



**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**LAZERINIŲ TYRIMŲ CENTRAS**

Saulius Vaisiūnas

**ŠVIESAI JAUTRIŲ POLIMERŲ PIRMTAKŲ**  
**FOTOMODIFIKACIJOS IR OPTINIO ATSPARUMO**  
**TYRIMAS PLAČIAME BANGOS ILGIŲ RUOŽE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – LAZERINĖ FIZIKA IR OPTINĖS TECHNOLOGIJOS)

Studentas:

Saulius Vaisiūnas

Leista ginti

2018 - 05 - 18

Darbo vadovas:

prof. dr. Roaldas Gadonas

Recenzentas

dr. Mangirdas Malinauskas

Centro direktorius:

prof. dr. Roaldas Gadonas

Vilnius, 2018

# Turinys

Ivadas .....	3
1. Tiesioginio lazerinio rašymo technologija .....	4
1.1 Pagrindiniai TLR eksperimento principai .....	4
1.2 TLR taikymai .....	4
1.3 Fotopolimerizacijos reakcija ir polimerinės medžiagos.....	6
1.4 Polimerizacijos ir pažeidimo slenksčiai polimerų pirmtakuose .....	8
2. Fotopolimerizacijos mechanizmai .....	10
2.1 Vienfotonės sugerties sąlygota polimerizacija .....	10
2.2 Dvifotonės sugerties sąlygota polimerizacija .....	11
2.3 Daugiafotonės sugerties sąlygota polimerizacija .....	13
3. Skaidrių medžiagų apdirbimas lazeriu .....	15
3.1 Dvifotonė sugertis .....	15
3.3 Trifotonė ir aukštesnių eilių sugertis .....	16
3.5 Fotonų sugerties mechanizmų tarpusavio sąveika .....	18
4. Z – scan eksperimentas .....	19
4.1 Z – scan uždaros apertūros eksperimentas .....	19
4.2 Z – scan atviros apertūros eksperimentas.....	20
4.3 Teorinis netiesinės sugerties interpretavimas .....	22
5. Tyrimo metodai .....	24
5.1 Eksperimento įranga.....	24
5.2 Optinė parametrinė generacija .....	28
5.3 Z – scan eksperimento metodika.....	28
5.4 Matavimų eiga .....	29
5.5 Bandinys ir bandinio paruošimas .....	30
5.6 Matavimų tikslumas.....	30
6. Rezultatai ir jų aptarimas.....	32
6.1 Lazerinės sistemos paruošimas .....	32
6.2 Polimerizacijos ir pažeidimo slenksčiai.....	32
6.3 Naudojamos z – scan metodikos patikrinimas.....	37
6.4 Vienfotonės sugerties spektras .....	37
6.5 Z – scan atviros apertūros metodas .....	39
6.6 Z – scan uždaros apertūros metodas .....	42
6.7 Rezultatų apibendrinimas .....	44
Išvados.....	46
Literatūros sąrašas.....	47

## **Įvadas**

Polimerizacijos reakcija nuo seno žinoma chemijoje, tačiau tik XX a. 10 deš. ji pasibeldė ir į lazerinės fizikos duris. Todėl šis vyksmas pavadintas polimerizacija. Atlikta daugybė naujų tyrimų, kuriuose bandoma išsiaiškinti kaip, kokiomis sąlygomis ir dėl kokių priežasčių polimerizacija vyksta. Ne kartą užsimenama ir apie patį šios reakcijos mechanizmą. Bandoma nustatyti kokie parametrai jį lemia. Tiksliau įvardijami keli su fotonų sugertimi polimerizacijos metu susiję procesai: vienfotonė, dvifotonė ir trifotonė sugertis. Tačiau ne visi mechanizmai, kuriuos apibūdina šios sąvokos, yra iki galo aiškūs. Todėl keliamas uždavinys, nustatyti polimerizacijos reakcijos metu veikiančius mechanizmus formuojant raiško tiltus, o gautus darinius apdorojant optiniu mikroskopu.

Autoriaus atlikti tyrimai pateikė išsamius rezultatus, kurie parodė įvairių mechanizmų dominavimą skirtingose bangos ilgių srityse. Tačiau nėra iki galo aišku kokie tai mechanizmai ir kokiose ribose jie veikia. Svarbu ne tik apibrėžti ribas, bet ir įvertinti šių mechanizmų efektyvumą, ypač bangos ilgių srityse kuriose atsiranda mišri mechanizmų sąveika. Keliamas uždavinys, apibrėžti polimerizacijos reakcijos metu veikiančių mechanizmų ribas bangos ilgio atžvilgiu naudojant z – scan metodą.

Nepaisant teorinio polimerizacijos metu veikinačio mechanizmo aprašymo trūkumo tiesioginio lazerinio rašymo technologija (TLR) kartu su daugiafotonės polimerizacijos metodika tapo populiarūs ne tik mokslo, bet ir verslo įmonių traukos objektu. Proveržis pasiektas naudojant šviesai jautrius polimerų pirmtakus, kuriuose žadinant lazerio spinduliuote vyksta polimerizacijos reakcija. Manoma, jog šiose medžiagose efektyviai sužadinti polimerizaciją galima tik naudojant fotoiniciantorius. Todėl tokie sensibilizuoti junginiai yra plačiai naudojami. Tačiau šios šviesai jautrios medžiagos turi ir keletą neigiamų savybių. Privaloma apsauga nuo tiesioginės šviesos, o svarbiausia, jog tai yra dažnai toksiniai cheminiai junginiai, kurie stipriai apriboja jų taikymą organinėse sistemose. Todėl keliamas uždavinys įrodyti, jog polimerizacijos reakcija gali efektyviai vykti nenaudojant fotoiniciantorius.

Kalbant apie fizikinį polimerizacijos mechanizmą, kurio metu spinduliuotės fotonai perduoda savo energiją medžiagai, dažniausiai įrašymui naudojami tik pagrindiniai femtosekundinių lazerių bangos ilgiai 515 nm [51], 800 nm [20], 1030 nm [20]. Tačiau praktiškai neatlikta tyrimų, kuriuose būtų nuosekliai varijuojama lazerio spinduliuotės bangos ilgio vertėmis. Todėl pagrindinė problema yra ta, kad vis dar nėra išsamiai aprašyta šviesai jautrių polimerų pirmtakų sąveika su skirtingo bangos ilgio lazerio spinduliuote.

**Darbo tikslas yra nustatyti ir analizuoti fotonų energijos perdavimo medžiagai mechanizmus, veikiančius polimerizacijos reakcijos metu plačiame 375 – 975 nm bangos ilgių intervale.**

## **1. Tiesioginio lazerinio rašymo technologija**

### **1.1 Pagrindiniai TLR eksperimento principai**

Dėl savo paprastumo TLR technologija yra nesunkiai pritaikoma įvairiose mokslo srityse. Ji įgyvendinama keliais etapais:

- 1) Parenkamos ir paruošiamos medžiagos su tinkamomis optinėmis savybės. Dažniausiai medžiagos termiškai apdorojamos nedidesnėje nei 110 °C temperatūroje.
- 2) Pasirenkamas lazeris, kurio spinduliuotė bus naudojama darinių įrašymui. Praktiškai visuose tyrimuose naudojami femtosekundžių trukmės lazeriai bei pakankamai aukštas kilomegahercų eilės dažnis
- 3) Pasirenkama ir suderinama optinė TLR sistema.
- 4) Atliekamas pluošto formavimas. Pavyzdžiui, pluoštas išplečiamas ar suspaudžiamas siekiant maksimaliai užpildyti mikroskopo objektyvo įėjimo apertūrą naudojant optinį teleskopą ar mikroskopą.
- 5) Pluoštas, patekęs į mikroskopo objektyvą, yra fokusuojamas fotojautrios medžiagos tūryje.
- 6) Pluošto sąsmaukoje, kur intensyvumas siekia TW/cm<sup>2</sup> eilę, vyksta polimerizacijos reakcija (žr. 2 skyrių). Formuojamas vokselis - mažiausias tūrio elementas, kurį galima polimerizuoti sufokusuotu lazerio pluoštu.
- 7) Keičiant bandinio ar pluošto sąsmaukos padėtį x, y arba z koordinatės atžvilgiu suformuojama polimerizuota 3D, 2D ar 1D struktūra, kuri yra ryškinama tirpinant nesupolimerizuotą medžiagą.

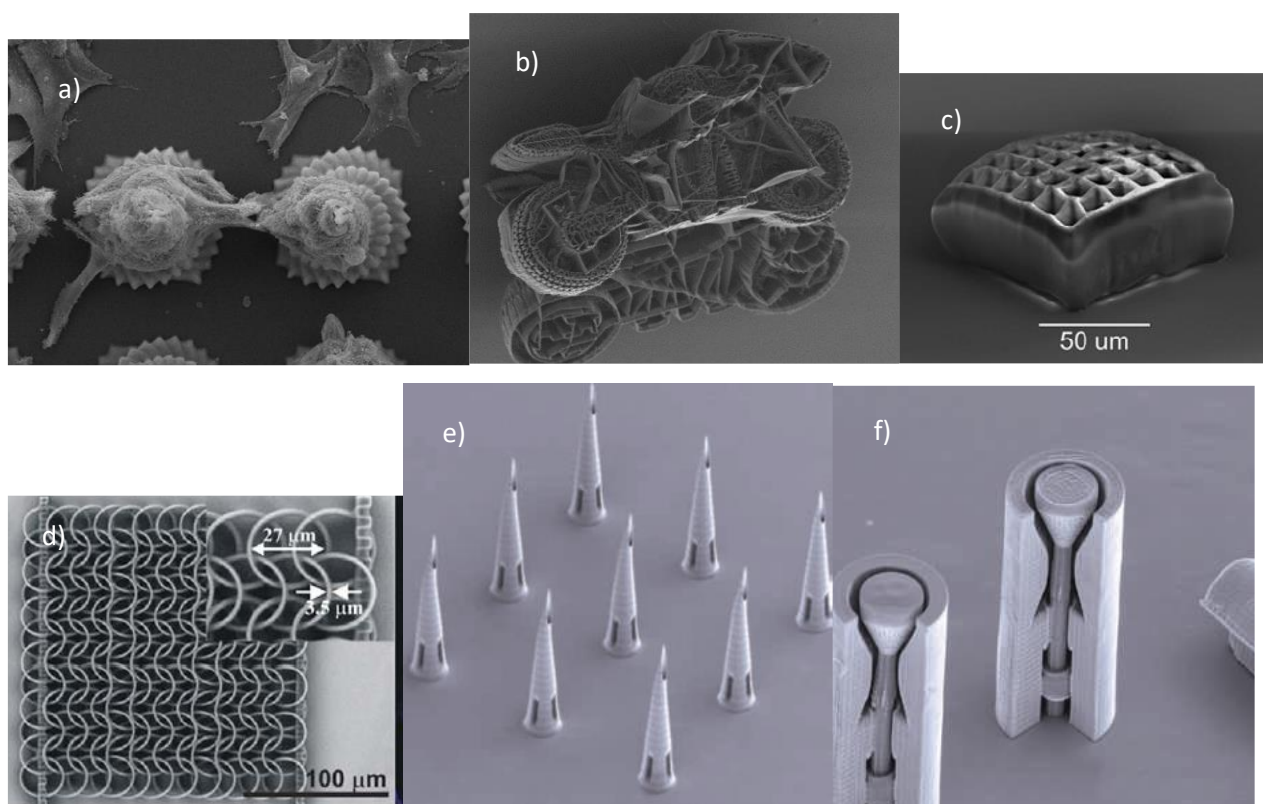
Vykti polimerizacijos reakcijai būtina spinduliuotės aštraus fokusavimo sąlyga siekiant mažų vokselio matmenų bei didelės raiškos. Tačiau literatūroje aštraus fokusavimo apibrėžimas skiriasi. Vienu atveju  $NA > 0,5$ , kitu atveju  $NA > 1$ . Didėjant skaitinei apertūrai vokselio forma artėja į sferos. Priešingu atveju sfera siaurėja išilgai optinės ašies (kitose koordinatėse plečiasi) [1]. Paties lazerio pluošto frontas sąsmaukoje įgauna elipsoido formą, kuri dažniausiai orientuojama išilgai z ašies (išilgai pluošto).

### **1.2 TLR taikymai**

Pagrindinis TLR objektas mikro- ir nanodarinių formavimas. Dėl savo universalumo ir ypatingo tikslumo technologija yra plačiai naudojama įvairiose gyvenimo srityse. Ir tik prasidėjus pirmiesiems tyrimams ši mokslo šaka buvo pritaikyta komerciniams tikslams. Daugiausiai dėl savo išskirtinai didelės skyros ši technologija pralenkia tokius metodus kaip netiesioginis kampinis nusodinimas, mikro- ir stereolitografija ar 3D spausdintuvai, o tokios pažangios technologijos kaip fokusuotų elektronų ar jonų pluošto litografija neprilygsta dvifotonei polimerizacijai dėl galimybės formuoti tik 1D ir 2D darinius [2].

Vienas iš pagrindinių TLR technologijos privalumų yra formuojamų darinių įvairovė. Praktiškai nėra formos ir sudėtingumo apribojimų, o matmenys gali kisti nuo centimetrų iki nanometrų eilės. Šiuos darinius galima skirstyti pagal jų panaudojimo sritis:

1. Mikrooptika (mikrolešiai, mikroveidrodžiai, filtrai ir kt. mažų matmenų optiniai elementai);
2. Medicina (adatos, implantai (pasišalina iš organizmo ir yra biologiškai suderinami));
3. Biologija (struktūros ląstelių dauginimuisi);
4. Mikro- ir nanomechanika (mikroelektronika, krumpliaračiai, pavaros, kitos tarpusavyje paslankios dalys, nanorobotai, šablonai);
5. Skysčių dinamika (mechanizmai, detalės skirtos skysčių tekėjimo reguliavimui, spausdintuvai, kuro purkštukai, vožtuvai ar kiti dozuojantys prietaisai).



1 pav. Įvairūs mikro- ir nanodariniai suformuoti TLR technologijos pagalba. Čia a) kriauklės formos darinys [3], b) sudėtingas motociklo modelis [4], c) fotoninis kristalas [5], d) žiedų struktūra „žiedmarškė“ [1], e) transderminiai švirkštai [6], f) vožtuvai skysčių tekėjimui reguliuoti.

Dėl savo darinių tikslumo ir praktiškai neapribotos darinių formos TLR technologija ateityje leis pakeisti puslaidininkius elementus ir jų sistemas įvairiuose elektriniuose prietaisuose, atlikti operacijas ir procedūras, kurioms reikia ypatingai mažų, bet tvirtų įrankių. Taip pat suformuoti tinkamas struktūras, kuriose galėtų daugintis ląstelės ir mikroorganizmai [8], ir kartu ilginiui paskatinti tolesnį mokslo vystymąsi.

Galima išskirti pagrindinius TLR technologijos privalumus:

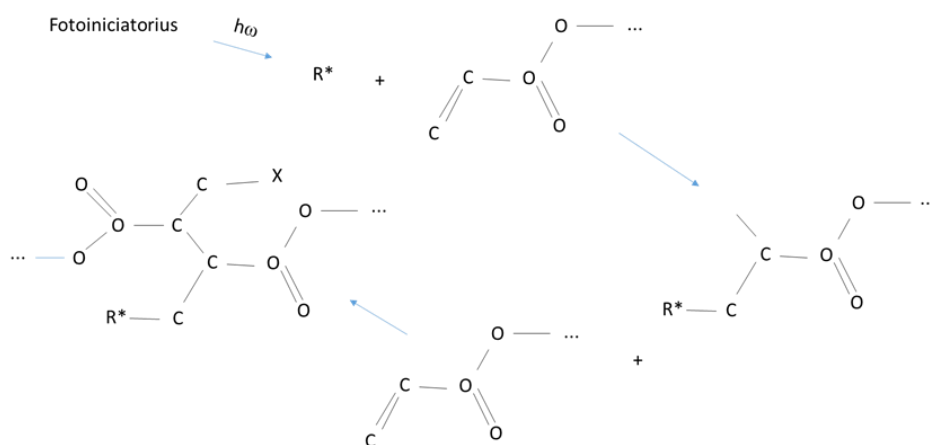
1. Galimybė formuoti nanomatmenų eilės ir didesnius 3D darinius be formos apribojimų.
2. Darinių matmenys artimi slinduliuotės bangos ilgiui.
3. Galimybė formuoti skirtingų savybių (lūžio rodiklio ir kt.) darinius.
4. Galimybė taikyti biologiškai sutaikomiems polimerams.

Nepaisant šių privalumų iškyla papildomų problemų, kai norima formuoti nanomatmenų darinius. Todėl pagrindinis šios mokslo srities tyrimų tikslas yra sukurti kuo paprastesnį ir spartesnį darinių pagaminimo būdą bei pasiekti minimalų mažiausio polimerizuojamo taško dydį.

### 1.3 Fotopolimerizacijos reakcija ir polimerinės medžiagos

Fotopolimerizacija – tai cheminė reakcija, kurios metu paveikus šviesai jautrią medžiagą šviesa mažesnės molekulės monomerai jungiasi į didesnes molekules - polimerus. Monomerai yra po potencialiai tinkamai šiai reakcijai dėl dvigubų anglies ryšių. Tam, kad monomerų molekulės galėtų jungtis į didesnes molekules, būtina intensyvi lazerio šviesa. Taip pat šiai reakcijai paspartinti naudojamas šviesai jautrus fotoiniciatorius, tad tokiu būdu paruošti bandiniai turi būti saugomi nuo baltos šviesos poveikio. Lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos metu vyksta keletas reiškinų.

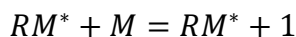
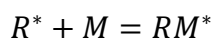
Iniciatoriui sugeriant šviesos energijos kvantus, iniciatoriaus dalelės virsta aktyviais ir reakcingais radikalais, kurie jungiasi su monomero molekulėmis. Radikalai pasižymi difuzijos savybe [10], todėl teoriškai fotopolimerizacijai vykti užtenka vieno energijos kvanto [11], kuris sukelia grandininį daugybės monomerų jungimąsi.



2 pav. Polimerizacijos reakcijos schema.

Radikalui reaguojant su monomero molekule, dvigubas anglies ryšys virsta viengubu, ir tai paverčia pačią molekulę radikalą (2 pav.) Naujai susiformavęs radikalas – molekulė – jungiasi su kita molekule, suformuodamas naują radikalą. Šis radikalų formavimosi procesas trunka iki tol, kol

susijungia du laisvieji radikalai ir molekulėje nebelineka nesuporuotų elektronų [4]. Tokių cheminių grandinių šakojimąsi galime aprašyti [11]:

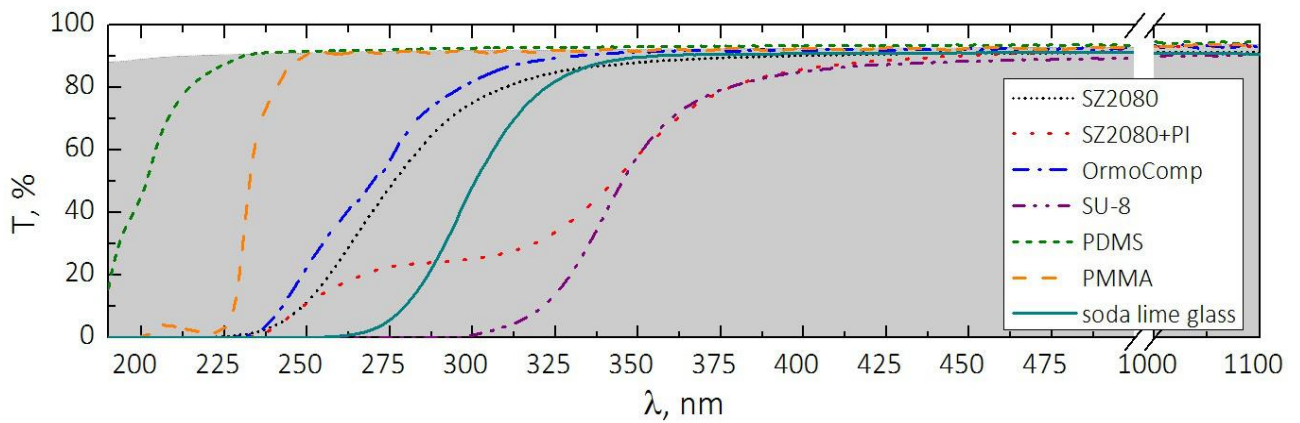


Čia  $In$  – iniciatorius,  $h\omega$  – fotono energija,  $M$  – monomeras,  $R^*$  - radikalas,  $RM^*$ ,  $RM^* + 1, \dots$  – molekulės–radikalai, kurie turi vieną nesuporuotą anglies elektroną,  $P$  – polimeras.

Per praėjusį dešimtmetį naudojant dvifotonės polimerizacijos technologija atlikta daug tyrimų, susijusių su polimerinių medžiagų ir fotoiniciatorių panaudojimu [12]. Išskiriamos dvi pagrindinės polimerų grupės pagal reakcijos pobūdį [11]:

- Neigiami fotojautrūs polimerų pirmtakai – pagrindinė jų savybė yra anglies ryšių susidarymas (ang. crosslinking) veikiant intensyviai spinduliuotei.
- Teigiami fotojautrūs polimerų pirmtakai – pasižymi atvirkščiu procesu. Paveikus polimerą intensyvia spinduliuote anglies grandinės sutrūkinėja.

Pagal cheminę sudėtį polimerai taip pat skirstomi į tokias grupes: įvairūs akrilatai (akrilo rūgšties druskos ir esteriai), epoksidinės dervos (novaloc, apliphatic) ir organiniai - neorganiniai (biologiškai tolerantiški arba ne) hibridai (Ormosil, Ormocer) [5]. 3 paveiksle pateikiama įvairių polimerų vienifotonės spinduliuotės pralaidumo spektrai. Puikus neigiamo polimero pavyzdys, tai – šiame darbe naudojamas modifikuotas SZ (cirkonio silicio) polimero pirmtakas, sukurtas FORTH (Founation for Research and technology Hellas). Jis priklauso Ormocer polimerų klasei, kuri pasirinkta [13] dėl temperatūrinio, cheminio ir optinio stabilumo, taip pat dėl lengvo cheminio formavimo, galimybės naudoti organinėse terpėse (galimybė auginti mikroorganizmus ar implantuoti žmogaus viduje).



3 pav. Skirtingų polimerų ir jų mišinių su fotoiniciatoriais pralaidumo spektrai [14].

Pastaraisiais dešimtmečiais keletas tyrimų grupių pradėjo tyrimus su naujo tipo medžiagų technologija [15]. Jos esmė yra pradinio monomero legiravimas įvairiomis medžiagomis. Į pagrindinį monomerą įterpant nanodaleles, kitus polimerus ir kitas medžiagas galima pagerinti medžiagos polimerizavimo savybes, o taip pat formuoti darinius pasižyminčius ypatingomis cheminėmis, biologinėmis, optinėmis ar elektromagnetinėmis savybėmis [16]. Pavyzdžiui, slenkstinė polimerizacijos energijos vertė gali būti keičiama keičiant dujinės sudėties medžiagomis.

#### 1.4 Polimerizacijos ir pažeidimo slenksčiai polimerų pirmtakuose

Populiarios medžiagos, tokios kaip stiklai, naudojant lazerio spinduliuotę gali pakeisti savo savybes keliais būdais. Pakeisti lūžio rodiklį, kai medžiaga yra išlydoma ir atvėsinama, suformuoti gardeles ar dvejetainį lūžio rodiklį, ertmes, kuriose dėl didelio slėgio medžiaga išstumama į šoną dėl sąsmaukos taške susidariusios smūginės bangos. Šie procesai atitinkamai pasireiškia palaipsniui didinant lazerio spinduliuotės intensyvumą. Kuris būdas dominuos priklauso nuo lazerio spinduliuotės bei pačios medžiagos parametrų. Kiek kitokie pažeidimo ir medžiagos modifikacijos mechanizmai veikia polimerų pirmtakuose polimerizacijos reakcijos metu.

Polimerizacijos slenkstis apibūdinamas kaip mažiausia energijos ar galios vertė, kuriai veikiant į tam tikrą bandinio sritį, fiksuotą laiką, ta sritis jau yra polimerizuojama. Šio parametro nustatymas įgyvendintas gausybėje tyrimų, kartu pastebint ir tam tikrus dėsningumus. Vienas iš tokių tyrimų rodo polimerizacijos slenkščio priklausomybę nuo ekspozicijos trukmės [17]. Teigiama, jog esant ilgesnei ekspozicijos trukmei (10 ms) nusistovi pastovi slenkščio vertė, išskyrus vienotonės sugerties atveju. Pati vertė labai priklauso nuo pasirinktos medžiagos, taip pat nuo deguonies kiekio medžiagoje. Neseniai vokiečių mokslininkų grupės atliktas polimerizacijos slenkščių tyrimas [18] su keturiomis skirtingomis medžiagomis, varijuojant lazerio spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnį intervale nuo 1kHz iki 80 MHz ties 800 nm bangos ilgiu ir 150 fs impulso trukme. Autoriai pateikė išsamius rezultatus, kurie suteikė galimybę palyginti slenkstinių galios verčių kitimą varijuojant spinduliuotės



impulsų pasikartojimo dažnio bei bangos ilgio (šio magistrantūros darbo rezultatai) parametrais. Kitas tyrimas [19] atskleidė, jog netiesinės sugerties metu (515 nm) gryno polimero polimerizacijos slenkstis gali būti dešimt kartų didesnis už to paties polimero ir fotoinicatoriaus mišinį.

Pažeidimo slenkstis apibūdinamas kaip mažiausia energijos ar galios vertė, kuriai veikiant į tam tikrą bandinio sritį, ta sritis jau yra pažeidžiama. Pažeidimo metu stebimi paveiktos srities patamsėjimai ir mikrospogimai. Šie dariniai susiformuoja kai dėl didelio slėgio susidariusi smūginė banga išmuša medžiagą į šonus palikdama tuščia ertmę ir sukietėjusius kraštus ar apvaskalą.

Atskirais atvejais, kai impulso energija tampa didesnė už pažeidimo slenksčio vertę, daugiafotonės sugerties lygis pasiveja griūtinės jonizacijos lygį ir įvyksta optinis pažeidimas. O visa likusi impulso dalis sąveikauja su plazma, taip sukeldama mikrospogimus.

Atliekant tyrimus su dielektrikais [20] nustatyta, jog pramušimo slenkstis priklauso nuo kritinio plazmos tankio (jonizacijos lygio), o šis priklauso nuo bangos ilgio (polimerizacijos metu taip pat susidaro elektronų plazma). Tiriant KDP kristalo pažeidimo slenkstį [22] nustatyta, kad didinant fotonų energijos tankį (mažėjant bangos ilgiui) pažeidimo slenksčio vertė mažėja. Dėl panašios KDP bei polimerų pirmtakų cheminės sudėties pastarieji gali pasižymėti atsikartojančiomis savybėmis [23]. Siekiant tai patikrinti, matuota lydyto silicio ir kalcio fluorida pažeidimo slenksčiai ties 1053 nm ir 526 nm bangos ilgiais. [24]. Tyrimo metu impulso trukmė keičiama 270 ps -1ns intervale. Optinio pažeidimo slenkstinės energijos vertės krenta mažėjant spinduliuotės impulso ilgiui. Ties 0,1 - 20 ps ši tendencija yra ne tokia aktyvi, nes pasikeičia pažeidimo morfologija dėl plazmos atsiradimo bei paviršiaus abliacijos. Jei impulso trukmė yra mažesnė už 30 fs, daugiafotonė jonizacija pati sukuria kritinį elektronų tankį (optinį pažeidimą).

## 2. Fotopolimerizacijos mechanizmai

Pirmą kartą fotopolimerizacija, sąlygota dviejų fotonų sugerties, praktiškai išbandyta mikrodarinių formavime fotojautriuose polimerų pirmtakuose japonų mokslininkų S. Maruo, O. Nakamura ir S. Kawata (1997) [4]. Laikui bėgant atsirado aibė 1.2 skyriuje minėtų taikymų. O fotonų sugerties sąlygotos polimerizacijos reakcijos taikymas tapo nesudėtingas ir suprantamas, tačiau tikrieji mechanizmai, išsamiai aprašantys lazerio spinduliuotės ir medžiagos (polimero pirmtako) sąveiką vis dar yra diskusijų objektas.

### 2.1 Vienfotonės sugerties sąlygota polimerizacija

Dažniausiai vienfotonės sugerties metu aktyvūs radikalai bandinyje yra sukuriama apšviečiant medžiagą tradiciniais šviesos šaltiniais (UV lempomis) [16]. Tačiau polimerizacijos metu tiesinės sugerties procesui vykti reikalinga didelė fotonų energija, todėl trumpų impulsų ( $< 200$  fs) bei UV bangos ilgio lazerio spinduliuotė yra tam tinkama. Kartu su vienfotone sugertimi neišvengiamai pasireiškia šiluminis efektas dėl to, kad ne visi fotonai inicijuoja polimerinių jungčių formavimąsi. Todėl sugeriant dalį fotonų gardelės temperatūra pakyla. Pavyzdžiui, naudojant 532 nm pastovios veikos lazerį, tūrio, į kurį sufokusuota lazerio spinduliuotė, temperatūra pakyla iki  $100^{\circ}\text{C}$  ir nusistovi išlaikant tuos pačius spinduliuotės parametrus [25].

Nėra daug eksperimentų, kurie bandytų aprašyti vienfotonės sugerties sąlygotos polimerizacijos mechanizmą. Vienoje iš nedaugelio lietuvių mokslininkų publikacijų [26] yra pabrėžiama, jog tiesinė sugertis polimerų pirmtakuose vyksta esant aukštesniems nei 0,5 MHz impulsų pasikartojimo dažniams. Papildant šį tyrimą, užfiksuota keletas numanomų tiesinės sugerties sąlygotos polimerizacijos atvejų [5] ir [2]. Tuo tarpu kitame straipsnyje [18] minima, jog panašiomis sąlygomis tiriant eilę polimerinių darinių, vienfotonė sugertis polimerizacijos metu nepastebėta. Tačiau to paties tyrimo rezultatai parodė, jog polimerizacija vyksta dėl griūtinės jonizacijos. Neilgai trukus bandyta paneigti griūtinės jonizacijos idėją [18].

Vis dėlto kita mokslo publikacija [26] patvirtino, jog esant aukštomis dažnių vertėms pasireiškia terminiai reiškiniai, sukelti griūtinės jonizacijos, todėl šiuo atžvilgiu vienfotonis ir griūtinis mechanizmai yra neatskiriami. Tačiau teigiama, jog griūtinis mechanizmas turėtų būti netiesinis. Šis neatitikimas aiškinamas kaip šilumos difuzijos pasekmė. Dėl šilumos difuzijos, kuri pasireiškia galimai greičiau už lazerinio įrašymo greitį, dar nepaveikti lazerio šviesos taškai jau yra paveikti šilumos. Tačiau dėl didelės energijos dėl griūtinės jonizacijos polimerizacijos metu gali susidaryti artima dielektrikų pramušimui spinduliuotė. Griūtinės jonizacijos metu sugeneruotų fotonų tankis yra didesnis nei netiesinės sugerties. Todėl tai galimai pasako apie artimesnę griūtinio ir tiesinio polimerizacijos mechanizmų ryšį. [27].

## 2.2 Dvifotonės sugerties sąlygota polimerizacija

Lyginant su vienifotonės sugerties sąlygota polimerizacija, dvifotonės sugerties sąlygota polimerizacija turi keletą svarbių pranašumų [2]:

- Vienifotonės sugerties sąlygota polimerizacija gali būti vykdoma tik sluoksnis po sluoksnio, nes vieno fotono sugertis vyksta visame spinduliuotės sąveikos su medžiaga tūryje [28]. Todėl įrašymo laisvės laipsnis yra apribotas iki 2D, tuo tarpu dvifotonės polimerizacijos atveju laisvės laipsnis nėra apribotas bet kurioje tūrio vietoje.
- Dėl deguonies, esančio aplinkoje, bandinio paviršiuje radikalai yra gesinami žadinant polimerizaciją vienifotone sugertimi. Dvifotonės sugertiems sąlygotos polimerizacijos atveju šio efekto galima išvengti vykdant polimerizaciją ne medžiagos paviršiuje, o pasirinktame gylyje.
- Dvifotonės sugerties atveju galima pasiekti mažesnius polimerizuojamo taško matmenis.

Dviejų fotonų sugerties sąlygota polimerizacija vyksta tik intensyvios ( $> 10 \text{ GW/cm}^2$ ) lazerio spinduliuotės aplinkoje, kai atomas ar molekulė spontaniškai sugeria du fotonus per vieną kvantinį įvykį. Tam pasiekti naudojami trumpų impulsų ( $< 200 \text{ fs}$ ) lazeriai, o spinduliuotė yra sufokusuojama monomero tūrio elemente. Reakcijos metu paveiktas tūrio elementas tampa kietas. Ir dėl polimero kietėjimo pasikeičia medžiagos lūžio rodiklis nuo 1,541 iki 1,554 (0,8%) [15]. Dauguma monomerų ir polimerų yra pralaidūs infraraudonosios srities šviesai, o dviejų fotonų sugertis atsiranda tik ten, kur šviesos intensyvumas yra didžiausias, todėl galima sukelti polimerizaciją gilesnėse bandinio srityse, paveikiant tik labai mažą tūrio elementą [16]. Mažiausias sufokusuoto taško spindulys nustatomas:

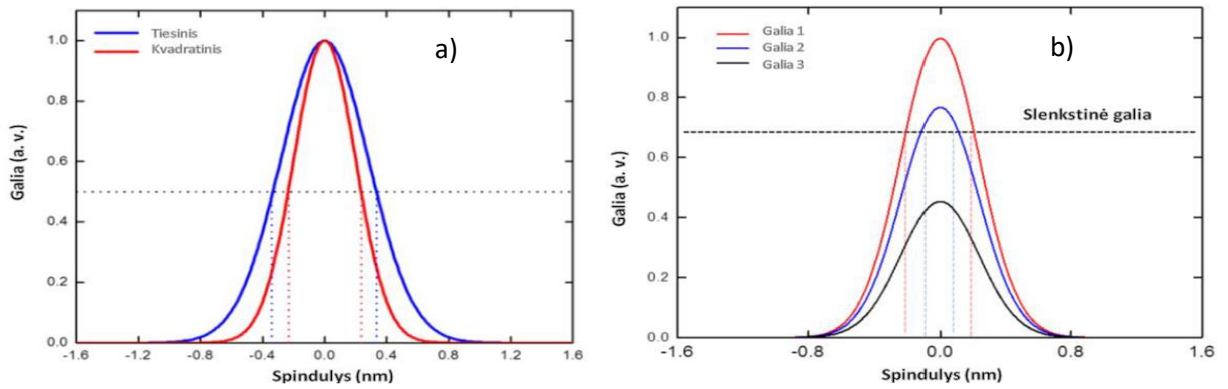
$$r = \frac{0,61\lambda}{NA}, \text{ čia } NA = n \sin \theta \quad (1)$$

kur  $n$  – terpės lūžio rodiklis,  $\theta$  – lazerio pluošto skėsties kampas,  $\lambda$  – bangos ilgis.

Galima pastebėti, jog kuo didesnės skaitinės apertūros mikroskopo objektyvas naudojamas, tuo didesniu kampu fokusuojamas lazerio pluoštas, o kartu ir sumažinamas atstumas, kuriuo sklinda pluoštas nuo objektyvo iki bandinio. Jei  $NA > 1$ , siekiant sumažinti tarp objektyvo ir bandinio ore susidarancius aberacinius pluošto iškraipymus, tarpas užpildomas imersine alyva. Tokiu būdu mažiausias pluošto skersmuo nuo Gauso smailės iki amplitudės ties  $1/e$  intensyvumo verte yra apribojamas skaitinės apertūros ir bangos ilgio [29]:

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{n^2 - NA^2} \quad (2)$$

Kadangi dvifotonės sugerties koeficientas priklauso nuo lazerio pluošto intensyvumo antruoju laipsniu, todėl praktikoje pluošto skersmuo yra  $\sqrt{2}$  karto mažesnis nei vienfotonės sugerties atveju. (4 pav. a)). Dvifotonės polimerizacijos reakcijai vykti būtina tam tikras slenkstinis spinduliuotės intensyvumas. Nepaisant spinduliuotės parametrų slenkstinį intensyvumą lemia ir deguonies kiekis bandinyje. Deguonis stabdo fotoinicatoriaus radikalų susidarymą. Tai ne tik trukdo, bet ir galima panaudoti kaip privalumą darinių formavime dvifotonės polimerizacijos metu. Keičiant deguonies koncentraciją galima parinkti slenkstinę galios vertę, taip maksimaliai sumažinant smailės matmenis (4 pav. b)). Šiuo atveju kraštinės Gauso pluošto zonos neturi pakankamai galios polimerizuoti medžiagą. Ir tik centrinė dalis viršija slenkstinę reakcijos galią. Taip galima sukurti aukštos skyros darinius.



4 pav. Gauso pluošto klasikinis (tiesinis) bei kvadratinis skirstiniai (a)) ir pluošto smailinės galios bei slenkstinės galios įtaka pluošto smailės pločiui (b)) [29].

Vykstant netiesinei sugeriai sufokusuotos spinduliuotės paveiktos srities (vokselio) skersmuo  $D$  ir ilgis (gylis)  $L$  aprašomi formulėmis [29]:

$$D(r) = \omega_0 \sqrt{\ln \left( \frac{I(r)}{I_{sl}} \right)} \quad (3)$$

$$L(z) = 2z_R \sqrt{\left( \frac{I(r)}{I_{sl}} \right)^{1/2} - 1} \quad (4)$$

$$z_R = \frac{\pi n \omega_0}{\lambda} \quad (5)$$

Čia  $I(r, z)$  – pluošto intensyvumas atitinkamoje koordinatėje,  $I_{sl}$  - slenkstinė polimerizacijos vertė,  $z_R$  - Reilėjaus ilgis – atstumas nuo pluošto sąsmaukos iki pluošto plokštumos, kurioje skersmuo padidėja  $\sqrt{2}$  karto. Kuo arčiau yra lazerio pluošto Gausinio pasiskirstymo smailė prie slenkstinės galios vertės, tuo mažesni vokselio matmenys gaunami.

Kaip jau minėta, fotonų sugertis medžiagoje priklauso ne tik nuo sugerto energijos kiekio, bet ir kaip šis energijos kiekis pasiskirsto [12]. Teigiama, jog galimi du mechanizmai:

- 1) medžiagos difuzija (medžiagos klampumo pasikeitimas);
- 2) šilumos kaupimas ir difuzija.

Polimerizacijos metu, papildomą šilumą, atsirandančią dėl reakcijai nesunaudotos energijos, kaupiti gali tik radikalų arba fotoiniciatorių molekulės, jei jos yra ilgos gyvavimo trukmės būsenose. Tokiu atveju medžiagoje atsiranda difuzija (medžiagos), kurią galime nagrinėti kaip klampumo pasikeitimo rezultatai lazerinės spinduliuotės paveiktoje medžiagoje. Kambario temperatūroje difuzijos koeficientas nėra didelis ( $10^{-9} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), bet dėl temperatūros kitimo polimerizacijos metu ar galimai kitų veiksnių, skysčio klampumas pasikeičia, ir difuzijos koeficientas išauga [10]. Temperatūros kitimą polimero pirmtakuose apibrėžia du parametrai:

$$t_c = \frac{d_f^2}{D}, \quad T_N = T_1 \frac{1 - a^N}{1 - a} \quad (6)$$

čia  $t_c$  - laikas per kurį sužadinto bandinio temperatūra grįžta į pradinę (pusiausvyrinę),  $D$  – difuzijos koeficientas (polimerams  $D \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $T_N$  – lokalus medžiagos temperatūros pokytis dėl  $N$  impulsų poveikio,  $a = \sqrt{\frac{t_c}{((t_c+1)/f)}}$ . Vokiečių mokslininkų grupė, taikydama „in situ“ temperatūros matavimo metodą, parodė kiek kitokius rezultatus [30]. Nustatyta, kad dažniausiai šviesai jautraus polimero pirmtako temperatūra pakyla tik keletu laipsnių rašymo metu. Ir tai nėra pakankama sąlyga efektyviai difuzijai.

Kitas labiau tikėtinas mechanizmas yra paremtas energijos kaupimu ir dviejų fotonų sugerties sąlygota polimerizacija. Nustatyta, jog šis mechanizmas pradeda dominuoti, kai spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnis yra mažesnis už 0,2 MHz, taip pat, kai impulso trukmė mažesnė už 8 ps [26]. Kiti tyrimai parodė, jog naudojant tokius fotoiniciatorius kaip 2% Irgacure 369 ir 2% Irgacure 819 dominuoja dvifotonė sugertis esant dažniams tarp 100 kHz ir 80 Mhz [18]. Nepaisant to, jog nėra aprašytas tikslus polimerizacijos mechanizmas, šią reakciją jau spėta pritaikyti ir komercininėse srityse. Pavyzdžiui, dvifotonė polimerizacija, naudojant nebrangų mažos galios diodų lazerį, gali greitai ir nebrangiai pagaminti pakankamai kokybišką mažų matmenų darinį [31]. Kadangi šiame darbe naudojamas 400 kHz dažnis bei pakeistos sudėties SZ polimero pirmtakas, yra tikėtina, kad rezultatuose ryškiausiai bus stebimas dvifotonės sugerties sąlygotas polimerizacijos procesas.

### 2.3 Daugiafotonės sugerties sąlygota polimerizacija

Dažnai teigiama, jog dvifotonė ir trifotonė polimerizacija gali vykti kartu arba gali dominuoti viena iš jų [32], [5]. Todėl nusistovėjęs bendras pavadinimas „Daugiafotonė polimerizacija“ (DFP) [33].

Viename iš nedaugelio eksperimentų aprašančių daugiafotonės sugerties sąlygotą polimerizaciją naudojant 0,25% DETC fotoiniciatorių, pastebėta trifotonė sugertis, kuri pasireiškia pakankamai plačiame  $10^3 - 10^8$  Hz dažnių intervale [18]. Straipsnio autoriai teigia, jog netiesinė sugertis dominuoja, kai dažniai mažesni nei 10 kHz. Ta pačia savybe polimero pirmtakas pasižymi kai bangos ilgis yra artimas ultravioletinei bangos ilgių sričiai. Tyrime naudojant PETA polimerą be fotoinicatoriaus, nustatytas didelis netiesiškumo laipsnis ( $N = 7$ ). Kyla natūralus klausimas: kokią aukščiausią netiesiškumo laipsnį galima pasiekti polimerizacijos metu? Atsakymą pateikia [33] straipsnio autoriai. Kai impulso energija ir apšvitos laikas fiksuoti, keičiant impulsų pasikartojimo dažnį monomerų virtimas polimerais (polimerizacijos efektyvumas) polimerizacijos metu tampa nebe priklausomas nuo impulsų pasikartojimo dažnio. Tokiu atveju [33] straipsnio autoriai teigia, jog netiesiškumo laipsnis artėja į begalybę.

Daugiafotonės sugerties sąlygota polimerizacija vyksta kai, didelio fotonų tankio bei palyginti mažos fotonų energijos ypatybėmis pasižyminti šviesos spinduliuotė (aukšto dažnio [34] ir didelio bangos ilgio) veikia polimerinę medžiagą. Sąveikos metu dėl didelio tankio fotonai spontaniškai, per labai trumpą Heizenbergo apibrėžiamą laiko tarpą, suteikia dalelei suminių fotonų energijos kiekį. Sužadinta dalelė inicijuoja polimerizacijos reakciją. Keletas autorių savo straipsniuose aprašo konkretų trijų fotonų polimerizacijos atvejį. Naudojant Irgacure fotoiniciatorių ir 15 kartų kartojant to paties bandinio tūrio rašymą 1028 nm bangos ilgio, 200 fs impulso trukmės ir 50 MHz dažnio lazerio spinduliuote nustatytas trečiojo laipsnio netiesiškumo rodiklis [35]. Atsižvelgiant į impulsų pasikartojimo dažnio įtaką polimerizacijos reakcijai, pastarasis eksperimentas prieštarauja pirmajam [18]. Remiantis [35] straipsnio rezultatais galima daryti išvadą: infraraudonosios lazerio spinduliuotės bangos ilgių srityje gali pasireikšti aukštesnių eilių netiesiškumas, jei dažnis yra palyginus didelis.

Pastebima, jog daugiafotonės sugerties sąlygota polimerizacija vyksta keleto skirtingų priežasčių [18]. Pavyzdžiui, ties žemais dažniais ( $< 10$  kHz) ir didelio intensyvumo impulsais polimerizacijos dinamika pasikeičia. Jei pirmasis lazerio impulsas medžiagoje sužadina didelį radikalų skaičių. Didelė dalis jų rekombinuoja ir tik likę radikalai inicijuoja polimerizaciją. Iš karto po pirmojo impulso, antrasis impulsas generuoja radikalus iš kurių dalis rekombinuoja. Tokiu būdu antrasis impulsas nutraukia pirmojo impulso sukeltų polimerinių grandinių foravimąsi [33]. Kitoje mokslo publikacijoje pastebėta, jog po antrojo impulso, pirmojo impulso metu susiformavę radikalai išlieka. Eksperimentiškai patvirtinta jog besiformuojančių polimerinių grandinių (ryšių) skaičius nepasikeičia antrojo impulso metu, nes yra inicijuojamas vidutiniškai toks pats grandinių skaičius, kuris buvo sunaikintas [18].

### 3. Skaidrių medžiagų apdirbimas lazeriu

Skaidrių medžiagų apdirbimo metu dažniausiai vyksta keletas fizikinių mechanizmų: laisvųjų elektronų plazmos susidarymas, energijos perdavimas gardelei ir medžiagos būvio keitimas. Šie procesai gali vykti vienu metu arba atskirai, taip sukurdami skirtingą medžiagos atsaką į lazerio spinduliuotę.

Laisvųjų elektronų plazma – tai visiškai arba iš dalies jonizuotos dujos, kurių priešingų krūvių tankis išlieka pastovus. Visiškai jonizuotą plazmą sudaro laisvieji elektronai, o molekulių ar neutralių atomų plazmoje nėra. Siekiant, kad šis darinys išsilaikytų tokioje būsenoje, jį nuolat turi veikti pakankamai intensyvi (dažniausiai  $> 1 \text{ TW/cm}^2$ ) lazerio spinduliuotė.

Priklausomai nuo medžiagos ir/ar lazerio spinduliuotės parametrų laisvųjų elektronų plazma gali susiformuoti keliais būdais:

- Vienfotonė sugertis
- Dvifotonė sugertis
- Trifotonė ir aukštesnių eilių sugertis
- Griūtinė jonizacija
- Tunelinė jonizacija

Pagrindinis šių mechanizmų skirtumas yra skirtingos energijos fotonų sąveiką su medžiaga. Pavyzdžiui, daugiafotonės sugerties atveju fotonų energijos yra mažesnės nei vienfotonės sugerties atveju, kalbant apie tą pačią medžiagą ir tas pačias polimerizacijos sąlygas.

#### 3.1 Dvifotonė sugertis

Vienas iš dažniausiai minimų fotonų sugerties mechanizmų yra dviejų fotonų sugertis. Teoriškai ji pirmą kartą aprašyta 1931 m. M. G. Mayer ir tik 1961 m. eksperimentiškai pademonstruota [36]. Šio eksperimento metu fiksuota europiu legiruoto kristalo fluorescenciją. 1962 m. dviejų fotonų sugertį praktiškai parodė ir I. Abella cezio garuose [37].

Vykstant šviesos elektromagnetinio lauko ir tarpatominio lauko sąveikai, krūviai medžiagoje netolygiai persiskirsto. Taip atsiranda netiesinė poliarizacija, priklausanti nuo elektromagnetinio lauko. Priklausomai nuo fazės tarp veikiančiojo elektromagnetinio lauko ir sukurtos netiesinės poliarizacijos susidaro dvifotonė sugertis arba Kero efektas.

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (7)$$

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 I_0 + \beta I_0^2) \quad (7)$$

$\beta$  – dvifotonės sugerties koeficientas,  $\alpha_0$  – tiesinės sugerties koeficientas,  $z$  – optinis spindulio kelias terpėje. Jei medžiaga nepasižymi vienfotone sugertimi, šviesos intensyvumas sumažės tik dėl netiesinio sugerties koeficiento. Šiuo atveju galioja lygybė:

$$I = \frac{I_0}{1 + \beta LI_0} \quad (9)$$

Koeficientas  $\beta$  apibūdina atomo ar molekulės galimybę vienu metu sugerti du fotonus ir yra tiesiogiai susijęs su sugerties skerspjūvio  $\delta$  verte:

$$\beta = \frac{\delta N}{h\nu}, \quad (10)$$

Vis dėlto dviejų fotonų sugertis nėra spontaniinė, pagal Heizenbergo neapibrėžtumo principą fotonas gali turėti gyvavimo trukmę  $\tau = \frac{h}{\Delta E}$ .  $\Delta E$  - energijos intervalas tarp virtualios ir artimiausios jai būsenos. Šis intervalas priklauso nuo pirmojo fotono, kurį sugeria dalelė, energijos.

Kadangi dvifotonės sugerties tikimybė yra palyginus (su vienfotone sugertimi) maža, reikia labai didelio fotonų tankio, kurį gali suteikti tik lazerinės spinduliuotės sistemos. Tokiu atveju polimerizacija priklausys nuo fotonų skaičiaus antruoju laipsniu. Tačiau jei medžiagoje vyksta ir tiesinė sugertis, dvifotonė sugertis bus mažesnė. Todėl svarbu, kad medžiaga nepasižymėtų tiesine sugertimi ties pasirinktu bangos ilgiu.

Galima išskirti du fotonų sugerties tipus:

- pakopinė sugertis: sugėrus pirmąjį fotoną elektronas peršoka į realią aukštesnę energijos būseną, kurioje pasilieka, kol antrasis fotonas sugeriamas;
- griūtinė sugertis: antrasis fotonas gali sukelti dvifotonę sugertį tik tada, jei jis bus sugertas per pirmojo fotono sugerties trukmę (tai virtuali būseną).

Siekiant išskirti fotonų sugerties mechanizmus veikiančius polimerizacijos metu naudojamas optinis parametrinis stiprintuvas (eng. OPA). Šie fotonų sugerties matavimai teikia informaciją apie tam tikrus elektroninius lygmenis, kurių neįmanoma užfiksuoti tradiciniais spektroskopijos metodais. Jei molekulė centrosimetrinė, tiesinė spektroskopija negalės atpažinti dvifotonės sugerties ir netiesinė spektroskopija negalės atpažinti vienfotonės sugerties dėl skirtingų kampinio momento pokyčio verčių. Jei molekulė necentrosimetrinė – minėti apribojimai negalioja.

### 3.3 Trifotonė ir aukštesnių eilių sugertis

Daugiafotonės sugerties terminas buvo suformuluoti fizikės M. G. Mayer ir eksperimentiškai įrodyti mokslininko W. Kaiser. Kaip jau minėta prieš tai, aukštesnių eilių sugertis pasižymi būtina sąlyga –



dideliu fotonų tankiu, bet jai nėra būdingos didelės fotonų energijos. Pagrindinis dėsnis, aprašantis fotonų sugertį, vadinamas Bero Lamberto dėsniu:

$$dI = -\alpha I dz \quad [\alpha] = 1 \text{ cm}^{-1}$$

Čia  $z$  – koordinatė išilgai lazerio pluošto,  $I$  – pluošto intensyvumas,  $\alpha$  - sugerties koeficientas.

Šia formule aprašomas intensyvumo pasiskirstymas išilgai pluošto sklidimo krypties, įskaitant ir bet kokios eilės netiesinius narius. Netiesiniai nariai taip pat priklauso nuo pluošto intensyvumo. Tai puikiai iliustruoja sugerties koeficiento skleidimas Teiloro eilute:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2 + \dots + \alpha_N I^{N-1} \quad (11)$$

Sugerties skerspjūvio plotas [37]:

$$\sigma_N = \sigma_1^N \tau^{N-1} [cm^{2N} s^{N-1}] \quad (12)$$

Čia  $N$  - sugertų fotonų skaičius, o kartu ir netiesiškumo eilė,  $\tau$  – trukmė tarp dviejų fotonų sugerties. Nepaisant aukšto laipsnio priklausomybės nuo intensyvumo, netiesiniai procesai neturi didelės įtakos dėl labai mažų sugerties koeficiento verčių. Tik esant TW/cm<sup>2</sup> eilės intensyvumui, trifotonė sugertis tampa reikšminga. Tačiau tokios intensyvumo vertės dažnai viršija optinį polimerų pirmtakų pažeidimo slenkstį.

Griūtinės jonizacijos metu stipraus elektromagnetinio lauko įgreitinti elektronai (sąveikos su šviesa metu fotonai) susiduria su medžiagos atomais juos jonizuodami. Sąveikos metu formuojasi nauji laisvieji elektronai. Jie taip pat susiduria su medžiagos atomais ir juos jonizuoja. Tokiu būdu ši grandininė reakcija tęsiasi. Taip sukuriama elektronams laidži plazma. Griūtinė jonizacija yra svarbi medžiagos pramušimui. Eksperimentiškai nustatyta, jog griūtinė jonizacija pasireiškia esant mažomis impulso energijoms, o spinduliuotės dažnio vertė yra didelė [5]. Ilgesni lazerio impulsai leidžia prikaupti daugiau elektronų laidumo juostoje su energija, kuri reikalinga, sugėrus fotoną, persokti į valentinę juostą. Svarbu paminėti, kai stiprus lazerio šviesos elektrinis laukas iškreipia branduolio ir elektrono tarpusavio potencialinį lauką ir atsiranda galimybė elektronui „pabėgti iš jo“, pasireiškia tunelinė jonizacija.

Daugelio fotonų sugertis pasireiškia kai fotonų tankis yra palyginus didelis, ir tikimybė per virtualių lygmenų gyvavimo trukmę sugerti keletą fotonų yra pakankama. Nors fotonų energija yra mažesnė už energiją, reikalingą elektronui įveikti draustinės juostos tarpą, tačiau didelis fotonų skaičius gali sukelti tokį pat poveikį kaip vienas šių fotonų energijų sumos fotonas.

### 3.5 Fotonų sugerties mechanizmų tarpusavio sąveika

Kartais yra sunku praktiškai nustatyti, kuris sugerties mechanizmas dominuoja vykstant polimerizacijai. Vienu metu gali dalyvauti du ar net trys mechanizmai. Dėl to atskirais atvejais siaurame bangos ilgių intervale gali atsirasti nei vienam iš mechanizmų nebūdingos savybės. Bene dažniausiai taikomas būdas nustatyti mechanizmą yra bendros bandinio sugertos ekspozicijos dozės į ploto vienetą  $D$  (dar tiksliau į tūrio vienetą) priklausomybės nuo intensyvumo ar energijos analizavimas [38].

$$D = t_p N_f I_p, D = 1 [J/cm^2], \quad (13)$$

čia,

$$t_p = \frac{P t_d}{A_p}, \quad N_f = t_d f, \quad I_p = \frac{E_p}{t_p A_p},$$

$t_p$  - impulso trukmė,  $P$  - vidutinė galia,  $t_d = \frac{d_f}{v_{sc}}$  - ekspozicijos trukmė,  $d_f = \frac{1,22\lambda}{NA}$  - sufokusuoto pluošto skersmuo,  $v_{sc}$  - rašymo greitis,  $A_p = \pi \left(\frac{d_f}{2}\right)^2$  - sufokusuoto pluošto skerspjūvio plotas,  $f$  - spinduliuotės dažnis,  $I_p$  - impulso intensyvumas,  $E_p = \frac{P}{f}$  - impulso energija.  $D = D(\lambda)$  funkcijos krypties koeficientas parodo proceso netiesiškumo laipsnį.

Nėra daug kokybiškų parametrų, kurie rodytų, ar dominuoja griūtinė jonizacija, ar netiesinė fotonų sugertis. Tačiau vienas iš jų – Keldyšo parametras [39]:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \left[ \frac{m c n \varepsilon_0 E_g}{I} \right]^{1/2} \quad (14)$$

Čia  $m$  – redukuota elektrono masė,  $e$  – elektrono krūvis,  $I$  – smailinis intensyvumas tenkantis paveiktai bandinio sričiai,  $E_g$  – medžiagos draustinės juosto plotis,  $c$  – šviesos greitis,  $\varepsilon_0$  – dielektrinė konstanta,  $n$  – medžiagos lūžio rodiklis. Manoma, kad kai  $\gamma < 1,5$ , dominuoja tunelinė jonizacija, bet jei  $\gamma > 1,5$  – netiesinė fotonų sugertis.

#### 4. Z – scan eksperimentas

Netiesinėje optikoje z – scan metodas yra vienas populiariausių ir paprasčiausių siekiant nustatyti netiesinio lūžio rodiklio koeficiento vertę puslaidininkiuose, dielektrikuose, stikluose, anglies pagrindu paremtose medžiagose. Šis metodas taikomas ne tik plačiai paplitusiems dviejų fotonų sugerties sąlygotiems reiškiniams aprašyti, bet ir kitiems daugiafotoniams sugerties mechanizms analizuoti bei netiesiniams sugerties koeficientams nustatyti. Mokslinėje literatūroje [40], [41] išskiriami du z - scan metodo tipai: uždaros apertūros ir atviros apertūros.

##### 4.1 Z – scan uždaros apertūros eksperimentas

Eksperimento metu naudojama apertūra padeda pašalinti nepageidaujamą, galios nestabilumus sukeliančią spinduliuotę vykstant netiesinei refrakcijai. Dar kitaip galima įvardinti šią problemą kaip terpės lūžio rodiklio svyravimus dėl didelio spinduliuotės intensyvumo. Ši metodika leidžia nustatyti netiesinių lūžio rodiklių koeficientų vertes. Pavyzdžiui antrojo laipsnio  $n_2$  netiesinis lūžio rodiklis skaičiuojamas pagal [42]

$$n_2 = \frac{\lambda \Delta \varphi_0}{2\pi I_0 L_{ef}} \quad (15)$$

O ši išraiška gaunama aproksimuojant z – scan eksperimento rezultatus funkcija [43]:

$$T(z) = 1 - \frac{4x\Delta\varphi_0}{(9 + x^2)(1 + x^2)} \quad (16)$$

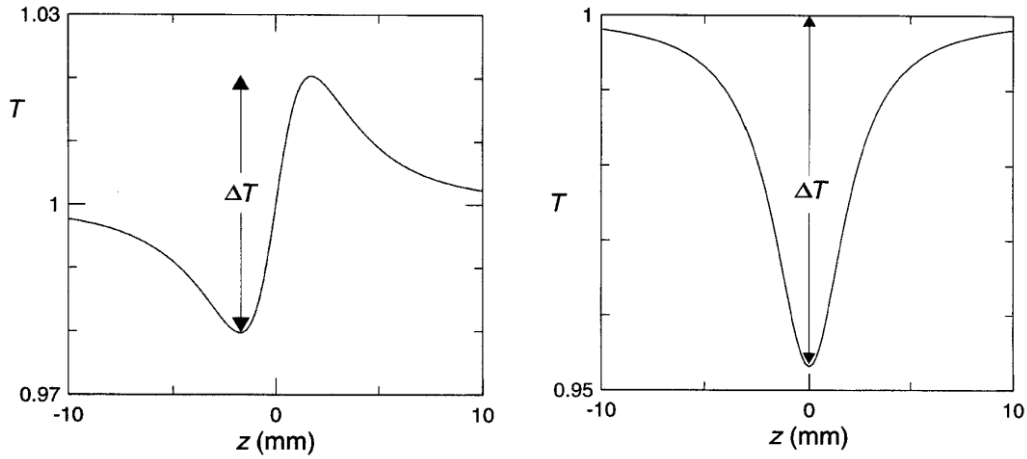
Atsižvelgiant į 5 pav. a) priklausomybės formą galima sužinoti ir lūžio rodiklio koeficientų ženklą. Jei pateiktoje priklausomybėje didėjant z koordinatei (bandiniui tolstant nuo lęšio link židinio plokštumos) stebimas bandinio pralaidumo minimumus, netiesinio lūžio koeficientas teigiamas. Dėl pakankamai didelio spinduliuotės intensyvumo ( $TW/cm^2$  eilės) pakinta terpės lūžio rodiklis taip, jog pasireiškia Kero efektas ir vyksta savifokusacija. Pluošto matmenys prieš sąsmauką tampa mažesni todėl padidėja spinduliuotės sklaida už sąsmaukos. Šiuo atveju netiesinis lūžio koeficientas neigiamas. Priešingu atveju, pirma pasireiškia maksimumas. Vyksta defokusavimasis, todėl už sąsmaukos pluošto matmenys yra mažesni, o netiesinio lūžio koeficientas yra teigiamas.

Čia dėl Kero efekto plonuose dariniuose atsirandantis fazės poslinkis  $\Delta\varphi_0$ . Jis sąlygoja į tiesinį sistemos pralaidumą normuoto netiesinio pralaidumo skirtumo  $\Delta T$  tarp maksimalios ir minimalios vertės atsiradimą:

$$\Delta\varphi_0 = \frac{\Delta T}{0,406(1 - S)^{0,25}} = kn_2 I_0 L_{ef}, \quad (17)$$

$L_{ef}^{(n)} = \frac{1 - \exp(-n\alpha_0 L)}{n\alpha_0}$  – efektyvusis bandinio storis įskaičiuojantis ir (n+1) – fotoneį sugertį smailinio intensyvumo srityje,  $L$  – bandinio storis,  $\alpha_0$  – tiesinis sugerties koeficientas,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $I_0$  – smailinis spinduliuotės intensyvumas lęšio židinio plokštumoje,  $x, z$  – bandinio padėtis,  $z_r = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$  – Reilėjaus ilgis,  $\omega_0$  – pluošto diametras sąsmaukoje.

Svarbu pastebėti, jog jei  $\Delta T$  tiesiškai priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo, dominuoja trijų fotonų sugerties mechanizmas [42]. Jei ši priklausomybė nėra tiesinė, veikia papildomas energijos išlaisvinimo medžiagoje mechanizmas.



5 pav. Tiesinio sistemos pralaidumo atžvilgiu normalizuoto sistemos pralaidumo priklausomybė nuo bandinio padėties  $z$  - scan metodo uždaro apertūros a) ir atviros apertūros b) atveju [40].

5 pav. a) vaizduojamą priklausomybę mišriu daugiafotonės sugerties atveju galime aprašyti:

$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\phi_0 x}{9 + x^2} - \frac{4\Delta\phi_0^2 (5 - 3vx^2)}{(9 + x^2)(25 + x^2)} + \frac{32\Delta\phi_0^3 x(11 - x^2)}{(9 + x^2)(25 + x^2)(49 + x^2)}, \quad (18)$$

čia kiekvienas narys atitinka pirmos, antros ir trečios eilės sugertį žiūrint iš kairės į dešinę. Čia  $x \approx -\frac{z}{z_R}$  – tiesinis fazės parametras, kur lygybė galioja su sąlyga, jog spinduliuotės intensyvumo stebėjimo plokštuma bus daug toliau nei Reilėjaus ilgis  $z_R$ . Aproximuojant šia funkcija  $z$  - scan matavimo rezultatus galima nustatyti netiesinių koeficientų vertes.

#### 4.2 Z – scan atviros apertūros eksperimentas

Eksperimentas, kai atsisakoma apertūros įgalina išmatuoti visą bandinio sugertą spinduliuotę, neišvengiant aukštesnio dažnio spinduliuotės komponentių įtakos. Tačiau yra nesudėtinga pastebėti ir išmatuoti dvifotonės ar daugiafotonės sugerties įtaką matavimo rezultatams. O netiesinės sugerties

koeficientas  $\alpha_i$  įvertinamas atsižvelgiant į ankstesniame skyriuje minėtą spinduliuotės pralaidumo skirtumą:

$$\Delta T = 1 - \frac{1}{Q_0} \ln(1 + Q_0) \quad (19)$$

Čia  $Q_0 = \alpha_i I_0 L_{ef}$ . Svarbu pastebėti, kad lygtis aprašo visų eilių netiesinės sugerties įtaką  $z$  – scan matavimų rezultatams. Tuo tarpu 5 pav. b) priklausomybė aprašoma [43]:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0 \exp(-x^2)) dx, \quad (20)$$

čia ašinės sugerties parametras -  $q_0 = \frac{Q_0}{1+z^2/z_R^2}$  arba  $q_0 = \beta I_0 L_{ef}$ ,  $x = \frac{z}{z_R}$ ,  $I_0 = I_{00} / \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)$  – spinduliuotės intensyvumas,  $I_{00}$  – spinduliuotės intensyvumas sąsmaukoje. Aproximuojant šia funkcija  $z$  –scan matavimo rezultatus galima nustatyti netiesinį sugerties koeficientą, jei žinomi sistemos ir bandinio parametrai.

Pavyzdžiui antros eilės netiesinio koeficiento atveju 5 pav. a) priklausomybė aprašoma [41]:

$$T = 1 - \frac{4\Delta\varphi_0 x + q_0(3 + x^2)}{9 + x^2} - \frac{4\Delta\varphi_0^2(5 - 3x^2) - 8\Delta\varphi_0 x q_0(9 + x^2) - q_0^2(40 + 17x^2 + x^4)}{(9 + x^2)(25 + x^2)}$$

O antros eilės netiesinis sugerties koeficientas [42]:

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}\Delta T}{I_0 L_{ef}} \quad (22)$$

Jei netiesinio koeficiento vertė išlieka pastovi kintant spinduliuotės intensyvumą, dominuoja dviejų fotonų sugerties mechanizmas. Priešingu atveju, kintant koeficiento vertei dažniausiai kartu veikia ir sužadintų būsenų sugertis. Tuo tarpu kai spinduliuotės intensyvumui didėjant koeficientas mažėja galimai pasireiškia sugerties sotis.

Dažnu atveju taikomi abu  $z$  – scan eksperimento tipai vienu metu siekiant tikslaus ir išsamaus rezultato. Abiejų tipų taikymas padeda įvertinti tiek netiesinės sugerties tiek refrakcijos įtaką matavimo rezultatams. Pro bandinį prasklidusi spinduliuotė dalinama pusiau pralaidžiu veidrodžiu: 50 % atviros apertūros ir 50 % uždaros apertūros eksperimentui. Vykdam šiuos tyrimus vienu metu ne tik taupomas laikas, bet atsiranda galimybė rezultatų apdorojimo metu spinduliuotės galios svyravimus.

### 4.3 Teorinis netiesinės sugerties interpretavimas

Eksperimento tiriančio netiesinės sugerties reiškinius metu gauti rezultatai dažnai būna gausūs ir sudėtingi. Z – scan metodo atveju pasitelkiant įvairias funkcijas ir stengiantis jas suprastinti bandoma aproksimuoti ir interpretuoti į tiesinį sistemos pralaidumą normuoto pralaidumo priklausomybę nuo bandinio padėties. Jei medžiaga pasižymi dideliu dvifotonės sugerties efektyvumu arba spinduliuotės intensyvumas yra toks, jog aukštesnių eilių sugertis yra palyginti maža, atskiru atveju, galima z – scan metodu gautus rezultatus aproksimuoti toliau pateikta ir mokslo publikacijose ne kartą minima funkcija [45][47]:

$$T_2(x, \Psi_1) = \frac{\ln(1+\varphi_1)}{\varphi_1}, \quad (23)$$

čia  $\varphi = \frac{\Psi_n}{1+x^2}$ ,  $\Psi_n = \left(n\beta_n I_0^n L_{ef}^{(n)}\right)^{1/n}$ ,  $x = \frac{z}{z_0}$ ,  $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$  – difrakcijos ilgis. Šiuo atveju  $n = 1$ ,  $\beta_1$  – dviejų fotonų sugerties koeficientas.

Yra medžiagų (pvz.: vanduo), kurios pasižymi dideliu trijų fotonų sugerties efektyvumu. Ir tariant, jog dvifotonės sugerties efektyvumas yra palyginti mažas, z – scan metodikos pagalba galima analizuoti šiuos bandinius. Šiuo atveju aproksimuojant normuoto pralaidumo funkcija [45][47]:

$$T_3(x, \Psi_2) = \frac{\sinh^{-1}(\varphi_2)}{\varphi_2}, \quad (24)$$

šiuo atveju  $n = 2$ ,  $\beta_2$  – dviejų fotonų sugerties koeficientas.

Realiu atveju dažniausiai netiesinės medžiagos sąveikos su intensyve spinduliuote metu dažniausiai pasireikšia tiek dviejų tiek trijų fotonų sugertis vienu metu:

$$\frac{dI}{dz'} = -(\alpha_0 + \beta_1 I + \beta_2 I^2)I \quad (25)$$

Čia  $z'$  – spinduliuotės sklidimo kelias bandinyje. Jei minėtieji mechanizmai veikia vienu metu tokia sąveika aprašoma [45][47]:

$$T(x, \Psi_1, \Psi_2) = T_2(x, \Psi_1)T_3(x, \Psi_2)f(x, \Psi_1, \Psi_2), \quad (26)$$

$$f(x, \Psi_1, \Psi_2) = 1 + \frac{\varphi_1[0.339 \sin(0.498\varphi_2) - 0.029]}{1 + 0.966\varphi_1\varphi_2^{-0.718}}. \quad (27)$$

Ši aproksimacija yra paremta statistiniais rezultatais ir nėra iki galo tiksli (vidutinis 1 % neatitikimas). O funkcija  $f(x, \Psi_1, \Psi_2)$  vadinama „sankabos“ funkcija (ang. coupling function).

Mokslinėje literatūroje [48] taip pat minima ir Adomiano polinomis paremta teorija. Pateikiama galutinė normalizuoto pralaidumo funkcija:

$$T(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} T(x, t) \exp(-t^2/\tau^2) dt. \quad (28)$$

Čia dedamieji funkcijos nariai:

$$T(x, t) = \exp(\alpha_0 L) \left[ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-GL)^m q_m(p) \right],$$

$$q_1(p) = \left[ (\alpha_0 + \beta I_s - \gamma I_s^2) p + \frac{\gamma I_s^2 p^2}{2} + (\gamma I_s^2 - \beta I_s) \ln(1 + p) \right] / G - \text{Adomiano polinomas,}$$

$$p = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) / I_s (1 + x^2),$$

$$G = \alpha_0 + \beta I_s + \gamma I_s^2,$$

čia  $\tau$  - pusės impulso trukmė  $e^{-1}$  maksimumo aukštyje,  $t$  – spinduliuotės sąveikos su bandiniu trukmė,  $\alpha_0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – atinkamai vienfotonės, dvifotonės bei trifotonės sugerties koeficientai,  $I_s$  – sugerties sotes intensyvumas,  $x = \frac{z}{z_R}$ .

Remiantis šiame skyriuje pateiktomis funkcijomis bei naudodami turimus parametrus galime aproksimuoti matavimo rezultatus. Geriausiai tinkanti aproksimacija nurodo koks fotonų sugerties mechanizmas dominuoja pasirinktoje medžiagoje bei leidžia nustatyti netiesinius sugerties koeficientus. Dažnai jei medžiagoje dominuoja grynas dvifotonės ar trifotonės sugerties mechanizmas, atitinkamas netiesinės sugerties koeficientas yra pirmuoju atveju nepriklausomas arba antruoju tiesiškai priklausomas nuo įvadinės spinduliuotės intensyvumo ( $I_s = \infty$ ). Tuo atveju, kai pasireiškia sugerties sotis, netiesinis sugerties koeficientas mažėja dėdėjant intensyvumui. Dėl sugerties sotes  $z$  – scan atviros apertūros atveju įdubos gylis sumažės, nes elektronams pereinant į aukštesnės energijos būseną, mažesnės energijos būsenos lieka išekvotos ir sugertis nebegali didėti (nebelieka kam sugerti spinduliuotę).

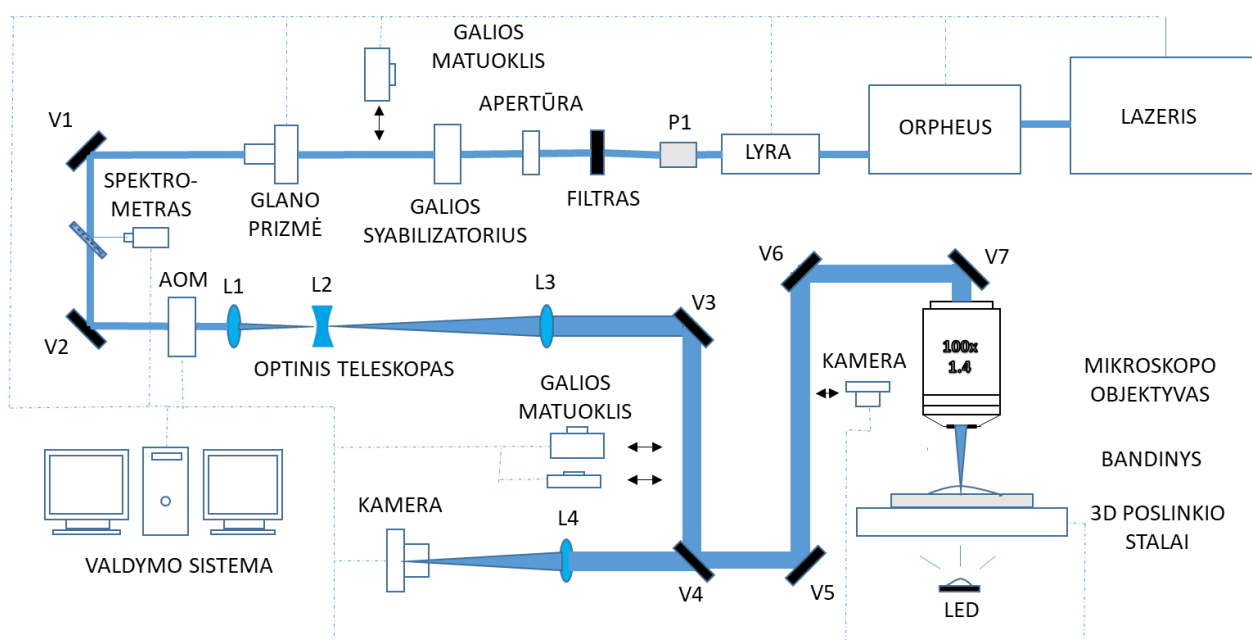
Tokiu būdu stebint ir analizuojant normuoto bandinio pralaidumo priklausomybę nuo bandinio padėties ties skirtingomis įvadinės spinduliuotės intensyvumo vertėmis galime nuspręsti koks netiesinis sugerties mechanizmas dominuoja spinduliuotės sąveikos su medžiaga metu.

## 5. Tyrimo metodai

### 5.1 Eksperimento įranga

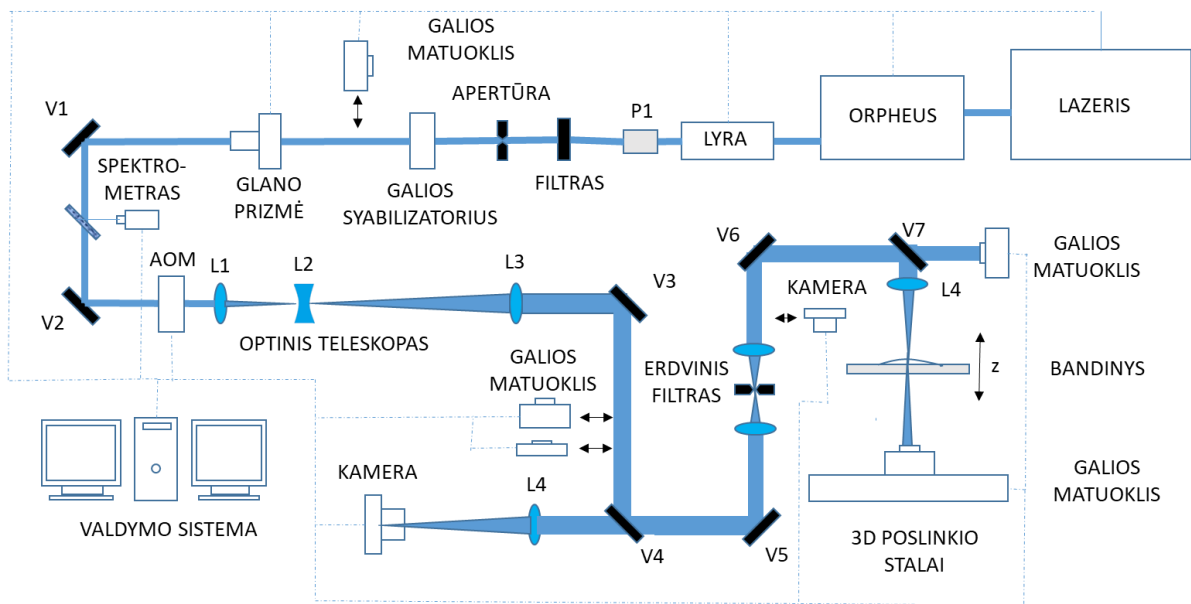
Atliekant eksperimentą, paremtą TLR technologija, būtina lazerinė sistema, susidedanti iš keleto pagrindinių komponentų: lazerinės spinduliuotės šaltinio, lazerio pluošto valdymo sistemos, bandinio padėties keitimo lazerio pluošto ar pluošto keitimo bandinio atžvilgiu sistemos bei programinės įrangos. Pateikiama šio darbo TLR eksperimentinė schema (6 pav.) O taip pat sistema pritaikyma z – scan eksperimentui (7 pav.)

Šiame tyrime naudojamas 175 fs impulsų trukmės Yb:KGW sinchronizuotų modų impulsinis „Pharos“ lazeris, pagamintas „Šviesos konversija“. Taip pat parametrinis stiprintuvas „Orpheus“ bei antrosios harmonikos generatorius „Lira“. Kartu ši sistema gali generuoti spinduliuotę 310 – 2600 nm bangos ilgių intervale. Tyrimo metu palaikomas pastovus 400 kHz impulsų pasikartojimo dažnis. Jis pasirinktas remiantis mokslinė publikacija [31] bei ankstesnių autoriaus ekperimentų rezultatais, dėl to, jog su šio impulsų pasikartojimo dažnio spinduliuotei būdinga dviejų fotonų sugertis. Taip pat remiantis praktinio darbo metu atliktais bandymais bei galios matuoklio konstrukciniais apribojimais pasirinktas 350 – 1030 nm bangos ilgių intervalas.



6 pav. Optinės sistemos, naudojamos tyrime, schema. P1 – pluošto daliklis, V1, V2, V3, V5, V6, V7 – sidabru dengti veidrodžiai, V4 – 50% šviesos atspindintis veidrodis.



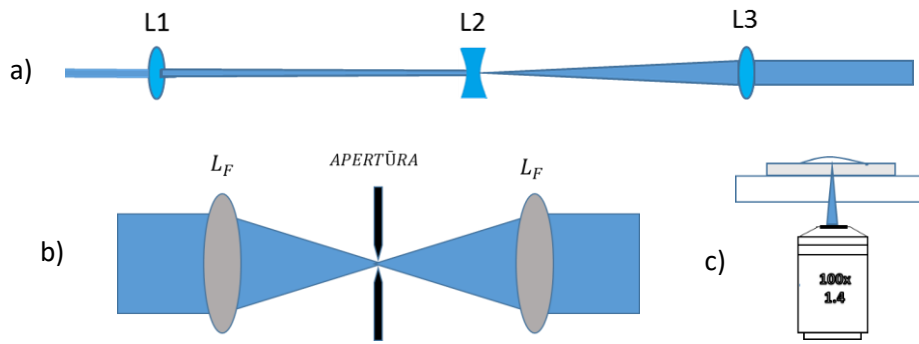


7 pav. Tyrime naudojamos optinės sistemos pritaikymo z – scan metodikai schema. V7 – 99 % šviesos atspindintis veidrodinis.

Lyginant su kitų polimerizacijos eksperimentų schemomis šiame darbe naudojami papildomi, didelės energijos lazerinei spinduliutei jautrūs komponentai. O faktinė maksimali galia Lyros išėjime ties 800 nm yra 400 mW. Todėl, siekiant apsaugoti jautrius sistemos elementus nuo pažeidimo, naudojamas skirtingo pralaidumo filtrų rinkinys („Thorlabs“ OD 0,1-4). Dėl galimybės greitai keisti ir naudoti kelis filtras vienu metu galima parinkti praktiškai bet kokią norimą išėjimo galią.

Siekiant aukšto tikslumo ir atsižvelgiant į esamus lazerio išvadinės galios svyravimus (parametrinio stiprintuvo bei antrosios harmonikos generatoriaus išvadinės galios svyravimai atitinkamai didesni) naudojamas „Thorlab LCC3112H“ lazerio spinduliuotės galios stabilizatorius turintis 7 skirtingus režimus. Tačiau jo veikimas apribotas 650 nm aplinkoje. Norint parinkti ir nustatyti minimalų reikalingą lazerio spinduliuotės intensyvumą, stabilizatorius derinamas kartu su galios matuokliu. Galios matuokliu taip pat kalibruojamas automatinis galios keitiklis. Šio keitiklio principas yra įgyvendinamas keičiant Glano prizmės posūkio kampą lazerio pluošto atžvilgiu. Galios matuoklis, kurio pagalba yra kalibruojamas galios keitiklis, turi galimybę matuoti bangos ilgių intervalą nuo 350 nm iki 1200 nm, o kartu veikiančių minėtųjų elementų tikslumas geriausiu atveju siekia  $\mu$ W eilę.

Sistemoje įrengta automatizuota lęšių sistema pluošto padėčiai derinti. Kadangi pluošto diametras priklauso nuo pasirinkto lazerio spinduliuotės bangos ilgio, būtina kompensuoti šią priklausomybę. Tam sukonstruotas kompiuteriu valdomas trijų lęšių teleskopas pluošto diametrai, o kartu ir skerspjuvio plotui keisti (8 pav. a)) Pirmojo glaudžiamojo lęšio (L1) židinio nuotolis: 400 mm. Antrojo sklaidomo lęšio (L2) židinio nuotolis yra keičiamas tarp -75 ir -50. Trečiojo lęšio (L3) židinio nuotolis: 500 mm. Šio teleskopo didinimas gali siekti ~ 2 - 8 kartų.

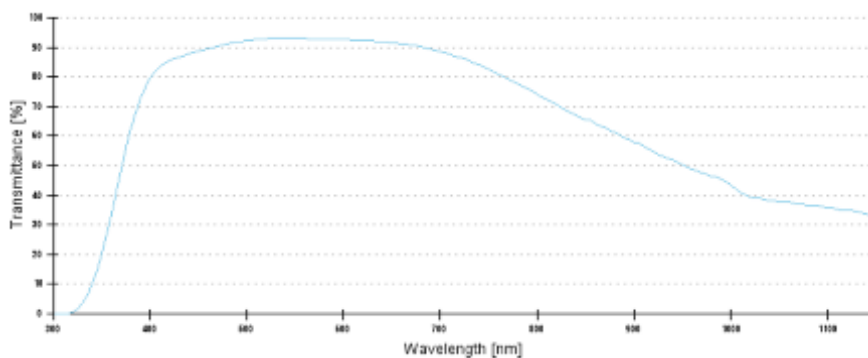


8 pav. a) Trijų lęšių teleskopas su keičiama L2 ir L3 lęšių padėtimi. b) Erdvinis filtras su mažų matmenų apertūra bei dviem vienodo židinio nuotolio optiniais lęšiais  $L_F$ . c) Sistemoje naudojamas objektyvas.

Pradinis lazerio pluošto spindulys bei teleskopu pakeisto pluošto diametras yra fiksuojamas peilio metodu bei CCD kamera. Pirmasis metodas yra pagrįstas pluošto uždengimu dirbtine kliūtimi. Fiksuojant šios kliūtis padėtis ties 90% ir 10% galios vertėmis, gaunamas skirtumas tarp pradinės ir galutinės padėties [49]. Skirtumo vertė lygi pluošto diametriui. Šiame tyrime atsižvelgiant į objektyvo apertūros apribotą skerspjuvio plotą, pluošto skersmuo išlaikomas pastovus – 4 mm.

Siekiant panakinti matavimų metu pastebėtą aukštesnio dažnio spinduliuotės ervinių komponentų įtaką darbo rezultatams naudojamas erdvinis filtras (žr. 8 pav. c)). Spinduliuotė 300 mm židinio nuotolio lęšiu fokusuojama į mažo skersmens plyšį ir surenkama tokio paties židinio nuotolio lęšiu. Fokusuojant „netobulą“ pluoštą lęšio židinio taške gaunamas šviesių ir tamsių žiedų struktūra. „Idealusis“ pluoštas matomas kaip šviesi dėmė centre su aplink išsidėsčiusiais koncentriniais žiedais. Kuo toliau žiedas nuo centro tuo didesnę erdvinę dažnį jis atitinka. Apertūros pagalba nufiltruojami išoriniai žiedai ir pluoštas tampa „panašus į idealų“, tačiau tuo pačiu prarandama dalis spinduliuotės energijos. Tuo tarpu antrasis lęšis reikalingas atkurti kolimuotą pluoštą. Tokiu būdu ženkliai padidėja pluošto kokybė bei sumažinami nepageidaujami matuojamos spinduliuotės galios svyravimai.

Lazerio spinduliuotė, patekusi į objektyvą (8 pav. c)), yra sufokusuojama į bandinio tūrinį elementą ~ 30  $\mu\text{m}$  gylyje nuo stiklo paviršiaus, siekiant išvengti aberacijos bandinyje [20]. Pats objektyvas pasižymi 100 kartų didinimu ir 1,4 skaitine apertūra. Tuo tarpu jo pozicija bandinio atžvilgiu keičiama 10 cm linijiniu staliuku. Tarpas tarp bandinio pagrindo ir objektyvo užpildomas imersine alyva. Tokiu būdu išvengiama sufokusuoto pluošto sklidimo ore. Tačiau svarbu nepamiršti įvertinti skirtingo objektyvo pralaidumo skirtingo bangos ilgio lazerio spinduliuotei (9 pav.)



9 pav.. Darbe naudojamo 100 kartų didinančio, 1.4 skaitinės apertūros objektyvo pralaidumo kreivė [50].

Bandinio padėties pluošto atžvilgiu keitimas atliekamas naudojant poslinkio bei pjezoelektrinius stalus. Žingsniniai poslinkio stalai gali judėti tik 100 nm tikslumu, todėl didesniam tikslumui ir bandinio koordinatės išilgai pluošto keitimui naudojami pjezoelektriniai staliukai galintys judėti 3-4 nm tikslumu, maksimaliu greičiu iki 100  $\mu\text{m/s}$ . Per dalinai atspindintį veidrodį prie sistemos prijungta kamera su raudonos šviesos LED apšvietimu leidžia tiesiogiai stebėti darinio formavimo procesą. Raudona šviesa padeda išvengti bandinio apšvietimo mėlynąja spektro dalimi, kuriai yra jautrus fotopolimeras. Tokiu būdu užtikrinamas lazerinio rašymo stebėjimas ir galimybė fiksuoti gautus rezultatus. Kitose sistemose naudojami ir galvanometriniai veidrodžiai, skirti pluošto padėties keitimui bandinio atžvilgiu. Tai leidžia pasiekti didesnę  $\sim 6 \text{ mm/s}$  rašymo greitį [27] ir sukurti aptakesnes darinių formas.

Pagrindiniai šios sistemos elementai yra valdomi „3D poli“ programine įranga. Pagal savo funkcijas ji dalinama į dvi dalis: „3D poli Compiler“ ir „3D poli Fabrication“. „3D poli Compiler“ programa turi tris programinius langus: programos kodo, įrašomos struktūros parametrų ir darinių 3D vaizdo. Pirmajame lange formuojamas norimų darinių programinis kodas, kuriame nustatomi visi su bandinio pozicionavimu bei galios verte susiję parametrai. Naudojant nesudėtingą programinę kalbą galima suformuoti bet kokios formos darinius. Darinių parametrų langas yra skirtas patikrinti darinio matmenis ir padėtį prieš ir po rašymo. 3D vaizdo langas padeda teisingai aprašyti norimą darinį, stebint programinio kodo darbą. „3D poli Fabrication“ programa skirta tiesioginiam staliukų, galios matuoklio, galios keitiklio, sklendės ir kitų prietaisų valdymui. Taip pat galios matuoklio kalibravimui. Ši programa leidžia automatizuoti rašymo procesą, vykdydama programinį kodą. Pagrindiniame lange galima tiesiogiai stebėti minėtųjų parametrų būseną. Nors literatūroje dažnai minimas 100  $\mu\text{m/s}$  rašymo greitis, šio darbo metu pasirinktas formavimo greitis 30  $\mu\text{m/s}$ . Naudojant mažesnę greitį galima tiksliau išskirti slenkstines polimerizacijos galios vertes. Ekperimentiškai nustatyta, jog pasirinkus didesnę rašymo greitį slenkstinių polimerizacijos galios verčių

priklausomybė nuo bangos ilgio tampa tolygesnė, todėl lieka nepastebėti nedideli (~0.1 mW) minėtos priklausomybės svyravimai.

## 5.2 Optinė parametrinė generacija

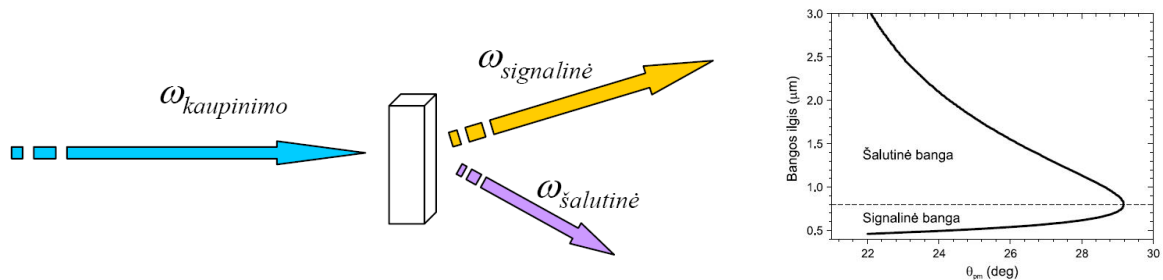
Optinė parametrinė generacija (OPG) – tai reiškinys atsirandantis dėl kvadratinio terpės netiesiškumo, kuris stebimas anizotropiniuose kristaluose (neturintys inversijos centro). Šio proceso metu vienas kaupinimo bangos fotonas kristale suskyla į du fotonus (žr. 10 pav. a)). Didesnės energijos (dažnio) banga vadinama *signaline*, o mažesnės – *šalutine*. Netiesinėje terpėje vykstant energijos mainams tarp trijų bangų atsiranda naujos skirtingo dažnio bangos. Pvz.: signalinės bangos dažniui didėjant, šalutinės bangos dažnis mažėja. Bendruoju atveju, šios bangos atitinka skirtingus dažnius, o pastarieji, kaip ir bangos ilgiai, impulsai tenkina tvermės dėsnius:

$$\omega_k = \omega_s + \omega_{\xi} \quad (29)$$

$$\lambda_k = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_{\xi}}}$$

$$k_k = k_s + k_{\xi}$$

Naudingiausias OPG bruožas yra fotono energijų pasidalijimo tarp signalinės ir šalutinės bangos priklausomybė nuo fazinio sinchronizmo kampo (kristalo orientacijos) (žr. 10 pav. b)). Tai leidžia iš kaupinančios bangos dažnio generuoti norimo dažnio signalinę bangą (ar šalutinę) tiesiog pasukant kristalą norimu kampu. OPG metu kristaluose signalinės arba šalutinės bangos fotonas susigeneruoja iš kvantinių triukšmų medžiagoje, ir yra stiprinamas kaupinančios bangos sąskaita.



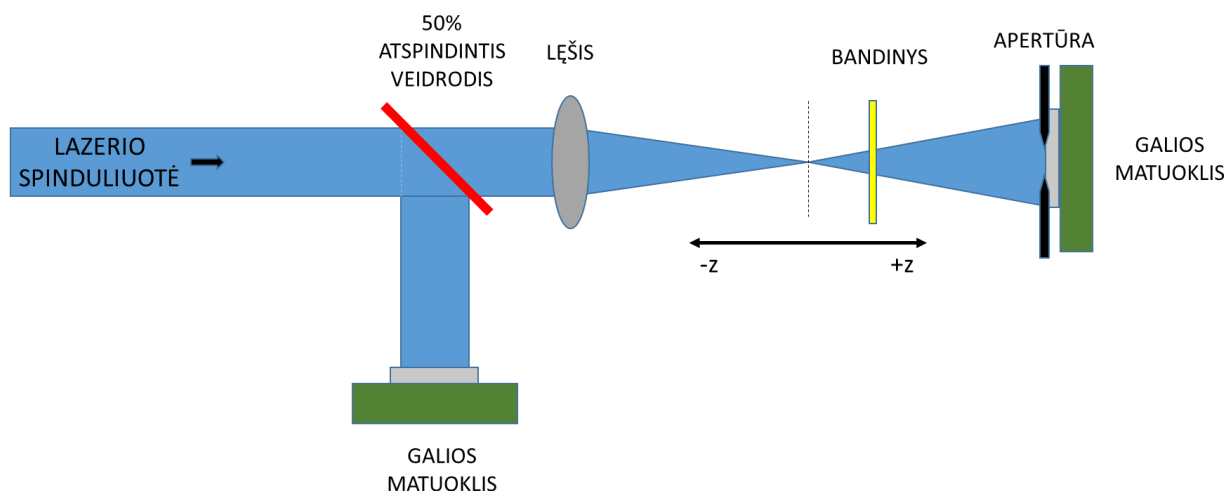
10 pav. Optinė parametrinė generacija: a) netiesiniame kristale fotonas suskyla į du skirtingų energijų fotonus [51], b) Fazinio sinchronizmo kreivė BBO kristale (kaupinama 400 nm) [47\*].

Parametrinė šviesos generacija yra labai panaši į suminio dažnio arba antrosios harmonikos generaciją. Vienintelis skirtumas yra tas, kad parametrinės generacijos metu aktyvaus elemento įėjime būdinga viena tam tikro dažnio spinduliuotė. OPG pagrindu veikiantis prietaisas (optinis parametrinis stiprintuvas) taip pat yra naudojamas ir šiame tyrime, todėl yra svarbu suprasti jo veikimo principą.

## 5.3 Z – scan eksperimento metodika

Pagrindinis z – scan metodo principas yra spinduliuotės pralaidumo pro bandinį fiksavimas bandinio padėties atžvilgiu. Bandinio padėtis keičiama išilgai pluošto sklaidimo ašies optinio lęšio atžvilgiu,

kurio židinio pluoštumoje, dėl didelio spinduliuotės energijos kiekio tenkančio ploto vienetui vyksta netiesiniai reiškiniai. Darbo metu naudojama z – scan eksperimento schema pateikta 11 paveiksle.



11 pav. Principinė z - scan metodo schema.

Tyrimo metu pluošto fokusavimui naudojamas 150 mm glaudžiamasis lęšis, kuris 4 mm skersmens pluoštą sumažina ~ 100 kartų. Bandinio padėtis keičiama žingsniniu staliuku. Išlaikomas pastovus 4 mm/s bandinio judėjimo greitis. Skaitinės apertūros pralaidumas  $S = 0,3$ .

#### 5.4 Matavimų eiga

Siekiant aiškiau apibrėžti ir detalizuoti patį eksperimentą bei įvertinti kokybę pateikiamas eksperimento eiliškumas:

1 lentelė

Tiesioginis lazerinis rašymas	Z - scan eksperimentas
Lazerio paruošimas ir parametrų nustatymas (6 mW, 200 fs, 400 kHz).	
Parametrinio generatoriaus parametrų nustatymas, norimo bangos ilgio parinkimas	
Tinkamų filtrų parinkimas optimaliai galios vertei, atsižvelgiant į išvadinės galios vertę ir svyravimus bei sistemos nuostolių įtaką spinduliuotės galios vertei bandinyje.	
Generuojamo pluošto pločio tikslinimas kamera, bei bangos ilgio tikslinimas spektrometru.	
Pluošto galios kalibravimas ir galios stabilizatoriaus režimo nustatymas.	
Bandinio pastatymas ir tinkamo rašymo gylio parinkimas (30 μm).	Bandinio įtvirtinimas bei padėties keitimo statmenai optinės ašies algoritmo įjungimas

<p>Polimerizacijos ir optinio pažeidimo slenkstinių verčių paieška braižant linijas bandinyje ties skirtingomis galios vertėmis (12 pav.)</p> <p>Duomenų apdorojimas išsaugant kamera stebėtus rezultatus ir tikslinant juos profilometru.</p>	<p>Keičiant bandinio padėtį optinės ašies atžvilgiu fiksuojama spinduliuotės galia skirtingose sistemos šakose.</p> <p>Duomenys išsaugomi excel tipo lentelėse. Rezultatai suvidurkinami ir tikslinami.</p>
<p>Polimerizacijos ir optinio pažeidimo slenkstinių verčių tikrinimas raiškos tiltų metodu. Tiltų ryškinimas ir rezultatų fiksavimas SEM (skenuojančiu elektronų mikroskopu).</p>	<p>Gautos priklausomybės apdorojamos remiantis z – scan metodika. Atliekam rezultatų analizė ir matavimai papildomi.</p>

### 5.5 Bandinys ir bandinio paruošimas

Šiame darbe naudojamas pakeistos sudėties silicio (Si) cirkonio (Zr) polimero pirmtakas, kartu su fotoiniciumi Irgacurec – 369 ir be jo. Polimero pirmtako sudėtį nuspręsta pakeisti siekiant sukurti jautriausią spinduliuotei ir tiksliausius rezultatus pateikiančia medžiagą. Nepakeisto SZ polimerio pirmtako tiesinis pralaidumo spektras pateiktas 3 paveiksle.

Prieš atliekant z – scan eksperimentą bandinio paviršius yra specialiai paruošiamas. Išbandyta keletas skirtingų paruošimo būdų:

- ant kambario temperatūros stikliuko užlašinamas polimerinės medžiagos lašas plonu sluoksniu pasklinda. Tolygiai kaitinant iki 65 °C polimerinė medžiaga sukietėja. Tačiau nepaisant plono medžiagos sluosnio šis paruošimo būdas buvo atmestas, nes sluoksnis yra toks plonas, jog neįmanoma užfiksuoti tikslų ir išsamių rezultatų.
- 1 mm storio 24x32 mm<sup>2</sup> dydžio stikliukai kaitinami iki 50 °C temperatūros. Didesnė temperatūra leidžia polimerui mažiau pasklisti ant stikliuko ir suformuoti storesnį polimero sluoksnį. Toliau kaitinant iki 65 °C polimeras tampa kietas. Stikliukas švariai nuvalomas metanoliumi. Šis paruošimo būdas pasiteisino.
- naudota ir skystos būsenos polimerinė medžiaga patalpinta tarp dviejų stiklinių plokštelių. Šis paruošimo būdas taip pat pasiteisino.

Eksperimento metu bandinys įtvirtinamas ant pjezoelektrinio staliuko ir jo padėtis nuolat keičiama. Taip siekiama išvengti polimerizacijos reakcijos, kuri sumažintų bandinio pralaidumą.

### 5.6 Matavimų tikslumas

Trumpai aptarti veiksniai, galimai lemiantys rezultatų paklaidas:

- Lazerio išvadinės galios svyravimai (iki 3 %) ir ribotas galios stabilizavimo diapazonas.

- Parametrinis stiprintuvas bei antrosios harmonikos generatorius padidina lazerio išvadinės galios svyravimus iki maksimalios 15 % vertės ties tam tikromis ultravioletinės srities bangos ilgių vertėmis.
- Parametrinio stiprintuvo generuojamo bangos ilgio paklaida ( $\pm 0,5$  nm). Taip pat papildomų bangos ilgių komponentų atsiradimas.
- Paklaida siekiant išlaikyti pastovius skersinius pluošto matmenis.
- Galios nuostoliai sistemoje dėl sferinės aberacijos bei pluošto skėsties (stipriai sklaidantis lęšis ir stipriai glaudžiantys lęšiai). Skėsties kampas, tuo pačiu ir pluošto diametras tiesiškai priklauso nuo bangos ilgio ir yra atvirkščiai proporcingas pradiniam pluošto diametru:

$$\theta = \frac{\omega_0}{z_R} = \frac{\lambda}{\pi \omega_0}, \quad \omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{2\lambda}{\pi n \omega_0^2}}, \quad (30)$$

čia  $\theta$  – pluošto skėsties kampas,  $\omega$  – pluošto spindulys,  $\omega_0$  – pluošto spindulys sąsmaukoje,  $\lambda$  – bangos ilgis,  $z_R$  – Reilėjaus ilgis. Svarbu užtikrinti, kad išplėstas pluoštas išlaikytų savo matmenis iki pat objektyvo įėjimo apertūros.

- Faktinį objektyvo pralaidumas nesutampantis su gamintojų pateikiamomis techninėmis charakteristikomis.
- Nevienodas bandinio storis, keičiant jo padėtį statmenoje optinei ašiai plokštumoje. O taip pat ir tai, jog bandinio storis baigtinis ir ne visiškai tenkina labai plono bandinio aproksimacijos sąlygą.
- Bandinio defektai (oro tarpai).
- Netiksli apertūros padėtis optinės ašies atžvilgiu. Nesimetriško pluošto formavimasis.
- Dalies spinduliuotės atspindys nuo bandinio paviršiaus.

Siekiant tikslaus rezultato neigiamą paklaidų efektą stengiamasi kompensuoti.

## 6. Rezultatai ir jų aptarimas

### 6.1 Lazerinės sistemos paruošimas

Eksperimento lazerinė sistema sukomplektuota remiantis ankstesne, autoriaus darbuose naudota optine schema ir patobulinta siekiant pritaikyti z – scan ekperimento atlikimui. Pakartotinai suderintas parametrinis stiprintuvas norint užtikrinti išvadinės galios stabilumą. Įvertinti ankstesnių tyrimų rezultatai norint suprasti tikėtiną šio darbo rezultatą. Pasirenkant norimą parametrinio stiprintuvo bangos ilgį, lazerio pluoštą būtina suderinti sistemos pagrindinės optinės ašies bei bandinio atžvilgiu ir kalibruoti matavimo prietaisus iš naujo išlaikant tas pačias sąlygas. Pagrindiniai žingsniai, reikalingi sistemai paruošti, aprašyti 5.2 skyriuje. Atsižvelgiant į pateiktą eksperimento eigą galima įvertinti sistemos derinimo kiekvienam bangos ilgiui trukmę ~ 40 min.

Svarbiausia problema ruošiantis eksperimentui: Pharos lazerio galios nestabilumas, kuris gali būti susijęs su per stipriu kaupinimo grįžtamuoju ryšiu. Ivadinės galios nestabilumas siekia 3 %, todėl nuspręsta naudoti galios stabilizatorių, kurio galimas veiksmingo stabilizavimo intervalas 650-1100 nm. Tačiau tam tikruose bangos ilgių intervaluose vistiek stebimi (15%) išvadinės galios svyravimai, kuriuos sukelia OPA optinė sistema. Pavyzdžiui, artėjant prie ultravioletinės bei infraraudonosios spinduliuotės bangos ilgio verčių, sistemos galios stabilumas bei išėjimo galia ženkliai sumažėja. Taip pat praėjus tam tikram laiko tarpui stabilizuojamos galios vertė pasikeičia. Dėl šių priežasčių būtina nuolat stebėti galios svyravimus, pakartoti stabilizavimo procedūrą ir atlikti galios matuoklio kalibravimą po kiekvieno įrašymo.

Kitas svarbus parametras siekiant objektyvaus rezultato – bandinio storis. Jei spinduliuotės sklidimo kelias bandinyje yra trumpas ( $5 - 100 \mu m$ ) labai sunku užfiksuoti nedidelį spinduliuotės intensyvumo pokytį. Tačiau jei pasirenkamas  $1 - 2 mm$  aktyvios terpės storis, fiksuojami aiškūs ir tikslūs rezultatai, o taip pat ir nepažeidžiama aproksimacijos sąlyga ploniems bandiniams. Tuo tarpu siekiant išvengti tokio plono bandinio polimerizavimo ar pažeidimų programinio kodo pagalba keičiama bandinio padėtis.

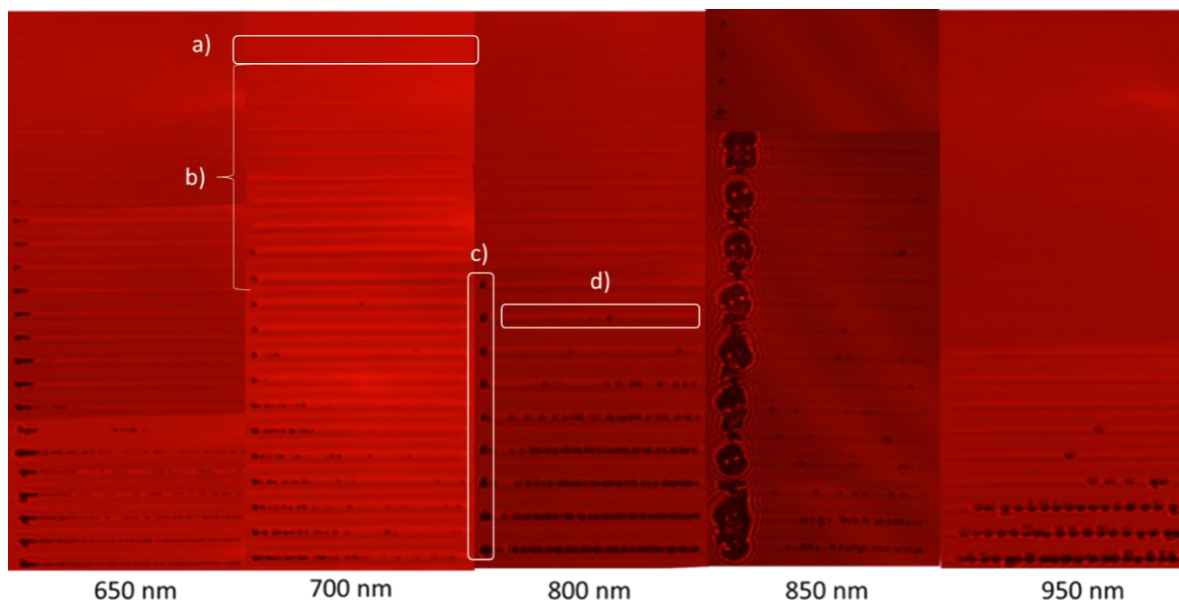
### 6.2 Polimerizacijos ir pažeidimo slenksčiai

Tyrimo metu siekiama patvirtinti arba paneigti ankstesnių tyrimų metu gautus rezultatus. Minėtuose tyrimuose rezultatai fiksuojami pagal tam tikras taisykles:

- Polimerizacijos slenkstis fiksuojamas, matoma 50% pirmosios polimerizuotos linijos ilgio. Toks kriterijus pasirinktas, nes sunku nustatyti, kada atsiranda pirmasis polimerizacijos taškas.
- Pažeidimo slenkstis fiksuojamas nuo pirmųjų trijų pažeidimo taškų atsiradimo. Kartais pasitaiko atskirų pažeidimo taškų, kurie neparodo pastovaus pažeidimo slensčio.



Linijų rašymo metu didinant veikiančios bandinį spinduliuotės galios vertę pasiekiamas polimerizacijos slenkstis (12 pav. a)). Tam tikrame galios intervale vyksta medžiagos polimerizacija (12 pav. b)), kol pasiekiamas optinio pažeidimo slenkstis (12 pav. d)). Svarbu pastebėti, jog dėl netolygaus optinio staliuko judėjimo, linijos rašymo pradžioje atsiranda papildomi pažeidimo taškai (12 pav. c)), kurie nėra fiksuojami kaip pažeidimo slenkstis. Fiksuojant pažeidimo slenkstį, jį nustatyti labai paprasta: arba pažeidimas yra arba jo nėra, o juodi ryškūs taškai gerai matomi.

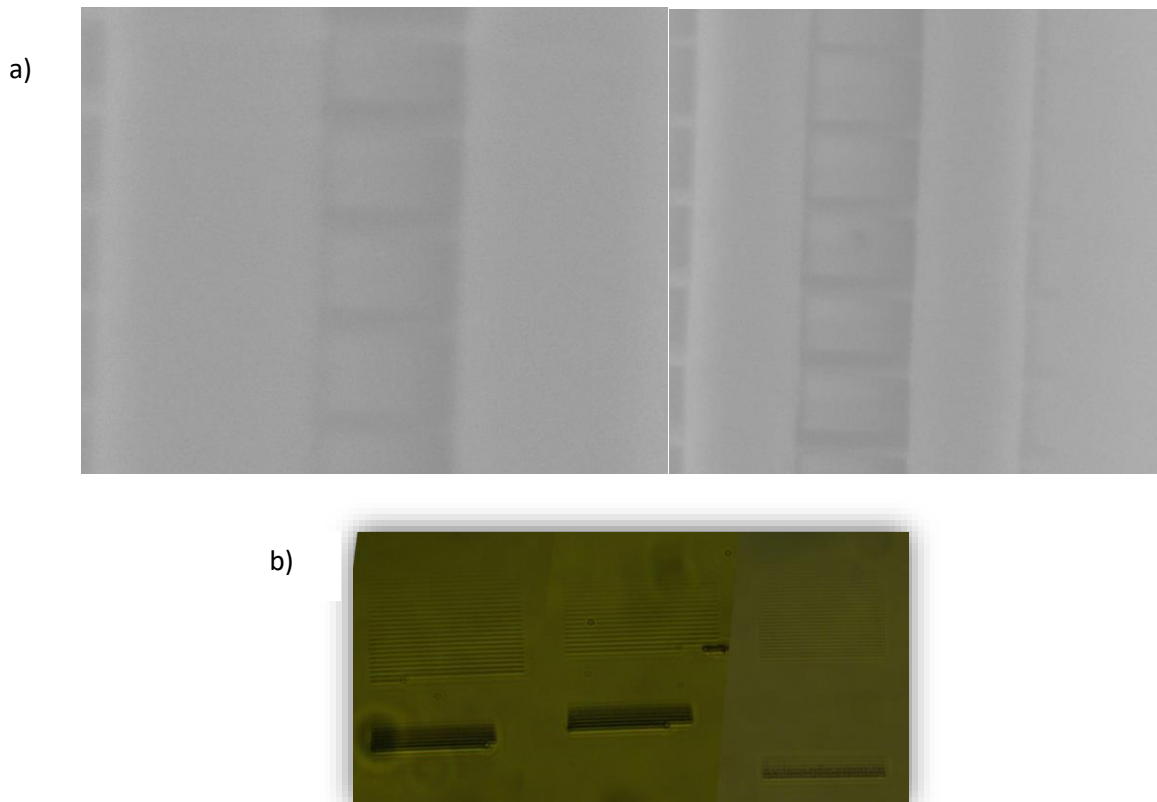


12 pav. Bandinyje eksperimento metu rašomos linijos: a) polimerizacijos slenkstis, b) skirtingas spinduliuotės galias atitinkantis linijų intervalas, kuriame vyksta polimerizacija, c) dėl netolygaus staliuko judėjimo greičio atsirandanti pažeidimas d) pažeidimo slenkstis.

Fiksuojant pažeidimo slenkstį, jį nustatyti labai paprasta: arba pažeidimas yra arba jo nėra, o juodi ryškūs taškai gerai matomi. Tuo tarpu polimerizacijos slenkstis medžiagoje pasireiškia kaip lūžio rodiklio pokytis. O lūžio rodiklis priklauso nuo spinduliuotės intensyvumo. Todėl polimerizacijos slenkstis yra gana neapibrėžtas:

- Žmogaus akis stebint kamera gali neteisingai įvertinti neryškias slenkstines polimerizacijos galios vertes atitinkančias linijas dėl mažo vaizdo kontrasto.
- Rašymo metu dėl Reilėjaus sklaidos (sklaida dėl dalelių gali turėti įtakos polimerizacijos kokybei) bei temperatūrinių reiškinių slenkstinės galios vertės galimai netiksliai atitinka tikruosius polimeriacijos bei optinio pažeidimo slenksčius.
- Rašymo metu dėl skirtingo spinduliuotės intensyvumo matomos skirtingo ryškio (storio) linijos. Ir ne visos šios linijos po darinio ryškinimo išliktų. Teisingam eksperimento rezultatui yra labai svarbi tvari ir po ryškinimo išliekanti darinio struktūra.

Dėl šių priežasčių nuspręsta polimerizacijos slenksčio vertes patikrinti raiškos tiltų metodu. Įrašyti tiltai išryškinami, o rezultatai fiksuojami naudojant SEM (13 pav. a)) arba optinį mikroskopą (13 pav. b))

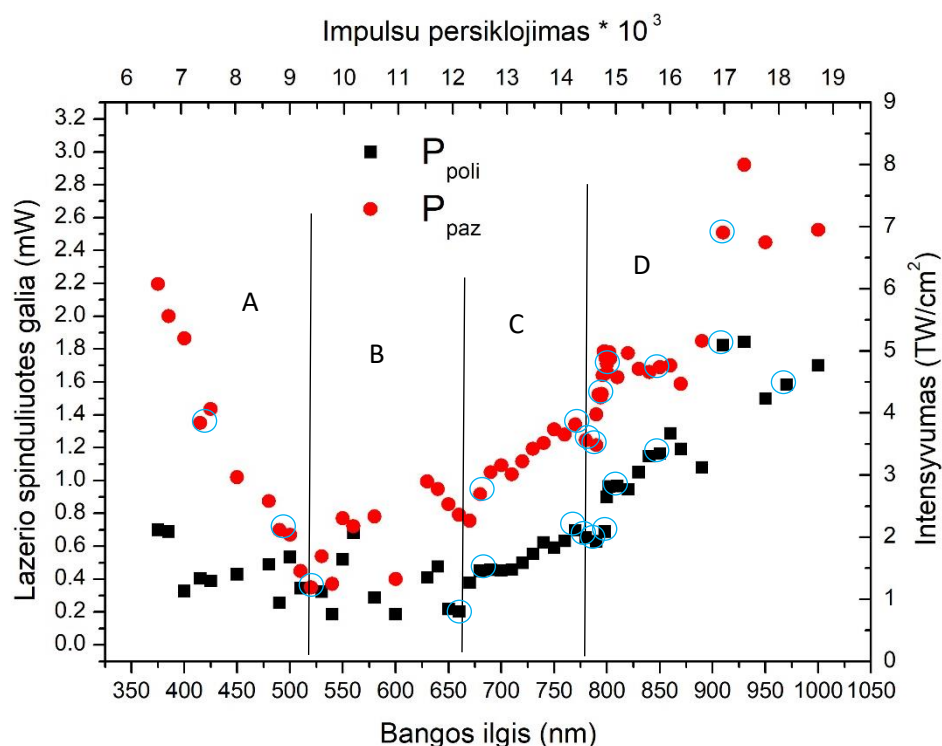


13 pav. Eksperimento metu įrašyti raiškos tiltai stebimo SEM a) bei optiniu mikroskopu stebimos polimerizuotos linijos atitinkančios slenkstines polimerizacijos bei pažeidimo galios vertes b).

Nepaisant to, jog absoliutinės slenkstinės galios vertės skyrėsi nuo ankstensių rezultatų, raiškos tiltų pagalba gauti rezultatai parodė tokią pat slenkstinių galios verčių priklausomybę nuo bangos ilgio tendenciją.

Stebimame 350 – 975 nm bangos ilgių intervale galima pastebėti skirtingus dėsningumus. Didinant bangos ilgio vertę nuo 655 nm slenkstinės galios vertės auga. Iki 795 nm vyksta pastovus polimerizacijos mechanizmas (C), kuris mokslinėje literatūroje įvardijamas kaip vyraujantis dvifotonės sugerties sąlygotas polimerizacijos mechanizmas. Bet toliau didėjant bangos ilgio vertėms matomi pokyčiai - slenkstinės galios vertės auga sparčiau (D). Yra žinoma, jog kuo aukštesnės eilės sugertį norima pasiekti tuo didesnė energija reikalinga ją inicijuoti. Kadangi energija tiesiogiai proporcinga bangos ilgiui galima manyti, jog D srityje veikia daugiafotonės sugerties sąlygoti polimerizacijos mechanizmai. Riba tarp C ir D srities išryškėja analizuojant formavimo lango priklausomybę nuo bangos ilgio (1 priedas) Slenkstinių galios verčių didėjimą galima pastebėti ir 377 – 500 nm bangos ilgių intervale (A), kai bangos ilgio vertės mažėja. Žvelgiant į 14 paveikslą

galima sieti šią (A) sritį su tiesinės sugerties sąlygota polimerizacija. Galiausiai 500 – 655 nm intervale (B) vyrauja nežinomas nepastovus polimerizacijos mechanizmas.



14 pav. Eksperimento metu konfokalinio mikroskopo fiksuotos slenkstinės polimerizacijos ir optinio pažeidimo galios verčių priklausomybės nuo spinduliuotės bangos ilgio gryname pakeistos sudėties SZ polimero pirmtake. Apskritimais pažymėtos vertės tikrintos naudojant raiškos tiltų metodiką.

Rezultatų analizės metu įvedamos dvi papildomos skalės: intensyvumo ir atskirų impulsų paveiktų medžiagos sričių persiklojimo. Smailinis pluošto intensyvumas įvestas siekiant suteikti galimybę lengviau palyginti šio tyrimo rezultatus su kitų autorių darbais.. Skaičiuojant smailinio spinduliuotės intensyvumo vertes spinduliuotės galia paverčiama į energiją ( $P [W] = E [J/s]$ ), skaičiuojama vidutinė spinduliuotės galia ir nustatoma vieno impulso vidutinė galia į ploto vienetą:

$$\bar{P} = \frac{E}{\Delta t} \text{ ir } I = \frac{\bar{P}}{vS} \quad (31)$$

Kadangi,

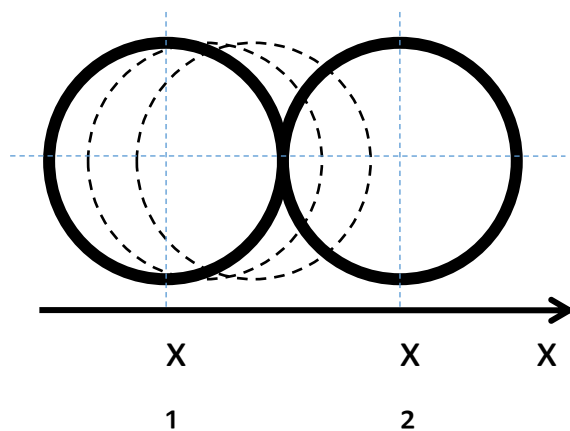
$$S = \pi r^2 \text{ ir } r = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (32)$$

Galutinė smailinio formulė intensyvumo:

$$I = \frac{PNA^2}{0,61^2 \Delta t f \pi \lambda^2} \quad (33)$$

Čia  $E$  – spinduliuotės energija,  $P$  - spinduliuotės galia,  $\bar{P}$  - vidutinė spinduliuotės galia,  $\Delta t$  - impulso trukmė,  $f$  - impulsų pasikartojimo dažnis,  $S$  - sufokusuoto pluošto plotas,  $NA$  – objektyvo skaitinė apertūra,  $\lambda$  – spinduliuotės bangos ilgis. Intensyvumas, dėl galimybės įvertinti energijos kiekį tenkantį ploto vienetui vieno impulso metu yra universalus parametras.

Antroji skalė įvesta, siekiant įvertinti sufokusuoto pluošto matmenų kitimą kintant bangos ilgiui. Rašymo metu atskirų impulsų paveiktos medžiagos sritys persikloja nevienodai keičiant bangos ilgio vertę. Atskirų, spinduliuotės impulsų paveiktų sričių persiklojimo įvertinimo schema pateikta 12 paveiksle. Jame vaizduojama paveiktų sričių (apskritimai) centrų padėtis pradinio momentu  $t = 0$  ( $x_1$ ) ir laiko momentu  $t = \tau$  ( $x_2$ ) kai paveikta sritis nebepersikloja su pradiniu laiko momentu paveikta sritimi. Persiklojimas įvertinamas kaip impulsų, paveikusių medžiagą intervale



15 pav. Atskirų, spinduliuotės impulsų paveiktų sričių persiklojimo įvertinimo schema.

Sufokusuoto pluošto judėjimo kryptis  $X$  ašies atžvilgiu.

$$\Delta x = x_2 - x_1 = 2r = \frac{1,22\lambda}{NA},$$

skaičius. Suminė impulsų  $\Delta x$  intervale trukmė:

$$\tau = \frac{\Delta x}{v} \quad (34)$$

Čia  $v$  – staliuko judėjimo greitis (20  $\mu\text{m/s}$ ),  $r$  – sufokusuoto pluošto spindulys apytiksliai lygus paveiktos srities spinduliui. Žinant jog dažnis  $f$  yra impulsų skaičius per 1 s, galima apskaičiuoti impulsų skaičių ( $N$ ) per  $\tau$  trukmę:

$$N = \tau f = \frac{1,22\lambda f}{vNA} \quad (35)$$

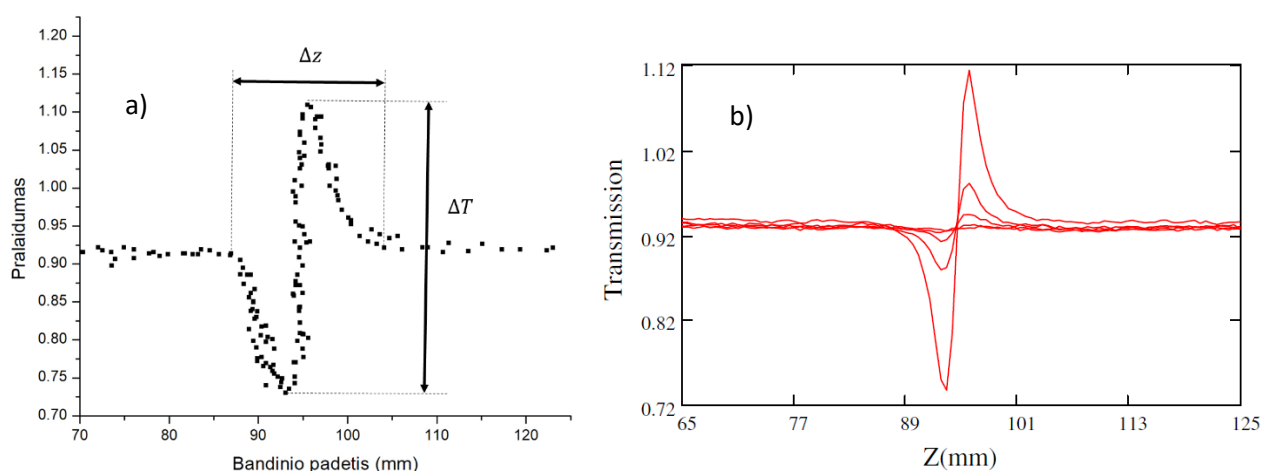
Šis impulsų skaičius skalėje vadinamas paveiktų sričių persiklojimų. O pati skalė demonstruoja didesnę atskirų poveikio sričių persiklojimą infraraudonojoje spektro ruože, tuo tarpu ultravioletiniame spektro ruože paveiktų sričių persiklojimas yra mažesnis.

Kadangi ankstesnių tyrimų metu gauti rezultatai yra ginčytini, magistrantūros darbe atliekamas  $z$  – scan eksperimentas. Remiantis ankstesniais rezultatais atrenkamos pagrindinės spinduliuotės bangos ilgio vertės manomai geriausiai reprezentuojančios skirtingus polimerizacijos mechanizmus. Taikant

$z$  – scan atviros apertūros metodą įvertinami antrojo laipsnio netiesinio proceso skirtumai bei panašumai atsirandantys tarp SZ polimero pirmtako be fotoiniciatoriaus bei su fotoiniciatoriumi. Įvertinamas dviejų fotonų sugerties koeficiento kitimas keičiant išvadinės OPA spinduliuotės intensyvumą bei vaizduojama priklausomybė nuo bangos ilgio. Taikant  $z$  – scan uždaros apertūros metodą daugiau dėmesio skiriama SZ polimero pirmtakui be fotoiniciatoriaus ir trečios eilės netiesiniam mechanizmui nagrinėti. Tuo tarpu fotoiniciatoriaus atsisakyta kadangi pastebėta gryno polimero pirmtako praktinio pritaikymo galimybė.

### 6.3 Naudojamos $z$ – scan metodikos patikrinimas

Siekiant patikrinti ar teisingai naudojamas  $z$  - scan metodas bandoma atkartoti kitų autorių darbo rezultatus [41]. Pasirenkamas straipsnyje minimas bandinys – borosilikato stiklas (BK7). Išlaikomos panašios eksperimento sąlygos: 2 mm storio bandinys, 1030 nm bangos ilgis, 150 mm židinio nuotolio optinis lęšis, 470 GW/cm<sup>2</sup> smailinis spinduliuotės intensyvumas. Matavimų metu nustatytas apertūros pralaidumas  $S = 0,3$ . Gauti rezultatai pateikti 16 a) paveiksle. Tuo tarpu straipsnyje publikuoti rezultatai matomi 16 b) paveiksle.



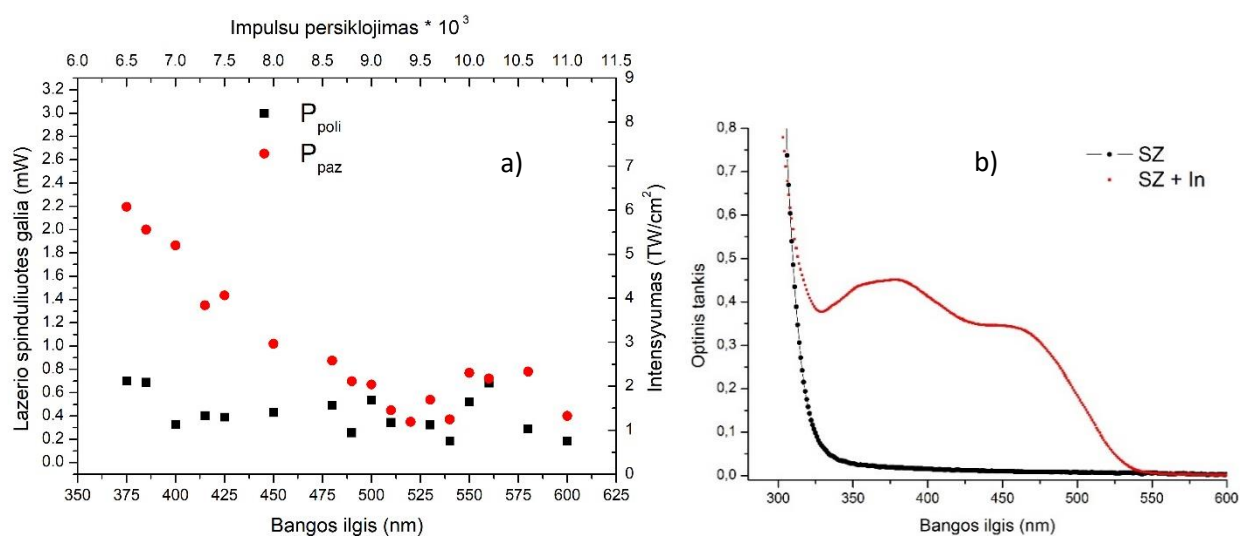
16 pav. Į tiesinį sistemos su bandiniu pralaidumą normuoto pralaidumo priklausomybė nuo bandinio padėties eksperimento metu a) bei pateikta publikacijoje b) [41].

Lyginant abiejų eksperimentų rezultatus tiek bandinio pralaidumo skirtumas  $\Delta T$  tiek atstumas  $\Delta z$ , kuriame stebime pralaidumo kitimą sutampa. Daroma išvada, jog šio darbo metu taikoma  $z$  – scan metodikos taikymo schema yra teisinga ir gali duoti patikimą bei palyginamą informaciją.

### 6.4 Vienfotonės sugerties spektras

Analizuojant 16 pav. priklausomybę atkreipiamas dėmesys į A bangos ilgių sritį 12 pav. a). Ties bangos ilgiais, mažesniais už 600 nm, matomas trumpabangės sugerties juostos šlaitas bei mažėjant bangos ilgiui nuo ~ 400 nm prasideda polimero skaidrumo sritis. Ekstrapolijuojant gryno SZ polimero

pirmtako sugerties spektrą Lorencio funkcija, galima pastebėti, jog net ties 600 nm sugertis nelygi nuliui. Todėl tiesinė sugertis galimai lemia polimerizacijos reakciją. Tiesinės sugerties metu, sugeriant fotoną, elektronas yra iškart perkeliamas į valentinę juostą. Remiantis atlikta literatūros analize (žr. 3.1 skyrių) galima pastebėti vienfotonės sugerties sukelta polimerizacijos reakcija vyksta dėl šiluminio šviesos sukulto poveikio. Minima, jog galimai dėl šiluminio šviesos sukulto poveikio gali vykti ir griūtinė jonizacija. Kyla klausimas, ar tiesinė sugertis gali inicijuoti griūtinę jonizaciją. Kadangi tiesinė sugertis reikalauja mažesnio energijos kiekio nei daugiafotonė sugertis, todėl trumpabangėje srityje polimerizacijos mechanizmas galimai yra tiesinės sugerties inicijuota griūtinė jonizacija.



17 pav. Slenkstinių polimerizacijos ir optinio pažeidimo galios verčių priklausomybė nuo spinduliuotės bangos ilgio gryname SZ polimero pirmtake (rezultatai fiksuoti konfokaliniu mikroskopu) a) ir tiesinės sugerties optinio tankio priklausomybė nuo bangos ilgio gryname SZ polimero pirmtake bei naudojant fotoiniciatorių Irgacure b), matuota Shimadzu UV-3101 PC spektrofotometru.

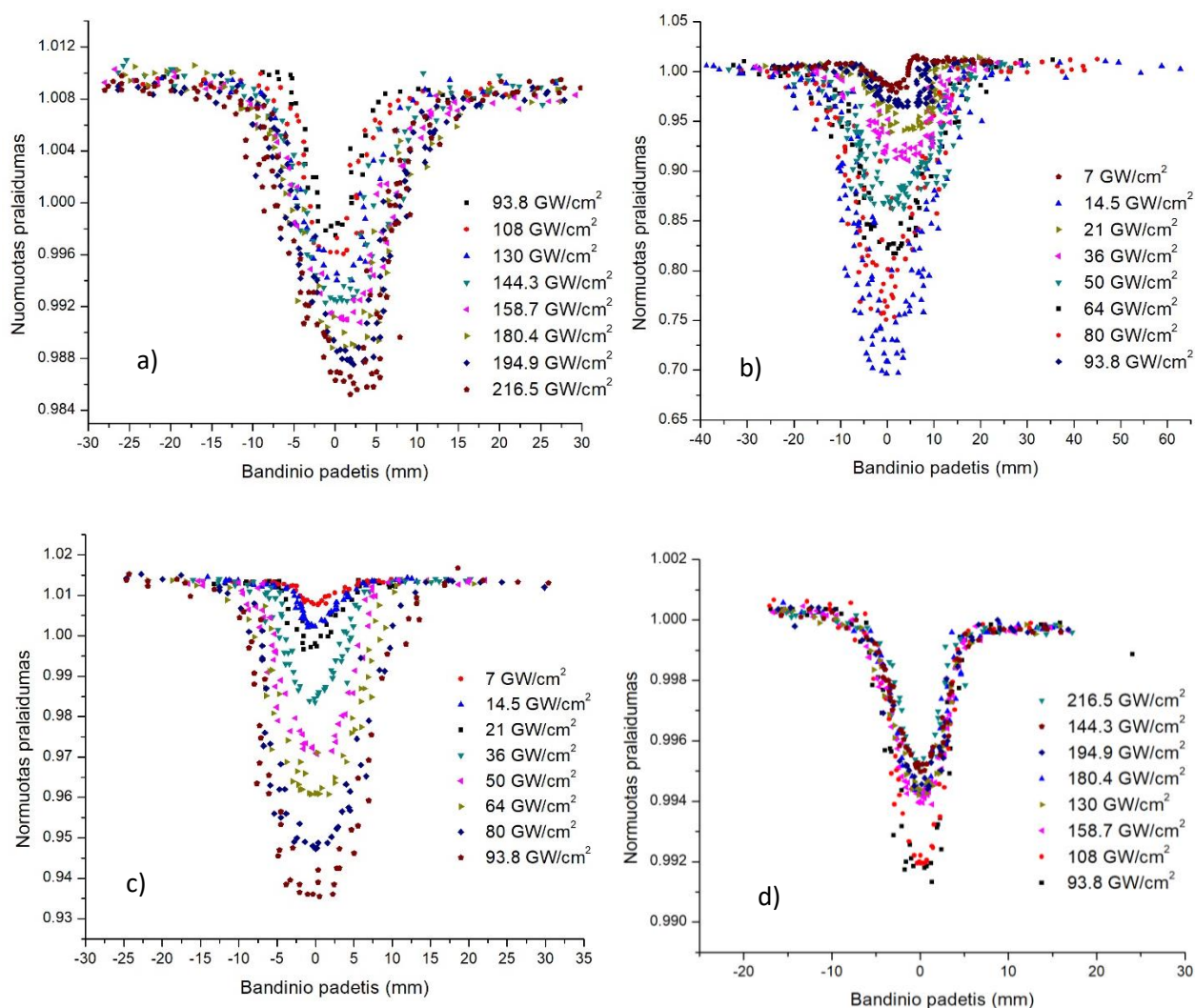
Svarbu atkreipti dėmesį į ~ 500 nm, 600 nm, 655 nm aplinką. Ties šiomis bangos ilgio vertėmis stebimi tiek polimerizacijos tiek pažeidimo slenkstinių galios verčių sumažėjimai. Svarbu paminėti, kad būtent ties minėtomis bangos ilgio vertėmis stebimas pažeidimo slenkščio išplitimas (didėjant galios vertei linijų rašymo metu palyginti plačiame galios intervale stebimas nežymus vieno dviejų taškų pažeidimas). Numanomai šis reiškinys atsiranda dėl temperatūros kitimo rašymo metu. Literatūroje [25] minima, jog naudojant 532 nm pastovios veikos lazerį, tūrio, į kurį sufokusuota lazerio spinduliuotė, temperatūra pakyla iki 100°C ir nusistovi išlaikant tuos pačius spinduliuotės parametrus. Temperatūros kitimas, taip pat ir temperatūros sąlygoti reiškiniai galimai pasireiškia ir mūsų darbo metu. Dėl didelio spinduliuotės intensyvumo paveikiamos medžiagos sritys sugeria didelį kiekį energijos ir suardo medžiagą greičiau nei elektronų sugeriamas lazerio spinduliuotės fotonų



kiekis polimerizuoja medžiagą. Siekiant nustatyti temperatūros įtaką, tolimesniuose tyrimuose būtina stebėti ir analizuoti fluorescencijos spektrą polimerizacijos metu.

## 6.5 Z – scan atviros apertūros metodas

Remiandamiesi ankstesnių autoriaus darbų rezultatais pasirenkame keletą bangos ilgio verčių, geriausiai reprezentuojančių dominuojančius polimerizacijos mechanizmus skirtingose bangos ilgių srityse (14 pav.) Naudojant pasirinkto bangos ilgio spinduliuote atliekamas atviros apertūros z - scan matavimus (5.6 skyrius) ties skirtingomis OPA išvadinės spinduliuotės intensyvumo vertėmis. Toliau pateikiami pavyzdiniai dviejų bangos ilgių (765 nm, 975 nm) rezultatai manomai geriausiai reprezentuojantys atitinkamai dviejų bei trijų fotonų sugerties veikimo sritis (18 pav.) Visi kiti matavimai nepateikiami dėl didelio informacijos kiekio, tačiau apibendrinami paskutiniame skyriuje.



18 pav. Į tiesinį pralaidumą normuoto sistemos pralaidumo priklausomybė nuo bandinio padėties naudojant 765 nm a), b) bei 975 nm c), d) bangos ilgio spinduliuotę gryno SZ polimero pirmtako a), c) bei su fotoiniciatoriumi atvejais b), d). Ši priklausomybė matuota keičiant išvadinės OPA spinduliuotės smailinį intensyvumą.

Atsisakant apertūros matuojamas bandinio pralaidumas priklausantis nuo viso bandinio sugertos spinduliuotės kiekio. Todėl rezultatai aprašo ne tik vieno pasirinkto, bet visų energijos perdavimo medžiagai mechanizmų matavimo metų veikiančių bandinyje įtaką. Tokios sąveikos teorinis aprašymas (lygtis) yra nepaprastai sudėtingas uždavinys. Tačiau yra numanoma, koks mechanizmas ir kokioje bangos ilgių dominuoja (6.2 skyrius). Todėl nuspręsta pabandyti įvertinti dviejų fotonų sugerties mastą skirtingose bangos ilgių intervaluose. Šiuo atveju į tiesinį sistemos pralaidumą normuoto netiesinio pralaidumo priklausomybė nuo bandinio padėties aprašoma [43]:

$$T = 1 - \frac{4\Delta\varphi_0 x + q_0(3 + x^2)}{9 + x^2} - \frac{4\Delta\varphi_0^2(5 - 3x^2) - 8\Delta\varphi_0 x q_0(9 + x^2) - q_0^2(40 + 17x^2 + x^4)}{(9 + x^2)(25 + x^2)}$$

Čia ašinės sugerties parametras -  $q_0 = \frac{Q_0}{1+z^2/z_R^2}$ ,  $Q_0 = \alpha_i I_0 L_{ef}$ ,  $x = \frac{z}{z_R}$ ,  $\Delta\varphi_0 = \frac{\Delta T}{0,406(1-S)^{0,25}}$ ,  $L_{ef}^{(n)} = \frac{1 - \exp(-n\alpha_0 L)}{n\alpha_0}$  – efektyvusis bandinio storis įskaičiuojantis ir (n+1) – fotonę sugertį smailinio intensyvumo srityje,  $L$  – bandinio storis,  $\alpha_0$  – tiesinis sugerties koeficientas,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $I_0$  – smailinis spinduliuotės intensyvumas optinio lęšio židinio plokštumoje. Pirmasis lygties (25) narys aprašo tiesinę sugertį, antrasis – dvifotonę. Yra žinoma ir pažvelgus į 15 paveikslą galima numanyti, jog naudojant 765 nm spinduliuotę vienfotonė sugertis praktiškai nevyksta. Todėl pirmąją lygties narį galime prilyginti nuliui. Pertvarkius šią lygtį su teorinėje dalyje pateiktais koeficientais gaunamas sąryšis tarp pralaidumo skirtumo bei netiesinio sugerties koeficiento:

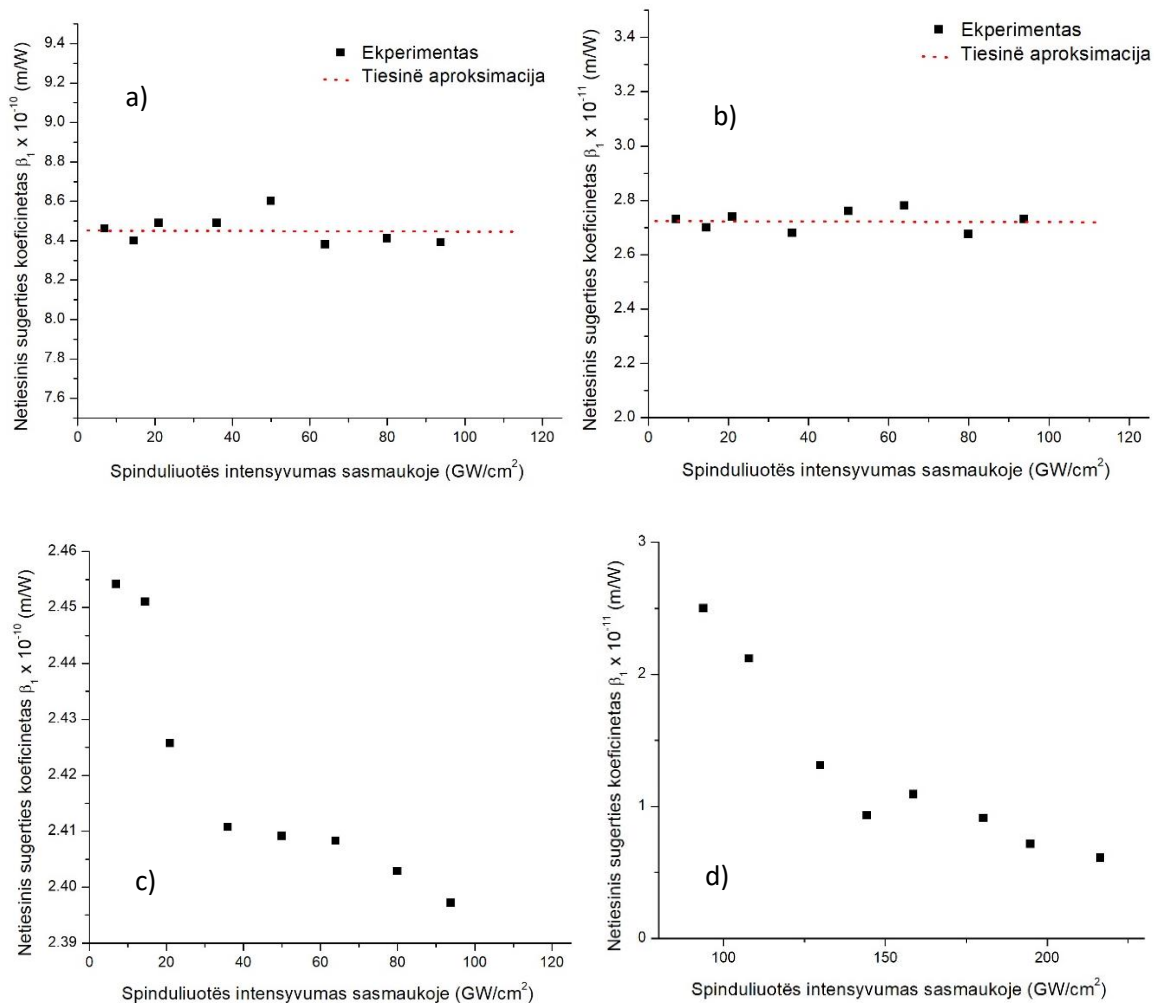
$$\Delta T = 1 - \frac{1}{Q_0} \ln(1 + Q_0)$$

Šia  $\Delta T$  – skirtumas tarp maksimalios ir minimalios pralaidumo vertės. Lygtis galioja visiems netiesiškumo laipsniams. Galiausiai gaunama apytikslė antrojo laipsnio netiesinio sugerties koeficiento išraiška [42]:

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}\Delta T}{I_0 L_{ef}}$$

Tokiu būdu apskaičiuojami dviejų fotonų sugerties koeficientai kiekvienai spinduliuotės intensyvumo vertei. O šių parametų priklausomybė pavaizduota 19 paveiksle.





19 pav. Netiesinio antrojo laipsnio sugerties koeficiento priklausomybė nuo spinduliuotės intensyvumo sąsmaukoje naudojant 765 nm a), b) bei 975 nm c), d) bangos ilgio spinduliuotę gryno SZ polimero pirmtako a), c) bei su fotoiniciatoriumi atvejais b), d). Ši priklausomybė matuota keičiant išvadinės OPA spinduliuotės smailinį intensyvumą.

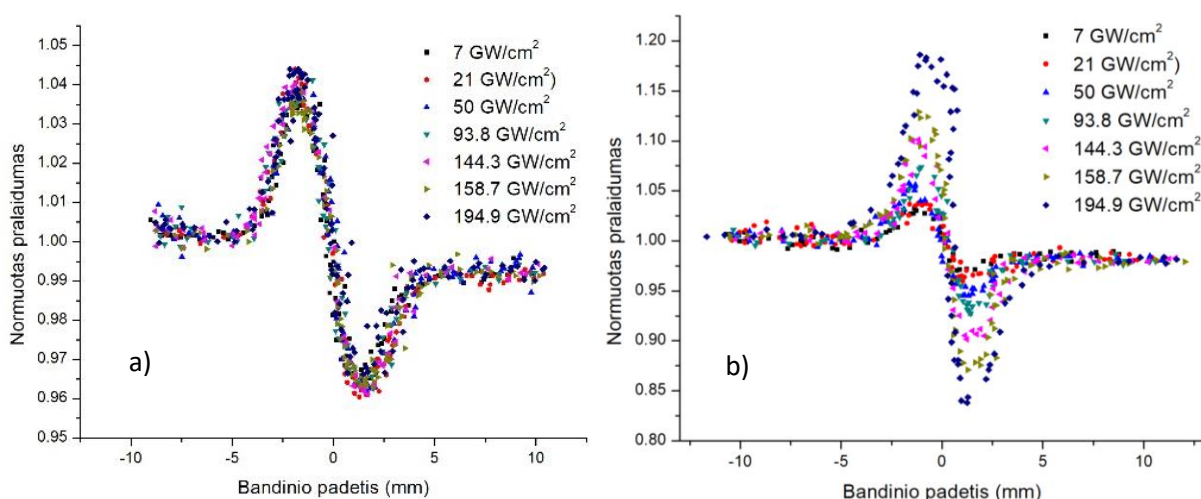
Pastebima, jog bandiniui sąveikaujant su 765 nm spinduliuote dviejų fotonų sugerties koeficientas išlieka pastovus (19 pav. a), b)) kintant spinduliuotės intensyvumui [43]. Galima daryti išvadą, jog 765 nm aplinkoje dominuoja dviejų fotonų sugerties mechanizmas. Priešingu atveju netiesinio sugerties koeficiento vertė ties 765 nm neišliktų pastovi ir galima būtų kalbėti apie tokius reiškinius kaip vieno, trijų fotonų sugertis ar net sužadintų būsenų sugertis.

Analizuojant bandinio sąveiką su 975 nm spinduliuote kai jos intensyvumas mažėja matomas dviejų fotonų sugerties koeficiento mažėjimas (19 pav. c), d)). Kadangi tai nėra visiškai tiesinė priklausomybė suponuoja išvadą, jog nagrinėjamu atveju sąveikauja keletas energijos perdavimo medžiagai mechanizmų. Tuo tarpu dviejų fotonų sugerties efektyvumas sumažėja, jei spinduliuotės intensyvumas didėja. To priežastis manomai yra dviejų fotonų sugerties sotis [42], galimai atsirandanti dėl kito fotonų relaksacijos medžiagoje mechanizmo efektyvumo didėjimo.

Lyginant gryną SZ polimero pirmtako bei naudojant 0,05% fotoiniciatorių irgacure - 369 galime pastebėti, kad fotoiniciatoriaus atveju dviejų fotonų sugerties slenktis yra mažesnis. Kadangi antros eilės netiesinis sugerties koeficientas abiejų medžiagų atveju yra pakankamai didelis, o netiesinės medžiagos savybės atsiranda ne dėl fotoiniciatoriaus. Priešingai nei manyta anksčiau, grynas SZ polimero pirmtakas pasižymi pakankamai efektyvia netiesine sugertimi. Todėl polimerizacijai nebereikia naudoti dažnai toksiško fotoiniciatoriaus.

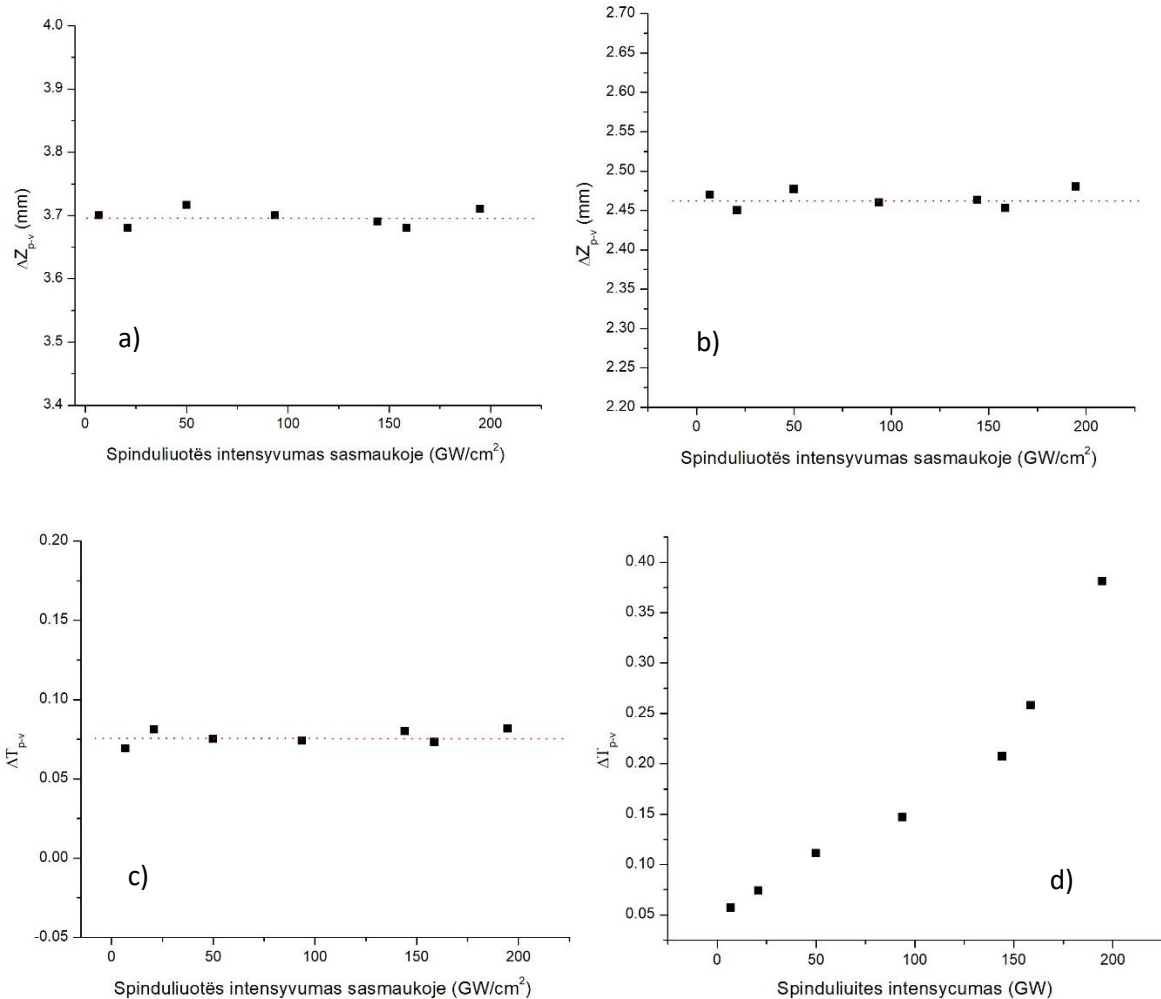
## 6.6 Z – scan uždaros apertūros metodas

Šiuo atveju apertūra, kurios pralaidumas  $S = 0.3$ , padeda pašalinti nepageidaujamą, galios nestabilumus sukeliančią spinduliuotę vysktant netiesinei refrakcijai. Kaip ir atviros apertūros atveju matuojamas platus bangos ilgių spektras. Su kiekvieno bangos ilgio spinduliuote atliekamas pralaidumo priklausomybės nuo bandinio padėties veikiant bandinį skirtingo intensyvumo spinduliuote. Šiuo atveju pasirinkta naudoti tik gryną SZ polimero pirmtaką dėl pakankamai didelio netiesinės sugerties efektyvumo. Pavyzdinės priklausomybės pateiktos 20 paveiksle.  $\Delta Z$  – bandinio padėties skirtumas tarp pozicijų atitinkančių minimalią ir maksimalią pralaidumo vertes.



20 pav. Į tiesinį pralaidumą normuoto sistemos pralaidumo priklausomybė nuo bandinio padėties naudojant 765 nm a) bei 975 nm b) bangos ilgio spinduliuotę gryname SZ polimero pirmtake.

Galima pastebėti (20 pav.), jog naudojant 765 nm spinduliuotę net ir keičiant jos intensyvumą pralaidumo skirtumas  $\Delta T$  išlieka pastovus. Priešinga priklausomybė matoma naudojant 975 nm spiduliuotę. Kintant bangos ilgiui atstumas tarp pralidumo minimumo ir maksimumo  $\Delta z$  išlieka beveik nepakitęs (21 pav. a), b)). Tuo tarpu pralaidumo skirtumas  $\Delta T$  didėja augant 975 nm spinduliuotės intensyvumui. Jei  $\Delta T$  tiesiškai priklausytu nuo spinduliuotės intensyvumo, dominuotų trečiojo laipsnio netiesinis mechanizmas [43]. Tačiau, matome, jog 21 d) paveiksle normuoto pralaidumo priklausomybė nėra tiesinė. Kaip ir minėta anksčiau, tai galimai dar vieno, kartu veikiančio energijos perdavimo medžiagai mechanizmo veikimo įrodymas.



21 pav. Normuoto bandinio pralaidumo skirtumo  $\Delta T$  bei bandinio padėties skirtumo  $\Delta Z$  priklausomybės nuo spinduliuotės intensyvumo sasmaukoje naudojant 765 nm a), c) bei 975 nm b), d) bangos ilgio spinduliuotę gryno SZ polimero pirmtako atveju.

Norint geriau suprasti gautus rezultatus 21 paveiksle vaizduojamą priklausomybę daugiafotonės sugerties atveju galime aprašyti funkcija [41]:

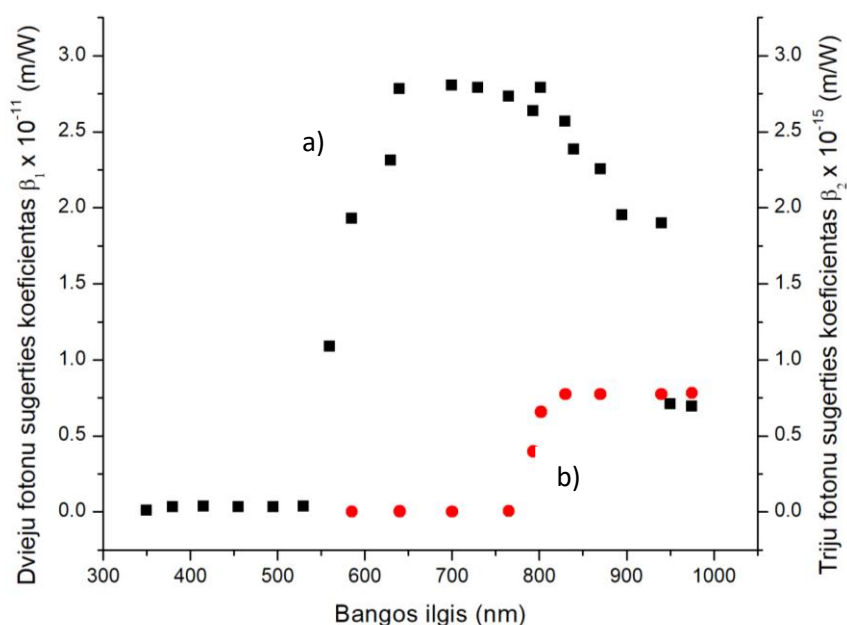
$$T(z) = 1 - \frac{4\Delta\varphi_0 x}{9 + x^2} - \frac{4\Delta\varphi_0^2 (5 - 3vx^2)}{(9 + x^2)(25 + x^2)} + \frac{32\Delta\varphi_0^3 x(11 - x^2)}{(9 + x^2)(25 + x^2)(49 + x^2)}$$

Čia kiekvienas narys atitinka pirmos, antros ir trečios eilės sugertį žiūrint iš kairės į dešinę. Aproximacija šia funkcija galima tik su sąlyga, jog spinduliuotės intensyvumo stebėjimo plokštuma bus daug toliau nei Reilėjaus ilgis. Kadangi vienfotonė sugertis praktiškai nevyksta, pirmasis narys prilyginamas nuliui. Antrasis naris aprašo dviejų fotonų sugertį. Turėdami dviejų fotonų sugerties koeficientų vertes galime antrąjį narį supaprastinti. Tokiu būdu aproksimuojant 21 paveikslo priklausomybes nustomi netiesiniai trečio laipsnio sugerties koeficientai pateikti 6.6 skyriuje. Jei spinduliuotės sąveikos su medžiaga metu dominuoja grynas dvifotonės ar trifotonės sugerties

mechanizmas, atitinkamas netiesinės sugerties koeficientas yra nepriklausomas arba tiesiškai priklausomas nuo įvadinės spinduliuotės intensyvumo ( $I_s = \infty$ ).

Nuspręsta neskaičiuoti netiesinio lūžio rodiklio verčių, nes jos nėra informatyvios šio darbo kontekste. Tačiau galima pastebėti, jog 20 paveiksle pateiktoje priklausomybėje mažėjant z koordinatei (tolstant bandiniui nuo lęšio) koordinatei, pirma stebimas spinduliuotės pralaidumo sumažėjimas. Dėl šios priežasties netiesinio lūžio koeficientas neigiamas.

## 6.7 Rezultatų apibendrinimas



22 pav. Netiesinių dviejų fotonų a) bei trijų fotonų b) sugerties koeficientų priklausomybė nuo spinduliuotės bangos ilgio.

Apibendrinant šio magistro darbo, o taip pat ir ankstesnių autoriaus darbų rezultatus galima įvardinti mechanizmus, kurie sąlygoja polimerizacijos reakciją skirtingose bangos ilgių srityse:

2 lentelė

Bangos ilgio intervalas	Veikiantis polimerizacijos mechanizmas
375 – 530 nm	Dominuoja vieno fotono sugertis
530 – 660 nm	Didėja dviejų fotonų sugerties koeficientas didėjant bangos ilgiui.
660 – 790 nm	Dominuoja dviejų fotonų sugertis
790 – 975 nm	Dviejų fotonų sugerties koeficientas mažėja. Veikia trijų fotonų sugertis.

Priešingai nei manyta naudojant 530 nm, 660 nm, 790 nm bangos ilgio spinduliuotę galimai neatsiranda mišrus tarpinis mechanizmas. Tiesiog vienas netiesinės sugerties mechanizmas palaipsniui keičia kitą. Kyla natūralus matavimo paklaidų klausimas. Elementarus paklaidų

skaičiavimas atliekamas atsižvelgiant į eksperimento rezultatams reikšmingus minėtuosius parametrus (5.8 skyrius). Naudojama santykinų paklaidų kvadratų sumos vidurkio formulė:

$$\delta p = \pm p \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \dots} \quad (36)$$

Nustatyta, jog paklaidos sudaro 5 – 10 % analizuojamo dydžio vertės, todėl didelės įtakos rezultatų tikslumui 375 - 975 nm bangos ilgių intervale neturi.

Praktinė šio darbo nauda ir naujumas yra tai, jog polimerizacijos reakcijos kilmė analizuota plačiame bangos ilgių intervale pirmą kartą. Gauti išsamūs ir pagrįsti rezultatai bei įvardinta riba tarp dvifotonės ir trifotonės sugerties polimerizacijos metu, todėl populiarus pasakymas „daugiafotonė sugertis“ šiuo atveju turi būti pakeičiama atitinkamai dvifotone ar trifotone sugertimi, priklausomai nuo nagrinėjamo bangos ilgio. Kitas svarbus pastebėjimas, TLR naudojant I ir II harmonikos spinduliuotę yra plačiai paplitęs, nes leidžia turėti trimačius darinius. Tuo tarpu III harmonikos spinduliuotės naudojimas leidžia pasiekti geresnę darinių raišką, tačiau spinduliuotės šaltiniai yra sudėtingi. Taip pat III harmonikos spinduliuotė neleidžia formuoti 3D darinių, nes formavimas vyksta sluoksnis po sluoksnio.

## Išvados

Matuojant hibridinio organinio-neorganinio polimero pirmtako su Zr tiesinės sugerties spektrą, nustatyta:

1. tiesinės sugerties padidėjimas 375 – 550 nm bangos ilgių ruože. Šioje bangos ilgių srityje vyrauja vienfotonės sugerties sąlygotas polimerizacijos mechanizmas.

Atliekant z – scan eksperimentą nustatyta:

2. atviros apertūros atveju, 550 – 660 nm bangos ilgių intervale dviejų fotonų sugerties koeficiento didėja, augant bangos ilgio vertei. Šiuo atveju pasireiškia dviejų fotonų sugerties efektyvumo didėjimas bei tiesinės sugerties efektyvumo mažėjimas.
3. atviros apertūros atveju, 660 – 793 nm bangos ilgių intervale dviejų fotonų sugerties koeficientas išlieka pastovus. Šioje bangos ilgių srityje dominuoja pastovus pasireiškia dviejų fotonų sugerties sąlygotas polimerizacijos mechanizmas.
4. uždaros apertūros atveju, 793 - 975 nm bangos ilgių intervale trijų fotonų sugerties koeficientas didėja ir tampa pastovus ties 800 nm. Šiame bangos ilgių ruože kartu su dviejų fotonų sugerties mechanizmu įsijungia ir veikia trijų fotonų sugerties sąlygotas polimerizacijos mechanizmas.

## Literatūros sąrašas

- [1] P. Danilevičius, S. Rekštytė, E. Balčiūnas, A. Kraniauskas, R. Širmenis, D. Baltriukienė, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis, A. Piskarskas, M. Malinauskas, Laser 3D micro/nanofabrication of polymers for tissue engineering applications, *Opt. Laser Technol.* 45, 518–524 (2013).
- [2] S. Maruo, K. Ikuta, Three-dimensional microfabrication by use of single-photon-absorbed polymerization, *Appl. Phys. Lett.* 76(19), 2656 (2000).
- [3] V. Melissinaki, A.A. Gill, I. Ortega, M. Vamvakaki, A. Ranella, J.W. Haycock, C. Fotakis, M. Farsari, F. Claeysens, Direct laser writing of 3D scaffolds for neural tissue engineering applications, *Biofab.* 3 (2011) 045005.
- [4] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, *Opt. Lett.* 22(2), 132-134 (1997).
- [5] M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas, S. Juodkazis, Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances, *Phys. Rep.* 533, 1–31 (2013).
- [6] A. Doraiswamy, A. Ovsianikov, S. Gittard, N. Monteiro-Riviere, R. Crombez, E. Montalvo, W. Shen, B. Chichkov, J. Narayan, Fabrication of Microneedles Using Two Photon Polymerization for Transdermal Delivery of Nanomaterials, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10(10), 6305-12 (2010).
- [7] S. Rekštytė, A. Žukauskas, V. Purlys, Y. Gordienko, M. Malinauskas, Direct laser writing of 3D polymer micro/nanostructures on metallic surfaces, *Elsvier, Appl. Surf. Sci.*, 270, 382–387 (2013).
- [8] F. Klein, T. Striebel, J. Fischer, Z. Jiang, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener, M. Bastmeyer, Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements, *Adv. Mater.* 22, 868–871 (2010).
- [9] A. Žukauskas, M. Malinauskas, A. Kadys, G. Gervinskas, G. Seniutinas, S. Kandasamy, S. Juodkazis, Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization, *Opt. Express* 21(6), 6901 (2013).
- [10] I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, V. Purlys, C. Fotakis, A. Pikulin, N. Bitiyurin, M. Vamvakaki, M. Farsari, Diffusion-Assisted High-Resolution Direct Femtosecond Laser Writing, *ACS Nano* 6(3), 2302–2311 (2012).
- [11] H. B. Sun, S. Kawata, Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication *Adv. Polim. Sci.* 170, 169-273 (2004).

- [12] T. Baldacchini, S. Snider, R. Zadoyan, Two-photon polymerization with variable repetition rate bursts of femtosecond laser pulses, *Opt. Express* 20(28), 29890-29899 (2012).
- [13] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte, A. Tunnermann, Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100nm feature sizes by two-photon polymerization, *J. Laser Appl.* 24(4), 042014 (2012).
- [14] A. Žukauskas, G. Batavičiūtė, M. Ščiuka, T. Jukna, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, Characterization of photopolymers used in laser 3D micro/nanolithography by means of laser-induced damage threshold (LIDT), *Opt. Mater. Express* 4(8), 1601-1616 (2014).
- [15] H. Misawa, S. Juodkasis, 3D laser microfabrication. Principles and applications, knyga išleista Wiley-VCH (2006).
- [16] D. S. Correa, L. De Boni, A. J. G. Otuka, V. Tribuzi, C. R. Mendonça, Two-Photon Polymerization. Fabrication of Doped Microstructures, *InTechOpen* 15, 333-356 (2012).
- [17] J. B. Mueller, J. Fischer, F. Mayer, M. Kadic, M. Wegener, Polymerization Kinetics in Three-Dimensional Direct Laser Writing, *Adv. Mater.*, 26, 6566–6571 (2014).
- [18] J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. A. Wolf, A. N. Unterreiner, M. Wegener, Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate, *Opt. Express* 21, 26244-26260 (2013).
- [19] R. Buividas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkasis, Nano-groove and 3D fabrication by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, *Opt. Mater. Express* 3(10), 674(2013).
- [20] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, Saulius Juodkasis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, *Opt. Express* 18(10), 10209 (2010).
- [21] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, Finer features for functional microdevices - Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption, *Nature* 412, 697-698 (2001).
- [22] C.W. Carr, H. B. Radousky, S.G. Demos, Wavelength Dependence of Laser-Induced Damage: Determining the Damage Initiation Mechanisms, *Phys. Rev. Lett.* 91, 127402 (2003).
- [23] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry, Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses, *Phys. Rev. Lett.* 74(12), 2248-2251 (1995).



- [24] A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, G. Mourou, Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration, *Phys. Rev.Lett.* 82(19), 3883-3886 (1999).
- [25] D. T. T. Nguyen, Q. C. Tong, L. Isabelle, N. D. Lai, One-step fabrication of submicrostructures by low one-photon absorption direct laser writing technique with local thermal effect, *J. Appl. Phys.* 119 (1), 1-6 (2016).
- [26] M. Malinauskas, P. Danilevičius, S. Juodkazis, Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses, *Opt. Express* 19(6), 5602 (2011).
- [27] S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, Three-dimensional laser micro-sculpturing of silicone: towards bio-compatible scaffolds, *Opt. Express* 21(14), 17028 (2013).
- [28] S. R. Marder, J. L. Bredas, J. W. Perry, Materials for multiphoton 3D microfabrication, *B.MRS* 32, 561-565 (2007).
- [29] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, H. Misawa, Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist, *Nanotechnology* 16, 846–849 (2005).
- [30] J. B. Mueller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann, M. Wegener, In-situ local temperature measurement during three-dimensional direct laser writing, *Appl. Phys. Lett.* 103, 23107 (2013).
- [31] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser, *Opt. Lett.* 27(15), 1348 (2002).
- [32] M. Farsari, G. Filippidis, C. Fotakis, Fabrication of three-dimensional structures by three-photon polymerization, *Opt. Lett.* 30(23), 3180-3182 (2005).
- [33] O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, The laser-flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization, the direct determination of the rate of constant of chain propagation, *Macromol. Chem. Physic.* 188, 1689–1702 (1987).
- [34] E. Kabouraki, A. N. Giakoumaki, P. Danilevicius, D. Gray, M. Vamvakaki, M. Farsari, Redox Multiphoton Polymerization for 3D Nanofabrication, *Nano Lett.* 13, 3831–3835 (2013).
- [35] M. Farsari, G. Filippidis, C. Fotakis, Fabrication of three-dimensional structures by three-photon polymerization, *Opt. Lett.* 30(23), 3180-3182 (2005).
- [36] W. Kaiser C. G. B. Garrett, “2-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 229–231, 1961

- [37] I. D. Abella, Optical double-photon absorption in cesium vapor, *Phys. Rev.Lett.* 9, 453-455 (1962).
- [38] E. G. Gamaly, *Femtosecond laser-matter interactions: theory, experiments, and applications*, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2011.
- [39] C. B. Schaffer, A. Brodeur, E. Mazur, Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightlyfocused femtosecond laser pulses, *Meas. Sci. Technol.* 12, 1784-1794 (2001).
- [40] P.B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermannn, T. J. Mckay, Single-Beam z-scan: Measurement Techniques and Analysis, *J. Nonlinear Opt. Phys.* 6(3), 251-293 (1997).
- [41] S. R. Flom, G. Beadie, S. S. Bayya, B. Shaw, J. M. Auxier, Ultrafast Z-scan measurements of nonlinear optical constants of window materials at 772, 1030, and 1550 nm, *Appl. Opt.* 54(31), F123-F128 (2015).
- [42] M. D. Zidan, A. Allahham, Z-Scan Measurements of the Third-Order Optical Nonlinearity of a C60 Doped Poly(dimethylacetylendicarboxylate), *Acta Phys. Pol. A*, 128(1), 25-28 (2015)
- [43] F. Zhao, C. Wang, J. Zhang, Y. Zeng, Femtosecond third-order optical nonlinearity of an azobenzene-containing ionic liquid crystalline polymer, *Opt. Express* 20(24), 26845 (2012).
- [44] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of Threedimensional Structuring of Photo-polymers by Tightly Focussed Femtosecond Laser Pulses, *Opt. Express* 18(10), 10209–10221 (2010).
- [45] M. G. Kuzyk, C. W. Dirk, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, P. Soc. Photo-Opt. Ins. *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics* 1, 419-459 (1998).
- [46] E. G. Gamaly, *Femtosecond laser-matter interactions: theory, experiments, and applications*, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2011.
- [47] B. Gu, J. Wang, J. Chen, Y. Fan, J. Ding, H. Wang, Z-scan theory for material with two- and threephoton absorption, *Opt. Express* 13(23), 9232 (2005).
- [48] J. Wang, B. Gu, X. Wuni, H. Wang, Z-scan theorywithsimultaneoustwo-andthree-photon absorption saturation, *Opt. Laser Technol.* 44, 390–393 (2012).
- [49] M. Mahamdeh, C. P. Campos, E. Schaffer, Under-filling trapping objectives optimizes the use of the available laser power in optical tweezers, *Opt. Express* 19(12), 11759 (2011).

[50] „Carl Zeiss Microscopy GmbH“, <https://goo.gl/kJyFwF>.

[51] M. Malinauskas, V. Purlys, M. Rutkauskas, A. Gaidukevičiūtė, R. Gadonas, Femtosecond Visible Light Induced Two-Photon Photopolymerization for 3D Micro/Nanostructuring in Photoresists and Photopolymers, *Lith. J. Phys.* 50(2), 201-207 (2010).