

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
KVANTINĖS ELEKTRONIKOS KATEDRA

Linas Jonušauskas

PLAZMONINĖMIS NANODALELĖMIS LEGIRUOTO HIBRIDINIO POLIMERO 3D
MIKROSTRUKTŪRINIMAS FEMTOSEKUNDINIAIS LAZERINIAIS IMPULSAIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – LAZERIŲ FIZIKA IR OPTINĖS TECHNOLOGIJOS)

Studentas

Linas Jonušauskas

Darbo vadovas

dr. Mangirdas Malinauskas

Recenzentas

dr. Domas Paipulas

Katedros vedėjas

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Vilnius 2016

Turinys

1	Įvadas	2
2	Literatūros apžvalga	4
	2.1 Fotopolimerizacija	4
	2.1.1 Radikalinė polimerizacija	4
	2.1.2 Šviesos ir medžiagos sąveika	5
	2.1.2.1 Tiesinė sugertis	5
	2.1.2.2 Netiesinė sugertis	5
	2.1.2.3 Griūtinė jonizacija.....	6
	2.1.2.4 Terminiai reiškiniai eksponuojant polimerą lazeriu	6
	2.2 Tiesioginis lazerinis rašymas	7
	2.2.1 Trimatė lazerinė litografija.....	8
	2.2.2 Trimačio formavimo lazeriu teorinė erdvinė skyra	9
	2.2.3 Realios formavimo trimatė lazerine litografija erdvinės skyros nustatymas	10
	2.2.4 Medžiagos naudojamos trimatėje lazerinėje litografijoje	12
	2.2.5 Funkciniai dariniai pagaminti trimatė lazerine litografija.....	13
	2.3 Trumpa nanodalelių fizikos apžvalga	14
	2.3.1 Nanodalelių optinių savybių prigimtis	15
	2.3.2 Tolimojo lauko sąveika	15
	2.3.3 Lokaliai stiprinamas laukas	17
	2.3.4 Nanodalelių gamyba, impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose	19
	2.3.5 Nanodalelių panaudojimas	20
3	Eksperimentinė metodika	22
	3.1 Tiesioginio lazerinio rašymo sistema	22
	3.2 Naudotos medžiagos	23
	3.3 Eksperimento sąlygų ir bandinių charakterizavimas	23
4	Rezultatai ir jų aptarimas	26
	4.1 AuND koloidinio stabilumo tyrimas	26
	4.2 Nanodalelių įtaka formavimo raiškai	27
	4.3 Raiškos kitimas legiruojant fotojautrintą SZ2080	29
	4.4 Aukso nanodalelių lemto fotojautrumo kitimo aiškinimas	29
	4.5 3D dariniai pagaminti iš aukso nanodalelėmis legiruoto polimero.....	33
5	Diskusija	34
6	Išvados	36
	Literatūros sąrašas	37
	Priedai	42

1 Įvadas

Pastaruoju metu mokslo pasaulyje daug dėmesio skiriama nanodalelėms (ND). ND yra suprantama kaip iš vienos ar kelių medžiagų pagamintas darinys, kurio matmenys yra nuo kelių iki kelių šimtų nanometrų [1]. Tokios dalelės gali būti įvairių formų (sferinės, cilindrinės, kamuotos ir t.t.) beigi pagamintos iš įvairiausių medžiagų (metalu, puslaidininkiu, sudarytos iš kelių medžiagų ir t.t.). Susidomėjimas ND kyla dėl to, jog dėl savo dydžio ir geometrijos jos turi specifinių, kitur nesutinkamų optinių savybių, įtakojančių tiek artimo, tiek tolumo lauko sąveiką su šviesa spektro ruože nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spinduliuotės [2]. Dėka šių optinių savybių ND buvo pasiūlyta naudoti įvairiose srityse, pradedant medicina [3], baigiant nanooptika ir fotonika [4].

Trimatė lazerinė litografija (3DLL) yra funkcinių 3D darinių formavimo technologija, kurios tobulinime per pastarąjį dešimtmetį buvo pasiekta labai daug [5]. Šiuo metu šia technologija yra sukurta didžiulė įvairovė funkcinių mikro- ir nanodarinių, kurių taikymai apima tokias sritis kaip biomedicina, mikromechanika, mikrooptika, fotonika ir t.t. [5]. Galima išvelgti dvi pagrindines šios technologijos vystymosi kryptis: bandymus pernešti laboratorinį įdirbį į komercinius taikymus ir tolimesnį šios technologijos vystymą. Kaip vieną labai svarbią 3DLL tobulinimo sritį galima paminėti medžiagų, skirtų šiai technologijai, vystymą. Tai pasiekama arba iš medžiagos išimant kokias nors jos sudedamąsias dalis (pvz. formavimas lazeriu be fotoiniatorių), kurios gali turėti savybių netinkamų kai kuriems taikymams, arba į ją pridėdant papildomų komponentų tokių kaip organiniai dažai [6], kvantiniai taškai [7] ar nanostrypai [8]. Šie papildomi komponentai gali veikti kaip šviesai ar kitokiam poveikiui aktyvūs priedai tiek lazerinio formavimo metu, tiek po jo, taip praplečiant medžiagos savybes ir paverčiant ją labiau pritaikyta specifiniams taikymams.

Šiame darbe mes pristatome tyrimą, kuriame buvo aiškintasi, kaip kinta femtosekundiniu lazeriu struktūrinamo hibridinio organinio-neorganinio polimero SZ2080 savybės jį legiravus aukso nanodalelėmis (AuND). Toks legiravimas galėtų atlikti dvejopą funkciją: tarnauti kaip fotopolimerizacijos reakciją įtakojantis elementas arba kaip medžiagos aktyvatorius, suteikiantis jai papildomų optinių savybių po gamybos proceso.

Šio darbo tikslas yra ištirti legiravimo AuND įtaką 3DLL apdirbamam hibridiniam polimerui.

Darbo uždaviniai:

- 1) Palyginti AuND koloidinį stabilumą standartiniame tirpiklyje ir SZ2080-ND mišinyje.
- 2) Ištirti legiravimo AuND įtaką nanokompozito fotojautrumui.
- 3) Pasiremiant plazmonikos ir šviesos-medžiagos sąveikos teorija, paaiškinti tokios terpės fotojautrumo pokytį atsiradusį dėl legiravimo AuND.
- 4) Sužinoti AuND įtaką trimačių mikrodarinių mechaninei kokybei ir palyginti ją su gauta naudojant įprastai lazeriu apdirbamą gryną ar fotojautrintą fotoiniciatoriumi SZ2080.

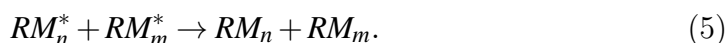
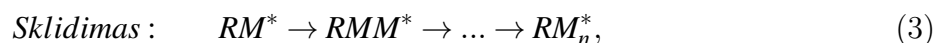
2 Literatūros apžvalga

2.1 Fotopolimerizacija

Polimerizacija yra reakcija, kurios metu mažos molekulinės masės molekulės (monomerai), paveikti išorinio poveikio, jungiasi į tos pačios cheminės sudėties didelės molekulinės masės molekules (polimerus). Šiame skyriuje apžvelgsime fotopolimerizacijos, t.y. šviesos inicijuotą polimerizacijos, reakciją. Aptarsime kaip ši reakcija vyksta ir kaip įvairaus bangos ilgio spinduliuotė gali pradėti šią reakciją.

2.1.1 Radikalinė polimerizacija

Vienas iš polimerizacijos reakcijų tipų, kurią gali sukelti šviesa, yra radikalinė polimerizacija. Panagrinėsime šią reakciją išskirstę ją į (1-5) formulėmis aprašytas reakcijas [9]. Paprastumo dėlei laikysime, kad spinduliuote yra eksponuojama iš monomerų sudaryta medžiaga, kuri taip pat yra fotojautrinta fotoiniciatoriumi (juos aptarsime vėliau). Tokią šviesai jautrią medžiagą, iš kurios bus gaminamas darinys, toliau vadinsime fotopolimeru.



Pirmoji lygtis (1) atitinka fotolizės procesą: šio proceso metu fotoiniciatoriaus molekulė sugeria vieną ar kelis fotonus (priklausomai nuo naudojamo šviesos šaltinio bangos ilgio ir intensyvumo) ir yra sužadinama. Tai lemia fotoiniciatoriaus radikalo susidarymą. Šiam radikalui sąveikaujant su monomeru susidaro monomero radikalas (2), kuris tada reaguoja su kitais monomerais taip pradėdamas reakciją (iniciacija), kurios metu susidaro ilgėjanti monomerų grandinė (3) (sklidimas). Ši reakcija trunka tol, kol įvyksta vienas iš dviejų jos nutrūkimą lemiančių procesų: rekombinacija (4) arba disproporcionacija (5). Rekombinacijos atveju reakcijos pabaigą lemia dviejų monomerų radikalų susijungimas. Disproporcionacijos metu iš vienos monomerų grandinės galo yra išplėšiamas vandenilio atomas ir prijungiamas prie kitos grandinės galo, dėl ko susidaro dvi uždaros chemiškai nebeaktyvios grandinės.

Galima būtų pridėti, jog radikalinė fotopolimerizacijos reakcija gali vykti ir be fotoiniciatoriaus [10]. Tokiu atveju šviesa tiesiogiai sužadinama monomero molekulė. Tai iš dalies komplikuoja tokios polimerizacijos praktinį panaudojimą dėl reikalingo didesnio šviesos intensyvumo ir siaurėjančio gamybos lango.

2.1.2 Šviesos ir medžiagos sąveika

Šiuo metu šviesos ir medžiagos sąveikas priimta skirstyti į tiesines ir netiesines. Netiesinių sąveikos reiškinių, kurių pasireiškimo lygis priklauso nuo medžiagą veikiančios spinduliuotės intensyvumo, įvairovė yra labai plati. Tai gali būti suminių ar skirtuminių dažnių generacija, netiesinė sklaida, šviesos saviveikos reiškiniai ar netiesinė sugertis [11]. Šiame skyriuje apsibrėšime tik keliais pagrindiniais reiškiniais, kurie gali pradėti fotopolimerizacijos reakciją. Taip pat apsibrėšime modeliu, kuris teigia, kad aštriai fokusuojamas femtosekundinio (fs) lazerio, dirbančio kelių šimtų kHz pasikartojimo dažniu, pluoštas, o šviesos intensyvumas židinyje siekia TW/cm^2 eilę. Tai atitinka parametrus, naudotus šiame darbe.

2.1.2.1 Tiesinė sugertis

Norėdami suprasti sudėtingesnius netiesinius procesus, pirma panagrinėkime tiesinę sugertį. Nagrinėjant sugertį šviesą traktuosime kaip dalelių (fotonų) srautą, kur kiekvienos dalelės energija yra apspręsta šviesos bangos ilgio (dažnio). Medžiagos elektronus laikysime galinčiais būti dviejuose energetiniuose lygmenyse: nesužadintajame E_1 , kai elektronas yra potencinėje duobėje, ir E_2 , kai elektronas jonizuotas. Tarpas tarp šių lygmenų yra fiksuotas ir lygus E_g . Šią energiją mes vadinsime draustiniu energijos tarpu.

Tiesiniu atveju norint perkelti elektroną iš nesužadintos į sužadintą būseną, reikia, jog jis sugertų kvantą, kurio energija yra lygi $E_2 - E_1 = E_g = h\nu$, kur ν - šviesos dažnis, o h - Planko konstanta (1 pav. (a)). Jei kvanto energija yra per maža, fotonas sugertas nebus ir elektronas į aukštesnį energetinį lygmenį nepereis. Jei elektronas perėjo į sužadintą būseną, tarsime, jog tai lėmė tolimesnius cheminius procesus (t.y. dėl to prasidės fotopolimerizacijos reakcija).

Aptartasis tiesinės sugerties modelis labai gerai galioja ir paaiškina medžiagos ir šviesos sąveiką esant nedideliams šviesos intensyvumams. Tokios sąlygos gali būti lengvai pasiektos įprastais šviesos šaltiniais ir taikomos tokiose medžiagų apdirbimo srityse kaip UV litografija ar minkštoji litografija, kur polimerizacijos reakciją inicijuoja vienfotonė sugertis. Kita vertus, lazerių atsiradimas leido pasiekti labai didelius šviesos smailinius intensyvumus. Fokusuotos ultratrumpųjų impulsų spinduliuotės intensyvumas židinyje gali būti labai didelis ir siekti GW/cm^2 eilę. Kaip žinia, elektrinio lauko kvadratas yra proporcingas šviesos intensyvumui. Vadinasi, esant tokiems aukštiems šviesos intensyvumams pasiekiami ypač dideli elektrinio lauko stipriai židinyje. Jei šviesos elektrinio lauko stipris tampa palyginamu, tokiu pat ar didesniu nei elektrinio lauko stipris atome, pradeda reikštis netiesiniai šviesos ir medžiagos sąveikos reiškiniai.

2.1.2.2 Netiesinė sugertis

Netiesinę sugertį mes apibrėšime kaip procesą, kurio metu fokusuojant šviesą, kurios kvantų energija yra $E < E_g$, mes vis tiek sužadiname elektroną. Naudosime dviejų lygmenų sistemos

artinį bei nagrinėsime pavyzdį traktuodami, jog visų šviesos kvantų energija vienoda (monochromatinis atvejis).

Visų pirma, pirmasis kvantas sąveikauja su medžiaga ir perkelia elektroną į virtualų lygmenį, esantį draustinių energijų juostoje. Virtualus lygmuo egzistuoja labai trumpai ($\sim fs$), todėl jeigu šviesos intensyvumas yra mažesnis už slenkstinį, elektronas grįš atgal į nesužadintą būseną ir medžiaga bus nepaveikta. Kita vertus, kadangi aptarinėjame atvejį, kai šviesos intensyvumas labai didelis, yra tikimybė, kad elektronui esant virtualiame lygmenyje jis vienalaikiškai sugers dar vieną fotoną. Jeigu suminė sugertų fotonų energija yra lygi ar didesnė nei E_g , elektronas pereis į sužadintą būseną, o toks vyksmas bus vadinamas dvifotone sugertimi (1 pav. (b)). Analogiškas procesas įmanomas ir su daugiau fotonų (trifotonė, keturfotonė ir t.t. sugertis), jeigu ir toliau bus tenkinamos vienalaikės sugerties sąlygos [11].

Šis procesas yra laikomas vienu iš pagrindinių reiškinių vykstant lazeriu indukuotai fokusuojančio objektyvo židinyje lokalizuotai fotopolimerizacijos reakcijai [10].

2.1.2.3 Griūtinė jonizacija

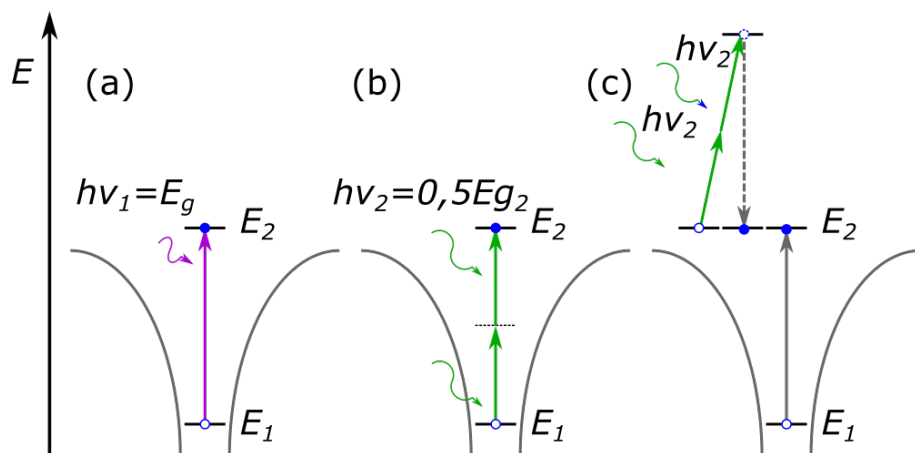
Literatūroje taip pat galima rasti nuomonių, jog be netiesinės sugerties fotocheminės reakcijos židinyje gali pradėti ir kitas reiškinys – griūtinė jonizacija [10].

Norint, kad griūtinė jonizacija vyktų, medžiagoje turi būti laisvųjų elektronų. Jei laikome, kad fotopolimeras yra idealus dielektrikas, kuriame prieš ekspoziciją šviesa nėra laisvųjų krūvininkų, elektronus, reikalingus griūtinei jonizacijai prasidėti, sužadina jau anksčiau aptarta daugiafotonė sugertis. Sužadinti krūvininkai sąveikaudami su stipriu šviesos elektriniu lauku greitėja ir įgyja kinetinę energiją. Toks elektronas gali susidurti su kitu elektronu nesužadintame atome ir perduoti jam savo kinetinę energiją. Jei ši kinetinė energija yra lygi $1,5 E_g$ ar didesnė [3], antrasis elektronas yra išmušamas iš atomo, atomas tokiu būdu sužadinas, o procesas kartojasi, tik šįkart jau su dviem elektronais (1 pav. (c)). Tokių būdu yra generuojama vis daugiau ir daugiau krūvininkų ir, tuo pat metu, ardamos cheminės jungtys, dėl ko prasideda radikaline polimerizacija.

2.1.2.4 Terminiai reiškiniai eksponuojant polimerą lazeriu

Kalbant apie ultratrumpų impulsų (pikosekundžių (ps) ir fs eilės) sąveiką su medžiaga labai dažnai literatūroje galima rasti terminą „šaltasis apdirbimas“ [12]. Šis terminas naudojamas turint galvoje, jog esant ultratrumpiems impulsams energija elektronams yra perduodama greičiau nei elektronai geba ją perduoti atomams - pastarasis procesas trunka nuo kelių iki keliasdešimt μs , priklausomai nuo medžiagos. Dėl to naudojant ps ir fs impulsus įmanoma ne tik pasiekti ypač aukštus šviesos intensyvumus, bet ir medžiagos apdirbimo režimą su minimaliu terminiu poveikiu aplink lazeriu apdirbamą sritį.

Tačiau, jei mes kalbame apie lazerines sistemas, kurios dirba pasikartojimo dažniu didesniu



1 pav. Principinės schemos vaizduojančios įvairius jonizacijos režimus. (a) - vienifotonė sugertis; (b) - dvifotonė sugertis ; (c) - griūtinė jonizacija. Juodos linijos žymi realius, o punktyrinės - virtualius lygmenis. Pilkos lenktos linijos vaizduoja atomo potencialą. Mėlyni taškeliai - elektronus, mėlyni tuščiaviduriai taškeliai - elektronų pozicijas prieš jonizaciją.

nei keli šimtai kHz, turime pradėti įskaityti ir termoakumuliacinius procesus [12]. Kalbant apie fs impulsais indukuojamą fotopolimerizaciją, termoakumuliacinius procesus iš dalies jau galima pastebėti dirbant su 200 kHz impulsų pasikartojimo dažniu [13]. Tokiu atveju, net jei šviesos intensyvumo neužtenka sukelti polimerizacijos reakcijai, kažkiek spinduliuotės vis tiek yra sugerama šalia zonos kur polimerizacija jau įvyko. Taip pat ši zona gauna šiek tiek sklaidomos šilumos iš zonos, kur šviesa buvo sugerta daugiafotoniškai. Iš to seka, jog transliuojant bandinį vėlesni impulsai sąveikauja su medžiaga, kuri jau būna „pašildyta“ ankstesnių impulsų.

Dar galime pridėti, jog termoakumuliaciniai procesai taip pat gali būti pastebėti apdirbant medžiagas, kurioms reikia kaitinimo po lazerinės ekspozicijos. Naudojant standartinę fotorezistą SU8 po eksponavimo UV spinduliuote jį dar reikia pašildyti. Taip yra dėl to, jog šioje medžiagoje polimerizacijos reakciją sukelia ne šviesa (jos poveikis tik parenka sritis, kur polimerizacijos reakcija galės įvykti), o pakaitinimas po ekspozicijos [14]. Tačiau, kaip parodė kai kurie eksperimentiniai darbai, tinkamai parinkus parametrus, 3D dariniai iš šios medžiagos gali būti pagaminti be kaitinimo po ekspozicijos [15]. Tai įmanoma dėl to, jog lazerio spinduliuotė ne tik aktyvuoja sritis, kuriose galės įvykti cheminės reakcijos, tačiau dar ir tas zonas pakankamai sušildo, taip pabaigdama polimerizacijos reakciją.

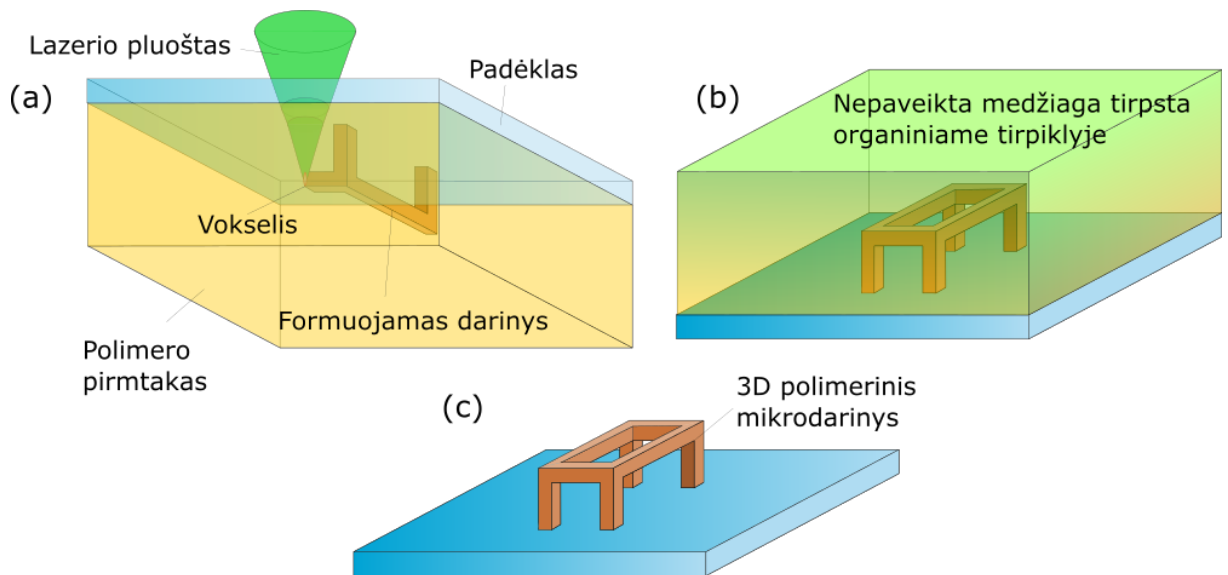
2.2 Tiesioginis lazerinis rašymas

Lazeris leidžia greitą, bekontaktį, sąlyginai pigų, o esant ultratrumpiems impulsams ir labai tikslų medžiagų apdirbimą. Gamybos procesą, kurio metu reikalingas galutinis darinys yra formuojamas transliuojant bandinį tiesiogiai fokusuotu lazerio pluoštu, taip pataškiui įrašant reikalingą darinį, galima vadinti tiesioginiu lazeriniu rašymu. Tai gali būti tiek lazerinė abla-

cija, tiek darinių įrašymas į skaidrias medžiagas, tiek ir polimerizacija paremta trimatė lazerinė litografija (3DLL) [5]. Panagrinėsime pastarąją technologiją išsamiau.

2.2.1 Trimatė lazerinė litografija

Kaip jau aptarėme anksčiau, fokusuota fs lazerio šviesa per netiesinius efektus gali sukelti lokalizuotą fotopolimerizacijos reakciją polimero pirtaką. Tuo yra paremtas 3DLL veikimas (9 pav.). Čia mes polimero pirtaką suprantame kaip medžiagą, kuri yra paruošta ekspozicijai šviesa ir kurioje po įvykusių polimerizacijos reakcijų yra gaunamas norimas darinys.



2 pav. Principinė 3DLL polimeruose schema. (a) lazerio pluoštas yra aštriai fokusuojamas į polimero pirtaką. Transliuojant bandinį židinio atžvilgiu pataškiui įrašomas reikalingas 3D darinys; (b) po ekspozicijos nepaveikta fotorezisto dalis nuplaunama organiniu tirpikliu; (c) galutinis 3D darinys.

Tarkime, jog turime fotopolimero lašą ant stiklinio padėklo. Šį stiklinį padėklą tvirtiname prie pozicionavimo sistemos, kuri leidžia nanometrų tikslumu judinti bandinį. Tada į bandinį, naudojant 0,2-1,4 skaitinės apertūros (NA) objektyvą, aštriai fokusuojame lazerio šviesą (9 pav. (a)). Objektyvo židinyje įvyksta negrįžtama lokali polimerizacijos reakcija, tuo tarpu medžiaga aplink židinį lieka nepaveikta. Pozicionuojant bandinį židinio atžvilgiu (ar židinį bandinio atžvilgiu), pataškiui yra įrašomas norimas darinys. Po ekspozicijos lazerine spinduliuote bandinys yra pamerkiamas į organinį tirpiklį, kuris išplauna nepaveiktą medžiagos dalį (9 pav. (b)), taip paliekant laisvai stovintį trimatį darinį (9 pav. (c)).

Kadangi darinys yra įrašomas pataškiui nepaveikiant aplinkinės medžiagos, galima suformuoti pilnai trimatės geometrinės architektūros darinį, kurio vidinę struktūrą ribos tik pozicionavimo tikslumas ir įrašomų erdviųjų pikselių (vokselių) matmenys. Patys vokselių matmenys

(arba, kitaip tariant, erdvinė skyra) gali siekti net dešimtis nanometrų [16]. Dėl to naudojant šią technologiją buvo suformuota didelė įvairovė darinių, pradedant objektais, pritaikytais fotonikos tyrimams, baigiant dariniais, skirtais regeneracinei medicinai [5].

2.2.2 Trimačio formavimo lazeriu teorinė erdvinė skyra

Labai svarbus bet kokios darinių formavimo technologijos parametras yra erdvinė formavimo skyra. Rasime erdvinę darinių, formuojamų 3DLL, skyrą. Pagrindiniu ekspozicijos parametru laikysime šviesos intensyvumą. Taip darome dėl to, jog, kaip aptarėme anksčiau, netiesiniai efektai, lemiantys lokalizuotos cheminės reakcijos pradžią, yra slenkstiniai naudojamo šviesos intensyvumo atžvilgiu. Šį, slenkstinį intensyvumą vadinsime I_{sl} . Fokusuojamas yra lazerio pluoštas, kurio erdvinis pasiskirstymas židinyje atitinka Gauso pasiskirstymą:

$$I(r, z) = I_0 \frac{w_0^2}{w(z)^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w(z)^2}\right), \quad (6)$$

čia w_0 yra pluošto radiusas sąsmaukoje, I_0 - intensyvumas sąsmaukos viduryje, t.y. kai $r = 0$. Pluošto skersmuo nuotoliu z nuo sąsmaukos gali būti aprašytas taip:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad (7)$$

išvesdami šią formulę pasinaudojome z_R (Relėjaus ilgio, kur pluošto skersmuo padidėja $\sqrt{2}$ lyginat su w_0) apibrėžimu:

$$z_R = \frac{n\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (8)$$

čia n - medžiagos lūžio rodiklis. Eksperimentuose dažniausiai yra matuojama vidutinė lazerio galia. Ją galima perskaičiuoti į smailinį intensyvumą pasinaudojus šia formule:

$$I_0 = \frac{2PT}{fw_0^2\pi\tau}, \quad (9)$$

kur P yra matuota vidutinė lazerio galia, τ yra impulso trukmė, f impulsų pasikartojimo dažnis, T objektyvo pralaidumas, o $w_0 = 0.61\lambda/\text{NA}$.

Įstatę I_{sl} į (6) rasime skersinius $D(r)$ ir išilginius $L(z)$ srities, kurioje įvyks fotomodifikacija, matmenis:

$$D(r) = w_0 \sqrt{2 \ln\left(\frac{I(r)}{I_{sl}}\right) \frac{1}{N}}, \quad (10)$$

$$L(z) = 2z_r \sqrt{\left(\frac{I(z)}{I_{sl}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1}. \quad (11)$$

Šiose formulėse mes taip pat įvedėme N kuris reiškia netiesinės sugerties eilę.

Lygybės (10) ir (11) nėra pilnos, nes jose nėra atsižvelgta į tokius parametrus kaip ekspozicijos trukmė t , lazerio, dirbančio impulsine veika, impulso trukmė τ , pasikartojimo dažnis f , kaip stipriai yra fokusuojamas lazerio pluoštas (ši parametą apibrėšime per NA) ir kaip stipriai medžiaga reaguoja į spinduliuotę (ši parametą apibrėšime kaip medžiagos atsako konstantą β). Jei atsižvelgiame į šiuos parametrus lygybės tampa tokiomis [17]:

$$D = \frac{\lambda}{NA} \sqrt{\ln\left(\frac{I_0^2 t \beta \tau f}{I_{sl}}\right)}, \quad (12)$$

$$L = \frac{2z_R}{n} \sqrt{\exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{DNA}{\lambda}\right)^2\right) - 1}. \quad (13)$$

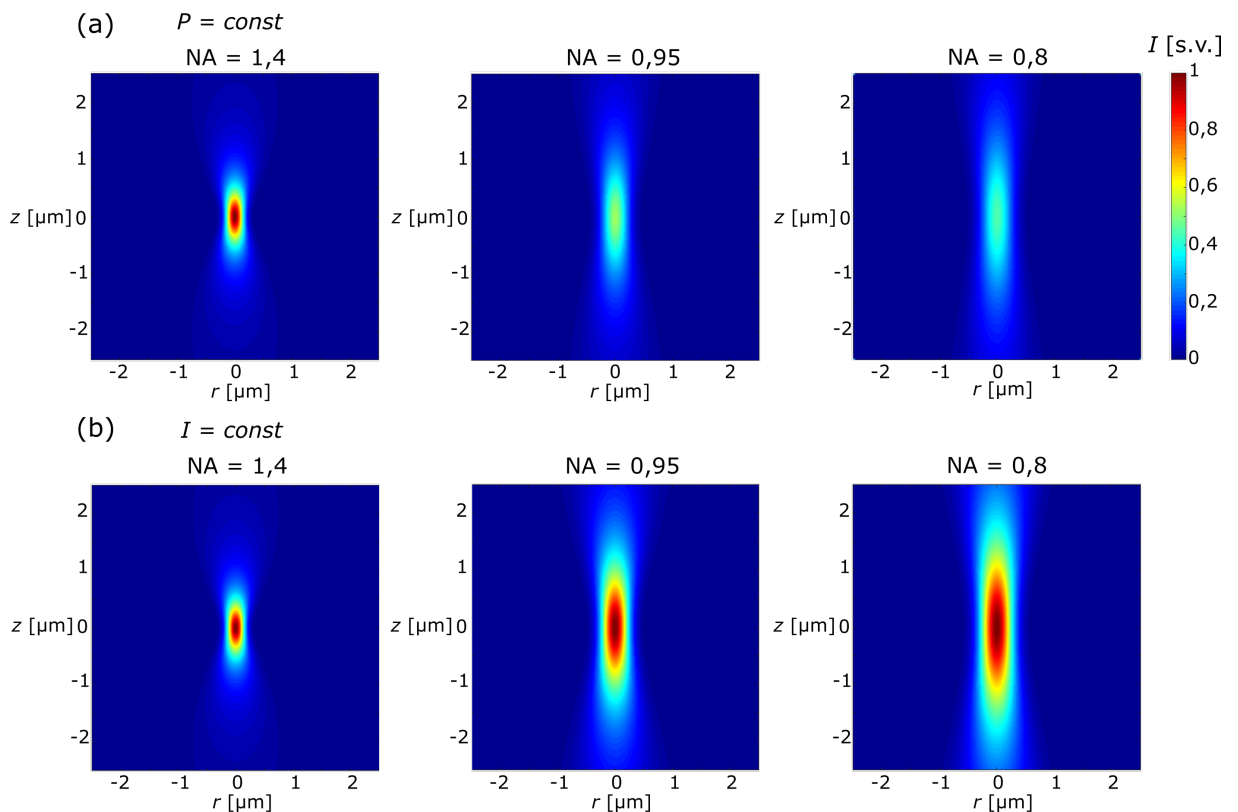
Galime pastebėti, kad skirtingai nei lazerinėje abliacijoje 3DLL reikia žinoti ne vien dėmės, į kurią yra fokusuojamas lazerio pluoštas, dydį, tačiau pilną trimatį lazerio pluošto pasiskirstymą.

Šis nagrinėjimas leidžia padaryti kelias svarbias išvadas apie formavimo skyrą naudojant 3DLL. Visų pirma matome, jog vokselį galima laikyti esant elipsoido, ištęsto išilgine (pluošto sklidimo) kryptimi, formos. Taip pat, bendri vokselio matmenys gali kisti plačiose ribose, priklausomai nuo fokusavimo sąlygų, t.y. NA. Jei naudojame aukštos NA objektyvą, gausime mažesnį vokselį, tuo tarpu naudojant mažesnę NA - didesnį (3 pav.). Panašus efektas yra su šviesos intensyvumu: jeigu fokusuojame žemesnio intensyvumo šviesą, gauname mažesnį ir mažiau ištęstą vokselį. Jeigu didesnio - didesnį ir labiau ištęstą. Įprastai eksperimentuose šie du parametrai ir yra varijuojami. Tiesa, intensyvumo variavimas yra kur kas labiau ribotas. Todėl dažniausiai eksperimentui reikiamas vokselio dydis yra apsprendžiamas pasirinktu objektyvu, o tik paskui keičiant intensyvumą yra vykdomas tikslus vokselio dydžio kalibravimas.

Taip pat svarbu suvokti, jog vokselio dydis priklausys ir nuo to, kaip anksti impulso intensyvumo atžvilgiu prasidės fotopolimerizacijos reakcija. Vadinasi, vokselio dydis stipriai priklauso nuo medžiagos fotojautrumo. Ir atvirkščiai - apie medžiagos fotojautrumą galima spręsti iš gautų vokselių matmenų.

2.2.3 Realios formavimo trimatė lazerinė litografija erdvinės skyros nustatymas

Ką tik aptartas nagrinėjimas turi keletą svarbių trūkumų. Aptartame teoriniame modelyje mes iš esmės laikėme, kad yra eksponuojama vienu impulsu. Realiose eksperimentuose eksponuojama daugybe impulsų, kurie, priklausomai nuo formavimo algoritmo, gali būti fokusuojami į vieną bandinio vietą, ar į skirtingas bandinio vietas, jei bandinys yra transliuojamas. Pastarasis variantas geriau atspindi, kaip yra eksponuojama medžiaga, kai formuojami realūs dariniai. Be to, dėl bandinių judėjimo transliuojant impulsų paveiktos zonos persikloja, tačiau ne visiškai. Tai reiškia, jog ta pati bandinio vieta transliavimo metu bus paveikta daugybės impulsų ir kaskart vis kito intensyvumo spinduliuotės. Dėl to kalbėti apie konkretų intensyvumą

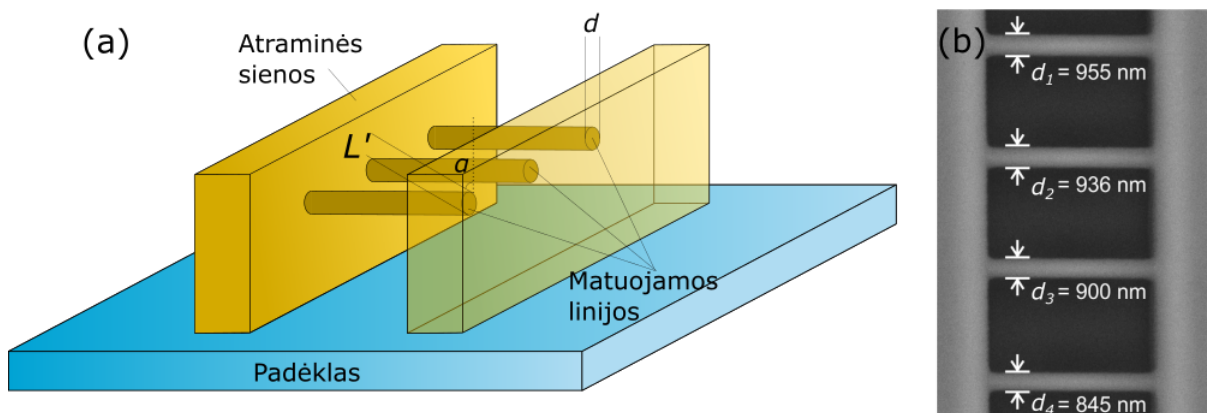


3 pav. Spinduliuotės intensyvumo skirstiniai židinyje esant skirtingoms fokusavimo sąlygoms (NA), bet esant vienodai vidutinei lazerio galiai (a) ir skirstiniai gauti parenkant parametrus taip, jog smailinis intensyvumas I_0 visais atvejais būtų vienodas.

vis kitoje eksponavimo vietoje pasidaro iš esmės neįmanoma.

Norint žinoti, kokie tiksliai yra vokselių išmatavimai tam tikromis formavimo sąlygomis yra naudojami empiriniai metodai. Vienas paprasčiausių yra raiškos tiltai (RT) (4 pav.) [18]. Šio metodo esmė – pagaminti tvirtas vientisas atramas ir statmenai jų formuoti pavienes linijas žinomais eksperimentiniais parametrais. Išryškinius bandinį jis yra matuojamas naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM). Žiūrima iš viršaus ir pakreipus jį tam tikru kampu α (dažniausiai lygiu 45°). Tada, skersiniai vokselio matmenys d yra lygūs linijų storiui žiūrint iš viršaus, o išilginiai (jei $\alpha=45^\circ$) $L=L'/0,707$.

Kalbant apie realią formavimo raišką taip pat reikia pabrėžti, jog vokselis didinant intensyvumą negali būti koks nori didelis. Egzistuoja viršutinė intensyvumo riba, kurią pasiekus bandinys židinyje yra optiškai pramušamas ir pradeda „degti“. Tai reiškia, kad egzistuoja tam tikros gamybos parametrų ribos, kuriose 3DLL yra įmanomas. Šių parametrų rinkinių intervalą vadinsime gamybos langu. Apatinė jo riba bus formavimo sąlygos, kurioms esant po ryškimo darinys neišsilaiko, o viršutinė - kai dėl per didelio intensyvumo darinyje atsiranda su



4 pav. (a) RT panaudojimas formavimo skyrai matuoti: ant padėklo yra gaminamo tvirtos atraminės sienos ir tarp jų vienu pravažiuoju formuojamos linijos. Išryškintus tokių bandinių linijos yra išmatuojamos SEM. (b) Realus RT SEM vaizdas rodantis linijų plonėjimą mažėjant I .

perekspozicijai susijusių defektų.

2.2.4 Medžiagos naudojamos trimatėje lazerinėje litografijoje

3DLL gali būti panaudota didelė medžiagų įvairovė [5]. Kadangi šios medžiagos pasižymi unikaliomis savybėmis, jas galima panaudoti didelėje taikymų įvairovėje. Prieš ekspozicijai šiuos polimerus lazerio šviesa, jie dažniausiai yra fotojautrinami, pridedant į juos fotoiniciatorių [19]. Fotoiniciatoriai yra įvairūs, pritaikyti sugerti skirtingo bangos ilgio spinduliuotes. Tai palengvina fotopolimerizacijos reakciją, nes leidžia jai prasidėti prie kur kas mažesnių slenksčių intensyvumų. Dėl to praplatėja gamybos langas, o gaminami vokseliai yra didesni, kas savo ruožtu, leidžia padidinti formavimo spartą.

Svarbu pastebėti, jog po ekspozicijos lazeriu šios molekulos lieka darinyje. Tai nėra gerai, nes fotoiniciatoriai yra toksiški [20] ir turi stiprią sugertį atitinkamose spektro vietose [19]. Tai gali būti ignoruojama tam tikrose panaudojimo srityse, pavyzdžiui mikrofluidikoje. Kita vertus, jei gaminyje bus panaudotas mikrooptikoje ar biologiniams taikymams, anksčiau aptartos neigiamos fotoiniciatorių savybės ima kenkti galutinio darinio funkcionalumui.

Pastarojo meto darbai parodė, jog kai kuriose medžiagose fotopolimerizacija gali vykti ir be fotoiniciatoriaus [10]. Dar svarbesnis buvo pasiekimas, jog be fotoiniciatoriaus galima formuoti darinius ne vien aštriai fokusuojant imersiniais aukštos NA objektyvais, bet žemesnės NA (0,45) objektyvais. Tai buvo pasiekta hibridiniame organiniame-neorganiniame fotopolimere SZ2080 [21].

Fotopolimeras SZ2080 (ORMOSIL klasė) yra hibridinis organinis-neorganinis fotopolimeras [22]. Pats pavadinimas ORMOSIL išsišifruoja kaip ORganicly MOdified SILica (lietuviškai: organiškai modifikuotas silicis). Šis polimeras yra gaminamas zolio-gelio metodu. Koduotė

SZ2080 rodo proporciją tarp neorganinės ir organinės dalies, kur pirmas skaičius reiškia silicio-cirkonio dalies procentą sudėtyje, o antras - MMA dalies procentą (abiem atvejais skaičiuota pagal bendrą mišinio masę).

Polimeras SZ2080 pasižymi tam tikromis unikaliomis savybėmis ir dėl to susilaukė nemažai dėmesio šioje mokslo srityje. Visų pirma, SZ2080 turi labai geras mechanines savybes, yra tvirtas ir ryškinimo metu mažai traukiasi [22]. Taip yra dėl to, jog, skirtingai nuo daugumos 3DLL naudojamų polimerų, formavimo metu SZ2080 yra kieto gelio pavidalo. Taip pat jis yra visiškai skaidrus regimojoje spektro dalyje [23], dėl to yra tinkamas mikrooptinių ir nanooptinių elementų gamybai.

2.2.5 Funkciniai dariniai pagaminti trimate lazerine litografija

Nors su 3DLL buvo pagaminta didelė įvairovė darinių, skirtų plačioms taikymų sritims, panagrinėsime dvi sritis, kuriose 3DLL šiuo metu rodo didžiausias perspektyvas: biomediciną ir fotoniką.

Vienas medicinos tikslų yra galimybė pakeisti susidėvėjusius ar pažeistus žmogaus audinius dirbtinai pagal reikmę pagamintais analogais. Vienas būdų, kaip tai galima pasiekti – suformuoti implantą iš bioinertiškos (t.y. su gyvu audiniu niekaip nesąveikaujančios) medžiagos, kuris vėliau galėtų pakeisti kažkokį audinį, organą ar sudilusį komponentą. Taip pat būtų galima naudoti implantą, kuris būtų apaugintas paciento ląstelėmis [13]. Galų gale, palengva vis tobulėja technologijos, leidžiančios implantuotinus darinius gaminti tiesiai iš gyvų ląstelių.

Tokiems taikymams dariniai gali būti gaminami panaudojant 3DLL. Jie gali būti tiek ir neapauginami ląstelėmis, ir tiesiog pakeisti kažkokią organizmo funkciją (pvz. mikrotekiniai vožtuvai, padedantys natūraliems vožtuvams venose [12]), ar apauginti ląstelėmis polimeriniai karkasai [13]. Šiuo metu jau yra išbandyta didelė įvairovė tokių karkasų, skirtų ląstelėms auginti, pradedant nuo paprastų 2,5D karkasų, iki specializuotų 3D karkasų [13].

Be visa kita, 3DLL pagaminti dariniai šioje mokslo srityje taip pat yra patrauklūs dėl to, jog, kaip minėta, medžiagų pasirinkimas, iš kurių gali būti gaminami dariniai, yra labai platus. Taip pat neseniai pasirodė darbai parodė, kad 3DLL galima pagaminti kompozitinį darinį, t.y. vieną gaminį iš kelių skirtingų medžiagų [24]. Toks darinys gali būti pagamintas taip, jog tam tikros jo dalys, turinčios atlikti skirtingas funkcijas, būtų suformuotos iš geriausiai tai funkcijai atlikti tinkančios medžiagos. Tokie mikrokompozitai gali gerokai praplėsti 3DLL suformuotų gaminių taikymus regeneracinėje medicinoje.

Viena pagrindinių dabartinių problemų šioje mokslo šakoje yra pakankamai didelių ir biosutaikomų darinių, kurių geometrija ir kitos savybės idealiai atitiktų anksčiau aptartus reikalavimus, gamyba. Svarbu pastebėti, jog vienas būdų kaip galima būtų didinti formavimo erdvinę skyrą yra panaudojant labiau fotojautrintas medžiagas. Tačiau tai atneša jau minėtą problemą, susijusią su fotoiniciatorių, kurie yra dedami siekiant padidinti fotojautrumą, toksiškumu [20]. Alternatyviai galima būtų naudoti nefotojautrintus polimerus, tačiau tai sumažina formavimo

erdvinę skyrą, o jeigu yra dirbama su medžiaga, kurioje yra gyvų ląstelių, dėl didesnių reikalingų intensyvumų ląstelės darinių formavimo metu gali žūti [25].

Manipuliuojamas šviesa visada buvo vienas pagrindinių mokslo siekių. Šiais laikais absoliuti dauguma reiškinių, kurie gali būti pasiekti standartinėmis medžiagomis ir iš jų pagamintais dariniais, yra ištirti ir taikomi moksle. Tačiau noras turėti daugiau ir egzotiškesnių medžiagos bei šviesos sąveikos būdų atvedė mokslą prie visiškai naujos medžiagų klasės – optinių metamedžiagų.

Iki pat šiol mokslo bendruomenėje yra diskusija kaip tiksliai apibrėžti metamedžiagas. Turbūt pats paprasčiausias ir tuo pat metu elegantiškiausiai apibrėžimas būtų, jog tai dirbtinai sukurtos medžiagos, kurių savybės buvo sumodeliuotos prieš jų gamybą, o pačios sąveikos su šviesa subtilybės atsiranda dėl specifinės tokių medžiagų vidinės struktūros, kuri yra kuriama panaudojant mikro- ir nanoformavimo technologijas. Iš įdomesnių savybių galima būtų paminėti neigiamą lūžio rodiklį [26], plokščius lęšius [27] ar specifines manipuliacijas šviesos erdviniais dažniais [28].

Metamedžiagų sąveika su šviesa vyksta dėl jų geometrijos ir vidinių elementų matmenų [26]. Jie turi būti artimi arba mažesni už šviesos bangos ilgį. Šiuo metu dėl gerai išvystytų UV ir elektronų pluošto litografijos technologijų absoliuti dauguma metamedžiagų yra 2D arba 2.5D [27]. Tačiau, dėka greito 3DLL vystymosi atsiranda vis daugiau straipsnių, kur demonstruojamos 3D metamedžiagos [29].

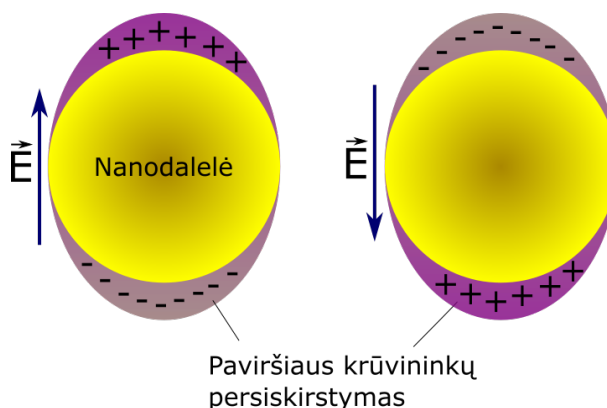
Vertėtų paminėti, jog be vidinės metamedžiagų geometrijos taip pat yra gan svarbu iš ko jos yra pagamintos. Tai irgi gali turėti nemažą įtaką tokių darinių savybėms, efektyvumui bei funkcionalumui [29]. Ypač didelį susidomėjimą pastaruoju metu kelia metamedžiagos, kurių vidiniai elementai pagaminti iš medžiagų legiruotų įvairiomis nanodalelėmis [4] (ND). Unikalioms ND savybėms žada gerokai sustiprinti metamedžiagose vykstančius procesus ar net leisti pasiekti naujų, iki šiol nematytų, efektų.

2.3 Trumpa nanodalelių fizikos apžvalga

ND galima laikyti nanodarinius kurių matmenys yra nuo nanometrų iki šimtų nanometrų eilės [1]. Nors šiuo metu ND susilaukia didelio mokslinės bendruomenės dėmesio, pirmasis ND panaudojimo pavyzdys gali būti rastas dar viduramžiuose, kada per specialias procedūras į stiklus pridedant metalo priemaišų būdavo gaunami dažyti stiklai [3]. Šiuo fenomenu domėjosi M. Faradėjas, pirmasis iškėlęs idėją, jog šių optinių savybių priežastimi gali būti stiklo matricoje esančios labai mažos dalelės [30]. Už modernų ND fizikos suvokimą, savo ruožtu, turime dėkoti G. Mie, kuris pasiremdamas klasikinėmis elektrodinamikos lygtimis aprašė ND ir šviesos sąveiką.

2.3.1 Nanodalelių optinių savybių prigimtis

Pagrindinė priežastis dėl kurios ND susilaukė tokio didelio susidomėjimo moderniam mokslui pasaulyje yra jų unikalios optinės savybės. ND sugertis, sklaida ir emisija gali būti valdomos tinkamai parenkant jų medžiagą, dydį ar formą [1]. Supaprastintai ND ir šviesos sąveiką galima įsivaizduoti taip: dėl savo dydžio, dauguma ND atomų yra sutelkta ND paviršiuje. Taip pat ND dažniausiai yra kur kas mažesnės nei šviesos bangos ilgis, kuriuo jos yra eksponuojamos. Dėl šios priežasties, jeigu yra teisingai parenkamas ND dydis, aplink esančios medžiagos dielektrinė konstanta ir šviesos bangos ilgis, galime stebėti dalelės paviršiuje esančių elektronų rezonansą, kuris dėl savo panašumo su plazma ir savybės veikti tik dalelės paviršiuje dar vadinamas paviršiniu plazmoniniu rezonansu (5 pav.) [1].



5 pav. Principinė koherentinės ND ir šviesos elektrinio lauko sąveikos schema vaizduojanti paviršiaus plazmonų susidarymą.

2.3.2 Tolimojo lauko sąveika

ND sukeltas tolimojo lauko atsakas yra apibendrinamas jų nuo bangos ilgio priklausomais sugerties ir sklaidos skerspjūviais σ_{sg} bei σ_{sk} , kurie parodo, koks yra efektyvus plotas su kuriuo sąveikauja šviesos pluoštas. Šviesos intensyvumas praėjus pro terpę, kurioje vienas fotonas gali turėti tik vieną sąveiką su medžiagos dalele yra [2]:

$$I = I_0 \exp[-(\sigma_{sg} + \sigma_{sk})NL], \quad (14)$$

kur I_0 yra pradinis šviesos intensyvumas, N dalelių skaičius tūrio vienetu, L - optinio kelio per terpę ilgis. Likęs šviesos intensyvumas $(I - I_0)$ yra arba sugeriamas, arba išsklaidomas visomis kryptimis. Šios charakteristikos gali būti lengvai išmatuotos.

Norint tiesiogiai susieti šiuos dydžius su ND pirmiausia panagrinėkime kaip nuo bangos ilgio priklauso metalų, iš kurių gaminamos ND, dielektrinė skvarba ϵ . Klasikinėje elektrodinamikoje egzistuoja Drudės modelis, kuris aproksimuoja šį dydį:

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_f - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}, \quad (15)$$

čia $\omega_f = \sqrt{4\pi e^2 n/m}$ (n laidumo elektronų tankis, e - elektrono krūvis, m - elektrono masė), o $\hbar\tau^{-1}$ yra fonomenologinė elektrono judėjimo gesimo sparta, randama aproksimuojant eksperimentiškai gautas dielektrines skvarbas, o ε_f atsižvelgia į foninį poliarizuotumą. Siekiant sužinoti ND optines savybes, yra sprendžiamos Maksvelo lygtys, kuriose pagrindiniu atsaką lemiančiu parametru yra būtent $\varepsilon(\omega)$. ND dydis pateisina artinį, jog sąveikos greitis yra iš esmės begalinis. Yra laikoma, jog magnetinis ir elektrinis laukai yra statmeni. ND atsakas magnetiniam laukui optiniame diapazone yra labai silpnas ir jo galima nepaisyti. Tai reiškia, jog mes nagrinėjame tik atsaką į elektrinį lauką, kuris, savo ruožtu, gali būti išreikštas kaip potencialo φ gradientas:

$$E = -\nabla\varphi. \quad (16)$$

Ištačius elektrinio lauko išraišką į Kulono dėsnį gauname Puasono lygtį, kurioje dielektrinė funkcija priklauso tiek nuo ω tiek nuo r (t.y. ar skaičiuojame ND viduje ar už jos):

$$\nabla\varphi(r, \omega)\nabla\varepsilon(r, \omega) = 0. \quad (17)$$

Homogeniškos sferos atveju gauname tokią analizinę poliarizuojamumo α išraišką:

$$\alpha_s = 3V\varepsilon_a \frac{l(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_a)}{(l\varepsilon(\omega) + (l+1)\varepsilon_a)}, \quad (18)$$

kur V yra dalelės tūris, o ε_a aplinkos dielektrinė skvarba. l yra orbitinio sukimo momento skaičius, kuris dipoliui lygus 1. Ši formulė yra ypač patogi apytiksliai vertinant ND optinį atsaką, keičiantis jų dydžiui ir bangos ilgiui. Tiesa, bendruoju atveju poliarizuojamumas α nebūtinai gali turėti patogią analizinę išraišką. Taip pat ji turi gan ryškias galiojimo ribas: jeigu dalelė darosi didelė (virš keliasdešimt nm), pradeda reikštis stiprūs slopinimo efektai [31]. Taip pat, jeigu dalelės skersmuo yra mažiau kaip 10 nm, reikia pritaikyti pataisas. Taip yra dėl to, jog elektrono laisvojo lėkio nuotolis pasidaro palyginamas su dalelės skersmeniu [31]. Pastaruoju atveju pataisa daroma fenomenologiškai padidinant slopinimo įtaką dielektrinei skvarbai:

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_f + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1} + iv_F/R)}, \quad (19)$$

kintamieji v_f ir R atitinkamai reiškia Fermi greitį (parenkamas pagal medžiagą) ir dalelės skersmenį.

α galima susieti su σ_{sg} bei σ_{sk} . Toks susiejimas duoda tiesioginę sąsają tarp sąlyginai lengvai eksperimentiškai matuojamų spektrinių parametrų ir ND dydžio (išreikšto per jos tūrį). Lygtys, siejančios šiuos dydžius, yra:

$$\sigma_{sg} + \sigma_{sk} = \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{\epsilon_a}} \text{Im}\{\alpha\}, \quad (20)$$

$$\sigma_{sk} = \frac{8\pi^2}{3\lambda^4} |\alpha|^2. \quad (21)$$

2.3.3 Lokaliai stiprinamas laukas

Be tolimojo lauko sąveikos ND taip pat stipriną lauką lokaliai, t.y. apie save. Panagrinėsime kaip jį aprašyti matematiškai. Paprastumo dėlei apsiribosime sferinėmis dalelėmis ir nagrinėsime jas dvimatėje erdvėje. Dar kartą atsiminkime sferinės dalelės poliarizuojamumą, laikydami, jog $l = 1$. Tada šį dydį galime perrašyti taip [32]:

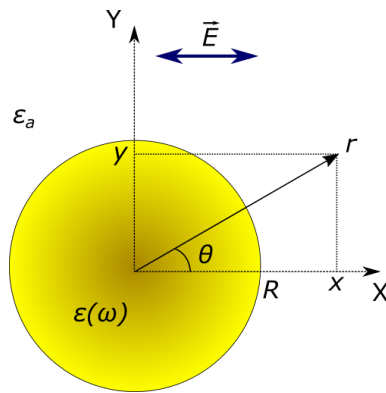
$$\alpha = 4\pi R^3 \epsilon_a \xi, \quad (22)$$

čia R yra ND radiusas, o dydis ξ yra stiprinimo faktorius:

$$\xi = \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_a}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_a}. \quad (23)$$

Stiprinimo faktoriaus įvedimas labai palengvina skaičiavimus ir bendrą ND sąveikos su šviesos lauku stiprumo analizavimą. Pavyzdžiui, jeigu turime sferinę ND, elektrinį potencialą apie ją φ_i galime išreikšti tokia funkcija, kuri priklauso nuo atstumo iki dalelės centro r ir kampo θ tarp x ašies ir r (laikome, jog E poliarizuotas lygiagrečiai x ašiai) (6 pav.):

$$\varphi_i(r, \theta) = E_0(r - \xi R^3 r^{-2}) \cos\theta. \quad (24)$$



6 pav. Schema paaiškinanti kintamuosius naudojamus skaičiuojant lokalų ND generuojamą lauką.

Atkreipsime dėmesį, jog tai supaprastinta formulė, nes nagrinėjame tik dvimatį atvejį. (24) formulėje pirmas narys skliaustuose parodo šviesos elektrinio lauko E_0 indelį į suminį lauką, o

antrasis - ND. Šis indėlis yra tiesiogiai įtakojamas stiprinimo faktoriaus ξ . Kaip minėta anksčiau šios išraiškos neigiamas gradientas duoda elektrinio lauko vertę. Gauname, jog jis yra didžiausia esant vertėms $(r, \theta) = (R, 0)$ ir (R, π) :

$$E_{max} = (1 + 2\xi)E_0. \quad (25)$$

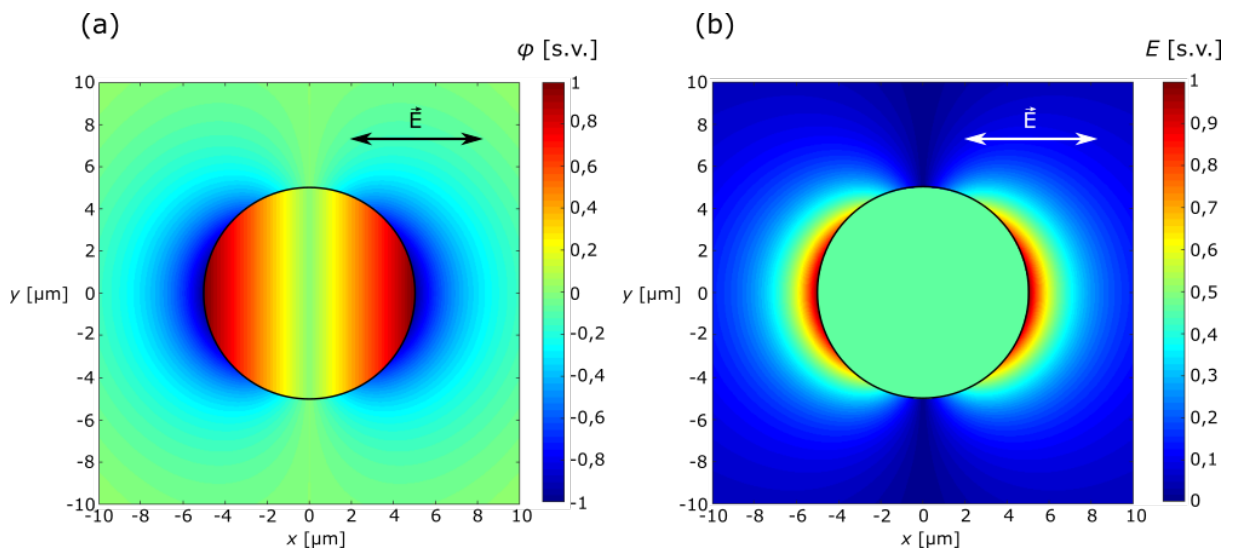
Ne ką mažiau svarbus yra elektrinis laukas dalelės viduje. Statiniu atveju jis yra nulinis, tačiau dėl krūvininkų persiskirstymo veikiant išoriniam elektriniam laukui, jis įgyja nenulinę reikšmę. Potencialo ND viduje išraiška yra:

$$\varphi_v(r, \theta) = (\xi - 1)rE_0 \cos\theta. \quad (26)$$

Iš šios išraiškos matome, jog laukas dalelės viduryje yra vienodas, orientuotas išilgai žadinančio lauko, su amplitude lygia:

$$E_v = -(\xi - 1)E_0. \quad (27)$$

Apibendrinus galime pastebėti, jog išorinis elektrinis laukas, kurį kuria dalelė, tiesiogiai sąveikauja su aplinkine terpe ir gali ten inicijuoti visus medžiagos-šviesos sąveikos reiškinius, kuriems užtenka sustiprinto lauko stiprio. Vidinis laukas įtakoja tai, kaip dalelė gali generuoti šilumą. Pagal (24) (26) (27) (28) formules sumodeliuotą potencialo pasiskirstymą ir elektrinio lauko stiprį 10 nm dydžio AuND atveju rodo 7 pav. Toks ND dydis buvo pasirinktas dėl to, jog jis atitinka sąlyga $l = 1$, tačiau vis dar nereikia daryti papildomų pataisų.



7 pav. Potencialo (a) ir elektrinio lauko (b) skirstiniai gauti pritaikius supaprastintą skaičiavimo metodiką 10 nm skersmens ND. AuND yra paryškinta juodu kontūru.

Pabaigai galime pastebėti, jog aptartasis modelis yra supaprastintas. Realiai reikėtų nau-

doti žymiai sudėtingesnį modelį, kuris skaičiuotų trimatėje erdvėje nepriklausomai nuo dalelės formos, pilnai įskaitant visas įmanomas sąveikas [2, 31, 33, 34].

2.3.4 Nanodalelių gamyba, impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose

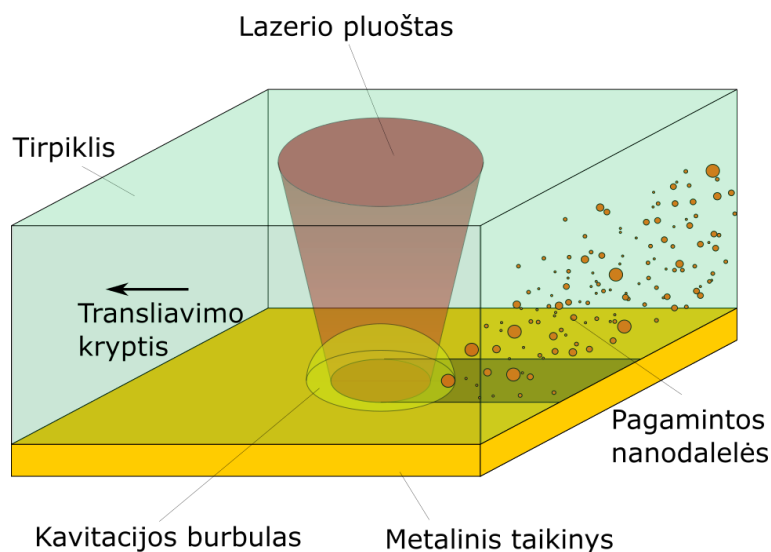
Susidomėjimas ND lėmė tai, jog buvo sukurta nemažai metodų gaminti šio tipo darinius. Šiuo metu yra naudojama keletas technologijų ND gauti. Pradėti galima būtų nuo fotolitografijos ir elektronų pluošto litografijos [1]. Šie metodai yra gan seni ir gerai išplėtoti. Tačiau jie abu turi savo trūkumų – fotolitografijos metode yra fundamentinis bangos ilgio apspręstas dydžio ribojimas (~60 nm), kai tuo tarpu elektronų pluošto litografija, kurioje šio ribojimo nėra, yra ganėtinai brangi.

Kitas dėmesio vertas metodas yra nanosferų litografija [1]. Tarp suspaustų polimerinių sferų yra nusodinama medžiaga, iš kurios norima gauti ND. Po to polimerinės sferos yra ištirpdomos organiniu tirpikliu taip paliekant tik ND. Šis metodas yra paprastas, pigus ir sąlyginai greitas gaminant didelius ND kiekius. Kita vertus, jis neleidžia pilnai valdyti ND formos. Šiuo metodu pagamintos ND dažniausiai turi aštrias briaunas ir viršūnes. Ir nors tai gali būti naudinga kai kuriuose taikymuose, negalėjimas gaminti sferinių ND yra rimtas šios technologijos trūkumas.

Vienas metodų, kuris leidžia generuoti didelius kiekius ganėtinai sferinių ND, yra impulsinė lazerinė abliacija skysčiuose (ILAS) (8 pav.) [35]. Šis metodas yra labai paprastas: norimos medžiagos taikinys (auksinis, sidabrinis, platininis ir pan.) yra dedamas į pasirinktą skystį (vandenį, etanolį, izopropanolį ir t.t.). Tada, šviečiant per skystį, lazeriniais impulsais yra abliuojamas taikinio paviršius. Jei apdirbimo parametrai yra parenkami teisingai, taip abliuojant yra gaminamos ND, kurios yra pagaunamos skystos terpės. Vienas pagrindinių ILAS privalumų yra tai, jog jeigu yra abliuojama organiniame tirpiklyje, ND pasidengia alkoholitais, kurie minimizuoja dalelės paviršiaus krūvį ir užtikrina jų stabilumą [36].

Apskritai, ILAS įmanomas ns, ps ir fs režimuose [35], tačiau skirtingos impulsų trukmės duoda nevienodą galutinį rezultatą ir našumą. ns impulsais dalelės generuojamos greitai, tačiau turi labai plačią dydžių dispersiją [35]. fs impulsai generuoja labai siauro dydžių pasiskirstymo ND [37], tačiau dėl pasireiškiančių netiesinių šviesos-skysčio-ND sąveikų su šiais impulsais ILAS našumas yra ribotas [38]. ps impulsai, savo ruožtu, generuoja sąlyginai siauro dydžių pasiskirstymo ND su ganėtinai dideliu gamybos našumu [39]. Dėl to yra laikoma, jog būtent tokie ps yra geriausi ILAS technologijai [35].

Ši technika yra patraukli dar ir tuo, jog labai lengva parinkti norimą medžiagą ND ir terpę kuriame jos bus [40]. Tiesa, jeigu naudojami neorganiniai skysčiai galutinis sugeneruotų ND stabilumas (t.y. kiek jos laiko išliks nesulipusios ir nenusėdusios terpėje) yra ribotas. Vienas pagrindinių šio metodo trūkumų yra tai, jog ND dydžiai skirsis tarpusavyje, o dalelių forma nėra tiksliai sfera. Dėl to tokių ND sugerties spektrai yra kiek išplitę.



8 pav. Principinė ILAS schema gaminant ND. Lazerio pluoštas yra fokusuojamas į metalinį (mūsų atveju auksinį) taikinį, patalpintą skystyje (pvz. vandenyje ar izopropanolyje). Taip abliuojant taikinį lazerio spinduliuote yra generuojamos dalelės, kurias pagauna skystis.

2.3.5 Nanodalelių panaudojimas

Dėl savo unikalių optinių savybių ND pritraukė daug susidomėjimo įvairiose mokslo srityse. Medicina, fotonika ir medžiagų apdirbimas yra keletas sričių kur ND pritaikymas šiuo metu yra plačiai tiriamas.

Medicinoje ND gali atlikti keletą funkcijų. Jos gali būti naudojamos vietoje dabar populiarių fluorescencinių dažų. Šioje srityje ND yra pranašesnės tuo, jog skirtingai nei organiniai dažai neblunka. Taip pat ND gali tarnauti kaip antibakterinis agentas [41], būti naudojamos magnetinėje skysčių hipertermijoje [42] ar vaistų pernašai organizme [43]. Čia vertėtų pastebėti, jog aukso ND (AuND) yra ypač susidomėta medicininiuose taikymuose, nes jos siūlo anksčiau minėtas ND savybes su minimaliu toksiškumu ir geru biosutaikymu [44].

Fotonikoje ND traukia dėmesį dėl labai specifinės ir lokalizuotos sąveikos su šviesa [29]. Kol kas dauguma eksperimentų su ND fotonikoje yra paremta ND išdėstymu plokštumoje kažkokia specifine 2D geometrija [27]. Kita vertus, galime pastebėti, jog, veikiausiai, kur kas įdomesnių savybių būtų galima pasiekti, jeigu ND būtų galima išdėstyti valdoma trimatėje geometrija. Tam galėtų būti panaudoti polimerų-ND nanokompozitai, kuriuose polimeras veiktų kaip terpė skirta išdėstyti ND. Tai vestų prie keturmačių (4D) fotoninių kristalų, kur optinės darinio savybės priklausytų tiek nuo vidinės darinio geometrijos, tiek ir nuo ND išdėstymo jame [7].

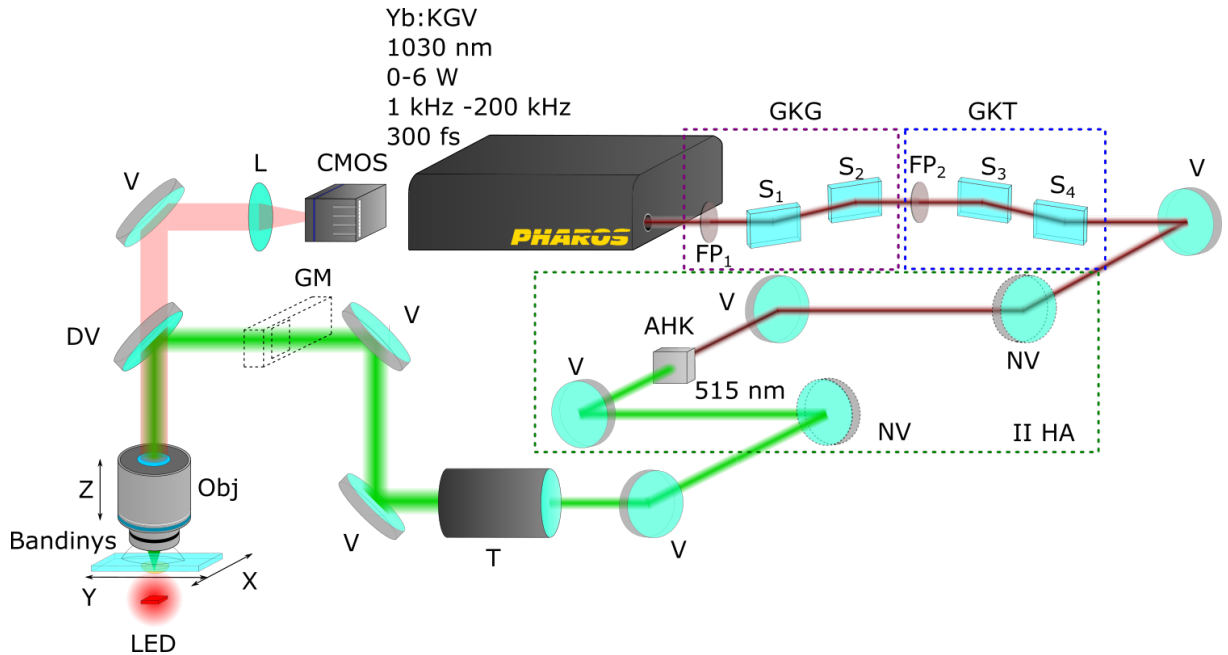
Galų gale galima būtų paminėti, kad ND palengva skinasi kelią ir į medžiagų apdirbimą. Čia ND iš principo yra naudojamas kaip komponentas palengvinantis apdirbimą. Lazerinis sulydymas yra viena sričių, kur ND buvo sėkmingai panaudotos gamybos slenksčiui sumažinti [45]. ND taip pat buvo panaudotos polimerizacijoje. Šiuo atveju ND leido sukurti efektą,

kai net esant mažesniai už slenkstinį intensyvumą polimerizacijos reakcija vis tiek buvo stebima ten, kur elektrinis laukas buvo sustiprintas ND, taip pademonstruojant, jog ND gali būti naudojamos lokaliai polimerizacijos reakcijos stiprinimui [31]. Kita vertus, 3D dariniai taip gaminti nebuvo. Svarbu pastebėti, jog po lazerinio apdirbimo ND lieka polimere ir dėl to gali tarnauti ne tik kaip priemonė palengvinti medžiagos apdirbimą lazeriu, bet ir likdama polimere vėliau gali suteikti jam pageidautinų optinių savybių, kurios gali būti naudingos jau aptartoje fotonikoje ar medicinoje.

3 Eksperimentinė metodika

3.1 Tiesioginio lazerinio rašymo sistema

Visi šiame darbe pateikti darinių pavyzdžiai buvo suformuoti naudojant Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Lazerinės nanopolimerizacijos laboratorijoje esančią tiesioginio lazerinio rašymo sistemą, kuri buvo pritaikyta veikti 3DLL režimu. Jos supaprastinta principinė schema pateikta 9 pav.



9 pav. Principinė TLR sistema. Sutrumpinti žymėjimai: Pharos - naudotas lazeris, galintis operuoti nurodytaisiais parametrais; GKG - grubus galios keitiklis sudarytas iš ranka pasukamos fizinės plokštelės FP_1 ir dviejų stikliukų Briusterio kampo polarizatoriaus; GKT - tikslus galios keitiklis, sudarytas iš atenuatoriuje įstatytos fizinės plokštelės FP_2 ir dviejų stikliukų Briusterio kampo polarizatoriaus; V - veidrodžiai. II HA - II harmonikos atšaka, į kurią lazerio pluoštą nukreipia du nuimami veidrodžiai NV (sistema gali veikti tiek I tiek II harmonikos režimu). T - teleskopas, 2 kartus išplečiantis lazerio pluošto skermeni (taip užtikrinant, jog jis pilnai užpildys objektyvo apertūrą); GM - galios matuoklis, kuris dedamas į pluošto kelią prieš gamybą ir išimamas gamybos metu; DV - dichroinis veidrodys; Obj - objektyvas; LED - šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CMOS kamera. L - lęšis; XYZ - trimatis bandinio pozicionavimas.

Pateiktosios sistemos šviesos šaltiniu yra femtosekundinis lazeris „Pharos“ (*Šviesos konversija*, Lietuva), generuojantis 300 fs trukmės impulsus 1 kHz - 200 kHz pasikartojimo dažniu ir galintis pasiekti maksimalią vidutinę 6 W galią. Aktyvusis elementas šiame lazeryje yra Yb:KGV kristalas, o pirmosios harmonikos centrinis bangos ilgis - 1030 nm. Šiame darbe buvo naudota lazeryje integruota sklendė. Spinduliuotės galia, pasiekianti bandinį, yra kontroliuojama galios keitikliu, sudarytu iš polarizatoriaus ir $\lambda/2$ plokštelės, patalpintos kompiuteriu

valdomame atenuatoriuje. Nuimamais veidrodžiais lazerio pluoštas yra nukreipiamas į II harmonikos kristalą, keičiantį pirmos harmonikos spinduliuotę į 515 nm bangos ilgio spinduliuotę. Išimami veidrodžiai reikalui esant leidžia greitai ir lengvai į bandinį nukreipti ir pirmos harmonikos spinduliuotę. Galia yra matuojama į pluoštą įstatomu galios matuokliu, kuris gamybos metu yra išimamas. Pluoštas yra fokusuojamas į bandinį aukštos skaitinės apertūros (šio darbo atveju $NA = 1,4$) objektyvu. Bandinys iš apačios yra apšviečiamas šviesos diodu (LED), taip leidžiant realiu laiku stebėti gamybos procesą CMOS kamera. Sistemos valdymas yra automatizuotas ir valdomas kompiuteriu.

Bandinys yra pozicionuojamas naudojant ALS130-100 (horizontalioje plokštumoje) ir ALS130-50 (vertikalia ašimi) linijinius variklius (*Aerotech*, JAV). Pozicionavimo sistema leidžia pasiekti 50 nm pozicionavimo tikslumą ir transliacijos greitį iki 30 cm/s. Pozicionavimo procesas yra valdomas kompiuteriu naudojant specialiai šiai sistemai sukurtu „3DPoli“ (*Femntika*, Lietuva) programų paketu. Šiuo programų paketu taip pat buvo aprašomos komandos, pagal kurias yra vykdomas gamybos procesas.

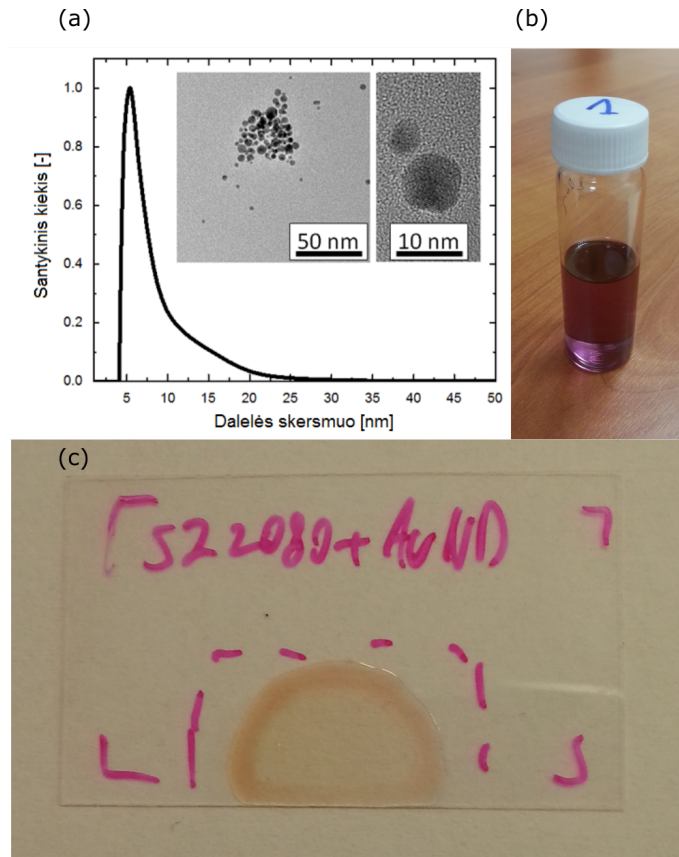
3.2 Naudotos medžiagos

Eksperimentuose naudotas organinis-neorganinis fotopolimeras SZ2080 (*FORTH*, Graikija). Ši medžiaga buvo apdirbama jai esant grynai, maišytai su įvairiomis fotoinicatoriaus 2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenonas (IRG) koncentracijomis arba tirtosiomis AuND. Bandiniai prieš eksponavimą buvo paruošiami užlašinant fotopolimero lašą ant stiklinio padėklo ir 45 minutes kaitinant ant iki 75°C įkaitintos krosnelės. To reikėjo norint išgarinti šios medžiagos tirpiklį. Po eksponavimo lazeriu bandiniai buvo ryškinami izobutylmetylketone 45 minutes.

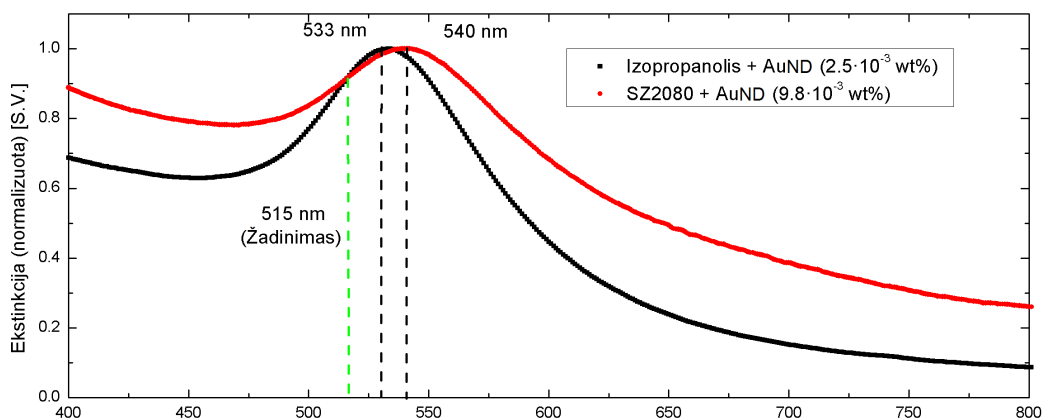
Darbe tirtos AuND buvo gautos iš Duisburgo-Eseno techninės chemijos ir nanointegracijos centro. Jos buvo pagamintos naudojant ILAS techniką izopropanolyje. Šis tirpiklis pasirinktas kaip tinkamas patogiam maišymui su SZ2080. AuND dydžio pasiskirstymą galite matyti 10 pav. (a). Vidutinis dalelės dydis yra apie 7 nm ir svyruoja tarp 5 ir 10 nm. Pasiskirstymo grafiko intarpe taip pat matome AuND TEM nuotraukas, o 10 pav. (b) kaip šis mišinys atrodo prieš maišymą su polimero pirmtaku. Naudotų AuND ekstinkcijos (t.y. sudėti sklaidos ir sugerties indeliai į šviesos nusilpimą jai einant per bandinį) spektrai izopropanolyje ir SZ2080 pateikti 11 pav.

3.3 Eksperimento sąlygų ir bandinių charakterizavimas

Kaip pagrindinis lazerinės spinduliuotės parametras eksperimentų metu buvo matuota vidutinė galia. Pats matavimas buvo vykdomas prieš bandinio ekspoziciją lazeriu optinėje grandinėje prieš objektyvą išimamu galios matuokliu. Formuojant darinius galia nebuvo registruojama. Į smailinį intensyvumą šis parametras buvo perskaičiuotas naudojantis (30) formule.



10 pav. (a) AuND izopropanolyje dydžių pasiskirstymas. Intarpe - išdžiovintų AuND TEM nuotrauka. (b) Buteliukas su AuND izopropanolyje mišiniu. (c) AuND legiruoto SZ2080 bandinys paruoštas apdirbimui lazeriu. Stiklinio padėkliuko plotis - 40 mm.



11 pav. Naudotų AuND ekstinkcijos spektrai Izopropanolyje (maksimumas apie 533 nm) ir SZ2080 (maksimumas apie 540 nm). Taip pat pateiktas darbe naudoto lazerio bangos ilgis (515 nm).

Pagamintų darinių charakterizavimas buvo atliekamas SEM *HitachiTM* – 1000. Kadangi šio SEM vieno pikselio skyra esant maksimaliam didinimui yra 18,36 nm, matuojant elementų storius buvo laikoma, kad įmanoma dviejų pikselių paklaida (t.y. 36,72 nm). Nors tokia paklaida gali pasirodyti gan didelė (gali sudaryti 5-10% matuotos vertės), šioje mokslo šakoje yra priimta, jog net ir esant tokioms paklaidoms iš RT matavimų galima daryti ganėtinai tvirtas išvadas. Ne viename recenzuojamuose žurnaluose publikuotame darbe [46, 47] RT matavimų rezultatai, kurie buvo labai artimi paklaidų riboms, buvo priimti kaip tinkami tiek žurnalų redaktorių, tiek straipsnių recenzentų.

Vaizdai fiksuoti iš viršaus (RT atveju), arba pakreipus bandinį 45° kampu (3D darinių atveju). Matuotos linijos RT buvo $\sim 7 \mu\text{m}$ virš stikliuko.

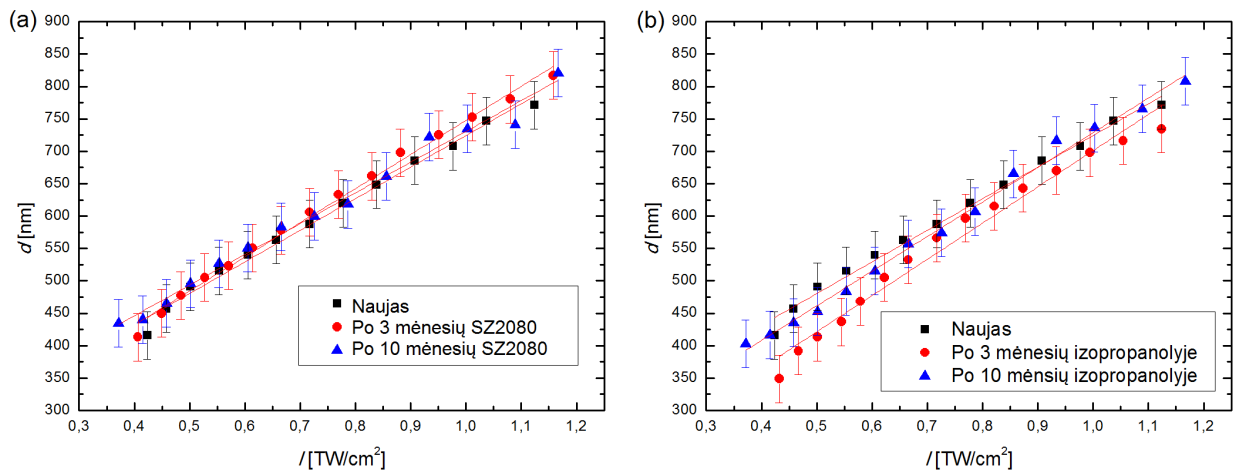
Siekiant maksimalaus atsikartojamumo, sistema prieš kiekvieną eksperimentą buvo iš naujo sureguliuojama kaskart laikantis to pačio protokolo. Bandiniai buvo kaitinami ir ryškinami grupėmis kartu tam, jog jų kaitinimo ir ryškinimo parametrai būtų kaip įmanoma vienesni. Be to, bandant skirtingas medžiagas, šalia naujai matuojamų mišinių, buvo daromi ir atraminiai bandiniai iš jau žinomų medžiagų (dažniausiai gryno SZ2080 ir SZ2080 + 1%wt IRG), kurių matavimų lyginimas su ankstesnių matavimų rezultatais leisdavo pasakyti, ar eksperimentas gerai atsikartojė. Visais darbe pristatomais atvejais atraminių bandinių sutapimas būdavo paklaidų ribose ir buvo traktuojama, jog tai reiškia, kad naujai matuotus elementus lyginti yra korektiška.

4 Rezultatai ir jų aptarimas

4.1 AuND koloidinio stabilumo tyrimas

Rezultatų aptarimą pradėsime apžvelgiant tyrimą, skirtą AuND stabilumui ištirti ir palyginti jį su ND stabilumu standartinėje terpėje (izopropanolyje). Čia stabilumą mes suprantame kaip ND, esančių kažkokioje terpėje (tirpiklyje, fotopolimere), homogenišką pasiskirstymą jame. Šis parametras svarbus, nes jeigu AuND iškrenta į nuosėdas, sulimpa ar kitaip persiskirsto tai turi labai stiprią įtaką jų savybių lokalizacijai ir pasireiškimui apskritai.

Siekiant ištirti ND stabilumą izopropanolyje ir fotopolimere buvo gaminami RT iš medžiagų, kurių arba sumaišymo, arba prabuvimo sumaišius laikai skyrėsi. Pirmą buvo sumaišytas vienas SZ2080 + AuND mišinys (koncentracija $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt) bei iš jo gamintas ir matuotas RT. Tada RT buvo gaminti iš to pačio mišinio po 3 ir 10 mėnesių. Taip pat tokios pat koncentracijos mišiniai buvo maišyti iš naujo, po 3 ir 10 mėnesių iš AuND, kurios visą tą laiką praleido izopropanolyje. Tokiu atveju pokytis elementų storių akivaizdžiai parodo, jog medžiagos savybės per ilgą laiką pasikeitė. Šių matavimų rezultatai pateikti 12 pav.



12 pav. Suformuotų linijų storių palyginimas tarp SZ2080 legiruoto $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND praėjus dienai po mišinio gamybos, praėjus 3 ir 10 mėnesių, naudojant tą patį mišinį (a) bei praėjus 3 ir 10 mėnesių bet maišant mišinį iš naujo (b). Matome, jog elementų storai, gauti dirbant su tuo pačiu mišiniu skirtingu metu, puikiai sutampa, kai tuo tarpu naujai sumaišyti mišiniai rodo smulkius nukrypimus (ypač sumaišytas po 3 mėnesių). Transliavimo greitis $v = 100 \mu\text{m/s}$, fokusuota $NA = 1,4$ objektyvu.

Kaip matyti, kai SZ2080 su AuND yra paruoštas ir stovi šaldytuve, tiek praėjus 3 tiek 10 mėnesių nuo užmaišymo gaunamuose linijų storiuose skirtumo beveik nėra. Kita vertus, kai AuND ir SZ2080 laikomi atskirai galime matyti tam tikrų nukrypimų, ypač atveju po 3 mėnesių esant mažesniems intensyvumams. Įdomu tai, jog elementai gauti su mišiniu sumaišytu po 10 mėnesių yra panašaus storio, kaip ir šviežio mišinio. Galime manyti, jog gal būt prieš maišant

ši konkretų mišinį AuND izopropanolyje buvo geriau suplaktos ir dėl to kiek nusėdę AuND vėl kažkiek pasiskirstė tirpiklio tūryje. Savo ruožtu labai geras ilgalaikis AuND stabilumas SZ2080 veikiausiai gali būti paaiškintas didesniu polimero pirmtako tirštumu, kuris trukdo AuND nusėsti ar grupuotis.

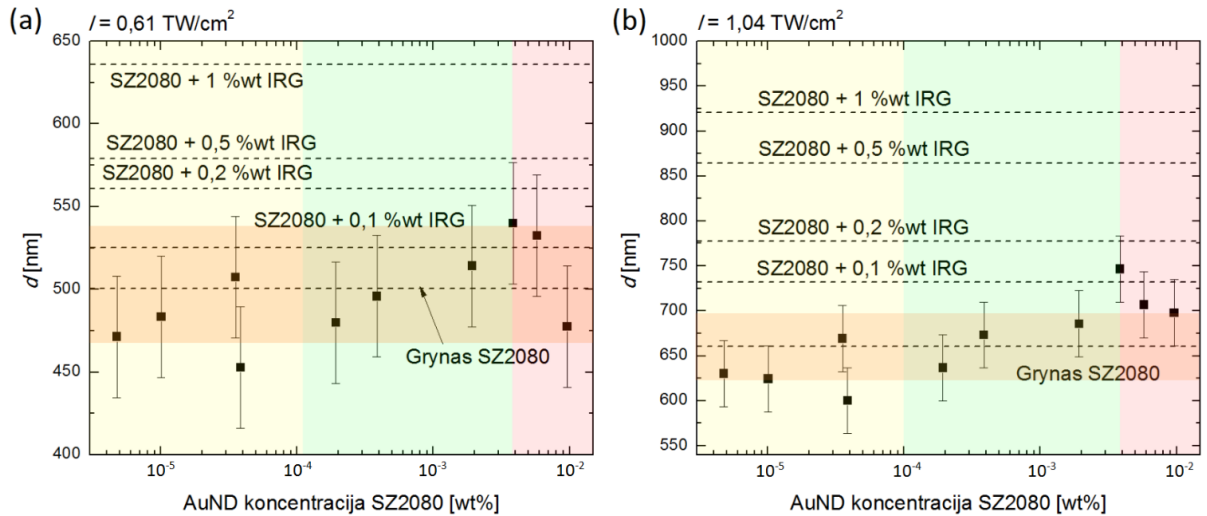
Pridėsime, jog šis tyrimas ne tik parodė charakteringą ND savybę, tačiau yra svarbus ir eksperimentiškai. Informacija, jog ilgą laiką AuND ir fotopolimero mišinys nepraranda savo savybių, leidžia mums būti tikrais, jog skirtingu metu atlikti eksperimentai su tuo pačiu SZ2080 legiruoto AuND mišiniu duos atsikartojančius rezultatus, kuriais galime pasitikėti. Be to, tai reiškia, jog, jeigu ši medžiaga būtų taikoma masinei kokių nors darinių gamybai, galima maišyti sąlyginai didelius jos kiekius ir tikėtis, jog jie per ilgą realizavimo laiką (~mėnesius) nepasens ir duos atsikartojantį rezultatą.

4.2 Nanodalelių įtaka formavimo raiškai

Kitas etapas buvo tyrimas, skirtas išsiaiškinti kaip ND įtakoja mišinio su polimero pirmtaku fotojautrumą. Tam buvo sumaišyti 10 mišinių, kurių koncentracijos svyravo nuo $4,8 \cdot 10^{-6}\%$ wt iki $9,8 \cdot 10^{-3}\%$ wt. Tada iš jų buvo gaminami RT ir matuojamas gautų linijų storio pokytis kintant šviesos intensyvumui. Šie rezultatai buvo apibendrinti grafikais vaizduojančiais gautų linijų storį esant $I = 0,61 \text{ TW/cm}^2$ (gamybos lango viduryje) (13 pav. (a)) ir $I = 1,04 \text{ TW/cm}^2$ (šis intensyvumas pasirinktas kaip esantis arti formavimo lango viršaus, kur gautų elementų matmenys labiausiai skiriasi) (13 pav. (b)), priklausomai nuo šiame darbe naudotų AuND koncentracijų.

Tiek esant parametrms arti gamybos lango viršaus, tiek ir jo viduryje (tiesa, šiuo atveju ne taip žymiai) kintant AuND koncentracijai galime išskirti 3 charakteringas raiškos grafiko dalis. Iš pradžių, esant mažesniems AuND kiekams fotopolimere (iki $\sim 3,9 \cdot 10^{-5}\%$ wt), matome, kad elementų matmenys beveik nesiskiria nuo tų, kurie gaunami iš gryno SZ2080 (paklaidų ribose). Tada galime matyti linijų storėjimą, didėjant AuND koncentracijai nuo $\sim 3,9 \cdot 10^{-5}\%$ wt iki $\sim 3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt. Esant pastarajam taškui ir $I = 1,04 \text{ TW/cm}^2$ matome, jog jo ir gryno SZ2080 linijų storių vertės skiriasi daugiau nei paklaidų ribose. Galų gale elementų storėjimo efektas įsisotina kai AuND koncentracija perkopia $\sim 3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt ribą. Norėdami suprasti šį rezultatą turime apžvelgti kokie veiksniai lemia šviesos intensyvumą židinyje ir aplink jį. Kaip žinia, netiesine sugertimi paremta lokali fotopolimerizacija yra nuo intensyvumo priklausantis procesas ($C = f(I)$). Taip pat ir plazmoniniai reiškiniai AuND priklauso nuo intensyvumo. Tačiau, šiuo atveju, kadangi naudotos AuND sugeria šviesą, kuria eksponuojame bandinį, šviesos intensyvumas yra funkcija nuo atstumo kurį šviesa nukeliauja iki židinio ($I = f(l)$). Dėl to tokį raiškos kitimą galima paaiškinti taip:

1) Pirmoje zonoje AuND yra per mažai, kad plazmoniniai efektai pasireikštų taip, kad įtakotų terpės fotojautrumą. Taip pat jų pernelyg mažai, kad nepasireikštų ir jų sukelta šviesos



13 pav. Linijų storiai, esant $I = 0,61 \text{ TW/cm}^2$ (a) ir $I = 1,04 \text{ TW/cm}^2$ (b) AuND koncentracijai kintant nuo $4,8 \cdot 10^{-6}\%$ wt iki $9,8 \cdot 10^{-3}\%$ wt. Matome tris charakteringas elementų storio kiti- mo nuo koncentracijos pakopas: AuND koncentracija linijų matmenų beveik neįtakoja (geltona zona), jų storis didėja didėjant AuND koncentracijai (žalia) ir efektas įsisotina esant didžiau- sioms bandytoms AuND koncentracijoms (raudona zona). Oranžine spalva pažymėta gryno SZ2080 matavimo paklaida. Gamybos greitis $v = 100 \text{ } \mu\text{m/s}$, fokusuota $NA = 1,4$ objektyvu.

ekstinkcija;

2) Antroje zonoje AuND kiekis jau pasidaro pakankamai didelis, kad šviesos-dalelių sąveika įtakotų polimerizaciją, bet AuND vis dar per mažai, kad šviesos ekstinkcija nepasireikštų pernelyg stipriai iki jai pasiekiant židinių;

3) Galų gale ekstinkcija, atsirandanti dėl AuND, pasidaro tokia stipri, jog nustelbia plazmoninį stiprinimą židinyje ir dėl to linijų storėjimas įsisotina.

Trumpai aptarsime gautų rezultatų paklaidas. Viena vertus, atrodytų, jog rezultatų kitimas yra paklaidų ribose. Kita vertus, kaip jau aptarėme eksperimentinės dalies apžvalgoje, šioje mokslo srityje yra priimta, jog galima pasitikėti tokiu kitimu. Be to, elementų storiai, gauti esant $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt koncentracijai, buvo gauti su geru atsikartojamumu (t.y. paklaidų ribose) praėjusiam skyrelyje per kelis skirtingus bandymus kelių dienų (praėjusiam ir šiame skyrelyje pateiktas vienas iš šių matavimų), o tada ir kelių mėnesių laiko tarpais. Dėl to buvo laikyta, jog pagaminti vieną RT vienai medžiagai yra pakankamai, jog galėtume vertinti bendrą kitimo tendenciją. Kita vertus, tęsiant šiuos tyrimus ateityje bus pereita nuo RT linijų storio matavimų prie gamybos lango slenksčio ir viršaus paieškų formuojant 3D darinių (pvz. aukštos skyros fotoninių kristalų) masyvus skirtingais greičiais ir galiomis, taip tikrinant, kada dariniai išsilaiko po ryškinimo ir kada ne. Manome, jog toks matavimo metodas turėtų leisti kiek objektyviau pažvelgti į fotojautrumo reguliavimą naudojant AuND ir atsiriboti nuo SEM vaizdų matavimo metu atsirandančių paklaidų.

Kalbant apie viršutinę AuND stiprinimo ribą ir jos sąryšį su dalelių sukelta šviesos ekstink-

cija iki jai pasiekiant židini, šio reiškinių pilnam ištyrimui ateityje, bus formuojami aukštėjantys raiškos tiltai, kuriuose esant vienodam AuND kiekiui ir šviesos intensyvumui bus stebima ar kinta formuojamų elementų storis priklausomai nuo to, kiek toli šviesa turi eiti per AuND legiruotą polimero pirmtaką, t.y. nuo elementų aukščio virš stikliuko. Šiuo metu galima tikėtis, jog dar daugiau padidinus AuND koncentraciją ir eksponuojant bangos ilgiu, artimu rezonansiniam, galima tikėtis visiško reakcijos užgesimo.

Taip pat gauti elementų storiai buvo palyginti su linijų storiais, gautais gryname SZ2080 ir fotojautrintame 4 standartinėmis koncentracijomis - 0,1 %wt, 0,2 %wt, 0,5 %wt ir 1 %wt (punktyrinės linijos abiejose 13 pav. dalyse). Matyti, jog legiravimas $3,9 \cdot 10^{-3}$ %wt AuND gali sustiprinti fotopolimerizacijos reakciją pakankamai, jog AuND galima būtų naudoti kaip pakaitalą IRG kai reikalingos fotoiniciatoriaus koncentracijos yra virš 0,1 %wt, bet mažesnės už 0,2 %wt (paklaidų ribose). Tokiu atveju, su SZ2080 legiruoto $3,9 \cdot 10^{-3}$ %wt AuND gauname linijas, kurios yra ~14,8% storesnės nei tos, kurios buvo gautos grynoje medžiagoje.

Pabaigai galima pastebėti, jog aptartasis rezultatas yra panašus į tai, ką pasiekė M. Lau su kolegomis maišydami AuND su metalu ir vykdydami lazerinį sulydymą [45].

4.3 Raiškos kitimas legiruojant fotojautrintą SZ2080

Kitas svarbus klausimas buvo išsiaiškinti kaip legiravimas AuND paveiks jau fotojautrintą medžiagą. Siekiant atsakyti į jį, buvo formuojami raiškos tiltai iš SZ2080 maišyto su 1%wt. IRG ir su $3,9 \cdot 10^{-3}$ %wt AuND koncentracija. Gauti linijų storiai buvo lyginami su erdvine skyra, gauta naudojant fotojautrintą SZ2080 ir SZ2080 legiruotą tokia pat AuND koncentracija. Rezultatas pateiktas (14 pav.).

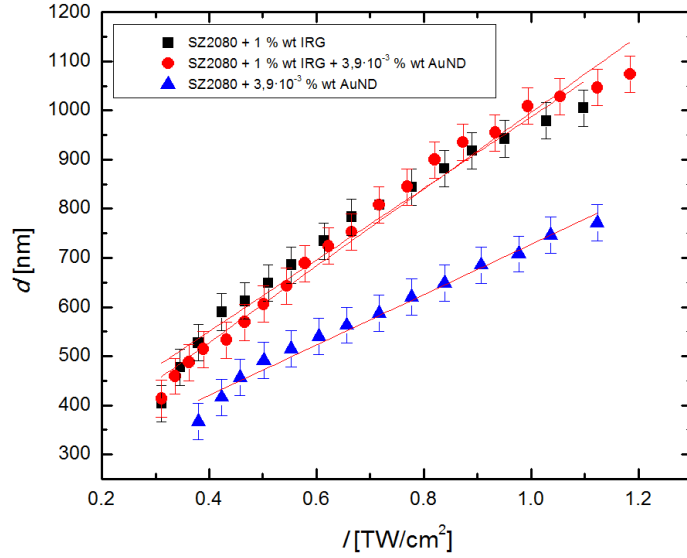
Šie matavimai leidžia daryti išvadą, jog pridėjus į jau fotojautrintą SZ2080 dar ir AuND tai neturi įtakos tokio mišinio fotojautrumui.

4.4 Aukso nanodalelių lemto fotojautrumo kitimo aiškinimas

Norėdami paaiškinti aptartuosius eksperimentinius rezultatus, panagrinėsime AuND optinį atsaką polimero pirmtake. Šis nagrinėjimas yra skirtas apžvelgti skirtingus reiškinius, kuriuos gali įtakoti AuND. Pradėsime priimdami kelias pradines sąlygas, kurios kiek supaprastins nagrinėjimą:

- 1) Laikysime, jog visos AuND yra vienodo 7 nm skersmens;
- 2) Daleles laikysime sferinėmis;
- 3) Priimsime sąlygą, jog jos yra pasiskirstę polimero tūryje tolygiai;

Pirmoji sąlyga išsiveda iš 10 pav. pateikto AuND pasiskirstymo, kur matome, jog tikėtiniausias AuND dydis yra ~7 nm. Tiesa, paprastumo dėlei nepaisysime papildomo dalelės dydžio lemto silpninimo. Antroji sąlyga yra pateisinama tuo, jog ILAS gaunamos AuND savo forma yra labai artimos sferoms (10 pav.). Trečiąją sąlygą patvirtina stabilumo tyrimas.



14 pav. Formavimo skersinės raiškos palyginimas tarp 1%wt IRG fotojautrinto SZ2080, taip pat SZ2080 legiruoto $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND ir šių dviejų mišinių kombinacijos - SZ2080, kuriame yra 1%wt IRG ir $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND (abi koncentracijos skaičiuotos nuo SZ2080 masės). Matome, jog legiravimas AuND nepadidino ir nesumažino erdvinės skyros, lyginant su tik IRG fotojautrintu atveju. Gamybos greitis $v = 100 \mu\text{m/s}$, fokusuota NA = 1,4 objektyvu.

Pradėsime išsiaiškinti apytikslį vidutinį atstumą tarp AuND. Tam mes suskaičiuosime ND masę, iš to gausime, kiek vidutiniškai dalelių yra atitinkamame medžiagos tūryje pagal jų wt% koncentraciją ir, pasiremdami jų homogeniško pasiskirstymo sąlyga, traktuosime, kad kiekviena jų yra tam tikrame kube, kurio kraštinę ir laikysime vidutiniu atstumu tarp dalelių. Formulė atrodo taip:

$$a = \left[\left(\frac{4\pi R^3 \rho_{ND}}{3k} \right) V_{SZ} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (28)$$

čia R yra AuND spindulys, ρ_{ND} aukso tankis, k - AuND koncentracija medžiagoje, V polimero pirmtako tūris išgarinus tirpiklį. Gauname, jog kai koncentracija $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt (kai matome storiausias linijas) vidutinis atstumas tarp dalelių yra apie 460 nm, o esant didžiausiai tirtai koncentracijai ($9,8 \cdot 10^{-3}\%$ wt) – apie 339 nm. Dėl to galime manyti, jog AuND įtakotas fotojautrumo didėjimas yra sąlygotas artimosios AuND ir šviesos sąveikos beigi spinduliuotės sąveikos su medžiaga toliau nei dalelių stiprinamas laukas. Tai yra naujas rezultatas, nes iki šiol literatūroje dažniausiai buvo nagrinėta tik artimojo lauko pokyčių sukelta polimerizacija [31, 34, 48].

Rasime, kiek vidutiniškai AuND yra viename vokselyje. Imsime gautąjį tūrį, kuriame yra vidutiniškai viena ND, ir iš jo dalinsime vokselio tūrį. Tam mes vokselį aproksimuosime elipsoidu, kurio R (išilgoji ašis) ir r (skersinis radiusas) matuojami eksperimentiškai RT metodu.

Suskaičiavus gauname, jog viename vokselyje, esant koncentracijai prie kurios gautas stiprinimas yra didžiausias su naudojamu $I = 1,04 \text{ TW/cm}^2$ ($R = \sim 3 \text{ } \mu\text{m}$ ir $r = \sim 0,33 \text{ } \mu\text{m}$), yra apie $\sim 14 \text{ AuND}$.

Siekdami paaiškinti, kaip 14 dalelių vokselyje gali sukelti viso vokselio didėjimą, siūlome tokį modelį:

1) Lokalus AuND stiprinamas šviesos laukas pradeda generuoti laisvuosius krūvininkus apie AuND kur kas anksčiau, negu pats šviesos impulsas židinyje.

2) Šie sugeneruoti krūvininkai yra pagaunami intensyvaus šviesos lauko ir yra greitinami beigi inicijuoja griūtinį procesą.

3) Griūtinis procesas išplinta toli už lokalaus AuND lauko ir stiprina polimerizaciją visame ND tūryje.

4) Po lazerinio impulso tiek pati AuND, tiek ir zona kurioje buvo stiprintas laukas, įkaista. Šilumos difuzija iš šios srities padeda stipriau „pašildyti“ medžiagą tarp impulsų negu įprastu atveju, taip skatindama termoakumuliacinius procesus.

Suskaičiuosime, kada lokalaus lauko apie AuND maksimumas pasiekia slenkstinį intensyvumą polimerizacijai ir tai palyginsime su bendru šviesos intensyvumu židinyje. Maksimalią ND kuriamo lauko vertę gausime iš (28) formulės. Skaičiuodami vidutinį šviesos intensyvumą laikysime, jog impulso forma atitinka Gauso skirstinį, jo trukmė 300 fs, o vidutinio šviesos intensyvumo sufokusuotoje dėmėje formulė yra:

$$I = \frac{PT}{fw_0^2\pi\tau}. \quad (29)$$

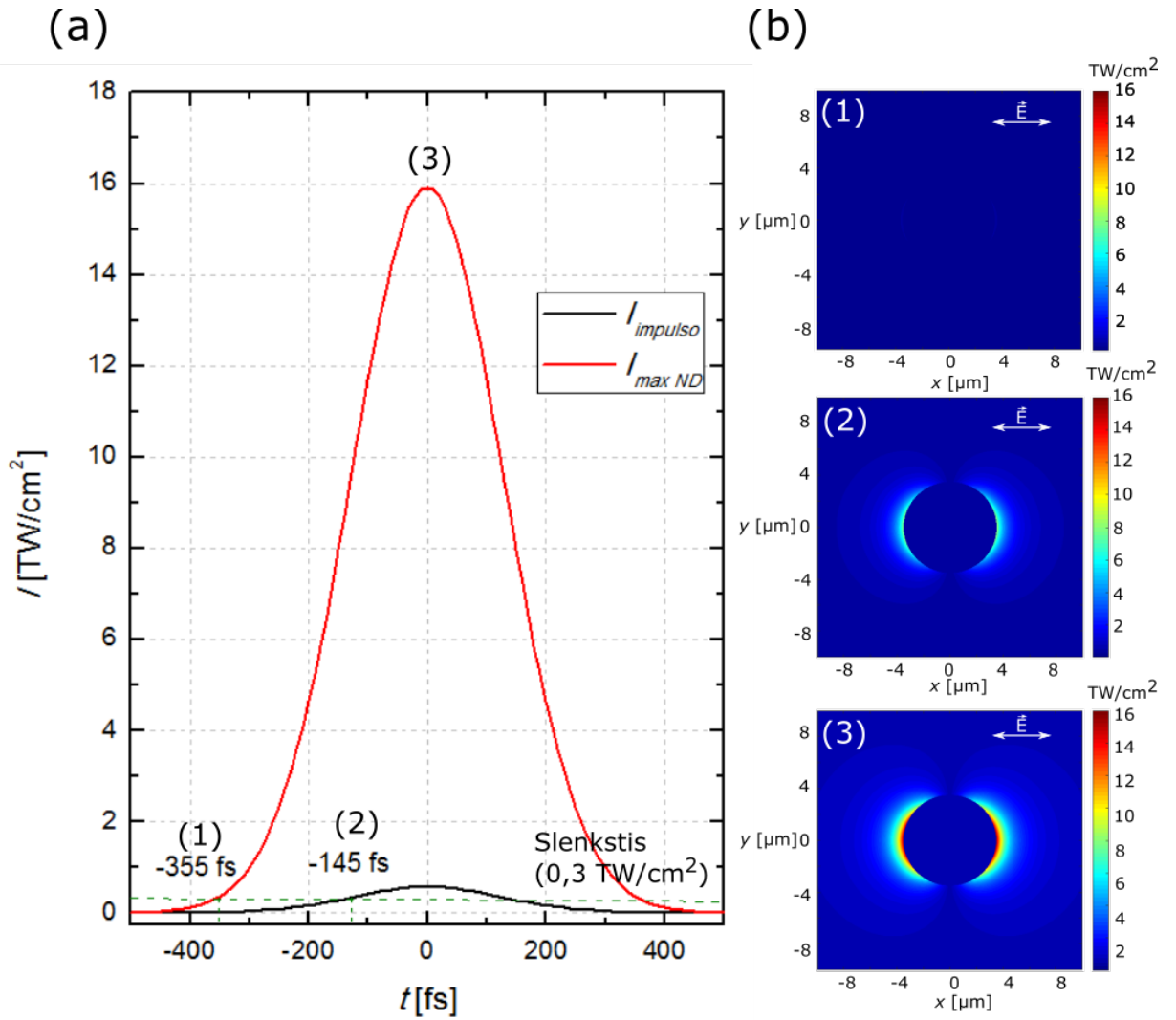
Elektrinį lauką ir intensyvumą susiesime šia klasikine formule [32]:

$$I = \frac{n_t c \epsilon_0 |E|^2}{2}, \quad (30)$$

kur n_t yra medžiagos lūžio rodiklis, c - šviesos greitis, ϵ_0 - vakuumo dielektrinė konstanta.

Impulso kuriamą vidutinį intensyvumą židinyje ir AuND generuojamo intensyvumo maksimumą atidedame nuo laiko 15 pav. (a). ξ AuND gaunamas naudojant 515 nm žadinantį bangos ilgį yra $\sim 2,14$. Rezultatas suskaičiuotas panaudojus tokius optinius parametrus: $n_{Au} = 0,71912 + 2,025i$ [49], $n_{SZ} = 1,47$ [50]. Menama terpės lūžio rodiklio dalis yra nenaudojama, nes ji yra nykstamai maža grynai SZ2080. Gauname, jog maksimalus AuND stiprinamas lokalus laukas yra 27 kartus stipresnis už žadinantįjį. Taip pat vaizdumo dėlei atidedame ir intensyvumo skirstinius apie dalelę, kai AuND stiprintas laukas pradeda netiesiškai generuoti krūvininkus, kai krūvininkus pradeda generuoti impulsas ir kai impulsas pasiekia savo maksimumą (15 pav. (b)).

Iš RT matavimų galime nustatyti, jog slenkstinis intensyvumas, prie kurio prasideda polimerizacija, yra apie $0,3 \text{ TW/cm}^2$. Tai reiškia, jog laisvieji krūvininkai apie AuND yra generuojami likus 355 fs iki impulso maksimumo. Kaip žinia, slenkstis griūtiniam procesui yra



15 pav. (a) Vidutinis šviesos intensyvumas impulse $I_{impulso}$ ir maksimalus šviesos intensyvumas prie AuND $I_{max ND}$. Polimerizacijos slenkstis pažymės žaliu punktyru ir lygus $0,3 \text{ TW/cm}^2$. AuND toki intensyvumą prie savęs pasiekia likus 355 fs iki impulso maksimumo, o pats impulsas - 145 fs. (b) intensyvumo skirstiniai apie daleles kai dalelės stiprinamas laukas pasiekia slenkstį (1), kai impulsas pasiekia slenkstį (2) ir esant maksimaliam vidutiniam impulso intensyvumui (3).

ganėtinai žemas ($\sim \text{MW/cm}^2$ eilės [11]). Taigi, griūtinė jonizacija, naudojant AuND lokalaus lauko generuotus elektronus, prasideda iš karto, kai tik tie krūvininkai atsiranda.

Efektyvi griūtinė jonizacija esant tik grynai medžiagai pasidėtų tik apie impulso vidurį, nes tik tada impulsas pradėtų pakankamai efektyviai generuoti laisvuosius krūvininkus [11]. Tai yra gan svarbu, nes, esant grynai medžiagai, būtent griūtiniai procesai yra dominuojantys inicijuojant fotochemines reakcijas [51]. Taip pat šis modelis gerai paaškina kodėl AuND neįtakojo fotojautrumo, kai medžiagoje buvo fotoiniciatoriaus: tokiu atveju efektyviausiai chemines reakcijas pradeda daugiafotonė sugertis, o griūtiniai procesai, kuriuos stiprina AuND,

turi minimalų poveikį galutiniam rezultatui. Taip yra todėl, jog gryno SZ2080 E_g yra 4,03 eV, o fotojautrinto - 2,72 eV [50].

Šis modeliavimas dar parodo, jog ND stiprintas viršslenkstinis laukas išplinta iki kelių nm už AuND kai pasiekiamas maksimalus impulso intensyvumas. Taip pat, esant didesniems intensyvumams prie pat dalelės laukas sustiprėja tiek, jog pasiekia >10 TW/cm². Tai yra intensyvumas, kurio užtenka jau ne tik polimerizacijai, bet ir medžiagos pramušimui [5, 50]. Viena vertus, tai reiškia, jog intensyvumas yra stiprinamas per daug, kita vertus, tai yra labai lokalizuotas procesas ir esant kieto gelio formai neišplinta bei, veikiausiai, lemia stiprią lokalią šilumos generaciją. Galima manyti, jog esant skystam polimerui tai susivestų į kur kas žemesnes viršutines gamybos lango ribas, nes tai primintų atvejį, kai ND vandenyje naudojamas jo lokaliai užvirinimui [3].

Kalbant apie terminius reiškinius svarbu suprasti, jog esant šimtų fs trukmės impulsams terminiai reiškiniai visu pajėgumu pasireiškia tik po impulso. Taip yra dėl to, jog ND kaitimas vyksta tam tikromis pakopomis. Bendrai paėmus, maksimalus šilumos perdavimas į aplinkinį tūrį vyksta dešimtys ps po impulso [3]. Šis laiko tarpas pataiko į periodą tarp impulsų ir bendroje sumoje prisideda prie fotojautrumą didinančių termoakumuliacinių reiškinų [12, 13].

Apibendrinant galima paminėti, jog auksas pasižymi aukštu lokalaus elektrinio lauko stiprinimu, bet sąlyginai prastomis šilumos generavimo savybėmis [32]. Dėl to galima manyti, jog fotojautrumo didinime su AuND dominuoja būtent lokalaus stiprinimo lemta sąveika, o šiluminiai tarpimpulsiniai reiškiniai tėra pagalbiniai.

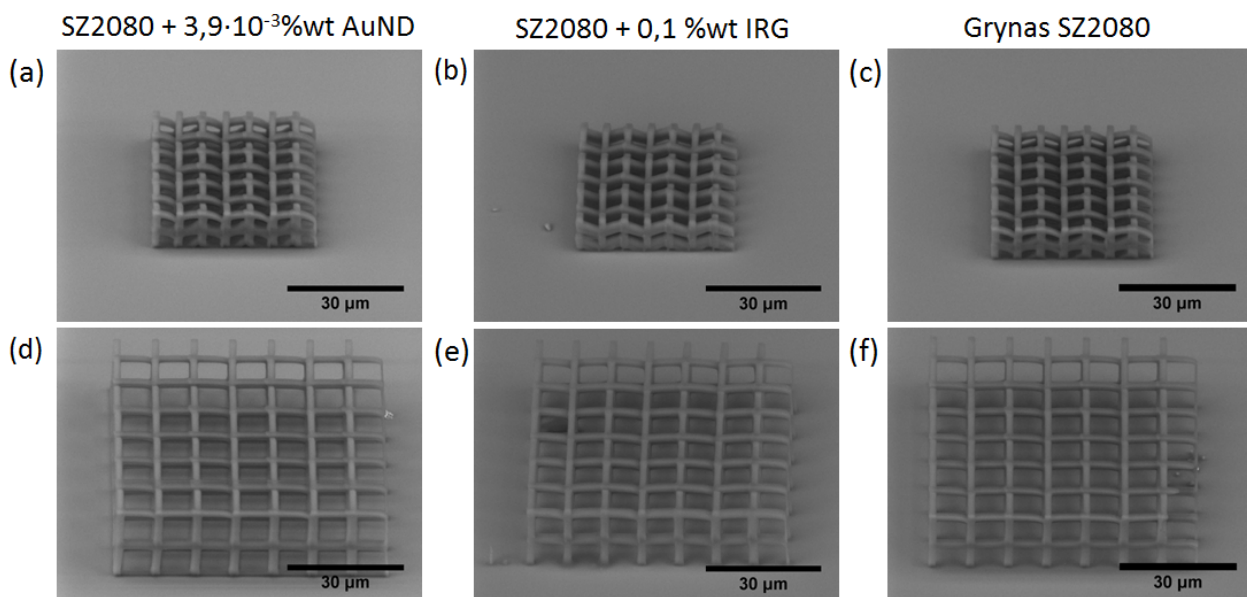
4.5 3D dariniai pagaminti iš aukso nanodalelėmis legiruoto polimero

Kol kas mes nagrinėjome tik labai paprastus darinius – raiškos tiltus, sudarytus iš 2,5D atraminių sienų ir kabančių pavienių linijų. Tačiau, jeigu mes tikimės ateityje gaminti darinius iš AuND legiruotų fotopolimerų, turime būti tikri, jog legiravimas AuND nepakenkia realių 3D darinių kokybei. Tai ypač svarbus klausimas turint galvoje, jog lokaloje zonoje (keli ~nm) apie AuND veikiausiai vyksta ir medžiagos pramušimas. Kalbėdami apie darinių kokybę čia turime galvoje, jog po ryškinimo dariniuose neturi būti jokių nepageidaujamų iškreipimų, skilimų ar kitokių nukrypimų nuo planuotos darinio architektūros.

Norėdami išsiaiškinti ar SZ2080 legiravimas AuND neturi neigiamos įtakos 3DLL pagamintiems 3D dariniams, nusprendėme gaminti du skirtingų dydžių ir 3D geometrijų darinius. Tada pagamintus darinius palyginti su visiškai analogiškais dariniais, pagamintais iš gryno bei fotojautrinto SZ2080, parenkant fotoiniciatoriaus lygį tokį, jog esant reikalui jį galėtų pakeisti AuND. Gamybos rezultatai pateikti (16 pav.). Matome, jog legiravimas AuND neturi jokios neigiamos įtakos gamintų darinių kokybei.

5 Diskusija

Šio darbo rezultatai rodo, jog AuND gali veikti kaip agentas, valdantis polimero pirmtako optinį atsaką nepaaukojant, 3D formavimo mechaninės kokybės. Kita vertus, pristatyti rezultatai rodo ir naujas perspektyvias tyrimo kryptis šioje srityje.



16 pav. Trimačiai lazeriu pagaminti dariniai. Pirmame stulpelyje ((a) ir (d)) - dariniai pagaminti iš SZ2080 legiruoto $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND; antrame ((b) ir (e)) - dariniai iš 0,1%wt IRG fotojautrinto SZ2080; Paskutiniame ((c) ir (f)) - 3D dariniai pagaminti iš grynios medžiagos. Matome, jog AuND legiruoti gaminiai savo kokybe nenusileidžia dariniams iš gryno polimero ir truputį lenkia fotoiniatoriumi fotojautrinto SZ2080 objektų kokybę ((e) darinyje matomas silpnas kairio šono išlinkimas). Fokusuota 1,4 NA objektyvu, formavimo greitis - 100 μm/s.

Visų pirma, turint galvoje, jog griūtinė jonizacija veikiausiai yra vienas dominuojančių procesų pagal nutraukiamų cheminių jungčių skaičių, galima spėti, jog toks fotojautrinimo metodas gali būti tinkamas skatinti polimerizaciją esant ilgesnėms impulsų trukmėms. Nors polimerizacija įmanoma ir nuolatinės veikos [52] ar ilgesnių impulsų lazeriais [18, 53], iki šiol buvo laikoma, jog geriausi polimerizacijos rezultatai yra pasiekiami būtent naudojant fs šaltinius [5, 12]. Taip yra dėl plačiausio gamybos lango ir geriausio atsikartojamumo. Tačiau, kaip žinia, fs lazeriai yra ganėtinai brangus įrankis. Dėl to, jeigu pasirodytų, jog AuND gali būti fotoiniatoriu, kuris didina ne tik medžiagos optinį atsaką, bet ir leidžia naudoti pigesnių šviesos šaltinių generuojamus ilgesnius impulsus, tai galėtų lemti staigų šuolį plintant 3DLL technologijai. Kita vertus, reikia suprasti ir tai, jog toks laisvųjų krūvininkų generavimas, esant ilgiesiems impulsams, gali padaryti griūtinę jonizaciją sunkiau valdomą. Dėl to planuojama atlikti eksperimentinius tyrimus, skirtus išsiaiškinti, ar ND įtaką polimerizacijai, esant ilgiesiems nei šimtų fs impulsams yra pagalbinis, ar trukdantis veiksnys.

Taip pat įdomu, kokį rezultatą būtų galima pasiekti varijuojant medžiagomis. Dabar išbandytosios AuND pasižymi neblogomis artimo lauko stiprinimo savybėmis, tačiau turi silpną vidinį lauką [32]. Tai riboja jų panaudojimą kaip lokalų šilumos šaltinį [3]. Kita vertus, sidabro nanodalelės (AgND) galėtų turėti kur kas stipresnį tiek artimo, tiek vidinio lauko stiprinimą [32]. Didžiausia problema čia yra tai, jog sidabras linkęs reaguoti su terpėmis ir dėl to jo optinės savybės silpsta. Be to, jo optines savybes sunku prognozuoti, nes egzistuoja bent keli paplitę šaltiniai kuriuose išmatuotos sidabro optinės charakteristikos skiriasi. Kitos medžiagos su skirtingais rezonansų maksimumais irgi turėtų būti tinkamos šiam taikymui [32].

Be varijavimo medžiagomis taip pat būtų įdomu sužinoti, ar dalelės forma negali kažkaip įtakoti nanokompozito atsako į šviesos impulsus. Dalelės su smailiomis briaunomis/viršūnėmis garantuotų kur kas labiau išreikštą artimojo lauko stiprinimą [2]. Cilindrinės dalelės su dviem rezonansiniais bangos ilgiais [3] gal būtų leisti vieną rezonansinį bangos ilgį naudoti stiprinant polimerizacijos reakciją, o kitą palikti plazmoniniam galutinio darinio aktyvavimui.

Klausimas ar polimerizuojant yra būtina taikyti į rezonansinį dažnį irgi išlieka, nes, kaip parodė šis tyrimas, tokiu atveju žadinant šviesa slopsta eidama per polimero pirmtaką. Nors naudojant ne rezonansinį dažnį stiprinimas yra kur kas silpnesnis, tačiau vis tiek egzistuoja [32]. Darbe parodytas lokalaus lauko stiprinimas dešimtis kartų reiškia, jog yra nemažas rezervas, kiek mažiau galima būtų stiprinti lauką ir vis tiek tikėtis optinio atsako, ypač turint galvoje, jog tai galima būtų kompensuoti didesniu legiravimo laipsniu. Pastarasis sprendimas būtų labai paprastas ir, naudojant nerezonansinį bangos ilgį, turėtų minimaliai įtakoti ekstinkciją.

6 Išvados

1) Esant $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND koncentracijai SZ2080, AuND yra stabilesnės polimere nei standartiniam tirpiklyje (izopropanolyje).

2.1) Dėl plazmoninių efektų ir AuND lemtos ekstinkcijos medžiagos tūryje šiame darbe atliktų eksperimentų atveju SZ2080 legiravimas AuND keičia polimero fotojautrumą – iki $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND jis arba nekinta, arba didėja, o nuo šios koncentracijos – įsisotina ir mažėja.

2.2) Kai AuND koncentracija polimero pirmtake yra $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt AuND leidžia padidinti gautų linijų storį iki 14,8%, lyginant su grynu SZ2080, ir gali pakeisti komercinį fotoiniciatorių IRG, kai jo kiekis polimere yra kiek didesnis nei 0,1%wt, bet mažesnis nei 0,2%wt.

3.1) Vidutiniai atstumai tarp AuND yra šimtų nm eilės, o vokselyje telpa apie 14 AuND (kai koncentracija $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt), todėl dominuojančiais pagal bendrą įtaką fotojautrumui efektais galima laikyti artimojo AuND stiprinamo lauko (kuris sustiprėja iki ~ 27 kartų) generuojamų laisvųjų krūvininkų sukeltą griūtinę jonizaciją ir tarpimpulsinę (prasidedančią dešimtys \sim ps po impulso) šilumos difuziją iš AuND paveiktos lokalios zonos į aplinkinį polimero pirmtako tūrį.

3.2) Dėl griūtinės AuND fotopolimerizacijos stiprinimo prigimties AuND įmaišymas ($3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt) į jau 1%wt IRG fotojautrintą SZ2080 parodė neturįs jokios eksperimentiškai išmatuojamos įtakos formavimo erdvinei skyrai.

4) 3D dariniai gaminti iš AuND turinčio polimero pirmtako (koncentracija $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ wt) mechaniniu stabilumu ir kokybe nenusileidžia analogiškiems dariniams gamintiems iš standartinių 3DLL naudojamų medžiagų (fotojautrinto 0,1%wt IRG ir gryno SZ2080).

Literatūros sąrašas

- [1] S. Eustis, M. A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.* **35**(3), 209–217 (2006).
- [2] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. G. de Abajo, Modelling the optical response of gold nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* **37**(9), 1792 (2008).
- [3] E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, M. Meunier, Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications, *J. Photochem. Photobiol.* **17**, 26–49 (2013).
- [4] G. Nehmetallah, R. Aylo, P. Powers, A. Sarangan, J. Gao, H. Li, A. Achari, P. P. Banerjee, Co-sputtered SiC + Ag nanomixtures as visible wavelength negative index metamaterials, *Opt. Express* **20**(7), 7095 (2012).
- [5] M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. & Juodkazis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, *Light Sci. Appl.* **5**, e16133 (2016).
- [6] A. Žukauskas, M. Malinauskas, L. Kontenis, V. Purlys, D. Paipulas, M. Vengris, R. Gadonas, Organic dye doped microstructures for optically active functional devices fabricated via two-photon polymerization technique, *Lith. J. Phys.* **50**(1), 55–61 (2010).
- [7] J. Li, B. Jia, G. Zhou, M. Gu, Fabrication of three-dimensional woodpile photonic crystals in a Pbse quantum dot composite material, *Opt. Express* **14**(22), 10740 (2006).
- [8] S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, J. Kono, S. Kawata, Direct laser writing of 3D architectures of aligned carbon nanotubes, *Adv. Mater.* **26**(32), 5653–5657 (2014).
- [9] J. Fouassier, J. Rabek, *Radiation curing in polymer science and technology - Vol.3 Polymerization mechanisms* (Chapman and Hall, Andover, 1993).
- [10] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* **18**(10), 10209 (2010).
- [11] A. Dubietis, *Netiesinė optika paskaitų konspektas* (Vilniaus universitetas, Vilnius, 2009).
- [12] K. Sugioka, Y. Cheng, Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication, *Appl. Phys. Rev.* **1**, 041303 (2014).

- [13] M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances, *Phys. Rep.* **553**, 1–31 (2013).
- [14] A. del Campo, C. Greiner, SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography, *J. Micromech. Microeng.* **17**(6), R81–R95 (2007).
- [15] D. T. T. Nguyen, Q. C. Tong, I. L.-Rak, N. D. Lai, One-step fabrication of submicrostructures by low one-photon absorption direct laser writing technique with local thermal effect, *J. Appl. Phys.* **119**(1), 013101 (2016).
- [16] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography, *Opt. Express* **15**(6), 3426–3436 (2007).
- [17] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, R. Gadonas, A femtosecond laser induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, *J. Opt.* **12**(3), 035204 (2010).
- [18] M. Malinauskas, P. Danilevičius, S. Juodkazis, Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses, *Opt. Express* **19**(6), 5602–5610 (2011).
- [19] M. Malinauskas, A. Gaidukevičiūtė, V. Purlys, A. Žukauskas, I. Sakellari, E. Kabouraki, A. Candiani, D. Gray, S. Pissadakis, R. Gadonas, A. Piskarskas, C. Fotakis, M. Vamvakaki, M. Farsari, Direct laser writing of microoptical structures using a Ge-containing hybrid material, *Metamaterials* **5**, 135–140 (2011).
- [20] A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. Chichkov, S. Gittard, R. Narayan, M. Löb-ler, K. Sternberg, K.-P. Schmitz, A. Haverich, Three-dimensional laser micro- and nano-structuring of acrylated poly(ethylene glycol) materials and evaluation of their cytotoxicity for tissue engineering applications, *Acta Biomater.* **7**, 967–974 (2011).
- [21] L. Jonušauskas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, Augmentation of direct laser writing fabrication throughput for three-dimensional structures by varying focusing conditions, *Opt. Eng.* **53**(12), 125102 (2014).
- [22] A. Ovsianikov, J. Viertl, B. Chichkov, M. Oubaha, B. MacCraith, I. S. A. Giakoumaki, D. Gray, M. V. M. Farsari, C. Fotakis, Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication, *ACS Nano* **2**(11), 2257–2262 (2008).
- [23] Q. Sun, S. Juodkazis, N. Murazawa, V. Mizeikis, H. Misawa, Femtosecond laser photopolymerization of photonic and free-movable microstructures in sol-gel hybrid resist, *Proc. SPIE* **7591**, 75910K–1 (2010).

- [24] S. Rekštytė, E. Kaziulionytė, E. Balčiūnas, D. Kaškelytė, M. Malinauskas, Direct laser fabrication of composite material 3D microstructured scaffold, *J. Laser Micro. Nanoeng.* **9**(1), 25–30 (2014).
- [25] B. Hopp, T. Smausz, N. Kresz, N. Barna, Z. Bor, L. Kolozsvári, D. B. Chrisey, A. Szabó, A. Nógrádi, Survival and proliferative ability of various living cell types after laser-induced forward transfer, *Tissue Eng.* **11**(11-12), 1817–1823 (2005).
- [26] A. Boltasseva, V. M. Shalaev, Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook, *Metamaterials* **2**, 1–17 (2008).
- [27] T. Xu, A. Agrawal, M. Abashin, K. J. Chau, H. J. Lezec, All-angle negative refraction and active flat lensing of ultraviolet light, *Nature* **497**(7450), 470–474 (2013).
- [28] L. Maigyte, K. Staliunas, Spatial filtering with photonic crystals, *Appl. Phys. Rev.* **2**(1), 011102 (2015).
- [29] A. I. Aristov, M. Manousidaki, A. Danilov, K. Terzaki, C. Fotakis, M. Farsari, A. V. Kabashin, 3D plasmonic crystal metamaterials for ultra-sensitive biosensing, *Sci. Rep.* **6**, 25380 (2016).
- [30] M. Faraday, The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **147**, 145–181 (1857).
- [31] C. Deeb, X. Zhou, J. Plain, G. P. Wiederrecht, R. Bachelot, M. Russell, P. K. Jain, Size dependence of the plasmonic near-field measured via single-nanoparticle photoimaging, *J. Phys. Chem. C* **117**(20), 10669–10676 (2013).
- [32] A. Lalisse, G. Tessier, J. Plain, G. Baffou, Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion, *J. Phys. Chem. C* **119**(45), 25518–25528 (2015).
- [33] S. Foteinopoulou, J. P. Vigneron, C. Vandenbem, Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures, *Opt. Express* **15**(7), 4253 (2007).
- [34] A. Smirnov, A. Pikulin, N. Sapogova, N. Bityurin, Femtosecond laser irradiation of plasmonic nanoparticles in polymer matrix: Implications for photothermal and photochemical material Alteration, *Micromachines* **5**(4), 1202–1218 (2014).
- [35] D. D. Zand, P. Nachev, R. Rosenfeld, P. Wagener, A. Pich, D. Klee, S. Barcikowski, Nanocomposite fibre fabrication via in situ monomer grafting and bonding on laser-generated nanoparticles, *J. Laser Micro. Nanoeng.* **7**(1), 21–27 (2012).

- [36] C. Streich, S. Koenen, M. Lelle, K. Peneva, S. Barcikowski, Influence of ligands in metal nanoparticle electrophoresis for the fabrication of biofunctional coatings, *Appl. Surf. Sci.* **348**, 92–99 (2015).
- [37] R. Kubiliūtė, K. Maximova, A. Lajevardipour, J. Yong, J. Hartley, A. Mohsin, P. Blandin, J. Chon, M. Sentis, P. Stoddart, A. Kabashin, R. Rotomskis, A. Clayton, S. Juodkazis, Ultra-pure, water-dispersed Au nanoparticles produced by femtosecond laser ablation and fragmentation, *Int. J. Nanomedicine* **8**(1), 2601–2611 (2013).
- [38] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, M. Meunier, Synthesis of size-tunable polymer-protected gold nanoparticles by femtosecond laser-based ablation and seed growth, *J. Phys. Chem. C* **113**(22), 9526–9531 (2009).
- [39] A. Schwenke, P. Wagener, S. Nolte, S. Barcikowski, Influence of processing time on nanoparticle generation during picosecond-pulsed fundamental and second harmonic laser ablation of metals in tetrahydrofuran, *Appl. Phys. A* **104**(1), 77–82 (2011).
- [40] R. Thareja, S. Shukla, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by laser ablation of zinc in liquid, *Appl. Surf. Sci.* **253**(22), 8889–8895 (2007).
- [41] V. K. Thirumalairaj, M. P. Vijayan, G. Durairaj, L. Shanmugaasokan, R. Yesudas, S. Gunasekaran, Potential antibacterial activity of crude extracts and silver nanoparticles synthesized from *Sargassum wightii*, *Int. Curr. Pharm. J.* **3**(10), 322–325 (2014).
- [42] M. Latorre, C. R., Applications of magnetic nanoparticles in medicine: magnetic fluid hyperthermia, *P. R. Health Sci. J.* **28**(3), 227–238 (2009).
- [43] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Linden, Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **65**(5), 689–702 (2013).
- [44] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, Gold nanoparticles for biology and medicine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**(19), 3280–3294 (2010).
- [45] M. Lau, R. G. Niemann, M. Bartsch, W. O’Neill, S. Barcikowski, Near-field-enhanced, off-resonant laser sintering of semiconductor particles for additive manufacturing of dispersed Au–ZnO-micro/nano hybrid structures, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **114**(4), 1023–1030 (2014).
- [46] L. Jonušauskas, M. Lau, P. Gruber, B. Gökce, S. Barcikowski, M. Malinauskas, A. Ovsianikov, Plasmon assisted 3D microstructuring of gold nanoparticle-doped polymers, *Nanotechnology* **27**(15), 154001 (2016).

- [47] S. Rekštytė, T. Jonavičius, D. Gailevičius, M. Malinauskas, V. Mizeikis, E. G. Gamaly, S. Juodkasis, Nanoscale precision of 3d polymerisation via polarisation control, *Adv. Opt. Mater. Priimtas spaudai*(arXiv:1603.06748) (2016).
- [48] K. Masui, S. Shoji, K. Asaba, T. C. Rodgers, F. Jin, X.-M. Duan, S. Kawata, Laser fabrication of au nanorod aggregates microstructures assisted by two-photon polymerization, *Opt. Express* **19**(23), 22786 (2011).
- [49] P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370–4379 (1972).
- [50] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, Z. Balevičius, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, Effect of the photoinitiator presence and exposure conditions on laser-induced damage threshold of ORMOSIL (SZ2080), *Opt. Mater.* **39**, 224–231 (2015).
- [51] R. Buividas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkasis, Nano-groove and 3D fabrication by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, *Opt. Mater. Express* **3**(10), 1674–1686 (2013).
- [52] M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann, M. Wegener, Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm, *Appl. Phys. Lett.* **97**(22), 221102 (2010).
- [53] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three-dimensional micro-fabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser, *Opt. Lett* **27**(15), 1348 (2002).

Priedai

Summary

3D microstructuring of hybrid polymer doped with plasmonic nanoparticles via femtosecond laser pulses

Linas Jonušauskas

The improvement of materials suitable for rapid laser processing is currently of huge interest in science. In this work three dimensional laser lithography (3DLL) of a negative photopolymer (silicon/zirconium hybrid sol-gel SZ2080) enhanced by doping it with gold nanoparticles (Au NP) is performed employing a 515 nm, 200 kHz and 300 fs amplified laser system. The Au NP are generated via pulsed laser ablation in liquids (PLAL) and sized around ~ 7 nm. The effect of doping is explored - by varying the nanoparticle concentration from $4.8 \cdot 10^{-6}$ wt% to $9.8 \cdot 10^{-3}$ wt% it is found that the fabricated line widths are both enlarged and diminished. The increase in feature size by up to 14.8% (when doped with $3.9 \cdot 10^{-3}$ wt% Au NP) compared to structures achieved in pure SZ2080 is observed. Explanation based on interplay of Au NP caused extinction, plasmonic near field enhancement and laser induced nonlinear light-matter interaction granting discussed phenomena is given. While implicating both positive and negative effect on the photosensitivity, the doping has no adverse impact on the mechanical quality of intricate 3D microstructures produced from the nanocompound. Additionally, we found that SZ2080 increases the long term (\sim months) colloidal stability of Au NP in isopropanol. These results promise a simple way of controlling photosensitivity of laser processable material with low ($\sim 10^{-3}$ wt%) dopant concentrations which is particularly interesting in the field of ultrafast laser material processing.

Santrauka

Plazmoninėmis nanodalelėmis legiruoto hibridinio polimero 3D mikrostruktūrinimas femtosekundiniais lazeriniais impulsais

Linas Jonušauskas

Šiuo metu mokslo pasaulyje yra didelis susidomėjimas galimybe tobulinti medžiagas tinkamas lazeriniam apdirbimui. Šiame darbe pristatomas tyrimas, kuriame panaudojant trimatę lazerinę litografiją (3DLL) yra struktūrinamas aukso nanodalelėmis (AuND) legiruotas hibridinis silikono-cirkonio fotopolimeras SZ2080. Tam panaudojamas femtosekundinis lazeris generuojantis 515 nm bangos ilgį, 200 kHz pasikartojimo dažnį ir 300 fs impulso trukmę. AuND buvo generuotos panaudojant impulsinę lazerinę abliaciją skysčiuose, o jų dydis apie ~ 7 nm. Legiravimas AuND (koncentracijomis nuo $4,8 \cdot 10^{-6}$ wt% iki $9,8 \cdot 10^{-3}$ wt%) leidžia valdyti nanokompozito fotojautrumą tiek jį didinant tiek mažinant. Didžiausias gamintų linijų matmenų didėjimas lyginant su grynu SZ2080 yra pasiektas esant $3,9 \cdot 10^{-3}$ wt% AuND koncentracijai ir siekia 14,8%. Pasiūlomas paaiškinimas šiam reiškiniiui, pagrįstas AuND sukelta šviesos ekstinkcija, plazmoniniu artimo lauko stiprinimu bei netiesine medžiagos-lazerio impulso sąveika. Taip pat parodoma, jog legiravimas AuND neturi neigiamos įtakos galutinių 3D darinių pagaminto iš tokio mišinio mechaninei kokybei. Pastebėta, jog SZ2080 padidina ilgalaikį (\sim mėnesių) AuND koloidinį stabilumą tokia mišinyje palyginus su dalelių stabilumu įprastame tirpiklyje (izopropanolyje). Šie rezultatai rodo naują perspektyvų būdą panaudoti AuND polimerų fotojautrumo valdymui mažomis legiravimo koncentracijomis ($\sim 10^{-3}$ wt%), kas yra svarbu šiuolaikinio lazerinio medžiagų apdirbimo vystymosi fone.

Pagal baigiamąjį darbą parengti pranešimai ir publikacijos

Pranešimai konferencijose:

1) L. Jonušauskas ir M. Malinauskas, „Aukso nanodalelėmis legiruotų polimerų 3D mikrostruktūrinimas femtosekundiniais lazeriniais impulsais,“ 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015.

2) M. Lau, L. Jonušauskas, M. Malinauskas, P. Gruber, A. Ovsianikov, S. Barcikowski ir B. Gökce, „Doped polymers for 3D laser-microstructuring“, JungakademikerInnen-Symposium „Materialien für die Photonik“, Esenas, Vokietija, 2015.

3) L. Jonušauskas, M. Lau, P. Gruber, B. Gokce, S. Barcikowski, M. Malinauskas and A. Ovsianikov, „3D microfabrication of Gold nanoparticle functionalized hybrid polymer via femtosecond laser pulses,“ Open readings 2016, Vilnius, Lietuva, 2016.

4) L. Jonušauskas, S. Rekštytė, E. Skliutas, S. Butkus and M. Malinauskas, „3D microfabrication of complex structures for biomedical applications via combination of subtractive/additive direct laser writing and 3D printing,“ Biomdlre 2016, Druskininkai, Lietuva, 2016. (priimtos tezės).

5) L. Jonušauskas, E. Skliutas, S. Varapnickas, S. Rekštytė and M. Malinauskas, „Application oriented functional materials for femtosecond laser micro- and nanofabrication,“ 16 Baltic polymer symposium 2016, Klaipėda, Lietuva, 2016. (priimtos tezės)

Publikacijos:

L. Jonušauskas, M. Lau, P. Gruber, B. Gökce, S. Barcikowski, M. Malinauskas ir A. Ovsianikov, „Plasmon assisted 3D microstructuring of gold nanoparticle-doped polymers,“ Nanotechnology **27**(15), 154001 (2016). (2014 IF=3.821)