

Fotokondenzatori s galvanskim prednaponom

Bićanić, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:944725>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ana Marija Bićanić

FOTOKONDENZATORI S GALVANSKIM
PREDNAPONOM

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Ana Marija Bićanić

Diplomski rad

**Fotokondenzatori s galvanskim
prednaponom**

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Vedran Đerek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

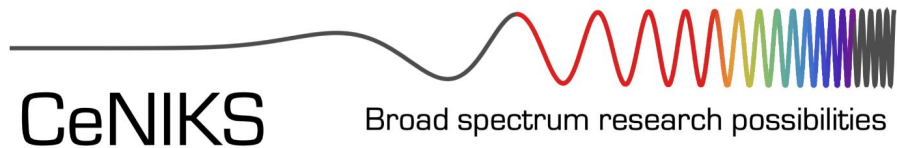
Zagreb, 2023.

Zahvaljujem mentoru Vedranu Đereku i Aleksandru Opančaru na svom prenesenom znanju, savjetima, strpljenju i uvijek ugodnoj atmosferi u labosu.

Veliko hvala roditeljima, sestri, prijateljima i kolegama koji su postali prijatelji na bezrezervnoj podršci, strpljenju i pomoći tijekom cijelog mog studija. Bez njih ovaj rad ne bi bio moguć.

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom „Mikro i nano-strukture za 3D optobioelektroniku“ (UIP-2019-04-1753).

Zahvaljujemo na podršci projekta CeNIKS, kojega su sufinancirale Hrvatska vlada i Europska unija putem Europskog fonda za regionalni razvoj, operativni program Konkurentnost i kohezija (projekt broj KK.01.1.1.02.0013), te Centru izvrsnosti QuantiXLie, projektu kojega su sufinancirale Hrvatska vlada i Europska unija putem Europskog fonda za regionalni razvoj, operativni program Konkurentnost i kohezija (projekt KK.01.1.1.01.0004).



Operativni program
**KONKURENTNOST
I KOHEZIJA**

Sažetak

Razvoj novih koncepata koji su usmjereni prema primjeni elektronike u korist istraživanja fizioloških procesa u živim organizmima važan su dio neuroznanosti, discipline koja je produkt spajanja niza znanstvenih područja, među kojima se nalazi i fizika. Jedna od posljedica težnje za boljim razumijevanjim neuralnih procesa i rješavanjem postojećih problema i bolesti vezanih za živčani sustav je organski elektrolitski fotokondenzator koji služi za svjetlosnu neurostimulaciju. Razumijevanje njegovog načina rada te optimizacija njegovih performansi predmet je trenutnih istraživanja. Ovim diplomskim radom se žele detaljnije upoznati mehanizmi rada fotokondenzatora i posljedice koje oni donose. Fotokondenzator, koji je sastavljen od organskih materijala koja pokazuju poluvodička svojstva, može djelovati u dva režima, koji se nazivaju kapacitivni i faradejski. Ovaj rad istražuje mogućnost njihove kontrole pomoću dodavanja prednapona te utjecaj različitih prednapona na svojstva fotokondenzatora, kao što su jakost generirane fotostruje i količina generiranog naboja. Također, proučavaju se i izvori prednapona koji bi bili prikladni za fotokondenzator mjereći napone koje daju galvanski članci sastavljeni od različitih materijala. Galvanski članci od materijala koji su pokazali pogodna svojstva se spajaju na fotokondenzator te se uspoređuje rad takve kombinacije u odnosu na rad fotokondenzatora bez galvanskog prednapona. Na kraju, za galvanske članke koji su pokazali dobro ponašanje u kombinaciji s fotokondenzatorom ispitana je stabilnost njihova rada za dulji period vremena.

Ključne riječi: neurostimulacija, organski poluvodiči, fotokondenzatori, prednapon, galvanski članak

Photocapacitors with galvanic bias

Abstract

An important part of neuroscience is developing new concepts directed towards the application of electronics, aiming to investigate the physiological processes in living organisms. This discipline is the product of merging numerous scientific fields, among which is physics. One of the consequences of striving for a better understanding of neural processes and solving existing problems and diseases related to the nervous system is the organic electrolytic photocapacitor used for light neurostimulation. Understanding its modes of operation and optimizing its performance is the subject of current research. The aim of this thesis is to improve the understanding of the photocapacitor's working mechanisms and the associated consequences. A photocapacitor, which comprises organic materials that exhibit semiconducting properties, can operate in two regimes, called capacitive and faradaic. This thesis investigates the possibility of their control by adding a bias voltage and the influence of different bias voltage on the photocapacitor's properties, such as generated photocurrent and the amount of generated charge. Furthermore, bias voltage sources that would be suitable for a photocapacitor are studied by measuring the voltages given by galvanic cells composed of different materials. Galvanic cells made of materials that have shown suitable properties are connected to the photocapacitor, and the performance of such a combination is compared to the performance of a photocapacitor without a galvanic bias. Finally, for the galvanic cells that showed good behaviour in combination with the photocapacitor, the stability of their operation throughout an extended period of time was tested.

Keywords: neurostimulation, organic semiconductors, photocapacitors, voltage bias, galvanic cell

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Neuroni	3
2.1	Grada neurona	3
2.2	Membrana neurona u mirovanju	5
2.3	Akcijski potencijal	8
2.4	Neurostimulacija	10
3	Organski poluvodiči	12
3.1	Osnovna svojstva organskih poluvodiča	12
3.2	Transport naboja u organskim poluvodičima	13
3.3	Orbitale i kemijske veze ugljika	15
3.4	Ekscitoni	20
3.5	Organski fotovoltaici	22
4	Elektrokemijski procesi	25
4.1	Faradayevi zakoni	25
4.2	Električni dvostruki sloj	26
4.3	Polureakcije, polučlanci i elektrodni potencijali	28
4.4	Galvanski članak	30
4.5	Anodizacija	32
4.6	Idealne elektrode	34
5	Organski elektrolitski fotokondenzator	35
5.1	Struktura fotokondenzatora	35
5.2	Mehanizmi rada	38
6	Eksperimentalne tehnike i postavi	43
6.1	Termalna evaporacija	43
6.2	Spektroskopska elipsometrija	45
6.3	Rotacijsko nanošenje	46
6.4	Izrada uzoraka	47
6.4.1	Čišćenje supstrata	47
6.4.2	Izrada fotokondenzatora	48

6.4.3	Izrada elektroda za galvanski članak	50
6.5	Postav za mjerenje električnog fotoodziva	52
6.6	Postav za mjerenje galvanskog članka	56
7	Rezultati i diskusija	57
7.1	Fotokondenzator s prednaponom	57
7.2	Mjerenja galvanskog članka	68
7.3	Mjerenja fotokondenzatora s galvanskim prednaponom	70
7.4	Mjerenja stabilnosti	75
8	Zaključak	83
	Dodaci	85
A	Dodatna mjerenja fotokondenzatora s prednaponom	85
	Literatura	91

1 Uvod

Povezivanje elektronike sa biologijom i biotehnologijom postalo je vrlo privlačno područje istraživanja zadnjih nekoliko desetljeća te je ono primarni fokus bioelektronike, interdisciplinarnog područja čija je svrha integracija elektroničkih elemenata u biološke sustave kako bi se dobili funkcionalni uređaji. Jedan od glavnih ciljeva bioelektronike je povezivanje elektroničkih komponenti s biomolekulama (primjerice enzimima, antigenima, DNA ili bioreceptorima) što rezultira biosenzorima za kliničke dijagnoze (detekciju genetičkih poremećaja i zaraznih bolesti), detekciju patogena, analizu okoliša (detekciju onečišćivača zraka i vode) i sl. Glavni zahtjev koji takvi bioelektronički sustavi moraju ispuniti jest postojanje komunikacije između biomolekula i elektroničkog dijela koja se može ostvariti iskorištavanjem mehanizama pri kojima enzimi koji kataliziraju oksidacijsko-redukcijske (redoks) reakcije izmjenjuju elektrone s ostalim biološkim komponentama.

Također, jedan od glavnih ciljeva bioelektronike jest i povezivanje neurona sa elektroničkim elementima u okviru stvaranja, primjerice, neuron-poluvodič sučelja koji su važni za razvoj neuroelektroničkih uređaja kojima se uspostavlja interakcija između elektroničke komponente i živčanog sustava. Pobuđivanje transporta iona u neuronima može biti praćena vođenjem elektrona u poluvodičkim elementima te se na tome zasniva princip rada neuron-poluvodič hibridnih sustava. Time se omogućava stvaranje neuronske aktivnosti pomoću kapacitivne stimulacije inducirane poluvodičkim elementom i/ili snimanje neuralnih funkcija tranzistorom, čime se otvara put istraživanjima u području informacijske tehnologije te novim medicinskim postignućima u vidu razvoja mikroelektroničke neuroprotetike.

Da bi bioelektronički sustavi mogli postati uređaji koji se mogu implantirati u organizam, potrebno je provesti minijaturizaciju istih te osigurati njihovu biokompatibilnost. Razvoj nanotehnologije te različitih metoda kreiranja uzoraka na površinama, kao i korištenje novih, izdržljivih i netoksičnih materijala, odgovara na spomenute zahtjeve. Dakle, kako bi istraživanja u području bioelektronike rezultirala funkcionalnim uređajima sposobnima djelovati u *in vivo* okolini, potrebno je rasvijetliti fundamentalne biofizikalne mehanizme na nanometarskim, mikrometarskim i milimetarskim skalama te razviti znanstveni i tehnološki pristup koji ujedinjuje teorijske koncepte i eksperimentalne metode iz područja mikroelektronike, fizike čvrstog sta-

nja, elektrokemije, molekularne biologije te neurobiologije [1].

U okviru ovog diplomskog rada proučavan je poluvodički optoelektronički sustav za neurostimulaciju, čija je optimizacija i razumijevanje mehanizama rada predmet istraživanja unutar ovog rada.

2 Neuron

Živčani sustav svih sisavaca sastoji se od dva dijela: središnjeg živčanog sustava (eng. *central nervous system*, CNS) te perifernog živčanog sustava (eng. *peripheral nervous system*, PNS). Središnji živčani sustav sastoji se od dijelova koji se nalaze unutar prostora kojeg zatvaraju kosti, mozga i leđne moždine, dok svi ostali dijelovi živčanog sustava, živci i živčane stanice, čine periferni živčani sustav. Neuron ili živčana stanica je osnovna funkcionalna jedinica živčanog sustava koja stvara i prenosi impulse između i unutar dva glavna dijela živčanog sustava.

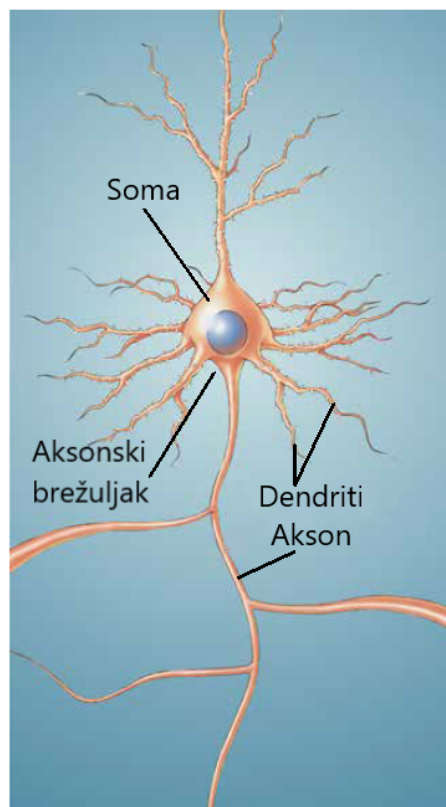
2.1 Građa neurona

Neuron se sastoji od nekoliko dijelova: soma, dendrita i aksona (slika 2.1). Unutrašnjost neurona odvojena je od okoline membranom. Soma je približno sferni centralni dio neurona, širok otprilike $20 \mu m$ za tipičan neuron. Unutar soma nalaze se strukture koje se nazivaju organeli, uronjeni u otopinu bogatu kalijem koja se naziva citosol. Sve što se nalazi unutar membrane, isključivši jezgru, naziva se citoplazma. Membrana neurona služi kao barijera koja zatvara citoplazmu unutar neurona i sprečava ulazak nekim tvarima koje se nalaze u fluidu oko neurona. Njena debljina je oko $5 nm$ te se unutar nje nalaze proteini koji pumpaju tvari iz unutrašnjosti prema van ili formiraju pore koje reguliraju koje će tvari ući u unutrašnjost neurona. Važna karakteristika neurona je da kompozicija proteina membrane ovisi o tome radi li se o membrani soma, dendrita ili aksona.

Za razliku od gore navedenih dijelova neurona koji se mogu naći u svakoj vrsti stanice, akson je struktura koja se može naći samo kao dio neurona i čija je funkcija prijenos informacija na daljinu u živčanom sustavu. Akson započinje aksonskim brežuljkom (eng. *axon hillock*) koji se nastavlja na somu kao njezino suženje te formira početak aksona. Duljina aksona može varirati - od manje od $1 mm$ do $1 m$. Također, promjer aksona može poprimiti vrijednosti od manje od $1 \mu m$ do oko $25 \mu m$ kod čovjeka te do $1 mm$ kod lignji. Veličina aksona je važan parametar, budući da brzina propagacije električnog signala (živčanog impulsa) kroz akson ovisi o njegovom promjeru. Završni dio aksona naziva se presinaptički aksonski završetak (eng. *axon terminal/terminal bouton*), područje gdje je akson u kontaktu s drugim neuronima ili stanicama kojima prenosi informacije. Mjesto kontakta naziva se sinapsa te sadrži

dvije strane: presinaptičku, na kojoj se nalazi aksonski završetak, te postsinaptičku, na kojoj mogu biti dendriti ili soma drugog neurona. Područje između presinaptičke i postsinaptičke membrane naziva se sinaptička pukotina, dok se prijenos informacija na sinapsi od jednog neurona do drugoga naziva sinaptička transmisija. Kod većine sinapsi, informacija u obliku električnog impulsa koji putuje duž aksona je pretvorena na aksonskom završetku u kemijski signal, nazvan neurotransmiter, koji prelazi preko sinaptičke pukotine. Na postsinaptičkoj membrani se taj signal pretvara natrag u električni [2].

Dendriti (grč. *dendron*=stablo) [3] su strukture koje svojim izgledom slične grane drveta koje se protežu iz some. Dendriti su prekriveni tisućama sinapsi te dolaze u različitim oblicima i veličinama, čime se identificiraju različite grupe neurona. Membrana dendrita ispod sinapse (postsinaptička membrana) ima mnogo receptora - proteina koji detektiraju neurotransmitere u sinaptičkoj pukotini.



Slika 2.1: Neuron sa svojim osnovnim dijelovima. *Preuzeto i prilagođeno iz [2].*

Vanjska informacija se prenosi do živčanog sustava pomoću neurona koji imaju neurite (dendrite ili aksone) na osjetilnim površinama tijela, kao što je koža ili mrežnica oka. Živčane stanice s takvim vezama nazivaju se osjetilni ili senzorni neuroni (eng.

primary sensory neurons). Neuron čiji aksoni formiraju sinapse sa mišićima i upravljaju pokretima zovu se pokretački ili motorički neuroni (eng. *motor neurons*). Većina neurona ipak formira veze samo sa drugim neuronima. U tom slučaju se nazivaju interneuroni [2, 4].

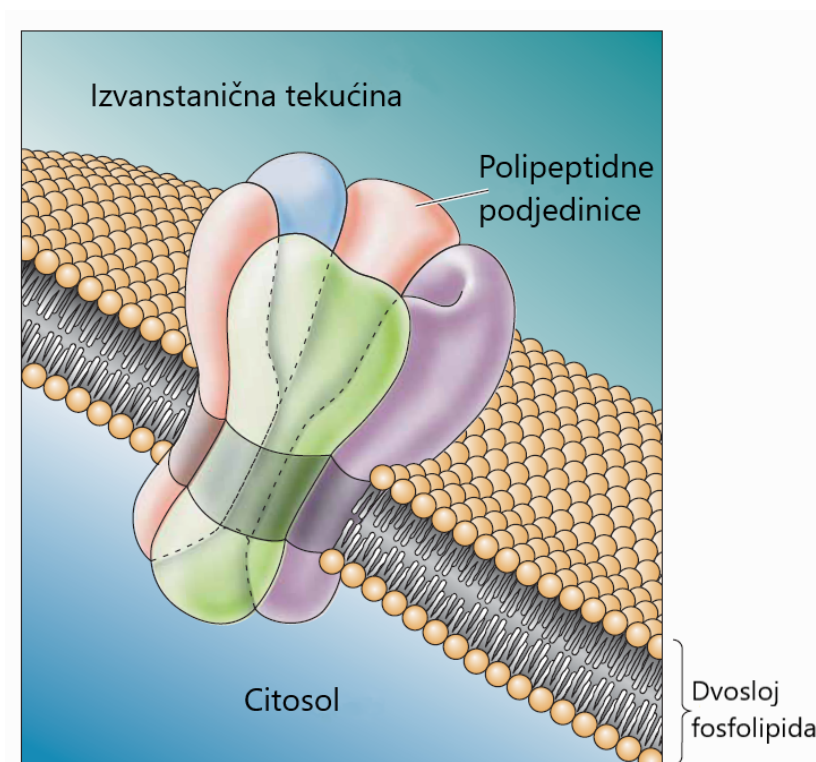
2.2 Membrana neurona u mirovanju

Za stanice koje su sposobne generirati i provoditi živčani impuls, među kojima spadaju živčane i mišićne stanice, kaže se da imaju podražljive (eng. *excitable*) membrane. Za živčani impuls se koristi i naziv akcijski potencijal (eng. *action potential*) te je on opisan u sljedećem potpoglavlju (2.3). Kada stanica sa podražljivom membranom ne generira živčane impulse, kaže se da je u mirovanju te je tada citosol na unutrašnjoj strani membrane negativno električno nabijen u odnosu na vanjski dio. Takva razlika u nabojima na različitim stranama membrane se naziva potencijal mirovanja membrane (eng. *resting membrane potential*).

I unutarstanična (citosol) i izvanstanična tekućina kojom je okružen neuron sastoje se od vode i iona koji su otopljeni u njoj i čija je električna nabijenost odgovorna za potencijal mirovanja i akcijski potencijal. Membrane stanica građene su od fosfolipida, lanaca atoma ugljika vezanih za atome vodika koji su hidrofobni. Uz to, fosfolipidi sadrže i fosfatnu skupinu (atom fosfora vezan za tri atoma kisika) na jednom kraju molekule, koja je hidrofilna. Neuronska membrana se sastoji od reda dvostrukih molekula fosfolipida, takvog da su hidrofilne "glave" molekule okrenute prema vanjskom i unutarnjem dijelu stanice u kojima se nalazi tekućina, dok su hidrofobni "repovi" molekula okrenuti jedni prema drugima u središnjem dijelu membrane. Takav stabilan raspored koji je prikazan na slici 2.2 naziva se dvosloj fosfolipida (eng. *phospholipid bilayer*) te omogućava da je citosol izoliran od izvanstanične tekućine.

Ionski kanali (slika 2.2) su skup proteinskih podjedinica smješteni unutar neuronske membrane. Građeni su tako da podjedinice u sredini formiraju poru, čiji promjer određuje selektivnu propusnost iona (eng. *ion selectivity*) - sposobnost kanala da propuštaju samo određene ione. Primjerice, kalijevi kanali su selektivno propusni za K^+ ione, dok su natrijevi kanali propusni gotovo isključivo za Na^+ . Također, jedno od svojstava ionskih kanala jest i zatvaranje/otvaranje kanala (eng. *gating*) uslijed promjena u okolini membrane, npr. zbog promjene transmembranskog potencijala

za tzv. naponske (eng. *voltage-gated*) kanale.



Slika 2.2: Membrana neurona sa ionskim kanalom. Preuzeto i prilagođeno iz [2].

Membranski potencijal je napon kroz membranu neurona kada nema izvanstanične elektrostimulacije te je označen sa V_m . V_m se mjeri postavljanjem staklene mikroelektrode s vrlo tankim vrhom (promjera $0.5 \mu m$) u citosol neurona. Mikroelektroda je napunjena vodljivom otopinom soli te se mjeri razlika potencijala između vrha elektrode i elektrode izvan stanice. Takvom metodom mjerenja je vidljivo da je električni naboj nejednoliko raspoređen kroz membranu, tako da je unutrašnjost membrane u mirovanju negativnija u odnosu na vanjski dio. Takva razlika, nazvana potencijal mirovanja, se održava kad god neuron ne generira impulse. Potencijal mirovanja za neurone iznosi $-65 mV$, odnosno za neuron u mirovanju vrijedi $V_m = -65 mV$.

Za svaki od iona za koji membrana sadrži kanal koji je propusan na njega, može se definirati ravnotežni potencijal E_{ion} , razlika potencijala kroz membranu koja uravnotežuje difuziju i transport iona kroz membranu uslijed električnog polja. Kako bi se objasnio ravnotežni potencijal, potrebno je promatrati hipotetski slučaj u kojem membrana sadrži kanale koji su propusni samo na jednu vrstu iona te u kojem koncentracija promatranih iona unutar i izvan membrane nije jednaka. Naime, zbog

koncentracijskog gradijenta promatranih iona kroz membranu, dolazi do njihovog transporta kroz odgovarajuće kanale uslijed difuzije u smjeru suprotnom koncentracijskom gradijentu. Međutim, zbog razmještaja iona (električno nabijenih čestica) na unutarnjoj i vanjskog strani membrane, dolazi i do pojave električnog polja, koje također uzrokuje prijelaz promatranih iona kroz kanale u suprotnom smjeru. Za određenu vrijednost potencijala membrane, sila koja uzrokuje difuzijski transport i električna sila u suprotnom smjeru se uravnotežuju. Tada prestaje neto gibanje promatranih iona te se potencijal membrane u tom trenutku naziva ravnotežni potencijal za promatranu vrstu iona. Točnu vrijednost ravnotežnog potencijala za svaku vrstu iona daje Nernstova jednadžba:

$$E_{ion} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ion]_o}{[ion]_i}, \quad (2.1)$$

gdje su:

R - opća plinska konstanta, $R = 8.314 \text{ K/mol}$,

T - apsolutna temperatura,

z - naboj iona,

F - Faradayeva konstanta, $F = 93485 \text{ C/mol}$,

$[ion]_o$ - ionska koncentracija izvan (*outside*) stanice,

$[ion]_i$ - ionska koncentracija unutar (*inside*) stanice.

Koristeći Nernstovu jednadžbu, ravnotežni potencijal za kalij je $E_K = -80 \text{ mV}$, dok za natrij on iznosi $E_{Na} = 62 \text{ mV}$.

Kada bi membrana bila propusna na samo jednu vrstu iona, potencijal membrane bio bi jednak vrijednosti ravnotežnog potencijala za taj ion. Međutim, podražljive stanice u mirovanju su propusne za više vrsta iona te zbog toga potencijal membrane neurona ima vrijednost između individualnih ravnotežnih potencijala iona, čiji se doprinos težinski množi s njihovim propusnostima u jednadžbi koja se naziva Goldman-Hodgkin-Katz jednadžba:

$$V_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_K[K^+]_o + p_{Na}[Na^+]_o}{p_K[K^+]_i + p_{Na}[Na^+]_i}, \quad (2.2)$$

gdje p_i označava relativne propusnosti membrane na ione te se u ovom slučaju promatra aproksimacija u kojoj je membrana propusna samo na natrijeve i kalijeve ione.

Ukoliko pretpostavimo da je propusnost membrane na K^+ ione 40 puta veća od propusnosti na Na^+ , Goldman-Hodgkin-Katz jednadžba predviđa izmjereni potencijal mirovanja od -65 mV . Zbog toga što je membrana neurona najviše propusna na K^+ , potencijal mirovanja je po vrijednosti vrlo blizu ravnotežnom potencijalu E_K . Dodatno, zbog visoke propusnosti na K^+ , potencijal membrane je iznimno osjetljiv na promjene koncentracije kalija izvan stanice [2, 5].

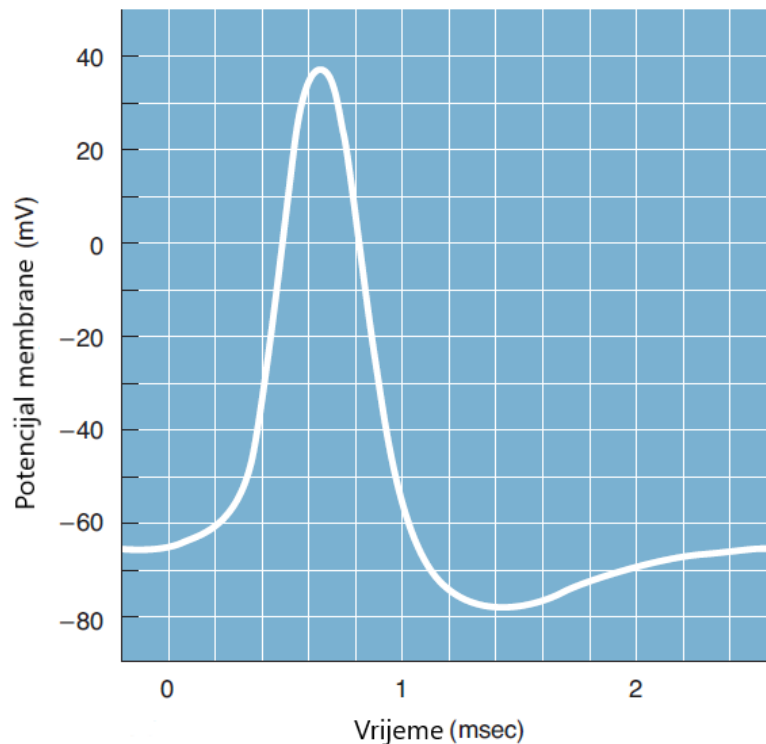
2.3 Akcijski potencijal

Kao što je opisano u prethodnom potpoglavlju, membrana koja je u mirovanju ima negativnije nabijenu unutrašnjost u odnosu na njezin dio izvan stranice. Akcijski potencijal (ili živčani impuls) je kratka promjena takve situacije tako da unutrašnjost membrane postane pozitivno nabijena u odnosu na vanjsku stranu. Svi akcijski potencijali generirani dijelom membrane su slični veličinom i trajanjem te se ne smanjuju kako se propagiraju aksonom. Frekvencijom i uzorkom akcijskog potencijala se prenose informacije sa jednog mjesta na drugo. Prvi dio akcijskog potencijala jest brza depolarizacija - promjena potencijala membrane iz potencijala mirovanja u pozitivniju vrijednost potencijala. Nakon toga slijedi brza repolarizacija dok potencijal membrane ne postane negativniji nego potencijal mirovanja. Potom slijedi postepeno vraćanje potencijala na vrijednost potencijala mirovanja. Akcijski potencijal traje sveukupno oko 2 ms .

Neka svojstva akcijskog potencijala su jednaka za sve životinje. Akcijski potencijal započinje otvaranjem natrijevih kanala na membrani izazvanim nekim događanjem (primjerice rastezanjem membrane živčanih vlakana uslijed uboda na koži, otpuštanjem neurotransmitera iz drugih neurona i sl.). Zbog velikog koncentracijskog gradijenta i negativnog naboja u unutrašnjosti membrane, Na^+ ulazi u stanicu kroz kanale na membrani, čime se depolarizira membrana. Ako takva depolarizacija, nazvana generator potencijala, dođe do kritične vrijednosti (praga), membrana će generirati akcijski potencijal. Prag je potencijal membrane za koji je otvoreno dovoljno natrijevih naponskih kanala tako da relativna ionska propusnost membrane preferira natrij nad kalijem. Prema tome, akcijski potencijal je uzrokovan depolarizacijom membrane iznad praga. Zbog toga što povećanje depolarizacije nema utjecaja na akcijski potencijal sve dok on ne dosegne prag okidanja, kaže se da akcijski potencijal djeluje po

principu "sve ili ništa".

Vodljivost membrane za pojedinu vrstu iona proporcionalna je brojem otvorenih pripadajućih kanala. Budući da je akcijski potencijal vrlo kratak, može se zaključiti da je i povećanje vodljivosti membrane na natrijeve ione, tj. vrijeme koje ti kanali provedu otvoreni, vrlo kratko (oko 1 ms). Za vrijeme depolarizacije membranski potencijal postaje manje negativan (eng. *rising phase*) te raste prema ravnotežnom potencijalu natrija ($E_{Na}=62 mV$), čime prelazi 0 mV (eng. *overshoot*). Vraćanje na negativni membranski potencijal se ostvaruje zatvaranjem natrijevih kanala te povećanjem vodljivosti membrane na K^+ ione u vidu otvaranja kalijevih naponskih kanala koji se otvaraju kao odgovor na depolarizaciju stanice, ali sa malim kašnjenjem u odnosu na natrijeve kanale (nakon otprilike 1 ms), čime se uspostavlja faza repolarizacije, tj. vraćanja na negativni membranski potencijal (eng. *falling phase*) izlaskom K^+ iz stanice kroz otvorene kanale. Zbog vrlo malo otvorenih natrijevih kanala, membranski potencijal se približava vrijednosti ravnotežnog potencijala za kalij, ($E_K=-80 mV$) čime se uzrokuje hiperpolarizacija stanice u odnosu na potencijal mirovanja (eng. *undershoot*) sve dok se ne zatvore kalijevi kanali (slika 2.3).



Slika 2.3: Potencijal membrane tijekom akcijskog potencijala. *Preuzeto i prilagođeno iz [2].*

Propagacija akcijskog potencijala duž aksona se odvija tako da kada se dio membrane depolarizira dovoljno da dosegne prag, natrijevi naponski kanali se otvaraju, čime započinje akcijski potencijal. Priljev pozitivnog naboja se širi unutar aksona i depolarizira susjedne segmente membrane koji, kada dosegnu prag, otvaraju svoje natrijeve kanale. Na taj način akcijski potencijal putuje do aksonskog završetka, gdje se inicira sinaptička transmisija. Zbog toga što je aksonska membrana podražljiva po cijeloj svojoj dužini, impuls će putovati bez smanjenja intenziteta [2].

2.4 Neurostimulacija

Talijanski znanstvenik Luigi Galvani i njemački biolog Emil du Bois-Reymond pokazali su u 18. stoljeću kako se mišići mogu trzati ako se živci električno stimuliraju te kako i sam mozak može generirati električnu struju [2]. Stimulacija neurona podrazumijeva aktivaciju dijela živčanog sustava korištenjem invazivnih i neinvazivnih metoda te se koristi u terapijske i istraživačke svrhe [6]. Neurostimulacijska ili neuromodulacijska tehnologija upotrebljava se kod liječenja raznih trauma i bolesti (primjerice depresije, Parkinsonove bolesti, epilepsije i sl.) [8], kao i kod vraćanja osjetljivih, motoričkih ili autonomnih funkcija oštećenog živčanog sustava. Korišteni neuromodulacijski uređaji umjetno reguliraju neuralne procese dostavljanjem kontrolirane električne stimulacije [7].

Neurostimulacijske terapije i postupci temelje se na razumijevanju neuralnih struktura i ponašanja neuralnih krugova živčanog sustava. Kada se električna struja isporučuje živčanom sustavu za izazivanje ili inhibiranje neuralne aktivnosti, struja može stvoriti polje potencijala koje može promijeniti stanje naponskih ionskih kanala unutar neuronske membrane ili se mogu dogoditi elektrokemijske reakcije na granici elektrode i tkiva. Mijenjanjem stanja naponskih ionskih kanala se može inicirati ili potisnuti akcijski potencijal. Za vrijeme stimulacije, dvije elektrode su postavljene u prostor u blizini aksona, tako da je jedna, stimulirajuća elektroda, puno bliže aksonu nego druga, povratna elektroda. Struja, tok naboja u jedinici vremena, koja je injektirana u tkivo na stimulirajućoj elektrodi se raspršuje kako se odmiče od mjesta injektiranja tako da je gustoća struje najveća u blizini mjesta injektiranja. Budući da mjesta na kojima se giba više naboja imaju veći gradijent potencijala od mjesta gdje se giba manje naboja, potencijalna razlika između ekvidistantnih točaka u bli-

zini mjesta injektiranja bit će veća od potencijalne razlike ekvidistantnih točaka koje su udaljenije od tog mjesta. Kada je puls katodne struje primijenjen na stimulirajuću elektrodu, negativan naboj se injektira u tkivo te se on suprotstavlja pozitivnom naboju izvan membrane neurona tako da se negativni naboj unutar aksona pomiče dalje od membrane. Pomicanje negativnog naboja u unutrašnjosti membrane efektivno je jednako premještanju pozitivnog naboja iz unutrašnjosti u vanjski dio membrane te se ono naziva kapacitivna struja. Prema tome, katodni puls ima učinak pokretanja pozitivne struje iz unutrašnje prema vanjskoj strani membrane aksona tako da glavina struje teče kroz segment aksona koji je najbliži stimulirajućoj elektrodi. Ta struja smanjuje potencijal kroz membranu na tom području, čime se povećava vjerojatnost otvaranja natrijevih naponskih kanala, što dozvoljava prolaz Na^+ u unutrašnjost membrane, dodatno smanjujući transmembranski potencijal. Ako ukupni tok Na^+ prema unutra premašuje ukupni tok K^+ prema van, dogodit će se otvaranje natrijevih naponskih kanala na tom segmentu, čime se inicira akcijski potencijal koji se propagira duž aksona i uzrokuje otpuštanje neurotransmitera na aksonskim završetku. Ukoliko struja koja depolarizira membranu nije dovoljna da bi otvorila dovoljno natrijevih kanala prije nego što K^+ ioni napuste stanicu kako bi repolarizirali membranu, akcijski potencijal se neće generirati, što se naziva podražajem ispod praga [10].

Alternativu invazivne primjene neurostimulacije mikroelektrodama predstavlja bežična svjetlosna stimulacija. Optička kontrola elektrofizioloških procesa može se uspostaviti genetskom manipulacijom (tzv. optogenetikom) ili optoelektroničkim elementima [8]. Optogenetika uključuje genetičku transfekciju¹ gena u promatranu stanicu [6]. Unešeni geni čine ionske kanale osjetljive na svjetlost na način da se kanali osvijetljeni svjetlošću određene valne duljine otvaraju, čime se stvara tok kationa u stanicu koji uzrokuje depolarizaciju koja je dovoljno velika da bude iznad praga [2]. Drugi mogući način optičke stimulacije jest pomoću optoelektroničkih elemenata koji pretvaraju svjetlosne impulse u električne signale. Za razliku od drugih neuromodulacijskih uređaja, koji se sastoje od izvora napajanja, generatora pulsa i elektroda koje su u kontaktu sa tkivom, implantabilni optoelektronički elementi su bežični te na taj način mogu poslužiti kao minimalno invazivna metoda stimulacije stanica i tkiva, budući da se stimulacija ostvaruje transmisijom svjetlosti kroz kožu do elementa [7].

¹uvođenje strane DNA u stanicu [9]

3 Organski poluvodiči

3.1 Osnovna svojstva organskih poluvodiča

Organski poluvodiči su razred materijala koja uključuje male molekule, oligomere i polimere i koja spaja željena elektronska svojstva poluvodiča sa kemijskim i mehaničkim prednostima organskih spojeva na način da se njihova sposobnost da apsorbiraju i emitiraju svjetlost te vode struju spaja sa strukturama materijala koje se lako mogu modificirati kemijskom sintezom [11, 12]. Koristeći organske poluvodiče, moguće je izraditi fleksibilne elektroničke elemente velikih površina koji su vrlo lagani te mogu biti jeftino proizvedeni na nižim temperaturama na jeftinim i fleksibilnim supstratima, sa superiornijim mehaničkim svojstvima. Takvi elementi mogu biti primijenjeni u bioelektronici jer su mekši, tanji i biokompatibilniji [5, 13].

Pojam organski poluvodiči podrazumijeva da su materijali sačinjeni većinom od atoma ugljika i vodika sa nekoliko heteroatoma kao što su sumpor, kisik i dušik te da pokazuju svojstva koja su obično povezana sa poluvodičkim materijalima. Ta svojstva uključuju apsorpciju i emisiju svjetlosti u vidljivom dijelu spektra i stupanj vodljivosti koji je dovoljan za funkcioniranje klasičnih poluvodičkih elemenata kao što su svjetleće diode (eng. *light-emitting diode*, LED), solarne ćelije i tranzistori s efektom polja (eng. *field-effect-transistors*, FET). Iako pokazuju poluvodička svojstva, važno je napomenuti da se "poluvodička" priroda izrazito razlikuje između organskih i anorganskih materijala [11]. Anorganski poluvodiči su spojevi koji su vezani kovalentnim vezama te kristaliziraju u pravilnim kristalnim rešetkama. Dominantan materijal je silicij, poluvodič IV. grupe. Suprotno njima, organski poluvodiči se sastoje od organskih molekula povezanih van der Waalsovima i kristaliziraju u složenije kristalne razrede kao što su monoklinski ili triklinski kristali. Glavna razlika jest da je elektronsko vezanje zbog van der Waalsove interakcije puno slabije nego kovalentno te zbog toga organski poluvodiči imaju puno niže mobilnosti elektrona ili šupljina u odnosu na anorganske poluvodiče [13].

Anorganski poluvodiči kao što su silicij, germanij i galijev arsenid (GaAs) imaju uski procjep između vrpca, 0.67(Ge), 1.1 (Si), 1.4 eV (GaAs). Na sobnoj temperaturi slobodni naboji mogu nastati termalnom ekscitacijom iz valentne u vodljivu vrpcu te je tipična intrinzična vodljivost između 10^{-8} i $10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Dielektrična konstanta može doseći vrijednost $\epsilon_r \approx 10 - 15$, tako da su kulonski efekti između elektrona i

šupljina zanemarivi zbog dielektričnog zasjenjenja te apsorpcija svjetlosti na sobnoj temperaturi stvara slobodne elektrone i šupljine. S druge strane, vodljivost kod organskih poluvodiča je ekstrinzična i uzrokovana je injekcijom naboja na elektrodama, koji dolaze od dopiranja ili disocijacije fotogeneriranih parova elektrona i šupljine koji su vezani njihovim kulonskim privlačenjem, što je rezultat činjenice da se apsorpcija i emisija događaju u intervalu od 2 do 3 eV ($\approx 600\text{-}400\text{ nm}$), što isključuje značajnu koncentraciju nosioca naboja koji su dobiveni termalnom ekscitacijom na sobnoj temperaturi. Također, uzrok toga je i niska vrijednost dielektrične konstante, od oko $\epsilon_r \approx 3 - 5$, što znači da su kulonske interakcije nezanemarive, tako da su elektron-šupljina parovi stvoreni optičkom ekscitacijom vezani kulonskom energijom od oko 0.5-1.0 eV [11, 13]. Jedna od prednosti organskih poluvodiča u odnosu na anorganske jest veći apsorpcijski koeficijent, što omogućava izradu elektroničkih elemenata debljine 100-200 nm [5], za razliku od anorganskih poluvodičkih elemenata, čija je minimalna debljina da bi učinkovito apsorbirali svjetlost 10-100 μm [6].

3.2 *Transport naboja u organskim poluvodičima*

Osnova teorije elektronske strukture u krutinama su rješenja kvantnomehaničkog problema s elektronom u periodičkom potencijalu koja se nazivaju Blochovi valovi ili Blochove funkcije. Te valne funkcije daju fizikalnu osnovu za vodljivost. U poluklasičnom pristupu vodljivosti u materijalima, valni paket elektrona čini superpozicija Blochovih valova, koji se u realnom kristalu raspršuju tijekom svog gibanja zbog nesavršenosti kristala. Gibanje elektrona između raspršenja je slobodno, pod utjecajem jedino vanjskih sila, koje dolaze od električnog ili magnetskog polja. Zbog toga teorija povezuje makroskopske mjerljive veličine kao što su vodljivost i mobilnost sa mikroskopskim procesima raspršenja.

Postoje dvije vrste brzina koje teorija razlikuje: srednju brzinu u , pomoću koje se definira srednji slobodni put elektrona $l = u\tau$, uz τ kao prosječno vrijeme između raspršenja elektrona (srednje slobodno vrijeme). Druga korištena veličina je driftna brzina \mathbf{v}_d , koja je vektorsko usrednjenje brzina N elektrona:

$$\mathbf{v}_d = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i. \quad (3.1)$$

Ukoliko na materijal ne djeluju vanjske sile, gibanje elektrona je nasumično, zbog čega je driftna brzina jednaka nuli. Suprotno tomu, djelovanje vanjskih sila zbog primjerice, utjecaja električnog polja, rezultira pojavom driftne brzine. Vrijednost driftne brzine je obično puno manja od vrijednosti u , osim u slučaju transporta naboja u poluvodičima koji se nalaze u jakom električnom polju, gdje $|\mathbf{v}_d|$ postaje usporediva s u .

Driftna brzina uzrokuje električnu struju. Ako je gustoća elektrona dana s n te je e elementarni naboj, gustoća struje je:

$$\mathbf{J}_e = -en\mathbf{v}_d. \quad (3.2)$$

Za postojanje električnog polja \mathbf{E} , rješenja poluklasičnih jednadžbi daju proporcionalnost driftne brzine i električnog polja:

$$\mathbf{v}_d = -\mu_e\mathbf{E}. \quad (3.3)$$

Konstanta proporcionalnosti je driftna mobilnost μ_e , koja može biti konstantna ili ovisiti o uključenom polju. Primjenjujući Ohmov zakon $\mathbf{J}=\sigma\mathbf{E}$, dobiva se izraz koji povezuje vodljivost materijala σ s mobilnošću:

$$\sigma = en\mu_e. \quad (3.4)$$

Uzimajući u obzir pretpostavku da raspršenje randomizira brzinu elektrona (uz poštivanje distribucije elektrona i Paulijevog principa isključenja), dobiva se jednadžba gibanja:

$$\frac{d\mathbf{v}_d}{dt} = \frac{\mathbf{F}(t)}{m_e^*} - \frac{\mathbf{v}_d}{\tau}, \quad (3.5)$$

gdje $\mathbf{F}(t)$ označava sumu svih vanjskih sila koje djeluju na elektrone, m_e^* je efektivna masa elektrona, dok se učinak raspršenja unosi u jednadžbu gibanja kao član trenja. Rješenja jednadžbe gibanja ovise o obliku $\mathbf{F}(t)$, a u slučaju konstantnog električnog polja, stacionarno rješenje daje:

$$\mathbf{v}_d = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m_e^*}, \quad (3.6)$$

čime se prema (3.3) i (3.4) dobivaju vodljivost i mobilnost izražene pomoću vremena

raspršenja:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e^*}, \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*}. \quad (3.7)$$

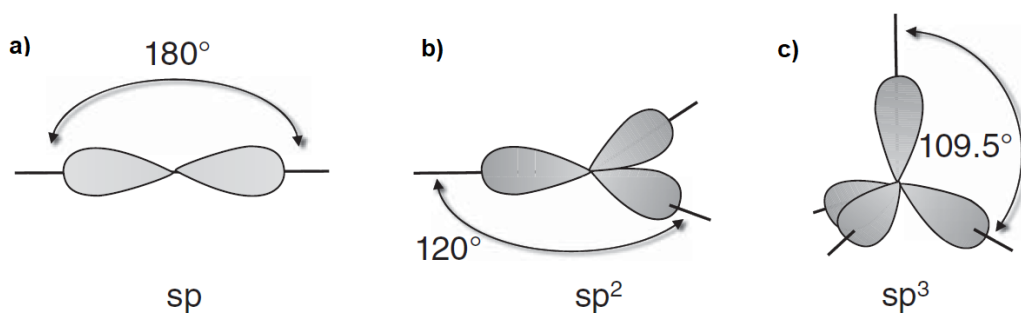
Vidljivo je da je mobilnost glavni parametar kod karakterizacije transporta naboja. Izmjerene mobilnosti u organskim materijalima su nekoliko redova veličine manje nego mobilnosti anorganskih kristala. Općenito, μ_e je tenzor, po čemu je vidljiva anizotropija kod većine promatranih materijala. Mobilnost se jako mijenja kod organskih poluvodiča, ovisno o materijalu, uređenju molekula, uključenom električnom polju, broju nosioca naboja, temperaturi i brojnim drugim faktorima. Na temelju ovisnosti μ_e o navedenim faktorima, moguće je izvesti zaključke o transportnim mehanizmima u materijalu. Budući da su organskim poluvodičima nosioci naboja elektroni i šupljine, gornja se analiza može ponoviti i za gustoću struje (\mathbf{J}_h) i mobilnost (μ_h) šupljina, uzimajući u obzir ispravan predznak naboja u računu [13].

3.3 Orbitale i kemijske veze ugljika

Organski poluvodiči su materijali bazirani na ugljiku. Atomske ugljik u osnovnom stanju ima šest elektrona, od kojih su dva u 1s orbitali, dva u 2s orbitali, a ostala dva u dvije od tri 2p_x, 2p_y i 2p_z orbitale. Takva konfiguracija elektrona se označava s 1s²2s²2p_x¹2p_y¹. Zbog sferne simetrije, 2s orbitala može formirati veze u bilo kojem smjeru. Suprotno tomu, 2p orbitale su usmjerene duž međusobno ortogonalnih osi i teže formirati veze u tim smjerovima. U takvoj konfiguraciji ugljik može napraviti samo dvije kovalentne veze. Ukoliko jedan od 2s elektrona prijeđe u praznu 2p_z orbitalu, atom ugljika može napraviti četiri kovalentne veze. Energija vezanja dobivena nastajanjem četiri veze premašuje energiju koja je potrebna da bi elektron prešao iz 2s u 2p_z orbitalu te se zbog toga to događa kad god ugljik nije u elementarnom atomskom obliku.

Kada se drugi atomi, primjerice vodik ili drugi atom ugljika, približe atomu, popratne vanjske sile kompenziraju energetske razlike između 2s i 2p orbitala, čime one postaju degenerirane. To rezultira nastajanjem hibridnih orbitala iz linearne kombinacije 2s i 2p orbitala. Moguće su linearne kombinacije ili miješanja (eng. *mixing*) između sve četiri orbitale, ili između njih dvije ili tri. Ukoliko dolazi do miješanja sve četiri (jedna 2s i tri 2p) orbitale, rezultirajuće orbitale se nazivaju 2sp³ orbitale.

Tada se sve četiri orbitale nalaze u vrhovima tetraedra, s kutom od 109.5° između njih (slika 3.1 c)). Svaka hibridna orbitala u tom slučaju je 25% s i 75% p. Tri sp^2 hibridne orbitale se formiraju kada se 2s orbitala miješa sa dvije 2p orbitale (npr. $2p_x$ i $2p_y$). Tada se te orbitale nalaze u xy -ravnini (onoj koju definiraju p orbitale), s kutom od 120° između njih, dok je preostala $2p_z$ ortogonalna na tu ravninu (slika 3.1 b)). Dobivene hibridne orbitale su svaka 33.3% s i 66.7% p. Na kraju, miješanje 2s orbitale sa jednom 2p orbitalom rezultira dvjema sp hibridnim orbitalama razmaknutim pod kutom od 180° (slika 3.1 a)). Kemijske veze se mogu formirati kao miješanje navedenih hibridnih orbitala, tako da je moguće imati hibridnu orbitalu koja je 23% s i 77% p. Dakle, sp , sp^2 i sp^3 hibridi se trebaju razmatrati kao granični slučajevi. Budući da elektroni u s orbitali imaju nižu energiju nego elektroni u p orbitalama, veze sa većim udjelom s orbitala imaju tendenciju biti jače.

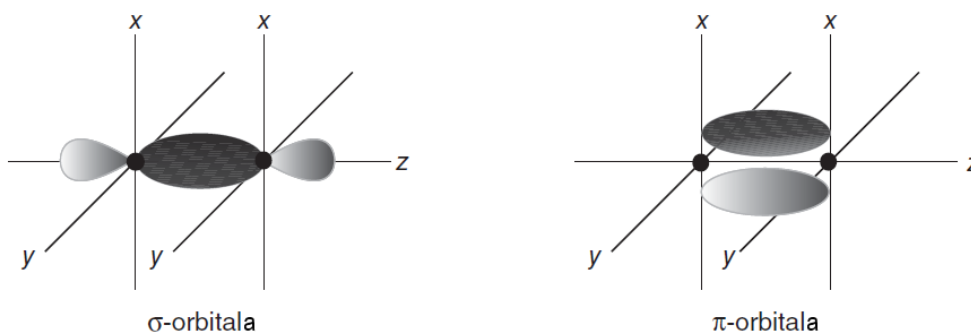


Slika 3.1: sp , sp^2 i sp^3 hibridne orbitale. Preuzeto i prilagođeno iz [11].

Broj hibridnih orbitala i preostalih p orbitala u atomu ugljika određuju broj veza koje atom može formirati. U najjednostavnijoj slici, kemijska veza se predočava parom elektrona koji je dijeljen između dva atoma. Elektroni više ne pripadaju jednom atomu, nego pripadaju jednako paru atoma; jednako je vjerojatno da će se elektron naći oko prvog atoma, kao i oko drugog. Zbog toga se elektroni ne mogu pridjenuti atomskim orbitalama, nego se povezuju s molekularnim orbitalama.

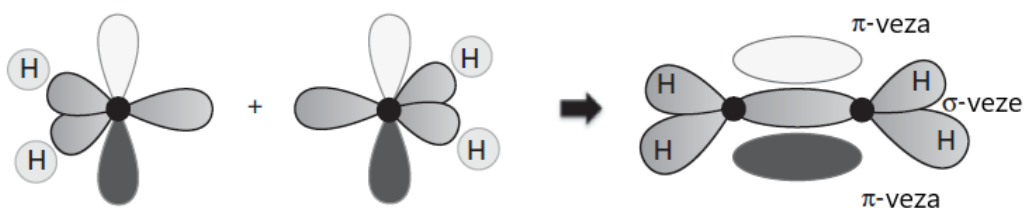
Molekularne veze koje su formirane preklapanjem ugljikovih hibridnih orbitala tako da je prostorna gustoća vjerojatnosti elektrona centrirana oko osi na kojoj se nalaze jezgre ugljika se nazivaju σ -veze. Suprotno, veze kod kojih je najveća vjerojatnost pronalazanja elektrona iznad ili ispod linije na kojoj se nalaze jezgre ugljika se nazivaju π -veze. Te veze imaju malu gustoću elektrona u područjima između atoma ugljika i puno su slabije od σ -kovalentnih veza [11, 14]. Na slici 3.2 su prikazane σ -

i π -veze.



Slika 3.2: Molekularne σ - i π -orbitale. Preuzeto i prilagođeno iz [11].

Za organske poluvodiče važna je sp^2 hibridizacija, prikazana na slici 3.3. Ako se molekule formiraju pomoću atoma ugljika u takvoj hibridizaciji, orbitale koje su u ravnini mogu stvoriti σ -veze, dok pojedinačni elektroni u p_z orbitalama formiraju π -veze koje se nalaze ispod i iznad ravnine s σ -vezom [13].



Slika 3.3: Molekula etilena - četiri atoma vodika i dva sp^3 hibridizirana atoma ugljika. Preuzeto i prilagođeno iz [11].

Za razumijevanje optičkih i električnih procesa u organskim poluvodičima, potrebno je poznavanje energija molekularnih orbitala. Molekularna orbitala se može aproksimirati linearnom kombinacijom atomskih orbitala (eng. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). U najjednostavnijem ilustrativnom slučaju molekule vodika H_2 , ako razmatramo kombinaciju dvije $1s$ orbitale ϕ_a i ϕ_b dva atoma vodika, rezultirajuća molekularna σ -orbitala se može zapisati kao $\psi_+ = c_1\phi_a + c_2\phi_b$, gdje su c_1 i c_2 pozitivne konstante. Taj izraz se može promatrati kao konstruktivna interferencija dvije valne funkcije elektrona. Povećana vjerojatnost nalaženja elektrona između atomskih jezgara povezana s ovom orbitalom vodi na vezanje reducirajući kulonsko odbijanje jezgara. S druge strane, kombinacija $\psi_- = c_1\phi_a - c_2\phi_b$ je također moguća te se može protumačiti kao destruktivna interferencija koja se očitava kao

smanjena gustoća elektrona između jezgara. Budući da odbijanje između jezgara nije zasjenjeno gustoćom elektrona, ovakav tip orbitale se naziva protuvezna (eng. *anti-bonding*) te se označava s *, primjerice $1s^*$. Energetski nivoi povezani s ova dva tipa superpozicije imaju različite energije od ϕ_a i ϕ_b , tako da orbitala ψ_+ ima nižu energiju, a ψ_- višu. Energije se izračunavaju koristeći Schrödingerovu jednadžbu sa Hamiltonovim operatorom koji je suma kinetičke i potencijalne energije $\hat{H}\psi = E\psi$. Energije su tada dane s:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (3.8)$$

za konstruktivni član i

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (3.9)$$

za destruktivni član. S označava integral preklopa, α je Coulombov integral, a β je integral rezonancije (eng. *resonance integral/exchange integral*). Za ion vodika navedeni integrali dani su s:

$$\begin{aligned} S &= \int \phi_a \phi_b d\tau, \\ \alpha &= \int \phi_a H \phi_a d\tau, \\ \beta &= \int \phi_a H \phi_b d\tau, \end{aligned}$$

gdje $\int d\tau$ označava integral po prostoru. Integral preklopa je mjera koliko se dvije orbitale koje se nalaze na različitim centrima preklapaju, Coulombov integral daje mjeru kulonske interakcije elektrona na jednoj jezgri s drugom jezgrom, dok integral rezonancije izražava interakciju između jezgre i preklopa dvije atomske orbitale koje se nalaze na različitim centrima. Cijepanje energije između dvije linearne kombinacije atomskih orbitala je uvelike određeno integralom rezonancije, budući da je rezonantna interakcija između dvije orbitale kontrolirana tim integralom.

Kako bi se dobila kvalitativna predodžba o energiji molekularnih orbitala, moguće je promatrati samo međusobne interakcije orbitala sličnih ili jednakih energija, iako se kod konstruiranja molekularnih orbitala u LCAO aproksimaciji moraju uzimati u obzir sve atomske orbitale. Za konkretan primjer organskog poluvodiča, etilena ili etena (C_2H_4), kojeg prikazuje slika 3.3, promatraju se interakcije dviju $1s$ orbitala,

dviju trostruko degeneriranih $2sp^2$ hibridnih orbitala te dviju $2p_z$ orbitala atoma ugljika.

Svaka $1s$ orbitala ugljika u etilenu doprinosi s dva elektrona, što znači da se njih ukupno četiri nalazi u formiranim σ - i σ^* -orbitalama. Tri $2sp^2$ hibridne orbitale na svakom ugljiku sadrže po tri nesparena elektrona. Kada se kombiniraju sa elektronom iz $2sp^2$ hibridne orbitale drugog atoma ugljika (ili s elektronom vodikove $1s$ orbitale), par će popuniti σ -orbitalu niže energije, i ostaviti protuveznu σ^* -orbitalu više energije praznu, što uzrokuje jaku rezultatnu privlačnu interakciju između uključenih jezgri, zbog čega jake σ -veze drže zajedno molekulu. Po jedan elektron iz svake od dviju $2p_z$ orbitale popunjavaju π -orbitalu, ostavljajući π^* -orbitalu praznu. Zbog toga, za etilen, najviša zauzeta molekularna orbitala (eng. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) je π -orbitala, dok se sljedeća viša orbitala koja je prazna naziva najniža nezauzeta molekularna orbitala (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). U ovom slučaju je to π^* -orbitala. Budući da blok popunjenih orbitala završava s HOMO, a niz nepopunjenih počinje s LUMO, te se orbitale nazivaju granične (eng. *frontier orbitals*). One imaju glavnu ulogu u optičkim i električnim procesima molekule. Kada elektron treba biti postavljen u molekulu, popunit će slobodnu orbitalu na najnižoj energiji, odnosno popunit će LUMO. Slično, injekcija šupljina odgovara prijelazu elektrona iz najviše popunjene orbitale, HOMO, u elektrodu. Mogućnost injekcije elektrona ili šupljina ovisi o relativnoj HOMO i LUMO energiji molekule u čvrstom filmu u odnosu na izlazni rad metalne elektrode. Zbog toga što je kod σ - i σ^* -orbitala uključena velika interakcija rezonancije, orbitale su na prilično niskim (σ) i visokim (σ^*) energijama, što čini injekciju naboja iz elektroda u molekularne krutine vrlo teškom. Suprotno, kada su granične orbitale stvorene od π -orbitala, njihovo slabo cijepanje uzrokuje umjerenu energetska razliku u odnosu na tipičnu izlazni rad elektrode. Slično tomu, u jednostavnoj slici, apsorpcija svjetlosti se odvija prelaženjem elektrona iz HOMO u LUMO. Kada su granične orbitale σ -orbitale, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaz je u ultraljubičastom spektralnom intervalu, dok se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz može odviti u vidljivom dijelu spektra. Analogno, emisija svjetlosti podrazumijeva prijelaz elektrona iz LUMO u HOMO. Dakle, sposobnost molekule da sudjeluje u procesima kao što su apsorpcija/emisija vidljive svjetlosti te injekcija naboja iz metalne elektrode ovisi o energetskim nivoima graničnih orbitala. Slabije cijepanje π - i π^* - orbitala u odnosu na σ - i σ^* -orbitale uzrokuje poželjne energetske nivoe, što čini

molekulu prikladnom za primjene u kojima se koriste organski poluvodiči [11].

U jednostavnoj interpretaciji, HOMO se može povezati s valentnom vrpcom poluvodiča, dok LUMO predstavlja vodljivu vrpcu [13]. Energetski procjep između njih zabranjeno je područje, tj. zabranjen interval energija za elektrone. Budući da električna vodljivost nastaje zbog gibanja elektrona pod utjecajem uključenog električnog polja u vodljivoj vrpci i/ili gibanjem šupljina u valentnoj vrpci, nosioce naboja je potrebno premjestiti u nezaposjednuta viša energetska stanja [14]. U savršeno uređenom kristalu na $T = 0K$, elektron (ili ekvivalentno šupljina) će se gibati koherentno unutar stanja vrpce od LUMO (ili HOMO) orbitala. Kada se primijeni električno polje, nosioci naboja bi se gibali konstantnom mobilnošću. U molekularnim kristalima, takav uvjet nikad nije ispunjen zbog strukturnih nepravilnosti. Na konačnoj temperaturi, vibracije rešetke dodatno raspršuju nosioce naboja. Međutim, sve dok su procesi raspršenja slaba perturbacija ukupnog vezanja između susjednih molekula, transport naboja se može opisati u okviru modela vrpce [11]. Važna značajka modela vrpce je da su elektroni delokalizirani ili rašireni preko kristalne rešetke. Jakost interakcije između preklapljenih orbitala određuje stupanj delokalizacije koja je moguća za dani sustav. Što je veći stupanj delokalizacije elektrona, veća je širina vrpce te je veća mobilnost nosioca naboja unutar vrpce [14].

3.4 Ekscitoni

Kako bi se stvorili nosioci naboja u organskim poluvodičima, potrebno je stvaranje pobuđenog stanja - para elektrona i šupljine, koje se može generirati procesima optičke ili električne pobude, tj. apsorpcijom svjetlosti ili kroz rekombinaciju naboja koji su injektirani iz elektroda [11]. Fotogeneracija je proces u kojem materijal mora apsorbirati foton koji stvara pobuđeno stanje (eksciton) vezanog para elektrona i šupljine koji ima određenu mobilnost. Eksciton se može rekombinirati, oslobađajući energiju u okolinu, ili se može razdvojiti (disocirati) u slobodne naboje. Pretvorba u naboje se može dogoditi spontano ili preko kemijskih (nečistoće ili primjese) ili fizikalnih (kristalni defekti ili površina kristala) interakcija. Hvatanjem u zamku (eng. *trapping*) jednog od nosioca naboja, drugi je slobodan gibati se pod utjecajem uključenog polja. Vjerojatnost disocijacije ekscitona je ovisna o relativnoj permitivnosti krutine ϵ . Privlačna sila između elektron-šupljina para je dana Coulombovim

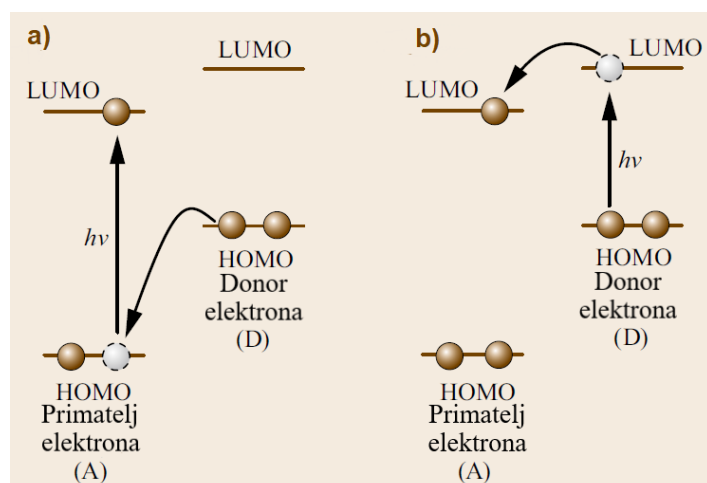
zakonom:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}, \quad (3.10)$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuuma, q_1, q_2 elementarni naboji elektrona i šupljine i r udaljenost između njih. U krutinama s malom vrijednosti ϵ , pozitivni i negativni naboji osjećaju jaku privlačnu silu, dok je u krutinama s velikom vrijednošću ϵ privlačna sila između pozitivnih i negativnih naboja relativno slaba. Kao što je već spomenuto u potpoglavlju 3.1, anorganski poluvodiči imaju velike vrijednosti ϵ , eksciton ima veliki promjer te je lokaliziran na velikom broju atoma. Termalna energija na sobnoj temperaturi je dovoljna za trenutnu disocijaciju tih ekscitona koji su Wannierovog tipa u slobodne elektrone i šupljine, čime se generira fotostruja. S druge strane, organski poluvodiči imaju male vrijednosti ϵ , mali promjer ekscitona koji može biti lokaliziran na jednoj molekuli te je zbog toga termalna energija na sobnoj temperaturi jedva dovoljna da bi se disocirali ekscitoni koji su Frenkelovog tipa u slobodne elektrone i šupljine te se oni mogu lako vratiti u osnovno stanje [14]. Ekvivalentno rečeno, energija vezanja između elektrona i šupljine je puno veća nego $k_B T$ za sobnu temperaturu [13]. Dakle, organski poluvodiči generiraju malo nosioca naboja.

Kako bi se izbjegao problem iznimno slabe fotostruje u organskim poluvodičima, današnje solarne ćelije kombiniraju dvije vrste organskih poluvodiča: molekule koje doniraju elektron (eng. *electron-donating*, D) te molekule koje primaju elektron (eng. *electron-accepting*, A). Za njih je energetski odnos između HOMO i LUMO spojen u kontakt ili pomiješan. Kada je molekula koja prima elektrone (A) pobuđena, događa se prijenos elektrona iz HOMO molekule koja donira elektron (D) u HOMO molekule koja prima elektron (slika 3.4 a)). Zbog toga A molekula postaje negativno nabijena (A^-), a D molekula pozitivno (D^+). Suprotno, kada je D molekula pobuđena, događa se prijenos elektrona iz LUMO D molekule u LUMO A molekule (slika 3.4 b)) te je, kao posljedica, A molekula negativno nabijena (A^-), a D molekula pozitivno (D^+). Dakle, bez obzira na to je li pobuđena A ili D molekula, dobivena stanja prijenosa naboja (D^+A^-) su ista. Tako nastaje eksciton prijenosa naboja (eng. *charge transfer exciton*) u kojem su pozitivni i negativni naboji odvojeni na susjednim D i A molekulama zbog fotoinduciranog prijenosa elektrona. Takav tip ekscitona se može disociirati u slobodne elektrone i šupljine termalnom energijom na sobnoj temperaturi. Ovim procesom organski poluvodiči postaju sposobni generirati fotostruje značajnih jakosti

[14].



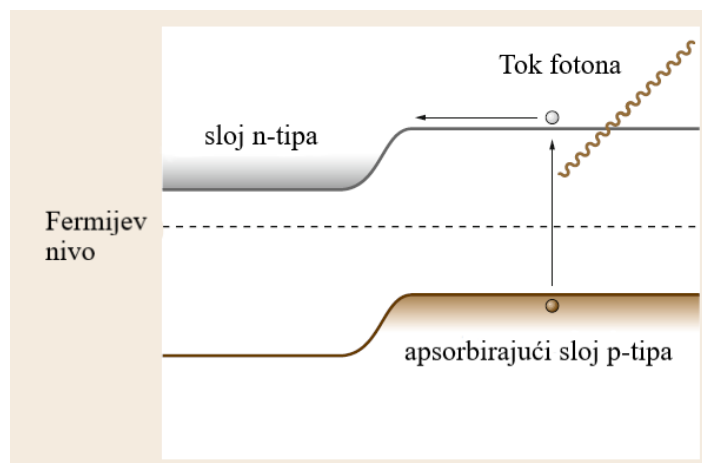
Slika 3.4: Fotoinducirani prijenos elektrona iz a) HOMO molekule donora u HOMO molekule primatelja, b) LUMO molekule donora u LUMO molekule primatelja. Preuzeto i prilagođeno iz [14].

3.5 Organski fotovoltaići

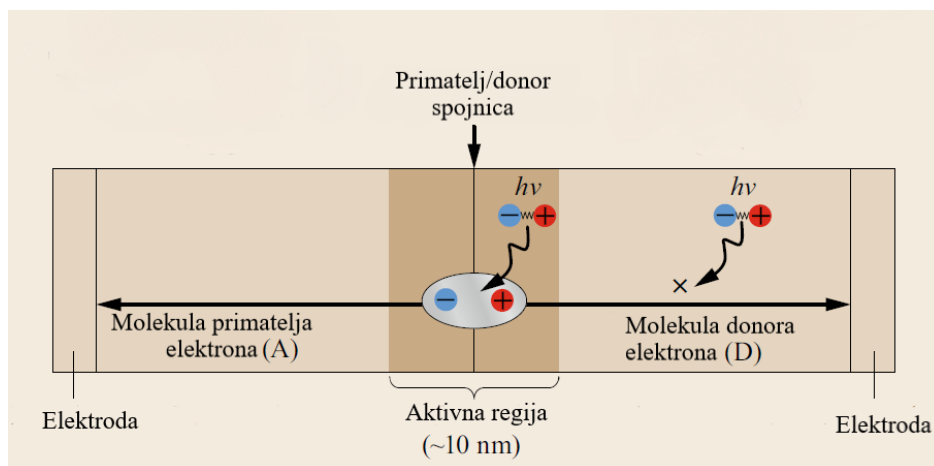
Fotovoltaići ili fotonaponske ćelije su elementi koji pretvaraju solarnu u električnu energiju. Fotovoltaična ćelija je dioda sa fotogeneriranom strujom. Apsorpcija zračenja može se dogoditi na obje strane spojnice p i n spoja, što stvara nosioce naboja koji difundiraju prema spojnici (slika 3.5). Fotostruja je generirana ako nosioci mogu drifirati kroz spojnicu bez rekombinacije. Budući da se obično apsorpcija događa pretežno na jednoj strani, gdje je veća debljina apsorpcijskog materijala, jedna strana spojnice se smatra apsorbirajućim slojem čija spektralna apsorpcijska karakteristika određuje apsorpcijska svojstva p - n spoja [14].

Kako bi se savladala velika energija vezanja ekscitona u organskim fotovoltaićima (eng. *organic photovoltaic*, OPV) da bi se oni disocirali u odvojene naboje, C.W. Tang je 1986. godine uveo koncept heterospoja (eng. *heterojunction*), koristeći drugi materijal koji uzrokuje unutarnje polje koji vuče elektrone od mjesta gdje je apsorbirana svjetlost, zbog čega nosioci naboja postaju slobodni i mogu se gibati prema elektrodama. Sučelje heterospoja se nalazi između dva poluvodička materijala različitih elektronskih afiniteta i ionizacijskih potencijala, tako da jedan apsorpira svjetlost (donira elektrone, D ili p -tip), a drugi privlači elektrone od prvog materijala (prima elektrone, A ili n -tip). Disocijacija ekscitona se događa na DA sučelju tako da se elektroni

i šupljine nalaze na različitim molekulama (slika 3.6). Elektron prima organski materijal s velikim elektronskim afinitetom, a šupljine materijal s nižim ionizacijskim potencijalom. Tipični slojeviti OPV se sastoji od supstrata, transparentne donje elektrode, fotoaktivnog sloja i gornje metalne elektrode [5, 12].



Slika 3.5: Shematski prikaz dijagrama vrpci za p - n spoj fotovoltaike koji prikazuje fotoapsorpciju koja stvara elektron-šupljina par te difuziju elektrona prema spojnici. Preuzeto i prilagođeno iz [14].



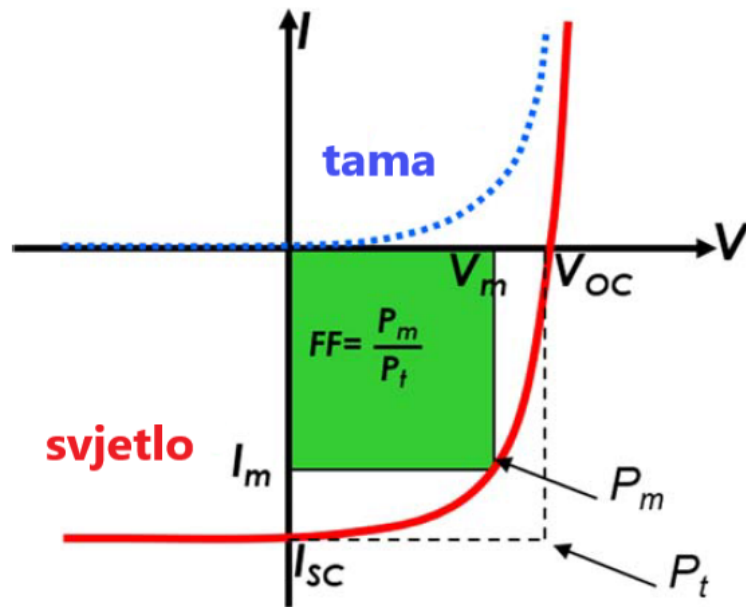
Slika 3.6: Shematski prikaz heterospoja koji se sastoji od molekula donora D i molekula primatelja A; fotostruja se generira u blizini spojnice, u aktivnom području. Preuzeto i prilagođeno iz [14].

Slika 3.7 prikazuje dijagram gustoće struje i napona za organski fotovoltaike koji je obasjan svjetlošću. Pomoću takvnog dijagrama je moguće procijeniti parametre performansi OPV-a. Napon otvorenog kruga (eng. *open circuit voltage*, V_{oc}) je napon OPV ćelije za vrijeme osvjetljavanja, kada je struja jednaka nuli, dok je struja kratkog

spoja (eng. *short circuit current*, I_{sc}) struja koja teče kroz osvijetljenu ćeliju kada nema vanjskog otpora. Fill faktor (FF) je omjer stvarne maksimalne izlazne snage (P_m) i teorijske izlazne snage (P_t) ako su i struja i napon maksimalni, tj. produkt I_{sc} i V_{oc} :

$$FF = \frac{P_m}{P_t} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (3.11)$$

gdje su V_m i I_m napon i struja u točki maksimuma. Vrijednost V_{oc} je linearno proporcionalna energetskej razlici između HOMO donora i LUMO akceptora. Dakle, da bi se povećala vrijednost V_{oc} , potrebno je ili smanjiti HOMO donora ili povećati LUMO primatelja. Međutim, za učinkovit proces prijenosa naboja, LUMO donora mora biti viši od LUMO akceptora. Dakle, vrijednost V_{oc} je određena svojstvima materijala D i A aktivnog sloja [12].



Slika 3.7: Strujno-naponska karakteristika za organski fotovoltaič. Preuzeto i prilagođeno iz [12].

4 Elektrokemijski procesi

4.1 Faradayevi zakoni

Elektrokemija se bavi kemijskim fenomenima vezanim za odvajanje naboja, obično u tekućim medijima kao što su otopine. Prijenos naboja se može dogoditi homogeno u otopini između različitih kemijskih vrsta, ili heterogeno na površini elektrode oksidacijom ili redukcijom [15]. Dva tipa elektrokemijskih procesa se mogu dogoditi na vodljivom supstratu uronjenom u otopinu koja sadrži ione. Jedan od njih uključuje reakcije prijenosa naboja kroz površinu između vodljivog supstrata i elektrolita. U tom slučaju prijenos elektrona kroz sučelje potiče procese oksidacije i redukcije, koji se još nazivaju faradejski procesi (eng. *faradaic processes*). Suprotno, pod određenim rubnim uvjetima, isto sučelje može sadržavati područje potencijala gdje nema redoks (redukcija-oksidacija) reakcija. U tom području se mogu dogoditi procesi fizičke adsorpcije koji mogu promijeniti kemijsku molekularnu strukturu sučelja elektrode i elektrolita i koji ovise o primijenjenom potencijalu i sastavu elektrolitske otopine. Takvi procesi su nefaradejski (eng. *non-faradaic processes*) [16].

U faradejskim procesima, prema Faradayevom zakonu, masa produkta formiranog na elektrodi elektrolizom je direktno proporcionalna količinom struje koja je prošla:

$$m = Zit, \quad (4.1)$$

gdje I označava struju, t vrijeme, m masu primarnog produkta, a Z konstantu proporcionalnosti koja se naziva elektrokemijski ekvivalent.

Drugi zakon govori da su mase različitih primarnih produkata formiranih jednakom količinom struje proporcionalne omjeru molarne mase i broja elektrona koji su uključeni u reakciju:

$$m_1 \propto \frac{M_1}{n_1} \propto Z_1 \quad (4.2)$$

$$m_2 \propto \frac{M_2}{n_2} \propto Z_2, \quad (4.3)$$

gdje su m_1 i m_2 mase primarnih produkata, M_1 i M_2 molarne mase, n_1 i n_2 brojevi elektrona te Z_1 Z_2 elektrokemijski ekvivalenti. Uvrštavajući drugi Faradayev zakon u

prvi, odnosno (4.2) u (4.1), dobiva se:

$$m = k \frac{M}{n} It, \quad (4.4)$$

gdje k označava konstantu proporcionalnosti, odnosno:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} It, \quad (4.5)$$

gdje je F Faradayeva konstanta; $F = 96\,485\text{ C/mol}^{-1}$ [17]. To je naboj koji odgovara 1 mol elektrona:

$$F = Ne, \quad (4.6)$$

gdje je N Avogadrova konstanta. Dakle, idealno je moguće predvidjeti teorijsku deponiranu masu iona metala koji je reduciran na podlozi vodiča za vrijeme faradejskog procesa [16].

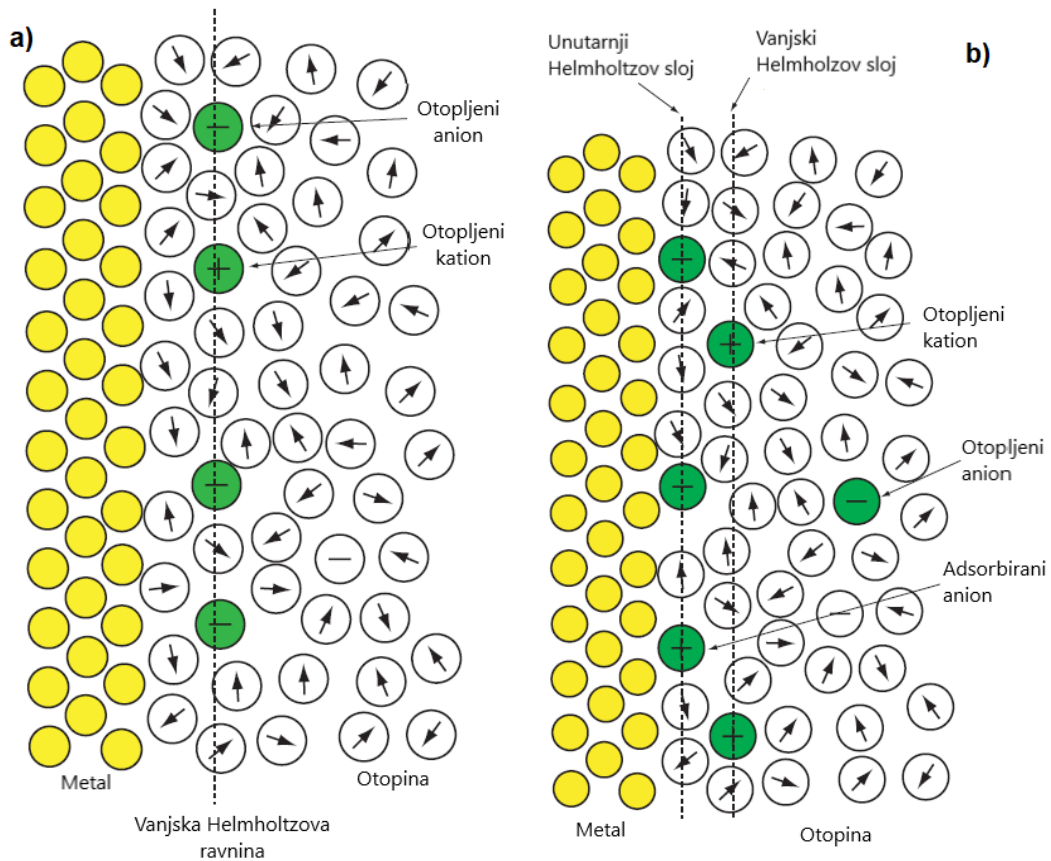
4.2 Električni dvostruki sloj

Kada god se dvije vodljive faze nađu u kontaktu, dolazi općenito do nekakve redistribucije naboja, primjerice prijenosom naboja preko sučelja metala i vodljive otopine, orijentacijom dipola blizu sučelja ili adsorpcijom nabijenih čestica na sučelju. Područje koje sadrži distribuciju naboja naziva se električni dvostruki sloj, budući da višak naboja na jednoj stani sučelja mora, zbog ukupne elektroneutralnosti, biti točno jednak i suprotan onome na drugoj strani. Primjeri sučelja gdje se formira električni dvostruki sloj su dva metala sa različitim izlaznim radovima, dva poluvodiča n - i p -tipa, ili metalna elektroda koja je u kontaktu s elektrolitom. Formacija dvostrukog sloja u ovom potpoglavlju opisana je za posljednji dani primjer. Najstariji model strukture dvostrukog sloja na metalnoj elektrodi je Helmholtzov model prema kojemu je, u odsustvu specifične adsorpcije², površina elektrode prekrivena slojem molekula vode (slika 4.1 a)). Ioni mogu doći samo do drugog sloja, čije se središte naziva vanjska Helmholtzova ravnina. Pretpostavka je da se sav višak naboja iz otopine nalazi u toj ravnini. U tom modelu sučelje se ponaša kao kondenzator s paralelnim pločama tako da je efektivni razmak između ploča dan s udaljenošću između vanjske Helmholtzove ravnine i metalne površine. Sloj vode koji se nalazi između

²adsorpcija koja ovisi o kemijskoj prirodi adsorbensa i adsorbata [21]

djeluje kao dielektrik. U prisustvu specifične adsorpcije, model se modificira (slika 4.1 b)). Adsorbirani ioni su u kontaktu s elektrodom te tada njihovi centri formiraju tzv. unutarnju Helmholtzovu ravninu. Kako ukupni naboj na sučelju mora biti nula, naboj adsorbiranih iona mora biti uravnotežen ionima u vanjskoj Helmholtzovoj ravni i nabojem na metalu. Specifična adsorpcija povećava kapacitet jer je udaljenost koja odvaja suprotne naboje manja. Helmholtzov model je točan za slučajeve visoke koncentracije iona, kada je vodljivost otopine visoka.

Za objašnjenje ponašanja pri niskim ionskim koncentracijama koristi se Gouy-Chapmanov statistički model [19] koji uvodi dodatno područje dvostrukog sloja na elektrolitskoj strani gdje su ioni raspoređeni u difuznom sloju koji se proteže od vanjske Helmholtzove ravnine prema ostatku elektrolita [17].



Slika 4.1: Struktura dvostrukog sloja u Helmholtzovom modelu a) bez specifične adsorpcije i b) sa adsorpcijom. Preuzeto i prilagođeno iz [19].

4.3 Polureakcije, polučlanci i elektrodni potencijali

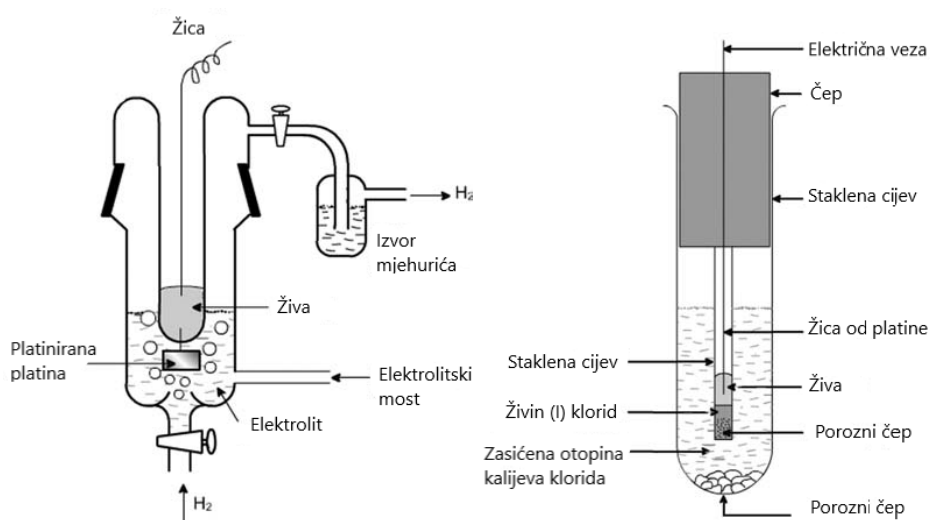
Nakon što je metal uronjen u elektrolit u kojem se nalaze ioni istog metala, početak će se odvijati reakcije kako bi se uspostavila kemijska ravnoteža, odnosno kako bi se izjednačili kemijski potencijali μ_i dviju navedenih faza. Spomenute reakcije podrazumijevaju ili otapanje iona metala u elektrolit ukoliko je kemijski potencijal metala veći od kemijskog potencijala iona u elektrolitu i elektrona u metalu ili depoziciju iona metala na sam metal ako je odnos kemijskih potencijala obrnut. Ukoliko se promatra proces otapanja metala [19], atomi metala M će se ionizirati stvarajući ione $M_{(aq)}^{n+}$ i elektrone ne :



Metal ostaje sa negativnim nabojem, dok su pozitivno nabijeni ioni metala $M_{(aq)}^{n+}$ u elektrolitu privučeni natrag prema metalnoj površini [17]. Takav proces uzrokuje formiranje dvostrukog sloja opisanog u 4.2. Na taj način je uspostavljena razlika potencijala koja zaustavlja daljnje otapanje. Slično, za slučaj kada kemijski potencijal metalnih iona u otopini i elektrona u metalu premašuje kemijski potencijal metala, metalni ioni će se deponirati na metal, što rezultira potencijalnom razlikom suprotnog polariteta koja opet sprečava daljnju depoziciju. Spomenuta razlika potencijala između dvije faze naziva se razlika Galvanijevih potencijala [19], dok Galvanijevi potencijali određene faze ϕ_i definiraju količinu električne energije $e\phi_i$ potrebne za transport naboja e od beskonačno udaljene točke u vakuumu do točke unutar faze gdje na naboj ne bi djelovale "kemijske" sile. Direktno mjerenje Galvanijevog potencijala neke faze ili razlike Galvanijevih potencijala između dvije faze različitih sastava nije moguće [18]. Alternativa tomu je mjerenje tzv. elektrodnog potencijala u odnosu na neku standardnu elektrodu. Elektrodni potencijali predstavljaju energiju elektrona koja može biti prenešena od oksidirane do reducirane vrste i obrnuto te se izražavaju u voltima [15].

Budući da se svaka reakcija elektrokemijskog članka sastoji od procesa oksidacije i redukcije, moguće je promatrati ju kao sumu dvije hipotetske polureakcije (eng. *half-reaction*) koje se događaju u zamišljenom polučlanku (eng. *half-cell*). Prema tome, mjerenje elektrodnog potencijala se vrši kombiniranjem polučlanka od materijala čiji potencijal želimo izmjeriti sa referentnim polučlankom. Univerzalno prihvaćen referentni polučlanak je standardna vodikova elektroda (eng. *standard hydrogen elec-*

trode, SHE), prikazana na slici 4.2 lijevo [18]. SHE se sastoji od plemenitog metala (platine) koja je u kontaktu s otopinom koja sadrži vodikove ione na jediničnoj aktivnosti i zasićena s vodikovim plinom na 1 *bar* [19]. Elektroadni potencijal je definiran kao potencijalna razlika između terminala članka koji se sastoji od polučlanka kojeg mjerimo i SHE, pretpostavljajući da je terminal sa SHE na 0 V [18] na svim temperaturama. U takvom članku se na vodikovoj elektrodi odvija oksidacija, a reakcija na metalnoj elektrodi je redukcija [17]. Ako je takav elektroadni potencijal izmjeren pod standardnim uvjetima, tj. pod jediničnom aktivnošću vrsta ($a_i = 1$), na 25° i pod tlakom od 1 *bar*, naziva se standardni elektroadni potencijal, E° [15].

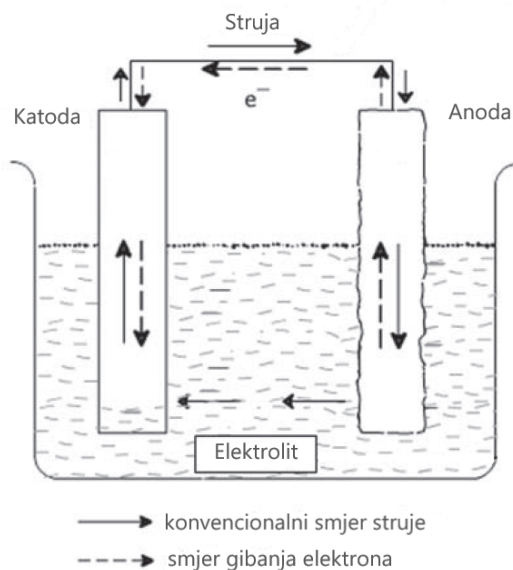


Slika 4.2: Vodikova (lijevo) i kalomelova elektroda (desno). *Preuzeto i prilagođeno iz [17].*

EMF niz je redosljed metala sa njihovim standardnim elektrodnim potencijalima poredanim po vrijednosti tih potencijala. Metali koji imaju relativno niske standardne elektroodne potencijale E° se nazivaju aktivni metali, dok se metali koji odgovaraju relativno visokim ili manje negativnim standardnim potencijalima nazivaju plemeniti metali. Cu, Ag i Au su primjeri plemenitih metala, dok su Na, Mg, Al, Zn aktivni metali. S druge strane, galvanski niz daje redosljed metala i legura po njihovim korozivskim potencijalima u okolišu. Kao i kod EMF niza, plemeniti materijali (pozitivni potencijali) su na vrhu, dok su najaktivniji materijali na dnu niza. Svi potencijali su izmjereni u istim uvjetima, primjerice u morskoj vodi u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu koja se sastoji od žice od platine umočene u živu te sadrži živin (I) klorid i kalijev klorid (slika 4.2 desno) [17].

4.4 Galvanski članak

Elektrokemijski članci generiraju električnu energiju zbog elektrokemijskih reakcija. Dostupna električna energija je jednaka produktu elektromotorne sile (EMF) članka (izražene u voltima) i ukupnog naboja elektrona koji sudjeluju u reakciji [17]. Kod galvanskog članka (eng. *galvanic cell*), vrste elektrokemijskog članka, spontana reakcija se događa na elektrodama od dva različita metala koje su povezane kroz vodljivu otopinu (elektrolit) te izvana žicom kako bi se zatvorio krug (slika 4.3). U takvoj situaciji, jedan od metala (više reaktivan) će se otopiti u elektrolitu, dok će se na drugi (plemenitiji) deponirati novi metal. U procesu otapanja, reaktivniji metal oslobađa elektrone koji se propagiraju kroz vanjsku vezu kao električna struja kako bi se koristili u depoziciji metala na drugoj elektrodi [16, 20]. Pokretačka snaga za galvansku koroziju jest razlika u elektrodnim potencijalima materijala [19]. Općenito, veća razlika između elektrodnih potencijala metala koji čine galvanski članak uzrokuje veću magnitudu galvanske korozije [17].



Slika 4.3: Shematski prikaz galvanskog članka. *Preuzeto i prilagođeno iz [17].*

Kod galvanskog članka katoda je definirana kao elektroda prema kojoj se gibaju elektroni iz vanjskog dijela kruga, tj. elektroda na kojoj se događa proces redukcije:



Katoda je pozitivna elektroda. Suprotno, elektroni se gibaju od anode prema vanjskom dijelu kruga. Dakle, oksidacija se događa na anodi, negativnoj elektrodi:



gdje M i N označavaju metale od kojih je galvanski članak sačinjen [17, 18].

Kada nema toka struje kroz članak, odnosno kada je članak u ravnoteži, razlika potencijala između terminala predstavlja EMF članka [19], koji se još naziva i potencijal članka, E_{cell} ili napon otvorenog kruga te se mjeri potenciometrom [15]. To je razlika elektrodnog potencijala polučlanka koji predstavlja katodu E_C i elektrodnog potencijala polučlanka koji je anoda E_A [19]:

$$E_{cell} = E_C - E_A. \quad (4.10)$$

E_{cell} je pozitivan ukoliko se reakcije u članku odvijaju spontano kada se dva terminala spoje [18]. Ovisnost potencijala članka o aktivnostima produkata i reaktanata reakcija članka dana je Nernstovom jednažbom za galvanski članak:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_P}{a_R} \right], \quad (4.11)$$

gdje je E_{cell}° EMF članka pri standardnim uvjetima, a_P predstavlja umnožak aktivnosti produkata, dok je a_R umnožak aktivnosti reaktanata, ili prema notaciji iz jednažbi (4.8) i (4.9):

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_M a_{N^{n+}}}{a_N a_{M^{n+}}} \right], \quad (4.12)$$

ako je ukupna reakcija zapisana kao:



Od ukupne entalpije H nekog sustava, samo će se dio pretvoriti u korisni rad. Taj dio se naziva Gibbsova slobodna energija, ΔG . Odnos slobodne energije, entalpije i entropije sustava izražen je preko drugog zakona termodinamike:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.14)$$

Kemijska reakcija na konstantnoj temperaturi, tlaku i koncentraciji će se odviti jedino ako postoji ukupno smanjenje slobodne energije sustava tijekom reakcije te će dostupna električna energija E_{el} biti jednaka produktu potencijala članka E_{cell} i količine uključenog naboja:

$$E_{el} = E_{cell}Q. \quad (4.15)$$

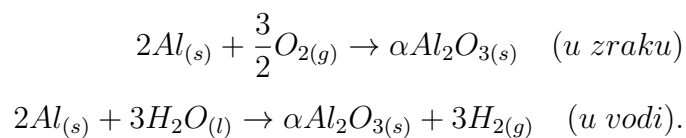
Prema Faradayevom zakonu, ukupan uključen naboje Q je jednak F za svaki gram ekvivalenta reaktanata. Za n grama ekvivalenta reaktanata, $Q = nF$. Kako rad može biti obavljen samo ako je slobodna energija članka smanjena, vrijedi:

$$\Delta G = -nFE_{cell}, \quad (4.16)$$

gdje je n broj elektrona koji sudjeluju u reakciji, a E_{cell} EMF članka [17].

4.5 Anodizacija

Anodizacija ili anodna oksidacija ili elektrooksidacija je kemijski proces u kojem uzorak na kojem želimo formirati sloj anodnog oksida ima ulogu anode te se uranja u elektrolit zajedno s katodom [28]. Anodizacija se najčešće koristi kod tzv. *valve* metala (aluminij, titanij, niobij, krom), koji spontano formiraju tanki (\sim nekoliko nm) površinski sloj metalnog oksida u kontaktu sa zrakom ili vodom - tzv. *native oxide*. Za aluminij se stvaranje *native* oksida odvija prema kemijskim jednadžbama [29]:



Native oksid je izolator te se njegova debljina može povećati procesom anodizacije.

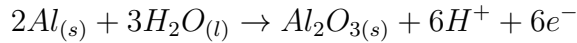
Za vrijeme anodizacije primjenjuje se konstantan napon ili struja između katode i anode kako bi se kemijskim reakcijama oksidacije i redukcije u kombinaciji sa difuzijom iona zbog električnog polja formirao oksidni sloj na površini anode, odnosno željenog uzorka [30]. Ukoliko se radi o potencijostatskoj anodizaciji, za vrijeme anodizacije se primjenjuje konstantan napon, dok se kod galvanostatske anodizacije zadaje konstantna gustoća struje [31, 32].

Strukturalna i kemijska svojstva dobivenog anodnog oksida ovise o parametrima

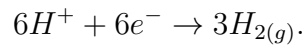
procesa, kao što su potencijal anode, kemijski sastav i pH elektrolita, temperatura, vrijeme anodizacije te gustoća struje [30, 33]. Općenito, formirani oksidni sloj na metalu ima dobra adhezijska svojstva [30], visoku mehaničku [35] i kemijsku stabilnost [31] te veliku otpornost na koroziju [34].

Kod anodizacije aluminijske, istovremeno se odvijaju 2 kemijske reakcije [29]:

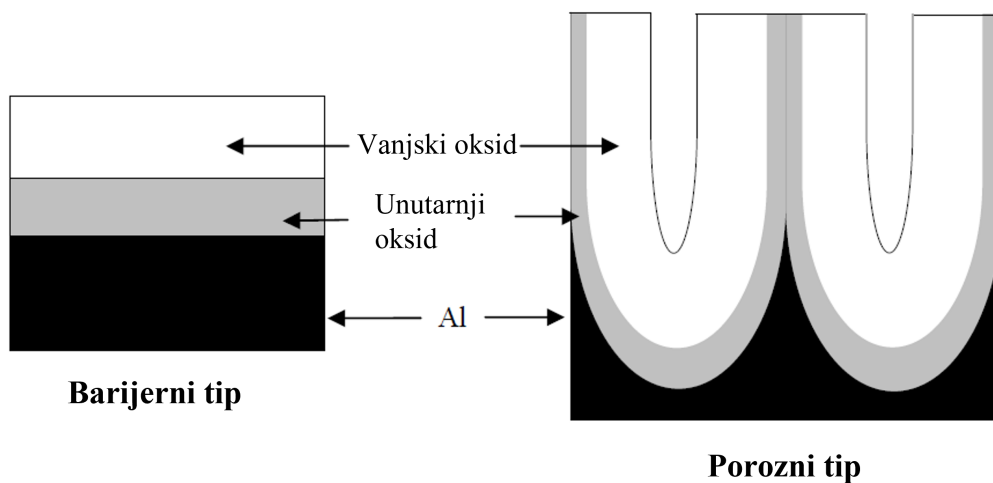
- na anodi:



- na katodi:



Debljina formiranog aluminijske anodnog oksida najviše ovisi o naponu anodizacije [35, 36], dok poroznost sloja određuje korišteni elektrolit tako da se barijerni tip anodnog oksida dobiva korištenjem elektrolita za koji vrijedi $5 < \text{pH} < 7$, dok se porozni anodni oksid dobiva za $\text{pH} < 5$ [29]. Razlika između barijernog i poroznog filma prikazana je na slici 4.4. Zbog toga što je anodni oksid slabo topljiv u kiselim elektrolitima, kao što je npr. sumporna kiselina, za vrijeme rasta oksidnog filma tijekom anodizacije stvorit će se pore unutar filma. Kada se brzina rasta oksida izjednači s brzinom otapanja, debljina oksidnog sloja doseže maksimum. S druge strane, barijerni tip oksida se dobiva korištenjem elektrolita kao što su vinska ili borna ili limunska kiselina, u kojima se oksid ne otapa. U tom slučaju, oksidni sloj raste tijekom anodizacije sve dok otpor oksida dopušta struji da teče.



Slika 4.4: Barijerni i porozni tip aluminijske oksida. *Preuzeto i prilagođeno iz [29].*

Anodizacija je vrlo važan proces u industriji kod pasivizacije nekih lakih metala, posebice aluminija, zbog činjenice da se anodni oksid može koristiti kao završni pasivan sloj u zaštiti od korozije i abrazije [31, 36]. Također, kemijski stabilan i netoksičan pasivan sloj vrlo je važan faktor u biokompatibilnosti elektroničkih medicinskih implantata u *in vivo* uvjetima te se zbog toga anodizacija često primjenjuje i u biomedicinskim znanostima [34, 37, 41].

4.6 Idealne elektrode

Elektrode na kojima nema prijenosa naboja preko sučelja metala i vodljive otopine, odnosno nema elektrokemijskih reakcija, bez obzira na potencijal zadan vanjskim izvorom napona nazivaju se idealno polarizabilne elektrode (eng. *ideally polarizable electrode*, IPE). Kada je elektroda idealno polarizabilna, sva struja kroz nju je nefaradejska i ovisi o svojstvima površine elektrode. Iako se nijedna realna elektroda ne ponaša kao IPE preko cijelog intervala potencijala dostupnog u otopini, neki sustavi elektrode i otopine se mogu približiti idealnoj polarizabilnosti na ograničenom intervalu potencijala za otopine bez tvari koje bi mogle biti uključene u elektrokemijske reakcije. Primjerice, živina elektroda koja je u kontaktu s inertnom otopinom KCl približava se ponašanju IPE u intervalu potencijala koji je širok oko 2 V [22, 23].

Na danom potencijalu kod IPE postojat će naboj q^M na metalnoj elektrodi i naboj q^S u elektrolitskoj otopini, tj. formirat će se električni dvostruki sloj opisan u potpoglavlju 4.2. Hoće li naboj na metalu biti negativan ili pozitivan u odnosu na otopinu, ovisit će o potencijalu kroz sučelje i sastavu elektrolita. Međutim, cijelo vrijeme vrijedi $q^M = -q^S$. Kako naboj ne može prijeći preko IPE sučelja kada je potencijal preko njega promijenjen, ponašanje sučelja elektrode i otopine je analogno onome kondenzatora koji pohranjuje naboj te se mijenja kao funkcija potencijala [15, 22].

S druge strane, ako se idealno nepolarizabilnoj elektrodi dovodi naboj i time joj se pokušava promijeniti potencijal u odnosu na ravnotežni (polarizirati je), ona propušta naboj kroz svoju površinu u elektrolit te tako potencijal ne može narasti. Idealno nepolarizabilna elektroda je reverzibilna, tj. malom promjenom EMF-a može se promijeniti smjer kemijske reakcije koja se na njoj odvija. Nepolarizabilne elektrode se koriste kao referentne elektrode (primjerice vodikova, kalomelova i Ag/AgCl elektroda) [24].

5 Organski elektrolitski fotokondenzator

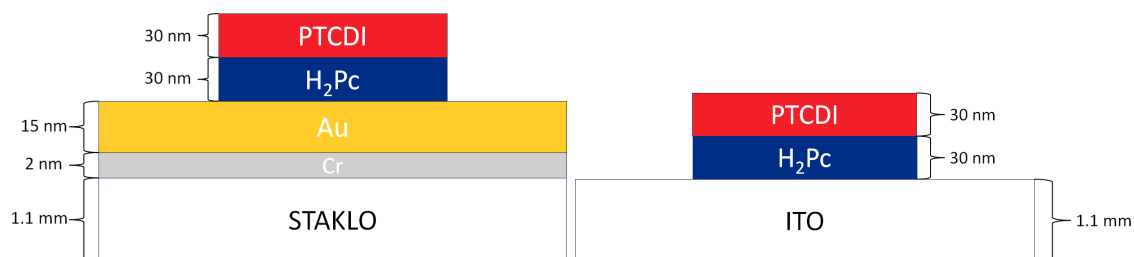
Iako je potreba za negenetskim metodama optičke stimulacije neurona velika, dostupni elektronički elementi za aktivaciju neurona svjetlošću svode se uglavnom na silicijske fotodiode koje pretvaraju optičke u električne impulse. Unatoč mnogim prednostima ovog materijala te činjenicom da se takvi elementi već primjenjuju kod neurostimulacije, elektronički elementi od silicija nisu potpuno primjereni uporabi kod mekanog i vrlo osjetljivog biološkog tkiva. Zbog svoje neprilagođenosti radu u vlažnom okruženju jer u tim uvjetima korodiraju, zahtijevaju pasivaciju (zaštitu od korozije). Također, kao što je već spomenuto u potpoglavlju 3.1, silicij je materijal niskog apsorpcijskog koeficijenta pa je debljina silicija potrebna da bi element učinkovito apsorbirao svjetlost velika, što dovodi do relativno velikih dimenzija i težine elektroničkog elementa [6]. Dodatno, da bi se postigla mehanička biokompatibilnost, materijali koji se koriste kod implantata moraju biti mehanički usklađeni sa tkivom. Youngov modul je veličina koja opisuje odziv materijala na naprezanje i deformaciju te se može iskoristiti kod razumijevanja mehaničke biokompatibilnosti [25]. Silicij ima vrlo visok Youngov modul ($E \approx 130 - 169 \text{ GPa}$) [26] u odnosu na Youngov modul tkiva ($E \approx 1 \text{ MPa}$) [27], što ga ne čini optimalnim izborom kod postizanja maksimalne biokompatibilnosti.

5.1 Struktura fotokondenzatora

Zahtjev za pronalaženjem novih materijala s boljim svojstvima za optičku stimulaciju stanica bila je motivacija u prošlosti za stvaranje novog elektroničkog elementa sa svojstvima kao što su biokompatibilnost, jednostavna izrada te male dimenzije i težina. Organski elektrolitski fotokondenzator (eng. *organic electrolytic photocapacitor*, OEPC) sastoji se od tri nanometarska sloja metala (ili vodljivog supstrata) i p - n poluvodičkih organskih nanokristala. Element je bežični i samostojeći te stabilan u fiziološkim uvjetima. Pri njegovoj izradi korištena je tehnika fizikalne depozicije parom (eng. *physical vapor deposition*, PVD), čime je omogućena kontrola geometrije dobivenog elektroničkog elementa i kompatibilnost sa supstratima koji se koriste. Budući da fiziološki elektrolit okružuje cijeli fotokondenzator, i donji metalni dio i gornji p - n spoj, važno je da pigmenti korišteni kod poluvodičkog dijela elementa budu stabilni u vodenim okruženjima te su zbog toga korišteni pigmenti vezani vodikovim ve-

zama. Dodatno, takvi materijali su stabilni fotoelektrokatalizatori u pH intervalu od 1 do 12. Poluvodički slojevi fotokondenzatora napravljeni su od netoksičnih komercijalnih pigmenata koji se koriste u kozmetici, kod automobilskih boja, medicinskih proizvoda, tetovaža te tinti za pisače [6].

Kombinacija materijala od kojih se sastoji fotokondenzator i koja je korištena u istraživanju je Cr/Au sloj (2 nm/15 nm) na staklenom supstratu, zatim 30 nm sloja bezmetalnog ftalocijanina (H₂Pc) i 30 nm sloja *N, N'*-dimetil perilen-3,4:9,10-tetrakarbonsil diimida (PTCDI) za tip I uzorka prikazanog na slici 5.1 lijevo. Za tip II uzorka, umjesto donjeg metalnog Cr/Au dijela uzorka, korišten je indij kositar oksid (eng. *indium tin oxide*, ITO) na staklenom supstratu kao transparentni vodič koji služi kao stražnja elektroda (eng. *back electrode*) umjesto zlata (slika 5.1 desno). ITO ima veći prenapon³ (eng. *overpotential*) za neželjene faradejske procese, za razliku od zlata koje može lakše katalizirati različite redoks reakcije [8]. Materijali korišteni za *p-n* spoj ostali su isti te su njihove strukture prikazane na slici 5.2.

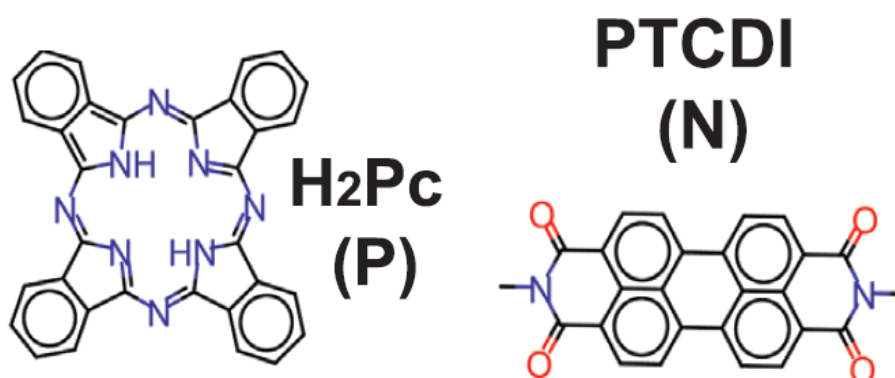


Slika 5.1: Shematski prikaz fotokondenzatora. Lijevo: uzorak tipa I (staklo / Cr / Au / H₂Pc / PTCDI), desno: uzorak tipa II (ITO / H₂Pc / PTCDI). Odnosi debljina pojedinih slojeva nisu prikazani u skali radi preglednosti.

Ftalocijanin je organska molekula koja se koristi kao plavi pigment. Maksimum apsorpcije ima na 600-800 nm te ga karakterizira visoki apsorpcijski koeficijent [5]. Za usporedbu, apsorpcijski koeficijent ftalocijanina na 660 nm iznosi $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, dok je za silicij $2.58 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, što doprinosi manjoj debljini fotokondenzatora i time čini elektronički element manje invazivnim [6]. Zbog tih svojstava je H₂Pc idealan absorber u solarnim ćelijama u tzv. transparentnom prozoru (eng. *transparency window*) biološkog tkiva. Naime, prodiranje svjetlosti u tkivo se mijenja s valnom duljinom, budući da tkivo ima apsorpciju svjetlosti i konstante raspršenja koje su

³dodatan napon (iznad termodinamičkih zahtjeva) potreban da bi omogućio odvijanje reakcije određenom brzinom [22]

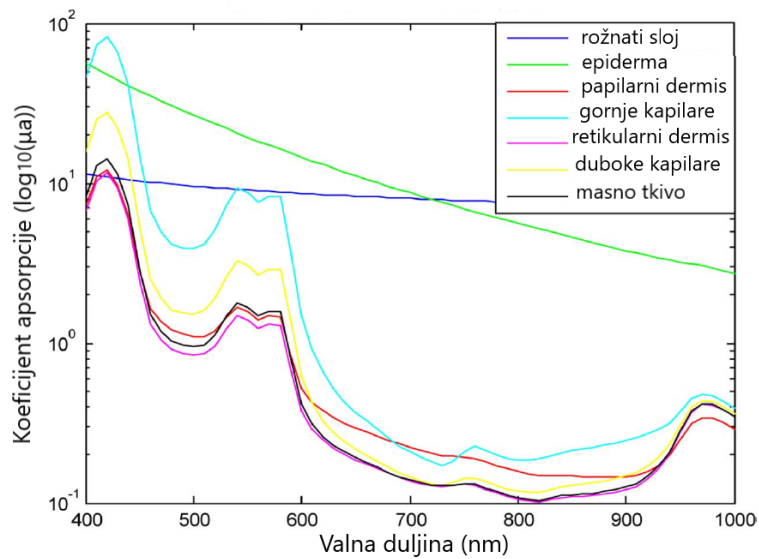
ovisne o valnoj duljini. Postoje dva područja na vidljivom i infracrvenom dijelu spektra gdje pigmenti u tijelu i voda imaju minimalnu apsorpciju. Prvi interval je između 650 i 950 *nm* i prikazan je na slici 5.3, dok je drugi između 1000 i 1350 *nm* [5]. Pogodna vrijednost valne duljine na kojoj se nalazi maksimalna apsorpcija ftalocijanina u odnosu na transparentan prozor tkiva otvara mogućnost širokog spektra *in vivo* uporabe fotokondenzatora koji sadrži H₂Pc, od umjetnih mrežnica do stimulacije perifernih živaca. H₂Pc je materijal koji je donor (D) elektrona, odnosno *p*-tip poluvodiča u *p-n* spoju fotokondenzatora [8].



Slika 5.2: Kemijske strukture bezmetalnog ftalocijanina (H₂Pc) i *N,N'*-dimetil perilen-3,4,9,10-tetrakarboksil diimida (PTCDI). Preuzeto iz [7].

S druge strane, derivati perilen diimida su vrlo stabilna crvena bojila. Zbog visokog elektronskog afiniteta i relativno visoke mobilnost elektrona dobri su primatelji elektrona (A) u organskim fotovoltaičima. PTCDI je *n*-tip u *p-n* spoju fotokondenzatora [5].

Indij kositar oksid (ITO) na staklenom supstratu vrlo je čest izbor donje elektrode kod elektroničkih elemenata koji se sastoje od organskih poluvodiča, kao što su solarne ćelije i LED diode. ITO je indijev oksid In₂O₃, dopiran s kositrom, što se označava s In₂O₃:Sn. Vodljiva vrpca ITO-a je uglavnom od 5s elektrona indija, a valentna od kisikovih 2p elektrona. Komercijalna stakla prekrivena ITO-om imaju više od 80-90% propusnosti na 550 *nm* te jaku apsorpciju od 350 *nm* prema kraćim valnim duljinama [11].



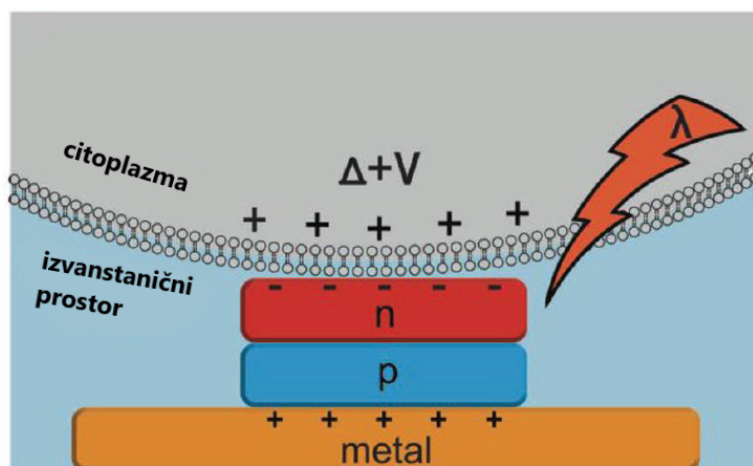
Slika 5.3: Ovisnost apsorpcijskih koeficijenata sedam slojeva kože o valnoj duljini. Transparentni prozor se nalazi između 650 i 950 nm . Preuzeto i prilagođeno iz [38].

5.2 Mehanizmi rada

Elektrolitski fotokondenzator je fotodioda koja formira dvostruki električni sloj kada se osvijetli u vodenim elektrolitima [6]. Pri osvjetljavanju fotokondenzatora koji se nalazi u elektrolitskoj otopini, formiraju se ekscitoni u sloju apsorbirajućeg organskog poluvodiča [5] te se odvajaju u slobodne elektrone i šupljine na spojnici p i n sloja (donor-primatelj granici). Razdvojeni nosioci naboja mogu slijediti dva različita reakcijska puta da bi pridonjeli tranzijentnoj fotostruji.

Prvo, razdvajanje ekscitona u pozitivne i negativne nosioce naboja tako da su pozitivni u p -tipu, a negativni u n -tipu sloja uzrokuje električno polje koje privlači katione iz elektrolita na površinu fotokondenzatora, a odbija anione, stvarajući dvostruki sloj suprotnog naboja na granici poluvodiča i elektrolita. Na taj se način u elektrolitu generira tranzijentna ionska pomaćna struja I_C koja traje sve dok se ionski dvostruki sloj ne napuni. Fotogenerirane šupljine su injektirane u metalnu (ili vodljivu) stražnju elektrodu te također formiraju dvostruki sloj sa elektrolitom koji ju okružuje. Opisani mehanizam naziva se kapacitivni [6, 39]. Formirani dvostruki slojevi zbog kapacitivnih struja uzrokuju perturbaciju potencijala u svojoj okolini koja je dovoljno velika da može promijeniti transmembranski potencijal stanice koja se nalazi u blizini i time inicirati akcijski potencijal u podražljivoj stanici. Takav me-

hanizam neurostimulacije naziva se kapacitivno vezanje i shematski je prikazan na slici 5.4. Izbor p - n umjesto n - p spoja na fotokondenzatoru daje negativni površinski potencijal na organskom sloju, što dovodi do depolarizacije umjesto hiperpolarizacije membrane stanice koja se nalazi u blizini [5, 6].



Slika 5.4: Shematski prikaz mehanizma kapacitivnog vezanja. *Preuzeto i prilagođeno iz [6].*

S druge strane, slobodni elektroni u n -tipu sloja mogu tunelirati prema molekulama koje su primatelji elektrona u elektrolitu i time izazvati reduksijske faradejske procese. Nastala faradejska struja I_F ne uzrokuje akumulaciju naboja na granici jer su i preostala šupljina i negativno nabijen primatelj slobodni difundirati od granice. Kao posljedica toga, generira se konstantna struja zbog faradejskog procesa sve dok prijenos mase molekula primatelja ne postane ograničavajući [39]. Takav mehanizam se naziva faradejski te se pojavljuje kada potencijal fotokondenzatora odgovara elektrokemijskom potencijalu neke od tvari u elektrolitu, čime dolazi do redoks reakcija [5]. Tipični primatelj elektrona u elektrolitu jest otopljeni kisik [39] te su reakcije redukcije kisika (eng. *oxygen reduction reactions*, ORR) vrlo česte kod organskih poluvodiča, što uključuje jednoelektronsku redukciju O_2 u superoksid O_2^- i dvoelektronsku redukciju koja stvara vodikov peroksid H_2O_2 . Produkti redukcije kisika su reaktivne vrste kisika (eng. *reactive oxygen species*, ROS), spojevi koji uzrokuju brojne pozitivne i negativne fiziološke efekte, ovisno o njihovoj koncentraciji. Kako bi se održale reakcije, i šupljine i elektroni trebaju biti uključeni u proces te je kod organskih poluvodiča čest slučaj samooksidacije samog poluvodičkog materijala kako

bi se dovršio fotokemijski ciklus, što dovodi do njihove ireverzibilne korozije [40].

Od dva spomenuta mehanizma, kapacitivni se smatra najsigurnijim i najefikasnijim fotostimulacijskim mehanizmom, s obzirom da faradejski mehanizam vodi na neželjene redoks reakcije koje mogu prouzročiti oštećenja stanica i degradaciju elektroničkog elementa [6]. Budući da je organski fotokondenzator elektronički element u kojem se javljaju i kapacitivni i faradejski mehanizmi, potrebno je razumijevanje pod kojim uvjetima se svaki od procesa javlja te kojim se vanjskim parametrima mogu kontrolirati [39].

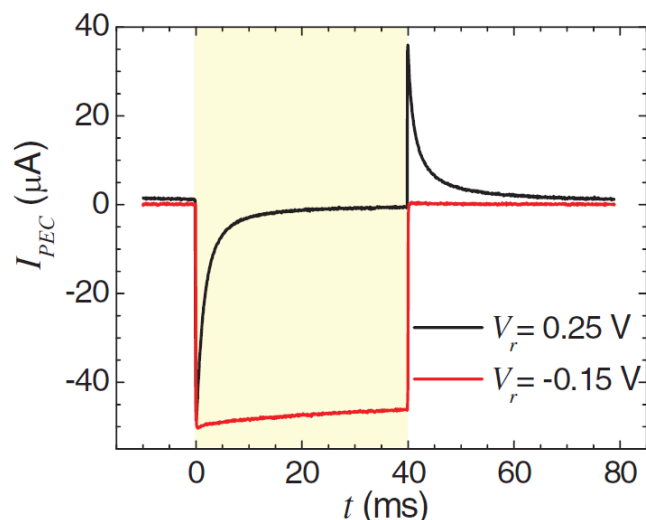
Ako i stražnja elektroda i p - n sloj podržavaju faradejske reakcije, faradejska struja će trajati dulje vrijeme. Za slučaj kada su elektrode fotokondenzatora potpuno kapacitivne i ne podržavaju faradejske reakcije, struja će imati kapacitivni maksimum, nakon čega će početi trnuti kada se električni dvostruki sloj potpuno napuni. Na kraju svjetlosnog pulsa će se dvostruki sloj isprazniti. Naboji isporučeni tijekom punjenja i pražnjenja koji su jednaki integralima struje po vremenu za vremena koja su značajno dulja od duljine pulsa bi se u tom slučaju trebali potpuno poništiti, budući da se kapacitivne pomaćne struje pojavljuju u integralu i s pozitivnim i s negativnim polaritetom. Međutim, ukoliko elektrode fotokondenzatora podržavaju nisku razinu faradejskih reakcija, krivulja koja prikazuje struju u vremenu će imati kapacitivni maksimum punjenja pri početku svjetlosnog pulsa te će slijediti neiščezavajuća fotostruja. Prema tome, ukupna struja generirana fotokondenzatorom može imati i faradejsku i kapacitivnu komponentu. Integriranjem struje koja se mjeri od početka svjetlosnog pulsa do vremena T koje je značano dulje od kapacitivne vremenske konstante τ nakon svjetlosne stimulacije, moguće je imati uvid u zastupljenosti pojedinih režima rada fotokondenzatora. Što je bliže dobiveni naboj nuli, to je fotokondenzator više kapacitivan. Vrijednost naboja koja se dobiva integracijom je naboj koji je dobiven faradejskim reakcijama [40]:

$$\int_0^{T \gg \tau} I(t) dt = \int_0^{T \gg \tau} I_F(t) dt + \int_0^{T \gg \tau} I_C(t) dt = Q_F + 0. \quad (5.1)$$

Kako bi se dobila vrijednost kapacitivnog naboja, potrebno je od integrala apsolutne vrijednosti ukupne struje oduzeti faradejski naboj:

$$Q_c = \frac{1}{2} \left(\int_0^{T \gg \tau} |I(t)| dt - |Q_F| \right). \quad (5.2)$$

Pokazano je da se kapacitivni i faradejski mehanizam rada fotokondenzatora može kontrolirati primjenom napona na njemu [39]. Naime, elektrokemijske reakcije imaju prag prenapona (*overpotential*) - napona koji je potreban da bi se one odvale, koji se dodavanjem prednapona (*bias voltage*) može pomaknuti prema pozitivnijim ili negativnijim vrijednostima [22]. Za pozitivan primijenjeni napon, označen s $V_r = 0.25 \text{ V}$ na slici 5.5, pojavljuje se negativan vrh struje na početku osvjetljavanja, što odgovara formiranju pozitivno nabijenog ionskog sloja na površini fotokondenzatora. Prekidom svjetlosnog pulsa dvostruki sloj se prazni, što se odražava u pojavi pozitivnog vrha struje. Suprotno, primjenom negativnog napona ($V_r = -0.15 \text{ V}$) tijekom osvjetljavanja se uočava gotovo konstantna negativna struja, bez pojave vrhova, što pokazuje da je ona posljedica isključivo faradejskih procesa te da nema promjene naboja na dvostrukom sloju. U kontekstu energetskih dijagrama, kapacitivno i faradejsko ponašanje kontrolira V_r na način da pomiče energetske nivoe poluvodiča. Negativan napon uzrokuje pomicanje nivoa u odnosu na nivo kisika koji je primatelj elektrona na način da je prijenos elektrona više vjerojatan, zbog čega se generira veća faradejska struja. S druge strane, pozitivan V_r potiskuje faradejsko ponašanje na način da je nivo vodljive vrpce PTCDI-a tada ispod nivoa primatelja [39].



Slika 5.5: Vremenska ovisnost fotostruje fotokondenzatora za vrijeme primjene pozitivnog i negativnog napona V_r . Žuti pravokutnik označava vrijeme trajanja svjetlosnog pulsa. *Preuzeto i prilagođeno iz [39].*

Prethodno opisani rezultati pokazuju kako bi se načelno mogli potisnuti nepoželjni

faradejski mehanizmi u fotokondenzatoru da bi se dobio elektronički element koji je optimiziran za sigurnu neurostimulaciju te su navedeni zaključci početna točka istraživanja kojeg opisuje ovaj diplomski rad.

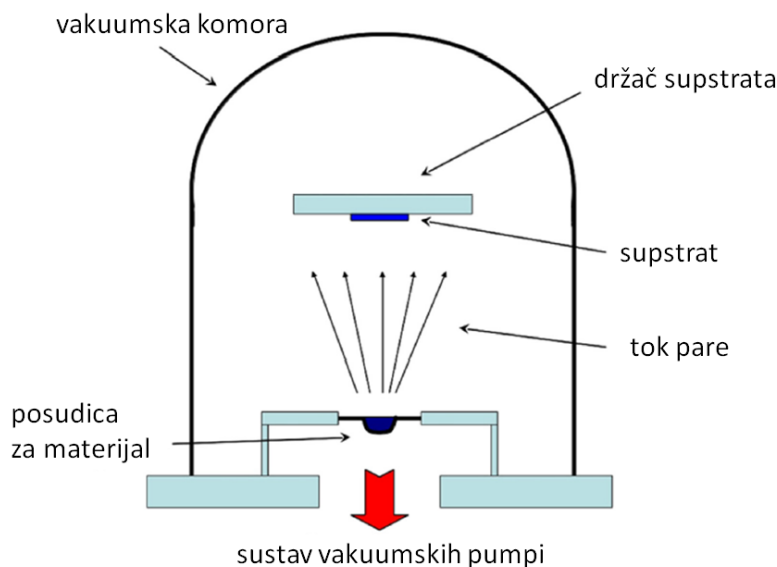
6 Eksperimentalne tehnike i postavi

U nastavku su opisane eksperimentalne tehnike koje su korištene kod izrade fotokondenzatora te uzoraka koji su služili pri mjerenjima karakteristika galvanskog članka. Također, opisan je i sam protokol izrade svih uzoraka, kao i eksperimentalni postav za mjerenje njihovih svojstava. Potpoglavlja 6.1 te 6.2 opisuju tehnike koje su korištene u seminarskom radu [41] koji je prethodio ovome diplomskom radu te su zbog toga opisi navedenih tehnika preuzeti iz spomenutnog seminarskog rada.

6.1 Termalna evaporacija

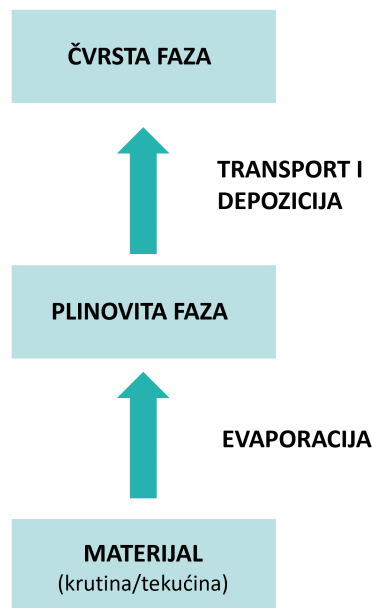
Termalna evaporacija jedna je od tehnika fizikalne depozicije parom (eng. *physical vapor deposition*, PVD), kojom se u vakuumu mogu nanijeti vrlo tanki filmovi materijala na željeni supstrat. Termalna evaporacija je primjenjiva na supstrate od različitih materijala, primjerice polimera, metala i stakla, dok je skup materijala koji se mogu deponirati evaporacijom vrlo širok te uključuje većinu čvrstih materijala, oksida, karbida te sulfida [42].

Postav za termalnu evaporaciju (slika 6.1) sastoji se od vakuumske komore, držača za supstrat, posudice (tzv. lađice) ili zavojnice unutar kojih se postavlja materijal koji se evaporira te sustava vakuumskih pumpi [35, 42].



Slika 6.1: Shema postava za termalnu evaporaciju. Preuzeto i prilagođeno iz [43].

Kao i kod svake tehnike fizikalne depozicije parom, materijal koji želimo nanijeti na supstrat sublimira ili isparava u vakuumu zbog toga što je zagrijan na visoku temperaturu. Kako bi se materijal zagrijao do temperature koja uzrokuje prijelaz u plinovitu fazu, kroz lađicu/zavojnici se pušta visoka struja koja uzrokuje Jouleovo zagrijavanje [35]. Atomi ili molekule materijala putuju do vrha komore gdje se nalazi supstrat te na njemu ponovno prelaze iz plinovite u čvrstu fazu [43]. Dijagram koji prikazuje dijelove opisanog procesa nalazi se na slici 6.2. Budući da je srednji slobodni put atoma materijala obrnutno proporcionalan tlaku unutar komore te utječe na kinetičku energiju atoma koji udaraju u supstrat [42], potrebno je voditi računa da je tlak dovoljno nizak, kako bi se izbjegle interakcije atoma materijala s preostalim plinom u komori. Kako bi se pare materijala nesmetano mogle pravocrtno propagirati kroz komoru do supstrata na vrhu nje, srednji slobodni put atoma mora biti veći od dimenzija komore (barem 10 puta) [44].



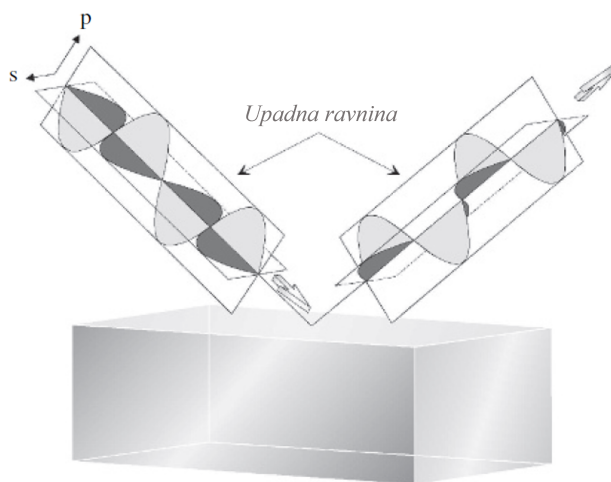
Slika 6.2: Etape tehnike fizikalne depozicije parom.

Visina vakuuma u komori za vrijeme evaporacije ovisi o kriterijima koje mora zadovoljavati dobiveni uzorak. Ukoliko dobiveni sloj evaporiranog materijala mora biti bez nečistoća, potrebno je koristiti vakuumski sustav koji je sposoban proizvesti ultravisoki vakuum (UHV, $\sim 10^{-9}$ mbar). Međutim, ako svojstva dobivenog sloja nisu

osjetljiva na nečistoće iz vodene pare, dovoljna je visina vakuuma od 10^{-4} mbar [42]. U ovom radu je kod svih provedenih evaporacija tlak unutar vakuumske komore iznosio $\leq 3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

6.2 Spektroskopska elipsometrija

Elipsometrija je optička mjerna tehnika koja karakterizira refleksiju (ili transmisiju) svjetlosti na uzorku. Koristi se kod mjerenja optičkih konstanti (npr. indeksa loma n) te debljine tankih slojeva uzorka. Glavna značajka elipsometrije je mjerenje promjene polarizacije svjetlosti zbog refleksije (ili transmisije) svjetlosti na uzorku. Ime je dobila po činjenici da polarizacija svjetlosti često postaje eliptična nakon refleksije.



Slika 6.3: Refleksija p- i s-polariziranih valova svjetlosti. *Preuzeto i prilagođeno iz [45].*

Elipsometrija mjeri omjer amplituda tzv. p- i s-polariziranih valova Ψ te njihovu faznu razliku Δ . P-polarizacija odgovara slučaju kada upadni val ima polarizaciju paralelnu s upadnom ravninom, dok je kod s-polarizacije upadni val okomite polarizacije u odnosu na upadnu ravninu (prikazano na slici 6.3). Kod spektroskopske elipsometrije se (Ψ, Δ) spektar mjeri mijenjanjem valne duljine svjetlosti u ultraljubičastom/vidljivom/infracrvenom dijelu spektra.

Za vrijeme mjerenja, p- i s-polarizirani valovi su usmjereni prema uzorku pod određenim kutom te se optičke konstante uzorka i debljina tankih filmova mjere iz promjene polarizacijskog stanja svjetlosti nakon refleksije/transmisije, budući da p- i

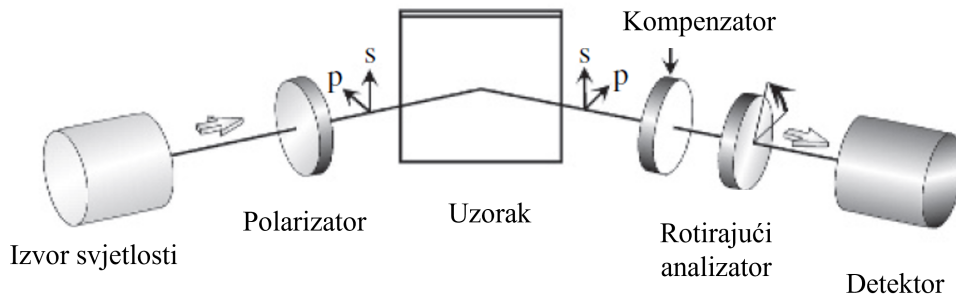
s-polarizirani valovi pokazuju različite promjene u amplitudi i fazi. Izmjerene vrijednosti (Ψ, Δ) su definirane preko omjera koeficijenata refleksije za p- i s-polarizacije:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s}. \quad (6.1)$$

Ako se postupak temelji na mjerenju transmisije svjetlosti, ρ iz jednadžbe (6.1) odgovara omjeru koeficijenata transmisije.

Vrijednosti željenih optičkih konstanti se računaju iz poznatih relacija koje ih povezuju sa izmjerenim veličinama Ψ i Δ . Da bi se do njih došlo, potrebno je konstruirati optički model koji reprezentira uzorak koji mjerimo te napraviti prilagodbu na izmjereni (Ψ, Δ) spektar.

Osim izvora monokromatske svjetlosti i detektora, elipsometar sadrži i neke od sljedećih optičkih elemenata: polarizatora koji linearno polarizira svjetlost iz izvora te analizatora koji određuje stanje polarizacije, retardera (kompenzatora) koji pretvara linearnu polarizaciju u kružnu i obrnuto ili generira razliku u fazi između okomitih komponenti električnog polja, i depolarizatora koji polariziranu svjetlost pretvara u nepolariziranu [45]. Primjer elipsometra s navedenim komponentama nalazi se na slici 6.4.

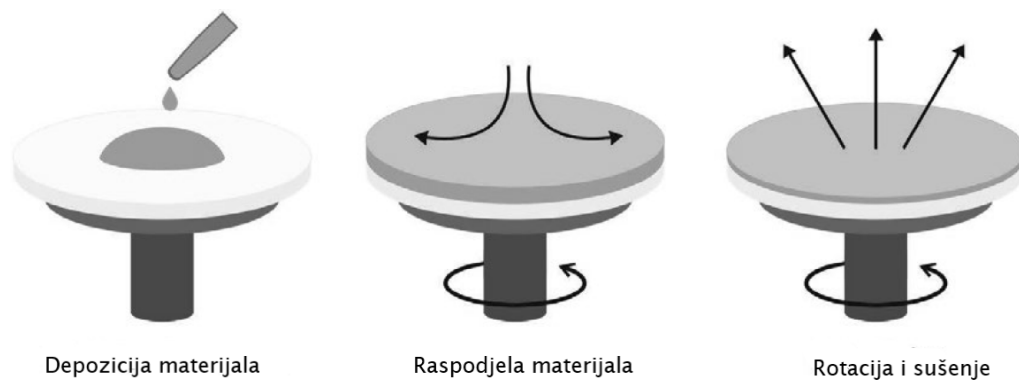


Slika 6.4: Shematski prikaz elipsometra sa rotirajućim analizatorom i kompenzatorom. *Preuzeto i prilagođeno iz [45].*

6.3 Rotacijsko nanošenje

Rotacijsko nanošenje (eng. *spin-coating*) je jedna od najčešćih depozicijskih tehnika u laboratorijskim istraživanjima za pripremu tankih filmova na ravnim supstratima. Uređaj za rotacijsko nanošenje se sastoji od držača supstrata koji može rotirati zadanom angularnom brzinom u zadanom vremenu, na koji se supstrat pričvršćuje

vakuuumom. Shema faza procesa rotacijskog nanošenja je prikazana na slici 6.5. Veća količina otopine u kojoj je otopljen materijal koji se deponira se stavlja na supstrat dok on miruje ili rotira malom brzinom, nakon čega slijedi povećanje brzine [11, 46]. Rotacija obično ima dva koraka: prvu, sporiju rotaciju koja služi za homogenu raspodjelu materijala preko cijele površine supstrata te drugu, bržu, koja služi za uklanjanje viška materijala pomoću centrifugalne sile te sušenje otapala, čime se dobiva konačan film [5, 11]. Debljina dobivenog filma se kontrolira koncentracijom i viskoznošću otopine, kao i brzinom rotacije supstrata. Visoke koncentracije ili viskoznosti uzrokuju deblje filmove, dok velike brzine rotacije vode na tanje slojeve. Osim brzine rotacije i fizikalnih svojstava korištene otopine, parametri koji određuju ishod procesa rotacijskog nanošenja su i temperatura, brzina strujanja zraka, relativna vlažnost i sl. [46] Često se za određivanje konačne debljine sloja dobivenog rotacijskim nanošenjem koriste tzv. krivulje rotacijskog nanošenja (eng. *spin curves*) koje prikazuju odnos debljine sloja određenog materijala i brzine rotacije. Krivulje se najčešće određuju empirijski te su za komercijalne materijale dostupne od proizvođača [47].



Slika 6.5: Shematski prikaz procedure rotacijskog nanošenja. *Preuzeto i prilagođeno iz [5].*

6.4 Izrada uzoraka

6.4.1 Čišćenje supstrata

Supstrati za fotokondenzatore, kao i za uzorke koji su korišteni kao elektrode u galvanjskim člancima su prije termalne evaporacije očišćeni soniciranjem⁴ koristeći re-

⁴korištenjem ultrazvučne kadice

dom aceton, isopropanol, 2%-tni Hellmanex III alkalni deterdžent za čišćenje kemijskog posuđa te dva puta deioniziranu (DI) vodu. Soniciranje se vršilo pri 50°C u trajanju od 15 *min* za svako navedeno sredstvo (ukupno 75 *min*). Očišćeni supstrati su isprani DI vodom te osušeni pod mlazom dušika. Nakon toga je primijenjen tretman O_2 plazmom u trajanju od 5 *min*, čime se uklanjaju površinski organski kontaminanti. Organski materijali reagiraju sa plazmom stvarajući hlapljive produkte. Također, kisikova plazma oksidira površinu ITO-a, što povećava njegov izlazni rad [11].

6.4.2 Izrada fotokondenzatora

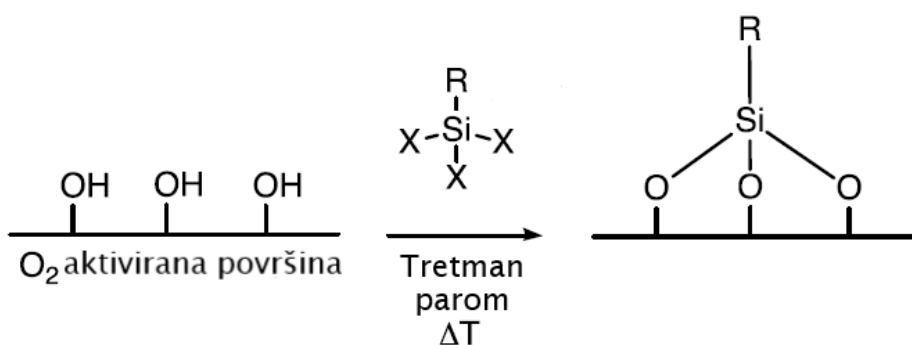
Nakon čišćenja supstrata, što je za tip I uzorka staklo kružnog oblika promjera 30 *mm*, dok za tip II uzorka supstrat predstavlja staklo kružnog oblika promjera 30 *mm* koje je prekriveno ITO-om, na tip I supstrata su termalnom evaporacijom deponirani krom (2 *nm*) te zlato (15 *nm*) u vakuumu od $\leq 3 \cdot 10^{-6}$ *mbar* brzinom 0.7 $\text{\AA}/\text{s}$ za krom te 2-3 $\text{\AA}/\text{s}$ za zlato. Krom se evaporira prije zlata jer poboljšava adheziju zlata na staklu [11].

Oba tipa uzoraka su postavljeni u posudu koja sadrži paru *n*-oktil trietoksisilana (OTS) na način da je po posudi u kojoj se nalaze uzorci raspoređeno 60 μL OTS-a te je zatvorena posuda ostavljena na temperaturi od 90°C 90 *min* u kemijskom digestoru. Nakon opisanog postupka koji se naziva silanizacija i prikazan je na slici 6.6, uzorci su isprani acetonom i DI vodom te 5 *min* sonicirani u acetonu nakon čega su isprani acetonom, isopropanolom i DI vodom. Potom je slijedilo sušenje uzoraka pod mlazom dušika. OTS je korišten kako bi formirao hidrofobne površine na supstratima uzoraka da bi poboljšao adheziju sloja organskih poluvodiča na supstratu [7] te spriječio delaminaciju⁵ deponiranih molekula. Silanizacija se koristi za funkcionalizaciju raznih površina koje sadrže hidroksilne ($-\text{OH}$) skupine. Općenita struktura molekula korištenih pri silanizaciji je $\text{R}-\text{Si}-\text{X}_3$, gdje je R funkcionalna skupina, a X izlazna skupina. Površinske hidroksilne skupine istiskuju jednu od izlaznih skupina, dok preostale skupine stvaraju s hidroksilnim skupinama monosloj. Svojstva površine tada određuje funkcionalna skupina silana [5].

Nakon silanizacije uslijedila je termalna evaporacija organskih pigmenata (opisana u potpoglavlju 6.1). Supstrati su postavljeni u vakuumsku komoru unutar šablone koja je na poklopac komore pričvršćena kapton trakom. Unutar vakuumske

⁵odvajanje slojeva [48]

komore evaporatora pri tlaku $\leq 3 \cdot 10^{-6}$ mbar prvo je evaporiran sloj H₂Pc (*p*-tipa) molekula od 30 nm brzinom oko 0.8-2.7 Å/s, nakon čega je slijedila evaporacija PTCDI (*n*-tipa) molekula debljine sloja od 30 nm deponiranog brzinom oko 1.2-2.5 Å/s. Brzina depozicije mjerena je korištenjem kvarcne kristalne mikrovage (eng. *quartz crystal microbalance*, QCM). Ukratko, QCM koristi kristalni kvarc, na čiju rezonantnu frekvenciju utječe okolina. To svojstvo se koristi kod mjerenja mase materijala po jedinici površine, budući da je rezonantna frekvencija kvarcnog diska osjetljiva na deponiranu masu na njoj. Očitavanje rezonantne frekvencije je omogućeno iskorištavanjem piezoelektričnog efekta kvarca [49]. Dobiveni uzorci fotokondenzatora prikazani su na slici 6.7.



Slika 6.6: Shematski prikaz procesa silanizacije. Preuzeto i prilagođeno iz [5].



Slika 6.7: Fabricirani uzorci organskih fotokondenzatora s Cr/Au stražnjom elektrodom (lijevo) i ITO stražnjom elektrodom (desno).

6.4.3 Izrada elektroda za galvanski članak

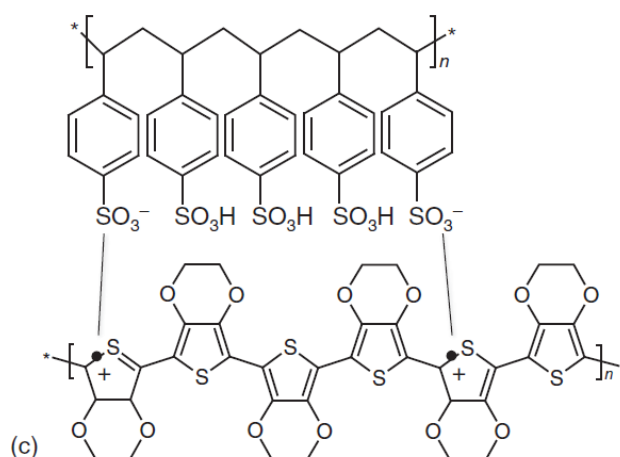
Supstrati za većinu elektroda za galvanski članak bila su mikroskopska stakalca koja su prije termalne evaporacije očišćena postupkom opisanom u 6.4.1. Slijedila je termalna evaporacija materijala na stakalca pod tlakom od $\leq 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Materijali koji su se evaporirali bili su krom/zlato debljina 22 nm/508 nm, aluminij 103 nm, krom/srebro 2 nm/112 nm, te krom 20 nm (4 tipa uzoraka).

Slijedeći tip uzorka za galvanski članak bilo je stakalce prekriveno ITO-om koje je također prije uporabe očišćeno istim protokolom. Neki od uzoraka su netom prije mjerenja napona galvanskog članka još jednom prošli tretman O₂ plazmom kako bi se ispitao utjecaj plazme na iznos napona članka.

Šesti tip uzoraka su bili supstrati od Si/SiO₂ na koje je, nakon čišćenja, evaporiran aluminij debljine 115 nm (tlak $3 \cdot 10^{-6}$ mbar, brzina oko 13 Å/s), nakon čega je uslijedila potenciostatska anodizacija (opisana u potpoglavlju 4.5) na sobnoj temperaturi kako bi se na uzorcima formirao sloj aluminijske oksida Al₂O₃. Elektrolit koji je korišten pri anodizaciji bio je limunska kiselina/citratni pufer (1.325 g limunske kiseline i 12.85 g natrijevog citrata u 500 mL DI vode s pH vrijednošću 6.0) [35] te je anodiziranje trajalo 30 min. Zbog blago kisele pH vrijednosti elektrolita, dobiveni sloj aluminijske oksida je barijernog tipa. Uzorci s aluminijem su se anodizirali pri različitim naponima anodizacije, kako bi se dobili slojevi anodnog oksida različitih debljina. Njihova debljina izmjerena je elipsometrom (tehnika je opisana u potpoglavlju 6.2).

Za slijedeći tip uzoraka je na stakalca s ITO-om, evaporiranim zlatom i aluminijem nanesen PEDOT:PSS metodom rotacijskog nanošenja (opisanog u 6.3), brzinom 500 rpm u trajanju od 5 s kako bi se otopina raspodijelila po supstratu, nakon čega je slijedila rotacija brzinom 1000 rpm 30 s. Također, napravljen je još jedan uzorak aluminijske oksida s tanjim slojem PEDOT:PSS-a koji se dobio tako da se povećala brzina rotacije u drugom koraku depozicije, na 3000 rpm. Uzorci su nakon toga 10 min grijani na 140°C. Poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensulfonat) ili skraćeno PEDOT:PSS (prikazan na slici 6.8) je dopirani vodljivi polimer [14] visokog elektrolitskog kapaciteta [8], čest u biomedicinskim primjenama zbog svoje stabilnosti i visoke vodljivosti. Također, PEDOT smanjuje impedanciju elektroda te uzrokuje stabilnija *in vivo* mjerenja u odnosu na standardne metalne elektrode [50]. PEDOT nije topljiv u vodi, no dopiranje PSS-om rezultira formacijom PEDOT:PSS kompleksa

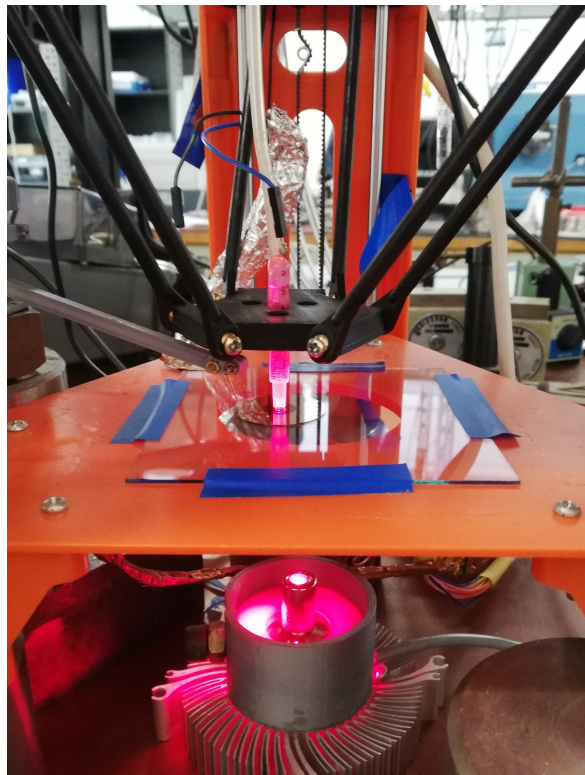
na bazi vode. Takav kompleks u vodi daje stabilnu, tamnoplavu koloidnu mikrodispersiju koja omogućava rotacijsko nanošenje tankih, optički transparentnih vodljivih filmova [11]. Priprema PEDOT:PSS-a za rotacijsko nanošenje se sastojala od 20 mL formulacije (PH1000) koja je modificirana dodavanjem 1.082 mL 5%-tnog dimetil sulfoksida (DMSO), 0.541 mL 2.5%-tnog (3-glicidiloksiipropil)trimetoksisilana (GOPS) te 0.022 mL 0.1% Zonyl-FSO (fluorosurfaktant). GOPS se dodaje kako bi pružio dobru adheziju za podlogu, dok DMSO povećava vodljivost PEDOT:PSS-a [8].



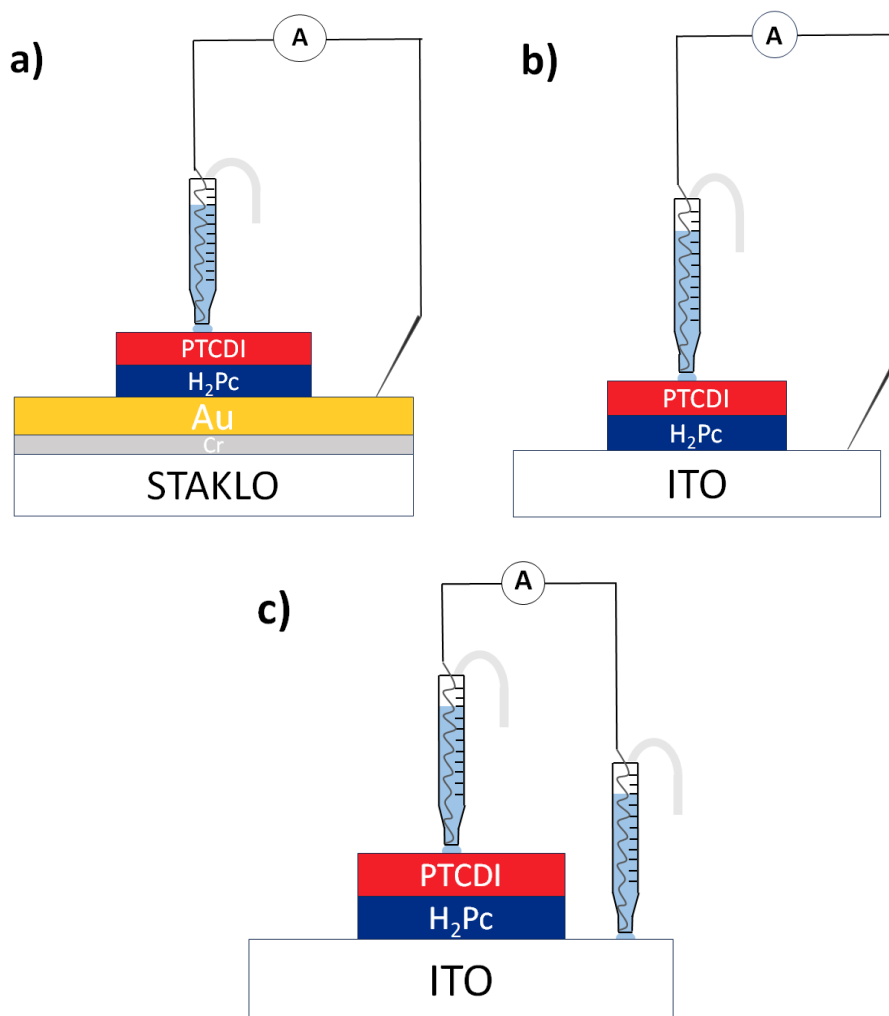
Slika 6.8: Kemijska struktura PEDOT:PSS-a koju čine PEDOT (dolje) i PSS (gore). Preuzeto iz [11].

Priprema posljednjeg tipa uzoraka za galvanski članak uključivala je rotacijsko nanošenje hitozana na stakalca na kojima je evaporiran aluminij. Hitozan je prirodni biopolimer sa svojstvima kao što su biokompatibilnost, sposobnost formiranja filmova te netoksičnost [50], zbog čega se često koristi kod izrade implantabilne bioelektronike [51]. Hitozan se dobiva deacetilacijom hitina koji se nalazi u ljušturama rakova i insekata te je druga najzastupljenija biomasa na Zemlji nakon celuloze. Kemijske strukture hitina i hitozana prikazane su na slici 6.9. Procesom deacetilacije se hitin pretvara u hitozan na način da mu se iz strukture djelomično uklanja acetilna skupina [12]. Hitozan za rotacijsko nanošenje se priprema otapanjem hitozana u prahu u 2%-tnu octenu kiselinu na temperaturi od 70°C. Otopina se nakon toga filtrira kako bi se uklonile nečistoće i čestice, što omogućava formiranje homogenih tankih filmova [52]. Za depoziciju debljeg sloja hitozana na uzorak s aluminijem u prvom koraku procesa rotacijskog nanošenja se koristila rotacija od 200 rpm 15 s, nakon čega je sljedila rotacija od 1000 rpm 30 s. Tanji sloj hitozana se dobio povećanjem

pozlaćenom kontaktnom iglom od mjedi te je zajedno s Ag/AgCl elektrodom (koja je u kontaktu s $p-n$ -om preko elektrolita) spojena na transimpedancijsko pojačalo Thorlabs PDA200 Photodiode Amplifier, koje pretvara izmjerenu fotostruju u proporcionalan napon. Pojačalo je spojeno na PicoScope 4000 Series osciloskop, pomoću kojega se u vremenu bilježe mjerenja fotostruje te oblika svjetlosnog pulsa, čiji je izlazni napon također spojen na osciloskop. Za tip II fotokondenzatora (ITO) postojale su dvije konfiguracije kojima se mjerio EPR fotokondenzatora. Prva konfiguracija (označena slovom A) je ekvivalentna onoj za uzorke tipa I: poluvodički dio uzorka je u kontaktu s Ag/AgCl elektrodom preko elektrolita, dok je stražnja ITO elektroda u direktnom kontaktu s pozlaćenom iglom. Za drugu konfiguraciju je, umjesto kontakta stražnje elektrode direktno s kontaktnom iglom, korišten još jedan indirektni kontakt preko elektrolita, analogan onome za $p-n$ spoj. Takva mjerna konfiguracija je označena slovom B i njome se oponašaju uvjeti u kojima bi fotokondenzator bio kada je u *in vivo* okolini, budući da je stražnja elektroda u direktnom kontaktu s elektrolitom (tzv. *floating* konfiguracija). Sve korištene konfiguracije za oba tipa uzoraka se nalaze na slici 6.11.



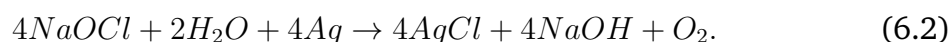
Slika 6.10: Eksperimentalni postav za mjerenje električnog fotoodziva.



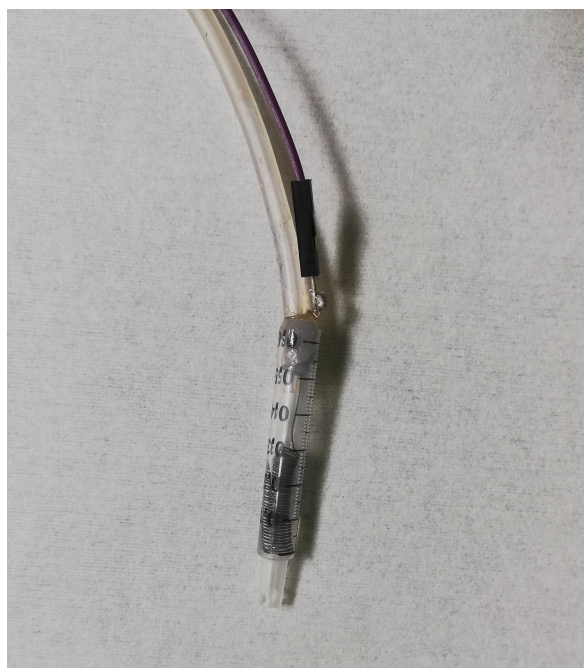
Slika 6.11: Konfiguracije elektroda za mjerenje EPR-a na uzorcima fotokondenzatora: a) uzorak tipa I čija je stražnja elektroda u direktnom kontaktu s pozlaćenom iglom te je $p-n$ spoj preko elektrolita kontaktiran s Ag/AgCl žicom u šprici, b) uzorak tipa II u istoj konfiguraciji elektroda kao u prethodnom slučaju (konfiguracija A), c) *floating* konfiguracija gdje su stražnja elektroda i $p-n$ spoj uzorka tipa II indirektno kontaktirani s Ag/AgCl žicama u špricama (konfiguracija B).

Ag/AgCl elektrode, koje su korištene kod indirektnog spajanja fotokondenzatora s ostatkom mjernog postava preko elektrolita napravljene su od Ag žice, koja je savinuta u oblik zavojnice te je očišćena soniciranjem u isopropanolu par minuta i isprana DI vodom. Sloj srebrvog klorida na žici se dobiva uranjanjem žice u otopinu natrijevog hipoklorita NaOCl (Varikinu) na 15 *min*. AgCl se generira kroz reakciju između

srebra i natrijevog hipoklorita [54]:



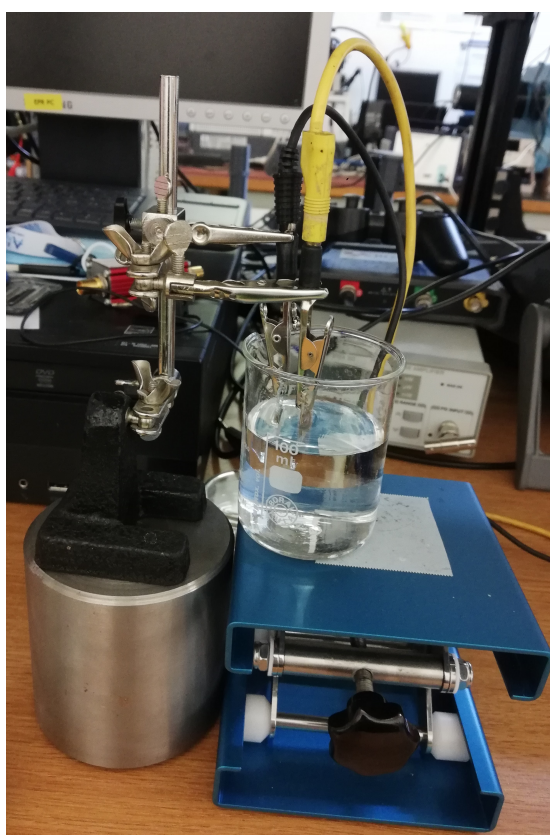
Nadalje, Ag/AgCl žica se postavlja u medicinsku špricu, koja se zatvara plastičnim čepom na kojemu se nalaze dva otvora: jedan za završetak Ag/AgCl žice koji se lemi za žicu s konektorom koja ga spaja s ostatkom kruga te drugi koji služi za fleksibilnu cijev koja završava s još jednom medicinskom špricom koja kontrolira razinu elektrolita u šprici na drugom kraju (slika 6.12). Plastični čep je za špricu učvršćen Epoxy ljepljivom. Prije mjerenja, šprica s Ag/AgCl žicom je uronjena u 0.1 M KCl otopinu te je otopina uvučena u nju. Nakon toga je šprica pomičnim držačem postavljena nekoliko mm iznad fotokondenzatora te je između njega i šprice formirana kapljica elektrolita ispuštanjem male količine otopine kalijevog klorida iz šprice. Razlog odabira Ag/AgCl žice kao mjerne elektrode je činjenica da je Ag/AgCl elektroda primjer idealno nepolarizabilne elektrode, odnosno ona podržava faradejske reakcije kako bi se oduprla promjeni njezinog potencijala. Njezinim korištenjem se želi istražiti ponašanje fotokondenzatora u najgorem mogućem scenariju, gdje su dozvoljene faradejske reakcije.



Slika 6.12: Medicinska šprica u kojoj se nalazi Ag/AgCl žica koja služi kao elektroda u EPR mjerenjima.

6.6 Postav za mjerenje galvanskog članka

Eksperimentalni postav za mjerenja napona otvorenog kruga galvanskog članka (označenog s E_{cell} u potpoglavlju 4.4) prikazan je na slici 6.13. Uzorci koji su služili kao katoda i anoda članka su uronjeni u elektrolit koji se nalazio u laboratorijskoj čaši. Električni kontakt s vanjskim dijelom kruga osigurale su električne stezaljke koje su držale uzorke u elektrolitu tako da su na njih su spojene vodljive žice koje vode do Keithley 2450 SourceMeter mjernog uređaja. Napon otvorenog kruga članka je mjereno tako da je struja pomoću mjernog uređaja bila zadana na 0 A, te se mjerio napon između katode i anode. Elektrolit koji je korišten za sva mjerenja, odnosno za sve kombinacije elektroda bila je Dulbeccova fiziološka otopina s fosfatnim puferom (eng. *Dulbecco's phosphate-buffered saline*, DPBS). DPBS je otopina soli [57] koja se primjenjuje kao medij pri kulturi stanica, osiguravajući *in vitro*⁶ okolinu koja održava strukturalna i fiziološka svojstva stanica [58]. Korištenjem DPBS-a kao elektrolita za galvanske članke oponašaju se uvjeti u kojima bi bili korišteni materijali tijekom njihove *in vivo* primjene.



Slika 6.13: Postav za mjerenje napona otvorenog kruga galvanskog članka.

⁶oznaka za fiziološke procese koji se odvijaju izvan organizma, u laboratorijskim uvjetima [59]

7 Rezultati i diskusija

7.1 Fotokondenzator s prednaponom

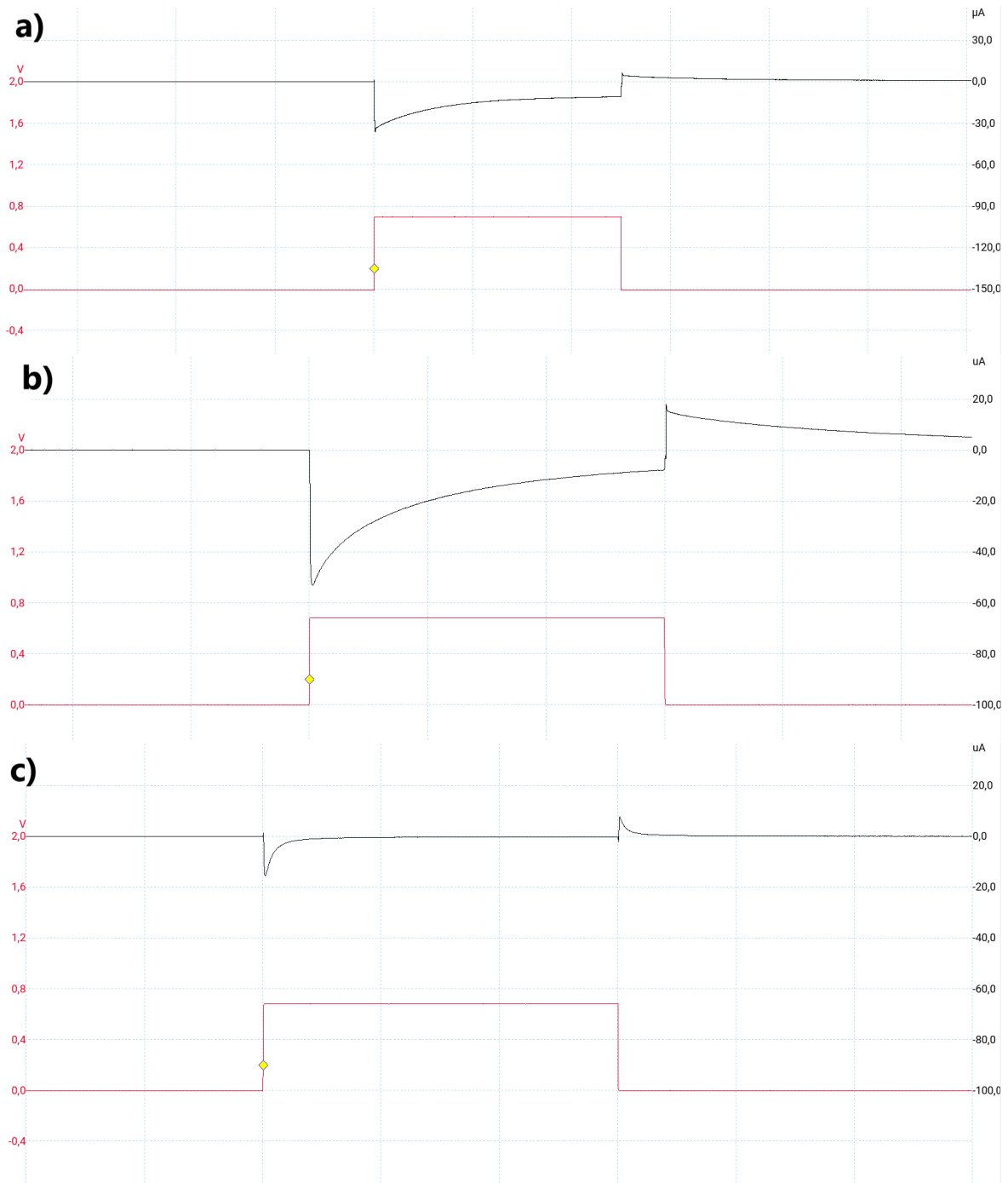
Mjerenja fotostruje generirane obasjavanjem fotokondenzatora snimana su u programima PicoScope 6 i PicoScope 7 u *.psdata* formatu te su obrađena u programsku jezik Python verzije 3.8.13 kao *.csv* ili *.txt* datoteke. Za sva mjerenja preko PicoScope programa, konačne krivulje koje prikazuju vrijednosti fotostruje u vremenu su nastale usrednjavanjem krivulja za 10 uzastopnih svjetlosnih pulseva, čime se u podacima smanjuje šum koji je prisutan tijekom mjerenja.

Korišteni eksperimentalni postav za mjerenje fotoodziva bez dodatnog prednapona opisan je u potpoglavlju 6.5 te su krivulje generirane fotostruje, zajedno s oblikom svjetlosnog pulsa prikazane na slici 7.1. Mjerenja su napravljena za oba tipa fotokondenzatora te za obe konfiguracije elektroda kod drugog tipa uzoraka, uz dužinu svjetlosnog pulsa od 50 *ms* i trajanjem jednog ciklusa od 2 *s*. Time se dobila osnovna karakterizacija uzoraka prije uvođenja prednapona u krug.

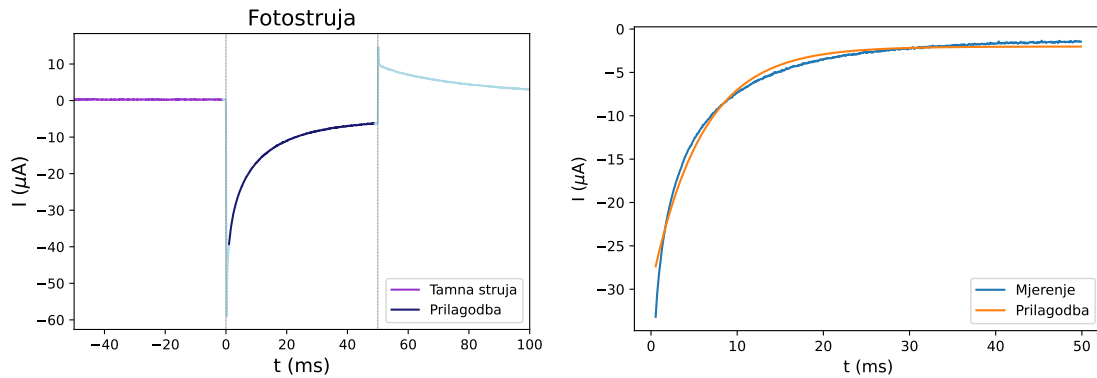
Na slikama se može primijetiti da fotokondenzator sa ITO stražnjom elektrodom dok je mjeran u *floating* konfiguraciji elektroda (tip II B) pokazuje minimalnu faradejsku struju jer na kraju svjetlosnog pulsa struja gotovo iščezava. S druge strane, isti fotokondenzator mjeran pomoću pozlaćene elektrode koja direktno dira stražnju ITO elektrodu (tip II A) pokazuje faradejsko ponašanje. Dakle, ITO stražnja elektroda u uvjetima sličnim *in vivo* okolini pokazuje dominantno kapacitivno ponašanje. Također, vidljivo je i da stražnja elektroda od zlata (tip I) omogućuje postojanje faradejske struje, budući da na kraju svjetlosnog pulsa struja ima neku neiščezavajuću vrijednost.

Kako je pokazano da se faradejski i kapacitivni procesi u fotokondenzatoru mogu kontrolirati dodavanjem prednapona (eng. *bias voltage*) [39], na fotokondenzator je serijski spojen Keithley 2450 SourceMeter koji je služio kao izvor konstantnog napona u postavu za mjerenje EPR-a. Prednapon se mijenjao u inkrementima po 20 *mV* te je obuhvaćao i pozitivne i negativne vrijednosti. Njegov učinak je ispitan na oba tipa fotokondenzatora, kao i za obje konfiguracije elektroda kod tipa II. Kako bi se izbjegao učinak eventualnog pomaka iznosa izmjerene struje u odnosu na njenu pravu vrijednost zbog nesavršenosti mjernog uređaja ili učinak postojanja tamne struje, od mjerenih vrijednosti struje je oduzeta srednja vrijednost struje u mraku, prije početka

svjetlosnog pulsa, što je označeno na slici 7.2. Struja idealnog fotokondenzatora u mraku bi trebala iščezavati, odnosno tamna struja ne bi trebala postojati.



Slika 7.1: Fotostruja i svjetlosni puls fotokondenzatora bez prednapona za: a) uzorak tipa I (Au), b) uzorak tipa II A (ITO), c) uzorak tipa II B (*floating*).



Slika 7.2: Lijevo: fotostruja u vremenu; dio krivulje koji se koristio kod računanja tamne struje označen je ljubičasto, dok je dio koji se koristio kod prilagodbe na jednadžbu (7.2) označen tamnoplavom bojom. Vertikalne linije označavaju početak i kraj svjetlosnog pulsa. Desno: prikaz prilagodbe jednadžbe (7.2) na mjerene podatke

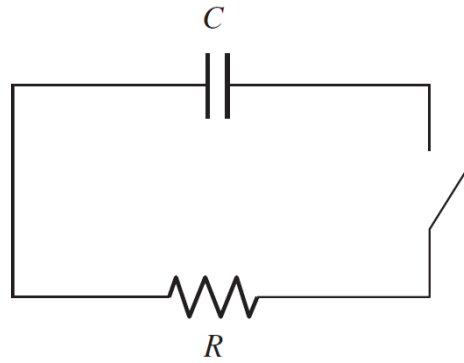
Fotokondenzator je aproksimiran običnim RC krugom (slika 7.3), gdje R predstavlja serijski otpor elektrolita i p - n spoja, dok je C kapacitet dvostrukog elektrolitskog sloja. Ponašanje struje u takvom krugu se opisuje jednadžbom:

$$I(t) = \frac{V_0}{R} e^{-t/RC}, \quad (7.1)$$

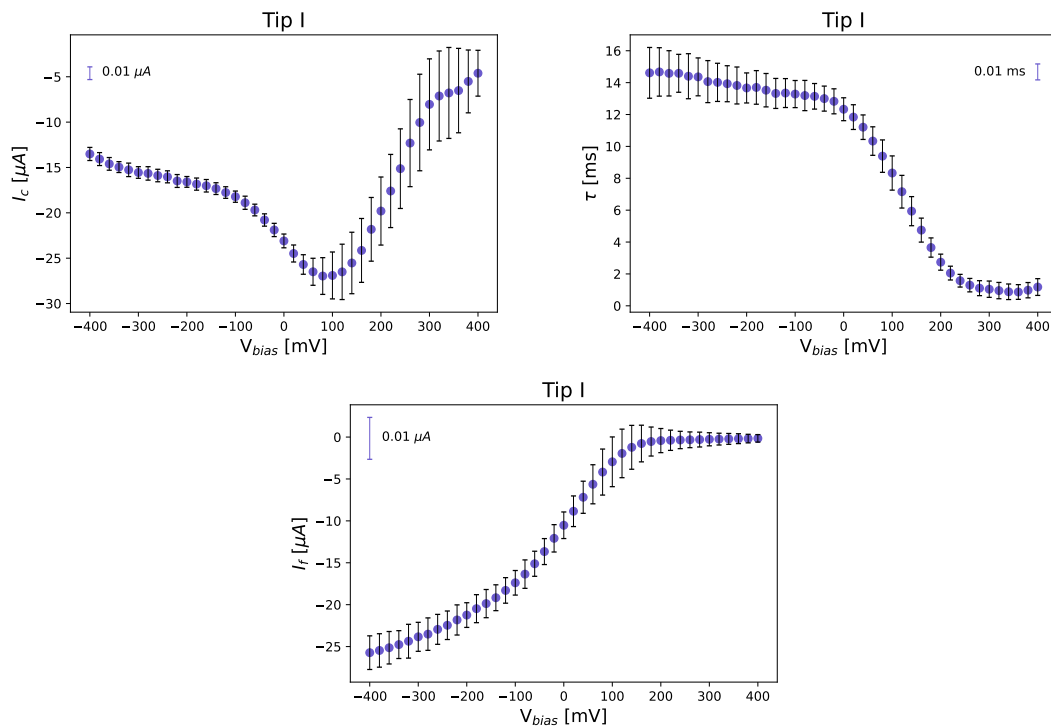
gdje je V_0 napon u $t = 0$, a RC je vremenska konstanta kruga, koja se označava s τ [60]. Dakle, na dijelu fotostruje na krivulji koji označava punjenje fotokondenzatora (prikazano na slici 7.2) rađena je prilagodba na jednadžbu:

$$I(t) = I_c e^{-t/\tau} + I_f, \quad (7.2)$$

gdje je $I_c = V_0/R$ kapacitivna struja prema jednadžbi (7.1). Prvi član označava kapacitivni mehanizam rada kondenzatora, dok je faradejska struja opisana konstantnim članom I_f . Prilagoba je napravljena koristeći Python funkciju `curve_fit` iz paketa `scipy.optimize` te je krivulja dobivena prilagodbom prikazana na slici 7.2.



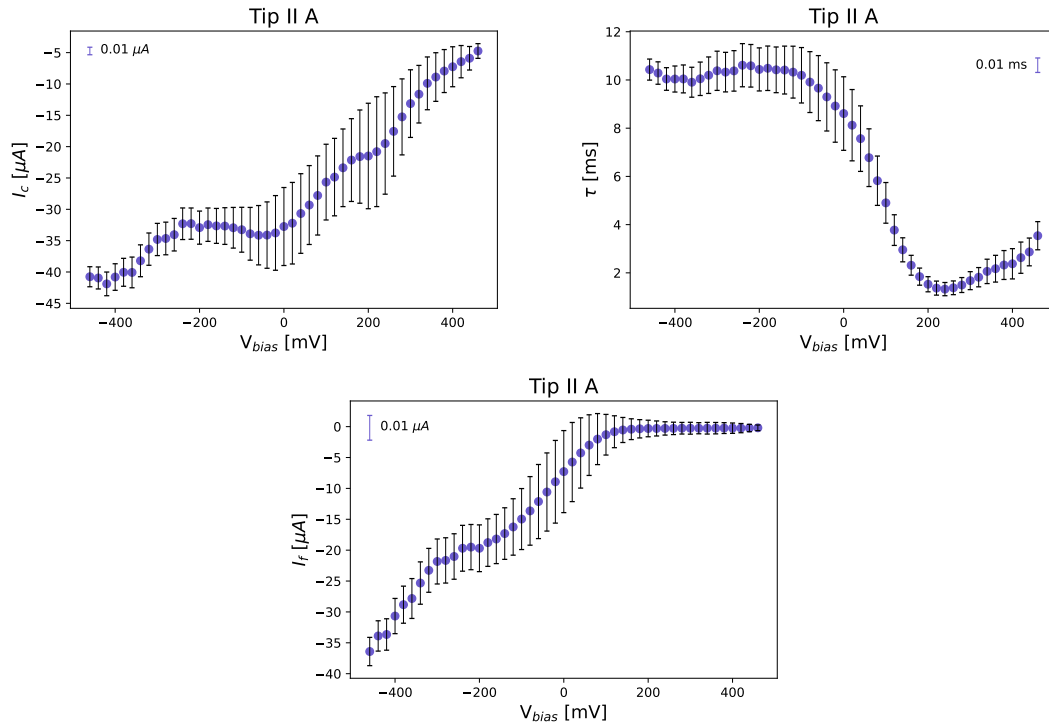
Slika 7.3: Shema RC kruga. Preuzeto iz [60].



Slika 7.4: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s Au stražnjom elektrodom, zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom.

Za fotokondenzator sa stražnjom elektrodom od zlata (tip I) napravljena su mjerenja s prednaponom V_{bias} u intervalu od -400 mV do 400 mV , za trajanje svjetlosnog pulsa od 50 ms i period stimulacije od 2 s . Ovisnost parametara I_c , τ te I_f dobivenih prilagodbom na jednadžbu (7.2) o prednaponu prikazana je na grafovima na slici 7.4, zajedno s intervalima pouzdanosti svakog mjerenja. Budući da su dobivene nepouzdanosti vrlo male te se intervali pouzdanosti ne bi vidjeli na grafovima, duljine

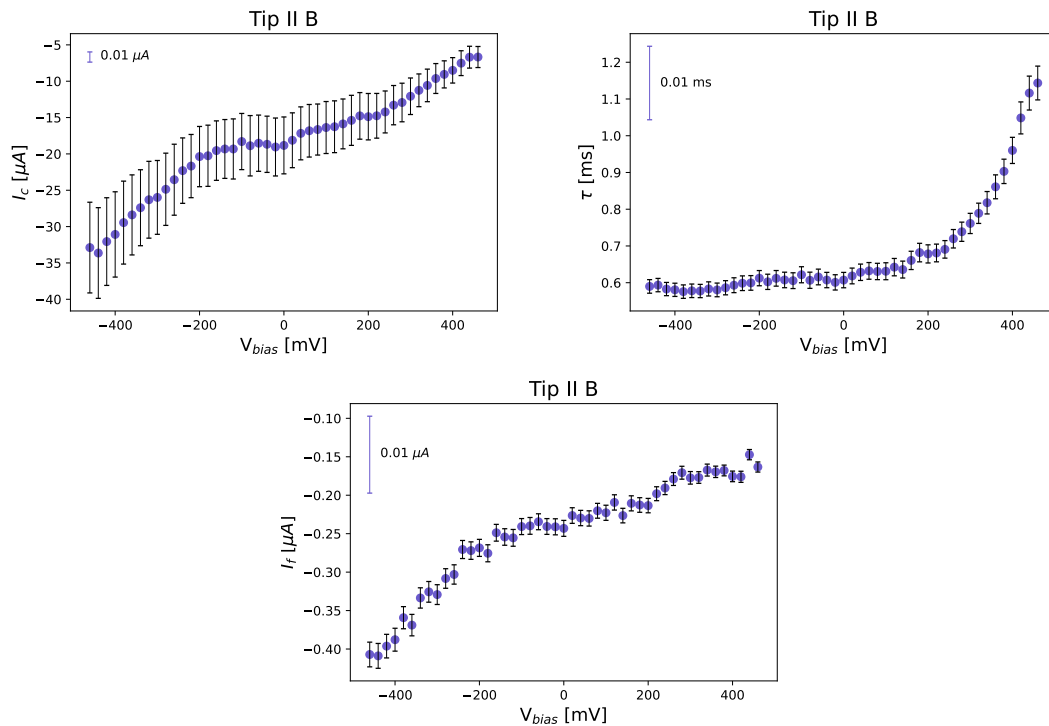
linija koje predstavljaju intervale pouzdanosti su uvećane te je njihova referentna duljina prikazana u grafu. Grafovi pokazuju da kapacitivna struja I_c ima minimum na 100 mV prednapona, dok vremenska konstanta τ pada s povećanjem prednapona, no pri najvišim prednaponima ponovno raste. Nadalje, faradejska struja I_f se smanjuje povećanjem prednapona, kako je očekivano, te brzo trne prema nuli nakon $V_{bias} = 150\text{ mV}$.



Slika 7.5: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u A konfiguraciji elektroda, zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom.

Ista ovisnost je ispitana i za tip II A fotokondenzator s istim trajanjem svjetlosnog pulsa i ciklusa. Mjerenja su odrađena na tri različite točke unutar područja gdje se nalazi $p-n$ sloj na istom uzorku. Na slici 7.5 je prikazana ovisnost parametara prilagodbe o prednaponu za jednu od točaka, dok se grafovi za druge dvije točke nalaze u Dodatku A. Raspon vrijednosti prednapona je proširen, od -460 mV do 460 mV . Za razliku od uzorka sa zlatnom stražnjom elektrodom, ovdje kapacitivna struja gotovo monotono pada s prednaponom te su vrijednosti kapacitivnih struja na negativnim prednaponima gotovo dvostruko veće od onih generiranih sa fotokondenzatorom tipa I. Vremenska konstanta pokazuje slično ponašanje onoj iz prethodnog mjerenja, osim što je minimum krivulje pomaknut za oko 100 mV ulijevo. Ovisnost

faradejske struje o prednaponu je gotovo identična kao i kod prethodnog mjerenja sa zlatnom stražnjom elektrodom.



Slika 7.6: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u *floating* konfiguraciji, zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom.

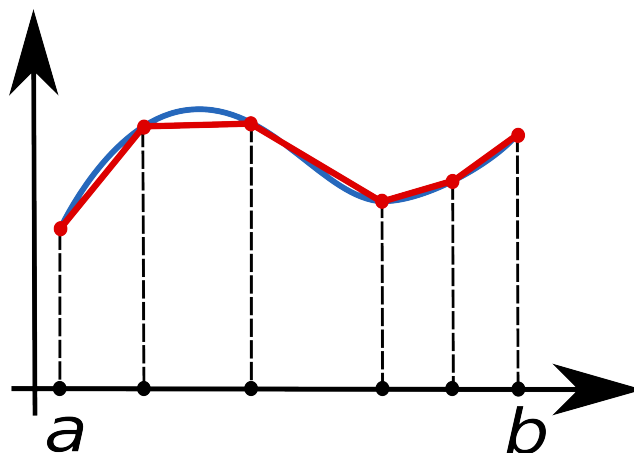
Konačno, mjerenja fotostruje za fotokondenzator s prednaponom ponovljena su i za *floating* konfiguraciju kod uzorka s ITO stražnjom elektrodom. Mjerenja su napravljena na 2 točke na istom uzorku, za iste vrijednosti raspona prednapona, trajanja pulsa i perioda stimulacije kao i kod prethodne konfiguracije. Grafovi ovisnosti I_c , τ te I_f o V_{bias} dani su na slici 7.6, za jednu od točaka, dok se ovisnost istih parametara prilagodbe o prednaponu za drugu točku nalaze u Dodatku A. Ovisnost kapacitivne struje o prednaponu slična je onoj iz prethodnog mjerenja s istom stražnjom elektrodom. Međutim, vremenska konstanta ima puno manje vrijednosti nego u prethodnoj konfiguraciji te se njezina vrijednost sporo mijenja tijekom cijelog raspona vrijednosti prednapona. Također, u ovoj konfiguraciji ona monotono raste s prednaponom. Slično tome, vrijednosti faradejske struje se vrlo sporo mijenjaju s prednaponom. I_f se smanjuje s prednaponom, ali je važno naglasiti da njezina vrijednost nikad nije iščezavajuća. Prema tome, faradejski režim nikad nije potpuno potisnut s prednapo-

nom, čak ni u *floating* konfiguraciji koja pokazuje dominantnu zastupljenost kapacitivnog mehanizma rada fotokondenzatora.

Kako bi se ispitala ovisnost generiranog naboja o prednaponu, prvo se za sva tri prethodna tipa mjerenja izračunala ovisnost ukupnog generiranog naboja Q_{tot} o prednaponu na način da se izmjerena fotostruja integrirala po vremenu za vrijeme od početka do kraja svjetlosnog pulsa:

$$Q_{tot} = \int_{0ms}^{\Delta t=50ms} I(t)dt. \quad (7.3)$$

Jednadžba (7.3) nije ekvivalentna jednadžbi (5.1) jer se ne integrira preko vremena T koji je puno veći od vremenske konstante τ , nego se integira po vremenu trajanja jednog svjetlosnog impulsa, koji je manji od T te se na slici 7.2 nalazi između vertikalnih linija. Iz tog razloga dobiveni naboj ne predstavlja isključivo faradejski, već je to ukupno generirani naboj (faradejski+kapacitivni) u navedenom vremenskom intervalu. Naime, dio fotostruje koji je suprotnog predznaka i čiji bi integral trebao poništiti integral kapacitivne struje za vrijeme trajanja pulsa nije uključen vremenski interval Δt po kojem se integrira. Numerička integracija je napravljena u programskom jeziku Python, koristeći funkciju `trapez` iz `numpy` paketa. Funkcija `trapez` koristi tzv. trapezoidno pravilo kojim se površina ispod krivulje aproksimira nizom trapeza, kao što je prikazano na slici 7.7 [61].



Slika 7.7: Prikaz trapezoidnog pravila. Preuzeto iz [61].

Faradejski naboj je računat kao umnožak faradejske struje I_f koja je dobivena prilagodbom mjerenja na jednadžbu (7.2) i vremena trajanja svjetlosnog pulsa $\Delta t =$

50 *ms*. Dakle,

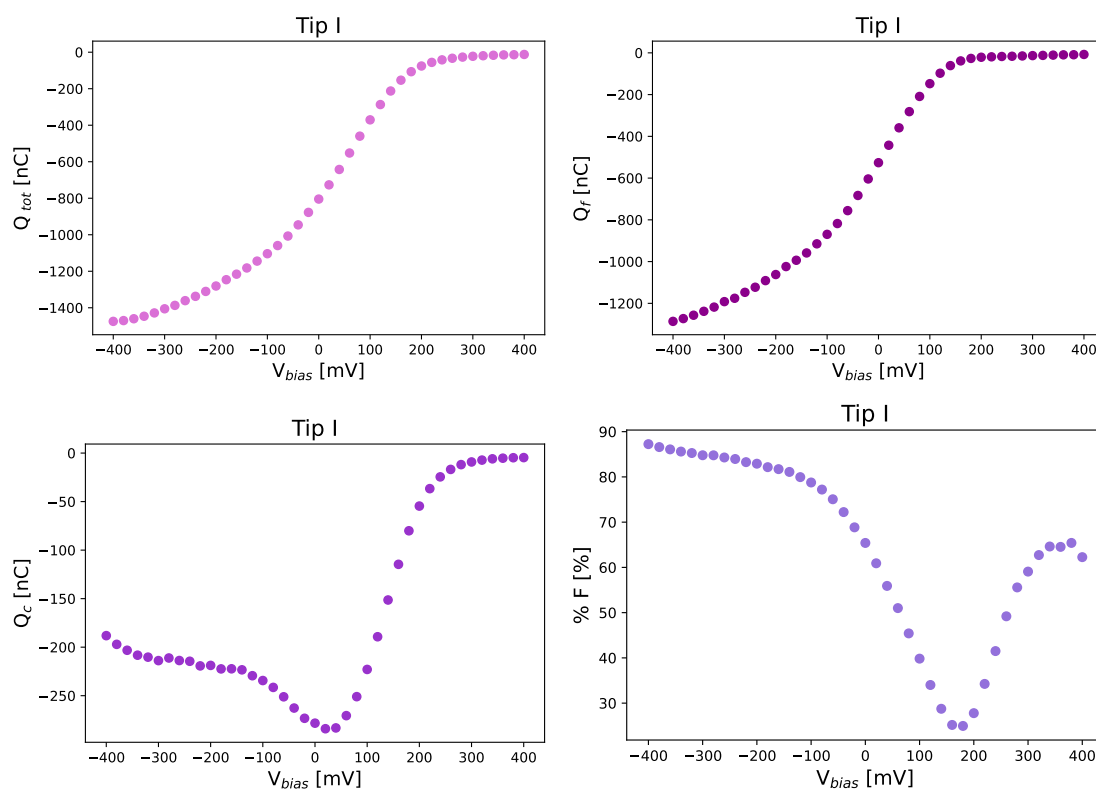
$$Q_f = I_f \Delta t. \quad (7.4)$$

Kapacitivni naboj se dobiva oduzimanjem faradejskog od ukupnog naboja:

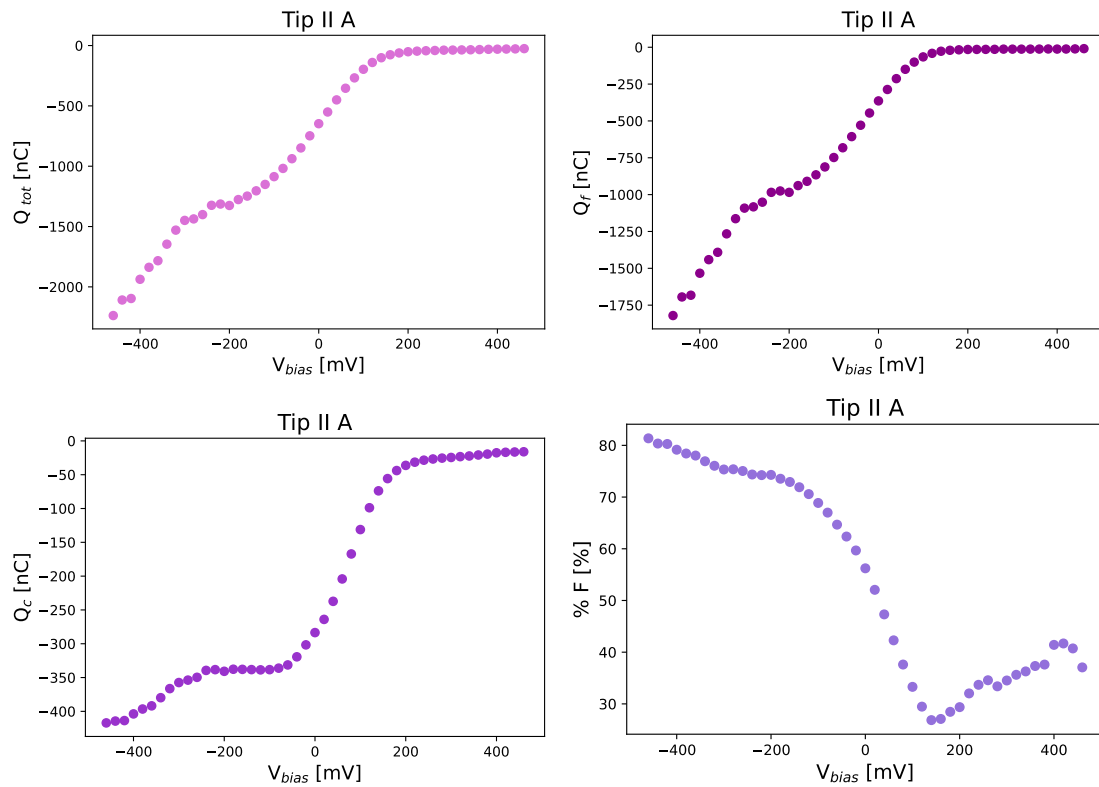
$$Q_c = Q_{tot} - Q_f. \quad (7.5)$$

Konačno, kako bi se kvalitativno pokazao odnos faradejskog i kapacitivnog režima fotokondenzatora, izračunat je udio faradejskog naboja $\%F$ u ukupnom naboju:

$$\%F = \frac{Q_f}{Q_{tot}} = \frac{I_f \Delta t}{\int I dt}. \quad (7.6)$$



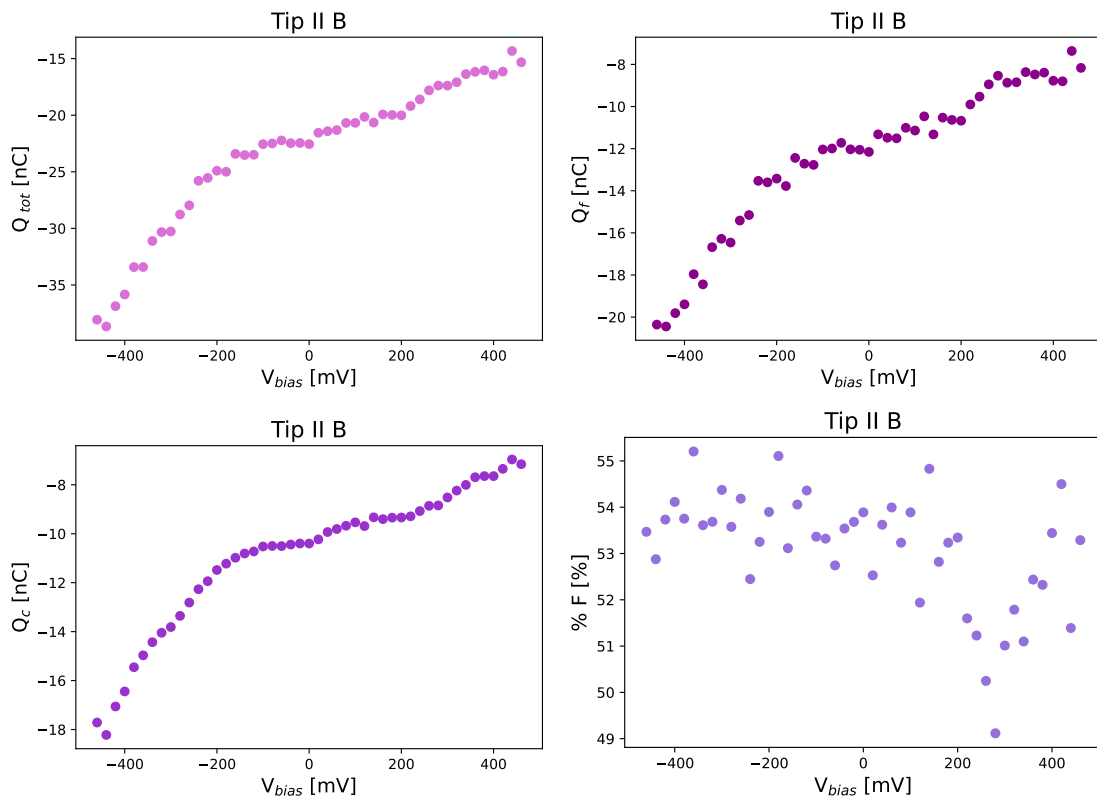
Slika 7.8: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za za fotokondenzator s Au stražnjom elektrodom.



Slika 7.9: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom u A mjernoj konfiguraciji.

Grafovi koji prikazuju ovisnosti ukupnog, kapacitivnog i faradejskog naboja, kao i postotka faradejskog naboja o prednaponu za fotokondenzatore s Cr/Au i ITO stražnjom elektrodom nalaze se na slikama 7.8, 7.9 i 7.10. Grafovi koji se odnose na mjerenja ovisnosti o prednaponu u točkama na fotokondenzatoru koja nisu prethodno prikazana se nalaze u Dodatku A. Općenito, najviše se ukupnog naboja generira pri negativnim prednaponima, dok se s povećanjem pozitivnog prednapona ukupno generirani naboj smanjuje prema nuli. Isti se zaključak može donijeti i za faradejske naboje za sva tri mjerenja, međutim, faradejski naboj generiran kod *floating* konfiguracije za ITO je gotovo 2 reda veličine manji nego kod Cr/Au stražnje elektrode ili A konfiguracije na ITO-u. Također, ukupno generirani naboj pri *floating* konfiguraciji elektroda je značajno manji nego u ostalim slučajevima. Ovisnost kapacitivnog naboja o prednaponu je istog oblika za obje stražnje elektrode kod istog načina mjerenja za pozitivne prednapone i on se smanjuje porastom prednapona. No, za negativne prednapone se iznos kapacitivnog naboja smanjuje za ITO, a povećava za zlato kako se vrijednost prednapona približava 0 mV . Kapacitivni naboj za *floating* konfiguraciju je, očekivano, puno manji nego u ostalim slučajevima te se monotono

smanjuje s prednaponom. Udio faradejskog naboja u ukupnom ima svoj minimum od oko 25% pri $\sim 150 \text{ mV}$ za tipove I i II A uzoraka. Dakle, pretpostavka da veći prednapon znači manji postotak faradejskog naboja ne vrijedi općenito, već postoji određena vrijednost V_{bias} za koju je taj postotak minimalan, budući da se i kapacitivni naboj mijenja s prednaponom. S druge strane $\%F$ za *floating* konfiguraciju ostaje na vrijednosti od 50%-55% tijekom cijelog intervala primijenjenih prednapona. Važno je naglasiti da, iako je cilj uvođenja prednapona smanjivanje faradejske struje i udjela faradejskog naboja, potrebno je uzeti u obzir i količinu kapacitivnog naboja koji je generiran. Naime, kod fotokondenzatora je od velike važnosti generacija dovoljno naboja koji se može isporučiti podražljivim stanicama kako bi se učinkovito stimulirala njihova membrana.



Slika 7.10: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u *floating* konfiguraciji.

Kao posljedica faradejskog mehanizma rada fotokondenzatora, u elektrolitu oko fotokondenzatora se stvaraju reaktivne vrste kisika (potpoglavlje 5.2), među kojima

je i vodikov peroksid H_2O_2 , koji nastaje reakcijom:



Koncentracije H_2O_2 u okolini stanice u intervalu 0.1-1 mM su toksične za stanice, dok koncentracije od 10-ak μM mogu prouzročiti elektrofiziološke efekte kao što je smanjenje podražljivosti stanica. Također, ORR uzrokuju da područja gdje se odvijaju reakcije postanu hipoksična, što značajno utječe na stanice koje se nalaze u blizini. Naime, nekoliko minuta hipoksije⁷ može uzrokovati smrt neuronskih stanica [55].

Kako bi se dobila okvirna informacija o tome koliko se tijekom stimulacije izgenerira vodikovog peroksida, uzeta je u obzir količina faradejskog naboja koji se generirao pri maksimalnoj negativnoj i maksimalnoj pozitivnoj vrijednosti prednapona, kao i na 0 mV prednapona za sva tri prethodna skupa mjerenja. Time su dobivene veličine maksimalnog i minimalnog faradejskog naboja te faradejskog naboja generiranog bez prednapona. Dobiveni iznosi podijeljeni su s elementarnim nabojem e , kako bi se dobio broj elektrona koji su sudjelovali u faradejskim reakcijama te je taj broj podijeljen s 2, pretpostavljajući da su svi elektroni sudjelovali u pri stvaranju vodikova peroksida prema reakciji (7.7). Na taj se način dobio broj molekula vodikovog peroksida. Iz dobivenog broja je izračunata množina molekula koristeći $n = N/N_A$, gdje je $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ Avogadrov broj te je iz dobivenog rezultata izračunata množinska koncentracija vodikovog peroksida u kapljici elektrolita koja se nalazi iznad $p-n$ sloja na fotokondenzatoru tijekom mjerenja. Volumen kapljice je aproksimiran s 10 μL , a za izračun množinske koncentracije je korišten izraz $M = n/V(\text{kapljica}) = n/10 \mu L$. Dobivene koncentracije vodikovog peroksida za sva tri tipa mjerenja prikazane su u tablici 7.1.

Promatrajući najgori mogući scenarij, gdje je fotokondenzator na negativnom prednaponu i uz pretpostavku da se svjetlosna stimulacija izvodi upotrebom kontinuiranog svjetla, vrijeme potrebno da se u kapljici elektrolita generira koncentracija vodikovog peroksida od 10 μM , koja je dovoljna da utječe na elektrofiziološke procese u stanicama, je 0.8 s za tip I, 0.5 s za tip II A te 47.2 s za tip II B. Za najbolji mogući scenarij (maksimalni prednapon) vremena potrebna da bi se dosegla vrijednost od 10 μM su redom 2.1 min , 1.7 min te 2.2 min . Potrebno je napomenuti da

⁷pomanjkanje kisika u stanicama organizma [56]

su navedeni rezultati samo prva aproksimacija koncentracije generiranog vodikovog peroksida te su prethodni zaključci doneseni uz pretpostavku da je okolina stanice koja ima značajan utjecaj na nju jednakog volumena kao i kapljica elektrolita kod mjerenja te da se vodikov peroksid ne troši sudjelujući u drugim reakcijama tijekom stimulacije, niti se transportira u ostatak elektrolita unutar šprice uslijed difuzije.

$[\mu\text{mol}/L = \mu\text{M}]$	M_{min}	M_{0mV}	M_{max}
Tip I	$3.99 \cdot 10^{-3}$	$2.72 \cdot 10^{-1}$	$6.67 \cdot 10^{-1}$
Tip II A	$4.91 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-1}$	$9.47 \cdot 10^{-1}$
Tip II B	$3.81 \cdot 10^{-3}$	$6.30 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$

Tablica 7.1: Množinska koncentracija vodikovog peroksida dobivenog faradejskom reakcijom u kapljici elektrolita za uzorak sa zlatnom stražnjom elektrodom (tip I), ITO stražnjom elektrodom u kontaktu s pozlaćenom iglom (tip II A) te ITO stražnjom elektrodom u *floating* konfiguraciji elektroda (tip II B). M_{max} označava koncentraciju generiranu pri maksimalnom negativnom, M_{min} na maksimalnom pozitivnom prednaponu, a M_{0mV} u slučaju bez prednapona.

7.2 Mjerenja galvanskog članka

Nakon pripreme uzoraka koji su služili kao katoda i anoda galvanskog članka, kako je opisano u 6.4.3, pripremljen je eksperimentalni postav za mjerenje napona otvorenog kruga prema 6.6. Galvanski članak u ovom radu ima ulogu izvora prednapona za fotokondenzator, kako bi se pomoću njega mogli kontrolirati faradejski i kapacitivni mehanizmi. Da bi se odredile kombinacije materijala koje u galvanskom članku daju prednapon čija je vrijednost pogodna za fotokondenzator i daljnje mjerenje, izmjeren je napon otvorenog kruga članka. U tablici 7.2 su prikazane sve korištene kombinacije uzoraka, kao i srednja vrijednost napona otvorenog kruga nakon 1 *min* za svaku od kombinacija. Sve srednje vrijednosti E_{cell} napisane su kao pozitivne, no njihov predznak se mijenja ovisno o tome kako su katoda i anoda članka spojene u krug. Budući da je kombinacija aluminijske i zlatne davala galvanski članak čiji je potencijal otvorenog kruga poprimio relativno konstantnu vrijednost nakon nekoliko minuta te je držao do kraja mjerenja od 10-ak *min* (slika 7.11), rotacijskim nanošenjem PEDOT:PSS-a i hitozana na uzorak s aluminijem se pokušao smanjiti napon jer je vrijednost napona na početku bila previsoka za održavanje optimalne

vrijednosti prednapona koji bi minimizirao faradejsku struju na fotokondenzatoru. Kako su takvi uzorci pokazali još veći napon otvorenog kruga u kombinaciji sa zlatom, slijedeći korak je bila uporaba anodiziranog aluminijskog oksida, kako bi dio potencijala pao na anodnom oksidu. Anodni aluminijski oksid je izolator te se njegova debljina mjerila tehnikom spektroskopske elipsometrije. Dobivene srednje vrijednosti napona otvorenog kruga galvanskog članka s anodiziranim aluminijem nakon 1 *min* mjerenja prikazane su u tablici 7.3, kao i izmjerene debljine sloja Al₂O₃.

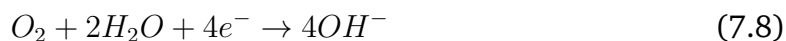
[<i>mV</i>]	Au	ITO	Cr	Ag	grafit	Al
Al	763.1	881.16	472.39	842.36	838.17	
Ag	50.18	23.68	20.41		12.97	
Cr	73.14	14.02			70.12	
ITO	15.67				0.05	
ITO+plazma				388.72		1159.31
Au/PEDOT	6.1					870.66
ITO/PEDOT						986.64
Al/PEDOT	850.92 (deblji) 681.2(tanji)					
Al/hitozan	867.74 (deblji) 809.89 (tanji)					

Tablica 7.2: Tablica svih korištenih parova materijala za mjerenje napona otvorenog kruga galvanskog članka. E_{cell} je izražen u *mV*.

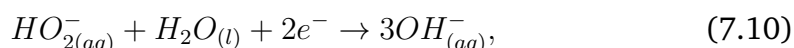
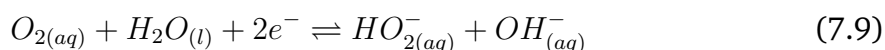
	debljina [<i>nm</i>]	Au
Al (1 V)	(3.107 ± 0.008)	170.88 <i>mV</i>
Al (2 V)	(4.97 ± 0.02)	66.84 <i>mV</i>
Al (3 V)	(6.49 ± 0.03)	136.42 <i>mV</i>
Al (5 V)	(10.04 ± 0.01)	11.49 <i>mV</i>
Al (7.5 V)	(12.85 ± 0.04)	5.36 <i>mV</i>

Tablica 7.3: Tablica napona anodizacije koji su se koristili za dobivanje anodnog oksida na aluminiju, njihove debljine te napon galvanskog članka za navedene uzorke u kombinaciji sa zlatom.

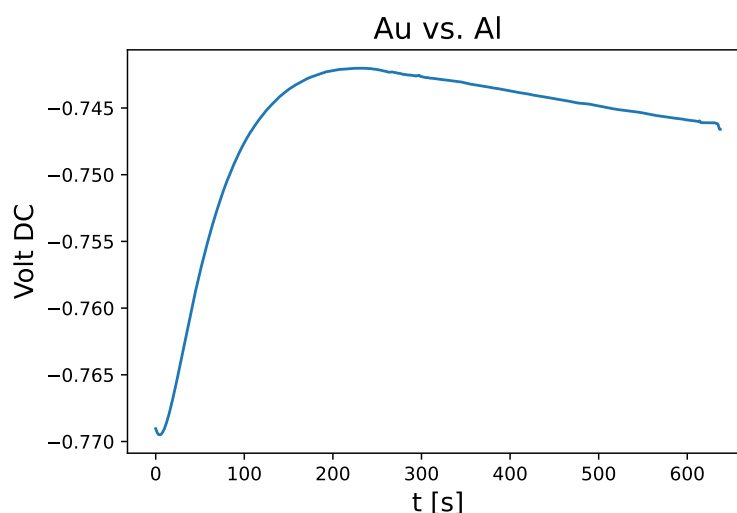
Važno je napomenuti da se kod kombinacija materijala za članak kod kojih je zlato bila katoda, redukcija ne odvija na samom zlatu, kako je to opisano u potpoglavlju 4.4, već na kisiku koji je otopljen u elektrolitu. Reakcija redukcije kisika u bazičnoj otopini [17]



se odvija u dva koraka, od kojih je samo prvi reverzibilan:



što su reakcije koje se odvijaju i kod tzv. kisikovih elektroda [18].

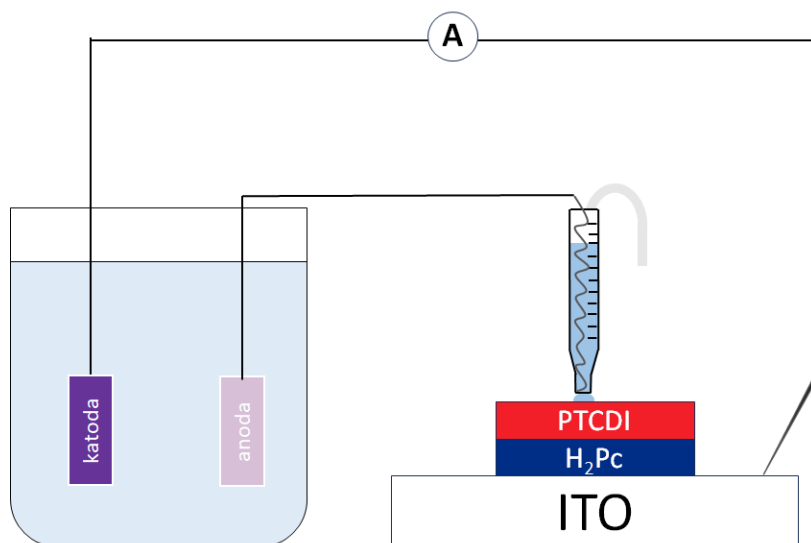


Slika 7.11: Vremenska ovisnost napona otvorenog kruga galvanskog članka kojeg čine zlato i aluminij.

7.3 Mjerenja fotokondenzatora s galvanskim prednaponom

Od kombinacija materijala koji su bili elektrode pri mjerenju napona otvorenog kruga članka iz prethodnog potpoglavlja, izabrane su one koje nisu davale previsoki E_{cell} , odnosno one za koje se smatralo da su dobri kandidati za izvor prednapona kod fotokondenzatora koji nije prevelik. U mjerenjima koji su opisani u potpoglavlju 7.1 uočeno je da previsoki prednapon uzrokuje nekarakterističnu krivulju koja opisuje fotostruju, gdje su slabo vidljivi ili potpuno izostavljeni vrhovi koji ukazuju na punjenje i pražnjenje fotokondenzatora. Mjerenja s previsokim prednaponom su izostavljena

iz analize.



Slika 7.12: Shematski prikaz postava za mjerenje fotoodziva fotokondenzatora s galvanskim prednaponom.

Mjerenja kombinacije fotokondenzator+galvanski članak napravljena su na slijedeći način: na početku je izmjerena fotostruja za fotokondenzator bez dodavanja prednapona koristeći postav opisan u 6.5. Korišteni fotokondenzator je bio s ITO stražnjom elektrodom, u konfiguraciji gdje je stražnja elektroda direktno kontaktirana iglom (tip II A). Nakon toga je u krug s fotokondenzatorom uveden galvanski članak na način da je serijski spojen s njim (slika 7.12). Duljina svjetlosnog pulsa je, kao i kod prethodnih mjerenja, bila 50 ms , sa periodom od 2 s . Slika 7.15 prikazuje fotostruje fotokondenzatora s galvanskim prednaponom za korištene kombinacije materijala u članku. Na grafovima se, za usporedbu, nalazi i krivulja fotostruje istog fotokondenzatora bez prednapona. Također, vidljiv je i postotak faradejskog naboja za obje krivulje izračunat prema izrazu (7.6). Prema dobivenim rezultatima se može zaključiti da galvanski članci sa sličnim iznosima napona otvorenog kruga ne moraju nužno imati slične iznose ukupno generiranog naboja. Vrijednosti ukupnog naboja Q_{tot} , koje se mogu pronaći u tablicama na slikama 7.13 i 7.14 protežu se kroz dva reda veličine, što utječe i na vrijednost $\%F$. U tablicama se, također, mogu vidjeti i vrijednosti Q_f te Q_c . Budući da su mjerenja podijeljena u dva dijela, a prije početka svakog dijela je izmjeren EPR uzorka fotokondenzatora bez dodavanja prednapona, rezultati su prikazani u dvije tablice te prvi stupac svake tablice prikazuje vrijednosti

spomenutih veličina za uzorak bez galvanskog prednapona. Također, grafički prikaz odnosa ukupno generiranog naboja i udjela faradejskog naboja za mjerenja sa i bez galvanskog prednapona za sve izmjerene kombinacije nalazi se na slikama 7.16 i 7.17.

	Q_tot (nC)	Q_f (nC)	Q_c (nC)	%F
OEPC bez prednapona	-424.08	-221.13	-202.94	52.14
OEPC & Ag vs. grafit	-174.27	-55.50	-118.77	31.84
OEPC & Au vs. Ag	-123.01	-40.21	-82.80	32.69
OEPC & Au vs. Cr	-58.64	-23.60	-35.04	40.25
OEPC & Cr vs. grafit	-100.10	-35.50	-64.60	35.47
OEPC & Cr vs. ITO	-176.80	-65.57	-111.23	37.09
OEPC & ITO vs. Ag	-147.32	-50.53	-96.79	34.30

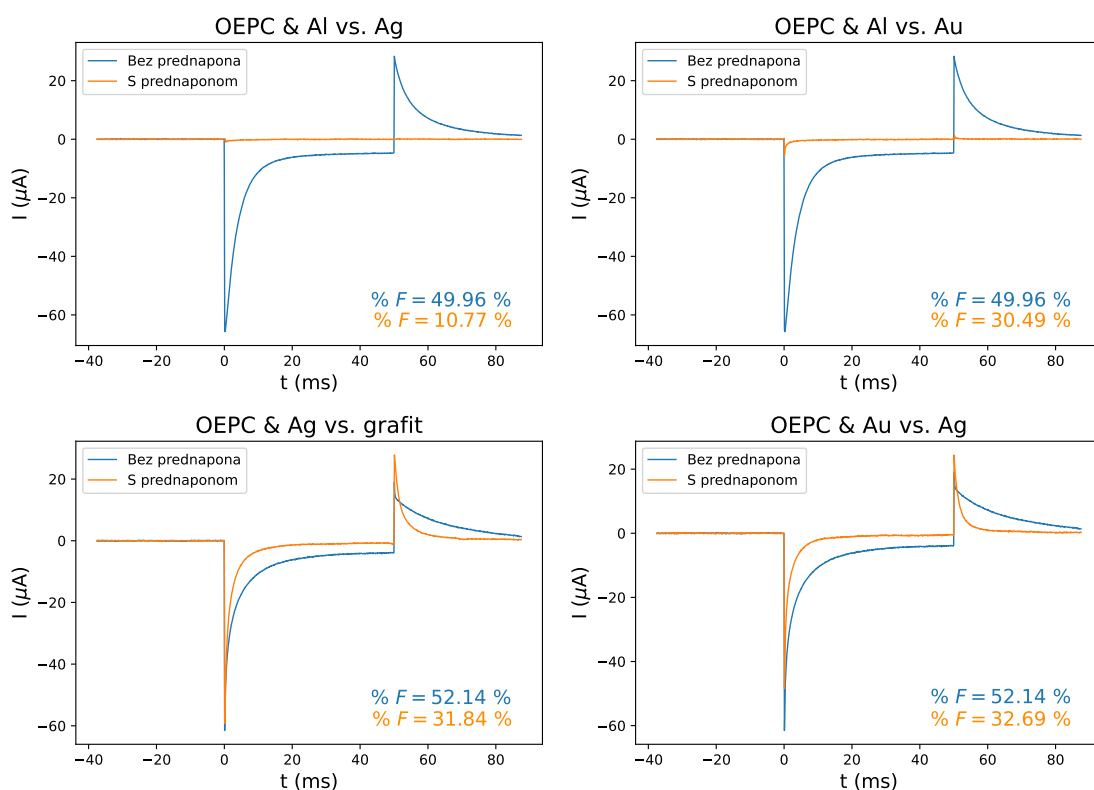
Slika 7.13: Tablica ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja, te udjela faradejskog naboja za sve izmjerene kombinacije fotokondenzatora s galvanskim člankom. Prvi redak prikazuje iste veličine za fotokondenzator bez prednapona (prvi dio mjerenja).

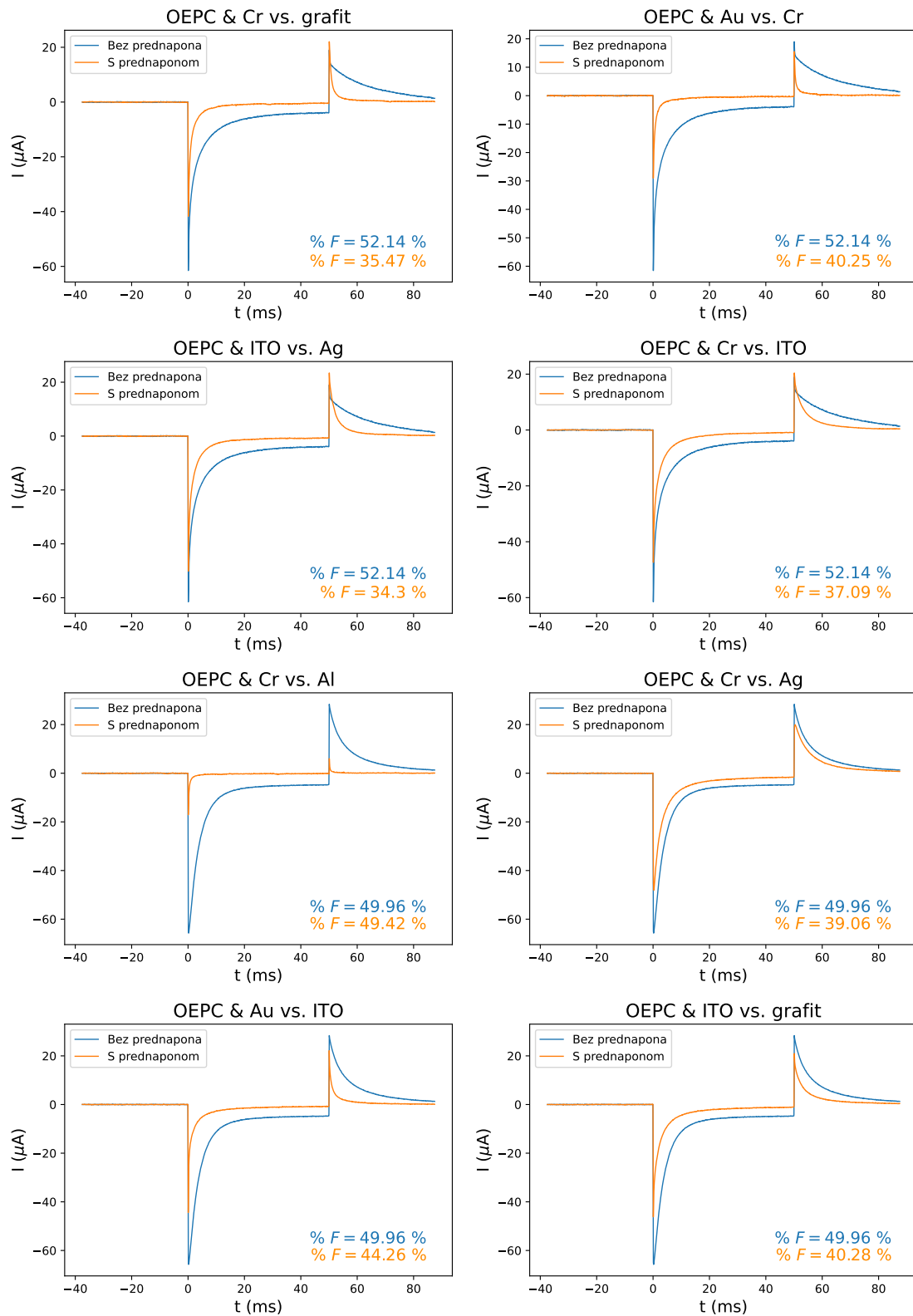
	Q_tot (nC)	Q_f (nC)	Q_c (nC)	%F
OEPC bez prednapona	-524.55	-262.08	-262.47	49.96
OEPC & Al vs. Ag	-4.55	-0.49	-4.06	10.77
OEPC & Al vs. Au	-12.05	-3.67	-8.37	30.49
OEPC & Au vs. ITO	-125.28	-55.44	-69.84	44.26
OEPC & Cr vs. Ag	-289.33	-113.02	-176.31	39.06
OEPC & Cr vs. Al	-23.20	-11.47	-11.73	49.42
OEPC & ITO vs. grafit	-196.19	-79.02	-117.18	40.28

Slika 7.14: Tablica ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja, te udjela faradejskog naboja za sve izmjerene kombinacije fotokondenzatora s galvanskim člankom. Prvi redak prikazuje iste veličine za fotokondenzator bez prednapona (drugi dio mjerenja).

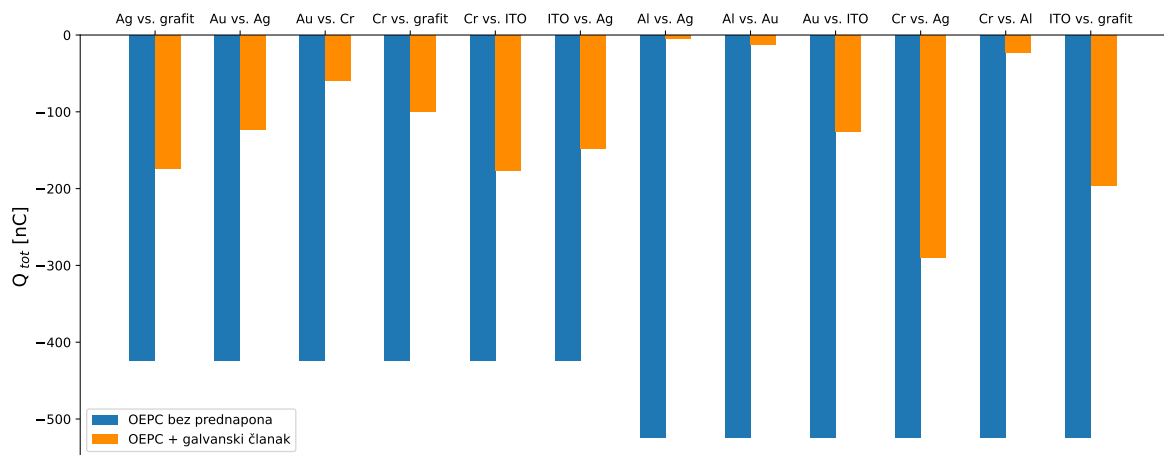
Vidljivo je da najmanji postotak faradejskog naboja imaju fotokondenzatori na kojima su spojeni sljedeći galvanski članci: Al vs. Ag, Al vs. Au, Ag vs. grafit te Au vs.

Ag. Unatoč tomu što kombinacija aluminija i srebra numerički pokazuje znatno manji postotak faradejskog naboja u odnosu na druge kombinacije, prema izgledu krivulje fotostruje se može zaključiti da je prednapon koji daje taj članak prevelik, budući da nije vidljiva karakteristična dinamika punjenja i pražnjenja fotokondenzatora. Isti se zaključak može donijeti i za sljedeći par materijala s najmanjim postotkom faradejskog naboja, zlato i aluminij. Dakle, dvije kombinacije materijala koje uzrokuju najmanji $\%F$, ali i dalje funkcionalni elektronički element su Ag vs. grafit te Au vs. Ag sa vrlo sličnim postotcima. Uzimajući u obzir biokompatibilnost materijala i jednostavnost fabrikacije uzoraka, kombinacija zlata i srebra je odabrana za daljnje mjerenje stabilnosti fotokondenzatora s galvanskim prednaponom. Nadalje, zbog već ranije spomenutog stabilnog napona otvorenog kruga koju daje par Au vs. Al, a koji je prevelik za fotokondenzator, stabilnost fotokondenzatora se provjerila i za kombinaciju zlata i anodiziranog aluminija, čiji napon otvorenog kruga odgovara intervalu prednapona u kojem se smanjuje postotak faradejskog naboja fotokondenzatora.

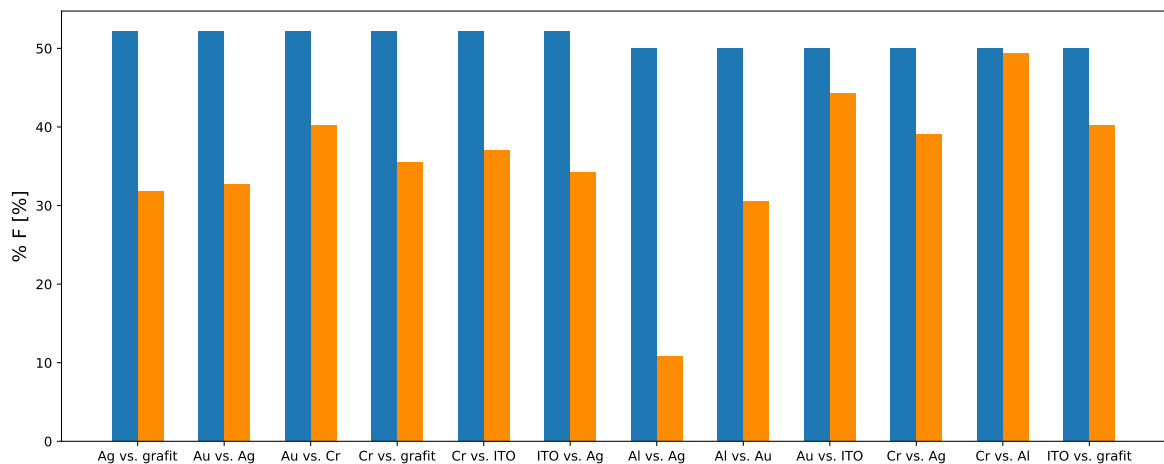




Slika 7.15: Fotostruja fotokondenzatora za uzorak bez prednapona (plavo) i s galvanskim prednaponom (narančasto). Odgovarajuće vrijednosti $\%F$ su označene na grafovima istim bojama kao i krivulje.



Slika 7.16: Odnosi Q_{tot} za mjerenja bez i sa galvanskim prednaponom za sve izmjerene kombinacije materijala.



Slika 7.17: Odnosi $\%F$ za mjerenja bez i sa galvanskim prednaponom za sve izmjerene kombinacije materijala.

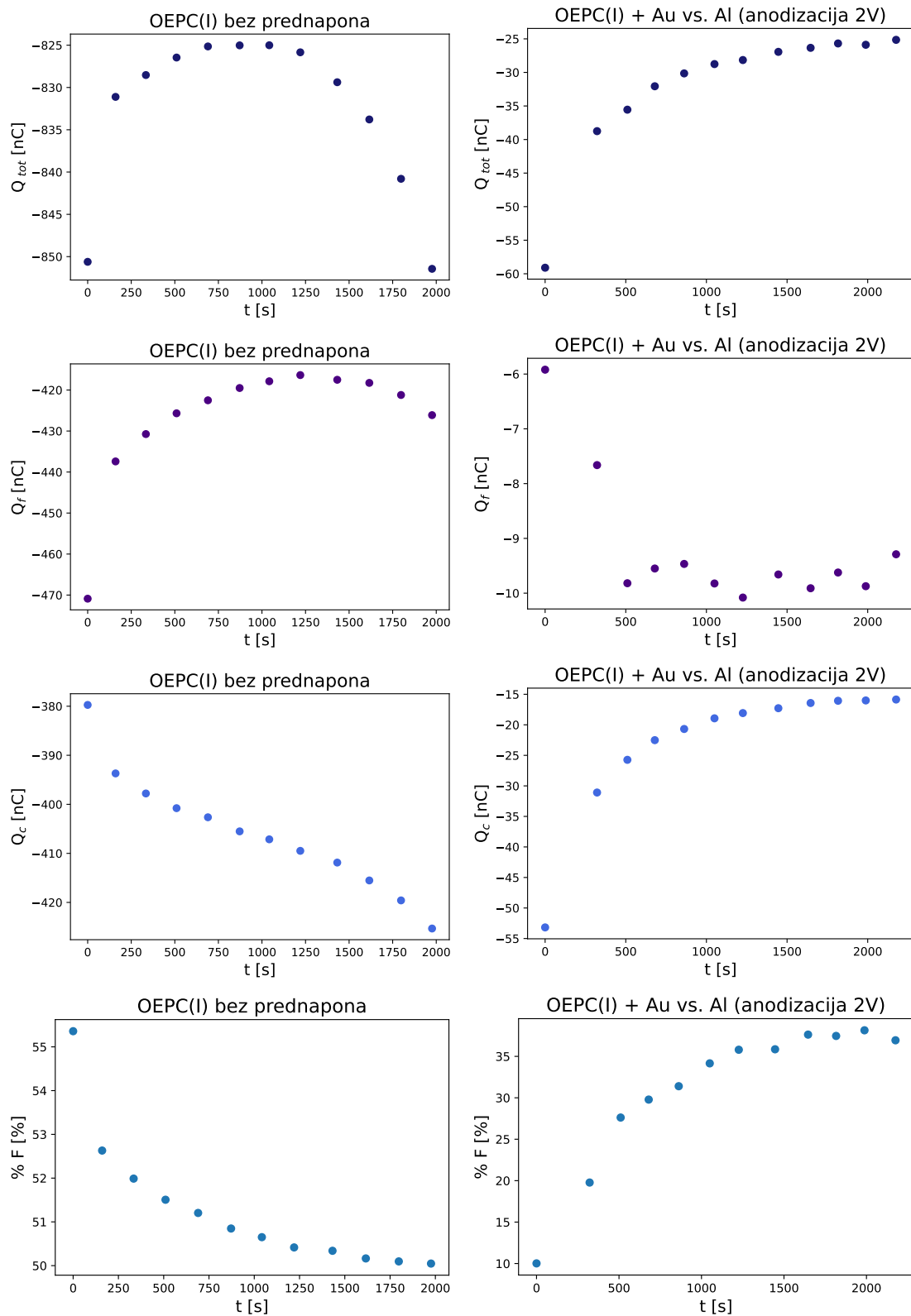
7.4 Mjerenja stabilnosti

Mjerenja stabilnosti organskog fotokondenzatora s galvanskim prednaponom napravljena su standardnim postavom za EPR. Trajanje svakog mjerenja stabilnosti je bilo $\sim 30 \text{ min}$ tako da je tijekom cijelog tog perioda LED dioda kontinuirano obasjavala fotokondenzator pravokutnim svjetlosnim pulsom duljine 50 ms sa trajanjem jednog svjetlosnog ciklusa od 1 s , što je ~ 1800 pulseva tijekom jednog mjerenja stabilnosti. Snimanje fotostruje je tijekom mjerenja napravljeno otprilike svake 2.5 min . Prije svakog mjerenja stabilnosti fotokondenzatora s galvanskim člankom, napravljeno je

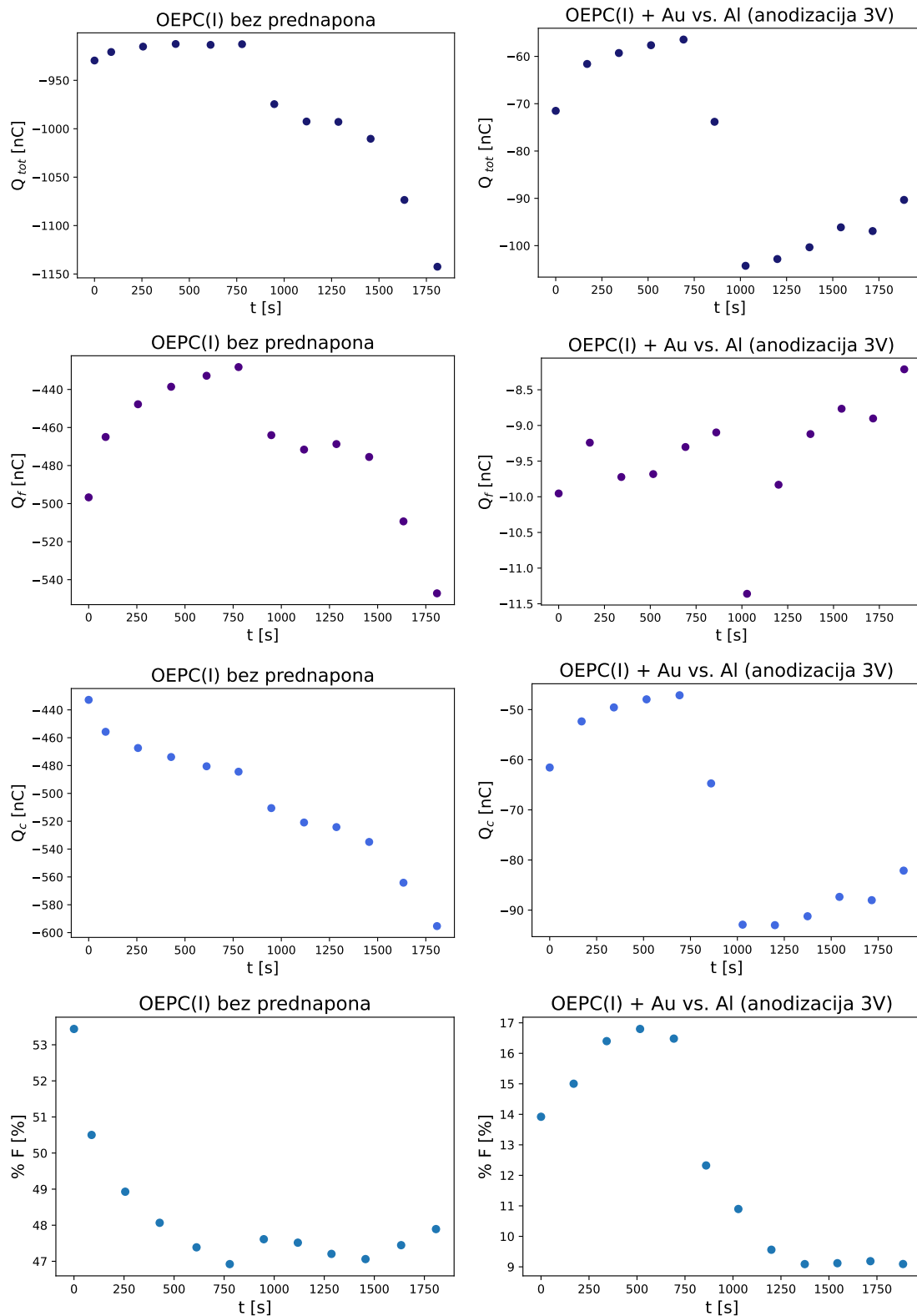
mjerenje stabilnosti istog fotokondenzatora bez prednapona, kako bi se dobiveni rezultati mogli usporediti.

U prvo mjerenje stabilnosti je uključen galvanski članak od zlata i aluminijskog anodiziranog na 2 V , debljine sloja aluminijskoga oksida od $(4.97 \pm 0.02)\text{ nm}$. Odabran je uzorak fotokondenzatora sa zlatnom stražnjom elektrodom, budući da je on pokazivao malo veću faradejsku prirodu na 0 mV prednapona. Slika 7.18 prikazuje dobivene vrijednosti ukupno generiranog naboja, faradejskog i kapacitivnog naboja te postotka faradejskog naboja za fotokondenzator bez (lijevo) i sa (desno) galvanskim prednaponom. Fotokondenzator bez prednapona pokazuje da količina ukupno generiranog naboja tijekom vremena varira unutar raspona od 25 nC . Iznos faradejskog i kapacitivnog naboja se mijenja unutar 50 nC , tako da kapacitivni naboj monotono raste s vremenom, zbog čega $\%F$ pada s vremenom. Dodavanjem prednapona je vrijednost ukupno generiranog naboja oko 20-30 puta manja u odnosu na slučaj bez prednapona. Također, iznosi faradejskog i kapacitivnog naboja su znatno manji, ali se udio faradejskog naboja pri kraju mjerenja stabilnosti smanjuje sa $\sim 50\%$ koje daje uzorak bez prednapona na $\sim 35\%$ s prednaponom. $\%F$ se tijekom vremena povećava zbog toga što se smanjuje vrijednost generiranog kapacitivnog naboja, budući da faradejski naboj poprima konstantan iznos nakon 10-ak minuta.

Nakon toga je slijedilo mjerenje stabilnosti u kojem su kod galvanskog članka korišteni zlato i aluminijski anodiziran na naponu od 3 V , čija je debljina Al_2O_3 sloja bila $(6.49 \pm 0.03)\text{ nm}$. Uzorak fotokondenzatora je bio tipa I, kao u prethodnom mjerenju. Grafički prikazi ovisnosti Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o vremenu za fotokondenzator sa i bez galvanskog prednapona prikazani su na slici 7.19. Kao i kod prethodnog galvanskog članka, vrijednosti svih vrsta naboja se znatno smanjuju uvođenjem članka. Faradejski naboj ostaje pri prilično konstantnoj vrijednosti tijekom cijelog vremena mjerenja, a njegov udio u ukupnom naboju je znatno smanjen u odnosu na isti fotokondenzator bez prednapona (sa 48% bez prednapona na 9% na kraju mjerenja s prednaponom). Kapacitivni naboj se tijekom vremena povećava.



Slika 7.18: Ovisnost ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja te udjela faradejskog naboja u vremenu za fotokondenzator tipa I bez prednapona (lijevo) te fotokondenzator sa galvaniskim prednaponom kojeg daju Au vs. Al (2V anodizacija) (desno).



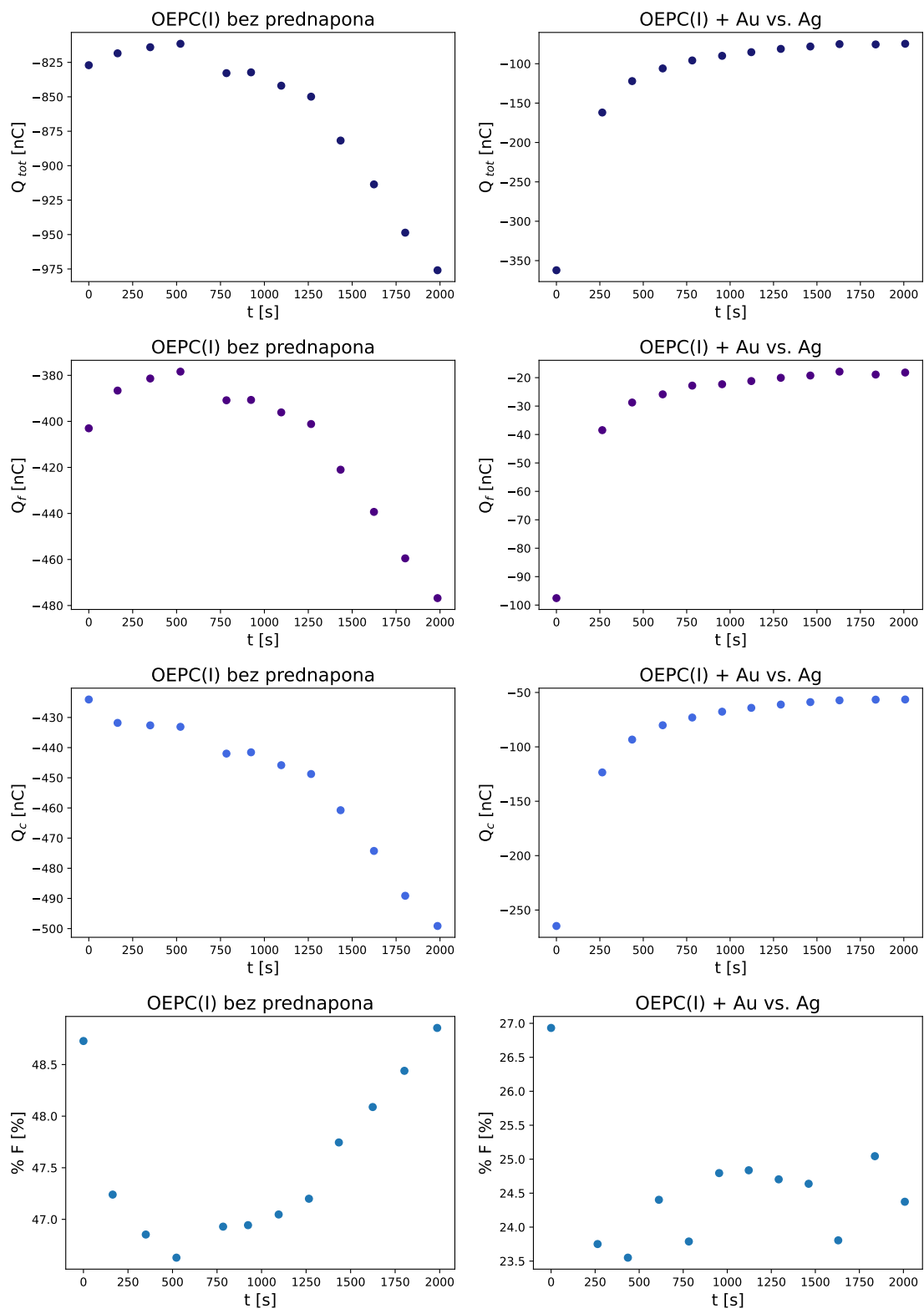
Slika 7.19: Ovisnost ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja te udjela faradejskog naboja u vremenu za fotokondenzator tipa I bez prednapona (lijevo) te fotokondenzator sa galvanskim prednaponom kojeg daju Au vs. Al (3V anodizacija) (desno).

Također, prevedena su mjerenja stabilnosti i za uzorke aluminija anodizirane na 5

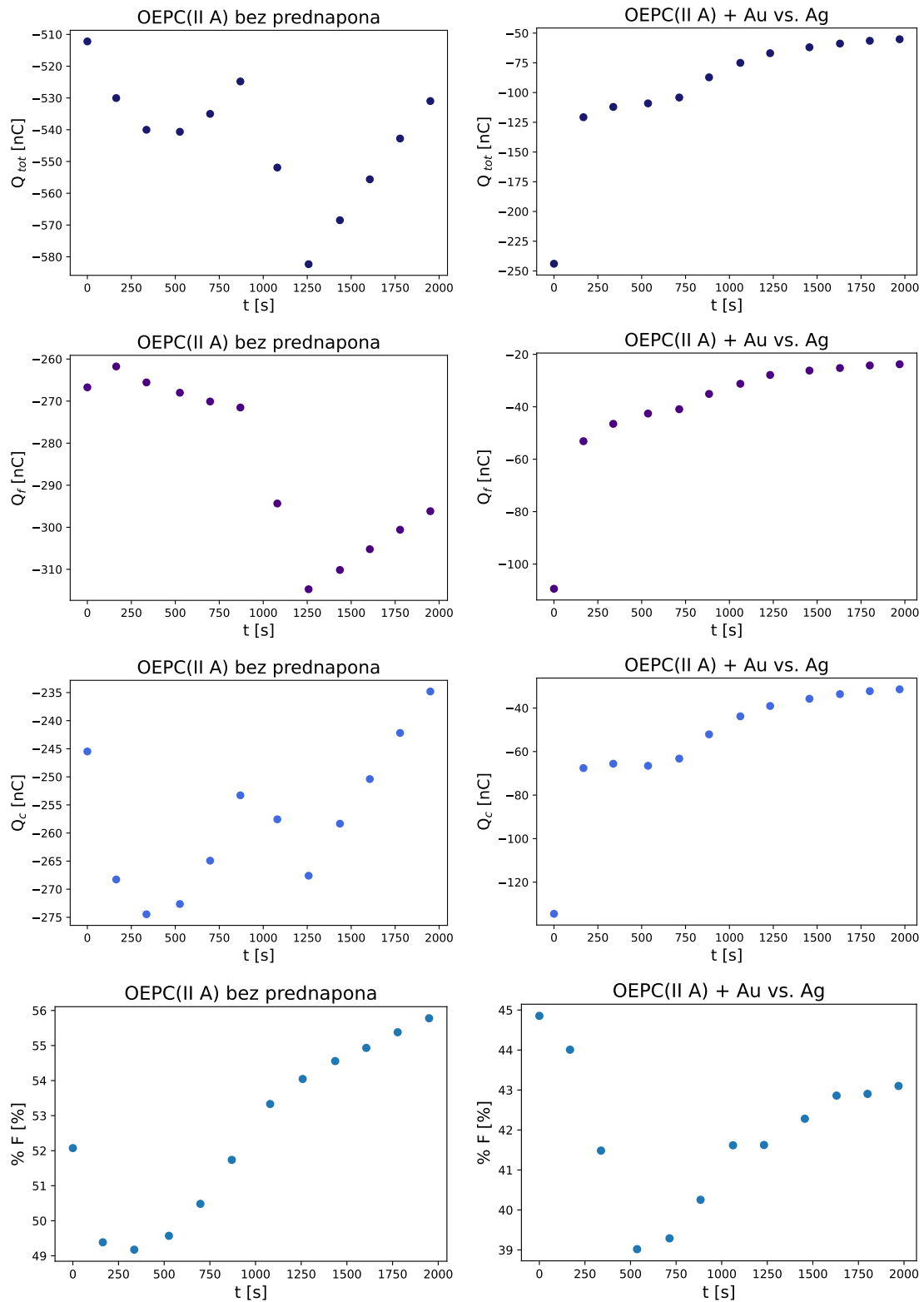
V i 7.5 V s debljinama oksida od (11.37 ± 0.01) nm i (12.85 ± 0.04) nm, međutim, oni nisu izdržali cijelo mjerenje od 30 min. Naime, tijekom mjerenja se naglo promijenila vrijednost prednapona koja se očitovala u promjeni izgleda krivulje fotostruje organskog fotokondenzatora. Pretpostavka je da je tijekom mjerenja stabilnosti došlo do degradacije dijela sloja anodnog oksida na uzorku, čime je elektrolit došao u kontakt s aluminijem koji se nalazi ispod njega, što je uzrokovalo promjenu iznosa prednapona. Iz tog razloga je zaključeno da, iako se galvanski članak od zlata i anodiziranog aluminijskog pokazao kao dobar izvor prednapona za fotokondenzatore, davajući vrijednost napona koja se nalazi u intervalu pri kojem fotokondenzator pokazuje dominantno kapacitivno ponašanje, što smanjuje udio faradejskog naboja, potrebna su daljnja istraživanja optimalne debljine sloja i eventualne pasivizacije anodnog oksida, kako bi se izbjeglo uništavanje oksidnog filma, što dovodi do nestabilnog rada cjelokupnog sustava kojeg čine fotokondenzator i galvanski članak.

Sljedeće mjerenje stabilnosti je bio za fotokondenzator sa Cr/Au stražnjom elektrodom u kombinaciji s Au vs. Ag galvanskim člankom. Dobiveni grafovi naboja te postotka faradejskog naboja u vremenu prikazani su na slici 7.20. Ponovno se može uočiti da galvanski prednapon smanjuje vrijednosti svih naboja u odnosu na slučaj bez prednapona, ali ne u onolikoj mjeri kao kombinacija zlata i anodiziranog aluminijskog. Faradejski i kapacitivni naboji se počinju vrlo sporo smanjivati u vremenu nakon nekoliko minuta, dok udio Q_f u ukupnom naboju nakon prvih nekoliko min ima vrijednost oko 25% koja se ne mijenja do kraja mjerenja. Za usporedbu, %F u mjerenju bez galvanskog članka na istom uzorku fotokondenzatora ima vrijednost oko 48%.

Učinak galvanskog prednapona dobiven parom Au vs. Ag ispitan je i na fotokondenzatoru s ITO stražnjom elektrodom (tip II A) koristeći isti postav i protokol mjerenja kao i kod uzorka fotokondenzatora sa zlatnom stražnjom elektrodom. Rezultati su prikazani na grafovima na slici 7.21. Vrijednosti svih vrsta naboja sporo opadaju s vremenom, kao i kod istog galvanskog članka na drugom tipu fotokondenzatora. Postotak faradejskog naboja je u ovom slučaju nešto, viši, oko 40%-45%. Međutim, %F za uzorak s ITO stražnjom elektrodom bez prednapona je također viši u odnosu na zlatnu elektrodu, od 49% do 56%.



Slika 7.20: Ovisnost ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja te udjela faradejskog naboja u vremenu za fotokondenzator tipa I bez prednapona (lijevo) te fotokondenzator sa galvaniskim prednaponom kojeg daju Au vs. Ag (desno).



Slika 7.21: Ovisnost ukupnog, faradejskog i kapacitivnog naboja te udjela faradejskog naboja u vremenu za fotokondenzator tipa II A bez prednapona (lijevo) te fotokondenzator sa galvaniskim prednaponom kojeg daju Au vs. Ag (desno).

Budući da se faradejski naboj općenito povećava u vremenu kada je mjerenje

stabilnosti napravljeno bez dodatnog prednapona, a iznos napona otvorenog kruga galvanskog članka koji je dan Nernstovom jednačbom (4.11) nelinearno raste u vremenu, što smanjuje generiranje Q_f , moguće je pažljivim kombiniranjem materijala u članku dobiti galvanski prednapon koji održava $\%F$ konstantnim tijekom određenog vremena.

8 Zaključak

U ovom diplomskom radu ispitana je ovisnost rada organskog elektrolitskog fotokondenzatora o prednaponu. Fotokondenzator može djelovati pomoću dva različita mehanizma, kapacitivnog i faradejskog, koji mogu postojati istovremeno. Njihova kontrola moguća je korištenjem prednapona odgovarajućeg iznosa. Da bi se istražile vrijednosti prednapona koje daju dominantno kapacitivno ili dominantno faradejsko ponašanje, uzorak fotokondenzatora je spojen na potenciostat te je izmjerena ovisnost fotostruje u vremenu, koja je generirana tijekom obasjavanja uzorka. Mjerenja su napravljena za dva tipa uzoraka fotokondenzatora te ukupno tri konfiguracije mjernog postava. Na dobivenoj krivulji fotostruje je napravljena prilagodba na jednadžbu čiji se prvi član dobiva aproksimacijom fotokondenzatora s RC strujnim krugom te taj član označava kapacitivno ponašanje, dok je drugi član faradejska struja. Mjerenja pokazuju da se faradejska struja povećava što je prednapon negativniji, a smanjuje za pozitivne vrijednosti prednapona, odnosno jakost faradejske struje je obrnuto proporcionalna vrijednosti prednapona za sve tipove uzorka i mjernih konfiguracija. Uzorak s ITO stražnjom elektrodom u *floating* konfiguraciji daje najmanje vrijednosti faradejske struje za pozitivne prednapone. Mijenjanje jakosti kapacitivne struje i vremenske konstante RC kruga s prednaponom ovisi o tipu fotokondenzatora i konfiguraciji u kojoj je fotostruja izmjerena. Iz dobivenih jakosti struja su izračunate količine ukupno generiranog naboja, naboja dobivenog kapacitivnim mehanizmom (stvaranjem električnog dvostrukog sloja na granici fotokondenzatora i elektrolita) te naboja dobivenog faradejskim reakcijama. Uz to je izračunat i udio faradejskog naboja u ukupnome. Uzorci sa zlatnom stražnjom elektrodom i ITO-om kontaktiranim pozlaćenom iglom pokazuju minimum udjela faradejskog naboja na 150 mV prednapona i tada je taj udio oko 25%. S druge strane, *floating* konfiguracija daje konstantan %F tijekom cijelog raspona prednapona od oko 55%. Vrijednosti generiranih količina naboja značajno ovise o tipu uzorka i konfiguraciji. Na temelju vrijednosti faradejskog naboja je napravljena aproksimacija koncentracije vodikova peroksida koji može nastati faradejskim reakcijama redukcije kisika. U prvoj aproksimaciji, promatrajući najgori mogući slučaj, fotokondenzatoru je potrebno 0.5 sekundi da bi uzrokovao nastanak količine peroksida koja može utjecati na fiziološke procese u podražljivoj stanici. Za najbolji mogući slučaj, u toj aproksi-

maciji se vrijeme povećava na 2.2 minute. Nakon mjerenja napona otvorenog kruga galvanskog članka od različitih kombinacija materijala, određene su kombinacije materijala koje bi mogle biti prikladan izvor prednapona te se izmjerio njihov utjecaj na fotokondenzator. Na temelju vrijednosti udjela faradejskog naboja su odabrana dva tipa galvanskog članka s kojima su napravljena mjerenja stabilnosti fotokondenzatora s galvanskim prednaponom. Kombinacija zlata i anodiziranog aluminijska kao izvora galvanskog prednapona za fotokondenzator pokazuje smanjenje udjela faradejskog naboja tijekom cijelog mjerenja stabilnosti u odnosu na fotokondenzator bez prednapona. Međutim, potrebna su dodatna mjerenja kako bi se odredila optimalna debljina aluminijske oksida na takvim uzorcima za stabilan rad fotokondenzatora. Mjerenja stabilnosti za drugu korištenu kombinaciju materijala za galvanski članak, zlato i srebro, pokazuju relativno stabilnu vrijednost udjela faradejskog naboja, posebice kod fotokondenzatora sa zlatnom stražnjom elektrodom te se može zaključiti da je takav par materijala dobar kandidat za izvor galvanskog prednapona u daljnjim istraživanjima.

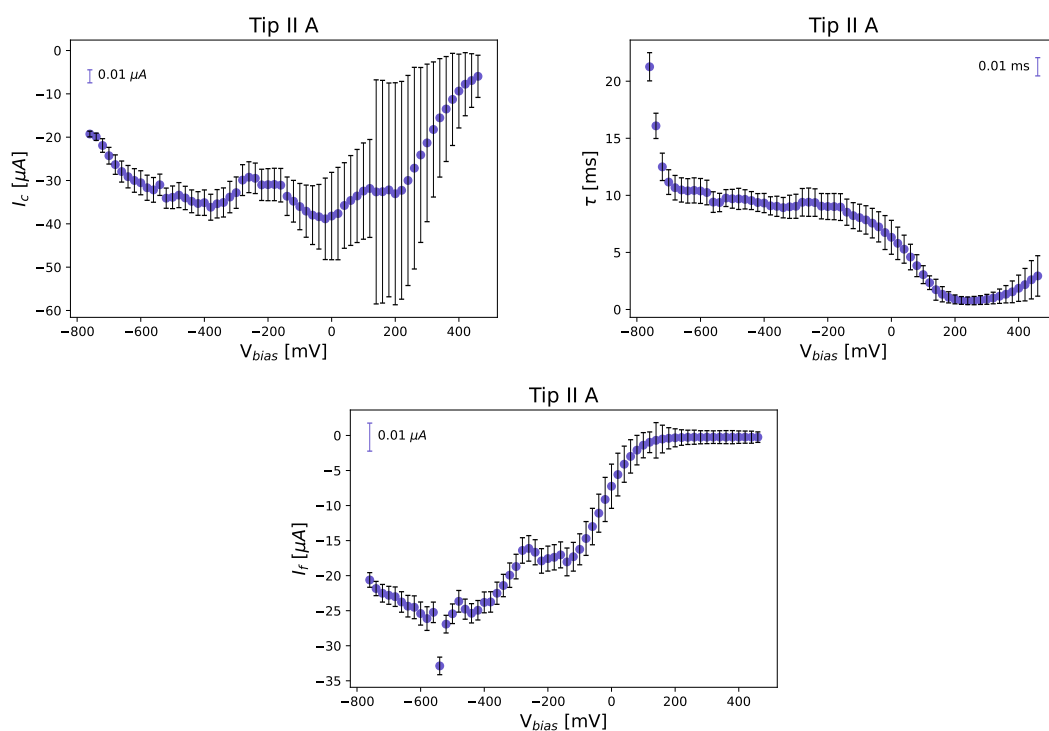
Ovaj diplomski rad polazište je za buduća istraživanja svojstava fotokondenzatora s galvanskim prednaponom te njegovu primjenu u neurostimulaciji. Sljedeći koraci uključuju potragu za novim materijalima koji bi potencijalno bili bolji izvori prednapona te integraciju galvanskog članka u sam fotokondenzator, kako bi se dobio kompaktan i funkcionalan elektronički element. Prije upotrebe takvog elementa potrebno je provesti njegovu optimizaciju kako bi se dobio element sposoban za sigurnu stimulaciju u *in vivo* uvjetima.

Dodaci

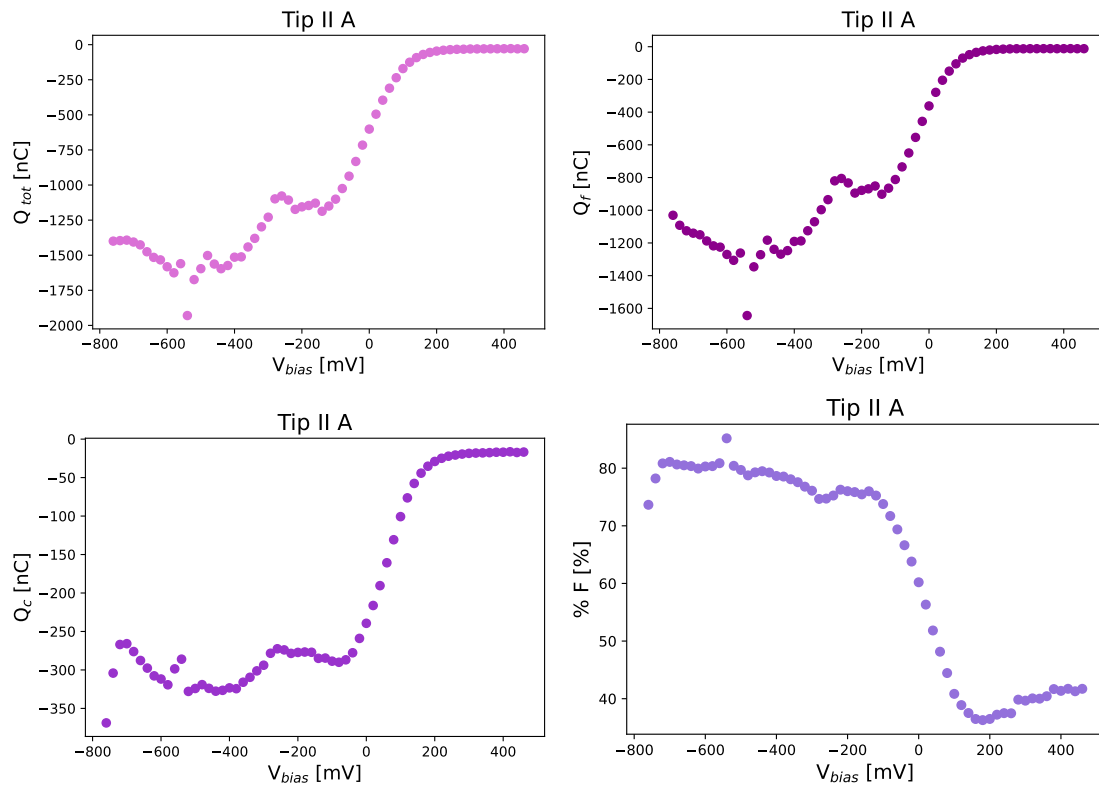
Dodatak A Dodatna mjerenja fotokondenzatora s prednaponom

Uzorak tipa II A, direktni kontakt ITO stražnje elektrode s pozlaćenom iglom:

- točka 2

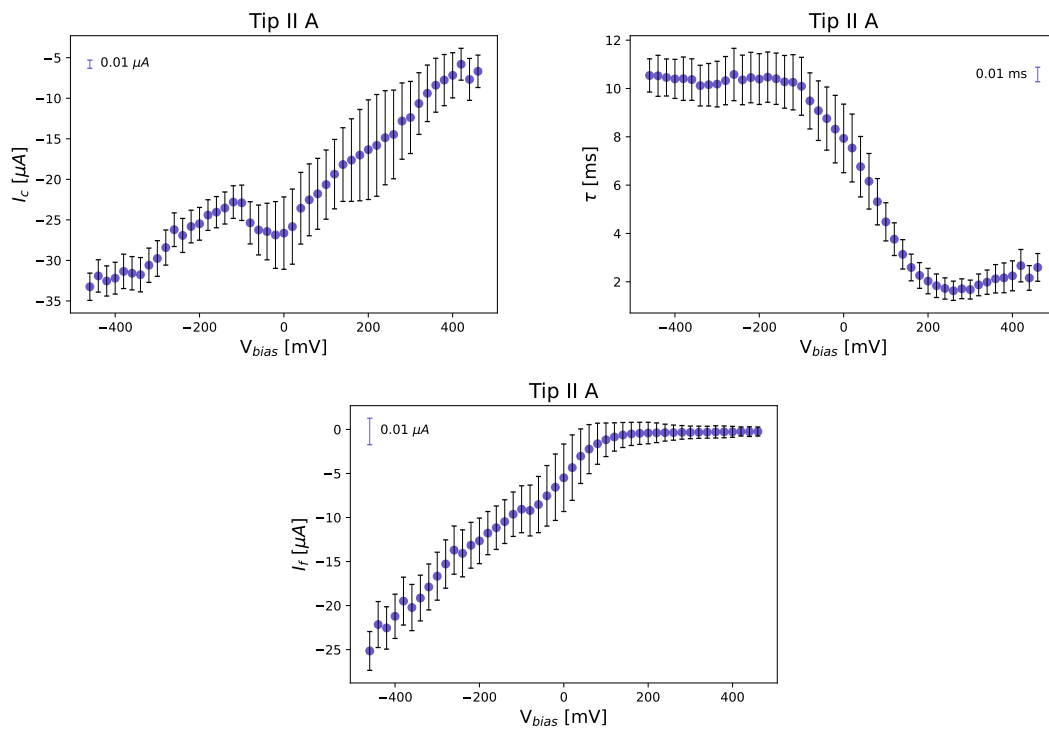


Slika A.1: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u A konfiguraciji elektroda (druga točka na uzorku), zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom. Interval mjerenja: $V_{bias} = [-760, 460]$ mV.

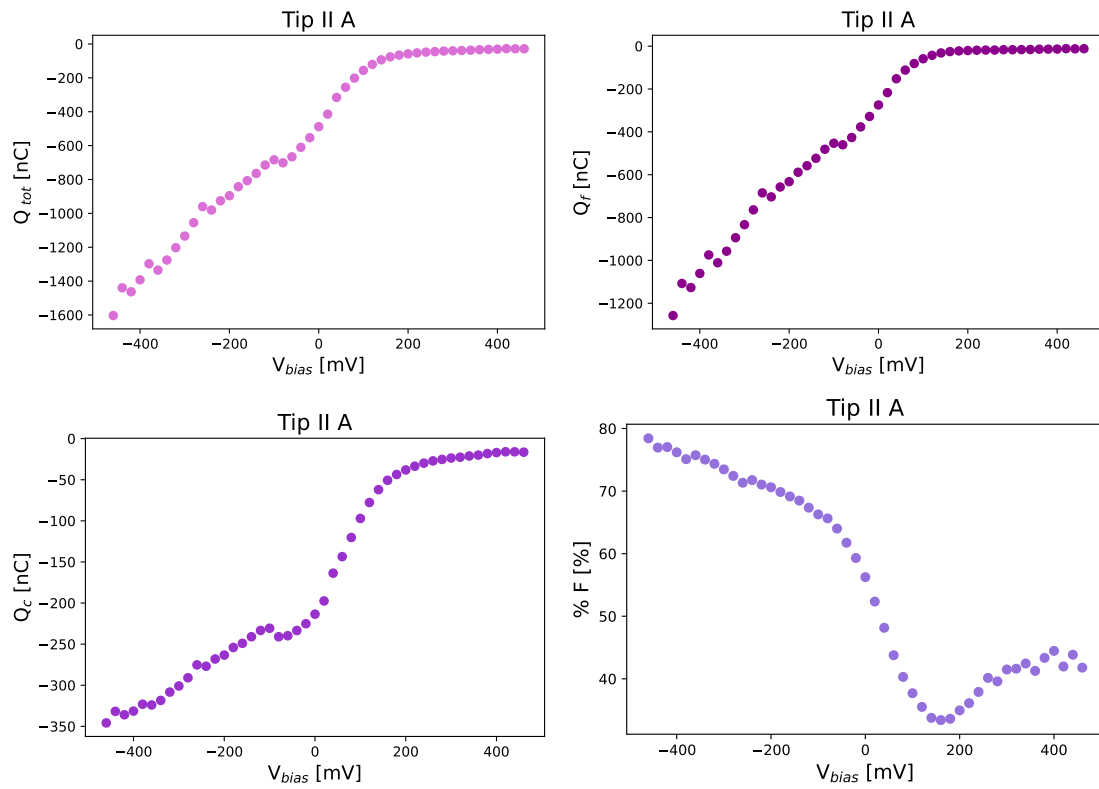


Slika A.2: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom koja je u direktnom kontaktu s pozlaćenom iglom (druga točka na uzorku).

- točka 3



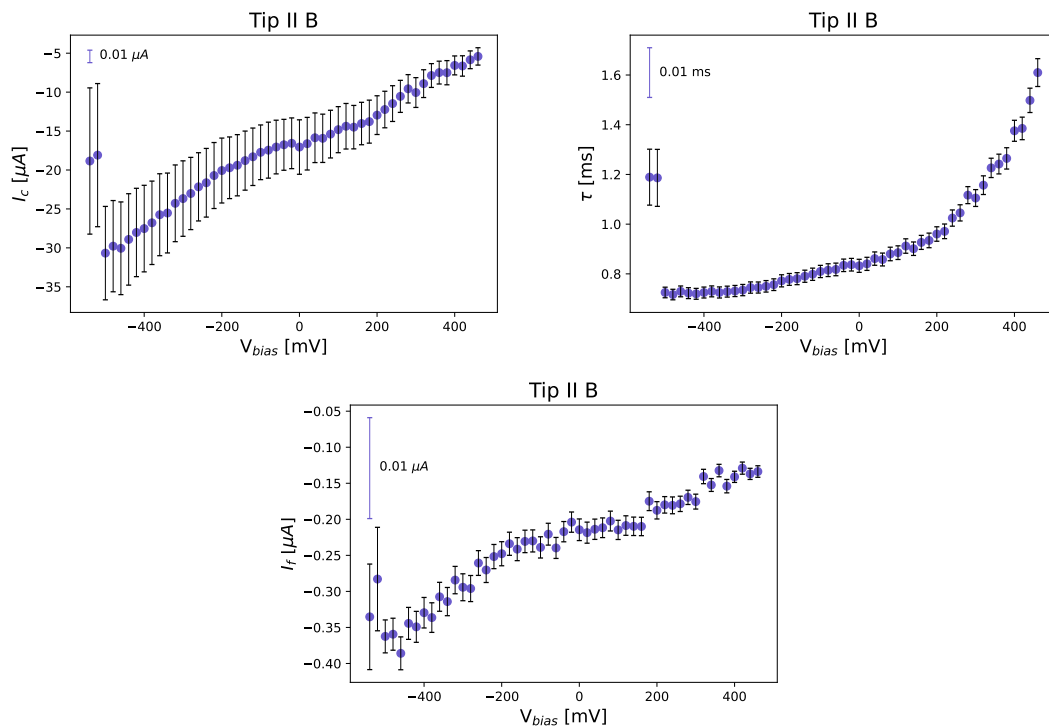
Slika A.3: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u A konfiguraciji elektroda (treća točka na uzorku), zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom. Interval mjerenja: $V_{bias} = [-460, 460] mV$.



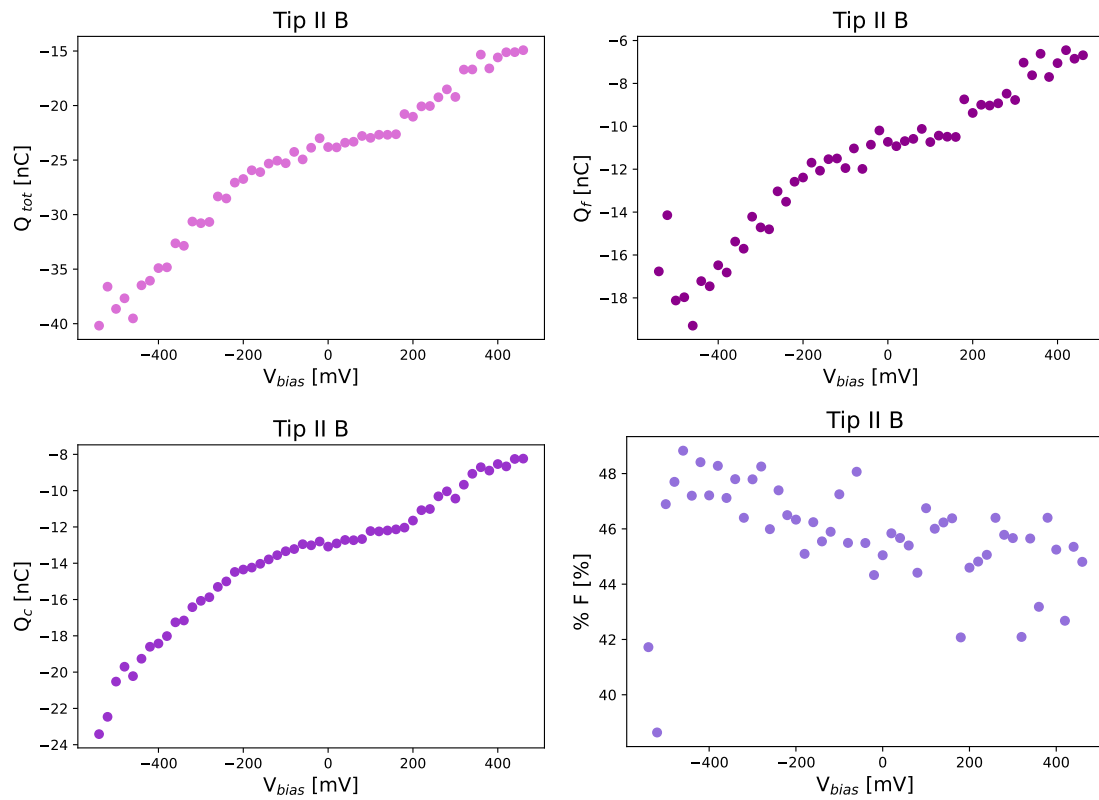
Slika A.4: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom koja je u direktnom kontaktu s pozlaćenom iglom (treća točka na uzorku).

Uzorak tipa II B, *floating* konfiguracija ITO stražnje elektrode:

- točka 2



Slika A.5: Ovisnost I_c , τ te I_f o prednaponu V_{bias} za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u *floating* konfiguraciji (druga točka na uzorku), zajedno s označenim intervalima pouzdanosti prilagodbe unutar točaka i njihovom referentnom duljinom. Interval mjerenja: $V_{bias} = [-540, 460]$ mV.



Slika A.6: Ovisnost Q_{tot} , Q_f , Q_c te $\%F$ o V_{bias} za za fotokondenzator s ITO stražnjom elektrodom, u *floating* konfiguraciji (druga točka na uzorku).

Bibliography

- [1] Willner, I.; Katz E. Bioelectronics: From Theory to Applications. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [2] Bear, M. F.; Connors B. W.; Paradiso, M. A. Neuroscience: Exploring the Brain. 4th ed. Lippincott Williams and Wilkins, 2015.
- [3] dendro-, Hrvatski jezični portal, https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search_by_id&id=f1hkXRE%3D&keyword=dendro, 21.6.2023.
- [4] živci, Hrvatska enciklopedija, <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=67762>, 21.6.2023.
- [5] Jakešová, M. Wireless Bioelectronic Devices Driven by Deep Red Light. Linköping University Electronic Press, 2021.
- [6] Rand, D., et al. Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors. // Advanced Materials. Vol. 30, 25(2018), str. 1707292, doi:10.1002/adma.201707292.
- [7] Silverå Ejneby, M., et al. Extracellular Photovoltage Clamp Using Conducting Polymer-modified Organic Photocapacitors. // Advanced Materials Technologies. Vol. 5, 3(2020), str. 1900860, doi:10.1002/admt.201900860.
- [8] Jakešová, M., et al. Optoelectronic Control of Single Cells Using Organic Photocapacitors. // Science Advances. Vol. 5, 4(2019), doi:10.1126/sciadv.aav5265.
- [9] Transfekcija – definicija, vrste, princip, primjena, (2.2.2023.), Mikrobiološka bilješka, <https://microbiologynote.com/hr/definicija-transfekcije-tipovi-na%C4%8Del-a-primjene/>, 8.8.2023.
- [10] Krames, E. S.; Peckham, P. H.; Rezai, A. R. Neuromodulation. Academic Press, 2009.
- [11] Köhler, A.; Bässler, H. Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction. Wiley-VCH Verlag, 2015.
- [12] Marrocchi, A. Sustainable Strategies in Organic Electronics. Woodhead Publishing, 2022.

- [13] Riede, M., et al. Organic Semiconductors. // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2018.
- [14] Kasap, S.; Capper, P. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. 2nd ed. Springer International Publishing, 2017.
- [15] Wandelt, K. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Elsevier, 2018.
- [16] Trivinho-Strixino, F.; Santos, J. S.; Souza Sikora, M. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. // Nanostructures / edited by Da Róz et al. Elsevier, 2017. Str. 53–103.
- [17] Ahmad, Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [18] Vincent, C. A.; Scrosati, B. Modern Batteries. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [19] Garche, J.; Dyer, C. K. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Academic Press, 2009.
- [20] Grantham, M. Concrete Repairs. // Advanced Concrete Technology / edited by Newman and Choo. Elsevier, 2003. Str. 3–20.
- [21] specifična adsorpcija, Struna, <http://struna.ihjj.hr/naziv/specificna-adsorpcija/5741/>, 4.8.2023.
- [22] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2nd ed. Wiley, 2000.
- [23] Bagotsky, V. S. Fundamentals of Electrochemistry. 2nd ed. Wiley-Interscience, 2005.
- [24] ELEKTROEROZIJSKA OBRADA - ELEKTROKEMIJA, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/elektrokemija.pdf>, 9.8.2023.
- [25] Biomedical Implant Devices Fabricated from Low Young's Modulus Titanium Alloys Demonstrating High Mechanical Biocompatibility, Merck, <https://www.>

sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/
materials-science-and-engineering/tissue-engineering/
biomedical-implant-devices, 10.9.2023.

- [26] Hopcroft, M. A.; Nix, W. D.; Kenny, T. W. What is the Young's Modulus of Silicon? // *Journal of Microelectromechanical Systems*. Vol. 19, 2(2010), str. 229–238, <https://doi.org/10.1109/jmems.2009.2039697>.
- [27] Akhtar, R., et al. Characterizing the Elastic Properties of Tissues. // *Materials Today*. Vol. 14, 3(2011), str. 96–105, doi:10.1016/s1369-7021(11)70059-1.
- [28] Eliasson, B. J. Metal-Insulator-Metal Diodes For Solar Energy Conversion. Doktorski rad. University of Colorado, 2001.
- [29] Choi, J. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications. Doktorski rad. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2003.
- [30] Chu, P. K.; Wu, G. S. Surface Design of Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Applications. // *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications* / edited by Sankara Narayanan, Park and Lee. Elsevier, 2015. Str. 89–119.
- [31] Song, G.; Shi, Z. Anodization and Corrosion of Magnesium (Mg) Alloys. // *Corrosion of Magnesium Alloys* / edited by Song. Elsevier, 2011. Str. 565–614.
- [32] Yao, C.; Lu, J.; Webster, T. J. Titanium and Cobalt–Chromium Alloys for Hips and Knees. // *Biomaterials for Artificial Organs* / edited by Lysaght and Webster. Elsevier, 2011. Str. 34–55.
- [33] Souza, J. C. M., et al. Nanostructured Surfaces of Cranio-Maxillofacial and Dental Implants. // *Nanostructured Biomaterials for Cranio-Maxillofacial and Oral Applications* / edited by Souza et al. Elsevier, 2018. Str. 13–40.
- [34] Li, Z.; Aik Khor, K. Preparation and Properties of Coatings and Thin Films on Metal Implants. // *Encyclopedia of Biomedical Engineering* / edited by Narayanan. Elsevier, 2019. Str. 203–212.

- [35] Mardare, A. I., et al. Ultra-Thin Anodic Alumina Capacitor Films for Plastic Electronics. // *Physica Status Solidi (a)*. Vol. 209, 5(2012), str. 813–818, doi:10.1002/pssa.201100785.
- [36] Masuda, H.; Yanagishita, T.; Kondo, T. Fabrication of Anodic Porous Alumina. // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* / edited by Wandelt. Elsevier, 2018. Str. 226–235.
- [37] Sunija, A. J. Biomaterials and Biotechnological Schemes Utilizing TiO₂ Nanotube Arrays—A Review. // *Fundamental Biomaterials: Metals* / edited by Balakrishnan, Sreekala and Thomas. Elsevier, 2018. Str. 175–195.
- [38] Dhawan, A. P.; D'Alessandro, B.; Fu, X. Optical Imaging Modalities for Biomedical Applications. // *IEEE Reviews in Biomedical Engineering*. Vol. 3, (2010), str. 69–92, doi:10.1109/rbme.2010.2081975.
- [39] Paltrinieri, T., et al. Understanding Photocapacitive and Photofaradaic Processes in Organic Semiconductor Photoelectrodes for Optobioelectronics. // *Advanced Functional Materials*. Vol. 31, 16(2021), str. 2010116, doi:10.1002/adfm.202010116.
- [40] Derek, V., et al. Untangling Photofaradaic and Photocapacitive Effects in Organic Optoelectronic Stimulation Devices. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. Vol. 8, (2020), doi:10.3389/fbioe.2020.00284.
- [41] Bićanić, A. M. Tanki slojevi aluminijeva anodnog oksida za primjenu u diodama s učinkom kvantnog tuneliranja. Seminarski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2023.
- [42] Koskinen, J. Cathodic-Arc and Thermal-Evaporation Deposition. // *Comprehensive Materials Processing* / edited by Hashmi et al. Elsevier, 2014. Str. 3–55.
- [43] Bashir, A., et al. Interfaces and Surfaces. // *Chemistry of Nanomaterials* / edited by Awan, Bashir and Tehseen. Elsevier, 2020. Str. 51–87.
- [44] Sree Harsha, K. S. Principles of Vapor Deposition of Thin Films. Elsevier Science, 2005.

- [45] Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Wiley-Blackwell, 2007.
- [46] Ostroverkhova, O. Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices: Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2013.
- [47] Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques, Ossila, <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>, 10.9.2023.
- [48] raslojavanje, Struna, <http://struna.ihjj.hr/naziv/raslojavanje/6322/>, 14.8.2023.
- [49] Johannsmann, D. The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling. Springer International Publishing, 2014.
- [50] Carrara, S.; Iniewski, K. Handbook of Bioelectronics: Directly Interfacing Electronics and Biological Systems. Cambridge University Press, 2015.
- [51] Katz, E. Implantable Bioelectronics. Wiley-VCH Verlag, 2014.
- [52] Rauhala, O. J., et al. Chitosan-based, Biocompatible, Solution Processable Films for in Vivo Localization of Neural Interface Devices. // Advanced Materials Technologies. Vol. 5, 3(2020), str. 1900663, doi:10.1002/admt.201900663.
- [53] Cyclops LED Driver, open ephys, <https://open-ephys.org/cyclops>, 16.8.2023.
- [54] Tao, D.; Jiang, L.; Jin, M. A Method of Preparation of Ag/AgCl Chloride Selective Electrode. // Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition). Vol. 33, 4(2018), str. 767–771, doi:10.1007/s11595-018-1890-0.
- [55] Ehlich, J., et al. Direct Measurement of Oxygen Reduction Reactions at Neurostimulation Electrodes. // Journal of Neural Engineering. Vol. 19, 3(2022), str. 036045, doi:10.1088/1741-2552/ac77c0.
- [56] hipoksija, Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=25676>, 28.8.2023.

- [57] Custom Dulbecco's Phosphate-Buffered Saline (DPBS), BIOLOGOS, <https://www.biologos.com/products/dulbeccos-phosphate-buffered-saline/>, 16.8.2023.
- [58] DPBS — Dulbecco's Phosphate Buffered Saline, Biowest, <https://biowest.net/salt-solutions/dpbs-dulbeccos-phosphate-buffered-saline/>, 16.8.2023.
- [59] in vitro, Hrvatska enciklopedija, <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=27724>, 16.8.2023.
- [60] Purcell, E. M.; Morin, D. J. Electricity and Magnetism. 3rd ed. Cambridge University Press, 2013.
- [61] numpy.trapz, NumPy v1.25 Manual, <https://numpy.org/doc/stable/reference/generated/numpy.trapz.html>, 17.8.2023.
- [62] Carraher Jr., C. E. Introduction to Polymer Chemistry. 4th ed. CRC Press, 2017.