VILNIAUS UNIVERSITETAS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Linas JONUŠAUSKAS

Mezoskalinių darinių gamyba 3D lazerine litografija: link taikymų

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Technologijos mokslai Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2016-2020 metais Vilniaus universitete.

**Mokslinis vadovas** – dr. Mangirdas Malinauskas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

#### Gynimo taryba:

**Pirmininkas** – doc. dr. Aidas Matijošius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika - N 002).

#### Nariai:

- prof. dr. Georg von Freymann (Technische Universität Kaiserslautern, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008);
- dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008);
- dr. Tomas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008);
- prof. dr. Mikas Vengris (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008).

Disertacija bus ginama viešame gynimo tarybos posėdyje 2021 m. kovo mėn. 26 d. 10 val. Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centre, 306 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 10, 10223, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2021 m. Vasario mėn. 26 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Linas JONUŠAUSKAS

3D Laser Lithography of Meso-Scale Structures: Towards Applications

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Technological sciences Material engineering (T 008)

VILNIUS 2021

The doctoral dissertation was prepared at Vilnius University during 2016–2020.

**Scientific supervisor** – dr. Mangirdas Malinauskas (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering – T 008).

#### **Doctoral committee:**

**Chairman** – doc. dr. Aidas Matijošius (Vilnius University, Physical Sciences, physics - N 002).

#### Members:

- prof. dr. Georg von Freymann (Technische Universität Kaiserslautern, Technological Sciences, Material Engineering T 008);
- dr. Gediminas Račiukaitis (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T 008);
- dr. Tomas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T 008);
- prof. dr. Mikas Vengris (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering T 008).

The dissertation will be defended under open consideration in the Council of Physics on the 26th of March, 2021, 10 a.m. at the Laser Research Center, Vilnius University, room 306.

Address: Saulėtekio ave. 10, 10223 Vilnius, Lithuania.

The summary of the dissertation was distributed on the 26th of February 2021.

The dissertation is available at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology, and also at Vilnius University website: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

## Turinys

1	Įvadas	6	
	Naujumas ir svarba	9	
	Praktinis pritaikomumas		
	Ginamieji teiginiai		
	Darbo aprobacija	10	
	Autorių indėlis	13	
	Santraukos struktūra	14	
2	Adityvus formavimas femtosekundiniu lazeriu	15	
	2.1 Trimatė lazerinė litografija	15	
	2.2 Trimačio formavimo lazeriu teorinė erdvinė skyra	16	
	2.3 Realios formavimo trimate lazerine litografija erdvinės skyros	nu-	
	statymas	17	
3	Eksperimentinė dalis	20	
4	Mezoskalinis 3D spausdinimas	22	
	4.1 Formavimo spartos skaičiavimas	22	
	4.2 Etaloninis mezodrugelis	24	
	4.3 Skirtingų objektyvų panaudojimo perspektyvos	25	
	4.4 Išvados	27	
5	Beiniciatorinė polimerizacija	28	
	5.1 Bendrieji lazerinio rašymo be fotoiniciatoriaus principai	28	
	5.2 Sudėtingos geometrijos 3D dariniai pagaminti iš nefotojaut	rino	
	polimero pirmtako	29	
	5.3 Išvados	30	
6	Optinės pažaidos tyrimas		
	6.1 Kokybinis polimerų 3D darinių optinio atsparumo tyrimas	31	
	6.2 Kiekybinis polimerų 3D darinių optinio atsparumo tyrimas	31	
	6.3 Išvados	33	
Lit	iteratūros sąrašas	36	
Sι	Summary		
Gy	Gyvenimo aprašas		

## 1 Įvadas

Nuo pat žmonijos istorijos pradžios dauguma erų buvo apibrėžtos pagal tai, kokios technologijos vystėsi sparčiausiai: bronzos amžius, geležies amžius, pramonės revoliucija ir kt. XXI a. atnešė žmonijai 4-ąją pramonės revoliuciją. Jai įsibėgėjant blanksta atskirtis tarp klasikinio mokslo ir inžinerijos [1]. Tai leidžia kurti visiškai naujos kartos funkcinius įrenginius, jungiančius naujausius pasiekimus kibernetikos, biologijos, nanotechnologijų ir kitose srityse. Tačiau norint realizuoti tokias koncepcijas reikalingi visiškai nauji gamybos metodai, kurių tikslumas siekia nano-skyrą, leidžia pagal poreikį suderinti įvairius dizaino principus ir turi masinei gamybai tinkamą našumą. Dėl šių priežasčių nuolatos kuriami nauji funkcinių prietaisų gamybos būdai: nuo savarankiško organizavimo [2, 3] iki ypač pažangaus 3D spausdinimo (3DP) [4, 5].

Tarp visų medžiagų apdirbimo būdų išsiskiria lazeriu pagrįsti sprendimai. Jie yra universalūs ir lengvai pritaikomi tiek moksle, tiek industrijoje. Žiūrint istoriškai, prireikė vos vienerių metų nuo pirmojo lazerio sukūrimo [6] iki pirmųjų netiesinės optikos realizavimo eksperimentų [7]. Sunkioji pramonė greitai suvokė lazerių galimybes būti paprastu, palyginti pigiu, greitu ir bekontakčiu gamybos įrankiu. Dėl to nenuostabu, jog jie tapo plačiai paplitusiais makroapdirbime, kuriame jie nepakeičiami iki šių dienų. Tačiau dauguma šių lazerių yra nuolatinės veikos (CW) arba generuojantys sąlyginai ilgus impulsus (milisekundes (ms) arba nanosekundes (ns)). Tai potencialiai apdoroja apdirbimo kokybę iki šimtų  $\mu$ m. Nors tai yra visiškai priimtina sunkiosios industrijos atveju, šiuolaikinių nanotechnologijomis pagrįstų prietaisų negalima gaminti naudojant tokius šviesos šaltinius.

Situacija pasikeitė atsiradus lazeriams galintiems generuoti pikosekundinius (ps) ir femtosekundinius (fs) impulsus ir turinčius aukštą pluošto kokybę (M2 <1,5). Jie leido pilnai kontroliuoti tiek netiesinį, tiek šiluminį šviesos ir medžiagos sąveikos aspektą [8]. Optinių netiesiškumų naudojimas įgalina naudoti iš principo bet kokį bangos ilgį sąveikos su medžiaga iniciavimui. Todėl nebereikia optimizuoti proceso taip, jog būtų pasiekta tiesinė šviesos sugertis [9]. Taigi daug paprastesni kietojo kūno (pvz. Nd:IAG) lazeriai gali būti naudojami vietoje sudėtingesnių dujinių lazerių (CO2 arba eksimerinių). Be to, kadangi netiesiniai procesai turi intensyvumo slenkstį, tai natūraliai apriboja lazeriu paveiktos zonos dydį paverčiant juos ypač selektyviais. Be to, pritaikant impulso trukmę ir impulsų pasikartojimo dažnį, galima valdyti sąveikos šiluminius efektus. Tai leidžia pasiekti apdirbimo tikslumą iki mikrometrų su našumu kuris potencialiai gali patenkinti pramonės poreikius.

Viena iš daugiausiai žadančių lazerinio formavimo technologijų paremtų fs

impulsų ir medžiagos sąveika yra 3D lazerinė litografija (3DLL). Pirmą kartą pademonstruota 1997 m. [10] ji nuėjo ilgą kelią ir tapo nepakeičiamu įrankiu įvairiose mokslo srityse, įskaitant mikromechaniką [11, 12], biomediciną [13, 14], mikrofluidiką [15, 16], mikrooptiką [17, 18] ir fotoniką [19, 20]. Tai lemia keli esminiai šios technologijos pranašumai prieš daugumą kitų adityvaus formavimo metodų, įskaitant galimybę gaminti beveik neribotos 3D geometrijos darinius [5, 21], didžiulis medžiagų pasirinkimas [22, 23] ir galimybės tiesiogiai gaminti funkcinius elementus ant specialių padėklų / pagrindų [24, 25]. Vienas pagrindinių šios technologijos trūkumų vis dar yra apdirbimo sparta [26], kurios padidinimas yra būtinas norint efektyviai gaminti mezoskalinius darinius. Mes apibrėžiame mezoskalinius darinius kaip tokius, kurių bendras dydis yra nuo mm iki cm, tačiau jų pavieniai elementai gali būti nm dydžio [5].

Vienas pagrindinių parametrų lemiančių 3DLL spartą yra apdirbimui naudojamas pozicionavimo greitis  $v_t$ . Pozicionavimas gali būti realizuotas keliais skirtingais būdais. Bandinys gali judėti lazerio pluošto atžvilgiu naudojant piezo linijinį pozicionavimą. Piezo pozicionavimas yra pats tiksliausias ir gali siekti nm lygį. Tačiau tokių sistemų darbinis laukas labai ribotas (įprastu atveju iki keliu mm<sup>3</sup>), o  $v_t$  – lėčiausias. Linijiniai stalai yra greitesni ir suteikia beveik neribotą darbinį lauką (iki dešimčių cm). Jų trūkumas - inercijos sukelti iškraipymai, jei sudėtinga 3D geometrija formuojasi esant dideliam  $v_t$ . Alternatyva tokio tipo pozicionavimui yra židinio judinimas bandinio atžvilgiu. Tam gali būti naudojami skeneriai. Įprastai jie turi minimalius su inercija susijusius iškraipymus net esant aukštiems  $v_t$  (~m/s). Kita vertus, bendrą darinio dydį riboja naudojamos optikos darbinis laukas. Fokusuojant aukštos skaitinės apertūros (NA>1) objektyvu jis gali būti vos 100  $\mu$ m eilės. Kai kurių darinių gamybai tai yra visiškai priimtina, jeigu reikalingo objekto dydis neviršija objekto darbinio lauko. Tačiau jei reikia didesnių konstrukcijų, jos turi būti gaminamos segmentais. Tokiu atveju tarp ju atsiranda siūlės lemiančios mechaninius [27, 28] ir optinius [29, 30] defektus.

Kitas būdas valdyti 3DLL našumą yra manipuliavimas polimerizuotu tūriu lazerio ekspozicijos metu. Kai kalbame apie 3DLL, dažniausiai galvojame apie darinius gamintus su NA>1 objektyvu su už  $\mu$ m mažesne skyra. Toks tikslumas nepakeičiamas tokiose srityse kaip fotonika ar mikrooptika. Iš kitos pusės, naudojant mažesnį NA vokselio dydis padidėja, ypač išilgine kryptimi [5, 21]. Šis efektas dar labiau išryškėja, keliant vidutinę lazerio galią ir taip manipuliuojant vokselio augimu išilgine kryptimi [31]. Abiem atvejais poveikis buvo išnaudotas gaminant santykinai didelius darinius, tokius kaip biologiniai karkasai ląstelėms [32, 33]. Todėl objektyvo NA ir lazerio galios derinimas yra paprastas ir aiškus būdas įgyti geriausią derinį tarp reikalingos darinio kokybės ir gamybos našumo.

Siekiant didinti 3DLL našumą išlaikant lankstumą geometrijų ir raiškos atžvilgiu galima būtų realizuoti sinchronizuotą linijinių stalų ir galvoskenerių judėjimą. Idėja sinchronizuoti įvairius pozicionavimo tipus (linijinius stalus, galvoskenerius, poligoninius skenerius ir kt.) nėra visiškai nauja idėja ir buvo demonstruota 3DLL dar 2006 m. metais biologinių darinių gamybai [34]. Galvoskenerių ir linijinių stalų sinchronizacija yra ypač įdomi 3DLL atveju, nes abi šios padėties nustatymo sistemos jau yra sėkmingai naudojamos nanopolimerizavimui ir yra paplitusios daugumoje egzistuojančių lazerinio apdirbimo sistemų. Sinchronizacija turėtų leisti pasiekti su skeneriais palyginamą  $v_t$  (iki cm/s) ir linijinių stalų judėjimo ribas (iki dešimčių cm) be segmentavimo. Turėtų būti galima naudoti bet kokią fokusuojančią optiką, įskaitant ir aštriai fokusuojančius objektyvus (NA<1,4). Nors šio metodo panaudojimo pavyzdžių daugėja, supratimas apie jo panaudojimo galimybes ir ribas yra labai ribotas. Pavyzdziui, nėra konkrečiai žinoma kokį greitį galima pasiekti esant dideliam NA ir ar tai kokiu nors būdu įtakoja apdirbimo kokybę ir (arba) rezoliucija.

Kitas svarbus aspektas ribojantis 3DLL paplitimą mikrooptikos ir fotonikos srityse yra ribotos empirinės žinios apie naudojamų medžiagų optinį atsparumą. Nepaisant didžiulės 3DLL pagamintų mikrooptinių darinių įvairovės, dauguma jų buvo pritaikyti vaizdinimui ar erdviniam šviesos formavimui. Kol kas iš esmės nėra sėkmingų bandymų tokius elementus pritaikyti tokiose srityse kaip optinis ryšys ar lazerių inžinerija. Nors egzistuoja tyrimų susijusių su 3DLL apdirbamų medžiagų optiniu atsparumu [35], jie buvo daromi pagal standartinius ISO bandymų protokolus. Tai reiškia, kad išbandytos buvo plonos plėvelės, kurių savybės ir geometrija nėra ekvivalentu tam, kas pasiekiama su 3DLL. Taigi, akivaizdu, kad trūksta žinių apie tai, kaip lazeris sukelia degradaciją ir galu gale sunaikina 3DLL gamintus darinius. Tai yra didžiulė kliūtis, nes buvo parodyta, kad didelės skiriamosios gebos 3D struktūros yra galingas įrankis gaminti beanalogius fotoninius [19, 20] ir mikrooptinius elementus [36, 37].

Šio darbo tikslas buvo ištirti, kiek efektyvus yra galvoskenerių ir linijinių stalų sinchronizavimas siekiant didinti 3DLL technologijos našumą bei gaminti 3D mezoskalinius darinius. Be to, buvo norima sužinoti, ar egzistuoja kokios nors papildomos aplinkybės ir parametrai į kuriuos reikia atsižvelgti naudojant tokio tipo sinchronizaciją nanopolimerizacijoje. Taip pat, buvo norima kiek plačiau išplėtoti suvokimą apie daugiafotonę polimerizaciją medžiagoje be fotoiniciatoriaus. Tai yra aktualu medicinos ar mikrooptikos srityse kuriose fotoinicatoriaus pašalinimas potencialiai pagerintų biosutaikomumą ar optinį pralaidumą. Pagrindiniai akcentai čia buvo praktinis tokio metodo pritaikomumas ir supratimas, į ką reikia atsižvelgti tokio lazerinio apdirbimo metu. Galiausiai buvo norima kokybiškai ir kiekybiškai išsiaiškinti 3DLL pagamintų darinių optinį atsparumą, kaip jis priklauso nuo ekspozicijos parametrų, medžiagos, darinio geometrijos. Tam buvo pasitelkti tiek kokybinis, tiek kiekybinis tyrimų metodai, kurių pastarasis buvo sukurtas remiantis ISO standartu konkrečiai šiam darbui. Norint pasiekti išsikeltų tikslų buvo suformuluotos šios užduotys:

- Ištirti galimybę naudoti sinchronizuotą linijinių stalų ir galvoskenerių judėjimą bei keičiamą NA 3DLL siekiant išlaikyti tiek aukštą gamybos tikslumą, tiek maksimalų našumumą.
- Nustatyti, kokios yra galimybės ir ribojimai naudojant hibridinį organinįneorganinį polimero pirmtaką be fotoiniciatoriaus 3DLL.

 Kokybiškai ir kiekybiškai ištirti 3DLL pagamintų 3D darinių optinės pažaidos slenkstį naudojant skirtingas medžiagas ir darinių architektūras.

#### Naujumas ir svarba

Darbo naujumas didžiąja dalimi susijęs su galimybe dideliu našumu gaminti 3D mezoskalinius darinius panaudojant 3DLL, taip šią technologiją priartinant prie plataus industrinio panaudojimo. Nors pati idėja sinchronizuoti skirtingus pozicionavimo metodus savaime nėra nauja, žinios susijusios su to panaudojimu 3DLL gaminant mezoskalinius darinius su sub-difrakciniais elementais yra labai ribotos. Panaši padėtis yra ir su beiniciatorine polimerizacija. Nors tai buvo pademonstruota ankstesniuose moksliniuose darbuose, konkretūs tokio apdirbimo specifiškumai ir detalės nebuvo nagrinėtos. Šis darbas užpildo šią spragą, ypač iš praktinės tokio formavimo panaudojimo pusės. Galiausiai šiame darbe sukurta metodika charakterizuoti 3DLL pagamintų darinių optinės pažaidos slenkstį ne tik suteikė daug svarbios informacijos kuri iki šiol nebuvo žinoma, bet ir padėjo pamatus tolimesniems darbams šioje srityje.

#### Praktinis pritaikomumas

Šis darbas yra iš esmės koncentruotas į praktinius 3DLL technologijos ypatumus ir dėl to turi daug žadančias implikacijas šia prasme. Visų pirma, sukurta mezoskalinio spausdinimo metodika yra vienas kertinių komponentų reikalingų kuriant komercinę 3DLL sistemą bei suvokiant jos panaudojamumą. Beiniciatorinis femtosekundinis tinklinimas yra ypač svarbus siekiant pagaminti maksimaliai optiškai atsparius mikrooptinius elementus. Šis atsparumo padidėjimas taip pat yra charakterizuotas kiekybiškai ir kokybiškai, duodant konkrečią vertę leidžiančią spręsti kur ir kaip tokia optika gali būti panaudota. Taip pat nereiktų pamiršti, kad sukurtas pažaidos slenksčio įvertinimo metodas duoda galimybes matuoti 3DLL pagamintus darinius, taip išplečiant standartinio ISO standarto matavimo galimybes, potencialiai įkvepiant naujus standartus ar esamų tobulinimus šioje srityje.

#### Ginamieji teiginiai

- Linijinių stalų ir galvoskenerių sinchronizacija leidžia 3DLL gaminti 3D darinius su sub-difrakcine skyra, mezoskopinias matmenimis (0,1 - 10 mm) ir sparta, palyginama su tuo, kas būtų pasiekta naudojant tik skenerius (iki cm/s).
- 2. Naudojant polimero pirmtaką SZ2080 be fotoiniciatoriaus ir fs spinduliuotę 3DLL įmanoma gaminti darinius naudojant parametrus kurie ~dešimčių % ribose palyginami su tais, kurie naudojami šią medžiagą sumaišius su fotoiniciatoriumi; pagamintų darinių mechaninės savybės ir paviršiaus šiurkštumas skiriasi minimaliai (RMS < 10 nm).</p>

3. 3DLL pagamintų darinių optinės pažaidos slenkstis priklauso nuo darinio geometrijos (tūriniai dariniai, lęšiai, fotoniniai kristalai), kai gamybai naudota ta pati medžiaga; visų išbandytų medžiagų atveju laikant tą pačią geometriją ir esant panašiai sugerčiai didžiausią optinės pažaidos slenkstį turi hibridiniai organiniai-neorganiniai fotopolimerai.

#### Darbo aprobacija

Su disertacija susijusių publikacijų sąrašas recenzuojamoje literatūroje:

- I <u>L. Jonušauskas</u>, S. Rekštytė and M. Malinauskas, Laser fabrication of 3D trans-micro-scale structures by varying focusing conditions, Opt. Eng. **53**(12), 125102 (2014).
- II <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, L. Mikoliūnaitė, D. Sakalauskas, S. Šakirzanovas, S. Juodkazis and M. Malinauskas, Optically clear and resilient free-form  $\mu$ -optics 3D-printed via ultrafast laser lithography, Materials, **10**(1), 12 (2017).
- III <u>L. Jonušauskas</u>, S. Juodkazis and M. Malinauskas, Optical 3D printing: bridging the gaps in the mesoscale, J. Opt. **20**(5), 053001 (2018).
- IV <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, S. Rekštytė, T. Baldacchini, S. Juodkazis and M. Malinauskas, Mesoscale laser 3D printing, Opt. Express 27(11), 15205-15221 (2019).
- V A. Butkutė, L. Čekanavičius, G. Rimšelis, D. Gailevičius, V. Mizeikis, A. Melninkaitis, T. Baldacchini, <u>L. Jonušauskas</u> and M. Malinauskas, Optical damage thresholds of microstructures made by laser three-dimensional nanolithography, Opt. Lett. 45(1), 13-16 (2019).

Su disertacija susijusių pranešimų konferencijose sąrašas:

- I <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, R. Gadonas, M. Malinauskas 3D polymeric microlenses in high intensity light, Merging Micro- and Nano-Optics: 3D Printing for Advanced and Functional Optics, Bad Honefas, Vokietija, 2017.
- II <u>L. Jonušauskas</u>, M. Malinauskas, Realisation of optically resilient fiber tip 3D microoptics, SPIE Optics + Optoelectronics, Praha, Čekijos respublika, 2017. (Apdovanotas kaip geriausias studento pranešimas)
- III <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, R. Gadonas, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, The optical resiliency of 3D nanolithography produced microstructures to intense irradiation, CLEO/Europe-EQEC 2017, Miunchenas, Vokietija, 2017.

- IV <u>L. Jonušauskas</u>, Mesoscale hybrid fabrication: a magic bullet in today's laser material processing, ad3pa 2017, Dresdenas, Vokietija, 2017. (Kviestinis pranešimas)
- V <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, S. Rekštytė, M. Malinauskas, Fabrication of 3D meso-scale structures out of non-photosensitized polymers via femtosecond laser lithography, 42-oji Lietuvos fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2017.
- VI <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, S. Rekštytė, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Write-on-the-fly: synchronization of linear stages and galvano-scanners for mesoscale 3D optical printing, SPIE Australasia, Melburnas, Australija, 2017.
- VII <u>L. Jonušauskas</u>, G. Rimšelis, D. Gailevičius, R. Gadonas, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, The optical damage treshold of 3D nanolithography produced microstructures under intense femtosecond irradiation, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2018.
- VIII <u>L. Jonušauskas</u>, L. Čekanavičius, A. Butkutė, M. Malinauskas, Quantitative laser induced damage threshold investigation of femtosecond laser lithography produced 3D structures, LPM 2018, Edinburgas, UK, 2018.
  - IX <u>L. Jonušauskas</u>, D. Gailevičius, T. Baravykas, S. Rekštytė, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Multi-scale rapid laser 3D printing, LPM 2018, Edinburgas, UK, 2018.
  - X <u>L. Jonušauskas</u>, T. Baravykas, D. Gailevičius, S. Rekštytė, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Continuous 3D Writing for Stitch-Free 3D Meso-Scale Laser Printing, ICPEPA 2018, Vilnius, Lietuva, 2018.
  - XI <u>L. Jonušauskas</u>, L. Čekanavičius, A. Butkutė, M. Malinauskas, Qualitative and Quantitative Investigation of Free-Form fs Laser Made Structures to Intense Ultrafast Laser Radiation, ICPEPA 2018, Vilnius, Lietuva, 2018.
- XII <u>L. Jonušauskas</u>, Sub-micro hybrid subtractive-additive 3D fabrication of medical devices using femtosecond laser: towards widespread solution, Life Sciences Baltics 2018, Vilnius, Lietuva, 2018.
- XIII L. Jonušauskas, Hybrid subtractive-additive femtosecond laser manufacturing of functional 3D structures: towards industrial applications, ad3pa 2018, Dresdenas, Vokietija, 2018.
- XIV <u>L. Jonušauskas</u>, T. Baravykas, D. Gailevičius, S. Rekštytė, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Linear-stage and galvo-scanner synchronization for rapid fabrication of 3D mesoscale structures via femtosecond laser direct writing, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2019.

XV <u>L. Jonušauskas</u>, L. Čekanavičius, A. Butkutė, M. Malinauskas, Femtosecond laser induced damage threshold (LIDT) of 3D nanolithography made micro- and nano-optical elements, SPIE Photonics West, San Franciskas, JAV, 2019.

Kiti autoriaus darbai recenzuojamoje literatūroje:

- I M. Malinauskas, G. Kiršanskė, S. Rekštytė, T. Jonavičius, E. Kaziulionytė, <u>L. Jonušauskas</u>, A. Žukauskas, R. Gadonas and A. Piskarskas, Nanophotonic lithography: a versatile tool for manufacturing functional three dimensional micro-/nano-objects, Lith. J. Phys. 2(4), 312–326 (2012).
- II <u>L. Jonušauskas</u>, E. Skliutas, S. Butkus and M. Malinauskas, Custom on demand 3D printing of functional microstructures, Lith. J. Phys. 5(3), 227-236 (2015).
- III <u>L. Jonušauskas</u>, M. Lau, P. Gruber, B. Gökce, S. Barcikowski, M. Malinauskas and A. Ovsianikov, Plasmon assisted 3D microstructuring of gold nanoparticle-doped polymers, Nanotechnology 27(15), 154001 (2016).
- IV E. Garškaitė, L. Alinauskas, M. Drienovsky, J. Krajcovic, R. Cicka, M. Palcut, <u>L. Jonušauskas</u>, M. Malinauskas, Ž. Stankevičiūtė and A. Kareiva, Fabrication of a composite of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite (cHAP) with polylactic acid (PLA) and its surface topographical structuring with direct laser writing (DLW), RSC Adv. 6(76), 72733-72743 (2016).
- V L. Jonušauskas, S. Rekštytė, R. Buividas, S. Butkus, R. Gadonas, S. Juodkazis and M. Malinauskas, Hybrid subtractive-additive-welding microfabrication for lab-on-chip applications via single amplified femtosecond laser source, Opt. Eng. 56(9), 094108 (2017).
- VI E. Skliutas, S. Kašetaitė, <u>L. Jonušauskas</u>, J. Ostrauskaite and M. Malinauskas, Photosensitive naturally derived resins toward optical 3-D printing, Opt. Eng. 57(4), 041412 (2018).
- VII <u>L. Jonušauskas</u>, D. Mackevičiūtė, G. Kontenis and V. Purlys, Femtosecond lasers: the ultimate tool for high-precision 3D manufacturing, Adv. Opt. Tech. 8(3-4), 241-251 (2019).
- VIII <u>L. Jonušauskas</u>, T. Baravykas, D. Andrijec, T. Gadišauskas, V. Purlys, Stitchless support-free 3D printing of free-form micromechanical structures with feature size on-demand, Sci. Rep. 9, 17533 (2019).
  - IX G. Merkininkaitė, D. Gailevičius, S. Šakirzanovas, and L. Jonušauskas, Polymers for Regenerative Medicine Structures Made via Multiphoton 3D Lithography, Int. J. Polym. Sci. 2019, 3403548 (2019).

- X B. Sanchez-Padilla, <u>L. Jonušauskas</u>, M. Malinauskas, R. Wunenburger, and E. Brasselet, Direct mechanical detection and measurement of wave-matter orbital angular momentum transfer by non-dissipative vortex mode conversion, Phys. Rev. Lett. **123**, 244301 (2019).
- XI G. Nemickas, G. Kontenis, A. Žemaitis, V. Purlys, and <u>L Jonušauskas</u>, Industrial-grade processing of metal surfaces via femtosecond laser, J. Phys. Photon. 2, 041004 (2020).
- XII L. Bakhchova, <u>L. Jonušauskas</u>, D. Andrijec, M. Kurachkina, T. Baravykas, A. Eremin, and Ulrike Steinmann, Femtosecond Laser-Based Integration of Nano-Membranes into Organ-on-a-Chip Systems, Materials 13(14), 3076 (2020).
- XIII G. Kontenis, D. Gailevičius, <u>L. Jonušauskas</u>, and V. Purlys, Dynamic aberration correction *via* spatial light modulator (SLM) for femtosecond direct laser writing: towards spherical voxels, Opt Express 28(19), 27850-27864 (2020).
- XIV A. Maruška, T. Drevinskas, M. Stankevičius, K. Bimbiraitė-Survilienė, V. Kaškonienė, L. Jonušauskas, R. Gadonas, S. Nilsson, and O. Kornyšova, Single-chip based contactless conductivity detection system for multichannel separations, Anal. Methods 13, 141-146 (2021).

#### Autorių indėlis

Absoliuti dauguma šiame darbe pristatomų hipotezių, matavimų, rezultatų ir išvadų yra asmeniniai autoriaus pasiekimai. Kita vertus, kai kuriose labiau specifinėse darbo vietose buvo pasinaudojama kitų kolegų kompetencijomis. Pagrindinė pagalba buvo sulaukta iš šių žmonių:

- Dr. Mangirdas Malinauskas darbo vadovas, pasiūlęs daugumą krypčių vykdytiems tyrimams ir konsultavęs dauguma pristatomų klausimų.
- **Prof. Dr. Saulius Juodkazis** pasiūlymai dėl kai kurių gautų rezultatų fizikinio interpretavimo.
- Dr. Andrius Melninkaitis konsultacijos dėl optinės pažaidos rezultatų interpretavimo, skaičiavimų ir paklaidų vertinimo.
- Dr. Vytautas Purlys ekstensyvios konsultacijos susijusios su lazerinių sistemų panaudojimu ir derinimu.
- Tomas Baravykas kai kurių pristatomų mezoskalinių darinių 3D modelių paruošimas spausdinimui, matematinis dozių modeliavimas keičiant eksperimento sąlygas.
- Agnė Butkutė fotoninių elementų pažaidos slenksčio matavimui gamyba ir testavimas, jų fotoninių savybių modeliavimas.

• Laurynas Čekanavičius - tūrinių darinių optinės pažaidos matavimas.

#### Santraukos struktūra

Skaitytojų patogumui santrauka yra padalinta į pagrindinius skyrius. Įvade yra supažindinama su naudota technologija ir pagrindiniais jos principais. Po to einančioje eksperimentinėje dalyje aptariamos naudotos lazerinės sistemos ir susijusi metodika. Po to seka skyriai aptariantys darbo rezultatus - konkrečiai lazerinį 3D nanospausdinimą panaudojant sinchronizuotą stalų ir skenerių judėjimą, beiniciatorinę polimerizaciją ir optinės pažaidos nustatymą lazeriu gamintiems dariniams. Galiausiai seka literatūros apžvalga, santrauka anglų kalba ir autoriaus gyvenimo aprašymas.

## 2 Adityvus formavimas femtosekundiniu lazeriu

#### 2.1. Trimatė lazerinė litografija

Kaip jau aptarėme anksčiau, fokusuota fs lazerio šviesa per netiesinius efektus gali sukelti lokalizuotą fotopolimerizacijos reakciją polimere. Tuo yra paremtas 3DLL veikimas [2.1 pav.]. Čia mes polimero pirmtaką suprantame kaip medžiagą, kuri yra paruošta ekspozicijai šviesa ir kurioje po įvykusių polimerizacijos reakcijų yra gaunamas norimas darinys.



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

Tarkime, jog turime fotopolimero lašą ant stiklinio padėklo. Šį stiklinį padėklą tvirtiname prie pozicionavimo sistemos, kuri leidžia nanometrų tikslumu judinti bandinį. Tada į bandinį, naudojant 0,2-1,4 NA objektyvą, aštriai fokusuojame lazerio šviesą (2.1 pav. (a)). Objektyvo židinyje įvyksta negrįžtama lokali polimerizacijos reakcija, tuo tarpu medžiaga aplink židinį lieka nepaveikta. Pozicionuojant bandinį židinio atžvilgiu (ar židinį bandinio atžvilgiu), pataškiui yra įrašomas norimas darinys. Po ekspozicijos lazerine spinduliuote bandinys yra pamerkiamas į organinį tirpiklį, kuris išplauna nepaveiktą medžiagos dalį (2.1 pav. (b)), taip paliekant laisvai stovintį trimatį darinį (2.1 pav. (c)). Kadangi darinys yra įrašomas pataškiui nepaveikiant aplinkinės medžiagos, galima suformuoti pilnai trimatės geometrinės architektūros darinį, kurio vidinę struktūrą ribos tik pozicionavimo tikslumas ir įrašomų erdvinių pikselių (vokselių) matmenys. Patys vokselių matmenys (arba, kitaip tariant, erdvinė skyra) gali siekti net dešimtis nanometrų [38]. Dėl to naudojant šią technologiją buvo suformuota didelė įvairovė darinių, pradedant objektais, pritaikytais fotonikos tyrimams, baigiant dariniais, skirtais regeneracinei medicinai [39].

#### 2.2. Trimačio formavimo lazeriu teorinė erdvinė skyra

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

$$I(r,z) = I_0 \frac{w_0^2}{w(z)^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w(z)^2}\right),$$
(2.1)

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

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2},$$
(2.2)

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

$$z_R = \frac{n\pi w_0^2}{\lambda},\tag{2.3}$$

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

$$I_0 = \frac{2PT}{fw_0^2 \pi \tau},\tag{2.4}$$

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

Įstatę  $I_{sl}$  į (2.1) rasime skersinius D(r) ir išilginius L(z) srities, kurioje įvyks fotomodifikacija, matmenis:

$$D(r) = w_0 \sqrt{2ln(\frac{I(r)}{I_{sl}})\frac{1}{N}},$$
(2.5)

$$L(z) = 2z_r \sqrt{\left(\frac{I(z)}{I_{sl}}\right)^{\frac{1}{N}} - 1.}$$
(2.6)

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

Lygybės (2.5) ir (2.6) nėra pilnos, nes jose nėra atsižvelgta į tokius parametrus kaip ekspozicijos trukmė t, lazerio, dirbančio impulsine veika, impulso trukmė  $\tau$ , pasikartojimo dažnis f, kaip stipriai yra fokusuojamas lazerio pluoštas (šį parametrą apibrėšime per NA) ir kaip stipriai medžiaga reaguoja į spinduliuotę (šį parametrą apibrėšime kaip medžiagos atsako konstantą  $\beta$ ). Jei atsižvelgiame į šiuos parametrus, lygybės tampa tokiomis [40]:

$$D = \frac{\lambda}{NA} \sqrt{ln \left(\frac{I_0^2 t \beta \tau f}{I_{sl}}\right)},$$
(2.7)

$$L = \frac{2z_R}{n} \sqrt{exp(\frac{1}{2}(\frac{DNA}{\lambda})^2) - 1}.$$
 (2.8)

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

Šis nagrinėjimas leidžia padaryti kelias svarbias išvadas apie formavimo skyrą naudojant 3DLL. Visų pirma matome, jog vokselį galima laikyti esant elipsoido, ištęsto išilgine (pluošto sklidimo) kryptimi, formos. Taip pat, bendri vokselio matmenys gali kisti plačiose ribose, priklausomai nuo fokusavimo sąlygų, t.y. NA. Jei naudojame aukštos NA objektyvą, gausime mažesnį vokselį, tuo tarpu naudojant mažeses NA - didesnį (2.2 pav.). Panašus efektas yra su šviesos intensyvumu: jeigu fokusuojame žemesnio intensyvumo šviesą, gauname mažesnį ir mažiau ištęstą vokselį. Jeigu didesnio - didesnį ir labiau ištęstą. Įprastai eksperimentuose šie du parametrai ir yra varijuojami. Tiesa, intensyvumo varijavimas yra kur kas labiau ribotas. Todėl dažniausiai eksperimentui reikiamas vokselio dydis yra apsprendžiamas pasirinktu objektyvu, o tik paskui keičiant intensyvumą yra vykdomas tikslus vokselio dydžio kalibravimas.

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

#### 2.3. Realios formavimo trimate lazerine litografija erdvinės skyros nustatymas

Ką tik aptartas nagrinėjimas turi keletą svarbių trūkumų. Aptartame teoriniame modelyje mes iš esmės laikėme, kad yra eksponuojama vienu impulsu. Realiuose eksperimentuose eksponuojama daugybe impulsų, kurie, priklauso-



2.2 pav. Spinduliuotės intensyvumo skirstiniai židinyje esant skirtingoms fokusavimo sąlygoms (NA), bet esant vienodai vidutinei lazerio galiai (a) ir skirstiniai gauti parenkant parametrus taip, jog smailinis intensyvumas I<sub>0</sub> visais atvejais būtų vienodas (b).

mai nuo formavimo algoritmo, gali būti fokusuojami į vieną bandinio vietą, ar į skirtingas bandinio vietas, jei bandinys yra judinamas. Pastarasis variantas geriau atspindi, kaip yra eksponuojama medžiaga, kai formuojami realūs dariniai. Be to, dėl bandinių judėjimo pozicionavimo metu, impulsų paveiktos zonos persikloja, tačiau ne visiškai. Tai reiškia, jog ta pati bandinio vieta bus paveikta daugybės impulsų ir kaskart vis kito intensyvumo spinduliuotės. Dėl to kalbėti apie konkretų intensyvumą vis kitoje eksponavimo vietoje pasidaro iš esmės neįmanoma.

Norint žinoti, kokie yra tikslūs vokselių išmatavimai tam tikromis formavimo sąlygomis yra, naudojami empiriniai metodai. Vienas paprasčiausių yra raiškos tiltai (RT) (2.3 pav.) [41]. Šio metodo esmė – pagaminti tvirtas vientisas atramas ir statmenai jų formuoti pavienes linijas žinomais eksperimentiniais parametrais. Išryškinus bandinį, jis yra matuojamas naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM). Žiūrima iš viršaus ir pakreipus jį tam tikru kampu  $\alpha$  (dažniausiai lygiu 45°). Tada skersiniai vokselio matmenys d yra lygūs linijų storiui žiūrint iš viršaus, o išilginiai (jei  $\alpha$ =45°) L=L'/0,707.

Kalbant apie realią formavimo raišką taip pat reikia pabrėžti, jog vokselis didinant intensyvumą negali būti neribotai didelis. Egzistuoja viršutinė intensyvumo riba, kurią pasiekus bandinys židinyje yra optiškai pramušamas ir pradeda



2.3 pav. (a) RT panaudojimas formavimo skyrai matuoti: ant padėklo yra gaminamo tvirtos atraminės sienos ir tarp jų vienu pravažiavimu formuojamos linijos. Išryškinus tokį bandinį linijos yra išmatuojamos SEM. (b) Realaus RT SEM vaizdas rodantis linijų plonėjimą mažėjant *I*.

"degti". Tai reiškia, kad egzistuoja tam tikros gamybos parametrų ribos, kuriose 3DLL yra įmanomas. Šį parametrų rinkinių intervalą vadinsime gamybos langu. Apatinė jo riba bus formavimo sąlygos, kurioms esant po ryškinimo darinys nebeišsilaiko, o viršutinė - kai dėl per didelio intensyvumo darinyje atsiranda su pereksponavimu susijusių defektų.

## 3 Eksperimentinė dalis

Šiame darbe pateikti darinių pavyzdžiai buvo suformuoti naudojant Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centro Lazerinės nanopolimerizacijos laboratorijoje esančią tiesioginio lazerinio rašymo sistemą, kuri buvo pritaikyta veikti 3DLL režimu. Taip pat buvo naudota ir UAB Femtika "Laser Nanofactory" sistema. Kadangi sistemos savo veikimo principu yra ekvivalenčios, plačiau aptarsime tik pirmąją sistemą (daugiau informacijos apie antrąją galima rasti [42]). Supaprastinta principinė 3DLL sistemos schema pateikta 3.1 pav.



3.1 pav. Principinė TLR sistema. Sutrumpinti žymėjimai: Pharos - naudojamas lazeris, galintis operuoti nurodytaisiais parametrais; GKG - grubus galios keitiklis, sudarytas iš ranka pasukamos fazinės plokštelės FP1 ir dviejų plokštelių Briusterio kampo poliarizatoriaus; GKT - tikslus galios keitiklis, sudarytas iš atenuatoriuje įstatytos fazinės plokštelės FP2 ir dviejų stikliukų Briusterio kampo poliarizatoriaus; V - veidrodžiai. II HA - II harmonikos atšaka, į kurią lazerio pluoštą nukreipia du nuimami veidrodžiai NV (sistema gali veikti tiek I tiek II harmonikos režimu). T - teleskopas, 2 kartus išplečiantis lazerio pluošto skermenį (taip užtikrinant, jog jis pilnai užpildys objektyvo apertūrą); GM - galios matuoklis, kuris dedamas į pluošto kelią prieš gamybą ir išimamas gamybos metu; DV - dichroinis veidrodis; Obj - objektyvas; LED - šviesos diodas, apšviečiantis bandinį ir leidžiantis realiu laiku stebėti gamybos procesą CMOS kamera. L - lęšis; XYZ - trimatis bandinio pozicionavimas.

Pateiktosios sistemos šviesos šaltinis yra femtosekundinis lazeris "Pharos"

(Šviesos konversija, Lietuva), generuojantis 300 fs trukmės impulsus 1 kHz - 200 kHz pasikartojimo dažniu ir galintis pasiekti maksimalią vidutinę 6 W galią. Aktyvusis elementas šiame lazeryje yra Yb:KGV kristalas, o pirmosios harmonikos centrinis bangos ilgis - 1030 nm. Šiame darbe buvo naudota lazeryje integruota sklendė. Spinduliuotės galia, pasiekianti bandinį, yra kontroliuojama galios keitikliu, sudarytu iš poliarizatoriaus ir  $\lambda/2$  plokštelės, patalpintos kompiuteriu valdomame atenuatoriuje. Nuimamais veidrodžiais lazerio pluoštas yra nukreipiamas į II harmonikos kristalą, keičiantį pirmos harmonikos spinduliuotę į 515 nm bangos ilgio spinduliuotę. Išimami veidrodžiai reikalui esant leidžia greitai ir lengvai į bandinį nukreipti ir pirmos harmonikos spinduliuotę. Galia yra matuojama į pluoštą įstatomu galios matuokliu, kuris gamybos metu yra išimamas. Pluoštas yra fokusuojamas į bandinį aukštos skaitinės apertūros (šio darbo atveju NA = 1,4) objektyvu. Bandinys iš apačios yra apšviečiamas šviesos diodu (LED), taip leidžiant realiu laiku stebėti gamybos procesą CMOS kamera. Sistemos valdymas yra automatizuotas ir valdomas kompiuteriu.

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

## 4 Mezoskalinis 3D spausdinimas

#### 4.1. Formavimo spartos skaičiavimas

Nagrinėjant mezoskalinių darinių spausdinimą 3DLL svarbiausias klausimas yra kaip keičiasi darinių formavimo sparta ir ar tai kaip nors atsiliepia jų kokybei. Čia mes kokybę suprantame kaip galutinio darinio sutapimą su modeliu, mechaninį stabilumą ir pan. Pradedant nagrinėti šį klausimą taip pat svarbu apibrėžti ir kas yra gamybos sparta bei kaip ji priklauso nuo  $v_t$ . Šioje vietoje galime žiūrėti į gaunamo vokselio tūrį V, absoliučią spausdinimo spartą R, kuri apibrėžiama kaip suformuoto tūrio vienetas per laiko vienetą [4.1 pav. (a)] ir kiek vokselių tūrių yra padaroma per laiko vienetą. Siekiant išsiaiškinti šiuos dydžius, buvo atliktas raiškos tiltų matavimas, kuriame linijos buvo formuotos 1, 10, 100, 1000 ir 10000  $\mu$ m/s greičiais. Objektyvas – 1,4 NA. Tokiu atveju, išmatavę linijos plotį D ir aukštį L gauname, jog aptartieji dydžiai gali būti apibrėžti taip:

$$V = \frac{1}{6}\pi D^2 L, \qquad (4.1)$$

$$R = 0.25\pi DLv_t \,. \tag{4.2}$$

Gauti V ir R rezultatai pateikti [4.1 pav.]. Pirma idomi išvada, kurią galima padaryti, yra tai, jog didinant  $v_t$  5 eilėmis vokselio tūris nukrenta maždaug viena eile. Tai galima paaiškinti mažesniu vokseliu perklojimu ir, atitinkamai, sumažejančia efektyvia doze tenkančia tam pačiam tūrio vienetui. Konkrečiai šio eksperimento atveju, kadangi buvo naudojamas 200 kHz pasikartojimo dažnis (maksimalus naudotoje lazerinėje sistemoje), esant nurodytiems  $v_t$  vokselių perklojimas sumažėja nuo 0.005 nm kai  $v_t = 1 \ \mu$ m/s iki 50 nm kai  $v_t = 10000 \ \mu$ m/s. Turint galvoje, jog dėmės dydis esant 515 nm spinduliuotei ir 1,4 NA objektyvui yra arti 500 nm, tai reiškia, kad tarpas tarp impulsų yra beveik 10 % viso dėmės dydžio. Galima daryti prielaidą, jog didinant greitį dar labiau tai turėtų rimtu pasekmiu mechaninei liniju kokybei, nes ji būtu ne ištisinė, o primintu suklijuotus pavienius vokseliukus. Taip pat galima pastebėti, kad grupės naudojančios osciliatorius yra pastebėjusios priešinga tendencija – keliant greiti linijos storėja [3]. Taip yra dėl to, jog tuo atveju akumuliatyvus ekspozicijos sukeltas medžiagos kaitimas vienoje linijoje daro įtaką greta daromos linijos plitimui. Kuo mažesnis laiko tarpas tarp šių veiksmų, t.y. kuo didesnis  $v_t$ , tuo labiau tai pastebima. Tai tik parodo, jog greičio didinimas 3DLL nėra visiškai trivialus procesas.

V kritimas iš pirmo žvilgsnio turėtų sufleruoti, jog  $v_t$  kėlimas gali būti gan



4.1 pav. (a) Principinė schama aiškinanti R skaičiavimo principą. (b), (c) ir (d) yra atitinkamai V, R ir vokselių formavimo spartos kitimas kai  $v_t$  yra keičiamas nuo 1  $\mu$ m/s iki 1 cm/s.

prastas sprendimas siekiant didinti sistemos našumą. Tačiau tokią išvadą visiškai paneigia R dinamika keliant  $v_t$ . R, esant nurodytiems  $v_t$  rėžiams, didėja 4 eilėmis, visiškai superkompensuojant potencialų vokselio tūrio kritimą. Ši tendencija taip pat lieka jeigu žiūrime į tai, kiek vokselių tūrių yra padaroma per vienetinį laiką. Šiuo atveju, kai  $v_t = 1$  cm/s, gauname jog per sekundę yra padaroma dešimtys tūkstančių V ekvivalentų. Ši skaičius yra palyginamas su verte, kurią gauna kitos grupės dirbančios su 3DLL, tačiau naudojančios tik skenerius [3].

Svarbu pabrėžti, jog šie teoriniai skaičiai neatspindi pilno vaizdo kalbant apie formavimo spartas. Vertindami *R* traktavome pilną *D* ir *L*, kai, savo ruožtu, realaus formavimo metu, siekiant homogeniškų darinių, linijos yra perklojamos per mažiausiai 50 % jų pločio ir aukščio. Jeigu siekiama pagaminti aukštos kokybės, mažai laiptuotus darinius, šis perklojimas gali mažėti iki dešimčių nm. Taip pat nereikia pamiršti, jog formuojant sudėtingus darinius lazerio židinį gali tekti perkėlinėti nuo vieno daromo komponento prie kito, kas iš esmės yra nieko tiesiogiai negaminantis judėjimas neformuojant tūrio. Norėdami pademonstruoti, kaip tokie procesai daro įtaką rašymo spartai, formavome gradientinio grandininio šarvo tipo darinį su dviem palaikančiomis sienomis [4.2 pav.]. Naudotas 1,4 NA objektyvas. Palaikančios sienos buvo formuotos su ganėtinai grubiu vokselių perklojimu – 0,3  $\mu$ m horizontalia kryptimi ir 2  $\mu$ m vertikalia. Tai leido laimėti ganėtinai daug formavimo laiko, nes perklojimas pačiose grandinėse buvo 0,3  $\mu$ m tiek skersine, tiek išilgine kryptimis. Toks dinaminis perklojimo valdymas leidžia dešimtis kartų pagreitinti gamybą lyginant su tuo, kas būtų pasiekta visur naudojant tik mažiausią perklojimą. Toliau, jeigu vertintume tik grandinėlės tūrį kurį reikia užpildyti lazeriu [4.2 pav. (b)] ir padalintume jį iš formavimo spartos *R*, teorinis gamybos laikas turėtų būti 3,5 min. Tačiau, kadangi grandines tipo darinys reikalauja nemažai sistemos judesių uždaryta sklende [4.2 pav. (c)], realus gamybos laikas išauga net iki 26 min. Dėl to, apibendrinant, *R* parametru grįstas teorinis gamybos laiko skaičiavimas gali būti ganėtinai netikslus, ypač jeigu kalbame apie darinius gamintus aukštu linijų/sluoksnių perklojimu ir/ar yra sudėtingų 3D formų, kurios reikalauja daug judėjimo uždaryta sklende.



4.2 pav. Demonstracinis darinys, kuriame suverti gradientiškai didėjantys žiedai. (a) - pilnas darinio vaizdas su pažymėtu 1,4 NA objektyvo darbiniu lauku, leidžiančiu įvertinti, kiek daug segmentavimo būtų reikėję, jei gamybai būtų naudojami tik skeneriai. (b) - grandininės dalies 3D modelis. (c) - grandininės dalies 3D modelis su parodytais visais lazerio judesiais kurių reikia tokiam dariniui pagaminti. Geltonos dalys rodo lazerio judesius su atidaryta sklende, raudonos linijos - judėjimo trajektorijas su uždaryta sklende, pereinant nuo vienos užpildytinos darinio vietos prie kitos.

#### 4.2. Etaloninis mezodrugelis

Gamyba 3DLL yra panaudotina daugelyje sričių, kurios apima fotoniką, mikrooptiką, mikromechaniką, biomediciną ir pan. Dėl to kyla natūralus klausimas, ar sinchronizacija paremta gamyba yra tinkama visoms šioms sritims. Norint atsakyti į šį klausimą buvo pagamintas testinis etaloninis darinys – mezodrugelis [4.3 pav.]. Jame buvo suderinti visi pagrindiniai bruožai sutinkami išvardintose pritaikymo srityse. Darinys yra milimetrinis – atstumas tarp sparnų galiukų: 1,3 mm, darinio ilgis – 1 mm. Tokios dydžio eilės dariniai jau pritaikytini įvairiuose praktiniuose taikymuose. Drugelis pagamintas iš rodaminu funkcionalizuoto SZ2080, kas duoda dariniui fluorescencinių savybių. Mikromechanikoje gali būti aktualu turėti didelio ilgio ir pločio santykio darinius – gembes. Jos buvo įterptos į šį darinį kaip antenos, kurių ilgio ir pločio santykis yra arti 50:1. Drugelio akys yra mikrolęšiai su svyruojančiu kelių  $\mu$ m eilės dia-

metru. Sparnuose yra fotonikos taikymams naudojamus darinius primenančios nanogardelės, kurių bendras dydis yra mm eilės. Linijų storis - ~650 nm. Tai, žinoma, kur kas daugiau nei įprastai taikoma fotonikoje [19] ir yra daugiau skirta pademonstruoti galimybei gaminti ilgas ir ryškinimą išgyvenančias netrūkias linijas. Galų gale, visas darinys buvo gamintas naudojant varijuotą perklojimą – pagrindiniame kūne sluoksniai buvo perkloti 2  $\mu$ m atstumu, linijos 0,3  $\mu$ m. Savo ruožtu atitinkami dydžiais akyse ir antenose yra 0,5  $\mu$ m ir 0,2  $\mu$ m. Tai leido pasiekti, jog toks sudėtingas mm eilės darinys su sub- $\mu$ m komponentais buvo pagamintas per maždaug 2 su puse valandos naudojant 1,4 NA objektyvą ir  $v_t = 1$  cm/s.



4.3 pav. SEM vaizdai rodantys įvairius mezodrugelio komponentus, nuo bendro vaizdo, iki integruotų antenų, mikrolęšių ir gardelės. Intarpas rodo nuotrauką, kurioje matosi drugelio spalva, kurią užduoda legiravimas rodaminu.

#### 4.3. Skirtingų objektyvų panaudojimo perspektyvos

Verta paminėti, jog visi iki dabar aptarti rezultatai pasiekti naudojant imersinį 1,4 NA objektyvą. Tačiau, nors tai leidžia turėti labai aukštą formavimo skyrą, pats V yra ganėtinai mažas. Kadangi  $R \sim V$ , kyla natūralus klausimas, kiek galima kelti R didinant V. Norint atsakyti į šį klausimą RT eksperimentas buvo pakartotas su kitais dažnai 3DLL naudojamais objektyvais: 40x 0,95 NA, 20x 0,8 NA ir 20x 0,45 NA ( $v_t = 1$  cm/s). Gauti vokselių dydžiai, V ir R reikšmės pateiktos 4.4 pav. Matome, kad keičiant objektyvus galima keisti R nuo 1809  $\mu$ m<sup>3</sup> iki 313312  $\mu$ m<sup>3</sup>. Savaime aišku, mažinant NA vokselio matmenys skirtingomis kryptimis kinta netolygiai – vokselis išilgine kryptimi ilgėja kur kas greičiau. Viena vertus, tai reiškia, jog šis metodas netinkamas fotonikai ar iš dalies mikrooptikai, kur vokselių dydis yra kritinis parametras. Kita vertus, biologijoje ar kitose srityse, kuriose tiesiog reikia sąlyginai didelių (mm-cm) darinių, yra visiškai priimtina išmainyti raišką į didesnį gamybos našumą. Pabaigai verta pastebėti, jog esant klausimų dėl objektyvo parinkimo ir vokselių dydžio, apytiksliai vokselio išmatavimus galima gan nesunkiai gauti pritaikius standartinį Gauso formalizmą [4.4 pav. (b)]. Įskaičius nuostolius objektyve, konkrečiai naudotai medžiagai (SZ2080 + 1 % w.t. IRG) apytiksliai teisingi vokselio matmenys gaunami įstačius  $I_0$  vertę  $1.7\pm1$  TW/cm<sup>2</sup>.



4.4 pav. (a) Grafikai rodantys linijų matmenų, *V* ir *R* priklausomybes nuo naudotos *P* esant skirtingiems objektyvams. Matomas netrūkus vokselio dydžio, ir, atitinkamai, *V* ir *R* derinimas beveik 4 eilių ribose. *P* čia yra naudojama dėl to, jog visų objektyvų atveju gauname  $\sim I_0=1.7\pm1$  TW/cm<sup>2</sup> ribose. Taip pat verta pastebėti, jog suskaičiavus gaunamus *I* skirstinius pagal gausinį formalizmą ir palyginus juos su gautais linijų matmenimis matome gan neblogą atitikimą. Tai patvirtina, kad net naudojant įprastą Gauso formalizmą įmanoma gan neblogai prognozuoti gaunamų linijų matmenis, *V* ir *R*.

Norint pademonstruoti, jog *R* didinimo metodas paremtas NA keitimu kai kuriais atvejais gali būti nesunkiai pritaikytas gaminant sudėtingus darinius, buvo pagamintas mikromechaninis mezokalmaras [4.5 pav.]. Šis darinys savo mažesniojoje konfigūracijoje, skirtoje gaminti 1,4 NA objektyvu, buvo 2 mm ilgio, su čiuptuvais, kurie galėjo judėti, nes buvo sudaryti iš tarpusavyje sujungtų slankstelių. Slanksteliai buvo sujungti 10  $\mu$ m storio kaiščiais, kurie, kaip parodė judėjimo eksperimentai [4.5 pav. (d)], buvo pakankamai stiprūs kalmaro judėjimo skystyje eksperimentų metu. Parodžius, jog aukšta raiška pagamintas darinys yra pakankamai tvirtas, buvo nuspręsta eksperimentą pakartoti su 0,45 NA objektyvu, tiesiog 4,5 karto padidinant modelį visomis kryptimis (bendras kalmaro ilgis tada – 1 cm) [4.5 pav. (c)]. Pogamybinė analizė parodė, kad ir tokiu būdu pagamintas darinys yra tvirtas, o čiuptuvai - mobilūs. Dėl to galima daryti išvadą, jog *R* keitimas naudojant skirtingus objektyvus gali būti gan lengvai panaudojamas netgi tiesiog programiškai didinant modelius iki reikiamų matmenų.



4.5 pav. (a) ir (b) - 2 mm ilgio kalmaro SEM atvaizdai, rodantys tiek bendrą vaizdą, tiek priartintus elementus. Intarpe - gamybai naudotas 3D modelis. Gamybai naudotas 1,4 NA objektyvas. (c) - 4,5 karto padidinto kalmaro nuotrauka su įterptu SEM atvaizdu. Jo gamybai buvo pasirinktas ne taip aštriai fokusuojantis 0,45 NA objektyvas. (d) - mažesniojo kalmaro judėjimas skystyje. Netgi esant gan agresyviam skysčio judėjimui kalmaro čiuptuvai, kuriuos sunertais laikė 10  $\mu$ m kaiščiai, nesulūžo. Tai rodo gerą mechaninę darinio kokybę. Atitinkamuose SEM atvaizduose taip pat parodyti naudotų objektyvų darbiniai laukai leidžiantys suprasti, kiek daug potencialaus segmentavimo buvo išvengta naudojant sinchronizaciją.

#### 4.4. Išvados

- 1. Formuojant darinius 1,4 NA objektyvu ir linijiniais stalais su sichronizuotais galvoskeneriais kurie greitai taiso pozicionavimo klaidas įmanoma pagaminti mezoskalinius darinius be siūlių išlaikant kelių šimtų nm vokselio dydį ir ~1800  $\mu$ m<sup>3</sup>/s (~32000 vokselių/s) formavimo spartą.
- 2. Gamybai naudojant cm/s v ir sub-MHz fs lazerines sistemas vokselių persiklojimas gali pasiekti iki 10 %, kas gali komplikuoti tolimesnį *R* didinimą, jeigu naudojamas fs lazeris su stiprintuvu.
- 3. Sumažinus objektyvo NA iki 0,45 galima pasiekti  $R \sim 31300 \ \mu m^3$ /s, kas yra dviem eilėmis daugiau nei naudojant NA = 1,4 objektyvą.
- 4. Sinchronizacija maksimaliai sumažina pozicionavimo klaidas bei siūles, kurios atsiranda dėl darbinių laukų išlygiavimo netikslumų ir polimero traukimosi, taip įgalinant gaminti 3D mezoskalinius optinius ir mechaninius darinius.

## 5 Beiniciatorinė polimerizacija

#### 5.1. Bendrieji lazerinio rašymo be fotoiniciatoriaus principai

Standartinėje litografijoje naudojami polimerų pirmtakai beveik visada susideda iš dviejų esminių komponentų - tankinimui tinkamo monomero ir reakcijai pradėti reikiamo fotoiniciatoriaus. Pastaroji sudedamoji dalis neretai gali turėti tam tikrų su ja susijusių pašalinių savybių galutiniame darinyje, tokių kaip suprastėjes biosutaikomumas ar parazitinė sugertis. Vienas būdų spresti šias problemas yra specializuotu fotoiniciatoriu kūrimas. Tačiau tai reikalauja papildomu resursų ir investicijų. Šiame skyriuje aptarsime antrą galimybę – nenaudoti fotoiniciatoriaus. Lyginsime gryna SZ2080 medžiaga su fotojautrinta panaudojant 1 % w.t. IRG. Pagrindiniai dominantys parametrai šiuo atveju yra gamybos lango plotis ir pasiekiamas pavienių komponentų dydis. Čia mes gamybos langą suprantame kaip parametru ribas, kuriose po gamybos išlieka adekvačios mechaninė kokybės darinys, t.y. darinys nėra sulūžęs ar kitaip sugadintas. Kaip matome iš 5.1 pav., net nenaudojant fotoiniciatoriaus abiejų medžiagų gamybos langai yra palyginami. Skirtumas –  $\Delta I = \Delta I_{IRG}$  -  $\Delta I_{gr} = 1.03$  - 0.87 = 0.16 (TW/cm<sup>2</sup>) fotojautrintos naudai arba 15,5 % platesnis nei nefotojautrintu atveju. Taip pat, kaip ir buvo galima tikėtis, gamyba su fotojautrinta medžiaga prasideda prie mažesnių  $I_0$  verčių (0,35 TW/cm<sup>2</sup> su fotoiniciatoriumi, 0,69 TW/cm<sup>2</sup> - be). Tai reiškia, jog fotoiniciatoriaus nebuvimas neturi esminės itakos gamybos langui ir gali būti gan laisvai parenkamas, kai taikymo sritis to reikalauja. Kita vertus, verta pastebėti, kad darinių mechaninės kokybės degradacija ne gamybos lange yra kur kas greitesnė, kai naudojama nefotojautrinta medžiaga. Dėl to teisingų gamybos parametru radimas yra kur kas svarbesnis, kai nenaudojamas fotoiniciatorius.

Fotojautrumo valdymas yra gan gerai žinoma technika, taikytina, kai norima pasiekti aukštą gamybos raišką. Tokiu atveju neretai į medžiagas pridedama fotojautrumą ribojančių agentų [43, 44]. Tačiau nenaudojant fotoiniciatoriaus reakcija natūraliai yra mažiau aktyvi, tad taip turėtų būti įmanoma pasiekti mažesnius darinių išmatavimus. Tai puikiai patvirtina gauti eksperimentiniai duomenys [5.2 pav. (a)]. Be iniciatoriaus, esant fiksuotiems kitiems gamybos parametrams, gaunamos kur kas plonesnės ir žemesnės, subdifrakcinės skyros linijos. Tai reiškia, jog beiniciatorinis spausdinimas turi potencialiai platų panaudojimą fotonikoje [19, 20]. Kita vertus, jeigu paimtume linijų storio ir pločio santykį gautume, kad jis abiem atvejais yra ganėtinai palyginamas [5.2 pav. (b)]. Daugiafotonės polimerizacijos teorija prognozuotų, jog taip būti neturėtų, nes be fotoiniciatoriaus turėtume tikėtis aukštesnės eilės netiesinės sugerties [45]. Tai leidžia daryti prielaidą, jog arba sugerties eilė visgi yra palyginama, arba



5.1 pav. (a) - raiškos masyvų eksperimentai atlikti naudojant SZ2080 su ir be fotoiniciatoriaus naudojant skirtingus v<sub>t</sub> ir P. Matome, jog rėžiai, kuriuose dariniai yra geros mechaninės kokybės (t.y. neišklaipyti ir nesugriuvę), yra apyvienodžiai, tačiau darinių degradacija ne gamybos lange kur kas didesnė kai nenaudojamas fotoiniciatorius. (b), (c) ir (d) rodo atitinkamai kas buvo traktuojama geros, vidutinės ir blogos mechaninės kokybės dariniais. Taip pat (b) dalyje pažymėta, kas buvo traktuota kaip išilginė ir skersiniai linijų dydžiai D ir L.

jog procese dalyvauja kiti šviesos-medžiagos sąveikos režimai, tarkime, griūtinė jonizacija. Abi šios hipotezės turi potencialius teorinius pagrindimus [46, 47], tačiau tolimesnis jų nagrinėjimas yra už šio darbo ribų.

#### 5.2. Sudėtingos geometrijos 3D dariniai pagaminti iš nefotojautrino polimero pirmtako

Kaip buvo aptarta praėjusiame skyriuje, vienas būdų didinti 3DLL našumą yra naudoti mažesnės NA objektyvus. Tačiau, kadangi tokių objektyvų fokusavimas yra kur kas mažiau aštrus, kyla natūralus klausimas, ar įmanoma tokiu būdu inicijuoti beiniciatorinę polimerzaciją. Norint atsakyti į šį klausimą buvo sukurtas pavyzdinis 3D mikrofluidinės sistemos su filtru fragmentas. Tokia pilna sistema galėtų veikti kaip daugiaaukštis dalelių skirstytuvas [15, 16]. Pagrindinė jo dalis buvo pagaminta naudojant 0,45 NA objektyvą, tuo tarpu aukštos raiškos reikalaujantis filtras – su 1,4 NA objektyvu. Visas darinys buvo gamintas nenaudojant fotoiniciatoriaus. Kaip matyti 5.3 pav., abi darinio dalys, tiek gaminta aštriu, tiek švelnesniu fokusavimu, yra labai geros mechaninės kokybės ir pilnai atitinka jai keltus reikalavimus. Tai reiškia, jog mažesnės NA naudojimas neriboja beiniciatorinės NA naudojimas yra įprasta praktika ir kur fotoiniciatoriaus nenaudojimas gali lemti potencialiai geresnį biosutaikomumą [48–51].



5.2 pav. (a) - L ir D vertės esant fiksuotam gamybos greičiui (v<sub>t</sub> = 250 μm/s) bei naudojant SZ2080 su ir be fotoinicatoriaus. (b) parodo, jog tokių linijų L/D santykis yra palyginamas.



5.3 pav. Pavyzdinis 3D darinys pagamintas iš SZ2080 be fotoiniciatoriaus naudojant 20x 0,45 NA objektyvą kanalui ir 63x 1,4 NA filtrui. (a) - bendras vaizdas, (b) - priartintas filtras, rodantis pavienių linijų filtre dydžius.

#### 5.3. Išvados

- Apdirbant nefotojautrintą SZ2080 su 515 nm, 300 fs ir 200 kHz spinduliuote, gamybos langas yra 15,5 % mažesnis nei naudojant fotoiniciatorių, kuris generuoja daugiau radikalų esant mažesnėms spinduliuotoės dozėms.
- 2. Plokšti dariniai gaminti su ir be fotoiniciatoriaus naudojant 50 nm ( $\sim 10 \%$ ) vokselių perklojimą turi optinio lygio (RMS < 10 nm) paviršiaus kokybę.
- Išlaikant adekvačius apdirbimo parametrus beiniciatorinė polimerizacija gali būti realizuota ir naudojant sąlyginai nelabai aštrų fokusavimą (NA = 0,45) taip užtikrinant, jog šis metodas gali būti panaudotas ir mezoskalinių darinių gamybai.

### 6 Optinės pažaidos tyrimas

#### 6.1. Kokybinis polimerų 3D darinių optinio atsparumo tyrimas

Apie 3DLL panaudojimą mikro- ir nanooptikoje kalbama jau nuo pat pirmųjų technologijos demonstravimų [40, 52]. Šiuo metu pagrindiniai tokių lazeriu gamintų komponentų taikymai yra vaizdinime [18, 37] ir šviesos pluošto erdvinio skirstinio valdyme [36, 53]. Kita vertus, perėjimas į tokias sritis kaip lazerių gamyba ar telekomunikacijos yra ribotas, nes nėra iki galo aišku, ar lazeriu gaminti polimeriniai elementai atlaikytų aukštus (GW/cm<sup>2</sup><) šviesos intensyvumus. Nors pradiniai tyrimai su plonomis 3DLL apdirbamų medžiagų plėvelėmis atlikti buvo [35, 54], jie pilnai neatspindi to, ko būtų galima tikėtis iš įprastų lazeriu gamintų vienokios ar kitokios architektūros 3D darinių.

Žiūrint iš praktinės perspektyvos, galima būtu daryti prielaida, jog vienas geriausių būdų sumažinti optinės pažaidos slenkstį būtų mažinant medžiagos sugerți. Norint patikrinți šia hipoteze buvo atliktas eksperimentas, kurio metu lazeriu gaminti identiški mikrolešiai su skirtingomis IRG koncentracijomis (fotopolimeras – SZ2080) buvo eksponuoti intensyvia lazerio spinduliuote ir sekta, po kiek laiko jų fokusavimo savybės ims degraduoti. Kaip ir buvo galima tikėtis, lešiai pagaminti be fotoiniciatoriaus pasirodė geriausiai, su greitėjančiu degradacijos laiku keliant fotoiniciatoriaus koncentracija [6.1 pav.]. Kontrolei naudoti kiti du populiarūs fotopolimerai hibridinis OrmoClear ir SU8 pasirodė dar prasčiau. Tai galima susieti su tuo, jog buvo pataikyta tiesiai į OrmoClear dvifotonės sugerties piką (naudota spinduliuotė - 515 nm) ir tuo, jog SU8, būdamas visiškai organinis, yra potencialiai savaime mažiau atsparus. Idomu tai, jog pakartojus ši eksperimenta su skirtingais pasikartojimo dažniais (varijuojant nuo 1 kHz iki 200 kHz) arba įvedant pauzes ekspozicijoje, bet laikant tą pačią akumuliuotą dozę E, gauname kur kas lėtesnę degradaciją. Dėl to galime daryti prielaidą, jog šio proceso pagrindas yra terminė akumuliacija.

#### 6.2. Kiekybinis polimerų 3D darinių optinio atsparumo tyrimas

Pateiktasis eksperimentas parodo tik bendrą kokybinę tendenciją, tačiau neleidžia tiksliai pasakyti pažaidos slenksčio. Tam reikalingas kiekybinis metodas. Labai panašūs matavimai yra atliekami vadovaujantis ISO standartais [55]. Tokios charaterizacijos esmė – žinomomis eksperimento sąlygomis eksponuoti bandinį pasirinktu impulsų skaičiumi ir vis keliant ekspozicijos galią (ir, tuo



6.1 pav. Mikrolęšių židinio plokštumoje suformuoto apšviečiančio šviesos diodo atvaizdo degradacija eksponuojant lešį intensyvia ( $I_0 = 1,91 \text{ GW/cm}^2$ ) 515 nm, 300 fs, 200 kHz lazerio sipinduliuote. Matyti, jog nefotojautrinto lęšio kuriamas atvaizdas degraduoja kur kas lėčiau, patvirtinant, jog tokia medžiaga yra atsparesnė. Be to, po eksperimento atlikta SEM analizė (b) ir (c) dalyse rodo, kad nefotojautrinti lęšiai yra kur kas mažiau apanglėję.

pat metu, energijos srautą F) rasti, kada statiškai gaunama tikimybė pramušti medžiagą. Eksponavimui lazeriu 3DLL būdu buvo gaminti stačiakampio gretasienio formos pilnaviduriai dariniai, kurių išmatavimai 100x100x30  $\mu$ m<sup>3</sup>. Testuoti pasirinktos įvairios medžiagos: stereolitografijoje naudojama derva PR48, litografijoje populiarus SU8, komercinis, optikai formuoti skirtas OrmoClear ir SZ2080 su įvairiomis fotoiniciatorių koncentracijomis. Kaip parodė šis matavimas, gauti slenksčiai skiriasi beveik dviem eilėmis ir gerai koreliuoja tiek su sugertimi (daugiau sugeriančios medžiagos prasimuša lengviau), tiek su medžiagos tipu (organika mažiau atspari) [6.2 pav.]. Pastarasis rezultatas gerai sutampa su tuo kas buvo gauta kiekybiniame matavime.

Gaminti pilnavidurius stačiakampius gretasienius naudojant 3DLL yra neefektyvu ir retai daroma įprastų taikymų atveju. Dėl to buvo nuspręsta testavimą pakartoti su FCC geometrijos rąstų rietuvės tipo fotoniniais kristalais. Pasirinktos dvi SZ2080 variacijos – su ir be fotoiniciatoriaus. Pasirodė, jog geometrija turi įtakos pažaidos slenksčiui. Fotoniniai elementai su fotoiniciatoriumi turėjo aukštesnę pažaidos ribą nei iš tokios pat medžiagos pagaminti tūriniai elementai [6.3 pav.]. Priešinga tendencija pasirodė nesant fotoiniciatoriaus. Tai galima paaiškinti tuo, jog fotoninių kristalų atveju elemento viduje nusistovi lokalūs intensyvumo maksimumai, kurie potencialiai sumažina pažaidos slenkstį. Tai matyti esant grynai medžiagai. Kita vertus, jeigu medžiaga yra geriau sugerianti, sąlyginai mažesnis tūris reiškia mažesnę bendrą sugertį, kurios potencialus fotoninis šviesos lokalizavimas nekompensuoja. Dėl to sugeriančioje medžiagoje, t.y. naudojant fotoiniciatorių, pažaidos slenkstis mažėja.

Visi gauti kiekybiniai rezultatai yra pateikti 6.4 pav. Kaip matome, visais bandytais atvejais grynas hibridinis organinis-neorganinis fotopolimeras pasirodė geriausiai. Kita vertus, kaip matėme fotoninių kristalų atveju, geometrija gali turėti gan svarbų vaidmenį darinių atsparumui. Dėl to gautoji 161,9 mJ/cm<sup>2</sup> vertė gali būti traktuojama kaip geriausias įmanomas scenarijus, kuris turės tendenciją kristi, jei tik šviesa gaus galimybę interferuoti ar kitaip sąveikauti darinio viduje. Palyginimui, lydyto kvarco optinės pažaidos slenkstis yra ~3,21 J/cm<sup>2</sup> [56]. Tūrinio SZ2080  $F_t$  yra maždaug eile mažesnis. Tai panaši išvada į tą, kuri buvo padaryta testuojant plonas plėveles [35]. Kita vertus, jei dėl vienų ar kitų priežasčių naudoti nefotojautrintos medžiagos būtų neįmanoma, svarbiausias kriterijus renkantis polimerą optikai būtų optinė sugertis. Jos mažinimas ne tik sumažins informacijos nuostolius, bet ir lems didesnį pažaidos slenkstį.

#### 6.3. Išvados

- 3DLL pagaminti mikrolęšiai degradavo lėčiau, jeigu į juos buvo šviečiama mažesnio pasikartojimo dažnio (sumažinus nuo 200 kHz iki 1 kHz) arba pertraukinėjama ekspozicija (10 s ekspozicijos su 10 s pertrauka) esant tam pačiam *I* arba *E*, kas leidžia manyti, jog terminė akumuliacija yra esminis faktorius darantis įtaką šią pažaidą vykdant kokybinį S-į-1 matavimą.
- 2. Kiekybiškai išmatuotas optinės pažaidos slenkstis 3DLL pagamintuose dariniuose priklauso nuo optinės sugerties, medžiagos (ar tai organinė medžiaga, ar hibridinis polimeras) ir geometrijos (ar tai tūrinis darinys, ar rastų rietuvė); pati atspariausia iš visų išbandytų kombinacijų yra tūrinis darinys pagamintas iš hibridinio nefotojautrinto organinio-neorganinio fotopolimero SZ2080 su  $F_t = 161.9$  mJ/cm<sup>2</sup>, kas yra maždaug viena eile mažiau nei lydytas kvarcas.
- Fotoninių kristalų atveju dėl atsiradusios fotoninės sąveikos, net esant grynam SZ2080, Ft krenta 31.25 % lyginant su tūriniu dariniu.



6.2 pav. (a) Įvairių medžiagų optinės pažaidos matavimai. Geriausiai pasirodžiusi medžiaga - nefotojautrintas SZ2080 ( $F_t = 169 \pm 15 \text{ mJ/cm}^2$ ). Atidėjus šiuos rezultatus kaip priklausomybę nuo sugerties ir atskyrus pilnai organinius fotopolimerus (b), galime matyti, jog mažėjant sugerčiai ir medžiagai esant hibridinei galima tikėtis didžiausio optinio atsparumo.



6.3 pav. Optinės pažaidos slenksčiai FCC geometrijos lazeriu gamintiems rastų rietuvės tipo dariniams. F<sub>t</sub> pasirodė esąs kitoks nei esant tūriniam dariniui, o skirtumas tarp fotojautrinto ir gryno atvejų - mažesnis.



6.4 pav. Tiesioginis visų tirtų medžiagų ir geometrijų palyginimas. Matome, jog SZ2080 be jokių priedų pasirodė geriausiai. Taip pat hibridinės organinės-neorganinės medžiagos (juodi stulpeliai ir mėlyni) stulpeliai pasirodė vidutiniškai kur kas geriau nei grynos organinės medžiagos (raudoni stulpeliai), išskyrus atvejį, kai dėl fotoiniciatoriaus SZ2080 sugertis yra paslenkama į ilgabangę pusę. Be to, matome, jog fotoninių kristalų atveju (žymėta raide F ir mėlyna spalva) skirtumas tarp dviejų geriausių tūrinių (žymėta raide T) SZ2080 variacijų yra kur kas sumažėjęs. Tai galima paaiškinti elektrinio lauko interferencija fotoninio darinio viduje, kas lemia lokalizuotai aukštesnį intensyvumą.

### Literatūra

- [1] H. Lasi, P. Fettke, T. Feld, H. M., Industry 4.0, BISE 6(4), 239-242 (2014).
- [2] J.-M. Lehn, Toward self-organization and complex matter, Science 295(5564), 2400–2403 (2002).
- [3] E. Waller, G. Freymann, Spatio-temporal proximity characteristics in 3D  $\mu$ -printing via multi-photon absorption, Polymers **8**(8), 297 (2016).
- [4] J. W. Stansbury, M. J. Idacavage, 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, Dent. Mater. 32(1), 54–64 (2016).
- [5] L. Jonušauskas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Optical 3D printing: bridging the gaps in the mesoscale, J. Opt. 20(5), 053001 (2018).
- [6] T. H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, Nature 187(4736), 493– 494 (1960).
- [7] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, Phys. Rev. Lett. 7(4), 118–119 (1961).
- [8] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, Appl. Phys. A 63(2), 109–115 (1996).
- [9] D. Sola, J. Peña, Study of the wavelength dependence in laser ablation of advanced ceramics and glass-ceramic materials in the nanosecond range, Materials 6(11), 5302–5313 (2013).
- [10] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, Opt. Lett. 22(2), 132–134 (1997).
- [11] J. Qu, M. Kadic, A. Naber, M. Wegener, Micro-structured two-component 3D metamaterials with negative thermal-expansion coefficient from positive constituents, Sci. Rep. 7, 40643 (2017).
- [12] M. Power, A. J. Thompson, S. Anastasova, G.-Z. Yang, A monolithic forcesensitive 3D microgripper fabricated on the tip of an optical fiber using 2-photon polymerization, Small 14(16), 1703964 (2018).

- [13] J. Mačiulaitis, M. Deveikytė, S. Rekštytė, M. Bratchikov, A. Darinskas, A. Šimbelytė, G. Daunoras, A. Laurinavičienė, A. Laurinavičius, R. Gudas, M. Malinauskas, R. Mačiulaitis, Preclinical study of SZ2080 material 3D microstructured scaffolds for cartilage tissue engineering made by femtosecond direct laser writing lithography, Biofabrication 7(1), 015015 (2015).
- [14] B. Richter, V. Hahn, S. Bertels, T. K. Claus, M. Wegener, G. Delaittre, C. Barner-Kowollik, M. Bastmeyer, Guiding cell attachment in 3D microscaffolds selectively functionalized with two distinct adhesion proteins, Adv. Mater. 29(5) (2017).
- [15] D. Wu, S.-Z. Wu, J. Xu, L.-G. Niu, K. Midorikawa, K. Sugioka, Hybrid femtosecond laser microfabrication to achieve true 3D glass/polymer composite biochips with multiscale features and high performance: the concept of ship-in-a-bottle biochip, Laser Photonics Rev. 8(3), 458–467 (2014).
- [16] L. Jonušauskas, S. Rekštytė, R. Buividas, S. Butkus, R. Gadonas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Hybrid subtractive-additive-welding microfabrication for lab-on-chip (LOC) applications via single amplified femtosecond laser source, Opt. Eng. 56(9), 094108 (2017).
- [17] C. Liberale, G. Cojoc, F. Bragheri, P. Minzioni, G. Perozziello, R. La Rocca, L. Ferrara, V. Rajamanickam, E. Di Fabrizio, I. Cristiani, Integrated microfluidic device for single-cell trapping and spectroscopy, Sci. Rep. 3, 1258 (2013).
- [18] T. Gissibl, S. Thiele, A. Herkommer, H. Giessen, Two-photon direct laser writing of ultracompact multi-lens objectives, Nat. Photon. 10(8), 554–560 (2016).
- [19] L. Maigyte, V. Purlys, J. Trull, M. Peckus, C. Cojocaru, D. Gailevičius, M. Malinauskas, K. Staliunas, Flat lensing in the visible frequency range by woodpile photonic crystals, Opt. Lett. **38**(14), 2376–2378 (2013).
- [20] A. I. Aristov, M. Manousidaki, A. Danilov, K. Terzaki, C. Fotakis, M. Farsari, A. V. Kabashin, 3D plasmonic crystal metamaterials for ultra-sensitive biosensing, Sci. Rep. 6(1), 25380 (2016).
- [21] C. W. Ha, P. Prabhakaran, K.-S. Lee, Versatile applications of threedimensional objects fabricated by two-photon-initiated polymerization, MRS Communications 1–14 (2018).
- [22] M. Farsari, M. Vamvakaki, B. N. Chichkov, Multiphoton polymerization of hybrid materials, J. Opt. 12, 124001 (2010).
- [23] C. Barner-Kowollik, M. Bastmeyer, E. Blasco, G. Delaittre, P. Muller, B. Richter, M. Wegener, 3D laser micro- and nanoprinting: Challenges for chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. 56(50), 15828–15845 (2017).

- [24] S. Lightman, R. Gvishi, G. Hurvitz, A. Arie, Shaping of light beams by 3D direct laser writing on facets of nonlinear crystals, Opt. Lett. 40(19), 4460–4463 (2015).
- [25] R. Suriano, T. Zandrini, C. de Marco, R. Osellame, S. Turri, F. Bragheri, Nanomechanical probing of soft matter through hydrophobic AFM tips fabricated by two-photon polymerization, Nanotechnology 27(15), 155702 (2016).
- [26] L. Yang, A. El-Tamer, U. Hinze, J. Li, Y. Hu, W. Huang, J. Chu, B. N. Chichkov, Parallel direct laser writing of micro-optical and photonic structures using spatial light modulator, Opt. Lasers Eng. 70, 26–32 (2015).
- [27] J. S. Oakdale, R. F. Smith, J.-B. Forien, W. L. Smith, S. J. Ali, L. B. Bayu Aji, T. M. Willey, J. Ye, A. W. van Buuren, M. A. Worthington, S. T. Prisbrey, H. S. Park, P. A. Amendt, T. F. Baumann, J. Biener, Direct laser writing of low-density interdigitated foams for plasma drive shaping, Adv. Funct. Mater. 27(43), 1702425 (2017).
- [28] L. J. Jiang, J. H. Campbell, Y. F. Lu, T. Bernat, N. Petta, Direct writing target structures by two-photon polymerization, Fusion Sci. Technol. 70(2), 295–309 (2016).
- [29] A. Accardo, M.-C. Blatché, R. Courson, I. Loubinoux, C. Thibault, L. Malaquin, C. Vieu, Multiphoton direct laser writing and 3D imaging of polymeric freestanding architectures for cell colonization, Small 13(27), 1700621 (2017).
- [30] H. Ni, G. Yuan, L. Sun, N. Chang, D. Zhang, R. Chen, L. Jiang, H. Chen, Z. Gu, X. Zhao, Large-scale high-numerical-aperture super-oscillatory lens fabricated by direct laser writing lithography, RSC Advances 8(36), 20117– 20123 (2018).
- [31] L. Jonušauskas, D. Gailevičius, L. Mikoliūnaitė, D. Sakalauskas, S. Šakirzanovas, S. Juodkazis, M. Malinauskas, Optically clear and resilient freeform μ-optics 3D-printed via ultrafast laser lithography, Materials 10(1), 12 (2017).
- [32] P. Danilevičius, S. Rekštytė, E. Balčiūnas, A. Karaniauskas, R. Širmenis, D. Baltriukienė, M. Malinauskas, V. Bukelskienė, R. Gadonas, V. Sirvydis, A. Piskarskas, Direct laser fabrication of polymeric implants for cardiovascular surgery, Mater. Sci. 18(2), 145–149 (2012).
- [33] 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).

- [34] C. Rensch, S. Hell, M. Schickfus, S. Hunklinger, Laser scanner for direct writing lithography, Appl. Opt. 28(17), 3754–3758 (1989).
- [35] A. Žukauskas, G. Batavičūtė, M. Ščiuka, Z. Balevičius, A. Melninkaitis, M. Malinauskas, Effect of the photoinitiator presence and exposure conditions on laser-induced damage threshold of ORMOSIL (sz2080), Opt. Mater. 39, 224–231 (2015).
- [36] A. Žukauskas, V. Melissinaki, D. Kaškelytė, M. Farsari, M. Malinauskas, Improvement of the fabrication accuracy of fiber tip microoptical components via mode field expansion, JLMN 9(1), 68–72 (2014).
- [37] S. Thiele, K. Arzenbacher, T. Gissibl, H. Giessen, A. M. Herkommer, 3Dprinted eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging, Sci. Adv. 3(2), e1602655 (2017).
- [38] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography, Opt. Express 15(6), 3426–3436 (2007).
- [39] M. Malinauskas, A. Žukauskas, S. Hasegawa, Y. Hayasaki, V. Mizeikis, R. Buividas, S. & Juodkazis, Ultrafast laser processing of materials: from science to industry, Light Sci. Appl. 5, e16133 (2016).
- [40] M. Malinauskas, H. Gilbergs, A. Žukauskas, V. Purlys, D. Paipulas, R. Gadonas, A femtosecond laser induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses, J. Opt. 12(3), 035204 (2010).
- [41] M. Malinauskas, P. Danilevičius, S. Juodkazis, Three-dimensional micro-/nano-structuring via direct write polymerization with picosecond laser pulses, Opt. Express 19(6), 5602–5610 (2011).
- [42] L. Jonušauskas, T. Baravykas, D. Andrijec, T. Gadišauskas, V. Purlys, Stitchless support-free 3D printing of free-form micromechanical structures with feature size on-demand, Sci. Rep. 9(1), 17533 (2019).
- [43] I. Sakellari, E. Kabouraki, D. Gray, V. Purlys, C. Fotakis, A. Pikulin, N. Bityurin, M. Vamvakaki, M. Farsari, Diffusion-assisted high-resolution direct femtosecond laser writing, ACS Nano 6(3), 2302–2311 (2012).
- [44] J. Kreutzer, Y. Yagci, Metal free reversible-deactivation radical polymerizations: Advances, challenges, and opportunities, Polymers 10, 35 (2017).
- [45] M. Malinauskas, A. Žukauskas, G. Bičkauskaitė, R. Gadonas, S. Juodkazis, Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polymers by tightly focussed femtosecond laser pulses, Opt. Express 18(10), 10209 (2010).
- [46] 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(22), 26244–26260 (2013).

- [47] R. Buividas, S. Rekštytė, M. Malinauskas, S. Juodkazis, Nano-groove and 3D fabrication by controlled avalanche using femtosecond laser pulses, Opt. Mater. Express 3(10), 1674–1686 (2013).
- [48] A. Ovsianikov, M. Malinauskas, S. Schlie, B. N. Chichkov, S. Gittard, J. Narayan, M. Löbler, K. Sternberg, K.-P. Schmitz, A. Haverich, Threedimensional laser micro- and nano-structuring of acrylated poly(ethylene glycol) materials and evaluation of their cytoxicity for tissue engineering applications, Acta biomaterialia 7, 967–74 (2010).
- [49] L. S. Andrews, J. J. Clary, Review of the toxicity of multifunctional acrylates, Journal of Toxicology and Environmental Health 19(2), 149–164, pMID: 3531535 (1986).
- [50] Z. Li, J. Torgersen, A. Ajami, S. Muhleder, X.-H. Qin, W. Husinsky, W. Holnthoner, A. Ovsianikov, J. Stampfl, R. Liska, Initiation efficiency and cytotoxicity of novel water-soluble two-photon photoinitiators for direct 3d microfabrication of hydrogels, RSC Advances (2013).
- [51] S. J. Bryant, C. R. Nuttelman, K. S. Anseth, Cytocompatibility of UV and visible light photoinitiating systems on cultured NIH/3T3 fibroblasts in vitro, J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 11(5), 439–457 (2000).
- [52] H. E. Williams, D. J. Freppon, S. M. Kuebler, R. C. Rumpf, M. A. Melino, Fabrication of three-dimensional micro-photonic structures on the tip of optical fibers using SU-8, Opt. Express 19(23), 22910 (2011).
- [53] A. Žukauskas, M. Malinauskas, E. Brasselet, Monolithic generators of pseudo-nondiffracting optical vortex beams at the microscale, Appl. Phys. Lett. 103(18), 181122 (2013).
- [54] 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).
- [55] ISO21254-2:2011, Test methods for laser-induced damahe threshold-Part 2: Threshold determination (2011).
- [56] L. Gallais, M. Commandré, Laser-induced damage thresholds of bulk and coating optical materials at 1030 nm, 500 fs, Appl. Opt. 53(4), A186 (2013).

### Summary

The rapid development of laser-based material processing technologies led to the emergence of numerous new areas of research. Especially interesting are the fs laser, which allows to tune and control light-matter interactions with unmatched precision, leading to minimal and/or controlled thermal effects and very high processing precision (down to hundreds of nm). One of the technologies which heavily relies on ultra-fast light-matter interaction is 3D laser lithography (3DLL). It is an additive manufacturing technique, allowing to utilize a huge array of materials and achieve arbitrary shaped 3D structures. Nevertheless, while it was shown to be a superb tool to fabricate various structures for micromechanical, medical, optical, and photonic uses, there are still unresolved issues related to the throughput of the technique as well as some properties of finished structures, like laser-induced damage threshold. This work aims at answering some of these questions.

First, the question of mesoscale 3D structure fabrication was tackled. We define mesoscale structures as having nm- $\mu$ m level features while being up to mm-cm in overall size. The possibility to produce such structures using 3DLL would greatly improve the appeal of the technology for a wider array of users and would make it more widespread. To realize manufacturing at the mesoscale, synchronized simultaneous motion of galvo-scanners and linear stages was employed. This allowed minimizing positioning errors while still maintaining mm/s-cm/s level translation velocity with sub- $\mu$ m positioning accuracy. Possible capabilities of such an approach were explored as well as the possible limitation for some geometries (like micro-optics) or low pulse repetition rate (~kHz) laser systems explained. Possibilities to expand this methodology using different focusing conditions were also shown. Overall, it was demonstrated that the structuring rate can be tuned in two order of magnitude from ~1800  $\mu$ m<sup>3</sup>/s to ~31300  $\mu$ m<sup>3</sup>/s which means that in terms of throughput 3DLL sit directly below microstereolithography.

The possibility to use 3DLL for photopolymerization without using a photoinitiator was explored next. Indeed, in most cases for any kind of photolithography pre-polymer consists of monomer mix and chemical agent. The latter is needed to easily induce a photochemical reaction and subsequent cross-linking. However, due to the possibility to control the light-matter interaction nature during the 3DLL process, the process of photopolymerization could be realized using pre-polymer without any special photoinitiator. It is shown, that the fabrication windows are comparable in size ( $\Delta I_{IRG} - \Delta I_{pure} = 0.16$  TW/cm<sup>2</sup> or 15.5 % difference) and the structures show no negative impact on their mechanical quality if appropriate processing parameters are used. Furthermore, photoinitiator-free fabrication to achieve higher resolution easier and still grants surface roughness below 10 nm RMS. This methodology is also compatible to lower NA (0.45) focusing, proving its perspectives in mesoscale fabrication. Overall, presented results show a strong case for the usage of photoinitiator-free fabrication for some fields which could benefit from it, like biomedicine, where photoinitiator might be toxic for the cells, or micro-optics/photonics, where additional absorption might lead to loss of some of the signal or even lower LIDT due to more energy being absorbed in the fabricated element.

Finally, the question of 3DLL made structure LIDT was investigated. Both qualitative and quantitative methods were employed. A qualitative investigation was based on tracking microlens performance under intense (GW/cm<sup>2</sup>) fs-laser radiation. The clear superiority of material without photoinitiator was evident, with performance falling up to  $\sim$ 7 times as photoinitiator concentration was increased to 2 % w.t. To expand on this result, quantitative measurement, based on modified ISO standard testing was performed. The array of 10x10 3DLL made identical rectangular fully filled structures or woodpiles were exposed to varying laser parameters. This allowed to statistically calculate LIUD of tested materials. General tendencies were that LIDT depends on material absorption (the lower the absorption, the higher the LDIT), composition (fully organic *vs* hybrid organic-inorganic), and geometry (woodpiles had different LIDT than bulk structures). Overall, from all the materials, pure organic-inorganic SZ2080 showed the highest LDIT at 161.9 TW/cm<sup>2</sup>, which is around on order of magnitude lower than fused silica.

## Gyvenimo aprašas

#### Asmeninė informacija

Vardas, Pavardė:	Linas Jonušauskas
Gimimo data:	1991 02 10
Gimimo vieta:	Joniškėlis, Pasvalio rajonas
Elektroninis paštas:	linas.jon@gmail.com
Išsilavinimas	
2016–2020	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Lazerinių tyrimų centras. Doktorantūros studijos.
2014–2016	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas. Magistro laipsnis.
2010–2014	Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas. Bakalauro laipsnis.
1998–2010	Joniškėlio Gabrielės Petkevičiaitės-Bitės gimnazija. Vidurinis išsilavinimas (su pagyrimu).
Darbo patirtis	
2020 12 – dabar	Tyrimų vadovas (Valsigna Ghmb)
2018 11 – dabar	Mokslo koordinatorius (UAB "Femtika")
2016 07 – 2017 12	Jaunesnysis mokslo darbuotojas (Vilniaus universitetas, Lazerinių tyrimų centras)
2015 10 - 2018 11	Jaunesnysis mokslo darbuotojas, tyrėjas (UAB "Femtika")
Stažuotės	
2016 11 - 2016 12	CNRS, LOMA (Prancuzija)
Kita informacija	
Stipendijos	INFOBALT stipendija jauniesiems mokslininkams, 2020
Apdovanojimai	Lietuvos mokslo akademijos apdovanojimas už geriausią jaunųjų mokslininkų darbą technologinių mokslų srityje, Vilnius, Lietuva, 2020

Apdovanojimas už geriausią studento pranešimą, mokslinė konferencija SPIE Optics + Optoelectronics, Čekijos Respublika, Praha, 2017

Lietuvos mokslo akademijos apdovanojimas už geriausią tudentų mokslinį darbą technologinių mokslų srityje, Vilnius, Lietuva, 2017

Pirma vieta Lietuvos Respublikos Ūkio ministerijos geriausio magistro darbo konkurse, Vilnius, Lietuva, 2016

Apdovanojimas už geriausią žodinį pranešimą, mokslinė konferencija *Open readings 2013*, Vilnius, Lietuva, 2013

Apdovanojimas už geriausią žodinį pranešimą, mokslinė konferencija *Open readings 2012*, Vilnius, Lietuva, 2012

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

# UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius El. p.: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt Tiražas 20 egz.