microscope glass slide. Polymerized samples were developed in PEN and dried with a critical point dryer (CPD).

Beer-Lambert law was employed to assess light penetration depth into photoresins. The law says that light intensity decreases exponentially in passing through absorbing medium:

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{h_a}}, \quad (5.1)$$

where  $I_0$  is initial intensity,  $z$  – propagated distance in medium,  $h_a$  – penetration depth. Based on it, it is possible to estimate the thickness of the material suitable for printing layers:

$$z_p = h_a \ln\left(\frac{t_p}{T_c}\right), \quad (5.2)$$

where  $z_p$  – thickness of the polymerized layer,  $t_p$  – light exposure duration,  $T_c$  – critical, or minimal, exposure duration, required to photopolymerize material. The prepared photoresins were tested with both LA-O3DP devices, varying  $t_p$  from 1 s to 12 s every 1 s, and every 0.1 s up to 1 s. The thickness of the photopolymerized films was measured using an optical profilometer and  $z_p$  graphs were plotted, which allowed extracting  $h_a$  and  $T_c$  parameters.

The Resolution Bridges (RB) method [103] was chosen for the voxel growth assessment. The principle of the method was to fabricate lines while increasing intensity ( $I$ ) from the pre-threshold value until the onset of damage. The supportive pillars were manufactured to maintain suspended lines after the developing process. Each line was photopolymerized in a single-stage movement at a typical  $v$  of 100  $\mu\text{m/s}$  to have single-voxel-wide features. To be able to measure the height of the lines, the offset from the monomer-substrate interface was set to 8  $\mu\text{m}$ . The entire object consisted of 6 pillars separated with 25  $\mu\text{m}$  gaps from each other. A velocity of 500  $\mu\text{m/s}$  was set for the photopolymerization of pillars. The length of each line was set to 75  $\mu\text{m}$  so that the line starts inside one pillar and finishes in another, the standoff distance also ensured the line in the pillar gap was free of width fluctuations caused by stage

acceleration. A total of 6 lines were fabricated in each gap between the pillars, resulting in 30 lines for the entire object. A distance of 10  $\mu\text{m}$  was set between adjacent lines and was large enough to avoid proximity.

The obtained SEM images of the fabricated lines were processed with Python programming language to determine the average line width and height. Firstly, DS9 software [151] was used to visually inspect SEM images of the lines, define regions-of-interest (ROI) around each line, and enumerate them. Then, a box of  $\approx 1000$  columns  $\times$  200 rows pixels was cut for analysis at each polymerized line position and converted to binary by applying a threshold for pixel values. The pixels representing the polymerized lines were set to 255 and the background to 0. Next, the vertical boundaries of each line were determined as pixel value changes from 0 to 255 (top boundary) or from 255 to 0 (bottom boundary). The difference between the top and bottom boundaries gives us a vertical extent of the line (computed as mean and standard deviation). Here we report mean value of the measured vertical extent, which corresponds to the width of the line for perpendicular SEM images and the height of the line for  $45^\circ$  tilted SEM images. Pixels were converted to  $\mu\text{m}$  using a factor  $\mu\text{m}/\text{pixel}$  from the SEM image metadata. The height was multiplied by  $\frac{1}{\sin 45}$  to calculate a real line height instead of a projection.

Real-time photometry was performed by colleagues Dr. Miglė Žamoit and dr. Sigita Grauželienė from Kaunas University of Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology. This methodology made it possible to evaluate the rheological characteristics of the studied materials: storage modulus  $G'$ , loss modulus  $G''$ , loss factor  $\tan(\sigma)$ , material gel point  $t_{\text{gel}}$  and complex viscosity  $\eta$ .

## Overview of the Results

### Effect of laser source parameters on multiphoton polymerization

Here the results of the publication [A4] are presented, which discusses the effect of average power/intensity ( $I$ ), wavelength ( $\lambda$ ), and pulse duration ( $\tau$ ) on the photopolymerization process. This study revealed information about the growth of voxel dimensions (Figure 3), the variation of photopolymerization threshold ( $I_{\text{pol}}$ ) and optical breakdown threshold ( $I_{\text{dam}}$ ) values, the choice of forming parameters, and the possible mechanisms of material excitation.

First, it was observed that the growth of lateral dimensions corresponded to the predicted theory only for small voxels, that is, formed with low values of average power. The growth of lateral dimensions became faster once higher values of average power were applied. Meanwhile, the increase in longitudinal voxel dimensions from the average power in this work remained relatively constant. This indicates that voxel growth in the direction of beam propagation is less sensitive to the intensity distribution than in the perpendicular direction,

determining the overall shape of the voxel.

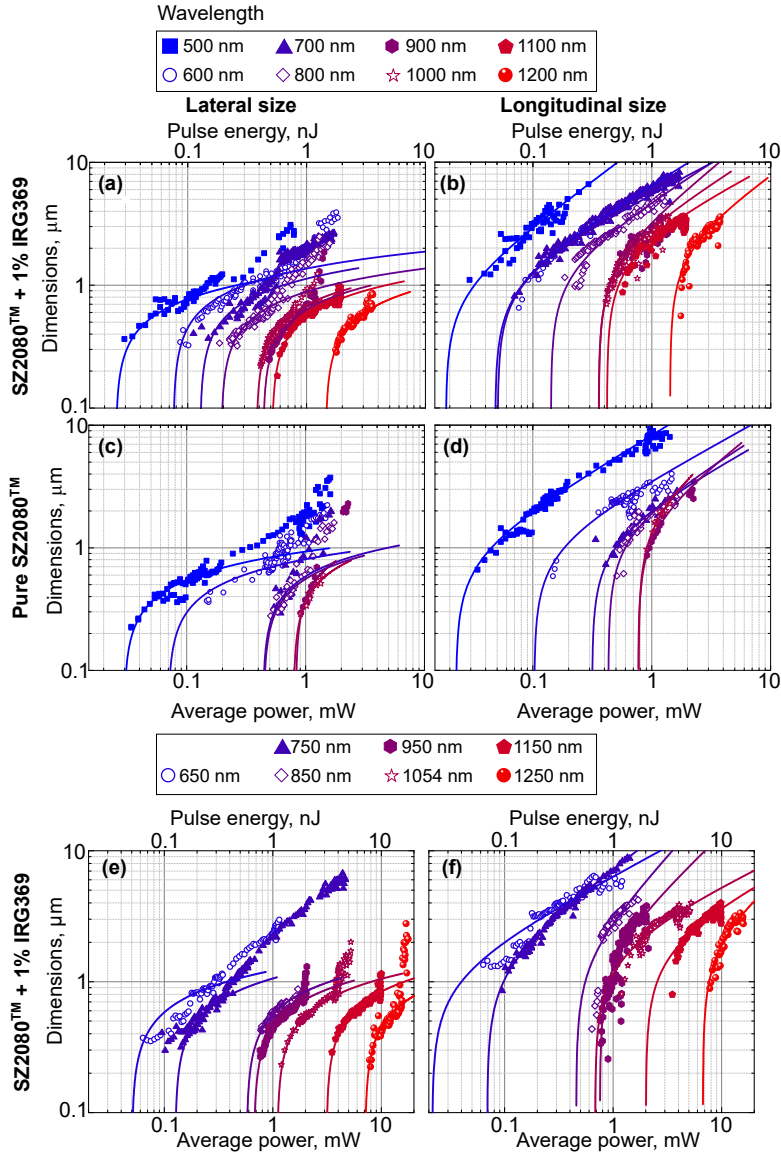


Figure 3. Dependence of voxel size growth on average power for different  $\lambda$  every 100 nm, when  $\tau = 100$  fs. (a) – lateral dimensions in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup>. (b) – longitudinal dimensions in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup>. (c) – lateral dimensions in pure SZ2080<sup>TM</sup>. (d) – longitudinal dimensions in pure SZ2080<sup>TM</sup>. (e) and (f) – additional data for transverse and longitudinal dimensions in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> as  $\lambda$  varies from 650 nm every 100 nm.

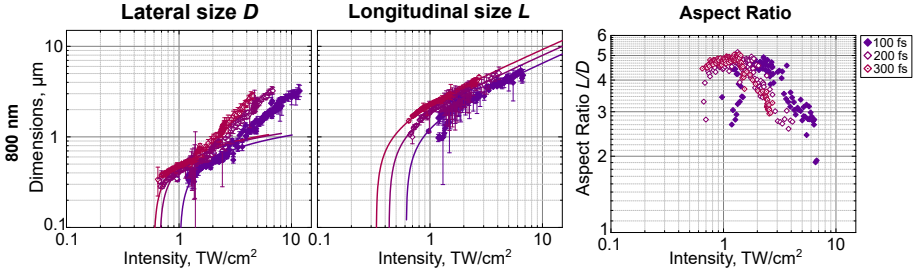


Figure 4. Dependence of the lateral and longitudinal dimensions of voxels and their aspect ratio on the intensity in the photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor by changing the pulse duration (100 fs, 200 fs and 300 fs), when  $\lambda = 800$  nm.

Growth of the voxel dimensions was investigated with three  $\tau$  values: 100, 200 and 300 fs. Case of  $\lambda = 800$  nm (typical Ti:sapphire oscillator and common in two-photon polymerization community) is depicted in Figure 4. Both lateral and longitudinal dimensions maintained the same growth tendency, implying that  $\tau$  variation in a narrow range has no or minor effect on photoexcitation mechanisms. Aspect ratio plots showed that the longitudinal dimensions could be 3-5 times larger than the lateral dimensions, even though a high numerical aperture objective lens was used (of 1.4). The change in the rate of growth of lateral voxel dimensions at higher values of mean power resulted in a sharp decrease in the aspect ratio. A similar aspect ratio trend and numerical values (from 3.5 to 4.5) were published back in 2003 [102], but with a smaller data sample.

The initiation mechanism of the photopolymerization reaction is a complex process, consisting of multiple steps: molecule excitation, intersystem-crossing and generation of free monomer-radical. The Quantum yield of the reaction says that not all the absorbed photons are converted into chemical reactions, as excited molecules can return to the ground state via internal conversion or fluorescents, also generated free radicals might be quenched by oxygen. Thus, an effective order of absorption ( $n_{ef}$ ) must be assessed in order to describe the number of photons consumed during the initiation of the chemical reaction.  $n_{ef}$  includes not only the photons participating in molecule excitation but also the ones in reaction initiation processes. Experimental data of the lateral voxel dimensions were fitted with the function:

$$D = 2w_0 \sqrt{\frac{2}{n_{ef}} \ln \frac{P}{P_{pol}}}, \quad (5.3)$$

where  $w_0$  is *Airy* radius. From the presented  $n_{ef}$  values (Table 2), it can be seen that in the studied  $\lambda$  range, the law of growth of voxel lateral dimensions according to the effective number of photons varied approximately from 1 to

4 in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup>. In pure SZ2080<sup>TM</sup>  $n_{\text{ef}}$  always exceeded 1, but never reached more than 3.

Table 2.  $n_{\text{ef}}$  parameter values for various wavelengths in the photosensitized and pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor.

$\lambda$ , nm	$n_{\text{ef}}$	
	SZ2080 <sup>TM</sup> + 1% IRG369	SZ2080 <sup>TM</sup>
500	0.9	1.5
600	0.8	1.6
650	1.3	–
700	1.2	1.8
750	1.6	–
800	2.1	2.5
850	1.9	–
900	2.6	1.6
950	2.8	–
1000	3.1	2.7
1054	3.4	–
1100	4.1	–
1150	3.3	–
1200	4.6	–
1250	4.1	–

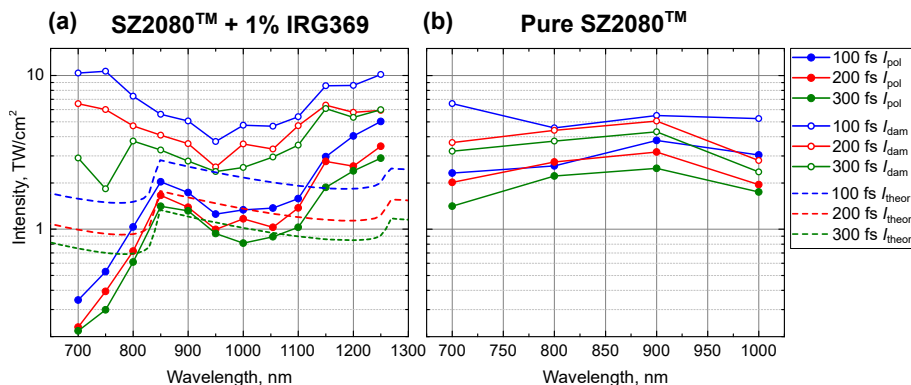


Figure 5. Intensity values of photopolymerization threshold ( $I_{\text{pol}}$ ) and optical breakdown threshold ( $I_{\text{dam}}$ ) at different  $\tau$ : (a) – photosensitized SZ2080<sup>TM</sup>; (b) – pure SZ2080<sup>TM</sup>.

The trend of the photopolymerization threshold and optical breakdown threshold values with wavelength provided valuable information (Figure 5). From the variation of the  $I_{\text{pol}}$  in the IRG369 photoinitiator photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor, it can be assumed that a transition from two-photon exci-



tation to three-photon excitation occurs at the 850 nm wavelength. The value of  $I_{\text{pol}}$  increased from 0.3 TW/cm<sup>2</sup> to 5 TW/cm<sup>2</sup> within wavelength range of 700 nm-1250 nm, when  $\tau = 100$  fs. In pure SZ2080<sup>TM</sup>  $I_{\text{pol}}$  varied between 2-4 TW/cm<sup>2</sup> without sudden changes. Meanwhile, the  $I_{\text{dam}}$  did not show a clear trend, and the numerical values in both cases of photosensitized and pure SZ2080<sup>TM</sup> ranged in the interval of 3.7-10 TW/cm<sup>2</sup>, when  $\tau = 100$  fs. Thus, it can be predicted that in all cases this phenomenon is caused by a single process exciting monomer molecule, for example, avalanche ionization. After experimenting with three different values of  $\tau$ , it was observed that the regularity of both  $I_{\text{pol}}$  and  $I_{\text{dam}}$  did not change. This again confirms that a small change in  $\tau$  does not significantly affect the excitation mechanism of the material.

The purpose of this dynamic fabrication window (DFW, dimensionless parameter) is to numerically define how much exposure conditions can be varied with the given initial conditions (material,  $\lambda$ ,  $\tau$ , and writing speed) without reaching optical breakdown threshold. DFW is the difference between  $I_{\text{dam}}$  and  $I_{\text{pol}}$ , normalized to  $I_{\text{pol}}$ .

$$DFW = \frac{I_{\text{dam}} - I_{\text{pol}}}{I_{\text{pol}}}. \quad (5.4)$$

Table 3.  $DFW$  values for various  $\lambda$  and  $\tau$  in photosensitized and pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor.

$\tau$ , fs	$\lambda$ , nm														
	500*	600*	650*	700	750	800	850	900	950	1000	1054	1100	1150	1200	1250
100	32.3/19**	15.7/5.9**	20.5	29/1.8**	19.1	6.1/0.8**	1.8	1.9/0.5**	2	2.6/0.7**	2.4	2.4	1.9	1.1	1
200	–	–	–	27.4/0.8**	14.3	5.5/0.6**	1.5	1.6/0.6**	1.5	2.1/0.4**	2.2	2.4	1.3	1.2	0.7
300	–	–	–	12.4/1.3**	5.1	5.1/0.7**	1.3	1.1/0.7**	1.5	2.1/0.35**	2.3	2.4	2.3	1.2	1.1

\* For these wavelengths, the GDD value was set to an unknown but shortest  $\tau$ , which was not necessarily 100 fs, \*\* The value of  $DFW$  in pure SZ2080<sup>TM</sup>.

The maximum  $DFW$  was in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> at 700 nm wavelength – 29, then it decreased rather quickly to 1.8 as  $I_{\text{pol}}$  increased and approached the value of  $I_{\text{dam}}$  at 850 nm (see Table 3). Small  $DFW$  values like 1-2 were common in infrared, implying that at longer wavelengths the values of  $I_{\text{pol}}$  and  $I_{\text{dam}}$  are very close, and quality fabrication is unlikely possible. In general,  $DFW$  in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> was between 4 (1000 nm case) and 16 times (700 nm case) larger than that of the pure one when  $\tau = 100$  fs. This indicates that the presence or absence of a photoinitiator highly influences  $DFW$  via modifying  $I_{\text{dam}}$ . The pulse duration varied the  $DFW$  most significantly when  $\lambda$  was 700 nm and 750 nm, with the highest value with  $\tau = 100$  fs. Comparing it with  $DFW$ , when  $\tau = 300$  fs, a decrease of 57% was recorded for 700 nm wavelength and even 73% at 750 nm. Longer duration pulses are often associated with a higher thermal effect on the material, which may have led to a decrease in  $DFW$ . When using longer  $\lambda$ , the difference in  $DFW$  values for various  $\tau$

was smaller, and when  $\lambda = 1000 \text{ nm}$  was exceeded, the mentioned parameter was almost the same in all cases. In pure SZ2080<sup>TM</sup> the trend of  $DFW$  from  $\tau$  was even less clear.

Considering all these observations, it can be said that the successful implementation of multiscale O3DP requires a material in which a large  $DFW$  can be realized. Large  $DFW$  can be obtained when  $n_{\text{ef}}$  is between 1 and 2. This would allow the formation of both small voxels, since the photopolymerization threshold is low, and large voxels, since the optical breakdown value is high.

### Multiphoton polymerization using a high repetition rate laser source

This chapter discusses a publication [A3] about the formation of a pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor by a high repetition rate laser system. The motivation is to demonstrate that low-energy pulses can be used to induce photopolymerization without the use of photoinitiator and achieving rapid prototyping of multiscale objects.

Fabrication of various shaped derivatives from a pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor was demonstrated using visible radiation (517 nm), ultrashort pulses (100 fs), and high repetition rate (75 MHz) laser system (Figure 6).

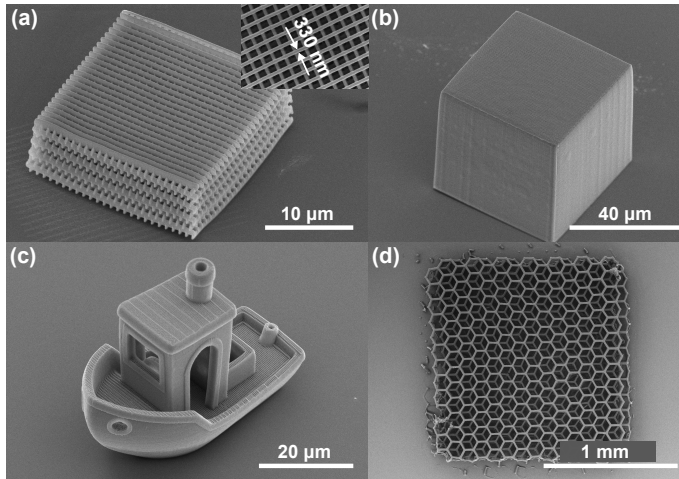


Figure 6. Produced objects in pure SZ2080<sup>TM</sup> employing *Laser Nanofactory* laser system: (a) – A 2D grating consisting of periodically arranged lines with a width of slightly more than 300 nm; (b) – solid cube; (c) – *Benchy*; (d) – scaffold structure. (a), (b), (c) were produced using  $63 \times 1,4$  NA objective lens, and (d) –  $20 \times 0,8$  NA.

A total of four objects with different architectures were produced: a 2D grating, a solid cube, *Benchy* and a scaffold structure. The writing speed

depended on the size, architecture and accuracy of the object being produced (Table 4). The 2D grating required the highest precision, thus only 0.1 mm/s speed was selected. *Benchy* was formed with 0.6 mm/s and the solid cube – 2 mm/s. The highest writing speed was used for the largest object – scaffold structure and reached 15 mm/s.

Table 4. Focusing conditions and laser radiation parameters used to produce various objects.

Produced object	Objective lens	$v$ , mm/s	$P$ , mW	$I$ , TW/cm <sup>2</sup>	$E_p$ , pJ	$F$ , mJ/cm <sup>2</sup>
2D grating	63x 1.4 NA	0.1	3	0.42	39	42
<i>Benchy</i>		0.6	3.8	0.54	50	54
Solid cube		2	5	0.71	66	71
Scaffold structure	20x 0.8 NA	15	38	1.76	500	176

Since the radiation was focused with a  $63 \times 1.4$  NA or  $20 \times 0.8$  NA objective lens, it can be said that formation is also possible in pure monomer when the required intensity of TW/cm<sup>2</sup> is reached.

### Multiscale optical 3D printing

A publication [A1] that discusses multi-scale O3DP is presented here. Such topics as the need of O3DP, its advantages and possibilities, suitable materials, and the importance of plant-derived materials in this type of production are covered. The motivation is to explore a material that would be suitable for use with both O3DP technologies – LA-O3DP and NA-O3DP – achieving a multiscale fabrication approach.

The properties of plant-derived acrylated epoxidized soybean oil (AESO) can be easily modified. Viscosity can be adjusted with various solvents. The use of reactive diluents can change the rheological properties of the material, thus regulating the mechanical properties as well (Table 5). Various photoini-

Table 5. Rheological properties of AESO, photoresins prepared from it and commercial photoresins: storage modulus  $G'$ , loss modulus  $G''$ , gel point  $t_{gel}$ , complex viscosity of uncrosslinked material  $\eta_1$ , complex viscosity of crosslinked material  $\eta_2$ , biorenewable carbon *BRC* content.

Material	$G'$ , MPa	$G''$ , MPa	$t_{gel}$ , s	$\eta_1/\eta_2$ , Pa · s	<i>BRC</i> , %
AESO	4.8 [156]	1.5 [156]	49 [156]	24.4/79300 [156]	86
AESO+IRG819+ETL	6.8	0.5	3.6	0.7/108000	89
AESO+IRG819+Genomer 1122TF	14.2	6.2	3.7	2.5/246000	64
PR48	26	8.4	–	–	–
PlasGray	30	9.3	–	–	–

tiators help to select the appropriate optical characteristics of the photoresin. By controlling these physical properties of AESO, a photoresin formulation suitable for use with different O3DP types was prepared. The IRG819 photoinitiator changed the absorption of AESO with absorption maxima appearing

at 360-425 nm wavelengths range. As a result, linear absorption of available commercial LA-O3DP LED radiation of 385 nm and 405 nm was possible. Also, the photoinitiator made it possible to reach the gel point 13 times faster, which indicates that the photopolymerization reaction starts earlier and proceeds faster. Other tested photoinitiators (TPO and TPO-L) had lower absorption in the LED emission spectrum. Therefore, the photopolymerization reaction was less efficient, and the polymerized derivatives were softer and did not stick to the substrate. The selected diluents made it possible to reduce the viscosity of the original AESO monomer by at least 10 times. Although ethyl lactate (ETL) itself being of natural origin allowed to maintain a high *Biorenewable Carbon (BRC)* content of the mixture, better mechanical properties were achieved with monofunctional urethane acrylate (Genomer 1122TF) reactive diluent. The storage modulus  $G'$  was 2 times higher, and the loss modulus  $G''$  was 12.4 times higher. According to these parameters, the photoresin formulation with Genomer 1122TF is the closest to the commercial products PR48 and PlasGray from *Autodesk* and *Asiga*. Through the optical properties, the parameter  $h_a$  of the depth of light penetration into the material is defined, which determines the height of the layers that can be manufactured. For both photoresins (with ETL and Genomer 1122TF),  $h_a$  was about 260  $\mu\text{m}$  for 385 nm radiation and 400  $\mu\text{m}$  for 405 nm radiation. The  $T_c$  value for 385 nm radiation for both photoresins was also  $\approx 2$  times lower than for 405 nm radiation: 0.4 s and 0.8 s. Knowing the estimated  $h_a$  and  $T_c$  parameters, it was calculated what exposure times are necessary to print layers of fixed height. The measured heights of the printed single-layer membranes are shown in the 7 Figure.

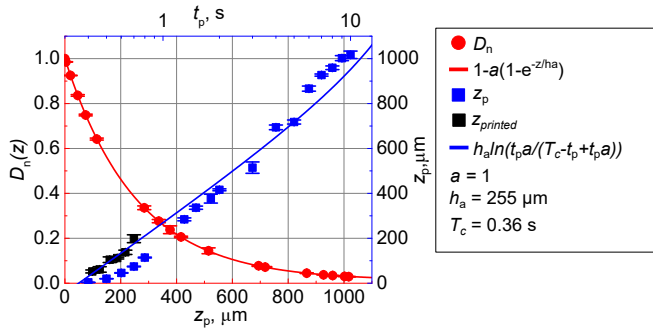


Figure 7. Results of the Beer-Lambert method, applied on the AESO+IRG819+Genomer 1122TF photoresin and 385 nm radiation.  $D_n$  – dependence of the normalized energy dose on the polymerization depth.  $z_p$  – dependence of polymerized layer thickness on exposure time  $t_p$ .  $z_{\text{printed}}$  – measured height of printed membranes.

In addition to the formulation when Genomer 1122TF is used, the influence of the photoinitiator on the  $h_a$  and  $T_c$  was investigated. It was found that after

increasing the amount of photoinitiator 8 times (from 0.25 % to 2 %), the value of  $h_a$  decreased 4 times, and  $T_c$  – 6.7 times. Macro-derivatives objects were produced out of AESO+IRG819+Genomer 1122TF photoresin using 385 nm radiation (Figure 8). It was a test sample for studying single-layer membranes, 2 times reduced and original size *Marvin* model, a box with moving parts is assembled from individual parts and flexible sample. Moreover, the photoresin was submitted for testing at *3D Creative*'s rapid prototyping line using a *Formlabs Form 2* printer (point-by-point scanning with 405 nm wavelength radiation). The company was capable of producing 1.6 times reduced and original size *Marvin* using 50  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$  thickness layers, respectively.

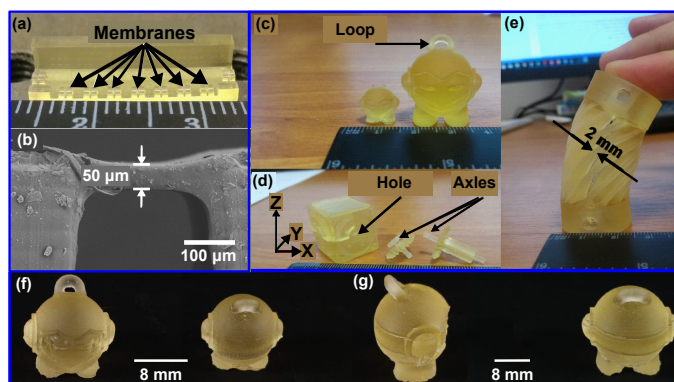


Figure 8. Macro-derivatives made from AESO+IRG819+Genomer 1122TF photoresin by TS-O3DP technology. *Asiga Pico2 39 UV DLP* printer: (a) – test sample for studying single-layer membranes; (b) – SEM image of the membrane; (c) – 2 times reduced and original size *Marvin* model; (d) – a box with moving parts is assembled from individual parts. The z-axis represents the printing direction; (e) – flexible sample. *Formlabs Form 2* point-by-point printing, performed at the company *3D Creative*: (f) – 1.6 times reduced *Marvin* model from front and back; (g) – original size *Marvin* model from the side and back.

Unmodified AESO and its photosensitized formulations were tested by NA-O3DP technology. 3D micro-scale objects were successfully produced from both formulations (Figure 9): 75  $\mu\text{m}$   $\times$  75  $\mu\text{m}$  size bi-layer scaffold structures for testing the printability of the photoresins, 2D grating and various solid objects from STL files. After fabricating testing samples of bi-layer scaffolds, a correlation of the formability of the formations with the measured characteristics of the rheological properties of the materials was observed: the fewest objects remained with pure AESO and the most with the Genomer 1122TF reactive solvent.

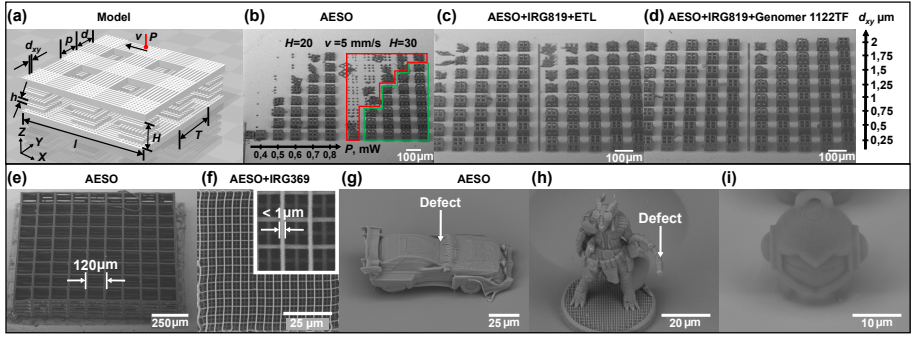


Figure 9. Micro-scale objects made from AESO photoresins using NS-O3DP technology. (a) –  $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$  size bi-layer scaffold structure:  $T$  –  $30 \mu\text{m}$  period,  $p$  –  $15 \mu\text{m}$  log width,  $l$  –  $75 \mu\text{m}$  log length,  $d$  –  $15 \mu\text{m}$  distance between logs,  $d_{xy}$  – distance between adjacent scans in XY plane,  $H$  – total height of the object,  $h$  –  $5 \mu\text{m}$  height between separate column segments in Z axis,  $P$  – average power,  $v$  – writing speed. SEM images (at  $45^\circ$  angle) of arrays of manufactured scaffold structures.  $P$ ,  $d_{xy}$  or  $H$  parameters were varied, meanwhile  $v$  was set to  $5 \text{ mm/s}$ : (b) – produced out of AESO, (c) – out of AESO AESO+IRG819+ETL, (d) – out of AESO AESO+IRG819+Genomer 1122TF. The green area marks well-shaped objects and the red – deformed one. (e) –  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  size scaffold structure ( $P = 0.6 \text{ mW}$ ,  $d_{xy} = 0.25 \mu\text{m}$ ,  $v = 5 \text{ mm/s}$ ). (f) – 2D grating consisted of  $800\text{-}900 \text{ nm}$  width lines ( $P = 0.1 \text{ mW}$ ,  $d_{xy} = 0.25 \mu\text{m}$ ,  $v = 150 \mu\text{m/s}$ ). Produced solid objects: (g) – Sport car ( $P = 0.18 \text{ mW}$ ,  $d_{xy} = 0.15 \mu\text{m}$ ,  $v = 1.8 \text{ mm/s}$ ). (h) – computer game character ( $P = 0.18 \text{ mW}$ ,  $d_{xy} = 0.15 \mu\text{m}$ ,  $v = 1.2 \text{ mm/s}$ ). (i) – *Marvin* ( $P = 0.18 \text{ mW}$ ,  $d_{xy} = 0.25 \mu\text{m}$ ,  $v = 1.2 \text{ mm/s}$ ). (b)-(e) objects were manufactured using  $20 \times 0.8 \text{ NA}$  objective lens, and (f)-(i) –  $63 \times 1.4 \text{ NA}$ .

AESO+IRG369+Genomer 1122TF photoresin was tested on a commercial *Nanoscribe* NA-O3DP machine *Photonic Professional GT2* (Figure 10). The radiation source was an erbium-doped fiber laser with a central wavelength of  $780 \text{ nm}$ , a repetition rate of  $80 \text{ MHz}$ , and a pulse duration of  $100 \text{ fs}$ .  $25 \times 0.8 \text{ NA}$  objective lens was used for focusing. The *Dip-in* method was used, when the lens is dipped directly into the photoresin. The writing speed used to print scaffolds which remained on the substrate after developing process was  $20 \text{ mm/s}$  – 4 times faster than forming with the previous system. Despite the high writing speed, the fabricated objects remained on the substrate and reproduced the geometry of the models well.

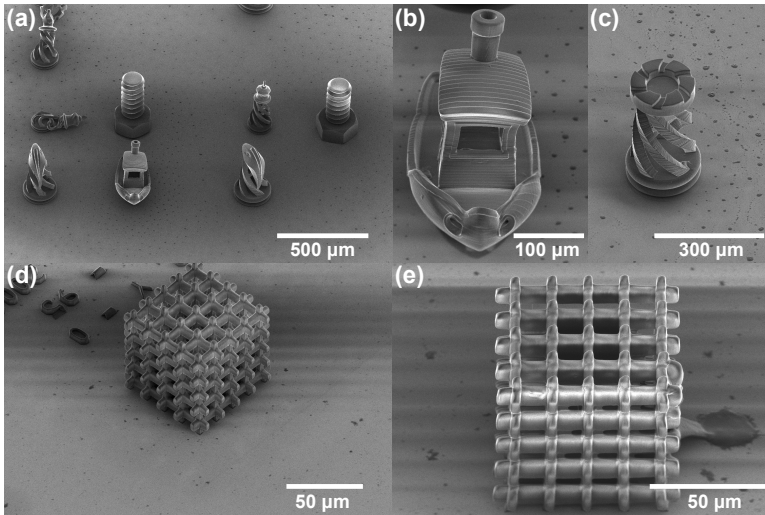


Figure 10. Micro-scale objects made from AESO+IRG369+Genomer 1122TF photoresins using *Nanoscribe Photonic Profesional GT2* machine: (a) – an array of various objects; (b) – *Benchy*; (c) – chess figure; (d) – isometric view of the scaffold structure of  $75\ \mu\text{m} \times 75\ \mu\text{m}$  size ( $v = 20\ \text{mm/s}$ ,  $P = 95\ \text{mW}$ ); (e) – same object, side angle view.

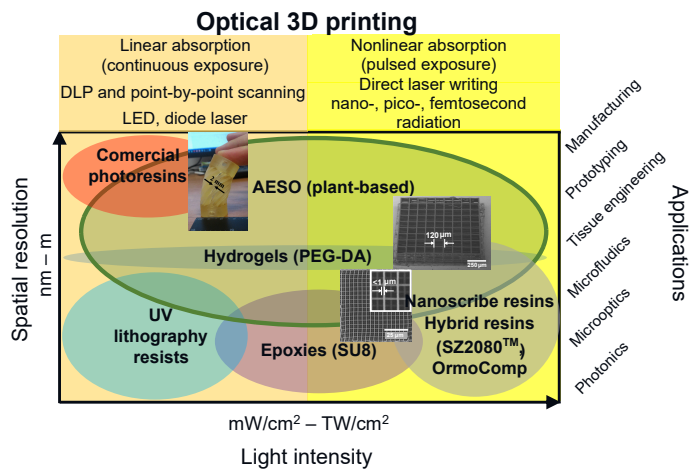


Figure 11. Demonstration diagram depicting the materials used in O3DP and their arrangement in terms of spatial resolution, applications, technology used, and radiation intensity required. Plant-derived AESO and its photoresins can be applied to both linear and non-linear absorption-based additive manufacturing technologies, which expands the field of application of this material and makes it suitable for multiscale structuring.

This work demonstrated the application of AESO in multiscale manufacturing, combining the production of cm sized objects with  $< 1\ \mu\text{m}$  structural

elements. Figure 11 shows that AESO, as an easily modifiable material, can cover a wide range of spatial resolution, can easily be used in different O3DP variants, and can be applied in various fields from rapid production to high-resolution 3D structuring. AESO combines the separate varieties of O3DP – bench-top commercial devices operating on the basis of linear absorption and laser machines that can create objects hundreds of nm in size due to nonlinear phenomena.



# Conclusions

The first statement to be defended is based on the following findings:

1. The dependence of growth of lateral and longitudinal dimensions of the voxel on average power/intensity evaluated by the method of resolution bridges showed that the growth rate of lateral dimensions changes at higher values of average power, while the growth rate of longitudinal dimensions remains constant. This can be attributed to the differences in the variation of the Gaussian beam in the radial and beam propagation directions: in the radial direction it is proportional to  $-r^{n_{ef}}$  and in the longitudinal direction to  $-z$ .
2. Determining the effective absorption degree  $n_{ef}$  from the average power/intensity dependence of the lateral voxel dimension growth, it was estimated that  $n_{ef}$  in the IRG369 photoinitiator photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor varied from 1 to 2, when  $\lambda = 500 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ , and from 2 to 4.6 when  $\lambda = 850 \text{ nm} - 1250 \text{ nm}$ . In pure SZ2080<sup>TM</sup> the value of  $n_{ef}$  varied from 1.5 to 2.7 when  $\lambda = 500 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$ .

The second statement to be defended is based on the following findings:

3. After evaluating the values of the photopolymerization threshold ( $I_{pol}$ ) for all wavelengths, it was observed that its variation is related to  $n_{ef}$ . In the photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor, the value of  $I_{pol}$  increased from  $0.3 \text{ TW/cm}^2$  to  $2 \text{ TW/cm}^2$  when  $\tau = 100 \text{ fs}$  and  $\lambda = 700 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ . When  $\lambda > 850 \text{ nm}$ , it started to drop to  $1.25 \text{ TW/cm}^2$  and increased again from  $1000 - 1250 \text{ nm}$  to  $5 \text{ TW/cm}^2$ . Such a change in  $I_{pol}$  at  $\lambda = 850 \text{ nm}$  may indicate a transition from two-photon excitation to three-photon excitation. This is confirmed by the determined values of  $n_{ef}$ , which were  $1 \leq n_{ef} \leq 2$ , when  $\lambda \leq 850 \text{ nm}$ , and  $2 < n_{ef} \leq 4.6$  when  $\lambda > 850 \text{ nm}$ . The values of  $I_{pol}$  in pure SZ2080<sup>TM</sup> varied between  $2 - 4 \text{ TW/cm}^2$  without sudden changes.
4. The optical breakdown threshold ( $I_{dam}$ ) dependence on the wavelength in both the photosensitized and the pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor did not have a defined trend, and the numerical values in both cases ranged in the interval of  $3.7 - 10 \text{ TW/cm}^2$ , when  $\tau = 100 \text{ fs}$ . This suggests that the optical breakdown process is caused by avalanche ionization, which affects the polymer precursor molecules.
5. The dynamic formation window (DFW) in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> was between 4 (1000 nm case) and 16 times (700 nm case) larger than that of the pure one when  $\tau = 100 \text{ fs}$ . This was caused by the decrease in the value of  $I_{pol}$  after the addition of a photoinitiator, whose molecule requires less energy to excite than the molecule of the polymer precursor.

6. The DFW is inversely proportional to the value of  $n_{\text{ef}}$ . Using 100 fs duration pulses, the highest DFW values in photosensitized SZ2080<sup>TM</sup> ranged from 5 to 29 for  $\lambda = 700, 750,$  and 800 nm, and from 1 to 2.5 for longer  $\lambda$ . After increasing  $\tau$  three times, a significant decrease in DFW was observed in the  $\lambda = 700, 750$  and 800 nm region, reaching even 73% when  $\lambda = 750$  nm. Tuning  $\tau$  for longer  $\lambda$  changed the DFW value less, and a change in regularity was also observed: the DFW became larger for longer  $\tau$ . Such trends were also observed in pure SZ2080<sup>TM</sup>.

The third statement to be defended is based on the following finding:

7. High repetition rate laser systems are suitable for forming in pure SZ2080<sup>TM</sup> polymer precursor. Using a 75 MHz repetition rate oscillator, its second harmonic ( $\lambda = 517$  nm), pJ energy pulses, and  $20 \times 0.8$  NA and  $63 \times 1.4$  NA lenses, a two-dimensional grating consisting of periodically arranged lines with a width of 330 nm and a mm-scale structure were also formed. The latter was formed at a high scanning speed of 15 mm/s.

The fourth statement to be defended is based on the following findings:

8. The viscosity and photosensitivity of plant-based acrylated epoxidized soy oil (AESO) monomer can be easily modified with solvents and photoinitiators. After adding the reactive solvent Genomer 1122TF to AESO, its complex viscosity  $\eta_1$  was reduced by 10 times, and the storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  were increased by 3 and 4 times. Using the IRG819 photoinitiator, the determined penetration depth for 385 nm radiation was  $h_a = 255$   $\mu\text{m}$ , and the critical exposure time was  $T_k = 0.36$  s. Commercial photoresins have similar properties. This made it possible to produce cm scale objects using point-by-point scanning and DLP technologies.
9. Using an amplified pulses (order of  $\mu\text{J}$ ) laser system ( $f = 200$  kHz,  $\lambda = 515$  nm) and a focusing with  $20 \times 0.8$  NA and  $63 \times 1.4$  NA objective lenses, it is possible to implement 3D printing of various dimensions objects in both modified and pure AESO. The dimensions of the smallest structures were  $\leq 1$   $\mu\text{m}$ , and those of the largest were  $\geq 1$  mm.

## CURRICULUM VITAE

**Name:** Edvinas  
**Surname:** Skliutas  
**Date of birth:** 1993-11-11  
**Place of birth:** Varėna, Lithuania  
**E-mail:** edvinas.skliutas(eta)gmail.com

### **Education:**

2001–2011 Perlojos primary school  
2011–2013 Merkinės Vinco Krėvės gymnasium  
2013–2017 Vilnius University, Faculty of Physics  
*Bachelor degree.*  
2017–2019 Vilnius University, Faculty of Physics  
*Master degree, Magna Cum Laude.*  
2019–2023 Vilnius University, Faculty of Physics,  
*Ph.D. studies.*

### **Work experience:**

2017–2018 Engineer at Vilnius University  
2019–2022 Junior researcher at Vilnius University  
2019–present Junior assistant at Vilnius University

### **Practise:**

2022-10-04–18 FORTH-HELLAS research institute (Greece)

### **Achievements:**

Scholarships Support of the Lithuanian Research Council for study achievements in 2021 and 2022

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing, *Chem. Rev.* **117**(15), 10212–10290 (2017).
- [2] B. E. Kelly, I. Bhattacharya, H. Heidari, M. Shusteff, C. M. Spadacini, H. K. Taylor, Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction, *Science* **363**(6431), 1075–1079 (2019).
- [3] M. Gandolfi, Y.-K. Kim, V. P. Stinson, N. Shuchi, D. Louisos, M. McLamb, G. D. Boreman, T. Hofmann, Photonic Crystals Fabricated by Two-Photon Polymerization with Mechanical Defects, *Optics* **4**(2), 300–309 (2023).
- [4] S. Thiele, K. Arzenbacher, T. Gissibl, H. Giessen, A. M. Herkommer, 3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging, *Sci. Adv.* **3**(2), e1602655 (2017).
- [5] R. S. Ketchum, P. E. Alcaraz, P.-A. Blanche, Modified photoresins with tunable refractive index for 3D printed micro-optics, *Opt. Mater. Express* **12**(8), 3152–3160 (2022).
- [6] J. Sandford O’Neill, P. Salter, Z. Zhao, B. Chen, H. Dagainawalla, M. J. Booth, S. J. Elston, S. M. Morris, 3D Switchable Diffractive Optical Elements Fabricated with Two-Photon Polymerization, *Adv. Opt. Mater.* **10**(7), 2102446 (2022).
- [7] E. Harnisch, M. Russew, J. Klein, N. König, H. Crailsheim, R. Schmitt, Optimization of hybrid polymer materials for 2PP and fabrication of individually designed hybrid microoptical elements thereof, *Opt. Mater. Express* **5**(2), 456–461 (2015).
- [8] A. Münchinger, L.-Y. Hsu, F. Fürniß, E. Blasco, M. Wegener, 3D optomechanical metamaterials, *Mater. Today* **59**, 9–17 (2022).
- [9] J. Qu, M. Kadic, A. Naber, M. Wegener, Micro-Structured Two-Component 3D Metamaterials with Negative Thermal-Expansion Coefficient from Positive Constituents, *Sci. Rep.* **7**(1), 1–8 (2017).
- [10] Y. L. Zhang, Y. Tian, H. Wang, Z. C. Ma, D. D. Han, L. G. Niu, Q. D. Chen, H. B. Sun, Dual-3D femtosecond laser nanofabrication enables dynamic actuation, *ACS Nano* **13**(4), 4041–4048 (2019).
- [11] S. Rani, R. K. Das, A. Jaiswal, G. P. Singh, A. Palwe, S. Saxena, S. Shukla, 4D nanoprinted sensor for facile organo-arsenic detection: A two-photon lithography-based approach, *Chem. Eng. J.* **454**(1), 140130 (2023).
- [12] D. Wu, L. G. Niu, S. Z. Wu, J. Xu, K. Midorikawa, 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).
- [13] H. J. McLennan, A. J. Blanch, S. J. Wallace, L. J. Ritter, S. L. Heinrich, D. K. Gardner, K. R. Dunning, M. J. Gauvin, A. K. Love, J. G. Thompson, Nano-liter perfusion microfluidic device made entirely by two-photon polymerization for dynamic cell culture with easy cell recovery, *Sci. Rep.* **13**(1), 1–16 (2023).
- [14] G. Flamourakis, I. Spanos, Z. Vangelatos, P. Manganas, L. Papadimitriou, C. Grigoropoulos, A. Ranella, et al., Laser-made 3D Auxetic Meta-material Scaffolds for Tissue Engineering Applications, *Macromol. Mater. Eng.* **305**(7), 2000238 (2020).
- [15] S. E. Peek, J. Ward, S. Bankson, A. Shah, J. A. Sellers, M. L. Adams, M. C. Hamilton, Additive manufacturing and characterization of microstructures using two-photon polymerization for use in cryogenic applications, *J. Mater. Res.* **37**(12), 1978–1985 (2022).
- [16] S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa, Femtosecond laser microfabrication of periodic structures using a microlens array, *Appl. Phys. A-Mater.* **80**(4), 683–685 (2005).
- [17] J. I. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, Sun Hong-Bo, S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication, *Appl. Phys. Lett.* **86**(4), 044102 (2005).
- [18] C. Maibohm, O. F. Silvestre, J. Borme, M. Sinou, K. Heggarty, J. B. Nieder, Multi-beam two-photon polymerization for fast large area 3D periodic structure fabrication for bioapplications, *Sci. Rep.* **10**(1), 8740 (2020).
- [19] V. Hahn, P. Kiefer, T. Frenzel, J. Qu, E. Blasco, C. Barner-Kowollik, M. Wegener, Rapid assembly of small materials building blocks (voxels) into large functional 3D metamaterials, *Adv. Funct. Mater.* **30**(26), 1907795 (2020).
- [20] B. Xu, W. Hu, W. Du, Y. Hu, C. Zhang, Z. Lao, J. Ni, et al., Arch-like microsorters with multi-modal and clogging-improved filtering functions by using femtosecond laser multifocal parallel microfabrication, *Opt. Express* **25**(14), 16739–16753 (2017).
- [21] Q. Geng, D. Wang, P. Chen, S. C. Chen, Ultrafast multi-focus 3-D nanofabrication based on two-photon polymerization, *Nat. Commun.* **10**(1), 1–7 (2019).
- [22] H. Jee, M. J. Park, K. Jeon, C. Jeong, J. Lee, Combining Interference Lithography and Two-Photon Lithography for Fabricating Large-Area Photonic Crystal Structures with Controlled Defects, *Appl. Sci.* **11**(14), 6559 (2021).

- [23] Ž. Prielaidas, S. Juodkazis, E. Stankevičius, Thermal control of SZ2080 photopolymerization in four-beam interference lithography, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**(9), 5038–5045 (2020).
- [24] S. K. Saha, D. Wang, V. H. Nguyen, Y. Chang, J. S. Oakdale, S. C. Chen, Scalable submicrometer additive manufacturing, *Science* **366**(6461), 105–109 (2019).
- [25] P. Somers, Z. Liang, J. E. Johnson, B. W. Boudouris, L. Pan, X. Xu, Rapid, continuous projection multi-photon 3D printing enabled by spatiotemporal focusing of femtosecond pulses, *Light Sci. Appl.* **10**(1), 1–11 (2021).
- [26] G. Zyla, N. Surkamp, E. L. Gurevich, E. L. Gurevich, C. Esen, A. Klehr, A. Knigge, M. R. Hofmann, A. Ostendorf, Two-photon polymerization with diode lasers emitting ultrashort pulses with high repetition rate, *Opt. Lett.* **45**(17), 4827–4830 (2020).
- [27] M. T. Do, T. T. N. Nguyen, Q. Li, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, N. D. Lai, Submicrometer 3D structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing, *Opt. Express* **21**(18), 20964–20973 (2013).
- [28] V. Hahn, T. Messer, N. M. Bojanowski, E. R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, E. Blasco, M. Wegener, Two-step absorption instead of two-photon absorption in 3D nanoprinting, *Nat. Photonics* **15**(12), 932–938 (2021).
- [29] V. Hahn, P. Rietz, F. Hermann, P. Müller, C. Barner-Kowollik, T. Schlöder, W. Wenzel, E. Blasco, M. Wegener, Light-sheet 3D micropainting via two-colour two-step absorption, *Nat. Photonics* **16**(11), 784–791 (2022).
- [30] N. Liaros, Far-field lithography through saturated resonance energy transfer, *Opt. Lett.* **47**(13), 3327–3330 (2022).
- [31] J. B. Mueller, J. Fischer, M. Wegener, Reaction mechanisms and in situ process diagnostics, in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization* (Elsevier, 2016), skyrius 3, 82–101.
- [32] K. A. Savin, Radicals and radical anions, in *Writing reaction mechanisms in organic chemistry* (Eli Lilly and Company, Butler University, Indianapolis, 2014), skyrius 5, 237–292, 3 leidimas.
- [33] J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, M. Wegener, Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate, *Opt. Express* **21**(22), 26244–26260 (2013).
- [34] A. M. Zheltikov, Keldysh parameter, photoionization adiabaticity, and the tunneling time, *Phys. Rev. A* **94**, 43412 (2016).
- [35] H. Wang, W. Zhang, D. Ladika, H. Yu, D. Gailevičius, H. Wang, C. F. Pan, et al., Two-Photon Polymerization Lithography for Optics and Photonics: Fundamentals, Materials, Technologies, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 2214211 (2023).

- [36] J. B. Müller, *Exploring the Mechanisms of 3D Direct Laser Writing by Multi-Photon Polymerization*, Doktoro disertacija, Karlsruher Instituts für Technologie, Ravensburg (2015).
- [37] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk, Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics, *Phys. Plasmas* **9**(3), 949–957 (2002).
- [38] E. Gamaly, A. Rode, V. Tikhonchuk, B. Luther-Davies, Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers, *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 699–704 (2002).
- [39] E. G. Gamaly, L. Rapp, V. Roppo, S. Juodkazis, A. V. Rode, Generation of high energy density by fs-laser- induced confined microexplosion, *New J. Phys.* **15**, 025018 (2013).
- [40] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **74**(12), 2248–2252 (1995).
- [41] S. Rekštytė, *Tiesioginio lazerinio rašymo skaidriose tinklinamose medžiagose metodų vystymas ir taikymai*, Doktoro disertacija, Vilnius (2016).
- [42] A. Žemaitaitis, *Polimerų fizika ir chemija* (Technologija, Kaunas, 2001), 239–296.
- [43] Z. Wang, Norrish Type I Reaction, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2010), 2062–2066.
- [44] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.* **26**(4), 605–665 (2001).
- [45] M. D. Goodner, C. N. Bowman, Modeling primary radical termination and its effects on autoacceleration in photopolymerization kinetics, *Macromolecules* **32**(20), 6552–6559 (1999).
- [46] O. Soppera, S. Jradi, D. J. Lougnot, Photopolymerization with microscale resolution: Influence of the physico-chemical and photonic parameters, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **46**(11), 3783–3794 (2008).
- [47] H. Quan, T. Zhang, H. Xu, S. Luo, J. Nie, X. Zhu, Photo-curing 3D printing technique and its challenges, *Bioact. Mater.* **5**(1), 110–115 (2020).
- [48] L. Wu, L. Zhao, M. Jian, Y. Mao, M. Yu, X. Guo, EHMP-DLP: multi-projector DLP with energy homogenization for large-size 3D printing, *Rapid Prototyping J.* **24**(9), 1500–1510 (2018).
- [49] D. Dendukuri, P. Panda, R. Haghgooei, J. M. Kim, T. A. Hatton, P. S. Doyle, Modeling of oxygen-inhibited free radical photopolymerization in a PDMS microfluidic device, *Macromolecules* **41**(22), 8547–8556 (2008).

- [50] S. M. Oskui, G. Diamante, C. Liao, W. Shi, J. Gan, D. Schlenk, W. H. Grover, Assessing and Reducing the Toxicity of 3D-Printed Parts, *Environ. Sci. Technol. Lett.* **3**(1), 1–6 (2016).
- [51] D. Wu, Z. Zhao, Q. Zhang, H. J. Qi, D. Fang, Mechanics of shape distortion of DLP 3D printed structures during UV post-curing, *Soft Matter* **15**(30), 6151–6159 (2019).
- [52] R. Januszewicz, J. R. Tumbleston, A. L. Quintanilla, S. J. Mechem, J. M. DeSimone, Layerless fabrication with continuous liquid interface production, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**(42), 11703–11708 (2016).
- [53] M. P. de Beer, H. L. van der Laan, M. A. Cole, R. J. Whelan, M. A. Burns, T. F. Scott, Rapid, continuous additive manufacturing by volumetric polymerization inhibition patterning, *Sci. Adv.* **5**(1), eaau8723 (2019).
- [54] T. Tičkūnas, D. Paipulas, V. Purlys, 4Pi multiphoton polymerization, *Appl. Phys. Lett.* **116**(3), 031101 (2020).
- [55] J. Fischer, G. Von Freymann, M. Wegener, The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography, *Adv. Mater.* **22**(32), 3578–3582 (2010).
- [56] Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans, M. Gu, Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size, *Nat. Commun.* **4**(1), 1–7 (2013).
- [57] M. Manousidaki, D. G. Papazoglou, M. Farsari, S. Tzortzakis, Long-scale multiphoton polymerization voxel growth investigation using engineered Bessel beams, *Opt. Mater. Express* **9**(7), 2838–2845 (2019).
- [58] H. Cheng, C. Xia, M. Zhang, S. M. Kuebler, X. Yu, Fabrication of high-aspect-ratio structures using Bessel-beam-activated photopolymerization, *Appl. Opt.* **58**(13), D91–D97 (2019).
- [59] J. B. Mueller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann, M. Wegener, In-situ local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing, *Appl. Phys. Lett.* **103**(12), 123107 (2013).
- [60] L. Jonušauskas, T. Baravykas, D. Andrijev, T. Gadišauskas, V. Purlys, Stitchless support-free 3D printing of free-form micromechanical structures with feature size on-demand, *Sci. Rep.* **9**, 17533 (2019).
- [61] Y. Zhang, Y. Xu, A. Simon-Masseron, J. Lalevéé, Radical photoinitiation with LEDs and applications in the 3D printing of composites, *Chem. Soc. Rev.* **50**(6), 3824–3841 (2021).
- [62] T. Zandrini, N. Liaros, L. J. Jiang, Y. F. Lu, J. T. Fourkas, R. Osellame, T. Baldacchini, Effect of the resin viscosity on the writing properties of two-photon polymerization, *Opt. Mater. Express* **9**(6), 2601–2616 (2019).
- [63] K. Khuen Seet, S. Juodkazis, V. Jarutis, H. Misawa, Feature-size reduction of photopolymerized structures by femtosecond optical curing of SU-8, *Appl. Phys. Lett.* **89**(2), 024106 (2006).



- [64] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives, *Nat. Photonics* **10**(8), 554–560 (2016).
- [65] K. Weber, Z. Wang, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Distortion-free multi-element Hypergon wide-angle micro-objective obtained by femto-second 3D printing, *Opt. Lett.* **45**(10), 2784–2787 (2020).
- [66] J. Jang, J. Kim, Y. C. Kim, S. Kim, N. Chou, S. Lee, Y. Choung, et al., A 3D Microscaffold Cochlear Electrode Array for Steroid Elution, *Adv. Healthcare Mater.* **8**(20), 1900379 (2019).
- [67] J. Kopeček, Hydrogel biomaterials: A smart future?, *Biomaterials* **28**(34), 5185–5192 (2007).
- [68] A. Kalhapure, R. Kumar, V. P. Singh, D. S. Pandey, Hydrogels: a boon for increasing agricultural productivity in water-stressed environment, *Curr. Sci.* **111**(11), 1773–1779 (2016).
- [69] S. R. Caliani, J. A. Burdick, A practical guide to hydrogels for cell culture, *Nat. Methods* **13**(5), 405–414 (2016).
- [70] S. H. Lee, J. J. Moon, J. L. West, Three-dimensional micropatterning of bioactive hydrogels via two-photon laser scanning photolithography for guided 3D cell migration, *Biomaterials* **29**(20), 2962–2968 (2008).
- [71] A. Ovsianikov, M. Gruene, M. Pflaum, L. Koch, F. Maiorana, M. Wilhelm, A. Haverich, B. Chichkov, Laser printing of cells into 3D scaffolds, *Biofabrication* **2**(1), 014104 (2010).
- [72] F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. V. Freymann, M. Wegener, M. Bastmeyer, Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture, *Adv. Mater.* **23**(11), 1341–1345 (2011).
- [73] K. H. Haas, H. Wolter, Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s), *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**(6), 571–580 (1999).
- [74] T. M. Hsieh, C. W. Benjamin Ng, K. Narayanan, A. C. Wan, J. Y. Ying, Three-dimensional microstructured tissue scaffolds fabricated by two-photon laser scanning photolithography, *Biomaterials* **31**(30), 7648–7652 (2010).
- [75] K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers, *Thin Solid Films* **351**(1-2), 198–203 (1999).
- [76] Nova-Institute, European Bioplastics. Gauta iš: <https://www.european-bioplastics.org/market/>. Žiūrėta 2023-01-31 (2022).
- [77] E. Skliutas, S. Kasetaitė, L. Jonušauskas, J. Ostrauskaite, M. Malinauskas, Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing, *Opt. Eng.* **57**(4), 041412 (2018).

- [78] K. Na, S. Shin, H. Lee, D. Shin, J. Baek, H. Kwak, M. Park, J. Shin, J. Hyun, Effect of solution viscosity on retardation of cell sedimentation in DLP 3D printing of gelatin methacrylate/silk fibroin bioink, *J. Ind. Eng. Chem.* **61**, 340–347 (2018).
- [79] W. Ye, H. Li, K. Yu, C. Xie, P. Wang, Y. Zheng, P. Zhang, et al., 3D printing of gelatin methacrylate-based nerve guidance conduits with multiple channels, *Mater. Des.* **192**, 108757 (2020).
- [80] S. Miao, W. Zhu, N. J. Castro, M. Nowicki, X. Zhou, H. Cui, J. P. Fisher, L. G. Zhang, 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate, *Sci. Rep.* **6**(1), 27226 (2016).
- [81] J. Guit, M. B. Tavares, J. Hul, C. Ye, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, V. S. D. Voet, Photopolymer Resins with Biobased Methacrylates Based on Soybean Oil for Stereolithography, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2**(2), 949–957 (2020).
- [82] A. W. Bassett, A. E. Honnig, C. M. Breyta, I. C. Dunn, J. J. La Scala, J. F. Stanzione, Vanillin-Based Resin for Additive Manufacturing, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**(14), 5626–5635 (2020).
- [83] J. T. Sutton, K. Rajan, D. P. Harper, S. C. Chmely, Lignin-Containing Photoactive Resins for 3D Printing by Stereolithography, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**(42), 36456–36463 (2018).
- [84] V. S. D. Voet, T. Strating, G. H. M. Schnelting, P. Dijkstra, M. Tietema, J. Xu, A. J. J. Woortman, K. Loos, J. Jager, R. Folkersma, Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing, *ACS Omega* **3**(2), 1403–1408 (2018).
- [85] V. S. Voet, G. H. Schnelting, J. Xu, K. Loos, R. Folkersma, J. Jager, Stereolithographic 3D printing with renewable acrylates, *J. Vis. Exp.* (139), e58177 (2018).
- [86] A. Champion, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, A. S. Schuller, C. Delaite, Carbohydrate-derived unsaturated polyester for high bio-based carbon content photopolymer, *Prog. Org. Coat.* **131**, 240–246 (2019).
- [87] B. Kaehr, J. B. Shear, Multiphoton fabrication of chemically responsive protein hydrogels for microactuation, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**(26), 8850–8854 (2008).
- [88] A. Ovsianikov, A. Deiwick, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, L. Möller, G. Dräger, B. Chichkov, Laser Fabrication of Three-Dimensional CAD Scaffolds from Photosensitive Gelatin for Applications in Tissue Engineering, *Biomacromolecules* **12**(4), 851–858 (2011).
- [89] M. Gebinoga, J. Katzmann, U. Fernekorn, J. Hampl, F. Weise, M. Klett, A. Löffert, T. A. Klar, A. Schober, Multi-photon structuring of native polymers: A case study for structuring natural proteins, *Eng. Life Sci.* **13**(4), 368–375 (2013).

- [90] A. Koroleva, S. Gittard, S. Schlie, A. Deiwick, S. Jockenhoevel, B. Chichkov, Fabrication of fibrin scaffolds with controlled microscale architecture by a two-photon polymerization–micromolding technique, *Biofabrication* **4**(1), 015001 (2012).
- [91] K. Parkatzidis, M. Chatzinikolaidou, M. Kaliva, A. Bakopoulou, M. Farsari, M. Vamvakaki, Multiphoton 3D Printing of Biopolymer-Based Hydrogels, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **5**(11), 6161–6170 (2019).
- [92] A. Sharaf, J. Frimat, G.-J. Kremers, A. Accardo, Suppression of autofluorescence from high-resolution 3D polymeric architectures fabricated via two-photon polymerization for cell biology applications, *Micro Nano Eng.* **19**, 100188 (2023).
- [93] J. Stampfl, R. Liska, A. Ovsianikov, *Multiphoton Lithography – Techniques, Materials and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2017).
- [94] A. Žukauskas, M. Malinauskas, A. Kadys, G. Gervinskas, G. Seniutinas, S. Kandasamy, S. Juodkazis, Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization, *Opt. Express* **21**(6), 6901–6909 (2013).
- [95] S. Rekštytė, T. Jonavičius, M. Malinauskas, Direct laser writing of microstructures on optically opaque and reflective surfaces, *Opt. Lasers Eng.* **53**, 90–97 (2014).
- [96] S. Rekštytė, D. Paipulas, M. Malinauskas, V. Mizeikis, Microactuation and sensing using reversible deformations of laser-written polymeric structures, *Nanotechnology* **28**(12), 124001 (2017).
- [97] O. Vanderpoorten, A. N. Babar, G. Krainer, R. P. Jacquat, P. K. Challa, Q. Peter, Z. Toprakcioglu, et al., Nanofluidic Traps by Two-Photon Fabrication for Extended Detection of Single Macromolecules and Colloids in Solution, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**(2), 1995–2005 (2022).
- [98] J. A. Kim, D. J. Wales, A. J. Thompson, G.-Z. Yang, J. A. Kim, D. J. Wales, A. J. Thompson, G.-Z. Yang, Fiber-Optic SERS Probes Fabricated Using Two-Photon Polymerization For Rapid Detection of Bacteria, *Adv. Opt. Mater.* **8**(9), 1901934 (2020).
- [99] F. Sala, C. Ficorella, R. Martínez Vázquez, H. M. Eichholz, J. A. Käs, R. Osellame, Rapid Prototyping of 3D Biochips for Cell Motility Studies Using Two-Photon Polymerization, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **9**, 289 (2021).
- [100] G. Merkininkaitė, E. Aleksandravičius, M. Malinauskas, D. Gailevičius, S. Šakirzanovas, Laser additive manufacturing of Si/ZrO<sub>2</sub> tunable crystalline phase 3D nanostructures, *Opto-electron. Adv.* **5**(5), 210077 (2022).
- [101] P. Flad, S. Ristok, H. Giessen, Atomic layer deposition of conformal anti-reflective coatings on complex 3D printed micro-optical systems, *Opt. Mater. Express* **12**(5), 2063–2071 (2022).

- [102] H. B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, S. Kawata, Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, *Appl. Phys. Lett.* **83**(6), 1104–1106 (2003).
- [103] R. J. DeVoe, H. W. Kalweit, C. A. Leatherdale, T. R. Williams, Voxel shapes in two-photon microfabrication, in K. D. Belfield, S. J. Caracci, F. Kajzar, C. M. Lawson, A. T. Yeates (eds.), *Proc. Multiphoton Absorption and Nonlinear Transmission Processes: Materials, Theory, and Applications* (SPIE, San Francisco, 2003), **4797**, 4797:310.
- [104] B. Tan, K. Venkatakrishnan, A. Makaronets, Effects of pulsewidth on two-photon polymerization, *Des. Monomers Polym.* **16**(2), 145–150 (2013).
- [105] E. Stankevičius, E. Daugnoraitė, G. Račiukaitis, Photopolymerization differences by using nanosecond and picosecond laser pulses, *Opt. Express* **25**(5), 4819–4830 (2018).
- [106] T. Baldacchini, S. Snider, R. Zadoyan, Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **20**(28), 29890–29899 (2012).
- [107] K. Vilkevičius, A. Selskis, E. Stankevičius, Femtosecond laser Wavelength-Dependent formation of plasmonic gold nanostructures, *Appl. Surf. Sci.* **617**, 156629 (2023).
- [108] C. B. De Araújo, A. S. Gomes, G. Boudebs, Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review, *Rep. Prog. Phys.* **79**(3), 036401 (2016).
- [109] N. Liaros, J. T. Fourkas, Methods for Determining the Effective Order of Absorption in Radical Multiphoton Photoresists: A Critical Analysis, *Laser Photonics Rev.* **15**(1), 2000203 (2021).
- [110] H. E. Williams, C. Diaz, G. Padilla, F. E. Hernandez, S. M. Kuebler, Order of multiphoton excitation of sulfonium photo-acid generators used in photoresists based on SU-8, *J. Appl. Phys.* **121**(22), 223104 (2017).
- [111] C. Becnel, Y. Desta, K. Kelly, Ultra-deep x-ray lithography of densely packed SU-8 features: II. Process performance as a function of dose, feature height and post exposure bake temperature, *J. Micromech. Microeng.* **15**(6), 1249 (2005).
- [112] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkaziš, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **18**(10), 10209–10221 (2010).
- [113] H. E. Williams, Z. Luo, S. M. Kuebler, W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, et al., Effect of refractive index mismatch on multi-photon direct laser writing, *Opt. Express* **20**(22), 25030–25040 (2012).

- [114] Z. Tomova, N. Liaros, S. A. Gutierrez Razo, S. M. Wolf, J. T. Fourkas, In situ measurement of the effective nonlinear absorption order in multiphoton photoresists, *Laser Photonics Rev.* **10**(5), 849–854 (2016).
- [115] A. Jandyal, I. Chaturvedi, I. Wazir, A. Raina, M. I. Ul Haq, 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0, *Sustainable Oper. Comput.* **3**, 33–42 (2022).
- [116] B. Regassa Hunde, A. Debebe Woldeyohannes, Future prospects of computer-aided design (CAD) – A review from the perspective of artificial intelligence (AI), extended reality, and 3D printing, *Results Eng.* **14**, 100478 (2022).
- [117] A. Haleem, M. Javaid, R. P. Singh, S. Rab, R. Suman, L. Kumar, I. H. Khan, Exploring the potential of 3D scanning in Industry 4.0: An overview, *Int. J. Cognit. Comput. Eng.* **3**, 161–171 (2022).
- [118] C. M. Thakar, S. S. Parkhe, A. Jain, K. Phasinam, G. Murugesan, R. J. M. Ventayen, 3d Printing: Basic principles and applications, *Mater. Today: Proc.* **51**, 842–849 (2022).
- [119] D. Khorsandi, A. Fahimipour, P. Abasian, S. S. Saber, M. Seyedi, S. Ghanavati, A. Ahmad, et al., 3D and 4D printing in dentistry and maxillofacial surgery: Printing techniques, materials, and applications, *Acta Biomater.* **122**, 26–49 (2021).
- [120] D. Tachibana, K. Matsubara, R. Matsuda, T. Furukawa, S. Maruo, Y. Tanaka, O. Fuchiwaki, H. Ota, 3D Helical Micromixer Fabricated by Micro Lost-Wax Casting, *Adv. Mater. Technol.* **5**(1), 1900794 (2020).
- [121] F. Bertacchini, E. Bilotta, F. Demarco, P. Pantano, C. Scuro, Multi-objective optimization and rapid prototyping for jewelry industry: methodologies and case studies, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **112**(9), 2943–2959 (2021).
- [122] X. Kuang, D. J. Roach, J. Wu, C. M. Hamel, Z. Ding, T. Wang, M. L. Dunn, H. J. Qi, *Advances in 4D Printing: Materials and Applications*, *Adv. Funct. Mater.* **29**(2), 1–23 (2019).
- [123] Q. Ge, A. H. Sakhaei, H. Lee, C. K. Dunn, N. X. Fang, M. L. Dunn, Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers, *Sci. Rep.* **6**, 1–11 (2016).
- [124] M. Zarek, M. Layani, I. Cooperstein, E. Sachyani, D. Cohn, S. Magdassi, 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices, *Adv. Mater.* **28**(22), 4449–4454 (2016).
- [125] X. Kuang, K. Chen, C. K. Dunn, J. Wu, V. C. Li, H. J. Qi, 3D Printing of Highly Stretchable, Shape-Memory, and Self-Healing Elastomer toward Novel 4D Printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10**(8), 7381–7388 (2018).

- [126] J. M. Boothby, T. H. Ware, Dual-responsive, shape-switching bilayers enabled by liquid crystal elastomers, *Soft Matter* **13**(24), 4349–4356 (2017).
- [127] C. Delaney, J. Qian, X. Zhang, R. Potyrailo, A. L. Bradley, L. Florea, Direct laser writing of vapour-responsive photonic arrays, *J. Mater. Chem. C* **9**(35), 11674–11678 (2021).
- [128] P. I. Dietrich, M. Blaicher, I. Reuter, M. Billah, T. Hoose, A. Hofmann, C. Caer, et al., In situ 3D nanoprinting of free-form coupling elements for hybrid photonic integration, *Nat. Photonics* **12**(4), 241–247 (2018).
- [129] M. Blaicher, M. R. Billah, J. Kemal, T. Hoose, P. Marin-Palomo, A. Hofmann, Y. Kutuvantavida, et al., Hybrid multi-chip assembly of optical communication engines by in situ 3D nano-lithography, *Light Sci. Appl.* **9**(1), 1–11 (2020).
- [130] J. Li, S. Thiele, B. C. Quirk, R. W. Kirk, J. W. Verjans, E. Akers, C. A. Bursill, et al., Ultrathin monolithic 3D printed optical coherence tomography endoscopy for preclinical and clinical use, *Light Sci. Appl.* **9**(1), 1–10 (2020).
- [131] C. Leng Lay, C. Sher Lin Koh, Y. Hong Lee, G. Chuong Phan-Quang, H. Yi Fan Sim, S. Xuan Leong, X. Han, I. Yee Phang, X. Yi Ling, Two-Photon-Assisted Polymerization and Reduction: Emerging Formulations and Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**(9), 10061–10079 (2020).
- [132] D. Martella, S. Nocentini, D. Nuzhdin, C. Parmeggiani, D. S. Wiersma, D. Martella, S. Nocentini, D. Nuzhdin, C. Parmeggiani, D. S. Wiersma, Photonic Microhand with Autonomous Action, *Adv. Mater.* **29**(42), 1704047 (2017).
- [133] Z.-C. Ma, Y.-L. Zhang, B. Han, Q.-D. Chen, H.-B. Sun, Femtosecond-Laser Direct Writing of Metallic Micro/Nanostructures: From Fabrication Strategies to Future Applications, *Small Methods* **2**(7), 1700413 (2018).
- [134] S. Maddox, M. Afshar-Mohajer, M. Zou, Digitization, replication, and modification of physical surfaces using two-photon lithography, *J. Manuf. Process.* **54**, 180–189 (2020).
- [135] J. F. Busche, G. Starke, S. Knickmeier, A. Dietzel, Controllable dry adhesion based on two-photon polymerization and replication molding for space debris removal, *Micro and Nano Eng.* **7**, 100052 (2020).
- [136] G. Balčas, M. Malinauskas, M. Farsari, S. Juodkazis, G. Balčas, M. Malinauskas, S. Juodkazis, Fabrication of Glass-Ceramic 3D Micro-Optics by Combining Laser Lithography and Calcination, *Adv. Funct. Mater.* 2215230 (2023).

- [137] D. Gailevicius, R. Zvirblis, K. Galvanauskas, G. Bataviciute, M. Malinauskas, Calcination-Enhanced Laser-Induced Damage Threshold of 3D Micro-Optics Made with Laser Multi-Photon Lithography, *Photonics* **10**(5), 597 (2023).
- [138] C. Greant, B. Van Durme, J. Van Hoorick, S. Van Vlierberghe, Multiphoton Lithography as a Promising Tool for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.* 2212641 (2023).
- [139] B. S. Calin, I. A. Paun, A Review on Stimuli-Actuated 3D Micro/Nanostructures for Tissue Engineering and the Potential of Laser-Direct Writing via Two-Photon Polymerization for Structure Fabrication, *Int. J. Mol. Sci.* **23**(22), 14270 (2022).
- [140] Y. Yuan, L. Chen, Z. Shi, J. Chen, Micro/Nanoarchitectonics of 3D Printed Scaffolds with Excellent Biocompatibility Prepared Using Femtosecond Laser Two-Photon Polymerization for Tissue Engineering Applications, *Nanomaterials* **12**(3), 391 (2022).
- [141] A. Sharaf, B. Roos, R. Timmerman, G. J. Kremers, J. J. Bajramovic, A. Accardo, Two-Photon Polymerization of 2.5D and 3D Microstructures Fostering a Ramified Resting Phenotype in Primary Microglia, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **10**, 1105 (2022).
- [142] T. Abele, T. Messer, K. Jahnke, M. Hippler, M. Bastmeyer, M. Wegener, K. Göpfrich, et al., Two-Photon 3D Laser Printing Inside Synthetic Cells, *Adv. Mater.* **34**(6), 2106709 (2022).
- [143] G. Kenanakis, A. Xomalis, A. Selimis, M. Vamvakaki, M. Farsari, M. Kafesaki, C. M. Soukoulis, E. N. Economou, Three-Dimensional Infrared Metamaterial with Asymmetric Transmission, *ACS Photonics* **2**, 27 (2015).
- [144] J. Maciulaitis, S. Rekštytė, M. Bratchikov, R. Gudas, M. Malinauskas, A. Počkevičius, A. Usas, et al., Customization of direct laser lithography-based 3D scaffolds for optimized in vivo outcome, *Appl. Surf. Sci.* **487**, 692–702 (2019).
- [145] P. Kunwar, Z. Xiong, Y. Zhu, H. Li, A. Filip, P. Soman, Hybrid Laser Printing of 3D, Multiscale, Multimaterial Hydrogel Structures, *Adv. Opt. Mater.* **7**(21), 1900656 (2019).
- [146] O. N. Rosmej, M. Gyrdymov, M. M. Günther, N. E. Andreev, P. Tavana, P. Neumayer, S. Zähler, et al., High-current laser-driven beams of relativistic electrons for high energy density research, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **62**(11), 115024 (2020).
- [147] M. Cipriani, S. Y. Gus'kov, F. Consoli, R. De Angelis, A. A. Rupasov, P. Andreoli, G. Cristofari, G. Di Giorgio, M. Salvadori, Time-dependent measurement of high-power laser light reflection by low-Z foam plasma, *High Power Laser Sci. Eng.* **9**(e40), 14 (2021).

- [148] T. Wiste, O. Maliuk, V. Tikhonchuk, T. Lastovicka, J. Homola, K. Chadt, S. Weber, Additive manufactured foam targets for experiments on high-power laser-matter interaction, *J. Appl. Phys.* **133**(4), 043101 (2023).
- [149] H. Gong, B. P. Bickham, A. T. Woolley, G. P. Nordin, Custom 3D printer and resin for  $18\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  microfluidic flow channels, *Lab Chip* **17**(17), 2899–2909 (2017).
- [150] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, H. Misawa, Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist, *Nanotechnology* **16**(6), 846–849 (2005).
- [151] W. A. Joye, E. Mandel, New Features of SAOImage DS9, in H. E. Payne, R. I. Jedrzejewski, R. N. Hook (eds.), *Proc. Astronomical Data Analysis Software and Systems XII* (2003), **295**, 489.
- [152] D. Gailevičius, V. Padolskytė, L. Mikoliūnaitė, S. Šakirzanovas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Additive-manufacturing of 3D glass-ceramics down to nanoscale resolution, *Nanoscale Horiz.* **4**(3), 647–651 (2019).
- [153] J. Zhu, Y. Chen, S. Xie, L. Zhang, C. Wang, R. Tai, Nanofabrication of 30 nm Au zone plates by e-beam lithography and pulse voltage electroplating for soft x-ray imaging, *Microelectron. Eng.* **225**, 111254 (2020).
- [154] E. Yang, S. Miao, J. Zhong, Z. Zhang, D. K. Mills, L. G. Zhang, Bio-Based Polymers for 3D Printing of Bioscaffolds, *Polym. Rev.* **58**(4), 668–687 (2018).
- [155] Z. Yang, S. Peng, Z. Wang, J. T. Miao, L. Zheng, L. Wu, Z. Weng, UV-Curable, Low-Viscosity Resin with a High Silica Filler Content for Preparing Ultrastiff, 3D-Printed Molds, *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**(4), 2636–2647 (2022).
- [156] M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas, Photoinitiator Free Resins Composed of Plant-Derived Monomers for the Optical  $\mu$ -3D Printing of Thermosets, *Polymers* **11**(1), 116 (2019).



## GYVENIMO APRAŠYMAS

**Vardas:** Edvinas  
**Pavardė:** Skliutas  
**Gimimo data:** 1993-11-11  
**Gimimo vieta:** Varėna, Lietuva  
**El. paštas:** edvinas.skliutas(eta)gmail.com

### **Išsilavinimas:**

2001–2011 Perlojos pagrindinė mokykla  
2011–2013 Merkinės Vinco Krėvės gimnazija  
2013–2017 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas  
*Bakalauro kvalifikacinis laipsnis.*  
2017–2019 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas  
*Magistro kvalifikacinis laipsnis, Magna Cum Laude.*  
2019–2023 Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas,  
*Doktorantūra.*

### **Profesinė veikla:**

2017–2018 Inžinierius, Vilniaus universitetas  
2019–2022 Jaunesnysis mokslo darbuotojas, Vilniaus universitetas  
2019–dabar Jaunesnysis asistentas, Vilniaus universitetas

### **Praktika:**

2022-10-04–18 FORTH-HELLAS tyrimų institutas (Graikija)

### **Pasižymėjimai:**

Stipendijos Lietuvos mokslo tarybos parama už studijų pasiekimus  
2021 metais ir 2022 metais

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt),  
[www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 20 egz.