

Određivanje provodnosti srebrom otisnutih linija ispisanih tintnim pisačem elektrokemijskom metodom

Milinković, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:850916>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Milinković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Milinković

Određivanje provodnosti srebrom otisnutih linija ispisanih tintnim
pisačem elektrokemijskom metodom

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Članovi povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović
2. dr. sc. Petar Kassal, poslijedoktorand
3. izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Stjepanu Milardoviću na pruženoj pomoći pri odabiru teme i prilici za izradu ovog rada te asistentici dipl. ing. Ireni Ivanišević na susretljivosti te vrijednim i korisnim savjetima koji su uvelike pridonijeli izradi ovoga rada. Zahvaljujem se i ostalim djelatnicima i kolegama sa Zavoda za opću i anorgansku kemiju na stručnim savjetima i na izuzetno ugodnoj radnoj atmosferi.

Od srca hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na pruženoj podršci i entuzijazmu koji su dijelili sa mnom tijekom cijelog studiranja.

SAŽETAK

U ovom radu opisana je sinteza vodljive tinte na bazi nanočestica srebra. U obje reakcije prekursor, AgNO_3 otopljen je i istaložen kao oksid u otopini NaOH. Nakon toga dodan je hidrazin kao reducens te, ovisno o reakciji, poli(akrilna kiselina) ili poli(metakrilna kiselina) kao stabilizator. Nakon sinteze dodan je etilen glikol koji omogućava ravnomjerno sušenje tinte te pufer. Homogenizacija pripravljene tinte provedena je na ultrazvučnoj kupelji. Homogeniziranost smjese praćena je spektrofotometrijski. Dobivenom tintom, uz pomoć *inkjet* pisača, otisnute su vodljive linije na fleksibilnoj podlozi koje su potom sinterirane na dva načina. Prvo sinteriranje provodilo se u periodima po 20 min u temperaturnom rasponu od 20 do 140 °C dok je drugo sinteriranje uključivalo zagrijavanje na 120 °C u periodima od 30 do 180 min. Sinteriranim linijama, odnosno elektrodama izmjereni su otpori u dvije i četiri točke te su SEM mikroskopijom određene debljine vodljivog sloja. Na temelju izmjerenih veličina izračunate su električne otpornosti otisnutih elektroda čije se minimalne vrijednosti kreću u području od $1,78 \cdot 10^{-8}$ do $2,77 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ što je vrlo blizu vrijednosti idealne otpornosti makroskopskog srebra koja iznosi $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$. Debljina otisnutog sloja je, osim mikroskopski, određena i elektrokemijski, potenciostatkom metodom primjenom troelektrodnog mjernog sustava. Provedbom ispitivanja uočeno je da prilikom povećanja temperature, odnosno produljenja vremena sinteriranja dolazi do pada otpora, a samim time i do pada otpornosti otisnutih elektroda.

Ključne riječi: električna otpornost, nanočestice, srebro, sinteriranje, tintni ispis

SUMMARY

This work describes the synthesis of a conductive ink based on silver nanoparticles. In the reactions, the precursor AgNO_3 was dissolved in water and precipitated as silver oxide by NaOH . Hydrazine was added as a reducing agent and depending on the reaction, poly(acrylic acid) or poly(methacrylic acid) as a stabilizer. After the synthesis, the ink formulation was performed by homogenization on the ultrasonic bath. Some addition of ethylene glycol to ink formulation enables uniform ink drying while buffer addition enables stable basic ink conditions. Homogenization of the mixture was monitored spectrophotometrically. With the obtained ink and with the aid of a printer, silver lines were printed on a flexible substrate and then sintered in two ways. The first sintering was carried out in periods of 20 minutes at temperatures ranging from 20 to 140 °C while the other sintering involved heating at 120 °C for periods from 30 to 180 minutes. Resistances of the sintered lines or electrodes were measured with two- and four- point measurements while the thickness of the conductive layer was determined using SEM microscopy. Based on the measured dimensions, electrical resistivity of electrodes with minimal values ranging from $1,78 \cdot 10^{-8}$ to $2,77 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ were calculated. Obtained results are very close to the ideal macroscopic silver resistivity value of $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$. The thickness of the printed layer was, apart from microscopic, determined electrochemically. It has been observed that during the increase of the temperature, or the extension of the sintering time, the resistance drops, and thus the resistivity of the printed electrodes.

Key words: electrical resistivity, inkjet printing, nanoparticles, silver, sintering

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. SREBRO	3
2.1.1. Nanosrebro	4
2.2. INK-JET TEHNOLOGIJE	5
2.2.1. Princip rada	6
2.2.2. Prednosti i nedostaci	7
2.2.3. Tinta	8
2.3. POLIKISELINE	9
2.3.1. Poli(akrilna kiselina), PAA	10
2.3.2. Poli(metakrilna kiselina), PMAA	11
2.3.3. Stabilizatori	11
2.4. SINTERIRANJE	12
2.4.1. Metode sinteriranja	13
2.4.1.1. Toplinsko sinteriranje	13
2.4.1.2. Fotonsko sinteriranje	13
2.4.1.3. Mikrovalno sinteriranje	14
2.4.1.4. Sinteriranje plazmom	14
2.4.1.5. Električno sinteriranje	14
2.4.1.6. Sinteriranje kemijskim sredstvima na sobnoj temperaturi	15
2.5. ODREĐIVANJE OTPORNOSTI	15
2.5.1. Mjerenje otpornosti u 2 točke	16
2.5.2. Mjerenje otpornosti u 4 točke	18
2.6. VOLTAMETRIJA	19
2.6.1. Ciklička voltometrija	20

2.7. ELEKTRONSKI MIKROSKOP	21
2.7.1. Skenirajući elektronski mikroskop.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Materijali.....	23
3.2. Instrumenti.....	24
3.3. Priprema Ag-NP tinte	26
3.3.1. Priprema tinte s PAA	26
3.3.2. Priprema tinte s PMAA	27
3.4. Ispisivanje Ag-NP elektroda	28
3.5. Elektrokemijsko određivanje debljine.....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Ag-PAA ELEKTRODE	30
4.1.1. Sinteriranje pri različitim temperaturama	31
4.1.2. Sinteriranje pri različitim vremenima	38
4.2. Ag-PMA ELEKTRODE.....	45
4.2.1. Sinteriranje pri različitim temperaturama	46
4.2.2. Sinteriranje pri različitim vremenima	52
4.3. KVALITETA OTISNUTIH ELEKTRODA	59
4.4. ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE DEBLJINE SLOJA.....	61
5. ZAKLJUČAK	64
6. LITERATURA	66
7. ŽIVOTOPIS	69

1. UVOD

Printana (vodljivom tintom ispisana) elektronika je vrsta tehnologije koja se tijekom ovog desetljeća sve više razvija, a koristi se za stvaranje različitih električnih uređaja na različitim podlogama kao što su tranzistori, kondenzatori, otpornici, baterije, itd. Postoji nekoliko različitih metoda za pripravu tiskane elektronike uključujući sitotisak, litografiju te rotogravuru. Iako ovi procesi, prema standardima elektroničke industrije, već jesu procesi s niskim troškovima, novija alternativa, tintni ispis (engl. *inkjet printing*), može biti čak i jeftinija, prikladnija, održiva i fleksibilna te jednostavnija za masovnu proizvodnju.¹ Posljednjih godina sve veća pažnja posvećena je tehnologiji tintnog ispisa zbog upotrebe u raznim aplikacijama kao što su fotonaponske ćelije, svjetlosne diode (LED, engl. *light emitting diode*), organski tankoslojni tranzistori, zaslone, radiofrekvencijski identifikacijski uređaji (RFID, engl. *radio-frequency identification*), pametna odjeća te senzori.²

Jedna od najvažnijih komponenti kod tintnog ispisa fleksibilne elektronike je vodljivi materijal.² Tintni ispis zahtijeva tekući materijal niske viskoznosti kako bi se mogao tiskati kroz mlaznicu. Tiskana vodljiva tinta nakon sušenja formirat će vodljivu liniju. Sposobnost tintnog ispisa da malu i preciznu količinu tinte isporučuje brzo čini ovu metodu brzom, jednostavnom i učinkovitim.¹ Zbog kompatibilnosti s niskim temperaturama koje su uvjetovane fleksibilnom podlogom i visokom vodljivošću, vodljive tinte koje se temelje na metalnim nanočesticama (NP, engl. *nanoparticles*) intenzivno se primjenjuju u fleksibilnoj elektronici. Od metalnih NP-a, zbog svoje izvrsne električne vodljivosti i oksidacijske stabilnosti, najčešće se za tintu upotrebljavaju nanočestice srebra.³

Kako bi se formirao provodljivi tiskani uzorak, potencijalno vodljive čestice moraju se sinterirati kako bi se stvorila kontinuirana povezanost među njima. Sinteriranje je postupak povezivanja čestica na temperaturama ispod njihove točke taljenja. Konvencionalni pristup sinteriranju metalnih NP-a je zagrijavanje.⁴ Sinteriranje ispisanih linija nanotintom čini te linije vodljivima te utječe i na njihova fizikalna i električna svojstva. Mjerenje otpora dobivenih linija kao i debljine ispisanih slojeva nužno je za izračun otpornosti. Otpornost ispisanih linija ovisna je o načinu provođenja procesa sinteriranja.¹

Specifična električna otpornost predstavlja jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava čije se vrijednosti koriste za klasifikaciju metala, poluvodiča i izolatora. Ova veličina je izuzetno važna i različito se koristi za karakterizaciju materijala, kao i sofisticiranih uređaja.⁵ Površinska otpornost materijala najčešće se mjeri koristeći mjerne metode s dvije ili četiri

točke. Ove metode koriste sonde poravnate linearno ili u kvadratnom uzorku koje dolaze u dodir s površinom ispitivanog materijala. Metode s četiri sonde jedne su od najpopularnijih zbog sposobnosti minimiziranja parazitskih učinaka otpornosti kontakata.⁶

2. OPĆI DIO

2.1. SREBRO

Srebro je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Ag. Njegov atomski (redni) broj je 47, a atomska masa iznosi 107,8682 g / mol. Elementarno srebro jest bijel, sjajan, kovak, lako obradiv i mekan plemenit metal, karakterističnog srebrnog sjaja. Vrlo je rastezljiv, pa se može rastezati u listiće i izvlačiti u žicu (osim zlata, najlakše se oblikuje i obrađuje plastičnim deformacijama).⁷

Srebro je stabilno u vodi, kemijski relativno inertno ali mnogo reaktivnije od zlata. Zbog prilično visokog standardnog potencijala srebro se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama. Otapa se u dušičnoj i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Njegovo otapanje u zlatotopci brzo se zaustavlja jer se na površini metala stvara zaštitni sloj srebrovog (I) klorida.⁸

Vrelište srebra je na 2162 °C dok je talište na 961,8 °C. Pri sobnoj temperaturi na zraku je postojano i ne oksidira, ali ulašteno srebro zbog izlaganja vremenskim prilikama, prvenstveno sumporovodiku (H₂S), može izgubiti sjaj i potamnjeti od svoje svijetle kovinaste boje do sivobijelog sloja, koji potječe do crnog sulfidnog sloja – srebrovog sulfida (Ag₂S).⁸

Otporno je prema alkalijama u rastaljenom stanju. Rastaljeno srebro je luminiscentno i upija znatne količine kisika. Pri hlađenju taline topljivost kisika opada pa se on izdvaja u obliku mjehurića stvarajući male kratere na površini metala. Čisto srebro pokazuje sklonost ka rekristalizaciji pri niskim temperaturama, na što znatno utječu primjese. Tako npr. bakar i aluminij povisuju temperaturu rekristalizacije, a željezo ima najveći utjecaj na njezino sniženje.⁹

Njegova velika otpornost prema koroziji objašnjava se, u prvom redu, njegovom visokom elektropozitivnošću, a manje stvaranjem zaštitnog sloja na površini metala. Visoka elektropozitivnost srebra omogućila je njegovu primjenu u proizvodnji kemijskih izvora struje visoke specifične energije (srebro-cinkovi i srebro-kadmijevi akumulatori i primarni izvori struje, srebrov oksid-cink). Od svih metala ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost te visoku refleksivnost (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra).⁹

Elementarno srebro upotrebljava se za posrebrivanje manje plemenitih metala ili njihovih legura. Posrebruje se plastika i staklo za izradu ogledala te razne legure sa zlatom i

bakrom. Metalno srebro nije otrovno stoga se upotrebljava u medicini za pripremu lijekova, u kirurgiji, u zubnoj protetici i konzervativnom liječenju zubi. Međutim, njegove topljive soli su otrovne. Metalno srebro, odnosno ioni Ag^+ , imaju baktericidno djelovanje pa se upotrebljava za dezinfekciju i sterilizaciju vode za piće i izradu posuđa za jelo.¹⁰

Srebro se u prirodi nalazi u relativno malim količinama, najčešće kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda. Rjeđe je prisutno u obliku elementarne tvari kao metal ili u obliku argentita, Ag_2S . Četiri petine godišnje proizvodnje srebra dobivaju se preradom olovnih i bakrenih ruda, a jedna petina preradom metalnog srebra, argentita ili ostalih ruda ovog metala. Metode za dobivanje sirovog srebra ovise o sirovini iz koje se dobiva. Možemo ih podijeliti u dvije grupe: dobivanje srebra nakon prerade olovnih i bakrenih ruda te dobivanje srebra preradom metalnog srebra ili njegovih ruda.¹⁰

2.1.1. Nanosrebro

Nanočestica je čestica veličine između 1 i 100 nanometara. U nanotehnologiji, čestica se navodi kao mali objekt koji se ponaša kao svojstvena cjelina. Čestice se dalje svrstavaju i po promjeru. Ekstremno fine čestice su nanočestice između 1 i 100 nanometara; fine čestice imaju veličinu od 100 do 2500 nanometara, dok grube čestice pokrivaju veličinu od 2500 do 10000 nanometara. Nanočestice su trenutno predmet intenzivnog znanstvenog istraživanja, a posebno njihova uporaba u biomedicinskom, optičkom i elektroničkom polju.¹¹

Baktericidna svojstva srebra poznavali su i u medicinske svrhe koristili Feničani, Egipćani i Grci. Pojavom nanotehnologije uporaba srebra u medicinske svrhe doživljava novi procvat budući da velika specifična površina nanočestica omogućava učinkovitije djelovanje. Tako se nanočestice srebra koriste u liječenju teških opekлина, kod liječenja teških kroničnih rana, kao nosioci lijekova te u dijagnostici i prevenciji.¹²

Nanosrebro je danas najviše istraživana nanočestica. Zbog svojih jedinstvenih svojstava koristi se za razne namjene kao što su vodljive paste, katalizatori, senzori te fotonaponske naprave. Napredak u sintetiziranju nanosrebra doveo je do toga da se nanočestice srebra mogu dopremiti na mjesta gdje nikada prije to nije bilo moguće (prolazak unutar stanica). Srebro je odavno bilo poznato po svojim antibakterijskim svojstvima, no transformacijom u sitne čestice djelotvornost srebra kao antibakterijskog sredstva povećala se tisuću puta. Nanočestice srebra kataliziraju stvaranje radikala kisika koji oksidiraju molekulske strukture bakterija pa nanošenje srebra na površine različitih proizvoda čini te

površine otpornim na rast bakterija. Primjer proizvoda u kojem se eksploatiraju baktericidna svojstva srebra su gaze, zavoji i slično. Nanočestice srebra najčešće se dobivaju PVD (engl. *physical vapor deposition*) procesom ili redukcijom soli srebra prikladnim reducensom u prisutnosti stabilizatora.¹³ Postoje brojne metode sinteze nanočestica iz otopina srebrovih soli. Metode se razlikuju izborom soli i reducensa, relativnim kvantitativnim odnosima i koncentracijama reagensa, temperature i vremena reakcije. Različite metode daju nanočestice različitih veličina.¹⁴ Kod nanočestica jako je bitan omjer veličine čestica i volumena jer što je čestica manja to je omjer veći, odnosno veća je reaktivnost nanočestica.¹³

Poznato je da nanočestice srebra nisu termodinamički stabilne pri prirodnim uvjetima te da srebro reagira sa sulfidima, kloridima i organskim tvarima. Srebrne nanočestice zbog nanometarskih dimenzija ubrzavaju kinetiku korozije te je reaktivnost znatno veća nego kod makroskopskog srebra što značajno skraćuje vijek metalnog srebra u okolišu. Zbog oksidacije i snažnog afiniteta Ag za kisik, klor, sumpor i organske tvari, vijek srebrovih nanočestica u okolišu može biti vrlo kratak.¹⁴

2.2. INK-JET TEHNOLOGIJE

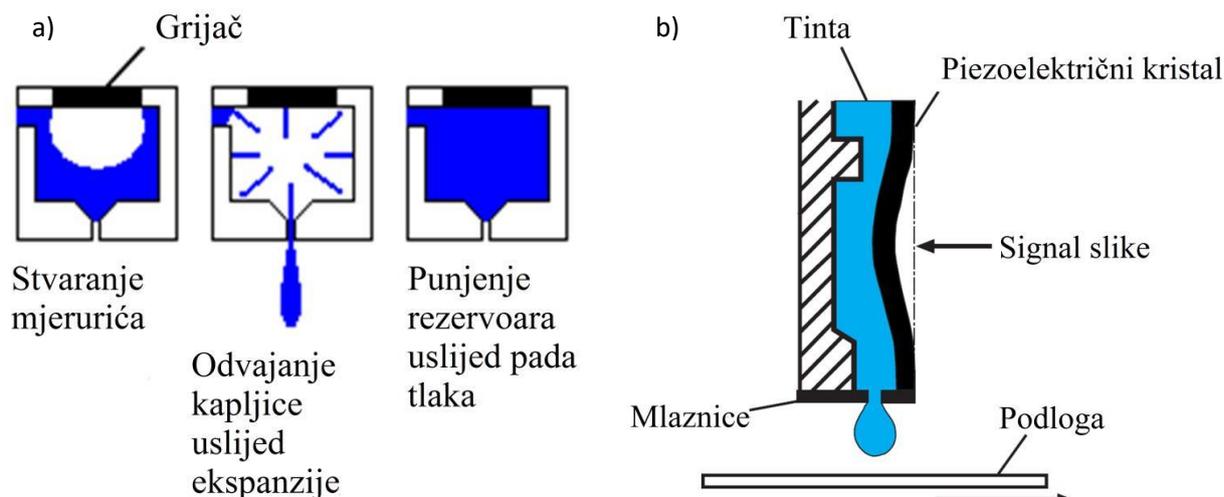
Važan element svih elektroničkih uređaja je vodljiva struktura koja se formira taloženjem metala, a povezuje različite dijelove (tzv. "električno ožičenje"). Konvencionalni elektronički sustavi tradicionalno su proizvedeni pomoću fotolitografije, složenog i dugotrajnog procesa višestrukih koraka koji zahtijevaju skupe postupke. Štoviše, fotolitografski proces generira velike količine opasnog otpada što šteti okolišu. Tehnike vakuumskih taloženja za izradu elektroničkih uređaja nisu tako skupe kao fotolitografija, ali su energetske intenzivne i daju uzorke niske razlučivosti. Metalno taloženje elektrolitičkim premazivanjem jednostavnije je od fotolitografije, ali je i prilično sporo. Također, ne omogućava visoke rezolucije, zahtijeva korištenje ekološki nepoželjnih kemikalija, a rezultira i stvaranjem velike količine otpada. Bolja alternativa ovim postupcima je sitotisak debelih filmova korištenjem polimernih pasta koji sadrže metalna zrna veličine mikrometra (obično Ag ili Ag-legure). Iako ovaj postupak uključuje samo dva koraka: tiskanje i stvrdnjavanje dobivenog uzorka termičkom obradom, skup je zbog prilično velike količine potrebne tinte. Metoda je pogodna samo za čvrste supstrate zbog kontaktnog načina tiskanja. Još jedan pristup taloženju vodljivih uzoraka je vlaknasti tisak: ekstruzija visoko koncentrirane srebrne tinte stabilizirane polimerom (maseni udio srebra između 70 do 85 %) kroz cilindričnu mlaznicu.⁴

Globalna potražnja za visokokvalitetnim elektroničkim komponentama niske cijene zahtijeva inovativne tehnike izrade koje su brže i jeftinije u usporedbi s tradicionalnim metodama proizvodnje. U tom smislu, *ink-jet* tehnologija s tintom koja se temelji na metalnim nanočesticama ili metalno-organskoj dekompozicijskoj tinti (MOD, engl. *metallo-organic decomposition ink*) koja se pak temelji na metaloorganskim kompleksima (MC, engl. *metallo-organic complexes*) ili solima različitih metala predstavlja atraktivnu i jeftinu tehnologiju za izravnu metalizaciju.⁴

2.2.1. Princip rada

U posljednja dva desetljeća, *ink-jet* ispis koji je ostvario komercijalni uspjeh u kasnim 1970-ima, ponovo je postao važna tema znanstvenog istraživanja i tehnologije.⁴

Osnovno načelo rada *ink-jet* ispisa leži u formiranju kapljice koja će se izliti iz mlaznice na krutu ili fleksibilnu podlogu.¹⁵ Kapljice iz mlaznice mogu izlaziti kontinuirano ili povremeno. U ovom radu korištena je tehnika kapljice na zahtjev (DOD, engl. *drop-on-demand*). U takvoj tehnici može se koristiti toplinska (Slika 1.a) ili piezoelektrična (Slika 1.b) ispisna glava za odvajanje kapljice na podlogu. U toplinskom sustavu električni puls se primjenjuje na grijač i dolazi do stvaranja mjehurića vodene pare uslijed lokalnog isparavanja tinte unutar rezervoara mlaznice. Grijač se nalazi u svakom kanalu kako bi se moglo odvojeno kontrolirati svako izbacivanje iz mlaznice. Električna struja koja protječe kroz otpornik tijekom približno 1 μ s eksplozivno kuha prvih 10 nm tinte koja je u dodiru s grijačem. Dolazi do ekspanzije volumena tijekom isparavanja koja stvara pritisni puls u tekućini. Kapljice se izbacuju iz mlaznice uz relativni nadtlak. Tijekom hlađenja plinoviti mjehurić nestaje, a relativni podtlak dovodi do punjenja šupljine. U ovom trenutku ciklus je dovršen i sustav se vraća u stabilno stanje. Ova se tehnika obično koristi za standardni pisac i nije toliko razmatrana u svrhu proizvodnje tiskane elektronike. Toplinsko zagrijavanje zahtijeva upotrebu hlapljivih otapala u tinti i nije pogodno za izbacivanje tinte na bazi metalnih nanočestica. U slučaju metalnih nanotinti, radna temperatura predstavlja glavni nedostatak za razvoj ovog procesa.¹⁶



Slika 1. Shematski prikaz rada a) termalnog; b) piezoelektričnog *ink-jet* printera.¹⁷

U piezoelektričnom sustavu kapljica se stvara povećanjem tlaka unutar šupljine mlaznice pomoću piezoelektričnog kristala. Slično toplinskom tintnom sustavu, aktivacijom upravlja bipolarni naponski impuls koji je primijenjen na piezo element čija je mehanička deformacija dovoljna za stvaranje tlačnog vala kroz kanal i za pokretanje kapljice tinte iz mlaznice. Kompresija tekućine u kanalu vrši se bimorfima ili izduženim šipkama. Glava za ispis dizajnirana je tako da se kanal stisne primjenom negativnog napona, a tinta teče nizvodno prema izlazu za izbacivanje. Spremnik se ponovno puni kada se primijeni pozitivni napon.¹⁶

2.2.2. Prednosti i nedostaci

Posljednjih godina sve veća pažnja posvećena je tehnologiji tintnog ispisa zbog upotrebe u raznim aplikacijama kao što su fotonaponske ćelije, svjetlosne diode, organski tankoslojni tranzistori, zaslone, radiofrekvencijski identifikacijski uređaji i senzori. Svrha *ink-jet* tehnologije je pružanje digitalnog, beskontaktnog i aditivnog procesa koji se može koristiti za nanošenje i oblikovanje vrlo širokog raspona materijala. Ostale prednosti ove tehnologije uključuju nisku cijenu, materijalnu uštedu i skalabilnost proizvodnji velikih površina. Ove značajke čine tehniku tintnog ispisa posebno prikladnom za tiskanje vodljivih traka i uzoraka na različite fleksibilne podloge prilikom izrade elektroničkih sklopova ili uređaja.² Tehnologijom *ink-jet* ispisa može se izbjeći proizvodnja velikih količina kemijskog otpada te može biti ekološki prihvatljiva.¹⁸

Međutim, izazovi povezani s tintnim ispisima ostaju kontrola i stabilnost mlaza. Zbog nestabilnosti tinte i procesa mogu se pojaviti neželjeni efekti kao što su odstupanja u

dimenzijama mlaznice ili neželjena dodatna kapljica, također poznata kao „satelitska kapljica“. Takvi nedostaci mogu nastati uslijed grešaka mlaznice ili njihovog začepljenja, a obično rezultiraju otvorenim ili kratkim spojevima na tiskanim uzorcima. *Ink-jet* tehnologija je ograničena i zbog poteškoća pri nabavljanju funkcionalne tinte s konzistentnom reologijom i performansama (viskoznost, površinska napetost, itd.) koje je teško postići za primjenu u ispisu elektroničkih vodova. Funkcionalne tinte teško se nabavljaju jer su razvijene od strane nekih istraživačkih laboratorija koji obično nisu komercijalizirani ili dostupni.¹⁶

2.2.3. Tinta

Jedna od najvažnijih komponenti u *ink-jet* tisku fleksibilne elektronike je vodljiva nanotinta. Proučeno je nekoliko vodljivih materijala kao što su vodljivi polimeri, ugljik, grafen, organo-metalni spojevi, metalni prekursori i metalne nanočestice.²

Trenutačno se tinte metalnih prekursora, zbog svoje vrhunske električne vodljivosti i komercijalne dostupnosti nekoliko formulacija tinti, koriste prvenstveno za tiskanje vodljivih elemenata elektroničkih uređaja. Uobičajeni metali uključuju zlato (Au), srebro (Ag) i bakar (Cu). Radi stabilnosti u procesu oksidacije, električne vodljivosti (najviše od svih metala) i cijene (mnogo jeftinije od Au), Ag je najčešći odabir za tiskane elektronske aplikacije.¹⁹

Tinte metalnih prekursora mogu sadržavati metalne organske spojeve, metalne soli ili nanočestice metala. MOD (npr. srebrov neodekanoat) i soli (npr. srebrov nitrat, AgNO_3) sadrže odgovarajuće prekursore otopljene u željenom otapalu. Budući da ne sadrže čestice, oni se ponašaju kao otopine čija je prednost da se lako pripremaju u većim količinama i lako se ispisuju. Maseni udjeli metala u tintama dosežu do 30 %. Također, za razliku od većine tinti na osnovi nanočestica, MOD i tinte na bazi soli sadrže metale u kemijski vrlo stabilnom oksidiranom stanju što eliminira potrebu za stabilizacijom osjetljivih materijala protiv oksidacije u formulaciji tinte.¹⁹

S druge strane, tinte metalnih nanočestica sadrže čestice veličine najčešće ispod 100 nm dispergirane u vodenoj ili organskoj otopini, a udio metala u formulaciji je u rasponu između 20 i 70 %. Da bi se izbjegla aglomeracija koja bi dovela do začepljenja mlaznica i nepouzdanog tiska, nanočestice se stabiliziraju pomoću amfifilnih molekula kao što su polimeri (npr. poli(akrilna kiselina), PAA ili poli(vinilpirolidon), PVP). Stabilizaciju otopine omogućuju i spojevi niske molarne mase koji se vežu na metalnu površinu pomoću funkcionalnih skupina kao što su karboksilna, karbonilna, aminska ili tiolna. Nakon taloženja

i sušenja otapala sve opisane tinte zahtijevaju postupak naknadne obrade kako bi postale električki vodljive.¹⁹

Veliki izazov u primjeni *ink-jet* tehnika za taloženje funkcionalnih materijala je formulacija pogodnih tinti. Osnovni zahtjevi za tinte na bazi metala slični su onima standardnih tinti, ali dodatno trebaju osigurati dobru električnu vodljivost tiskanog uzorka. Tinta bi trebala pokazati kompatibilnost s podlogom te dobru kvalitetu ispisa i rezoluciju uz minimalno održavanje pisača. Uz to, tintu treba obraditi (žarenje, stvrdnjavanje) na temperaturama ispod 150 °C, ili bolje 120 °C što je posebice važno kod fleksibilnih podloga kao što je poli(etilen-tereftalat) (PET). Viskoznost i površinska napetost također su važna reološka svojstva vodljive tinte. Oni utječu na kvalitetu ispisa, budući da određuju veličinu kapi, točnost položaja pada kapi, formiranje satelitske kapi i vlaženje podloge. U slučaju piezoelektričnih glava za ispis viskoznost tinte mora biti u rasponu od 8-15 cP, dok termičke glave za ispis zahtijevaju viskoznost ispod 3 cP. Za površinsku napetost, tipične vrijednosti za industrijske glave za ispis su u rasponu od 25-35 dyne / cm. Formulacije tinte za *ink-jet* mogu također sadržavati vezivo (obično smolu) koja osigurava adheziju tiskanog uzorka na podlogu.⁴

2.3. POLIKISELINE

Polielektroliti su polimerni spojevi čiji su monomeri u otopinama, odnosno u taljevinama, električki nabijeni. Najjednostavniji polielektroliti sastoje se od identičnih monomernih podjedinica koje sadržavaju funkcionalne skupine (nosiocice električkog naboja) povezane u lanac. Takvi spojevi poznati su i pod nazivom linearni homopolielektroliti. Ukoliko polimerni lanci sadržavaju više različitih funkcijskih skupina, polielektroliti se nazivaju heteropolielektrolitima.²⁰

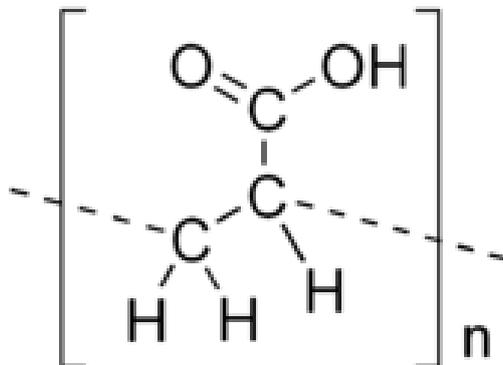
Polielektroliti se mogu klasificirati kao polimerne soli, koje u otopinama disociraju na električki nabijene polioni i jednostavne protuione suprotnog naboja, ili kao polikiseline, odnosno kao polibaze. I u slučaju polikiselina i u slučaju polibaza, kao rezultat kiselinsko-bazne ravnoteže, na polimernom lancu bit će prisutan određeni broj električki nabijenih skupina. U literaturi se polikiseline i polibaze najčešće klasificiraju kao jake, odnosno kao slabe. Navedena podjela provodi se na osnovi kiselinsko-baznih svojstava monomera koji podliježu (de)protonaciji u otopinama. Tako se polielektroliti izgrađeni od monomera koji u otopinama pokazuju svojstva jakih kiselina i baza nazivaju jakim polikiselinama, odnosno

polibazama. Analogno, ukoliko su monomeri u otopinama slabe kiseline, odnosno baze, i odgovarajući polielektroliti najčešće se klasificiraju kao slabe kiseline i baze.²⁰

U polimernoj terminologiji polikiseline se definiraju kao polielektroliti čije makromolekule sadrže znatan dio konstitucijskih (gradivnih) jedinica s kiselinskim skupinama. Najčešće kiselinske skupine jesu: -COOH, -SO₃H ili -PO₃H₂.²¹

2.3.1. Poli(akrilna kiselina), PAA

Poli(akrilna kiselina) (PAA, engl. *poly(acrylic acid)*) (Slika 2.) je sintetički polimer akrilne kiseline visoke molekulske mase. U vodenoj otopini pri neutralnom pH, PAA je anionski polimer, tj. bočni lanci PAA gube svoje protone i dobivaju negativan naboj što čini PAA polielektrolitom sposobnim da apsorbira i zadrži vodu te poveća svoj volumen nekoliko puta više od originalnog volumena. Suha PAA se prodaje kao bijeli, pahuljasti prah koji se često koristi kao gel u kozmetičkim proizvodima čija je uloga suspendiranje čvrstih tvari u tekućinama, sprječavanje odvajanje emulzija te kontrola konzistencije protoka kozmetičkih preparata. Za mnoge se primjene PAA koristi u obliku soli alkalijskih metala ili amonijaka (npr. natrijev poliakrilat).²²

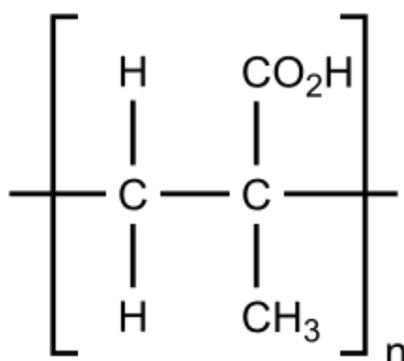


Slika 2. Strukturni prikaz PAA.

Poliakrilna kiselina je slab anionski polielektrolit čiji stupanj ionizacije ovisi o pH otopine. U svom neioniziranom obliku, pri niskim pH vrijednostima, PAA se može povezati s različitim neionskim polimerima (npr. poli-N-vinil piroolidon, poliakrilamid, neki celulozni eteri) i formirati komplekse interpolimera vezanih vodikovom vezom. U vodenim otopinama, PAA može također oblikovati polikomplekse sa suprotno nabijenim polimerima (npr. kitozanom), surfaktantima i molekulama lijeka (npr. streptomycinom).²²

2.3.2. Poli(metakrilna kiselina), PMAA

Poli(metakrilna kiselina) (PMAA, engl. *poly(methacrylic acid)*) (Slika 3.) je polimer metakrilne kiseline, a često je dostupna kao njezina natrijeva sol. To je viskozna tekućina s oporim mirisom. Za pravilne polimerizacijske uvjete potrebna je upotreba monomera visoke čistoće i stoga je potrebno ukloniti sve inhibitore ekstrakcijom (fenolnim inhibitorima) ili destilacijom. Kako bi se spriječila inhibicija otopljenim kisikom, monomeri bi se trebali pažljivo osloboditi plina prije početka polimerizacije.²³



Slika 3. Strukturni prikaz PMAA.

PMAA ima $pK_a \sim 4.8$, što znači da se kod neutralnog pH PMAA skupine gotovo potpuno deprotoniraju i čine je anionskim polimerom. PMAA može djelovati kao polielektrolit i ima sposobnost apsorpiranja i zadržavanja vode. Na ova svojstva snažno utječe pH i stoga su mnogi hidrogelovi sastavljeni od PMAA kopolimera.²³

2.3.3. Stabilizatori

Nanočestice u koloidnim disperzijama međusobno se približavaju i sudaraju zbog Brownovog gibanja, što može rezultirati njihovom agregacijom praćenom ireverzibilnom koagulacijom i sedimentacijom. Kako bi se izbjegao ovaj problem potrebno je spriječiti nakupljanje metalnih NP-a u ranoj fazi njihove formacije, dok se sintetizira prekursor tinte na bazi metala. Izbor stabilizatora, tekućeg nosača i stabilizacijskog postupka od velike je važnosti jer utječe na trajnost i svojstva tinte.⁴

Stabilizacija metalnih nanočestica protiv agregiranja temelji se na dva glavna mehanizma: elektrostatskom i steričkom. Elektrostatska stabilizacija rezultat je elektrostatskog odbijanja između električnih dvostrukih slojeva koji okružuju interaktivne čestice. Prostorna ili sterična stabilizacija postiže se okruživanjem čestica adsorbiranim slojem velikih molekula, kao što su polimeri (uglavnom neionski). U slučaju nabijenih

polielektrolita, istodobno su uključene i elektrostatska i prostorna stabilizacija što rezultira kombiniranom elektroprostornom stabilizacijom koloidnih čestica. Elektrosterički mehanizam je posebno učinkovit kada se stabiliziraju metalne nanočestice u vodenim disperzijama.⁴

Vrlo učinkoviti stabilizatori visoko koncentriranih disperzija metalnih nanočestica, koji se mogu koristiti za formulacije *ink-jet* tinti, su neionski amfifilni polimeri koji sadrže i hidrofobne i hidrofilne komponente. Njihove molekule sposobne su vezati se na površinu metalnih NP-a pružajući tako učinkovitu prostornu stabilizaciju. Polielektroliti koji kombiniraju elektrostatske i steričke učinke (PAA, PMAA) su općenito vrlo učinkoviti stabilizatori.⁴

Međutim, nakon sušenja tinte, prisutnost stabilizacijskih sredstava i drugih komponenti sastava tinte sprječava stvaranje kontinuirane, međusobno povezane faze između metalnih čestica u tiskanom uzorku što rezultira nastajanjem izolacijskih slojeva između čestica, a time i slabom električnom vodljivosti. Za dobivanje vodljivog uzorka obično je potreban dodatni tretman nakon tiska.⁴

2.4. SINTERIRANJE

Da bi se formirala vodljiva tiskana linija (uzorak), potencijalno vodljive čestice moraju se sinterirati kako bi se stvorila kontinuirana povezanost među njima.⁴ Sinteriranje je okrupnjavanje sitnozrnatoga materijala zagrijavanjem na temperaturu ispod tališta metala, na kojoj se zrna staljuju u čvrste, ali porozne aglomerate, tzv. sintere.²⁴

Konvencionalni pristup sinteriranju metalnih nanočestica je zagrijavanje. Zbog visokog omjera površine i volumena (npr. obično za površine sferičnih metalnih NP promjera 3 nm, oko pola atoma nalazi se na površini, dok je za čestice s promjerom od 10 nm ta vrijednost oko 15 %) dolazi do sniženja temperatura taljenja. Na primjer, za čestice srebra i zlata s promjerom od 2,5 nm, procjenjuje se da je sniženje temperature tališta na približno 400 °C, odnosno 500 °C. Eksperimentalno je utvrđeno da je temperatura taljenja 1,5 nm zlatnih nanočestica 380 °C (točka taljenja zlata je 1063 °C). Čak i za čestice promjera 20 nm utvrđeno je da je točka tališta znatno niža od tališta metala na makroskopskoj razini. Sniženje točke tališta čini metalne NP mnogo "mekše" od velikih čestica, a pojačana samo-difuzija metalnih atoma inducira početno stvaranje vratova između NP-a, uzrokujući međusobno povezivanje čestica nakon čega slijedi rast i skupljanje zrna uz nastajanje makroskopske metalne faze.⁴

Za MC i metaloorganske spojeve moguća su tri mehanizma sinteriranja:

- a) Koordinirajući ligand se premješta iz kompleksa nakon dodira s površinom supstrata, a preostali fragment liganda i metala koordinira na površinu preko metala, nakon čega se metalni ion reducira u metal i istovremeno otpušta ligand.
- b) Metalni prekursor se razgrađuje u tekućoj fazi i proizvodi metal prije približavanja podlozi. Pojedini atomi ili klasteri će naposljetku precipitirati na površinu supstrata, ostavljajući ligande u otopini koji će, ukoliko su hlapljivi, ispariti iz tinte.
- c) Ako su ligandi oko metala odabrani na takav način da razgradnja metalnog prekursora dovodi do stvaranja liganadom obloženih metalnih nanoklastera (metalne NP) tada scenarij postaje ekvivalentan sinteriranju metalnih NP-a.⁴

2.4.1. Metode sinteriranja

Sinteriranje se može postići izlaganjem tiskanog uzorka toplini (toplinsko sinteriranje), intenzivnom svjetlu (fotonsko sinteriranje), mikrovalnom zračenju, plazmi, primjenom električnog napona i kemijskom sredstvu pri sobnoj temperaturi (RT sinteriranje). Razvikan metoda sinteriranja je nužan kako bi se onemogućilo destruktivno zagrijavanje polimernih podloga, kao što su PET i polikarbonat. To su najčešći fleksibilni supstrati i stoga su od velike ekonomske važnosti za izradu tiskane plastične elektronike i senzora.⁴

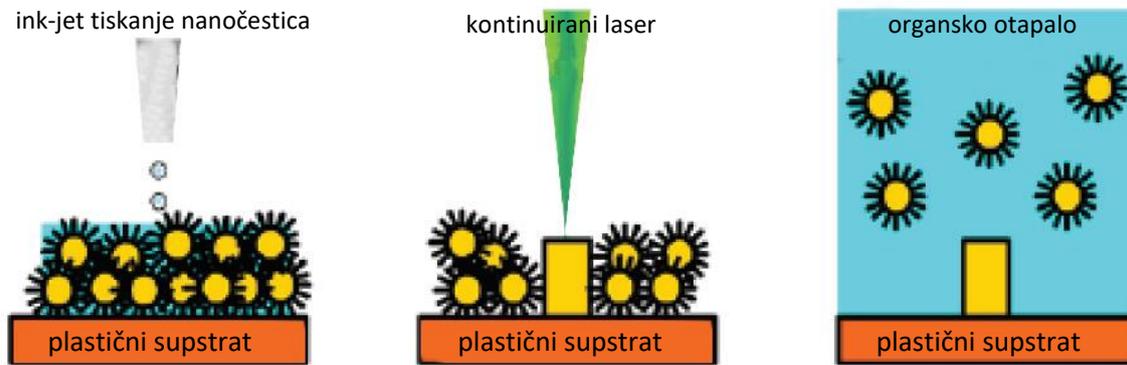
2.4.1.1. Toplinsko sinteriranje

Zagrijavanje tiskanih uzoraka dovodi do isparavanja tekućine i prisiljava čestice da se približe jedna drugoj. Glavni problem postizanja visoke vodljivosti je prisutnost rezidualnog izolacijskog sloja sastavljenog od organskih molekula stabilizatora koje okružuju čestice. Obično je potrebno zagrijavanje na visokoj temperaturi (300 °C i više) kako bi izgorjele sve organske komponente, a vrlo rijetko se dobivaju vodljivi uzorci pri temperaturama nižim od 150 °C. Sinteriranje MC-a može se postići plamenom potpomognutim kemijskim taloženjem para (FACVD, engl. *flame assisted chemical vapor deposition*) ili premazivanjem supstrata na sobnoj temperaturi, nakon čega slijedi visokotemperaturno žarenje (ponekad u atmosferi redukcijskog sredstva).⁴

2.4.1.2. Fotonsko sinteriranje

Mehanizam fotonskog sinteriranja metalnih NP-a i MC-a sličan je onom toplinskog sinteriranja. Apsorpcija svjetlosti otisnutog metalnog sloja rezultira zagrijavanjem, a zatim

isparavanjem tekućine i sinteriranjem. Lokalno lasersko grijanje (npr. Ar-ionski laser, 488 i 514 nm) povoljno je zbog smanjenja zone zahvaćene toplinom i učinkovitijih, selektivnijih prijenosa energije te je zbog toga posebno važno za primjenu u izradi elektronike na plastičnoj podlozi. Osnovni koncept lokalnog laserskog sinteriranja prikazan je na Slici 4.⁴



Slika 4. Selektivno lasersko sinteriranje NP-a ink-jet tiskanih na polimernoj podlozi.⁴

2.4.1.3. Mikrovalno sinteriranje

Metali se mogu brzo sinterirati mikrovalnim zračenjem, ali zračenje ima vrlo malu dubinu prodiranja: dubina prodiranja pri 2,54 GHz za Ag, Au i Cu kreće se od 1,3 do 1,6 μm . Mikrovalno sinteriranje metala uspješno je samo ukoliko je dimenzija objekta okomita na ravninu incidencije istog poretka kao i dubina prodiranja. Budući da tiskani vodljivi tragovi tintnih ispisa ispunjavaju ovaj zahtjev, očekuje se da će ova tehnologija biti prilagođena industrijskoj proizvodnji. Mikrovalno sinteriranje MC-a još nije izvedeno.⁴

2.4.1.4. Sinteriranje plazmom

Ova vrsta sinteriranja primjenjuje se za oboje, metalne NP i MC. Sinteriranje se vrši izlaganjem tiskanih uzoraka niskotlačnoj Ar-plazmi i elektron-ciklotron rezonancijskoj plazmi (ECR, engl. *electron-cyclotron resonance*).⁴

2.4.1.5. Električno sinteriranje

U ovoj metodi sinteriranje se postiže primjenom napona preko tiskane strukture što uzrokuje strujni protok kroz strukturu te dovodi do lokalnog grijanja raspršivanjem energije. Glavne prednosti ove metode su kratko vrijeme sinteriranja (od mikrosekundi do desetaka sekundi) te smanjeno zagrijavanje podloge. Ova metoda sinteriranja može se primijeniti na MC tinte, ukoliko se kombinira s toplinskom obradom.⁴

2.4.1.6. Sinteriranje kemijskim sredstvima na sobnoj temperaturi

Nedavno je objavljen novi pristup za postizanje koalescencije i sinteriranja metalnih NP-a na sobnoj temperaturi. Otkriveno je da metalne NP prolaze spontani proces koalescencije kada dođu u dodir s suprotno nabijenim polielektrolitima koji omogućuju postizanje visokih vodljivosti čak i pri sobnoj temperaturi. To omogućuje stvaranje vodljivih uzoraka na toplinski osjetljivim plastičnim podlogama i papirima. Otkriveno je da kada se pozitivno nabijeni polielektrolit (npr. poli(diildimetilamonijev klorid), PDAC) doda disperziji negativno nabijenih srebrnih NP-a, on uzrokuje smanjenje zeta potencijala što rezultira poticanjem koalescencije nanočestica na točki nultog naboja.⁴

2.5. ODREĐIVANJE OTPORNOSTI

Električna otpornost je ključno fizikalno svojstvo svih materijala. Električna otpornost materijala je broj koji opisuje koliko se taj materijal opire prolasku struje, a mjeri se u jedinicama ohmmeta (Ωm). Ukoliko struja kroz materijal struji neometano, taj materijal ima malu otpornost. Ako struja ima velike poteškoće prilikom prolaska kroz materijal, taj materijal ima veliku otpornost. Električna otpornost prikazuje se grčkim slovom ρ . Električnu vodljivost predstavlja grčko slovo σ , a definira se kao inverzna otpornost. To znači da je visoka otpornost jednaka niskoj vodljivosti, a niska otpornost ista kao i visoka provodljivost.²⁵

$$\sigma \equiv \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Specifična električna otpornost ili otpornost krute tvari predstavlja jedno od najvažnijih fizičkih svojstava čije su vrijednosti u rasponu od 10^{-8} do 10^{16} Ωcm . Na temelju vrijednosti za električnu otpornost tvari se klasificiraju kao metali, poluvodiči i izolatori.⁵

Električna otpornost materijala, za razliku od otpora, je intrinzično fizičko svojstvo, neovisno o veličini ili obliku uzorka. Otpor, R ovisi o veličini i obliku uzorka. Otpornost materijala može se jako razlikovati pri različitim temperaturama. Otpornost metala obično se povećava zajedno s temperaturom, dok se otpornost poluvodiča obično smanjuje povećanjem temperature. Otpornost materijala također ovisi o primijenjenom magnetskom polju.²⁵

Izuzetno važan aspekt mjerenja električne otpornosti jest odabiranje prikladne metode, a ovisi i o prirodi materijala koji se proučava. Također, u obzir treba uzeti raspon otpornosti, temperaturni raspon, protok struje i druge parametre mjerenja.²⁶

Predloženi su različiti modeli i metode za mjerenje električne otpornosti. Čimbenici koji utječu na prikladnost različitih metoda i preciznost koju je moguće postići uključuju otpornost kontakata i oblik uzorka. Oblik uzorka može predstavljati jedan kristal, tanki film, praškasti pelet ili mali kristalit. Od razvijenih metoda mogu se koristiti metoda dvije točke za uzorke veće otpornosti i metoda četiri točke za uzorke niske otpornosti i jednolančane kristale. Tehnike mjerenja koje su predložili Montgomery, van der Pauw i Smith koriste se za pelete i glomazne uzorke.²⁶

Metode s dvije i četiri točke su najpopularnije metode za mjerenje otpornosti zbog sposobnosti minimiziranja parazitskih učinaka otpornosti kontakata.⁶

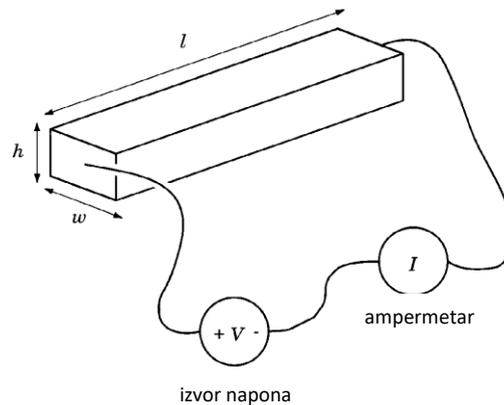
Tijekom eksperimenta za mjerenje otpornosti na sobnoj temperaturi ili s niskom temperaturnom promjenom postoje brojne mjere opreza koje se trebaju uzeti u obzir za dobivanje dobrih i točnih rezultata. Poštivanje mjera opreza može uštedjeti puno vremena potrošenog na mjerenja radi lomljenja uzoraka, neuravnoteženja temperature, promjene dimenzija ili količine uzorka, Jouleovog zagrijavanja ili prekidanja električnog spoja itd. Svi ti problemi mogu biti eliminirani ukoliko se posveti pozornost važnim čimbenicima. Ti čimbenici, koji su isključivo ovisni o vrsti studije ili mjerenja, prirodi uzorka i ograničenjima eksperimentalne opreme su:

- i. priprema uzoraka
- ii. prilagodba odgovarajuće metode mjerenja prema obliku i prirodi uzorka
- iii. prikladno postavljanje uzorka
- iv. kontrola temperature uzorka
- v. električni kontakti s uzorkom
- vi. prikladna vrijednost ulazne struje ili signala
- vii. procjena homogenosti.²⁶

2.5.1. Mjerenje otpornosti u 2 točke

U metodi dvije točke, dvije naponske sonde su na fiksnoj udaljenosti i pomiču se duž površine materijala. Struja se šalje kroz jednu sondu i izlazi kroz drugu. Napon između dvije sonde se mjeri bilo potenciometrom ili voltmetrom. Kombiniranjem napona i struje u dvije površinske sonde moguće je izračunati otpornost na površini materijala između dvije sonde.⁶ Metoda je prikladna za uzorke koje karakterizira visoka otpornost.²⁶

Otpornost materijala može se izračunati pomoću izmjerenog otpora i fizičkih dimenzija samog materijala. Za mjerenje se materijal izrezuje u obliku kvadra duljine l , visine h i širine w (Slika 5.). Bakrene žice pričvršćene su na oba kraja uzorka. Metoda se naziva tehnikom s dvije točke budući da su žice spojene na materijal u dvije točke. Izvor napona primjenjuje napon V preko uzorka, uzrokujući da struja I prođe kroz uzorak. Količina struje I koja teče kroz materijal mjeri se ampermetrom koji je povezan u seriju sa uzorkom i izvorom napona. Pad napona na ampermetru trebao bi biti zanemariv.²⁵



Slika 5. Prikaz mjerenja otpora uzorka u obliku kvadra metodom s dvije točke.²⁵

Otpor uzorka dan je izrazom:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

gdje je R otpor u Ω , V napon u voltima te I struja u amperima.

U tom slučaju otpornost materijala dana je izrazom:

$$\rho \equiv \frac{Rwh}{l} \quad (3)$$

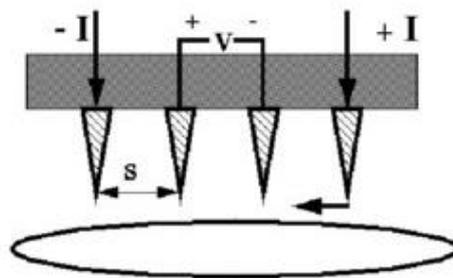
gdje je ρ otpornost izražena u Ωm , R otpor u Ω , a w , h i l izmjerene fizikalne dimenzije uzorka izražene u metrima.²⁵

U praksi, mjerenje otpornosti s tehnikom u dvije točke često nije pouzdano. Obično postoji neki otpor između kontaktnih sondi i materijala ili samog mjernog uređaja. Ti dodatni otpori čine otpornost materijala višom. Drugi potencijalni problem je modulacija otpora uzorka zbog primijenjene struje koja se javlja pri testiranju poluvodičkih materijala. Tehnika mjerenja u četiri točke nadilazi mnoge od tih problema.²⁵

2.5.2. Mjerenje otpornosti u 4 točke

Metoda mjerenja u 4 točke pokazala se prikladnim alatom za mjerenje otpornosti male veličine uzorka (reda veličine mm). Ova se metoda primjenjuje kada je udaljenost između sonde mala u usporedbi s manjom dimenzijom uzorka i pod uvjetom da nijedna sonda nije preblizu rubu uzorka.²⁶ To je jednostavan način za mjerenje otpornosti poluvodičkog materijala, kako na uzorcima od krutog metala, tako i na uzorcima u obliku tankog filma. Također se može koristiti za provjeru izolacijskih materijala koji su nanoseni na vodljivoj podlozi.²⁷

Standardni sustav za mjerenje u četiri točke sadrži četiri elektrode, odnosno sonde bilo od volframa (W), volframovog karbida (WC) ili osmija (Os). Ove elektrode tipično imaju promjer od 0,4 mm i odvojene su udaljenostima od 1-1,5 mm. Svaka od elektroda povezana je s oprugom na drugom kraju kako bi se spriječilo oštećenje na uzorku tijekom mjerenja. Shematski crtež sustava prikazan je na Slici 6.²⁷



Slika 6. Shematski prikaz sustava za mjerenje u 4 točke.²⁷

Izvor istosmjernog napajanja visokog unutarnjeg otpora šalje struju kroz dvije vanjske elektrode. Voltmetar, također visokog unutarnjeg otpora, mjeri pad potencijala između dviju unutarnjih elektroda, što daje otpornost na uzorku. Razlog zašto se koriste četiri elektrode je da se smanji pogreška u mjerenjima zbog otpora u kontaktima. Kada se koristi jednostavniji sustav s mjerenjem u dvije točke, mjerena otpornost bit će suma otpornosti u nanesenom metalnom filmu uvećana za otpornost na kontaktnoj točki između uzorka, odnosno filma i elektrode. Ukoliko je otpornost između uzorka i elektrode mala, s obzirom na otpornost uzorka, taj se efekt može zanemariti, ali ako je velika, to će znatno utjecati na rezultate. Iz tog razloga toga koristi se metoda mjerenja u četiri točke.²⁷

Izraz za otpornost ρ materijala jednak je izrazu (3) za otpornost dobivenu metodom mjerenja u dvije točke:

$$\rho \equiv \frac{Rwh}{l} \quad (3)$$

gdje je ρ otpornost izražena u Ωm , R otpor u Ω , a w , h i l izmjerene fizikalne dimenzije uzorka izražene u metrima.³

Većina površinskih mjerenja otpornosti provode se na poluvodičkim pločicama ili tankim filmovima na podlozi male površine. Budući da se mjerenja vrše na površinama s ograničenom veličinom, potrebno je koristiti korekcijske faktore na temelju geometrije uzorka. Faktor korekcije ovisi o debljini uzorka, rubnim efektima, efektima debljine i mjestu sonde na uzorku. Provedene su mnoge studije o faktorima korekcije te su predložene tablice koje prikazuju potrebne prilagodbe. Ostala razmatranja koja treba uzeti u obzir za točna mjerenja u četiri točke su razmak sonda i temperaturni efekti. Male razlike u razmaku elektroda mogu uzrokovati da se vrijednosti otpornosti mijenjaju na površini uzorka. Potrebna je vrlo kvalitetna izrada mjerne glave za mjerenje u četiri točke kako bi se postigle ponovljive i pouzdane vrijednosti otpornosti. Kod mjerenja uzoraka s niskim otpornostima potrebne su velike struje u strujnim sondama kako bi se dobila dobra očitavanja napona.⁶

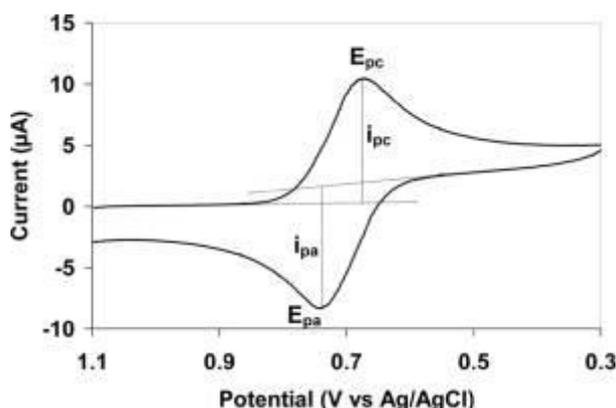
2.6. VOLTAMETRIJA

Voltometrija predstavlja skup elektroanalitičkih tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka kod kojih je signal pobude električni napon, a signal odziva električna struja. Voltometrijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji u kojoj se naponskim signalom pobuđuju referentna i radna elektroda, a mjeri se struja koja teče između radne elektrode i protuelektrode. Signal pobude funkcija je vremena, i to linearna, stupnjevita, kvadratna ili pulsna, a neke vrste voltometrije koriste i superponirani izmjenični signal (AC-voltometrija). Potencijal se može mijenjati u jednom smjeru ili ciklički (ciklička voltometrija), u jednom ili više ciklusa. Strujni odgovor kao funkcija vremena (voltamogram) daje informaciju o koncentraciji analizirane tvari. Radna elektroda može biti stacionarna (viseća živina elektroda, staklasti ugljik, amalgamske ili metalne elektrode) ili nestacionarna (kapajuća živina elektroda). Osjetljivost voltometrije omogućuje mjerenje koncentracija od 10^{-9} do 10^{-12} mol / dm^3 . Osim u elektroanalitičke svrhe, voltometrijske tehnike rabe se u istraživanju mehanizama elektrokemijskih reakcija u otopini ili u čvrstoj fazi (u tankim ili debelim slojevima na elektrodama, u mikrokristalima i kompozitnim elektrodama izgrađenima od vodljiva

materijala. U oba slučaja, upotreba ultramikroelektroda omogućuje tzv. ultrabrznu voltametriju (brzina promjene potencijala i do nekoliko MV / s) kojom se voltametrijski prate događaji na elektrodi unutar vremenskih razdoblja reda veličine nanosekunda.²⁸

2.6.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je vrsta potenciodinamičkog elektrokemijskog mjerenja. U cikličkom voltametrijskom eksperimentu potencijal radne elektrode mijenja se linearno u nekom vremenskom intervalu. Za razliku od linearne voltametrije, pri cikličkoj voltametriji nakon što se dosegne zadani potencijal, potencijal radne elektrode se zakreće u suprotnom smjeru te se vraća na početni potencijal. Ovi ciklusi mogu se ponoviti onoliko puta koliko je potrebno. Struja na radnoj elektrodi prikazana je u odnosu na primijenjeni napon (tj. potencijal radne elektrode) kako bi se dobio ciklički voltamogram (Slika 7.). Ciklička voltametrija se općenito koristi za proučavanje elektrokemijskih svojstava analita u otopini ili za promatranje ponašanja molekula koje su adsorbirane na elektrodi.²⁹



Slika 7. Prikaz tipičnog cikličkog voltamograma.²⁹

Ciklička voltametrija postala je važna i naširoko korištena elektroanalitička tehnika. Često se koristi za proučavanje raznih redoks procesa, određivanje stabilnosti reakcijskih produkata, prisutnosti međuprodukata u redoks reakcijama, kinetiku prijenosa elektrona i reverzibilnost reakcije. CV se također može koristiti za određivanje difuzijskog koeficijenta analita te se može koristiti i kao identifikacijski alat. Osim toga, budući da je koncentracija proporcionalna struji u reverzibilnom Nernstovom sustavu, koncentracija nepoznate otopine može se odrediti snimanjem baždarne krivulje.²⁹

2.7. ELEKTRONSKI MIKROSKOP

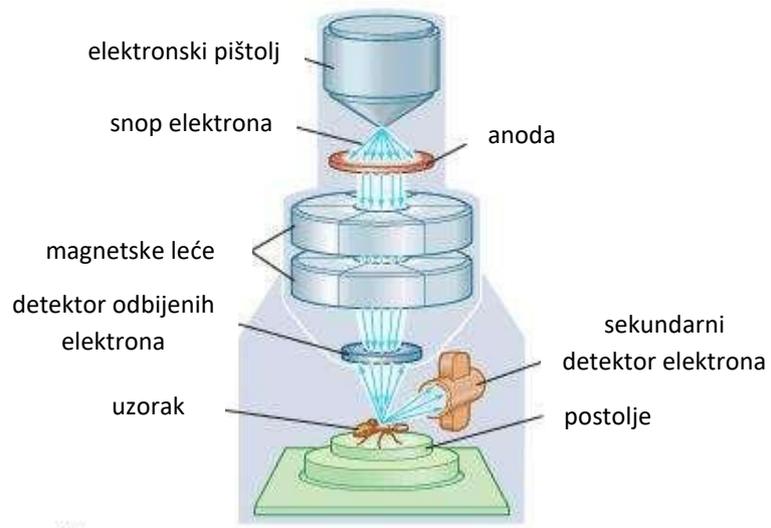
Elektronski mikroskop je uređaj kojim se, s pomoću uskog snopa elektrona, dobiva uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka, uz golemo povećanje. Primjena elektronskog mikroskopa vrlo je raznolika. Poznavanje strukture čvrstih tvari je vrlo važno za opisivanje njihovih svojstava. Nizom elektronskomikroskopskih snimaka moguće je pratiti pojedine faze različitih procesa, kao na primjer proces razvijanja u fotografiji te procesi katalize. Također se može istraživanjem strukture vlakana pratiti makroskopska svojstva tkiva, a mogućnost promatranja svijeta bakterija i virusa, makromolekula, stanica i mnogih pojedinosti strukture organizma proširuje područje istraživanja biologije i medicine.³⁰

Elektronske mikroskope nalazimo u dva osnovna oblika: transmisijski elektronski mikroskop (TEM, engl. *transmission electron microscope*) i skenirajući (rasterski) elektronski mikroskop (SEM, engl. *scanning electron microscope*). Transmisijski i skenirajući elektronski mikroskopi su slični po tome što oba primjenjuju zraku elektrona, no za stvaranje slike koriste posve različite mehanizme. Kao što samo ime govori, TEM sliku oblikuje pomoću elektrona koji se odašilju kroz preparat. SEM, pak, skenira površinu preparata te sliku oblikuje otkrivajući elektrone koji se odbijaju od vanjske površine preparata. Skenirajuća elektronska mikroskopija je napose neobična tehnika zbog dojma dubine koji se stječe promatranjem prikazanih bioloških struktura.³¹

Zbog niske prodorne snage elektrona uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki.³²

2.7.1. Skenirajući elektronski mikroskop

Skenirajući ili rasterski elektronski mikroskop (Slika 8.) služi za proučavanje reljefa površine uzoraka koji mogu biti i masivni, za elektrone nepropusni, a njime se može vrlo dobro oslikati trodimenzionalnost uzorka. Sustavom elektronskih kondenzorskih leća elektroni se fokusiraju (žarište) u vrlo uzak snop, koji se otklonskim elektronskim lećama usmjerava na površinu uzorka i tako je, točku po točku, pretražuje. Djelovanje snopa na površinu uzrokuje emisiju sekundarnih elektrona, koje je u emisijskom načinu rada moguće registrirati kao sliku na zaslonu katodne cijevi. S obzirom na način zapisivanja signala koji nastaju interakcijom elektronskoga snopa i površine razlikuju se refleksijski, apsorpcijski, transmisijski, rendgenski i katodoluminiscentni način rada.³²



Slika 8. Shematski prikaz SEM-a.³³

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U Tablici 1. dan je popis kemikalija koje su upotrebljavane prilikom izrade ovoga rada.

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija te njihovih proizvođača.

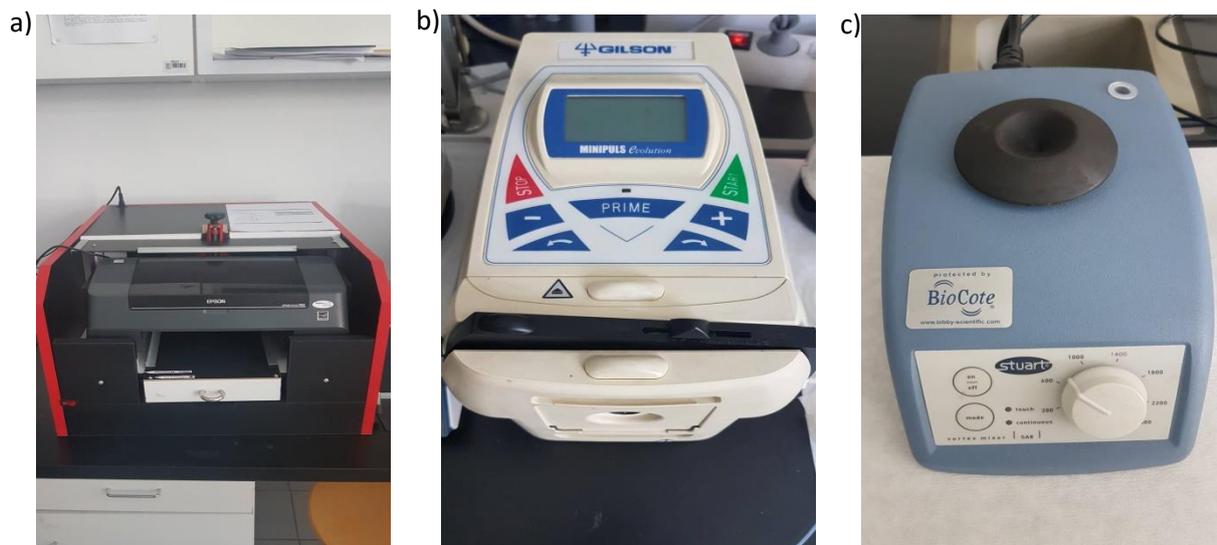
<u>Kemikalija</u>	<u>Proizvođač</u>	<u>Država proizvodnje</u>
NaNO ₃	Gram Mol	Hrvatska
AgNO ₃	VWR Chemicals	Belgija
NaOH	Gram Mol	Hrvatska
N ₂ H ₄ xH ₂ O	Sigma Aldrich	Njemačka
C ₂ H ₆ O ₂ , EG	Sigma Aldrich	Njemačka
C ₆ H ₈ O ₇ xH ₂ O	Gram Mol	Hrvatska
C ₄ H ₁₁ NO, 2-AMP	Sigma Aldrich	Njemačka
(C ₃ H ₄ O ₂) _n , PAA	Sigma Aldrich	Njemačka
C ₄ H ₅ NaO ₂ xH ₂ O, PMA-Na sol	Sigma Aldrich	Njemačka

Sve su kemikalije *p.a.* (lat. *pro analysi*), odnosno analitičkog stupnja čistoće te su korištene kako su dobivene. Otopine su pripravljene demineraliziranom vodom dobivenom pomoću Milipore-MilliQ uređaja. Sva mjerenja i eksperimenti rađeni su pri sobnoj temperaturi od 23 °C.

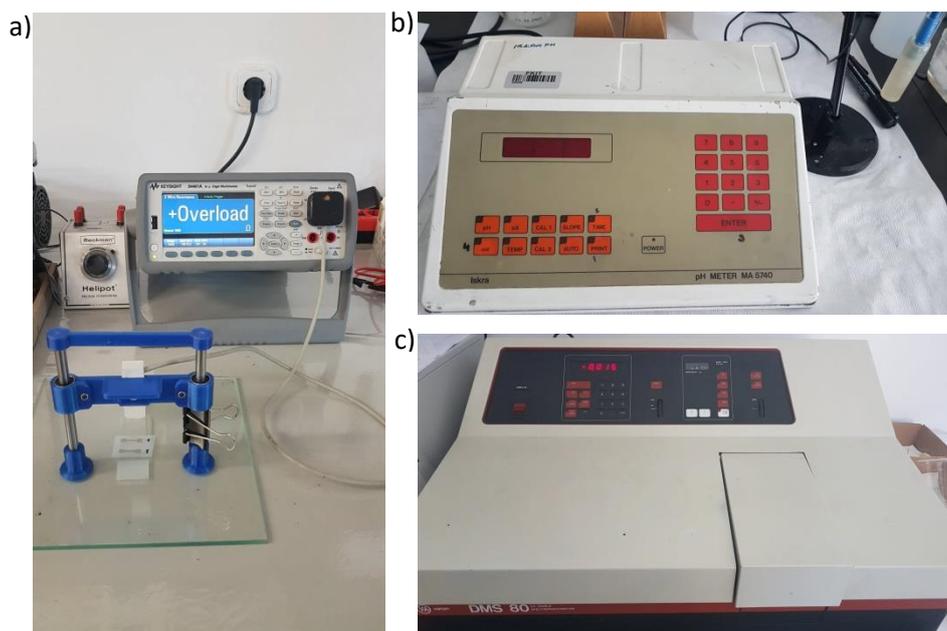
3.2. Instrumenti

Prilikom izrade ovoga rada korišteni su sljedeći uređaji, od kojih su neki prikazani na Slikama 9.-11.:

- polarograf/stripping voltametar model 264A (EG&G *Princeton Applied Research*) povezan pomoću ecodera (EDAQ, Australija) na osobno računalo
- ultrazvučna kupelj: Bandelin Sonorex, Njemačka
- digitalni voltmetar: pH METER MA 5740, Iskra, Slovenija
- printer: Epson Stylus D92, modificirani
- vaga: KERN, ALJ 120-4, Velika Britanija
- magnetska miješalica: Heidolph, Njemačka
- protočna pumpa: Minipuls Evolution, Gilson, Francuska
- vorteks miješalica: Vortex mixer SA8, Velika Britanija
- sušionik: Instrumentaria, Hrvatska
- spektrofotometar: DMS 80, Varian, SAD
- digitalni multimetar: 34461A Digital Multimeter, 6 ½ Digit, Truevolt DMM, Keysight, SAD
- skenirajući elektronski mikroskop: Bruker, Njemačka
- digitalni mikroskop: Dino-Lite Premier- AM7013MZT(R4), AnMo Electronics, Tajvan
- elektrokemijska ćelija s troelektrodnim sustavom:
 - referentna elektroda: Ag|AgCl|3M KCl||0,1M NaNO₃
 - radna elektroda: tiskana Ag elektroda (Ag-PAA, Ag-PMA)
 - protuelektroda: Pt elektroda, A = 2 cm²



Slika 9. Prikaz a) printera; b) protočne pumpe; te c) vorteks miješalice korištene pri izradi rada.



Slika 10. Prikaz a) multimetra; b) digitalnog voltmetra; te c) spektrofotometra korištenog tijekom izrade rada.



Slika 11. Prikaz a) potenciostata; b) troelektrodne ćelije korištene pri potenciostatskim mjerenjima.

3.3. Priprema Ag-NP tinte

3.3.1. Priprema tinte s PAA

Srebrov nitrat (3,9 g) otopljen je u vodi te je dodana 1,15 M otopina NaOH kako bi nastao srebrov oksid. Nakon taloženja gornji sloj je dekantiran te je talog opran deioniziranom vodom. U reakcijsku smjesu potom je dodan stabilizator, PAA. Dodavanjem hidrazina protočnom pumpom u reakcijsku smjesu došlo je do formiranja nanosrebra. Doseg reakcije, odnosno točka završetka sinteze praćena je cikličkom voltametrijom pri čemu su snimani voltamogrami neizreagirano srebrovog nitrata u elektrolitskoj ćeliji. Otopina hidrazina dodavana je do izostanka anodnog strujnog vala. Otopina nakon sinteze podijeljena je u dvije čaše te je u svaku dodana limunska kiselina za taloženje. Nakon taloženja, gornji sloj je dekantiran te je talog opran s 2 obroka deionizirane vode. Nakon pranja talog je ostavljen u sušioniku na 60 °C .

Nakon sušenja dobiveni talog (Slika 12.) smrvljen je u tarioniku, vagan te je određen stupanj iskorištenja. Za pripremu nanotinte dio dobivenog Ag-PAA ($w = 20\%$) otopljeno je u 20 % otopini etilen glikola (EG). Otopini je dodan pufer (2-AMP) kako bi se pH vrijednost održala stalnom i to na $\text{pH} = 10,5$. Homogenizacija je provedena u trajanju od 30 min u ultrazvučnoj kupelji. Tijek homogeniziranja praćen je snimanjem UV spektra u području od 350 do 700 nm. Tako pripravljena otopina homogenizirana je ukupno 3 h na ultrazvučnoj kupelji.



Slika 12. Prikaz dobivenog Ag-PAA taloga nakon sušenja.

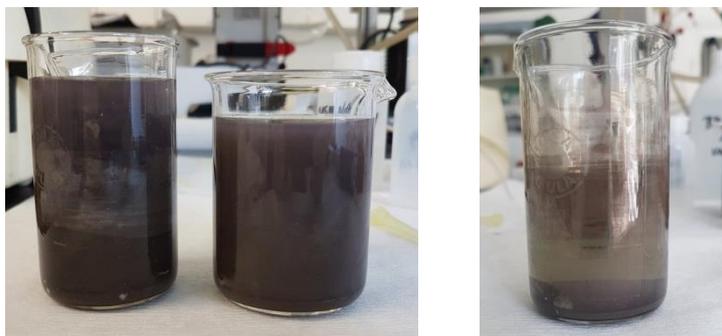
3.3.2. Priprema tinte s PMAA

Priprema nanotinte na bazi srebra s PMA-Na stabilizatorom priprevljena je istim postupkom kao što je prethodno opisano.

Na Slikama 13-15. prikazani su neki od koraka prilikom postupka sinteze.



Slika 13. Reakcijska smjesa AgNO_3 i NaOH .



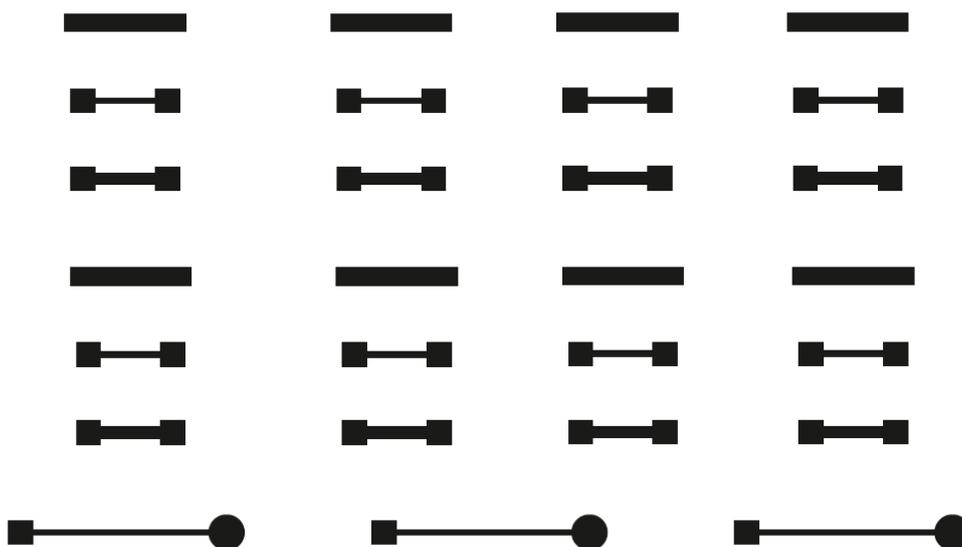
Slika 14. Prikaz taloženja nanosrebrnih čestica.



Slika 15. Talog Ag-PMA dobiven nakon sušenja.

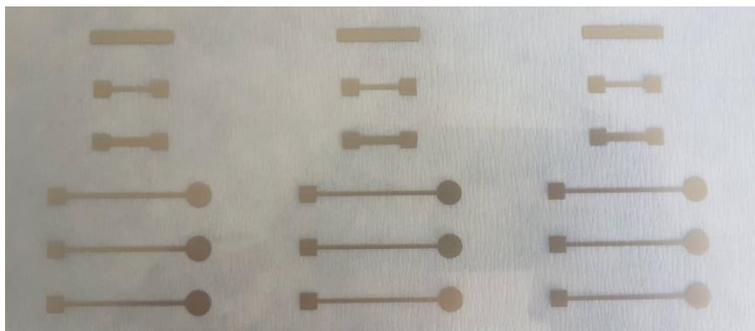
3.4. Ispisivanje Ag-NP elektroda

Sve elektrode tiskane su pomoću Epson Stylus D92 printera na kupovnoj prozirnoj ili neprozirnoj, polimernoj, fleksibilnoj podlozi proizvođača Methode Eletronics, (SAD). Sintetizirana Ag-PAA i Ag-PMA tinta punila se u patrone za crnu, crvenu, plavu te žutu boju. Elektrode kojima su određivani otpori ispisane su prema predlošku (uzorku) prikazanom na Slici 16.



Slika 16. Uzorak za ispis nanosrebrnih elektroda.

Sve elektrode nakon ispisa (Slika 17.) sinterirane su u sušioniku u trajanju od 20 min pri temperaturama u rasponu od 60 do 140 °C ili na 120°C u različitim trajanjima, od 30 do 180 min. Sinteriranim elektrodama određeni su otpori pomoću digitalnog multimetra mjerenjem u dvije i četiri točke. Presjek pravokutnih elektroda radio se pomoću skalpela te je određena debljina srebrnog sloja primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Digitalnim mikroskopom provjeravana je kvaliteta otisnutih srebrnih linija.



Slika 17. Prikaz otisnutih nanosrebrnih elektroda na fleksibilnoj podlozi.

3.5. Elektrokemijsko određivanje debljine

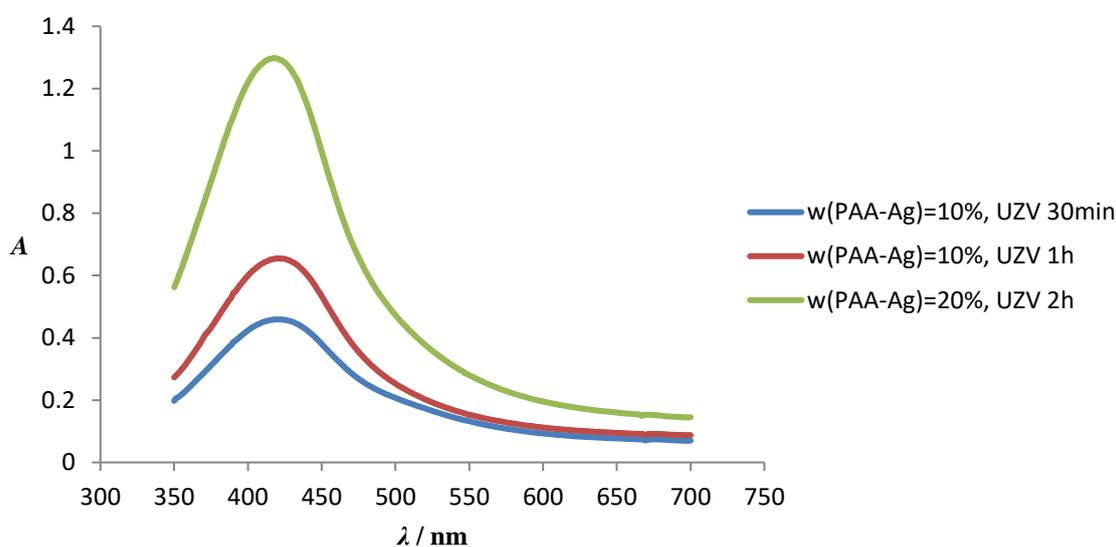
Otisnutim elektrodama nakon sinteriranja elektrokemijski (voltametrijski) su određivane debljine sloja. Troelektrodni sustav sastojao se od Ag|AgCl|3M KCl referentne elektrode, platinske žice kao protuelektrode te nanosrebrom ispisanih Ag-PAA i Ag-PMA elektroda koje su imale ulogu radnih elektroda. Kao elektrolit koristio se 0,1 M NaNO₃, a radni potencijal iznosio je 0,60 V.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ag-PAA ELEKTRODE

Nakon sinteze masa dobivenih Ag-PAA nanočestica iznosila je 2,4808 g uz iskorištenje od 99,23 %. Maseni udio Ag-NP iznosio je 2,79 %.

Prilikom formulacije homogeniziranost tinte nakon ultrazvučne kupelji pratila se spektrofotometrijski. Svi uzorci su snimani pri razrjeđenju 10000 puta. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 18.



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za različito vrijeme homogenizacije i udio srebra prilikom formulacije Ag-PAA tinte.

Iz Slike 18., na temelju širokog vala uočava se da 30 min homogeniziranja na ultrazvučnoj kupelji nije dovoljno za homogenizaciju uzorka. Nakon 2 h na UZV kupelji apsorbancijska krivulja je uska što znači da su relativno svi aglomerati razbijeni, odnosno da je uzorak dovoljno homogeniziran. λ_{\max} iznosila je ~ 418 nm uz $A_{\max} \sim 1,3$.

Nakon ispisa, elektrode su sinterirane u sušioniku u dvije faze. U prvoj fazi elektrode su sinterirane 20 min na temperaturama u rasponu od 20 do 140 °C. U drugoj fazi elektrode su sinterirane na temperaturi od 120 °C u vremenskom rasponu od 30 do 180 min. Sve otpornosti računane su prema izrazu (3).

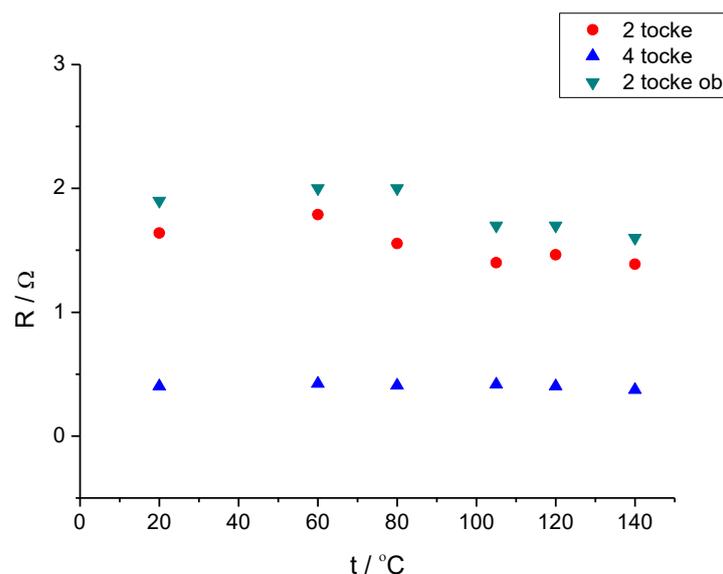
4.1.1. Sinteriranje pri različitim temperaturama

Sinteriranim elektrodama određivan je otpor mjerenjima u dvije i četiri točke te običnim digitalnim ohmmetrom. Određene su srednja, minimalna i maksimalna debljina vodljivog sloja te standardna devijacija. Na temelju izmjerenih vrijednosti izračunate su odgovarajuće otpornosti. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti prikazane su u Tablicama 2-5. za elektrode širine 1 mm te elektrode širine 2 mm.

Tablica 2. Mjerene vrijednosti otpora i debljine sloja za elektrodu dobivenu otiskivanjem vodljive nano-tinte ($w(\text{Ag-PAA})=20\%$); širina elektrode 1 mm. Elektrode su sinterirane 20 min.

$t / ^\circ\text{C}$	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	R / Ω 2 točke ob	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
20	1,64	0,40	1,9	9436,1	8287,5	10434,2	762,9
60	1,79	0,42	2,0	885,4	798,3	931,5	61,6
80	1,56	0,41	2,0	694,2	642,3	760,3	47,7
105	1,40	0,42	1,7	869,1	829,2	891,0	28,3
120	1,46	0,40	1,7	897,3	819,6	999,0	92,1
140	1,39	0,37	1,6	921,8	694,9	1095,1	172,4

Iz Tablice 2. uočava se da su najmanje vrijednosti svih otpora izmjerene na uzorku koji je sinteriran na 140 °C dok je najmanja debljina sloja izmjerena na elektrodi koja je sinterirana pri 80 °C. Vrijednosti otpora grafički su prikazane na Slici 19.



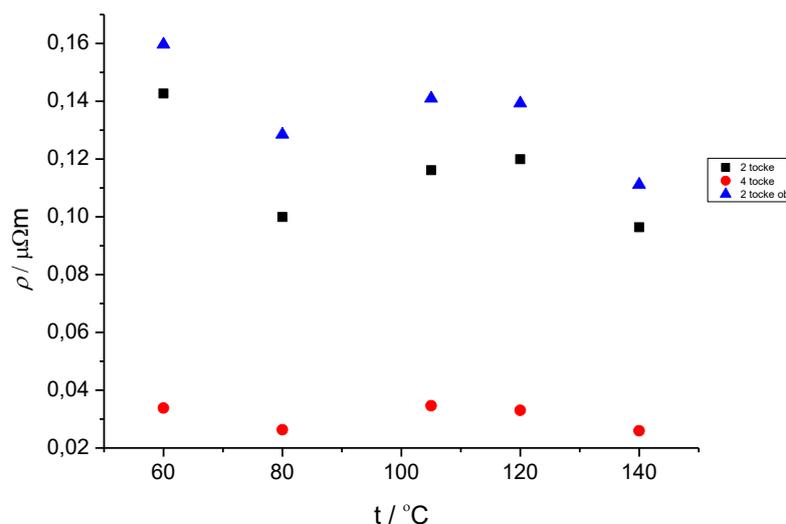
Slika 19. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 1 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, o temperaturi sinteriranja.

Iz Slike 19. vidljivo je da su najveće vrijednosti otpora izmjerene u dvije točke običnim digitalnim ohmmetrom, a najniže u četiri točke digitalnim multimetrom. Iz grafičkog prikaza uočava se da vrijednosti otpora imaju blagi pad s porastom temperature sinteriranja.

Tablica 3. Izračunate otpornosti tiskanih srebrnih elektroda širine 1 mm dobivene na temelju podataka iz prethodne tablice. Za računanje su uzete vrijednosti minimalne debljine sloja.

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke ob
20	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$
60	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$1,60 \cdot 10^{-7}$
80	$9,99 \cdot 10^{-8}$	$2,63 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$
105	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$
120	$1,20 \cdot 10^{-7}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$
140	$9,64 \cdot 10^{-8}$	$2,59 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$

Analogno prethodnim rezultatima, iz Tablice 3. uočava se da su najniže vrijednosti otpornosti dobivene za nanosrebrnu elektrodu širine 1 mm sinteriranu 20 min na $140\text{ }^\circ\text{C}$. Ovisno o metodi mjerenja otpora, otpornosti variraju od $1,11 \cdot 10^{-7}$ do $2,59 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$. Kako idealna otpornost metalnog srebra iznosi $1,68 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$, tiskane elektrode širine 1 mm postigle su otpornost 1,5 puta veću od idealne otpornosti. Vrijednosti otpornosti grafički su prikazane na Slici 20.



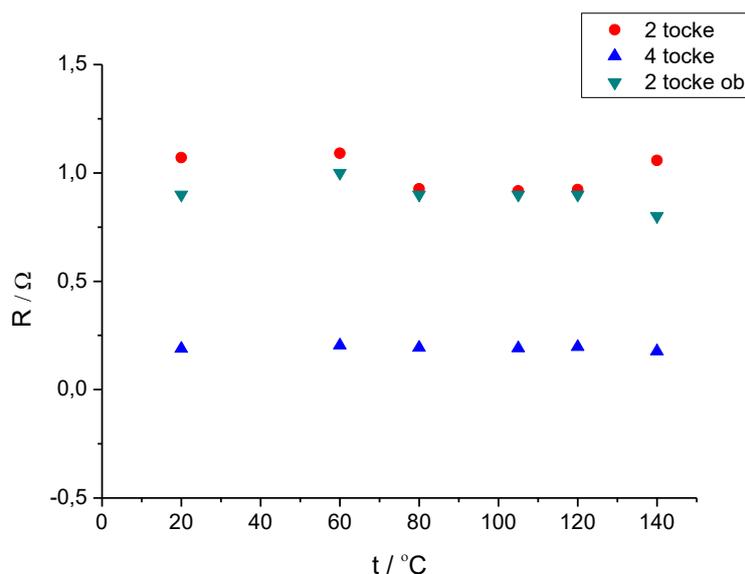
Slika 20. Usporedba ovisnosti otpornosti o temperaturi sinteriranja za elektrodu dobivenu otiskivanjem nano-srebrne vodljive tinte, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, širine 1 mm na fleksibilnoj podlozi.

Na Slici 20. uočava se da su najmanje vrijednosti otpornosti izračunate na temelju otpora izmjerenih u četiri točke. Podaci pokazuju blagi pad, odnosno smanjenje otpornosti s porastom temperature sinteriranja, a najveći pad očitava se između temperature 20 i 60 °C.

Tablica 4. Mjerene vrijednosti otpora i debljine za otisnutu srebrnu elektrodu širine 2 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$. Elektrode su sinterirane 20 min.

$t / ^\circ\text{C}$	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	R / Ω 2 točke ob	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
20	1,07	0,19	0,9	9436,1	8287,5	10434,2	762,9
60	1,09	0,20	1,0	885,4	798,3	931,5	61,6
80	0,93	0,19	0,9	694,2	642,3	760,3	47,7
105	0,92	0,19	0,9	869,1	829,2	891,0	28,3
120	0,92	0,20	0,9	897,3	819,6	999,0	92,1
140	1,06	0,18	0,8	921,8	694,9	1095,1	172,4

Iz Tablice 4. vidljivo je da su najniže vrijednosti otpora ponovno izmjerene za elektrodu širine 2 mm sinteriranu na 140 °C, osim za otpore izmjerene u dvije točke digitalnim multimetrom čije su najniže vrijednosti izmjerene na elektrodi sinteriranoj na 105 °C. Najmanje debljine sloja izmjerene su na elektrodi koja je sinterirana na 80 °C. Rezultati su prikazani grafički na Slici 21.



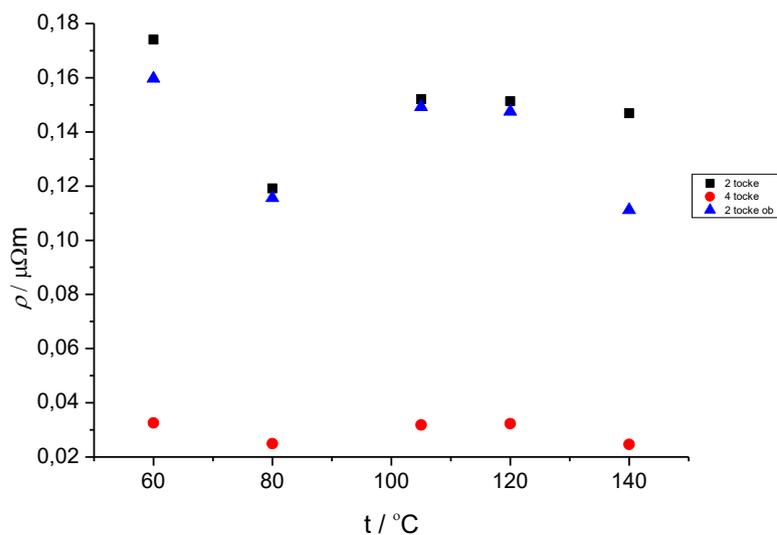
Slika 21. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 2 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, na fleksibilnoj podlozi o temperaturi sinteriranja.

Na Slici 21. uočava se da su najmanje vrijednosti otpora izmjerene metodom u četiri točke. U odnosu na elektrode širine 1 mm tiskane s Ag-PAA tintom, elektrode širine 2 mm tiskane s istom tintom pokazale su manje otpore za sve metode mjerenja.

Tablica 5. Vrijednosti otpornosti nanosrebrnih elektroda širine 2 mm izračunate na temelju podataka iz prethodne tablice. Izračunato prema vrijednostima minimalne debljine sloja.

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke ob
20	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$
60	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$3,26 \cdot 10^{-8}$	$1,60 \cdot 10^{-7}$
80	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$
105	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$
120	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
140	$1,47 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$

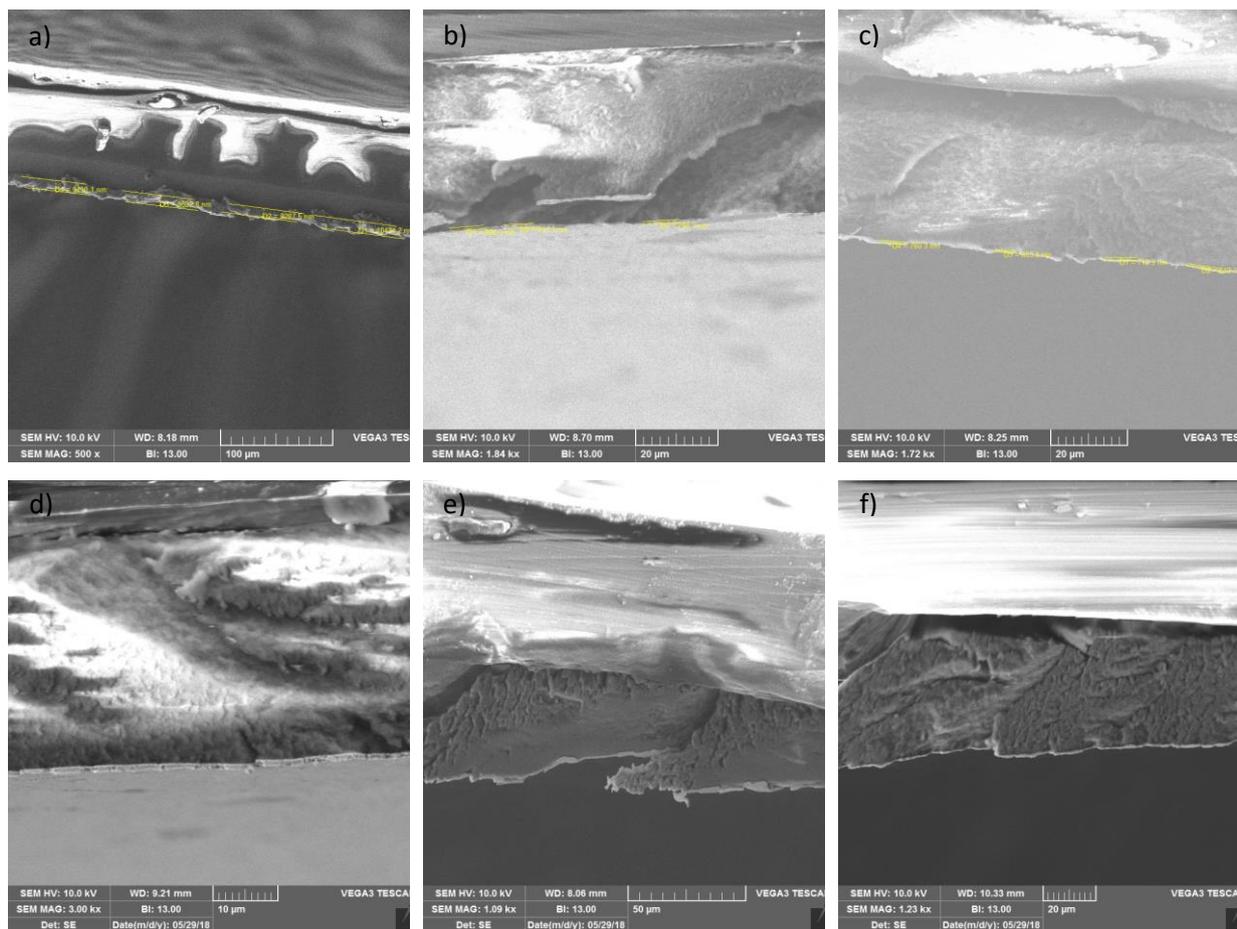
Na temelju Tablice 5. vidljivo je da su najniže vrijednosti otpornosti također dobivene za elektrodu širine 2 mm sinteriranjem na $140\text{ }^\circ\text{C}$, osim za otpornosti izračunate na temelju otpora izmjerenih u dvije točke digitalnim multimetrom koje su pokazale najniže vrijednosti za uzorak sinteriran na $80\text{ }^\circ\text{C}$. Postignute vrijednosti otpornosti kreću se od $1,11 \cdot 10^{-7}$ do $2,46 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$. Rezultati su prikazani grafički na Slici 22.



Slika 22. Usporedba ovisnosti otpornosti nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, širine 2 mm na fleksibilnoj podlozi o temperaturi sinteriranja u trajanju od 20 min.

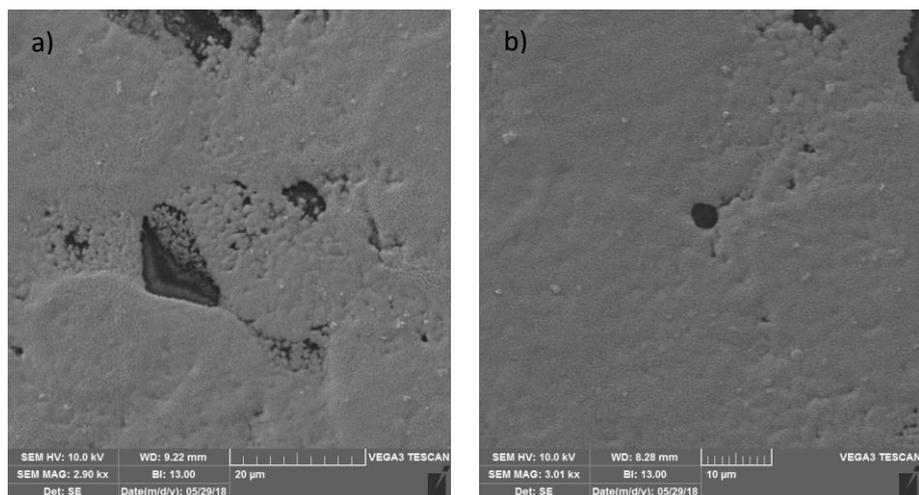
Iz Slike 22. vidljivo je da su najmanje vrijednosti otpornosti također izračunate na temelju otpora izmjerenih metodom četiri točke. Podaci pokazuju negativni trend, odnosno relativno smanjenje provodnosti s povećanjem temperature. Najveći pad otpornosti uočava se između uzoraka sinteriranih pri sobnoj temperaturi i sinteriranih na 60 °C.

SEM prikazi presjeka otisnutih nanosrebrnih elektroda snimanih s ciljem određivanja debljine sloja prikazani su na Slikama 23. i 24.



Slika 23. SEM prikaz presjeka otisnute nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, na fleksibilnoj prozirnoj podlozi. Sinterirano 20 min pri temperaturi: a) 20 °C; b) 60 °C; c) 80 °C; d) 105 °C; e) 120 °C; f) 140 °C.

Snimanjem presjeka nanosrebrnih elektroda širine 3 mm (Slika 23.) uočeno je da modificirani printer tintu nanosi relativno nehomogeno što rezultira različitim debljinama sloja duž istog uzorka. Također, uočava se da prilikom rezanja elektroda dolazi do značajnog oštećenja sloja te da pri višim temperaturama sinteriranja dolazi do deformacije fleksibilne podloge.



Slika 24. Morfologija površine srebrne elektrode na fleksibilnoj površini dobivena SEM-om za elektrodu sinteriranu 20 min na temperaturi od: a) 20 °C pri povećanju 2900 puta; b) 140 °C pri povećanju 3010 puta.

Površina nanosrebrne elektrode sinterirane pri 140 °C (Slika 24. b) pod skenirajućim elektronskim mikroskopom izgleda homogeniziranije i jednolikije, s manjom količinom praznina u odnosu na površinu elektrode koje je sinterirana pri sobnoj temperaturi (Slika 24. a) po čemu se može zaključiti da povećanjem temperature dolazi do bolje sinteriranosti metalnih čestica uslijed isparavanja vode, otapala i ostalih zagađivala.

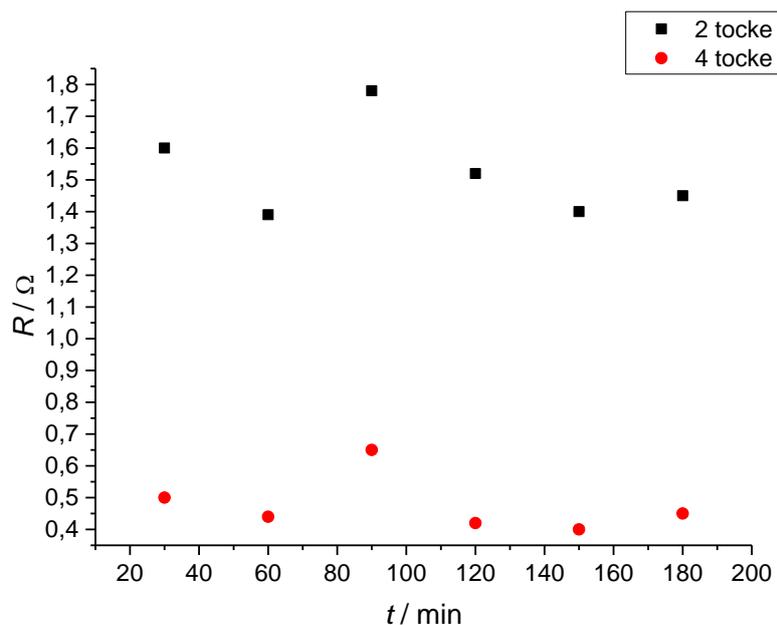
4.1.2. Sinteriranje pri različitim vremenima

U drugoj fazi, tiskane elektrode sinterirane su pri temperaturi od 120 °C u vremenskom rasponu od 30 do 180 min te im je izmjeren otpor digitalnim multimetrom u dvije i četiri točke. Mikroskopski su određene srenja, minimalna i maksimalna debljina srebrnog sloja na fleksibilnoj podlozi te je određeno standardno odstupanje. Na temelju izmjerenih vrijednosti izračunate su odgovarajuće otpornosti. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti prikazane su u Tablicama 6-9. za elektrode širine 1 i 2 mm.

Tablica 6. Mjerene vrijednosti otpora i debljine sloja za elektrodu dobivenu otiskivanjem vodljive nano-tinte ($w(\text{Ag-PAA})=20\%$); širina elektrode 1 mm. Elektrode su sinterirane na 120 °C.

t / min	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
30	1,60	0,50	602,05	466,7	722,0	81,0
60	1,39	0,44	575,35	497,5	742,5	100,9
90	1,78	0,65	624,26	423,8	929,3	178,8
120	1,52	0,42	516,03	449,1	657,9	66,0
150	1,40	0,40	764,63	582,8	995,8	159,4
180	1,45	0,45	729,08	507,2	854,8	128,2

Iz Tablice 6. vidljivo je da su najniže vrijednosti otpora izmjerene kod elektrode sinterirane 150 min dok su najniže debljine srebrnog sloja izmjerene na elektrodi sinteriranoj 120 min. Kod ovih elektroda nije mjeren otpor u dvije točke običnim ohmmetrom zbog relativne nepreciznosti uređaja uzrokovane niskim vrijednostima otpora uzoraka. Vrijednosti otpora grafički su prikazane na Slici 25.



Slika 25. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 1 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, o vremenu sinteriranja na $120\text{ }^\circ\text{C}$.

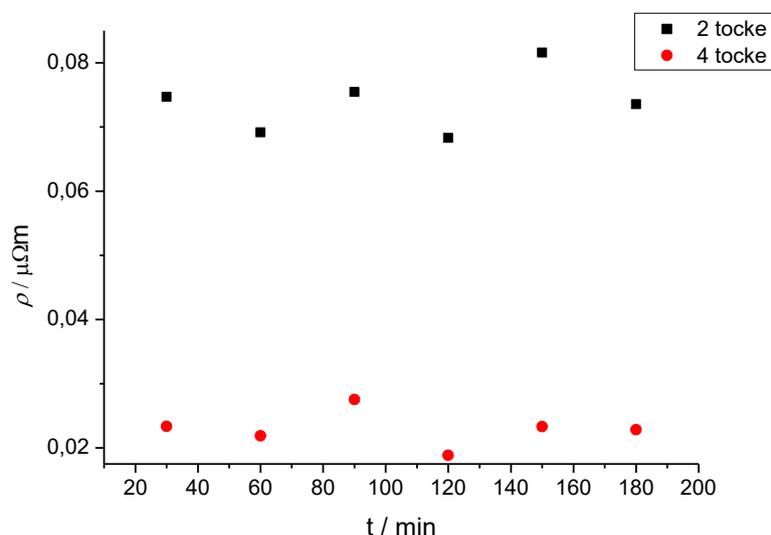
Usporedbom ovisnosti otpora elektrode (Slika 25.) uočava se da su metodom mjerenja otpora u četiri točke izmjerene vrijednosti oko dva puta manje od otpora izmjerenih u dvije točke. Kod prikazanih podataka nije vidljiva nikakva tendencija, odnosno rezultati ne pokazuju niti porast niti pad što bi značilo da su elektrode na $120\text{ }^\circ\text{C}$ jednako sinterirane i nakon 30 i nakon 180 min.

Tablica 7. Izračunate otpornosti tiskanih srebrnih elektroda širine 1 mm dobivene na temelju podataka iz prethodne tablice. Za računanje su uzete vrijednosti minimalne debljine sloja.

t / min	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
30	$7,47 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
60	$6,92 \cdot 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-8}$
90	$7,54 \cdot 10^{-8}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$
120	$6,83 \cdot 10^{-8}$	$1,89 \cdot 10^{-8}$
150	$8,16 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
180	$7,35 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$

Iz podataka danih u Tablici 7. vidljivo je da su sinteriranjem Ag-PAA elektroda na $120\text{ }^\circ\text{C}$ postignute vrijednosti otpornosti koje su dosta slične idealnoj otpornosti metalnog

srebra. Najniža otpornosti, $1,89 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, postignuta je sinteriranjem u trajanju od 120 min. Dobiveni rezultati grafički su prikazani na Slici 26.



Slika 26. Usporedba ovisnosti otpornosti o vremenu sinteriranja na 120 °C za elektrodu dobivenu otiskivanjem nano-srebrne vodljive tinte, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, širine 1 mm na fleksibilnoj podlozi.

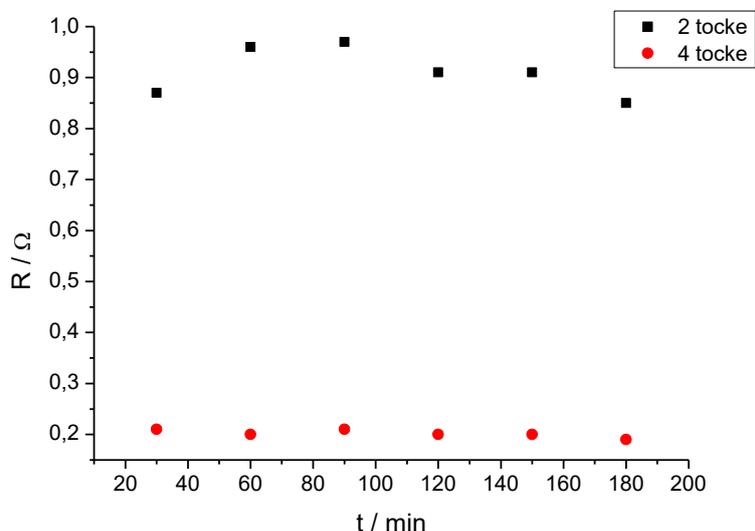
Iz grafičkog prikaza ovisnosti otpornosti o vremenu sinteriranja (Slika 26.) također je vidljivo da su otpornosti izračunate ne temelju otpora izmjerenih u dvije točke daleko veće od otpornosti izračunate na temelju otpora izmjerenih u četiri točke, budući da je mjerenje u četiri točke preciznije. Rezultati ponovno ne pokazuju niti padajući niti rastući trend.

Tablica 8. Mjerene vrijednosti otpora i debljine za otisnutu srebrnu elektrodu širine 2 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$. Elektrode su sinterirane na 120 °C.

t / min	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
30	0,87	0,21	602,05	466,7	722,0	81,0
60	0,96	0,20	575,35	497,5	742,5	100,9
90	0,97	0,21	624,26	423,8	929,3	178,8
120	0,91	0,20	516,03	449,1	657,9	66,0
150	0,91	0,20	764,63	582,8	995,8	159,4
180	0,85	0,19	729,08	507,2	854,8	128,2

Na temelju dobivenih rezultata otpora i debljina sloja (Tablica 8.) uočava se da su najmanji otpori izmjereni za elektrodu širine 2 mm sinteriranu 180 min, dok su najmanje

debljine sloja izmjerene kod elektrode sinterirane 120 min. Vrijednosti otpora grafički su prikazane na Slici 27.



Slika 27. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 2 mm, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, na fleksibilnoj podlozi o vremenu sinteriranja.

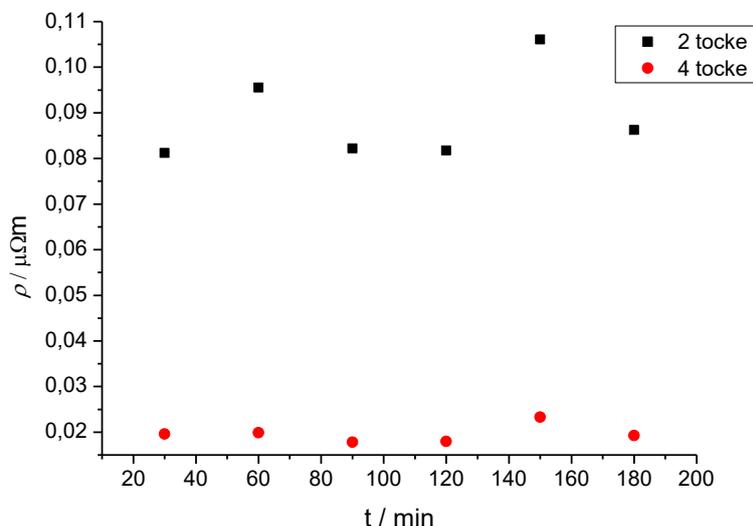
Iz grafičkog prikaza izmjerenih vrijednosti (Slika 27.) vidljivo je da su otpori izmjereni u četiri točke pokazali najmanje vrijednosti. Podaci prate lagani pad, odnosno negativni trend što znači da se s porastom vremena sinteriranja otpor relativno smanjivao.

Tablica 9. Vrijednosti otpornosti nanosrebrnih elektroda širine 2 mm izračunate na temelju podataka iz prethodne tablice. Izračunato prema vrijednostima minimalne debljine sloja.

t / min	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
30	$8,12 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
60	$9,55 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$
90	$8,22 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$
120	$8,17 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$
150	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
180	$8,62 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$

Na temelju izračunatih vrijednosti otpornosti (Tablica 9.) za elektrode širine 2 mm sinteriranih na $120\text{ }^\circ\text{C}$, uočava se da je najbolje sinteriranje postignuto nakon 90 min jer je postignuta najmanja vrijednost otpornosti od $1,78 \cdot 10^{-8}\text{ }\Omega\text{m}$ što je vrlo blizu idealnoj

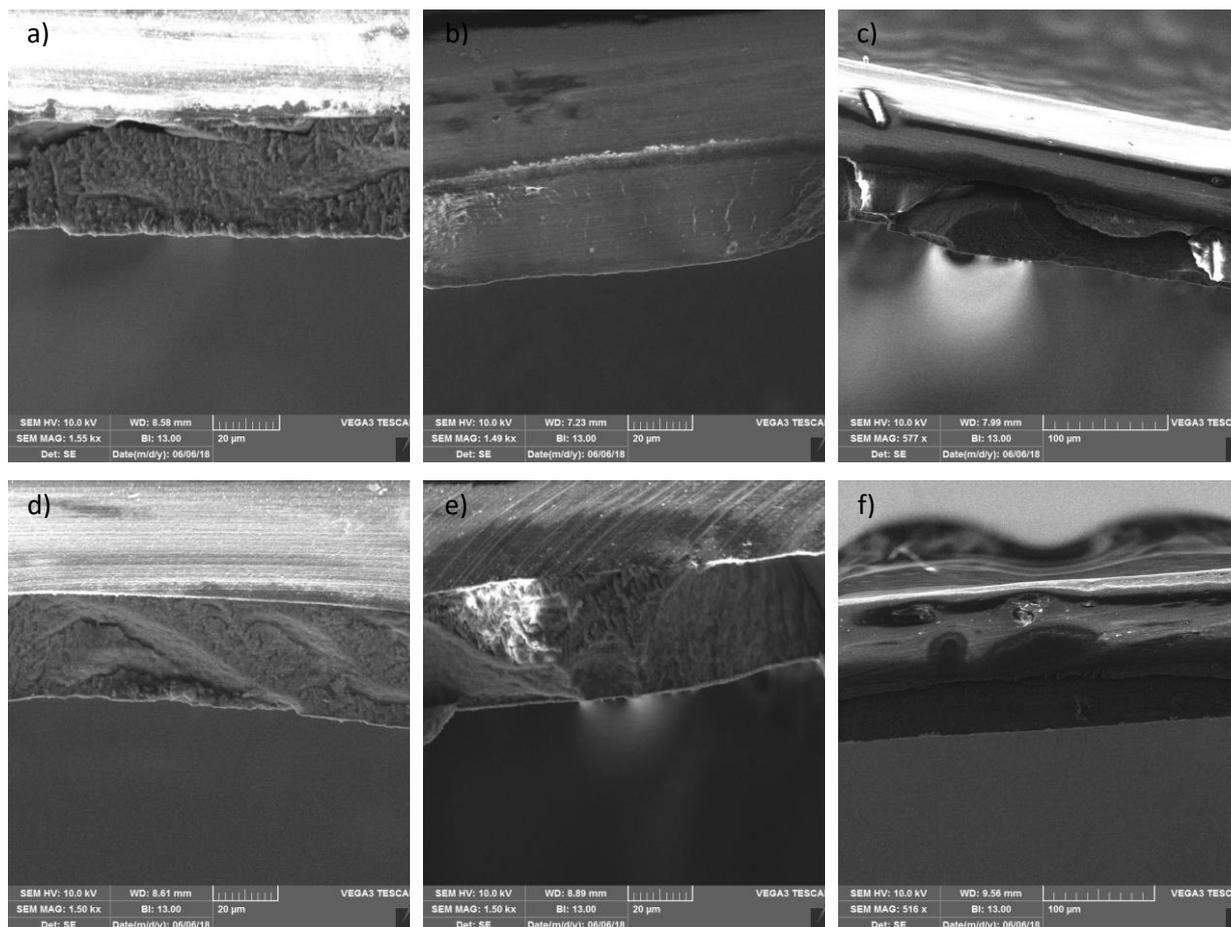
otpornosti metalnog srebra. U odnosu na elektrodu širine 1 mm, elektroda širine 2 mm pokazala je manje otpornosti. Dobivene vrijednosti grafički su prikazane na Slici 28.



Slika 28. Usporedba ovisnosti otpornosti nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, širine 2 mm na fleksibilnoj podlozi o vremenu sinteriranja na $120\text{ }^\circ\text{C}$.

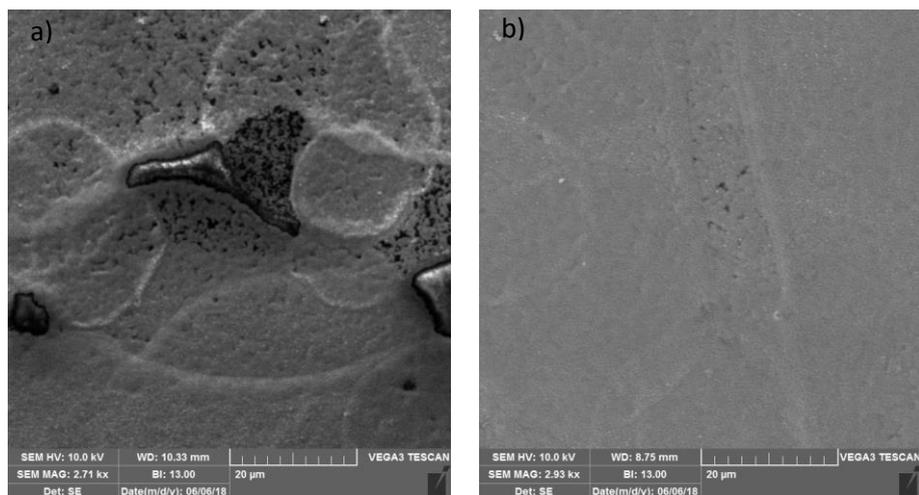
Iz grafičkog prikaza rezultata (Slika 28.) ponovno je vidljivo da su mjerenjem otpora u četiri točke postignute manje vrijednosti otpornosti. Također je vidljivo da rezultati, kao i kod elektrode širine 1 mm, ne prate nikakav rastući niti padajući trend što znači da je pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ učinak sinteriranja gotovo jednak nakon 30 min kao i nakon 180 min.

SEM mikroskopijom su snimani uzorci s ciljem određivanja debljine srebrnog sloja otisnutih elektroda. Presjeci elektroda širine 3 mm te morfologija površine prikazani su na Slikama 29. i 30.



Slika 29. SEM prikaz presjeka ispisane nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PAA})=20\%$, na fleksibilnoj prozirnoj podlozi. Sinterirano pri temperaturi $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od: a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min; d) 120 min; e) 150 min; f) 180 min.

Mikroskopskim određivanjem debljine sloja snimanjem presjeka otisnutih elektroda (Slika 28.) ponovno se uočava nehomogeno i neravnomjerno nanošenje tinte na fleksibilnu podlogu. Deformacije sloja prilikom rezanja elektrode kao i deformacije podloge zbog visoke temperature također su vidljive.



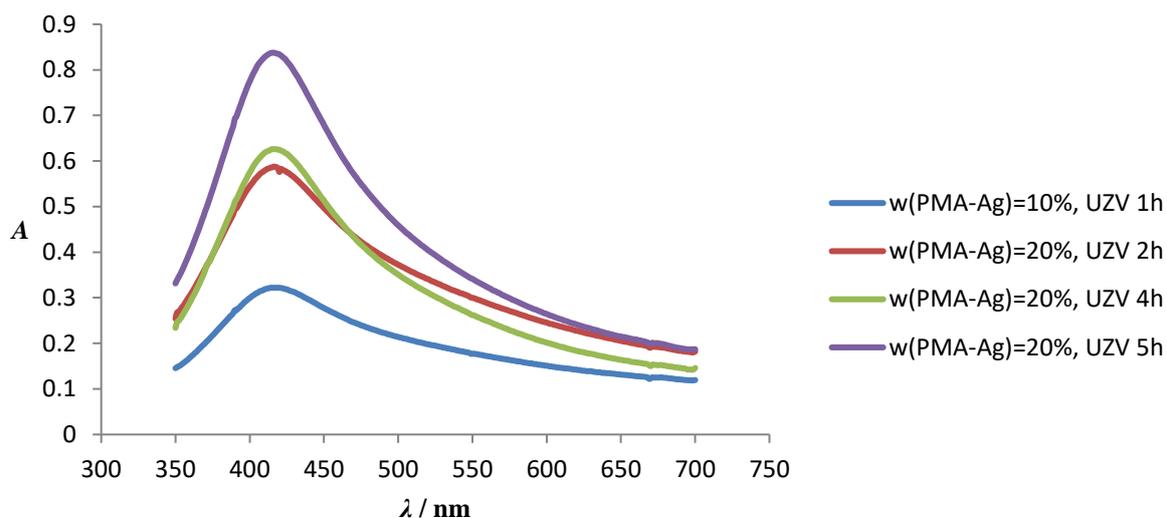
Slika 30. Morfologija površine srebrne elektrode na fleksibilnoj površini dobivena SEM-om za elektrodu sinteriranu pri temperaturi 120 °C u trajanju od: a) 30 min pri povećanju 2710 puta; b) 180 min pri povećanju 2930 puta.

Površina nanosrebrne elektrode sinterirane 180 min (Slika 30. b), u odnosu na površinu elektrode sinterirane 30 min (Slika 30. a) izgleda znatno homogenije i jednolikije. Površina elektrode nakon 30 min sinteriranja sadrži različite nakupine i aglomerate kao i rupe što uzrokuje različitu debljinu srebrnog sloja duž iste elektrode. Površina elektrode nakon 180 min pokazuje primjetno manji broj nakupina i rupa, dajući tako ravnomjernije raspoređen srebrni sloj. To znači da duže sinteriranje omogućava da nepotrebna zagađivala, poput vode i drugih otapala, ispare osiguravajući tako otisnutoj elektrodi bolje performanse.

4.2. Ag-PMA ELEKTRODE

Masa dobivenog Ag-PMA nakon sušenja iznosila je 4,8197 g uz iskorištenje od 87,63 %.

Tijekom formulacije tinte homogeniziranost nakon ultrazvučne kupelji provjeravala se spektrofotometrijski pri valnim duljinama u rasponu 350 do 700 nm i razrjeđenju 10000 puta. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 31.



Slika 31. Spektrofotometrijsko praćenje homogenizacije uzorka Ag-PMA u vremenu provedenom na ultrazvučnoj kupelji.

Na temelju Slike 30. vidljivo je da 1 h homogeniziranja na UZV kupelji nije dovoljno jer uzorak pokazuje široke i niske apsorbancajske pikove. Nakon 5 h homogeniziranja uzorak je pokazao visok i uzak apsorbancajski maksimum po čemu se zaključuje da je uzorak relativno dovoljno homogeniziran, odnosno da su razbijeni svi veći aglomerati čestica. Maksimalna apsorbanca iznosila je ~ 0,86 pri valnoj duljini ~ 425 nm. Pretpostavlja se da bi se dužim homogeniziranjem maksimalna vrijednost apsorbancaije pomakla prema većim vrijednostima. Usporedbom apsorbancajske krivulje Ag-PMA tinte s apsorbancajskom krivuljom Ag-PAA tinte (Slika 18.) vidljivo je da Ag-PMA pokazuje šire apsorbancajske maksimume.

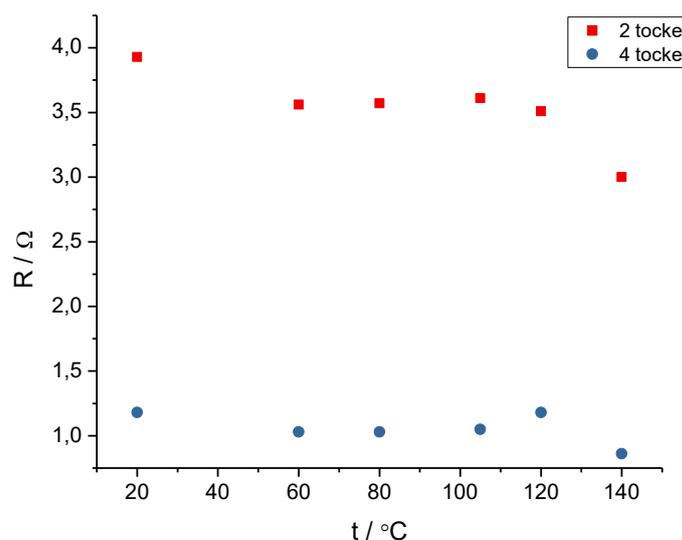
4.2.1. Sinteriranje pri različitim temperaturama

U prvoj fazi eksperimenta otisnute elektrode sinterirane su 20 min pri temperaturama u rasponu od 20 do 140 °C. Digitalnim multimetrom izmjeren im je otpor dok su srednja, minimalna i maksimalna debljina određene mikroskopski. Na temelju izmjerenih vrijednosti izračunate su otpornosti prema izrazu (3). Dobiveni rezultati prikazani su u Tablicama 10-13. za otisnute elektrode širine 1 i 2 mm.

Tablica 10. Mjerene vrijednosti otpora i debljine sloja za elektrodu dobivenu otiskivanjem vodljive nano-tinte ($w(\text{Ag-PMA})=20\%$); širina elektrode 1 mm. Elektrode su sinterirane 20 min.

$t / ^\circ\text{C}$	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
20	3,93	1,18	1222,62	1299	2307,5	337,3
60	3,56	1,03	667,46	454,2	910,1	169,4
80	3,57	1,03	414,00	315,3	525,9	69,3
105	3,61	1,05	373,15	322,1	565,9	81,0
120	3,51	1,18	408,78	328,7	493,1	73,3
140	3,00	0,86	420,90	322,2	536,4	97,0

Iz tablice s izmjerenim vrijednostima (Tablica 10.) vidljivo je da su najmanji otpori izmjereni na elektrodi koja je sinterirana na 140 °C što ukazuje na to da je ta elektroda najbolje sinterirana. Prosječno najmanje debljine sloja izmjerene su za elektrodu koja je sinterirana na 105 °C. Izmjereni otpori grafički su prikazani na Slici 32.



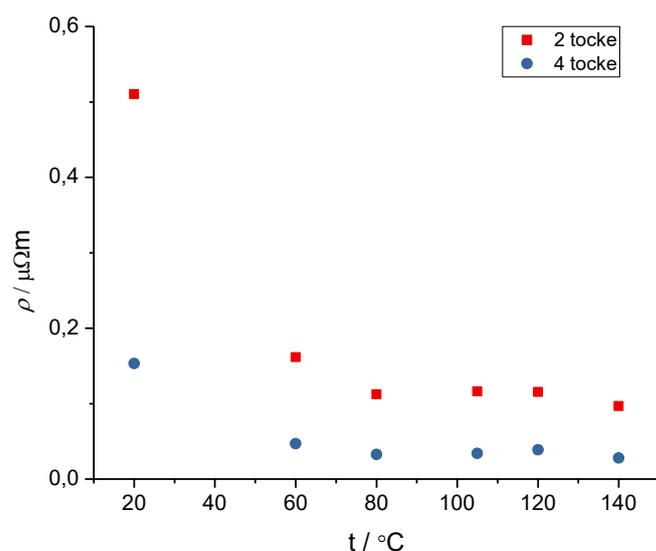
Slika 32. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 1 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, o temperaturi sinteriranja.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti otpora o temperaturi sinteriranja (Slika 32.) vidljivo je da otpori izmjereni u četiri točke pokazuju manje vrijednosti. Rezultati prate očiti padajući trend, odnosno smanjenje otpora povećanjem temperature sinteriranja.

Tablica 11. Izračunate otpornosti ispisanih srebrnih elektroda širine 1 mm dobivene na temelju podataka iz prethodne tablice. Za računanje su uzete vrijednosti minimalne debljine sloja.

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
20	$5,11 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-7}$
60	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$4,68 \cdot 10^{-8}$
80	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-8}$
105	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$
120	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$3,88 \cdot 10^{-8}$
140	$9,67 \cdot 10^{-8}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$

Iz izračunatih vrijednosti otpornosti (Tablica 11.) uočava se da su vrijednosti otpornosti najbližije idealnoj otpornosti metalnog srebra, analogno rezultatima iz Tablice 10., postignute kod elektrode sinterirane na $140\text{ }^\circ\text{C}$ u iznosu od $2,77 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$. Usporedbom s otpornošću Ag-PAA elektrode sinterirane pri istim uvjetima, Ag-PAA je pokazala nešto niže vrijednosti. Izračunate otpornosti grafički su prikazane na Slici 33.



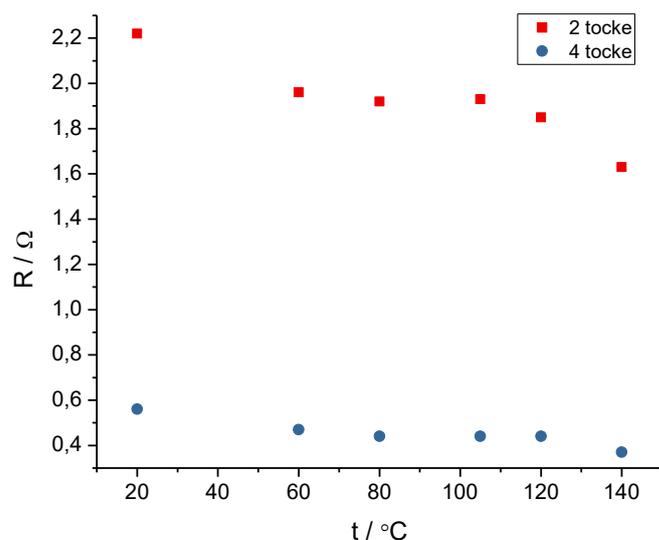
Slika 33. Usporedba ovisnosti otpornosti otisnute nano-srebrne elektrode, širine 1 mm na fleksibilnoj podlozi, o temperaturi sinteriranja.

Na Slici 33., gdje je prikazana ovisnost otpornosti o temperaturi sinteriranja, vidljiv je očiti negativan trend podataka što znači da povećanjem temperature sinteriranja dolazi do smanjenja otpornosti, odnosno poboljšanja karakteristika elektrode uslijed isparavanja otapala i drugih komponenti.

Tablica 12. Mjerene vrijednosti otpora i debljine za otisnutu srebrnu elektrodu širine 2 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$. Elektrode su sinterirane pri različitim temperaturama po 20 min.

$t / ^\circ\text{C}$	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
20	2,22	0,56	1222,62	1299	2307,5	337,3
60	1,96	0,47	667,46	454,2	910,1	169,4
80	1,92	0,44	414,00	315,3	525,9	69,3
105	1,93	0,44	373,15	322,1	565,9	81,0
120	1,85	0,44	408,78	328,7	493,1	73,3
140	1,63	0,37	420,90	322,2	536,4	97,0

Na temelju izmjerenih otpora elektrode širine 2 mm (Tablica 12.) vidljivo je da su najmanje vrijednosti ponovno izmjerene za elektrodu sinteriranu na 140 °C, dok su prosječno najmanje vrijednosti debljine srebrnog sloja, kao i za elektrodu širine 1 mm, izmjerene za elektrodu sinteriranu pri 105 °C. Izmjerene vrijednosti otpora grafički su prikazane na Slici 34.



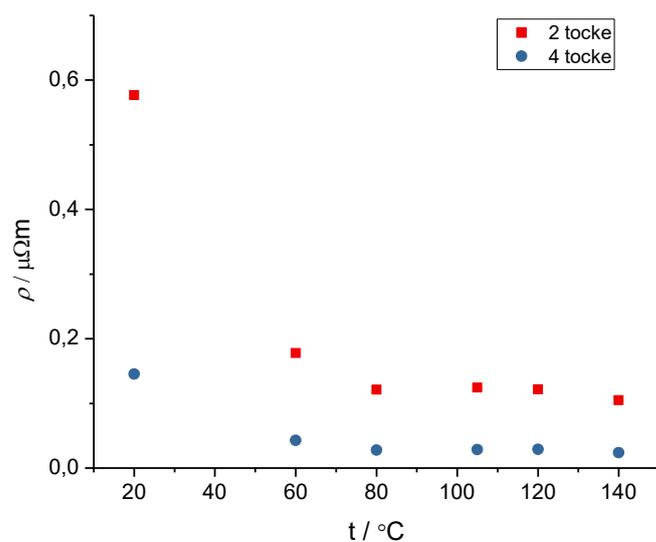
Slika 34. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 2 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, na fleksibilnoj podlozi o temperaturi sinteriranja.

Iz grafičkog prikaza otpora (Slika 34.) vidljivo je da su otpori izmjereni u četiri točke ponovno pokazali manje vrijednosti od otpora izmjerenih u dvije točke. Rezultati također prate negativan trend, odnosno smanjenje otpora povećanjem temperature sinteriranja.

Tablica 13. Vrijednosti otpornosti nanosrebrnih elektroda širine 2 mm izračunate na temelju podataka iz prethodne tablice. Izračunato prema vrijednostima minimalne debljine sloja.

$t / ^\circ\text{C}$	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
20	$5,77 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
60	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$4,27 \cdot 10^{-8}$
80	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$
105	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$2,83 \cdot 10^{-8}$
120	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$
140	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-8}$

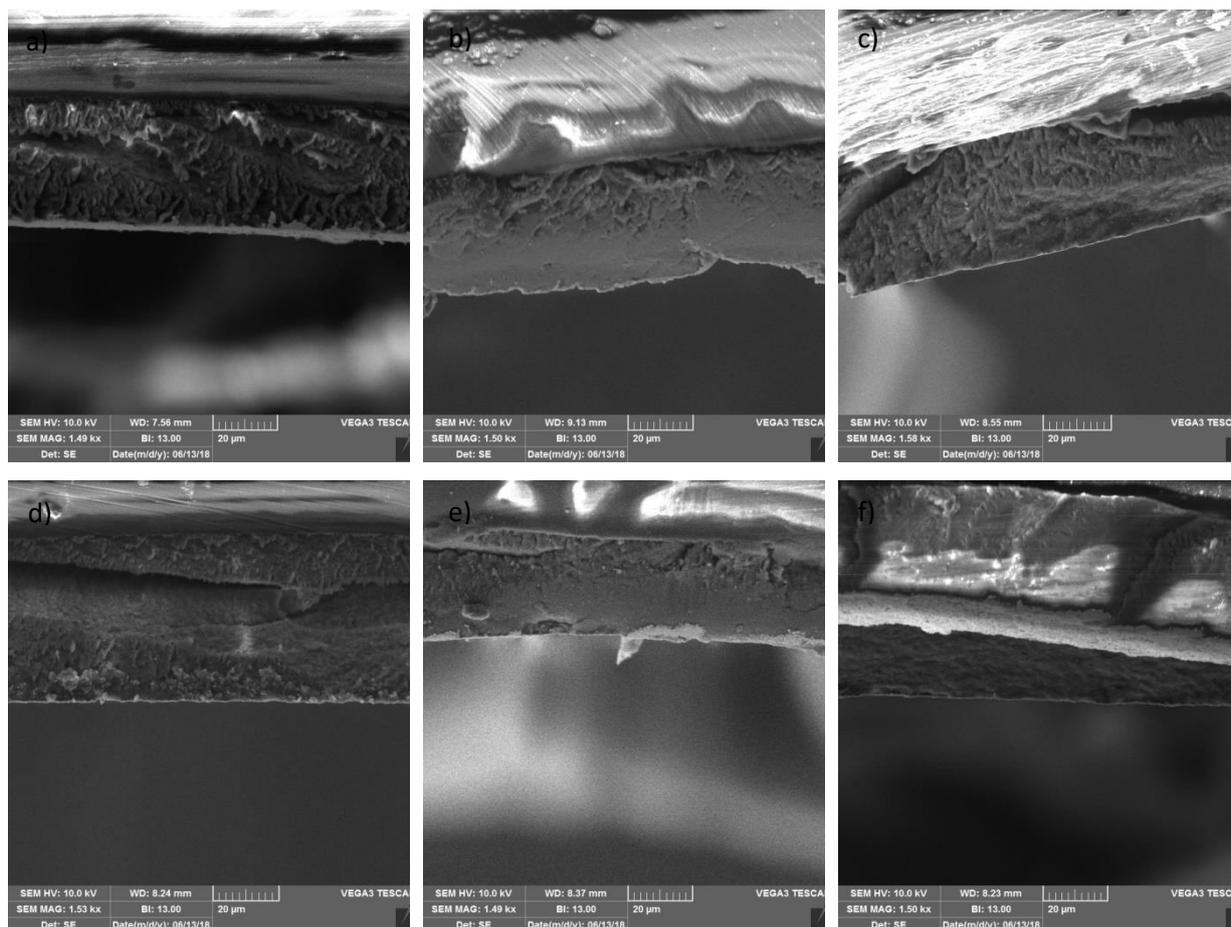
Iz izračunatih otpornosti za elektrodu širine 2 mm (Tablica 13.) vidljivo je da su najniže otpornosti također dobivene za elektrodu sinteriranu na $140\text{ }^\circ\text{C}$ i to u vrijednosti od $2,38 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$. Usporedbom s Ag-PMA elektrodom širine 1 mm, kao i elektrodom širine 2 mm, sinterirane pri istim uvjetima, vidljivo je da je Ag-PMA elektroda širine 2 mm postigla dosad najmanju otpornost, odnosno najveću vodljivost. Izračunate otpornosti grafički su prikazane na Slici 35.



Slika 35. Usporedba ovisnosti otpornosti nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, širine 2 mm na fleksibilnoj podlozi o temperaturi sinteriranja u trajanju od 20 min.

Na grafičkom prikazu izračunatih otpornosti u ovisnosti o temperaturi sinteriranja za elektrodu širine 2 mm (Slika 35.) vidljiv je padajući trend, kako za otpornosti izračunate na temelju otpora izmjerenih u dvije točke, tako i za otpornosti izračunate na temelju otpora izmjerenih u četiri točke. Smanjenje otpornosti uslijed povećanja temperature ukazuje na bolje sinteriranje pri višim temperaturama, time i na bolja svojstva ispisanih elektroda.

SEM prikazi presjeka elektroda sinteriranih 20 min pri različitim temperaturama s ciljem određivanja debljine srebrnog sloja prikazani su na Slici 36.



Slika 36. SEM mikrografija poprečnog presjeka elektrode dobivene otiskivanjem vodljive tinte, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, na fleksibilnoj podlozi nakon sinteriranja u vremenskom intervalu od 20 min pri temperaturama od: a) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; b) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; c) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; d) $105\text{ }^{\circ}\text{C}$; e) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; f) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na SEM prikazima poprečnih presjeka otisnutih elektroda (Slika 36.) vidljivo je neravnomjerno nanošenje vodljive tinte na fleksibilnu podlogu što, kao i kod prijašnjih elektroda, uzrokuje različitu debljinu srebrnog sloja duž iste elektrode. Ponovno su vidljive deformacije sloja uzrokovane rezanjem elektroda kao i deformacije podloge uzrokovane visokom temperaturom. Usporedbom prikaza Ag-PMA i Ag-PAA elektroda sinteriranih pri istim uvjetima vidljivo je da Ag-PMA tinta daje finije i ravnomjernije otisnut vodljivi sloj. Morfologija površine za ove elektrode nije snimana uslijed neočekivanih poteškoća sa SEM uređajem zbog povišene temperature radne prostorije.

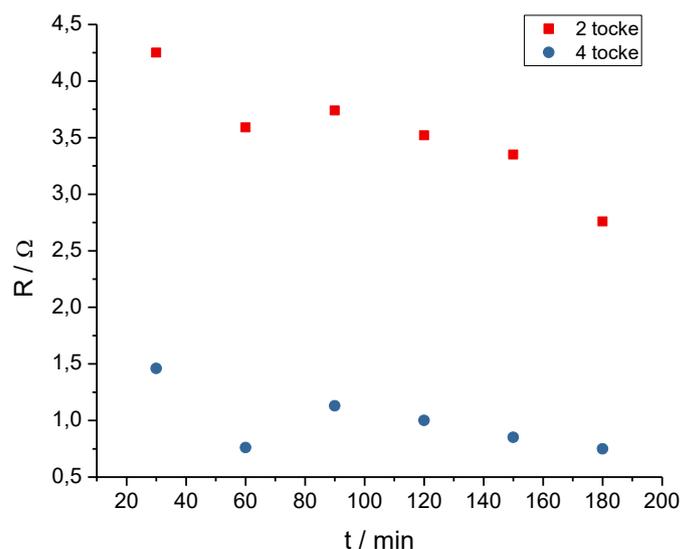
4.2.2. Sinteriranje pri različitim vremenima

U drugoj fazi eksperimenta, Ag-PMA tiskane elektrode sinterirane su na temperaturi od 120 °C u periodima od 30 do 180 min. Također su im izmjereni otpori u dvije i četiri točke, kao i srednja, minimalna i maksimalna debljina srebrnog sloja. Na temelju izmjerenih veličina, prema izrazu (3) izračunate su njihove otpornosti. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablicama 14-17.

Tablica 14. Mjerene vrijednosti otpora i debljine sloja za elektrodu dobivenu ispisom vodljive nanotinte, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$; širina elektrode 1 mm. Elektrode su sinterirane na 120 °C.

t / min	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
30	4,25	1,46	454,68	397,8	511,4	56,3
60	3,59	0,76	366,35	307,1	494,9	76,5
90	3,74	1,13	363,14	242,1	494,3	86,4
120	3,52	1,00	-	-	-	-
150	3,35	0,85	341,56	212,3	479,8	92,0
180	2,76	0,75	287,31	250,4	340,6	43,2

Iz prikazanih izmjerenih vrijednosti (Tablica 14.) vidljivo je da su najniži otpori kao i prosječno najmanja debljina srebrnog sloja izmjereni kod elektrode koja je sinterirana 180 min ukazujući time na najbolju sinteriranost elektrode, odnosno najbolju povezanost čestica. Usporedbom rezultata dobivenih sinteriranjem Ag-PMA elektroda pri različitim temperaturama (Tablica 10.) s ovim rezultatima uočava se da su elektrode širine 1 mm sinterirane u različitim trajanjima pokazale manje otpore. Debljina srebrnog sloja elektrode sinterirane 120 min nije izmjerena zbog deformacije elektrode prilikom rezanja. Dobivene vrijednosti otpora grafički su prikazane na Slici 37.



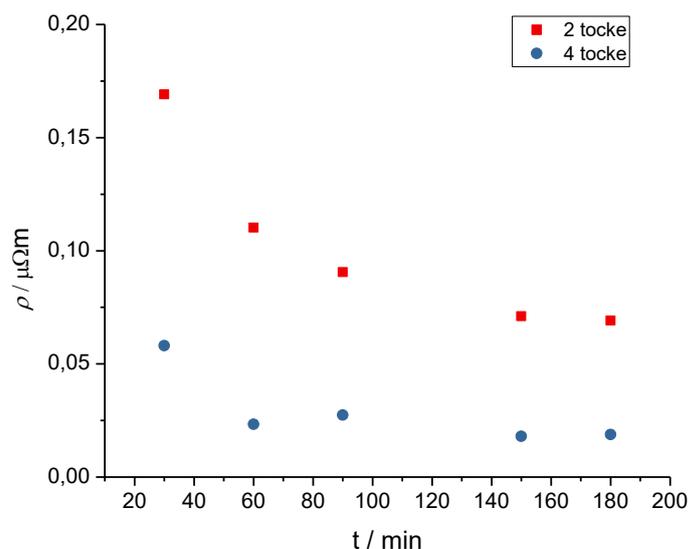
Slika 37. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 1 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, o vremenu sinteriranja na $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Iz grafičkog prikaza izmjerenih otpora (Slika 37.) uočava se gotovo linearan pad, odnosno smanjenje otpora s povećanjem vremena sinteriranja. Drugim riječima, duljim zagrijavanjem elektroda na $120\text{ }^\circ\text{C}$ postiže se bolja sinteriranost elektroda.

Tablica 15. Izračunate otpornosti ispisanih srebrnih elektroda širine 1 mm dobivene na temelju podataka iz prethodne tablice. Za računanje su uzete vrijednosti minimalne debljine sloja.

t / min	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
30	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$5,81 \cdot 10^{-8}$
60	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$2,33 \cdot 10^{-8}$
90	$9,05 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{-8}$
120	-	-
150	$7,11 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$
180	$6,91 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$

Iz prikazanih otpornosti (Tablica 15.), analogno vrijednostima otpora, najmanje vrijednosti pokazale su elektrode sinterirane 180 min, odnosno 150 min. Najniža vrijednost iznosi $1,80 \cdot 10^{-8}\ \Omega\text{m}$, što je dosad, uzimajući u obzir sve otisnute elektrode širine 1 mm, najniža dobivena vrijednost. Dobiveni rezultati grafički su prikazani na Slici 38.



Slika 38. Usporedba ovisnosti izračunate otpornosti o vremenu sinteriranja na 120 °C za elektrodu dobivenu ispisom nanosrebrne vodljive tinte, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, širine 1 mm na fleksibilnoj podlozi.

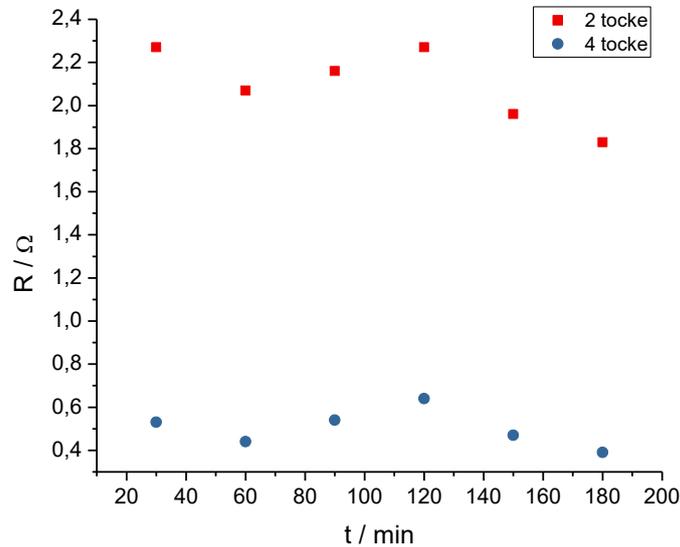
Na Slici 38. ponovo je vidljiv negativan trend, odnosno smanjenje otpornosti elektrode širine 1 mm s duljim vremenom zagrijavanja. Najveća razlika u otpornosti uočava se između elektroda sinteriranih 30 i 60 min. Kako su vrijednosti otpornosti za uzorke sinterirane 150 i 180 min gotovo jednake, vidljivo je da elektrode nije potrebno zagrijavati više od 150 min jer se ne postiže nikakav dodatan učinak. Podaci za uzorak sinteriran 120 min nisu prikazani jer nisu izmjerene odgovarajuće debljine vodljivog sloja.

Tablica 16. Mjerene vrijednosti otpora i debljine za otisnutu srebrnu elektrodu širine 2 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$. Elektrode su sinterirane na 120 °C.

t / min	R / Ω 2 točke	R / Ω 4 točke	d / nm	min. d / nm	max. d / nm	σ
30	2,27	0,53	454,68	397,8	511,4	56,3
60	2,07	0,44	366,35	307,1	494,9	76,5
90	2,16	0,54	363,14	242,1	494,3	86,4
120	2,27	0,64	-	-	-	-
150	1,96	0,47	341,56	212,3	479,8	92,0
180	1,83	0,39	287,31	250,4	340,6	43,2

Kao i kod elektroda širine 1 mm, iz izmjerenih otpora (Tablica 16.) vidljivo je da su elektrode širine 2 mm sinterirane 180 min pokazale najmanje vrijednosti kako u dvije tako i u

četiri točke. Kod iste elektrode izmjerena je i prosječno najmanja debljina vodljivog sloja. Debljine sloja kod elektrode sinterirane 120 min nisu izmjerene zbog deformacije uzorka prilikom rezanja. Izmjerene vrijednosti grafički su prikazane na Slici 39.



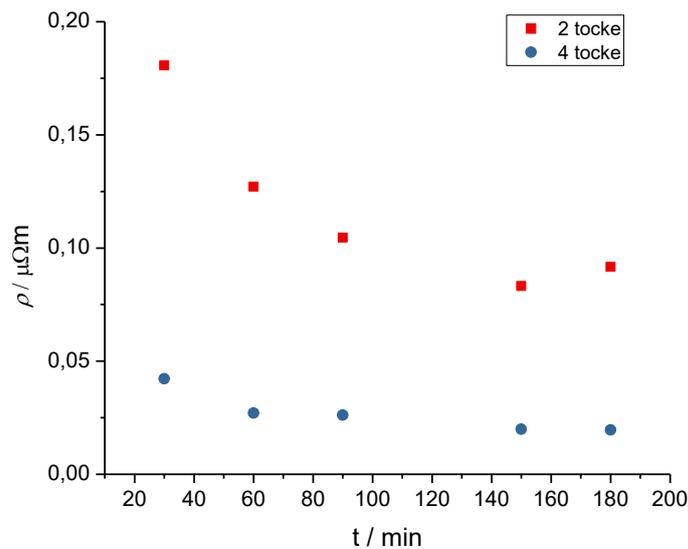
Slika 39. Usporedba ovisnosti otpora nanosrebrne elektrode širine 2 mm, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, na fleksibilnoj podlozi o vremenu sinteriranja na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na grafičkom prikazu otpora (Slika 39.) ponovno je vidljivo da su manje vrijednosti izmjerene u četiri točke. Uočava se lagani opadajući trend s izuzetkom otpora elektrode sinterirane 120 min gdje su izmjerene visoke vrijednosti otpora najvjerojatnije zbog loše sinteriranosti elektrode, odnosno slabe povezanosti vodljivih čestica.

Tablica 17. Vrijednosti otpornosti nanosrebrnih elektroda širine 2 mm izračunate na temelju podataka iz prethodne tablice. Izračunato prema vrijednostima minimalne debljine sloja.

t / min	$\rho / \Omega\text{m}$ 2 točke	$\rho / \Omega\text{m}$ 4 točke
30	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$
60	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-8}$
90	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$
120	-	-
150	$8,32 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$
180	$9,16 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$

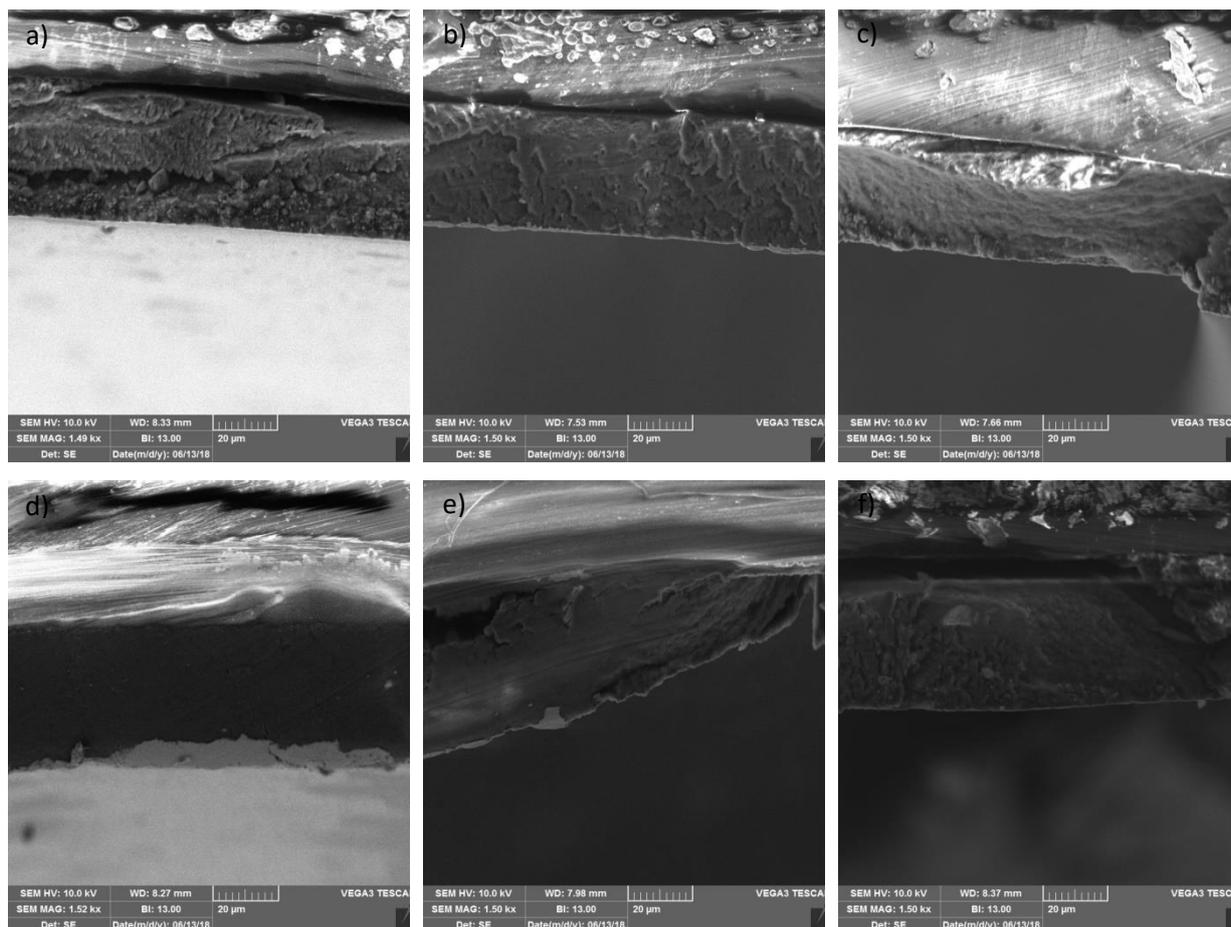
Iz prikazanih izračunatih vrijednosti (Tablica 17.) najniža otpornost izračunata je za elektrodu sinteriranu 180 min pri 120 °C u iznosu od $1,95 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$. Najlošije rezultate pokazala je elektroda sinterirana 30 min pokazujući da je to vrijeme premalo za zadovoljavajuće sinteriranje. Usporedbom s vrijednostima otpornosti ostalih elektroda širine 2 mm, niže otpornosti je pokazala samo Ag-PAA elektroda sinterirana također pri 120 °C u trajanju od 90 min. Dobiveni rezultati grafički su prikazani na Slici 40.



Slika 40. Usporedba ovisnosti otpornosti nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, širine 2 mm na fleksibilnoj podlozi o vremenu sinteriranja na 120 °C.

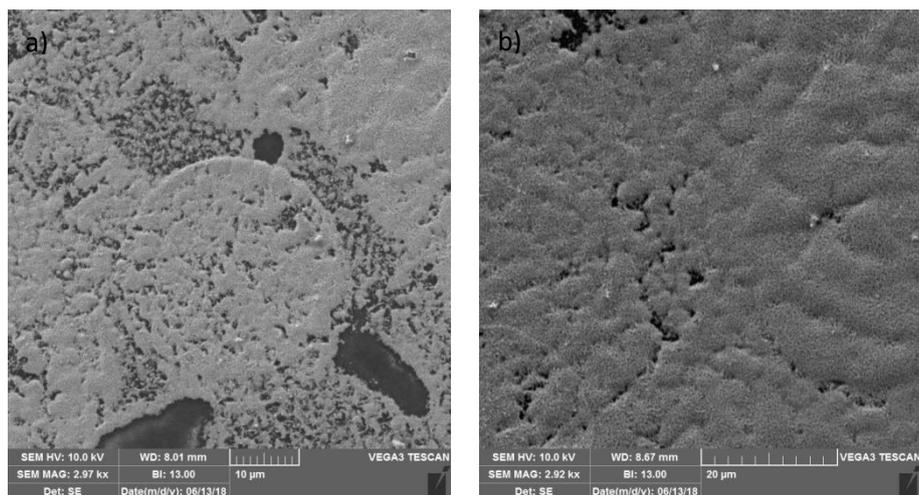
Na grafičkom prikazu otpornosti elektrode širine 2 mm (Slika 40.), kao i kod elektrode širine 1 mm sinterirane pri istim uvjetima, vidljivo je da elektrode nije potrebno zagrijavati duže od 150 min. Rezultati također pokazuju negativan trend, odnosno smanjenje otpornosti dužim zagrijavanjem s izuzetkom za elektrodu sinteriranu 180 min gdje je došlo do povećanja otpornosti, najvjerojatnije uslijed deformacije podloge, a samim time i deformacije vodljivog sloja.

Sinteriranim elektrodama širine 3 mm mikroskopski su izmjerene debljine srebrnog sloja te je snimljena morfologija površine. Dobiveni rezultati prikazani su na Slikama 41. i 42.



Slika 41. SEM prikaz presjeka ispisane nanosrebrne elektrode, $w(\text{Ag-PMA})=20\%$, na fleksibilnoj prozirnoj podlozi. Sinterirano pri temperaturi $120\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od: a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min; d) 120 min; e) 150 min; f) 180 min.

Kao i kod ostalih elektroda, iz SEM prikaza presjeka elektroda (Slika 41.) vidljivo je neravnomjerno nanošenje vodljive tinte prilikom tiskanja. Neravnomjerno nanošenje uzrokuje različite debljine vodljivog sloja, a samim time različite otpornosti iste elektrode. Osim toga, ponovno su vidljive deformacije uslijed rezanja elektrode te zagrijavanja fleksibilne podloge na visokoj temperaturi.



Slika 42. SEM-om snimljena morfologija nanosrebrne elektrode sinterirane na 120 °C u trajanju od: a) 30 min pri povećanju 2970 puta; b) 180 min pri povećanju 2920 puta.

Na prikazu površine elektrode sinterirane 30 min (Slika 42. a) vidljiva je prisutnost velikog broja praznina kao i nakupina vodljivog materijala što upućuje na nedovoljnu sinteriranost elektrode koja može uzrokovati velike otpore, a samim time i otpornosti. Prikaz površine elektrode nakon 180 min (Slika 42. b) pokazuje puno bolju sinteriranost elektrode, odnosno povezanost vodljivog materijala koja se očituje malim brojem rupa u nanesenom sloju. Analogno tome, bolje sinterirana elektroda pokazala je daleko niže vrijednosti otpornosti. Usporedbom morfologije površina ove elektrode i Ag-PAA elektroda uočava se da je upotrebom Ag-PAA tinte postignuta jednolikija i finija površina, s manjim brojem praznina. Ag-PMA tinta ostavlja grubu, na oko zrnatu površinu.

Najniže vrijednosti otpornosti, izračunate prema izrazu (3), za sve Ag-PAA i Ag-PMA otisnute elektrode prikazane su za usporedbu u Tablici 18.

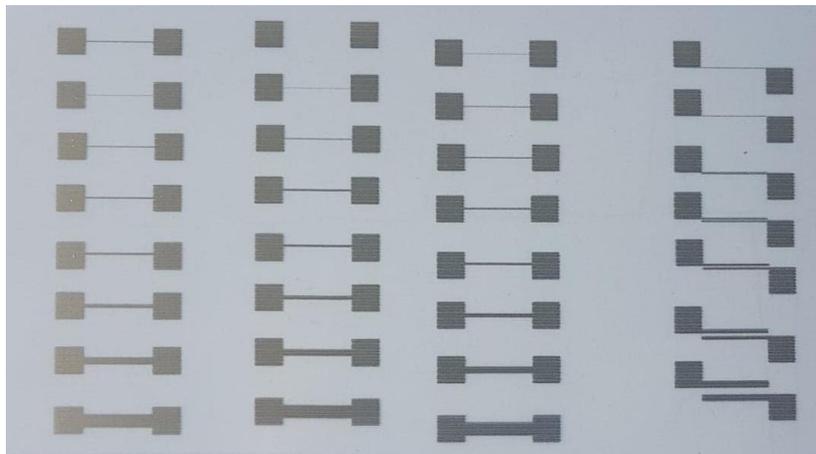
Tablica 18. Najniže vrijednosti otpornosti svih sinteriranih elektroda otisnutih Ag-PAA i Ag-PMA tintom.

tinta	1 mm	2 mm
	$\rho / \Omega\text{m}$	
Ag-PAA	$2,59 \cdot 10^{-8}$	$2,46 \cdot 10^{-8}$
	$1,89 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$
Ag-PMA	$2,77 \cdot 10^{-8}$	$2,38 \cdot 10^{-8}$
	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$

Iz prikazanih otpornosti elektroda (Tablica 18.) vidljivo je da su elektrode širine 2 mm općenito pokazale manje vrijednosti od elektroda širine 1 mm sinteriranih pri istim uvjetima. Također, vidljivo je da su bolje rezultate pokazale elektrode koje su sinterirane na 120 °C u različitom trajanju, u odnosu na elektrode koje su sinterirane 20 min pri različitim temperaturama. Neke od elektroda pokazale su otpornost približnu idealnoj otpornosti srebra koja iznosi $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega m$. Najveću vodljivost, odnosno najnižu otpornost pokazala je Ag-PAA elektroda širine 2 mm sinterirana pri temperaturi 120 °C u trajanju od 90 min.

4.3. KVALITETA OTISNUTIH ELEKTRODA

Ag-PMA sintetiziranom tintom otisnute su elektrode na neprozirnoj fleksibilnoj podlozi. Širina otisnutih elektroda varirala je od 0,03 mm pa do 2 mm (Slika 42.), dok je duljina svih elektroda bila jednaka 14 mm. Otisnute elektrode sinterirane su 30 min na temperaturi od 105 °C te im je izmjeren otpor. Izmjerene vrijednosti otpora prikazane su u Tablici 19. Elektrode su zatim snimljene pod digitalnim mikroskopom radi utvrđivanja kvalitete otisnutih linija. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 43.



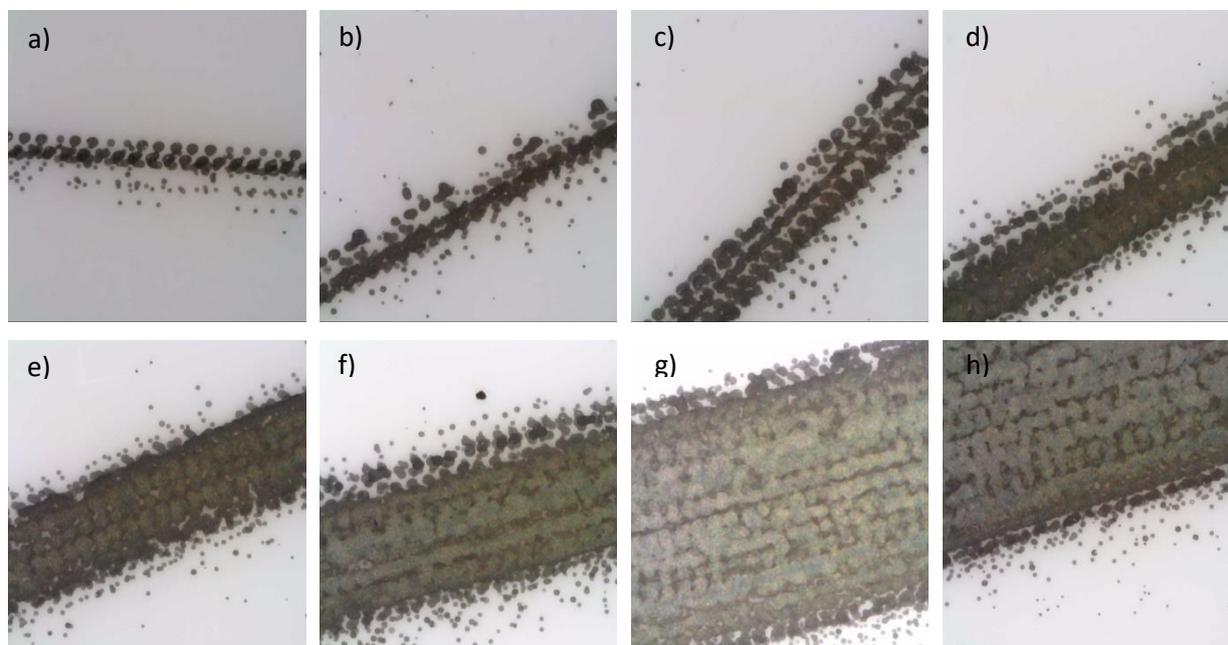
Slika 43. Ag-PMA otisnute elektrode različitih širina.

U prva tri seta gledalo se do koje minimalne širine su elektrode provodne, dok se u preostalom setu gledalo hoće li se linije prilikom tiskanja spojiti i na taj način zatvoriti vodljivi krug.

Tablica 19. Otpori Ag-PMA otisnutih elektroda različitih širina izmjereni u dvije točke digitalnim ohmmetrom.

w / mm	R / Ω			
	1. set	2. set	3. set	4. set
0,03	-	-	-	-
0,05	297,7	-	-	-
0,1	-	-	175,9	-
0,2	37,5	48,4	77,4	29,6
0,3	20,3	25,1	23,6	72,2
0,5	10,7	11,5	11,1	-
1,0	5,3	4,6	5,2	-
2,0	2,8	2,4	2,8	-

Iz izmjerenih vrijednosti otpora (Tablice 19.) vidljivo je da elektrode širine 0,03 mm niti u jednom slučaju nisu pokazale vodljivost što znači da korišteni printer ne može ispisati kvalitetne linije tako male širine. Najmanja širina elektrode koja je pokazala vodljivost u svim slučajevima je 0,2 mm. Sve elektrode širine veće 0,2 mm također su pokazale vodljivost. Iz podataka se također može uočiti da povećanjem širine elektrode dolazi do smanjenja otpora.



Slika 44. Mikroskopski prikaz otisnutih Ag-PMA elektroda na fleksibilnoj podlozi sinteriranih 30 min na 105 °C širine: a) 0,03 mm; b) 0,05 mm; c) 0,1 mm; d) 0,2 mm; e) 0,3 mm; f) 0,5 mm; g) 1 mm; h) 2 mm.

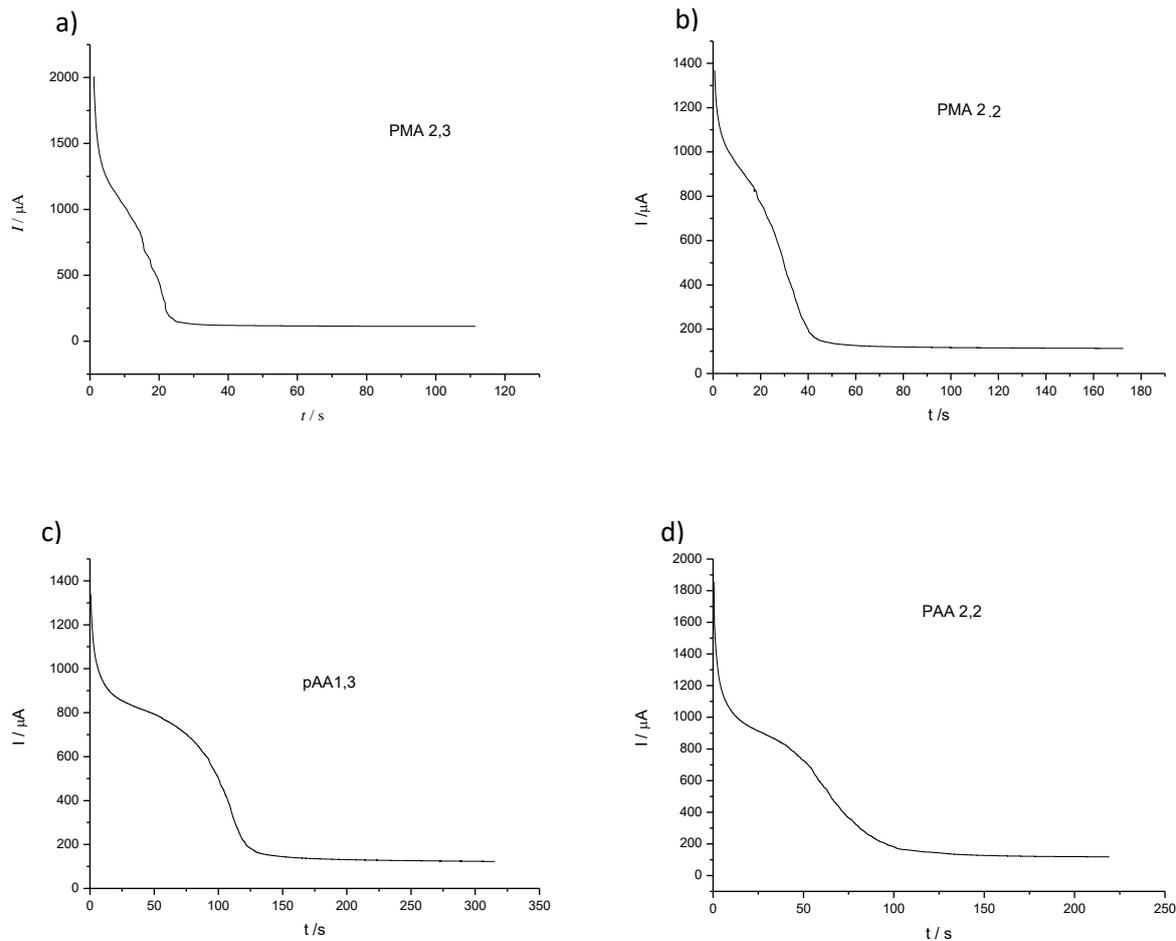
Iz mikroskopskih prikaza elektroda (Slika 44.) također je vidljivo da je kod elektroda širina od 0,03 do 0,1 mm prisutna nedovoljna povezanost vodljivog materijala što rezultira nevodljivom elektrodom. Kod elektroda širine 0,2 mm i veće vidljiva je dovoljna povezanost nanesenog materijala te su se zbog toga elektrode pokazale vodljivijima. Također je vidljivo kako prilikom nanošenja vodljive tinte dolazi do velikog raspršivanja materijala. Prevelika raspršenost materijala može uzrokovati nepovezanost nanočestica, a time i slabiju vodljivost elektrode. Uočeno je da količina raspršivanja ovisi o položaju, odnosno udaljenosti podloge od printera tijekom ispisa.

4.4. ELEKTROKEMIJSKO ODREĐIVANJE DEBLJINE SLOJA

Debljina otisnutog srebrnog sloja određivala se elektrokemijski potenciostatskom metodom primjenom troelektrodnog sustava gdje je kao referentna elektroda korištena Ag|AgCl||3M KCl elektroda, platinska žica kao protuelektroda te tiskane Ag-PAA i Ag-PMA elektrode kao radne elektrode. Elektrode su u ovu svrhu sinterirane samo na sobnoj temperaturi. Kao elektrolit korišten je 0,1 M NaNO₃, a radni potencijal iznosio je 0,60 V. KCl se nije koristio jer bi dolazilo do stvaranja AgCl sloja na površini elektrode što bi sprječavalo njezino potpuno otapanje. Integracijom površine ispod snimljene krivulje (Slika 45.) dobiven je naboj koji je utrošen za otapanje elementarnog srebrnog sloja. Prema tome, debljina Ag linije koja je otopljena prilikom procesa izračunata je prema izrazu:

$$d = \frac{QM}{zF\rho r^2\pi} \quad (4)$$

gdje je d debljina sloja u cm, Q količina naboja u As, M molarna masa srebra u gmol⁻¹, z broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta u Cmol⁻¹, ρ gustoća srebra u gcm⁻³, a r polumjer kružnice elektrode u cm.



Slika 45. Grafički prikaz otapanja elektrode kao ovisnost struje o vremenu dobivene ispisom nanosrebrne Ag-PMA (a, b) i Ag-PAA (c, d) tinte. Snimljeno pri potencijalu od 0,6 V.

Na temelju dobivenih krivulja (Slika 45.), vidljivo je da struja nije došla do nulte vrijednosti što dovodi do pretpostavke da ni u jednom slučaju nije došlo do potpunog otapanja elektrode. Pretpostavlja se da je tijekom mjerenja došlo do stvaranja zaštitnog sloja na površini elektrode te je iz tog razloga struja ostajala na konstantnih 200 μA . Također je vidljivo da se elektrode otisnute Ag-PMA tintom otapaju brže nego elektrode otisnute Ag-PAA tintom.

Izračunate vrijednosti debljine srebrnih slojeva elektroda prikazane su u Tablici 20.

Tablica 20. Debljine srebrnog sloja Ag-PAA i Ag-PMA otisnutih elektroda izračunate na temelju integriranih površina ispod krivulja voltamograma.

tinta	<i>d</i> / nm	
Ag-PAA	268,36	214,33
Ag-PMA	114,25	86,14

Izračunate debljine (Tablica 20.) predstavljaju idealne debljine sloja, odnosno debljine sloja u slučaju idealne kristalne rešetke. Realne debljine sloja izmjerene su SEM mikroskopijom te su prikazane u prethodnim tablicama. Usporedbom debljina izmjerenih SEM-om te debljina određenih elektrokemijskom metodom vidljiva je znatna razlika jer su realne debljine pokazale daleko veće vrijednosti. Na temelju prikazanih podataka vidljivo je da Ag-PMA tinta postiže tanje slojeve od Ag-PAA tinte. Prilikom elektrokemijskog određivanja došlo je do poteškoća uslijed otapanja fleksibilne podloge tijekom mjerenja što je moglo utjecati na dobivene rezultate. Iz realnih i idealnih debljina slojeva moguće je odrediti stupanj sinteriranosti elektroda.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga rada sintetizirane su dvije vodljive tinte na bazi srebrnih nanočestica uz dvije različite polikiseline, PAA i PMA-Na kao stabilizatore. Pripravljenom vodljivom tintom, na fleksibilnoj podlozi, otisnute su elektrode koje su potom sinterirane pri različitim temperaturama ili pri stalnoj temperaturi u različitom trajanju te su im izmjereni otpori i debljina vodljivog sloja. Na temelju izmjerenih vrijednosti, nanotintom ispisanim elektrodama izračunate su otpornosti.

- S obzirom na postignute otpornosti, kao najučinkovitija metoda sinteriranja određeno je sinteriranje pri temperaturi od 120 °C u trajanjima većem od 90 min.
- Uočeno je da prilikom sinteriranja na visokim temperaturama dolazi do deformiranja fleksibilne podloge što uzrokuje i deformaciju same otisnute elektrode.
- Kod svih elektroda metodom mjerenja u četiri točke izmjereni su manji otpori, a time i manje otpornosti iz čega se uočava da je metoda mjerenja u četiri točke preciznija od metode mjerenja u dvije točke.
- Kod gotovo svih elektroda uočeno je smanjenje otpora, a time i otpornosti s povećanjem temperature sinteriranja, odnosno s produljenjem vremena sinteriranja.
- Elektrode širine 2 mm pokazale su manje otpornosti u odnosu na elektrode širine 1 mm iz čega se primjećuje da povećanjem površine elektrode dolazi do smanjenja otpornosti.
- Najniže otpornosti svih otisnutih nanosrebrnih elektroda kreću se u rasponu od $1,78 \cdot 10^{-8}$ do $2,77 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$. Najnižu otpornost u vrijednosti od $1,78 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ pokazala je Ag-PAA elektroda širine 2 mm sinterirana 90 min na 120 °C. Od elektroda širine 1 mm najnižu otpornost u vrijednosti od $1,80 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ pokazala je Ag-PMA elektroda sinterirana 150 min na 120 °C.
- Srednje vrijednosti debljine vodljivog sloja svih otisnutih elektroda kreću se u rasponu od 287,31 do 694,20 nm. U odnosu na debljine vodljivog sloja Ag-PAA elektroda, Ag-PMA elektrode pokazale su manje vrijednosti. Najmanja srednja debljina vodljivog sloja u vrijednosti od 287,31 nm izmjerena je kod Ag-PMA elektrode sinterirane 180 min na 120 °C.
- Širina elektrode u iznosu od 0,2 mm određena je kao minimalna vrijednost koja se može otisnuti kako bi elektroda bila provodna.

- Elektrokemijskom metodom određene su idealne debljine vodljivog sloja čije se vrijednosti kreću u rasponu od 86,14 do 268,36 nm. Usporedbom s Ag-PAA elektroda, Ag-PMA elektrode pokazale su manje vrijednosti debljine ispisanog sloja.

6. LITERATURA

1. S. Jiang, Inkjet Printing of Nano-Silver Conductive Ink on PET Substrate, 2017.
2. W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, W. Song, Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity, *Nanoscale*, **6** (2014) 1622–1628.
3. F. Wang, P. Mao, H. He, Dispensing of high concentration Ag nano-particles ink for ultra-low resistivity paper-based writing electronics, *Sci. Rep.*, **6** (2016).
4. A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics, *TOAPJ*, **4** (2011) 19–36.
5. I. Miccolli, F. Edler, H. Pfnür, C. Tegenkamp, The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems, *J. Phys.: Condens. Matter*, **27** (2015).
6. M. P. Gutiérrez, H. Li, J. Patton, *Thin Film Surface Resistivity*, 2002.
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley&Sons, 1999., 1084–1089.
8. S. Blumentritt, *Periodensystem der Elemente*, 6. izd., Blume-Verlag, Münster (Savezna Republika Njemačka), 2012.
9. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/spojevi.html> (23.06.2018.)
10. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, *Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., 1079–1081.
11. J. Y. Ying, *Nanostructured Materials*, 1st ed., Academic Press, SAD, 2001., 5.
12. T. Crnković, *Interakcija albumina s nanočesticama srebra različite površinske funkcionalizacije*, diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2016.
13. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., 242–245.
14. M. Pongrac, *Upotreba nanočestica srebra*, seminarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018.
15. L. Rayleigh, On the capillary phenomena of jets, *Proc. R. Soc. Lond.*, **29** (1879) 71–97.
16. R. Cauchois, *Microstructuration des depots imprimes par jet d'encre: De la coalescence des nanoparticules d'argent vers la realisation d'interconnexions de composants electroniques*, Soutenu au Centre Microélectronique de Provence à Gardanne, 2012., 16–18.

17. I. Ivanišević, Sinteza i karakterizacija srebrnih nanočestica za primjenu u tehnologiji ink-jet printanja, 2017., ppt.
18. Z. Zhang, X. Zhang, Z. Xin, M. Deng, Y. Wen, Y. Song, Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics, *Nanotechnology*, **22** (2011.).
19. S. Wünscher, R. Abbel, J. Perelaer, U. S. Shubert, 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.
20. J. Požar, Protonacijske ravnoteže linearnih homopolikiselina, *Kem. Ind.*, **64** (7-8) (2015.) 353–362.
21. V. Jarm, Terminologija iz područja polimera koji sadrže lako ionizirajuće ili ionske skupine i polimera koji sadrže ione, *Kem. Ind.*, **58** (10) (2009.) 453–459.
22. Z. S. Nurkeeva, V. V. Khutoryanskiy, A. G. Mun, V. M. Sherbakova, A. T. Ivaschenko, N. A. Aitkhozhina, Polycomplexes of poly(acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **57** (2) (2004.) 245–249.
23. W. F. Smith, J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, 2006., 509.
24. S. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Elsevier Ltd, 2005., 9–18.
25. J. G. Webster, *Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook*, CRC Press, SAD, 1998., 1332–1339.
26. Y. Singh, Electrical resistivity measurements: A review, *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, **22** (2013.) 745–756.
27. A. O. John, Design and fabrication of a simple four point probe system for electrical characterization of thin films, doktorski rad, School of Pure and Applied Sciences of Kneyatta University, SAD, 2010.
28. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=65300> (01.07.2018.)
29. J. Heinze, Cyclic Voltammetry-"Electrochemical Spectroscopy". *New Analytical Methods* (25), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (11) (1984.) 831–847.
30. K. C. A. Smith, C. W. Oatley, The scanning electron microscope and its fields of application, *Br. J. Appl. Phys.*, **6** (11) (1955.) 391–399.
31. H. G. Rudenberg, P. G. Rudenberg, Chapter 6 – Origin and Background of the Invention of the Electron Microscope: Commentary and Expanded Notes on Memoir of Reinhold Rüdénberg, *Advances in Imaging and Electron Physics*, **160** (2010.) 1–296.

32. D. McMullan, Scanning electron microscopy 1928–1965., *Scanning*, **17** (3) (2006.) 175–185.
33. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (03.07.2018.)

7. ŽIVOTOPIS

Andrea Milinković [REDACTED] U Vinkovcima je 2009. godine završila OŠ Ivan Mažuranić, a potom opći smjer Gimnazije M. A. Reljković 2013. godine. Iste godine upisala je studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije koji je završila 2016. godine obranom rada na temu „*Priprava novih derivata kumarina Pd-kataliziranim reakcijama i njihova strukturna karakterizacija*“ te stekla titulu prvostupnice primijenjene kemije. U rujnu iste godine upisala je diplomski studij Primijenjene kemije, modul Primijenjena organska kemija. Na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju odradila je stručnu praksu u razdoblju od 15.05. do 29.06. 2016. godine. U srpnju 2018. dobila je Rektorovu nagradu Sveučilišta u Zagrebu za individualni znanstveni rad pod nazivom „*Optimizacija aeracije i povratnog pranja tijekom UF sekundarnog efluenta postrojenja za obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla*“.