

Optimizacija parametara intenzivne pulsirajuće svjetlosti za obradu slojeva nanočestica srebra na staklenim podlogama

Kardum, Tera

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:905524>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tera Kardum

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tera Kardum

ZAVRŠNI RAD

Optimizacija parametara intenzivne pulsirajuće svjetlosti za obradu slojeva nanočestica srebra na staklenim podlogama

Voditelj rada: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi povjerenstva: doc.dr.sc. Petar Kassal

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko



Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost kroz projekte UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Petru Kassalu na vodstvu i savjetima prilikom pisanja ovog završnog rada. Također bih se zahvalila asistentu Marku Zubaku, mag. ing. cheming. na strpljenju i pomoći prilikom izvršavanja eksperimentalnog djela rada. Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Vilku Mandiću i Arijeti Bafti, mag. chem. za analizu AFM-om.

SAŽETAK

U ovom radu je provedena usporedba dviju metoda obrade *inkjet* tiskane nanosrebrne tinte na staklenoj podlozi. U peći za žarenje provedena je klasična toplinska obrada tankih filmova, a pomoću sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti fototermalna obrada.

Preliminarnim ispitivanjima definirane su granične vrijednosti ulaznih parametara potrebnih za dizajniranje eksperimenta. Korištenjem programa *Design-Expert* predložen je minimalni broj eksperimenata za određivanje optimalnih uvjeta temperature i vremena obrade za toplinski proces, odnosno energije i broja bljeskova za fototermalni proces obrade.

Također su određeni parametri s ključnim utjecajem na kvalitetu i električnu vodljivost nanosrebrnog tankog filma *inkjet* ispisanog na staklenoj podlozi. Kako bi se utvrdila debljina sloja ispisanog materijala prije i nakon obrade te njegova homogenost korišten je mikroskop atomskih sila.

Nakon provedenih eksperimenata optimizirani su parametri te je iz rezultata vidljivo da najbolju poželjnost modela s rezultatima daje obrada pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti (IPL) pri uvjetima maksimalne energije od 2500 J i jednog bljeska. Pri obradi IPL-om sa pločicama podignutim od podloge dobije se idealna poželjnost od 100% dok se pri obradi bez izolacije od podloge dobije poželjnost od 90,1%. Najbolja poželjnost toplinske metode i modela, od 88,5%, očituje se pri minimalnoj temperaturi od 175 °C i vremenu zadržavanja od 79,61 minuta.

Ključne riječi: dizajn eksperimenta, *inkjet* ispis, intenzivna pulsirajuća svjetlost, nanočestice srebra, obrada nanočestica

ABSTRACT

In this study, a comparison of two processing methods of inkjet printed nanosilver ink on a glass substrate was performed. Thin films were subjected to the traditional method of heat treatment in the annealing furnace and a technology for creating intense pulsed light (IPL) was used for photothermal treatment.

The Design-Expert program was used to propose the minimum number of experiments to establish the optimal temperature and processing time conditions for the thermal process, and energy and number of flashes for the photothermal process.

The parameters that impact the quality and electrical conductivity of an inkjet-printed nanosilver thin film on a glass substrate are also found. An atomic force microscope was used to determine the thickness of the printed material layer before and after processing and its homogeneity.

After the experiments, the parameters were optimized, and the results show that the best fit between the model and the experimental results is when IPL is used to process it with 2500 J and one flash. The best result, with 100% fit, is obtained by IPL with 2 mm raised sample, while the best result by sample not raised from base surface is 90.1%. The best desirability of the thermal method and model is 88.5%, which is manifested at a minimum temperature of 175 °C and a duration of 79.61 minutes.

Keywords: design of experiment, inkjet printing, intense pulsed light, silver nanoparticles, nanoparticle processing

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Elektronički uređaji.....	2
2.2. Tiskana elektronika.....	2
2.3. Vodljivi nanomaterijali.....	4
2.3.1 Nanosrebro.....	5
2.3.2. Nanougljici.....	6
2.4. Obrada nakon ispisa.....	6
2.4.1. Termalna obrada.....	6
2.4.2. Obrada pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.....	6
2.5. Dizajn eksperimenta.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	10
3.1. Svrha rada.....	10
3.2. Materijali i instrumenti.....	10
3.3. Tijek rada.....	11
3.3. Preliminarna ispitivanja.....	11
3.4. Mjerenje površinskog otpora tankog filma.....	12
3.5. Toplinska obrada <i>inkjet</i> ispisanih filmova.....	14
3.6. Fototermalna obrada <i>inkjet</i> ispisanih filmova pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.....	15
3.7. Određivanje debljine i hrapavosti <i>inkjet</i> ispisanog nanosrebrnog filma na staklu.....	17
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
4.1. Preliminarna ispitivanja.....	18
4.2. Dizajn eksperimenta.....	23
4.3. Toplinska obrada.....	23
4.4. Fototermalna obrada materijala intenzivnom pulsirajućom svjetlosti.....	31
4.5. Određivanje debljine i hrapavosti <i>inkjet</i> ispisanog nanosrebrnog filma na staklu.....	44
5. ZAKLJUČAK.....	48
6. POPIS SIMBOLA.....	49
7. LITERATURA.....	50

1. UVOD

U novije vrijeme, zbog sve veće potrebe za minijaturizacijom elektroničkih uređaja i njihove masovne proizvodnje, sve se više istražuje tehnologija *inkjet* ispisa. Primjenom tehnologije *inkjet* ispisa mogu se s lakoćom ispisivati složene, višenamjenske strukture s tintom pripremljenom od materijala s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima. [1] Glava pisača za *inkjet* ispis može imati više stotina mlaznica, koje su precizno kontrolirane što omogućuje izradu preciznih i složenih struktura. Ispis *inkjet* tehnologijom ekološki je prihvatljiv proces. Ima niske troškove, a pri tome je proizvodnja brza, osim toga tinta se distribuira samo na odabrana područja s visokom učinkovitošću, što smanjuje generiranje otpada.

Kako bi se proizvele precizne i složene strukture korištenjem *inkjet* tehnologije ispisa, potrebno je kontrolirati i optimirati viskoznost, površinsku napetost i gustoću tinte podešavanjem njenog sastava. Stvaranje kapi tinte iz ispisnih glava i interakcija s podlogama mogu značajno utjecati na konačne tiskane proizvode. Osim toga, *inkjet* pisači mogu istovremeno ispisivati više funkcionalnih materijala i vrlo je učinkovit u slaganju složenih struktura. Stoga je *inkjet* ispis prikladan za proizvodnju mikrosenzora i tiskanih pločica sastavljenih od izolacijskog i vodljivog sloja s izvrsnim električnim, mehaničkim i toplinskim svojstvima.

Budući da struktura nanomaterijala određuje fizikalna, optička i električna svojstva elektroničkih uređaja, bitno je dobro strukturirati nanomaterijal koji se nanosi na podloge. To se postiže obradom koja se provodi na kraju proizvodnog procesa. Konvencionalne metode zagrijavanja koje se temelje na prijenosu topline kroz medij zahtijevaju mnogo vremena i energije, stoga nisu u skladu sa zahtjevima jeftine i brze proizvodnje. Također, ako materijal zahtjeva obradu na visokim temperaturama, može doći do trajne deformacije podloge na koju se ispisuju nanomaterijali. U posljednje se vrijeme za konačnu obradu nanoslojeva koristi intenzivna pulsirajuća svjetlost (eng. *intense pulsed light*, IPL), IPL je učinkovita fotonska tehnologija za strukturnu i/ili kemijsku modifikaciju različitih nanomaterijala. [2] Ova metoda je jeftina i brza te primjenjiva u obradi tankih filmova jer se visoke temperature postižu samo na površini bez zagrijavanja cijele podloge. Za razliku od lasera, IPL ima širok raspon valnih duljina (istovremena emisija valnih duljina od 190 nm do 1100 nm) te veći radijus svjetlosne točke što smanjuje broj tretmana i ubrzava proces obrade.

1. OPĆI DIO

1.1. Elektronički uređaji

Elektronički uređaji upravljaju tokom električne struje u svrhu obrade informacija i upravljanja sustavom.

Zbog široke primjene i velike potražnje visokokvalitetnih elektroničkih komponenti do izražaja dolaze inovativne tehnike izrade koje su brže i jeftinije u usporedbi s tradicionalnim metodama proizvodnje. Jedan od načina brze, precizne i jeftine metode izrade elektroničkih uređaja je metoda tiskanja.

1.2. Tiskana elektronika

Tiskana elektronika (engl. *printed electronics*) podrazumjeva primjenu procesa ispisa za konstruiranje elektroničkih uređaja. Najčešće korištene tiskarske tehnike u procesu izrade takve vrste uređaja su:

- sitotisak;
- nakapavanje;
- rotacijsko oblaganje;
- premazivanje;
- raspršivanje;
- uranjanje;
- *inkjet* ispis [3]

Koriste se poznate metode proizvodnje u kombinaciji s novim materijalima za pojačanje mehaničke izdržljivosti. Predviđa se njihova široka primjena, međutim ova tehnologija se još uvijek razvija.

Na taj način može se proizvesti i fleksibilna elektronika, odnosno elektronički uređaji otporna na savijanje, preklapanje i uvijanje, što inače može dovesti do smanjenja vodljivosti po cijeloj dužini uzorka zbog remećenja veza između čestica. Kako bi tiskana elektronika odgovarala 2D i 3D

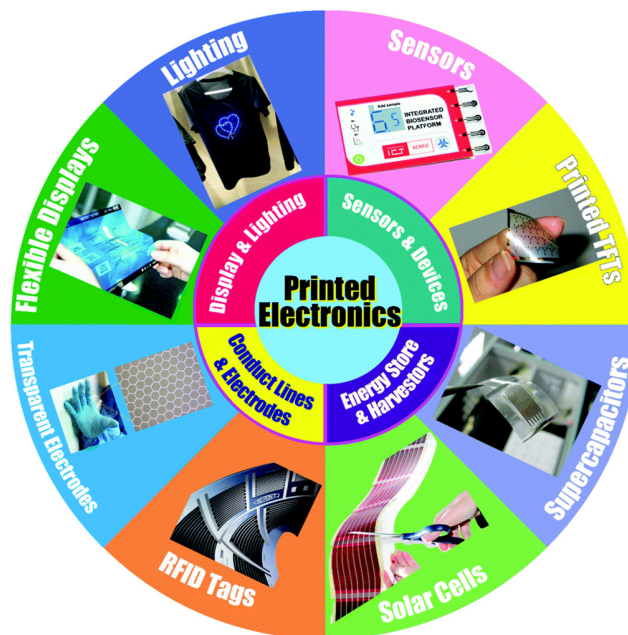
uređajima, potrebno je zadati točne parametre kao što su vodljivost tinte, fleksibilnost supstrata i metode ispisa potrebne za najveću kompatibilnost.

Tiskana elektronika može se proizvoditi na različitim podlogama primjenom različitih tehnika tiska. Za podlogu se mogu koristiti: papir, tkanina, staklo, metal i plastika. Polimerne podloge omogućuju stvaranje elastične i prozirne elektronike. Najčešći plastični supstrati su: polikarbonat (PC), polietilen tereftalat (PET), polietilen naftalen (PEN), poliariletersulfon (PES), poliamidimid (PAI), poliimid (PI) i polietilen (PE).[4]

Brojna su područja primjene u kojima se koristi tiskana elektronika. Razlog tome su njezine brojne prednosti, kao što su: kompaktnost, niska cijena i dobra energetska učinkovitost. Upravo stoga ovoj tehnologiji otvara se mogućnost plasmana na široka tržišta te neslućene tehničke i dizajnerske mogućnosti za mnoge industrije.

Neki od primjera primjene prikazani su na slici 1:

- Senzori temperature za pakiranje hrane;
- Elektronička oznaka proizvoda za zaštitu od krivotvorenja;
- Izuzetno tanki i fleksibilni zasloni;
- Svjetleće folije;
- Tiskani senzori i antene za automobilsku industriju;
- Tiskane baterije.



Slika 1. Različiti uređaji ili primjena tiskane elektronike [5].

1.3. Vodljivi nanomaterijali

Glavno svojstvo materijala koji se koriste za ispis fleksibilnih elektroničkih uređaja je električna vodljivost. Da bi vodljivost ispisanih materijala bila zadovoljavajuća koriste se metalne nanočestice koje ne oksidiraju pri atmosferskim uvjetima, kao što su srebro i zlato. Zbog velikih cijena pokušavaju se naći jeftinije alternative poput aluminija, bakra i nikla ali njihova primjena zahtjeva posebne uvjete ili dodatak aditiva kako bi se spriječila oksidacija nanočestica.

Primjeri vodljivih nanomaterijala koji se koriste u tiskanoj elektronici su:

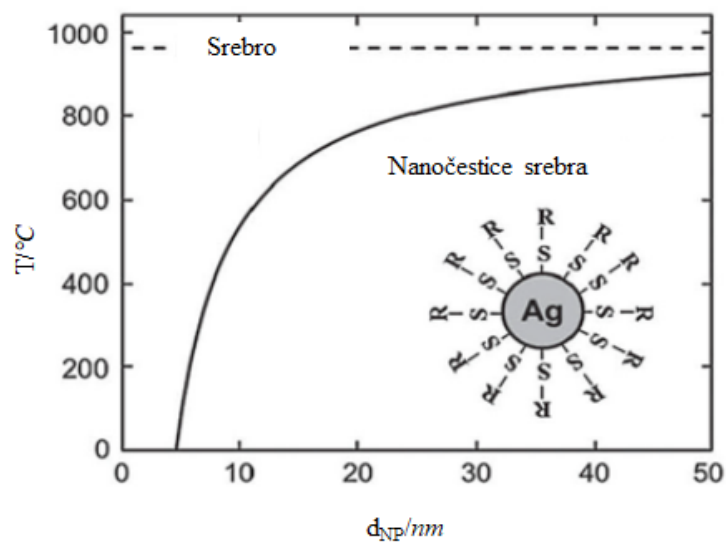
- metalne nanočestice;
- metalne nanožice;
- grafen;
- ugljikove nanocijevi;
- organometalni spojevi (eng. *metal-organic decomposition*, MOD)

2.3.1 Nanosrebro

Pri sobnoj temperaturi srebro ima visoku električnu vodljivost pa se stoga srebrne nanočestice i nanožice najčešće koriste kao vodiči ili elektrode za tiskanu elektroniku [6].

Nanosrebro, čija veličina čestica ne prelazi 50 nm, pogodno je za IPL sinteriranje na temperaturama nižim od 200 °C. Općenito, nanočestice srebra imaju relativno nisku temperaturu taljenja i otporne su na oksidaciju.

Za tiskanu elektroniku koja se temelji na srebrnim nanočesticama, dva su glavna čimbenika koja određuju vodljivost tiskanog uređaja. To su dobra raspodjela nanočestica na podlozi te sinteriranje. Morfologija i raspodjela veličine srebrnih nanočestica odgovorni su za dobru pokrivenost podloge. Nakon što se na podlogu otisne vodljiva tinta na bazi srebrnih nanočestica, provodi se proces sinteriranja kojim se uklanjaju otapala te stabilizatori što omogućuje direktan kontakt između srebrnih nanočestica i stvaranje guste, vodljive mreže. Budući da se uređaji obično tiskaju na fleksibilnim podlogama koji su osjetljivi na toplinu, ključno je provoditi sinteriranje u kontroliranim uvjetima [7].



Slika 2. Promjer čestica srebra prikazan u ovisnosti s temperaturom [7].

2.3.2. Nanougljici

Najčešće korišteni nanougljici su ugljikove nanocijevi, fuleren i grafen. Svojstva nanougljika ovise o njihovoj strukturi te dimenzijama. Izvrsna električna svojstva posljedica su sp^2 hibridizacije ugljikovih atoma, pri čemu slobodni p-elektron omogućava vođenje električne energije. Nanougljici također imaju veliku specifičnu površinu što ih svrstava u izvrsne materijale za primjenu u katalizatorima, kondenzatorima i baterijama.

2.4. Obrada nakon ispisa

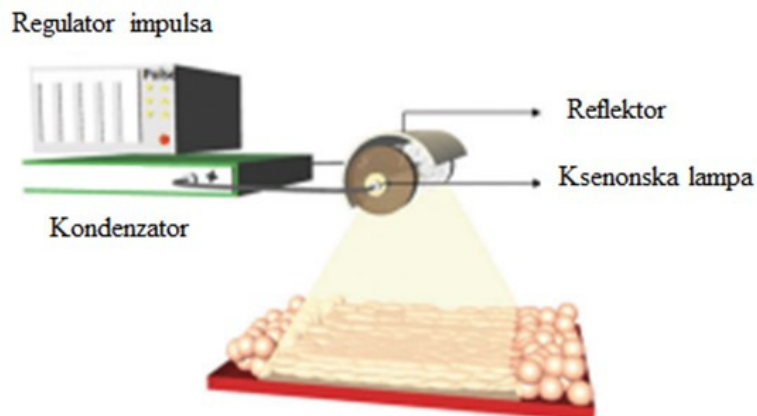
Obrada ispisanih materijala nophodna je kako bi se uklonila disperzna sredstva i aditivi koji omogućavaju stabilnost tinte, a smanjuju električnu vodljivost ispisanog sloja. To se može postići razgradnjom, desorpcijom ili isparavanjem disperznog sredstva kako bi se omogućio bliski kontakt između nanočestica, a potom i njihovo sinteriranje.

2.4.1. Termalna obrada

Konvencionalna metoda obrađivanja tiskanih tankih filmova je zagrijavanje na povišenim temperaturama. Visoki omjer površine i volumena metalnih nanočestica rezultiraju drastičnim smanjenjem točke tališta, te se postiže njihovo sinteriranje na temperaturama znatno nižim od tališta metala u makro obliku [8]. Pri temperaturama višim od 150 °C mnoge fleksibilne podloge postaju neprimjenjive. Zato se provode istraživanja da se pri visokim temperaturama izbjegnu deformacije podloga [9].

2.4.2. Obrada pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti

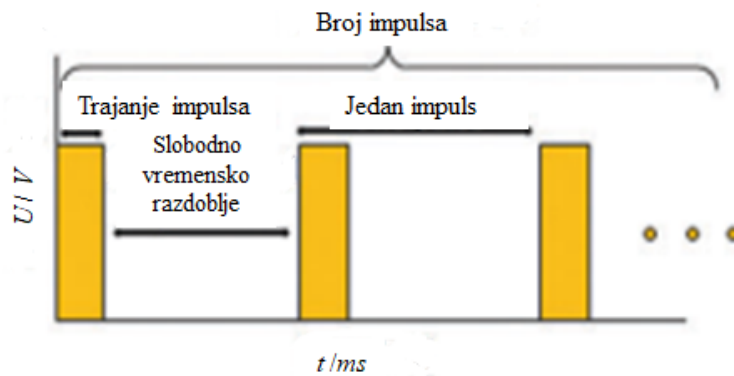
IPL tehnologija koristi se u medicini za liječenje mnogih vaskularnih oštećenja i pigmentnih promjena te u kozmetičkoj industriji za uklanjanje neželjenih dlačica. Širok spektar emisije generatora pulsirajuće svjetlosti može učinkovito tretirati višekomponentne nanotinte različitih fizikalno-kemijskih i optičkih svojstava.



Slika 3. Uređaj koji emitira intenzivno pulsirajuće svjetlo, sastoji se od ksenonske lampe, reflektora, sustava za napajanje, kondenzatora i regulatora impulsa [10].

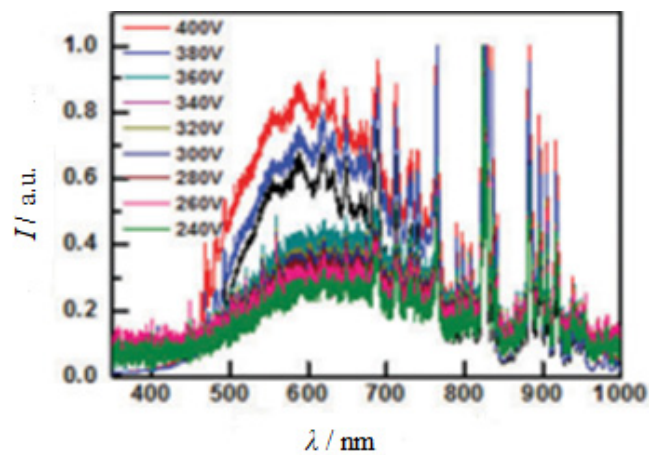
U IPL uređaju regulator impulsa pokreće kondenzator koji se nabija pod visokim naponom. Električna energija se isporučuje lampi u vrlo kratkom vremenskom razdoblju (unutar milisekunde) pri čemu dolazi do stvaranja električnog luka između volframovih elektroda u lampi, uzrokujući svjetlosni puls. Intenzitetom zračenja može se upravljati mijenjanjem parametara pulsa, kao što su vrijeme trajanja, energija, napon kojim se nabijaju ploče kondenzatora i broj pulseva. [10]

Na slici 4 shematski su prikazani parametri koji utječu na intenzitet obrade materijala te njihova međusobna ovisnost. Zračenje proizvedeno ksenonskom lampom ovisno je o gustoći energije električnog polja kondenzatora.



Slika 4. Kontrola parametara IPL zračenja kao funkcije vremena trajanja pulsa, primijenjenog napona i broja pulseva. [10]

Emisijski spektar ksenonske lampe snimljen pri različitim naponima prikazana je na slici 5. Raspon vidljive emisije se povećava kada se primjeni viši napon. [10]



Slika 5. Spektar emisije ksenonske lampe izmjereno pri različitim primijenjenim naponima. [10]

2.5. Dizajn eksperimenta

Cilj dizajniranja eksperimenta je pronaći optimalne uvjete određenog procesa ili adekvatnu formulaciju proizvoda. To podrazumjeva maksimiziranje stabilnosti procesa, reduciranje njegovog trajanja, minimiziranje proizvodnih troškova, povećanje učinkovitosti te detektiranje varijabli koje utječu na izvedbu procesa ili kvalitetu proizvoda [11]. U tome nam mogu pomoći programske podrške kao što je *Design-Expert*. Njegova svrha je reduciranje broja potrebnih eksperimenata i njihova statistička analiza. Pomoću statističke programske podrške omogućeno je provođenje usporednih testova, karakterizacija i optimizacija procesa, detektiranje značajnih parametara i formuliranje smjese. *Design-Expert* nudi alate koji omogućavaju detektiranje parametara procesa koji su od ključne važnosti za njegovu izvedbu. Također, omogućava generiranje idealne kombinacije eksperimenata koji dovode do odabira zadovoljavajućeg sastava smjese.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Svrha rada

Svrha ovog završnog rada je provesti usporedbu između klasičnog, toplinskog procesa obrade tankih filmova i inovativne obrade pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti. *Design-Expert* omogućava odabir minimalnog broja eksperimenata kako bi se odredili optimalni uvjeti temperature i vremena obrade za toplinski proces, odnosno energije i broja bljeskova za fototermalni proces obrade. Također, cilj je odrediti koji od navedenih parametara ima ključan utjecaj na kvalitetu i električnu vodljivost nanosrebrnog tankog filma *inkjet* ispisanog na staklenoj podlozi. Korištenjem mikroskopa atomskih sila (eng. *atomic force microscope*, AFM) ispitat će se debljina i homogenost ispisanog filma prije i nakon različitih metoda obrade.

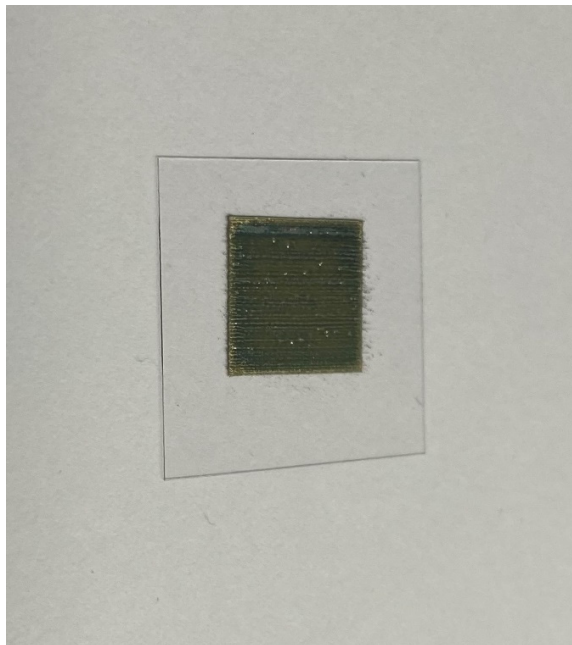
2.2. Materijali i instrumenti

Materijali i instrumenti korišteni za provedbu eksperimenta su:

- vodljiva tinta s amfifilnim nanočesticama srebra [12], tiskana u četiri sloja
- pokrovno stakalce (New Erie Scientific LLC, SAD);
- peć za žarenje (Nabertherm);
- sustav za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti *XENON X-1100* (*XENON Corporation, Massachusetts*);
- sonda za mjerenje otpora u četiri točke (Ossila Ltd, Ujedinjeno Kraljevstvo);
- programska podrška *Design-Expert* (*Stat-Ease, Inc., Minneapolis*);
- mikroskop atomskih sila (Nanosurf CoreAFM).

3.3. Tijek rada

U ovom završnom radu korištene su staklene pločice s *inkjet* ispisanom nanotintom koja se sastoji od amfifilnih nanočestica srebra. [12] (Slika 6).



Slika 6. Staklena pločica s *inkjet* ispisanim amfifilnim nanosrebrnim česticama.

Proces ispisa proveden je na pokrovnim stakalcima (New Erie Scientific LLC, SAD) pomoću *inkjet* pisača s Epson L800 glavom. Proces ispisa proveden je u četiri sloja kako bi se osigurala visoka pokrivenost staklene površine.

2.3. Preliminarna ispitivanja

Kako bi se odredile gornja i donja granica procesnih parametara, temperature i vremena obrade za toplinski proces te energije i broja bljeskova za fototermalni proces potrebno je provesti preliminarna ispitivanja. U tu svrhu korištena su tri uzorka *inkjet* ispisane nanosrebrne tinte na staklenoj podlozi. Prvi uzorak je zagrijavan u peći za žarenje pri 200 °C, a površinski otpor je

mjeren u vremenskim intervalima od 15 ili 30 minuta kroz vremensko razdoblje od 270 minuta. Na taj način omogućeno je određivanja vremenskog raspona trajanja toplinske obrade. Drugi uzorak je bio zagrijavan po 30 minuta na različitim temperaturama (150, 175, 200, 225, 250, 275 i 300 °C) što omogućava određivanje temperaturnog raspona toplinske obrade za dizajniranje eksperimenta. Posljednji, treći uzorak obrađen je sustavom za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti XENON X-1100. Uzorak je prošao kroz sistemsku obradu pri naponu od 2500 V te rasponu energije od 200 do 1700 J te naponu od 3000 V te rasponu energija od 1200 do 2500 J uz porast energije od 100 J. Kao rezultat obrade mjeren je površinski otpor tretiranih uzoraka. Na osnovi dobivenih rezultata definiraju se granice koje su ulazni parametri za dizajniranje eksperimenata pomoću programske podrške *Design-Expert 6*.

Uz postavljene granične uvjete dobivene preliminarnim ispitivanjima *Design-Expert 6* zadaje 13 eksperimenata s vrijednostima unutar zadanih granica. Kao izlazna veličina mjeren je površinski otpor.

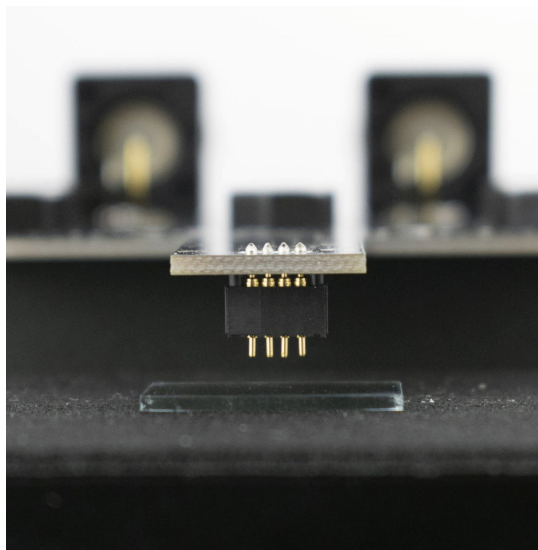
2.4. Mjerenje površinskog otpora tankog filma

Mjerenje električne vodljivosti tankog filma (površinskog otpora) proveden je pomoću sonde za mjerenje u četiri točke (eng. *four-point probe*), Slika 7.

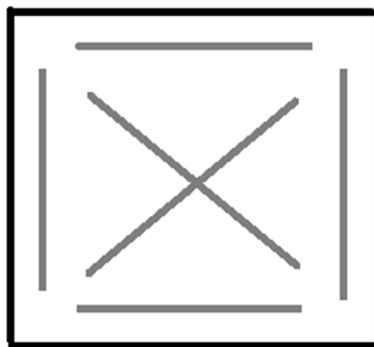


Slika 7. Sonda za mjerenje površinskog otpora u 4 točke (eng. *four-point probe*).

Staklenu pločicu stavljamo ispod sonde (Slika 8) koje očitavaju površinski otpor. Princip mjerenja zasniva se na propuštanju električne struje kroz dvije vanjske sonde, dok unutarnje sonde mjere napon. Kao rezultat, uređaj očitava otpor izražen u $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Kako bi se smanjio utjecaj nehomogenosti ispisanog filma površinski otpor se mjeri na šest pozicija, četiri položaja uz bridove filma te dva položaja na suprotnim dijagonalama (Slika 9). Kao konačna vrijednost računa se aritmetička sredina svih šest rezultata.



Slika 8. Sonda za mjerenje površinskog otpora u 4 točke (uvećan prikaz).



Slika 9. Prikaz pozicioniranja sonde tijekom mjerenja površinskog otpora filma.

Točan plan pokusa je bitan da bi se dobili dobri rezultati koji će s malim odstupanjima opisati proces.

2.5. Toplinska obrada *inkjet* ispisanih filmova

Jedna od obrada staklenih pločica sa slojem amfifilnih nanočestica srebra je termalna obrada. U njoj je zagrijavan uzorak pri određenoj temperaturi i u određenom vremenskom intervalu.

Design-Expert kreira podatke po standardnom (std) i slučajnom (run) redosljedu. Slučajni redosljed se koristi pri provedbi eksperimenta, dok se standardni redosljed koristi kada se koriste već poznati dizajni. U tablici 1 prati se slučajni redosljed jer ne postoje već postojeći podaci nego se provodi eksperiment. Po podacima iz tablice 1 namještamo peć na određenu temperaturu na kojoj se stakalce s nanesenim srebrom grije u zadanom vremenskom intervalu.

Tablica 1. Prikaz plana pokusa u *Design-Expertu* za toplinsku obradu.

Std	Run	T / °C	t / min
5	1	225	135
2	2	225	30
11	3	225	135
9	4	275	240
6	5	275	135
7	6	175	240
3	7	275	30
8	8	225	240
4	9	175	135
1	10	175	30
13	11	225	135
10	12	225	135
12	13	225	135

Peć u kojoj se provodi toplinska obrada prikazana je na slici 10.



Slika 10. Peć u kojoj se provodi toplinska obrada.

Nakon što su svi uzorci prošli kroz obradu pri zadanoj temperaturi u definiranom vremenskom intervalu, mjeri se površinski otpor nanosrebrnog *inkjet* ispisanog filma. Kada se dobiju potrebni podatci, upisuju se u *Design-Expert* gdje se analiziraju.

2.6. Fototermalna obrada *inkjet* ispisanih filmova pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti

Sljedeća metoda obrade je pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti. U tu svrhu se koristi generator IPL-a XENON X-1100 koji emitira svjetlost vlane duljine od 190 nm do 1100 nm (Slika 11). Pomoću integriranog računala upisuju se vrijednosti napona, energije i broja bljeskova. Za potrebe ovog eksperimenta napon kojim se nabijaju ploče kondenzatora drži se konstantnim pri 3000 V. Energija i broj bljeskova se namještaju prema dizajnu eksperimenta dobivenim pomoću programske podrške *Design-Expert* (Tablica 2).



a)

b)

c)

Slika 11. Prikaz sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti XENON X-1100 a) integrirano računalo za zadavanje parametara obrade b) sustav za hlađenje ksenonske lampe c) komora za uzorke s integriranom ksenonskom lampom.

Tablica 2. Prikaz plana pokusa u *Design-Expertu* za fototermalnu obradu pomoću intenzivne pulsirajuće svjetlosti.

U / V	Std	Run	E / J	$N_b / -$
3000	1	1	2000	1
	2	2	2250	1
	3	3	2500	1
	4	4	2000	2
	5	5	2250	2
	6	6	2500	2
	7	7	2000	3
	8	8	2250	3
	9	9	2500	3
	10	10	2250	2
	11	11	2250	2
	12	12	2250	2
	13	13	2250	2

2.7. Određivanje debljine i hrapavosti *inkjet* ispisanog nanosrebrnog filma na staklu

Kako bi se odredila debljina *inkjet* ispisanog sloja na uzorcima su napravljeni linijski prekidi tankom iglom na dva načina: „uzduž“ – odnosno u smjeru ispisa i „poprijeko“ – okomito na smjer ispisa. Mikroskopija atomskih sila provedena je korištenjem uređaja Nanosurf CoreAFM pri sobnoj temperaturi u beskontaktnom načinu snimanja (dynamic mode) uz silicijevo osjetilo (Tap300 Al-G) radijusa 10 nm te frekvencije vibracije 300 kHz, na površini $100 \times 100 \mu\text{m}$ (za potrebe analize površine i određivanje debljine slojeva) te $50 \times 50 \mu\text{m}$ (za potrebe analize samih slojeva nanešenih na staklenu podlogu), uz vrijeme akvizicije od 0.98 s. Slike su obrađene korištenjem Gwyddion programa. [13] Površinska hrapavost (Sq) je vrijednost dobivena matematičkim izračunima, korjenovanjem svake pojedine vrijednosti visine u uzorku kvadrirajući aritmetičku sredinu tih vrijednosti. Dakle, prisutnost malih devijacija u visini može uvelike utjecati na samu vrijednost površinske hrapavosti. Površinska hrapavost izračunata je na desetak mjesta na uzorku kako bi se dobila srednja vrijednost.

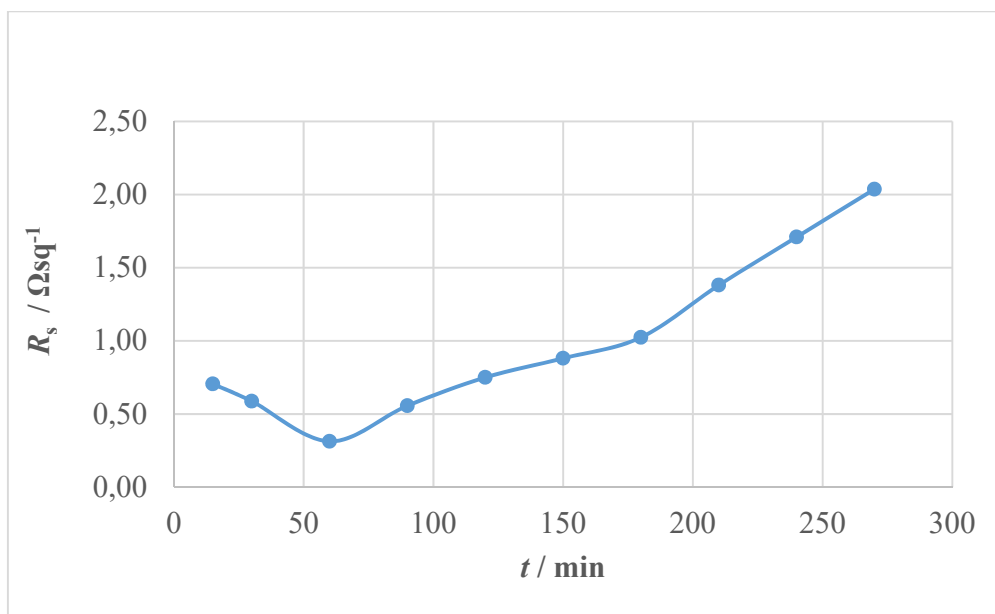
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Preliminarna ispitivanja

Kako bi se odredile vrijednosti ulaznih parametara koje su potrebne za dizajniranje eksperimenta provedena su preliminarna ispitivanja. Da bi se ustanovio raspon vremena toplinske obrade provedena su preliminarna ispitivanja u peći za žarenje pri konstantnoj temperaturi od 200 °C, a površinski otpor se mjeri u vremenskim intervalima od 15 ili 30 min, tablica 3. Prema dobivenim rezultatima kao raspon vremena obrade odabrano je vrijeme od 30 min do 240 min (Slika 12).

Tablica 3. Rezultati određivanja raspona vremena obrade pri konstantnoj temperaturi od 200°C.

Toplinska obrada								
$T = 200\text{ °C}$								
t / min	$R_s / \Omega\text{sq}^{-1}$						$R_{s,sr} / \Omega\text{sq}^{-1}$	σ
0							izvan mjernog opsega	
15	0,6582	0,7452	0,5698	0,8651	0,9352	0,4582	0,7053	0,1798
30	0,6852	0,5628	0,6521	0,5698	0,4857	0,5682	0,5873	0,0712
60	0,2685	0,3256	0,2985	0,4528	0,2698	0,2632	0,3131	0,0724
90	0,3690	0,4582	0,5698	0,4985	0,6985	0,7458	0,5566	0,1445
120	0,7458	0,8523	0,5482	0,6985	0,8965	0,7583	0,7499	0,1228
150	0,8952	0,9685	0,6985	0,8527	0,9682	0,9012	0,8807	0,1000
180	0,3256	0,9522	1,0265	1,3658	1,2368	1,2365	1,0239	0,3742
210	1,2365	1,3256	1,2655	1,6985	1,1259	1,6324	1,3807	0,2308
240	1,9582	1,2365	1,9852	1,8365	1,2365	2,0064	1,7099	0,3714
270	1,9852	2,0325	2,3654	1,9612	2,0254	1,8521	2,0370	0,1736

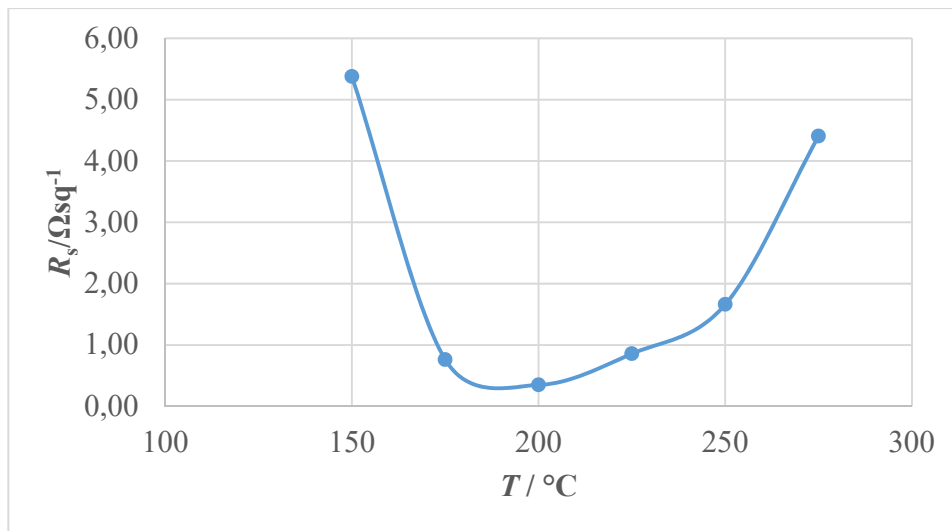


Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti površinskog otpora o vremenu toplinske obrade za preliminarna ispitivanja.

Da bi se odredio raspon temperature pri toplinskoj obradi mjereno je površinski otpor svakih 30 minuta pri različitim temperaturama: 150, 175, 200, 225, 250, 275 i 300 °C (tablica 4). Prema dobivenim rezultatima kao raspon temperature koji će se koristiti kao ulazni parametar za dizajniranje eksperimenta odabran je interval od 175 °C do 275 °C jer u tom rasponu površinski otpor *inkjet* tiskanog nanosrebrnog filma postiže minimalne vrijednosti (Slika 13).

Tablica 4. Rezultati određivanja raspona temperature obrade pri konstantnom vremenu zadržavanja u peći, 30 min.

Toplinska obrada ($t=30$ min)								
$T / ^\circ\text{C}$	$R_s / \Omega\text{sq}^{-1}$						$R_{s,sr} / \Omega\text{sq}^{-1}$	σ
150	5,2300	6,2300	4,2600	8,1200	3,1600	5,2600	5,3767	1,7000
175	0,6800	0,7900	0,8900	0,6300	0,7300	0,8500	0,7617	0,1001
200	0,2365	0,5698	0,2357	0,2365	0,5698	0,2547	0,3505	0,1700
225	0,7458	0,8521	0,9852	0,9248	0,7854	0,8569	0,8584	0,0878
250	1,8254	1,2545	2,0854	1,9854	1,8542	0,9658	1,6618	0,4468
275	5,2564	6,1525	2,7852	3,3244	7,3654	1,5486	4,4054	2,2133
300							van granica	

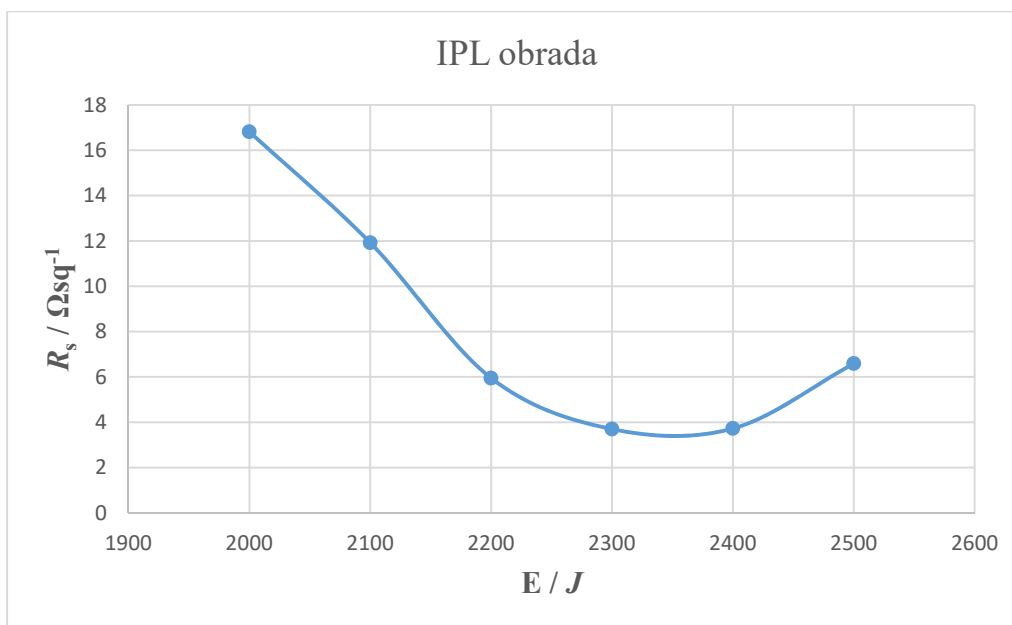


Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti površinskog otpora o temperaturi pri toplinskoj obradi za preliminarna ispitivanja.

Za fototermalnu obradu određivan je raspon energija električnog polja kondenzatora te napon kojim se nabijaju ploče kondenzatora. Raspon broja pulseva je odabran proizvoljno i on iznosi 1 - 3. Vrijednosti ispitivanih parametara prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati preliminarnih ispitivanja pomoću sustava za generiranje intenzivne pulsirajuće svjetlosti jednim bljeskom.

U / V	E / J	$R_s / \Omega sq^{-1}$						$R_{s,sr} / \Omega sq^{-1}$	σ
2500	200 - 1700	-						izvan mjernog opsega	-
3000	1200							izvan mjernog opsega	
	1300							izvan mjernog opsega	
	1400							izvan mjernog opsega	
	1500							izvan mjernog opsega	
	1600	$8,54 \cdot 10^5$	$2,37 \cdot 10^6$	$3,07 \cdot 10^6$	$8,76 \cdot 10^4$	$2,37 \cdot 10^6$	$3,10 \cdot 10^5$	$1,51 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^6$
	1700	$2,36 \cdot 10^6$	$1,60 \cdot 10^4$	$3,53 \cdot 10^4$	$6,46 \cdot 10^5$	$2,12 \cdot 10^5$		$6,54 \cdot 10^5$	$9,87 \cdot 10^5$
	1800	$2,11 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^6$	10,08	$3,13 \cdot 10^4$	$3,11 \cdot 10^5$		$7,83 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
	1900	23,37	23,11	25,05	5,43	28,35		21,06	8,98
	2000	26,15	4,96	22,56	11,56	18,5	17,16	16,81	7,63
	2100	5,72	4,79	3,51	18,61	14,46	24,42	11,92	8,57
	2200	6,11	4,58	5,33	4,46	6,96	8,25	5,95	1,47
	2300	4,32	6,54		1,67	1,56	4,42	3,7	2,1
	2400	3,09	3,63	4,6	4,74		2,57	3,73	0,94
2500	11,14	5,97	3,78	3,75	8,3		6,59	3,16	



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji pri konstantnom naponu od 3000 V pri fototermalnoj obradi za preliminarna ispitivanja.

Pri naponu od 2500 V i rasponu energije od 200 J do 1700 J površinski otpor je izvan mjernog raspona uređaja što ukazuje na nedovoljnu obradu uzorka. Povećanjem napona na 3000 V i energije na 1600 J očitana je površinski otpor od $1510288,33 \Omega\text{sq}^{-1}$. Povećanjem energije do 2500 J površinski otpor se smanjuje na vrijednost $6,59 \Omega\text{sq}^{-1}$. Minimalna vrijednost površinskog otpora postignuta je pri 3000 V i 2300 J i iznosi $3,70 \Omega\text{sq}^{-1}$. Stoga je raspon za dizajniranje eksperimenta odabran upravo oko točke minimuma, odnosno između 2000 J i 2500 J pri naponu od 3000 V koji će se držati konstantnim.

Iste vrijednosti ulaznih parametara biti će korištene za eksperimente provedene pomoću IPL sustava gdje su uzorci odignuti od podloge za 2 mm.

3.2. Dizajn eksperimenta

Kako bismo odredili optimalne uvjete za toplinsku i fototermalnu obradu pomoću IPL sustava dizajnirani su eksperimenti u programskoj podršci *Design-Expert*. Korištena je metoda odzivnih površina, *3-level factorial*, gdje svaki parameter varira između minimalne vrijednosti, srednje vrijednosti te maksimalne vrijednosti odabranog raspona. Točan plan pokusa je bitan da bi se dobili dobri rezultati koji će s malim odstupanjima opisati sustav. Uz postavljene granične uvjete dobivene preliminarnim ispitivanjima *Design-Expert* 6 zadaje 13 eksperimenata s vrijednostima unutar zadanih granica za svaki način obrade (toplinski i fototermalni). Kao izlaznu veličinu mjerimo površinski otpor tankog filma. Mjerenje vodljivosti provodi se na sondi za mjerenje površinskog otpora u četiri točke prikazane na slici 7.

3.3. Toplinska obrada

Slika 15 prikazuje usporedbu *inkjet* ispisanog nanosrebrnog filma na staklenoj podlozi prije i nakon toplinske obrade. Obrađenim uzorcima izmjeren je površinski otpor (tablica 6). Na temelju dobivenih rezultata napravljena je statistička obrada. U tablici 7 prikazani su rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za dobivene površinske otpore. Kvadratni model je izabran zbog najboljeg slaganja modela s eksperimentalnim podacima, na što ukazuje najmanje odstupanje.



Slika 15. Prikaz usporedbe *inkjet* ispisanе tinte s amfifilnim nanočesticama srebra na staklu prije (lijevo) i nakon toplinske obrade (desno) pri 175 °C u trajanju od 80 min.

Tablica 6. Prikaz izmjerenih površinskih otpora nakon toplinske obrade uzoraka.

Std	Run	$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$R_s / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$
5	1	225	135	0,2938
2	2	225	30	0,6620
11	3	225	135	0,3235
9	4	275	240	1,9827
6	5	275	135	0,5942
7	6	175	240	1,0081
3	7	275	30	0,4356
8	8	225	240	1,3733
4	9	175	135	0,1117
1	10	175	30	0,7643
13	11	225	135	0,1693
10	12	225	135	0,2914
12	13	225	135	0,3661

Tablica 7. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	3,41	5	0,68	113,51	<0,0001
A	0,21	1	0,21	35,31	0,0006
B	1,04	1	1,04	173,62	<0,0001
A^2	$6,28 \cdot 10^{-3}$	1	$6,28 \cdot 10^{-3}$	1,04	0,3408
B^2	1,4	1	1,4	233,21	<0,0001
AB	0,42	1	0,42	70,66	<0,0001
Ostatak	0,042	7	$6,01 \cdot 10^{-3}$		
Ukupno	3,45	12		1,28	

Stupnjevi slobode su broj čisto slobodnih promatranja (koja mogu varirati) kada procjenjujemo parametre. Broj stupnjeva slobode za ovaj model je 5, dok je ukupan broj stupnjeva slobode 12. Iz podataka smo dobili da je F- vrijednost 113,51, a p- vrijednost <0,0001, što nam govori da je pogreška s kojom je dobivena F- vrijednost manja od 0,0001. Dobiveni signifikantni čimbenici su A- temperatura i B- vrijeme zadržavanja.

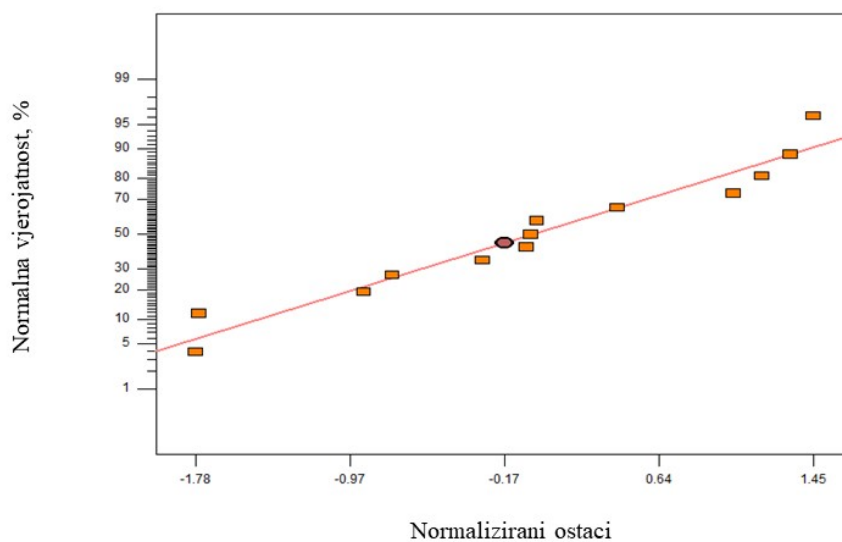
Iz rezultata dobiva se empirijski matematički model s kodiranim parametrima:

$$R_p = 0,29 + 0,19 \cdot A + 0,42 \cdot B + 0,048 \cdot A^2 + 0,71 \cdot B^2 + 0,33 \cdot A \cdot B \quad (1)$$

Empirijski matematički model sa stvarnim parametrima:

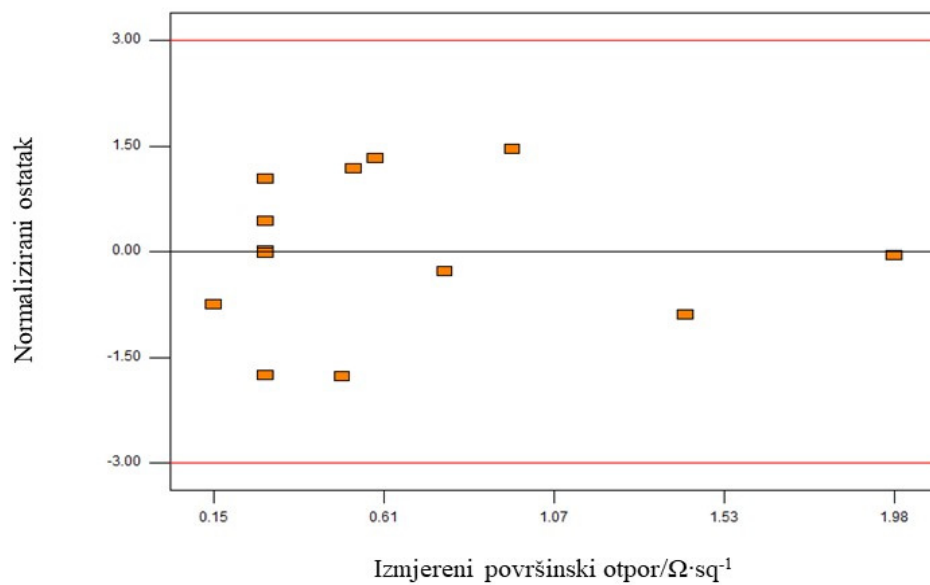
$$R_p = 2,9391 - 0,0132 \cdot T - 0,0274 \cdot t + 1,9068 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,4613 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 6,2063 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot t \quad (2)$$

Korelacijski koeficijent R^2 govori nam koliko se dobro poklapaju podaci koji proizlaze iz modela i eksperimentalne vrijednosti. Što je on bliži 1 znači da je poklapanje bolje. U ovom slučaju R^2 iznosi 0,9878 što nam ukazuje na jako dobro poklapanje. Slika 16 nam prikazuje točke koje ne pokazuju veća odstupaju od pravca.



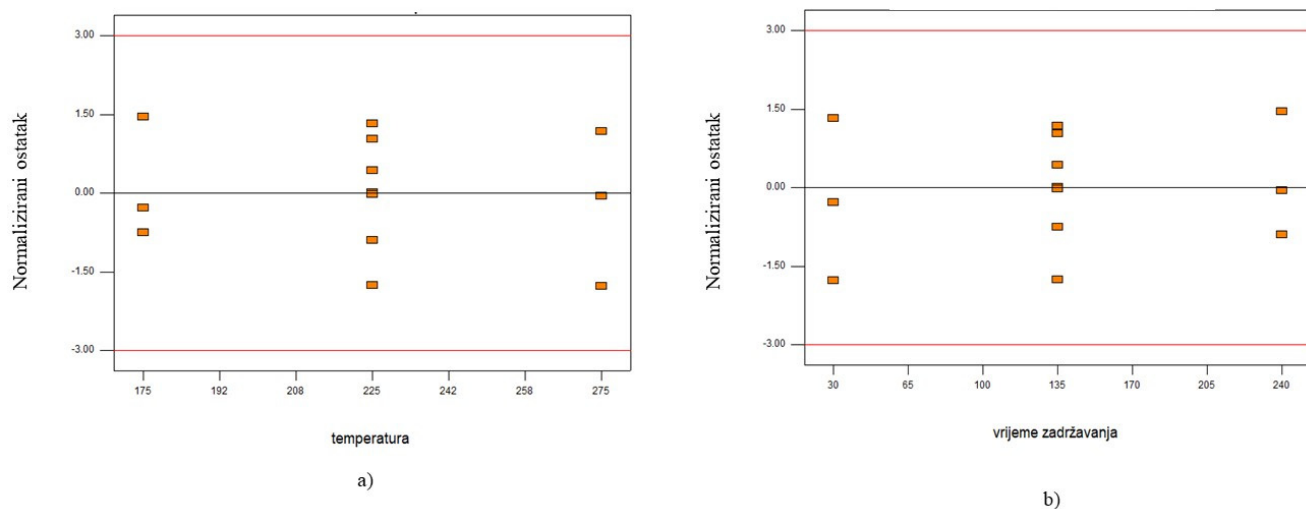
Slika 16. Grafički prikaz raspodjele normaliziranih ostataka u ovisnosti o normalnoj vjerojatnosti.

Na slici 17 su prikazana odstupanja normaliziranih ostataka od izmjerenih vrijednosti površinskog otpora. Sve točke se nalaze u granicama dobivene analizom.



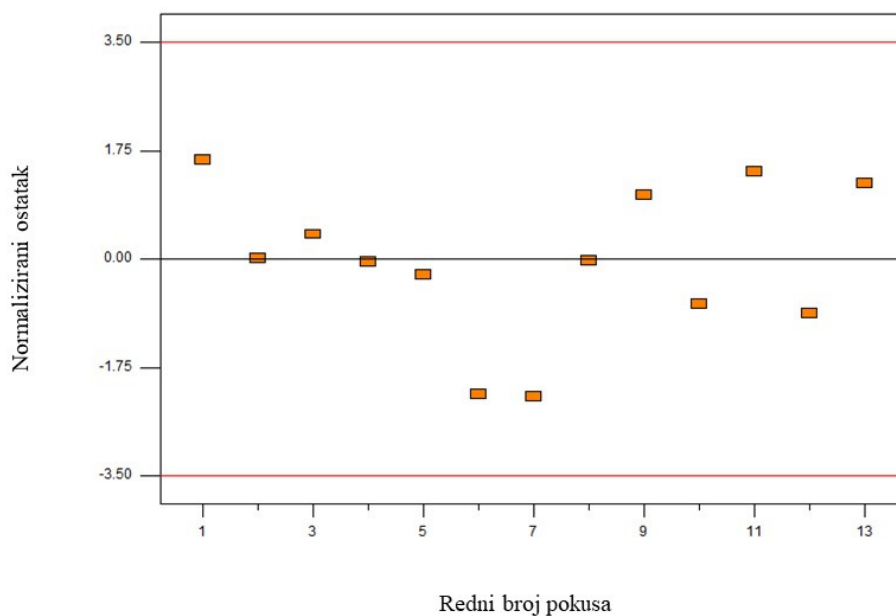
Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti izmjerenog površinskog otpora o normaliziranom ostatku.

Slika 18 prikazuje ovisnost normaliziranih ostataka o temperaturi, odnosno o vremenu zadržavanja. Na oba grafa vidimo da nema velikih odstupanja, te da su sve točke unutar vrijednosti ± 3 .



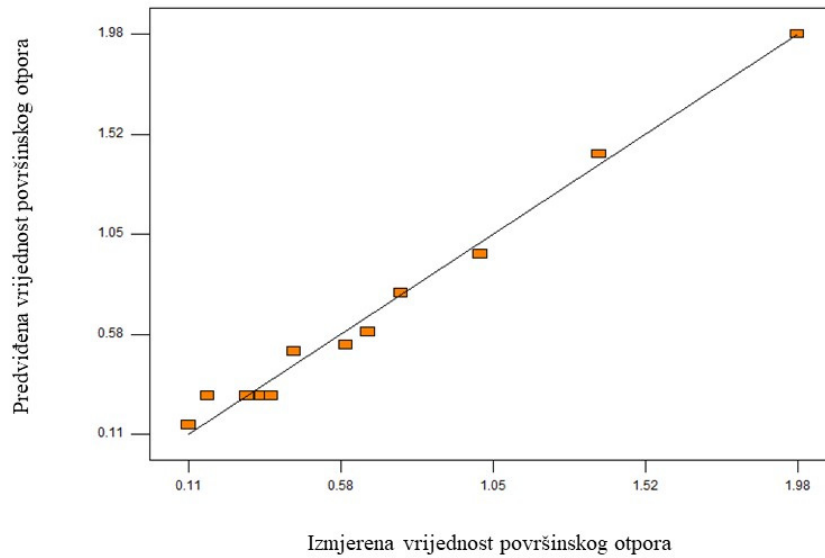
Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o a) temperaturi b) vremenu zadržavanja u peći.

Iz podataka na slici 19 možemo vidjeti ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa. Ovim prikazom možemo vidjeti jesu li ispitivanja nezavisna jedna od drugih.



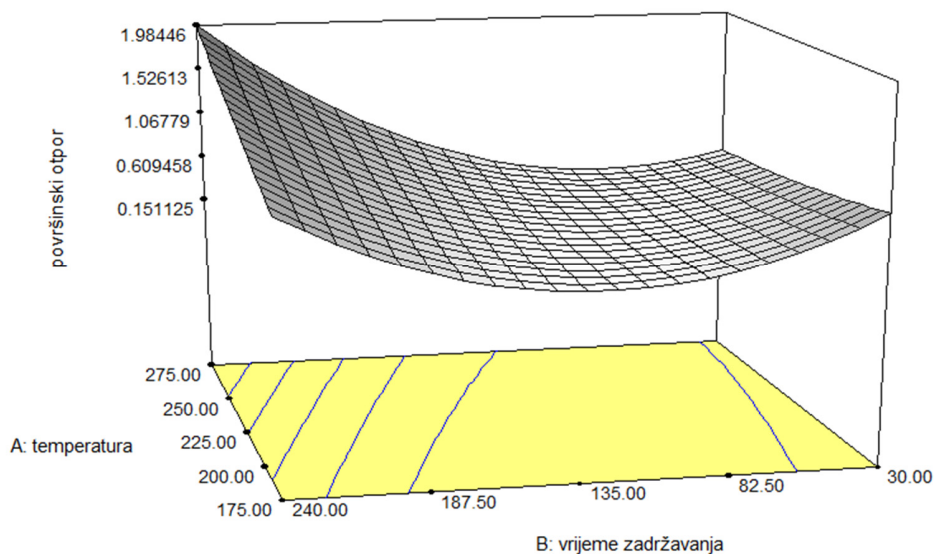
Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa.

Na slici 20 prikazana je usporedba izmjerenih i predviđenih vrijednosti površinskog otpora, te možemo primijetiti kako kvadratni model dobro opisuje eksperimentalne vrijednosti.



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti predviđene i izmjerene vrijednosti površinskog otpora.

Iz 3D grafičkog prikaza na slici 21 možemo vidjeti kako se s povećanjem temperature smanjuje vrijeme zadržavanja za isti površinski otpor. Za niže temperature potrebno nam je duže vrijeme zadržavanja i obrnuto. Pri kraćim vremenima zadržavanja te pri nižim temperaturama, viši je površinski otpor sloja nanočestica srebra. Duže vrijeme zadržavanja i više temperature rezultiraju maksimalnim površinskim otporom.



Slika 21. 3D grafički prikaz utjecaja vremena zadržavanja i temperature na površinski otpor.

Da bi odabrali optimalne uvjete temperature i vremena toplinske obrade potrebno je postaviti uvjete u *Design-Expertu* kao što je prikazano u tablici 8. Za temperaturu odabiremo da je minimalna, te za vrijeme zadržavanja također minimum. Za površinski otpor odabiremo minimum, ali s maksimalnim prioritetom. Iz postavljenih preduvjeta programska podrška nam nudi optimalne uvjete temperature i vremena obrade (tablica 9).

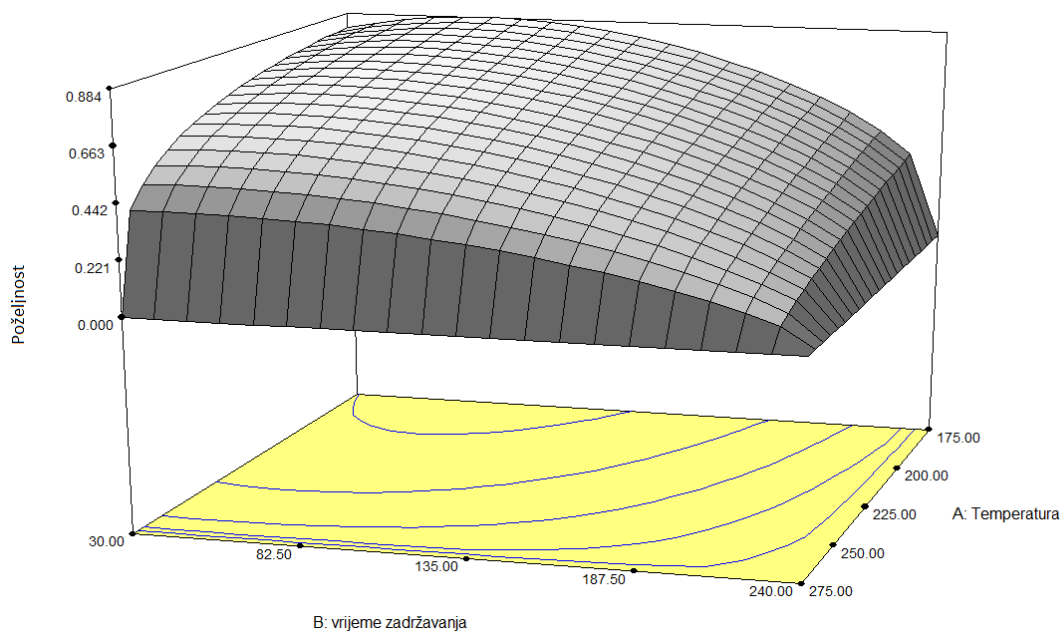
Tablica 8. Uvjeti optimizacije za toplinsku obradu.

Uzorak	cilj	granice	prioritet
$T/^\circ\text{C}$	minimum	175 - 275	+++
t/min	minimum	30- 240	+++
$Rs/\Omega \text{sq}^{-1}$	minimum	0,1117-1,9827	+++++

Tablica 9. Prikaz rješenja optimizacije prema zadanim uvjetima.

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$R_s / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	Poželjnost
175,00	79,61	0,303	0,885

Slika 22 prikazuje da je maksimalno poklapanje rezultata predloženog *Design-Expert*-om 88,5% koji se dobije pri vremenu zadržavanja od 79,61 min i minimalnoj temperaturi od 175 °C .

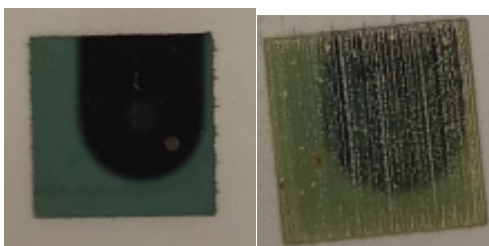


Slika 22. 3D grafički prikaz utjecaja energije i broja bljeskova na poželjnost rezultata dobivenog optimizacijom.

3.4. Fototermalna obrada materijala intenzivnom pulsirajućom svjetlosti

Prilikom IPL obrade za različite energije i brojeve bljeskova mjeri se razlika u površinskim otporima.

Na slici 23 možemo vidjeti da je nakon IPL obrade, sloj srebra djelomično uništen, ovisno o intenzitetu svjetla.



Slika 23. Prikaz usporedbe *inkjet* ispisane tinte s amfifilnim nanočesticama srebra na staklu prije (lijevo) i nakon IPL obrade (desno) pri 3000 V, 2500 J i 1 bljesak.

Prema zadanim ulaznim parametrima (raspon energije i broja bljeskova) koji su dobiveni pomoću preliminarnih ispitivanja *Design-Expert* kreira eksperimente (tablica 10) koje je potrebno provesti kako bi se izvršila optimizacija procesa fototermalne obrade *inkjet* tiskane tinte s amfifilnim nanočesticama srebra na staklenoj podlozi.

Tablica 10. Prikaz plana pokusa u *Design-Expertu* s izmjerenim površinskim otporima za IPL obradu.

<i>U / V</i>	Std	Run	<i>E / J</i>	<i>N_b / -</i>	<i>R_s / Ω·sq⁻¹</i>
3000	1	1	2000	1	1,6741
	2	2	2250	1	1,1440
	3	3	2500	1	0,3769
	4	4	2000	2	0,7720
	5	5	2250	2	0,8161
	6	6	2500	2	0,8899
	7	7	2000	3	0,9542
	8	8	2250	3	1,0339
	9	9	2500	3	1,5356
	10	10	2250	2	0,7924
	11	11	2250	2	0,8436
	12	12	2250	2	0,6279
	13	13	2250	2	0,8050

Nakon što smo proveli obradu na svim pločicama mjerimo njihove otpore na već opisani način. Kada upišemo otpore u *Design-Expert* možemo započeti s analizom rezultata.

Na temelju podataka iz tablice 10, napravljena je statistička obrada. U Tablici 11 prikazani su rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za dobivene površinske otpore. Izabran je kvadratni model zbog najboljeg poklapanja modela sa eksperimentalnim podacima, što znači da model pokazuje najmanje odstupanje.

Tablica 11. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	1,31	5	0,26	13,20	0,0019
A	0,056	1	0,056	2,83	0,1363
B	0,018	1	0,018	0,92	0,3703
A ²	7,19·10 ⁻³	1	7,19·10 ⁻³	0,36	0,5657
B ²	0,26	1	0,26	13,06	0,0086
AB	0,88	1	0,88	44,62	0,0003
Ostatak	0,14	7	0,020		
Ukupno	1,45	12			

Iz podataka dobili smo da je F- vrijednost 13,20, a p- vrijednost 0,0019, što nam govori da je pogreška s kojom je dobivena F- vrijednost 0,19 %. Dobiveni signifikantni čimbenici su A- energija i B- broj bljeskova.

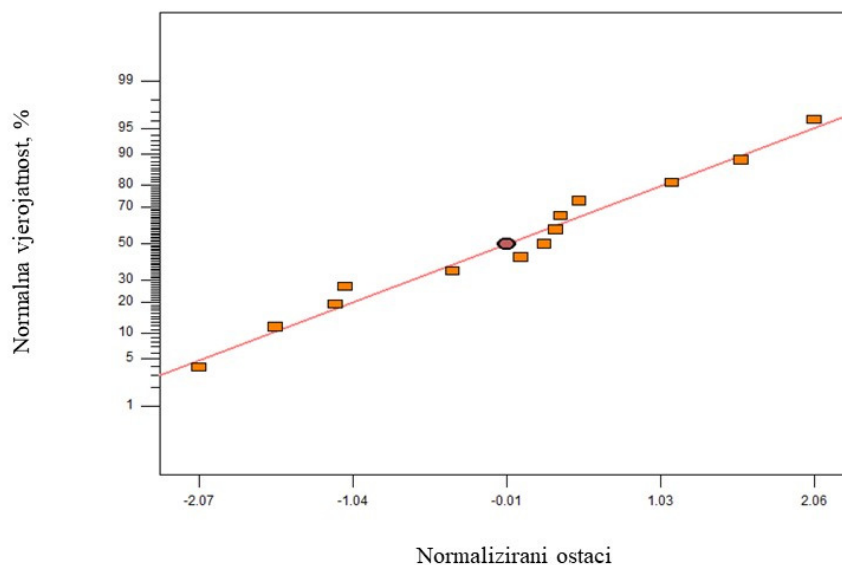
Iz rezultata dobiva se empirijski matematički model s kodiranim parametrima:

$$R_p = 0,78 + 0,097 \cdot A + 0,055 \cdot B + 0,051 \cdot A^2 + 0,31 \cdot B^2 + 0,47 \cdot A \cdot B \quad (3)$$

Empirijski matematički model sa stvarnim parametrima:

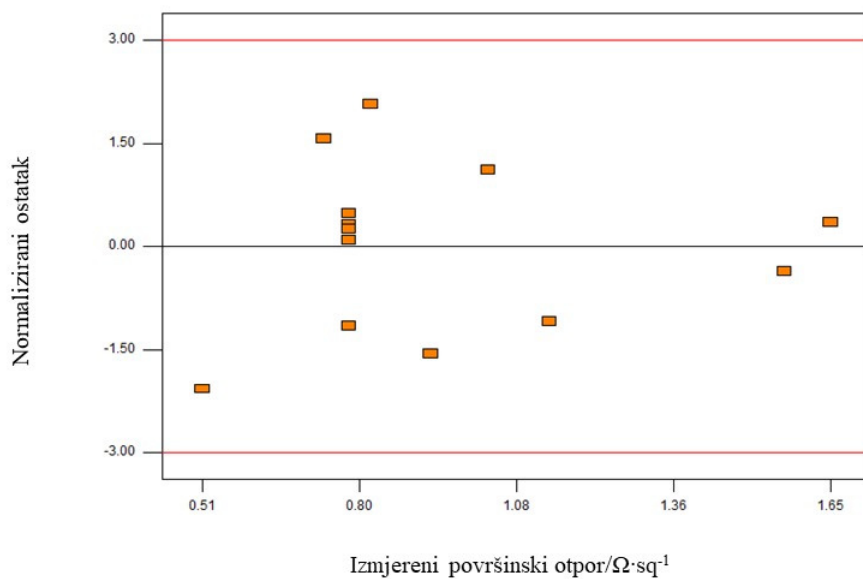
$$R_p = 15,3562 - 7,8212 \cdot 10^{-3} \cdot E - 5,3991 \cdot N_b + 8,1655 \cdot 10^{-7} \cdot E^2 + 0,3060 \cdot 10^5 \cdot N_b^2 + 1,880 \cdot 10^{-3} \cdot E \cdot N_b \quad (4)$$

U ovom slučaju R^2 iznosi 0,9041 što nam ukazuje na jako dobro poklapanje pravca s izmjerenim podacima. Slika 24 nam prikazuje točke koje ne pokazuju veća odstupaju od pravca.



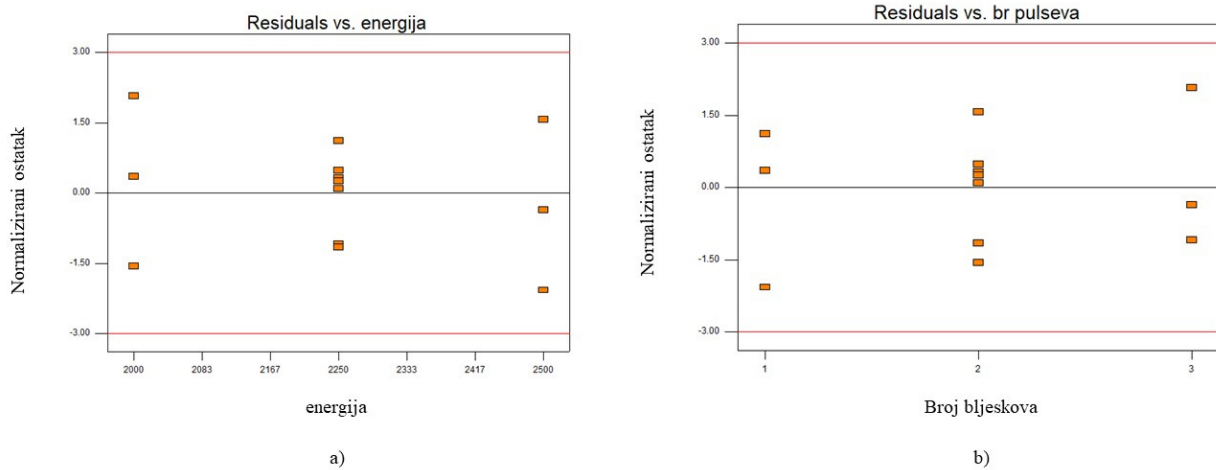
Slika 24. Grafički prikaz raspodjele normaliziranih ostataka u ovisnosti o normalnoj vjerojatnosti.

Na slici 25 su prikazana odstupanja normaliziranih ostataka od izmjerenih vrijednosti površinskog otpora. Sve točke se nalaze u granicama ± 3 .



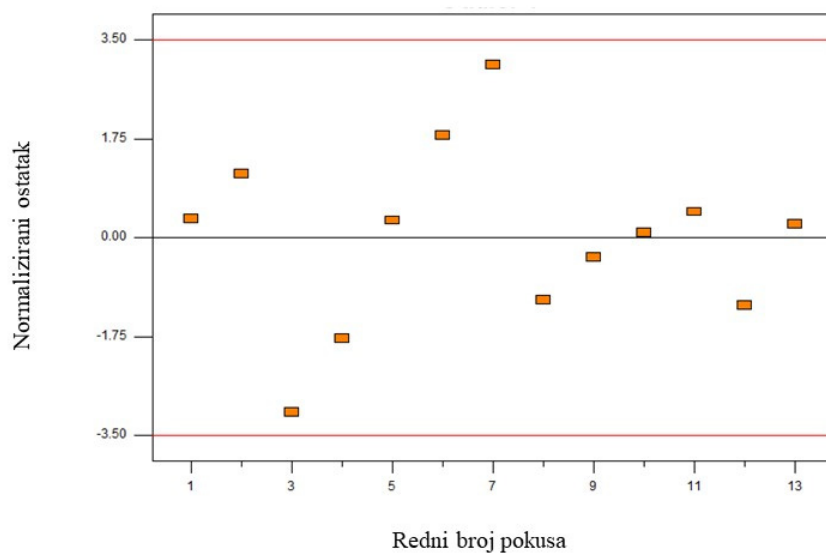
Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti izmjerenog površinskog otpora o normaliziranom ostatku.

Slika 26 prikazuje ovisnost normaliziranih ostataka o energiji, odnosno o broju bljeskova. Na oba grafa vidimo da nema velikih odstupanja, te da su sve točke unutar vrijednosti ± 3



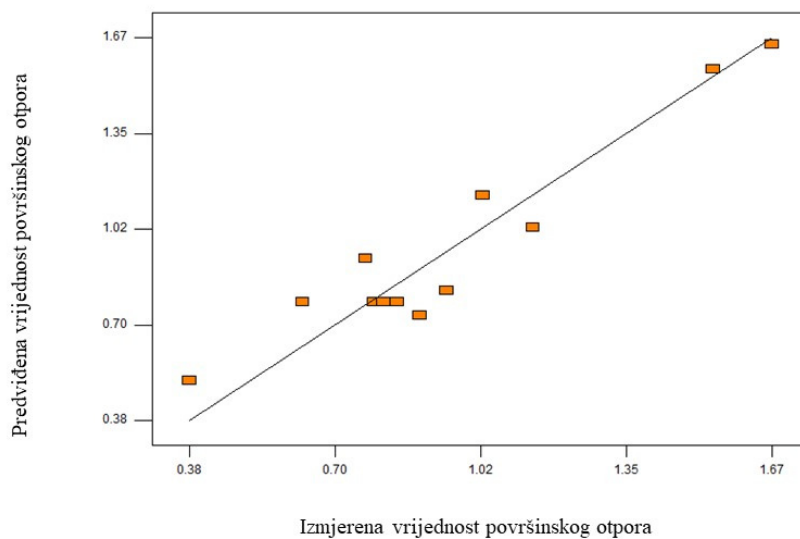
Slika 26. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o a) energiji b) broju bljeskova.

Iz podataka na slici 27 možemo vidjeti ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa.



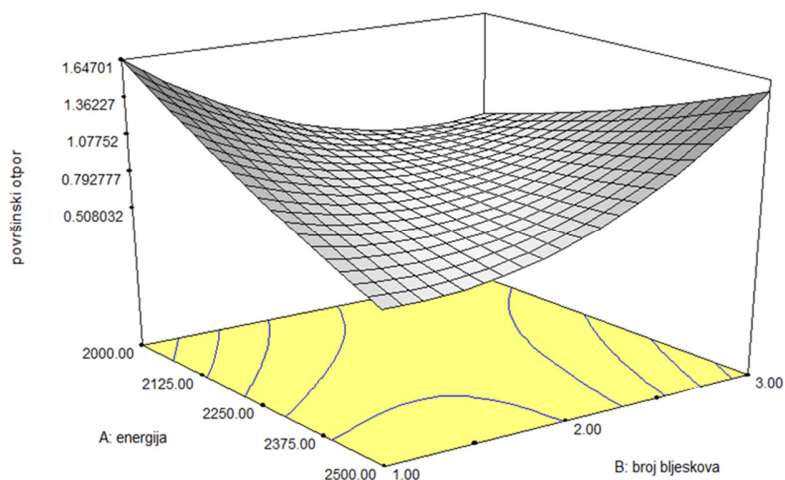
Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa.

Na slici 28 prikazana je usporedba izmjerenih i predviđenih vrijednosti površinskog otpora, te možemo primijetiti da nema velikih odstupanja od centralne linije.



Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti predviđene i izmjerene vrijednosti površinskog otpora.

Iz 3D grafičkog prikaza na slici 29 možemo zaključiti da je maksimalni površinski otpor dobiven uz minimalni broj bljeskova i minimalnu energiju, dok je minimalni površinski otpor dobiven uz minimalni broj bljeskova i maksimalnu energiju.



Slika 29. 3D prikaz ovisnosti energije i broja bljeskova o površinskom otporu.

Da bi optimirali model moramo postaviti uvjete u *Design-Expertu*, za energiju odabiremo da je u granicama isto je slučaj i za broj bljeskova (tablica 12). Za površinski otpor uzimamo minimum sa najvišim prioritetom. Iz tih podataka dobivamo rješenja optimizacije (tablica 13).

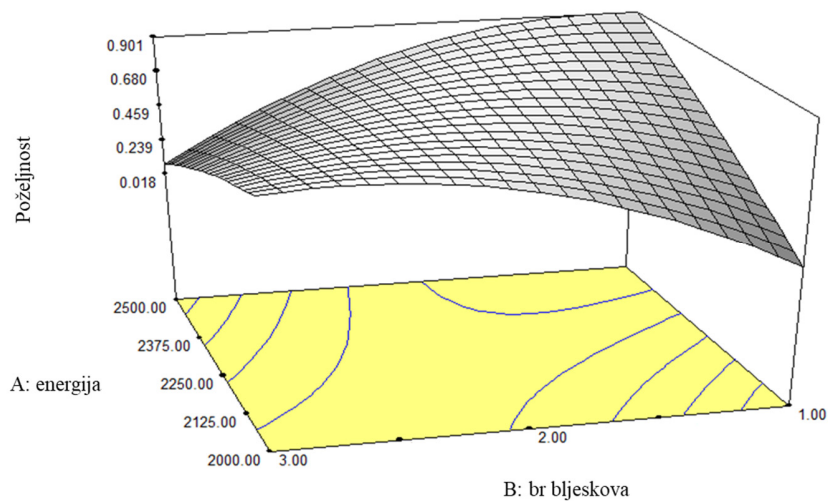
Tablica 12. Uvjeti optimizacije za IPL metodu.

	cilj	granice	prioritet
E / J	U granicama	2000-2500	+++
$N_b / -$	U granicama	1-3	+++
$R_s / \Omega \cdot sq^{-1}$	Minimum	0,38-1,67	+++++

Tablica 13. Prikazuje rješenja optimizacije.

E / J	$N_b / -$	$R_s / \Omega \cdot sq^{-1}$	Poželjnost
2500	1	0,5075	0,901

Do maksimalnog (90,1%) poklapanja modela s početnim kriterijima optimizacije dolazi pri uvjetima maksimalne energije od 2500 J i minimalnom broju bljeskova (1 bljesak) što je vidljivo na slici 30.



Slika 30. 3D grafički prikaz utjecaja energije i broja bljeskova na poklapanje modela sa izmjerenim podacima.

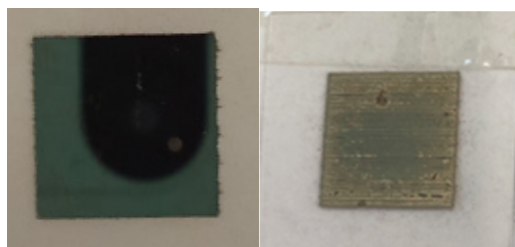
Nakon provedenog pokusa IPL metodom zaključili smo da na rezultate može utjecati to što je stakalce s uzorkom stavljeno direktno na pločicu za uzorak koja se također zagrije, a učinak IPL-a ovisi o toplinskoj vodljivosti podloge. Zrak je izolator te podizanjem pločice od podloge sprječava prijenos topline i njen utjecaj na rezultate. Zato smo za istu metodu odlučili provesti još jedan pokus gdje ćemo pločicu podignuti od podloge za 2 mm.

Za taj pokus također smo kreirali tablicu 14 s podacima. Energije i broj bljeskova smo ostavili istima, te smo za pločice podignute od podloge izmjerili otpor na već opisan način.

Tablica 14 Prikaz plana pokusa u *Design-Expertu* s izmjerenim površinskim otporima za IPL metodu gdje je pločica podignuta od podloge.

U / V	Std	Run	E / J	$N_b / -$	$R_s / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$
3000	6	1	2500	2	0,4679
	5	2	2250	2	0,4228
	2	3	2250	1	0,3005
	7	4	2000	3	0,5635
	1	5	2000	1	0,3098
	12	6	2250	2	0,2718
	13	7	2250	2	0,4869
	4	8	2000	2	0,2824
	10	9	2250	2	0,2767
	9	10	2500	3	1,0407
	3	11	2500	1	0,2962
	11	12	2250	2	0,4707
	8	13	2250	3	0,8003

Na slici 31 se nalaze pločice koje su tretirane IPL metodom dok su bile podignute od podloge za 2 mm. Možemo vidjeti da je sloj srebra gotovo u potpunosti uništen, što je otežalo određivanje površinskog otpora. Kada je pločica direktno na metalnoj podlozi, zbog bolje toplinske vodljivosti, dio topline odvodi se i na metalnu pločicu, a ne samo na uzorak sa slojem nanosrebra. Kada podignemo pločicu od podloge, zrak izolira uzorak od metalne podloge, te se sva toplina koncentrira na uzorak.



Slika 31. Prikaz usporedbe *inkjet* ispisane tinte s amfilnim nanočesticama srebra na staklu prije (lijevo) i nakon IPL obrade (desno) podignute od podloge za 2 mm pri 3000 V, 2500 J i 2 bljeska.

Na temelju podataka iz tablice 13, napravljena je statistička obrada. U tablici 15 prikazani su rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela za dobivene površinske otpore.

Tablica 15. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F-vrijednost	p-vrijednost
Model	$6,00 \cdot 10^{-1}$	5	$1,20 \cdot 10^{-1}$	18,77	$6,00 \cdot 10^{-3}$
A	$7,00 \cdot 10^{-2}$	1	$7,00 \cdot 10^{-2}$	11,04	$1,27 \cdot 10^{-2}$
B	$3,70 \cdot 10^{-1}$	1	$3,70 \cdot 10^{-1}$	58,82	$1,00 \cdot 10^{-4}$
A ²	$5,57 \cdot 10^{-3}$	1	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$9,28 \cdot 10^{-1}$
B ²	$8,10 \cdot 10^{-2}$	1	$8,10 \cdot 10^{-2}$	12,67	$9,20 \cdot 10^{-3}$
AB	$6,00 \cdot 10^{-2}$	1	$6,00 \cdot 10^{-2}$	9,47	$1,79 \cdot 10^{-2}$
Ostatak	$4,40 \cdot 10^{-2}$	7	$6,36 \cdot 10^{-3}$		
Ukupno	$6,40 \cdot 10^{-1}$	12			

Iz podataka dobili smo da je F- vrijednost 18,77, a p- vrijednost 0,006, što nam govori da je pogreška s kojom je dobivena F- vrijednost 0,6 %. Dobiveni značajni faktori su A- energija i B- broj bljeskova.

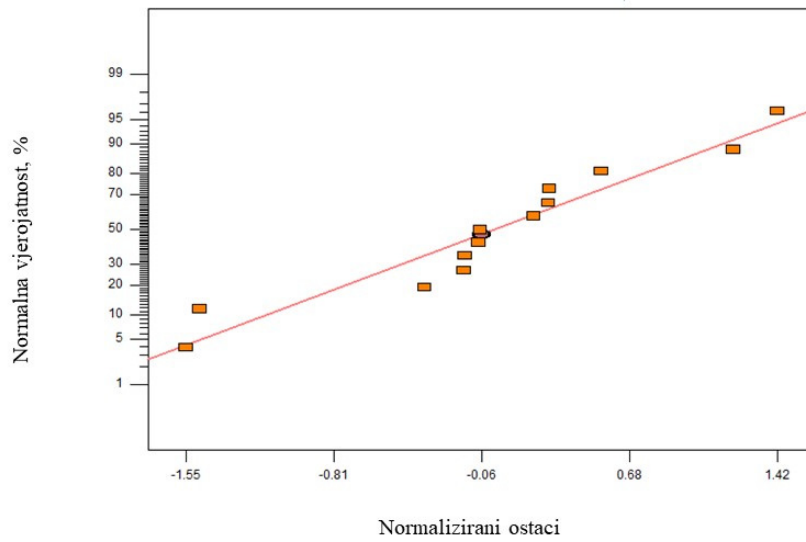
Iz rezultata dobiva se empirijski matematički model s kodiranim parametrima:

$$R_p = 0,38 + 0,11 \cdot A + 0,25 \cdot B + 4,489 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 + 0,17 \cdot B^2 + 0,12 \cdot A \cdot B \quad (5)$$

Empirijski matematički model sa stvarnim parametrima:

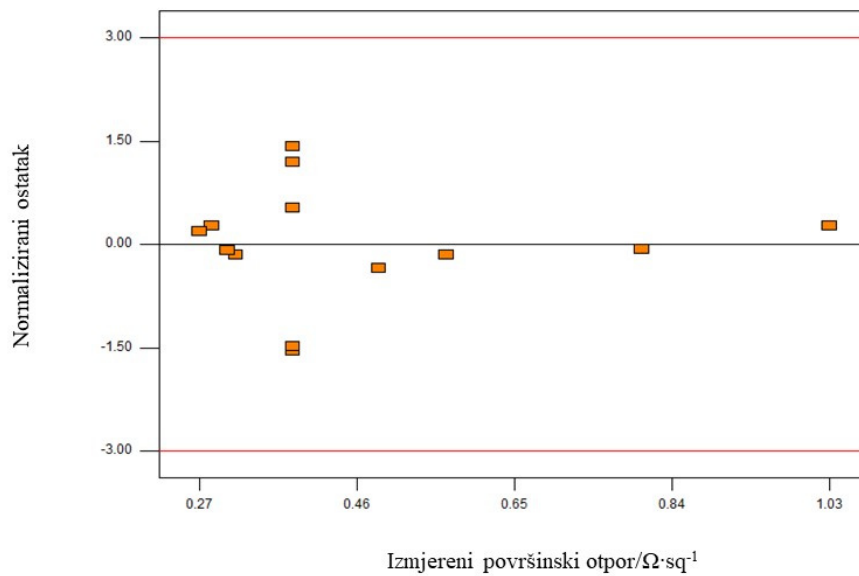
$$R_p = 1,43937 - 2,25708 \cdot 10^{-4} \cdot E - 1,5379 \cdot N_b + 7,1826 \cdot 10^{-8} \cdot E^2 + 0,1708 \cdot N_b^2 + 4,9081 \cdot 10^{-4} \cdot E \cdot N_b \quad (6)$$

U ovom slučaju R² iznosi 0,9306 što nam ukazuje na jako dobro poklapanje pravca s izmjerenim podacima. Slika 32 nam prikazuje točke koje ne pokazuju veća odstupaju od pravca.



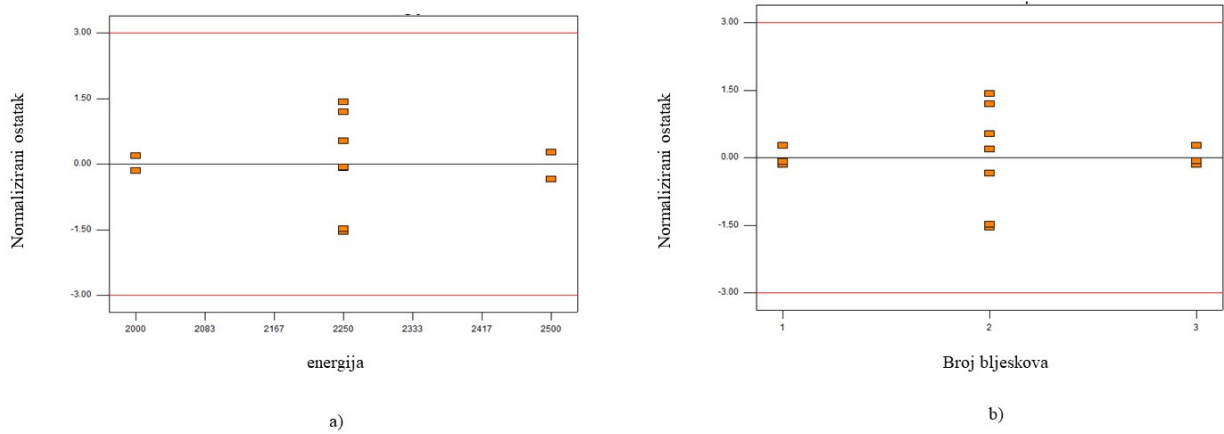
Slika 32. Grafički prikaz raspodjele normaliziranih ostataka u ovisnosti o normalnoj vjerojatnosti.

Na slici 33 su prikazana odstupanja normaliziranih ostataka od izmjerenih vrijednosti površinskog otpora. Sve točke se nalaze u granicama ± 3 .



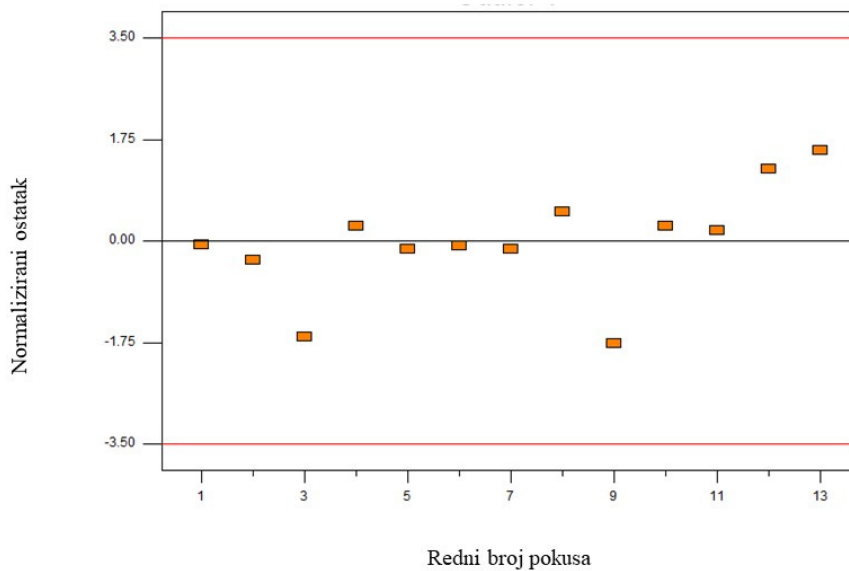
Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti izmjerenog površinskog otpora o normaliziranom ostatku.

Slika 34 prikazuje ovisnost normaliziranih ostataka o energiji, odnosno o broju bljeskova. Na oba grafa vidimo da nema velikih odstupanja, te da su sve točke unutar vrijednosti ± 3 .



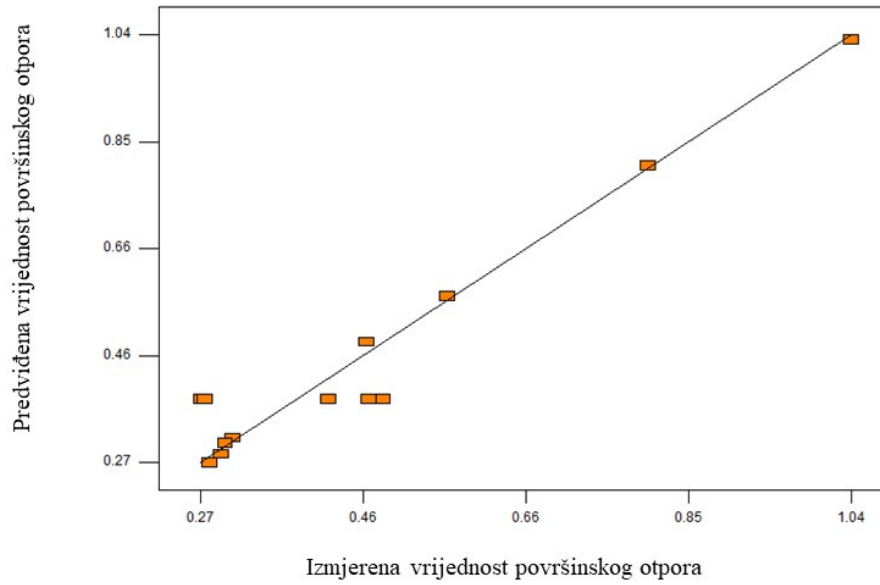
Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o a) energiji b) broju bljeskova.

Iz podataka na slici 35 možemo vidjeti ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa.



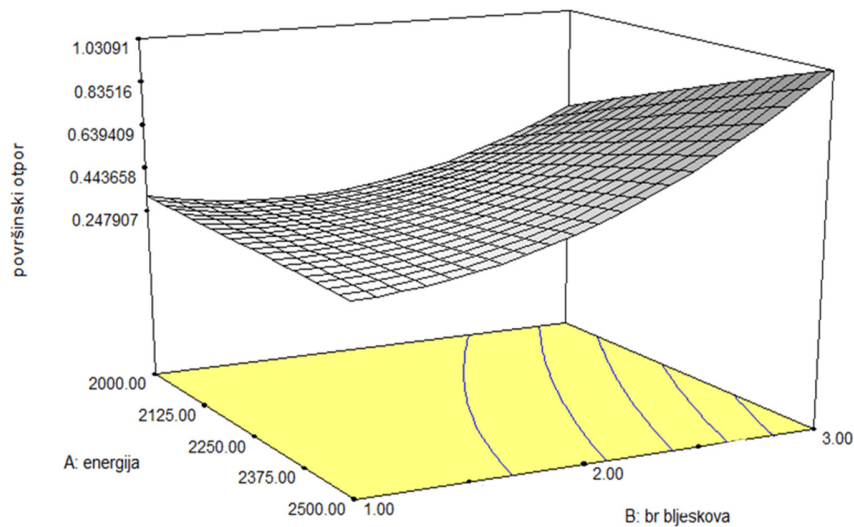
Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti normaliziranih ostataka o rednom broju pokusa.

Na slici 36 prikazana je usporedba izmjerenih i predviđenih vrijednosti površinskog otpora, te možemo primijetiti da nema velikih odstupanja od centralne linije.



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti predviđene i izmjerene vrijednosti površinskog otpora.

Na slici 37 iz 3D prikaza vidimo da je za maksimalni površinski otpor potrebna maksimalna energija i maksimalni broj bljeskova.



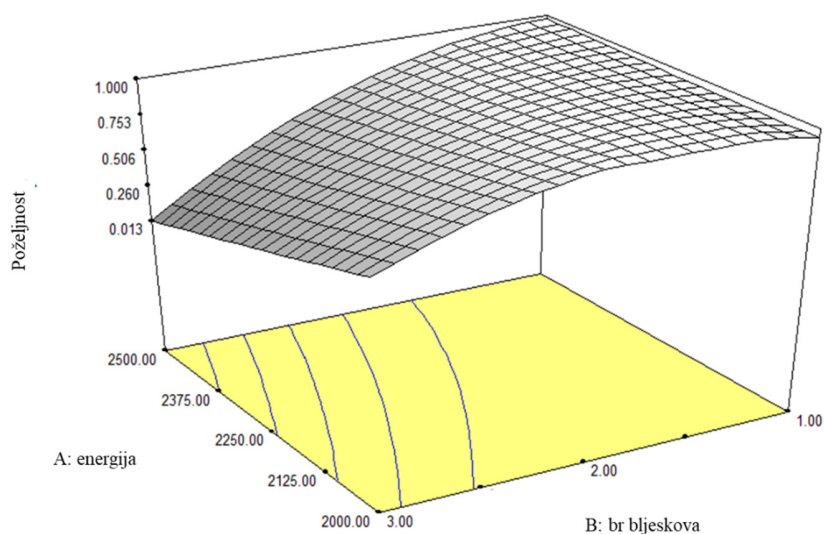
Slika 37. 3D prikaz ovisnosti energije i broja bljeskova o površinskom otporu.

Da bi optimirali model potrebno je postaviti uvjete u *Design-Expertu*, za energiju odabiremo da je u granicama isto je i za broj bljeskova. Za površinski otpor uzimamo minimum sa maksimalnim prioritetom. Iz tih podataka dobivamo rješenja optimizacije (tablica 16).

Tablica 16. Prikaz rješenja optimizacije prema zadanim uvjetima.

E / J	$N_b / -$	$R_s / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	Poželjnost
2098,05	2	0,2718	1

Na slici 38 možemo vidjeti da se pri maksimalnoj energiji i minimalnom broju bljeskova postiže idealno poklapanje modela s početnim kriterijima optimizacije

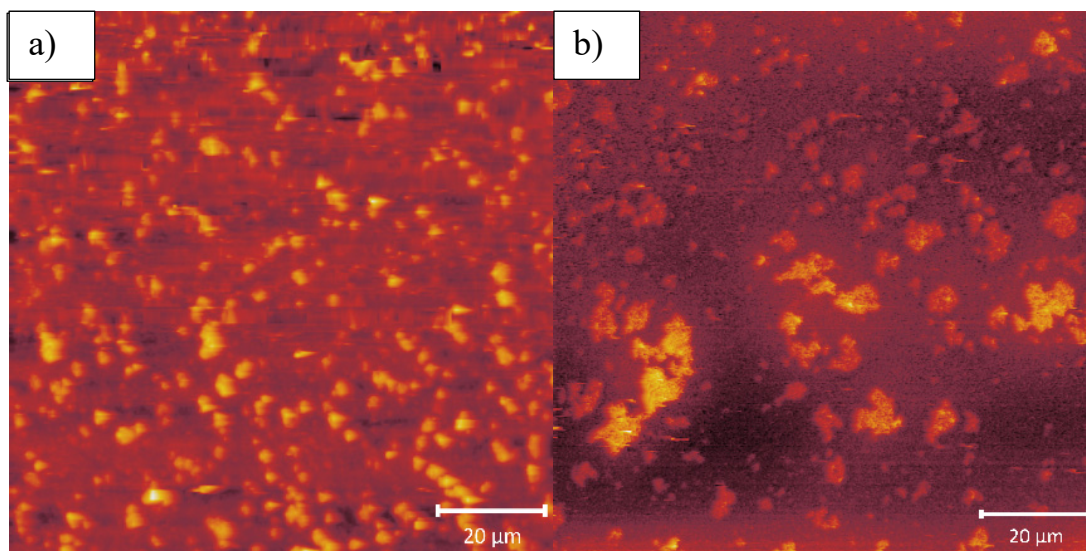


Slika 38. 3D grafički prikaz utjecaja energije i broja bljeskova na poklapanje modela s eksperimentalnim rezultatima.

3.5. Određivanje debljine i hrapavosti *inkjet* ispisanog nanosrebrnog filma na staklu

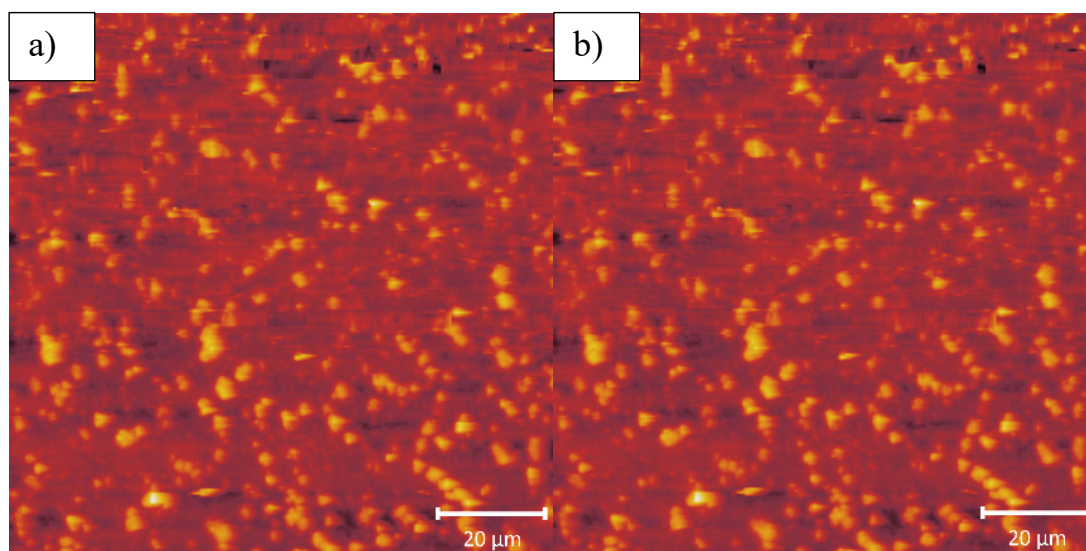
Nakon provedenog postupka optimizacije procesa toplinske i fototermalne obrade pomoću IPL-a uzorci s najnižim otporom su snimljeni mikroskopom atomskih sila. Odnosno određena je debljina *inkjet* tiskanog nanosrebra prije i nakon obrade pri optimalnim uvjetima koji su dobiveni pomoću programske podrške *Design-Expert*. Toplinska obrada vršena je pri temperaturi od 175 °C u trajanju od 135 min te fototermalna obrada IPL-om pri naponu od 3000 V, energiji od 2500 J te 1 bljesku.

Slika 39 prikazuje fotografije nastale pomoću mikroskopa atomskih sila prije i nakon toplinske obrade pri optimalnim uvjetima.



Slika 39. Prikaz površine *inkjet* tiskane nanosrebrne tinte na staklu a) prije toplinske obrade; b) nakon obrade pri optimalnim uvjetima $T= 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t= 135\text{ min}$.

Slika 40 prikazuje fotografije nastale pomoću mikroskopa atomskih sila prije i nakon fototermalne obrade pomoću IPL-a pri optimalnim uvjetima.



Slika 40. Prikaz površine *inkjet* tiskane nanosrebrne tinte na staklu a) prije fototermalne obrade; b) nakon obrade pri optimalnim uvjetima $E= 2500\text{ J}$, $U= 3000\text{ V}$ te jednom bljesku.

Debljine nanesenih slojeva izračunate su za uzorke na staklenoj podlozi (tablica 17). Debljine filmova određene su u obje mjerene konfiguracije, a prema rezultatima prikazanim u tablici možemo vidjeti da su debljine dobivene mjerenjem „poprijeko“ bitno veće. Prilikom samog mjerenja bilo je lakše odrediti na kojem dijelu uzorka snimati, a fizičko micanje filma bilo je teško namjestiti na najnižu razinu filma. Dakle, kao relevantniji rezultati izračuna debljine filmova pokazali su se izračuni dobiveni iz zareza postavljenih okomito u odnosu na smjer ispisa.

Tablica 17. Debljine tankih filmova.

Uzorak	neobrađeni uzduž	neobrađeni poprijeko	175 °C 135 min uzduž	175 °C 135 min poprijeko	2500 J, 1 bljesak 3000 V uzduž	2500 J, 1 bljesak 3000 V poprijeko
Debljina / nm	241,3	405,2	86,1	109,8	109,4	283,9

Prema dobivenim vrijednostima, uočljivo je kako se toplinskom obradom, kao i fototermalnom obradom drastično smanjuje debljina ispisanih filmova.

Iz izmjerenih debljina i površinskih otpora izračuna se vodljivost filmova prema ovoj formuli:

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot l}$$

Cilj je dobiti vodljivost što sličniju čistom srebru zato su dobivene eksperimentalne vodljivosti uspoređene s vodljivošću čistog srebra koja pri 20 °C iznosi $6,29 \cdot 10^7$ S/m. [14] Rezultati dobiveni toplinskom metodom daju poboljšanja veća od 100% što znači da je pri analizi AFM-om došlo do eksperimentalne pogreške. Metoda daje prividno premale debljine filma što za rezultat daje preveliku vodljivost. Otpori su određeni u 6 pozicija na filmu i iz njih je dobivena srednja vrijednost. Svih 6 mjerenja dala su isti red veličine za otpore pa pretpostavljamo da pri mjerenju otpora nije došlo do sustavne pogreške. Zbog toga što se film, prije mjerenja, treba zarezati iglicom može doći do predubokog oštećenja sve do stakla, što će utjecati na rezultate analize.

Izračunate podatke sadrži tablica 18.

Tablica 18. Prikaz dobivenih vrijednosti debljine, površinskih otpora, vodljivosti i postotnih odnosa.

Uzorak	neobrađeni uzduž	neobrađeni poprijeko	175 °C 135 min uzduž	175 °C 135 min poprijeko	2500 J, 1 bljesak 3000 V uzduž	2500 J, 1 bljesak 3000 V poprijeko
l / nm	241,3	405,2	86,1	109,8	109,4	283,9
$R_S / \Omega \text{sq}^{-1}$	-	-	0,1117	0,1117	0,2962	0,2962
σ / Sm^{-1}	-	-	$1,04 \cdot 10^8$	$8,15 \cdot 10^7$	$3,09 \cdot 10^7$	$1,19 \cdot 10^7$
$r / \%$	-	-	165,31	129,63	49,06	18,91

U tablici 19 prikazani su rezultati izračuna površinske hrapavosti ispitivanih uzoraka. Možemo primijetiti kako se hrapavost površine smanjuje obradom filmova. Najniža vrijednost površinske hrapavosti filmova dobije se pomoću fototermalne obrade IPL-om.

Tablica 19. Površinska hrapavost filmova.

Uzorak	neobrađeni	175 °C, 135 min	2500 J, 1 bljesak, 3000 V
RMS / nm	82,5	44,2	36,7

Uzorci obrađeni intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, podignuti od podloge za 2 mm nisu snimani mikroskopom atomskih sila zbog visokog stupnja degradacije nakon procesa obrade.

4. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu ispitana je razlika između dvije obrade čiji je rezultat provodnost nanočestica srebra nanesenih na staklenu podlogu. Te dvije obrade su klasična termalna obrada i inovativna obrada intenzivnom pulsirajućom svjetlosti.

Kako bi se ustanovio raspon vremena toplinske obrade provedena su preliminarna ispitivanja u peći pri konstantnoj temperaturi od 200 °C, te je kao rezultat dobiven raspon vremena od 30 do 240 min. Za raspon temperature mjereno je otpor svakih 30 min i dobiven je interval temperature od 175 do 275 °C. Preliminarna ispitivanja za IPL izabrana su oko točke minimuma što znači da se napon drži konstantan pri 3000 V, a energija je u rasponu između 2000 J i 2500 J.

Za toplinsku obradu, iz 13 pokusa koje je predložio *Design-Expert*, za rezultate dobivamo da R^2 iznosi 0,9878, a F i p- vrijednost 113,51, odnosno $<0,0001$. Dok je za metodu IPL-om za R^2 dobiveno 0,9041, F i p- vrijednost 13,20 i 0,0019. IPL metodom s pločicama podignutim od podloge R^2 iznosi 0,9306, a F i p- vrijednosti su 18,77 i 0,006.

Nakon optimizacije podataka vidljivo je da najbolju poželjnost modela s eksperimentalnim rezultatima daje IPL obrada. Općenito, podaci obrađeni IPL-om daju bolju poželjnost modela od termalne obrade. Možemo zaključiti da je za najbolju poželjnost od 90,1% IPL metode i modela, potrebna maksimalna energija od 2500 J i jedan bljesak, isti uvjeti potrebni su za dobivanje idealne poželjnosti (100%) za IPL metodu sa pločicama podignutim od podloge. Najbolja poželjnost toplinske metode i modela, od 88,5%, očituje pri minimalnoj temperaturi od 175 °C i vremenu zadržavanja od 79,61 minuta.

5. POPIS SIMBOLA

d – promjer (nm)

E – energija (J)

F- vrijednost – model plana pokusa

I – intenzitet (a.u.)

L – debljina tankih filmova (nm)

N – broj (-)

p- vrijednost – vrijednost koja upućuje na signifikantnost modela

r – usporedba vodljivosti uzoraka s čistim srebrom (%)

RMS – srednja vrijednost kvadrata (eng. *root mean square*) (nm)

R_s – površinski otpor (Ωsq^{-1})

t – vrijeme (s)

T – termodinamička temperatura (K)

U – napon (V)

Grčki simboli

λ – valna duljina (nm)

σ – standardna devijacija (-)

σ – vodljivost, (Sm^{-1})

Indeksi

B – bljesak

NP – nano čestice

sr – srednji

6. LITERATURA

- (1) Calvert, P., Inkjet Printing for Materials and Devices., Chem. Mater., **13** (2001) 3299–3305.
- (2) Wünscher, S., Abbel, R.; Perelaer, J., Schubert, U. S., Progress of Alternative Sintering Approaches of Inkjet-Printed Metal Inks and Their Application for Manufacturing of Flexible Electronic Devices. J Mater Chem C, **2** (2014) 10232–10261.
- (3) Raut, N. C., Al-Shamery, K., Inkjet Printing Metals on Flexible Materials for Plastic and Paper Electronics., J. Mater. Chem. C, **6** (2018) 1618–1641.
- (4) Izdebska, J., Printing on Polymers, In Printing on Polymers, Elsevier, 2016., str 1–20.
- (5) Wu, W., Inorganic Nanomaterials for Printed Electronics: A Review, Nanoscale, **9** (2017) 7342–7372.
- (6) Huang, Q., Zhu, Y., Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications, Adv. Mater. Technol., **4** (2019) 1800546.
- (7) Mo, L., Guo, Z., Yang, L., Zhang, Q., Fang, Y., Xin, Z., Chen, Z., Hu, K., Han, L., Li, L., Silver Nanoparticles Based Ink with Moderate Sintering in Flexible and Printed Electronics, Int. J. Mol. Sci., **20** (2019) 1-28.
- (8) Gao, F., Gu, Z., Melting Temperature of Metallic Nanoparticles, In Handbook of Nanoparticles, Springer Int. Pub., Cham, 2016, str. 661–690.
- (9) Kamyshny, A., Magdassi, S., Conductive Nanomaterials for 2D and 3D Printed Flexible Electronics, Chem. Soc. Rev., **48** (2019) 1712–1740.
- (10) Lim, H. S., Kim, S. J., Jang, H. W., Lim, J. A., Intense Pulsed Light for Split-Second Structural Development of Nanomaterials, J. Mater. Chem. C, **5** (2017) 7142–7160.
- (11) Antony, J., Design of Experiments for Engineers and Scientists, Elsevier insights, London, 2014.

- (12) Ivanišević, I., Kovačić, M., Zubak, M., Ressler, A., Krivačić, S., Katančić, Z., Gudan Pavlović, I., Kassal, P., Amphiphilic Silver Nanoparticles for Inkjet-Printable Conductive Inks, *Nanomaterials*, **12** (2022) 4252.
- (13) Nečas, D., Klapetek, P., Gwyddion: An Open-Source Software for SPM Data Analysis, *Cent. Eur. J. Phys.*, **10** (2012) 181-188.
- (14) Korištenje s interneta: <https://deringerney.com/bulk-resistivity-and-conductivity-of-metals/> (pristup 31. kolovoz 2023).