



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA**

Ugnė Ūsaitė

Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**PIRMTAKŲ, SKIRTŲ YAG:Ln 3D LAZERINEI LITOGRAFIJAI,
SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovė

Asist. dr. Greta Merkininkaitė

Mokslinis konsultantas

Prof. dr. Simas Šakirzhanovas

Vilnius, 2024

TURINYS

SANTRUMPOS	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Spausdinimo metodai	6
1.2. Dviejų fotonų litografija	6
1.2.1. Fotonų veikimas ir fizikiniai metodai	7
1.2.2. Aparatūra	10
1.3. Cheminiai metodai	11
1.3.1. Polimerizacijos mechanizmas	11
1.3.2. Naudojamos medžiagos	13
1.3.3. Hibridinės medžiagos ir kompozitai	14
1.3.4. Zolių-gelių sintezės metodas	14
1.3.5. Papildomas apdorojimas	15
1.3.6. YAG struktūra	16
1.4. Šviečiančių 3D darinių pritaikymas	17
2. EKSPERIMENTO TYRIMO METODIKA	18
2.1. Reagentai ir sintezė	19
2.2. Prietaisai ir matavimai	19
2.3. Silikoninių formų gamyba, polimerizacija ir kaitinimas	20
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	22
3.1. Analizės metodai	22
3.1.1. Lūžio rodiklio nustatymas	22
3.1.2. FTIR spektroskopinė analizė	24
3.1.4. Termogravimetrinė analizė	25
3.1.5. XRD analizė	26
3.2. Lazerinė litografija	28
3.2.1. Spausdinimo parametrai ir 3D modelis	28
3.2.2. SEM analizė	29
3.2.3. SEM-EDX analizė	34
IŠVADOS	36
SUMMARY	38
NAUDOTA LITERATŪRA	39

SANTRUMPOS

1PA	vieno fotono absorbcija
2PA	dviejų fotonų absorbcija
2PP	dviejų fotonų polimerizacija
3D	trys dimensijos
3DLL	trijų dimensijų lazerinė litografija
3DP	trijų dimensijų polimerizacija
CLIP	nuolatinis spausdinimas skysčio interfazėmis
fs	femtosekundė
h _{v_f}	fluorescencija
h _{v_p}	fosforescencija
ISC	tarpsisteminis perėjimas
LDW	tiesioginis rašymas lazeriu
LED	šviesą emituojantis diodas
MPP	multifotoninė polimerizacija
NA	skaitinė apertūra
PDMS	polidimetilsiloksanas
PI	fotoiniciatorius
PO	propilenoksidą
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija
SLA	stereolitografija
TG	termogravimetrinė
TPLL	dviejų fotonų lazerinė litografija
UV	ultravioletinė
YAG	itrio aliuminio granatas, Y ₃ Al ₅ O ₁₂

IVADAS

Sparčiai tobulėjančios technologijos ir jų pritaikymas leidžia gaminti įvairios cheminės sudėties preciziškų matmenų objektus. Šviesai jautrių medžiagų litografija yra nusistovėjusi technologijų ir mokslinių tyrimų sritis, kuri tampa vis svarbesnė didėjant mažų, sudėtingos geometrijos struktūrų poreikiui [1, 2]. Trimačių mikro- ar nano-skalės struktūrų kūrimas yra taikomas tokiose srityse kaip ląstelių ir audinių inžinerija, biomedicina, fotonika, plazmonika, biomimetika, mikrofluidika ir vaistų transportas [3]. Galimybė šiose srityse miniatiūrizuoti ir integruoti trijų dimensijų (3D) objektus lėmė įvairių mikro/nanotechnologijų, pavyzdžiui, UV litografijos, elektronų ir jonų pluošto litografijos, nanoatspaudų litografijos, mikrostereolitografijos, kūrimą ir tobulinimą [4]. Susidomėjimas jau ištirtomis ir naudojamomis medžiagomis gali vėl išaugti atsiradus būdų jas susintetinti norimo dydžio ir geometrijos. Lazeris – galinga priemonė sudėtingoms mažo mastelio struktūroms gaminti, o ultraspartieji lazeriai jau yra naudojami ir gamybos industrijoje [1]. Vienas iš efektyviausių tokių mikrostruktūrų gamybos metodų yra dviejų fotonų lazerinė litografija (angl. two-photon laser lithography (TPLL)) [5]. Tai sluoksniavimo metodas, kai 3D mikro/nanostruktūros, kurių skiriamoji geba yra mažesnė už difrakcijos ribą (iki 100 nm), gali būti gaminamos iš fotoaktyvių medžiagų, pavyzdžiui, monomerų su disperguotomis dalelėmis ar metalorganinių hibridų [4, 6]. Kompozitus galima gauti monomerų mišinyje disperguojant metalų ar pusmetalių oksidus, karbidus, boridus, nitridus, stiklo grūdėlius ar kvantinius taškus. Tačiau šiuo metu ypač populiarėja hibridinės metalorganinės polimerizuojamos medžiagos. Šiuose homogeniškuose mišiniuose metalai sudaro ryšius su monomerų atomais ir kristalinės arba keraminės struktūros gaunamos tik jas tinkamai apdorojus, taikant pirolizę ar kalcinaciją. Standartiškai naudojamus akrilatus ir epoksidus pamažu keičia pagal užsakymą kuriamos komercinės medžiagos, skirtos pakeisti gaunamų struktūrų hidrofiliškumą, paviršiaus chemiją, mechanines savybes ir kt. [2, 7]. Tačiau vis dar jaučiamas pradinių medžiagų trūkumas, vėlesnio struktūrų apdorojimo sąlygų optimizavimo poreikis, tam, kad ši technologija būtų lengvai taikoma industrijoje.

Integruotoje optikoje gali būti pritaikomos liuminescencinių savybių turinčios struktūros. Jos plačiai naudojamos daugelyje optinių prietaisų, pavyzdžiui, lazeriuose, optiniuose pluoštuose ir jutikliuose, lazeriniuose stiprintuvuose ar lęšiuose [8]. Šiuo metu keraminių struktūrų gamyba vis dar apsiriboja įprastais gamybos metodais, kurie neleidžia formuoti sudėtingų objektų. Tačiau esant naujam keraminių struktūrų 3D spausdinimo metodui, naudojant metalų druskų tirpalą ir taikant dvifotonę polimerizaciją, gaminamos mikrometrinio dydžio itrio aliuminio granato (YAG) struktūros, legiruotos aktualiais elementais (Ce, Yb, Nd ir t.t..) [8, 9]. Šio darbo metu derinant įvairias technologijas bus spausdinamos mikroskalės struktūros, turinčios platų pritaikymo spektrą. Atlikti tyrimai reikšmingai prisidės prie tobulinamų gamybos metodikų, kurios vėliau galimai bus pritaikomos pramonėje.

Šio diplominio darbo tikslas yra zolių-gelių metodu susintetinti įvairius metalorganinius pirmtakus ir, kombinuojant femtosekundinę lazerinę litografiją bei kalcinaciją, gauti kristalines 3D mikrostruktūras. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

- 1) zolių-gelių metodu susintetinti $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$: 20% Yb^{3+} , $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Ce^{3+} , $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Nd^{3+} pirmtakų tirpalus,
- 2) pasigamintose formose supolimerizuoti susintetintas medžiagas ir nustatyti optimaliausią jų kaitinimo protokolą,
- 3) ištirti zolių, gelių, polimerų ir gautų kristalinių medžiagų savybes,

- 4) dviejų fotonų polimerizacijos būdu atspausdinti $Y_3Al_5O_{12}: 20\% Yb^{3+}, Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}, Y_3Al_5O_{12}: 2\% Nd^{3+}$ pirmtakų fotoninių kristalų masyvus ir nustatyti optimaliausius fabrikavimo parametrus,
- 5) atspausdinti $Y_3Al_5O_{12}: 20\% Yb^{3+}, Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}, Y_3Al_5O_{12}: 2\% Nd^{3+}$ pirmtakų mikrostruktūras ir jas atkaitinti, siekiant gauti kristalinius 3D objektus,
- 6) ištirti pagamintų 3D objektų savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Spausdinimo metodai

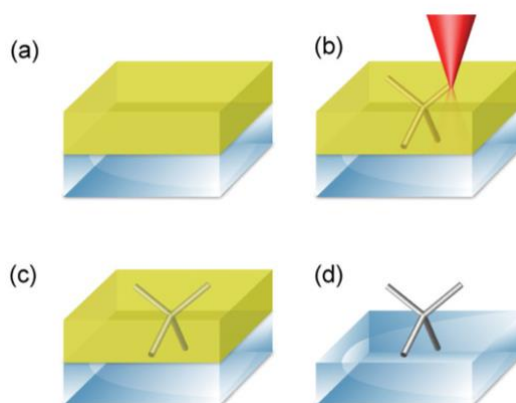
Tikslių geometrinių parametrų mikrostruktūrų gamyba yra svarbi sparčiai besivystančioms mokslinių tyrimų ir pramonės sritims [5]. Adityviosios (angl. additive) arba pridedamosios gamybos procesuose objektai kuriami sluoksnis po sluoksnio pridedant medžiagą, o subtraktyvioje (angl. subtractive) arba atimamojoje gamyboje medžiaga pašalinama, kad būtų sukurtas objektas. Priklausomai nuo technologijos, 3D spausdintuvas gali nusodinti medžiagą, selektyviai sukepinti ar išlydyti miltelius, kietinti skystas fotopolimerines medžiagas tam, kad pagal pateiktus duomenis pagamintų norimas detales. Dažniausiai moksliniuose tyrimuose ir pramonėje naudojamos 3D spausdinimo technologijos: stereolitografija, selektyvus sukepinimas lazeriu, lydomojo nusodinimo modeliavimas, medžiagos purškimas, rišklio purškimas, selektyvus lydymas lazeriu, lydymas elektronų pluoštu, dviejų fotonų polimerizacija ir nuolatinis spausdinimas skysčio interfazėmis (angl. continuous liquid interphase printing (CLIP)). Naudojant pastaruosius du metodus galima gaminti labai sudėtingas nano- ir mikro-matmenų struktūras [8, 10, 11]. Šiame skyriuje bus aptartos kelios aktualiausios adityvios gamybos technologijos.

Stereolitografija (angl. stereolithography (SLA)) – tai adityviosios gamybos procesas, kurio metu skysta šviesai jautri monomerinė medžiaga sluoksnis po sluoksnio polimerizuojama UV spindulių spinduliuote [11]. Struktūra gaminama iš apačios į viršų, naudojant kompiuteriu valdomą lazerio spindulių sistemą arba LED ekraną, kai UV šviesa praleidžiama pro skaidrų indo, užpildyto monomeru, dugną. Šviesos poveikio procesas kartojamas tol, kol suformuojama visa struktūra. SLA turi daug privalumų, palyginti su kitais 3D spausdinimo metodais: greitas sudėtingų struktūrų spausdinimas, gera paviršiaus charakteristikų kontrolė ir galimybė derinti naudojamų medžiagų fizikines bei chemines savybes. Tačiau įprastinė stereolitografija vis dar turi trūkumų: negalima tiesiogiai formuoti labai sudėtingų, mažesnių nei 1 mikrometro dydžio elementų, dideliems objektams gauti būtina naudoti atramas, taip pat yra ribotas fotopolimerizuojamų medžiagų pasirinkimas [12–15]. Siekiant išvengti šių trūkumų buvo sukurtas tiesioginio lazerinio rašymo metodas (angl. laser direct writing (LDW)). Jis atliekamas pasitelkiant multifotoninę polimerizaciją (MPP), kuri leidžia kurti mažesnes nei 100 nm struktūras [14]. Ultratrumpųjų impulsų lazerio spindulys sufokusuojamas skaidrios fotoaktyvios medžiagos tūryje, ji sugeria du ar daugiau fotonų ir polimerizuojasi. Dviejų fotonų litografija plačiau aprašyta 1.2. skyriuje. Palyginti su stereolitografija, tiesioginis lazerinis rašymas pasižymi didesne skiriamąja geba, o gamybą nebūtina atlikti sluoksnis po sluoksnio [16]. LDW metodo trūkumai yra šie: tai daug lėtesnis procesas, kuriam reikia brangios ir specializuotos įrangos [16, 17].

1.2. Dviejų fotonų litografija

Dviejų fotonų litografija yra metodas, kuris daugiausiai taikomas sudėtingoms 3D nanoskalės struktūroms gaminti. Infraraudonųjų spindulių srityje veikiantis femtosekundinis (fs) lazeris fokusuojamas į polimerizuojamos medžiagos difrakcijos ribojamą tašką. Židinio nuotolio taške vienu metu medžiaga absorbuoja du fotonus, sužadintas fotoiniciatorius (angl. photoinitiator (PI)) skyla į radikalus ir sukelia monomerų polimerizaciją. Šis netiesinis optinis procesas yra proporcingas intensyvumo kvadratui, todėl vyksta tik centrinėje židinio nuotolio taško srityje. Gamybos procesas

pavaizduotas 1 paveiksle [18]. Polimerizuojamos medžiagos tūryje keičiant židinio nuotolio taško poziciją galima sukurti bet kokios geometrijos 3D mikro- ir nano-struktūras (1 pav. b)). Pasibaigus gamybos procesui nesupolimerizuota medžiaga pašalinama visą struktūrą (1 pav. c)) ryškinant (plaunant) tirpiklyje. Šis procesas aptariamas 1.3.5 skyriuje. Pagamintų mikrostruktūrų (1 pav. d)) trimatis apibūdinimas, pavyzdžiui, geometrija, paprastai vizualizuojamas skenuojančiaja elektronine mikroskopija (SEM), o gauto paviršiaus šiurkštumas matuojamas profilometru [6, 19]. Dviejų fotonų polimerizacijos (angl. two-photon polymerization (2PP)) metodas naudojamas gaminant polimerines struktūras ir grindžiamas adityvios gamybos principu, kai objektas gaminamas pridodant medžiagą prie struktūros kol ji tampa baigta [18]. Kuo didesnė spausdinimo skiriamoji geba, tuo mažesnis tūris pridodamas prie struktūros kiekviename etape ir atvirkščiai [20].



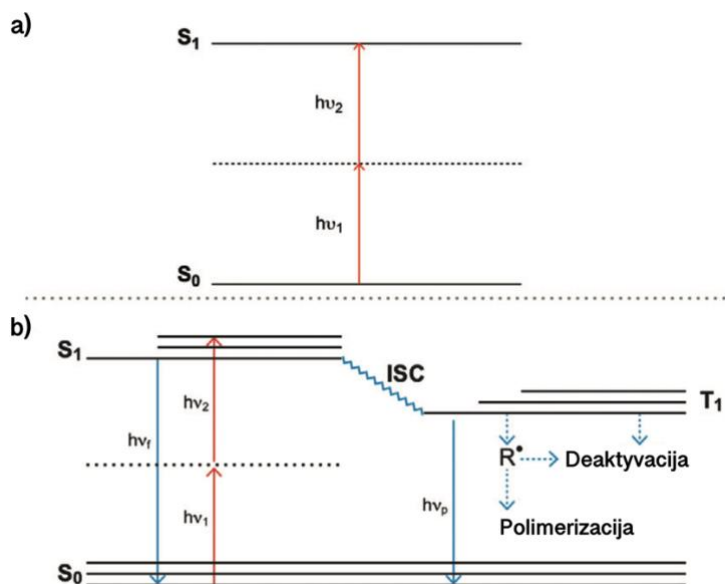
1 pav. (a) polimerizuojamo monomero sluoksnis ant pagrindo, (b) dviejų fotonų litografija, (c) gauta supolimerizuota struktūra, (d) struktūra po ryškinimo tirpiklyje [18]

Optimizuojant gamybos parametrus, tokius kaip intensyvumas I (W/cm^2) ir atitinkama energijos dozė D (J) konkrečiai medžiagai, galima pasiekti lokalią fotocheminę polimerizaciją. Tiksliai suderinus šias vertes galima užtikrinti precizišką 3D struktūrizavimą. Skiriamoji geba ir gaunami struktūros matmenys priklausys nuo lazerio poveikio (I , D), medžiagos atsako (jautrumo, difuzijos), sistemos stalų pozicionavimo žingsnio ir norimos architektūros sudėtingumo [21].

1.2.1. Fotonų veikimas ir fizikiniai metodai

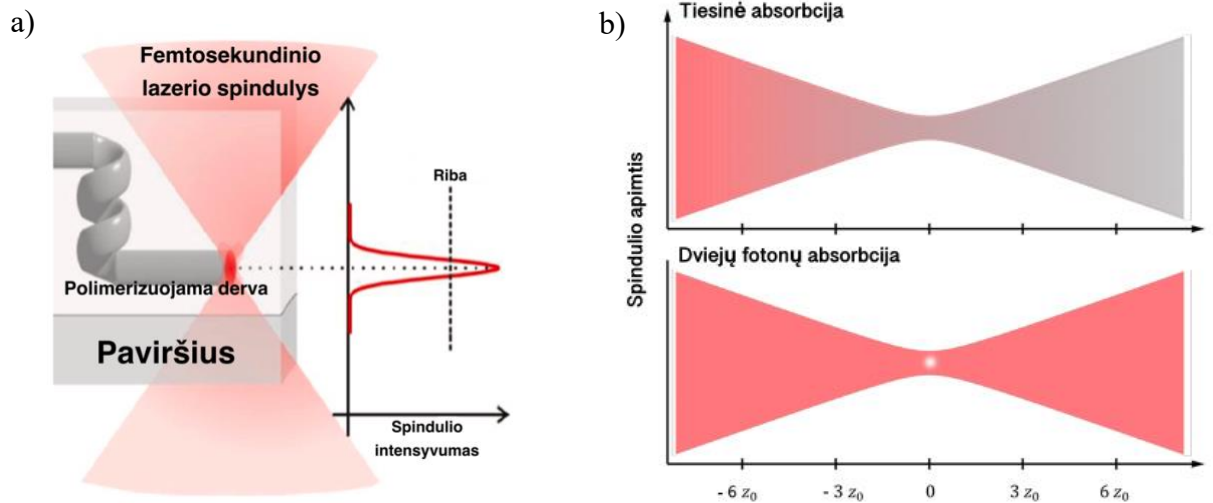
Vieno fotono absorbcijos (1PA) atveju molekulė sugeria vieną fotoną. Dviejų fotonų absorbcija (2PA) vyksta, kai vienu metu absorbuojami du mažesnės energijos (palyginti su vieno fotono absorbcija) fotonai. Absorbciją tiesinės sąveikos metu sukelia dviejų ar daugiau fotonų sugertis per virtualius lygmenis (2 pav. a)) [7]. Dėl itin trumpos virtualiųjų lygmenų gyvavimo trukmės ($\sim fs$) fotonai sugeria beveik vienu metu [2, 22]. Absorbuoto fotono (1PA atveju) arba dviejų fotonų (2PA atveju) energija turi būti lygi arba didesnė už energijos skirtumą tarp molekulinės pradinės ir sužadintosios būsenų (S_0 ir S_1). Absorbcijos mechanizmas apima fotoiniciatoriaus molekulės sužadinimą iš singletinės pagrindinės būsenos (S_0) į sužadintą singletinę (S_1) kolektoriaus būseną (2 pav. b)). Po sužadinimo molekulė per tarpinę būseną (ISC) pereina į žemiausią sužadintą tripletinę būseną (kai yra viena nesuporuota to paties sukinių elektronų pora), disocijuoja ir įvyksta radikalų susidarymas. Jeigu ši būseną yra pakankamai stabili ir molekulė nedisocijuoja, reikalinga dar vieno fotono sugertis, vadinama sužadintos būsenos absorbcija (SBA), tam kad būtų

sugeneruoti radikalai [23]. Dėl fotono sugerties elektronas pereina iš energijos būsenos, atitinkančios valentinę juostą, į laidumo juostos būseną. Tai gali sukelti nepageidaujamų padarinių, pavyzdžiui, elektronas gali sugrįžti į valentinę juostą, tuo pat metu įkaitindamas medžiagą arba išspinduliuodamas kitą fotoną, sukeltantį fluorescenciją ($h\nu_f$) ar fosforescenciją ($h\nu_p$). Esant ultratrumpųjų impulsų lazeriams vyksta multifotoninė absorbcija, kurios metu fotoiniciatorius nėra reikalingas, nes vyksta tiesioginė monomero fotojonizacija, po kurios sugeneruojami radikalai [22].



2 pav. a) dviejų fotonų sugertis per virtualią būseną, b) 2PP proceso pradžia, rodanti konkuruojančius radikalų susidarymo procesus [7]

Objektų gamyba vieno fotono absorbcijos procesu turi nemažai trūkumų. Kolimuota šviesa, kurios spinduliai yra lygiagretūs vienas kitam, gali sukelti polimerizacijos reakciją santykinai dideliame (iki cm) plote, tačiau pagaminti tikslią 3D formą yra sudėtinga. Standartinis stereolitografijoje naudojamas gamybos būdas – 2D sluoksnių formavimas vienas ant kito. Jei gaminamos laisvai judančios struktūros, joms būtina turi būti naudojamos atramos. Taip pat būtina pasukti bandinį norint išgauti sudėtingesnes geometrines formas. Be to, medžiagos turi būti skystos, kad naują sluoksnį būtų galima užlieti ant jau pagaminto. Dėl tokio polimerizacijos pobūdžio struktūroje gali likti palyginti nemažas kiekis nesupolimerizuotos medžiagos [22]. Objektų gamyba dviejų fotonų sugerties procesu turi du pagrindinius pranašumus. Pirma, daugumos komercinių medžiagų sugertis artimosios infraraudonosios spinduliuotės srityje yra nedestruktyvi, todėl lazerio spindulys giliai įsiskverbia į medžiagas ir tiesiogiai sukelia polimerizaciją viduje, neinicijuodamas jokių pašalinių fotocheminių procesų už spindulio fokuso ribų (3 pav. a)). Antra, kvadratinė polimerizacijos greičio priklausomybė nuo šviesos intensyvumo leidžia pasiekti 3D erdvinę skiriamąją gebą, o tikslumas yra kur kas geresnis nei pasiekiamas taikant vieno fotono polimerizaciją [1]. Taip pat 3 pav. b) palyginimui pateikta tiesinės absorbcijos ir dviejų fotonų šviesos sklaida. Tiesinės absorbcijos atveju šviesos intensyvumas sklindant per terpę mažėja. Priešingai, 2PA atveju, intensyvumas nesumažėja ir yra maksimalus lazerio spindulio fokuso vietoje [2].



3 pav. a) dviejų fotonų polimerizacijos schema [1], b) tiesinės absorbcijos ir 2PA grafikai [2]

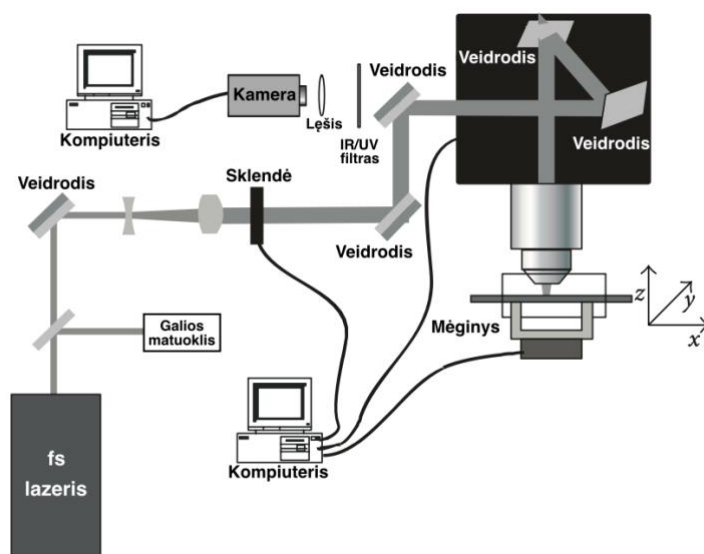
Dviejų fotonų polimerizacija yra žinoma kaip sluoksniavimo metodas, kurio metu kiekvienas sluoksnis sukuriama persidengiant lazerio spindulio vokseliams. Vokselis (angl. voxel) – elipsės formos sufokusuoto lazerio spindulio tūris, kuriame yra veikiamą monomerinę medžiagą, nes spinduliuotės intensyvumas jame yra didžiausias [1, 4]. Tame taške sugeriami du fotonai, kurie sužadina fotoiniciatorių ir sukelia lokalią radikalinę monomero polimerizaciją [8]. Dviejų fotonų polimerizacijos procesas apsiriboja tik šiuo tūriu, todėl gaunama 3D skiriamoji geba. Kontroluojant lazerio galią ir fabrikavimo greitį, galima pasiekti daug didesnę nei difrakcijos riba skiriamąją gebą [24]. Lazerio spindulio fokusavimui į medžiagą naudojamas didelės skaitinės apertūros (angl. numerical aperture (NA)) objektyvinis lęšis, kuris sufokusuoja didelį fotonų tankį objektyvo židinio nuotolio taške, kas leidžia pagaminti mažesnes nei 100 nm struktūras [1]. Maži vokseliai ir glaudus jų erdvinis išdėstymas lemia didelį polimerizuotų struktūrų tikslumą [4]. Gamybos našumas gali siekti dešimtis tūkstančių atskirų vokselių per sekundę, todėl tai itin efektyvus adityviosios gamybos metodas [21, 24]. Vieno vokselio gautą apšvitos dozę D , sukeltą N fotonų absorbcijos, apytiksliai galima aprašyti taip:

$$D \propto (P - P_{th})^N t \quad (1)$$

kur P – lazerio vidutinė galia (mW), P_{th} - lazerio ribinė galia (mW), o t – apšvitos laikas (s). Pagal šį modelį, vykstant vieno fotono polimerizacijai ($N=1$), apšvitos dozė yra tiesiogiai proporcinga lazerio vidutinei galiai. 2PP atveju ($N=2$) apšvitos dozė tampa proporcinga lazerio vidutinės galios kvadratui [24]. Jei fabrikavimui naudojama galia yra per didelė, fokusuotame taške gali atsirasti mikrotrūkimų, kurie plinta išilgai struktūros. Be to, esant didelei apšvitos dozei, veikiamą medžiagą gali net užvirti ar skilti vokselių persiklojimo vietose, nes tarp energijos impulsų ji nespėja atvėsti. Norint išvengti visų šių problemų, impulsiniame lazeryje būtina kontroliuoti impulsų dažnį ir energiją [25]. 2PP atveju egzistuoja ir minimali lazerio spindulio intensyvumo riba, žemiau kurios polimerizacija nevyksta. Jei pradiniuose polimerizacijos reakcijos etapuose radikalai nuolat nesusidaro, polimerų grandinės augimas nevyksta [24].

1.2.2. Aparatūra

2PP optinė sistema skiriasi priklausomai nuo skirtingų taikymo sričių. Tačiau pagrindiniai komponentai yra bendri: šviesos šaltinis, optinė grandinė, bandinio padėties bei stebėjimo įranga (žr. 4 pav.). Šviesos šaltinis paprastai yra kietojo kūno (Ti:safyro) lazeris arba erbiu legiruoto femtosekundinio pluošto lazerio sistema ir itin trumpas, mažesnio nei 100 fs impulso pločio osciliatorius, veikiantis infraraudonųjų spindulių intervalui artimu bangos ilgiu (~800 nm), kad būtų pasiektas pakankamas šviesos spindulio intensyvumas esant mažai ir vidutinei lazerio galiai [1, 22]. Optinės grandinės paskirtis – nukreipti bei sufokusuoti lazerio šviesą į bandinį. Be to, lazerio spindulio sklidimui neturi būti erdvinių trikdžių, o jo parametrai turi būti išlaikyti jam praeinant pro optinius elementus. Optinėje grandinėje yra mechaninė sklendė, kuria galima valdyti apšvietos laiką. Apšvietos laikas lygus fotopolimerizuojamos medžiagos pažaidos laikui ir yra mechaniškai valdomas fabrikavimo parametrų nustatymo metu. Norint pasiekti didžiausią įmanomą spausdinimo tikslumą, lazerio spindulio pluošto elektrinio lauko amplitudė ir intensyvumas statmenoje sklidimui plokštumoje turi būti kuo artimesni Gauso funkcijai. Galiausiai reikėtų pasirinkti tinkamos apertūros objektyvą, kad būtų pasiektas reikiamas santykis tarp spausdinamo objekto dydžio ir sistemos našumo [22]. Bandinio padėties įranga gali veikti dviem būdais. Vienu būdu bandinys tvirtinamas ant 3D pjezoelektrinės pakopos, sudarytos iš stalų, judančių x-y-z ašimis pagal struktūros geometriją, todėl struktūra gaminama nejudant lazerio spinduliui. Kitu atveju fabrikavimas atliekamas x ir y kryptimis judinant fokusuotą 2D galvanometrinių skenerių, o fokusavimo padėtis z kryptimi keičiama naudojant 1D pjezoelektrinę pakopą [26]. Procesai realiuoju laiku stebimi kamera perduodant vaizdą į kompiuterio ekraną [26]. Struktūros mechaninėms savybėms ir gamybos našumui įtakos gali turėti ir pasirinktas tinkamas spausdinimo protokolas [4].



4 pav. 2PP naudojamos aparatūros schema [2]

Didžiausią intensyvumą fokusuotame Gauso funkciją atitinkančiame spindulių pluošte galima gauti taikant šią lygtį:

$$I_0 = \frac{2P}{f\omega_0^2\pi\tau} \quad (2)$$

čia P – vidutinė lazerio galia (mW), f – lazerio pasikartojimo dažnis (kHz), $\omega_0 = 0.61NA/\lambda$ – spindulio minimumo skersmuo (NA – skaitmeninė apertūra), o τ – impulso trukmė (fs). Didžiausią intensyvumą galima pasiekti naudojant itin greitą didelės galios (iki kelių šimtų mW) femtosekundinį lazerį, atitinkamą f (kuris retai viršija MHz) ir labai trumpą τ (dešimčių / šimtų fs diapazone) [22].

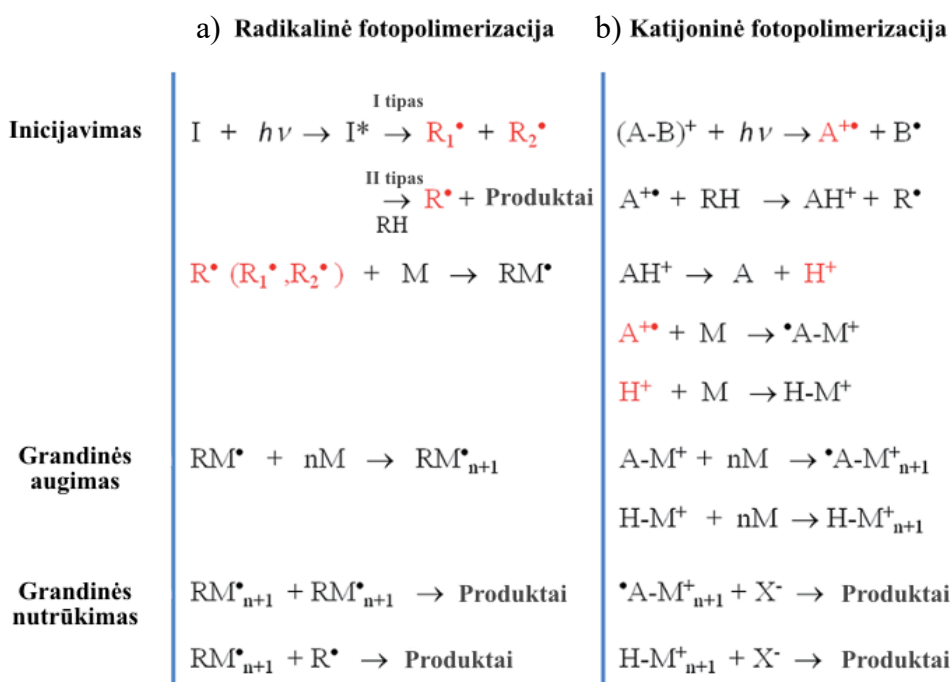
1.3. Cheminiai metodai

1.3.1. Polimerizacijos mechanizmas

Polimerizacija yra didelės molekulinės masės medžiagos (polimero) susidarymo procesas, kurio metu mažos molekulinės masės medžiagos (monomero, oligomero) molekulės jungiasi prie augančios polimero grandinės aktyviosios vietos. Kad prasidėtų grandininė polimerizacija, monomero mišinyje turi susidaryti laisvieji radikalai arba jonai, kurie gaunami naudojant šviesos ar jonizuojančiąją spinduliuotę arba chemiškai aktyvius priedus. Fotopolimerizacijos mechanizmą ir proceso kinetiką lemia keletas veiksnių: monomerų sudėtis, iniciatoriaus tipas ir koncentracija bei šviesą sugeriančių komponentų buvimas mišinyje [27]. Vykstant grandininei polimerizacijai aktyvus grandinės centras gali būti radikalas (radikalinė polimerizacija) arba jonas (joninė polimerizacija) [28]. Radikalinė polimerizacija vyksta monomerams jungiantis į makroradikalą, kuris ilgėja grandinės gale išsaugodamas nesuporuotą elektroną, dažniausiai naudojama polimerizuojant akrilo, stireno ir kitus alkeno pagrindo monomerus. Katijoninė polimerizacija paprastai atliekama polimerizuojant molekules, turinčias epoksidų, laktonų ir ciklinių eterių struktūrą, ciklo suardymo būdu. Bendru atveju polimerizuotis gali medžiaga, vadinama fotorezistu, kuri susideda iš monomerinės arba oligomerinės dalies ir fotoiniciatoriaus. Dažnai pridedama ir kitų komponentų, pavyzdžiui, susiuvimo agentų (angl. cross-linking agents), fotosensibilizatorių ar koiniciatorių, kad būtų pakeistos gautų medžiagų fizikinės ir cheminės savybės [2, 27].

Įprastą fotopolimerizacijos procesą sudaro trys etapai: inicijavimas, grandinės augimas ir nutrūkimas (5 pav.). Radikalinės polimerizacijos inicijacijos proceso metu fotoiniciatoriai (PI) sugėrę du fotonus pasiekia sužadintą būseną (PI^*) ir suskyla iki radikalų (R^*_1 ir R^*_2) (5 pav. a)) [7]. Iniciatoriai turi būti linkę skilti į du fragmentus su nesuporuotais elektronais, todėl dažniausiai naudojamos inicijuojančios molekulės yra fotochemiškai skaidomi aldehidai arba ketonai. Skilimas vyksta ties silpniausia jungtimi, dažniausiai ties α karbonilo grupės padėtimi ir rečiau ties β . Fotoiniciatorius galima skirstyti į du tipus: tuos, kurie generuoja radikalus tiesiogiai po šviesos sugerties (I tipo), ir tuos, kuriems reikia, kad medžiagoje būtų kitų sudedamųjų dalių, pavyzdžiui, aminų ar alkoholių (II tipo). Radikalai susidaro po to, kai šios papildomos medžiagos perduoda vandenilio atomus fotoiniciatoriui [22]. Kai po sužadinimo homoliškai skyla ryšys, susidaro du radikalai ir bent vienas iš jų inicijuoja polimerizacijos reakciją [2]. Susidarę radikalai reaguoja su bet kuriuo monomeru, turinčiu dvigubą jungtį, pavyzdžiui, α , β nesočiaisiais aldehidais/ketonais, akrilatais, vinilo esteriais, vinilo sulfonais, imidazolais, maleimidais ir kt.. Šio proceso metu fotoiniciatoriaus radikalas prideda vieną iš elektronų prie monomero dvigubos jungties, o likęs

elektronas kartu su augančia grandine tampa nauju laisvuju radikalų (RM^*). Grandinės augimo metu jos ilgis didėja dėl greito monomerų jungimosi, išlaikant aktyvius centrus. Idealiu atveju šis etapas tęstųsi tol, kol būtų sunadoti visi monomerai. Trumpos polimerų grandinės gali susidaryti dėl grandinės perdavos, kai laisvasis radikalas yra perduodamas bet kuriai kitai reakcijos mišinio molekulei. Tokiu atveju auganti grandinė nutrūksta [21]. Didėjant radikalų skaičiui, atitinkamai didėja ir jų susidūrimo tikimybė. Radikalų sąveika gali vykti skirtingais keliais: makroradikalams aktyviais galais susijungus į vieną makromolekulę (rekombinavimas) arba aktyviam grandinės galui sąveikaujant su inicijuojančiu radikalų susidarant dviems makromolekulėms, kurių vienos gale atsiranda dvigubasis ryšys (disproporcionavimas). Be to, radikalai gali sąveikauti su inhibitoriais, pavyzdžiui, stabiliais radikalais, lengvai redukuojamomis ar oksiduojamomis medžiagomis ir tam tikrų metalų druskomis [22, 28].



5 pav. a) radikalinės polimerizacijos mechanizmas, b) katijoninės polimerizacijos mechanizmas [19]

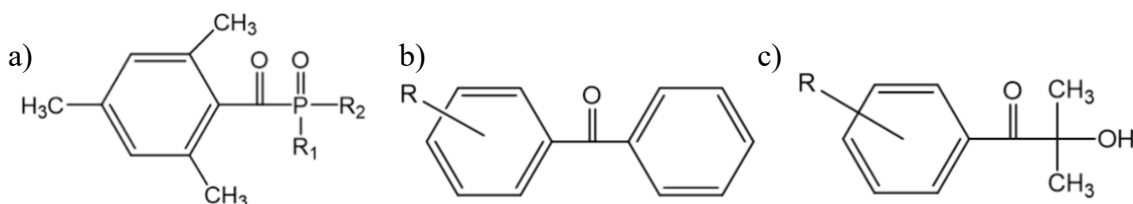
Katijoninės polimerizacijos būdu elektronų donorų pakaitų turintys monomerai lengvai jungiasi į makromolekules (5 pav. b)) [28]. Šis metodas priklauso nuo monomerų, veikiančių kaip nukleofilai, pavyzdžiui vinilo monomerai ar heterociklai, tokie kaip: epoksidai, vinilo esteriai ar siloksanai [2]. Todėl katijoninė polimerizacija skirstoma į dvi pagrindines rūšis: vinilo ir ciklo atidarymo polimerizaciją [7]. Vieni populiariausių katijoninių PI yra karbenio ir sulfonio druskos bei Brønstedo ir Lewis rūgštys, o iniciatoriaus jonų porai susidaryti reikalingas vanduo arba alkoholis [22]. Polimero grandinė auga, kai katijoninis iniciatorius perduoda krūvį monomerui, kuris tampa reaktyvus ir sąveikauja su kitais monomerais [19]. Katijoninės fotopolimerizacijos atveju reakcija baigiasi anijoninio priešjono fragmento susijungimu su augančios grandinės galu. Skirtingai nuo radikalinės fotopolimerizacijos, katijoninė polimerizacija kartais gali vykti nekontroliuojant grandinės augimo. Jei polimerizacijos reakcija tinkamai nenutraukiama, ji gali išsiplėsti už selektyviai apšviestos srities ribų [22].

1.3.2. Naudojamos medžiagos

Lazerinės dviejų fotonų polimerizacijos technologijos privalumas – galimybė naudoti įvairias medžiagas [21]. Be fabrikavimo sistemos, svarbiausia technologijos dalis yra naudojamos monomerinės medžiagos, kurios lemia ir struktūrizavimo ypatumus, ir gaminamų struktūrų charakteristikas [22]. Fotopolimerizacijai galima naudoti dviejų klasių fotorezistus: teigiamus arba neigiamus. Veikiami šviesos, teigiami fotorezistai suyra, o po ryškinimo tirpiklyje lieka nepaveikta kieta medžiagos dalis. Neigiamų fotorezistų atveju procesas vyksta atvirkščiai ir kietėja ta vieta, kuri yra veikiamą šviesos [2, 7]. Reikalavimai medžiagoms, tinkamoms dviejų fotonų polimerizacijai, yra labai minimalūs: jos turi būti skaidrios lazerio šviesos bangos ilgiui ir pasižymėti fotonų absorbcija, kuri sukelia fotopolimerizaciją. Kad tokiu būdu gautoms struktūroms būtų galima taikyti pirolizę ar kalcinaciją ir paversti jas keramika ar kristaline medžiaga, medžiagų sudėtyje turi būti dalių, kurios aukštoje temperatūroje nėra linkusios skilti į dujas. Tokios medžiagos yra kompozitai su neorganinėmis nanodalelėmis ir (arba) mikrodalelėmis arba hibridiniai metaloorganiniai junginiai. Zolių-gelių sintezės metodas yra tinkamiausias ir geriausiai ištirtas metodas hibridinėms medžiagoms gaminti. Jis bus aptartas 1.3.4. skyriuje [21].

Šiuo metu akrilatai yra vieni labiausiai paplitusių monomerų, naudojamų 3D spausdinimui. Taip yra todėl, kad jie yra itin fotoaktyvūs, universalūs, chemiškai derinami, geros skiriamosios gebos ir mechaniškai atsparūs bei plačiai naudojami medicinos prietaisams, ląstelių auginimo karkasams ir neigiamų fotorezistų prototipams gaminti [7]. Akrilatuose esanti vinilo grupė gali dalyvauti fotopolimerizacijoje. Dėl karboksilato funkcinės grupės aktyvumo galima keisti akrilatų sudėtį ir cheminę struktūrą. Paprastai vinilo grupės turi daug elektronų, o karboksilo grupės yra labai polinės. Todėl akrilatų karboksilo grupė pritraukia elektronus iš vinilo grupės, dėl to α anglis turi elektronų deficitą, o β anglis – perteklių. Tokios savybės lemia didelį akrilatų aktyvumą anksčiau aprašytoje radikalinės polimerizacijos reakcijoje [22]. Daugelis akrilatų pasižymi patraukliomis savybėmis, priklausančiomis nuo cheminės struktūros, pavyzdžiui, dideliu cheminiu ir šiluminiu atsparumu, stabilumu, tvirtumu, palankiu standumu, lankstumu, optiniu skaidrumu [22]. Taip pat lazerinėje litografijoje jiems teikiama pirmenybė dėl didelės monomero sintezės išėigos, gerų mechaninių savybių ir atsparumo aukštai temperatūrai bei stipriems tirpikliams [19]. 2PP taip pat pritaikomi epoksidiniai junginiai [2]. Epoksidai pramonėje naudojami kaip standūs polimerai klijujams ir dangoms gaminti. Dėl jiems būdingo nedidelio susitraukimo laipsnio polimerizacijos metu galima gaminti preciziškas mikrostruktūras. Epoksidai dalyvauja ciklo atidarymo katijoninėje polimerizacijoje [7].

2PP procese vienodai svarbūs ir monomerai, ir fotoiniciatoriai, kurie pasirenkami pagal naudojamą lazerio bangos ilgį [23]. Fotoiniciatoriai – tai molekulės, kurios veikiamos atitinkamo bangos ilgio šviesos skyla į aktyvius fragmentus. Svarbus reikalavimas fotoiniciatoriui yra pakankama dviejų fotonų sugerties skerspjūvio vertė, kuri yra absorbcijos proceso tikimybės matas ir labiausiai priklauso nuo cheminės medžiagos struktūros [7, 23]. Fotoiniciatoriai, dažniausiai naudojami dviejų fotonų sugerčiai yra D- π -D, D- π -A- π -D tipo cheminiai junginiai, pasižymintys dideliais dipolinio/kvadrupolinio momento pokyčiais sužadavimo metu ir konjuguota dvigubųjų ryšių (p-orbitalių) sistema su delokalizuotais elektronais molekulėse. Čia π yra π -konjuguota sistema (pavyzdžiui, vinilo grupės etinilfenile, etinilene ar fenile), D – elektronų donoriai, pavyzdžiui, dimetilamino, difenilamino ir dibutilamino grupės, o A – akceptorai (pvz., cikloketonai, ketonai, piridinas). 6 paveiksle pateikti fotoiniciatorių pavyzdžiai [23].



6 pav. a) fosfino oksidas, b) benzofenonas, c) hidroksiacetofenonas

1.3.3. Hibridinės medžiagos ir kompozitai

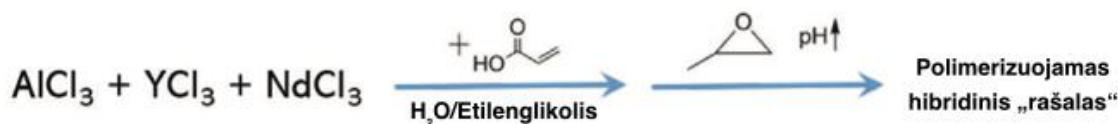
Adityvioje gamyboje naudojamos įvairios fotopolimerizuojamos medžiagos, iš kurių gaminami prototipai mikrooptikoje, nanofotonikoje, mikrofluidikoje, mikromechanikoje, biomedicinoje. Jos gali būti grynai organinės, hibridiniai metaloorganiniai junginiai, turintys organinių polimerizacijoje dalyvaujančių funkcinių grupių, arba kompozitai. Kompozitai apima skystas arba pusiau skystas sistemas, sudarytas ir organinių monomerų ir jų mišinių, tokių kaip olefinai, propilenas ar etilenas, uretanai, amidai, eteriai, esteriai ir akrilatai, kuriuose disperguojamos smulkios keramikos dalelės, pvz. metalų ar pusmetalių oksidai, karbidai, boridai, nitridai, stiklo grūdėliai. Kompozitų polimerizacijos procesas priklauso nuo organinės medžiagos prigimties, klampos, miltelių kiekio ir dalelių dydžio pasiskirstymo. Tačiau palyginus su hibridinėmis organometalinėmis monomerinėmis medžiagomis, kompozitai turi daug trūkumų: iš kompozitų pagamintų struktūrų skiriamąją gebą riboja dalelių dydis ir polinkis sugerti arba išsklaidyti šviesą. Šviesos sklaidą dažniausiai lemia mikrostruktūra, netolygus dalelių dydžio pasiskirstymas ir miltelių bei organinio monomero lūžio rodiklių skirtumai. Be to, medžiagų mišinys gali būti nestabilus, o gautos struktūros po terminio apdorojimo yra linkusios neproporcingai susitraukti, tampa porėtos, atsiranda defektai [21, 29].

Hibridiniai metaloorganiniai prepolimerai pasižymi puikiomis gamybai tinkamomis savybėmis: jautrumu šviesai, skaidrumu ir homogeniškumu. Paprastai atspausdinti hibridiniai organometaliniai objektai pasižymi panašiomis mechaninėmis savybėmis kaip ir pilnai organinės struktūros. Tačiau hibridai turi vieną svarbų pranašumą – atkaitinus galima gauti grynas neorganines amorfinės, stiklines arba kristalines struktūras. Tokios struktūros pasižymi geromis mechaninėmis, terminėmis ir cheminėmis savybėmis, todėl yra labai paklausios inžinerijoje. Dauguma hibridinių prekeraminių polimerų yra metaloorganiniai junginiai, sudaryti iš metalo atomų (pvz: Hf, Zr, Al, Ti, Ge, V, Ce, Mo, Sn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, W ir kt.) ir šoninių grupių, kurios daugiausia yra organinės, pavyzdžiui, alkilinės, vinilinės, arilinės, epoksidinės ir bet kokios kitos organinės grupės, galinčios dalyvauti fotopolimerizacijoje. Daugeliu atvejų hibridinės medžiagos gaunamos zolių-gelių sintezės metodu [1, 21, 22].

1.3.4. Zolių-gelių sintezės metodas

Zolių-gelių sintezės metodu galima sintetinti homogenines medžiagas, kurių organinių ir neorganinių komponentų ir įvairių metalų santykis leidžia keisti patrauklias jų savybes, tokias kaip homogeniškumas, skaidrumas, lankstumas ir ilgaamžiškumas. Proceso metu gaunamas pirmtako mišinys (zolis), kuris, išgarinus tirpiklį, dehidratavus ir chemiškai surišus kietąsias, skystąsias arba ištirpusias sudedamąsias dalis, virsta geliu. Keramika iš zolių gaunama per į gelį panašius tarpinius produktus, esant gerokai žemesnėms temperatūroms nei tos, kurios naudojamos tradicinės zolių-gelių

sintezės metu. To priežastis yra naudojamų pirmtakų susimaišymas molekulinio lygmeniu ir galimybė chemiškai reaguoti, sudarant cheminių ryšių tinklą, kuris yra keraminių medžiagų pagrindas [21]. Sintezės procesą sudaro katalizinė pirmtakų hidrolizė, polikondensacija, po kurios, gaminant fotopolimerizacijoje pritaikomas medžiagas, vykdoma fotopolimerizacija [29]. Baigiamojo darbo metu polimerizacijai naudojamų pirmtakų sintezė vykdoma pagal I. Cooperstein ir kitų bendraautorių aprašytą sintezės metodą, kurio schema nurodyta 7 paveiksle [8]. Hibridinis pirmtakas buvo paruoštas zolių-gelių sintezės metodu naudojant metalų druskas vandeninėje terpėje. Tirpstant vandenyje, metalų druskos virsta hidroksidais, vyksta hidrolizės reakcijos ir tirpalo pH sumažėja [8]. Natūralus reiškinys, vykstantis po hidrolizės, yra kondensacija (dar vadinama polikondensacija arba neorganine polimerizacija). Šio proceso metu hidroksų grupės reaguoja tarpusavyje, sudarydamos okso tiltus (-M-O-M-), kartu pašalinant vandens arba alkoholio molekules [21]. Pridėjus propileno oksido (PO), jis hidrolizuojasi, tirpalo pH padidėja ir tirpalas tirštėja. Kad medžiaga polimerizuotųsi, pridedama akrilo rūgšties, kuri sudaro koordinacinius ryšius su aliuminio, itrio ir legiruojamų elementų jonais. Kaip tirpiklis naudojamas etilenglikolis, kuris mažina tirpalo paviršiaus įtempį ir padeda išvengti atspausdintų objektų įtrūkimų [8].



7 pav. metalorganinio pirmtako sintezė [8]

1.3.5. Papildomas apdorojimas

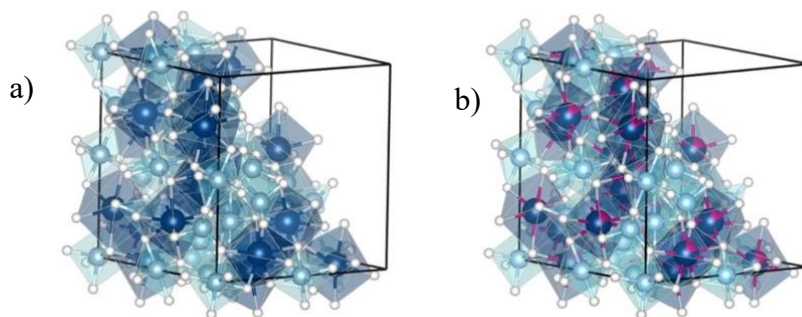
Po spausdinimo proceso gautos struktūros turi būti ryškinamos tirpiklyje, siekiant pašalinti nesupolimerizuotas medžiagos likučius [30]. Medžiagos bandinys, kartu su pagaminta struktūra, pritvirtinta prie paviršiaus, panardinami į organinį tirpiklį, kuriame ištirpsta monomeras, o supolimerizuotas objektas lieka ant paviršiaus [6]. Šio proceso metu objektas gali susitraukti arba deformuotis dėl paviršiaus įtempių garuojant tirpikliui nuo jo paviršiaus. Šį neigiamą poveikį galima sumažinti gamybos metu nustatant storesnes ir tvirtesnes struktūros sienelės, tačiau tuo atveju pailgėja gamybos laikas. Alternatyvus metodas – struktūrų ryškinimą atlikti naudojant superkritinio taško CO₂ džiovinimą. Šis metodas plačiai taikomas pašalinant paviršiaus įtempio poveikį, nes superkritinių skysčių savybės panašios ir į dujų, ir į skysčių. Vadinasi išvengiama tiesioginio skysčio garavimo nuo paviršiaus [1]. Taip pat gamybos metu gali būti gaminami pastoliai struktūroms tvirtinti prie paviršiaus, kurie pašalinami naudojant ultragarsą [25].

Neorganinių struktūrų gamyba įmanoma derinant kompozitų ar hibridinių medžiagų dviejų fotonų polimerizaciją ir tolesnį gautų struktūrų apdorojimą kaitinant aukštoje temperatūroje. Šiluma naudojama polimerui, atliekančiam formos funkciją tiesiogiai nepolimerizuojamoms medžiagoms, visiškai pašalinti. Tokiu atveju galima gauti aukštos kokybės keramines, kristalines ir metalines mikro- ir nanostruktūras. Šiluma naudojama ir tiesioginiam neorganinių struktūrų formavimui. Struktūra atspausdinama naudojant hibridinį fotorezistą ir vėliau pašalinama didžioji dalis organinių medžiagų, paliekant neorganinę 3D struktūrą. Tai gali būti pirolizė arba kalcinavimas. Pirolizė prasideda nuo >400 °C, kai organinė dalis suskyla ir virsta dujomis. Kalcinavimui reikalinga aukštesnė temperatūra (>900 °C), kad medžiaga virstų į visiškai neorganinę. Dauguma pirmtakų iki 1100 °C tampa amorfine medžiaga ir (arba) keramika, o kristalizacija prasideda aukštesnėje temperatūroje (paprastai nuo 1200 °C). Atmosfera turi didelę įtaką gautos keramikos sudėčiai.

Oksiduojančioje aplinkoje organinės medžiagos pašalinamos CO ir CO₂ dujų pavidalu, todėl labai svarbu reguliuoti temperatūros kilimo greitį, kad struktūros paviršiuje nesusidarytų porų. Kalcinacijos ore atveju susidaro metalų arba pusmetalių oksidai. Vykstant terminiam apdorojimui dalis medžiagos pašalinama, objektai susitraukia, dažnai sutankėja [21]. Paprastai masės sumažėjimas gali siekti ≈30 % pradinės masės, o linijinis susitraukimas ≈40 %. Susitraukimas yra visiškai izotropinis visomis kryptimis, todėl jį galima labai gerai prognozuoti [22]. Po kaitinimo gautų struktūrų parametrams (cheminei sudėčiai, tankiui, išeigai, formai, defektų koncentracijai, paviršiaus morfologijai, kristališkumui) didžiausią įtaką daro pradinės medžiagos sudėtis, kaitinimo temperatūra ir jos kilimo greitis bei išlaikymo laikas, kaitinimo atmosfera ir slėgis. Ir galiausiai gautos struktūros gali būti naudojamos tolesniam apdorojimui panaudojant plazminį ėsdinimą, metalų dengimą, atominių sluoksnių nusodinimą, replikaciją ir infiltraciją [21].

1.3.6. YAG struktūra

Itrio aliuminio oksidas arba itrio aliuminio granatas (YAG), turintis kubinę kristalinę gardelę, yra sintetinė kristalinė medžiaga, naudojama kaip puslaidininkis ir taip pat pritaikomas optikoje. Ypatingai domina granatai, kurių struktūroje yra pereinamųjų arba retųjų žemių metalų. Legiruotas YAG naudojamas kaip įvairių spalvų fosforas [31] [32]. Legiruojant YAG metalais, jie įterpiami vietoje itrio arba aliuminio ir jų struktūra užrašoma taip: Y_{3-x}Me_xAl₅O₁₂ arba Y₃Al_{5-x}Me_xO₁₂. Itrio jonus YAG galima pakeisti lazerio aktyviais retųjų žemių jonais stipriai nepaveikiant gardelės struktūros, nes šie jonai yra panašaus dydžio [33]. Ce³⁺ legiruotas itrio aliuminio granatas (YAG:Ce³⁺) naudojamas kaip komercinis geltonas fosforas, kurio sugerties juosta yra mėlyna. Šis fosforas pasižymi didele 95 % optine absorbcija ir 83 % išoriniu kvantiniu efektyvumu, kai sužadinama mėlyna šviesa (440-470 nm) [34]. YAG:Yb³⁺ tiek absorbcija, tiek emisija yra infraraudonųjų spindulių srityje [30]. Nors YAG:Nd turi absorbcijos juostas artimojoje ultravioletinių spindulių srityje, tačiau fosforo spalva priklauso nuo to, kokia spinduliuote jis sužadinamas [30]. YAG kristalinė struktūra pavaizduota 8 pav. a), o YAG legiruoto iterbiumu – 8 pav. b)), kur tamsiai mėlyni apskirtimai žymi Y atomus, šviesiai mėlyni – aliuminio, o balti – deguonies. Iterbiumu legiruoto granato struktūroje jis žymimas rožine spalva ir atitinka 20%. Reikia pažymėti tai, kad šiame darbe YAG legiruotų Ce³⁺ ir Nd³⁺ struktūrų, kuriose jų yra 2% atvaizduoti neįmanoma, nes šie procentai neatsispindi struktūroje.



8 pav. a) YAG kristalinė gardelė, b) YAG: 20% Yb³⁺ kristalinė gardelė, kur kur tamsiai mėlyni apskirtimai – Y atomai, šviesiai mėlyni – aliuminio, balti – deguonies, rožiniai – iterbiumo

1.4. Šviečiančių 3D darinių pritaikymas

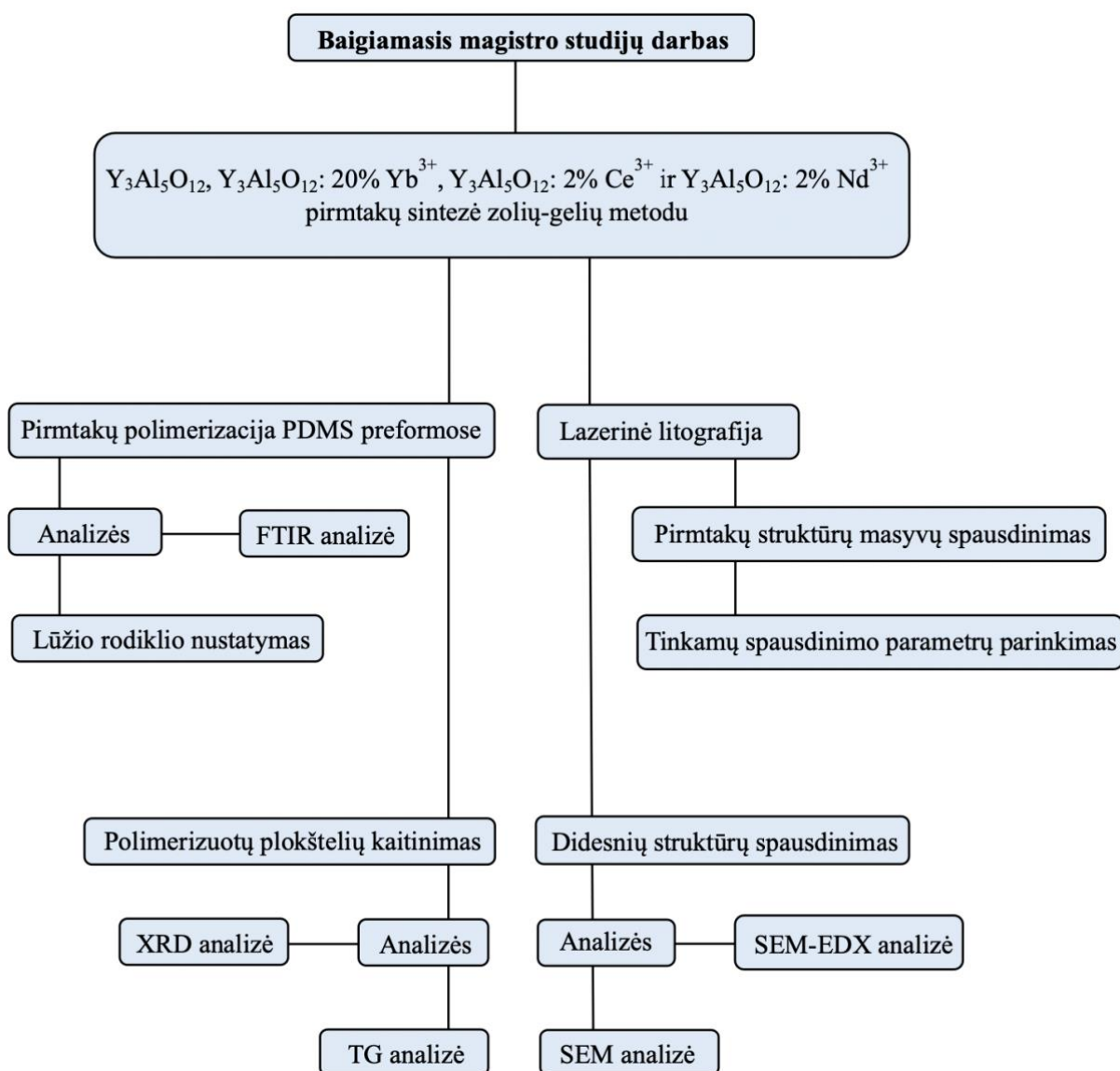
Liuminescencinės medžiagos tam tikromis sąlygomis gali skleisti šviesą. Fotoluminescenciją sukelia šviesos ar dar trumpesnio bangos ilgio elektromagnetiniai spinduliai. Kai medžiaga sužadinama tam tikro bangos ilgio šviesa, ji išspinduliuoja kitokio ilgio bangą. Tai, kokio ilgio banga bus išspinduliuojama (trumpesnė ar ilgesnė nei sužadinimo metu), priklauso nuo to, ar medžiaga pasižymi aukštyne ar žemyn konvertuojančiomis savybėmis [35].

Fotopolimerizacijoje naudojamas liuminescencines medžiagas galima suskirstyti į hibridines, grynas organines ir neorganines. Grynų organinių liuminescencinių medžiagų sudėtyje yra organinė matrica, ir organinis liuminoformas. Gautos atspausdintos struktūros būna trapios, lanksčios ir lengvai pažeidžiamos. Jų terminis atsparumas mažas ir jos dažnai būna nestabilios. Tačiau jų absorbcijos ir emisijos spektras platus, o liuminoformai būna tolygiai pasiskirstę visoje mikrostruktūroje ir šią medžiagą galima naudoti bangolaidžiuose [36]. Hibridinės liuminescencinės medžiagos paprastai turi organinę arba hibridinę matricą (paprastai polimerą) ir neorganinį aktyvatorių. Atspausdintos struktūros gali būti kietos arba trapios, priklausomai nuo naudojamos fotopolimerizuojamos medžiagos. Jų terminis atsparumas ir stabilumas paprastai būna didesnis už grynų organinių medžiagų. Absorbcijos ir emisijos spektras platus ir priklauso nuo pasirinktų žaliavų. Grynos neorganinės struktūros būna kietos ir kartais trapios. Jų terminis atsparumas yra didelis ir viršija 1000 °C, o stabilumas didžiausias iš visų naudojamų medžiagų. Liuminescencijos aktyvatoriai būna neorganinės medžiagos, o emisijos spektras platus priklausomai nuo pasirinktų žaliavų. Taip pat būna fotopolimerizacijoje naudojami kompozitai, kurių sudėtyje gali būti kvantiniai taškai [37]. Reguluojant tokių nanodalelių formą ir dydį, galima keisti struktūrų sugerties ir emisijos charakteristikas nuo UV iki IR bangų ilgių. Jos įvedamos į polimerą po spausdinimo arba tiesiog įmaišant juos į pirminį polimerą prieš spausdinimą [22].

Lantanoidais legiruojamos įvairūs junginiai, nes jie pasižymi tokiomis unikaliomis savybėmis kaip siauros ir ryškios emisijos smailės, gali ilgai išlikti sužadintoje būsenoje ir, priklausomai nuo lantanoido, emisijos smailės bangų ilgiai (galutinei medžiagai) gali būti lengvai keičiami. Vienas iš perspektyviausių 3D liuminescencinių struktūrų pritaikymo būdų yra mikro- ir nanolazeriai. Miniatiūriniai lazeriai sveria gerokai mažiau ir padeda taupyti vietą, todėl juos galima įterpti į prietaisus, kuriuose yra labai mažai erdvės [35]. Dar vienas perspektyvus 3D spausdinamų liuminescencinių medžiagų pritaikymas yra mikro-LED. Mikro-LED pasižymi geresniu ryškumu, kontrastu ir raiška bei efektyviai naudoja energiją [38]. Liuminescencinės medžiagos taip pat naudojamos etikečių spausdinime. Kadangi kiekviena liuminescencinė medžiaga turi labai specifinį sužadinimo ir emisijos bangos ilgį, klastotes galima lengvai atpažinti. Tai padeda spręsti tokias svarbias problemas kaip banknotų padirbinėjimas ir atskirti sertifikuotus gaminius nuo nesertifikuotų. 3D spausdinimas taip pat taikomas liuminescenciniuose saulės koncentratoriuose. Šie prietaisai padeda saulės energiją paversti elektros energija, naudojant liuminescenciją.

2. EKSPERIMENTO TYRIMO METODIKA

Baigiamasis magistro studijų darbas buvo atliktas pagal 9 pav. pavaizduotą schemą. Pirmiausia atliekama $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}: 20\% Yb^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}$ ir $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Nd^{3+}$ pirmtakų sintezė zolių-gelių metodu. Gautų fotopolimerizacijai skirtų pirmtakų analizė atliekama siekiant išsiaiškinti ir patvirtinti jų tinkamumą lazerinei litografijai. Tam paruošiamos polimerinės formos, kuriose bus atliekama didelių plokštelių polimerizacija. Susintetintų pirmtakų geliai ir iš jų gautos polimerinės ploštelės tiriamos FTIR bei nustatomi visų medžiagų lūžio rodikliai. Vėliau ploštelės kaitinamos ir gauti junginiai tiriami TG bei XRD. Jei gautos medžiagos tinkamos dvifotonei polimerizacijai, iš jų gaminami fotoninių kristalų masyvai ir nustatomi optimaliausi fabrikavimo parametrai. Juos taikant atspausdinamos didesnės mikroskalės struktūros ir tiriamos jų savybės.



9 pav. baigiamojo darbo schema

2.1. Reagentai ir sintezė

Akrilo rūgštis, $C_3H_4O_2$ (99%, Sigma Aldrich)
Aliuminio chloridas, $AlCl_3$ (98%, Merck)
Cerio(III) acetatas hidratas, $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$ (an. gr., Alfa Aesar)
Denatūruotas etilo alkoholis, C_2H_5OH (96%, Vilniaus degtinė)
Difenil(2,4,6-timetilbenzoi) fosfino oksidas, $C_{22}H_{21}O_2P$ (97%, Sigma Aldrich)
Druskos rūgštis, HCl (35-38%, Chempur)
Etilenglikolis, $C_2H_6O_2$ (an. gr., Honeywell)
Iterbio(III) acetatas tetrahidratas, $Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (99,9%, Sigma Aldrich)
Itrio oksidas, Y_2O_3 (99,99%, Tailorlux)
NovecTM 7100, $C_5H_3OF_9$ (nenurodoma, Sigma Aldrich)
Polidimetilsiloksanas (PDMS), $(C_2H_6OSi)_n$ su termoiniciatoriumi (nenurodoma, Sylgard 184)
Propilenoksidai, C_3H_6O (99%, Alfa Aesar)

YAG:Ln pirmtakai buvo sintetinami pagal 2020 m. publikuotą sintezės metodą [1]:

- 1) Sintetinami 2g YAG:Ln pirmtako. 50 ml stiklinėje 1,141 g itrio oksido (Y_2O_3) ištirpinama 10 ml koncentruotoje druskos rūgštyje (HCl (konc.)). Tirpalas maišomas ant magnetinės maišyklės ir kaitinamas iki 95 °C temperatūros, vėliau pridedama apie 2 ml distiliuoto vandens ir maišoma, kol tirpalas tampa skaidrus. Ištirpus itrio oksidui tirpalas nugarinamas ir gaunamas sausas $YCl_3 \cdot xH_2O$;
- 2) Į tą pačią stiklinėlę su $YCl_3 \cdot xH_2O$ pilama 12,62 g etilenglikolio ir distiliuoto vandens tirpalo (65 % etilenglikolio), maišoma naudojant magnetinę maišyklę. Po 5 min pridedama 2,292 g aliuminio chlorido ($AlCl_3$) ir tęsiamas maišymas. Legiruojant po 5 min pridedamas norimo lantanoido stechiometrinis druskos kiekis x ($Y_{3-x}Ln_xAl_5O_{12}$), kur Ln yra Yb, Ce ar Nd ir maišoma 30 min;
- 3) Vėliau pilama 1,19 ml akrilo rūgšties. Po 30 min pridedama 10,14 ml propilenoksido (pusė iškart ir pusė po 1 min). Tirpalas maišomas dar 40 min;
- 4) Pagaminta medžiaga sumaišoma su 1% nuo mišinio masės difenil(2,4,6-timetilbenzoi) fosfino oksido ($C_{22}H_{21}O_2P$). Gautas tirpalas paruoštas fotopolimerizacijai.

2.2. Prietaisai ir matavimai

Lūžio rodikliai buvo išmatuoti naudojant Abbemat MW refraktometrą su itrio aliuminio granato prizme, baltos šviesos LED šaltiniu ir 6 skirtingų bangos ilgių filtru: 436,5, 486, 513,5, 546,3, 589,3 ir 643,3 nm. Matavimai atlikti 25 °C temperatūroje.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopinė analizė buvo atlikta naudojantis Bruker Alpha spektrometru, deimantinėje celėje, 4000-450 cm^{-1} bangos skaičių intervale.

TG analizė atlika naudojant Perkin Elmer STA6000 terminį analizatorių, deguonies atmosferoje, temperatūrą keliant 5 °C/min greičiu iki 900 °C temperatūros.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) buvo atlikta naudojant Rigaku MiniFlexII difraktometrą. Difraktometras naudoja Bragg-Brentano fokusavimo geometriją ($\theta/2\theta$). Matavimai buvo atlikti $5^\circ/\text{min}$ greičiu, $10\text{-}80^\circ$ 2θ intervale, mėginius apšviečiant $\text{Cu K}\alpha_1$ spinduliuote. Gauti duomenys buvo lyginami su standartais iš COD (Crystallography Open Database) duomenų bazės.

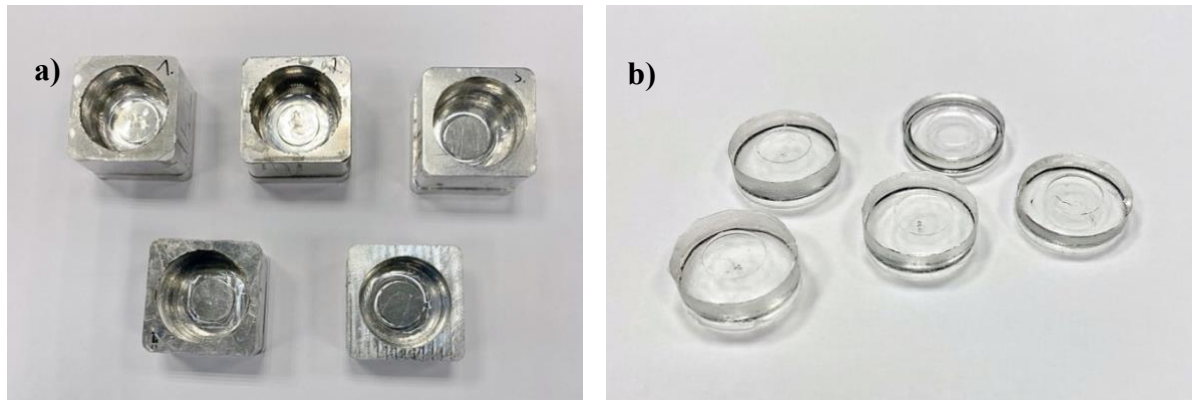
Objektai buvo gaminami su Laser Nanofactory (Femtika) lazerine sistema. Principinė šios sistemos schema būtų labai artima 4 paveiksle pavaizduotai schemai. Lazerinis šaltinis – osciliatorius Flint (Light Conversion), generuojantis 100 fs trukmės impulsus 75 MHz pasikartojimo dažniu, o centrinis bangos ilgis 1034 nm (517 nm antra harmonika). ANT130-110-XY, ANT130-060-L-Z pozicionavimo stalai bei AGV-10HPO galvanometriniai skeneriai (Aerotech). Eksperimentų metu naudotas 517 nm bangos ilgis bei Mitutoyo M Plan Apo 50x objektyvas, IFOV režimas.

Skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) nuotraukos buvo gautos Hitachi-TM3000 prietaisu, nustačius 15 kV įtampą.

SEM-energijos dispersinė spektroskopinė (EDX) analizė buvo atlikta Hitachi-TM3000 elektroniniu skenuojančiu mikroskopu vakuume.

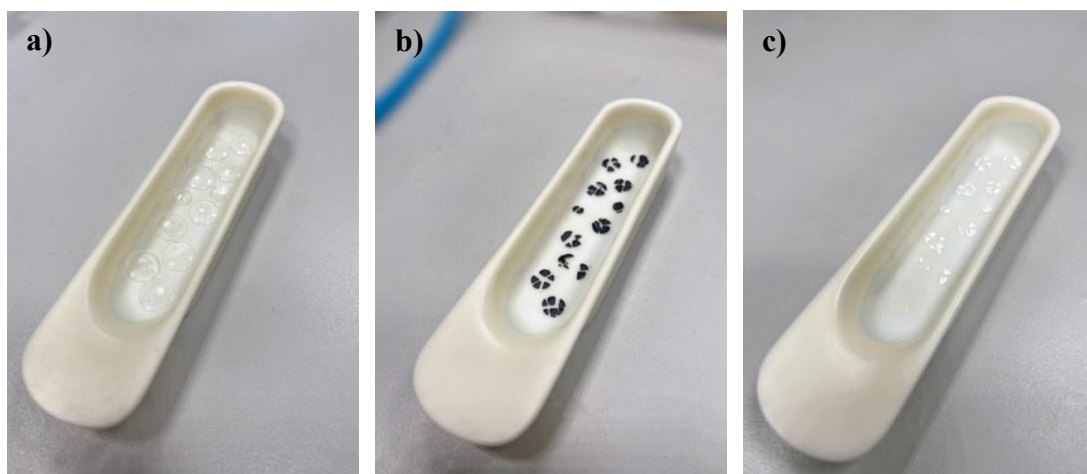
2.3. Silikoninių formų gamyba, polimerizacija ir kaitinimas

Silikoninėms formoms gauti buvo naudojamas polidimetilsiloksano (PDMS) ir termoiniciatoriaus mišinys masės santykiu 10:1. Iš mišinio vakuume pašalinami susidarę oro burbuliukai. Nerūdijančio plieno preformos (10 pav. a)) užpildomos mišiniu ir kaitinamos 100°C temperatūroje 15-20 min. Gautos supolimerizuotos silikoninės formos vėliau naudojamos sintetintoms medžiagos polimerizacijai (10 pav. b)).



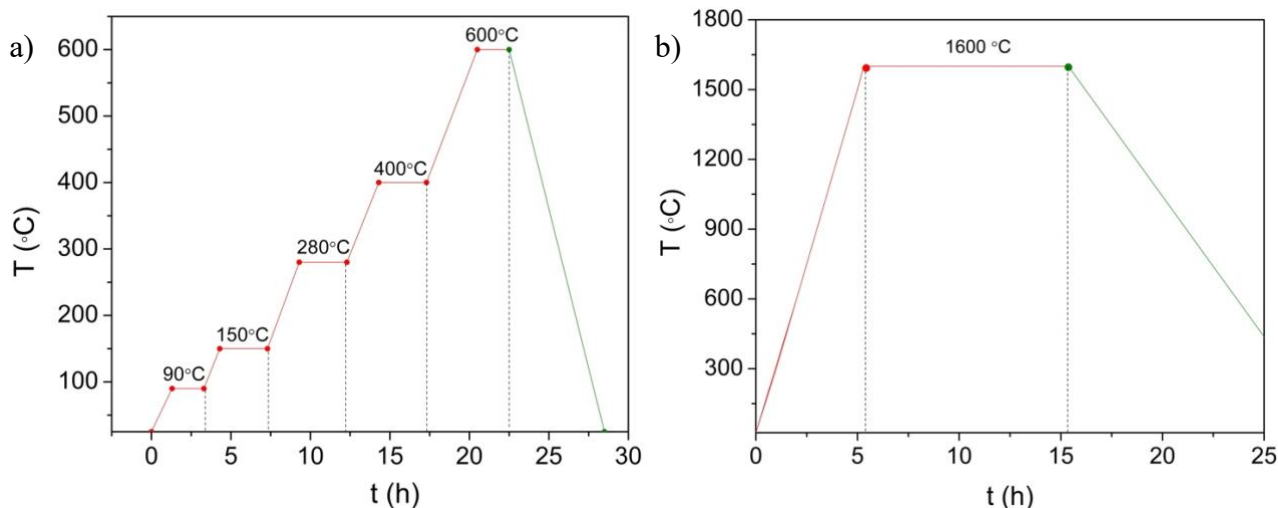
10 pav. a) PDMS formoms gauti naudojamos nerūdijančio plieno preformos, b) pagamintos PDMS formos

Inertinės atmosferos spintoje PDMS formos užpildomos susintetintu YAG:Ln pirmtaku. Mėginiai paliekami kelioms valandoms kondensuotis ir tuomet vykdoma jų fotopolimerizacija (3–5 s) naudojant ≈ 365 nm bangos ilgio šviesos diodų lempą. Gautų polimerinių plokštelių (11 pav. a)) kaitinimas atliekamas dviem etapais.



11 pav. a) inertinės atmosferos spintoje supolimerizuotos plokštelės, b) plokštelės, atkaitintos 600 °C temperatūroje, c) plokštelės, atkaitintos 1600 °C temperatūroje

Visų pirma atliekamas lėtas gautų plokštelių kaitinimas aukštatemperatūrinėje krosnyje ore iki 600 °C, tam kad būtų pašalinta organinė medžiagos dalis. Vėliau kaitinama iki 1600 °C tam, kad susiformuotų kristalinė fazė. Pirmasis kaitinimas vykdomas pagal nustatytą protokolą (12 pav. a)): 90 °C per 1,3 h ir išlaikoma 2h, 150 °C per 1h ir išlaikoma 3h, 280 °C per 2h ir išlaikoma 3h, 400 °C per 2h ir išlaikoma 3h, 600 °C per 3,2h ir išlaikoma 2h. Po to atvėsinama iki 25 °C per 6h. Gautos plokštelės (11 pav. b)) dar kartą kaitinamos aukštatemperatūrinėje krosnyje temperatūrą keliant 300 °C/h greičiu iki 1600 °C, temperatūrą išlaikant 10 valandų (12 pav. b)). Mėginiams leidžiama natūraliai atvėsti ir vėliau atliekama gautų junginių (11 pav. c)) TG ir XRD analizė.



12 pav. junginių kaitinimo protokolo grafikai: a) iki 600 °C b) iki 1600 °C

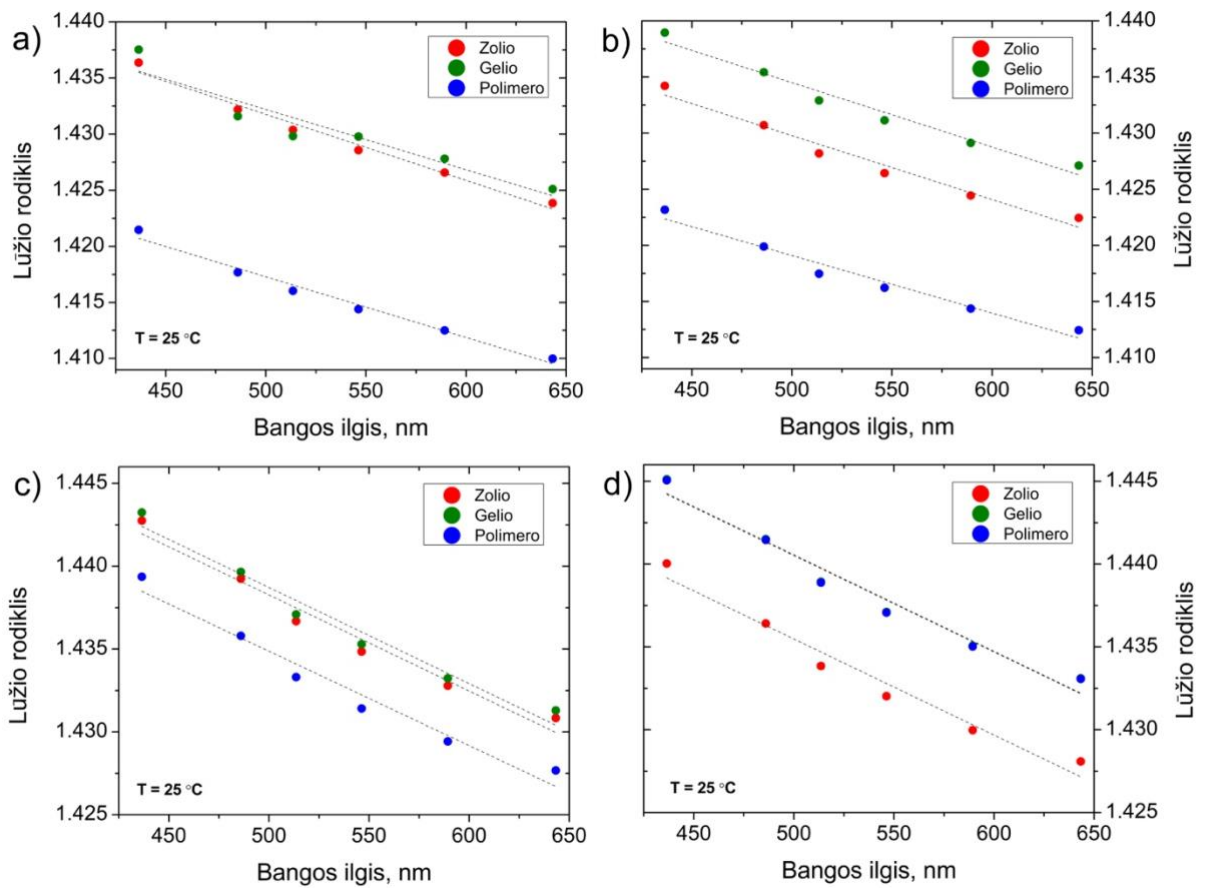
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Analizės metodai

Siekiant nustatyti sintetinių medžiagų tinkamumą dvifotonei polimerizacijai, pirmiausia buvo tiriamos jų savybės. Lūžio rodiklio nustatymas buvo atliktas zoliams, geliams ir polimerams. FTIR analizė atlikta zoliams, geliams, polimerams ir po kaitinimo gautoms amorfinėms medžiagoms. TG analizė buvo pasirinkta siekiant patikrinti kaitinimo protokolų tinkamumą fazių susidarymui. XRD analizė atlikta junginius atkaitinus 600 °C ir 1600 °C temperatūrose. Atlikus šias analizes medžiagos buvo testuojamos lazerinėje litografijoje.

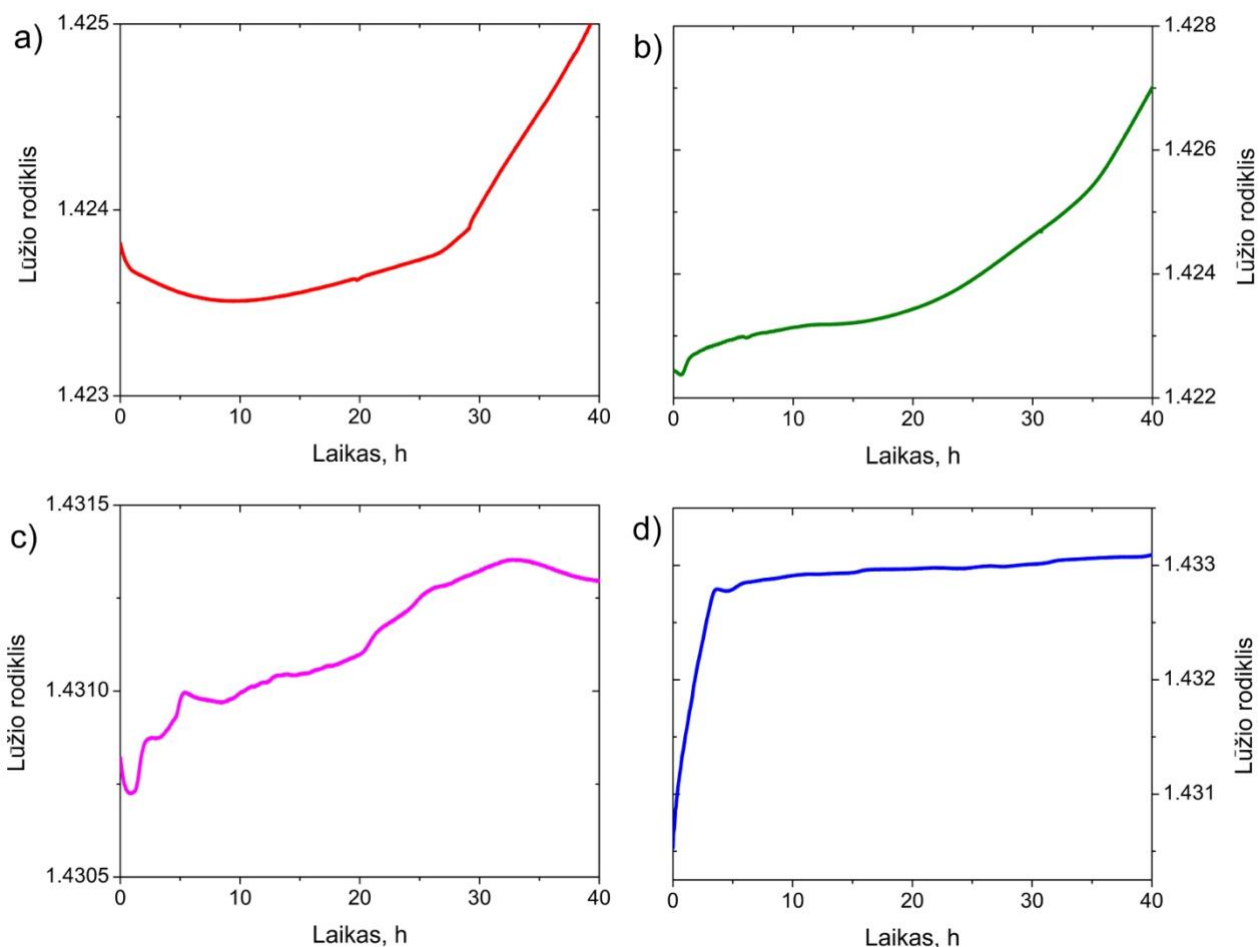
3.1.1. Lūžio rodiklio nustatymas

Lazerinėje litografijoje nustatant spausdinimo parametrus yra labai svarbi lūžio rodiklio vertė. Siekiant kompensuoti šviesos kelio per orą ir medžiagą skirtumus, 3D struktūros modelio ilgis Z kryptimi turi būti padalytas iš medžiagos lūžio rodiklio vertės. Šiam tikslui buvo išmatuoti zolių, gelių ir polimerų su visais pirmtakais lūžio rodikliai 6 skirtinguose bangos ilgiuose (žr. 13 pav.). Kuo lėčiau sklinda šviesa, tuo labiau ji nukrypsta nuo tiesaus kelio. Todėl didėjant šviesos bangos ilgiui lūžio rodiklis mažėja. Įvykus kondensacijos reakcijai ir susidarius geliui, šviesos sklidimo greitis per medžiagą sumažėja, todėl matomas lūžio rodiklių padidėjimas visuose susintetintuose geliuose (mėginyje su 2% Nd^{3+} legiruotais pirmtakais gelio ir polimero vertės persidengia). Supolimerizavus gelį ir padidėjus bendram cheminių ryšių skaičiui tūrio vienetė, šviesos sklidimo greitis turėtų dar labiau sumažėti, o lūžio rodiklis padidėti. Tačiau 13 paveiksle pavaizduotuose a), b) ir c) grafikuose matomas neatitikimas. Polimerų su 20% Yb^{3+} ir 2% Ce^{3+} legiruotais pirmtakais lūžio rodiklis sumažėjo, o tai neatitinka anksčiau minėto teiginio. Tai gali įvykti dėl reakcijoje dalyvaujančio fotoiniciatoriaus. Sukondensuotame gelyje yra 1% fotoiniciatoriaus, kuris po sužadavimo UV skyla į radikalus ir reaguoja su monomerais. Neskilusio fotoiniciatoriaus įtaka bendram medžiagos lūžio rodikliui gali būti didesnė nei skilusio, būtent dėl šios priežasties lūžio rodiklių vertės galėjo sumažėti įvykus polimerizacijai. Taip pat polimerų lūžio rodiklių verčių paklaidos gali atsirasti dėl mažų įtrūkimų, kurie susidaro įvykus polimerizacijai. Polimero, su 2% Nd^{3+} legiruotais pirmtakais, lūžio rodiklis atitinka visas gelio lūžio rodiklių reikšmes skirtinguose bangos ilgiuose, todėl anksčiau minėtą teiginį galima koreguoti, matant, kad gelių ir polimerų lūžio rodiklių reikšmių skirtumas yra minimalus.



13 pav. zolių, gelių, polimerų su a) nelegiruotais pirmtakais, b) 20% Yb^{3+} legiruotais pirmtakais, c) 2% Ce^{3+} legiruotais pirmtakais, d) 2% Nd^{3+} legiruotais pirmtakais lūžio rodikliai skirtinguose bangos ilgiuose

14 paveiksle pavaizduotas visų susintetintų junginių pirmtakų lūžio rodiklių pokytis per 40 valandų, sklindant 643.3 nm bangos ilgio šviesai. Kaip galima matyti, visų junginių pirmtakų lūžio rodiklis atitinkamai padidėjo. 14 pav. a) ir b) grafikuose matomas lūžio rodiklio verčių nusistovėjimas po 40 valandų vykusios kondensacijos, kas įrodo pasibaigusias reakcijas ir susidariusius gelius. Akivaizdžiai reakcijos dar vyksta a) ir b) grafikuose, nes lūžio rodiklis ties 40h smarkiai kyla. Šie skirtumai gali būti paaiškinti individualiomis tiriamų medžiagų charakteristikomis. Tačiau reikia įvertinti ir tai, kad matavimų paklaidos gali atsirasti dėl žmogiškojo faktoriaus, matavimo trukmės ir mėginio tūrio. Visose reikšmėse trečias ar antras skaičius po kablelio gali būti suapvalintas ir gaunamas skaičius neturės tokios didelės reikšmės daromoms išvadoms.

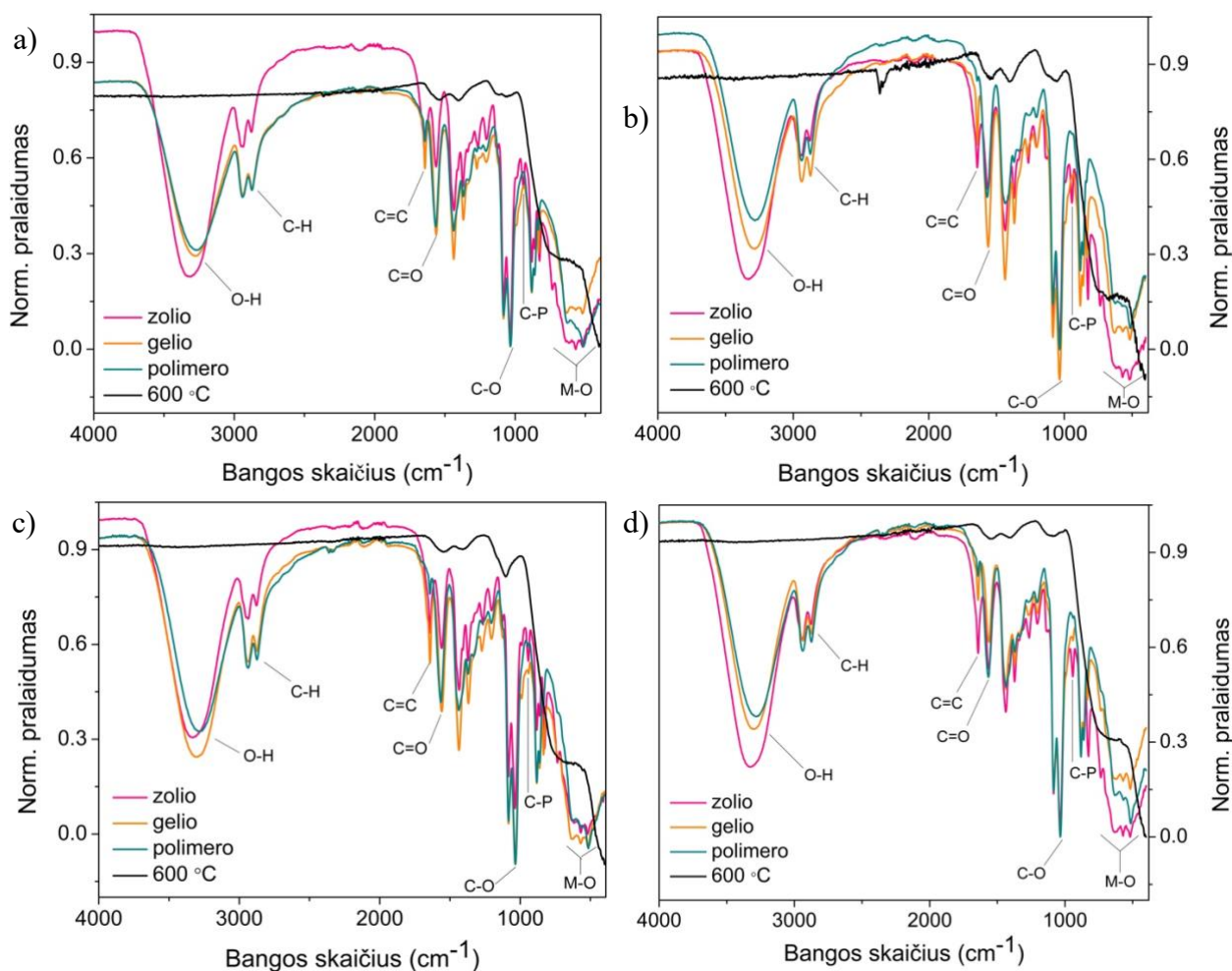


14 pav. medžiagų su a) nelegiruotais pirmtakais, b) 20% Yb³⁺ legiruotais pirmtakais, c) 2% Ce³⁺ legiruotais pirmtakais, d) 2% Nd³⁺ legiruotais pirmtakais lūžio rodiklių pokytis per 40 h

3.1.2. FTIR spektroskopinė analizė

FTIR spektroskopinės analizės rezultatai suteikia informacijos apie tiriamų junginių funkcines grupes ir struktūrinius pokyčius po įvykusių reakcijų. Šiame darbe buvo tiriami pokyčiai tarp zolių, gelių, polimerų ir polimerų, atkaitintų 600 °C temperatūroje. Junginiams su nelegiruotais pirmtakais, 20% Yb³⁺, 2% Ce³⁺ ir 2% Nd³⁺ legiruotais pirmtakais buvo užrašyti FTIR spektrai (15 pav.). Visuose spektruose ties 3300 cm⁻¹ stebima reikšminga išplatėjusi O-H grupei priklausanti juosta. Ji priskiriama medžiagose esantiems tirpikliams, t.y. etilenglikoliui ir vandeniui. Smailės ties 1650 cm⁻¹ yra priskiriamos C=C ryšiui, esančiam akrilo rūgštyje. Galima pastebėti šios smailės intensyvumo sumažėjimą polimeruose ir tai patvirtina įvykusių polimerizacijos reakciją. Pateiktuose paveiksluose taip pat pažymėtos kitų junginių funkcinų grupių charakteringos smailės (pvz. C=O), tačiau šios funkcinės grupės nedalyvauja polimerizacijos reakcijoje, todėl jų intensyvumas nekinta. Nuo 700 cm⁻¹ smailės priskiriamos M-O ryšiams (kur M yra metalas, pavyzdžiui Al, Y, Ce, Yb, Nd), tačiau jas interpretuoti sudėtinga, nes susintetintose medžiagose yra keli junginiai, kurių charakteringos smailės persidengia tarpusavyje. Dar viena smailė, būdinga visoms sintetintoms medžiagoms, esanti 900 cm⁻¹ gali būti priskiriama C-P ryšiui, esančiam fotoiniatoriuje, kadangi jos intensyvumas zoliuose pastebimas, o polimeruose išnyksta dėl molekulės skilimo į radikalus. Taip pat buvo užrašyti ir kaitintų 600 °C temperatūroje polimerų spektrai. Paveiksluose galima aiškiai

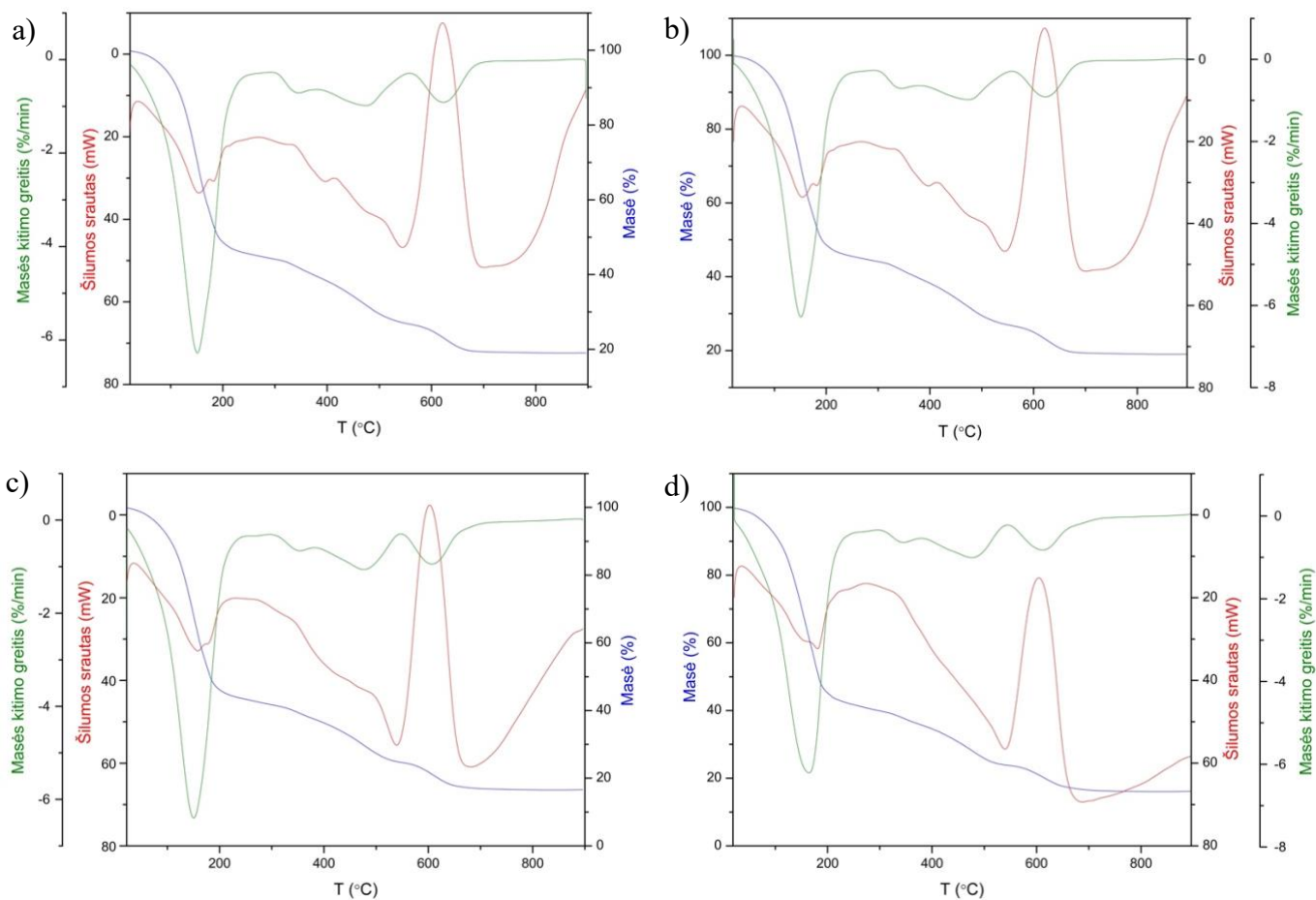
matyti, kad po kaitinimo nebelieka ryšių, priskiriamų organiniams junginiams, stebimos tik M-O ryšiams priklausančios smailės, kurios būdingos pvz. Y-O ir Al-O virpesiams.



15 pav. zolių, gelių, polimerų ir kaitintų polimerų su a) nelegiruotais pirmtakais, b) 20% Yb³⁺ legiruotais pirmtakais, c) 2% Ce³⁺ legiruotais pirmtakais, d) 2% Nd³⁺ legiruotais pirmtakais IR spektrai

3.1.4. Termogravimetrinė analizė

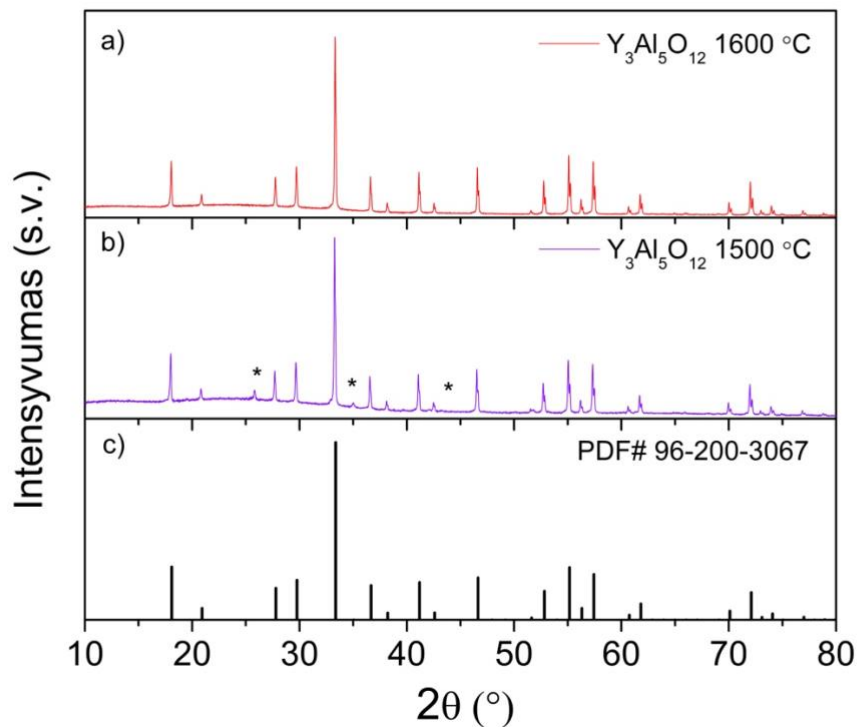
Siekiant nustatyti atspausdintų struktūrų masės nuostolius kaitinimo metu, buvo atlikta termogravimetrinė analizė. Supolimerizuotos plokštelės su nelegiruotais pirmtakais, 20% Yb³⁺, 2% Ce³⁺ ir 2% Nd³⁺ legiruotais pirmtakais buvo kaitinamos nuo 20 °C iki 900 °C, temperatūrą keliant 5 °C/min greičiu. Gautos masės kitimo kreivės pavaizduotos 16 paveiksle. Mėlynos linijos grafikuose rodo mėginių masės priklausomybę nuo temperatūros. Pradinis staigus masės netekimas (iki 200 °C) rodo mėginiuose esančių tirpiklių (etilenglikolio ir vandens) garavimą. Šis procesas yra egzoterminis, kadangi matomas šilumos srauto (kreivė pavaizduota raudonai) padidėjimas iki ~32 mW. Didžiausias masės kitimo greitis stebimas iki 200 °C, kol pašalinama visi tirpikliai. Vėliau masės kitimo greitis sumažėja, ir visiškai nebekinta nuo 600-650 °C, kas įrodo, jog organinė mėginių dalis pilnai suskyla ir susidaro neorganiniai junginiai. Šis procesas yra endoterminis, kadangi junginiams susidaryti reikalinga energija. Tą įrodo ir staigus šilumos srauto sumažėjimas iki minimumo. Po kaitinimo visų tirtų medžiagų masės sumažėjimas siekia 79-80%.



16 pav. metalorganinių medžiagų su a) nelegiruotais pirmtakais, b) 20% Yb^{3+} legiruotais pirmtakais, c) 2% Ce^{3+} legiruotais pirmtakais, d) 2% Nd^{3+} legiruotais pirmtakais termogravimetrinės analizės rezultatai

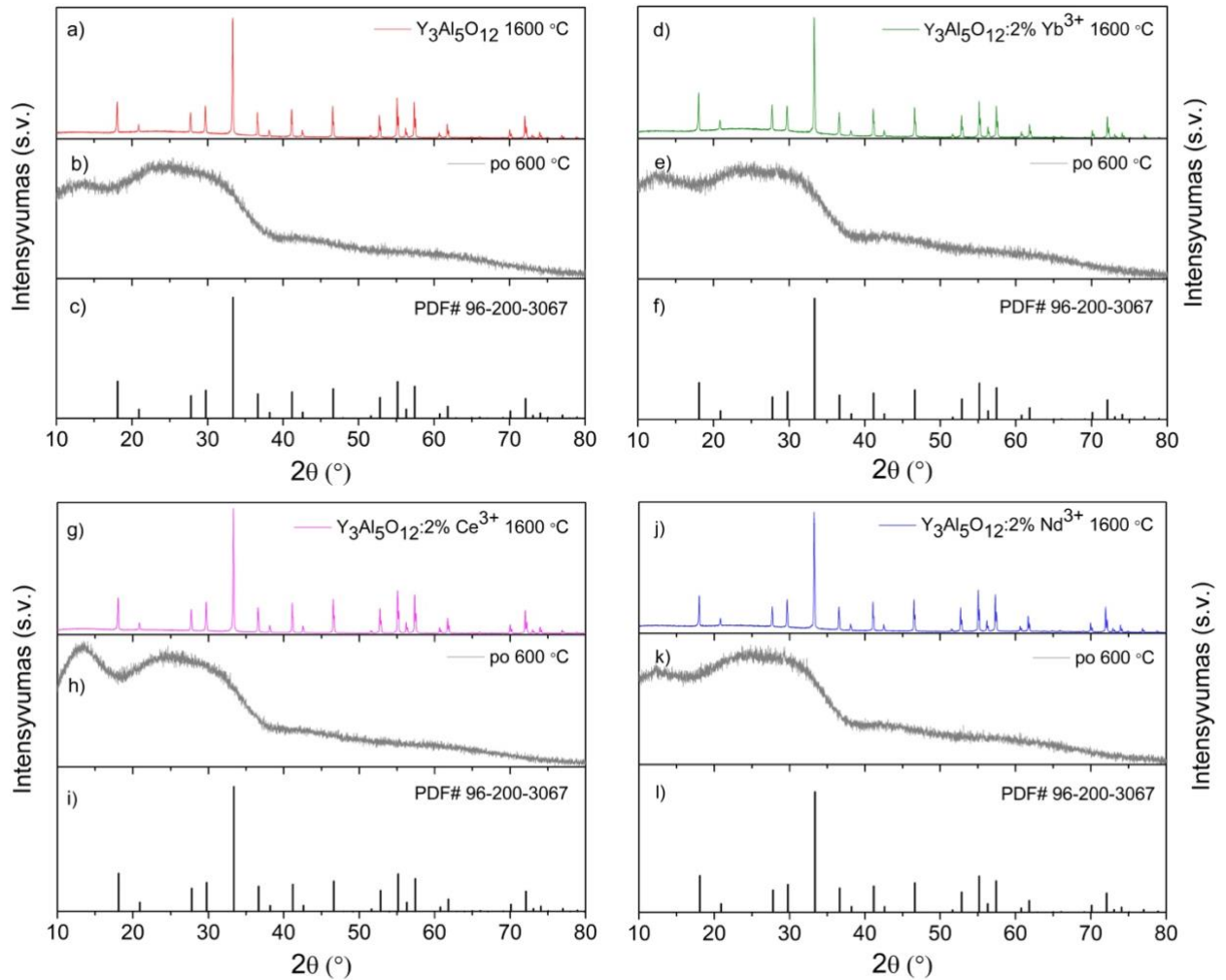
3.1.5. XRD analizė

Siekiant nustatyti susintetintų junginių fazę ir grynumą buvo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė. 17 paveiksle pavaizduotos nelegiruoto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, gauto polimerines plokšteles atkaitinus 1500 °C (17 pav. b)) ir 1600 °C (17 pav. a)) temperatūrose, difraktogramos. Nelegiruotos medžiagos plokšteles atkaitinus 1500 °C temperatūroje, gauta fazė nėra gryna, matomos priemaišinės smailės (jos pažymėtos žvaigždutėmis). Kadangi nesudarė vienfazis junginys, galima teigti, kad 1500 °C temperatūra nėra pakankama fazei susidaryti, todėl toliau atliekant sintezę buvo nuspręsta kaitinimo temperatūrą padidinti iki 1600 °C.



17 pav. Y₃Al₅O₁₂, gauto atkaitinus nelegiruotas polimerines plokšteles a) 1500 °C, b) 1600 °C temperatūrose, rentgeno spindulių difraktogramos

18 paveiksle pateiktos 600 °C ir 1600 °C temperatūrose kaitintų junginių difraktogramos. Junginių, gautų atkaitinus juos 1600 °C temperatūroje difraktogramos pateiktos: a) Y₃Al₅O₁₂, d) Y₃Al₅O₁₂: 20% Yb³⁺, g) Y₃Al₅O₁₂: 2% Ce³⁺, j) Y₃Al₅O₁₂: 2% Nd³⁺. 14 pav. b), e), h) ir k) pavaizduotos 600 °C temperatūroje kaitintų polimerinių plokštelių difraktogramos. Akivaizdu, kad mėginius kaitinant iki 600 °C, temperatūros kristalizacijos procesas nevyksta, o susiformavę junginiai yra amorfiniai. Pakėlus temperatūrą iki 1600 °C susiformuoja vienfaziai granato struktūros junginiai. Kaip galima matyti, jų difraktogramos atitinka nelegiruotos fazės PDF kortelę, todėl galima teigti, kad keičiant itrį ceriu (2%), iterbiu (20%) arba neodimiu (2%) junginių struktūra nekinta ir vienfazis granato struktūros junginys susiformuoja 1600 °C temperatūroje.

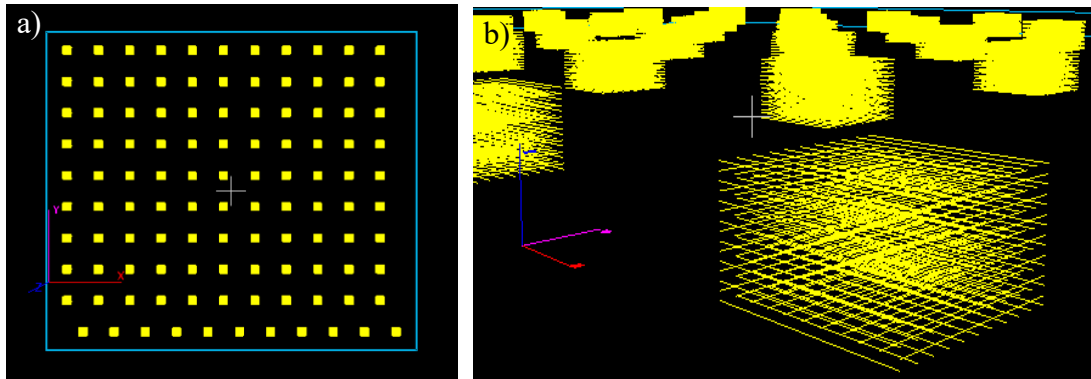


18 pav. pirmtakų, kaitintų 600 °C temperatūroje: b) $Y_3Al_5O_{12}$, e) $Y_3Al_5O_{12}: 20\% Yb^{3+}$, h) $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}$, k) $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Nd^{3+}$ difraktogramos. Junginių, gautų 1600 °C temperatūroje: a) $Y_3Al_5O_{12}$, d) $Y_3Al_5O_{12}: 20\% Yb^{3+}$, g) $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}$, j) $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Nd^{3+}$ difraktogramos. c, f, i, l – nelegiruoto $Y_3Al_5O_{12}$ PDF kortelė

3.2. Lazerinė litografija

3.2.1. Spausdinimo parametrai ir 3D modelis

Susintetinti zoliai su 20% Yb^{3+} , 2% Ce^{3+} ir 2% Nd^{3+} legiruotais pirmtakais buvo naudojami 3D dvifotonei polimerizacijai. 3D objektai buvo gaminami naudojant Laser Nanofactory stakles (UAB Femtika). Siekiant iširti ir nustatyti šioms medžiagoms optimaliausius gamybos parametrus buvo gaminami 3D rastrinių struktūrų masyvai keičiant lazerio galią ir fabrikavimo greitį. Todėl x ašyje lazerio galia buvo keičiama nuo 50 mW iki 250 mW, žingsnis – 20 mW. y ašyje nustatytas greičio kitimas nuo 1000 $\mu m/s$ iki 10000 $\mu m/s$, žingsnis – 1000 $\mu m/s$. Pagal šiuos parametrus buvo sukurtas 3D modelis, pavaizduotas 19 pav. a). Struktūrų (19 pav. b)) dydis atitinkamai nustatytas $x = 50 \mu m$, $y = 50 \mu m$, $z = 30 \mu m$.

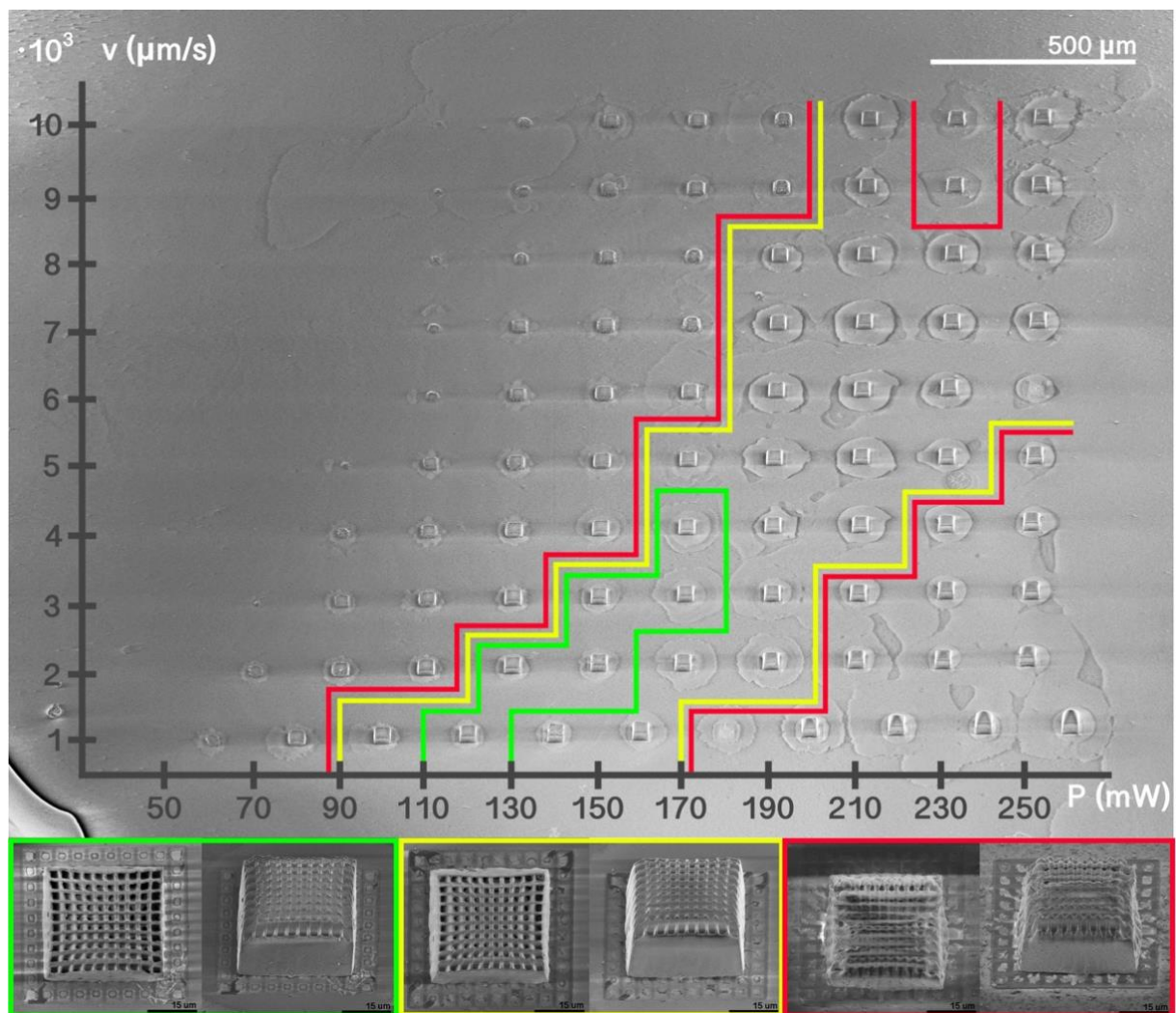


19 pav. a) dvimatis spausdinamų struktūrų modelis ir b) trimatis struktūros vieneto modelis

Struktūros spausdinamos ant skaidraus korundo paviršiaus, kuris yra atsparus aukštai temperatūrai (lyd. t. 2044 °C) ir gali būti naudojamas struktūrų kaitinimui. Kadangi medžiaga yra skysta ir tiki, jos sulaikymui ant paviršiaus naudojamas metalinis žiedelis. Polimerizacija atliekama tarp stiklo ir korundo, tarp kurių yra medžiaga. Po spausdinimo supolimerizuoti objektai „ryškinami“. Padėklas su bandiniu panardinamas į etanolį 15 min, o vėliau į Novec™ 7100 tirpiklį tam, kad būtų sumažinti paviršiaus įtempimai, dėl kurių gali atsirasti struktūrų deformacijos tirpikliui garuojant nuo paviršiaus. Po ryškinimo gautos 3D rastrinės struktūros tiriamos SEM.

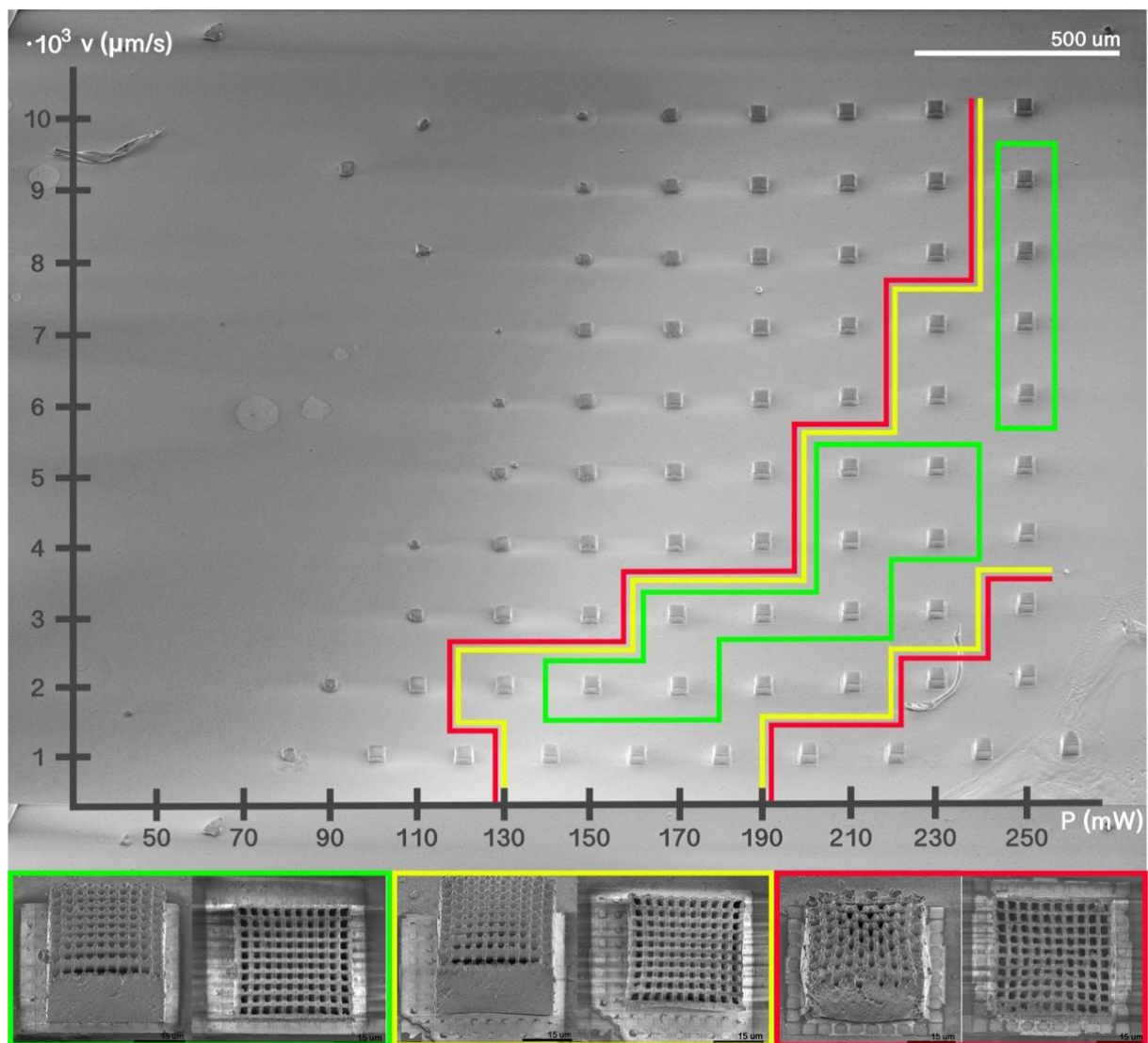
3.2.2. SEM analizė

Norint ištirti atspausdintų objektų kokybę pavyzdžiai tirti SEM. Toliau pateiktuose 20-22 paveiksluose pavaizduoti atspausdintų struktūrų masyvai ir pavienės struktūros. Siekiant nustatyti tinkamiausius gamybos parametrus, masyvas suskirstytas zonomis, žalia spalva žymi tinkamiausius parametrus, geltona – iš dalies tinkamus, raudona – visiškai netinkamus parametrus. Mažuose langeliuose pavaizduoti tokių parametrų struktūrų pavyzdžiai. Pirmą struktūrų eilę yra šiek tiek pastumta, kad darant SEM analizę būtų galima nustatyti pradžių. Pirmiausia bus aptartas 20% Yb³⁺ legiruoto pirmtako struktūrų masyvas (20 pav.). Galima pastebėti, kad gamybai naudojant mažas galias ir mažiausius greičius struktūros apskritai nesusiformuoja. Vadinasi polimerizacijos procesui fotonų energija nėra pakankama. Didinant greitį iki maksimumo struktūros nesusidarė, nes esant vidutinei galiai ir dideliame greičiui polimerizacijos procesui įvykti neužtenka apšvitos dozės ir struktūros nesusiformuoja. Taigi išanalizavus gautus SEM vaizdus buvo nustatyta, kad geriausia fabrikavimo galia ir greitis yra atitinkamai: 110 mW ir 1000 μm/s, 130 arba 150 mW ir 2000 μm/s, 150 arba 170 mW ir 3000 μm/s bei 170 mW ir 4000 μm/s.



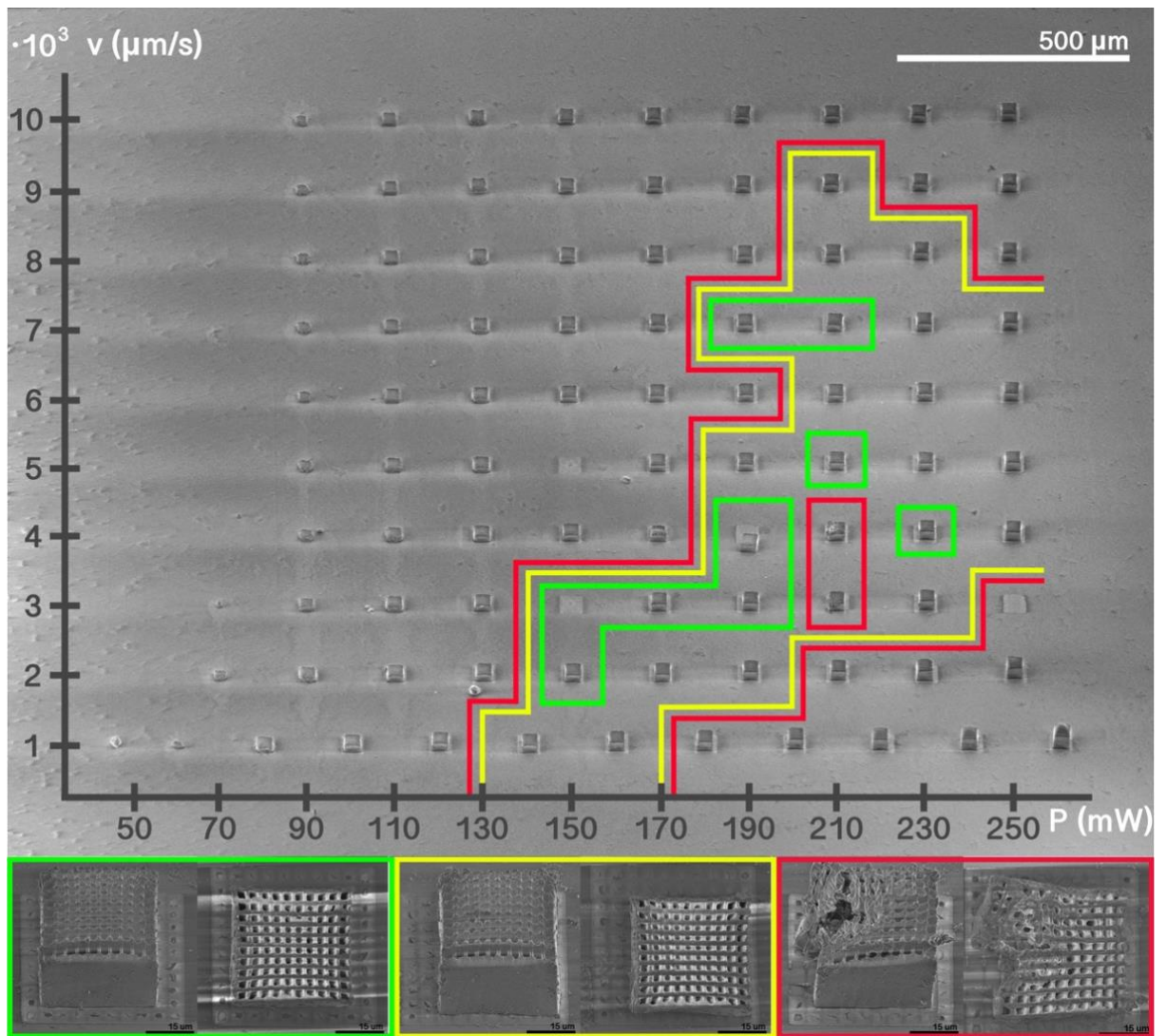
20 pav. atspausdinto 20% Yb^{3+} legiruoto pirmtako struktūrų masyvo ir pavienių struktūrų SEM vaizdai

Atspausdinto 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūrų masyvo ir pavienių struktūrų SEM vaizdai pavaizduoti 21 paveiksle. Jis yra panašus į anksčiau pateiktą, tačiau tinkamų parametų intervalas šiai medžiagai yra žymiai didesnis: 150 arba 170 mW ir $2000 \mu\text{m/s}$, 170 – 210 mW ir $3000 \mu\text{m/s}$, 210 arba 230 mW ir $4000 \mu\text{m/s}$, 210 arba 230 mW ir $5000 \mu\text{m/s}$, 250 mW ir $6000\text{-}9000 \mu\text{m/s}$.



21 pav. atspausdinto 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūrų masyvo ir pavienių struktūrų SEM vaizdai

22 paveiksle pavaizduoti atspausdinto 2% Nd^{3+} legiruoto pirmtako struktūrų masyvo ir pavienių struktūrų SEM vaizdai. Čia galima matyti, kad pagamintų struktūrų skaičius skiriasi nuo anksčiau aptartų masyvų, o jų formavimasis prasideda mažesnių galių intervale. Taip pat kai kurios struktūros yra pasišalinusios nuo paviršiaus, ką galėjo lemti pernelyg agresyvus ryškinimo etapas, transportavimas ar matavimo procesai. Čia geriausi parametrai aiškiaus dėsningumo neturi ir atrodo taip: 150 mW ir $200 \mu\text{m/s}$, 150-190 mW ir $3000 \mu\text{m/s}$, 190 arba 230 mW ir $4000 \mu\text{m/s}$, 210 mW ir $5000 \mu\text{m/s}$, 190 arba 210 mW ir $7000 \mu\text{m/s}$.

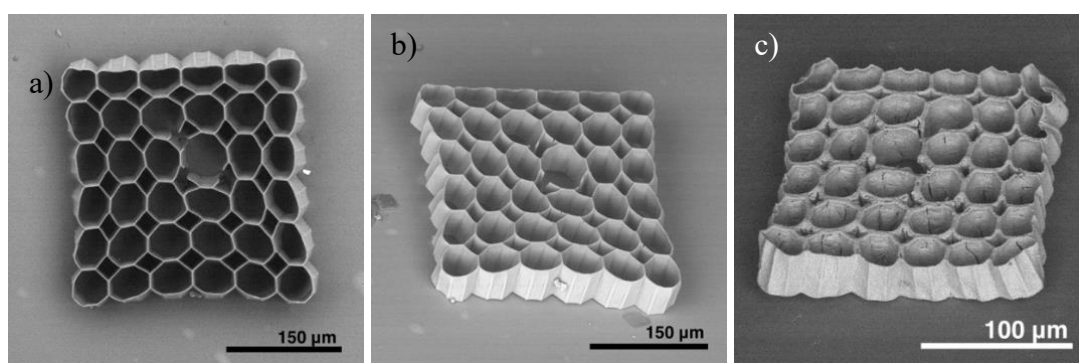


22 pav. atspausdinto 2% Nd³⁺ legiruoto pirmtako struktūrų masyvo ir pavienių struktūrų SEM vaizdai

Išanalizavus gautus rezultatus galima pastebėti tam tikrus dėsningumus, tinkančius visoms tirtoms medžiagoms. Pirmiausia, SEM vaizduose matyti, kad struktūrų pamatai, įsirežę į paviršių, yra didesni, nei pačios struktūros. Taip yra dėl to, nes zoliuose esantys tirpikliai (vanduo ir etilenglikolis) garuoja ir struktūros po gamybos bei ryškinimo etapo traukiasi [8]. Antra, atspausdintų struktūrų sienelės yra susiliejusios ir nesudaro rastrinės struktūros. Taip yra dėl to, nes anksčiau aptartas vokselis yra elipsės formos ir z ašyje išsiplėtęs, todėl struktūrų sluoksniai persidengia sudarydami ištisą sieną. Tai yra normalus rezultatas ir atlikus šio proceso optimizaciją galima išgauti tinkamus parametrus rezoliucijai padidinti. Trečia ir svarbiausia išvada: atspausdintų struktūrų geometrinės savybės gerėja didėjant lazerio galiai ir greičiui. Šie spausdinimo parametrai tinka itin mažoms mikroskalės struktūroms gaminti.

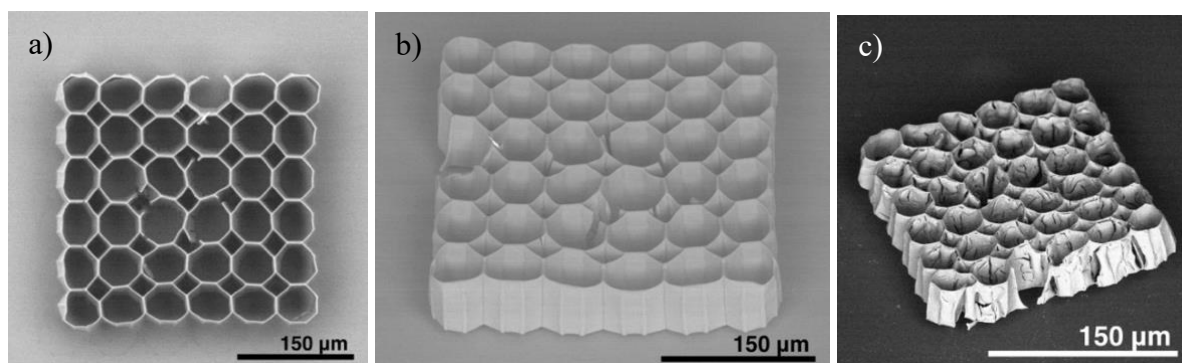
Pasirinkus tinkamus gamybos parametrus buvo atspausdintos 3D mikroskalės struktūros. Didesnių mikroskalės struktūrų spausdinimas yra sudėtingesnis procesas nei fotoninių kristalų spausdinimas, reikalaujantis daugiau laiko sąnaudų. Kad būtų sumažintas struktūrų fabrikavimo laikas, jų spausdinimo programiniuose dokumentuose buvo padidinti tarpai tarp skirtingų vertikalių ir horizontalių polimerizuojamų sluoksnių bei padidinta lazerio galia ir gamybos greitis. Vertikalus sluoksnis yra atstumas tarp lazerio spindulio centrų gretimose linijose x-y plokštumoje ir vadinamas

„hatching distance“. Horizontalus sluoksnis yra atstumas tarp lazerio spindulio centrų gretimose linijose z ašies kryptimi ir vadinamas „slicing distance“ [39]. Keičiant šiuos parametrus, keičiasi ir fabrikavimui reikalingas greitis bei galia. Pritaikius naujus parametrus, gauti pavyzdžiai tirti SEM. 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūra buvo spausdinama naudojant 20000 $\mu\text{m/s}$ greitį ir 120 mW galią. Ji pavaizduota 23 pav. a). Kaip galima matyti, struktūros briaunos nėra tikslios, dėl savo plonumo yra sulinkę ir deformavęsi. 24 pav. b) taip pat pavaizduota ta pati struktūra, paversta 45° kampu. Akivaizdu, kad struktūra yra įskilusi ir turi defektų. To priežastis yra briaunų siaurumas arba ryškinimo etapas išplaunant nesupolimerizuotą medžiagą. 23 pav. c) pavaizduota kaitinta $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}$ struktūra, gauta ją kaitinus 1600 °C temperatūroje. Gautų kristalinių struktūrų savybės bus aptartos 3.2.3. skyriuje. Po kaitinimo pastebėta, kad įtrūkimų kiekis padidėjo, o briaunos dar labiau deformavosi, pasilydė ir išsiplėte. Taip pat matomas mastelio neatitikimas rodo, kad kaitinama struktūra susitraukė. Briaunų deformaciją lemia tai, kad struktūra pritvirtinta prie paviršiaus ir kaitinimo metu jai besitraukiant, jos pamatiniai sluoksniai judėti negalėjo.



23 pav. a) 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, b) 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, paverstos 45° kampu, c) atkaitintos $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Ce^{3+}$ struktūros SEM vaizdai

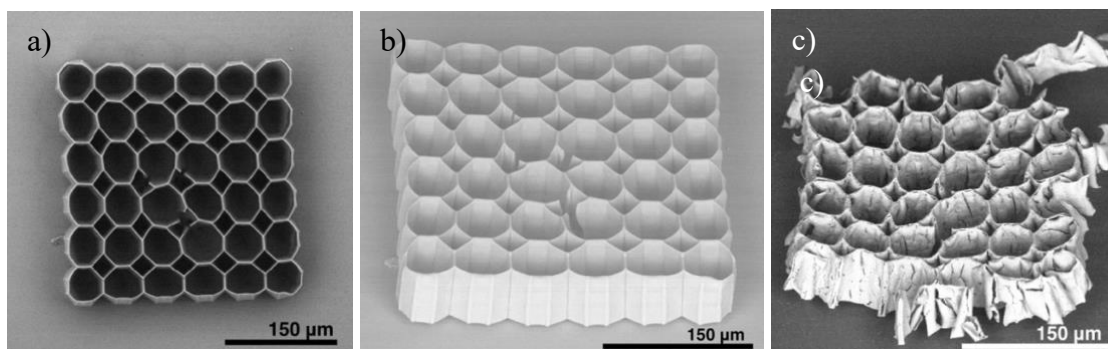
Struktūrai su 20% Yb^{3+} legiruotu pirmtaku gaminti buvo pasirinktas 20000 $\mu\text{m/s}$ greitis ir 120 mW lazerio galia. Gauta struktūra (24 pav. a-c)) yra labai panaši 2% Ce^{3+} legiruoto pirmtako struktūrai, tačiau atkaitinta yra dar labiau deformuota. Tą lemia individualios polimerizuojamos medžiagos savybės.



24 pav. a) 2% Yb^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, b) 2% Yb^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, paverstos 45° kampu, c) atkaitintos $Y_3Al_5O_{12}: 2\% Yb^{3+}$ struktūros SEM vaizdai

Galiausiai buvo tirta atspausdinta 2% Nd^{3+} legiruoto pirmtako struktūra (25 pav. a-c)). Galima pastebėti, kad jos geometrija yra daug tikslesnė nei anksčiau aptartų struktūrų. Be to struktūros kampai yra daug aštresni ir matoma mažiau deformacijų bei įskilimų. Nors struktūra buvo

spausdinama pasirinkus tuos pačius parametrus (20000 $\mu\text{m/s}$, 120 mW), jos savybes galėjo lemti individualios tirpalo charakteristikos. Tačiau po kaitinimo 1600 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje struktūra suiro, deformavosi ir jos forma nebuvo išlaikyta. Taigi galima daryti išvadą, kad tiek spausdinimo parametrai, tiek kaitinimo protokolas yra nepakankamai tiksliai parinkti, reikia atlikti daugiau tyrimų.



25 pav. a) 2% Nd^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, b) 2% Nd^{3+} legiruoto pirmtako struktūros, paverstos 45° kampu, c) atkaitintos $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 2% Nd^{3+} struktūros SEM vaizdai

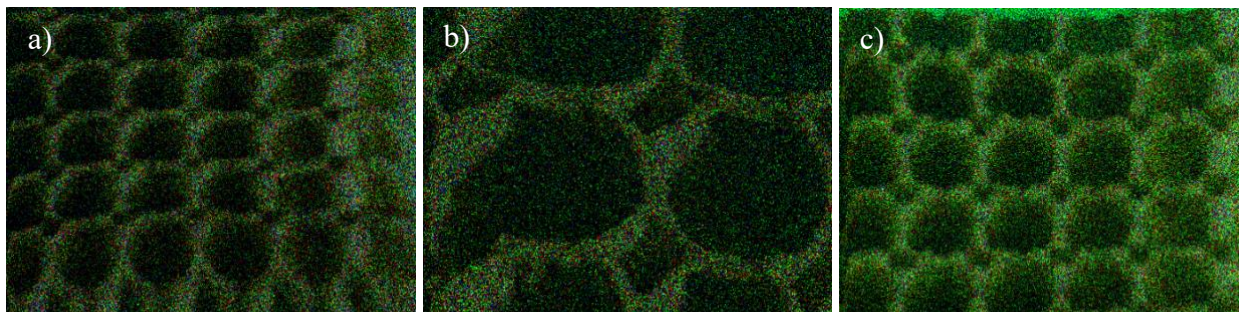
3.2.3. SEM-EDX analizė

Siekiant nustatyti atspausdintų ir atkaitintų struktūrų fazinę sudėtį, buvo atlikta elementinė analizė. Susintetintų junginių elementų procentinė dalis pateikta 1 lentelėje. Galima pastebėti, kad apskaičiuota elementų procentinė dalis ir nustatyta vertė skiriasi. Taip pat visuose susidariusiuose junginiuose matoma, kad deguonies procentinė dalis yra didesnė už apskaičiuotą vertę, o visų likusių elementų – mažesnė. Tačiau gauti rezultatai yra prietaiso matavimo paklaidų ribose, o norint gauti tikslesnius kiekybinius rezultatus matavimą reikėtų atlikti ilgiau, sukaupiant daugiau signalo. Taip pat būtų galima kelti hipotezę, kad junginių fazės apskritai nesusidaro ir kaitinimo temperatūra arba jos išlaikymo laikas nėra pakankamas.

1 lentelė. Elementų procentinė dalis atspausdintose struktūrose

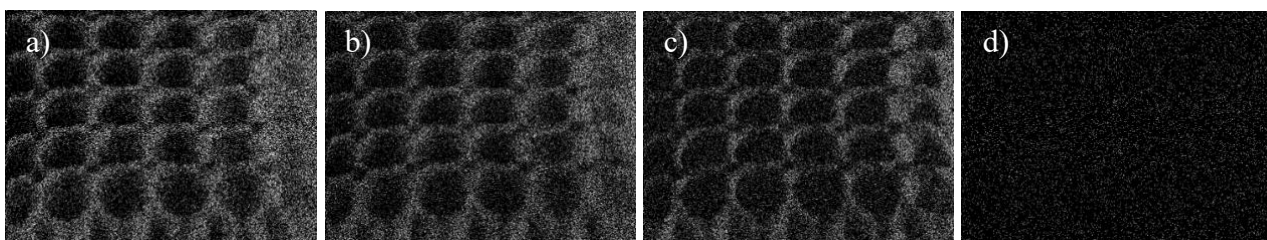
Elementas	Junginys		Junginys		Junginys	
	$\text{Y}_{2,4}\text{Yb}_{0,6}\text{Al}_5\text{O}_{12}$		$\text{Y}_{2,94}\text{Ce}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$		$\text{Y}_{2,94}\text{Nd}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	
	Apskaič. %	Nustatyt. %	Apskaič. %	Nustatyt. %	Apskaič. %	Nustatyt. %
Y	12	7,682	14,7	6,577	14,7	9,7
Al	25	22,803	25	23,265	25	23,66
O	60	67,518	60	70,137	60	66,451
Yb	3	1,996				
Ce			0,3	0,021		
Nd					0,3	0,189

Taip pat atliekant siekiant nustatyti atspausdintų ir atkaitintų kristalinių struktūrų homogeniškumą buvo užfiksuotas kiekvienos struktūros elementų pasiskirstymo žemėlapis, kur itris žymimas raudonai, aliuminis – žaliai, o deguonis – mėlynai (26 pav.). Išanalizavus gautus vaizdus nustatyta, kad junginių fazės po kaitinimo susidarė homogeniškos ir elementai yra vienodai pasiskirstę per visą struktūros plotą.

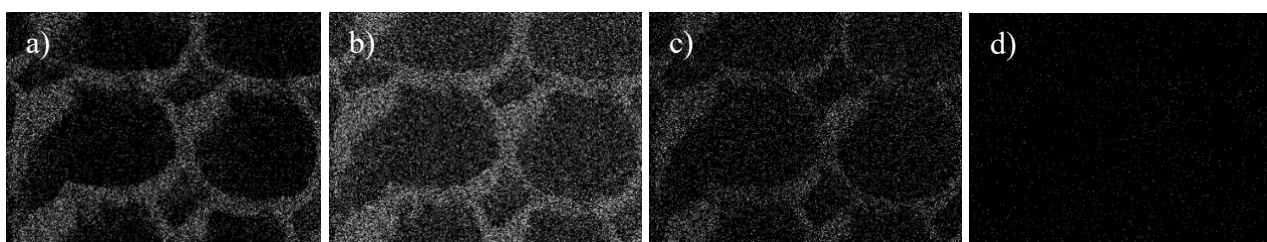


26 pav. a) $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Yb^{3+} , b) $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Ce^{3+} , c) $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Nd^{3+} elementų žemėlapis

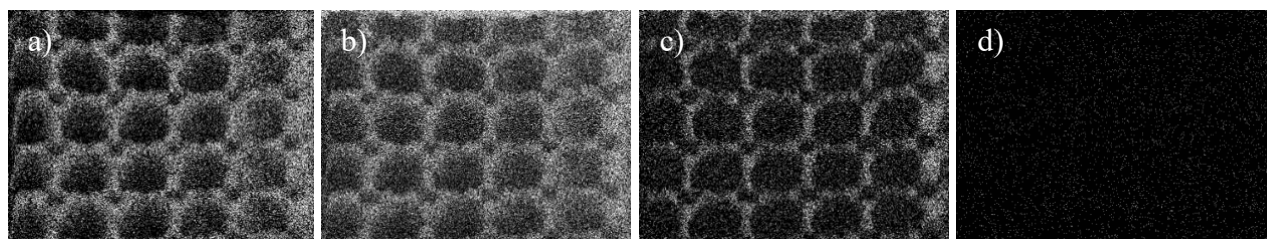
Taip pat buvo užfiksuoti kiekvieno sintetintos medžiagos elemento pasiskirstymo žemėlapiai (27-29 pav.). Pateiktuose paveiksluose matyti, kad tiek Y, Al ir O atomai, tiek Yb, Ce ir Nd atomai struktūrose pasiskirstę homogeniškai.



27 pav. $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Yb^{3+} esančių elementų: a) Y, b) Al, c) O, d) Yb pasiskirstymo žemėlapiai



28 pav. $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Ce^{3+} esančių elementų: a) Y, b) Al, c) O, d) Ce pasiskirstymo žemėlapiai



29 pav. $Y_3Al_5O_{12}$: 2% Nd^{3+} esančių elementų: a) Y, b) Al, c) O, d) Nd pasiskirstymo žemėlapiai

IŠVADOS

1. Zolių-gelių sintezės metodas yra tinkamas susintetinti granatų struktūrų ($Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$) metalorganinius pirmtakus, skirtus lazerinei litografijai.
2. Rentgeno struktūrinė analizė parodė, kad visų granato struktūros junginių ($Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$), atkaitintų 1600 °C temperatūroje, fazė yra gryna. Taip pat nustatyta, kad 600 °C temperatūroje kristalizacijos procesas nevyksta ir gauti junginiai yra amorfiniai, o 1500 °C temperatūra nėra pakankama gryną fazių susiformavimui.
3. Išmatavus zolių, gelių ir polimerų su $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ pirmtakais lūžio rodiklius skirtinguose bangos ilgiuose nustatyta, kad gelių lūžio rodikliai yra didesni už zolių. 2% Ce^{3+} bei 2% Nd^{3+} legiruočių pirmtakų lūžio rodiklio pokyčio per 40 valandų tyrimas įrodė įvykusią kondensacijos reakciją ir susidariusius gelius. Nelegiruočių bei 2% Yb^{3+} legiruočių pirmtakų lūžio rodiklių vertės po 40 valandų nenusistovėjo, kas įrodo vis dar vykstančias reakcijas.
4. Atlikus FTIR spektroskopinę analizę, buvo identifikuotos junginių ($Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ pirmtakų) funkcinės grupės zoliuose, geliuose ir polimeruose. Iš gautų spektrų buvo nustatyta, kad smailių ties 1650 cm^{-1} , priskiriamų C=C ryšiui, esančiam akrilo rūgštyje zoliuose ir geliuose, intensyvumas sumažėjo polimeruose, o tai patvirtina įvykusią polimerizacijos reakciją.
5. Atlikus supolimerizuotų plokštelių su $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ pirmtakais termogravimetrinę analizę nustatyta, kad pradinis staigus masės netekimas (iki 200 °C) priskiriamas mėginiuose esančių etilenglikolio ir vandens garavimui, o organinė mėginių dalis pilnai suskyla temperatūrą pakėlus iki 600–650 °C. Po kaitinimo visų tirtų medžiagų masė sumažėja 79–80%.
6. Susintetinti $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ pirmtakų zoliai buvo naudojami 3D dvifotonei polimerizacijai. Iš pagamintų 3D rastrinių struktūrų masyvų keičiant lazerio galią ir fabrikavimo greitį buvo nustatyti optimaliausi gamybos parametrai mažoms mikroskalės struktūroms gaminti.
7. Pasirinkus 20000 $\mu\text{m/s}$ greitį ir 120 mW galią buvo atspausdintos $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ pirmtakų turinčios 3D mikro-struktūros. Atlikus 3D objektų SEM analizę buvo nustatyta, kad struktūros turi defektų. Struktūrų briaunos turėjo įskilimų, kurių atsiradimą lėmė paviršiaus įtempiai, atsiradę dėl tirpiklių garavimo nuo paviršių ryškinimo etape.
8. Atspausdintos kristalinės struktūros, gautos 1600 °C temperatūroje, suskilo ir neišlaikė savo formos. To priežastys yra dvi: 1) netinkamas kaitinimo protokolas, kuris ateityje bus keičiamas ir 2) struktūrų prikabinimas prie paviršiaus gamybos metu, neleidžiantis joms izotropiškai trauktis kaitinimo metu.
9. Siekiant nustatyti atspausdintų ir kaitintų struktūrų cheminę sudėtį, buvo atlikta elementinė analizė, kuri parodė, kad teorinė ir praktinė elementų procentinė vertė skiriasi. To priežastis yra nesusidariusi junginių fazė dėl netinkamos kaitinimo temperatūros, nepakankamo jos išlaikymo laiko arba nepakankamo signalo sukaupimo matavimo metu.

10. Užfiksuotas kiekvienos gautos struktūros elementų pasiskirstymo žemėlapis parodė, kad junginių fazės po kaitinimo susidaro homogeniškos ir elementai yra vienodai pasiskirstę per visą struktūros plotą.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

Ugnė Ūsaitė

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF YAG:Ln PRECURSORS FOR 3D LASER LITHOGRAPHY

Graduated Thesis

In this study, precursors of $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ used for laser lithography were synthesized via sol-gel method. The obtained precursors were polymerised within PDMS preforms, subsequently heated at 600 °C and 1600 °C, and then analysed by XRD. The resulting garnet phases were found to be pure. The refractive index of sols, gels, and polymers was investigated. FTIR spectroscopy helped to identify the functional groups in sols, gels and polymers. Spectral analysis indicated a decrease in intensity of the peaks at 1650 cm^{-1} attributed to the C=C bond in acrylic acid in sols and gels, confirming the occurrence of a polymerization reaction in polymers. Thermogravimetric analysis of the polymerised samples revealed an initial rapid mass loss (up to 200 °C) attributed to evaporation of ethylene glycol and water, while the organic part of the samples completely decomposes at 600-650 °C. After heating, the weight loss for all the substances analysed is between 79% and 80%. The synthesised $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ precursor sols have been used for 3D two-photon polymerisation. Arrays of 3D raster structures were fabricated to determine the optimal fabrication parameters for these materials by varying laser power and fabrication speed. 3D microscale structures containing $Y_{2,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Ce_{0,06}Al_5O_{12}$, $Y_{2,94}Nd_{0,06}Al_5O_{12}$ precursors were printed at a speed of 20000 $\mu m/s$ and a power of 120 mW. SEM analysis revealed that the geometry of the structures was imprecise and that the edge cracks were caused by surface tension appeared during development stage. Moreover, printed crystalline structures obtained at 1600 °C were broken and failed to retain their shape. Elemental analysis was conducted to determine the phase composition of the printed and heated structures, revealing discrepancies between the calculated percentage of elements and determined values. Elemental distribution map recorded for each of the structures showed that the compound phases formed after heating are homogeneous, with elements uniformly distributed across the entire structure.

NAUDOTA LITERATŪRA

1. V. Harinarayana, Y. C. Shin, Two-photon lithography for three-dimensional fabrication in micro/nanoscale regime: A comprehensive review, *Optics and Laser Technology*, **142**, 31564–31567 p. (2021).
2. A. J. G. Otuka, N. B. Tomazio, K. T. Paula, C. R. Mendonça, Two-photon polymerization: Functionalized microstructures, micro-resonators, and bio-scaffolds, *Polymers (Basel)*, **12** (13), 1–30 p. (2021).
3. I. Bernardeschi, M. Ilyas, L. Beccai, A Review on Active 3D Microstructures via Direct Laser Lithography, *Advanced Intelligent Systems*, **9** (3), 1–20 p. (2021).
4. X. Zhou, Y. Hou, J. Lin, A review on the processing accuracy of two-photon polymerization, *AIP Adv*, **3** (5), 1–23 p. (2015).
5. A. I. Maydykovskiy, E. A. Mamonov, N. V. Mitetelo, S. Soria, T. V. Murzina, Two-Photon Laser Lithography of Active Microcavity Structures, *JETP Lett*, **5** (115), 261–266 p. (2022).
6. R. Infuehr, Functional polymers by two-photon 3D lithography, *Appl Surf Sci*, **4** (254), 836–840 p. (2007).
7. S. O'Halloran, A. Pandit, A. Heise, A. Kellett, Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Materials, and Chemical Modification Strategies, *Advanced Science*, **7** (10), 1–18 p. (2023).
8. I. Cooperstein, S. R. K. C. Indukuri, A. Bouketov, U. Levy, S. Magdassi, 3D Printing of Micrometer-Sized Transparent Ceramics with On-Demand Optical-Gain Properties, *Advanced Materials*, **28** (32), 1–8 p. (2020).
9. L. Jonušauskas, D. Gailevičius, L. Mikoliūnaitė, D. Sakalauskas, S. Šakirzanovas, S. Juodkasis, M. Malinauskas, Optically clear and resilient free-form μ -optics 3D-printed via ultrafast laser lithography, *Materials*, **1** (10), 1–18 p. (2017).
10. G. Merkininkaitė, E. Aleksandravičius, M. Malinauskas, D. Gailevičius, S. Šakirzanovas, Laser additive manufacturing of Si/ZrO₂ tunable crystalline phase 3D nanostructures, *Opto-Electronic Advances*, **5** (5), 1–12 p. (2022).
11. Formlabs, Subtractive manufacturing [interaktyvus, žiūrėta 2024 m. gegužės 7 d.]. Prieiga per internetą: <https://formlabs.com/eu/blog/additive-manufacturing-vs-subtractive-manufacturing/>
12. S. Deshmane, P. Kendre, H. Mahajan, S. Jain, Stereolithography 3D printing technology in pharmaceuticals: a review, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **9** (47), 1362–1372 p. (2021).
13. Q. Ge, Z. Li, Z. Wang, K. Kowsari, W. Zhang, X. He, J. Zhou, N. X. Fang, Projection micro stereolithography based 3D printing and its applications, *International Journal of Extreme Manufacturing*, **2** (2), 1–20 p. (2020).
14. C. Liao, A. Wuethrich, M. Trau, A material odyssey for 3D nano/microstructures: two photon polymerization based nanolithography in bioapplications, *Applied Materials Today*, **19**, 1–24 p. (2020).
15. R. Palucci Rosa, G. Rosace, Nanomaterials for 3D Printing of Polymers via Stereolithography: Concept, Technologies, and Applications, *Macromolecular Materials and Engineering*, **10** (306), 1–19 p. (2021).
16. A. Selimis, V. Mironov, M. Farsari, Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing, *Microelectronic Engineering*, **132**, 83–89 p. (2015).

17. S. Wang, Z. Zhou, B. Li, C. Wang, Q. Liu, Progresses on new generation laser direct writing technique, *Materials Today Nano*, **16** (2021).
18. G. Williams, Two-photon lithography for 3D magnetic nanostructure fabrication, *Nano Res*, **2** (11), 845–854 p. (2018).
19. A. I. Ciuciu, P. J. Cywiński, Two-photon polymerization of hydrogels-versatile solutions to fabricate well-defined 3D structures, *RSC Advances*, **85** (4), 45504–45516 p. (2014).
20. L. Jonušauskas, 3D laser lithography of meso-scale structures: towards applications, Doctoral Dissertation, Vilnius University (2021).
21. H. K. V. Lotsch, Nußloch, Baden-Württemberg, Ultrafast Laser Nanostructuring The Pursuit of Extreme Scales, Springer Series in Optical Sciences 239, Šveicarija, Springer (2023).
22. G. Merkininkaitė, D. Gailevičius, S. Šakirzanovas, L. Jonušauskas, Polymers for Regenerative Medicine Structures Made via Multiphoton 3D Lithography, *International Journal of Polymer Science*, **2019**, 1–24 p. (2019).
23. G. Merkininkaitė, Additive Manufacturing of Inorganic 3D Nanostructures by Combining Laser Lithography and Pyrolysis, Doctoral Dissertation, Vilnius university (2023).
24. W. Xiong, L. J. Jiang, T. Baldacchini, Y. F. Lu, Laser additive manufacturing using nanofabrication by integrated two-photon polymerization and multiphoton ablation, *Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications*, 237–256 p. (2017).
25. M. E. González, 3D-laser nanolithography in yag: measurement of refractive index changes and design of a photonic crystal waveguide, end of degree project, Universidad de La Laguna (2022).
26. S. Koo, Advanced micro-actuator/robot fabrication using ultrafast laser direct writing and its remote control, *Applied Sciences*, **23** (10), 1–21 p. (2020).
27. N. Sobeshchuk, N. Sobeshchuk Microlasers, Microlasers based on polymer composites [interaktyvus, žiūrėta 2024 m. gegužės 9 d.]. Prieiga per internetą: <https://theses.hal.science/tel-01304906>.
28. A. Žemaitaitis, Polimerų fizika ir chemija [vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams], Kaunas: Technologija (2001).
29. A. Ovsianikov, A. Gaidukeviciute, B. N. Chichkov, M. Oubaha, B. D. MacCraith, I. Sakellari, A. Giakoumaki, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, C. Fotakis, Two-photon polymerization of hybrid sol-gel materials for photonics applications, *Laser Chemistry*, **2008**, 1–8 p. (2008).
30. L. V. Ermakova, Influence of Luminescent Properties of Powders on the Fabrication of Scintillation Ceramics by Stereolithography 3D Printing, *Ceramics*, **1** (6), 43–57 p. (2023).
31. R. Skaudžius, Pakeistų itrio aliuminio ir itrio galio granatų sintezė ir tyrimas, Daktaro disertacijos santrauka, Vilniaus universitetas (2014).
32. N. J. Hess, G. D. Maupin, L. A. Chick, D. S. Sunberg, D. E. McCreedy, T. R. Armstrong, Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds, **29**, 1873–1878 p. (1994).
33. R. Paschotta, YAG Lasers, RP Photonics [interaktyvus, žiūrėta 2024 m. gegužės 12 d.]. Prieiga per internetą: <https://theses.hal.science/tel-01304906>.
34. M. Sato, S. W. Kim, Y. Shimomura, T. Hasegawa, K. Toda, G. Adachi, Rare Earth-Doped Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **49**, 1–128 p. (2016).

35. R. Paschotta, Miniature Lasers, RP Photonics [interaktyvus, žiūrėta 2024 m. gegužės 9 d.]. Prieiga per internetą: https://www.rp-photonics.com/miniature_lasers.html.
36. C. R. Mendonca, D. S. Correa, F. Marlow, T. Voss, P. Tayalia and E. Mazur, Three-dimensional fabrication of optically active microstructures containing an electroluminescent polymer, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 11 (2009).
37. A. Jaiswal, S. Rani, G. Pratap Singh, S. Saxena and S. Shukla, Two-photon lithography of fluorescence-encoded quick-read micro- code for anti-counterfeiting applications, *J. Phys. Photonics*, **3**, 3 (2021).
38. Micro LED Lights: The Advantages and Future Perspectives (2021).
39. Q. Hu, The influence of printing parameters on multi-material two-photon polymerisation based micro additive manufacturing, *Addit Manuf*, **51**, 1–8 p. (2022).