

NaYbF₄:Er³⁺ nanokristalų panaudojimas lokalių temperatūros pokyčių vaizdinimui trimatės lazerinės litografijos metu

NaYbF₄:Er³⁺ as luminescent temperature probes for local heating imaging during direct laser writing nanolithography

Simonas Varapnickas¹, Dovilė Baziulytė-Paulavičienė², Simas Šakirzanovas², Mangirdas Malinauskas¹

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Lazerinių tyrimų centras, Saulėtekio al. 10, LT-10223 Vilnius

²Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius

s.varapnickas@gmail.com

Trimatės lazerinės litografijos (3DLL) metodas vis plačiau pritaikomas įvairių funkcinių mikro- ir nanodarinių gamybai. Nepaisant to, mokslo bendruomenėje dar nėra vieningai sutariama dėl polimerizacijos reakcijos inicijavimo mechanizmo, eksponuojant medžiagas skirtingos trukmės lazeriniais impulsais. Literatūroje paskelbtas vos vienas bandymas tiesiogiai išmatuoti kiekybinius temperatūros pokyčius 3DLL metu [1], o netiesioginių matavimų rezultatai yra prieštaringi net bandymus atliekant su vienodomis medžiagomis ir panašiais eksponavimo parametrais [2-4]. Eksperimentiškai parodyta galimybė 3DLL metodu struktūruoti polimerinius darinius nenaudojant fotoiniciatorių [2]. Tai leidžia manyti, jog egzistuoja polimerizacijos inicijavimo mechanizmas, kurio metu dominuoja ne daugiafotonė sugertis (klasikinis požiūris), o grūtinė jonizacija, dėl kurios tikėtinas ir didesnis medžiagos kaitimas. Sukurti vieningą teorinį modelį įmanoma tik detaliai ištyrus terminių reiškinų dinamiką reakcijų metu, tad patikimų temperatūros vaizdinimo metodų paieška išlieka aktualus uždavinys.

Šiame darbe pristatomi lokalių temperatūros pokyčių vaizdinimo *in-situ* polimerizacijos metu hibridiniame organiniame-neorganiniame fotopolimere SZ2080 rezultatai. Kaip temperatūrai jautrūs fotopolimero legirantai panaudoti dvipakopiškai perspinduliuojantys (DP) (*angl. upconverting*) NaYbF₄:Er³⁺ nanokristalai (NK). Eksperimentams naudotų β-NaYbF₄:Er³⁺ NK sintezė atlikta pagal modifikuotą literatūroje aprašytą procedūrą [5]. Pagaminti nanokristalai specifikuoti Rentgeno difrakcijos, skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM) bei liuminescencijos spektroskopijos metodais. Nustatyta, kad susintetinti heksagoninių plokštelių formos DP nanokristalai, kurių skersiniai matmenys 300 nm, o storis 100 nm.

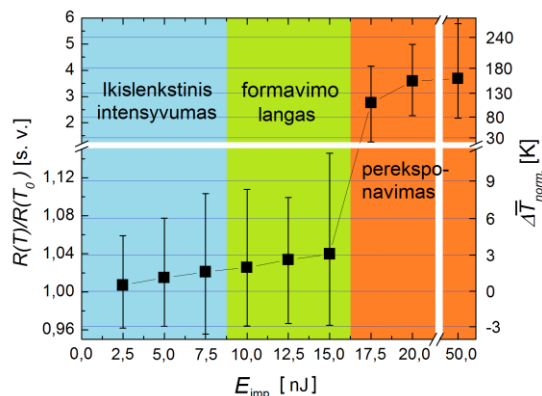
Nanokristalų polimero pirmtako aplnkoje liuminescencijos dėsningumai tirti žadinimui panaudojant $\lambda = 980$ nm nuolatinės veikos lazerį. Nustatyta, kad $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ir $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Er³⁺ jonų emisijos integrinių intensyvumų santykis priklauso nuo aplinkos temperatūros ir gali būti aprašomas Bolcmano tipo skirstiniu:

$$R(T) = \frac{I_{525}}{I_{549}} = A \exp \frac{-\Delta E}{k_B T} \quad (1)$$

čia R – termiškai surišų juostų integrinių intensyvumų santykis, I_{525} , I_{549} – integriniai spektrinių juostų aplink 525 nm ir 549 nm intensyvumai, A – konstanta, priklausanti nuo sužadintų lygmenų gyvavimo trukmės ir

registruojančio detektoriaus jautrumo, ΔE – energijos tarpas tarp surišų lygmenų, k_B – Bolcmano konstanta, T – absoliutinė temperatūra. Optinio atsako kalibracija atlikta temperatūrų intervale nuo 24 iki 70 °C ir ekstrapoliuota plačiame intervale pagal (1) sąryšį.

Užregistruotas termiškai surišų Er³⁺ jonų liuminescencinio atsako spektrinių juostų intensyvumų santykio kitimas, kai polimero pirmtakas apdirbamas skirtingais 3DLL režimais. Formavimui naudoti tipiniai lazerinio pluošto parametrai (1030 nm, 300 fs, 200 kHz, $NA = 0,8$) o impulso energija ($E_{imp.}$) keičiama nuo ikislenkstinės iki optinio medžiagos pramušimo verčių. Apskaičiuotos vidutinės temperatūros kitimo polimerizacijos zonos aplinkoje vertės: $\Delta T_1 < 3$ K, kai rašoma apdirbimo lango ribose; $\Delta T_2 \approx 170$ K pereksponuojant polimero pirmtaką.



1 pav. Liuminescencijos spektrinių juostų intensyvumų santykių I_{525}/I_{549} , normuotų į kambario temperatūrą ir juos atitinkančių vidutinės temperatūros pokyčių priklausomybė nuo rašymui naudojamos lazerio impulsų energijos.

Reikšminiai žodžiai: trimatė lazerinė litografija, temperatūrai jautrūs nanokristalai, lokalių temperatūros vaizdinimas

Literatūra

- [1] J. B. Mueller, J. Fischer, Y. J. Mange, T. Nann, and M. Wegener, Appl. Phys. Lett. **103**(12), 123107 (2013).
- [2] M. Malinauskas, P. Danilevicius, and S. Juodkazis, Opt. Express **19**(6), 5602 (2011).
- [3] T. Baldacchini, S. Snider, and R. Zadayan, Opt. Express **20**(28), 29890 (2012).
- [4] K. Takada, K. Kaneko, Y. D. Li, S. Kawata, Q. D. Chen, and H. B. Sun, Appl. Phys. Lett. **92**(4), 041902 (2008).
- [5] F. Wang, R. Deng, and X. Liu, Nat. Protocols **9**(7), 1634 (2014).