

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Mangirdas Malinauskas

**TRIMAČIŲ FUNKCINIŲ MIKRO- IR NANODARINIŲ
FORMAVIMAS LAZERINĖS DAUGIAFOTONĖS
POLIMERIZACIJOS BŪDU**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2010

Disertacija rengta 2006 – 2010 metais Vilniaus universitete. Dalis eksperimentų buvo atlikta Hanoverio lazerių centre (*LZH*, Hanoveris, Vokietija) ir *FORTH* institute (Heraklionas, Kreta, Graikija).

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Roaldas Gadonas (*Vilniaus universitetas*, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Konsultantai:

Prof. dr. Saulius Juodkasis (*Svinburno technologijos universitetas*, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Dr. Maria Farsari (*FORTH institutas*, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslų krypties taryboje:

Doktorantūros komitetas:

Pirmininkas:

Prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

(*Vilniaus universitetas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Nariai:

Prof. habil. dr. Algirdas Audzijonis

(*Vilniaus pedagoginis universitetas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Prof. habil. dr. Juozas Vidas Gražulevičius

(*Kauno technologijos universitetas*, fiziniai mokslai, chemija - 03P)

Prof. habil. dr. Gytis Juška

(*Vilniaus universitetas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Dr. Edmundas Širmulis

(*Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Oponentai:

Prof. habil. dr. Jurgis Babonas

(*Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkų fizikos institutas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Dr. Justinas Čeponkus

(*Vilniaus universitetas*, fiziniai mokslai, fizika - 02P)

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2010 m. gruodžio 21 d. 14 val. Vilniaus universiteto Fizikos fakultete, 510 auditorijoje.
Adresas: Saulėtekio 9, LT-10222, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2010 lapkričio ___d. Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto bibliotekoje.

VILNIUS UNIVERSITY

Mangirdas Malinauskas

**FABRICATION OF FUNCTIONAL *3D*
MICRO/NANOSTRUCTURES BY LASER
MULTIPHOTON POLYMERIZATION TECHNIQUE**

Doctoral dissertation
Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius 2010

The doctoral dissertation was prepared during 2006 – 2010 in Vilnius University. Part of the experiments were done in Hannover Laser Center (*LZH*, Hannover, Germany) and Foundation for Research and Technology Hellas (*FORTH*, Heraklion, Crete, Greece).

Scientific supervisor:

Prof. Dr. Roaldas Gadonas (*Vilnius University*, Physical sciences, Physics – 02P)

Scientific advisors:

Prof. Dr. Saulius Juodkazis (*Swinburne University of Technology*, Physical Sciences, Physics – 02P).

Dr. Maria Farsari (*FORTH institute*, Physical Sciences, Physics – 02P).

Doctoral committee:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Valdas Sirutkaitis

(*Vilnius University*, Physical sciences, Physics - 02P)

Members:

Prof. habil. Dr. Algirdas Audzijonis

(*Vilnius Pedagogical University*, Physical Sciences, Physics - 02P)

Prof. Habil. Dr. Juozas Vidas Gražulevičius

(*Kaunas Technological University*, Physical sciences, Chemistry - 03P)

Prof. Habil. Dr. Gytis Juška

(*Vilnius University*, Physical sciences, Physics - 02P)

Dr. Edmundas Širmulis

(*Center for Physical Sciences and Technology, Semiconductor Physics Institute*, Physical sciences, Physics - 02P)

Opponents:

Prof. Habil. Dr. Jurgis Babonas

(*Center for Physical Sciences and Technology, Semiconductor Physics Institute* Physical sciences, Physics - 02P)

Dr. Justinas Čeponkus

(*Vilnius University*, Physical sciences, Physics - 02P)

The dissertation will be defended under open consideration in the Council of Physics on the 21st of December, 2010, 2 p.m. at the Faculty of Physics of Vilnius University, room 510. Address: Saulėtekio ave. 9, LT - 10222, Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on the ___ of November, 2010. The dissertation is available at Vilnius University Library.

1 ĮVADAS

Prieš dešimtmetį pirmąkart pademonstruotas trimačių submikrometrinių darinių formavimas lazerinės daugiafotonės polimerizacijos (*LDP*) būdu dabar jau plačiai taikomas sparčiai fotonikos, mikrooptikos, mikromechanikos, mikrofluidikos bei dirbtinių karkasų, metamedžiagų ir plazmonikos elementų prototipų gamybai [1, 2, 3, 4, 5]. *LDP* formavimo technologija išsiskiria lankstumu, leidžiančiu formuoti bet kokios formos mikrodarinius bei lengvai keisti jų geometriją, bei aukšta erdvine skyra. Tai pasiekama didelės smailinės galios regimojo arba artimojo infraraudonojo spektrinio ruožo pluoštą aštriai fokusuojant skaidraus fotopolimero tūryje ir dėl didelio laikinio bei erdvinio fotonų tankio lokaliai inicijuojant netiesinę šviesos ir medžiagos sąveiką. Tolimesnių fotocheminių vyksmų sąlygotas negrįžtamas medžiagos savybių pasikeitimas yra slenkstinis procesas, reikalaujantis minimalių pradinių sąlygų reaktyvių molekulių koncentracijos požiūriu. Tokiu būdu derinant šviesos intensyvumą lazerio pluoštu galima formuoti subdifracinių erdvinių matmenų (iki $\lambda/30$) fotomodifikuotas sritis [6, 7, 8]. Netiesinės šviesos ir medžiagos sąveikos sąlygotas procesas fotoiniciatoriaus molekulę paverčia radikalų, kuris pradeda grandininę polimerizacijos reakciją. Po ekspozicijos fotopolimerą užmerkus į organinį tirpiklį neeksponuota sritis yra nuplaunama. Tolydžiai keičiant bandinio arba pluošto židinio padėtį, patalpiui galima formuoti erdvinius mikro- ir nanodarinius atkartojama subdifracine erdvine skyra.

2 MOTYVACIJA, DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Turėdama milžinišką taikymų potencialą formuojant trimačius mikro- ir nanodarinius, *LDP* technologija yra vis dar ankstyvos brandos stadijoje tiek formavimo technologinių galimybių, tiek praktinio taikymo požiūriu. Norint išplėsti panaudojimo galimybes yra reikalingas lazerinio šaltinio ir ekspozicijos, bandinio pozicionavimo ir/ar pluošto valdymo, fotojautrios medžiagos atsako ir savybių bei ryškinimo ir papildomo *UV* fiksavimo sąlygų tobulinimas. Siekiant realizuoti technologijos potencialą reikalinga įvairių sričių (optinių ir lazerinių technologijų bei chemijos ir medžiagotyros specialistų) kompetencija bei įdirbis. Tik jų sinergetinė veikla ilgainiui įgalins tiesiogiai formuoti trimačius darinius < 100 nm erdvine skiriamąja geba. Be to, technologija turi būti optimizuota kiekvienam konkrečiam taikymo atvejui [9, 10, 11, 12, 13]. Prieš keturis metus disertaciniame darbe pateikiamų tyrimų pradžioje praktiškai tebuvo galima gauti komercinius fotopolimerus ir juos struktūrizuoti naudojant dėl istorinių priežasčių tuo metu labiausiai paplitusius femtosekundinius *Ti:safyro* lazerius. Šio tyrimo pradžioje mokslinėse laboratorijose jau buvo pradėti naudoti femtosekundiniai lazeriai, veikiantys kitų lazerinių terpių pagrindu, įgalinantys didesnius sustiprintų impulsų pasikartojimo dažnius bei pasikartojimo dažnio derinimą. Šios lazerinės sistemos atrodė perspektyvios technologiniams taikymams visų pirma tuo, kad generuoja sustiprintus impulsus, o jų bangos ilgis taip pat gali būti derinamas. Tai skatino ir sudarė sąlygas detaliau ištirti formavimo technologijai svarbias šviesos ir medžiagos sąveikas bei šias žinias pritaikyti technologijos vystymui. Lygiagrečiai kitose mokslinėse laboratorijose buvo sintetinės ir tiriamos naujos šviesai jautrios medžiagos su savybėmis, tinkamomis funkcinių darinių formavimui. Keičiant organinių ir neorganinių junginių mišinio komponentų prigimtį ir kiekius fotojautrioje terpėje galima gauti norimų optinių, mechaninių ar kitų savybių medžiagas [14, 15]. Visos šios aplinkybės skatino doktorantūros projekto metu tirti įvairių ultratrumpų impulsų lazerių spinduliuotės poveikį, sąlygojantį medžiagos fotocheminę modifikaciją bei atrinkti tinkamas medžiagas trimačių funkcinių mikrodarinių formavimui, kas iki šiol išsamiai tirta nebuvo. Nuo pat pirmos *LDP* technologijos demonstracijos ji plačiau taikyta trimačių fotoninių kristalų prototipavimui. Šiuo metu daug dirbama siekiant išplėsti šios technologijos taikymus plazmonikoje ir metamedžiagų gamybos galimybių tyrimuose. Tačiau kitose perspektyviose taikymo srityse darbo pradžioje nebuvo išsamesnių publikuotų tyrimų. Viena iš jų yra mikrooptikos elementų formavimas, kur dėl technologijos lankstumo galima ne tik mažų norimų matmenų ir formos elementų gamyba, bet ir vairių funkcijų integravimas viename elemente. Tokių elementų poreikis yra optinių ryšių technologijose, mikrofluidinių lustų laboratorijose ir kitur. Kita perspektyvi šios technologijos taikymo sritis - bio-

medicina. Užtikrindama didelį formavimo lankstumą trimatėje erdvėje bei galimybę nesunkiai keisti darinio dydį ir geometriją ši technologija taikytina polimerinių karkasų kamieninėms ląstelėms auginti gamyboje. Suformuotų biologiniams taikymams reikalingų karkasų ląstelėms auginti biosutaikumas buvo pademonstruotas tik palyginus mažuose matmenyse ($\sim 100 \mu\text{m}$, kas yra nepakankama realioje biomedicinos ir chirurgijos praktikoje, o tėra principo demonstravimas) *in vitro*, o jų biosutaikumas *in vivo* nebuvo tirtas. Taigi, remiantis tuometine situacija buvo prasminga orientuoti tyrimus sparčiam didelių matmenų mikro- ir nanostruktūrizuotų bandinių formavimui ant įvairių paviršių, naudojant naujos kartos femtosekundinius šviesos šaltinius bei optimizuotą *LDP* sistemą.

Darbo metu buvo spręsti šie uždaviniai:

1) Naujos eksperimentinės trimačių darinių formavimo sistemos aukšto pasikartojimo dažnio femtosekundinio *Yb:KGV* lazerio ir greitaieigės didelės eigos precizines linijinio poslinkio sistemos pagrindu vystymas.

2) Trimačių darinių formavimo erdvines skyros didinimas, tiriant ir pasitelkiant įvairius fizikinius mechanizmus, ieškant tinkamų fotopolimerų bei nustatant optimalius formavimo parametrus.

3) Mikrooptikos elementų formavimas bei suformuotų elementų paviršių šurkštumo tyrimas, siekiant nustatyti technologijos tinkamumą mikrooptinių elementų gamybai.

4) Polimerinių karkasų skirtų ląstelėms auginti formavimo iš biosutaikomų ir bioskaidžių medžiagų tyrimas, medžiagų ir karkasų biosutaikomumo *in vitro* ir *in vivo* nustatymas.

3 NAUJUMAS

Daugiafotonės polimerizacijos technologija dėl savo aukštos erdvinės darinių formavimo skyros ir galimybės tiesiogiai formuoti trimačius mikrodarinius yra patraukli moksliniams ir pramoniniams taikymams fotonikoje, mikrooptikoje, mikromechanikoje, mikrofluidikoje bei audinių inžinerijoje [16, 17, 18, 19]. Nors pastaruoju metu rinkoje jau atsirado komercinių formavimo sistemų pasiūla, technologijos naujumas, nuoseklus (pataškinis) rašymas ir mikrodarinių formavimui tinkamų medžiagų stygius dar neleidžia jos taikyti masinei gamybai. Norint padidinti erdvinę formavimo skyrą reikalinga tinkamai parinkti ne tik lazerinį šviesos šaltinį, bet ir suprasti, prognozuoti bei valdyti medžiagos atsaką. Plačiai paplitę fotopolimerai ir fotorezistai, naudojami *UV* ir elektronų pluošto bei nanoįspaudų litografijoje, toli gražu nėra tinkamiausios medžiagos daugiafotoniam trimačių nanodarinių formavimui. Prieš kelis metus pasiūlyti hibridiniai organiniai-neorganiniai fotopolimerai, turintys metalo alkoksidų priemaišų, yra perspektyvios medžiagos tokiems taikymams [20]. Jų privalumas yra galimybė derinti fotopolimero savybes keičiant organinės ir neorganinės prigimties junginių prigimtį ar jų santykį mišinyje. Tačiau dar daug tyrimų turi būti atlikta, kol bus optimizuotos medžiagos, turinčios reikiamas optines, mechanines, chemines ir biologines savybes, svarbias konkrečioms taikymams. Nuoseklus rašymas leidžia lanksčiai ir greitai keisti norimo suformuoti prototipinio mikrodarinio geometriją ar mastelį, tačiau yra nepakankamai našus norint gaminti didelius tokių mikroobjektų masyvus, pvz., mikrolęšių masyvus arba gardeles ląstelėms auginti. Problemą siūloma spręsti keliais būdais. Vienas jų – lazerinė daugiafotonė interferencinė litografija, – kuomet galingais femtosekundiniais lazeriais viena ekspozicija įmanoma periodiškai polimerizuoti medžiagą tūryje iki milimetrų plote inicijuojant šimtų nanometrų lokalias periodines fotomodifikuotas sritis [21, 22]. Kita alternatyva yra naudoti daugiapluostį nuoseklų formavimą, kuriuo vienu metu būdu galima formuoti šimtus reikiamų mikrodarinių [23, 24].

Pateikiamų darbe rezultatų naujumas ir aktualumas gali būti apibūdinamas taip:

1) Sukurtas naujas automatizuotas *LDP* technologinis kompleksas derinamo pasikartojimo dažnio femtosekundinio *Yb:KGV* lazerio ir didelės erdvinės eigos precizinės linijinio poslinkio sistemos pagrindu. Parodyta, kad kompleksas įgalina daugelio trimačių funkcinų didelių matmenų trimačių darinių spartų formavimą 200 nm atkartojama erdvine skyra ant įvairių paviršių.

2) Pirmą kartą stebėtas, ištirtas ir paaiškintas savaiminės polimerizacijos reiškinys įvairiuose fotopolimeruose. Jis pasireiškia itin plonų gijų ir membranų (< 100 nm) tarp tvirtų darinio atramų formavimusi. Pademonstruota galimybė valdyti nanogijų ir nanomembranų susidarymą.

3) Atskleistos *LDP* technologijos galimybės formuoti mikrooptikos elementus iš naujos kartos hibridinių fotopolimerų. Pirmą kartą tiesiogiai suformuoti dvifunkciniai integruoti mikrooptikos elementai bei pademonstruotas jų veikimas.

4) Pirmą kartą eksperimentiniais tyrimais ir modeliniais vertinimais parodyta, kad itin aukštos erdvinės skyros darinius galima formuoti pasiekus artimus optinio ardymo slenksčiui intensyvumus lazerio pluošto židinyje daugiafotoniškai inicijuojant elektronų griūtį, kuri gali dominuoti fotopolimeruose. Šio polimerizacijos mechanizmo panaudojimas ateityje atvertų kelius ieškant naujų darinių formavimui tinkamų medžiagų, švitinimo šaltinių bei darinių formavimo sąlygų optimizavimui, siekiant aukštesnės skyros ir darinių kokybės.

4 PRAKTIŅĖ NAUDA

1. Sukurta nauja automatizuota lazerinės daugiafotonės polimerizacijos sistema femtosekundinio didelio pasikartojimo dažnio *Yb:KGV* lazerio (*MGF* „Šviesos konversija“) ir didelio darbinio lauko precizinių pozicionavimo stalų pagrindu, tinkama didelių matmenų trimačių mikrodarinių formavimui (bendradarbiaujant su *UAB* „Altechna“). Ji leidžia sparčiai formuoti iki cm skersinių matmenų polimerinius darinius, išlaikant 200 nm atkartojamą formavimo skyrą.

2. Ištyrus įvairias akrilazines ir hibridines fotojautrias medžiagas buvo nustatyti jų galimi taikymai, įvertinta aukščiausia pasiekama skyra, kitos taikymams svarbios savybės. Aukščiausiai skyrai pasiekti tinkamiausias yra akrilatinis fotopolimeras *AKRE* (pasiekta 100 nm skyra). Dėl mažo traukimosi ir šviesos lūžio rodiklio, artimo stiklui, mikrooptikos ir fotonikos elementų formavimui geriausiai tinka hibridinis fotopolimeras *ORMOSIL* (*SZ2080*, *FORTH*, *Heraklionas*, *Kreta*, *Graikija*). Atlikti ląstelių auginimo tyrimai tyrimai parodė, jog plačiai biomedicinoje naudojamas bioskaidus fotopolimeras *PEG-DA-258* tinka trimačių mikrodarinių formavimui submikrometrine skyra.

3. Išvystyta technologija sėkmingai pritaikyta mikrooptikos elementams formuoti. Ji leidžia lanksčiai gaminti norimos geometrijos mikrolēšius ir sudėtinius (pvz., refrakcinius - difrakcinius) mikrooptikos komponentus. Pademonstruota technologinė galimybė juos formuoti ant šviesolaidžio galo.

4. Bendradarbiaujant su Vilniaus Biochemijos institutu ir Vilniaus universiteto Medicinos fakulteto Širdies chirurgijos centru kuriami polimeriniai karkasai tinkami kamieninėms ląstelėms auginti. Jų biologinis suderinamumas tiriamas *in vitro* auginant ląsteles bei *in vivo* implantuojant karkasus į gyvą organizmą tikintis ateityje polimerinius karkasus panaudoti dirbtinio širdies perikardo sukūrimui.

5 GINAMIEJI TEIGINIAI

I) Sukurtas *LDP* technologinis kompleksas derinamo pasikartojimo dažnio femtosekundinio *Yb:KGV* lazerio ir didelės erdvinės eigos precizinės linijinio poslinkio sistemos pagrindu įgalina spartų daugelio funkcinių didelių skersinių matmenų trimatčių darinių formavimą erdvine skyra siekiančia 100 nm. [25, 26]

II) Formuojant nanodarinius akrilatiniame fotopolimere *AKRE37* tarp darinio fragmentų esant atstumui, mažesniame nei kritinis ($\sim 1 \mu\text{m}$), savaime formuojasi itin plonos gijos arba membranos ($< 100 \text{ nm}$). Jų susidarymą galima valdyti fotochemiškai generuojant lazerio pluoštu žemesnį, nei tiesioginiam lazeriniam rašymui reikalingą, radikalų kiekį. [27]

III) *LDP* technologija tinka sudėtinių mikrooptikos elementų tiesioginiam formavimui, o jų geometriją galima lanksčiai ir tiksliai keisti. [28, 29, 30, 31, 32, 33]

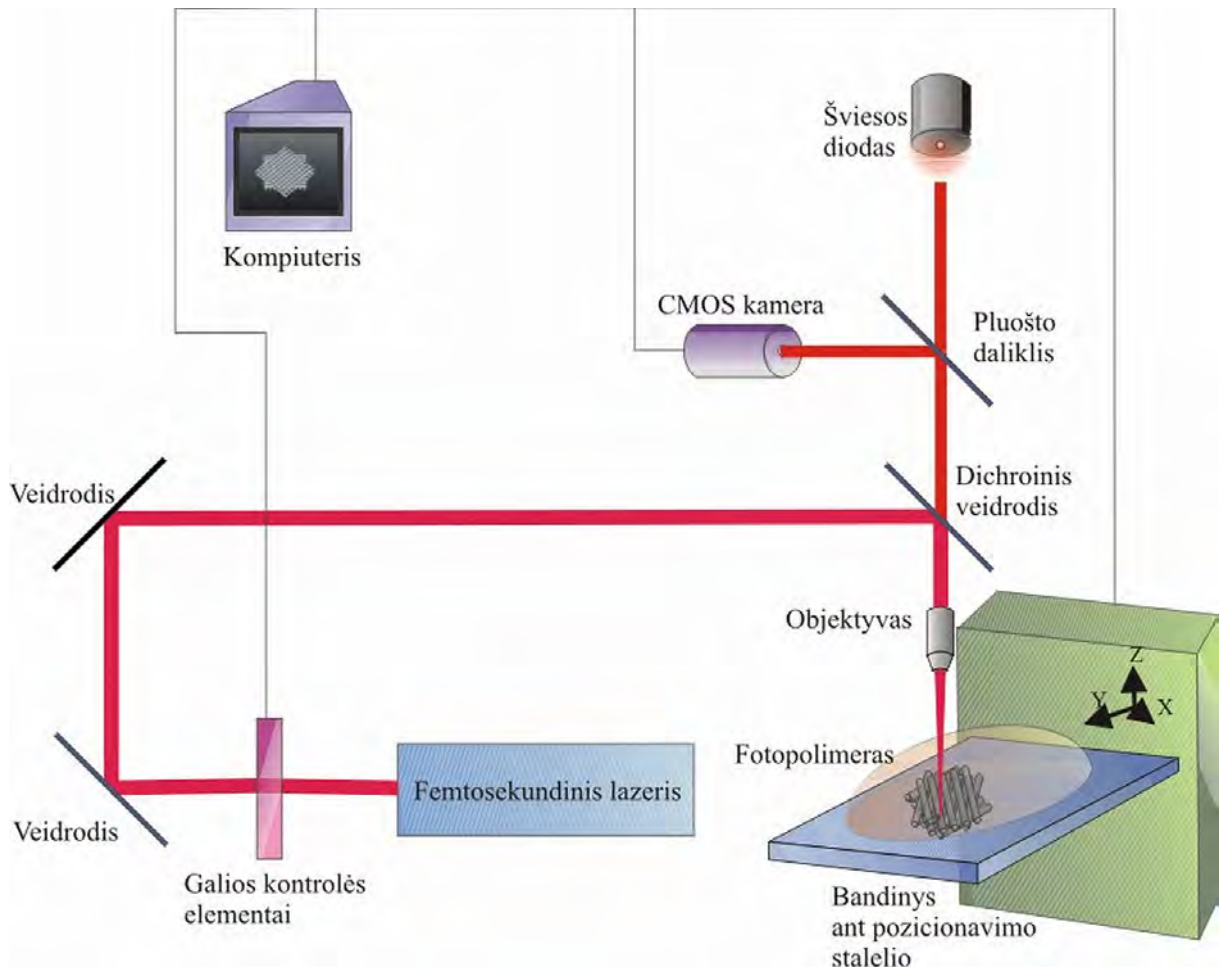
IV) Itin aukštos erdvinės skyros darinius polimeruose galima formuoti daugiafotoniškai inicijuojant elektronų griūtį pasiekus artimus optiniam ardymo slenksčiui intensyvumus aštriai fokusuoto lazerio pluošto židinyje. [34]

V) *LDP* būdu galima formuoti reikiamo porėtumo ir porų dydžio polimerinius karkasus iš bioinertiškų ir bioskaidžių polimerų. Jų biologinis sutaikomumas *in vitro* yra palyginamas su stiklu, o *in vivo* - su chirurginiais siūlais. [35, 36, 37, 38]

6 LAZERINĖ DAUGIAFOTONĖ POLIMERIZACIJA IR TRIMAČIŲ FUNKCINIŲ MIKRO- BEI NANODARINIŲ FORMAVIMAS

Vienas iš būdų, leidžiančių formuoti mikrodarinius, yra tiesioginis lazerinis rašymas. Jis apima grupę metodų, kurių veikimo principas paremtas aštriai sufokusuoto lazerio pluošto poveikiu norimai medžiagai (fotopolimerui, puslaidininkiui, metalui ar keramikai) [39]. Slenkant tokį pluoštą skaidraus fotopolimero tūryje gali būti suformuojamas bet kokios geometrijos trimatis darinys: norimo periodo fotoninis kristalas, reikiamo židinio nuotolio mikrolęšis, tam tikro gylio ir pločio mikrokanalas, ar kiti dariniai. Sudėtingos geometrijos dariniai, tokie kaip mikrooptikos elementai (lęšiai, Frenelio lęšiai), gali būti formuojami ant įvairių paviršių arba tiesiai ant šviesolaidžio galo. Mikro- bei nanokanalai naudojami skysčių savybėms mažuose tūriuose tirti bei cheminėms reakcijoms valdyti. Visi šie elementai gali būti pagaminti naudojant vieną iš aukščiausių erdvinę raišką turinčių tiesioginio lazerinio rašymo metodų - lazerinę daugiafotonę polimerizaciją (*LDP*).

Šis metodas paremtas netiesine šviesos sugertimi, vykstančia veikiant monomerinę medžiagą šviesa. Monomerai yra trumpiausių grandžių molekulės, kurios susijungusios kartu sudaro polimerą. Apšvitintoje srityje vyksta polimerizacijos reakcija - monomerai jungiasi į polimerą. Dėl to įvyksta negrįžtami medžiagos savybių pokitimai tokie kaip pvz. pakinta šviesos lūžio rodiklis, mechaninės (terpė tankėja ir kietėja) ar cheminės savybės (kinta medžiagos tirpumas). Fotopolimerizacijos reakcija vyksta pakopomis - krintančiai šviesai jautraus fotoiniciatoriaus molekulės skyla į dvi molekules, turinčias po nesuporuotą elektroną. Turinti nesuporuotą elektroną molekulė yra chemiškai aktyvi ir jungiasi su monomeru paversdama jį monomeru-radikalu. Grandininė reakcija vyksta toliau, kol du tokie monomerai-radikalai sudaro bendrą jungtį ir susijungia į polimerą. Polimerinis darinys tampa netirpus organiniame tirpiklyje, todėl ryškinimo proceso metu bandinys įmerkiamas į tirpiklio vonią, kurioje šviesa nepaveikta medžiagos dalis yra išplaunama ir lieka tik suformuotas polimerinis darinys. Netiesinė sugertis yra procesas, kuomet veikiant medžiagą šviesa vienu metu yra sugeriami du ar daugiau fotonų, kurių energijų suma atitinka sužadintos būsenos energiją. Kai švitinama femtosekundiniais impulsais (nuo keleto iki šimtų fs (10^{-13} - 10^{-15} s) trukmių), dominuoja daugiafotonė sugertis. Netiesinė sugertis, skirtingai negu tiesinė (vienfotonė), vykstanti išilgai pluošto, yra lokalizuota

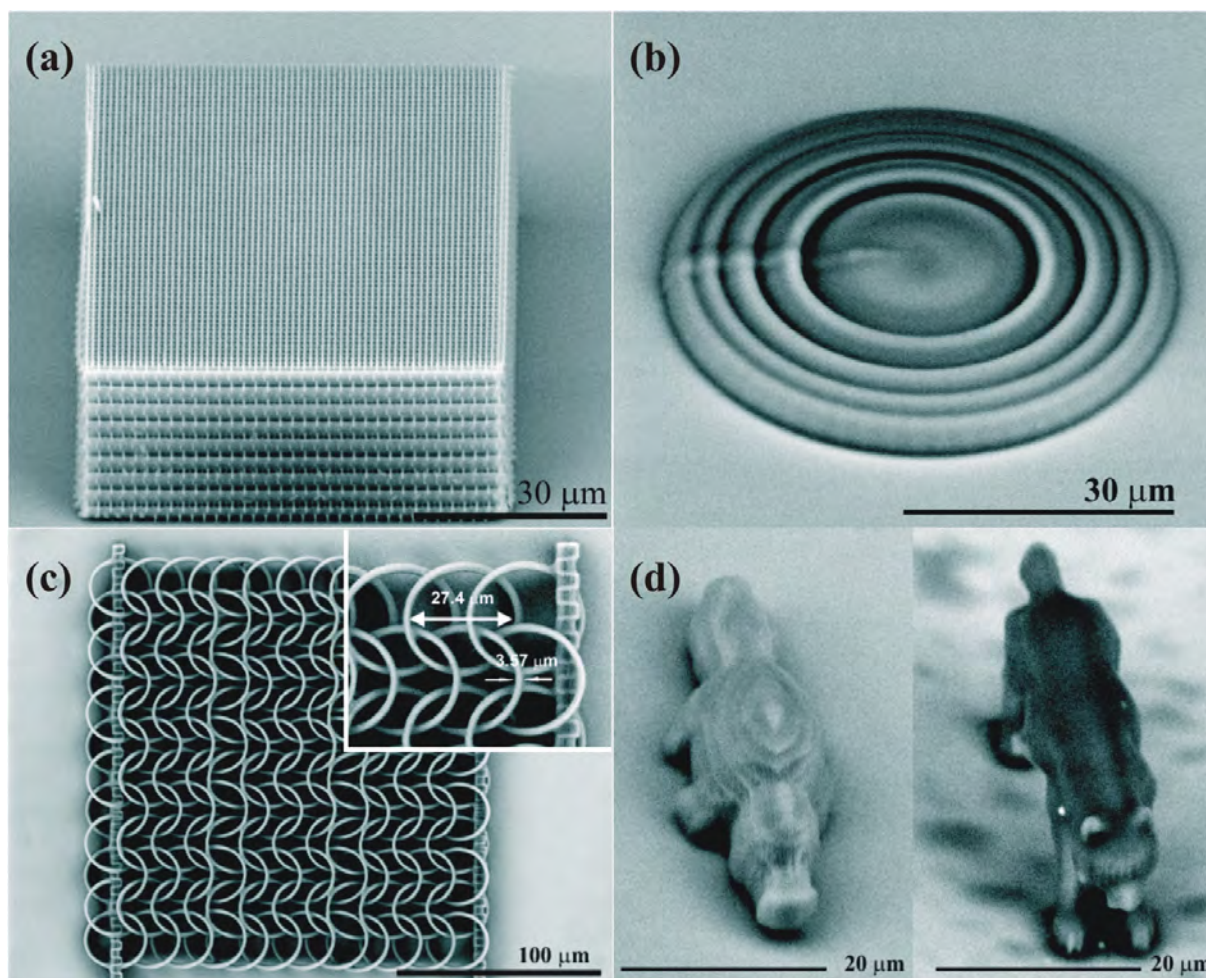


6.1 pav. LDP sistemos schema.

didžiausio intensyvumo srityje, todėl ir medžiaga yra fotomodifikuojama tik mažame tūryje pluošto židinio aplinkoje. Tas tūris yra vadinamas *vokseliu* (angl. volumetric pixel). *Vokselis* yra mažiausias daugiafotonės fotopolimerizacijos trimačio formavimo elemento dydis. Taigi LDP technologija vokselis po vokselio galima formuoti įvairius mikrodarinius iš fotojautrios medžiagos. Fotomodikuotos srities dydis priklauso nuo šviesos intensyvumo ir medžiagos atsako šviesai - intensyvumui vos viršijus slenksčių (mažiausią reikalingą vokseliui susiformuoti), galima pasiekti pačią aukščiausią formavimo raišką (< 100 nm).

Fotojautrios medžiagos, iš kurių gaminami dariniai LDP būdu, pasižymi skirtingomis derinamomis savybėmis: mechaniniu tvirtumu, cheminiu prilipimu (adhezija), traukimusi ryškinant, optiniu skaidrumu, lūžio rodikliu, biosutaikomumu ir bioskaidumu. Fotopolimero sudėtyje taip pat yra fotoiniciatorius - jautri šviesai medžiaga, kurią sužadinus prasideda polimerizacijos reakcija. Legiruojant nanodalelėmis bei maišant medžiagas norimomis proporcijomis galima parinkti norimas fotopolimero savybes, leisiančias optimaliai išnaudoti sistemos galimybes bei suformuoti norimų savybių neiškraipytą (kompiuterinį modelį atitinkantį) darinį.

Šia technologija gaminami įvairūs funkciniai dariniai: fotoniniai kristalai (pvz. $2 \mu\text{m}$ periodo, 400 nm linijos storio (6.2a pav.)), fazinės gardelės, mikroležiai, Frene-



6.2 pav. LDP būdu suformuoti trimačiai mikrodariniai. (a) - fotoninis kristalas, (b) - Frenelio lęšis, (c) - nertinis tinklas, (d) - ančiasnapis ir lūšis.

lio lęšiai, dvifunkciniai optiniai elementai, trimačiai karkasai, skirti ląstelėms auginti. Dvifunkciniai optiniai elementai turi dviejų įprastinių optinių elementų savybes, pvz. fazinės gardelės bei lęšio. Karkasai, ant kurių auginamos ląstelės, gaminami tam tikros formos bei porų dydžio iš biosutaikomų ir bioskaidžių medžiagų. Pasėjus kamienines ląsteles ant karkaso, savo sandara panašaus į kokio nors biologinio audinio tarpląstelinio matrikso skeletą, ląstelės gali ne tik daugintis, bet ir diferencijuotis. Tokiu būdu gali būti užaugintas dirbtinas biologinis audinys arba organas ir taikomas regeneratyvinėje medicinoje. Vienas iš tokių karkasų, suformuotas iš žiedų kaip ir grandininiai šarvai, pasižymi lankstumu ir tvirtumu (6.2c pav.).

Bandinio, iš kurio bus gaminamas trimatis darinys LDP būdu, paruošimas vyksta keliais etapais. Pirmiausia ant dengiamojo stiklelio yra užlašinamas fotopolimero lašas ir, jei reikia, pakaitinamas tam tikroje temperatūroje, kad išgaruotų jame esantis tirpiklis. Tuomet stiklelis su lašu pritvirtinamas ant poslinkio stalų, galinčių judėti nanometriniu tikslumu X, Y ir Z kryptimis. Parinkus objektyvą, lazerio pluoštas yra sufokusuojamas fotopolimere ir slankiojant bandinį trajektorija, užduota programiškai, suformuojamas norimos architektūros darinys. Procesą galima gyvai stebėti kompiuterio ekrane prijungtame prie mikroskopo kameros. Po polimerizacijos bandinys

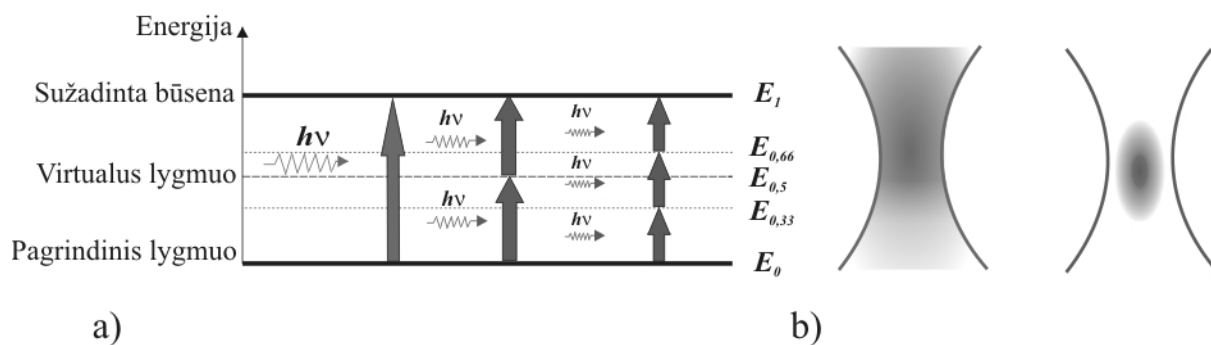
merkiamas į tirpiklį, kuriame yra išryškinamas (išplaunama neapšvitinta medžiagos dalis). Bandiniai po ryškinimo analizuojami optiniu ir elektroniniu ar atominių jėgų mikroskopu, optiniu profilometru.

6.1. Lazerinės daugiafotonės polimerizacijos technologinis kompleksas

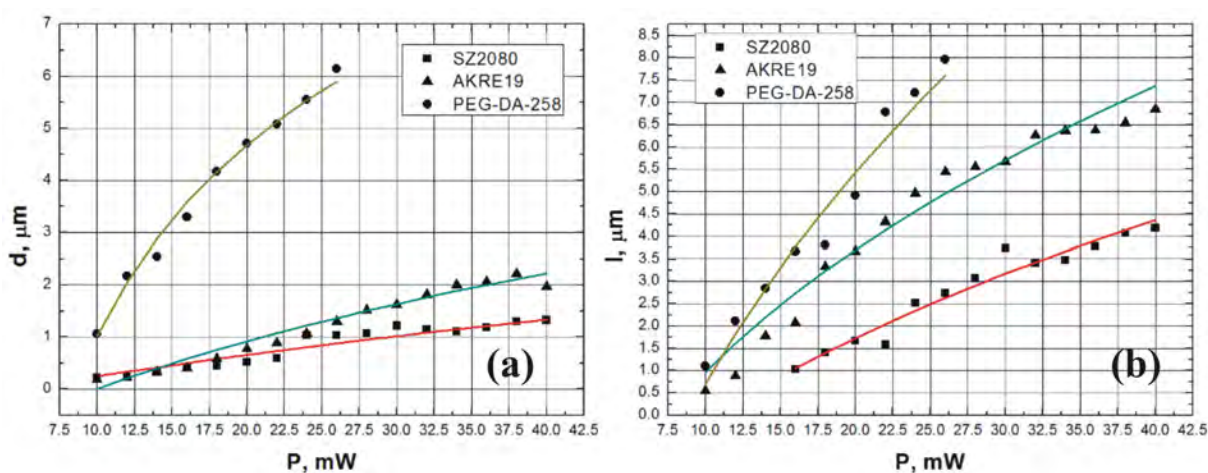
Dvifotonei sugerčiai ir polimerizacijos reakcijai inicijuoti naujoje formavimo sistemoje naudojamas didelio pasikartojimo dažnio femtosekundinis *Yb:KGV* lazeris, generuojantis 1030 nm bangos ilgio iki 6 W vidutinės galios spinduliuotę 1–300 kHz pasikartojimo dažniu (*Pharos, UAB MGF Šviesos konversija*). Darinių formavimui kartais reikia naudoti nesustiprintos femtosekundinio *Yb:KGV* lazerio spinduliuotės antrąją harmoniką (515 nm, 80 MHz). Šiam tikslui lazerio konstrukcijoje numatyta galimybė išvesti visą oscilatoriaus generuojamos spinduliuotę. Naudojant formavimo technologijoje sustiprintą lazerio spinduliuotę paprastai naudojamosi skaitmeninė impulsų išrinkimo sistema, kuri valdoma tiesiogiai „*Aerotech Inc.*“ poslinkio stalų valdikliu. Poslinkio stalams pasiekus reikiamą padėtį skaitmeninis *TTL* impulsas siunčiamas į lazerio impulsų išrinkimo sistemą ir reikiamas impulsas nukreipiamas į formavimo įrenginį. Tokiu būdu naudojant lazerio spinduliuotės skaitmeninį valdymą formavimo metu užtikrinama tikslesnė mikrodarinių forma nei tai galima pasiekti didelio pasikartojimo dažnio lazerių ir lėčiau veikiančių sklendžių pagalba. Be to, lazerio pasikartojimo dažnio varijavimas leidžia parinkti optimalius formavimo parametrus kiekvienam fotopolimerui arba formuojamam dariniui.

Tiksliam bandinio padėties trimatėje erdvėje valdymui formuojant mikrodarinius naudoama precizinė poslinkio sistema linijinių variklių pagrindu. *ALS130-100* ir *ALS130-050* (*Aerotech Inc.*) poslinkio stalai pasižymi didele eiga ($10 \times 10 \times 5 \text{ cm}^3$, X, Y ir Z kryptimis, atitinkamai), dideliu judėjimo greičiu ir aukštu padėties tikslumu (10 nm) nusileidžiančiu tik pjezoelektriniams poslinkio stalams. Deja, pastarųjų eiga dažniausiai tesiekia 50 – 800 μm . Dėl mažos eigos šie poslinkio stalai dažniausiai tvirtinami ant didesnės eigos žingsninių variklių valdomų poslinkio stalų. Tokia sistema sudėtinga bei nėra mechaniškai stabili, jautri vibracijoms. Taip pat, sunku tiksliai išlaikyti poslinkio krypčių statmenumą ir nenukrypti nuo horizontalios plokštumos judant skersinėmis kryptimis. Tai ypatingai svarbu *LDP* technologijoje. Todėl vystant trimačių darinių formavimo eksperimentinę sistemą tiksliam bandinių pozicionavimui buvo pasirinkta *UAB „Altechna“* sukurta trijų koordinačių precizinė poslinkio sistema „*Aerotech Inc.*“ poslinkio stalų pagrindu. Ši sistema sumontuota ant virpesius slopinančio masyvaus (350 kg) granito pagrindo, o judėjimo plokštuma yra išlaikoma dėka tikslios „*Aerotech Inc.*“ stalų konstrukcijos. 10 nm erdvinės pozicionavimo skyros daugeliui taikymų visiškai pakanka.

Viena iš svarbiausių daugiafotonės polimerizacijos technologinės sistemos sudedamųjų dalių yra valdymo programa, valdanti visą formavimo proceso eigą. Dokt. V. Purlio „*Borland Delphi*“ programavimo kalba parašyta programa „*3DPoli*“ pritaikyta naujai darinių formavimo sistemai valdyti. Sukurtoji programa yra universali, leidžianti valdyti įvairius bandinio pozicionavimo įrenginius. Taigi ji sėkmingai gali būti naudojama tiek šioje sistemoje, tiek ir kitose sistemose, kuriose poslinkiui būtų



6.3 pav. Vienfotonė ir daugiafotonė sugertis: (a) vienfotonės ir daugiafotonės sugerties Jablonskio diagramos; (b) sugerties tikimybės skirstinys medžiagoje atitinkamu atveju. Derinant šviesos intensyvumą (fokusavimo sąlygas ir lazerio galią) daugiafotonės sugerties atveju galima keisti fotomodifikuojamos srities erdvinius matmenis.



6.4 pav. Polimerinių darinių formavimo erdvinė skyra: minimalaus elemento *vokselio* plotis (a) ir aukštis (b).

naudojami pjezoelektriniai aktuatoriai ar galvanoskeneriai lazerio spinduliui nukreipti. Galimybė formuoti didelio ploto mikrodarinius buvo išbandyta gaminant didelius fotoninius kristalus ir dirbtinius karkasus ląstelių auginimui, kurie galėtų būti taikomi regeneracinėje medicinoje. Fotoniniams kristalams reikalinga aukšta skyra, o karkasams tai nėra būtina, dėl to šie skirtingi dariniai buvo formuoti naudojant didelės ir mažos skaitinės apertūros objektyvus, pvz. $100\times \text{NA} = 1,4$ ir $8\times \text{NA} = 0,2$. Didelė lazerio spinduliuotės galia ir formavimo greitis ($1 - 10 \text{ mm/s}$) užtikrina didelę šių darinių formavimo spartą. Naudojant šią įrangą sėkmingai pagamintas $5\times 5\times 0,02 \text{ mm}^3$ matmenų fotoninis kristalas ir suformuotas $10\times 10 \text{ mm}^2$ mikrostruktūrinis polimero paviršius ant metalinio padėklo [26, 35, 36].

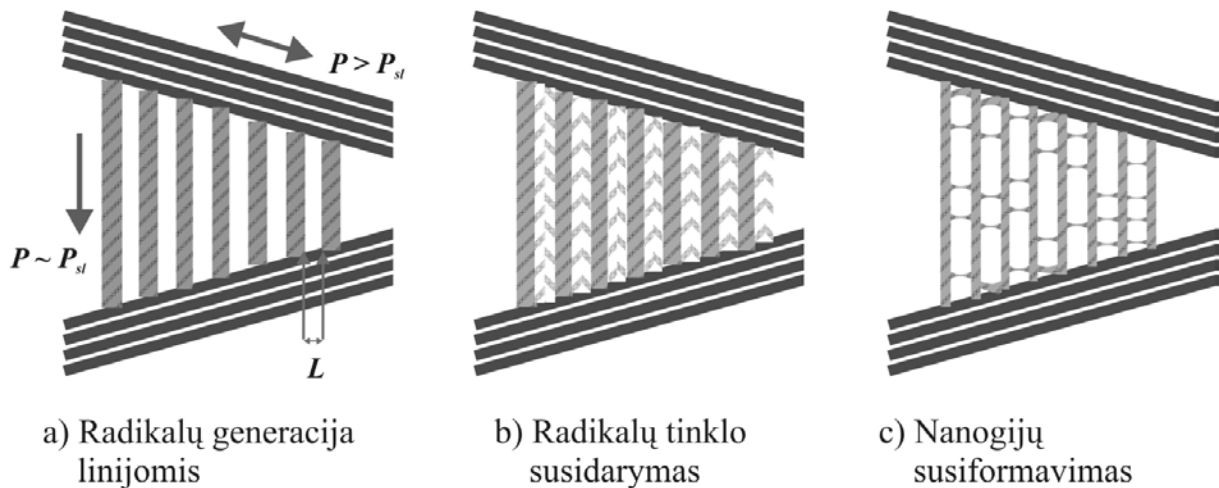
Sukurtoji nauja visiškai automatizuota eksperimentinė trimačių darinių formavimo sistema buvo išbandyta formuojant polimerinius karkasus kamieninių ląstelių auginimui bei itin aukštos formavimo skyros reikalaujančius fotoninius kristalus. Ji užtikrina galimybę nesunkiai keisti formavimo tikslumą, turi bei spartą priklausomai nuo poreikio, o tikslumu nenusileidžia LDP sistemoms, kurių pagrindą sudaro

femtosekundiniai *Ti:Safyro* osciliatoriai ir pjezoelektriniai poslinkio stalai. Ši sistema turi dar neišnaudotas tolimesnio vystymo perspektyvas pasitelkiant parametrinių šviesos stiprintuvų generuojamus derinamo bangos ilgio femtosekundinius impulsus fotopolimerizacijos proceso inicijavimui. Tai leidžia tikėtis, kad artimoje ateityje didelio pasikartojimo dažnio femtosekundinio *Yb:KGV* lazerio pagrindu veikiančių sistemų užtikrinama darinių formavimo skyra galėtų peržengti 100 nm atkartojamos skyros žymą ir ilgainiui tokios sistemos taps gana universaliu įrankiu funkcinių nanodarinių formavimui įvairiems moksliniams ir praktiniams taikymams. Didelės eigos linijiniais varikliais valdomos precizinės poslinkio sistemos kartu su galvanometriniu pluoštų valdymu jau užima dominuojančias pozicijas lazerinio medžiagų mikroapdirbimo srityje ir, kaip rodo šio projekto metu gauti rezultatai, taip pat tenkina trimačių polimerinių darinių lazerinio formavimo pagrindinius technologinius tikslumo, spartos ir kitus parametrus. Manome, kad sukurta sistema pasitarnaus ne tik tolimesniam lazerinio trimačių polimerinių darinių formavimo technologijos vystymui, bet ir visiškai naujas šviesos signalų valdymo mikropasaulyje galimybes atveriančių fotonikos elementų, integruotų funkcinių optoelektroninių lustų, mikrofluidinių sistemų sudedamųjų dalių, naujų optoelektroninių jutiklių kūrimui ir taikymui.

Eksperimentiškai parodyta, kad *LDP* būdu galima formuoti optiškai aktyvius funkcinius mikro- ir nanodarinius, kurių atkartojama skyra siekia 200 nm. Į *ORMOSIL* (*ORGANICALLY MODIFIED SILICA*) klasės *SZ2080*) fotopolimerą galima įmaišyti įvairių organinių dažų (rodamino *6G*, fluoresceino, *DCM LC6500* ir kumarino 152) iki 0,05% koncentracijos (pagal masę), nepaveikiant mikrodarinių formavimo kokybės. Darinių vidinė sandara iširta fluorescencinės skenavimo mikroskopijos metodu ir parodyta, kad organiniai dažai išlieka aktyvūs po darinių suformavimo. Pade-monstruota galimybė taikyti dirbtinius skeletus su organinių dažų priemaiša ląstelių proliferacijos eksperimentams. Suformuotas paskirstyto grįžtamojo ryšio dažų mikrolazerio modelis. Nustatytos priežastys (per maža organinių dažų koncentracija ir nepakankamas jų stabilumas polimerinėje matricoje), ribojančios šio elemento veikimą, pateikti galimi sprendimo būdai.

6.2. Nanogijų ir nanomembranų savaiminė polimerizacija

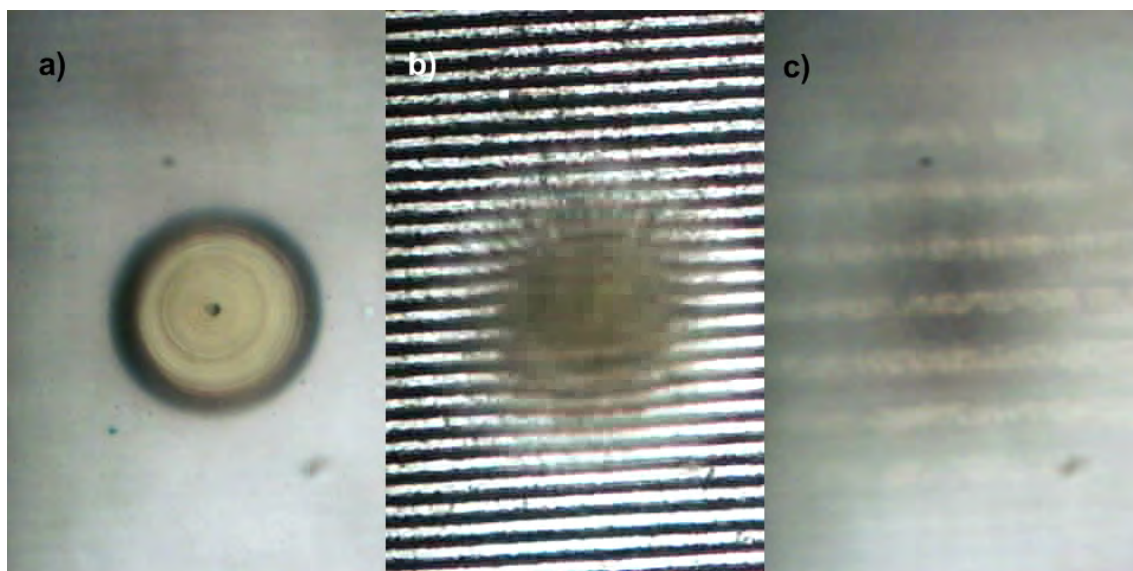
Savaiminė polimerizacija šiame darbe apibrėžiama kaip procesas, kurio metu tam tikromis sąlygomis, esant mažoms radikalų koncentracijoms $\sim C_{sl}$ savaimė susidaro pakankamai tvirtas polimerinis darinys, kuris išlieka po ryškinimo. Artima slenkstinei radikalų koncentracija susidaro srityje aplink polimerinį vokselio centrą. Toje srityje šviesos intensyvumas mažesnis, todėl ir radikalų koncentracija yra mažesnė negu židinyje. Jeigu monomerinė medžiaga apšvitinama mažesnio už slenkstinį intensyvumą šviesa, radikalų koncentracija taip pat neviršija slenkstinės. Dėl difuzijos radikalai sklaidosi visomis kryptimis, pakeliui jungdamiesi su monomerais. Jei susidaręs monomeras-radikalas nesusijungia su kitu makroradikalu, kurio vienas galas yra jau suformuoto darinio (atramos) viduje, tai ryškinimo metu visi tokie monomerais-radikalai, oligomerai ar nedidelės molekulinės masės trumpagrandžiai polimerai yra pašalinami tirpiklio. Tačiau jei artima slenkstinei radikalų koncentracija



6.5 pav. Nanogijų formavimosi valdymas: (a) radikalai generuojami tarp atramų, rašant linijas pluoštu, kurio galia artima slenkstinei P ; (b) radikalų difuzija iš didesnės koncentracijos sričių į neapšvitintas sritis; (c) ryškinimo metu gali susidaryti nanogijos tarp tiesiogiai lazeriu įrašytų linijų. [27]

pasiekiamą srityje, kuri yra arti jau suformuotų tvirtų darinio fragmentų (arčiau negu kritinis atstumas D_{kr}), tai radikalai jungiasi prie tų darinių supančios makroradikalų srities ir savaime sudaro polimerų tinklą. Priklausomai nuo to, kokiam plote, kokiu atstumu nuo atramos ir kaip buvo eksponuojama artimo slenkstiniam intensyvumo šviesa, savaime gali susidaryti nanogijos arba nanomembranos.

Savaiminė polimerizacija dažniausiai pasireiškia kaip gijos pavidalo dariniai [40, 8, 27]. Gijos savaime susidaro tarp tvirtų polimerinių atramų, kai atstumas tarp jų yra mažesnis už kritinį ($D_{kr} \sim 1 \mu\text{m}$). Šiame darbe tiriamas ir aiškinamas ne tik nanogijų (skersmuo $< 100 \text{ nm}$), bet ir nanomembranų (storis $\sim 100 \text{ nm}$) savaiminės polimerizacijos reiškinys akrilatiniame fotopolimere AKRE37. Sufokusuoto femtosekundinio lazerio (80 fs, 800 nm, 80 MHz) pluoštu generuojami radikalai tarp suformuotos "X" pavidalo atramos sienų lazeriu įrašant lygiagrečias linijas (6.5 pav.), kai intensyvumas yra artimas slenkstiniam polimerizacijos intensyvumui. Nustatytos sąlygos (vidutinė lazerio galia ir linijų tankis), reikalingos savaime susiformuojantiems dariniams (nanogijoms ir nanomembranomams) gauti. Pasiūlytas apibendrintasis modelis, nusakantis savaiminės polimerizacijos sąlygas, tokias kaip lazerio šviesos intensyvumas, radikalų koncentracija, darinio tvirtumas ir kritinis atstumas tarp atramų. Šios sąlygos apibūdinamos keturiais kritiniais parametrais: 1) vidutinis lazerio šviesos intensyvumas, reikalingas daugiafotonei sugerčiai sukelti; 2) radikalų koncentracija, reikalinga polimerizacijos reakcijai prasidėti; 3) medžiagos tvirtumas, reikalingas polimerizuotam dariniui išsilaikyti; 4) atstumas tarp atramų, kad trumpagrandžiai polimerai susijungtų su atramomis ir nebūtų pašalinti ryškinimo metu.



6.6 pav. Kietos imersijos mikrolęšio veikimas. Mikrolęšis suformuotas ant objekcinio stiklelio, kuris uždėtas ant gardelės. Pavyzdyje pateikiami mikroskopu gauti skirtingų plokštumų vaizdai: (a) mikrolęšio paviršius (b) gardelės paviršius – įprasto mikroskopo objektyvo veikimas (c) gardelės paviršius stebimas per mikrolęšį. Matomas papildomas 2,3 karto didinimas.

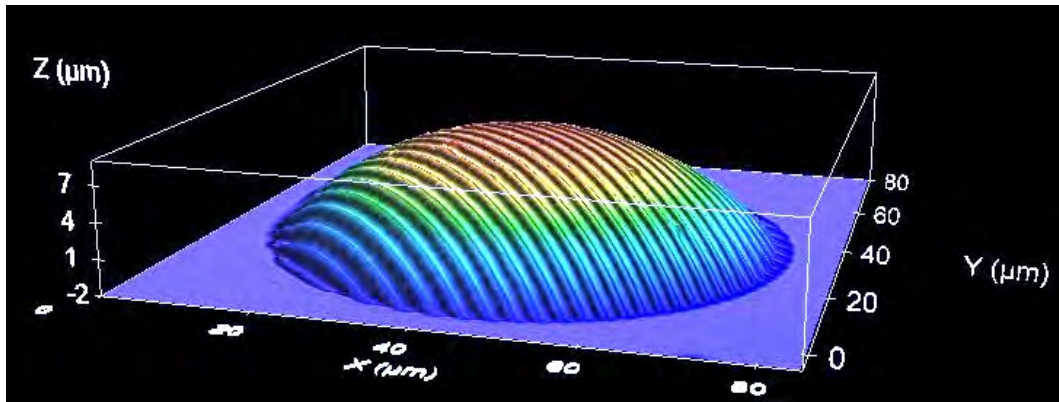
6.3. Sudėtinių mikrooptikos elementų formavimas

Darbo metu buvo formuojami įvairūs sferiniai, asferiniai bei Frenelio mikrolęšiai. Buvo tiriamos tokios jų savybės kaip paviršiaus šiurkštumas ir židinio nuotolis bei galimybė panaudoti vaizdinimui. Nustatyta, jog mikrolęšių skaitinė apertūra gali būti lengvai varijuojama plačiose ribose (0,1 – 0,6). Taigi, jeigu lęšio skersmuo parinktas 20 μm , jo židinio nuotolis gali būti keičiamas nuo 15 μm iki 100 μm . Atkartojamas vidutinis paviršiaus šiurkštumas yra $< 30 \text{ nm}$. Atsižvelgiant į vokselio matmenis ir formavimo metu koreguojant sufokusuoto lazerio pluošto judėjimo bandinyje trajektoriją galima tiksliai formuoti norimos formos mikrolęšius. *LDP* būdu suformuoti mikrolęšiai buvo pritaikyti kaip kietos imersijos lęšiai mikroskopijoje. Kietos imersijos lęšių vadinamas sferinis lęšis, kuris dedamas po mikroskopo objektyvu tam, kad galima būtų padidinti objektyvo didinimą ir skaitinę apertūrą. Pagamintas kietos imersijos lęšis ir jo veikimas pateiktas 6.6pav.

Lengva *LDP* metodais formuojamų mikrodarinių parametrų kaita suteikia galimybę formuoti ne tik sferiškai, bet ir kitaip plokščios bangos frontą iškreipiančius optinius elementus. *LDP* būdu buvo suformuoti keli dvifunkciniai optiniai elementai, kurių viena iš funkcijų yra fokusavimas, o kita gali būti erdvinis ar spektrinis filtravimas.

Vienas iš suformuotų dvifunkcinių optinių elementų - mikrolęšis su fazine gardele (6.7pav.). Lygiagretus šviesos pluoštas, sklindantis pro tokį lęšį yra fokusuojamas sferinio mikrolęšio paviršiaus bei difraguoja dėl periodiškai suformuotų rėžių jame.

Šiame darbe nagrinėjami mikrolęšių formavimo daugifotonės polimerizacijos būdu aspektai, analizuojamos mikrolęšių paviršiaus ir vidinio tūrio polimerizavimo me-



6.7 pav. Mikrolęšio su fazine gardele profilis. Kreivumo spindulys $R = 70 \mu\text{m}$, rėžių plotis $d = 1,2 \mu\text{m}$, aukštis $h = 300 \text{ nm}$, tarpas tarp rėžių $l = 1,2 \mu\text{m}$.

todikos, bei jų nulemti specifiniai formos defektai. Kartu pateikiami šių defektų korekcijos metodai. Darbe didelis dėmesys skiriamas sferinių paviršių formavimui ir įvertinimui, koku tikslumu galime juos formuoti. Aprašomas specialus matematinis modelis skirtas tiksliai formuoti mikrolęšių paviršius vokseliais. Taip pat darbe pateikiami suformuotų mikrolęšių židinio nuotolio ir paviršiaus nelygumų tyrimų rezultatai. Galiausiai aprašomi daugiafotonės polimerizacijos būdu suformuoti dvifunkciniai optiniai elementai ir pateikiamos jų veikimo eksperimentinės demonstracijos. Pasiūlytas ir realizuotas metodas leidžiantis padidinti formavimo našumą iki 300 kartų tiesiogiai lazeriu formuojant tik įšorinį lęšio kiaukutą, o likusį lęšio turį polimerizuojant UV šviesa. Tolimesnis našumo didinimas gali būti įgyvendinamas pasitelkiant nanoįspaudų litografiją, kuri leidžia greitai ir atkartojamai replikuoti mikrodarinius iš norimų medžiagų.

6.4. Fotopolimerizacijos didelio šviesos intensyvumo sąlygomis mechanizmai

Šioje darbo dalyje buvo tiriamas trimačių polimerinių nanodarinių formavimas veikiant didelio intensyvumo (artimo medžiagos optinio ardymo slenksčiui) šviesa. Parodyta, jog šiuo atveju griūtinė jonizacija yra vyraujantis procesas inicijuojantis fotocheminę polimerizacijos reakciją. Aštriai fokusuojant ($NA = 1,4$) ultratrumpus šviesos impulsus (300 fs) pasiekus $\sim \text{TW}/\text{cm}^2$ šviesos intensyvumus yra nutraukiamos cheminės jungtys ir radikalinė polimerizacija vyksta labai lokaliai (skersiniai polimerizuotų sričių matmenys gali siekti $\sim 100 \text{ nm}$). Elektronų generacijos sparta dėl dvifotonės sugerties ir griūtinės jonizacijos yra įvertintos eksperimento sąlygomis. Šiuos skaičiavimus patvirtina tyrimo rezultatai gauti su trimis skirtingo fotojautrumo polimerinėmis medžiagomis. Aukščiausia trimačio struktūrizavimo skyra pasiekta polimere be fotoiniciatoriaus, patvirtinanti prielaidą, jog vyraujantis mechanizmas yra griūtinė jonizacija. Šis rezultatas yra svarbus optimizuojant medžiagų savybes ir ekspozicijos sąlygas siekiant aukščiausios trimatės erdvinės formavimo skyros.

6.1 lentelė. Įvairių formavimo režimų kokybinis palyginimas *SZ2080* polimere su įvairiais fotoiniciatoriais švitinant 1030 nm bangos ilgio ir 300 fs trukmės impulsais kai objektyvo skaitinė apertūra $NA = 1.4$ ir bandinio transliavimo greitis $100 \mu\text{m/s}$ [34].

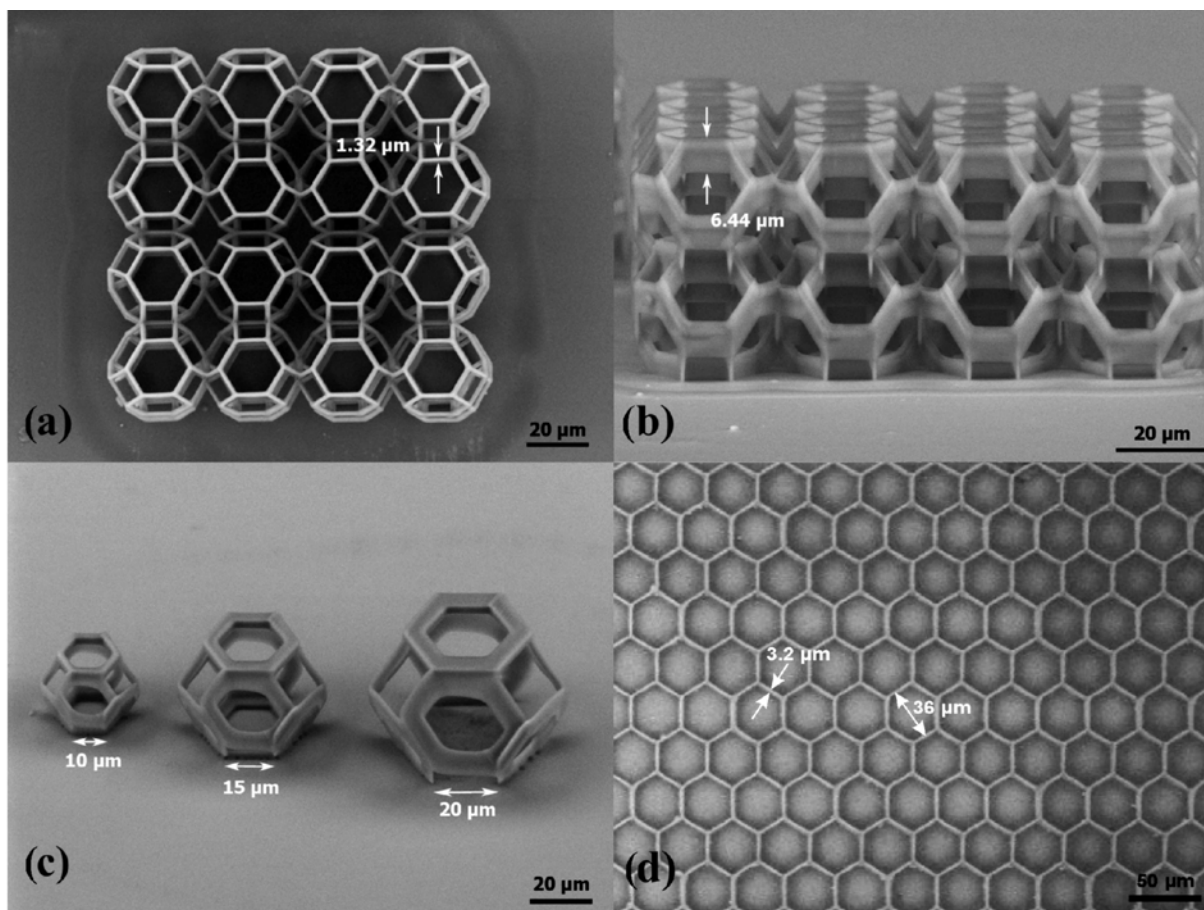
Stebimas reiškinys:	<i>SZ2080</i>	<i>SZ2080</i> + <i>Irg.1wt%</i>	<i>SZ2080</i> + <i>Bis.1wt%</i>
Polimerizacijos atsiradimas (formavimo slenkstis), nJ (TW/cm ²)	14 (12.5)	5 (4.5)	4 (3.6)
Kokybiška/atkartojama polimerizacija, nJ (TW/cm ²)	16 (14.4)	7 (6.3)	5 (4.5)
Optinis ardyimas, (pramušimo slenkstis), nJ (TW/cm ²)	17 (15.2)	12 (10.8)	12 (10.8)
Nevaldomas polimerizacija (virimas, abliacija, degimas), nJ (TW/cm ²)	18 (16.1)	18 (16.1)	17 (15.2)

6.5. Polimerinių karkasų kamieninių ląstelių auginimui formavimas ir tyrimas

Ligoms ar traumoms gydyti yra didelis dirbtinių audinių pakeisti pažeistus ar susidėvėjusius audinius, poreikis, kurie galėtų būti implantuojami į pacientą. Valdoma autologinių kamieninių ląstelių diferenciacija yra laikoma viena perspektyviausių būdų tokiems audiniams sukurti. Yra žinoma, jog kamieninių ląstelių diferenciacija priklauso nuo ekstraląstelinio matrikso formos, hidrofiliškumo bei kitų savybių. Todėl *LDP* imta taikyti audinių inžinerijos tyrimuose. Naudojant šią technologiją gali būti gaminami dirbtiniai skeletai, kurie tarnautų kaip karkasas kontroliuojamai augančiom kamieninėm ląstelėm. Būtent *LDP* atitinka keliamus darinių formavimo skyros reikalavimus bei leidžia naudoti biologiškai sutaikomas medžiagas. Naudojant šiuolaikines biomedicinos technologijas, tokias kaip valdomas kamieninių ląstelių auginimas, tikimasi tokius skeletus naudoti gyvų dirbtinių audinių ar organų kūrimui.

Eksperimentiniame darbe pristatomas dirbtinių trimačių polimerinių karkasų, skirtų kamieninėms ląstelėms auginti, formavimo būdas, naudojant femtosekundinio lazerio šviesa indukuotą polimerizacijos reakciją. Tyrimui naudojamos naujos, perspektyvios medžiagos *AKRE19/23/37* ir *SZ2080*. Auginant triušio kamienines ląsteles, tikrinamas šių medžiagų biologinis sutaikomumas ir lyginamas su biomedicinos praktikoje plačiai naudojamomis šviesai jautriomis medžiagomis *Ormocore b59* ir *PEG-DA-258*. Norint statistiškai įvertinti ląstelių proliferaciją, reikia santykinai didelių, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ dydžio skeletų. Gaminant tokio dydžio objektus vieno skeleto formavimas užtrunka gana ilgai (iki 12 valandų). Formavimo trukmė auga tiesiškai didinant objekto užpildymą, t.y. skenavimų skaičių. Didinant dvimačių skeletų skersinius matmenis formavimo trukmė didėja netiesiškai, o didinant trimačių skeletų tūrį – kaip 3 laipsnio funkcija. Todėl yra svarbu optimizuoti darinių gamybą tinkamai parinkus formuojamus vokselių dydžius. Į tai buvo atsižvelgta gaminant polimerinius karkasus skirtus kamieninių ląstelių auginimui.

Pateikiami formavimo erdvinės skyros vertinimai ir trimačių karkasų pavyzdžiai,



6.8 pav. Dirbtinių polimerinių karkasų iš SZ2080 vaizdai gauti elektroniniu skenavimo mikroskopu. (a, b) mikrodariniai sudaryti iš trunkahedronų, (c) skirtingo dydžio trunkahedronai. (d) Heksagonalinės simetrijos darinys. Porų dydžiai: (a, b) $11300 \mu\text{m}^3$; (c), 11300, 38200, ir $90500 \mu\text{m}^3$; (d) $1890 \mu\text{m}^2$. [37]

atskleidžiantys šios technologijos lankstumą ir taikymo galimybes gaminant sudėtingos geometrijos mikroporėtus karkasus (6.8pav.). Ląstelių augimo tyrimai rodo, kad medžiagos ir iš jų suformuoti karkasai yra tinkami biomedicininiais taikymams. Tai pirmieji žingsniai kuriant dirbtinius polimerinius karkasus pažeistiems audiniams atstatyti. Darbe patektu būdu jie galėtų būti gaminami individualiai kiekvienam pacientui. Tolimesni siekiami tikslai - naudojant LDP technologiją sukurti norimų savybių trimačius skeletus, kurie galėtų būti naudojami kamieninių ląstelių augimui ir audinių inžinerijoje. Tam reikia nuodugniai ištirti ir gebėti valdyti ląstelių adheziją bei proliferaciją *in vitro*, įvertinti jų biologinį sutaikomumą ir skaidumą *in vivo* tyrimais.

7 APROBACIJA

Šiame darbe pateikiami rezultatai yra publikuoti 26-se moksliniuose žurnaluose iš jų 10 įtrauktuose į Mokslinės informacijos instituto (*ISI*) pagrindinių žurnalų sąrašą bei pristatyti 20-je mokslinių konferencijų pačio autoriaus. Dalis pasiekimų yra publikuoti 3-se mokslo populiarinimo leidiniuose.

ISI publikacijos susijusios su ginamaisiais teiginiais:

1) M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas and R. Gadonas, A Femtosecond Laser-Induced Two-Photon Photopolymerization Technique for Structuring Microlenses, *J. Opt.* 12(3), 035204 (2010).

2) A. Žukauskas, M. Malinauskas, L. Kontenis, V. Purlys, D. Paipulas, M. Vengris and R. Gadonas, Doped Polymeric Microstructures for Optically Active Functional Devices, *Lithuanian J. Phys.* 50(1), 55-61 (2010).

3) M. Malinauskas, G. Bičkauskaitė, M. Rutkauskas, V. Purlys, D. Paipulas and R. Gadonas, Self-Polymerization of Nano-Fibers and Nano-Membranes Induced by Two-Photon Absorption, *Lithuanian J. Phys.* 50(1), 135-140 (2010).

4) M. Malinauskas, P. Danilevičius, D. Baltriukienė, M. Rutkauskas, A. Žukauskas, Ž. Kairytė, G. Bičkauskaitė, V. Purlys, D. Paipulas, V. Bukelskienė and R. Gadonas, 3D Artificial Polymeric Scaffolds for Stem Cell Growth Fabricated by Femtosecond Laser, *Lithuanian J. Phys.* 50(1), 75-82 (2010).

5) M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, A. Gaidukevičiūtė and R. Gadonas, Femtosecond Visible Light Induced Two-Photon Photopolymerization for 3D Micro/Nanostructuring in Various Photopolymers and Photoresins, *Lithuanian J. Phys.* 50(2), in press (2010).

6) M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas and S. Juodkasis, Mechanisms of Three-Dimensional Structuring of Photo-Polymers by Tightly Focused Femtosecond Laser Pulses, *Opt. Express* 18(10), 10209-10221 (2010).

7) M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, K. Belazaras, V. Purlys, P. Danilevičius, M. Rutkauskas, G. Bičkauskaitė, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Gaidukevičiūtė, I. Sakellari, M. Farsari and S. Juodkasis, Femtosecond Laser Polymerization of Hybrid/Integrated Micro-optical Elements and Their Characterization, *J. Opt.* 10, in press (2010).

8) E. Brasselet, M. Malinauskas, A. Žukauskas, and S. Juodkasis, Photo-polymerized microscopic vortex beam generators : precise delivery of optical orbital angular momentum, *Appl. Phys. Lett.*, accepted (2010).

9) A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, A. Ngezahayo, B.N. Chichkov, Two-photon Polymerization of Poly(Ethylene Glycol) 10) Materials for Biomedical App-

lications, submitted to Adv. Func. Mat. Eng.

10) M. Malinauskas, P. Danilevičius, A. Žukauskas, D. Paipulas, G. Bičkauskaitė, V. Purlys, R. Gadonas, A. Piskarskas, D. Baltriukienė, R. Jarašienė, V. Bukelskienė, A. Kraniauskas, R. Širmenis, V. Sirvydis, *In vitro* and *in vivo* biocompatibility of laser 3D microstructurable polymers, priduota į Eng. Life Sci. (2010).

11) M. Malinauskas, M. Farsari and S. Juodkakis, Laser & Photonics Reviews, in preparation (2010).

12) L. Maigytė, V. Mizeikis, M. Malinauskas, J. Trull, C. Cojocar, S. Juodkakis, M. Rutkauskas, M. Peckus, V. Sirutkaitis and K. Staliunas, Collimation of Light Beams by Woodpile Photonic Crystal (Photonic Crystal Light Beamer?), in preparation.

13) M. Malinauskas, A. Žukauskas and M. Farsari, Optics at microscale from Ge containing sol-gel: controlling the flow of light, in preparation to Metamaterials (2010).

14) M. Malinauskas, A. Ovsianikov, G. Bičkauskaitė, X. Shizhou, R. Gadonas and B. Chichkov, Self-Formation of Nano-Membranes Induced by Two-Photon Absorption, in preparation (2010).

15) P. Danilevičius, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, V. Purlys, M. Rutkauskas, T. Gertus, D. Paipulas, J. Matukaitė, D. Baltriukienė and M. Malinauskas, Laser 3D Micro/Nanofabrication of Polymers for Tissue Engineering Applications, NLAMC, in preparation (2010).

16) M. Malinauskas, V. Purlys, A. Žukauskas, P. Danilevičius, D. Baltriukienė, K. Belazaras, H. Gilbergs, M. Rutkauskas, G. Bičkauskaitė, Ž. Kairytė, D. Paipulas, T. Gertus, R. Širmenis, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis and A. Piskarskas, Fabrication of functional three-dimensional polymeric micro/nanostructures by laser nonlinear optical nanolithography technique, in preparation.

17) M. Malinauskas, D. Baltriukienė, A. Kraniauskas, P. Danilevičius, A. Žukauskas, R. Jarašienė, G. Bičkauskaitė, K. Tikuišis, E. Balčiūnas, S. Rėkštytė, D. Paipulas, V. Purlys, R. Širmenis, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis and A. Piskarskas, Laser microstructured 3D polymer scaffolds as biocompatible implants, in preparation.

18) M. Malinauskas, A. Žukauskas, K. Belazaras, V. Purlys, R. Gadonas, Multifunctional micro-optical devices, in preparation.

19) P. Danilevičius, R. Smilingis and M. Malinauskas, Ps laser for 3D nanopolymerization structuring, in preparation.

Kitos su ginamaisiais teiginiais susijusios mokslinės publikacijos:

20) M. Malinauskas, V. Purlys, A. Gaidukevičiūtė, A. Čiburys and R. Gadonas, Flexible Fabrication of Three-Dimensional Structures by Means of Two-Photon Polymerization, Proc. Nanosciences and Nanotechnologies (NN07) 2008.

21) M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas and R. Gadonas, Two-Photon Polymerization for Fabrication of Three-Dimensional Micro- and Nanostructures over a Large Area, Proc. SPIE 7204, 72040C (2009).

22) M. Malinauskas, H. Gilbergs, V. Purlys, A. Žukauskas, M. Rutkauskas and R. Gadonas, Femtosecond Laser-Induced Two-Photon Photopolymerization for Structuring of Micro-Optical and Photonic Devices, Proc. SPIE 7366, 736622 (2009).

23) M. Malinauskas, V. Purlys, A. Žukauskas, M. Rutkauskas, P. Danilevičius, D. Paipulas, G. Bičkauskaitė, L. Bukelskis, D. Baltriukienė, R. Širmenis, A. Gaidukevičiūtė, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis and A. Piskarskas, Large Scale Laser Two-Photon Polymerization Structuring For Fabrication Of Artificial Polymeric Scaffolds For Regenerative Medicine, Proc. ICO-Photonics, in press (2010).

24) M. Malinauskas, V. Purlys, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, T. Gertus, P. Danilevičius, D. Paipulas, M. Rutkauskas, H. Gilbergs, D. Baltriukienė, L. Bukelskis, R. Širmenis, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis and A. Piskarskas, Laser Two-Photon Polymerization Micro- and Nanostructuring Over a Large Area on Various Substrates, Proc. SPIE, 7715-49 (2010).

25) M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, K. Belazaras, V. Purlys, M. Rutkauskas, G. Bičkauskaitė, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, S. Juodkazis and A. Piskarskas, Femtosecond laser fabrication of hybrid micro-optical elements and their integration on the fiber tip, Proc. SPIE, 7716-9 (2010).

26) M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, M. Rutkauskas, K. Belazaras, H. Gilbergs, P. Danilevičius, V. Purlys, D. Paipulas, T. Gertus, R. Gadonas, A. Piskarskas, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė and A. Gaidukeviciūtė, Fabrication of Three-Dimensional Nanostructures by Laser Polymerization Technique, Proc. CY-SENI 7, 354-356 (2010).

Kitos ISI publikacijos:

1) D. Paipulas, V. Kudriašov, K. Kuršelis, M. Malinauskas and V. Sirutkaitis, Manufacturing of Diffractive Elements in Fused Silica by High Repetition Rate Femtosecond Yb:KGW Laser Pulses, Lithuanian J. Phys. 50(1), 129-134 (2010).

2) D. Paipulas, V. Kudriašov, K. Kuršelis, M. Malinauskas, S. Ost, V. Sirutkaitis, Volume Bragg grating formation in fused silica with high repetition rate femtosecond Yb:KGW laser pulses, JLMN (2010).

3) T. Linkevičius, E. Vindašiūtė, M. Malinauskas, A. Puisys, V. Rutkūnas, R. Juškėnas, Studies of chemical interactions between zirconium oxide and veneering ceramics, submitted to Dental Materials.

4) I. Dumbrytė, I. Andziulienė, M. Malinauskas, L. Linkevičienė, T. Linkevičius, V. Purlys, J. Sinkevičius, R. Gadonas, E. Vindašiūtė, V. Pečiulienė, Evaluation of existing enamel micro-cracks after removal of the metal brackets, submitted to Angle orthodontics (2010).

5) D. Paipulas, V. Kudriašov, M. Malinauskas, V. Smilgevičius, V. Sirutkaitis, The Structural Modifications Induced in Lithium Niobate and KDP Crystals with High Repetition Rate Femtosecond Laser Pulses, Appl. Phys. A. submitted (2010).

6) E. Stankevičius, M. Malinauskas, M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Račiukaitis, Fabrication of Periodic Micro-Structures by Multi-Photon Polymerization Using the Femtosecond Laser and Four-Beam Interference, submitted to Mat. Sci., (2010).

Kitos mokslinės publikacijos:

7) D. Paipulas, V. Kudriašov, K. Kuršelis, M. Malinauskas and V. Sirutkaitis, Volume Bragg grating formation in fused silica with high repetition rate femtosecond *Yb:KGW* laser pulses, Proc. LPM (2010).

Mokslo populiarinimo publikacijos:

1) M. Malinauskas, V. Bukelskienė and R. Širmenis, Biomedžiagos ir audinių inžinerija, *Mokslas ir gyvenimas* 10, 2-4; 18-19 (2009).

2) O. Balachninaite and M. Malinauskas, Naujos Vilniaus universiteto lazerinių tyrimų centro mokslinės kryptys, *Fizikų Žinios* 36, 5-7 (2009).

3) G. Bičkauskaitė and M. Malinauskas, Funkcinių trimačių darinių formavimas lazerinės daugiafotonės polimerizacijos būdu, *Jaunasis tyrėjas*, priimtas spaudai (2010).

8 SUMMARY

Thanks to the efforts of many synergetic work of our and other collaborative research groups, we have expanded the capabilities of Femtosecond Laser Polymerization (*FLMP*) fabrication technique to the state being applicable for industrial demands. While areas such as improved resolution and incorporation of new materials continue to attract considerable attention, this technology is now at a mature enough stage that the focus is evolving towards applications. Our constructed *FLMP* system can serve as a commercial prototype for rapid and routine *3D* micro/nanostructuring over large areas (volumes) as well as custom small scale production. This has already drawn a great interest for microoptical, photonic, biological, microfluidic and optofluidic applications. It is worth mentioning that the interest grows dramatically and it is the driving force for continuing the progress in further improving *FLMP* technology. Our consistent and successive investigation of ultrafast laser excitation sources, photopolymerization mechanisms and material response at nanoscale revealed important issues for the *3D* nanostructuring needed for scientific and technological applications. Avalanche ionization and self-polymerization are of critical importance in order to manufacture high spatial resolution and not distorted functional micro/nanodevices. Lastly, possibility to photostructure various materials on different substrates, capability to integrate simple elements into integrated microsystems, as well as incorporation of several functions in a single component, was demonstrated.

Gyvenimo aprašymas

Vardas:.....Mangirdas Malinauskas

Gimimo data:.....1981 12 27

Gimimo vieta:.....Vilnius, Lietuva

Tautybė:.....lietuvis

Pareigos:.....:

Jaunesnysis mokslo darbuotojas, fizikas tyrėjas

Adresas:.....:

Lazerių nanofotonikos grupė

Lazerinis tyrimų centras

Kvantinės elektronikos katedra

Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas

Saulėtekio al. 10

LT-10223 Vilnius, Lietuva

Mob. +37060002843

Tel. +37052366014

Fax. +37052366006

E-paštas: mangirdas.malinauskas@ff.vu.lt

Internetinis puslapis: <http://www.lasercenter.vu.lt>

Išsilavinimas:.....:

Vilniaus S. Nėries vidurinė mokykla: su pagyrimu (2000)

Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas bakalauras (2004)

Vilnius University, Lithuania: magistras (2006)

Darbo stažas:.....:

2004 09 – 2005 03 VU FF KEK LTC, laborantas

2005 04 – 2005 08 LZH, Hanoveris, Vokietija laborantas

2005 10 – 2006 06 VU FF KEK LTC, laborantas

2006 07 – 2006 11 Altechna Co. Ltd., Lithuania, fizikas tyrėjas

2006 10 – 2007 10 VU FF KEK LTC, jaunesnysis mokslo darbuotojas

2007 11 – 2008 01 LZH, Hanoveris, Vokietija fizikas tyrėjas

2008 02 – 2008 09 VU FF KEK LTC, jaunesnysis mokslo darbuotojas

2008 10 – 2008 11 LZH, Hanoveris, Vokietija fizikas tyrėjas

2008 12 – 2009 08 VU FF KEK LTC, jaunesnysis mokslo darbuotojas

2009 09 – 2009 12 FORTH institutas, Heraklionas, Graikija fizikas tyrėjas
2010 01 – 2010 12 VU FF KEK LTC, jaunesnysis mokslo darbuotojas

Moksliniai interesai:.....:

Daugiafotonė polymerizacija, *3D* nanosruktūrinimas ir medžiagų tyrimas, funkcinės mikro/nanodariniai biologiniams, fotonikos ir mikrooptikos taikymams, mikrodarinių charakterizacija, netiesinė mikroskopija, lazerinis mikroapdirbimas, *UV* ir elektronų pluošto litografija, skaitmeninis vaizdų apdorojimas, saulės elementai.

Kita:.....:

4th Kiu Karate Kyokušin;

Ekstremalaus metalo grupės *GROL* būgnininkas;

Triskart nubėgtas maratonas (42195 m).

CV

Name:.....Mangirdas Malinauskas

Date of Birth:.....1981 12 27

Place of Birth:.....Vilnius, Lithuania

Nationality:.....Lithuanian

Occupation:.....:

Junior Research Assistant in Laser Physics and Optical Technologies

Address:.....:

Laser Nanophotonics Group
Laser Research Center
Department of Quantum Electronics
Physics Faculty, Vilnius University
Saulėtekio avenue 10
LT-10223 Vilnius, Lithuania
Mob. +37060002843
Tel. +37052366014
Fax. +37052366006
E-mail: mangirdas.malinauskas@ff.vu.lt
Website: <http://www.lasercenter.vu.lt>

Education:.....:

Vilniaus S. Nėries Secondary School: with citation (2000)
Vilnius University, Physics Faculty: B.S. in Physics (2004)
Vilnius University, Physics Faculty: M.S. in Physics (2006)

Academic appointments:.....:

2004 09 – 2005 03 VU Laser Research Center, Laboratory assistant
2005 04 – 2005 08 Laser Zentrum Hannover, Laboratory assistant
2005 10 – 2006 06 VU Laser Research Center, Laboratory assistant
2006 07 – 2006 11 Altechna Co. Ltd., Lithuania, Physicist investigator
2006 10 – 2007 10 VU Laser Research Center, Young research fellow
2007 11 – 2008 01 Laser Zentrum Hannover, Research assistant
2008 02 – 2008 09 VU Laser Research Center, Young research fellow
2008 10 – 2008 11 Laser Zentrum Hannover, Cooperate researcher
2008 12 – 2009 08 VU Laser Research Center, Young research fellow

2009 09 – 2009 12 FORTH institute, Greece Cooperate researcher
2010 01 – 2010 12 VU Laser Research Center, Young research fellow

Scientific interests:.....:

Multiphoton polymerization, *3D* nanostructuring, development of photopolymers for direct laser writing, functional structures for bio-applications, photonics and micro-optics, characterization of microstructures, nonlinear microscopy, laser assisted microfabrication, *UV* lithography, digital image processing, solar cells.

Other:.....:

4th Kyu in Karate Kyokushin;
Drummer of former extreme metal band *GROL*;
Has completed running marathon (42195 m) 3 times.

Literatūra

- [1] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Opt. Lett.*, 2(22):132–134, 1997.
- [2] M. Miwa, S. Juodkazis, T. Kawakami, S. Matsuo, and H. Misawa. Femtosecond two-photon stereo-lithography. *Appl. Phys. A*, 73:561–566, August 2001.
- [3] C.N. LaFratta, J.T. Fourkas, T. Baldacchini, and R.A. Farrer. Multiphoton fabrication. *Angew. Chem. Int. Ed*, 46:6238–6258, 2007.
- [4] M. Farsari and B. Chichkov. Materials processing: Two-photon fabrication. *Nature Photonics*, 3:450 – 452, 2009.
- [5] G. von Freymann. Direct laser writing. *Nat. Photonics*, 4:22–23, 1 2010.
- [6] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K.K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa. Two-photon lithography of nanorods in su-8 photoresist. *Nanotechnology*, 16:846–849, November 2005.
- [7] F. Qi, Y. Li, D. Tan, H. Yang, and Q. Gong. Polymerized nanotips via two-photon photopolymerization. *Opt.Express*, 15(3):971–976, 2007.
- [8] D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong, and X. Duan. Reduction in feature size of two-photon polymerization using scr500. *Appl. Phys. Lett.*, 90(7):071106, 2007.
- [9] T. Baldacchini, C.N. LaFratta, R.A. Farrer, M.C. Teich, B.E.A. Saleh, M.J. Naughton, and J.T. Fourkas. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. *J. Appl. Phys.*, 95(11):6072–6076, June 2004.
- [10] T. Kondo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa. Three-dimensional high-aspect-ratio recording in resist. *Journ. Non-Crys. Sol.*, 354(12-13):2010, 2008. Proceedings of the 2005 International Conference on Glass - In conjunction with the Annual Meeting of the International Commission on Glass.
- [11] L.H. Nguyen, M. Straub, and M. Gu. Acrylate-based photopolymer for two-photon microfabrication and photonic applications. *Adv. Funct. Mater.*, 15(2):209–216, 2005.
- [12] J. Stampfl, S. Baudis, C. Heller, R. Liska, A. Neumeister, R. Kling, A. Ostendorf, and M. Spitzbart. Photopolymers with tunable mechanical properties processed by laser-based high-resolution stereolithography. *J. Micromech. Microeng.*, 18:1–9, 2008.
- [13] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B.N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Frohlich, and M. Popall. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics. *Opt. Lett.*, 28(5):301–303, 2003.
- [14] A. Ovsianikov, J. Viertl, B.N. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, and C. Fotakis. Ultra-low

- shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization micro-fabrication. *ACS Nano*, 2(11):2257–2262, 2008.
- [15] M. Farsari, A. Ovsianikov, M. Vamvakaki, I. Sakellari, D. Gray, B.N. Chichkov, and C. Fotakis. Fabrication of three-dimensional photonic crystal structures containing an active nonlinear optical chromophore. *Appl. Phys. A*, 93:11–15, 2008.
- [16] L. Li and J.T. Fourkas. Multiphoton polymerization. *Mater. Today*, 10(6):30–37, 2007.
- [17] S. Maruo and J.T. Fourkas. Recent progress in multiphoton microfabrication. *Laser & Photonics Review*, 2(1-2):100–111, 2008.
- [18] S.-H. Park, D.Y. Yang, and K.S. Lee. Two-photon stereolithography for realizing ultra precisethree-dimensional nano/microdevices. *Laser & Photon. Rev.*, 3(1-2):1–11, 2009.
- [19] S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa. Three-dimensional microfabrication of materials by femtosecond lasers for photonics applications. *J. Appl. Phys.*, 106(5):051101, 2009.
- [20] M. Farsari, M. Vamvakaki, and B.N. Chichkov. Multiphoton polymerization of hybrid materials. *J. Opt.*, 0000(0000):00–00, 2010.
- [21] S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa. Three-dimensional structuring of resists and resins by direct laser writing and holographic recording. *Adv. Polym. Sci.*, 213:157–206, 2008.
- [22] H.B. Sun and S. Kawata. Multi-photon photopolymerization and 3d lithographic microfabrication. *Adv. Polym. Sci.*, 170:169–273, 2004.
- [23] J.-I. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun, and S. Kawata. Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 86(4):044102, 2005.
- [24] K.-S. Lee, R.H. Kim, D.-Y. Yang, and S.H. Park. Advances in 3d nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 33:631–681, 2008.
- [25] M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, and R. Gadonas. Two-photon polymerization for fabrication of three-dimensional micro- and nanostructures over a large area. *Proc. SPIE*, 7204(72040C):72040C–72040C–11, 2009.
- [26] M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, A. Gaidukevičiūtė, and R. Gadonas. Femtosecond visible light induced two-photon photopolymerization for 3d micro/nanostructuring in photoresists and photopolymers. *Lithuanian J. Phys.*, 50(2):201–208, 2010.
- [27] M. Malinauskas, G. Bičkauskaitė, M. Rutkauskas, D. Paipulas, V. Purlys, and R. Gadonas. Self-polymerization of nano-fibres and nano-membranes induced by two-photon absorption. *Lith. J. Phys.*, 50(1):135–140, 2010.
- [28] M. Malinauskas, H. Gilbergs, V. Purlys, A. Žukauskas, M. Rutkauskas, and R. Gadonas. Femtosecond laser-induced multi-photon photopolymerization for structuring of micro-optical and photonic devices. *Proc. SPIE*, 7366:736622, 2009.
- [29] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, and R. Gadonas. A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique

- for structuring microlenses. *J. Opt.*, 12(3):035204, 2010.
- [30] A. Žukauskas, M. Malinauskas, L. Kontenis, V. Purlys, D. Paipulas, M. Vengris, and R. Gadonas. Organic dye doped microstructures for optically active functional devices fabricated via two-photon polymerization technique. *Lithuanian J. Phys.*, 50(11):55–61, 2010.
- [31] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, K. Belazaras, V. Purlys, M. Rutkauskas, G. Bičkauskaitė, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, S. Juodkazis, and A. Piskarskas. Femtosecond laser fabrication of hybrid micro-optical elements and their integration on the fiber tip. *Proc. SPIE*, 7716:77160A, 1977.
- [32] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, A. Gaidukevičiūtė, I. Sakellari, M. Farsari, and S. Juodkazis. Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization. *J. Opt.*, page 2010, 1977.
- [33] E. Brasselet, M. Malinauskas, A. Žukauskas, and S. Juodkazis. Photopolymerized microscopic vortex beam generators: precise delivery of optical orbital angular momentum. *Appl. Phys. Lett.*, in press, 2010.
- [34] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, and S. Juodkazis. Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses. *Opt. Express*, 18(10):10209–10221, 2010.
- [35] M. Malinauskas, V. Purlys, A. Zukauskas, M. Rutkauskas, P. Danilevicius, D. Paipulas, G. Bickaускаite, L. Bukelskis, D. Baltriukienė, R. Širmenis, A. Gaidukevičiūtė, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis, and A. Piskarskas. Large scale laser two-photon polymerization structuring for fabrication of artificial polymeric scaffolds for regenerative medicine. *Proc. of ICO-Photonics: Emerging Trends & Novel Materials in Photonics 2009*, in press, 2010.
- [36] M. Malinauskas, V. Purlys, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, T. Gertus, P. Danilevičius, D. Paipulas, M. Rutkauskas, H. Gilbergs, D. Baltriukienė, L. Bukelskis, R. Širmenis, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis, and A. Piskarskas. Laser two-photon polymerization micro- and nanostructuring over a large area on various substrates. *Proc. SPIE*, 7715:77151F–1, 2010.
- [37] M. Malinauskas, P. Danilevičius, D. Baltriukienė, M. Rutkauskas, A. Žukauskas, Ž. Kairytė, G. Bičkauskaitė, V. Purlys, D. Paipulas, V. Bukelskienė, and R. Gadonas. 3d artificial polymeric scaffolds for stem cell growth fabricated by femtosecond laser. *Lithuanian J. Phys.*, 50(1):75–82, 2010.
- [38] M. Malinauskas, P. Danilevicius, A. Zukauskas, D. Paipulas, G. Bickaускаite, V. Purlys, R. Gadonas, and A. Piskarskas. In vitro and in vivo biocompatibility of laser 3d microstructurable polymers. *Eng. Life Sci.*, 0000(000):0–00, 2010.
- [39] J. Lewis and G.M. Gratson. Direct writing in three dimensions. *Mater.Tod.*, 7, 2004.
- [40] S.H. Park, T.W. Lim, D.-Y. Yang, N.C. Cho, and K.-S. Lee. Fabrication of a bunch of sub-30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique. *Appl. Phys. Lett.*, 89(17):173133, 2006.