

VILNIAUS UNIVERSITETAS

ir

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Valdemar Stankevič

**TRIMAČIŲ MIKROOPTOMECHANINIŲ DARINIŲ JUTIKLIAMS  
FORMAVIMAS LAZERIAIS SKAIDRIOSE TERPĖSE IR JŲ  
CHARAKTERIZAVIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius 2017

Disertacija rengta 2012-2016 m. Valstybinio mokslinių tyrimo instituto Fizinių ir technologijos mokslų centro Lazerinių technologijų skyriuje.

**Mokslinis vadovas** – dr. **Gediminas Račiukaitis** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto medžiagų inžinerijos mokslo krypties taryboje:**

**Pirmininkas** – prof. habil. dr. **Valdas Sirutkaitis** (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

**Nariai:**

Prof. dr. Yves Bellouard (Lozanos federalinis politechnikos institutas, Šveicarija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologinis universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Domas Paipulas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Dr. Raimondas Petruškevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Technologijos mokslų krypties tarybos posėdyje 2017 m. birželio 13 d. 10 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos instituto posėdžių salėje. Adresas: Savanorių pr. 231, Vilnius, Lietuva, LT-02300.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. gegužės 12 d.

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

VILNIUS UNIVERSITY

and

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Valdemar Stankevič

**FORMATION AND CHARACTERIZATION OF MICRO -OPTO -  
MECHANICAL 3D DEVICES FOR SENSOR APPLICATION IN  
TRANSPARENT MATERIALS**

Summary of doctoral dissertation

Technology Science, Material Engineering (08T)

Vilnius 2017

Doctoral dissertation was prepared at Department of Laser Technologies of the Center for Physical Sciences and Technology in 2012-2016.

**Scientific supervisor**

Dr. **Gediminas Račiukaitis** (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – 08T).

**The dissertation will be defended at the Council of Material engineering of Vilnius University:**

**Chairman**

Prof. Habil. Dr. **Valdas Sirutkaitis** (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering – 08T).

**Members:**

Prof. Dr. Yves Bellouard (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Technological Sciences, Material Engineering – 08T).

Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas Technology University, Technological Sciences, Material Engineering – 08T)

Dr. Domas Paipulas (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering – 08T)

Dr. Raimondas Petruškevičius (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – 08T).

The dissertation will be defended under open consideration in the Council of Technological Sciences on 13th June, 2017, 10 a.m. at the Center for Physical Sciences and Technology, conference room of the Institute of Physics, address: Savanoriu Ave. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on 12th of May, 2017

The dissertation is available at Vilnius University Library, at the Center for Physical Sciences and Technology Library and on the Vilnius University website: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

## **Padėka**

Daug žmonių prisidėjo padėdami realizuoti mano idėjas ir profesinį augimą, o taip pat, kad ši disertacija išvystų pasaulį. Norėčiau išreikšti nuoširdžią padėką visiems jiems.

Visų pirmą norėčiau padėkoti mano darbo vadovui Gediminui Račiukaičiui, kuris pasiūlė pradėti šią naujovišką sritį, nesant jokio vietinių mokslininkų įdirbio ir įkvėpė niekada nepasiduoti.

Dėkoju FTMC institucijai, kur paruošiau savo disertacijos darbą, už suteiktą galimybę naudotis visa įranga, o taip pat už paramą atlikti mokslinę praktiką Milano politechnikos universitete, kur sutikau daug draugiškų žmonių ir įgijau patirties, ženkliai pagerinusios mano disertacinio darbo kokybę.

Esu labai dėkingas ELAS įmonės personalui, kurioje aš dirbu lazerinių taikymų inžinieriumi. Ypatingas ačiū šiems darbuotojams: Arvydui, Viktorui ir Artūriui, su kuriais praleidau daug laiko, diskutuojant apie lazerinio mikroapdirbimo taikymus ir už jų pagalbą ruošiant optomechanikos komponentų brėžinius.

Norėčiau padėkoti profesoriui Sauliui Juodkaziui, kuris patikėjo manimi ir padėjo įsigilinti į nanogardelių skaidriuose terpėse pasaulį.

Ypatingas ačiū mano žmonai Agneškai ir dukrelei Adelai už besąlygišką palaikymą ir motyvavimą, ruošiant disertaciją.

Ačiū žmonėms iš FTMC masių spektrometrijos laboratorijos, kurie padėjo suorganizuoti cheminio ėsdinimo eksperimentus HF tirpale. Ypatingai norėčiau padėkoti Rasai Gvozdaitei, kuri asmeniškai įsipareigojo padėti man bet kuriuo metu, kai reikėjo atlikti ėsdinimo eksperimentus.

## 1 Įvadas

Pirmieji tūrinį lazerinį apdirbimą pademonstravo K. Hirao grupė 1996 m. [1]. Jie parodė, kad aštriai fokusuojant femtosekundinius impulsus su energija žemiau pažaidos slenksčio, skaidrios medžiagos tūryje galima sukelti nuostovų lūžio rodiklio pokytį (iki  $10^{-2}$ ). Šio reiškinio atradimas leido formuoti optinius įrenginius įvairiose skaidriose dielektrinėse terpėse tiesioginio lazerinio rašymo būdu. Dėl tūrinės modifikacijų formavimo prigimties, lazerio pluošto židinio padėties keitimas įgalina trimatį apdirbimą. Ši apdirbimo technologija leidžia suformuoti optinius bangolaidžius.

Femtosekundiniai impulsai, turintys intensyvumą aukštesnį nei reikia lūžio rodiklio modifikavimui, gali sukelti dvejopą spindulių lūžį lydytame kvarce. 2002 metais buvo pasiūlytas atsiradusio dvejopo spindulių lūžio paaiškinimas, kuris atsiranda dėl kvarco tūryje susidarančių nanogardelių, orientuotų statmenai elektrinio vektoriaus kryptiai [2]. Pirmą kokybinį tūrinių nanogardelių egzistavimą pademonstravo Shimotsuna 2003 m. [3]. Atrasti nanodariniai pasižymėjo didele erdvine skyra ir periodu apytiksliai lygiam pusės bangos ilgiui. Daugiaimpulsinis nanogardelių formavimas surado pritaikymą keliose fotonikos srityse ir trijų dimensijų mikroanalitės kanalų formavime, kai lazeriu modifikuota medžiaga yra selektyviai chemiškai išėsdinama [4]. Modifikuotų bandinių ėsdinimo greičio valdymas leido suformuoti ilgus, didelio ilgio ir pločio santykio kanalus. Femtosekundinės spinduliuotės inicijuota cheminio ėsdinimo technologija (angl. Femtosecond laser induced chemical etching - FLICE) sudaryta iš dviejų etapų: 1) bandinio modifikavimas su femtosekundiniais impulsais ir 2) modifikuoto bandinio ėsdinimas fluoro rūgštyje (HF).

Disertacijoje buvo toliau vystomas FLICE metodas, siekiant optimizuoti lazerinio apdirbimo ir cheminio ėsdinimo etapus sudėtingos formos opto-mechaninių ir mikroskystinių komponentų gamybai lydyto kvarco tūryje. Mikrokanalų ėsdinimo selektyvumo eksperimentai atlikti plačiame apdirbimo

parametrų intervale. Darbe aptariama lazerio impulso trukmės įtaka ėsdinimo selektyvumui, naudojant skirtingus bangos ilgius.

Šiame disertacijos darbe taip pat aptariamas pastebėtas ir nuosekliai ištirtas nanogardelių orientacijos pokrypis nuo šviesos poliarizacijos krypties.

### **Temos naujumas**

FLICE technologija dar pakankamai nauja ir perspektyvi sritis. Šiame darbe mes pademonstravome Lietuvoje pagamintų lazerių privalumus. Pagrindinis tikslas buvo optimizuoti ir padidinti proceso našumą, todėl buvo ištirtos mikrokanaalų ir mikroįrenginių formavimo priklausomybės nuo daugumos apdirbimo parametrų. Analizuojant SEM nuotraukomis užregistruotas nanogardelės buvo parodyta, kad geriausiai nanogardelės įrašomos esant impulso trukmėms viršijančioms ~ 700 fs.

Didelis dėmesys buvo skirtas ėsdinimo sąlygų gerinimui. Šiuo atveju buvo ištestuota skirtinga ėsdinimo terpės temperatūra, koncentracija bei aplinkos sąlygos, t. y. ėsdinimas naudojant ultragarso vonelę, kas parodė didelį ėsdinimo greičio pagerinimą.

Pagrindinė priežastis, dėl kurios atsiranda ėsdinimo selektyvumas, tai tūrinių nanogardelių susidarymas, todėl jų tyrimams buvo skirtas didelis dėmesys. Panaudojant skirtingo bangos ilgio lazerio spinduliuotę, buvo formuojamos tūrinės modifikacijos skirtingame bandinio gylyje. Taip suformuotos modifikacijos skyrėsi savo išilgine morfologija dėl lazerio spidulio sferinių aberacijų. Taip pat buvo pastebėtas nanogardelių periodo kitimas priklausomai nuo fokusavimo gylio.

Buvo pastebėtas naujas reiškinys – nanogardelių orientacijos priklausomybė nuo skenavimo krypties ir pademonstruota, kad nanogardelės nėra griežtai statmenos elektrinio lauko vektoriaus poliarizacijai. Buvo pasiūlytas vektorinis šviesos ir medžiagos sąveikos modelis, paaiškinantis nanogardelių krypties pokyčius.

Tūrinių mikrodarinių esdinimo spartos pagerinimas buvo pademonstruotas, įvedant naują kontūrinį skenavimo algoritmą, kuris palengvina rūgšties skverbimą į lazeriu modifikuotą sritį.

Darbe buvo pademonstruotos FLICE technologijos galimybės, pagaminant tris skirtingus mikroanalitės įrenginius. Buvo pagamintas unikalus pasyvus mikrosiurbimo įrenginys, veikiantis Venturi vamzdelio principu, ir iširtos jo veikimo galimybės.

Buvo pasiūlytas naujas mikroanalitės kanalų dizainas su perėjimu iš tūrio į paviršių, kuris buvo išbandytas elipsometrijoje proteinų adsorbcijos kinetikų matavimui. Mikroanalitės kanalai lydytame kvarce leidžia sulygiagretinti kelis proteinų adsorbcijos kinetikų matavimus, kurie išsaugo jutiklio lustą ir sumažina matavimo trukmę.

Daugiausiai pastangų sukurti pareikalavo mikroanalitės įrenginys, kuris gali fokusuoti šviesą ateinančią iš „Y“ formos bangolaidžio. Pagrindinė dalis šiame įrenginyje yra sudėtingas dviejų skirtingų pusių asferinis lęšis, užpildytas lūžio rodiklį kompensuojančiu skysčiu. Toks mikroskystinis lęšis gali kolimuoti šviesą, ateinančią iš dviejų atskirų bangolaidžio atšakų ir toliau fokusuoti į vieną tašką. Šio įrenginio sudėtingiausia dalis buvo bangolaidžio ir mikroskystinio lęšio integravimas į vientisą lustą, o paskui šviesos įvedimas iš vienamodžio šviesolaidžio į bangolaidį per specialiai tam išsėdintą jungtį, kurioje buvo įklijuojamas šviesolaidis. Taip buvo pagamintas pasyvus nereikalaujantis derinimo mikrooptoskystinis įrenginys.

## **Darbo tikslas**

Šio disertacinio darbo tikslas buvo išvystyti FLICE technologiją, panaudojant FTMC lazerinių technologijų skyriaus laboratorinę įrangą ir pritaikyti ją sudėtingų trimačių mikroanalitės darinių formavimui.



## **Darbo uždaviniai**

1. Ištirti femtosekundinės trukmės impulsais modifikuoto lydyto kvarco ėsdinimo selektyvumo priklausomybę plačiame lazerinio proceso ir ėsdinimo parametrų intervale.
2. Ištirti nanogardelių orientacijos priklausomybę nuo įrašymo krypties ir lazerio impulso energijos, esant fiksuotai poliarizacijos kryptčiai.
3. Pasinaudojant FLICE technologija, sukurti ir pagaminti sudėtingos trimatės geometrijos mikroanalitės įrenginius, kurie gali būti pritaikyti jutikliams ir detektoriams gaminti.

## **Ginamieji teiginiai**

1. Mikrokanalų, suformuotų lydytame kvarce FLICE technologija, ėsdinimo selektyvumas 15 % HF rūgštyje gali viršyti  $> 140:1$ , kai įrašymui naudojamas Iterbio femtosekundinis lazeris su fundamentine harmonika ir impulso trukme, viršijančia  $\sim 700$  fs.
2. Pokrypio kampas iki 2 laipsnių tarp nanogardelių orientacijos ir lazerio šviesos poliarizacijos kryptties atsiranda skirtingoms skenavimo kryptims (maksimalus kai skenavimo ir poliarizacijos kryptys sudaro  $\pi/4$  kampą @ 1030 nm) dėl sąveikos tarp šviesos elektrinio lauko vektoriaus ir temperatūros gradiento, sukeliančio sugerties ir šilumos difuzijos anizotropiją lazeriu apšviečiamoje zonoje.
3. FLICE technologijoje, panaudojant optimalią impulso energiją ir kontūro skenavimo strategiją su tiesine arba apskritimine poliarizacija, suformuojami trimačiai dariniai įrašyti lydyto kvarco tūryje, kurių linijų struktūra palengvina HF rūgšties patekimą į modifikuotas sritis ir tuo pačiu pasiekiamas maksimalus ėsdinimo selektyvumas ir minimalus  $\sim 75$  nm paviršiaus šiurkštumas.

## Disertacinio darbo aprobacija

Moksliniai tyrimų rezultatai, pateikti šiame disertacijos darbe, yra publikuoti 4 moksliniuose žurnaluose įtrauktuose į ISI duomenų bazę. Rezultatai buvo pateikti 12 pranešimų konferencijose, iš kurių 10 autorius pristatė asmeniškai.

Straipsniai, kurie yra tiesiogiai susiję su disertacijos tema, įtraukti į ISI duomenų bazę.

[P1] V. Stankevič, G. Račiukaitis, **Laser-induced chemical etching of micro-channels in fused silica**, Lithuanian Journal of Physics, **54** (3) 136-141 (2014).

[P2] V. Stankevič, G. Račiukaitis, **Free-shape 3D Structure Formation in Bulk Fused Silica by Irradiation with Femtosecond Laser Pulses**, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, **9** (3), 271-275 (2014).

[P3] V. Stankevič, T. Rakickas, G. Račiukaitis, **Internal-to-external microfluidic device for ellipsometric biosensor application**, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, **11**(1), 53-58 (2016).

[P4] V. Stankevič, G. Račiukaitis, F. Bragheri, X. Wang, E. G. Gamaly, R. Osellame, and S. Juodkasis, **Laser printed nano-gratings: orientation and period peculiarities**, Scientific Reports, **7**, 39989 (2017).

## Patentai

G. Račiukaitis, M. Gedvilas, V. Stankevič, applicants: FTMC and UAB ELAS, **Method and apparatus for laser cutting of transparent media**, patent EP No 2944412, issued 2016 11 02.

## Disertacijos apimtis ir sandara

Disertacijos apimtis – 160 puslapių. Joje yra 2 lentelės, 73 grafikai ir iliustracijos, 28 formulės. Disertacijos medžiagą sudaro: įvadas; literatūros apžvalga; metodinė medžiaga; tris dalys, kuriose pateikti originalių autoriaus tyrimų rezultatai, išvados ir cituojamos literatūros sąrašas, susidedantis iš 171 šaltinių.

## Disertacijos santrauka

Disertacija sudaryta iš 6 skyrių. **Pirmasis** skyrius turiniu atitinka šios santraukos įvadą. **Antrajame** skyriuje yra pateikta literatūros apžvalga kur aptariama su disertacija susijusi literatūra. **Trečiasis** skyrius aprašo eksperimentinius metodus ir įrankius, naudotus atliekant tyrimus. **Ketvirtajame** skyriuje apžvelgiami lydyto kvarco ėsdinimo eksperimentų rezultatai. **Penktajame** skyriuje pateikti tūrinių nanogardelių orientacijos pokrypio nuo poliarizacijos krypties tyrimų rezultatai. **Šeštajame** skyriuje aprašomi trimačių tūrinių darinių gamybos ir optimizavimo eksperimentai ir apžvelgiami keli pagaminti mikroanalitės įrenginiai: mikrokanalai su tūriniais ir paviršiniais elementais, pasyvus mikrosiurblys ir mikroskystinis lęšis. **Septintasis** skyrius skirtas bendroms disertacijos išvadoms. Toliau šioje santraukoje glaustai supažindinama su eksperimentuose naudotais metodais ir pateikiami svarbiausi rezultatai, aprašyti ketvirtajame, penktajame ir šeštajame disertacijos skyriuose.

## 2. Naudoti metodai

Pagrindinis įrankis, kuris leido atlikti visus užsibrėžtus disertacijos tikslus, buvo femtosekundinė lazerinė mikroapdirbimo sistema. Ši sistema buvo suprojektuota ir pagaminta UAB ELAS įmonėje. Prie sistemos gamybos prisidėjo ir autorius. Pagrindinės šios sistemos sudedamosios dalys yra: dviejų bangos ilgių (515 nm ir 1030 nm) Yb:KGW femtosekundinis lazeris (PHAROS, Šviesos konversija); didelio tikslumo pozicionavimo stalai (ANT130, Aerotech) sumontuoti ant granito pagrindo; vaizdavimo sistema susidedanti iš 20x mikroskopo objektyvo (Olympus Mplan) ir 1.3 Mpix CCD kameros (IDS imaging); spindulio valdymo dalis, susidedanti iš didelio atspindžio dielektrinių veidrodžių, motorizuoto Briusterio kampo atenuatoriaus ir fokusuojančių 50x ir 10x mikroskopo objektyvų (Olympus LMPlan, NA=0.55; Olympus, NA=0.25). Lazerio spinduliuotės poliarizacija buvo keičiama nulinės eilės  $\lambda/2$  arba  $\lambda/4$  fazinės plokštelėmis, įmontuotomis į mechaniškai sukamus laikiklius (Thorlabs). Tiesinės poliarizacijos kryptis buvo kalibruojama, pasinaudojus

Glano prizmės poliarizatoriumi. Mikroapdirbimo sistemos optinė schema pavaizduota 1 pav.



1 pav. Mikroapdirbimo sistemos optinė schema ir mikroapdirbimo sistemos darbinės zonos nuotrauka.

Dalis eksperimentinių darbų buvo atlikti Milano Politechnikos universitete, naudojant panašų optinį stendą kaip pavaizduotas 1 pav. Čia buvo naudojamas dviejų bangos ilgių ( 520 nm ir 1040 nm) Yb:KYW čirpuotų impulsų femtosekundinis lazeris (femtoREGEN, HighQ), dirbantis iki 1 MHz pasikartojimo dažniu su 317 fs impulso trukme. Didelis pasikartojimo dažnis leido įvertinti šilumos akumuliacinių reiškinių įtaką ėsdinimo selektyvumui [5]. Šiuo atveju fokusavimui buvo naudojami NA=0.6 skaitinės apertūros, 50x didinimo mikroskopo objektyvas (Leitz Wetzlar ) arba NA=0.4 skaitinės apertūros ir 20x didinimo objektyvas (Olympus, LMPlan) .

Visuose eksperimentuose buvo naudojami lydyto kvarco bandiniai (JGS1, Eksma Optics). Bandiniai, priklausomai nuo vykdomų eksperimentų, buvo skirtingų matmenų:  $15 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ ,  $20 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$  ir  $20 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ . Acetonu nuvalytas bandinys buvo priklijuojamas su dvipuse lipnia juosta ant pozicionavimo stalų plokštumos ir išlygiuojamas taip, kad būtų visiškai horizontalus. Po apdirbimo bandiniai buvo ėsdinami praskiestoje fluoro rūgštyje (HF). Priklausomai nuo vykdomo eksperimento, buvo pasirenkama skirtinga rūgšties koncentracija nuo 1 iki 20 %. 1-5 % koncentracija buvo naudojama, tiriant tūrines nanogardeles ėsdinant jas 1-5 min. 5-20 % koncentracija buvo naudojama mikrokanalų ir trimačių darinių išėsdinimui. Disertacinio darbo

pradžioje pirmieji ėsdinimo eksperimentai buvo vykdomi kambario temperatūroje. Ėsdinimas trūko nuo 1 iki 14 valandų. Vėliau ėsdinimui pradėta naudoti ultragarsinė vonelė, kurioje patalpinto bandinio ėsdinimas vyko, pakaitinus HF rūgšties tirpalą iki 35-70 °C ir trūko iki 5 valandų, priklausomai nuo darinio sudėtingumo.

Išėsdintų mikrokanalų ilgiai buvo matuojami optiniu mikroskopu (Olympus), o ėsdinimo selektyvumas įvertinamas pagal pateiktą formulę:

$$S = \frac{L \cdot 60 + r_0}{r_0} \quad (1)$$

kur  $L$  yra išėsdinto mikrokanalo ilgis,  $t$  – ėsdinimo laikas valandomis, o  $r_0$  nepaveikto lydyto kvarco ėsdinimo sparta [ $\mu\text{m/h}$ ].

Šešių skirtingų trukmių impulsai su neigiamu ir teigiamu čirpu: 743 fs, 436 fs, 338 fs (neigiamas čirpas), 264 fs (spektriškai ribotas), ir 357 fs, 630 fs (teigiamas čirpas) buvo pasirinkti įrašant nanogardeles ir mikrokanalus. Lazerio impulso energija buvo matuojama tiesiogiai po objektyvo taip išvengiant sugerties, atspindžio arba sklaidos nuostolių įtakos.

Toliau yra aprašoma nanogardelių formavimo ir charakterizavimo metodika. Nanogardelėms įrašyti buvo naudojamas daugiašūvis režimas, t. y. ~ 1300-2000 impulsų teko vienam taškeliui dydžiui. Nanogardelės buvo įrašomos 10  $\mu\text{m}$  gylyje, atskaitant nuo bandinio paviršiaus, o paskui bandinys buvo mechaniškai poliruojamas iki stipriausios modifikacijos vietos. Toliau bandinys buvo ėsdinamas 1-5% HF rūgštyje 5 arba 1 min atitinkamai. Atvertos nanogardelių struktūros buvo padengtos 5-10 nm aukso sluoksniu ir analizuojamos SEM mikroskopu (JEOL JSM-6490LV).

SEM vaizdams buvo atliekama Furjė transformacija ir įvertinamas kampas  $\Psi$  tarp nanogardelių krypties ir lazerio šviesos poliarizacijos. Nanogardelių bangos vektoriaus  $K=2\pi/\lambda$  orientacijos kampas  $\Psi_p$  buvo nustatomas kiekvienai skenavimo kryptčiai SEM nuotraukų  $x$  ašies atžvilgiu. Buvo iširtos 24 skenavimo kryptys  $\varphi$  su  $\Delta\varphi = 15^\circ$  žingsniu. Visoms modifikacijų linijoms įrašyti buvo naudojama fiksuota  $E_y$  poliarizacija (poliarizacija orientuota išilgai Y ašies

ir statmena nanogardelių bangos vektoriui  $\mathbf{K}$ , kai  $\varphi = 0^\circ$ ). Nanogardelių pokrypio kampas poliarizacijos atžvilgiu skirtingiems skenavimo kampams buvo skaičiuojamas pagal  $\Psi_p(0^\circ) - \Psi_p(\varphi)$  formulę, kuri kompensavo galimus netikslumus tarp paveikslų  $x$  ašies ir  $\varphi = 90^\circ$  orientacijos, atsiradusius mechaniškai įdedant bandinį SEM matavimams. Pagal šį apibrėžimą teigiamas pokrypis  $+\Psi$  atitinka nanogardelių pasisukimą pagal laikrodžio rodyklę pradinio skenavimo kampo  $\varphi = 0^\circ$  atžvilgiu. Nanogardelėms, pagamintoms naudojant 515 nm bangos ilgį, buvo tiriama nanogardelių pasisukimo kampo priklausomybė nuo pusbangio plokštelės pasukimo kampo  $\phi$ . Nanogardelių pasukimo kampas yra apibrėžiamas taip:  $\Psi'(\phi) = \Psi'(\phi = 0^\circ) - \Psi'(\phi)$ , esant  $E_p = \text{const}$ . Šiuo atveju nanogardelės pasisuka, nes yra keičiama lazerio tiesinės poliarizacijos kryptis.

Tiriant nanogardelių orientacijos pokrypio kampo priklausomybę nuo impulso trukmės, kampas buvo apibrėžiamas mažiausios impulso energijos ir trumpiausios impulso trukmės atžvilgiu:  $\Psi = \Psi(\tau = 264 \text{ fs}; E_p = 50 \text{ nJ}) - \Psi(\tau; E_p = \text{const})$ , esant  $\phi = \text{const}$ .

Pagaminti ir aprašyti mikroanalitės įrenginiai buvo charakterizuojami surinktame charakterizavimo stende. He-Ne lazerio spinduliuotė buvo nukreipta į mikroanalitės įrenginį, padėtą ant didelio tikslumo 3 ašių mechaninių nanopozicionavimo stalų. Kitoje bandinio pusėje buvo registruojami optiniai signalai. 10x mikroskopo objektyvas, 200 mm židinio nuotolio lęšis ir CCD kamera buvo naudojami išmatuoti praėjusios šviesos erdvinius profilius. Priklausomai nuo mikroanalitės įrenginio, spindulys buvo nukreipiamas į įrenginį keliais būdais: tiesiog nukreipiant lazerio spindulį į įrenginį arba per šviesolaidį.

### 3 Lydyto kvarco ėsdinimo eksperimentai

Lydytas kvarcas lazeriu indukuoto ėsdinimo eksperimentuose yra naudojamas jau kelis dešimtmečius. Per šį laikotarpį buvo ištirta daugelis jo apdirbimo sąlygų ir metodų. Šioje disertacijoje buvo išnagrinėta plataus

parametrų spektro (impulso trukmė, fokusavimo gylis, lazerio bangos ilgis, pasikartojimo dažnis) ir naujų apdirbimo sąlygų (rūgštis temperatūra, ultragarso vonelė) įtaka ęsdinimo aplinkybėms.

Kaip buvo parodyta [6], ęsdinimo selektyvumas labai stipriai priklauso nuo įrašancio lazerio spindulio poliarizacijos krypties. Šiuo atveju lydytame kvarce formuojasi II tipo modifikacija [7]. Kai poliarizacija yra statmena įrašymo kryptčiai, nanogardelės formuojasi išilgai įrašymo kryptties ir šiuo atveju stebimas didžiausias ęsdinimo selektyvumas.

**Šio skyriaus rezultatai yra publikuoti P1 ir P2 straipsniuose.**

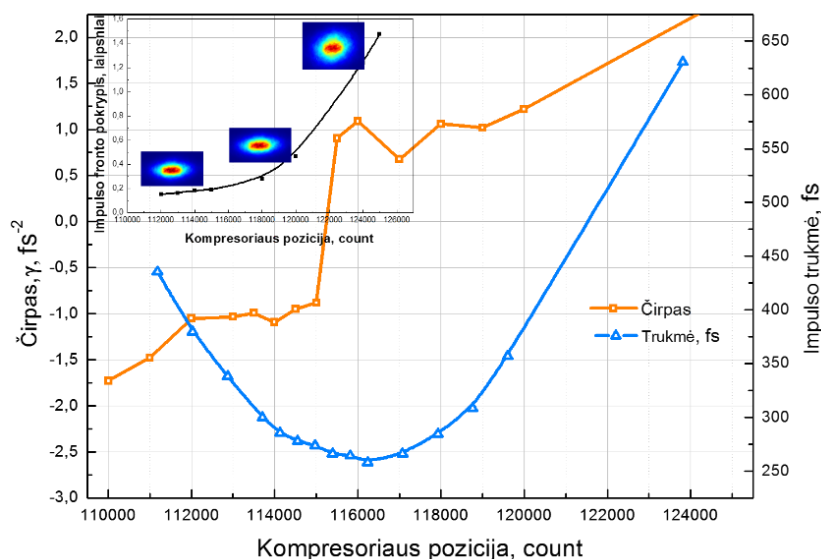
### **3.1 ęsdinimo selektyvumas su skirtingomis impulso trukmėmis**

Lazerio impulso trukmė yra vienas iš parametrų, kuris daro įtaką lydyto kvarco struktūriniam pokyčiams. Buvo parodyta, kad priklausomai nuo impulso trukmės yra stebima skirtinga nanogardelių morfologija [8], o esant ilgesniems impulsams, stebimas padidėjęs ęsdinimo selektyvumas [9] ir išplečiamas mikrokanalų formavimo apdirbimo langas.

Eksperimentų metu buvo pastebėta, kad mažiausiai išęsdinti mikrokanalai buvo įrašyti esant trumpiausiai impulso trukmei (~264 fs), tačiau esant lygiagrečiai poliarizacijai ir ilgiems impulsams išęsdintas kanalo ilgis yra ganėtinai didelis. Todėl buvo atlikti išsamūs mikrokanalų ęsdinimo selektyvumo tyrimai, išaiškinantys impulso trukmės ir bangos ilgio įtaką.

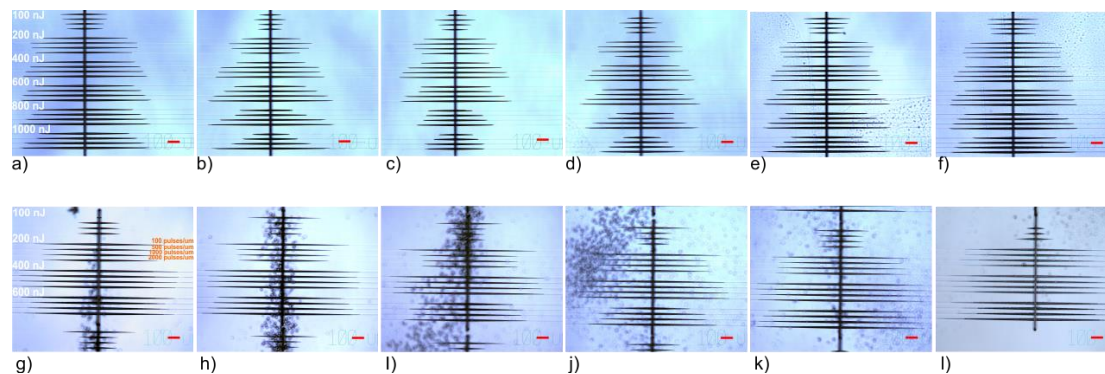
Visi mikrokanalai buvo įrašyti 100  $\mu\text{m}$  gylje, atskaitant nuo bandinio paviršiaus. HF rūgščiai tolygiai pasiekti suformuotus mikrokanalus, papildomai buvo įrašyta statmenų modifikacijų seka (siena) per įrašytų mikrokanalų vidurį, prasidedanti nuo 100  $\mu\text{m}$  gylio ir išeinanti į bandinio paviršių. Taip buvo užtikrintas tolygus mikrokanalų ęsdinimas į abi puses. Mikrokanalai buvo įrašomi su skirtinga impulso energija (100 nJ, 200 nJ, 400 nJ, 600 nJ, 800 nJ ir 1000 nJ) ir skirtingu įrašymo tankiu (100, 500, 1000 ir 2000 impulsų/  $\mu\text{m}$ ) kiekvienai impulso trukmei. Impulso trukmė buvo nustatoma, keičiant lazerio kompresoriaus ilgį, matuojamą vidiniais pozicionavimo varikliuko vienetais (counts). Buvo pasirinktos 6 impulso trukmės: 743.6 fs (-), 435.5 fs (-), 337.9 fs

(-), 264.3 fs (0), 356.8 fs ir 630.3 fs, kur „-“ atitinka neigiamą impulsų čirpą, o „0“ – spektriškai ribotiems impulsams. Trumpiausia 264 fs impulsų trukmė atitiko 115500 kompresoriaus padėtį. Impulso trukmės, čirpo ir impulso fronto pokrypio priklausomybės nuo kompresoriaus padėties buvo išmatuotos su SHG-FROG (EKSPLA) ir vienašūviu autokoreliatoriumi (TiPA, Šviesos konversija) ir pateiktos 2 pav.



2 pav. Impulso trukmės ir čirpo parametrai priklausomybė nuo atstumo tarp difrakcinių gardelių lazerio kompresoriuje. Impulso trukmė buvo matuojama SHG-FROG matavimo būdu.

Kadangi 515 nm bangos ilgio spinduliuotės intensyvumas mažėja, ilgėjant impulsams, norint gauti iš lazerio reikiamą 1000 nJ impulso energiją, buvo pasirinktas 200 kHz impulsų pasikartojimo dažnis. Mikrokanalų ėsdinimas vyko 15 % HF rūgštyje 30 min., patalpinant bandinį ultragarsinėje vonelėje. Ėsdinimo rezultatai pateikti 3 pav.



3 pav. Mikrokanalų, išėsdintų 15 % HF tirpale 30 min. mikroskopo nuotraukos. Mikrokanalai įrašyti su 515 nm bangos ilgiu: a) 743.6 fs(-); b) 435.5 fs(-); c) 337.9 fs(-); d) 264.3 (0) fs; e) 356.8 fs ir f) 630.3 fs; Mikrokanalai, įrašyti su 1030 nm bangos ilgiu: g) 743.6 fs(-); h) 435.5 fs(-); i) 337.9 fs(-); j) 264.3 (0) fs; k) 356.8 fs ir l) 630.3 fs. Raudona skalė žymi 100  $\mu\text{m}$  ilgį.



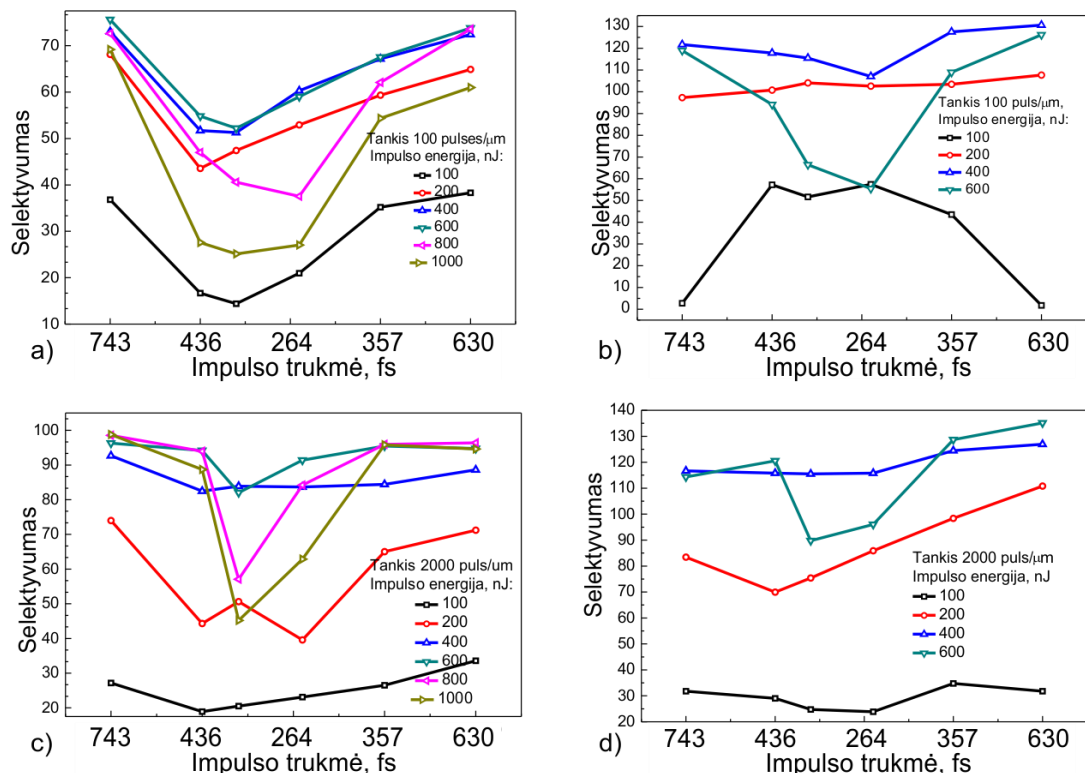
Maksimalus ėsdinimo selektyvumas gaunamas, kai impulso trukmė yra ~ 600-700 fs, esant skirtingiems įrašymo tankio parametrams. Mūsų naudojamoje įrangoje nebuvo įmanoma pasiekti reikiamo intensyvumo nanogardelėms susiformuoti, esant ilgesnėms trukmėms, todėl apsiribojome ties ~ 700 fs impulso trukme.

Kai buvo naudojamas 515 nm bangos ilgis (pav. 4 a, c), didžiausias ėsdinimo selektyvumas stebimas, esant 400 – 600 nJ impulso energijoms ir visiems naudojamiems įrašymo tankio parametrams. Kai naudojama 600-700 fs impulso trukmė, ėsdinimo selektyvumas mažėja nuo ~ 98:1 esant 2000 imp./ $\mu\text{m}$  tankiui iki ~ 76:1 esant 100 imp./ $\mu\text{m}$  tankiui. Esant ilgesniems impulsams, atitinkamas proceso langas gaunamas, kai pasiekiamas intensyvumas, reikalingas stabilioms nanogardelėms suformuoti. Keičiant impulso trukmę, ėsdinimo selektyvumas mažėja trumpesnių impulsų link ir toks pobūdis stebimas esant, visiems naudojamiems impulsų tankio parametrams. Impulsų čirpo įtaka nebuvo stebima ir ėsdinimo selektyvumo pokytis mažiausios trukmės impulsų atžvilgiu buvo simetrinis.

Kadangi susiformavusių nanogardelių periodas priklauso nuo bangos ilgio, 1030 nm bangos ilgio atveju buvo stebimas dvigubai didesnis periodas, kas nulemia dvigubai didesnę nemonifikuotos srities dydį lydytame kvarce ir tai daro įtaką ėsdinimo selektyvumui. 4 pav. b, d parodo ėsdinimo rezultatus gautus naudojant 1030 nm bangos ilgį, atliktus bandymus tokiomis pačiomis sąlygomis, kaip ir 515 nm atveju. Esant mažiausiam impulsų tankiui (100 imp./ $\mu\text{m}$ ) ir mažiausiai energijai (100 nJ), keičiantis impulso trukmei stebimas priešingas selektyvumo pokytis, nei naudojant 515 nm bangos ilgį. Ilgesnėms impulsams jis yra 1:1, o trumpiausiems padidėja iki didžiausios vertės (~55:1). Tai gali būti nulemta dėl slenkstinio intensyvumo, reikalingo susiformuoti nanogardelėms. Kai impulsų trukmė ilgėja, intensyvumo pakanka suformuoti tik lūžio rodiklio pokytį. Esant didesnėms impulsų energijoms (200-400 nJ), selektyvumo pokyčio pobūdis supanašėja su rezultatais, gautais su 515 nm bangos ilgiu, bet mažiau varijuoja keičiantis impulso trukmei. Tik didžiausiai impulso energijai buvo stebimas žymus selektyvumo pokytis

keičiantis impulso trukmei. Apdirbimo langas 1030 nm impulsams yra siauresnis nei 515 nm impulsams, o didžiausias gautas selektyvumas ~140:1 yra didesnis, nei naudojant 515 nm bangos ilgio impulsus. Smailinis selektyvumas šiuo atveju stebimas esant 300-600 nJ impulso energijoms ir ~ 630 fs impulsų trukmei.

Apdirbimo langas 515 nm bangos ilgio impulsams yra: 400-600 nJ impulso energija ir 500-2000 imp./ $\mu\text{m}$  tankis. Apdirbimo greitis gali būti padidintas, nustatant mažiausią įmanomą impulsų tankį ir buvo 1 mm/s kai pasikartojimo dažnis siekė 500 kHz. 1030 nm impulsams naudojama energija buvo kiek didesnė – 600 nJ, 2000 imp./ $\mu\text{m}$  tankis ir ~ 630 fs impulsų trukmė. Tačiau apdirbimo greitis šiuo atveju nukrito iki 0.25 mm/s, kas nėra patrauklu mikrokanalų rašymui, todėl gali būti naudojamas alternatyvus apdirbimo langas, kai impulso energija 400-600 nJ ir 100 imp./ $\mu\text{m}$  tankis. Tada apdirbimo greitis padidėjo iki 5 mm/s.



4 pav. Ėsdinimo selektyvumo priklausomybė nuo impulso trukmės mikrokanalams, įrašytiems su 515 nm bangos ilgio lazerio spinduliuote ir 100 ir 2000 impulsų/ $\mu\text{m}$  tankiu (kairysis stulpelis, a, c,) ir mikrokanalams, įrašytiems su 1030 nm bangos ilgiu (dešinysis stulpelis, b, d). 515 nm mikrokanalai įrašyti su 200 kHz dažniu, o 1030 nm kanalai įrašyti su 500 kHz dažniu.

Apibendrinus, ėsdinimo selektyvumas 1030 nm bangos ilgio impulsams buvo ~ 20% didesnis. Tuo metu kai 1030 nm impulsams ir visiems naudojamiems tankio parametrams selektyvumas buvo daugmaž pastovus, 515 nm impulsams selektyvumas augo, augant impulsų tankiui. Abiem atvejais selektyvumo kritimas vyko dėl blogesnės nanogardelių kokybės (tvarkingumo) [10].

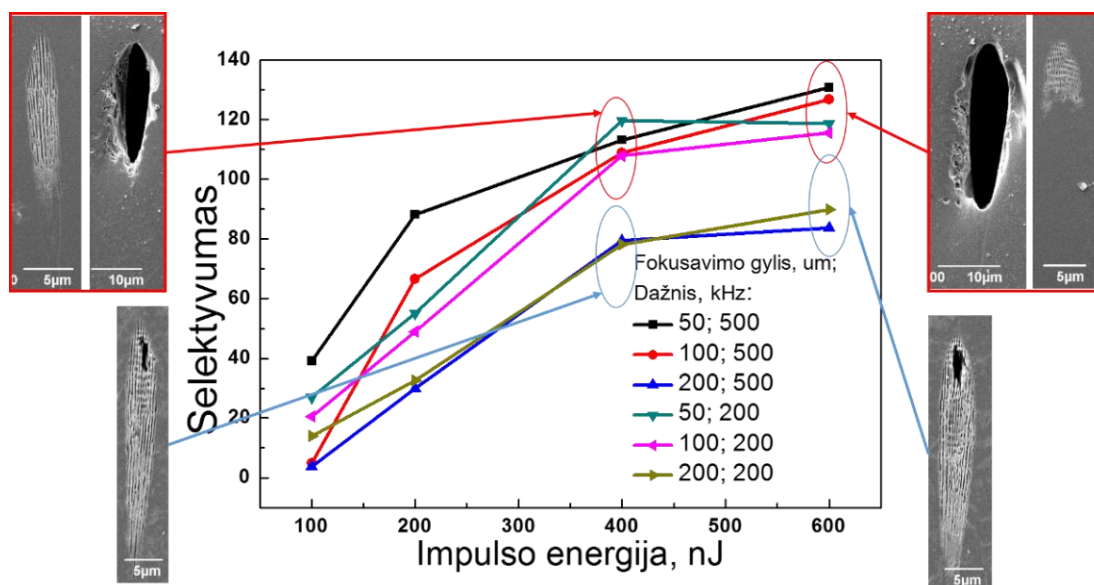
### **3.2 Eksperimentai su 0.25 skaitinės apertūros objektyvu**

Su NA=0.25 skaitinės apertūros objektyvu mažiausias sufokusuoto taško diametro diametras 515 nm atveju buvo ~ 2.5  $\mu\text{m}$ , o 1030 nm atveju ~ 5  $\mu\text{m}$ , todėl reikėjo atitinkamai pasirinkti didesnes impulso energijas, kad pasiekti 19.5-39 J/cm<sup>2</sup> (515 nm) ir 9.8-14.6 J/cm<sup>2</sup> (1030 nm) energijos tankius. Pasiiekti tokius energijos tankius su NA=0.25 skaitinės apertūros objektyvu reikia 1000-1900 nJ impulso energijos 515 nm bangos ilgiui (atitinka 200-400 nJ NA=0.55 objektyvui) ir 2000-3000 nJ impulso energijos 1030 nm bangos ilgiui (atitinka 400-600 nJ NA=0.55 objektyvui). Visi kiti parametrai modifikacijų įrašymui pasirinkti tokie patys kaip ir ankstesniuose eksperimentuose. Trumpiausiems impulsams buvo stebimas labai mažas ėsdinimo selektyvumas arba išvys kanalai nebuvo ėsdinami. Geriausi rezultatai gavo su impulsais, kurių trukmė viršijo 600 fs. 1030 nm impulsams buvo stebimas ~ 10% didesnis selektyvumas (90:1) esant 2500 nJ impulso energijai ir 2000 imp./ $\mu\text{m}$  tankiui. Esant mažesniems impulsų tankiams, selektyvumas stipriai mažėjo, todėl NA=0.25 objektyvui apdirbimo langas pasidarė dar siauresnis nei naudojant NA=0.55 objektyvą.

### **3.3 Ėsdinimo selektyvumas, fokusuojant skirtinguose gyliuose**

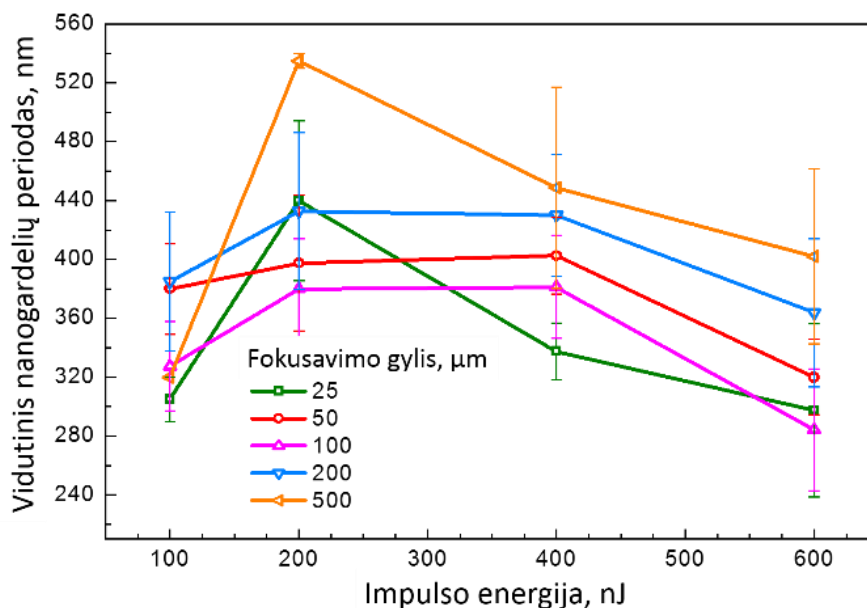
Kadangi visi prieš tai aptarti eksperimentai buvo vykdomi, fokusuojant viename pastoviam 100  $\mu\text{m}$  gylyje, čia aprašoma fokusavimo gylio įtaka ėsdinimo selektyvumui. Esant skirtingam fokusavimo gyliui, atsiranda skirtinga nanogardelių morfologija, kuri gali būti sąlygota aberacijų, nulemiančių skirtingą lazerio pluošto intensyvumo skirstinį skirtingame bandinio gylyje. 5 pav. pateikta mikrokanalų ėsdinimo selektyvumo priklausomybė nuo impulso energijos, fokusuojant skirtingame gylyje. Parodyta nanogardelių kokybė ir

morfologija skirtingame gylyje padeda suprasti, kokią įtaką ėsdinimo selektyvumui daro nanogardelių tvarkingumas. 100-200 nJ impulso energijai maksimalus ėsdinimo selektyvumas buvo 50  $\mu\text{m}$  gylyje, o esant 200  $\mu\text{m}$  gyliui, selektyvumas sumažėja iki  $\sim 1:1$ , kadangi tokiam gylyje dėl aberacijų intensyvumas pasidaro nepakankamas suformuoti nanogardelės. 400-600 nJ impulsų energijai, 50  $\mu\text{m}$  ir 100  $\mu\text{m}$  gyliui ėsdinimo selektyvumas yra labai panašus ( $\sim 100:1$ ), kadangi abejais atvejais yra pasiekiamas intensyvumo lygis, užtikrinantis gerą nanogardelių kokybę.



5 pav. Ėsdinimo selektyvumo priklausomybė nuo impulso energijos, esant skirtingiems įrašymo gyliams. Modifikacijos buvo įrašomos su 260 fs impulso trukme, 2000 imp./ $\mu\text{m}$  tankiu, 1030 nm bangos ilgiu ir NA=0.55 skaitinės apertūros objektyvu. Įterpti paveikslai parodo skersinių modifikacijų SEM nuotraukas.

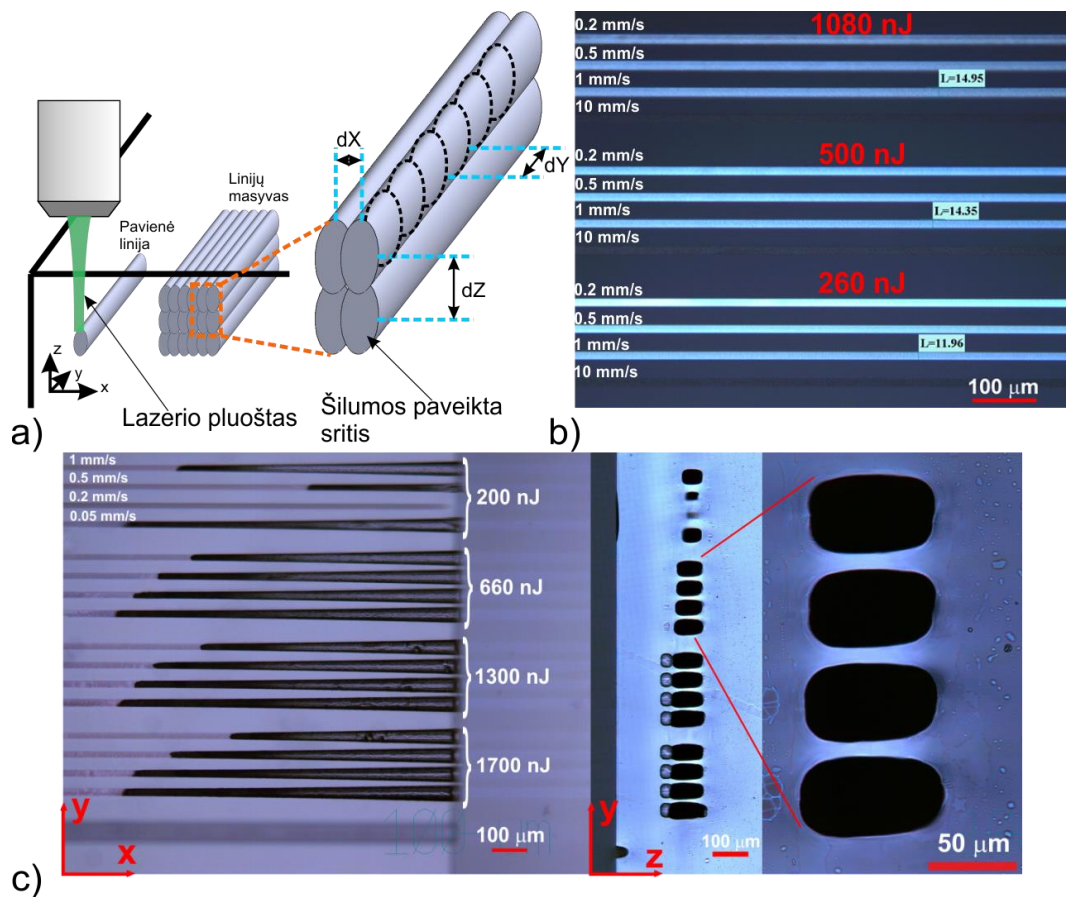
Iš SEM nuotraukų taip pat matome, kad ėsdinimas prasideda viršutinėje mikrokanalų dalyje, kur susiformuoja tvarkingiausios nanogardelės. Išmatavus nanogardelių periodus, buvo pastebėta jų periodo priklausomybė nuo fokusavimo gylio (6 pav.). Fokusuojant gyliu, buvo stebimas didesnis nanogardelių periodas, o 500  $\mu\text{m}$  gyliui jis priartėjo prie  $\sim \lambda/2$ . Keliant fokusavimą arčiau paviršiaus, periodas artėjo prie  $\sim \lambda/2n$ . Maksimalus periodas buvo gautas, esant 200 nJ impulso energijai. Toliau didinant energiją, periodas pradėjo mažėti, t. y. tankėjo nanogardelės ir silpnėjo jų kokybė.



6 pav. Nanogardelių periodo priklausomybė nuo fokusavimo gylio ir impulso energijos 1030 nm bangos ilgiui. Naudojama impulsų trukmė 264 fs.

### 3.4 Stačiakampių kanalų formavimas

Pasinaudojus sukauptomis mikrokanalų formavimo žiniomis, buvo pradėta formuoti stačiakampio profilio mikrokanalus. Mikrokanalams formuoti buvo pasirinktas 515 nm bangos ilgis ir pasikartojimo dažnis nuo 100 iki 500 kHz. Formavimo principas ir išėsdinti mikrokanalai pavaizduoti 7 pav. Visi pavaizduoti mikrokanalai suformuoti ~ 250 μm gylyje. Vienam stačiakampio profilio mikrokanalo suformavimui buvo panaudotos 24 modifikacijos, t. y. 8x3 modifikacijų masyvas, pasirenkant  $dx$  atstumą -1 μm, o  $dz$  atstumą – 15 μm. 6 val. 10% HF rūgštyje išdinti kanalai demonstruoja stačiakampį skersinį profilį (7 pav. c), kur kanalo, įrašyto su 660 nJ energija, skersiniai matmenys yra ~ 70x35 μm. Pastebėta, kad skersinis mikrokanalo ilgis (z kryptimi) didėja, keliant impulso energiją, ir mažėja, didinant apdirbimo greitį, kas yra tiesiogiai susiję su apšvitos doze. Teisingai suformavus modifikacijų masyvą galima gauti kvadratinius, apskritiminius ir sudėtingesnės geometrinės formos skersinius kanalų profilius.



7 pav. Mikrokanalų formavimo principas (a); suformuotų modifikacijų masyvo mikroskopo nuotraukos (b); ir iššdintų mikrokanalų su stačiakampiais profiliais mikroskopo nuotraukos (c).  $D_x$ ,  $d_y$  ir  $d_z$  nurodo atstumą tarp impulsų  $x$ ,  $y$  ir  $z$  kryptimi.

## 4 Tūrinių nanogardelių orientacijos tyrimas

Šiame skyriuje pristatyti rezultatai yra publikuoti P4 straipsnyje.

Periodiškai orientuotų struktūrų metaluose ir dielektrikuose formavimas yra gerai žinomas paviršiaus nanotekstūravimo būdas paveikus lazerio spinduliuote. Šiuo atveju poliarizacijos kryptis labai tiksliai valdo nanostruktūrų orientaciją [11]. Dielektrikuose nanostruktūravimas taip pat įmanomas ir tūryje, apšvietus femtosekundine spinduliuote [3]. Tūriniai nanodariniai kelia ne tik mokslinį susidomėjimą, tačiau įdomūs ir praktiniams pritaikymams [6, 12], kur nanogardelių krypties palaikymas yra būtinas labai dideliu tikslumu.

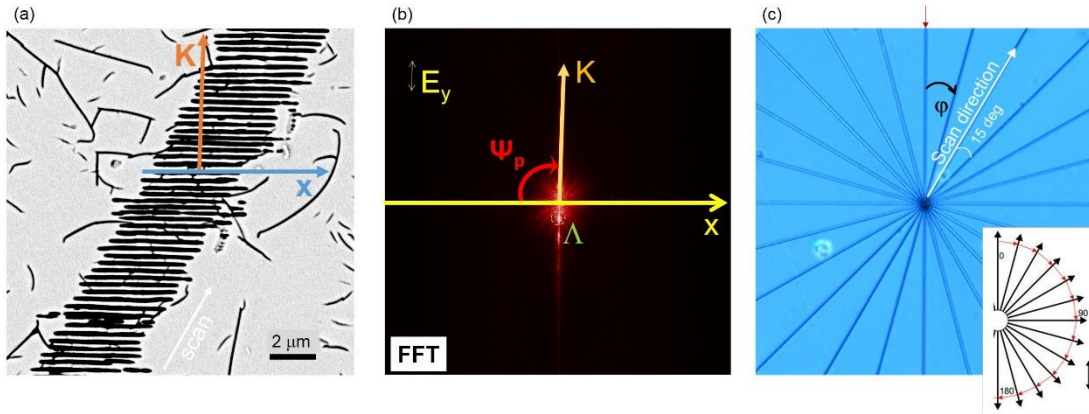
Šiame skyriuje yra aptariamas išsamus nanogardelių pločio, periodo ir orientacijos tyrimas lydytame kvarce priklausomai nuo kelių apšvitinimo parametrų ir nuo skenavimo krypties. Atlikta skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotraukų analizė parodė netikėtas nanogardelių savybes, apie

kurias dar niekur nebuvo skelbta. Manoma, kad nanogardelės susidaro visiškai statmenai krentančiai lazerio poliarizacijai [13, 14], tačiau šiame darbe parodyta, kad yra stebimas žymus nanogardelių pokrypis priklausomai nuo skenavimo krypties fiksuotos poliarizacijos krypties atžvilgiu. Pakartotinai buvo vykdomi eksperimentai su skirtingomis femtosekundinėmis sistemomis esant skirtingoms fokusavimo sąlygoms ir patvirtintas nanogardelių periodo ir pokrypio kitimas, esant skirtingoms įrašymo kryptims. Vektorinis šviesos ir medžiagos sąveikos modelis yra panaudotas, norint suprasti ir valdyti nanogardelių formavimąsi ir paaiškinti visus stebimus reiškinius.

#### **4.1 Nanogardelės įrašytos su 1040 nm bangos ilgiu**

Nanogardelių įrašymas aprašytas metodikos skyriuje. Atvertų nanogardelių SEM nuotraukos buvo naudojamos FFT (angl. Fast Fourier Transformation) analizei, norint tiksliai nustatyti nanogardelių orientacijos pokrypį  $\Psi(\varphi)$  skirtingoms skenavimo kryptims, kaip parodyta 8 pav.

Buvo nustatyta, kad pokrypis tarp nanogardelių orientacijos (nanogardelių banginio vektoriaus  $\mathbf{K}$ ) ir poliarizacijos skirtingoms skenavimo kryptims gali būti iki  $\Psi \sim 2^\circ$  (9 pav.), o maksimalus pokrypio kampas susidaro, kai kampas tarp skenavimo ir poliarizacijos krypčių yra  $\sim \pi/4$ . Ši tendencija buvo stebėta, naudojant skirtingus skenavimo greičius, impulso energijas ir skaitinės apertūros objektyvus. Taip pat buvo pastebėta, kad priklausomai nuo skenavimo krypties yra stebimas skirtingas nanogardelių srities plotis. FFT analizė taip pat parodė nanogardelių periodo pokytį priklausomai nuo skenavimo krypties (pav. 10). Buvo stebimas dėsningas pločio pokytis,  $w$ , tarp  $\varphi = 0^\circ$  ir  $\pi/2$ . Taip pat buvo stebima tiesinė pločio priklausomybė nuo impulso energijos, kuri pavaizduota 10 pav. b.

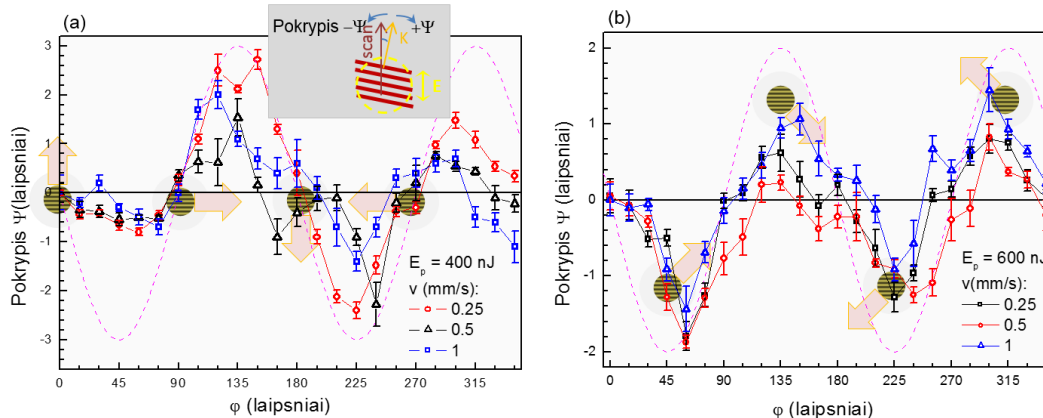


8 pav. Nanogardelių pokrypio kampo  $\Psi$  nustatymas skirtingoms skenavimo kryptims. (a) Tūrinių nanogardelių, įrašytų lydytame kvarce 10  $\mu\text{m}$  gylyje, SEM paveikslai. Nanogardelių bangos vektorius  $\mathbf{K}$  yra apibrėžiamas kaip  $K=2\pi/\Lambda$ , kur  $\Lambda$  yra nanogardelių periodas, o  $\mathbf{K}$  kryptis yra statmena nanogardelių orientacijai. (b) SEM paveikslo greitoji Furjė transformacija (FFT). Poliarizacija  $\mathbf{E}_y$  yra fiksuota visuose eksperimentuose. Kampas  $\Psi_p$  yra apibrėžtas kaip kampas tarp horizontalios atskaitos ašies ir nanogardelių vektoriaus. (c) „Žvaigždžių“ struktūros optinio mikroskopo nuotrauka, kur kampas  $\Delta\varphi=15^\circ$  tarp gretimų modifikacijų. Raudona strėlytė parodo  $\varphi=0^\circ$  poziciją.

Ženklus nanogardelių periodo  $\Lambda$  pokytis su dideliu padidėjimu buvo stebimas esant  $\varphi = \pi/2$  ir  $3\pi/2$  kampams (10 pav. c). Kai skenavimas vyko tomis kryptimis, elektrinio lauko vektorius  $\mathbf{E}_y$  buvo statmenas skenavimo kryptčiai. Mažiausias periodas buvo stebimas, kai skenavimo kryptis buvo lygiagreti elektriniam vektoriui. Didžiausias periodas buvo gautas, kai linijų plotis  $w$  buvo mažiausias.

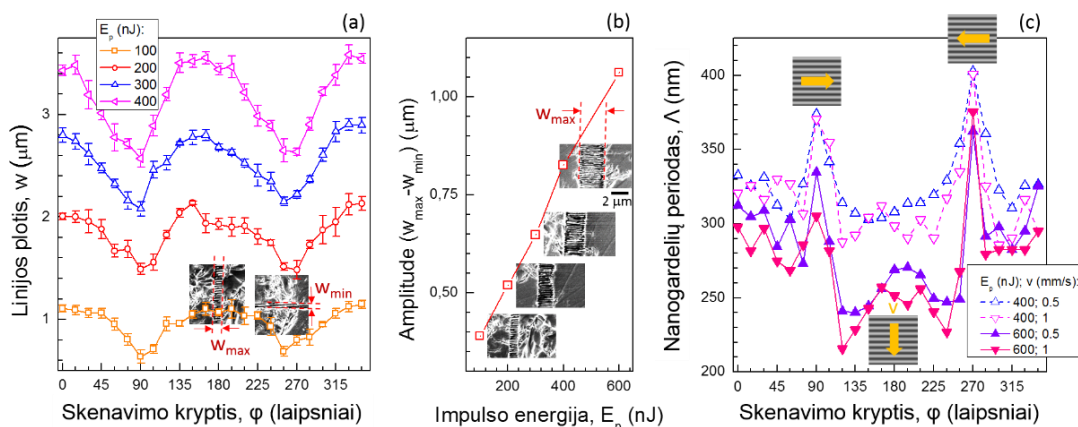
Skaidrios terpės tūryje, nanogardelių periodas priklauso nuo lazerio intensyvumo per dielektrinę skvarbą  $\varepsilon \equiv (n + ik)^2$  ir apytiksliai turi tokią priklausomybę:  $\Lambda(I) \cong (\lambda / n(I)) / 2$ ; kur  $n$  ir  $k$  yra reali ir menama lūžio rodiklio dalys. Dėl Brego sąlygos tenkinimo, esant didesniam plazmos tankiui, indukuojama didesnė femtosekundinių impulsų sugertis, todėl turi susidaryti mažesnis nanogardelių periodas.





9 pav. Nanogardelių pokrypio  $\Psi(\varphi)$  priklausomybė nuo skenavimo krypties skirtingiems skenavimo greičiams  $v$  kai impulso energija (a)  $E_p = 400$  nJ,  $NA = 0.6$  ir (b)  $E_p = 600$  nJ,  $NA = 0.4$ . Įterptas paveikslukas (a paveiksle) parodo sąryšį tarp nanogardelių bangos vektoriaus, skenavimo krypties ir nanogardelių pokrypio krypties dydžių.

Kai impulso energija yra pastovi, sugerties moduliacija medžiagoje gali vykti dėl defektų inkubacijos šilumos paveiktoje zonoje. Defektai arba modifikuoti ryšiai atsiradę dėl lazerinės spinduliuotės gali inicijuoti jonizaciją toje pačioje vietoje, kuri prieš tai buvo paveikta lazerio impulsų. Dėl to galima tikėtis, kad šilumos paveikta zona bus labiau sužadinta nei nepaveikta sritis dėl išaugusios sugerties. Šilumos akumuliacijos reiškiniai lydytame kvarce nėra dominuojantys net esant 500 kHz impulsų pasikartojimo dažniui [5], todėl yra tikimasi, kad modifikacijas sukelia pavieniai impulsai. Defektų inkubacija turi priklausyti nuo impulso energijos ir impulsų skaičiaus pataikančių į tą pačią sritį, tačiau laikinis impulsų atskyrimas neturėtų daryti įtakos.



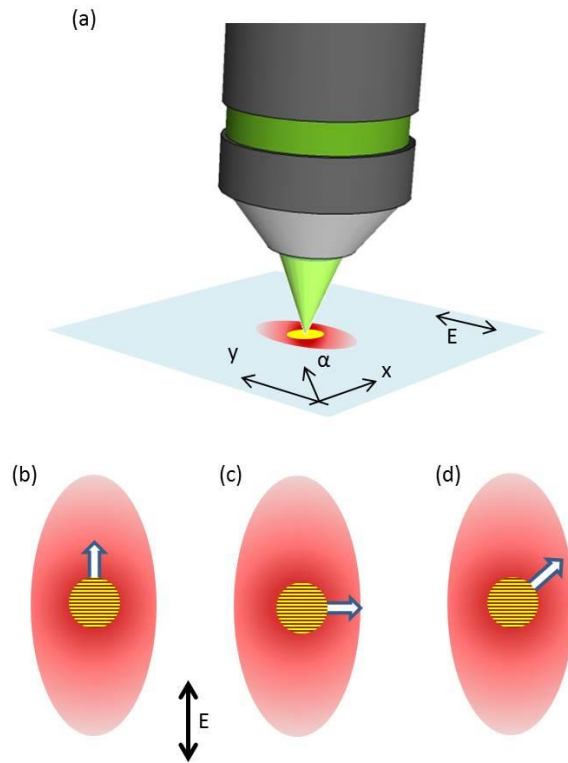
10 pav. Nanogardelių pločio ir periodo priklausomybės nuo skenavimo krypties. (a) Nanogardelių pločio  $w$  priklausomybė nuo skenavimo krypties  $\varphi$ , esant skirtingoms impulso energijoms  $E_p$ . Fokusavimas su  $NA = 0.5$  skaitine apertūra, bangos ilgis 1030 nm ir 570 fs impulso trukmė. (b) Nanogardelių plotis ( $w_{\max} - w_{\min}$ ) esant skirtingoms impulso energijoms  $E_p$ . (c) Nanogardelių periodo  $\Lambda$  priklausomybė nuo skenavimo krypties  $\varphi$ , esant skirtingiems skenavimo greičiams  $v$ . Fokusavimas su  $NA = 0.6$  skaitine apertūra, bangos ilgis 1040 nm ir 317 fs impulso trukmė. Poliarizacijos kryptis visais atvejais  $E_y$ .

Išsami šilumos sklaidos, esant elektriniam laukui, analizė parodo, kad anizotropinė šilumos difuzija gali atsirasti net ir termiškai izotropinėje medžiagoje. Šis veiksnys sukelia sugerties procesų priklausomybę nuo skenavimo krypties. Šilumos laidumo pliūpsnis  $q$  plazmoje, esančioje išoriniame didelio dažnio elektriniame lauke tiesiškai poliarizuotame išilgai  $y$  krypties, turi tokį pavidalą [15, 16]:

$$q_\alpha = -\kappa_1 \frac{\partial T}{\partial \alpha} - \kappa_2 \left| \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}_y \right| \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (2)$$

kur vienetiniai vektoriai  $\vec{e}_\alpha$  ir  $\vec{e}_y$  atitinka pagrindinę kryptį  $\alpha$  ir elektrinio lauko kryptį. Koeficientai  $\kappa_{1,2}$  tai dvi skaliarinės vertės gautos iš kinetinės lygties sprendimo [15]. Iš 2 formulės seka, kad šilumos difuzijos procesas gali susidėti iš dviejų dalių. Pirmasis narys yra paprasta izotropinė šilumos difuzija, o antrasis yra veikiamas elektrinio lauko ir jo krypties. Konkrečiai, elektrinio lauko nulemtas narys inicijuoja šilumos pliūpsnį elektrinio lauko kryptimi, o jo įtaka išnyksta statmena elektriniam laukui kryptimi. Šilumos paveikta zona po plazmos susidarymo židinio plokštumoje pasidaro asimetrinės formos ir yra eliptinio skerspjūvio (11 pav.), kur pagrindinė ašis yra išilgai elektrinio lauko. Vėliau ateinančių didelio erdvinio persiklojimo impulsų sugertis yra paveikiama prieš tai modifikuotos srities forma. Šilumos paveiktos zonos asimetrija paaiškina nanogardelių periodo, pločio ir pokrypio pakitimus.

Nanogardelių orientacijos pokrypis nuo poliarizacijos krypties yra sudėtingas reiškinys, kuris šiame darbe yra aprašytas pirmą kartą (9 pav.). Pokrypis nebuvo stebėtas kai skenavimo kryptis buvo  $\varphi = 0, \pi/2, \pi$  ir  $3\pi/2$ , o maksimalus pokrypis stebėtas kai  $\varphi = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4$  ir  $7\pi/4$ .



11 pav. Šilumos difuzijos procesų paveiktų elektronų plazmos ir elektrinio lauko sąryšio schematinis atvaizdavimas. (a) Anizotropinė šilumos paveikta sritis (raudona sritis) dėl sužadinto šilumos pliūpsnio išilgai elektrinio lauko krypties. Geltoni taškai vaizduoja plazmą židinio plokštumoje. (b)-(d) Tris skirtingos skenavimo kryptys (parodyta strėlytėmis) orientuotos šilumos paveiktos srities atžvilgiu.

Aukščiau aprašytas teorinis modelis buvo panaudotas paaiškinti nanogardelių pločio ir periodo svyravimus taip pat jis gali paaiškinti jų pokrypio nuo poliarizacijos reiškinį. Sąlygos, kai nebuvo stebėtas pokrypis atitinka simetrinę šilumos paveiktą sritį skenavimo krypties atžvilgiu (11 pav. (b, c)). Maksimalus pokrypis buvo stebimas, kai šilumos paveikta sritis turėjo didžiausią netolygumą skenavimo krypties atžvilgiu. Simetrinė šilumos paveikta sritis reiškia, kad vėliau ateinantys lazerio impulsai krenta į tolygiai išlydytą medžiagą, dėl to sugerties procesas yra vienodas visame židinio tūryje. Procesio simetrija nukreipia nanogardelių banginį vektorių  $\mathbf{K}$  lygiagrečiai arba statmenai poliarizacijos atžvilgiu. Priešingai, kai šilumos paveikta sritis yra asimetrinė skenavimo krypties atžvilgiu, sugertis yra skirtinga abėjuose židinio zonos pusėse. Taip sukuriamas nanogardelių periodas yra trumpesnis (ilgesnis) prieš tai modifikuotoje (nemodifikuotoje) pusėje, todėl pakinta nanogardelių orientacijos kryptis ir bangos vektorius  $\mathbf{K}$  sukasi į prieš tai modifikuotos srities pusę. Pavyzdžiui, paimkime atvejį kai  $\varphi = \pi/4$  (11 pav. (d)). Šiuo atveju,

kiekvienas naujas ateinantis lazerio impulsas sutinka medžiagą, kuri yra karštesnė skenavimo krypties kairėje pusėje ir šaltesnė dešinėje pusėje, todėl nanogardelių periodiškumas yra šiek tiek sumažintas kairėje pusėje dešinės pusės atžvilgiu. Taip atsiranda neigiamas nanogardelių pokrypis  $\Psi < 0$  šiai skenavimo krypties krypties, kas ir buvo stebima eksperimentiškai (9 pav.).

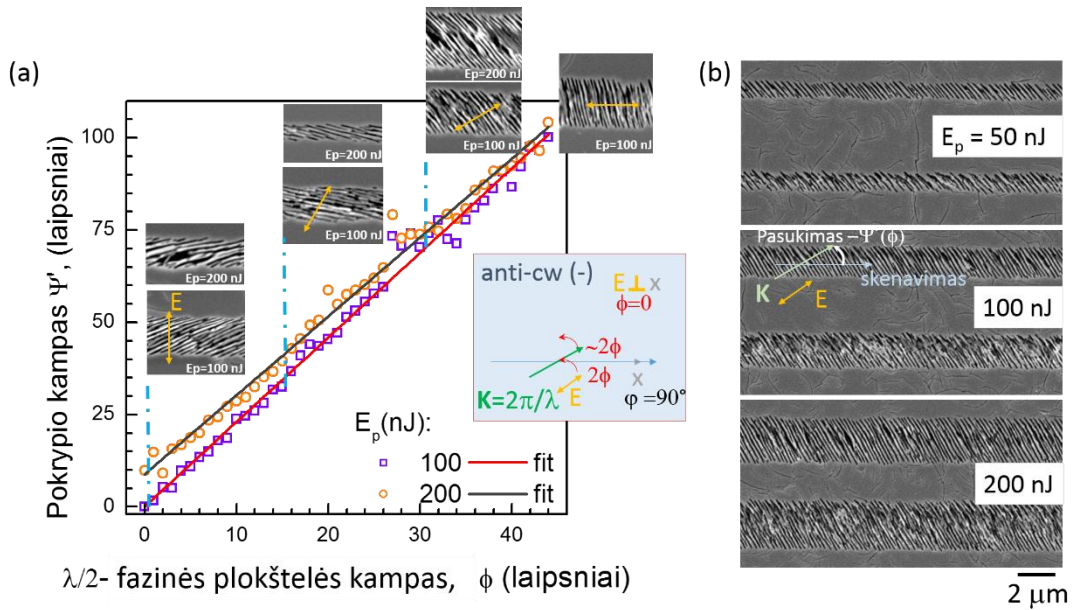
9 pav. taip pat parodo, kad nanogardelių pokrypio amplitudė didėjo, didinant energijos tankį, tuo tarpu priklausomybė nuo skenavimo kampo išliko nepakitusi. Šis reiškinys taip pat gali būti paaiškintas pasiūlytu modeliu. Didesnis energijos tankis reiškia stipresnį temperatūros gradientą židinio tūryje. Pagal 2 formulę, elektrinio lauko nulemta nario įtaka šilumos difuzijos procese yra didesnė, kas nulemia didesnę eliptiškumą šilumos paveiktoje srityje. Šis poveikis taip pat nulemia didesnę netolygumą abiejose skenavimo krypties pusėse, esant  $\varphi = \pi/4$  kampui ir dėl to atsiranda didesnis nanogardelių pokrypis.

## 4.2 Nanogardelės įrašytos su 515 nm bangos ilgiu

Nanogardelių pokrypio kampo tyrimo eksperimentai buvo pakartoti su 515 nm bangos ilgiu. 515 nm atveju, naudojamas impulsų intensyvumas buvo didesnis, o nanosekundinis pjedestalas, galintis atsirasti lazeriui dirbant fundamentine harmonika, buvo atskirtas netiesiniu kristalu. Dėl to buvo tikimasi gauti skirtingus rezultatus. Radialiai orientuotų linijų struktūros (žvaigždės) (kaip ir 9 pav. (c)) buvo įrašytos nuo centro į šonus su trumpiausiu  $\sim 264$  fs impulso trukme, esant mažiausiam impulso fronto pokrypiui (PFT) ir 0.25 mm/s skenavimo greičiui.

Norint patikrinti nanogardelių sukimosi prigimtį, nanogardelės buvo įrašomos, sukant pusbangio fazinę plokštelę 1 laipsnio žingsniu nuo 0 iki 45 laipsnių. Nanogardelės buvo įrašomos su keliomis skirtingomis energijomis. 0° pusbangio plokštelės kampas atitiko  $E_y$  poliarizacijos krypties krypties. Nanogardelių posūkio kampas buvo matuojamas pagal procedūrą aprašytą metodikos skyriuje. Visi eksperimentiniai rezultatai buvo skaičiuojami pradinės nanogardelių krypties  $\Psi'(\phi = 0^\circ)$  atžvilgiu kai naudojama 100 nJ impulso energija.

Nanogardelių orientacijos priklausomybė nuo fazinės plokštelės padėties parodyta 12 pav.

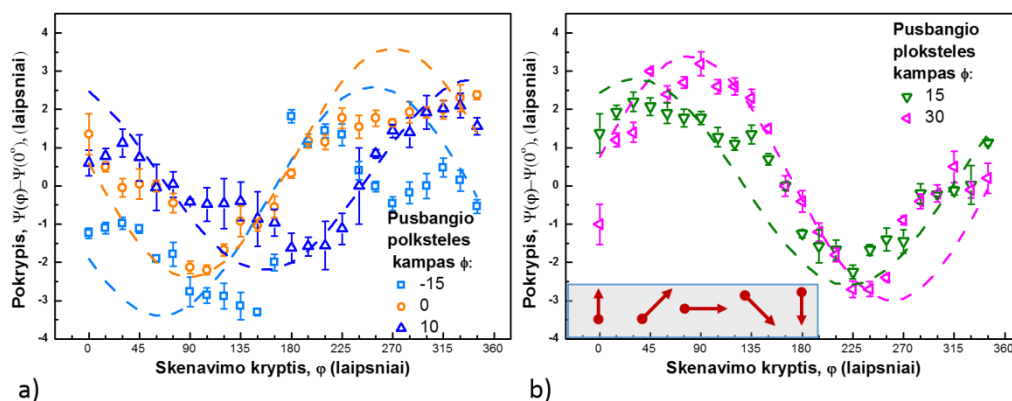


12 pav. (a) Nanogardelių krypties priklausomybė nuo fazinės plokštelės kampo 515 nm bangos ilgiui; (b) SEM paveiksiai rodo nanogardeles, įrašytas su 743 fs impulsais naudojant skirtingos energijos lazerio impulsus ir esant 22.5 laipsnių  $\lambda/2$  fazinės plokštelės kampui.

Buvo parodyta, kad esant pradinei poliarizacijai ( $\mathbf{E}_y$ ), orientuotai išilgai y ašies, nanogardelės įrašytos su skirtinga impulso energija turi skirtingus pasukimo kampus ( $\Psi'(\phi; E_p=200 \text{ nJ}) - \Psi'(\phi; E_p=100 \text{ nJ})$ ), kurių skirtumas gali siekti iki  $\sim 10^\circ$  esant  $\phi = 0^\circ$  kampui. Didžiausiai naudotai 200 nJ impulso energijai, nanogardelės sukosi pagal laikrodžio rodyklę atžvilgiu orientacijos stebėtos, esant mažiausiai impulso energijai 100 nJ. Įdomu pastebėti, kad kai fazinės plokštelės kampas artėjo prie  $\phi = 45^\circ$  kampo, skirtumas tarp pasukimo kampų nanogardelėms, įrašytoms skirtingomis energijomis išnyko ( $\Psi'(\phi = 45^\circ; E_p=200 \text{ nJ}) - \Psi'(\phi = 45^\circ; E_p=100 \text{ nJ}) \sim 0^\circ$ ). Nanogardelės pasidarė  $\sim$  statmenos skenavimo kryptims. Dvi aproksimuotos kreivės susikerta ties  $\phi \sim 45^\circ$  fazinės plokštelės kryptimi.

Penkios žvaigždžių sekos, kur kiekvienai sekai atitiko skirtingas pusbangio plokštelės pasukimo kampas  $\phi = -15^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 15^\circ$  ir  $30^\circ$ , buvo įrašytos, norint patikrinti nanogardelių pokrypio tendencijas.  $\phi = 0^\circ$  kampas atitinka  $\mathbf{E}_y$  poliarizacijos vektorių kryptį. Šiai poliarizacijos kryptimi, kai bangos vektorius  $\mathbf{K}$  statmenas x ašiai, nanogardelės sukosi prieš laikrodžio rodyklę ir

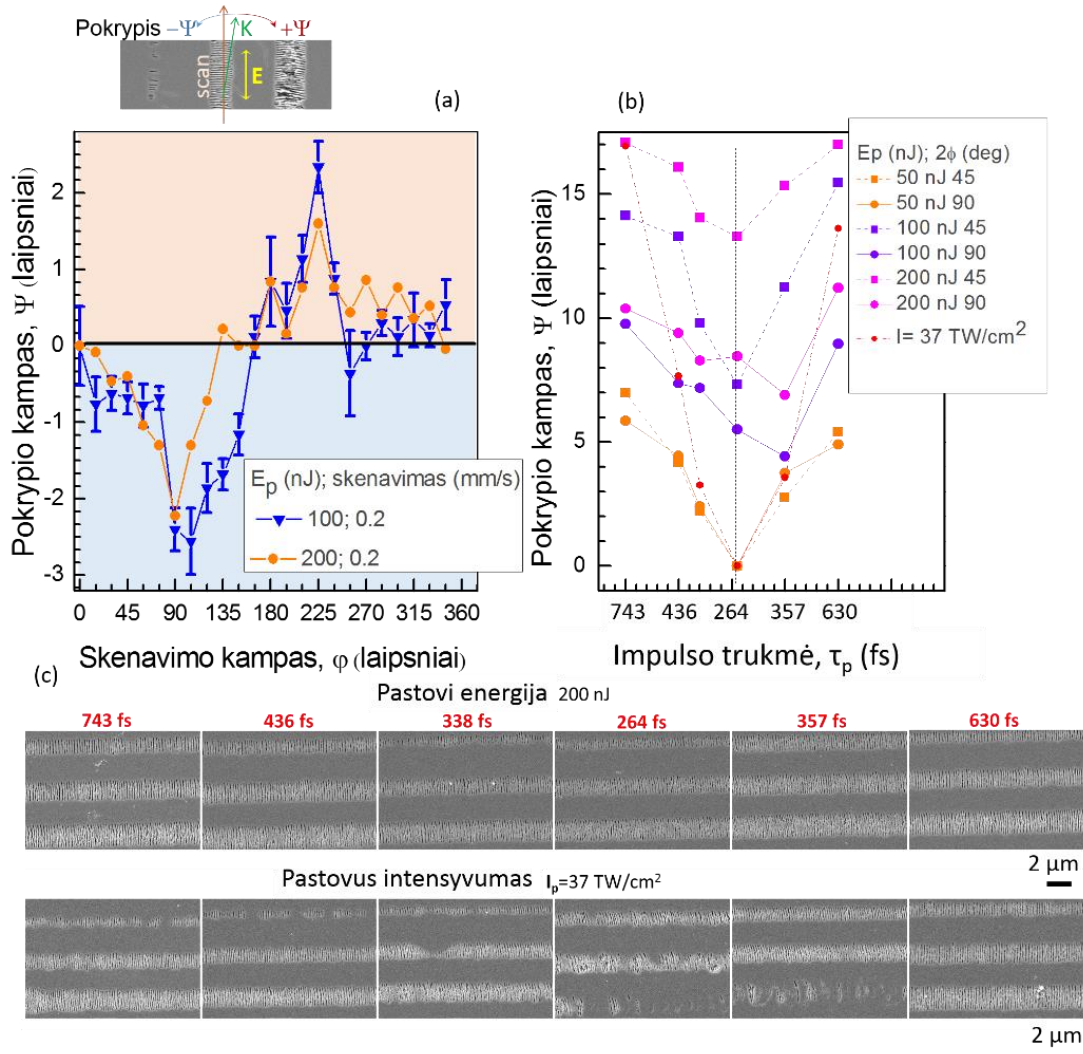
pasiekė minimumą, esant  $\sim \pi/2$  skenavimo kampui. Didesniems skenavimo kampams, sukimosi kryptis pasikeitė į laikrodžio rodyklės pusę.  $0^\circ$  pokrypio kampas buvo gautas kai  $\varphi \sim \pi$ , tada elektrinis vektorius buvo lygiagretus skenavimo kryptčiai. Maksimalus užregistruotas pokrypio kampas buvo  $\sim 3^\circ$ . 13 pav. parodyta nanogardelių pokrypio priklausomybė nuo skenavimo kampo, esant skirtingoms nanogardelių sekoms, įrašytoms esant skirtingiems pusbangio plokštelių pasukimo kampams. Taigi tam pačiam skenavimo kampui gaunamas skirtingas nanogardelių pokrypis ir kryptis. Pagal mūsų koncepciją, dviejuose skirtinguose žvaigždžių sekose skenavimo kampo skirtumas, kai stebimas maksimalus (minimalus) pokrypis turi būti lygus tiesinės poliarizacijos krypties skirtumui, kuriam esant buvo įrašomos šios žvaigždžių sekos. Nanogardelių pokrypio priklausomybė nuo poliarizacijos kampo įrodo nanogardelių pokrypio egzistavimą.



13 pav. Nanogardelių pokrypio kampo priklausomybė nuo skenavimo kampo skirtingoms įrašytų žvaigždžių sekoms: a)  $-15$ ,  $0$  ir  $10$  laipsnių pusbangio plokštelės pasukimo kampas; b)  $15$  ir  $30$  laipsnių pusbangio plokštelės pasukimo kampas. Naudojama impulso energija  $E_p=150$  nJ, impulso trukmė  $264$  fs, o fokusavimas su  $NA=0.55$  skaitinės apertūros objektyvu. Intarpai su raudonomis kryptinėmis rodyklėmis nurodo skenavimo kryptį. Brūkšninės linijos yra sinuso funkcijos priklausomybių lengvesnei analizei.

Nanogardelių pokrypis yra aiškinamas, pasinaudojant modeliu, pateiktu 2 formulėje. Dėl elektrinio lauko poveikio, anizotropinė šilumos difuzija vyksta termiškai izotropinėje medžiagoje [17, 18], kurioje generuojami defektai ir priešingose modifikacijos pusėse atsiranda šilumos akumuliacija nulėmianti nanogardelių pokrypį prieš laikrodžio rodyklę. Dvigubai trumpesniai bangos ilgiui ( $515$  nm) buvo stebimas apytiksliai dvigubai ilgesnis sinusinės funkcijos

periodas, kuris gali būti paaiškintas dėl dvigubai trumpesnio nanogardelių periodo padidinusio šilumos lokalizaciją (trumpesnis laisvas lėkio kelias).



14 pav. Nanogardelių pokrypio priklausomybė nuo skenavimo kampo priklausomai nuo impulso trukmės, kai (a) fiksuota impulso trukmė bet skirtingi skenavimo kampai; (b) fiksuotos impulsų energijos 50, 100 ir 200 nJ ir fiksuotas smailinis intensyvumas  $I_p = 37$  TW/cm<sup>2</sup> (100 nJ impulso energija trumpiausios trukmės impulsams); (c) Nanogardelių SEM paveikslai skirtingoms impulso trukmėms.

Nanogardelių pokrypio priklausomybė taip pat buvo ištirta nuo impulso trukmės, erdvinio impulsų čirpo arba impulso fronto pokrypio (PFT). Šešios lazerio impulsų trukmės su neigiamu ir teigiamu čirpu buvo pasirinktos, norint įrašyti tūrinės nanogardelės (14 pav. (c)). Buvo tiriami du variantai: (i) nanogardelių pokrypis, esant pastoviai impulsų energijai ir (ii) fiksuoto smailinio intensyvumo atveju. Visais atvejais, minimalus nanogardelių pokrypis buvo stebėtas, esant trumpiausiems impulsams (264 fs). Pokrypio kampas buvo skaičiuojamas mažiausios 50 nJ impulso energijos atžvilgiu. Didesnėms

impulso energijoms, maksimalus nanogardelių polinkis buvo  $\sim 17.5^\circ$ . Ilgiausioms impulso trukmėms nanogardelių pokrypis buvo didžiausias ir laipsniškai mažėjo, artėjant prie vertės, būdingos trumpiausiai trukmei. Visi pokrypio vertinimai buvo atliekami atžvilgiu nanogardelių įrašytų su trumpiausia impulso trukme ir mažiausia energija. Atraminė nanogardelių kryptis 14 b pav. atvaizduojama turinti  $0^\circ$  pokrypio kampą.

Kai impulso energija buvo palaikoma pastovi skirtingoms impulso trukmėms, buvo stebima labai panaši nanogardelių struktūra (14 pav (c)). Toliau atraminė 100 nJ impulso energija buvo pasirinkta, esant trumpiausiai impulso trukmei (intensyvumas  $37 \text{ TW/cm}^2$ ) ir nanogardelės su pastoviu intensyvumu buvo įrašytos. Išmatuotas nanogardelių orientacijos pokrypio kampas tarp didžiausios ir trumpiausios impulsų trukmės buvo  $\sim 17.5^\circ$ , kuris buvo dvigubai didesnis, nei stebėtas esant pastoviai energijai. Verta aptarti du aspektus, kai naudojama fiksuota impulso energija. Smailinis intensyvumas krito ilgesniems impulsams, o trumpiausiems impulsams buvo dvigubai didesnis nei pastovaus intensyvumo atveju. Didesnis nanogardelių pokrypis visada buvo stebėtas ilgesnėms impulsams, net esant mažesniai intensyvumui. Nanogardelių pokrypis stebėtas šiuose eksperimentuose buvo veikiamas dviejų veiksnių: PFT ir impulso energijos. PFT įtaka gali būti išskirta iš eksperimentų su pastovia energija, o PFT ir impulso energijos kombinacija iš eksperimentų su pastoviu intensyvumu. Pastaruoju atveju, impulso energija buvo padidinta, kad pasiekti tą patį intensyvumą. Padidinta impulso energija nulėmė nanogardelių pokrypį pagal laikrodžio rodyklę.

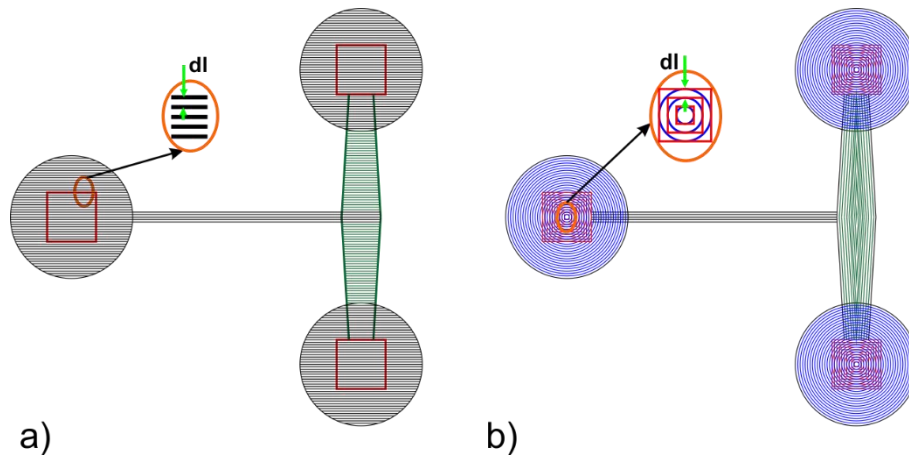
## **5 Mikroanalitės įrenginiai**

**Rezultatai pateikti šiame skyriuje yra publikuoti P2 ir P3 straipsniuose.**

Žinios, gautos iš mikrokanalų įrašymų eksperimentų, buvo pritaikytos sudėtingų tūrinių trimačių mikroįrenginių formavimui lydytame kvarce. Dėl sudėtingos įrenginių struktūros buvo vykdomas geometrijos kompensavimas ir išdėsinimo sąlygų priderinimas. Trimačiai dariniai buvo įrašomi pagal

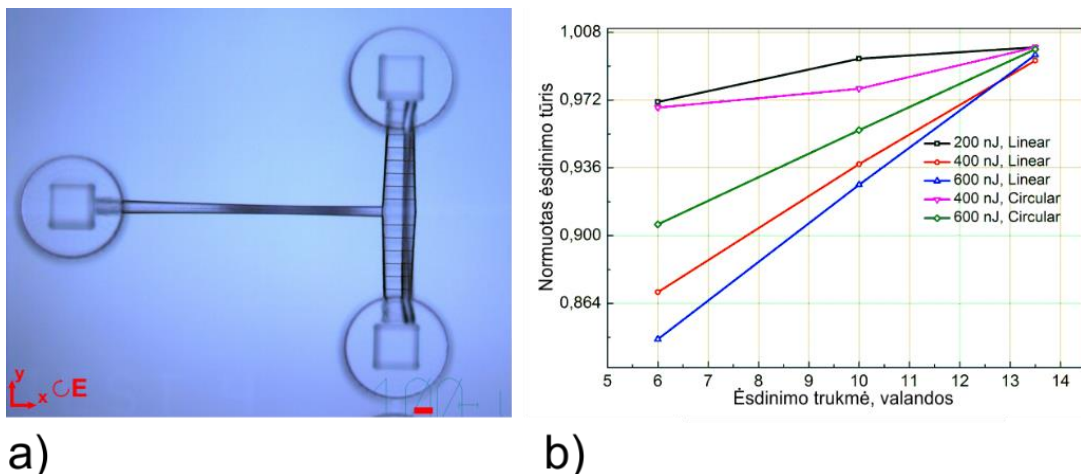


suprojektuotą trimatį CAD brėžinį, prieš tai jį suskaidžius į atskirus sluoksnius  $z$  ašies kryptimi. Atstumas tarp sluoksnių buvo pasirinktas pastoviu  $3.5 \mu\text{m}$ .



15 pav. Trimačių darinių formavimo principas panaudojus dvi skenavimo strategijas: (a) Linijų skenavimo strategija ( $dl$  – atstumas tarp linijų); (b) Kontūro skenavimo strategija ( $dl$  – atstumas tarp kontūrų)

Ėsdinimo sąlygoms optimizuoti buvo panaudotos dvi skirtingos sluoksnių skenavimo strategijos: linijų ir kontūro skenavimas (15 pav. a ir b). Atstumas  $dl$  tarp skenuojamų linijų buvo keičiamas nuo  $2$  iki  $3 \mu\text{m}$ . Mikroįrenginiai skirti ėsdinimo testavimui buvo įrašomi su  $200 \text{ nJ}$ ,  $400 \text{ nJ}$  ir  $600 \text{ nJ}$  impulso energija ir tiesine poliarizacija statmena skenavimo kryptčiai ( $x$  ašis). Su apskritimine poliarizacija buvo naudojama  $400 \text{ nJ}$  ir  $600 \text{ nJ}$  impulso energija.



16 pav. (a) Testinis mikrodarinys suformuotas kontūro skenavimo būdu ir išėsdintas 10% HF rūgštyje per 13.5 val; (b) Išėsdinto mikrodarinio tūrio priklausomybė nuo ėsdinimo trukmės. Mikroįrenginio tūris  $\sim 0.79 \text{ mm}^3$ . Raudona skalė atitinka  $100 \mu\text{m}$ .

Kontūro skenavimo strategija palengvino HF patekimą į modifikuotą zoną (poliarizacija statmena  $x$  ašiai), kadangi rūgštis visą laiką sklido išilgai

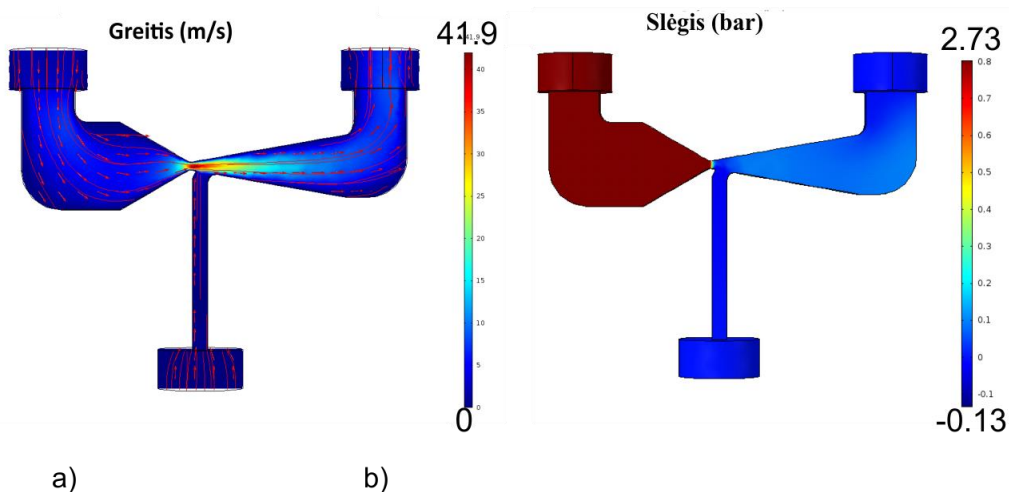
modifikuotos linijos. Linijų skenavimo atveju rūgštis galėjo plisti išilgai arba statmenai modifikuotos srities atžvilgiu, priklausomai nuo struktūros krypties. 16 pav. (b) parodytas išėsdintas medžiagos tūris buvo tikrinamas 3 kartus: po 6, 10 ir 13.5 ėsdinimo valandų. Po 13.5 val. buvo visiškai išėsdintas darinys pagamintas su 200 nJ impulso energija ir tiesine poliarizacija ir su 400 nJ ir apskritimine poliarizacija. Galime pastebėti, kad labai sudėtingiems dariniams su daug vingių, apskritiminė poliarizacija gali pagerinti ėsdinimo trukmę.

## 5.1 Pasyvus mikrosiurblys

Pasinaudojus aprašytais skenavimo strategijomis buvo pagaminti keli mikroanalitės įrenginiai. Vienas iš jų yra Venturi vamzdelio tipo mikrosiurblys. Jis yra lengvai sumažinamas ir neturi jokių judančių mechaninių dalių. Comsol Multiphysics programinė įranga buvo panaudota, norit optimizuoti mikrosiurblio dizainą ir surasti ribines skysčių įėjimo greičio vertes, kai dar vyksta siurbimas. Modeliuojant buvo sprendžiama Navier-Stokso lygtis laminariniam tekėjimui:

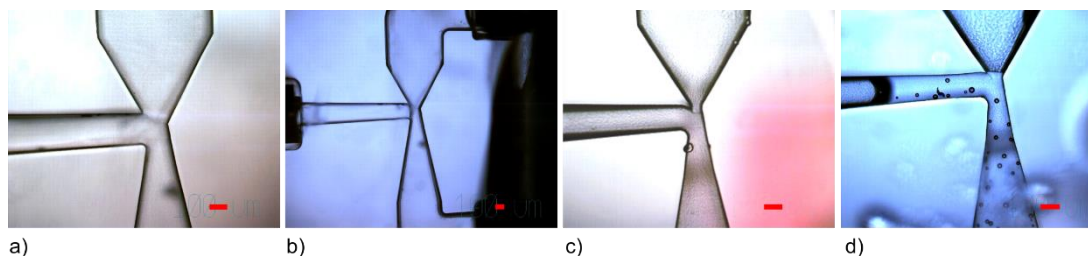
$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u\right) = [-\nabla p + \mu \nabla^2 u] + F \quad (3)$$

kur  $\rho$  yra skysčio tankis,  $v$  - greičio vektorius,  $p$  - slėgis,  $\mu$  - skysčio klampumas ir  $F$  - gravitacijos jėga. Modeliavimo rezultatai yra pateikti 17 pav.



17 pav. Venturi tipo mikrosiurblio greičio (a) ir slėgio (b) pasiskirstymo teorinis modeliavimas, kai įeinančio vandens greitis yra 1 m/s. Neigiamas slėgis „Vena contracta“ srityje yra -0.05 bar.

Mikrosiurblys buvo gaminamas, skenuojant pagal trimatį brėžinį sluoksnis po sluoksnio, panaudojant kontūro skenavimo strategiją. Buvo naudojama optimali 400 nJ impulso energija, o fokusavimas vyko 550  $\mu\text{m}$  gylyje po bandinio paviršiumi. Mikrosiurblių visiškai išėsdinti pavyko per 15 val. 15% HF tirpale 30 °C temperatūroje nesinaudojant ultragarsine vonele. Eksperimentų metu buvo pagaminti keli skirtingi mikrosiurblių dizainai (18 pav.). Dizainas buvo optimizuotas modeliavimo metu keičiant „vena contracta“ (siauriausia vieta mikrosiurblyje) srities plotį.



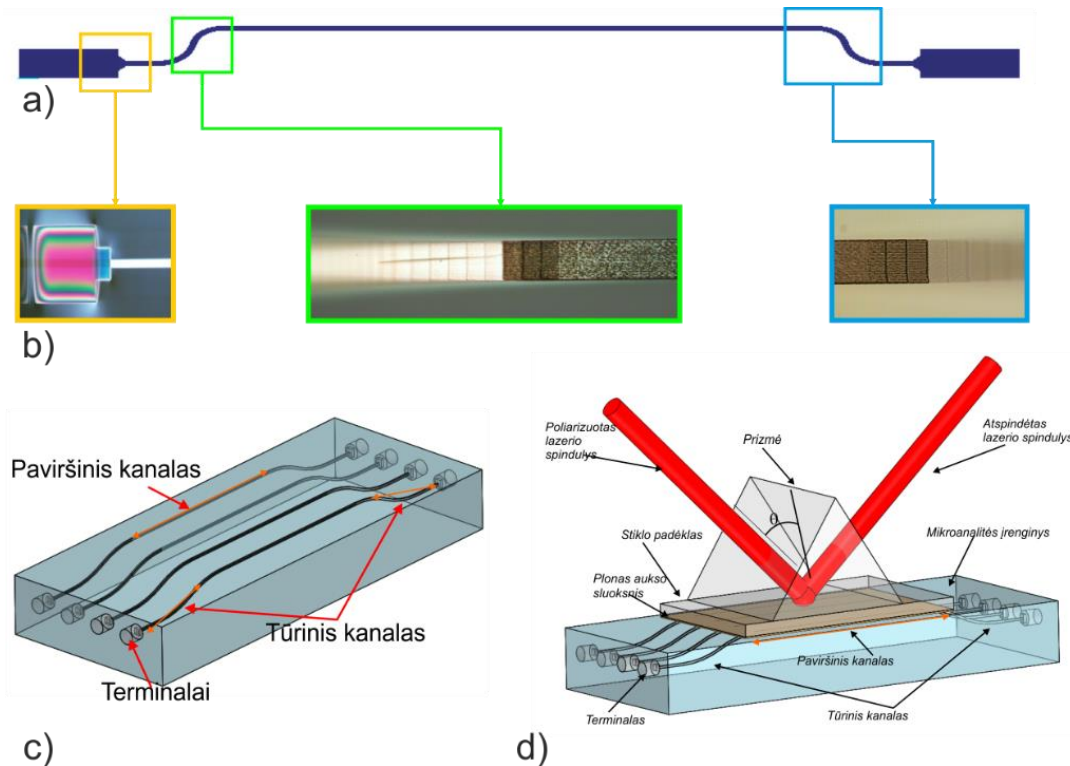
18 pav. MikrosiurbLIAI pagaminti ir išėsdinti lydytame kvarce. (a) Antrasis dizaino artinys su  $\sim 130 \mu\text{m}$  vena contracta; (b)  $\sim 100 \mu\text{m}$  vena contracta ir  $\sim 170 \mu\text{m}$  pločio siurbimo kanalas; (c) trečiasis dizaino artinys su  $\sim 62 \mu\text{m}$  vena contracta ir  $\sim 122 \mu\text{m}$  pločio siurbimo kanalu; (d)  $\sim 87 \mu\text{m}$  vena contracta.

Maksimalus siurbimo efektas buvo gautas siurbliui su siauriausia vena contracta sritimi. Mikrosiurblys buvo pajungtas prie išorinių guminių vamzdelių per įklijuotus adatų galiukus. Siurbimo greitis buvo matuojamas panardinus įsiurbimo vamzdelį į 2 ml indelį su nudažytu vandeniu. Buvo matuojamas 1 ml siurbimo laikas ir pagal gautus duomenys buvo nustatyta siurbimo greičio priklausomybė nuo įvadinio skysčio greičio. Slenkstinis įvadinio skysčio greitis buvo  $\sim 0.05 \text{ m/s}$  su  $62 \mu\text{m}$  „vena contracta“ sritimi. Platesnei  $\sim 100 \mu\text{m}$  „vena contracta“ slenkstinis greitis padidėjo iki  $\sim 0.4 \text{ m/s}$ .

## 5.2 Mikroįrenginys elipsometriniams taikymams

Bendradarbiaujant su nanoinžinerijos laboratorija buvo pagamintas mikroanalitės įrenginys, turintis iš tūrio į paviršių išeinančius mikrokanalus. Tokie mikrokanalai reikalingi sulygiagretinti realaus laiko biologinių bandinių adsorbcijos kinetiką matavimus su vaizduojančiu elipsometriniu paviršiaus plazmonų rezonanso įrenginiu. Kadangi daugumoje atvejų tokie matavimai atliekami tik su vienu kanalu, pagamintas mikroanalitės įrenginys išplečia

naudojamo jutiklinio lusto panaudojamumą daugiau nei vieną kartą ir sutrumpina matavimo laiką, atliekant kelis nepriklausomus matavimo eksperimentus vienu metu.

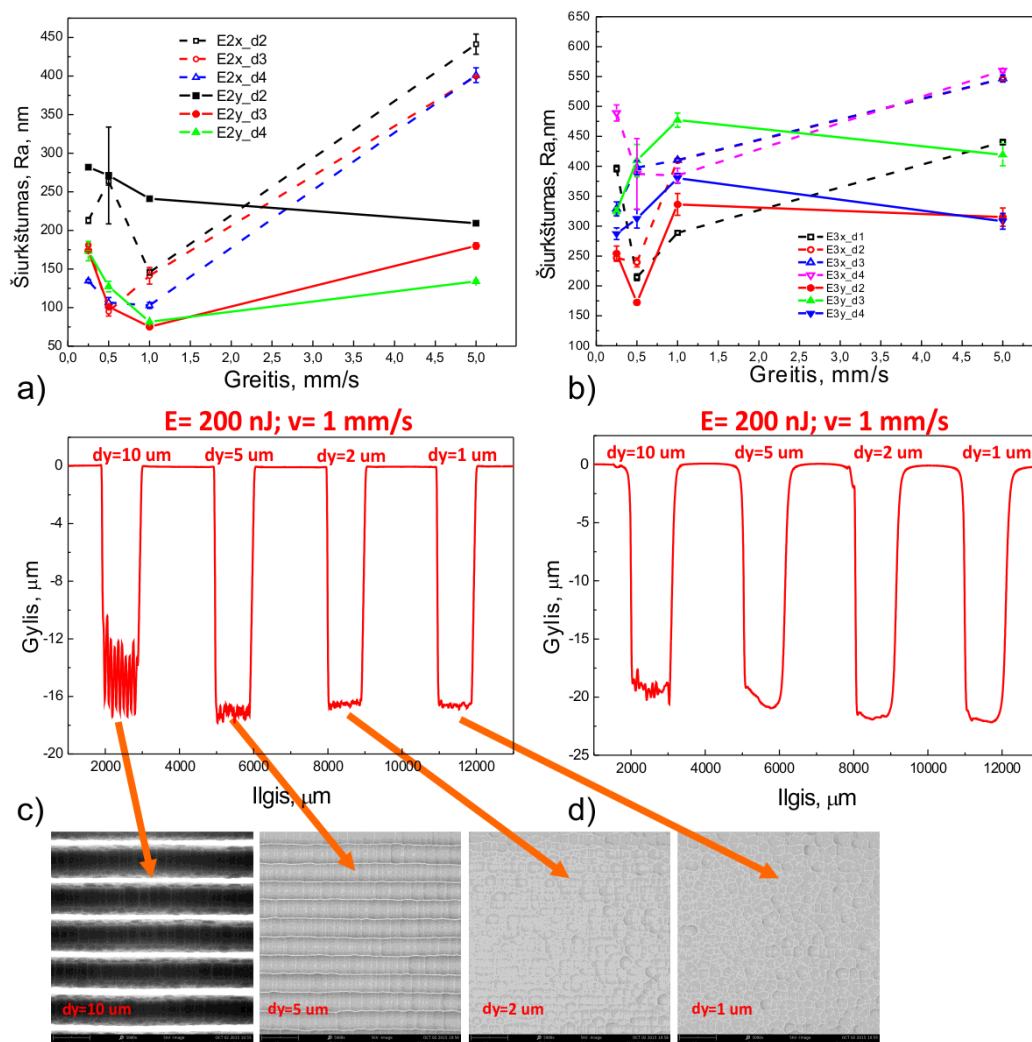


19 pav. Pusiau paviršinio mikrokanalo dizainas (a). Modifikacijų mikroskopo nuotraukos (b). Pusiau paviršinių mikrokanalų masyvas bandinio tūryje (c) ir vaizduojančio paviršinių plazmonų rezonanso įrenginio dizainas su integruotais pusiau paviršiniaisiais kanalais (d).

Mikroanalitės įrenginio dizainas pateiktas 19 pav. Norint gauti tokius kanalus, turinė dalis turi būti įrašyta arti bandinio paviršiaus, o paviršinė dalis gaunama pažeidžiant paviršių. Visas bandinys buvo išėsdintas per 12 val. 10% HF rūgštyje. Mikrokanalų dizainas turi didelę įtaką ėsdinimo laikui ir tuo pačiu paviršinių kanalų kokybei, todėl buvo pagaminti kelių dizainų mikrokanalai, išlaikant gretimus mikrokanalus kuo arčiau vienas kito. Padidinus išorinę mikrokanalų dalį, ėsdinimo laikas buvo sumažintas iki 2 valandų ultragarso vonelėje.

Atliekant elipsometrinius matavimus, proteino tirpalas teka per išorėje esančią mikrokanalo dalį. Matavimo rezultatai priklauso nuo kanalo paviršiaus kokybės dėl tėkmės netolygumo ir šviesos sklaidos, todėl buvo ištirtos mikrokanalų šiurkštumo priklausomybės. Nuodugnūs tyrimai parodė, kad optimali impulso energija, norint gauti gerą ėsdinimo selektyvumą ir vieną iš

mažiausių šiurkštumų, buvo 200 nJ, o skenavimo greitis 1 mm/s. Paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo transliavimo greičio pavaizduota 20 pav. Kaip galime pastebėti mažiausias gautas paviršiaus šiurkštumas išmatuotas statmenai skenavimo kryptčiai buvo  $R_a \sim 75$  nm, o atkaitinimas iki 1210 °C gali sumažinti paviršiaus šiurkštumą iki  $R_a \sim 40$  nm (20 pav. d).



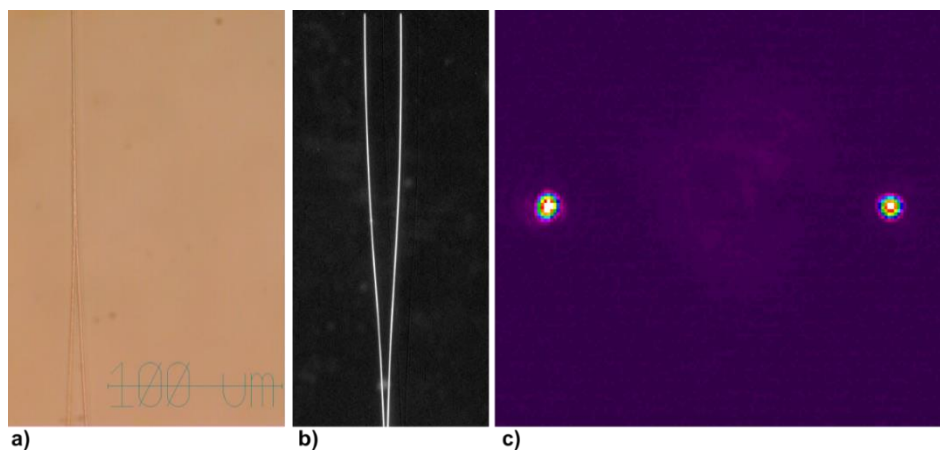
20 pav. (a) Paviršinių kanalų šiurkštumo priklausomybė nuo įrašymo greičio, kai: a) naudojama impulso energija 200 nJ; b) 400 nJ. Atstumai tarp gretimų linijų d1 – 10  $\mu\text{m}$ , d2- 5  $\mu\text{m}$ , d3 – 2  $\mu\text{m}$ , d4 – 1  $\mu\text{m}$ . x sufiksas – šiurkštumas išilgai skenavimo kryptties, o Y – statmenai skenavimo kryptčiai; c) Paviršinių kanalų profilis ir SEM nuotraukos prieš kaitinimą; d) Paviršinių kanalų profiliai po kaitinimo iki 1210 °C su 300 °C/h kaitinimo sparta. Kanalų ėsdinimas 32 min. 20% HF rūgštyje.

### 5.3 Mikroskystinys lęšis

Paskutinis sukurtas mikroanalitės įrenginys buvo skirtas spindulių išeinančių iš Y formos bangolaidžio kolimavimui ir fokusavimui su sudėtingos formos dvigubu asferiniu skystiniu mikrolęšiu. Kadangi mikroanalitės įrenginiai turi

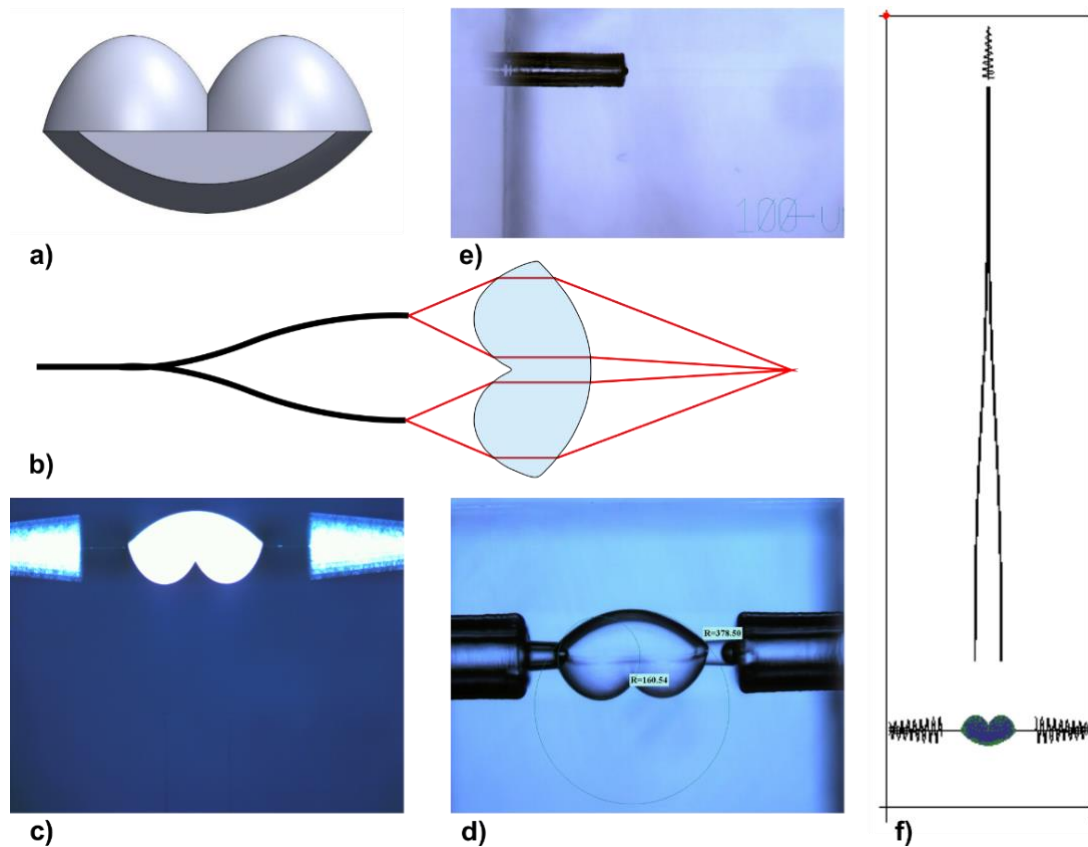
ribotus matmenys, pagrindinis uždavinys buvo, kaip sutalpinti norimų fokusavimo charakteristikų lęšį į bendrą struktūrą. Gauto lęšio parametrų lankstumas gali būti užtikrinamas, užpildant lęšį skirtingo lūžio rodiklio kompensuojančiu skysčiu, o paviršiaus profilis apskaičiuojamas, pasinaudojus Snelijaus dėsniumi.

Y formos bangolaidis buvo įrašytas lydytame kvarce 1 mm po bandinio paviršiumi. Optimali impulso energija bangolaidžių įrašymui buvo 100 nJ, o transliavimo greitis 0.5 mm/s, esant 500 kHz pasikartojimo dažniui. Geriausios šviesos pralaidumo charakteristikos buvo gautos įrašius 12 sujungtų tarpusavyje modifikacijų, atskirtų 1  $\mu\text{m}$  tarpeliu. Atstumas tarp Y atšakų buvo pasirinktas 260  $\mu\text{m}$ , o bendras ilgis buvo 5.5 mm. Šviesos intensyvumo išeinančio iš bangolaidžio pasiskirstymas pademonstruotas 21 pav.



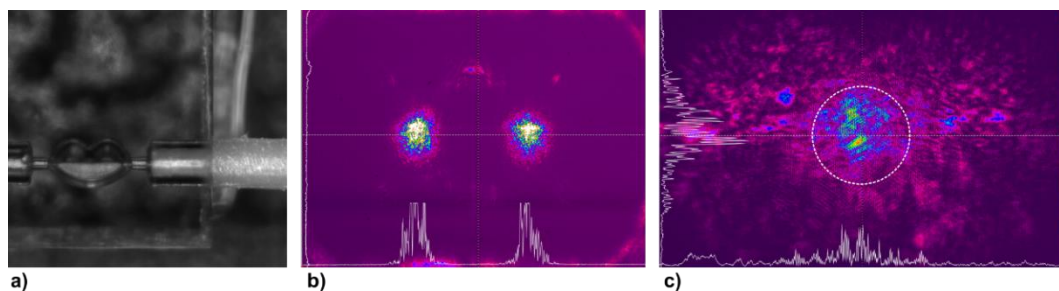
21 pav. Y formos bangolaidis įrašytas 1 mm gylyje po bandinio paviršiumi su 100 nJ impulso energija ir 0.5 mm/s greičiu. (a) Įrašyto bangolaidžio mikroskopo nuotrauka; (b) Šviesos einančios per bangolaidį CCD kameros nuotrauka; (c) Artimo lauko intensyvumo pasiskirstymas bangolaidžio išėjime.

Kadangi šviesa, išeinanti iš bangolaidžio, toliau sklisdama plinta tam tikru kampu, būtina ją sukolinuoti. Tam tikslui buvo sukurtas dvipusis asferinis lęšis pavaizduotas 22 pav. Lęšis buvo įrašytas nutolęs per židinio nuotolį nuo bangolaidžio galo. Kai besisklaidanti šviesa išeina iš bangolaidžio, iš pradžių yra kolimuojami du atskiri spinduliai, kurie toliau fokusuojami į vieną erdvės tašką (22 pav. (b)). Tokiu būdu yra gaunamas interferencinis pasiskirstymas, kuris gali būti naudojamas skysčių greičio jutiklių gamyboje. Į bangolaidį lazerio spinduliuotė yra įvedama per vienamodį šviesolaidį, priklijuotą prie įrenginio struktūros per išsėdintą terminalą.



22 pav. Trimatis dvipusio asferinio lęšio dizainas (a); Dvipusio lęšio veikimo principas (b); Pagaminto darinio mikroskopo nuotraukos (c); Išėsdinta lęšio struktūra 15 % HF tirpale per 4 valandas.(d); Išėsdintas terminalas šviesolaidžiui (e); Viso darinio bendras trajektorijų vaizdas. (f).

Mikroskystinis lęšis buvo užpildytas lūžio rodiklio kompensuojančiu skysčiu ( $n=1.73$ , Cargile). Charakterizavimas buvo atliekamas su He-Ne lazeriu, įvedant spinduliuotę į bangolaidį. Artimo lauko intensyvumo pasiskirstymas buvo registruojamas dviejuose plokštumose: lęšio galiniame paviršiuje (23 pav. (b)) ir lęšio židinio plokštumoje (23 pav. (c)), kur buvo fokusuojami du spinduliai.



23 pav. Dvipusio asferinio lęšio užpildyto lūžio rodiklio kompensuojančiu skysčiu nuotrauka (a); Artimo lauko praėjusių spindulių intensyvumo pasiskirstymas lęšio galiniame paviršiuje (b); Dviejų fokusuotų bangų intensyvumo pasiskirstymas (c).

## 6 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- 1) Pasinaudojant **FLICE** technologija femtosekundiniu lazeriu su 1030 nm bangos ilgiu galima suformuoti didelės skyros mikrokanalus lydytame kvarce su iki 140:1 ėsdinimo selektyvumu. Pavienių modifikacijų apjungimas leidžia suformuoti stačiakampio profilio ir kitus sudėtingus trimačius darinius;
- 2) Ėsdinant bandinius ultragarso vonelėje, ėsdinimo trukmė sutrumpėjo daugiau nei **3 kartus**;
- 3) Buvo nustatyta, kad, optimali impulso trukmė nanogardelių įrašymui lydytame kvarce, kai pasiekiamas didžiausias ėsdinimo selektyvumas viršija ~ **700 fs** nepriklausomai nuo impulsų čirpo parametrų;
- 4) Ėsdinimo selektyvumas, naudojant 1030 nm bangos ilgį yra ~ **20% didesnis** nei 515 nm bangos ilgiui. Ėsdinimo selektyvumas 1030 nm bangos ilgiui visiems naudojamiems įrašymo tankiams yra labai panašus, kai tuo tarpu 515 nm bangos ilgiui selektyvumas laipsniškai auga, didinant impulsų skaičių iki 2000 imp./ $\mu\text{m}$ ;
- 5) Mikrokanalams, įrašytiems 200  $\mu\text{m}$  gylyje 1030 nm atveju, ėsdinimo selektyvumas yra ~ **32 % mažesnis**, nei mikrokanalams, įrašytiems 100  $\mu\text{m}$  ir 50  $\mu\text{m}$  gyliuose. Naudojant NA=0,25 skaitinės apertūros objektyvą, nanogardelės pradeda formotis, esant didesnėms impulso energijoms ir yra silpnai orientuotos palyginus su rezultatais gautais, naudojant NA=0,55 skaitinės apertūros objektyvą. Nanogardelių periodas, esant gilesniam fokusavimui, didėja.
- 6) 1030 nm bangos ilgiui pokrypis tarp nanogardelių orientacijos (bangos vektoriaus **K**) ir poliarizacijos krypties įvairioms skenavimo kryptims gali būti iki 2°. Pokrypio kampas yra didžiausias, kai skenavimo ir poliarizacijos kryptys sudaro  $\pi/4$  kampą.
- 7) Tiesiškai poliarizuotiems lazerio impulsams, didžiausias nanogardelių pločio ir periodo pokytis gaunamas, kai skenavimo kryptis lygiagreti arba statmena elektriniam vektoriui.



- 8) Sukurtas anizotropinis šilumos difuzijos modelis, kuris atsižvelgia į sąryšį tarp karštų plazmos elektronų ir lazerio impulso elektrinio lauko, sustiprinančio šilumos difuziją elektrinio lauko kryptimi. Šis anizotropinis medžiagos kaitimas moduliuoja šviesos sugertį priklausomai nuo skenavimo krypties ir paaiškina nanogardelių pokrypio, periodo ir pločio kitimą.
- 9) 515 nm atveju, maksimalus nanogardelių pokrypis, viršijantis  $\Psi=3^\circ$  kampą, buvo išmatuotas, kai impulso energija buvo 150 nJ ( $\sim 4.7 \text{ J/cm}^2$ ), skenuojant  $\pi/2$  ar  $3\pi/4$  kampu, esant impulso trukmei  $\sim 260$  fs, o poliarizacijai statmenai  $x$  ašiai ( $\mathbf{E}_y$ ).
- 10) Išsamus nanogardelių pokrypio tyrimas, esant skirtingiems fazinės plokštelės kampams kelioms skirtingoms impulso energijoms esant 515 nm bangos ilgiui parodė pokrypio priklausomybę nuo impulso energijos. Pokrypio skirtumas buvo didžiausias, esant poliarizacijai statmenai įrašymo kryptčiai, o mažiausias kai poliarizacija lygiagreti įrašymo kryptčiai.
- 11) Buvo nustatyta, kad naudojant 515 nm bangos ilgį, impulso energijos, impulso trukmės ir impulso fronto pokrypio kombinacija gali sukelti nanogardelių orientacijos pokrypio kampus siekiančius  $\Psi=17.5^\circ$ . Didesnis nanogardelių pokrypis gaunamas ilgesnėms impulsams.
- 12) Trimačių mikrodarinių gamyboje buvo ištestuoti keli skirtingi skenavimo metodai: linijų skenavimo strategija ir kontūro skenavimo strategija. Ėsdinimo selektyvumas buvo didesnis, esant kontūro skenavimo strategijai, nes palengvino rūgšties patekimą į modifikuotą sritį.
- 13) Mikrokanalų paviršiaus šiurkštumas gaunamas minimalus  $Ra \sim 75$  nm, kai naudojama 200 nJ impulsų energija ir  $\sim 1$  mm/s skenavimo greitis. Bandinio šildymas iki  $1210^\circ\text{C}$  gali sumažinti paviršiaus šiurkštumą  $\sim 2$  kartus iki  $Ra \sim 40$  nm.
- 14) Pagamintas mikroskystinis įrenginys su lygiagrečiais išoriniais ir tūriniais kanalais gali patobulinti elipsometrinius eksperimentus. Ši mikrokanalų konfigūracija leidžia sulygiagretinti nepriklausomus adsorbcijos kinetikų matavimus ir įgalina atlikti kelis nepriklausomus eksperimentus tame pačiame jutikliniame luste.

15) Pagamintas sudėtingos formos dvipusis asferinis mikroskystinis lęšis, kuris iš vienos pusės kolimuoja šviesą ateinančią iš dviejų atskirų bangolaidžių ir paskui fokusuoja kolimuotą šviesą. Toks lęšis gali būti pritaikytas skysčių greičio matavimui realiuoju laiku pasinaudojus Doplerio principu.

### Naudotų literatūros šaltinių sąrašas

1. K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao. "Writing waveguides in glass with a femtosecond laser," *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
2. J. D. Mills, P. G. Kazansky, E. Bricchi, and J. J. Baumberg. "Embedded anisotropic microreflectors by femtosecond-laser nanomachining," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 196–198 (2002).
3. Y. Shimotsuna, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao. "Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247405 (4 pages) (2003).
4. A. Marcinkevičius and S. Juodkazis. "Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica," *Opt. Lett.* **26**, 277–279 (2001).
5. S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, and A. Y. Arai. "Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate," *Opt. Express* **13**, 4708 (2005).
6. C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. "Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica," *Opt. Lett.* **30**, 1867–1869 (2005).
7. C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, V. R. Bhardwaj, and P. B. Corkum. "Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching," *Appl. Phys. A-Materials Sci. & Process.* **84**, 47–61 (2006).
8. C. Hnatovsky, R. S. Taylor, P. P. Rajeev, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. "Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 14104 (2005).
9. M. Hermans, J. Gottmann, and F. Riedel. "Selective, laser-induced etching of fused silica at high scan-speeds using KOH," *J. Laser Micro Nanoeng.* **9**, 126–131 (2014).
10. Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, and P. Bado. "Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching," *Opt. Express* **12**, 2120 (2004).
11. R. Buividas, M. Mikutis, and S. Juodkazis. "Surface and bulk structuring

- of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances," *Prog. Quantum Electron.* **38**, 119–156 (2014).
12. M. Beresna, M. Gecevičius, P. G. Kazansky, and T. Gertus. "Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass," *Appl. Phys. Lett.* **98**, 2–4 (2011).
  13. V. R. Bhardwaj, E. Simova, P. P. Rajeev, C. Hnatovsky, R. S. Taylor, D. M. Rayner, and P. B. Corkum. "Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 57404 (2006).
  14. R. Taylor, C. Hnatovsky, and E. Simova. "Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass," *Laser Photonics Rev.* **2**, 26–46 (2008).
  15. E. G. Gamaly and A. V. Rode. "Coupling of polarisation of high frequency electric field and electronic heat conduction in laser created plasma," *Opt. Laser Technol.* **82**, 69–71 (2016).
  16. E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevski. "*Physical Kinetics*," (Pergamon, 1981).
  17. V. Stankevič, G. Račiukaitis, F. Bragheri, X. Wang, E. G. Gamaly, R. Osellame, and S. Juodkasis. "Laser printed nano-gratings: orientation and period peculiarities," *Sci. Rep.* **7**, 39989 (2017).
  18. S. Rekštytė, T. Jonavičius, D. Gailevičius, M. Malinauskas, V. Mizeikis, E. G. Gamaly, and S. Juodkasis. "Nanoscale Precision of 3D Polymerization via Polarization Control," *Adv. Opt. Mater.* **4**, 1209–1214 (2016).

## Summary

This dissertation focuses on the investigation of the etching selectivity in bulk fused silica modified with ultrashort laser pulses and fabrication of the complex 3D microfluidic devices. Here, the combination of a few topics is presented. The femtosecond laser-induced chemical etching technique (FLICE) was used for microchannels inscription in bulk fused silica. The broad range of the highly focused femtosecond pulses parameters was investigated for optimising the microchannels etching rate. It was demonstrated that the optimal etching conditions were achieved for the channels fabricated with the multipulse irradiation and  $\sim 700$  fs pulse duration. Nanogratings inscribed with the tightly focused pulses of the 1030 nm wavelength showed  $\sim 20\%$  better etching performance comparing to the 515 nm wavelength pulses. The etching selectivity was induced due to the volume nanostructures that were oriented perpendicularly to the laser beam polarisation. The nature of the nanogratings is not completely understood thus this phenomenon is under debate. By investigating the morphology of such nanogratings with the SEM microscope, it has been observed that the orientation of the nanogratings was slightly tilted with respect to the scan direction. This remark followed the discovery of the new phenomenon that demonstrated the nanogratings tilt dependence on the different scanning directions when laser polarisation was kept constant. The phenomenon was investigated under the different laser radiation parameters, and a theoretical model was proposed. It was demonstrated enhanced etching of the structures fabricated with the contour scanning method in combination with the linear or circular polarisation which also followed the minimised surface roughness ( $R_a \sim 75$  nm) of the microchannels fabricated with the optimal 200 nJ pulse energy and  $\sim 1$  mm/s scanning speed. The practical applications of the FLICE technique were demonstrated by fabricating three different 3D microfluidic devices for fluid pumping, microchannels for ellipsometric application and challenging double-sided aspheric microfluidic lens for light focusing from the Y-shaped waveguide.

## Trumpos žinios apie doktorantą

**Vardas Pavardė** Valdemar Stankevič  
**Gimimo data** 1987 m. lapkričio 10 d.  
**Gimimo vieta** Vilnius, Lietuva  
**El. Paštas** [valdemar.stankevic@ftmc.lt](mailto:valdemar.stankevic@ftmc.lt)

### Išsilavinimas

**1994 - 2006** Rūdiškių gimnazija  
**2006 - 2010** Vilniaus universiteto Fizikos fakultetas, *bakalauro studijos*  
**2010 - 2012** Vilniaus universiteto Fizikos fakultete, *magistro studijos*  
**2012 - 2017** Fizinių ir technologijos mokslų centras, Lazerinių technologijų skyrius, *doktorantūra*

### Stażuotės

2015.09 - 2015.10 Mokslinė praktika Milano politechnikos institute, Italijoje.

**Apdovanojimai** 2016 m. LAMP konferencijos apdovanojimas už geriausią studentų žodinį pranešimą „Orientation Instabilities of Nanogratings in Fused Silica“

### Darbo patirtis

2017.3 – dabar UAB ELAS, *Gamybos padalinio vadovas*

2012 - 2017.3 UAB ELAS, *inžinierius*

2016.10 - dabar Fizinių ir technologijos mokslų centras, *jaunesnysis mokslo darbuotojas*

**Publikacijos** 4 straipsniai (visi įtraukti į ISI duomenų bazę) ir 12 pranešimų konferencijose