

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Lazerinių tyrimų centras

Aivaras Sartanavičius  
LAZERIU INICIJUOTAS ELEKTRAI LAIDŽIŲ STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS  
POLIETERIMIDE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinių technologijų studijų programa

Studentas  
Darbo vadovas  
Centro direktorė

Aivaras Sartanavičius  
Dr. Romualdas Trusovas  
Dr. Dalia Kaškelytė

Vilnius 2023

## TURINYS

<b>ĮVADAS</b> .....	<b>2</b>
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	<b>3</b>
1.1. GRAFENAS .....	3
1.2. LAZERIU INICIJUOTAS GRAFENAS (LIG).....	4
1.3. MOKSLINIŲ DARBŲ APŽVALGA.....	5
<b>2. DARBO METODIKA</b> .....	<b>10</b>
2.1. NAUDOTA APARATŪRA IR SCHEMA.....	10
2.1.1. “ATLANTIC” IR „BALTIC“ LAZERIAI .....	11
2.2. MIKROSKOPAS .....	12
2.3. RAMAN SPEKTROSKOPAS .....	12
2.4. KETURIŲ TAŠKŲ ZONDAS .....	13
2.5. DUOMENŲ ANALIZĖS PROGRAMINĖ ĮRANGA „Origin 8.5 PRO“ .....	13
2.6. PROGRAMINĖ ĮRANGA „SAMLight“ .....	13
<b>3. TYRIMŲ REZULTATAI</b> .....	<b>14</b>
3.1. PIKOSEKUNDINIS LAZERIS 1064 NM .....	15
3.2. PIKOSEKUNDINIS LAZERIS 532 NM .....	19
3.3. NANOSEKUNDINIS LAZERIS 1064 NM .....	23
3.4. NANOSEKUNDINIS LAZERIS 532 NM .....	27
3.5. RAMANO SPEKTROSKOPIJA .....	31
3.6. SKENUOJANČIO ELEKTRINIO MIKROSKOPO VAIZDAI .....	32
<b>IŠVADOS</b> .....	<b>33</b>
<b>PADĖKA</b> .....	<b>34</b>
<b>LIETERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	<b>35</b>
<b>SANTRAUKA</b> .....	<b>37</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>38</b>

## ĮVADAS

Dėl savo išskirtinių elektrinių, šiluminių ir optinių savybių grafenas plačiai naudojamas jutiklių, baterijų, lanksčių ekranų, superkondensatorių ir saulės elementų gamyboje. Epitaksija, cheminis nusodinimas iš garų (CVD), oksidacija-redukcija ir organinė sintezė - tai įprasti grafeno gamybos būdai. Šios technologijos turi nemažai apribojimų, kurie riboja jų naudojimą, įskaitant dideles energijos sąnaudas, mažą efektyvumą, didelę kainą ir nemažą taršą. Lin et al. 2014 m.[1] Pirmą kartą panaudojo CO<sub>2</sub> lazerį, kad paverstų poliimidą į lazeriu indukuotą grafeną (LIG), siekdami sukurti alternatyvų metodą, kuris galėtų būti pritaikytas komerciniams tikslams.

Lazeriu indukuotas grafenas (LIG) yra paprastas procesas, leidžiantis lazerio spinduliutei sąveikaujant su medžiagomis sukurti lanksčius komponentus, skirtus energijos kaupimo įrenginiams, superkondensatoriams, vandenį skaidantiems elektrokatalizatoriams, pjezoelektriniams deformacijos matuokliams, elektrocheminiams biojutikliams, fotodetektoriams, jutikliams ir daugiau. Be to, šis procesas leidžia modifikuoti polimerus, kuriuos ne taip sunku integruoti su elektrodu, o tai labai naudinga plokščiose ar lanksčiose sistemose. Atradus LIG naudojant CO<sub>2</sub> lazerį, mokslininkai siekė pagaminti LIG naudodami įvairių tipų lazerius, pavyzdžiui, ultravioletinių spindulių lazerį, regimosios šviesos diapozono lazerį ir itin trumpų impulsų lazerį. Gaminant lazeriu galima tiesiogiai ir tiksliai pakeisti medžiagos paviršiaus fizines ir chemines savybes. Ją galima naudoti įvairioms medžiagoms, įskaitant keramiką, metalus ir polimerus, mūsų atveju poliimidą (PI) ir polieterimidą (PEI). Grafeno savybes (laidumą ir morfologiją) galima lengvai pritaikyti įvairioms reikmėms, optimizuojant lazerinio proceso sąlygas. Nepaisant daugybės pranešimų apie LIG ant PI ir kitų polimerų, tik keliuose naujausiuose tyrimuose užfiksuotas LIG ant polieterimido, naudojamo 3D spausdinamiems gaminiams. PEI yra ypač perspektyvus, nes tai yra išskirtinių mechaninių savybių inžinerinis plastikas, kuri yra termodinamiškesnė ir lankstesnė nei kiti polimerai, o jo kaina palyginti nedidelė. Be to, 3D spausdinimui naudojamos medžiagos paprastai pasižymi kitokiomis fizikinėmis savybėmis nei kitos panašios medžiagos, o tai gali turėti įtakos LIG procesui, taip pat sukurti grafeno laidumui ir formai.

Darbo tikslas: lazeriu inicijuoti elektrai laidžių struktūrų formavimą polieterimide, naudojantis pikosekundinio ir nanosekundinio lazerio 1064, 532 nm bangų ilgiais. LIG pagaminti gaminiai palyginami pagal paviršiaus morfologiją, varžą ir Ramano spektroskopiją.

Pagrindinės mokslinių tyrimų užduotys:

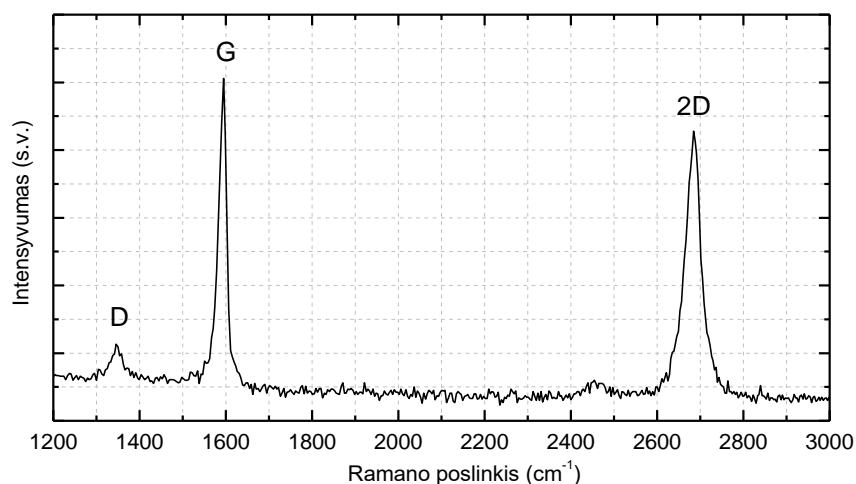
Pagaminti ir ištirti LIG ant polieterimido, siekiant, gauti kuo mažesnę paviršinę varžą ( $\Omega/\text{sq}$ );

Palyginti rezultatus su anksčiau pagaminto poliimido (PI) ir kitų panašių atliktų tyrimų rezultatais.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. GRAFENAS

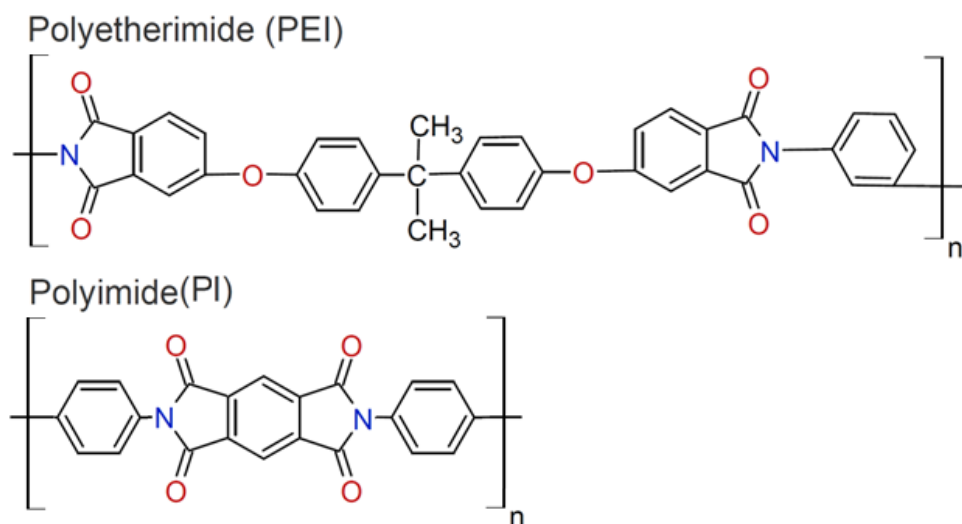
Grafenas yra pirmasis pasaulyje išskirtas dvimatis (2D) kristalas. Daugelis jo fizinių savybių yra išskirtinės: itin lengva medžiaga, dėl 0,142 Nm ilgio anglies jungčių tvirtumo grafenas yra stipriausia kada nors atrasta medžiaga, kurios ribinis tempiamasis stipris yra 130 GPa, palyginti su 400 MPa A36 konstrukcinio plieno arba 376 MPa aramido (kevlaro). Grafenas ne tik nepaprastai tvirtas, bet ir labai lengvas - 0,77 mg/m<sup>2</sup>, o tai palyginti su 1 m<sup>2</sup> popieriumi, yra maždaug 1000 kartų lengvesnis, bet ji netik lengva, bet ir turi apie 1,1 TPa elastingumo modulį.[2] Prie visų šių savybių prisideda ir grafeno skaidrumas matomai šviesai, kuris siekia 97,7 %, papildomai turi labai didelį šilumos laidumą: nuo 3500 iki 5300 W/mK.[3] Dėl šių savybių ir dėl to, kad yra lengvai susintetinamas, grafenas gali pakeisti daugelį medžiagų arba jas sustiprinti ir sukelti aukštą technologinį šuolį. Skaidrumas, elektrinis laidumas ir elastingumas gali būti derinami su lanksčia elektronika, būti pritaikyti skaidrioms apsauginėms dangoms ir barjerinėms plėvelėms ir t.t. Viena iš pagrindinių priežasčių, kodėl grafeno tyrimai taip greitai pažengė į priekį, yra tai, kad laboratorinės procedūros, leidžiančios gaminti aukštos kokybės grafeną, yra ganėtinai paprastos ir pigios. Tačiau didelių kiekių gamyba vis dar yra brangi, todėl jie vis dar tiriami ir tobulinami dideliu tempu. [4] Keletą sričių kurios kuria ir naudoja grafeną yra fotonika (fotodetektoriai, lazeriai, optiniai modulatoriai, poliarizatoriai), cheminiai ir biologiniai jutikliai, kompozicinės medžiagos, dažai ir dangos, energijos gamyba ir saugojimas, elektrocheminiai prietaisai, bei daugelis kitų sričių.[5] Dėl visų šių veiksnių, nepaisant trumpo gyvavimo šiuolaikiniame technologijų pasaulyje, grafenas išaugo į medžiagų mokslo aukštumą, dėl daug žadančių proveržių įvairiose technologijose. Siekiant pasinaudoti unikaliomis ir nepaprastomis grafeno savybėmis, nuolat kuriami nauji ir netradiciniai prietaisų dizainai.



*Pav. 1 Grafeno Ramano spektras.*

## 1.2. LAZERIU INICIJUOTAS GRAFENAS (LIG)

Lazeriu indukuotas grafenas - tai 3D porėta medžiaga, gaunama tiesiogiai rašant lazeriu ant anglies medžiagų aplinkos atmosferoje. Šis metodas sujungia 3D grafeno paruošimą ir modeliavimą į vieną etapą, nenaudojant cheminių elementų.[6]



Pav. 2 Poliimido (PI) ir polieterimido (PEI) struktūros.[7], [8]

Dėl lazerio švitinimo smarkiai pakilusi lokalizuota temperatūra substrate suardo C-O, C=O ir N-O ryšius ir lemia C-C ryšio rekombinaciją. Kitaip tariant, sp<sup>3</sup> anglies atomai dėl impulsinės lazerio spinduliuotės fototerminiu būdu virsta sp<sup>2</sup> anglies atomais. Akyto grafeno morfologija susidaro dėl greito dujų išsiskyrimo iš PI lydalo. Šį lazeriu sukeltą karbonizacijos procesą galima suskirstyti į keturis etapus: PI lakštai, lakštų nanostruktūra skyla į pluoštus, plokštelėse ir pluoštuose vyksta grafitizacija, o iš pluošto pereinama į karbonizuotus lašelius. Daug pastangų buvo skirta eksperimentinei gamybos parametrų poveikio LIG ant PI plėvelių morfologijai ir elektrinėms savybėms analizei. Lazerio bangos ilgis, išėjimo galia, židinio nuotolis ir impulsų pasiskirstymas turi įtakos LIG savybėms. Norimos morfologijos ir atsparumo LIG galima tikslingai paruošti pagal įvairius jos konstrukcinius parametrus. Be to, LIG taip pat buvo sėkmingai realizuota ant daugelio natūralių ir sintetinių medžiagų. Įvairūs substratai, tokie kaip augalai, audiniai, popierius ir polimerai, lazerio spinduliuote tiesiogiai paverčiami grafenu. Išskirtinės elektrinių charakteristikų projektavimo galimybės ir platus anglies pirmtakų pasirinkimas rodo LIG potencialą tokiose srityse kaip lanksti, didelio masto ir biologiškai skaidi elektronika.[9]

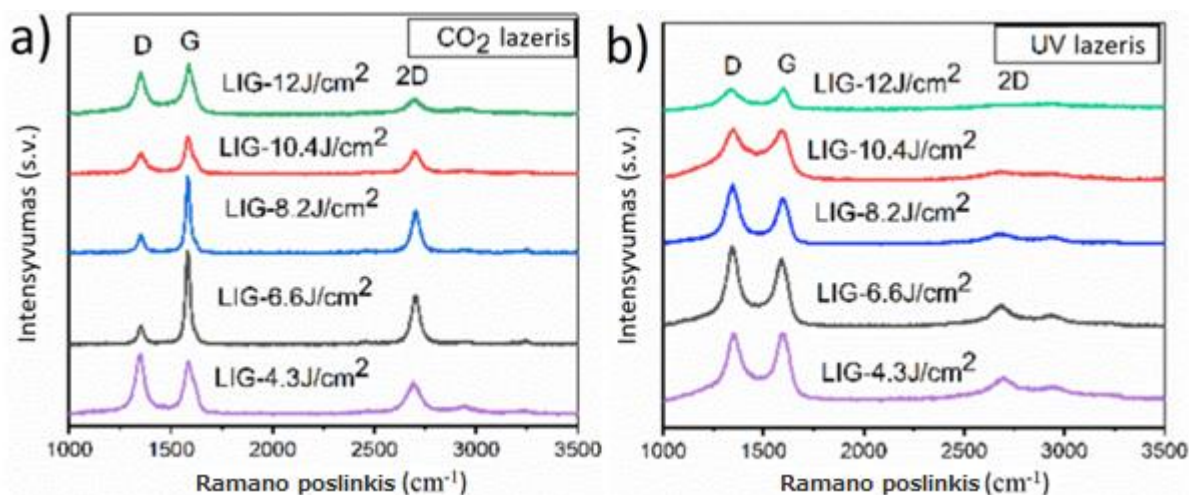
Įvairios mokslininkų grupės jau yra pritaikiusios LIG procesą įvairioms medžiagoms, naudojamos skirtingus lazerinius šaltinius, pavyzdžiui, impulsinį 1064 nm, 532 nm ir 355 nm lazerio spinduliuoimą ir CO<sub>2</sub> lazerius.[10]–[14] Taikant impulsinius lazerius ir trumpesnius bangos ilgius, LIG susidarymo metu labiau dominuoja fotocheminis poveikis, nes fotonai, turintys didesnę energiją,

tiesiogiai sužadina pradinės medžiagos molekules. Dėl to, kai sugerama didelė fotonų energija, suardomi cheminiai ryšiai. Kita vertus, kai švitinama 1064 nm ilgio arba CO<sub>2</sub> lazeriu, labiau pasireiškia fototerminis poveikis, dėl kurio susidaro šiluminė energija. Šiuo atveju lazerio spinduliavimas sukelia gardelės virpesius, dėl kurių padidėja šiluminė energija ir nutrūksta cheminiai ryšiai.[15], [16]

Chyan ir kiti [17] nustatė, kad norint gauti aukštos kokybės LIG medžiagą, labai svarbus daugkartinis LIG formavimas - pakartotinis švitinimas. Kitaip tariant, LIG susidaryti reikalingas specifinis intensyvumas ir pakankama lazerio švitinimo dozė. Lazerio spindulio defokusavimas. Todėl, esant didesniam spindulio skersmeniui, daugkartinio lazerio efektas buvo ryškesnis, todėl susidarė aukštos kokybės LIG, be to, defokusuotas lazerio spindulys sukėlė mažiausią pasipriešinimą dėl mažesnio lazerio spindulio intensyvumo. Todėl mažesni abliacijos greičiai ir nelinijiniai efektai, pavyzdžiui, daugkartinė fotonų absorbcija, proceso metu pasireiškia retai. Taigi procesas labiau paveiktas termiškai, todėl susidaro grafenas.[17]

### 1.3. MOKSLINIŲ DARBŲ APŽVALGA

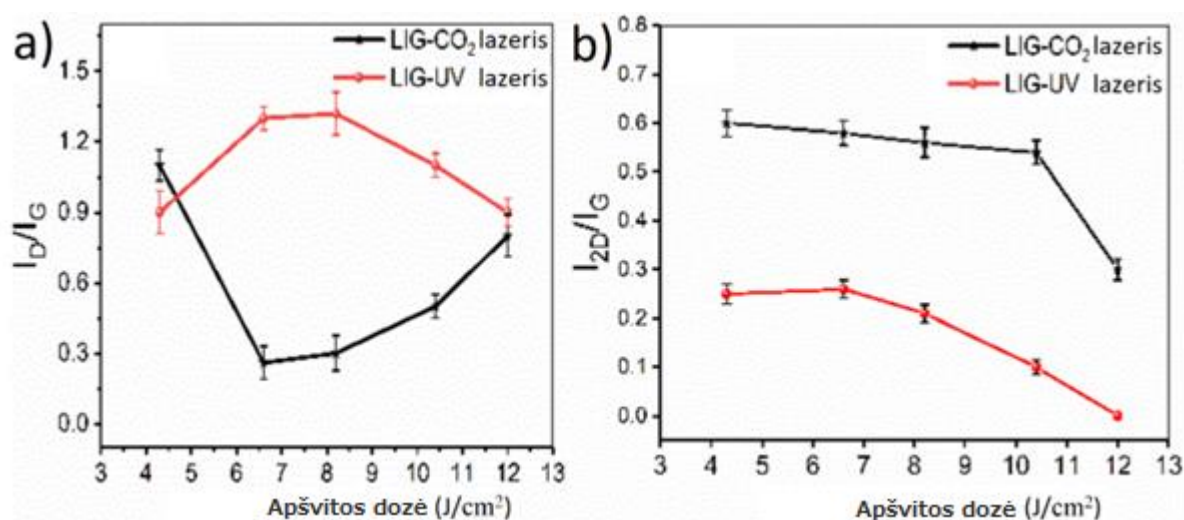
Eksperimentavimas grindžiamas ankstesniais tyrimais, atliktais su poliimidu, ir susijusiu tyrimu, kurį atliko Liyong Wang ir kiti.[16]



Pav. 3 (a) Reprezentatyvus UV lazeriu suformuoto LIG Ramano spektras; (b) Reprezentatyvus CO<sub>2</sub> lazeriu suformuoto LIG Ramano spektras.[16]

Ramano spektroskopija yra vienas iš galingiausių įrankių apibūdinti struktūrą, ryšį, netvarkos lygį ar medžiagų modifikaciją. Anglinių medžiagų spektrai regimojo sužadavimo bangos ilgio diapazone visada rezonansiškai sustiprėja, nes lazerio linija patenka į medžiagos elektroninį perėjimą. Dėl šio rezonansinio sustiprinimo spektras suteikia informacijos apie anglies struktūrą. Tačiau mažiau informacijos yra apie funkcinės grupes, prijungtas prie bazinės grafeno plokštumos. Grafeno ir jo

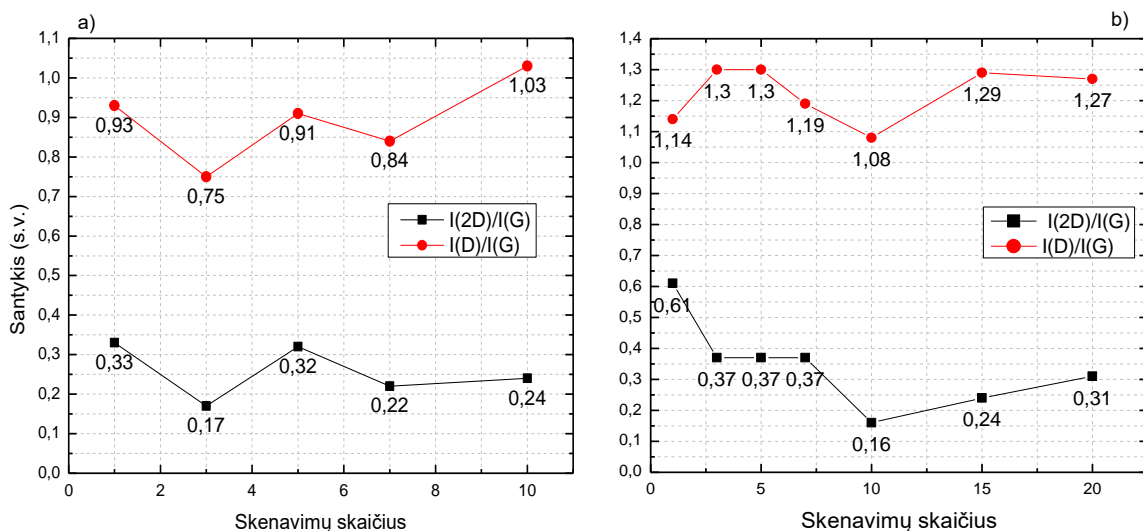
darinių spektrą sudaro trys ryškios smailės. Ramano spektrai poliimido apdorotu lazeriu pateikti grafikuose (pav. 3). Išryškėja trys svarbūs pikai: D, G ir 2D, kurie apibūdina lazeriu indukuoto grafeno savybes. D smailė ties  $1350\text{ cm}^{-1}$  naudojama LIG defektams apibūdinti. G smailė ties  $1580\text{ cm}^{-1}$  ir 2D smailė ties  $2700\text{ cm}^{-1}$  rodo LIG sluoksnių skaičių.[16] 2D smailė naudojama norint patvirtinti, ar medžiaga yra grafenas. Šios smailės, kurios priskiriamos prie pirmos eilės D ir G modoms bei antros eilės 2D modai. D pasižymi  $A_{1g}$  simetrija ir gali būti aprašytas kaip šešiabriaunių aromatinių anglies žiedų vibracija plokštumoje. Tai Ramano uždrausta juosta idealiame grafite, kuri tampa aktyvi esant bet kokiam idealios struktūros netvarkingumui. Todėl ši funkcija gali būti laikoma netvarkos sukelta juosta (D „Disorder“ – „netvarka“). G režimą ( $E_{2g}$  simetrija) lemia anglies atomų porų plokštuminiai tempiamieji virpesiai. Šis režimas visada leidžiamas ir gali būti stebimas visų anglies struktūrų, turinčių  $sp^2$  ryšį. Tai yra būdingas ne tik aromatiniams anglies žiedams, bet ir kitoms  $sp^2$  struktūroms. Priešingai nei D moda, 2D visada leidžiama (todėl ji taip pat vadina G') ir yra intensyviausia tobulo viena sluoksnio grafeno savybė. Reikėtų nepamiršti, kad ši moda taip pat yra dispersinė; neturint informacijos apie sužadavimo bangos ilgį, šios funkcijos absoliutus bangos skaičius turi nereikšmingą vertę. Antroji uždrausta Ramano juosta, pavadinta D', ji dėl netvarkos atsiranda kaip smulki atšaka G smailės pusėje. Be to, dėl dvigubos rezonansinės sklaidos šis ryšys yra dispersinis dėl dažnio; tačiau santykinis šios juostos intensyvumas paprastai būna mažas.[18]



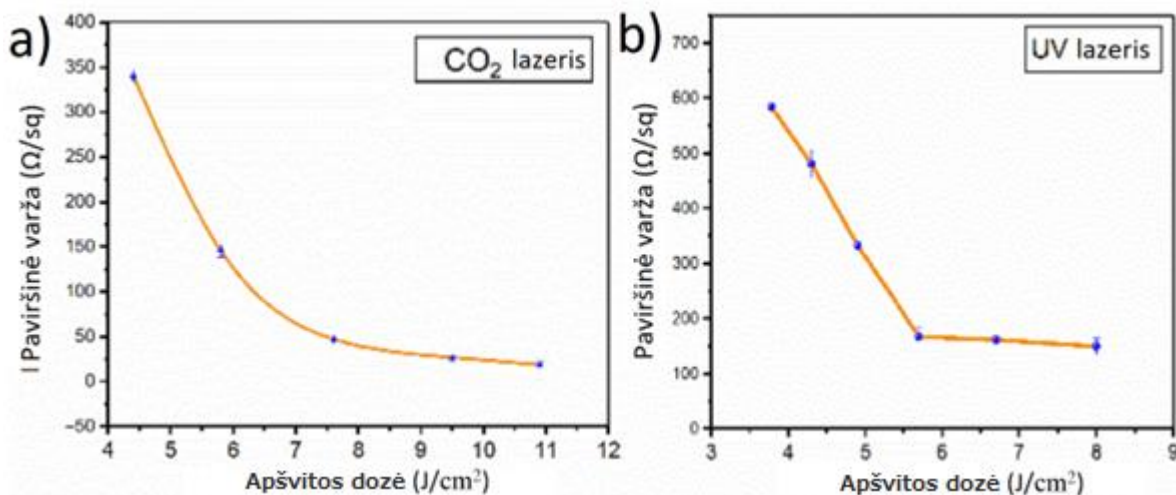
Pav. 4 (a) D ir G smailės intensyvumo santykio statistinė analizė ( $I_D/I_G$ ); (b) 2D ir G smailės intensyvumo santykio priklausomybė nuo spinduliuotės energijos tankio ( $I_{2D}/I_G$ ).[16]

Iš grafikų su  $I_D/I_G$  ir  $I_{2D}/I_G$  (pav. 4-5) santykiais galima matyti kaip yra susiformavęs grafenas. Jei  $I_D/I_G$  santykis didėja, tai rodo, kad atsiranda didesnė tikimybė jog atsiras struktūros netvarkingumai.  $I_{2D}/I_G$  santykis nurodo grafeno struktūros buvimą. Orientuojantis į grafikus (pav. 4), PI parodo jog apdorojant CO<sub>2</sub> lazeriu,  $I_D/I_G$  santykis mažėja, o paskui didėja, ši mažėjimo tendencija atsiranda dėl paviršiaus temperatūros didėjimo, kuri siejama su oksidacija aplinkos sąlygomis.[1] Veikiant UV

lazeriu nuo 4,3 J/cm<sup>2</sup> iki 8,2 J/cm<sup>2</sup>  $I_D/I_G$  santykis turi didėjimo tendenciją, kuri siejama su didele UV lazerio vieno fotono energija. Vėliau, didėjant lazerio energijai, dominavo medžiagos pašalinimas, PI paviršiuje susidarė nanostruktūra, kuri skyrėsi nuo LIG, o tai rodo mažą  $I_D/I_G$  santykį. Didėjantis  $I_D/I_G$  santykis nurodo, kad yra daugiau LIG defektų, bei parodo mažesnį kristališkumą. Garlandas ir jo kolegos [19] paaiškino, kad UV lazerio spinduliai pasižymi mažesne PI absorbcija, todėl produktas buvo grafeno ir amorfinės anglies mišinys.



Pav. 5 Ramano spektrinių juostų PI medžiagos intensyvumų santykiai: a) 355 nm; b) 532 nm.

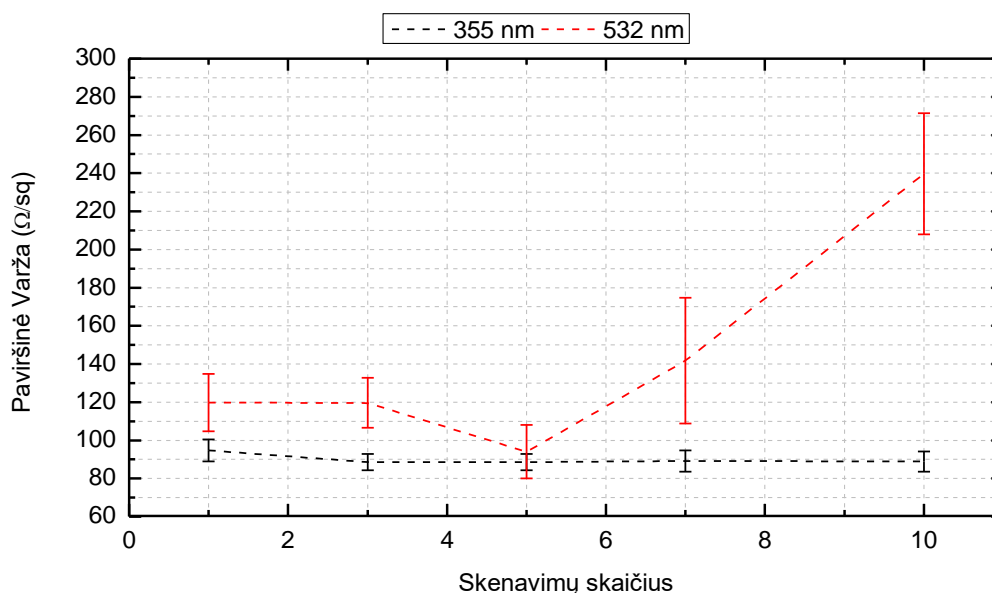


Pav. 6 LIG lapo varža esant skirtingiems (a) CO<sub>2</sub> lazerio ir (b) UV lazerio intensyvumais.[16]

Grafikuose (pav. 6) parodyta LIG varža esant skirtingoms CO<sub>2</sub> ir UV lazerio spinduliuotės energijos tankiams. Pradinė PI paviršinė varža buvo didesnė nei 90 MΩ/sq, todėl ji veikė kaip geras izoliatorius. Tačiau po apdorojimo lazeriu ji tapo elektrai laidi. Kaip parodyta 4a paveiksle, didėjant lazerio spinduliuotei, paviršinė varža sumažėjo nuo 340 iki 20 Ω/sq, tikriausiai dėl padidėjusio grafitizacijos

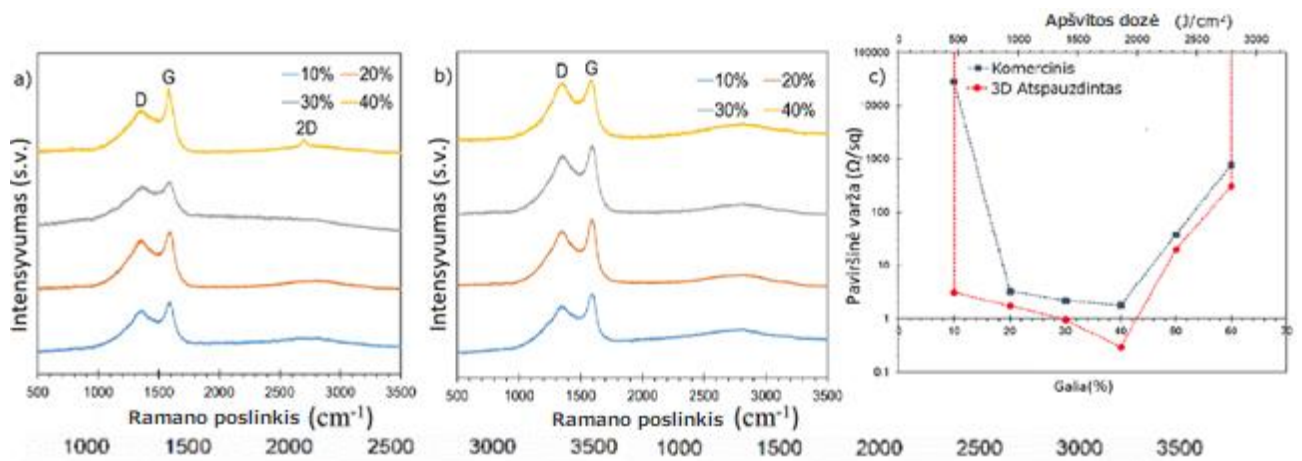


laipsnio. 6b pav. parodyta LIG, suformuoto ant PI naudojant ultravioletinių spindulių lazerį, paviršinė varža, esant skirtingiems energijos srauto vertėms; didėjant lazerio energijos tankiui, paviršinė varža mažėjo ir sumažėjo iki  $160 \Omega/\text{sq}$  ir išliko beveik pastovi. Didelis LIG elektrinis laidumas būtų palengvinęs praktinį LIG panaudojimą elektronikos prietaisams. Šiame tyrime gautos varžos yra didesnės lyginant su gautomis UV varžomis atliktame tyrime mūsų tyrime (pav. 7) naudojant PI.



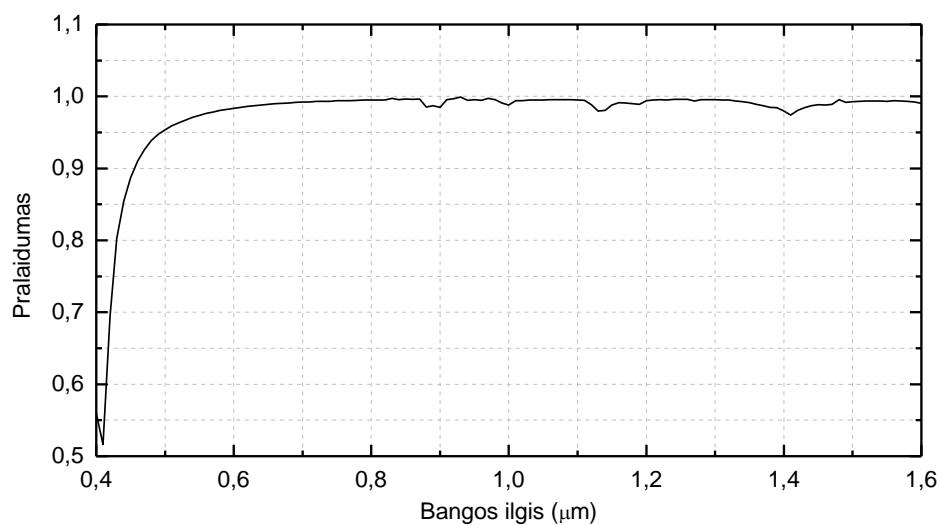
Pav. 7 532 nm ir 355 nm Paviršinės varžos nuo skenavimų skaičiaus rezultatų sulyginimas (4 zonų metodas).

Mažiausios pasiektos paviršinės varžos bandiniai nesubyra, neturi papildomų matomų pažeidimų. Matoma, kad esant 355 nm bangos ilgiui paviršiaus varžos paklaida yra  $\sim 10 \Omega/\text{sq}$ , o esant 532 nm bangos ilgiui -  $\sim 20-60 \Omega/\text{sq}$ . Šie rezultatai bei tyrimai leidžia manyti jog naudojantis PEI išgautas lazeriu indukuotas grafenas, galimai gali turėti geresnius ar bent panašius rezultatus, ypač atsižvelgiant į antrojo mokslinio tyrimo rezultatus gautus Mehraneh Tavakkoli Gilavan ir bendradarbių.[20] Šiame tyrime buvo aprašytas gamybos metodas, skirtas paversti 3D spausdintuvu atspausdintą polimeridą grafenu, veikiant jį skenuojamu CO2 lazerio spinduliu. Šis lazeriu inicijuotas grafenas yra ne tik laidus, bet ir pasižymi dideliu deformacijos koeficientu, tinkamu mechaniniam deformacijos jutikliui. Autoriai pasiekė  $0,30 \Omega/\text{sq}$  lapo varžą, kuri yra 50 kartų mažesnė nei ankstesniuose pranešimuose apie 3D spausdintuvu atspausdintus PEI/PC (ULT-0090-E/ULTEM 9085), ir tai yra mažiausia LIG paviršinė varžos vertė, apie kurią iki šiol pranešta, naudojant bet kokį polimerinį substratą. Tai pasiekta dėl trijų pagrindinių veiksnių: didelio LIG storio ant 3D atspausdinto objekto, maksimalaus lazerio energijos, tenkančios ploto vienetui, kiekio padidinimo ir geresnės LIG morfologijos ant 3D atspausdinto PEI.[20]



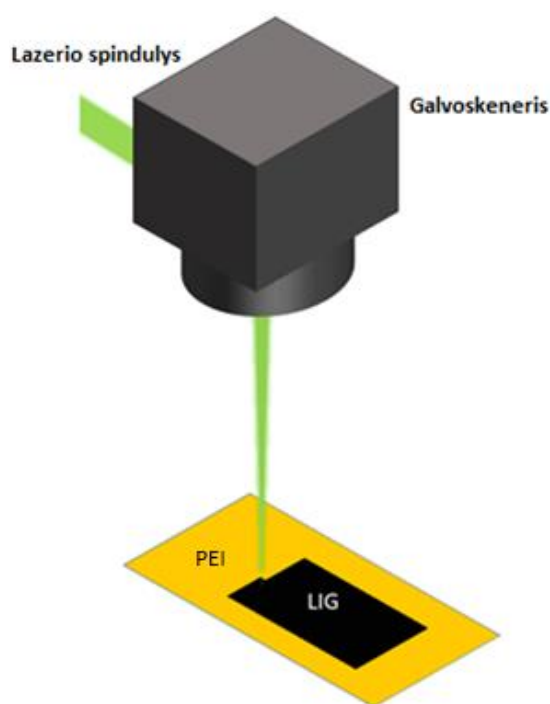
Pav. 8 Ramano spektrai su skirtingomis lazerio galiomis ant (a) 3D spausdinto ir (b) komercinio PEI; c) Komercinio ir 3D spausdinto PEI varžos matavimai.[20]

Iš Ramano spektrų grafikų (pav. 8 a) ir b)) galima pastebėti jog grynas grafenas yra aptinkamas minimaliai, tiktais naudojant 40% CO<sub>2</sub> lazerio galią, papildomai D ir G juostos nėra atskirtos ir sudaro tarpusavyje sujungtą smailę per visus bandinius, tai atitinka aukštoje temperatūroje paveiktą nanografitą.[20] Nors ir randama mažai gryno grafeno varža yra gaunama mažesnė nei naudojant PI. Šiame darbe taipogi bus naudojama PEI (PF-PEIU) medžiaga, tačiau ji yra 3 kartus plonesnė (apie 0.25 mm), kas suteikia galimybę ją naudoti lankstesniems panaudojimams. Šiame darbe buvo atliekamas darbas su piko-, bei nano- lazerinėmis impulsinėmis sistemomis su 1064 ir 532 nm bangos ilgiais, PEI sugerties koeficientas yra  $\alpha = 0.18566 \text{ cm}^{-1}$  ties 1064 nm bangos ilgiu ir  $\alpha = 1.2963 \text{ cm}^{-1}$  ties 532 nm,[21]–[23] šio bangos ilgio sugerties koeficientas medžiagoje, kas gali suteikti kitokius rezultatus nei minėtame moksliniame darbe.



Pav. 9 Polieterimido(PEI) sugerties koeficientas.

## 2. DARBO METODIKA



*Pav. 10. LIG formavimas pikosekundiniu lazeriu.*

Darbo eiga:

LIG buvo formuojamas ant poliimido (PI) ir polieterimido (PEI) paviršiaus naudojant pikosekundinį ir nanosekundinį lazerį. Lazerio impulso trukmė buvo 10 ps ir 10 ns, impulsų pasikartojimo dažnis - 100 kHz, o spinduliuotės bangos ilgiai - 532 ir 1064 nm. Spinduliui kontroliuoti buvo naudojami galvoskenneriai, o naudojant kompiuterinę programą buvo kaičiami skenavimo greičiai, atstumai nuo spindulio židinio nuotolio ir skenavimų skaičius. PI ir PEI buvo padėti skirtinguose fokusavimo zonose, atliekamas LIG fokuse arba aukščiau arba žemiau šios ribos. Stačiakampio struktūra (4 x 4 , bei 8 x 8 mm) buvo gaminama matuoti varžas (Pav. 10.).

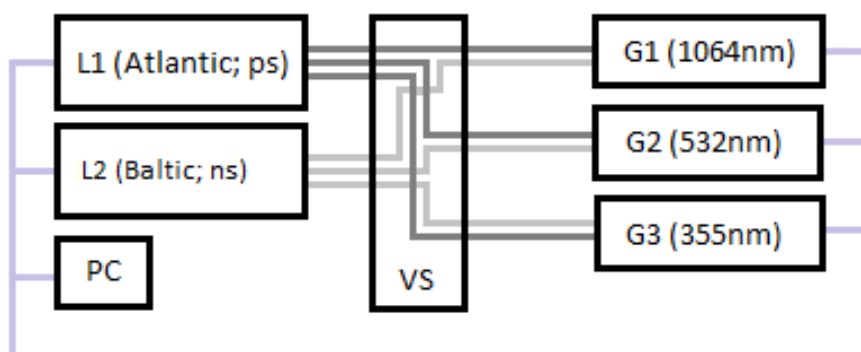
### 2.1. NAUDOTA APARATŪRA IR SCHEMA

Eksperimentuose naudota įranga LIG formavimo proceso metu yra naudota ant lazerinio mikroapdirbimo stendo, sudarytas iš šių komponentų (11 pav.):

- Pagrindinė darbo metu naudota lazerinė sistema buvo pikosekundinis lazeriai, „Atlantic“ ir „Baltic“, Ekspla.
- Dielektriniai veidrodžiai naudojami lazerių spinduliams nukreipti. Lazerio sistema gali veikti su skirtingais lazerinės spinduliuotės ilgiais: 1064, 532 nm. Skirtingi veidrodžiai su

atspindinčiomis dangomis naudojami skirtingiems kiekvieno bangos ilgio spindulių pluoštams nukreipti į reikiamus galvoskenerius.

- „Standa“ gamybos z-ašies transliatorius, skirtas keisti bandinių padėti atliekant lazerio pluošto fokusavimą.
- "SCANLAB" galvoskeneriai – tai skeneriai kurie nukreipimo lazerinio spindulį; jis naudoja visą sistemą, kad atliktų reikalingą darbą, tai pagrinde sudaro: kompiuteris ir jo algoritmai, kad sugeneruotų reikiamą formą ir veidrodžiai kurie yra judinami galvo-motoriukais, kad galėtų nukreipti spindulį kur reikia. Programinė įranga leidžia valdyti lazerio spindulio kelią ir spindulio skenavimo greitį. Kadangi lazeris gali būti naudojamas trijose skirtingose harmonikose, eksperimente naudojami trys skirtingi galvoskeneriai, skirtingiems bangos ilgiams:
  - 1064 nm – “SCANgine” su 160 mm lęšiu
  - 532 nm – “hurrySCAN” su 100 mm lęšiu
  - 355 nm – “SCANcube” su 160 mm lęšiu



Pav. 11. Galvoskenerių (G) išsidėstymas ir sujungimas prie lazerio (L), kompiuterio (PC) ir veidrodėlių sistemos (VS).

### 2.1.1. “ATLANTIC” IR „BALTIC“ LAZERIAI

Pikosekundinių lazeris „Atlantic“ ir nanosekundinis "Baltic" diodinis HP lazeriai is „Ekspla“ naudojami įvairioms pramonės reikmėms, įskaitant LCD arba OLED ekranų pjovimą ir gręžimą, lazeriu sukeltą į priekį perdavimą (LIFT), stiklo ir safyro apdorojimą, itin kietų medžiagų mikroapdirbimas, metalo abliacija, polimerų pjovimas ir gręžimas, silicio raižymas, saulės elementų apdirbimas ir daug daugiau. Kompiuterio valdomo procesu valdomai, lazeriai yra tinkami naudoti stabiliam, mažai priežiūros reikalaujančiam darbui. Svarbiausi „Atlantic“ lazerio parametrai pateikti 1 lentelėje, o 2 lentelėje pateikti svarbiausi „Baltic“ lazerio parametrai. [24]

Lentelė 1. Pagrindiniai "Atlantic" lazerinės sistemos parametrai. [24]

<b>Bangos ilgis / Harmonika</b>	<b>1064nm (I H)</b>	<b>532nm (II H)</b>	<b>355nm (III H)</b>
<b>Lazerio impulsų pasikartojimo dažnio diapazonas</b>	<b>30-1000 kHz</b>		
<b>Didžiausia vidutinė išėjimo galia</b>	<b>80 W</b>	<b>40 W</b>	<b>30 W</b>
<b>Lazerio impulso trukmė</b>	<b>10 ps</b>		

Lentelė 2. Pagrindiniai "Baltic" lazerinės sistemos parametrai. [24]

<b>Bangos ilgis / Harmonika</b>	<b>1064nm (I H)</b>	<b>532nm (II H)</b>	<b>355nm (III H)</b>
<b>Lazerio impulsų pasikartojimo dažnio diapazonas</b>	<b>5-100 kHz</b>		
<b>Didžiausia vidutinė išėjimo galia</b>	<b>20 W</b>	<b>8 W</b>	<b>5 W</b>
<b>Lazerio impulso trukmė</b>	<b>10 ns</b>		

## 2.2. MIKROSKOPAS

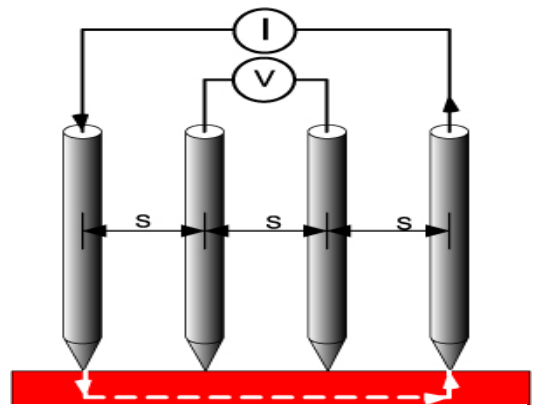
Mikroskopas yra viena svarbiausių kritinių stebėjimo įrangos dalių, nes jis leidžia pažvelgti į eksperimentą, kai dar tik ieškoma norimų rezultatų. Tai NIKON Eclipse LV100NDA, mūsų atveju - motorizuotas mikroskopas su episkopiniu / diaskopiniu apšvietimu, kurį galima naudoti stebėjimams, apžiūrai, tyrimams ir tyrinėjimams įvairiose pramonės srityse. Prie šio mikroskopo pritvirtinta kompaktiška, didelės raiškos, didelės spartos ir didelio jautrumo C montavimo kamera DS-Fi3. DS-Fi3 turi 5,9 megapikselių CMOS vaizdo jutiklį, kuris leidžia fiksuoti didelės raiškos, iki 2880 x 2048 pikselių, vaizdus ir leidžia tiesioginiu ryšiu su kompiuteriu valdyti kamerą ir fiksuoti vaizdus naudojant vaizdavimo programą NIS-Elements.

## 2.3. RAMAN SPEKTROSKOPAS

Ramano spektroskopiniai matavimai buvo atliekami naudojant "in-Via" Ramano spektrometrą/mikroskopą ("Renishaw", Jungtinė Karalystė) su termoelektriškai aušinamu (-70 °C) CCD detektoriumi. Spektrai buvo sužadinti 532 nm bangos ilgio lazerio spinduliuote, išsklaidyta 1800 griovelių/mm grotelėmis. Spektrai gauti naudojant 50×/0,75NA objektyvą.

## 2.4. KETURIŲ TAŠKŲ ZONDAS

Keturių taškų zondas paprastai naudojamas plono sluoksnio arba pagrindo varžai matuoti omų kvadratiniam vienetui, srovę nukreipiant per du išorinius zondus ir nuskaitant dviejų vidinių zondų įtampą. Naudojant šią keturių gnybtų konfigūraciją išvengiama matavimo paklaidų dėl kontaktinės varžos tarp zondo ir mėginio. Išmatavus pagamintus mėginius, paviršiniai varžai nustatyti galima naudoti lygtį [25]:



Pav. 12 Keturių taškų zondas.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \quad (1)$$

$R_s$  - paviršinė varža,  $\Delta V$  - įtampos pokytis, išmatuotas tarp vidinių zondų, o  $I$  - srovė, tekanti tarp išorinių zondų. Ši sistema buvo naudota kartu su multimetru, naudojama varžos matavimas gauti.

## 2.5. DUOMENŲ ANALIZĖS PROGRAMINĖ ĮRANGA „Origin 8.5 PRO“

Duomenų analizei ir vizualizacijai naudota OriginLab "Origin 8.5" programinė įranga. Tai duomenų analizės ir grafikų kūrimo programinė įranga.

## 2.6. PROGRAMINĖ ĮRANGA „SAMLIGHT“

"SAMLIGHT" yra programinė įranga, kuri veikia kartu su skenerio valdymo bloku, kad būtų galima su programa keisti lazerio pluošto skenavimo parametrus: skenavimo greitį, pakartojimų skaičių ir pan.. Leidžia kurti daryti planuojamus objektus ir subjektus, sukurtus "SAMLIGHT" redaktoriuje arba įkeltus ir importuotus.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI

Polieterimido (PEI) (pav.13) medžiaga yra amorfinis termoplastikas, pasižymintis dideliu mechaniniu atsparumu ir standumu. PEI polimeras yra lakštų, bei strypų pavidalu. Tai pusiau skaidri didelio tvirtumo plastikinė medžiaga, kuri gali veikti aukštos temperatūros aplinkoje dėl šios priežasties ji paprastai naudojama 3D spausdinimui. PEI pasižymi išskirtinėmis elektrinėmis savybėmis, turi vieną didžiausių dielektrinių stiprių iš visų termoplastinių medžiagų, todėl naudojant LIG ją galima paversti medžiaga kuri taptų tinkama naudoti elektrotechnikoje. PEI yra ypač perspektyvus inžinerinis plastikas. 3D spausdintuvu atspausdinti substratai pasižymi skirtingomis fizikinėmis savybėmis, palyginti su komerciniais gaminiais, o tai gali turėti įtakos LIG procesui ir sukurto grafeno laidumui bei morfologijai, ką parodė Wang ir kiti.[16]

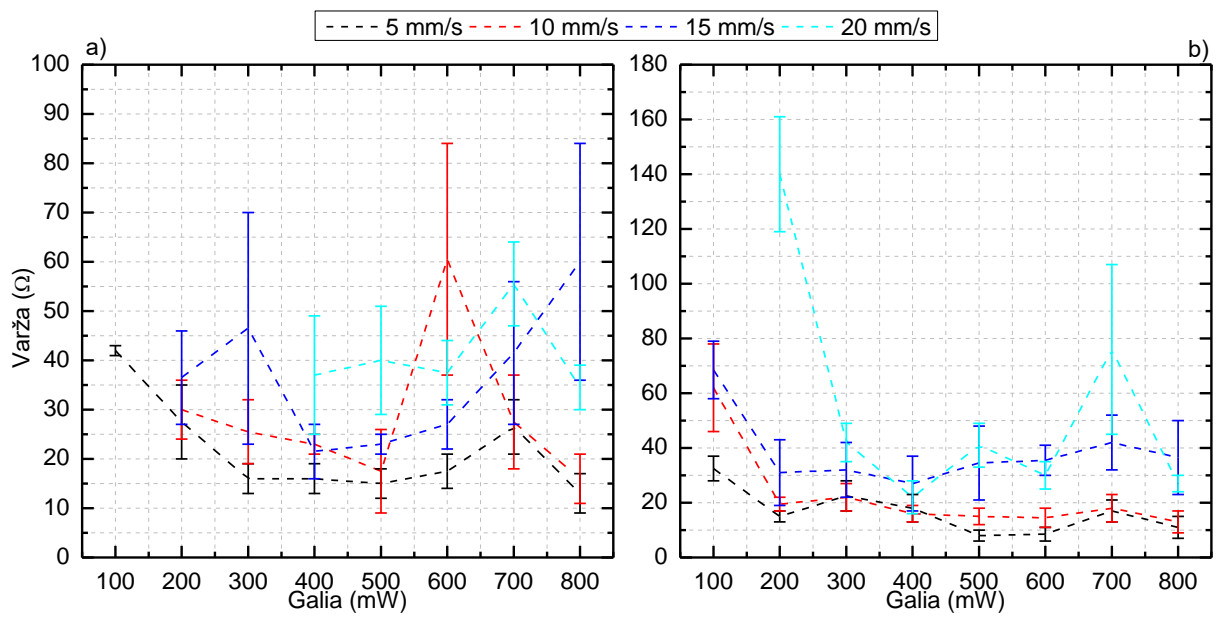


*Pav. 13 Nepaveiktas lazerine spinduliuote polieterimidas (PEI).*

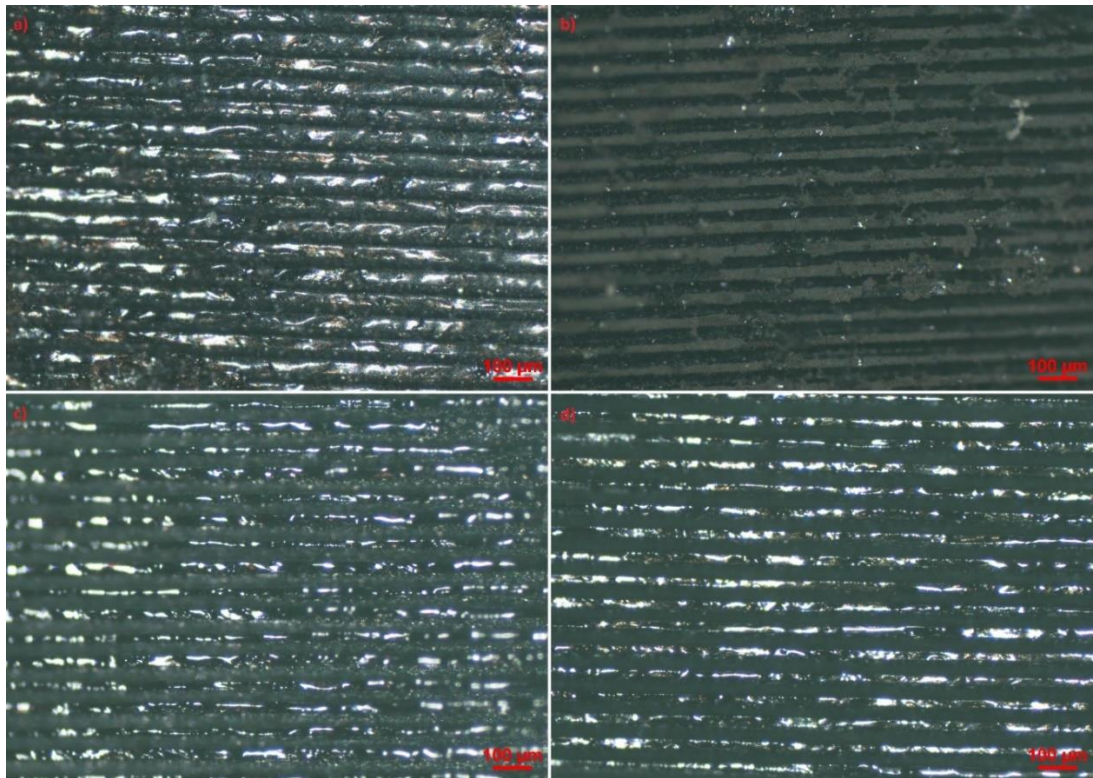
Šio tyrimo metu optimizavę lazerinio proceso sąlygas, pasiekėme varžą ( $\Omega$ ), bei paviršinę varžą ( $\Omega/\text{sq}$ ). Apžvelgus per visus rezultatus mažiausia varža buvo išgauta su nanosekundiniu lazeriu naudojant 532 nm bangos ilgio spinduliuotę ( $0,72 \text{ J}/\text{cm}^2$ ), gauta vertė buvo  $4 \Omega$ , o mažiausia paviršinė varža gauta taipogi su šiuo bangos ilgiu, kur mažiausia vertė siekė  $13.6 \Omega/\text{sq}$ . Toliau žvelgiant per visus rezultatus bus galima matyti, kad geriausi rezultatai gausis naudojantis 5 mm/s pluošto skenavimo greitį, 100 kHz dažnį, bei galios zonoje ties 500-700 mW. Pakartojimų kiekis buvo naudojamas iki trijų kartų, nes naudojant labiausiai tinkamus parametrus skenuojant daugiau nei vieną kartą, atsiranda tikimybė, kad PEI paviršius pradės trupėti, bei skilti.

Nuotraukos darytos naudojantis su mikroskopu ir galima matyti ryškius skirtumus tarp skirtingų atstumų nuo pluošto fokuso ir kaip tai paveikė medžiagą. Vienas iš esminių ir labai ryškių požymių yra medžiagos lydymasis su visais bangos ilgiais, tai labiausiai buvo pakeltas bandinys 2 mm aukščiau židinio. Kitas požymis matomas yra griovelėlių plėtėjimas, bei formuojasi blizgus paviršius.

### 3.1. PIKOSEKUNDINIS LAZERIS 1064 NM



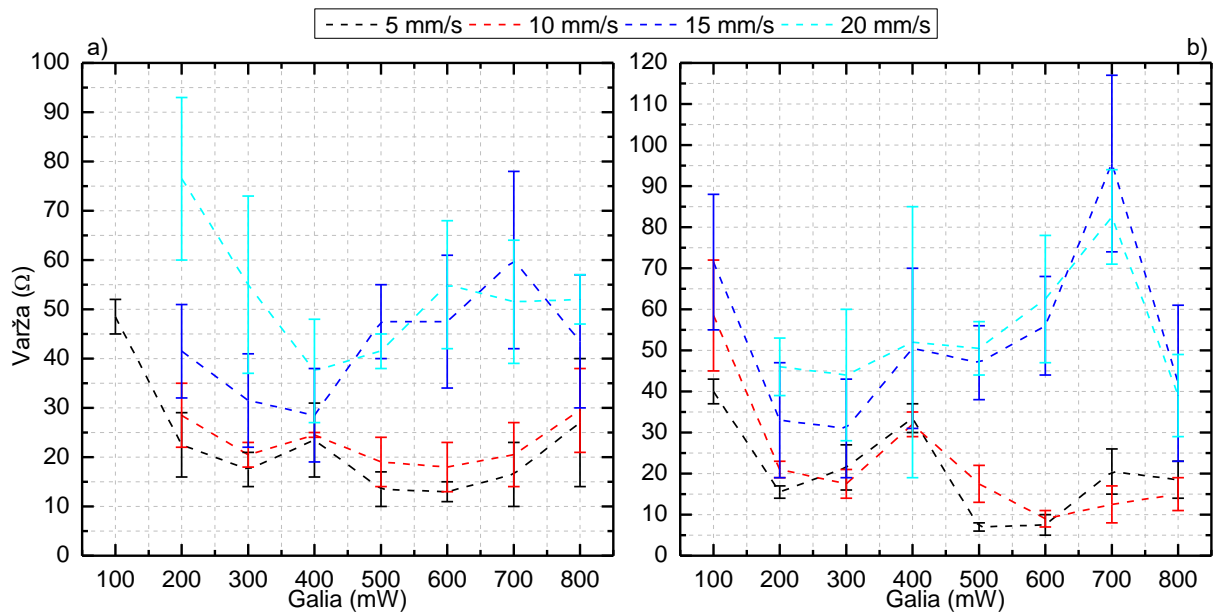
Pav. 14 Pikosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant ties židiniu: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



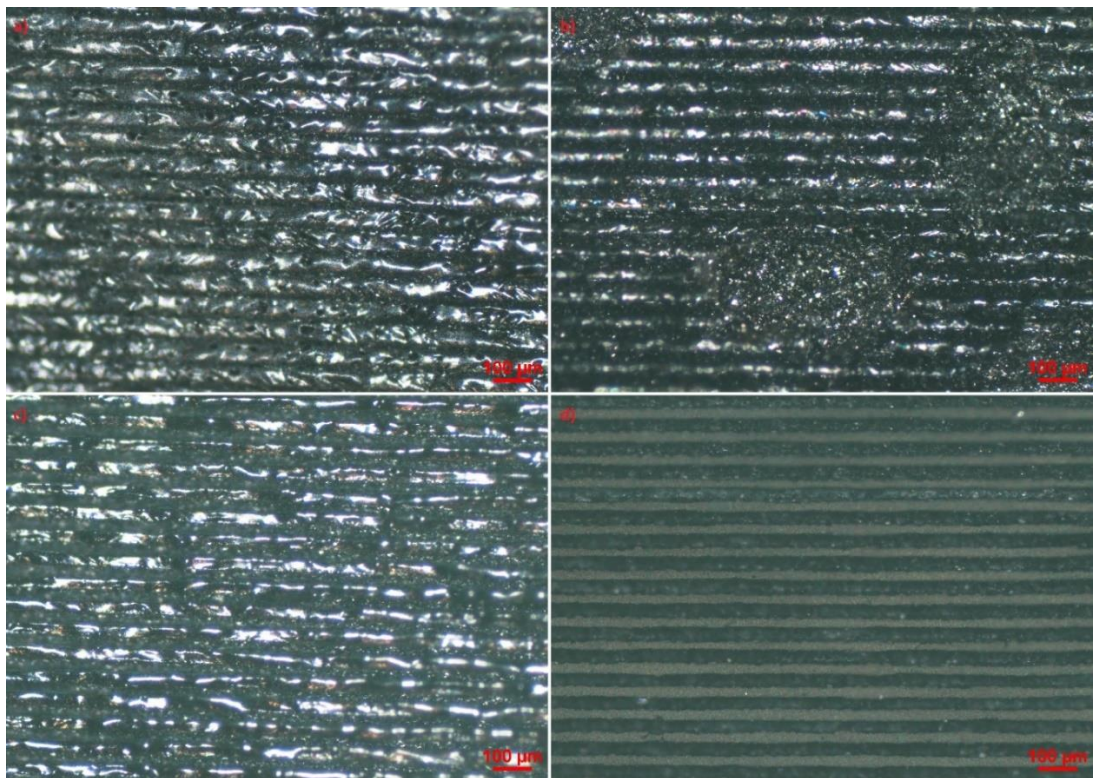
Pav. 15 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 1064 nm; bandiniui esant ties židiniu; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600 mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 1064 nm mažiausios varžos vertės buvo pasiektos ties židiniu naudojant parametrus: 600 mW ( $0,2 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, praskenavus x2 kartus. Gauta buvo mažiausia varžos vidutinė vertė  $6 \Omega$  (pav. 14 b)). Mažiausios vidutinės varžas galima matyti nuotraukose (pav.15 b) ir d)).



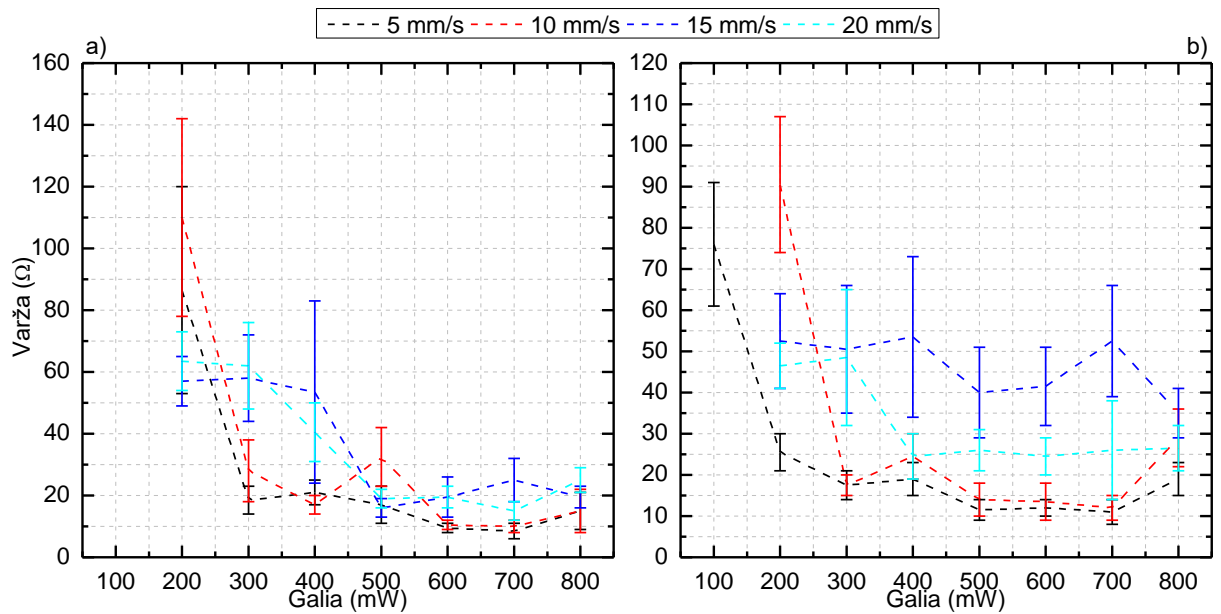


Pav. 16 Pikosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 1 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

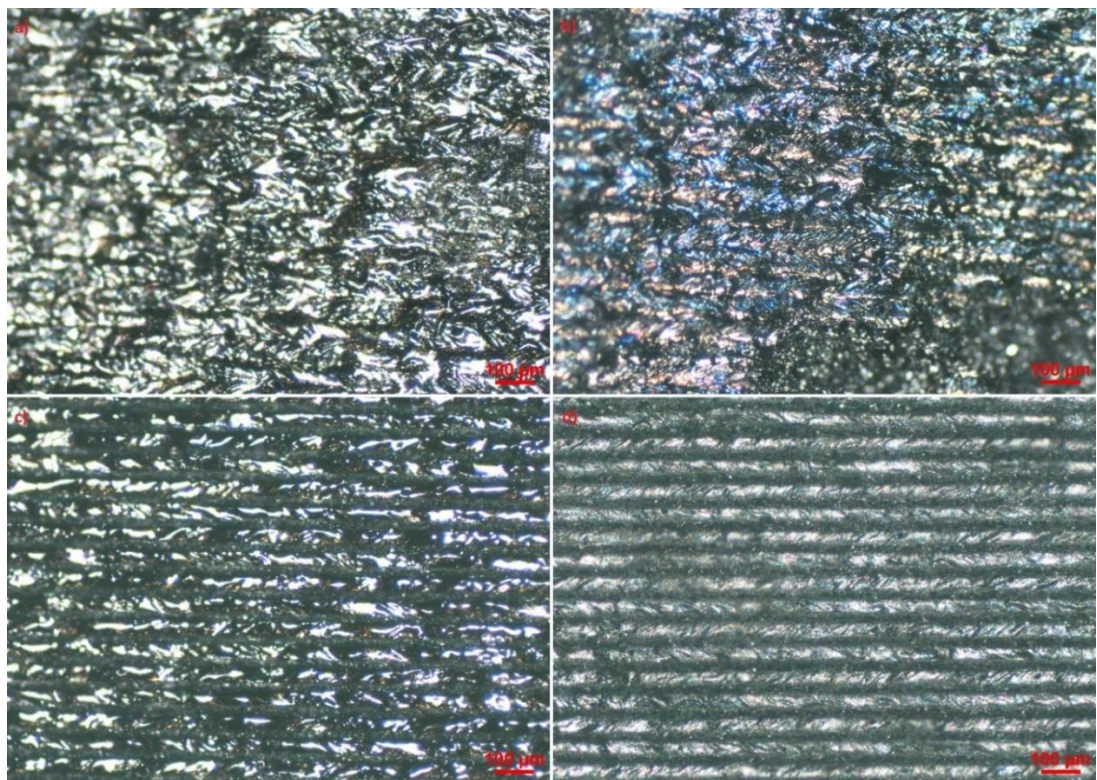


Pav. 17 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 1064 nm; bandiniui esant 1 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 1064 nm mažiausia vertė aptikta esant 1 mm virš židinio su 600 mW ( $0,05 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, skenavus x2 kartus. Mažiausia varžos vidutinė vertė  $5 \Omega$  (pav. 17 b)). Rezultatų nuotraukose (pav.17 b) ir d)) galima matyti tvarkingą struktūrą (d)) kurioje nėra matomi dideli paviršiaus vientisumo pažeidimai.

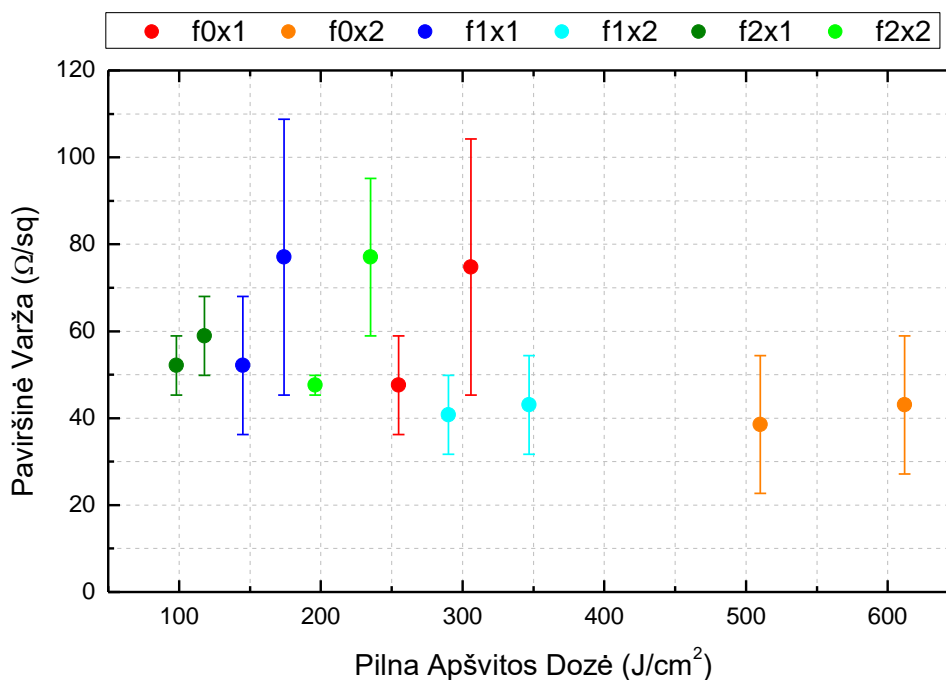


Pav. 18 Pikosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 2 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



Pav. 19 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 1064 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 1064 nm mažiausia vertė aptikta esant 2 mm virš židinio su 700 mW ( $0,03 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, praskenavus x1 kartą. Vidutinė mažiausia varžos vertė  $6 \Omega$  (pav. 18 a). Nuotraukose galima matyti dalinį lydymą, esant 2 mm virš židinio (pav. 19 a) ir b)).

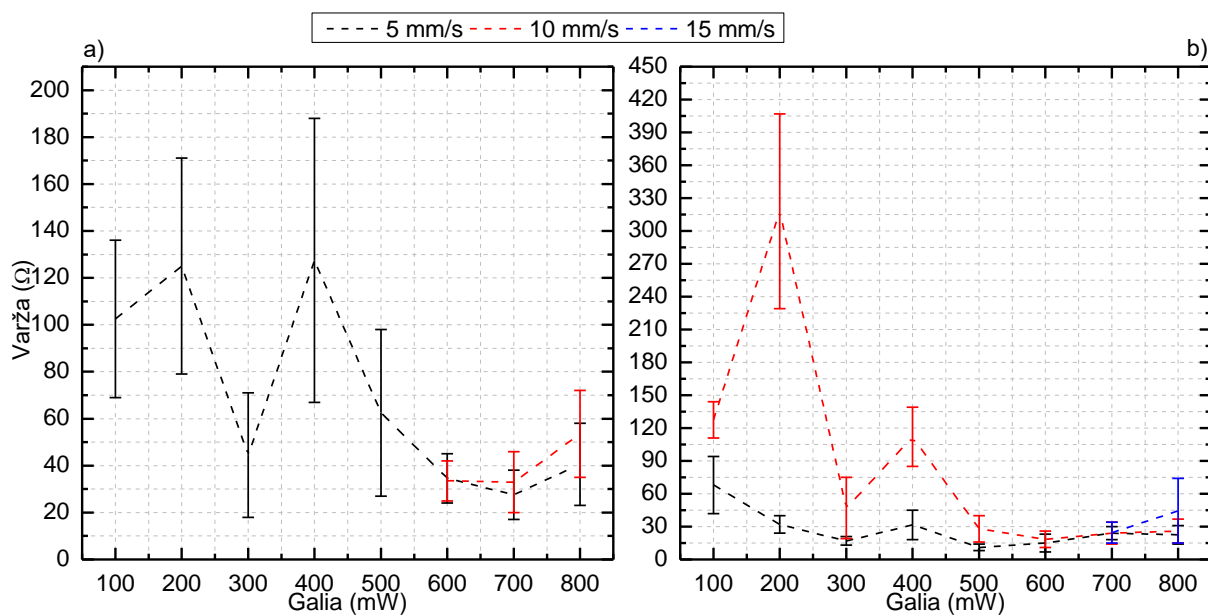


*Pav. 20 Pikosekundinio lazerio 1064 nm paviršinė varža nuo pilnos spinduliuotės dozės (4 zondų metodas).*

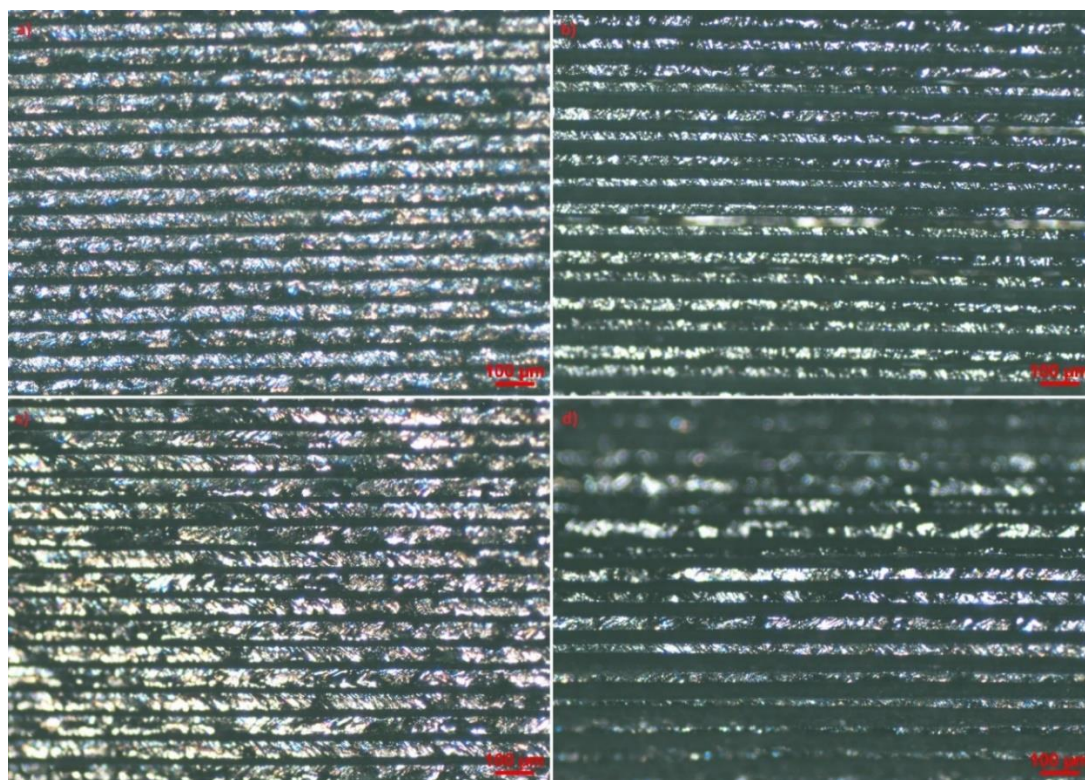
Paviršinės varžos matavimai grafikuose yra išreikšti: f0x1/f0x2/f1x1/f1x2/f2x1/f2x2, kas yra f - fokusas, skaičius po f raidės - atstumas nuo fokuso, skaičius po x raidės – kiek karų buvo skenuotas bandinys su parinktais parametrais.

Naudodami 1064 nm pikosekundinį lazerį nustatėme, kad mažiausios varžos vertė buvo gauta esant 1 mm virš fokusavimo atstumo ir naudojant 600 mW (0,05 J/cm<sup>2</sup>), skenuojant paveikiamą plotą du kartus, ši gauta vertė yra 5 Ω. Taikant keturių zondų matavimo metodą (pav. 20), mažiausią paviršiaus varžą nustatėme židinio taške, skenuojant 5 mm/s greičiu, naudojant 500 mW (0,13 J/cm<sup>2</sup>) galią ir skenuojant du kartus, gauta 22,7 Ω/sq. Mūsų stebėjimai iš nuotraukų rodo, kad tvarkingi pokyčiai pradeda vykti, kai pradėjome židinio nuotolį iki 1 mm (pav. 15 ir 17), o jei jis yra padidinimas matoma daugiau pažeidimų ir nedidelių lydymosi požymius (pav. 19).

### 3.2. PIKOSEKUNDINIS LAZERIS 532 NM

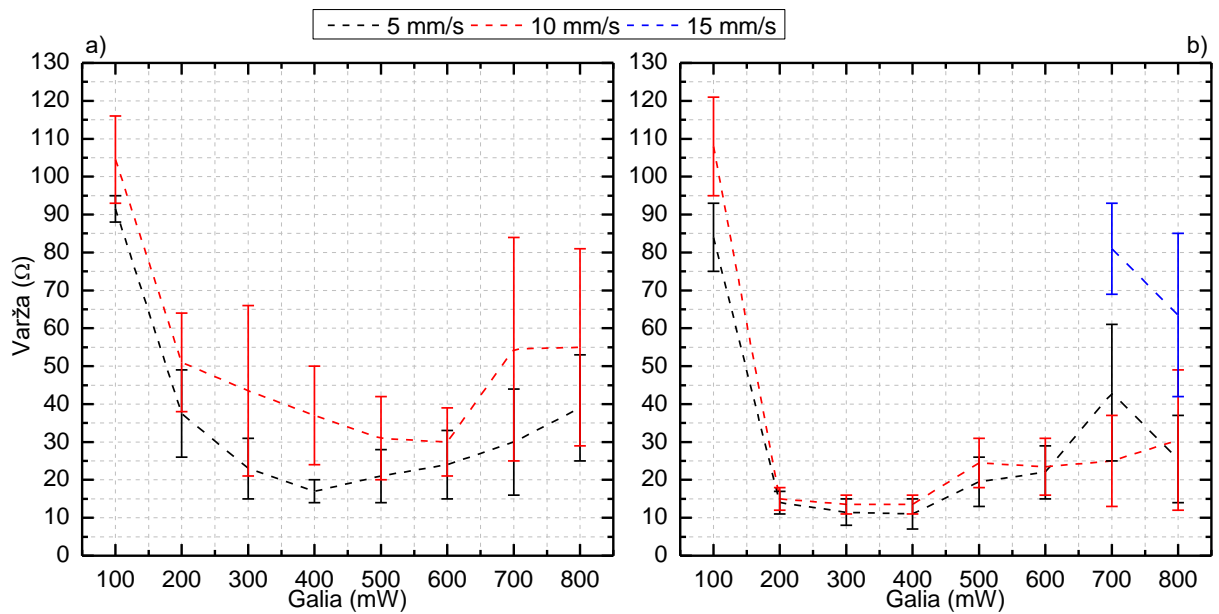


Pav. 21 Pikosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant ties židiniu: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

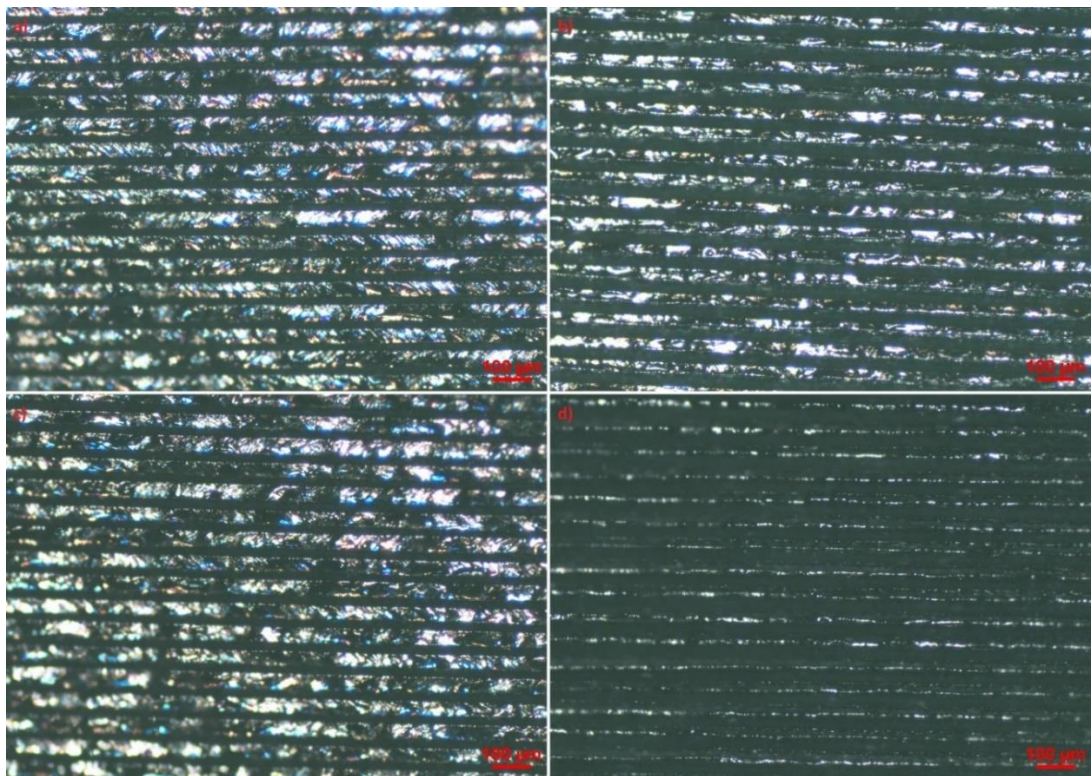


Pav. 22 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 532 nm; bandiniui esant ties židiniu; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 532 nm mažiausia vertė aptikta esant ties židiniu su tais pačiais parametrais kaip ir su 1064 nm (500 mW - 0,6 J/cm<sup>2</sup>), mažiausia vertė 7  $\Omega$  (pav. 21 b)). Papildomai greičiai 10 mm/s ir 15 mm/s turi ribas nuo kur išryškėja lazerinio spinduliuotės poveikis. Nuotraukose matoma, kad atsiranda linijų pločiu praplatėjimai ir susiaurėjimai (pav. 22 d) ir b)).

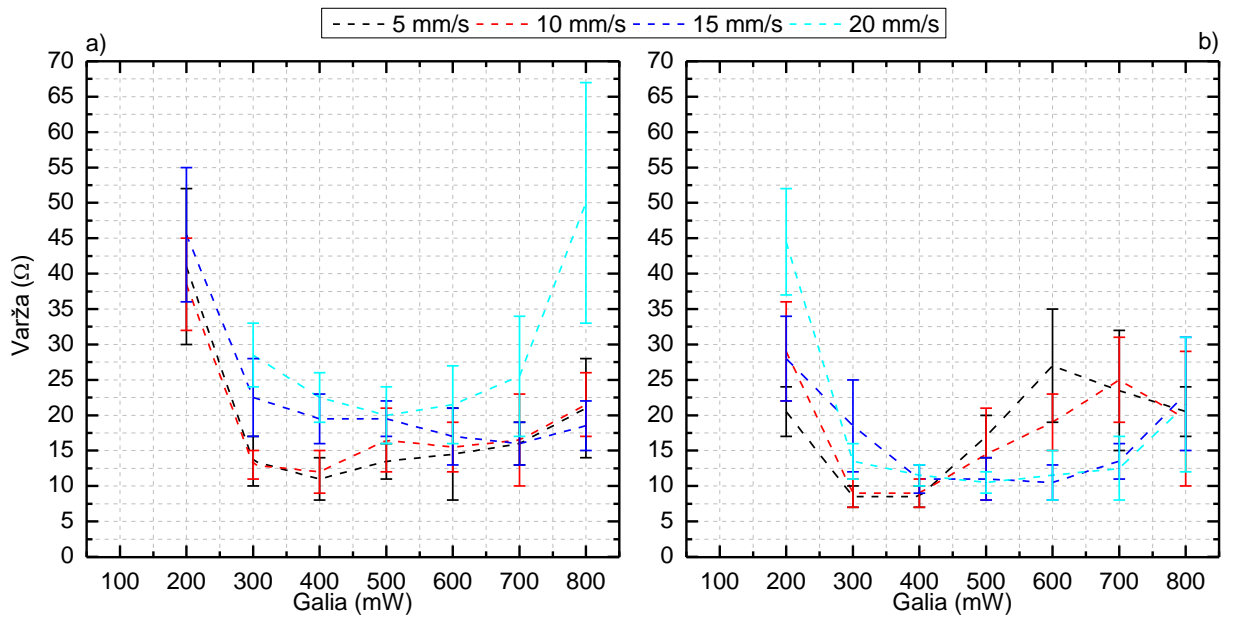


Pav. 23 Pikosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 1 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

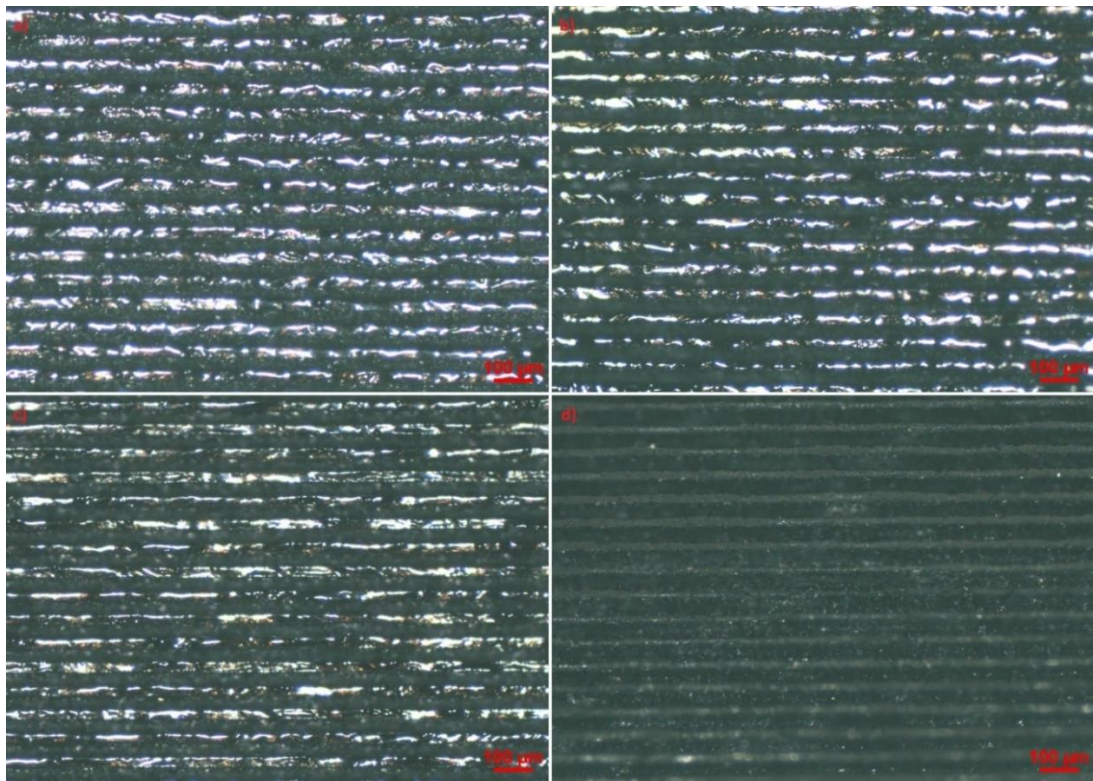


Pav. 24 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 532 nm; bandiniui esant 1 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 532 nm mažiausia vertė aptikta esant 1 mm virš židinio 7  $\Omega$ , su 400 mW (0,03 J/cm<sup>2</sup>), x2 skenavimais ir standartiniu 5 mm/s greičiu (pav. 23 b)). Išsiskiria tuo, kad mažiausios varžos matomas ties 200 ir 400 mW su pikosekundiniu 532 nm, kas nestandartiška per visus bandinius.

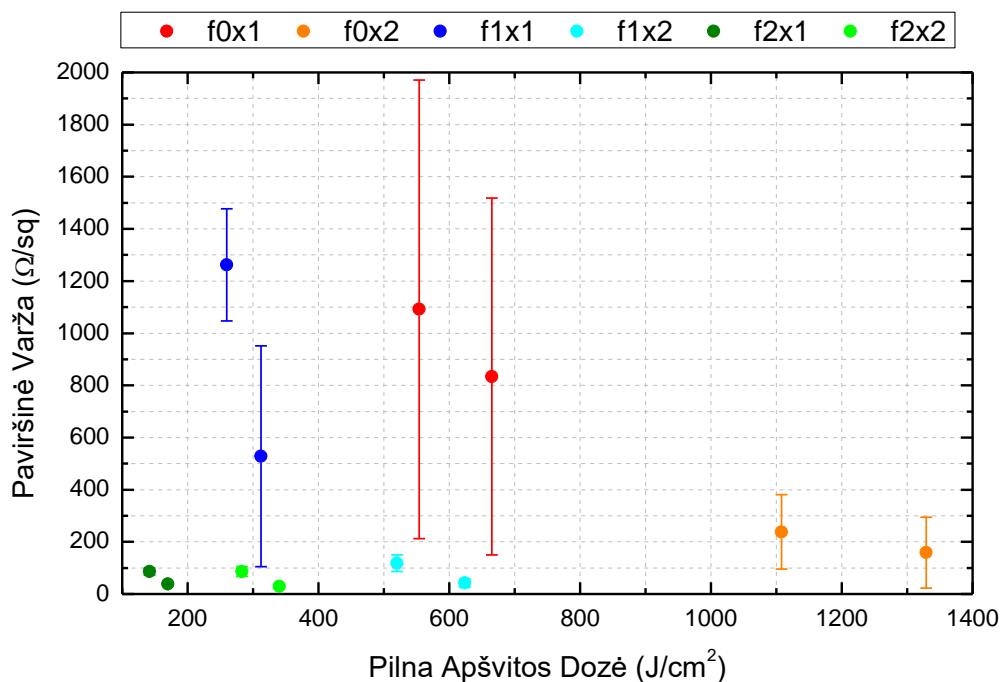


Pav. 25 Pikosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 2 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



Pav. 26 Mikroskopo nuotraukos. Pikosekundinis lazerio 532 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Pikosekundinio 532 nm mažiausia vertė aptikta esant 2 mm virš židinio  $7 \Omega$ , su 400 ir 300 mW galiomis, x2 skenavimais ir standartiniu 5 mm/s greičiu (pav. 25 b)) taipogi naudojant 10 mm/s greitį galimi panašūs rezultatai. Nuotraukose pradeda matyti, kad linijos pradeda lietis viena su kita ir pav. 26 d) atveju matoma stipri abliacija.

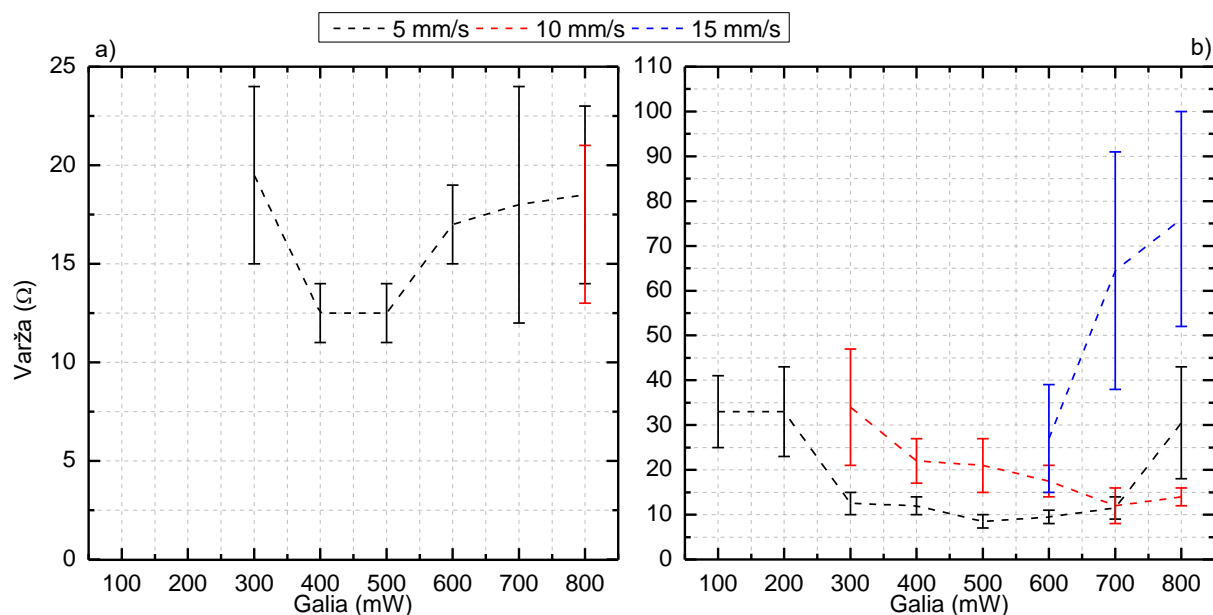


Pav. 27 Pikosekundinio lazerio 532 nm paviršinė varža nuo pilnos spinduliuotės dozės (4 zondų metodas).

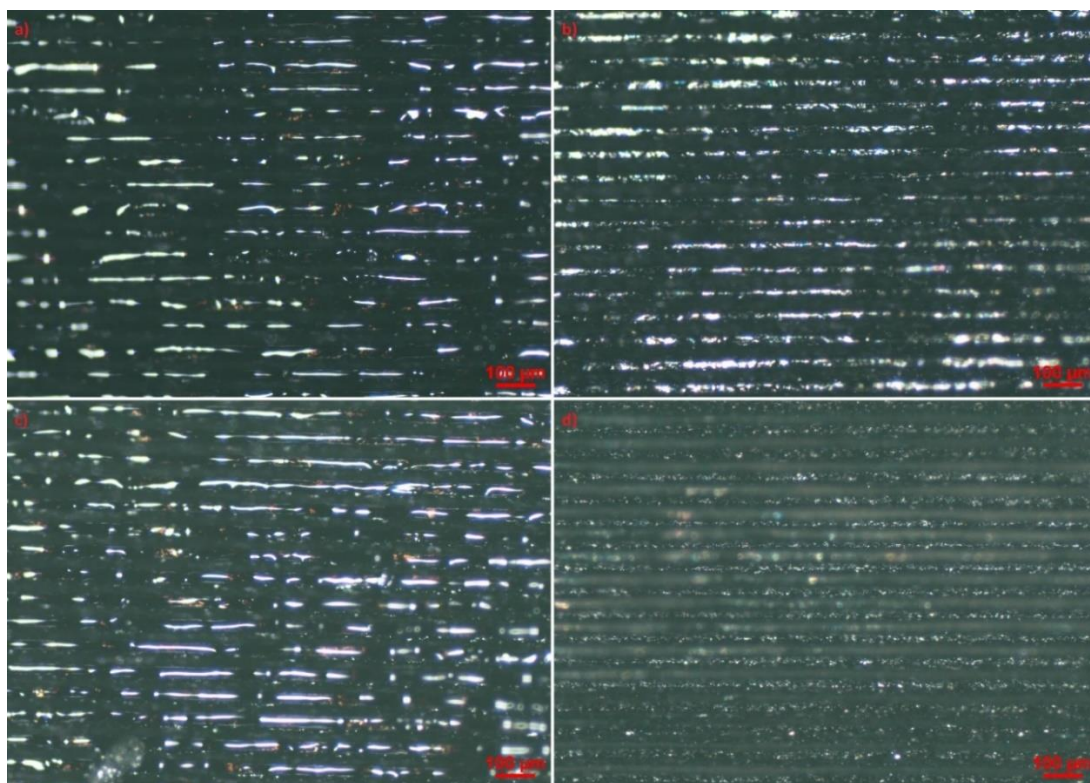
Paviršinės varžos matavimai grafikuose yra išreikšti: f0x1/f0x2/f1x1/f1x2/f2x1/f2x2, kas yra f - fokusas, skaičius po f raidės - atstumas nuo fokuso, skaičius po x raidės – kiek karų buvo skenuotas bandinys su parinktais parametrais.

Naudodami 532 nm pikosekundinį lazerį nustatėme, kad mažiausia varžos vertė, 7 Ω, buvo gauta per visus fokusavimo atstumus pagrįdė ties 300-400 mW tik fokuso atveju buvo ties 600 mW. Kadangi visi kiti bangos ilgiai efektyviausi poveikiai vyko ties 500-700 mW vertėmis paviršinė varža išmatuota buvo taipogi ir piko- 532 nm padaryti buvo su tais pačiais parametrais. Taikant keturių zondų matavimo metodą (pav. 20), mažiausią paviršiaus varžą nustatėme židinio taške, skenuojant 5 mm/s greičiu, naudojant 500 (0,6 J/cm<sup>2</sup>) ir 600 mW (0,72 J/cm<sup>2</sup>) galias, skenuojant po du kartus, gauta 22,7 Ω/sq. Papildomai galima pastebėti jog ties visais fokusais, jeigu skenavimo kartai būna du kartus varžas galima gauti ganėtinai panašias. Mūsų stebėjimai iš nuotraukų rodo, kad tvarkingi pokyčiai pradeda vykti, kai pradėjome židinio nuotolį iki 1 mm (pav. 24), o jei yra padidinimas yra matoma, kad matoma stipresnė abliacija (pav. 24; 26).

### 3.3. NANOSEKUNDINIS LAZERIS 1064 NM



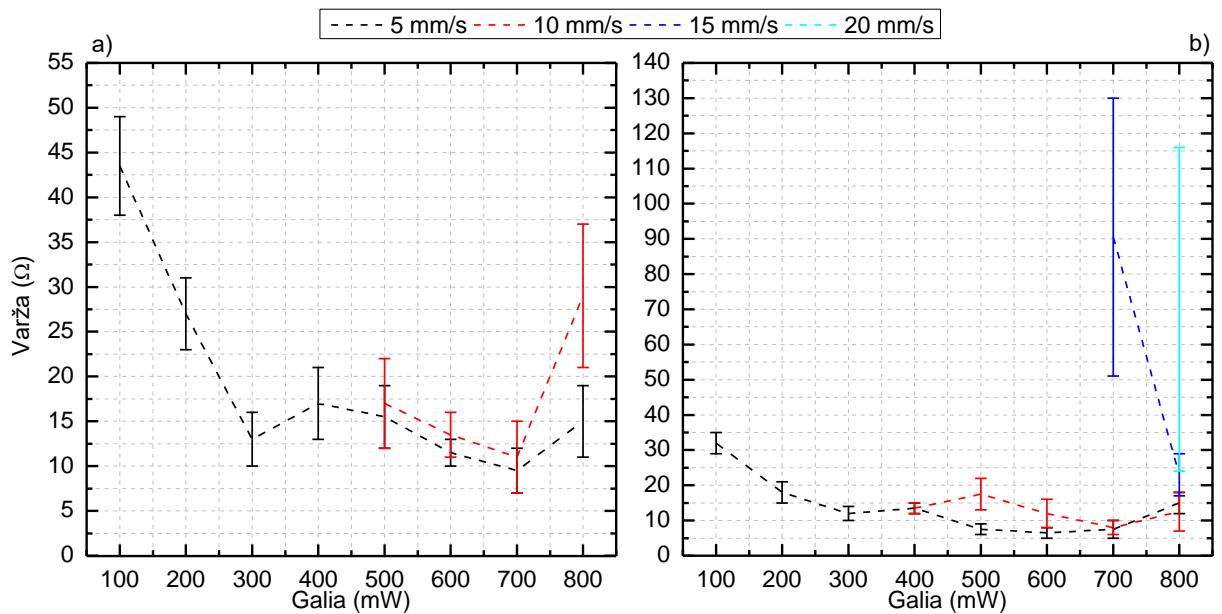
Pav. 28 Nanosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant ties židiniu: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



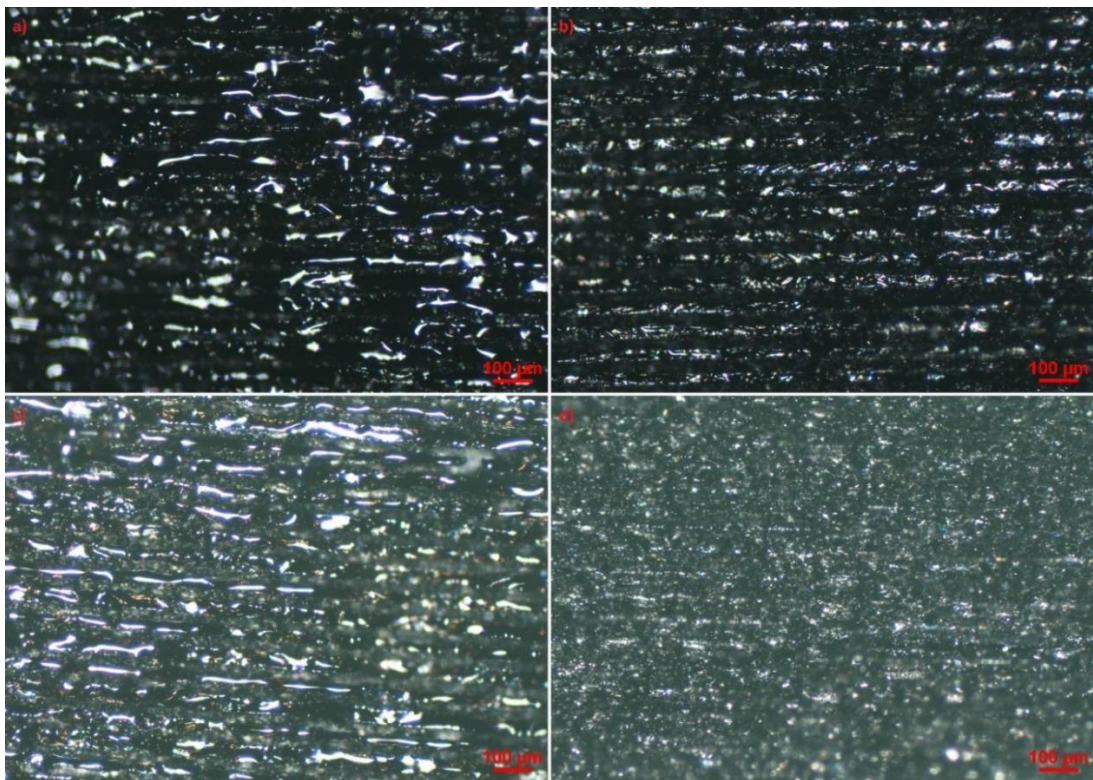
Pav. 29 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 1064 nm; bandiniui esant ties židiniu; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 1064 nm mažiausia vertė aptikta esant ties židiniu su 500 mW ( $0,13 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, praskenavus x2 kartus. Gauta vidutinė mažiausia vertė  $7 \Omega$  (pav. 28 b)). Taipogi šių rezultatų nuotraukos (pav. 29) kuriose matoma gana stipri abliacija, galima matyti, kad lazerinio paveikimas pradeda ardyti, bei smulkai lydyti medžiagą.



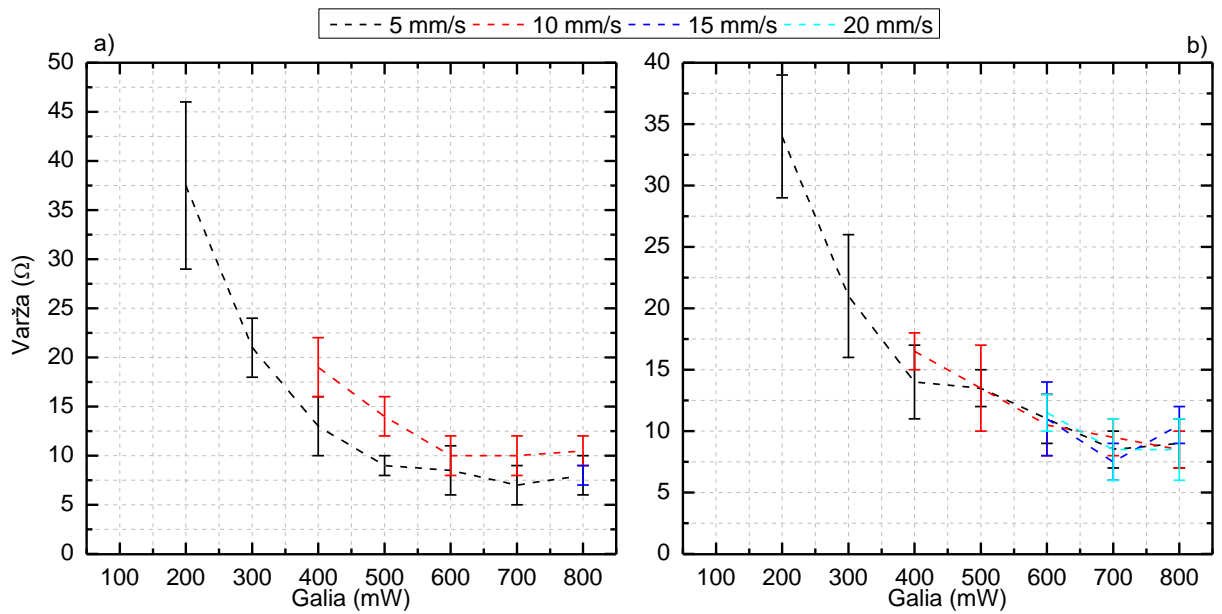


Pav. 30 Nanosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 1 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

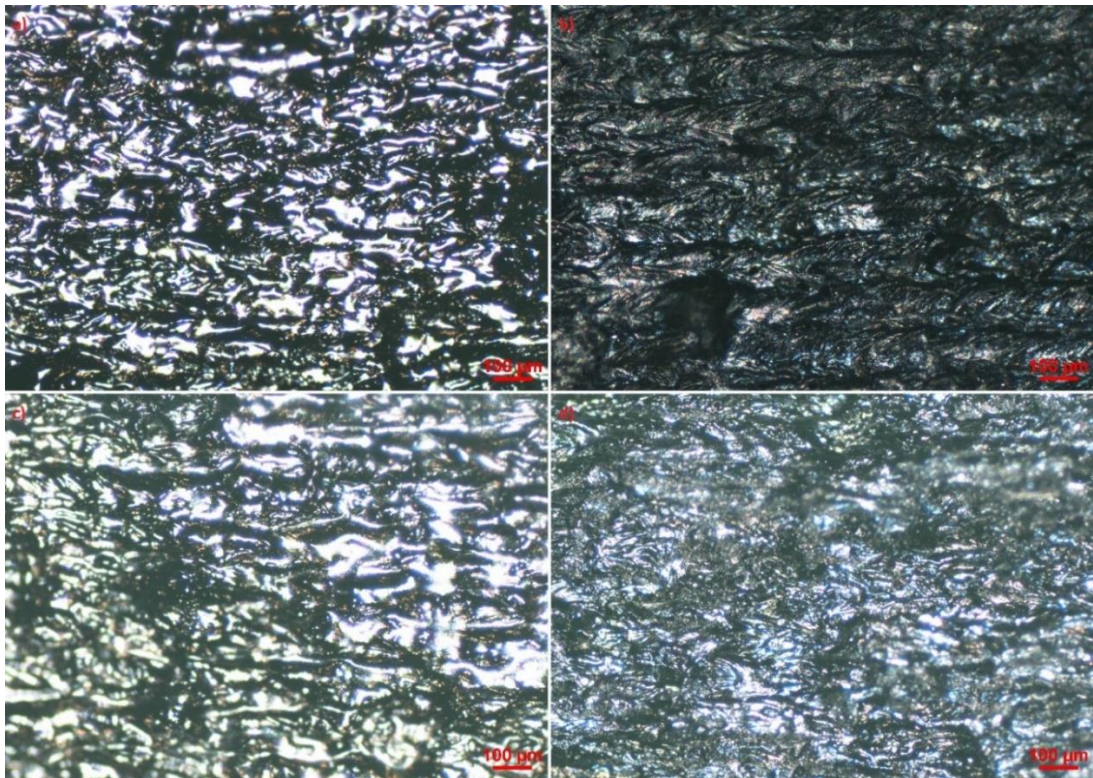


Pav. 31 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 1064 nm; bandiniui esant 1 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 1064 nm mažiausia vertė aptikta esant ties 1 mm virš židinio su 600 ( $0,05 \text{ J/cm}^2$ ) ir 700 mW ( $0,06 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, praskenavus x2 kartus. Mažiausios vidutinės varžos buvo gautos  $5 \Omega$  (pav. 28 b)). Taipogi šių rezultatų nuotraukose (pav. 31), galima matyti, kad lazerinio paveikimas suardo, bei dar stipriau lydo medžiagą.

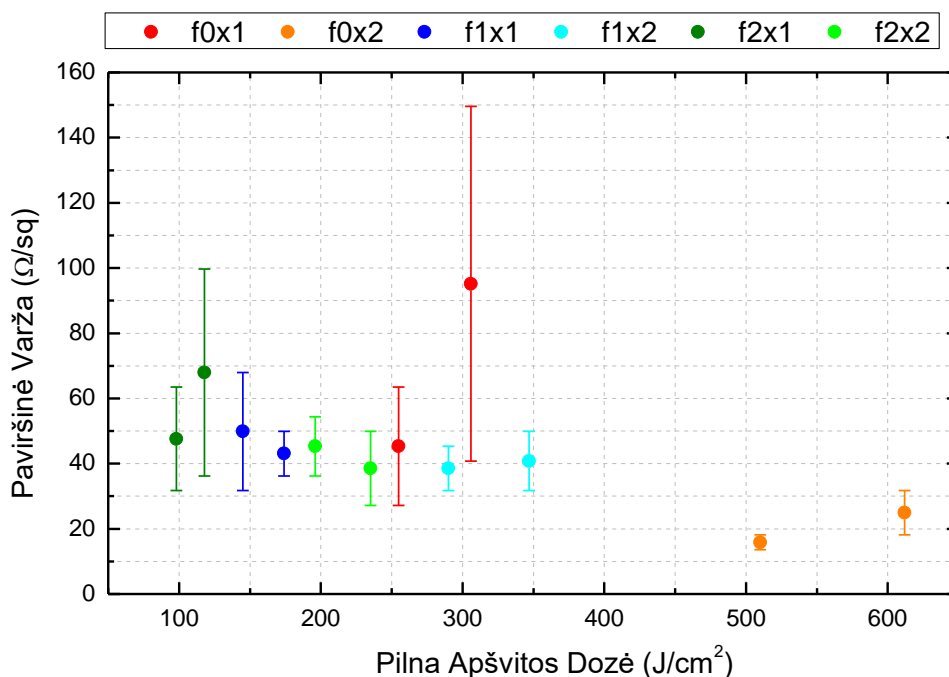


Pav. 32 Nanosekundinio lazerio 1064 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 2 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



Pav. 33 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 1064 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 1064 nm mažiausia vertė aptikta esant ties 2 mm virš židinio su 500 mW ( $0,02 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, x1 skenavimu. Gauta vidutinė mažiausia varžos vertė  $5 \Omega$  (pav. 32 a)). Taipogi šių rezultatų nuotraukose (pav. 33), galima matyti, pilną medžiagos lydimą.

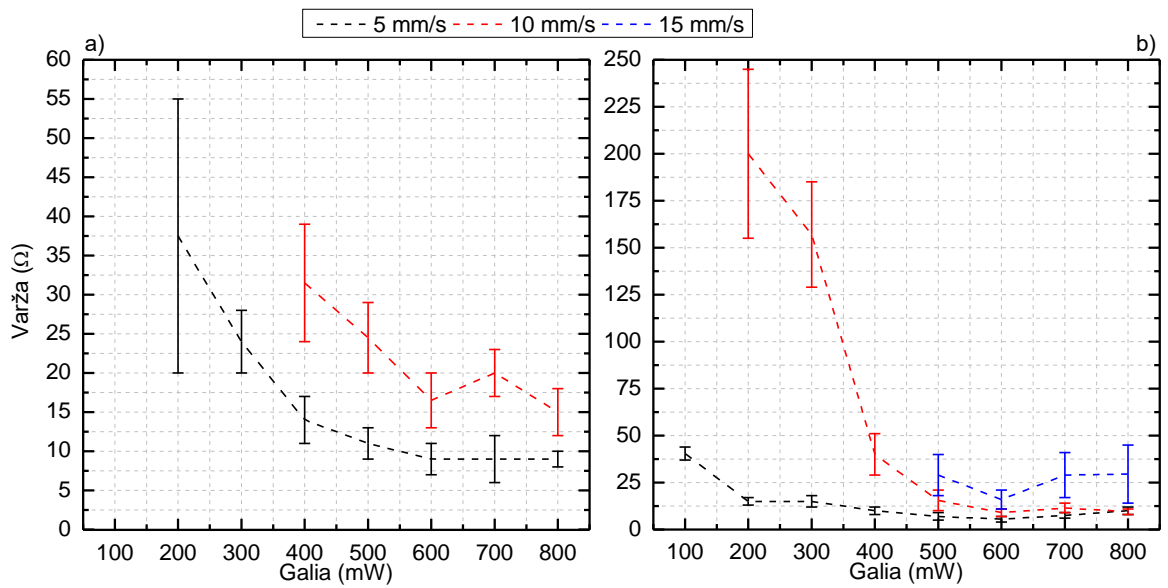


Pav. 34 Nanosekundinio lazerio 1064 nm paviršinė varža nuo pilnos spinduliuotės dozės (4 zondų metodas).

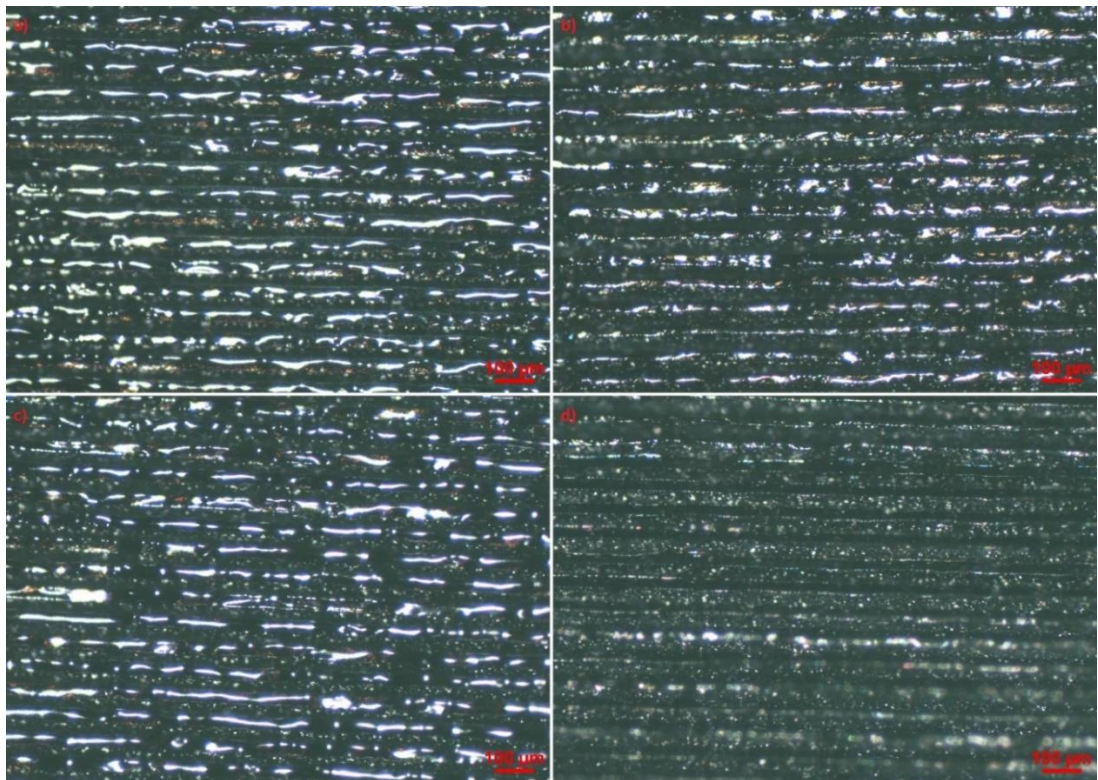
Paviršinės varžos matavimai grafikuose yra išreikšti: f0x1/f0x2/f1x1/f1x2/f2x1/f2x2, kas yra f - fokusas, skaičius po f raidės - atstumas nuo fokuso, skaičius po x raidės – kiek karų buvo skenuotas bandinys su parinktais parametrais.

Naudojant nanosekundinį lazerį ties 1064 nm. Mažiausias varžos rodiklis buvo ties nutolusiu židininio 1 mm iki 2 mm, 600 ir 700 mW, skenuojant vieną arba du kartus ir mažiausia vertė keletą kartų skirtingose parametruose buvo gauta 5 Ω. Naudojant keturių zondų matavimo metodą, mažiausia paviršinė varža aptikta ties židiniu, 500 mW (0,13 J/cm<sup>2</sup>), skenuojant x2 kartus ir gauta 13,6 Ω/sq vertė (pav. 34). Nuotraukos parodė, kad keliant medžiagą aukščiau židinio galima matyti, stipresnę medžiagos lydimą (pav. 33), ardymą (pav. 31 ir 29).

### 3.4. NANOSEKUNDINIS LAZERIS 532 NM

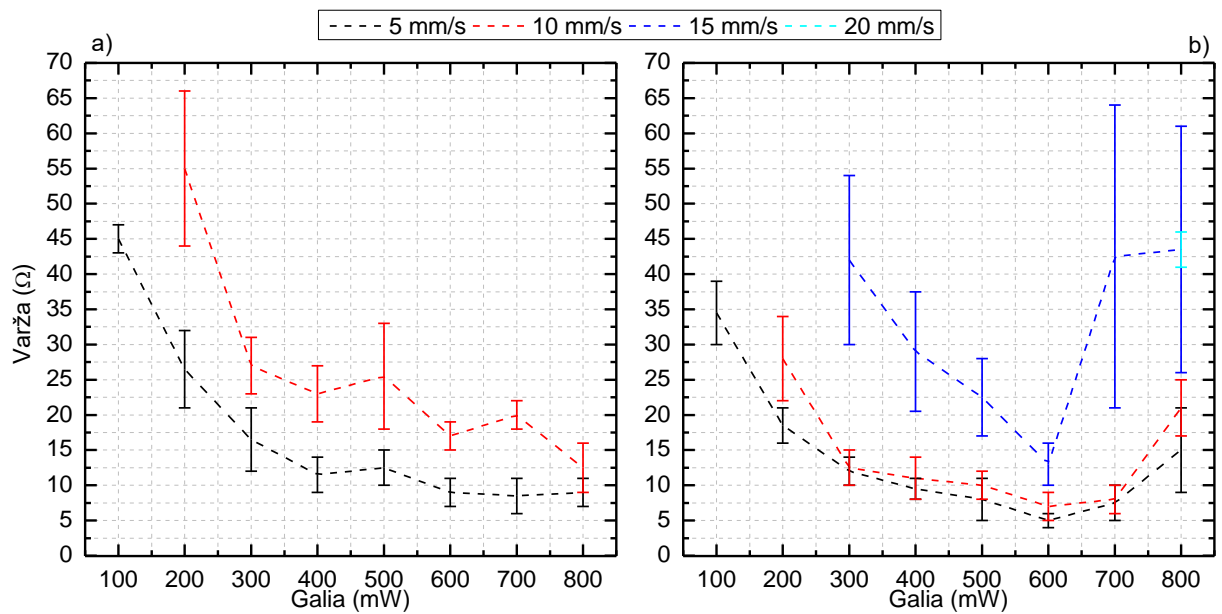


Pav. 35 Nanosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant ties židiniu: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

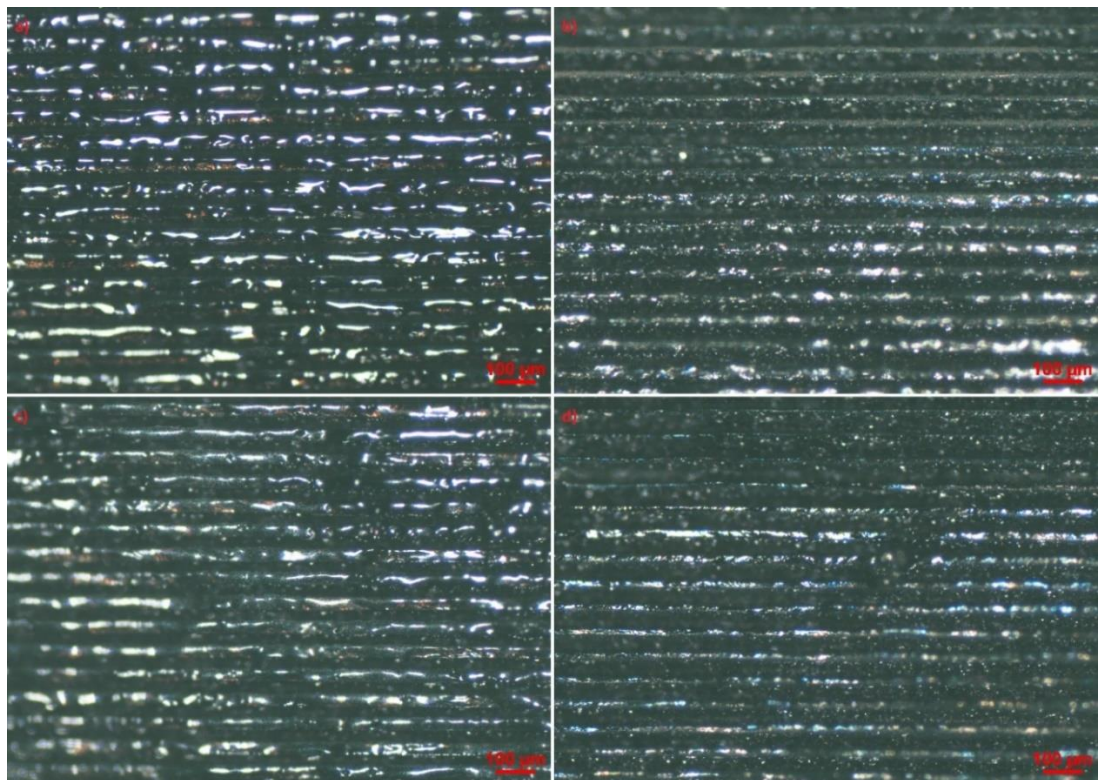


Pav. 36 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 532 nm; bandiniui esant ties židiniu; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 532 nm mažiausia vertė aptikta esant ties židiniu su 600 mW ( $0,72 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, skenavus x2 kartus. Gauta buvo mažiausia varžos vertė  $4 \Omega$  (pav. 35 b)). Toliau galima matyti jog šie nustatyti parametrai turi labai mažas varžos vertes per visas galias. Nuotraukose (pav. 36)), galima matyti tvarkingą LIG struktūrą d), su mažu lydymusi a), bei c) nuotraukose.

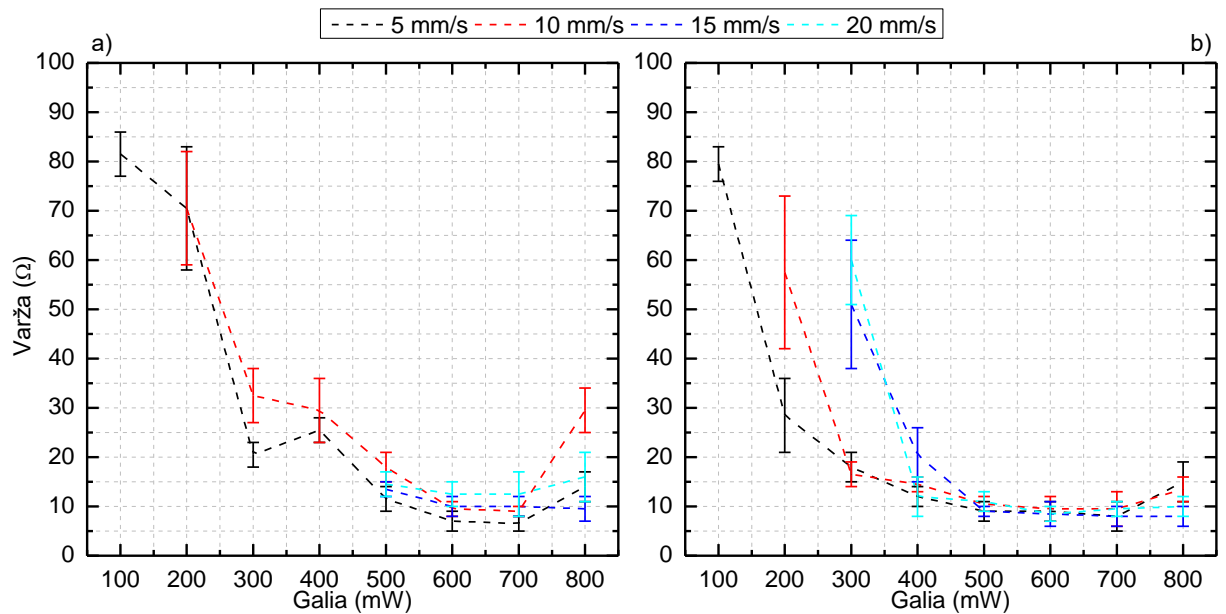


Pav. 37 Nanosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 1 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.

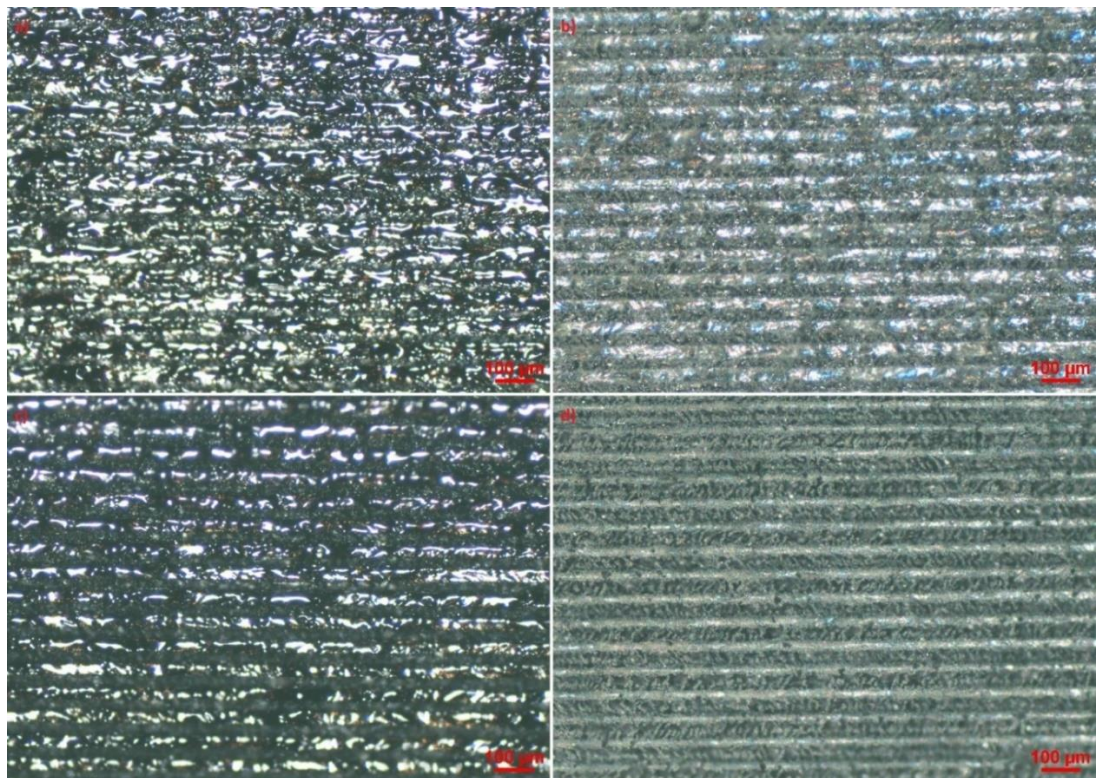


Pav. 38 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 532 nm; bandiniui esant 1 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 532 nm virš židinio 1 mm geriausia varža matoma ties 600 mW ( $0,16 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, praskenavus x2 kartus. Vidutinė mažiausia varžos vertė  $4 \Omega$  (pav. 37 b)). Šio rezultato nuotraukoje (pav. 38 d)), kaip ir su paveikimu ties židiniu su tokiais pačiais parametrais, galima matyti taipogi tvarkingą LIG struktūrą.

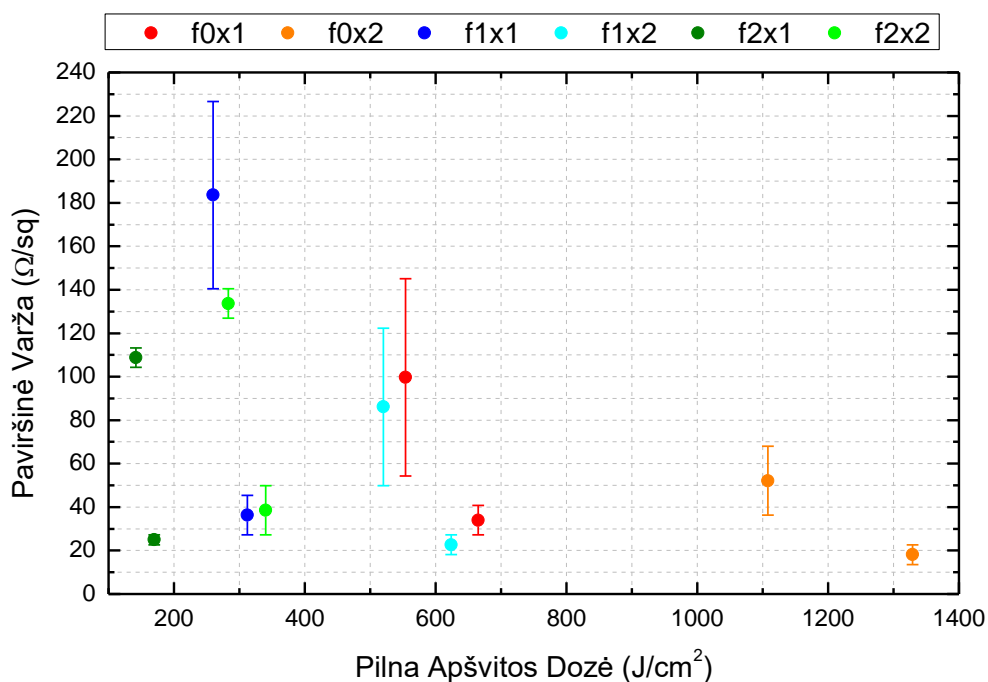


Pav. 39 Nanosekundinio lazerio 532 nm suformuoto LIG varžos priklausomybė nuo spinduliuotės galios, su skirtingais skenavimo greičiais, bandiniui esant 2 mm virš židinio: a) x1 ; b) x2 skenavimai.



Pav. 40 Mikroskopo nuotraukos. Nanosekundinio lazerio 532 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 500 mW: a) x1; b) x2; 600mW c) x1; d) x2.

Nanosekundinis 532 nm virš židiniu 2 mm geriausia varža matoma ties 600 ( $0,05 \text{ J/cm}^2$ ) ir 700 mW ( $0,06 \text{ J/cm}^2$ ), 5 mm/s skenavimo greičiu, vienu skenavimu. Mažiausius vidutinės varžos vertės 5  $\Omega$  (pav. 39 a)). Šių rezultatų nuotraukose (pav. 40 a) ir c)), galima matyti stipresnę lazerinį poveikį, medžiaga tampa labiau atspindi, bei matoma stipresnė abliacija.

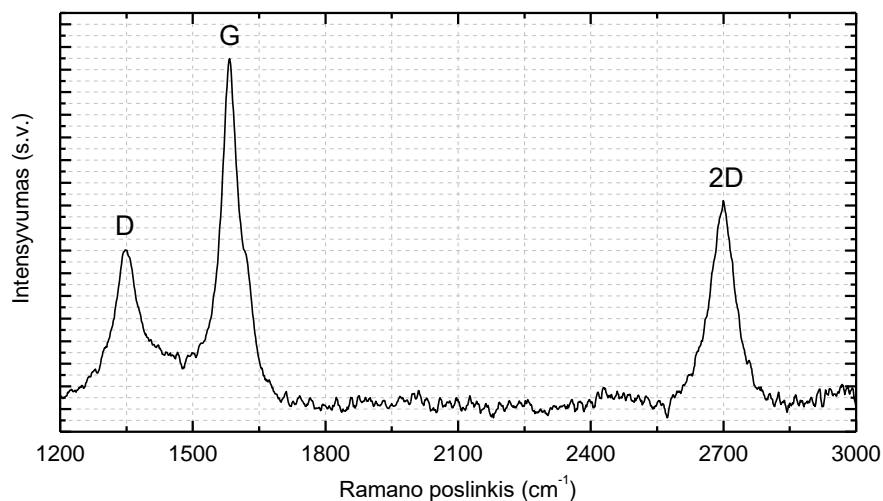


*Pav. 41 Nanosekundinio lazerio 532 nm paviršinė varža nuo pilnos spinduliuotės dozės (4 zondų metodas).*

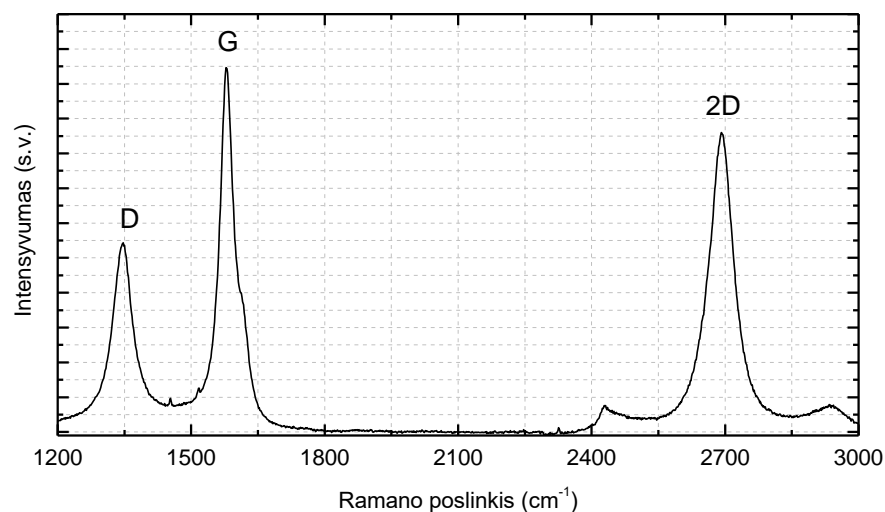
Paviršinės varžos matavimai grafikuose yra išreikšti: f0x1/f0x2/f1x1/f1x2/f2x1/f2x2, kas yra f - fokusas, skaičius po f raidės - atstumas nuo fokuso, skaičius po x raidės – kiek karų buvo skenuotas bandinys su parinktais parametrais.

Naudojant nanosekundinį lazerį ties 532 nm. Mažiausias varžos rodiklis buvo ties židiniu ir virš jo iki 1 mm, 600 mW galia yra vienoda abiem atvejais, skenuojant x2 kartus, vidutinės vertės yra gautos 4 Ω. Naudojant keturių zondų matavimo metodą, mažiausia paviršinė varžos vidutinė vertė buvo aptikta ties židiniu, 600 mW (0,72 J/cm<sup>2</sup>), skenuojant x2 kartus ir gauta 13,6 Ω/sq, kas yra mažiausia aptikta vertė per visus bandinius bendrai paėmus. Nuotraukoje (pav 38 d)) galima matyti tvarkingiausią LIG, kuri priklauso šiam mažiausiam keturių zondų bandiniui. Visos gautos varžų vertės buvo artimos Mehraneh Tavakkoli Gilavan [20] darbe gautoms vertėms su CO<sub>2</sub> lazeriu.

### 3.5. RAMANO SPEKTROSKOPIJA



*Pav. 42 Ramano spektras – PEI Nanosekundinis 532 nm, esant virš židinio 1 mm, 600 mW, skenuotas 2 kartus, 5 mm/s skenavimo greitis.*

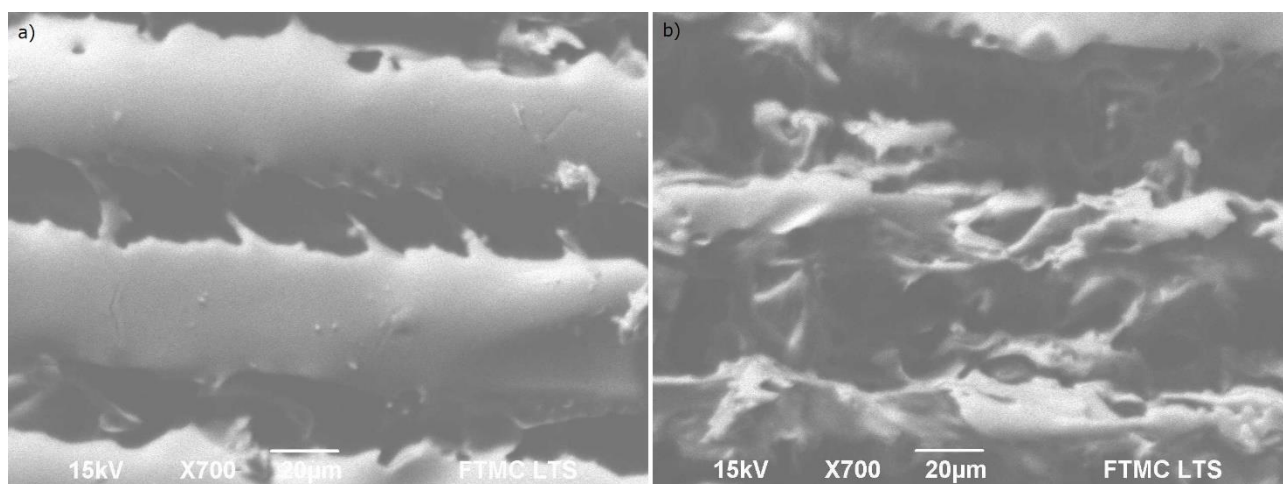


*Pav. 43 Ramano spektras – PI Pikosekundinis 1064 nm, esant virš židinio 1 mm, 5 W, skenuotas 2 kartus, 200 mm/s skenavimo greitis, azoto dujų pagalba.*

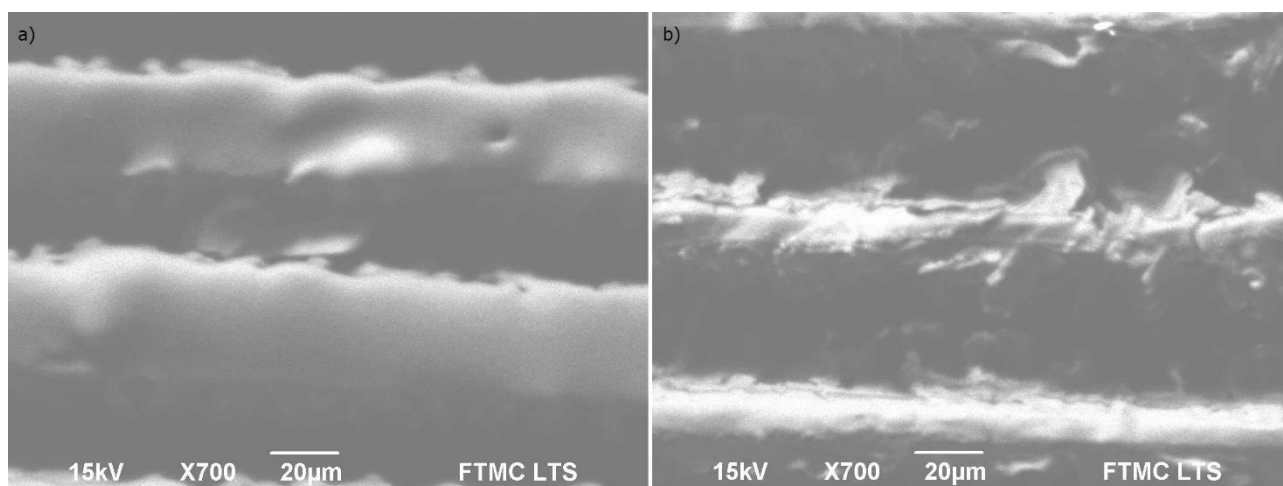
Mažiausios varžos LIG ant PEI Ramano spektrinių juostų santykiai  $I_D/I_G = 0,44$  ir  $I_{2D}/I_G = 0,65$  (pav. 42.). Tai rodo mažą struktūrinių defektų kiekį ir kelių sluoksnių LIG formavimąsi. Lyginant PI Ramano spektrą (pav. 43) gautą azoto ( $N_2$ ) dujų pagalba, su 1064 nm pikosekundiniu lazeriu, parametrais gautais virš židinio 1 mm, 5 W galia, skenavimo greičiu 200 mm/s, 2 kartojimais. Gauta buvo spektrinių juostų santykiai:  $I_D/I_G=0,52$   $I_{2D}/I_G=0,85$ , paviršinės varžos vidurkis 102,83  $\Omega/sq$ . Visa tai rodo jog artimesni grafenui gavosi PL, bet defektų formavosi mažiau PEI bandinyje, kas davė mažesnes paviršines varžas. PEI pagamintos LIG struktūros pasižymėjo stipria liuminescencija naudojant 532 nm lazerio spinduliuotę, kas apsunkino Raman spektrų matavimus.



### 3.6. SKENUOJANČIO ELEKTRINIO MIKROSKOPO VAIZDAI



*Pav. 44 SEM vaizdai. Nanosekundinio lazerio 1064 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 600mW a) x1; b) x2.*



*Pav. 45 SEM vaizdai. Nanosekundinio lazerio 532 nm; bandiniui esant 2 mm virš židinio; skenerio greitis 5 mm/s; su skirtingais skenavimais ties: 600mW a) x1; b) x2.*

Naudojantis SEM buvo palyginti varžų 532 nm (pav. 45) su koreliuojančiu parametru 1064 nm (pav. 44) bangos ilgių rezultatais. Pastebėta jog 532 nm turi ryškiai tvarkingesnius modifikacijos požymius ties vienu (a) arba dvejais (b) skenavimais. 1064 nm modifikacija pasižymi modifikuojamos medžiagos plėšymu ir netolygiais lazerio paveiktų linijų kraštais, bei kitais defektais, lyginant su 532 nm nuotraukomis.

## IŠVADOS

Išsamiai išnagrinėjus rezultatus, galima padaryti keletą svarbių išvadų. Dažesni paviršinės PEI varžos sumažėjimai buvo pasiekti naudojant 532 nm bangos ilgio spinduliuotę. Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad PEI sugerties koeficientas 532 nm šviesai yra net 7 kartus didesnis negu 1064 nm spinduliuotei ( $\alpha = 0,18566 \text{ cm}^{-1}$  esant 1064 nm bangos ilgiui ir  $\alpha = 1,2963 \text{ cm}^{-1}$  esant 532 nm bangos ilgiui).

Apdorojant polieterimidą lazeriu, mažiausia varža, išmatuota multimetru, buvo pasiekta naudojant nanosekundinį 532 nm bangos ilgio lazerį, kur mažiausia vidutinė varžos vertė  $4 \Omega$ . Kad išgauti šį rezultatą, optimalūs galimi parametrai nustatyti židinyje ir ne didesniu kaip 1 mm atstumu virš jo, naudojant 600 mW galią ( $0,72 \text{ J/cm}^2$  ir  $0,16 \text{ J/cm}^2$ ), skenuojant plotą bent du kartus, su skenerio greičiu 5 mm/s.

Mažiausia paviršiaus varža, nustatyta su keturių zondu metodą, buvo gauta naudojant 532 nm nanosekundinį lazerį. Šiuo atveju mažiausia išmatuota vertė buvo  $13,6 \Omega/\text{sq}$ . Parametrai parametrai nustatyti židinyje, 600 mW ( $0,72 \text{ J/cm}^2$ ) galioje, dviejų kartų skenavime, su 5 mm/s skenerio greičiu. Ta pati paviršinė varža buvo taipogi gauta naudojant 1064 nm lazerį židinio taške, 500 mW ( $0,13 \text{ J/cm}^2$ ), skenuota bent du kartus. 532 nm bandinyje gautas vienintelis sėkmingas polieterimido Ramano spektras.

Išmatuoti PEI Ramano spektrinių juostų intensyvumų santykiai  $I_D/I_G = 0,44$  ir  $I_{2D}/I_G = 0,65$  yra didesni negu kituose publikuotuose darbuose, susijusiuose su polieterimidu. Lyginant su PI gautų spektrinių juostų santykiais:  $I_D/I_G=0,52$   $I_{2D}/I_G=0,85$ , rodo jog grafenui savo struktūra artimesnis LIG buvo gautas PI, bet PEI suformuotas LIG pasižymi mažesniu struktūrinių defektų kiekiu kas lemia geresnes elektrinio laidumo savybes.

Naudojantis SEM buvo palyginti varžų 532 nm su koreliuojančiomis parametromis 1064 nm bangos ilgių rezultatais. Pastebėta jog 532 nm turi ryškiai tvarkingesnius modifikacijos požymius ties vienu (a) arba dvejais (b) skenavimais. 1064 nm modifikacija pasižymi modifikuojamos medžiagos plėšymu, bei kitais defektais, lyginant su 532 nm nuotraukomis.

Apibendrinant galima teigti, kad optimalūs žemos paviršinės varos LIG formavimo PEI polimere lazerinio mikropadravimo parametrai buvo nustatyti, kad yra: nanosekundinis lazeris, kurio bangos ilgis 532 nm, galvoskenerio greitis – 5 mm/s, galia - 500-700 mW, lazerio spindulys veikia PEI ties židiniu ( $0,6 - 0,84 \text{ J/cm}^2$ ) arba 1 mm atstumu virš jo ( $0,13 - 0,19 \text{ J/cm}^2$ ). Ramano spektro matavimas parodė kelių sluoksnių grafeno struktūros susidarymą ir defektų mažesnius kiekius nei (PI).

## **PADĖKA**

Noriu padėkoti savo vadovui Dr. Romualdas Trusovui, patyrusiam vyresniajam mokslo darbuotojui, turinčiam ilgą darbo mokslinių tyrimų pramonėje istoriją, išmanantčiam lazerinį mikroapdirbimą, Ramano spektroskopiją, grafeną, medžiagų mokslą fiziką ir visas kitas žinias kurios padėjo atlikti šį darbą sėkmingai. Šis žmogus visada geranoriškai padėdavo, patardavo.

Už tiriamų medžiagų papildomą informaciją, bei papildomus tyrimus mokslo tiriamajam darbui dėkoju Fizinių ir Technologijos Mokslų Centro (FTMC) Lazerinių technologijų skyriaus, Nanoinžinerijos skyriui, bei Organinės chemijos skyriaus darbuotojams.

## LIETERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] J. Lin *ir kt.*, „Laser-induced porous graphene films from commercial polymers“, *Nature Communications* 2014 5:1, t. 5, nr. 1, p. 1–8, 2014, doi: 10.1038/ncomms6714.(2023-05-16).
- [2] „Properties of Graphene – Graphenea“. <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.Yn4iBOjP1aS> (2022-05-13).
- [3] „Graphene: Properties, Production and Applications - Matmatch“. <https://matmatch.com/learn/material/graphene> (2022-05-13).
- [4] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, ir K. Kim, „A roadmap for graphene“, *Nature* 2012 490:7419, t. 490, nr. 7419, p. 192–200, 2012, doi: 10.1038/nature11458.(2022-05-13).
- [5] N. O. Weiss *ir kt.*, „Graphene: An Emerging Electronic Material“, *Advanced Materials*, t. 24, nr. 43, p. 5782–5825, 2012, doi: 10.1002/ADMA.201201482.(2022-05-13).
- [6] R. Ye, D. K. James, ir J. M. Tour, „Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation“, *Advanced Materials*, t. 31, nr. 1, 2019, doi: 10.1002/ADMA.201803621.(2023-01-16).
- [7] „PI Suppliers“. <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PI.html> (2023-05-22).
- [8] „PEI“. <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PEI.html> (2023-05-22).
- [9] H. Wang, Z. Zhao, P. Liu, ir X. Guo, „Laser-Induced Graphene Based Flexible Electronic Devices“, *Biosensors* 2022, Vol. 12, Page 55, t. 12, nr. 2, p. 55, 2022, doi: 10.3390/BIOS12020055.(2023-01-16).
- [10] V. Fiodorov, K. Ratautas, Z. Mockus, R. Trusovas, L. Mikoliūnaitė, ir G. Račiukaitis, „Laser-Assisted Selective Fabrication of Copper Traces on Polymers by Electroplating“, *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 781, t. 14, nr. 4, p. 781, 2022, doi: 10.3390/POLYM14040781.(2023-05-17).
- [11] X. Ruan, R. Wang, J. Luo, Y. Yao, ir T. Liu, „Experimental and modeling study of CO2 laser writing induced polyimide carbonization process“, *Mater Des*, t. 160, p. 1168–1177, 2018, doi: 10.1016/J.MATDES.2018.10.050.(2023-05-17).
- [12] L. Ma, Y. Wang, Y. Wang, C. Wang, ir X. Gao, „Graphene induced carbonization of polyimide films to prepared flexible carbon films with improving-thermal conductivity“, *Ceram Int*, t. 46, nr. 3, p. 3332–3338, 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.10.042.(2023-05-17).
- [13] J. Bin In *ir kt.*, „Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide“, *Carbon N Y*, t. Complete, nr. 83, p. 144–151, 2015, doi: 10.1016/J.CARBON.2014.11.017.(2023-05-17).
- [14] S. Wang *ir kt.*, „High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets“, 2017, 2023-05-17. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
- [15] F. M. Vivaldi *ir kt.*, „Three-Dimensional (3D) Laser-Induced Graphene: Structure, Properties, and Application to Chemical Sensing“, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 13, nr. 26, p. 30245–30260, 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C05614/ASSET/IMAGES/LARGE/AM1C05614\_0010.JPEG.(2023-05-17).
- [16] L. Wang, Z. Wang, A. N. Bakhtiyari, ir H. Zheng, „micromachines A Comparative Study of Laser-Induced Graphene by CO 2 Infrared Laser and 355 nm Ultraviolet (UV) Laser“, doi: 10.3390/mi11121094.(2023-05-16).
- [17] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S. P. Singh, C. J. Arnusch, ir J. M. Tour, „Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food“, *ACS Nano*, t. 12, nr. 3, p. 2176–2183, 2018, doi: 10.1021/ACSNANO.7B08539/SUPPL\_FILE/NN7B08539\_SI\_001.PDF.(2023-05-21).
- [18] R. Trusovas, G. Račiukaitis, G. Niaura, J. Barkauskas, G. Valušis, ir R. Pauliukaite, „Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its

- Applications“, *Adv Opt Mater*, t. 4, nr. 1, p. 37–65, 2016, doi: 10.1002/ADOM.201500469.(2022-05-20).
- [19] N. T. Garland *ir kt.*, „Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil“, *ACS Appl Mater Interfaces*, t. 10, nr. 45, p. 39124–39133, 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.8B10991/SUPPL\_FILE/AM8B10991\_SI\_001.PDF.(2023-05-17).
- [20] M. Tavakkoli Gilavan, M. S. Rahman, A. Minhas-Khan, S. Nambi, ir G. Grau, „One-Step Fabrication of Low-Resistance Conductors on 3D-Printed Structures by Laser-Induced Graphene“, *ACS Appl Electron Mater*, 2021, doi: 10.1021/ACSAELM.1C00480/SUPPL\_FILE/EL1C00480\_SI\_001.PDF.(2023-05-16).
- [21] X. Zhang, J. Qiu, J. Zhao, X. Li, ir L. Liu, „Complex refractive indices measurements of polymers in infrared bands“, *J Quant Spectrosc Radiat Transf*, t. 252, 2020, doi: 10.1016/J.JQSRT.2020.107063.(2023-05-17).
- [22] X. Zhang, J. Qiu, X. Li, J. Zhao, ir L. Liu, „Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands“, *Appl Opt*, t. 59, nr. 8, p. 2337, 2020, doi: 10.1364/AO.383831.(2023-05-17).
- [23] „Refractive index of (C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (Polyetherimide, PEI) - Zhang“. <https://refractiveindex.info/?shelf=organic&book=polyetherimide&page=Zhang> (2023-05-17).
- [24] „Atlantic series. High Power Industrial Picosecond Lasers — Ekspla“. <https://ekspla.com/product/atlantic-series-industrial-picosecond-diode-pumped-laser/> (2022-05-13).
- [25] F. M. Smits, „Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe“, *Bell System Technical Journal*, t. 37, nr. 3, p. 711–718, 1958, doi: 10.1002/J.1538-7305.1958.TB03883.X.(2023-05-24).

## SANTRAUKA

Aivaras Sartanavičius

### LAZERIU INICIJUOTAS ELEKTRAI LAIDŽIŲ STRUKTŪRŲ FORMAVIMAS POLIETERIMIDE

Dėl išskirtinių elektrinių, šiluminių ir optinių savybių grafenas plačiai naudojamas jutikliuose, baterijose, lanksčiuose ekranuose, superkondensatoriuose ir saulės elementuose. Lazериu indukuotas grafenas (LIG) yra paprastas procesas, leidžiantis lazerio spinduliuotei sąveikauti su medžiagomis ir sukurti lanksčius komponentus, skirtus energijos kaupimo įrenginiams, superkondensatoriams, vandenį skaidantiems elektrokatalizatoriams, pjezoelektriniams tenzometrams, elektrocheminiams biojutikliams, fotodetektoriams, jutikliams ir kt. Be to, šis procesas leidžia modifikuoti polimerus, kuriuos mažiau sunku integruoti su elektrodu, o tai labai naudinga plokštuminėse arba lanksčiose sistemose. Poliimidai (PI) ir polieterimidai (PEI) leidžia lengvai pritaikyti grafeno savybes (laidumą ir morfologiją) įvairioms reikmėms, optimizuojant lazerio procesą. Nepaisant daugybės pranešimų apie LIG ant PI ir kitų polimerų, tik keliuose naujausiuose tyrimuose aprašytas LIG ant PEI, kuris tiriamas šiame darbe.

Darbo tikslas: lazериu inicijuotas elektrai laidžių struktūrų formavimas polieterimide naudojant 1064 ir 532 nm pikosekundinius ir nanosekundinius lazериus. Sulyginti LIG pagamintus bandinius pagal paviršiaus morfologiją, varžą ir Ramano spektroskopiją.

Tyrime atlikta polieterimido (PEI) polimero lazerinio mikroapdirbimo analizė, o optimalūs rezultatai buvo pasiekti naudojant 5 mm/s lazerio skenavimo greitį ir 500-700 mW galios diapazone, pozicionuojant PEI bandinio paviršių židinyje ( $0,6-0,84 \text{ J/cm}^2$ ) arba 1 mm virš jo ( $0,13-0,19 \text{ J/cm}^2$ ). Mažiausia varža buvo gauta naudojant nanosekundinį 532 nm bangos ilgio lazериų, todėl vidutinė varža buvo  $4 \Omega$ . Tai buvo pasiekta skenuojant plotą mažiausiai du kartus, naudojant 600 mW (židinyje  $0,72 \text{ J/cm}^2$  ir 1 mm aukščiau  $0,16 \text{ J/cm}^2$ ) galią ir 5 mm/s skenerio greitį. Keturių zondų metodu nustatyta mažiausia paviršiaus varža -  $13,6 \Omega/\text{sq}$ . Naudojant 532 nm nanosekundinį lazериų židinio taške, naudojant 600 mW galią, skenuojant plotą ne mažiau kaip du kartus 5 mm/s greičiu, ta pati paviršinė varža buvo taipogi gauta naudojant 1064 nm lazериų židinio taške, 500 mW ( $0,13 \text{ J/cm}^2$ ), skenuota bent du kartus. Naudojant SEM pastebėta, 1064 nm modifikacija pasižymi modifikuojamos medžiagos plėšymu, bei kitais defektais, lyginant su 532 nm nuotraukomis. Ramano spektrų palyginimas su kitu polimeru (PI) parodė, kad PEI suformuotas LIG pasižymi mažesniu struktūrinių defektų kiekiu kas lemia geresnes elektrinio laidumo savybes.

## SUMMARY

Aivaras Sartanavičius

### **LASER-INITIATED FORMATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE STRUCTURES IN POLYETHERIMIDE**

Due to its outstanding electrical, thermal and optical properties, graphene is widely used in sensors, batteries, flexible displays, supercapacitors and solar cells. Laser-induced graphene (LIG) is a simple process that allows laser radiation to interact with materials to create flexible components for energy storage devices, supercapacitors, water-degrading electrocatalysts, piezoelectric strain gauges, electrochemical biosensors, photodetectors, sensors and more. In addition, the process allows the modification of polymers that are less difficult to integrate with the electrode, which is very useful in planar or flexible systems. Polyimide (PI) and polyetherimide (PEI) make it easy to tailor the properties (conductivity and morphology) of graphene to different applications, optimizing the laser process. Despite many reports on LIG on PI and other polymers, only a few recent studies have reported LIG on PEI, which is investigated in this work.

Aim of the work: laser-initiated formation of electrically conductive structures in polyetherimide using picosecond and nanosecond lasers at 1064 and 532 nm. The LIG fabrications are compared in terms of surface morphology, resistivity and Raman spectroscopy.

The study conducted analysis of laser micro-patterning on polyetherimide (PEI) polymer and the optimal results were consistently achieved with a laser scanning speed of 5 mm/s and a power range of 500-700 mW, positioning the PEI sample surface at the focal point ( $0,6 - 0,84 \text{ J/cm}^2$ ) or 1 mm above it ( $0,13 - 0,19 \text{ J/cm}^2$ ). The lowest resistance was obtained using a nanosecond laser at 532 nm, resulting in an average resistance of  $4 \Omega$ . This was achieved by scanning the area at least twice with 600 mW (focal point  $0,72 \text{ J/cm}^2$  and 1 mm above it  $0,16 \text{ J/cm}^2$ ) power and a scanner speed of 5 mm/s. The four-probe method revealed the lowest surface resistivity of  $13.6 \Omega/\text{sq}$  with a 532 nm nanosecond laser at the focal point, using 600 mW power, with scanning the area at least twice with scanner speed of 5 mm/s and with 1064nm at the focal point, 500 mW ( $0.13 \text{ J/cm}^2$ ), scanned x2 times and obtained a value of  $13.6 \Omega/\text{sq}$ . With SEM It was observed that 532 nm has distinctly more regular modification features at one or two scans. The 1064 nm modification is has tearing and other defects in the modified material. Raman spectra comparison with other polymer (PI) indicated that the PEI-formed low-intensity graphene had fewer structural defects, resulting in improved electrical conductivity properties.