

# Transport naboja u organskim elektrolitskim fotokondenzatorima

---

Vulić, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:098228>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-31**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Katarina Vulić

TRANSPORT NABOJA U ORGANSKIM  
ELEKTROLITSKIM FOTOKONDENZATORIMA

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Katarina Vulić**

Diplomski rad

**Transport naboja u organskim  
elektrolitskim fotokondenzatorima**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Vedran Đerek

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2020.



## Sažetak

Izrada elektroničkih elemenata i njihova implementacija u biološko tkivo u svrhu stimulacije živčanih stanica jedan je od aktualnih izazova biotehnologije i bioelektronike. Optimizacija ovog procesa podrazumijeva postojanje bežičnih, netoksičnih, stabilnih i biološki kompatibilnih elemenata s lokaliziranim djelovanjem. Organski elektrolitski fotokondenzator novi je elektronički element koji zadovoljava sve navedene zahtjeve. Prije implementacije ove vrste elemenata u biološko tkivo i eventualne komercijalne primjene, potrebno je ispitati njegove karakteristike u smislu načina transporta naboja i međudjelovanja s okolinom. Tri su moguće interakcije na granici fotokondenzatora i biološkog tkiva: kapacitivna, faradajska te mješovita, kapacitivna i faradajska. Faradajski prijenos naboja očituje se u postojanju elektrokemijskih reakcija na sučelju tkiva i fotokondenzatora. On je u pravilu nepoželjan jer u organizam potencijalno unosi neželjene spojeve ili pak može uzrokovati oštećenja komponenata fotokondenzatora. Kapacitivni prijenos naboja siguran je i za tkivo i za elektroničke elemente, no ograničen je kapacitetom sustava.

U ovom radu analizirat ćemo strujne karakteristike fotokondenzatora izrađenih u našem laboratoriju. Aktivni dio fotokondenzatora sastoji se od dva termalno evaporirana sloja organskih poluvodičkih pigmenata: bezmetalnog ftalocijanina ( $H_2Pc$  - p sloj) i derivata perilenskog diimida (PTCDI - n sloj). Pigmenti su evaporirani na vodljivu podlogu od kositrom dopiranog indijeva oksida (ITO). Aktivni dio obasjavat ćemo svjetlosnim pulsevima i pokušati raščlaniti generiranu struju u sustavu na prethodno navedene komponente. Izradit ćemo fotokapacitivni sustav uronjen u elektrolit s protuelektrodama od različitih materijala te međusobno usporediti dobivene rezultate. Promotrit ćemo i kako duljina svjetlosnog pulsa utječe na struju u sustavu. U svrhu kvalitativnog i kvantitativnog opisa kapacitivnih i faradajskih procesa analizirat ćemo dinamiku električnog transporta. Navest ćemo koje su elektrokemijske reakcije redukcije i oksidacije na sučelju elektrolita s komponentama fotokondenzatora potencijalno odgovorne za faradajske procese. Vodeći se rezultatima mjerenja, predložit ćemo i model ekvivalentnog strujnog kruga te povući analogiju fizike fotokondenzatora s fotodiodama i solarnim ćelijama.

Ključne riječi: organski poluvodiči, fotokondenzator, faradajski procesi, kapacitivni procesi, ekvivaletni krug

# Charge Transport in Organic Electrolytic Photocapacitors

## Abstract

Constructing electronic elements and embedding them into biological tissue for neuronal stimulation represents one of the crucial current challenges in biotechnology and bioelectronics. The optimisation of this process implies the availability of wireless, non-toxic, stable, and biocompatible elements with localised impact. Organic electrolytic photocapacitor is a new electronic element which satisfies these requirements. Before embedding it into biological tissue and its potential commercial deployment, it is necessary to investigate its properties related to electronic transport, and its interaction with biological tissue. There are three possible interactions at the photocapacitor-tissue interface: faradaic, capacitive and mixed, both faradaic and capacitive. Faradaic charge transport considers electrochemical reactions at the photocapacitor-tissue interface. This charge transport type may insert undesirable chemical compounds into a living organism, or damage the electronic components of the photocapacitor. Capacitive charge transfer is safe both for the biological tissue and for the electronic components, but it is limited by the system capacitance.

In this thesis we analyse current characteristics of the photocapacitors fabricated in our laboratory. Their active part consists of two thermally evaporated organic semiconducting pigments: metal-free phthalocyanine ( $H_2Pc$  - p layer), and perylene diimide derivative (PTCDI - n layer). The pigments are evaporated on the conductive tin-doped indium oxide (ITO) surface. The active part is exposed to light pulses and we aim to profile the generated current based on its faradic or capacitive origin. We fabricate a photocapacitive system immersed into the electrolyte with counter electrodes made of different materials, and then compare and analyse the obtained results. We also analyse how the light pulse length impacts the properties of the current. In order to qualitatively and quantitatively describe faradaic and capacitive processes, we analyse the dynamics of electronic transport. We also provide an insight into oxidation and reduction reactions that occur at the electrolyte interface. Following the measurement results, we propose an equivalent circuit model, and also introduce an analogy between the studied photocapacitors and photodiodes and solar cells.

Keywords: organic semiconductors, photocapacitor, faradaic processes, capacitive processes, equivalent circuit



# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
1.1	Biološki signali i živčane stanice . . . . .	1
1.2	Električna stimulacija živčanih stanica . . . . .	3
1.3	Optička stimulacija . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Organski poluvodiči</b>	<b>6</b>
2.1	Konjugirani sustavi . . . . .	6
2.2	Organski poluvodiči vezani vodikovom vezom . . . . .	9
2.3	Modeli transporta naboja u organskim poluvodičima . . . . .	9
2.4	Nositelji naboja i dopiranje . . . . .	11
2.5	P-n spoj organskih poluvodiča . . . . .	12
2.6	Organski pigmenti kao molekulski poluvodiči . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Organski elektrolitski fotokondenzator</b>	<b>15</b>
3.1	Grada OEPC-a . . . . .	16
3.2	Elektroliti. Sučelje elektroda i elektrolita . . . . .	17
3.3	Faradajski i kapacitivni procesi u OEPC-u . . . . .	18
3.4	Trenutne i potencijalne primjene OEPC-a i sličnih elektroničkih elemenata	21
<b>4</b>	<b>Eksperimentalni postav s OEPC-om</b>	<b>22</b>
4.1	Priprema protuelektroda . . . . .	23
4.1.1	Ag/AgCl protuelektroda . . . . .	24
4.1.2	Au protuelektroda . . . . .	24
4.1.3	Rh protuelektroda . . . . .	25
4.1.4	Pd protuelektroda . . . . .	25
4.1.5	Zn protuelektroda . . . . .	26
4.1.6	Debljina disociranog sloja . . . . .	26
4.2	Evaporacija uzoraka . . . . .	28
4.3	Testiranje protuelektroda . . . . .	29
4.4	Prikupljanje i analiza podataka . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Kapacitivne i faradajske struje</b>	<b>32</b>
5.1	Struja u vremenu i kumulativni integrali . . . . .	32

5.2	Dinamika električnog transporta u fotokondenzatoru . . . . .	37
5.3	Usporedba dinamike električnog transporta fotokondenzatora s različitim protuelektrodama . . . . .	39
5.4	Kemijsko-fizikalne karakteristike protuelektroda. Redoks-reakcije na elektrodama. . . . .	43
5.5	Transport naboja tijekom nabijanja fotokondenzatora . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Ekvivalentni strujni krug sustava s OEPC-om</b>	<b>46</b>
6.1	Sustav s kondenzatorom i fotodiodom . . . . .	46
6.2	Sučelje p-n dvosloja i elektrolita. Pojava paralelnih kapacitivnih sustava	49
6.3	Ekvivalentni krug OEPC-a s različitim protuelektrodama . . . . .	51
<b>7</b>	<b>Zaključak</b>	<b>55</b>
	<b>Dodaci</b>	<b>58</b>
<b>A</b>	<b>Parametri funkcije prilagodbe</b>	<b>58</b>
	<b>Literatura</b>	<b>59</b>

# 1 Uvod

Organska bioelektronika interdisciplinarno je znanstveno područje koje se u posljednjih desetak godina iznimno brzo razvija i privlači mnogo pažnje u svijetu znanosti. Ona podrazumijeva elektroničke elemente izrađene od organskih materijala. Ovi elementi pokazuju mješovitu elektronsku i ionsku vodljivost, što ih čini pogodnima za rad u elektrolitskim otopinama koje su sastavni dio većine bioloških sustava. Također ih karakterizira vrlo visoka osjetljivost i stabilna aktivnost pri niskim naponima. Njihova svojstva mogu se kemijskim dizajnom prilagoditi s obzirom na interakciju s biološkom tvari. Postoje dva načina na koje se ova interakcija ostvaruje. Naime, u jednoj konfiguraciji biološki događaj mijenja određene komponente sučeljenih elektroničkih elemenata u svrhu omogućavanja bilježenja bioreakcija. Bilježenje bioreakcija vrši se praćenjem ponašanja elektroničkih jedinica poput očitavanja napona, impedancije, transporta naboja, površinskog otpora elektroda ili pak rezonantnih frekvencija piezoelektričnih kristala [1]. Druga konfiguracija bioelektroničkih sustava podrazumijeva uporabu elektroničkih jedinica za aktivaciju biomaterijala, odnosno stimulaciju biološkog tkiva radi izvršenja određene funkcije. Izradom i optimizacijom takvih elemenata te načinima transporta naboja u takvim sustavima baviti ćemo se u ovom radu.

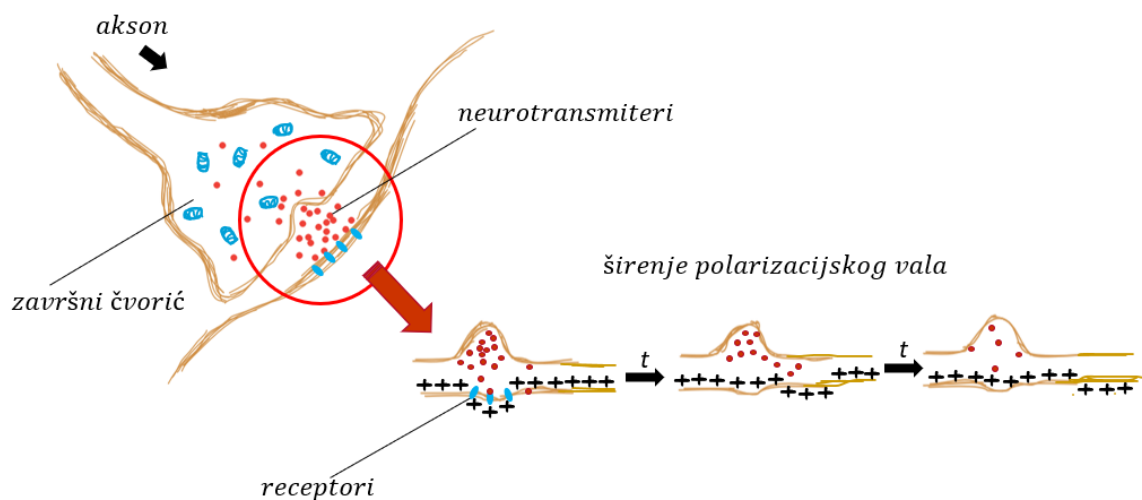
Prije implementiranja spomenutih elektroničkih komponenata u živo tkivo, potrebno je pronaći optimalne materijale kao sastavnice elektroničkih uređaja koji prihvatljivo funkcioniraju u vrlo specifičnim uvjetima, odnosno u "mokroj okolini". Također, materijale je potrebno optimizirati u smislu minimizacije njihove invazivnosti na živo tkivo, odnosno smanjiti neželjene utjecaje uz istovremeno postizanje željenog učinka u što većoj mjeri. Konačno, takve uređaje potrebno je i testirati, prvo *in vitro*, pritom nastojeći uspostaviti uvjete slične onima u živom organizmu te se konačno zaista okušati u njihovoj primjeni u živućem tkivu.

## 1.1 *Biološki signali i živčane stanice*

Živčani sustav mreža je specijaliziranih stanica koje primaju, procesiraju te zatim transmitiraju signale u tijelu. Specijalizirane stanice, neuroni sastoje se od tijela stanice, dendrita koji prima električni signal te od aksona koji ga transmitira. Važno je napomenuti kako se sav električni transport u biološkim sustavima ne prenosi

elektronima već ionima. U staničnoj membrani nalaze se selektivne ionske pumpe građene od proteina koje pumpaju pozitivne ione kalija  $K^+$  u stanicu, a ione natrija  $Na^+$  izvan stanice na taj način stvaraju gradijent naboja koji se naziva potencijal mirovanja membrane [2]. Uz ionske pumpe, u membrani postoji i posebna vrsta ionskih kanala osjetljivih na membranski potencijal (engl. *voltage-gated channels*).

Neuron prima signal drugog neurona pomoću bioloških struktura koje se nazivaju sinapse. Tada signalna stanica otpušta neurotransmitere, endogene kemijske spojeve koji imaju ulogu signalnih molekula. Neurotransmiteri difundiraju kroz 20 nm širok sinaptički rascjep u stanicu koja prima signal pomoću neurotransmiterskih receptora. Preneseni neurotransmiteri i receptori funkcioniraju poput ključa i brave. Kada u bravu upadne pravi ključ, receptori se aktiviraju i omogućuju daljnje transmitiranje električnog signala. U ovom slučaju funkcija neurotransmitera je ekscitatorska. Oni otvaraju ionske kanale u staničnoj membrani neurona primatelja signala te se stvara tok iona kroz membranu putem prethodno spomenute dvije vrste kanala. Uzdužnim tokom iona kroz membranu ostvaruje se lateralan prijenos električnog signala, što je prikazano na Slici 1.1. Ako je ovaj depolarizacijski efekt dovoljno jak, odnosno



Slika 1.1: Pojednostavljeni prikaz sinapse i stvaranja živčanog impulsa pomoću neurotransmitera signalne i receptora primateljske stanice te potom širenja polarizacijskog vala.

iznad određenog, dobro definiranog praga, živčana stanica aktivira se i stvara se akcijski potencijal. U početnom trenutku, potencijal raste kako se otvaraju kanali koji omogućavaju tok iona  $Na^+$  u stanicu, no nakon toga slijedi otvaranje kanala kojima ioni  $K^+$  izlaze iz stanice pa se sustav repolarizira dok se ne uspostavi ravnotežni

potencijal mirovanja [2]. Dakle, događa se širenje vala depolarizacije membrane pa ovo predstavlja sustav oscilatornog gibanja u kojem se izvor povratne sile koja teži sustav vratiti u ravnotežu nalazi u ionskim kanalima osjetljivima na promjenu električnog potencijala. Akcijski potencijal putuje neuronom dok ne stigne u terminale aksona. Ovdje uzrokuje unos iona  $\text{Ca}^{2+}$  u stanicu. Porast koncentracije ovih iona uzrokuje sjedinjavanje sinaptičkih vezikula koje sadrže neurotransmitere sa staničnom membranom i time se signal prenosi na sljedeću stanicu. U zaključku, signal se duž neurona prenosi čisto fizikalno, induciranjem razlike potencijala uslijed promjene koncentracije iona dok je transdukcija signala između dvaju neurona u suštini kemijski proces.

## ***1.2 Električna stimulacija živčanih stanica***

Velik dio aktivnosti u polju bioelektronike leži u električnom sučeljavanju živčanih stanica i mreža, odnosno sustava s ionskim transportom sa sustavom koji ima elektronski transport. Naime, pobuđenje ionske provodnosti u neuronima može biti popraćeno javljanjem elektronske provodnosti poluvodičkih sustava. Lokalizirani transport iona kroz staničnu membranu uzrokuje lokalnu promjenu potencijala koju osjeća elektronički element u kontaktu sa stanicom što utječe na njegova transportna svojstva. Na ovaj način otvara se mogućnost generiranja nove napredne vrste tehnologije, neuronsko-poluvodičkih hibridnih sustava koji bi primjenu mogli naći primjerice u dinamičkoj memoriji i aktivnom učenju [1]. Nedavni napredak u područjima nano(bio)tehnologije, svojim "smanjenim" dimenzijama zapravo dodaje novu dimenziju polju bioelektronike. Metali i poluvodičke nanočestice, nanožice i nanocijevi samo su neki od nanoobjekata s još nepotpuno istraženim i iskorištenim elektroničkim svojstvima. Integracija ovakvih struktura s biomolekulama dovodi do funkcionalnih sistema poput minijaturnog biosenzora i ostalih mehaničkih i elektroničkih uređaja. Dodamo li tome mogućnost izrade elektroničkih elemenata od materijala organskog postanka koji omogućavaju veću biokompatibilnost i trajnost uređaja, na tragu smo stvaranja idealnih uređaja za neurostimulaciju.

### 1.3 Optička stimulacija

Dodatni zahtjev za stvaranjem praktičnog bielelektroničkog sustava bežičan je rad njegovih komponenata. Jedan od takvih alternativnih pristupa jest optička stimulacija. Ideja ovakvog sustava umjetno je pojačavanje prirodne osjetljivosti biološkog tkiva na svjetlost u svrhu povrata izgubljenih funkcija (npr. vida), ispitivanja pojedinih stanica u sustavu stanica-mreža neurona te također postizanja svjetlosne kontrole fizioloških funkcija poput trzaja mišića [3].

Dugi niz godina za ovu svrhu istraživala se uporaba infracrvenog (IR) zračenja koje se pokazalo korisnim pri demonstriranju efekata induciranim promjenom temperature. Međutim, IR zračenje pokazalo se neefikasnim u smislu razvijanja na njemu bazirane tehnologije zbog slabe mogućnosti lokaliziranja zračenja i potrebe za visokim intenzitetom zračenja koje izravnom apsorpcijom uništava organele stanica [3].

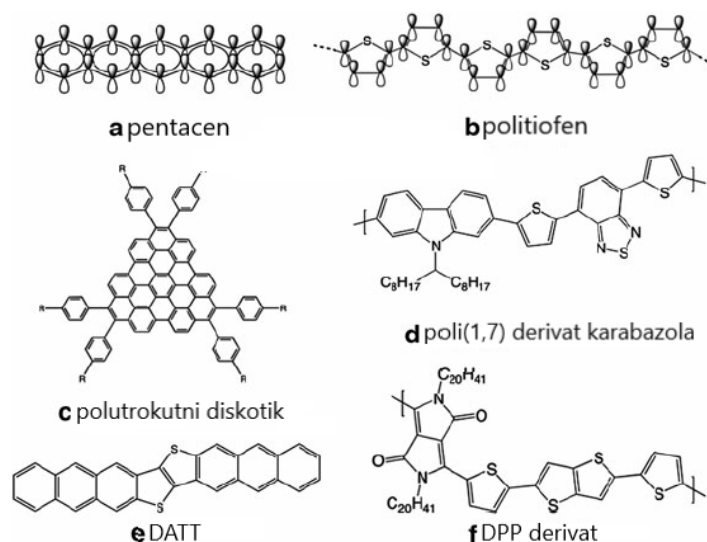
U današnje vrijeme vrlo popularna metoda fotoosjetljive elektrostimulacije stanica jest optogenetika [4]. Ona se temelji na genetičkom inženjerstvu te se primarno koristi za ispitivanje funkcije živčanih stanica jer je njome moguća selektivna ekscitacija ili inhibicija aktivnosti neurona bez utjecaja na okolne neurone. Ova metoda podrazumijeva izmjenu genoma ispitivanog organizma u svrhu ugrađivanja gena za određeni opsin. Opsin je pak posebna vrsta proteina koji specifično reagiraju na svjetlost određene valne duljine. Naime, kad svjetlost obasja neuron u kojem je prisutan prikladan opsin, potiče se aktivnost natrijevih i kalijevih kanala, odnosno aktivira se val (de)polarizacije. Dosada je ova metoda uvelike doprinijela istraživanju moždanih funkcija i veze između aktivnosti pojedinih neurona i ponašanja koje oni kontroliraju. Optogenetika je izvrstan izbor u istraživanjima koja se provode na živim životinjama i životinjama u pokretu, međutim dosada nije našla direktnu primjenu u aspektima humane medicine i ispitivanja ljudskog mozga, a vrlo je vjerojatno da se taj iskorak neće ni dogoditi. Naime, genetska modifikacija kao i neophodna ugradnja izvora svjetla u lubanju ispitivanog organizma ne predstavljaju najspretnije rješenje u pogledu čovjekova života i zdravlja.

Alternativni pristup obuhvaća svjetlosne pokretače drukčijeg oblika i kompozicije koji bez genetske manipulacije, na manje invazivan i netoksičan način postižu željene efekte. Pokazano je kako je efikasnu fotoinduciranu transdukciju električnog signala moguće postići sa svjetlošću u području vidljivog spektra valne duljine 600-700 nm [5]. Različiti su materijali koji se koriste za ovakvu vrstu svjetlosne stimulacije.

Metali, anorganski i organski poluvodiči ili pak jednostavni molekularni kromofori (dio molekule odgovoran za apsorpciju svjetla) korišteni su u ulozi fototransduktora u različitim oblicima, od mikrostrukturiranih površina do nanočestica i mikročestica [3]. Unazad nekoliko godina zbog svoje biokompatibilnosti organski poluvodiči privlače sve veću pozornost znanstvenika u ulozi fotoaktivnih podloga koje se koriste za stimulaciju bioloških stanica i tkiva. U ovom radu fokusirat ćemo se na bioelektronički element s organskim poluvodičkim slojevima, čija će namjena i način rada biti objašnjeni u nastavku.

## 2 Organski poluvodiči

Pojam organskih poluvodiča odnosi se na organske materijale koji pokazuju poluvodička svojstva poput vodljivosti koja je između metala i izolatora, a raste porastom temperature, postojanja energijskog procjepa (engl. *energy gap*), transporta naboja elektronima i šupljinama te mogućnost dopiranja drugim tvarima radi kontrole transportnih svojstava. S obzirom na veličinu, odnosno masu molekula, organski poluvodiči mogu se podijeliti u dvije skupine, one manje od 1000 unificiranih jedinica atomske mase (male molekule) te polimere s molekulskom masom većom od navedene. Primjeri jednih i drugih poluvodiča dani su na Slici 2.1.



Slika 2.1: Primjeri kemijskih struktura molekula i polimera organskih poluvodiča. Slika je preuzeta i prilagođena iz [6].

Molekulski organski poluvodiči imaju prednost nad polimerima uslijed lakše kontrole transportnih svojstava promjenom pojedinih molekulskih parametara [7]. Neki materijali manje molekulske mase mogu tvoriti molekulske kristale koji zbog svoje kristalne strukture pokazuju zanimljiva transportna svojstva. Također se metodom epitaksijalnog rasta mogu pripremiti tanki filmovi prikladni za korištenje.

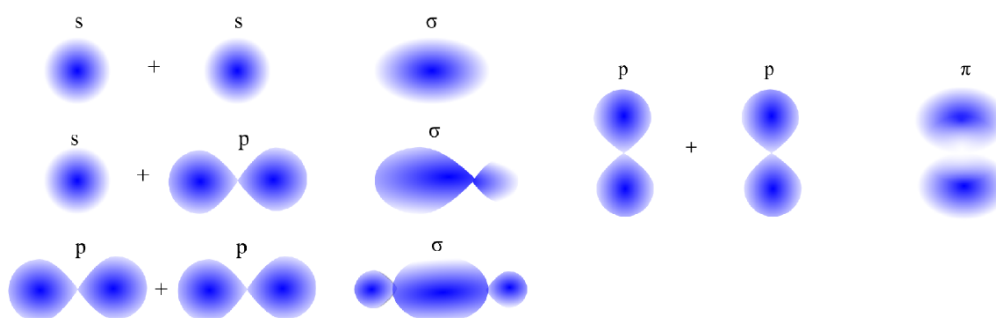
### 2.1 Konjugirani sustavi

Iako su elektroni u tipičnim organskim materijalima lokalizirani te ne postoje vodljive vrpce karakteristične za metale i poluvodiče koje omogućuju njihov transport, tijekom 20. stoljeća otkriveni su organski materijali sa svojstvima fotovodljivosti. Naime, prva organska sunčeva ćelija proizvedena je 1958. godine [8], a struje generirane na ovaj



način nisu prelazile red veličine jednog mikroampera. Napredak se dogodio 1986. godine izradom donorsko-akceptorskog dvoslojnog filma [9]. Ova organska fotoćelija imala je veliku gustoću fotostruje reda veličine  $1 \text{ mA/cm}^2$  i učinkovitost od oko 1%. Ovo otkriće i način izrade organske fotoćelije imali su velik utjecaj na daljnji razvoj organske optoelektronike. Daljnjim napretkom ove znanstvene grane do 2014. godine postignuta je učinkovitost do 12% s mogućnošću generiranja gustoće fotostruje iznosa do  $20 \text{ mA/cm}^2$  [10].

Pojava vodljivosti elektrona u organskim molekulama usko je povezana sa svojstvom konjugiranosti u molekuli. Konjugirani sustav kao kemijski pojam odnosi se na sustav susjednih dvostrukih veza s uravnoteženim parcijalnim valencijama, odnosno sustav u kojemu se bez prekida izmjenjuju dvostruka i jednostruka C - C kemijska veza [11]. Ova veza kovalentna je veza između dva atoma ugljika. Općenito je kovalentna veza jaka kemijska veza te podrazumijeva vezanje, odnosno interakciju parvalentnih elektrona (elektrona najudaljenije atomske orbitale) kada su dva atoma dovoljno blizu jedan drugome. Ova interakcija opisuje se pomoću molekularnih orbitala koje su linearne kombinacije atomskih orbitala i rezultat su hibridizacije istih. Pritom su u organskim poluvodičima najvažnije *s* i *p* atomske orbitale. Ovakvo međudjelovanje može biti konstruktivno, njime se dakle formira vezujuća molekularna orbitala niže energije te destruktivno, odnosno ono u kojem se formira protuvezujuća orbitala u stanju više energije [12]. Ovisno o tome radi li se o koaksijalno simetričnoj kovalentnoj vezi, govorimo o  $\sigma$  vezi, a ako ova simetrija ne postoji, radi se o  $\pi$  vezi. Prikaz dviju spomenutih vrsta kovalentne veze dan je na Slici 2.2. U osnovnom stanju

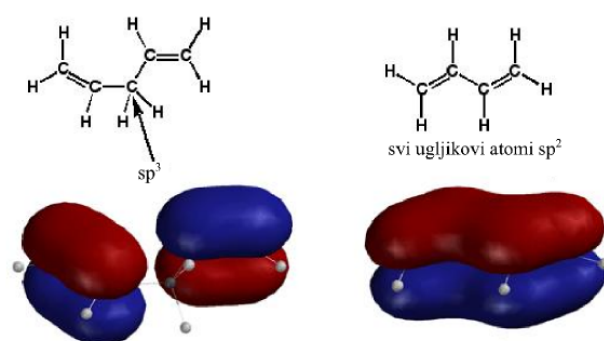


Slika 2.2: Primjeri stvaranja  $\pi$  i  $\sigma$  veze. Slika preuzeta iz [7].

atoma ugljika, elektroni okupiraju orbitale  $1s^2 2s^2 2p^2$ , međutim nakon uspostavljanja kovalentne veze, ova konfiguracija nije prisutna. Razlog tomu ranije je spomenuta hibridizacija orbitala. U  $sp^3$  hibridizaciji orbitale tvore tetraedalu strukturu u kojoj

svaka orbitala tvori jednostruku  $\sigma$  vezu sa susjednim atomom. Nadalje,  $sp^2p_z$  hibridizacija rezultira trima hibridnim orbitalama orijentiranim u istoj ravnini koje tvore  $\sigma$  veze te jednom ortogonalnom  $p$  orbitalom koja tvori  $\pi$  vezu. Kada su obje veze ( $\pi$  i  $\sigma$ ) formirane između atoma, govorimo o dvostrukoj vezi. Također, moguća je i linearna  $sp$  hibridizacija kojom su formirane dvije  $\sigma$  veze te dvije  $\pi$  veze [12].

Konjugirane molekule imaju dvije susjedne  $\pi$  vezane orbitale razdvojene  $\sigma$  vezom te između njih dolazi do preklapanja. Svi  $\pi$  elektroni konjugiranog sustava čine  $\pi$  sustav, poseban sustav u kojem elektroni bivaju delokalizirani unutar zajedničkog  $\pi$  oblaka te se na ovaj način stvara preduvjet za mogućnost električnog transporta. Primjer ovakvog sustava dan je na slici 2.3. Međutim, ovakav sustav i dalje nema dobra transportna svojstva. Razlog tome preveliki je energetski procjep (iznad 2eV [7]) između najvišeg popunjenog stanja molekule (engl. *highest occupied molecule orbital* (HOMO)) i najnižeg nepopunjenog stanja molekule (engl. *lowest unoccupied molecule orbital* (LUMO)). Ova dva stanja ekvivalentni su valentnoj i vodljivoj vrpici fizike standardnih poluvodiča. Samo termalno pobuđenje naboja u ovom slučaju nije dovoljno pa je nositelje nužno injektirati dopiranjem. Naime, iako postoji delokalizacija, sva su stanja popunjena pa transport šupljina nije moguć. Organski poluvodiči uglavnom su p tipa pa dopiranje u tom smislu znači izvlačenje elektrona iz HOMO u LUMO kako bi se otvorilo slobodno mjesto. Tek tada se, kao i u standardnim poluvodičima, električni transport šupljinama odvija u HOMO dok se transport elektronima ostvaruje u LUMO, no elektron često bude vezan za ion.



Slika 2.3: Usporedba nekonjugiranog (lijevo) i konjugiranog (desno)  $\pi$  sustava. Lijevo uočavamo prekid konjugacije na trećem ugljikovom atomu. Slika preuzeta iz [7].

## 2.2 Organski poluvodiči vezani vodikovom vezom

Preklapanje  $p$  orbitala i delokalizacija elektrona u konjugiranim sustavima najveći su kod međusobno paralelnih  $p$  orbitala što rezultira planarnosti u ravnini okomitoj na ravninu konjugacije. Iz tog razloga ove molekule mogu se učinkovito pakirati, a ostvarivo je i preklapanje susjednih  $\pi$  orbitala pa je omogućen i transport naboja okomito na ravninu konjugacije. Jedan od načina učinkovitog "pakiranja", odnosno uređenja niza ovakvih molekula jest vodikovo vezanje. Njega ostvaruje vodikov atom koji se nalazi između dva vrlo elektronegativna atoma. Ovo vezanje često je prisutno u organskim poluvodičima, pogotovo u organskim pigmentima, koje ćemo koristiti u ovom radu te ćemo im se detaljnije posvetiti kasnije.

## 2.3 Modeli transporta naboja u organskim poluvodičima

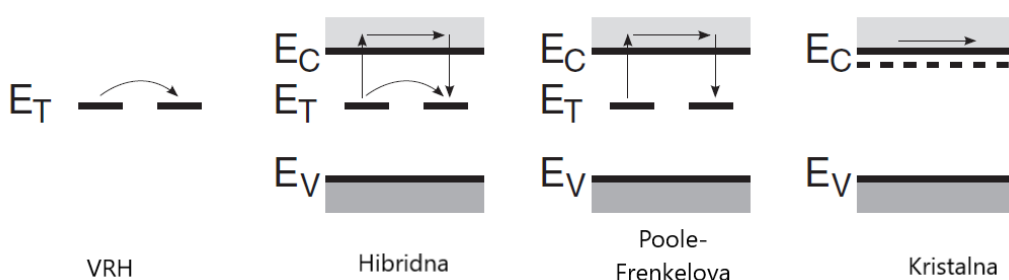
Kako bi se sintetizirali funkcionalni i primjenjivi organski poluvodiči, nužno je razumjeti na koji se način naboj vodi materijalom. Nekoliko je teorija koje opisuju transport naboja u ovom kontekstu, a poznatija je među njima teorija perkolacije ili preskoka u kojoj se smatra da je vođenje naboja perturbacija molekularnih razina elektrona (HOMO i LUMO stanja) [13]. Tipičan organski poluvodič sastoji se od jednodimenzionalnog lanca, odnosno konjugiranog oslonca ili hrpta (engl. *conjugated backbone*) duž kojeg se vizualizira struja naboja i to u obliku povremenih preskoka elektrona među susjednim konjugiranim segmentima. Ova teorija temelji se na teoriji varijabilnog dosega (engl. *variable range hopping theory* (VRH)) u čijoj je osnovi ideja da su naboji lokalizirani, no povremeno mogu (pre)skočiti u drugo lokalizirano stanje. Vjerojatnost skoka između dva stanja prostornog razmaka  $R$  i energije separacije  $W$  dana je s

$$P(R, W) = \exp\left(-aR - \frac{W}{kT}\right), \quad (2.1)$$

gdje je  $a$  konstanta, a  $k$  Boltzmannova konstanta. Ukupno provođenje tada je dano integralom po svim energijskim stanjima i udaljenostima. Iako ovakav opis u osnovi podrazumijeva vrlo slabu provodnost, uzmemo li u obzir da efektivni polumjer preskoka na  $R$  na određenoj energiji ima fizikalnu vrijednost i može biti izračunat, ovo rezultira sferom koja je efektivno vodljiva. Za kritičnu vrijednost polumjera, ove se sfere dodiruju i na taj način formiraju mrežu međusobno povezanog vodljivog materijala koji se proteže kroz cijeli uzorak. Drugim riječima, naboj može "perkolirati"

kroz čitav uzorak.

Alternativni pristup ovom problemu dan je otprije poznatom teorijom vrpce. U ovoj teoriji nevažne su individualne energijske razine, već se sagledava dijagram vrpce čitavog molekuskog kristala. Za ovakav sustav može se riješiti Shrödingerova jednačba čija su rješenja, kao što je poznato, Blochovi valovi. U suprotnosti s prethodnim pretpostavkama, zbog velike razine delokaliziranosti i reduckije vremena provedenog na pojedinim razinama, naboj više ne pripada njima, već cijelom kristalu. Štoviše, čitav dijagram vrpce sjedinjuje se u dvije diskretne razine (to su, dakako, popunjena valentna vrpca energije  $E_v$  i prazna vodljiva vrpca energije  $E_c$ ).

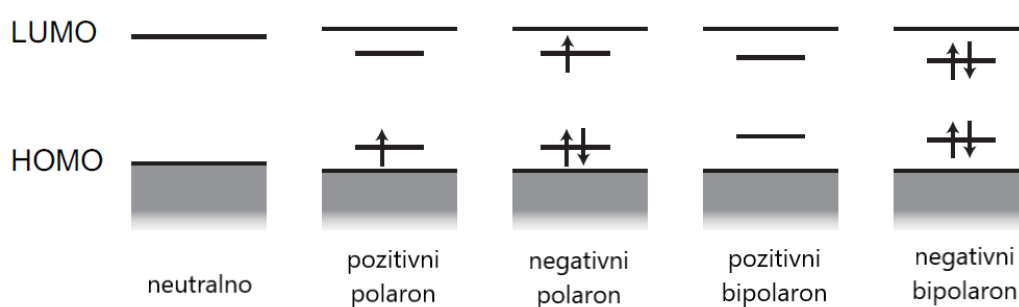


Slika 2.4: Usporedba nekoliko teorija transporta naboja u organskom poluvodiču. Slika preuzeta i prilagođena iz [13].

Prethodno su iznesene dvije krajnosti opisa transporta naboja u organskim poluvodičima, a između njih postoji niz različitih modela, kao što je prikazano na Slici 2.4. Radi se o redom, ranije spomenutoj teoriji preskoka u kojoj postoje samo stanja "zamke" (engl. *trap states*), a mobilnost naboja je mala, zatim o hibridnom modelu dualnoga formalizma udaljene vrpce u kombinaciji s direktnim preskocima. Ovaj model pretpostavlja paralelnu aktivnost dva kanala vodljivosti koja je ovisna o temperaturi. Nadalje, prikazan je i Poole-Frenkelov formalizam u kojem "zamke" hvataju i fiksiraju veliku većinu naboja, a vodljivost se javlja zbog temperaturno uzrokovanog pobuđenja ili pak pobuđenja zbog prisutnog električnog polja. Konačno, spomenuti su i modeli čistih kristala u kojima nema nečistoća i potencijalnih zamki. Budući da je model vrpce pogodan za opis sustava transporta naboja koji nisu na niskim temperaturama i imaju relativno veliku vodljivost, u ovom radu koristit će se upravo ovaj model uz pretpostavku mogućnosti postojanja nečistoća, odnosno "zamki".

## 2.4 Nositelji naboja i dopiranje

Nositelji naboja u konjugiranim molekulama i polimerima su elektroni koji se dodaju ili oduzimaju polimernom lancu. Ovaj naboj lokalno deformira elektronsku i geometrijsku konfiguraciju polimernog lanca i na taj način tvori kvazičesticu polaron koja je soliton u degeneriranom osnovnom stanju. Dva polarona istog predznaka naboja mogu srasti i nadvladati odbojnu Coulombovu silu te stvoriti slabo vezano stanje bipolaron. On, kao i polaron, može doprinijeti struji, no većinu vremena je lokaliziran [14]. Obje kvazičestice vezane su za elektronske prijelaze unutar prostora HOMO i LUMO orbitala kao što je prikazano na Slici 2.5.

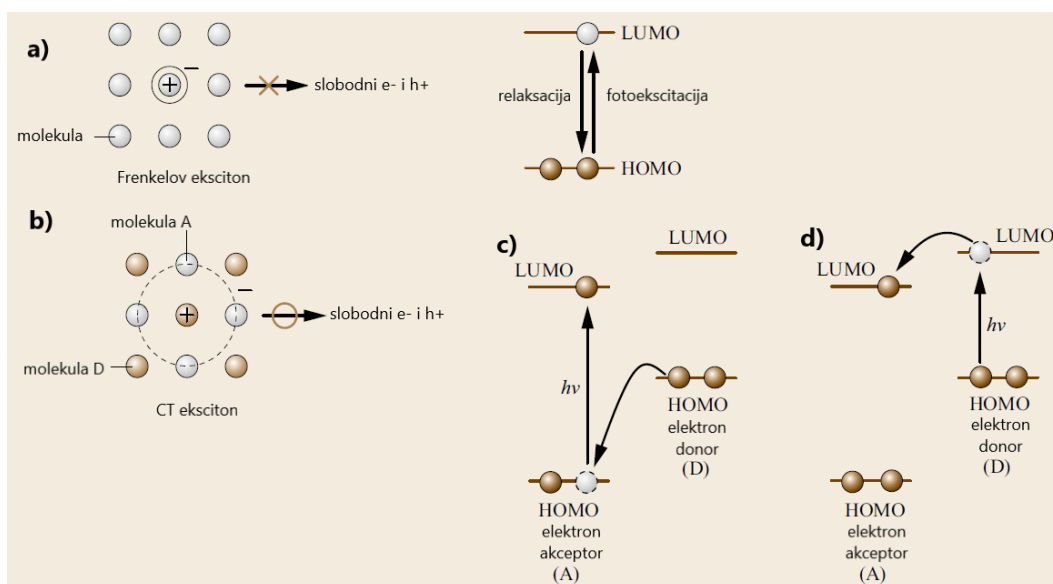


Slika 2.5: Polaroni u konjugiranim sustavima. Slika preuzeta iz [12].

Kao što je ranije rečeno, procjep između dvaju spomenutih vrpca iznosi oko 2 eV pa nedovoljno nositelja naboja dobije dovoljnu energiju termalnim pobuđenjem. Stoga se vodljivost poboljšava dopiranjem. U ovom procesu polaroni se kompenziraju ionima suprotnog naboja. Pri kemijskom dopiranju konjugiranog polimera nositelji naboja stvaraju se kako se ioniziraju molekule koje dopiraju [15]. Ako se radi o pozitivnim polaronima, govorimo u kemijskom smislu o oksidaciji, a u fizikalnom smislu o  $p$  tipu dopiranja (dopiranje akceptorima) dok se u slučaju negativnih polarona radi o redukciji, odnosno  $n$  tipu dopiranja (dopiranje donorima). U elektrokemijskom procesu dopiranja konjugirani polimer u kontaktu je s otopinom koja sadrži ione, odnosno elektrolitom. Kada postoji određena razlika potencijala između konjugiranog polimera i protuelektrode uronjene u elektrolit, nositelji električnog naboja injektirani su u polimer dok ioni kompenziraju električni naboj [15]. Ovisno o potrebi, polimeri se mogu dopirati već pri samoj sintezi ovisno o procesu polimerizacije pojedinog polimera. Kao takvi, imaju dovoljno izražena poluvodička svojstva te se mogu koristiti u kombinaciji s drugim polimerima ili pak anorganskim poluvodičima.

## 2.5 P-n spoj organskih poluvodiča

Ako fotoni svjetlosnog snopa nose energiju veću od procjepa valentne i vodljive vrpce organskog poluvodiča, njihova apsorpcija uzrokuje stvaranje ekscitona. Eksciton je elektron-šupljina par vezan Coulmubovom silom. On pak može biti razdvojen na elektron koji se nalazi u LUMO ili vodljivoj vrpici te šupljinu koja je HOMO ili valentnoj vrpici. Disocijacija generiranog ekscitona uzrokuje fotostruju. Hoće li se eksciton disocirati, ovisi o njegovoj energiji vezanja ekscitona koja je obrnuto proporcionalna dielektričnoj konstanti materijala  $\epsilon$ . Anorganski poluvodiči poput silicija imaju velike vrijednosti  $\epsilon$  ( $\epsilon_{Si} = 11.9$ ), eksciton je slabo vezan i velikog promjera pa je termalna energija na slobodnoj temperaturi dovoljna za trenutnu disocijaciju ovog tipa ekscitona, Wannierova ekscitona [16]. Kako su organski poluvodiči sami za sebe materijali malih iznosa dielektrične konstante ( $\epsilon < 5$  [18]), formiraju se Frenkelovi ekscitoni koji su manjeg promjera teže se disociraju. Jedno od rješenja problema slabe disocijacije ekscitona u slobodne nositelje naboja u organskim poluvodičima upravo je formiranje p-n spojeva i stvaranje ekscitona koji prenosi naboj (engl. *charge transfer (CT) exciton*). Ovakav spoj korišten je i u našem radu. Shematski prikaz generiranja naboja i p-n spajanja organskih poluvodiča prikazan je na Slici 2.6. Naime, p-n spajanjem



Slika 2.6: Generiranje naboja u organskim poluvodičima a) u slučaju jedne vrste molekule te b) u slučaju miješanja A i D molekula i prijelaz fotoinduciranog elektrona među c) HOMO orbitalama i d) LUMO orbitalama. Slika preuzeta i prilagođena iz [16].

kombiniramo dvije vrste organskih poluvodiča, molekulu D koja daje elektron (engl.

*electron donating molecule*) te molekulu A koja prima elektron (engl. *electron accepting molecule*). Ove dvije vrste molekula dovode se u kontakt slojevito ili se izmiješaju kako bi se omogućio prijenos elektrona između njihovih HOMO i LUMO orbitala. Kada je pobuđena molekula A, elektron prelazi iz HOMO orbitale molekule D u HOMO orbitalu molekule A pa je potom molekula A negativno nabijena ( $A^-$ ), a molekula D pozitivno nabijena ( $D^+$ ). U protivnom, ako je pobuđena molekula D, rezultat je isti s drukčijim međukoracima jer se prijenos elektrona događa u LUMO orbitalama ovih molekula. Rezultat ovih procesa formiranje je CT ekscitona u kojem su pozitivni i negativni naboji razdvojeni na susjednim D i A molekulama. Ovakav CT eksciton sada se može disocirati na slobodni elektron i šupljinu termalnim pobuđenjem na sobnoj temperaturi.

Gustoća fotogenerirane struje ovisit će o veličini fotoaktivnog područja koje se formira na mjestu kontakta dvije vrste organskih molekula. Fotoaktivno je područje pak ograničeno na 10-ak nm širine zbog duljine difuzije ekscitona od tek nekoliko nanometara [16]. Stoga se pri većim debljinama organskih slojeva pojavljuje efekt maskiranja (engl. *masking effect*), odnosno dolazi do pojave neaktivnog područja u kojem se fotostruja ne može generirati. U svrhu rješavanja ovog problema, razvijeni su p-n spojevi u kojima su molekule međusobno pomiješane kako bi se povećala površina kontakta D i A molekula.

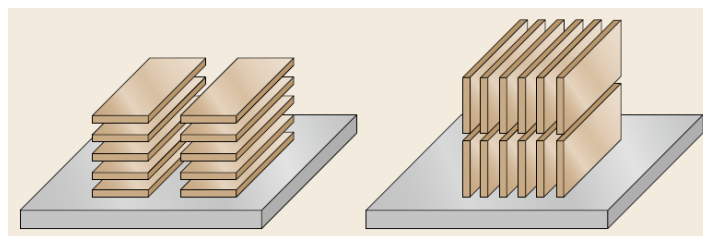
## **2.6 Organski pigmenti kao molekulski poluvodiči**

Organski pigmenti nalaze se među najvažnijim organskim tvorevinama jer se kao bojila koriste u brojnim područjima industrije. Iako većinski sastav svakodnevnih industrijski proizvedenih predmeta čine polimeri, upravo su organski pigmenti ono što im daje boju. Ono što ih izdvaja od ostalih vrsta bojila jest netopivost u većini otapala, primjerice u vodi, ali i u većini organskih otapala. Kao takvi, zbog svoje izuzetne stabilnosti, netoksični su za biološko tkivo.

Osim što su jeftini i lako dostupni, organski pigmenti pokazuju trajnost i visoku otpornost na degradaciju uslijed izlaganja svjetlosti, čak i u okolini u kojoj su prisutni voda i kisik [17]. Za upotrebu u elektronicima, organski poluvodički pigmenti moraju biti visoke čistoće te moraju biti deponirani termalnom evaporacijom pod kontroliranim uvjetima stope depozicije (engl. *deposition rate*), tlaka, temperature grijanja izvora

i vrste supstrata na koji se deponiraju [17]. Ključne karakteristike koje organskim pigmentima daju poluvodička svojstva jesu visok stupanj kristaliniteta i intermolekularno  $\pi$ - $\pi$  slaganje aromatskih prstenova te u nekim slučajeva i formiranje vodikove veze između aminoskupine i karbonilne skupine. Zanimljiva je činjenica da postojanje ovih dvaju skupina koje prekida lanac konjugacije u molekuli, unatoč očekivanom, pojačava vodljivost ovih materijala. Razlog tome leži u prirodi transporta koji je zbog prekida konjugacije anizotropan. Naime, u klasičnim organskim poluvodičima transport između dva delokalizirana  $\pi$  segmenta moguć je samo preskocom dok u pigmentima zbog jakog uređenja uvedenog vezivanjem vodikovom vezom može doći do  $\pi$  slaganja između susjednih molekula i preklapanja njihovih konjugiranih  $\pi$  sustava [7]. Stoga je vodljivost veća u "izvan-ravninskom" (engl. *out-of-plane*) smjeru. Uz to, unutar planarne molekule postoje i granice kristalnih zrna što dodatno smanjuje vodljivost "unutar-ravninskom" (*in-plane*) smjeru.

Budući da su molekule organskih poluvodiča uglavnom planarne, mogu se na supstrat slagati na dva načina koji su prikazani na Slici 2.7. To ovisi o vrsti supstrata. Radi li se o hidrofobnoj podlozi, molekule se slažu bočno horizontalno (engl. *face-on*), a ako je podloga hidrofilna slažu se vertikalno krajevima (engl. *edge-on*).  $\pi$ - $\pi$  veze formiraju se okomito na molekularnu ravninu.

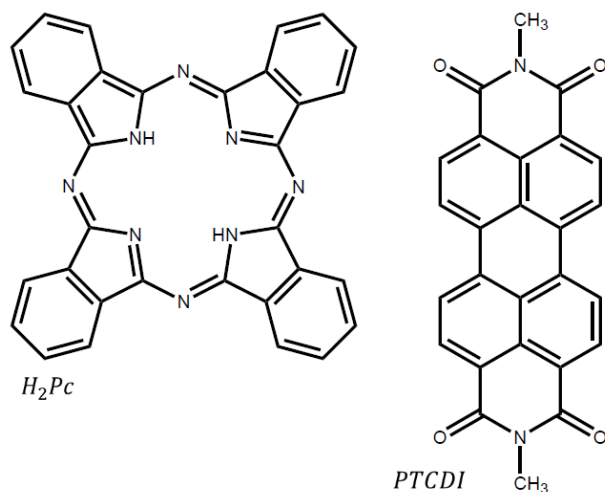


Slika 2.7: Primjer *face-on* (lijevo) i *edge-on* (desno) slaganja planarnih molekula. Slika preuzeta iz [16].

Nekoliko je kategorija organskih pigmenata, a mi ćemo spomenuti one relevantne koje smo koristili u ovom radu. To su rilenske boje (engl. *rylene dyes*), odnosno aromatski diimidi tvoreni većinom od perilentetrakarboksilne kiseline. Ovi spojevi obično su crvene ili smeđe boje pa propuštaju crvenu svjetlost, imaju snažno  $\pi$ - $\pi$  međudjelovanje i n tip vodljivosti. U organskoj elektronici u p-n spojevima koriste se perilenski diimidi. Druga relevantna skupina organskih pigmenata jesu ftalocijanini. To su makrociklični spojevi s prstenovima koji je sastoje od 18  $\pi$ -elektrona unutar kojih se nalaze dvije aminoskupine [17]. Obično su plave ili zelene boje jer apsorbiraju



crvenu svjetlost. Derivati ovih pigmenata također se koriste kao sastavni dijelovi p-n spojeva, ali kao p tipovi. Na Slici 2.8 prikazana je kemijska struktura dvaju pigmenata koji pripadaju ovim dvjema skupinama, a korišteni su u našem radu.



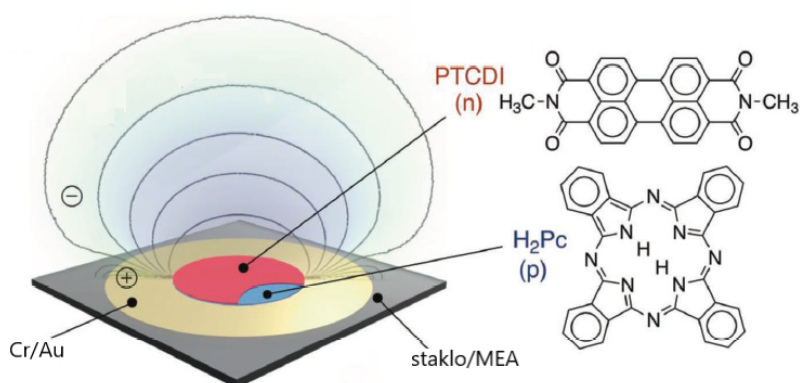
Slika 2.8: Kemijska struktura bezmetalnog ftalocijanina  $H_2Pc$  (lijevo) i derivata perilenskog diimida PTCDI (desno). Slika preuzeta iz [17].

### 3 Organski elektrolitski fotokondenzator

Jedan od načina optičke kontrole elektrofizioloških procesa bioloških stanica jest implantiranje organskog elektrolitskog fotokondenzatora (engl. *organic electrolytic photocapacitor* (OEPC)), čije su karakteristike analizirane u ovome radu. Radi se o elektroničkom elementu koji ima ulogu izvanstaničnih kapacitivnih elektroda koje stimuliraju stanicu. Kapacitivna stimulacija proučavana je još krajem prošlog stoljeća sučeljavanjem silicijskih elektroničkih komponenata s neuronom [19]. Unatoč pozitivnim rezultatima, neriješen je ostao problem nepraktičnosti ovakvih elektroničkih elemenata zbog potrebe žičnog spajanja te njihova krutost i robusnost kao i ponašanje u biološkim uvjetima. Naime, ovakvi poluvodički materijali nisu trajni jer brzo korodiraju u fiziološkoj okolini. Također, daljnjim napretkom i korištenjem svjetlosti kao izvora struje u sustavu nastao je i problem dimenzija ovakvih elektroničkih elemenata s obzirom na količinu svjetlosti koju trebaju apsorbirati za normalan rad. OEPC je jedan od primjera koji na učinkovit način izbjegavaju navedenu problematiku.

### 3.1 Građa OEPC-a

Glavna karakteristika OEPC-a jest da se radi o bežičnom fotoosjetljivom elektroničkom elementu malih dimenzija. On se sastoji od fotopropusnih vodljivih slojeva prekrivenih p-n dvoslojem organskih poluvodiča osjetljivih na svjetlost te stražnjeg kontakta i protuelektrode. Nekoliko je razloga odabira organskih poluvodiča. Koeficijent apsorpcije H<sub>2</sub>Pc-a pri valnim duljinama svjetlosti korištenim u ovom radu iznosi oko  $1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [20] dok isti za silicij iznosi  $6460.5 \text{ cm}^{-1}$  [21]. Dakle, organski pigmenti vrlo efikasno apsorbiraju svjetlost pa ovi elementi veličine nekoliko desetaka nanometara apsorbiraju isti intenzitet svjetlosti kao dvadesetak puta deblji sloj silicija. Uz to, ove molekule stabilne su i netoksične za biološki sustav. Zbog svoje elastičnosti mehanički su manje invazivne u biološkom tkivu od standardnih poluvodičkih materijala. Naime, Youngov modul organskih pigmenata PTCDI i H<sub>2</sub>Pc ne prelazi 1 GPa [22] dok je primjerice za silicij iznos Youngova modula i do 6 puta veći [23]. Primjer OEPC-a koji se sastoji od sekvencionalno deponiranog Cr/Au koji ima dvojaku ulogu stražnjeg kontakta i protuelektrode te organskih pigmenata H<sub>2</sub>Pc (p sloj) i PTCDI (n sloj) nalazi se na Slici 3.1.



Slika 3.1: Primjer OEPC-a. Slika preuzeta i prilagođena iz [5].

Izbor p-n dvosloja naspram n-p dvosloja (gledano od sloja najdaljeg stanici prema sloju najbližem stanici) leži u rezultatnoj razlici potencijala u ciljnoj biološkoj stanici, odnosno stanici čije fiziološke procese želimo na ovaj način kontrolirati. Naime, p-n konfiguracija omogućava stvaranje negativnog površinskog potencijala na vrhu organskog poluvodičkog sloja (onog koji je u kontaktu sa stanicom) koji pak rezultira depolarizacijom pridružene biološke membrane [5]. Kada bismo primjerice htjeli uzrokovati hiperpolarizaciju stanice koristio bi se n-p dvosloj, no tada bi bilo potrebno

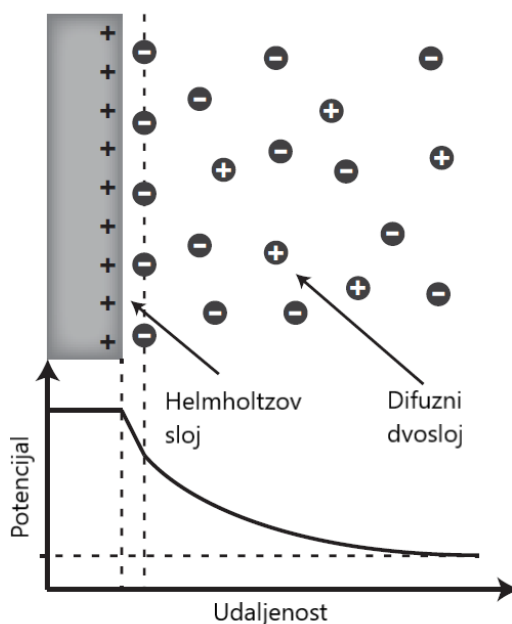
odabrati i adekvatan supstrat na koji se organski sloj deponira.

### 3.2 *Elektroliti. Sučelje elektroda i elektrolita*

OEPC opisan u gornjem ulomku uranja se u elektrolit koji imitira izvanstaničnu okolinu i s njim ima određene interakcije. Općenito, elektrolit je tvar koja sadrži slobodne mobilne ione što je čini električki vodljivom. Ioni obično potječu iz soli koja se disocira u otapalu. Elektroliti su često tekućine, iako mogu biti u obliku gela ili krutina. Njihova vodljivost ovisi o koncentraciji iona u otapalu te o njihovoj mobilnosti. Jakim elektrolitima nazivaju se elektrolitske tekućine koje su, neovisno o koncentraciji iona u otopini, u potpunosti disocirane dok su djelomično disocirane tekućine slabi elektroliti. Svi disocirani ioni mobilni su u elektrolitskoj otopini pa doprinose vodljivosti. U jakim elektrolitima vodljivost obično raste linearno s porastom koncentracije soli dok međuionske interakcije ne postanu toliko jake da utječu na smanjenje mobilnosti iona [12]. Iako se zbog šireg elektrokemijskog prozora ponekad preferiraju organska otapala, često se kao otapalo koristi voda zbog prirodne prisutnosti u biološkim sustavima. Voda je i sama slab elektrolit jer se disocira na vodikove i hidroksidne ione do koncentracije otprilike  $0.1 \mu\text{M}$  u neutralnim uvjetima.

Uranjanje nabijene elektrode u elektrolit uzorkuje prerazmjestaj slobodnih iona u elektrolitu na onaj način koji zasjenjuje električno polje u elektrolitu. Razlika električnog potencijala između elektrode i elektrolita uzrokuje stvaranje nabijenog područja na njihovu sučelju koje se naziva električni dvosloj (engl. *electric double layer* (EDL)). Električni naboji i ioni polarizirani su u EDL-u duž čitave površine elektrode [24]. Prema Goüy-Chapman-Sternovu modelu, EDL je podijeljen u dva sloja. Prvi je Helmholtzov sloj izravno uz elektrodu, a dalje u elektrolitu slijedi ga difuzni dvosloj. Ovaj model vizualno je prikazan na Slici 3.2. Naime, uzak Helmholtzov sloj uključuje molekule otapala apsorbirane na površinu elektrode te djelomično solvatirane ione te u tom dijelu vrijednost potencijala linearno opada kako se udaljavamo od površine elektrode. Difuzni dvosloj sadrži obje vrste iona, uz prevlast iona naboja suprotnog od elektrode. U tom području potencijal pada eksponencijalno.

Kada se pak na uronjenu elektrodu priključi vanjski izvor te stvori razlika potencijala u odnosu na elektrolit, mogu se odviti dvije različite situacije. Ako elektrolit ne



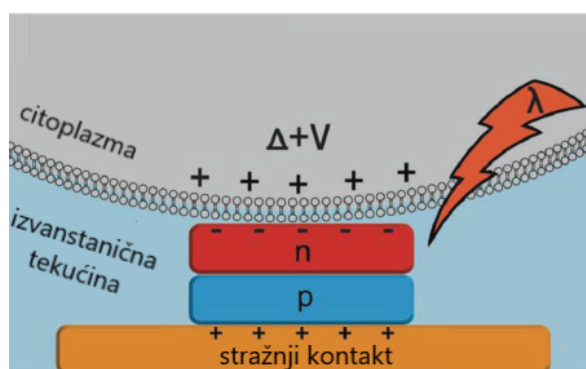
Slika 3.2: Električni dvosloj u elektrolitu na sučelju elektrode s elektrolitom.

sadrži komponente koje su elektrokemijski aktivne na danom potencijalu, stvara se spomenuti EDL. Kao takav, EDL je po prirodi kapacitivan i kad se uspostavi ravnoteža, prestaje daljnji tok naboja u sustavu. Ovakva elektroda naziva se polarizabilnom elektrodom. Radi li se o elektrokemijski aktivnim ionima ili molekulama, ponovo se formira EDL, međutim struja naboja ne prestaje već ima konačan iznos zbog elektrokemijskih reakcija (oksidacije, odnosno ionskog otpuštanja elektrona i redukcije, odnosno ionskog primanja elektrona) na sučelju elektrode i elektrolita. Ovakva struja naziva se faradajskom strujom. Dakako, moguće je i često prisutno da sustav s ovim komponentama pokazuje oba ponašanja, odnosno indicira da elektroda nije u potpunosti polarizabilna niti nepolarizabilna.

### 3.3 Faradajski i kapacitivni procesi u OEPC-u

Glavna strukturalna komponenta OEPC-a upravo je p-n spoj dva organska poluvodiča. Kao što je ranije objašnjeno, kada ovakav sustav biva obasjan svjetlosnim pulsom određenog vremenskog trajanja, intenziteta i određene valne duljine, fotogenerirani ekscitoni razdvajaju se u slobodne nositelje naboja u spomenutom donor-akceptor području [5]. Raspon valne duljine svjetlosti kreće se između 630 i 660 nm (vidljiva crvena svjetlost) jer je pokazano kako tkivo u najvećem intenzitetu propušta ovu vrstu svjetlosti te je ona također za tkivo neinvazivna [5], [25], [26], [27]. Važno je

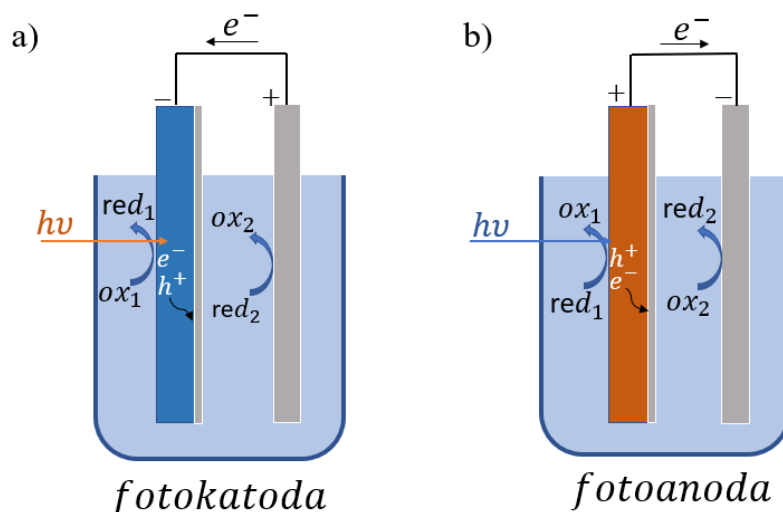
napomenuti da u konfiguraciji u kojoj p sloj, odnosno n sloj čine, H<sub>2</sub>Pc (plave boje), odnosno PTCDI (crvene boje) crvenu svjetlost apsorbira samo p sloj pa se spomenuti ekscitoni isključivo tamo i generiraju te potom razdvajaju na p-n sučelju. Elektroni se akumuliraju u n tipu poluvodičkog sloja i na taj način ovo postaje negativno nabijena fotoelektroda koja na sučelju s okolnim elektrolitom u njemu stvara EDL. Fotogenerirane se šupljine pak injektiraju u stražnju elektrodu. Ona također s okolnim elektrolitom tvori EDL suprotne raspodjele naboja u odnosu na prethodno navedeni. Ovaj mehanizam u najjednostavnijem smislu prikazan je na Slici 3.3 uz dodatak ciljne biološke stanice.



Slika 3.3: Mehanizam raspodjele naboja u osvijetljenom fotokondenzatoru u kontaktu s biološkom stanicom. Slika preuzeta i prilagođena iz [5].

U fotoelektrodama poput gore spomenutih, direktni kontakt poluvodiča i elektrolita omogućuje nekoliko načina svjetlosno aktivirane stimulacije. Fotopobuđena stanja mogu izravno sudjelovati u elektrokemijskim reakcijama s elektrolitom (u realnoj primjeni s izvanstaničnim medijem) te je opaženo da organski poluvodiči mogu biti podvrgnuti kako fotokatodnim [28], [29] tako i fotoanodnim [30], [31] kemijskim reakcijama u tekućim elektrolitima. Detaljno je istražen i proces redukcije disociranog kisika u vodikov peroksid pomoću fotoaktiviranih elektrona [32], [33]. Fotokatodne i fotoanodne reakcije jezikom kemičara uključuju već spomenute reakcije oksidacije (ionskog otpuštanja elektrona) i redukcije (ionskog primanja elektrona). Iste reakcije moguće su i na elektrodama (npr. na stražnjem kontaktu OEPC-a) pa se zbog toga odabiru elektrokemijski stabilni materijali koji ne korodiraju na raspoloživom rasponu napona. Primjer elektrokemijskog sustava za tzv. redoks-procese prikazan je na Slici 3.4. U našem slučaju sustav je višeslojno uređenje obje vrste fotoelektroda, uz napomenu da je u smislu apsorpcije svjetlosti "aktivna" samo fotokatoda (sloj H<sub>2</sub>Pc-a).

Suprotnost ovom tipu ponašanja, odnosno struje koju nazivamo faradajskom



Slika 3.4: Shematski prikaz elektrokemijskog sustava koji uključuje fotokatodu (lijevo) ili fotoanodu (desno).

jest fotokapacitivno ponašanje. U ovom slučaju ne govorimo o elektronima koji se izmjenjuju na sučelju elektroda i elektrolita, već o ekscitonima koji se disociraju na dva stanja različitog naboja unutar fotokondenzatora, primjerice na kontaktu poluvodiča i stražnjeg kontakta, protuelektrode i elektrolita ili na p-n spoju [34]. Ovo uzrokuje struju naboja sve dok električno polje dipola ne bude zasjenjeno. Važno je naglasiti kako su kroz p-n poluvodički sloj te kroz stražnji kontakt i protuelektrodu nositelji naboja elektroni (i šupljine) dok su u elektrolitu nositelji naboja anioni i kationi. Sučelje elektroda i elektrolita mjesto je konverzije tipa nositelja naboja. Konverzija tipa nositelja može se odigrati na dva načina, prvi je faradajski i podrazumijeva elektrokemijske reakcije, a drugi je kapacitivni u smislu akumulacije naboja i iona suprotnog predznaka.

Jedan od načina predočavanja razlike između faradajskih i kapacitivnih struja u sustavu, kvantitativni je izračun rezultantnog ukupnog naboja koji se prenese kroz sustav s fotoelektrodama u jednom procesu osvjetljavanja OEPC-a. U tom slučaju rezultantni ukupni naboj upravo je ukupni preneseni faradajski naboj  $Q_F$  u vremenu  $T$ :

$$Q_F = \int_0^T I(t) dt. \quad (3.1)$$

Rezultat kumulativnog integrala struje u krugu daje faradajski naboj prenesen prilikom jednog osvjetljavanja. S druge strane, kapacitivne struje međusobno se isključuju u ovom integralu s obzirom na činjenicu da se javljaju i s pozitivnim i s negativnim

polaritetom ovisno o dijelu procesa, odnosno nabijanju i izbijanju kondenzatora. Stoga se kapacitivni naboj  $Q_C$  kvantitativno određuje kao integral apsolutne vrijednosti struje koja protekla krugom tijekom jednog ciklusa (osvjetljavanja OEPC-a) umanjena za iznos faradajskog naboja, odnosno:

$$Q_C = \frac{1}{2} \left( \int_0^T |I(t)| dt - |Q_F| \right) \quad (3.2)$$

Pomoću  $Q_F$  i  $Q_C$  možemo definirati prosječnu faradajsku i prosječnu kapacitivnu struju tijekom jednog ciklusa duljine  $T$ .

Fotofaradajski i fotokapacitivni efekti na različit način utječu na biokemiju živog tkiva. Primjerice, reaktivni kisik koji se reducira u faradajskim procesima može uzrokovati promjene koncentracije unutarstaničnog kalcija [35]. S druge strane, fotokapacitivne struje omogućavaju prostornu i vremensku modulaciju membranskog potencijala i posljedičnu inicijaciju aktivacijskog potencijala u živčanim stanicama [5], [19]. Hoće li OEPC pokazivati više faradajska ili više kapacitivna svojstva, ovisi o materijalima od kojih je izrađen. Dosad nije bilo moguće strogo odvojiti ova dva procesa jer većina materijala pokazuje dualno ponašanje u većoj ili u manjoj mjeri. Naime, u slučaju OEPC-a s p-n spojem korištenim u ovom radu, a čine ga organski pigmenti  $H_2Pc$  i PTCDI, uočeno je kako on u određenoj konfiguraciji pokazuje zadovoljavajuća fotokapacitivna svojstva. Također, u nekim eksperimentima [32], [33] pokazano je da mogu biti prisutne i snažne faradajske reakcije. Faktore koji određuju prevladavanje jednog od ova dva ponašanja naspram drugog istražujemo u ovome radu.

### ***3.4 Trenutne i potencijalne primjene OEPC-a i sličnih elektroničkih elemenata***

Ugradnja organskih fotoelektroda u životinjski ili ljudski organizam nudi način za aktiviranje željenog biološkog djelovanja bez nepraktičnih žica za spajanje vanjskog izvora i s minimalnom invazivnošću. Pionir korištenja fotoosjetljivosti i optoelektroničke transdukcije upravo je optička stimulacija živčanih stanica u retinalnim implantatima [3], [36], [37], [38] s primarnim ciljem vraćanja osjetljivosti na svjetlost u slučaju retina oštećenih degeneracijom fotoreceptora. Retinalne proteze predmet su proučavanja i razvitka već dugi niz godina, a biokompatibilnost i praktičnost eleme-

nata izrađenih od organskih materijala donijela je u ovo područje revolucionaran napredak. Nadalje, uspješno se na ovaj način manipulira koncentracijom određenih iona izvan i unutar stanice [35]. Nebrojene su primjene ovih struktura u neurostimulaciji [5], [41]. Aktivna je i potraga za terapijskim strategijama neuroloških poremećaja te se u tu svrhu razvijaju nanomaterijali i alati koji omogućuju relativno neinvazivan kontakt s biološkim tkivom i ispituju funkcije mozga s izvanrednom rezolucijom [39]. Sličnim metodama akutno se stimulira i živac vagus (najdulji moždani živac) s ciljem modulacije upalnih procesa [40]. Pomoću OEPC-a jednostavno se uspostavlja optička kontrola i nad pojedinačnim stanicama pa se može upravljati njihovim elektrofiziološkim procesima, primjerice proizvesti akcijski potencijal membrane te otvoriti ionske kanale u membrani [25]. Uz bioelektroničke primjene, fotokondenzatori optimizirani za faradajske procese mogu se koristiti za foto-iniciranu proizvodnju vodikovog peroksida [17], što može imati terapijske primjene (npr kod antitumorske terapije) kao i za konverziju i pohranu sunčeve energije, u kemijskoj industriji, primjerice pri proizvodnji papira ili u prehrambenoj industriji kao konzervans.

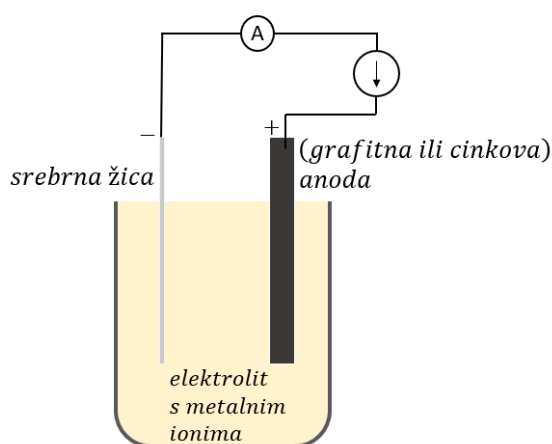
## 4 Eksperimentalni postav s OEPC-om

U svrhu ispitivanja svojstava organskog elektrolitskog fotokondenzatora u laboratoriju smo konstruirali OEPC s protuelektrodama izrađenima od različitih metala. Mjereći iznos i oblik struje u sustavu s OEPC-om u vremenu, ispitivali smo u kojoj mjeri je ponašanje sustava s pojedinim protuelektrodama faradajsko, odnosno kapacitivno. Aktivni dio našeg sustava sastoji se organskog poluvodičkog dvosloja evaporiranog u laboratoriju, a za testiranje smo pripremili pet različitih protuelektroda. Pojedina protuelektroda uronjena je u vodenu otopinu kalijeva klorida (KCl) koncentracije 100 mM (masene koncentracije 0.75 %) koja imitira fiziološku otopinu, odnosno izvanstaničnu okolinu. Organski poluvodički dvosloj i protuelektroda u električnom su kontaktu isključivo preko elektrolita. Protuelektrode koje smo koristili u eksperimentu su protuelektroda od srebrova klorida (Ag/AgCl protuelektroda), zlatna protuelektroda (Au protuelektroda), rodijeva protuelektroda (Rh protuelektroda), paladijeva protuelektroda (Pd protuelektroda) te cinkova protuelektroda (Zn protuelektroda). Sve protuelektrode izradili smo u laboratoriju različitim elektrokemijskim procesima na srebrnoj žici.



## 4.1 Priprema protuelektroda

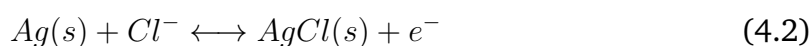
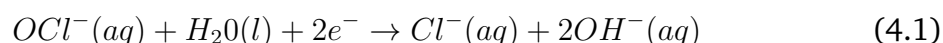
Na raspolaganju smo imali srebrnu žicu promjera  $2r = 0.25$  mm. Za pojedinu elektrodu iskoristili smo 5 cm žice koju smo potom podvrgnuli kemijskom te elektrokemijskom procesu kojim se sloj željenih iona nanosi na žicu i u potpunosti je prekriva. Kako bi ovaj proces bio proveden uspješno i sloj bio nanesen jednoliko i bez pukotina, nužno je da komad žice bude primjereno očišćen. U tu svrhu, komad žice prvotno je odmašćen u izopropilnom alkoholu. Nakon toga žica je dodatno očišćena u ultrazvučnoj kadici, prvo na 10 min uronjena u destiliranu vodu te potom jednako dugo uronjena u izopropilni alkohol kako bi se minimiziralo postojanje potencijalnih nečistoća. Potom žicu radi dodatnog čišćenja uranjamo o tekućinu *Silver cleaner* proizvođača Tifoo koja sadrži sumpornu kiselinu  $H_2SO_4$ . Četiri od pet protuelektroda pripremamo galvanotehničkim postupkom elektroprevlačenja dok Ag/AgCl protuelektrodu pripremamo na poseban način. Elektroprevlačenje ili galvanizacija elektrokemijski je proces nanošenja tankog sloja vodljivog materijala na površinu predmeta izrađenog od drugog vodljivog materijala radi zaštite, uljepšavanja ili, u našem slučaju, postizanja određenih površinskih svojstava predmeta. Kationi željenog metala disociraju se iz otopine u koju su uronjeni vodljivi materijali i reduciraju se na katodi. Srebrnu žicu stavljamo u sustav za elektroprevlačenje. On se sastoji od kupke s uronjenim elektrodama što je shematski prikazano na Slici 4.1.



Slika 4.1: Postupak elektroprevlačenja. Anoda i katoda spojene su na izvor konstantne struje i uronjene u elektrolit koji sadrži ione koji se prevlače na srebrnu žicu.

#### 4.1.1 Ag/AgCl protuelektroda

Ova protuelektroda referentna je elektroda u elektrokemijskim mjerenjima, a priprema se na sljedeći način. Nakon što smo u potpunosti očistili komad žice, dio žice duljine 3 cm uranjamo u 5%-tnu otopinu natrijeva hipoklorita ( $\text{NaClO}$ ), tj. u varikinu na 15 min. Preostalih 2 cm žice ostaje od čistog srebra i služi nam kao kontakt za kasnije spajanje u strujni krug. Reakcija između aniona  $\text{OCl}^- (\text{aq})$  i  $\text{Ag}(\text{s})$  koja se odvija uranjanjem u varikinu može biti formulirana ovim oksidacijsko-redukcijskim polureakcijama [42]:



#### 4.1.2 Au protuelektroda

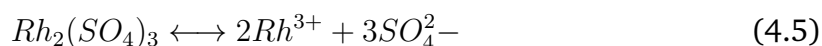
U prvom postupku elektroprevlačenja, kada smo izrađivali zlatnu protuelektrodu, kupka u koju uranjamo elektrode otopina je za elektroprevlačenje zlatom *Flash* proizvođača Tifoo koja sadrži 5 grama zlata po litri kalijeva dicijanaurata  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ . Anoda je grafitna, a katoda je naša srebrna žica. Elektrode spajamo na istosmjerni izvor stalne struje u iznosu 1 mA u vremenu od 5 min. Pritom iznos struje reguliramo kontrolnim ampermetrom. Otopina se pri adekvatnoj razlici potencijala disocira na  $\text{K}^+$  i  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , a potom se iz potonjeg spoja disociraju zlatni kationi koji se vežu na srebrnu katodu [43]:



Debljinu sloja koji se prevlači na srebrnu elektrodu procjenjujemo mjereći masu elektrode preciznom vagom prije i poslije elektroprevlačenja. Detalji ovog računa bit će izloženi u sljedećem potpoglavlju. Debljina sloja zlata na srebrnoj žici iznosi oko 150 nm. Napominjemo kako se radi o aproksimativnom rezultatu zbog ograničene preciznosti vage i određivanja duljine uronjenog dijela žice.

### 4.1.3 Rh protuelektroda

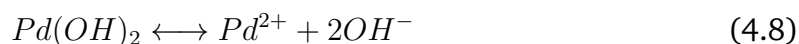
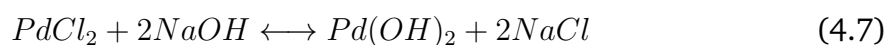
Nadalje smo na sličan način izradili rodijevu protuelektrodu. Očišćen komad srebrne žice uronjen je u kupku proizvođača Tifoo koja sadržavala rodijev sulfat  $Rh_2(SO_4)_3$  s dodatkom sumporne kiseline koji sadrži 4 grama po litri rodija. Disocijacija rodijevih iona dana je sljedećom reakcijom:



Elektrode su bile podvrgnute elektrokemijskim reakcijama u vremenu od 5 min, spojene na stalni izvor istosmjerne struje iznosa 1.2 mA. Debljina prevučenog sloja rodija na srebrnoj žici iznosi oko 200 nm. Ponovo napominjemo kako se radi o aproksivnom rezultatu koji nam služi kako bismo procijenili je li srebrna žica prekrivena u potpunosti i s dovoljnim slojem materijala.

### 4.1.4 Pd protuelektroda

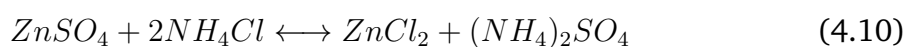
U istim uvjetima proveli smo i pripremu paladijeve protuelektrode. Jakost struje u krugu bila je 0.5 mA u vremenskom trajanju od 5 min. Pritom su elektrode bile uronjene u kupku proizvođača Tifoo koja sadrži 2 grama po litri paladija u obliku paladijeva klorida otopljenog u vodi koja sadrži natrijev hidroksid. Reakcije kojima se paladij disocira dane su s:



Procjenjujemo da je debljina sloja paladija na srebrnoj žici otprilike 160 nm. Komentari navedeni za prethodne debljine vrijede i u ovom slučaju.

#### 4.1.5 Zn protuelektroda

Konačno, preostalo nam je pripremiti cinkovu protuelektrodu. U tu svrhu umjesto grafitne elektrode kao anodu koristimo cinkovu pločicu jer korištenje anode od drugog materijala uzrokuje stvaranje klora koji utječe na već formiran sloj cinka pri galvanizaciji. Ove elektrode uranjamo u otopinu proizvođača Tifoo koja sadrži 25 grama po litri cinka i to u obliku cinkova sulfata uz dodatak amonijeva klorida i borne kiseline. Struja u krugu iznosi 2.5 mA u vremenu od 5 min. Reakcije koje opisuju disociranje cinkovih iona koji se potom vežu na srebrnu žicu, odnosno katodu je:



Debljina sloja cinka na srebrnoj žici iznosi oko 1600 nm. Debljina ovog sloja primjetno je veća od prethodnih, a to objašnjavamo iznimnom reaktivnošću cinkove elektrode te također i većom strujom u krugu.

#### 4.1.6 Debljina disociranog sloja

Napominjemo da su iznosi struja odabrani prema uputama proizvođača koje smo dobili uz otopine te su regulirane s obzirom na pojavu mjehurića u otopini koji ukazuju na nepoželjnu elektrolizu vode (engl. *water splitting*) koja se paralelno događa pri ovom procesu, a ima za posljedicu da dio iona ne sudjeluje u redukciji kationa. Smanjenjem smo iznosa struje stoga nastojali minimizirati pojavu eventualnih popratnih događaja.

Mjereći debljinu žice prije i nakon elektroprevlačenja pokušali smo procijeniti debljinu prevučenog sloja. Duljinu uronjenog dijela žice procjenjujemo na  $l = (3.0 \pm 0.1)$  cm. Oplošje uronjenog dijela žice  $2r\pi l$ , gdje je  $2r$  ranije spomenutih 0.25 mm. Gustoće elemenata koje prevlačimo na srebrnu žicu dane su u Tablici 4.1. U Tablicama 4.2-4.5 dana su mjerenja mase komada žice prije i nakon procesa elektroprevlačenja izmjerenih kemijskom vagom. U Tablici 4.6 dana je razlika u masi za 4 komada žice.

Također, nije na odmet komentirati kako uzrok razlike debljine pojedinih slo-

Element	Gustoća [ $\frac{g}{cm^3}$ ]
Au	19.32
Rh	12.43
Pd	11.90
Zn	7.14

Tablica 4.1: Elektroprevučeni elementi i njihove gustoće.

$m_{pr}[mg]$	27.25	27.27	27.26	27.28	$\overline{m}_{pr} = (27.27 \pm 0.02) mg$
$m_{po}[mg]$	27.35	27.33	27.37	27.38	$\overline{m}_{po} = (27.36 \pm 0.03) mg$

Tablica 4.2: Masa srebrne žice prije i poslije elektroprevlačenja Au.

$m_{pr}[mg]$	25.90	25.91	25.88	25.89	$\overline{m}_{pr} = (25.90 \pm 0.02) mg$
$m_{po}[mg]$	25.98	26.01	25.97	25.98	$\overline{m}_{po} = (25.99 \pm 0.02) mg$

Tablica 4.3: Masa srebrne žice prije i poslije elektroprevlačenja Rh.

$m_{pr}[mg]$	26.06	26.08	26.07	26.08	$\overline{m}_{pr} = (26.07 \pm 0.01) mg$
$m_{po}[mg]$	26.11	26.15	26.14	26.11	$\overline{m}_{po} = (26.13 \pm 0.02) mg$

Tablica 4.4: Masa srebrne žice prije i poslije elektroprevlačenja Pd.

$m_{pr}[mg]$	26.84	26.85	26.82	26.82	$\overline{m}_{pr} = (26.83 \pm 0.02) mg$
$m_{po}[mg]$	27.22	27.18	27.22	27.16	$\overline{m}_{po} = (27.20 \pm 0.04) mg$

Tablica 4.5: Masa srebrne žice prije i poslije elektroprevlačenja Zn.

Element	$\Delta m [mg]$
Au	(0.09 $\pm$ 0.02)
Rh	(0.08 $\pm$ 0.02)
Pd	(0.06 $\pm$ 0.01)
Zn	(0.36 $\pm$ 0.03)

Tablica 4.6: Razlika u masi srebrne žice za pojedino elektroprevlačenje.

jeva može proistjeći iz svojstva elektrokemijskog procesa koji se naziva faradajska učinkovitost. Ista se definira kao omjer naboja koji uzrokuju depoziciju kationa u odnosu na ukupan naboj te je različita za pojedini proces pa utječe na brzinu reakcije, a time i na konačnu debljinu sloja. Međutim, važno je napomenuti da je svaka srebrna žica u potpunosti prekrivena svakim pojedinim slojem, što je provjereno pod mikroskopom. Također, pri promatranju kroz mikroskop uočeno je kako je površina sloja hrapava, što smatramo pozitivnim stoga što povećava efektivnu površinu koja je

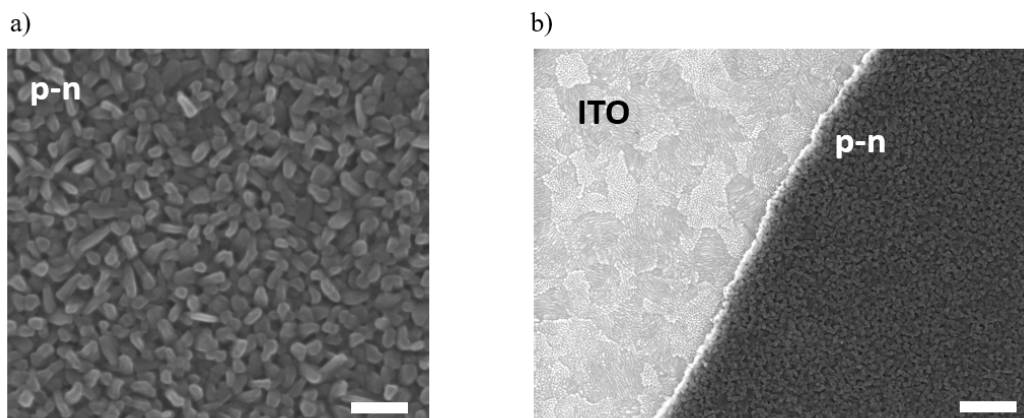
u kontaktu s elektrolitom pri izvođenju eksperimenata.

## 4.2 Evaporacija uzoraka

Specifičan organski poluvodički dvosloj pripremamo postupkom evaporacije u termalnom vakuumskom evaporatoru Edwards 306A u našem laboratoriju. U općenitom smislu, evaporacija je proces u kojem atomi ili molekule u tekućem stanju (ili u krutom stanju ako tvar može sublimirati) zagrijavanjem dosegnu dovoljnu energiju da prijeđu u plinovito stanje. Ovo se svojstvo koristi kako bi se čestice u plinovitom stanju potom "zalijepile", odnosno evaporirale na željenu podlogu. U našem slučaju podloga je staklena pločica na kojoj je 100 nm debeo sloj indijevog oksida dopiranog kositrom (engl. *indium tin oxide* (ITO)) koja je postavljena na nosač uzorka od silicija. ITO je poznat i komercijalno korišten prozirni (fotopropusni) vodljivi oksidni materijal n tipa. Zbog velike optičke transmitivnosti, električne vodljivosti i širokog energijskog procjepa ( $\Delta E > 3.5$  eV), ali i pristupačne cijene proizvodnje, ITO pronalazi široku primjenu u optoelektroničkim uređajima [44]. Upravo zbog spomenute dobre električne vodljivosti te optičke transmitivnosti koristimo ga i u našem radu kao stražnju elektrodu. Supstrat ITO-a pripremljen je u Laboratoriju za organsku elektroniku (engl. *Laboratory of Organic Electronics* (LOE)) Sveučilišta u Linköpingu u Švedskoj. Supstrat je prvo 10 min čišćen u ultrazvučnoj kadi, potom u acetonu, izopropanolu, kemijskom deterdžentu te konačno u deioniziranoj vodi. Potom je osušen  $N_2$  pištoljem (engl. *N<sub>2</sub> gun*) te u kisikovoj plazmi. Nakon toga tretiran je oktadeciltrimetilsilanom (OTS-om) kako bi površina poprimila hidrofoban karakter i kako bi se radna funkcija materijala modificirala s obzirom na materijal koji će biti evaporiran.

U našem laboratoriju evaporaciju smo proveli u dvije faze. Prije svega, osigurali smo da je u evaporatoru zadovoljavajući vakuum (reda veličine  $10^{-6}$  mbar). Potom smo u prvoj fazi evaporirali 30 nm organskog pigmenta  $H_2Pc$  (prepoznatljive plave boje) na ITO supstrat. Druga faza evaporacije uključuje evaporiranje dodatnih 30 nm crvenog organskog pigmenta PTCDI na postojeći sloj  $H_2Pc$ -a. Pritom pazimo da rubni dio ITO pločice zaštitimo od evaporacije kako bi nam služio za spajanje električnog kontakta jer ne želimo oštetiti dio uzorka na kojem je poluvodički dvosloj. Napominjemo da se radi o ravnom uzorku dok su u drugačijim uvjetima moguće evaporacije različitih vrsta uzoraka, primjerice piramidalnih oblika [45]. Na Slici

4.2 vidljiva je mikroskopska snimka p-n dvosloja i ITO-a snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom (engl. *scanning electron microscope* (SEM)) u LOE. Kada



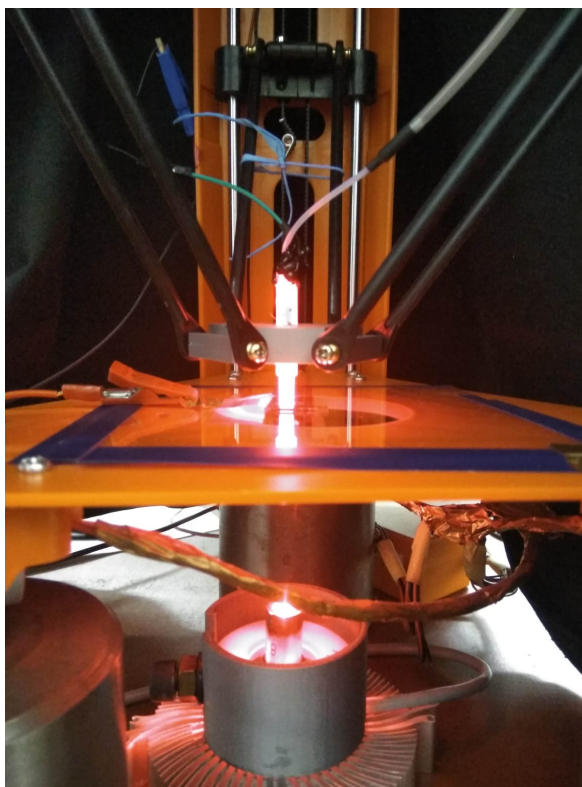
Slika 4.2: Pod a) uvećani prikaz p-n dvosloja snimljen SEM-om. Duljina prostorne skale je 100 nm. Pod b) prikaz ITO-a i p-n dvosloja snimljen SEM-om. Duljina prostorne skale je 1  $\mu\text{m}$ . Slika je snimljena u LOE.

imamo pripremljene sve komponente OEPC-a, spremni smo na testiranje njegovih svojstava, a proces testiranja bit će opisan u sljedećem ulomku.

### 4.3 Testiranje protuelektroda

Na Slici 4.3 prikazan je postav za mjerenje elektrooptičkih svojstava OEPC-a s različitim protuelektrodama sastavljen u našem laboratoriju. Nakon što smo pripremili protuelektrode, pojedinu protuelektrodu uranjamo u odrezani vrh šprice koji zatvorimo čepom izrađenim 3D printanjem metodom selektivne fotopolimerizacije u našem laboratoriju. Kroz veći otvor čepa vodi plastična cjevčica koja završava drugom (funkcionalnom) špricom pomoću koje prostor u kojem je protuelektroda ispunjavamo elektrolitom, ranije spomenutom 100 milimolarnom vodenom otopinom KCl-a. Kroz manji otvor čepa provučen je ostatak srebrne žice koji nije bio podvrgnut kemijskim i elektrokemijskim procesima i služi kao kontakt za spajanje u strujni krug. Budući da sustav mora biti zrakonepropusan, sve spojeve izoliramo crnim vosokom (*apiezon w*). Naime, osim što potencijalni mjehurići zraka u elektrolitu djeluju kao izolatori, odnosno onemogućavaju normalan protok naboja u elektrolitu, ujedno uzrokuju nestabilnost površine kapljice na vrhu odrezane šprice koji je u kontaktu s uzorkom te time narušavaju postojanost eksperimenta.

Vrh odrezane šprice s protuelektrodom i elektrolitom pomoću pomičnog držača

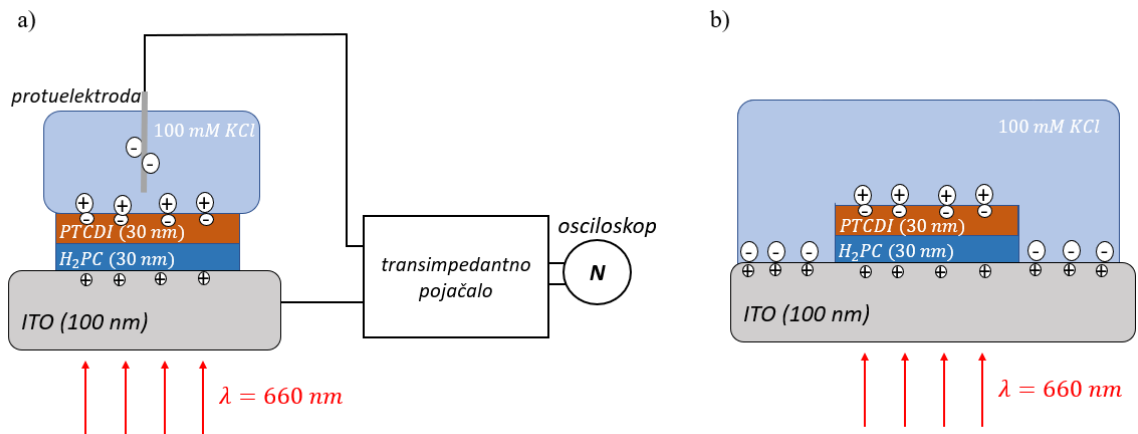


Slika 4.3: Izvor svjetlosnih pulseva (LED) valne duljine 660 nm i OEPC konstruiran u našem laboratoriju.

namješten je na nešto manje od milimetra udaljenosti od ravnog uzorka organskog p-n dvosloja, a prostor između šprice i uzorka osigurava elektrolit. Napominjemo kako organski p-n dvosloj i protuelektroda nisu u direktnom, već u posrednom kontaktu. Naime, u izravnom su kontaktu s elektrolit i gornji sloj poluvodiča, odnosno PTCDI te isti elektrolit i protuelektroda u šprici. Vodljiva površina ITO-a koja je zaštićena od evaporacije spaja se na pozitivan pol dok se protuelektroda spaja na negativan pol transimpedantnog pojačala (engl. *transimpedance amplifier*). Izlaz pojačala vodi na digitalni osciloskop koji je povezan s računalom. Ispod postolja na kojem se nalazi OEPC, a koje je prekriveno neprozirnom krpom u svrhu zaštite od vanjske svjetlosti, postavljen je izvor svjetlosti, svjetlosno emitirajuća dioda (LED) valne duljine 660 nm fokusiran na kapljicu vode iz šprice na uzorku koji na taj način sustavu daje iradijanciju koju možemo izračunati i kontrolirati. Iradijancija je izvedena fizikalna veličina koja se definira kao omjer intenziteta svjetlosti kojom obasjavamo uzorak i osvijetljene površine na uzorku. Shema opisanog strujnog kruga s OEPC-om dana je na Slici 4.4 a). Na Slici 4.4 b) prikazana je shema slobodno plutajućeg fotokondenzatora koji predstavlja fizikalni ekvivalent našem sustavu.

Pomoću generatora strujnih pulseva (Cyclops LED driver, Open Ephys [46]) na





Slika 4.4: Shema a) strujnog kruga OEPC-a spojenog na mjerni sustav i b) slobodno plutajućeg fotokondnezatora.

diodu šaljem pravokutne strujne pulseve. Pri testiranju različitih protuelektroda radili smo s pet različitih pravokutnih svjetlosnih pulseva u trajanju od 20 do 100 ms. Mjerenja smo napravili za pet različitih vrijednosti iradijancije svjetlosti u rasponu od 10 do 50 mW/cm<sup>2</sup>. Također, u svrhu izrade modela ekvivalentnog strujnog kruga izveli smo zasebna mjerenja struje kroz sustav s Au protuelektrodom za iradijanciju svjetlosti 50 mW/cm<sup>2</sup> i za duljine pulseva u trajanju između 5 i 49 ms. Napominjemo kako su svi eksperimenti provedeni u zamračenoj prostoriji, na svježim uzorcima pripremljenima na identičan način, kako bi uvjeti eksperimenata bili konzistentni.

#### 4.4 Prikupljanje i analiza podataka

Podatke o strujnim karakteristikama ovog postava u vremenu spremamo u datoteke formata *.psdata* i vizualiziramo pomoću računalnog programa *Picoscope*. Potom u istom programu podatke prevodimo u *.csv* format kako bismo ih mogli obraditi u programskom jeziku *Python*. Pri obradi korištena je verzija *Python 3.8.2*.

Strujno pojačalo konvertira struju (u mikroamperima) kroz krug s OEPC-om u napon (u voltima) koji očitava osciloskop. Isto tako, struja (u amperima) koja napaja svjetlosnu diodu prevodi se u napon (u voltima) koji se očitava na drugom kanalu osciloscopa. Na raspolaganju tada imamo *.csv* datoteke koje sadrže podatke o struji kroz sustav s OEPC-om, vrijeme od početka do kraja pojedinog mjerenja te podatke o pobudnom pulsu. Te podatke mjerili smo za pet različitih intenziteta svjetlosti. Ovaj skup podataka dobiven je za svaku od pet pripremljenih protuelektroda.

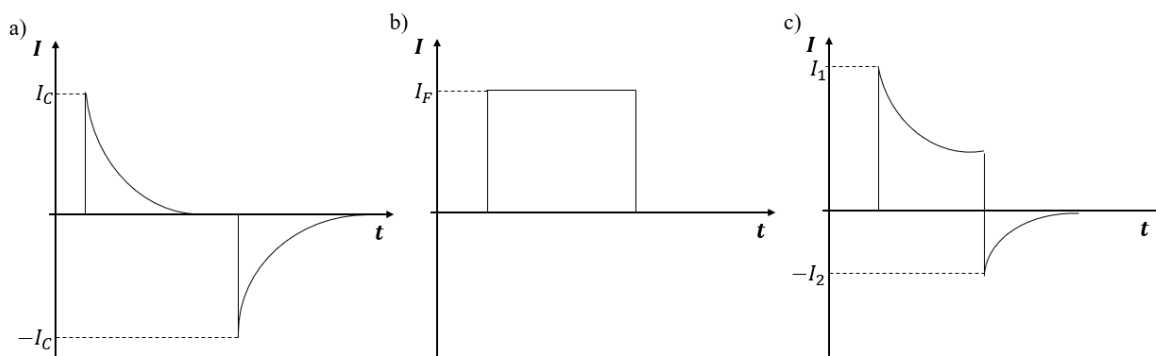
Dodatno, posjedujemo i posebna mjerenja kratkih pusleva u postavu s Au elektrodom za različite duljine pulsa u rasponu od 5 do 49 ms. Struju u vremenu grafički ćemo prikazati i kumulativno integrirati kako bismo dobili faradajski naboj koji daje mjeru (ne)kapacitivnosti sustava. Usporedit ćemo ove rezultate za različite protuelektrode. Iskoristit ćemo dobivene podatke kako bismo pokušali opisati načine transporta naboja u ovakvom sustavu te pronaći model ekvivalentnog električnog kruga za ovakav sustav.

## 5 Kapacitivne i faradajske struje

U ovom poglavlju provest ćemo analizu struja u vremenu te izračunati pripadne kumulativne integrale ovih krivulja za različite protuelektrode i različite duljine pulseva. Potom ćemo pokušati raščlaniti ukupnu struju na kapacitivne i faradajske doprinose. U sustavu koji sadrži kondenzatore jedan od doprinosa ukupnoj struji definitivno je kapacitivna struja koja se manifestira u obliku padajuće krivulje eksponencijalnog oblika, koja predstavlja tok struje prilikom punjenja kondenzatora kada je on priključen na vanjski izvor konstantnog napona. U našem slučaju vanjski je izvor p-n spoj fotokondenzatora koji se aktivira svjetlosnim pulsom. Prekidom vanjskog izvora struje dolazi do izbijanja istog kondenzatora što se manifestira negativnom strujom (strujom suprotnog smjera), rastućeg eksponencijalnog oblika. U idealnom slučaju, nakon što se kondenzator (jedan ili više njih) izbije, tok naboja u krugu prestaje. U slučaju da to nije tako, odnosno ako je vidljivo postojanje konstantnog toka naboja unatoč napunjenom kondenzatoru, ta je struja alternativnog, faradajskog podrijetla. To je pak ionska struja koja je vezana za reaktivnost protuelektrode u elektrolitu i reakcije redukcije i oksidacije koje se odvijaju na sučelju elektrolita s ostatkom ovog sustava, a njezina je mjera kumulativni integral ukupne struje u vremenu, odnosno faradajski naboj. Kumulativni integral dakle predstavlja naboj koji se nije vratio u suprotnom smjeru izbijanjem kondenzatora nakon prvotnog punjenja. Pojednostavljeni prikaz ponašanja opisanih struja u vremenu dan je na Slici 5.1.

### 5.1 Struja u vremenu i kumulativni integrali

Na Slici 5.2 redom su prikazane struje u vremenu i pripadni kumulativni integrali za sustave s pet različitih protuelektroda za pet različitih duljina pulsa za svaku elektrodu.



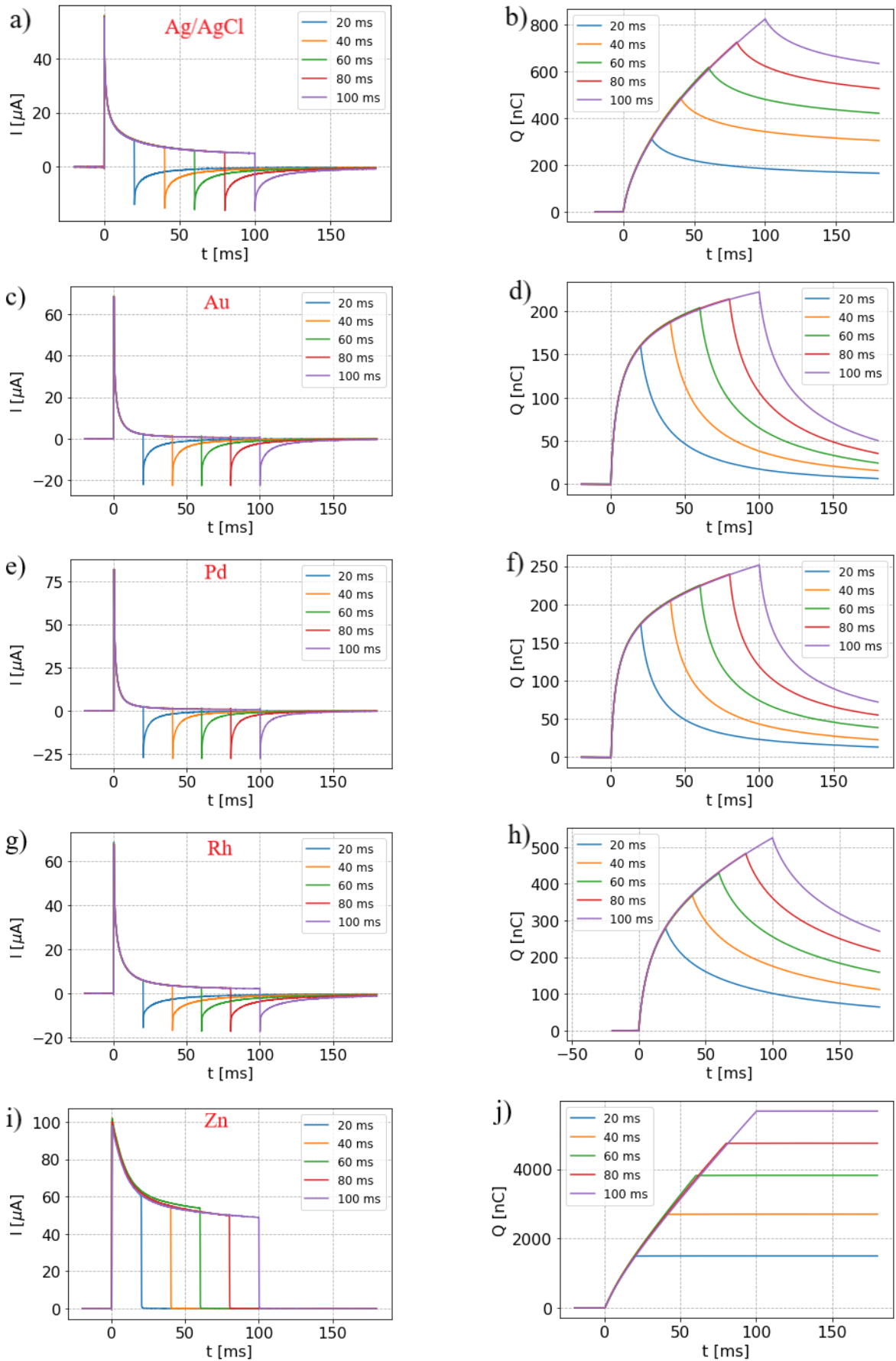
Slika 5.1: Primjer vremenske ovisnosti struje za slučaj a) kapacitivne, b) faradajske i c) mješovite struje.

Promjena vrste protuelektroda omogućuje nam njihovu međusobnu usporedbu i karakterizaciju, a promjena duljine trajanja pulsa omogućuje analizu kapacitivnih i faradajskih doprinosa u vremenu. Podaci koje smo izmjerili filtrirani su korištenjem pomičnog prosjeka (engl. *moving average*) za svakih 100 točaka podataka na uzorku od 200000 početnih točaka.

Na Slici 5.2 a) i b) prikazana su spomenuta mjerenja i kumulativni integrali za Ag/AgCl protuelektrodu pri iradijanciji svjetlosti od  $50 \text{ mW/cm}^2$ . Uočavamo oblik krivulje koji nalikuje na eksponencijalni pad i koji nagovještava nabijanje kondenzatora u krugu te isti oblik struje u suprotnom smjeru koji se odnosi na izbijanje (jednog ili više postojećih) kondenzatora. Također, vidimo kako tok naboja ne prestaje nakon što se kondenzator nabije (eksponencijalna krivulja ne teži u nulu već u neku konačnu pozitivnu vrijednost), što objašnjavamo postojanjem faradajske struje u ovom sustavu koje potječu od redoks-reakcija. Što je puls dulji, kumulativni integral je veći jer se faradajske reakcije dulje odvijaju, odnosno više naboja proteče na ovaj način.

Nadalje, na Slici 5.2 c) i d) ekvivalentan je prikaz struja u vremenu i kumulativnih integrala za Au protuelektrodu. Uočavamo oštiri i brži pad eksponencijalnog dijela krivulje struje, veći iznos maksimalne ukupne struje u ovom slučaju u odnosu na Ag/AgCl protuelektrodu, ali i manji iznos konstantnog dijela krivulje struje, što rezultira i nižim iznosima kumulativnog integrala. Zaključujemo kako Au protuelektroda ima generalno više kapacitivno ponašanje te je manje reaktivna od Ag/AgCl protuelektrode. Kao i u prethodnom slučaju, vidljivo je kako povećanjem duljine pulsa svjetlosti raste konačan iznos kumulativnog integrala jer je veći vremenski interval pogodan za odvijanje kemijskih reakcija koje uzrokuju faradajsku struju.

Potom je ista analiza provedena za Pd protuelektrodu i rezultati su prikazani na



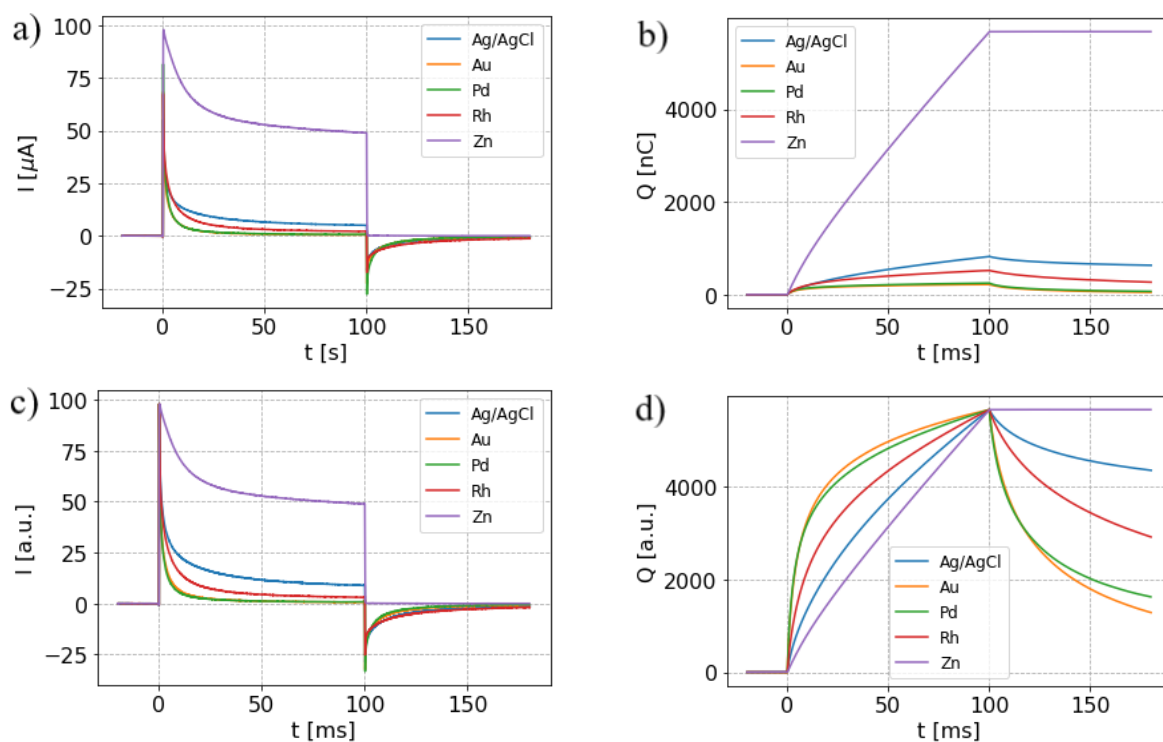
Slika 5.2: Struja u vremenu za različite duljine svjetlosnog pulsa i iradijanciju  $50 \text{ mW/cm}^2$  za a) Ag/AgCl, c) Au, e) Pd, g) Rh i i) Zn protuelektrodu. Pripadni kumulativni integrali za b) Ag/AgCl, d) Au, f) Pd, h) Rh i j) Zn protuelektrodu. Filter je pomični prosjek 100 točaka.

Slici 5.2 e) i f). Vidljivo je slično ponašanje Pd protuelektrode i Au protuelektrode. Iznosi struja, odnosno akumuliranog naboja nešto su viši za Pd protuelektrodu, no neznatno u odnosu na Au protuelektrodu. Ovo pokazuje da Pd protuelektroda ima u većoj mjeri kapacitivno ponašanje kao i Au protuelektroda i slabo je reaktivna u okruženju elektrolita, odnosno manja je vjerojatnost odvijanja redoks-reakcija, kao i kod Au protuelektrode.

U nastavku imamo rezultate dobivene u istim uvjetima za Rh protuelektrodu. Ovi su rezultati prikazani na Slici 5.2 g) i h). Iz danih grafova vidljivo je kako je iznos maksimalne ukupne struje približno jednak kao u slučaju Au protuelektrode te iznosi oko  $70 \mu\text{A}$  dok za Ag/AgCl protuelektrodu iznosi nešto manje od  $60 \mu\text{A}$ , a za Pd protuelektrodu prelazi iznos od  $75 \mu\text{A}$ . Napominjemo kako iznos ukupne struje može varirati i ovisno o tome kolika je površina kapljice elektrolita koja je u kontaktu s p-n dvoslojem i koliko je dobro svjetlost centrirana u središte kapljice. Tijekom izvođenja eksperimenta nastojali smo da površina kapljice ne prelazi površinu poprečnog presjeka šprice u kojoj je protuelektroda te da svjetlosna dioda bude maksimalno centrirana, međutim nismo mogli u potpunosti eliminirati ovaj utjecaj. Rh protuelektroda pokazuje mješovito faradajsko i kapacitivno ponašanje. Reaktivnija je od Au i Pd protuelektrode, no pokazuje kapacitivnije ponašanje od Ag/AgCl protuelektrode.

Konačno, na Slici 5.2 i) i j) prikazani su rezultati dobiveni za Zn protuelektrodu. U ovom slučaju uočavamo krivulju struje koja se bitno razlikuje od svih prethodno analiziranih struja s ostalim protuelektrodama. Naime, iznos je maksimalne struje oko 1.5 puta veći nego u ostalim slučajevima, a velik pomak eksponencijalne krivulje od apscise ukazuje na velik doprinos faradajske struje ukupnoj struji. Također, uopće nije prisutna negativna struja, odnosno struja izbijanja kondenzatora po završetku svjetlosnog pulsa. Ekvivalentna situacija očituje se i u krivulji kumulativnih integrala ove struje u vremenu, koji završetkom svjetlosnog pulsa poprimaju oblik pravca, što je posljedica izostanka struje suprotnog smjera. Ovi rezultati ukazuju na veliku reaktivnost cinkove protuelektrode s KCl elektrolitom u odnosu na ostale protuelektrode, odnosno postojanje velike vjerojatnosti redoks-reakcije na sučelju ove protuelektrode i elektrolita.

Kako bismo zornije prikazali razlike s obzirom na različite protuelektrode, vremensku ovisnost struje i pripadne kumulativne integrale međusobno smo usporedili za



Slika 5.3: Struja u vremenu a) nenormalizirana i c) normalizirana te pripadni kumulativni integrali struje u vremenu b) nenormalizirani i d) normalizirani za strujni krug s pet različitih protuelektroda pri duljini svjetlosnog pulsa 100 ms i iradijancije  $50 \text{ mW/cm}^2$ . Filter je pomični prosjek 100 točaka.

sve protuelektrode i to za duljinu svjetlosnog pulsa 100 ms te za iradijanciju svjetlosti  $50 \text{ mW/cm}^2$ . Na raspolaganju imamo neobrađene, nenormalizirane te obrađene, normalizirane prikaze radi kvalitetnije usporedbe. Struje možemo vidjeti na Slici 5.3 a) i c), a integrali su prikazani na Slici 5.3 b) i d).

Na ovim slikama možemo uočiti kako je Zn protuelektroda daleko najreaktivnija protuelektroda u smislu odvijanja elektrokemijskih redoks-reakcija, a slijedi je Ag/AgCl protuelektroda, potom Rh protuelektroda, a najinertnije su i međusobno najsličnijeg ponašanja Pd i Au protuelektroda. Objašnjenja za ove pojave pronalazimo u činjenici da se u slučaju rodija, paladija i zlata radi o plemenitim metalima koji su po svojoj prirodi inertni i slabo reagiraju s okolinom, primjerice s biološkim tkivom. Stoga su ovi metali netoksični za ljudski organizam te mogu pronaći primjenu u elektroničkim uređajima poput OEPC-a. Međutim, treba voditi računa o granicama primjene jer u određenim slučajevima u organizmu može doći do reakcija kojima se stvaraju neželjeni kemijski spojevi. Tako je pokazano kako dovoljno visoke koncentracije rodijeva klorida  $\text{RhCl}_3$ , primjerice 198 mg  $\text{RhCl}_3$  po masi tijela štakora može biti smrtonosno [47]. Ipak, ove reakcije termodinamički su zahtjevne pa je vjerojatnost pojave istih slaba. S

druge strane, vidljivo je da OEPC s reaktivnom protuelektrodom poput cinka proizvodi primjetno više struje koja se može iskoristiti za stimulaciju tkiva, no potrebno je istražiti posljedice takve izrazito faradajske interakcije na tkivo.

## 5.2 Dinamika električnog transporta u fotokondenzatoru

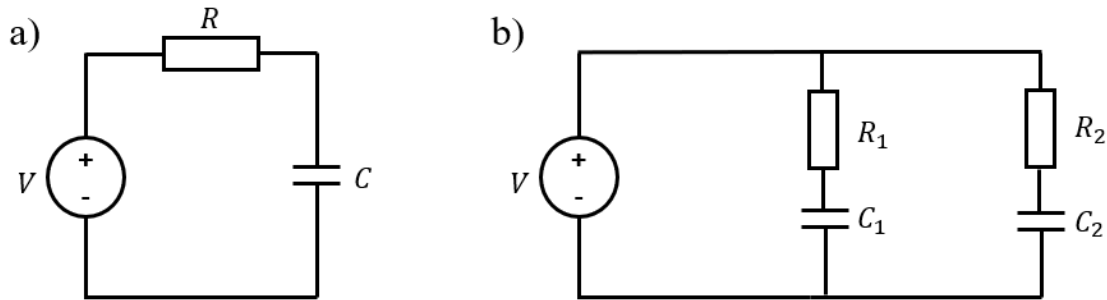
Kako bismo detaljnije opisali i shvatili transfer naboja u krugu s OEPC-om, potrebno je utvrditi funkcionalnu ovisnost mjerenja dobivenih našim eksperimentima. Općenito, standardni RC krug čija je shema prikazana na Slici 5.4 a) opisujemo diferencijalnom jednadžbom

$$I - \frac{1}{RC} \frac{dI}{dt} - \frac{V}{R} = 0, \quad (5.1)$$

čije je rješenje eksponencijalna funkcija

$$I(t) = I_c^o e^{-\frac{t}{\tau}} + I_f, \quad (5.2)$$

gdje je  $I_c^o$  maksimalna kapacitivna struja u krugu,  $\tau$  je RC konstanta kruga,  $V$  konstantni napon u krugu, a  $I_f$  konstantna struja u krugu, u našem slučaju faradajska struja. Paralelni spoj kondenzatora čija je shema prikazana na Slici 5.4 b) opisujemo



Slika 5.4: Shema RC kruga s konstantnim izvorom napona za a) jedan kondenzator i b) dva paralelno spojena kondenzatora.

diferencijalnim jednadžbama

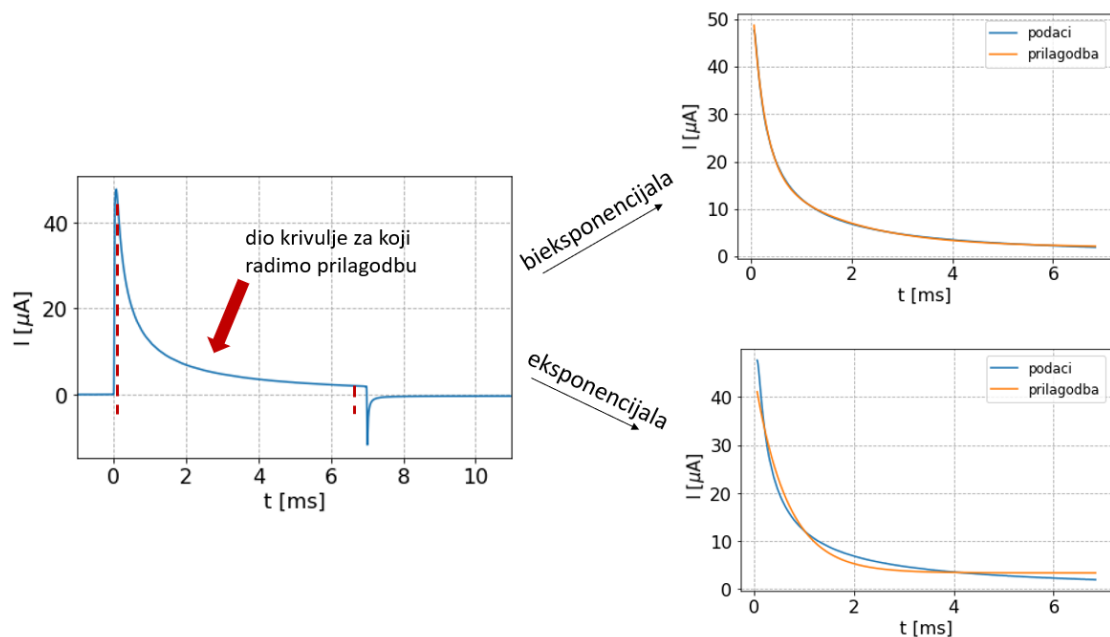
$$I_1 - I_2 + \frac{1}{R_1 C_1} \left( \frac{dI_1}{dt} - \frac{dI_2}{dt} \right) - \frac{V}{R_1} = 0 \quad (5.3)$$

$$I_2 + \frac{1}{R_2 C_2} \frac{dI_2}{dt} + \frac{1}{R_2 C_1} \left( \frac{dI_2}{dt} - \frac{dI_1}{dt} \right) + \frac{R_1}{R_2} (I_2 - I_1) = 0. \quad (5.4)$$

Rješenje ovog sustava jednadžbi kao ukupnu struju sustava daje bieksponencijalnu funkciju oblika

$$I(t) = I_{c1}^o e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_{c2}^o e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_f. \quad (5.5)$$

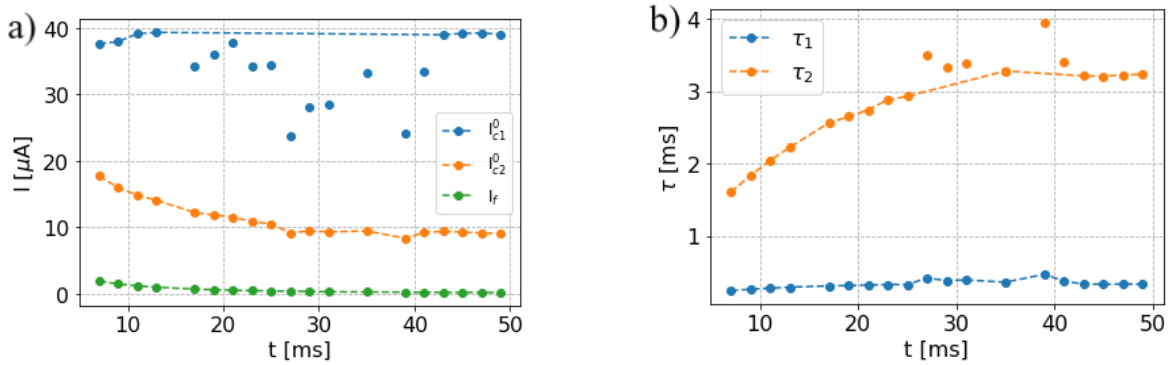
U svrhu ispitivanja slaganja mjerenja s prethodno navedenim funkcijama isprva smo analizirali podatke dobivene obasjavanjem OEPC-a koji sadrži Au protuelektrodu pravokutnim pulsevima iradijancije  $50 \text{ mW/cm}^2$  vremenskog trajanja između 5 i 49 ms.



Slika 5.5: Primjer prilagodbe označenog dijela krivulje za svjetlosni puls duljine 7 ms i iradijancije svjetlosti  $50 \text{ mW/cm}^2$  u krugu s Au protuelektrodom na eksponencijalnu i bieksponencijalnu funkciju. Filter je pomični prosjek 100 točaka.

Na Slici 5.5 prikazani su rezultati prilagodbe označenog dijela krivulje na funkciju (5.2), odnosno funkciju (5.5) za puls duljine 7 ms koristeći metodu najmanjih kvadrata. Podaci su ponovo filtrirani pomičnim prosjekom 100 točaka na uzorak od ukupno 200000 točaka. Na temelju navedenog primjera zaključili smo kako je bieksponencijalni oblik funkcije bolje rješenje u ovom slučaju. Ovo implicira kako ovakav sustav s OEPC-om u nekom obliku sadrži ne jedan, već dva paralelno spojena kondenzatora. Nakon toga izvršili smo prilagodbu bieksponencijalne funkcije na označeni dio krivulje za sve ostale duljine pulseva koje smo imali na raspolaganju. Potom smo navedene parametre  $I_{c1}^o$ ,  $\tau_1$ ,  $I_{c2}^o$ ,  $\tau_2$  i  $I_f$  grafički prikazali u ovisnosti o duljini pulsa kako bismo mogli pratiti njihovo ponašanje i donijeti određene zaključke.





Slika 5.6: Ovisnost parametara a)  $I_f$ ,  $I_{c1}^0$  i  $I_{c2}^0$  te b)  $\tau_1$  i  $\tau_2$  o vremenskoj duljini pulsa svjetlosti iradijacije  $50 \text{ mW/cm}^2$  za sustav s Au protuelektrodom.

Na Slici 5.6 a) prikazana je ovisnost parametra  $I_f$  (faradajske struje) te parametara  $I_{c1}^0$  i  $I_{c2}^0$  (maksimalnih kapacitivnih struja u pojedinoj grani) o duljini svjetlosnog pulsa dok je na Slici 5.6 b) dana ovisnost parametara  $\tau_1$  i  $\tau_2$  (RC konstante dvaju kondenzatora) također o duljini svjetlosnog pulsa. Parametar  $I_f$ , odnosno faradajska struja konstantnog je iznosa i gotovo zanemariv u odnosu na iznose maksimalnih kapacitivnih struja. Ovo ponovo pokazuje dominaciju kapacitivnih karakteristika nad faradajskim u sustavu OEPC-a s Au protuelektrodom. Promatrajući kapacitivne struje i RC konstante uočavamo kako u krugu postoji "brzi" kondenzator relativno konstantne visoke frekvencije (RC konstante relativno malog iznosa koji ne prelazi vrijednost 0.5 ms) koji je opisan parametrima  $I_{c1}^0$  i  $\tau_1$ . Vrijednost maksimalne kapacitivne struje ovog kondenzatora varira u rasponu između 20 i 40  $\mu\text{A}$  i u ovom slučaju uočavamo veći rasap točaka. Drugi kondenzator, odnosno onaj opisan parametrima  $I_{c2}^0$  i  $\tau_2$  "sporiji" je kondenzator. RC konstanta jednoliko raste za porast duljine pulsa i njezina vrijednost kreće se između 1.5 i 4 ms. Primjetno je rasipanje točaka u području između duljine pulsa 20 i 40 ms. Vrijednost doprinosa kapacitivnoj struji ovog kondenzatora jednoliko opada porastom duljine svjetlosnog pulsa i nije prisutno rasipanje točaka.

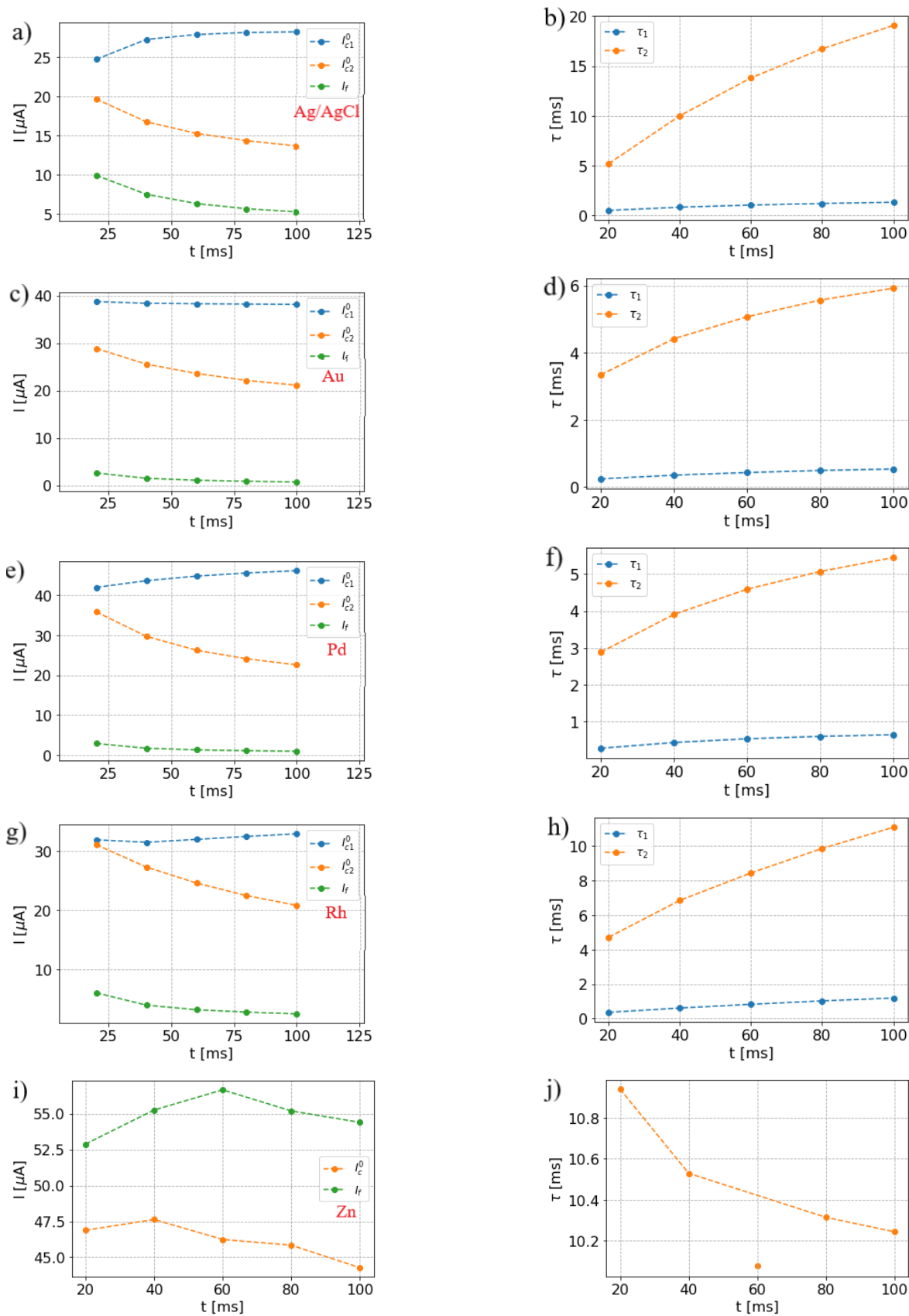
### 5.3 Usporedba dinamike električnog transporta fotokondenzatora s različitim protuelektrodama

Postojanje dvaju međusobno nezavisnih kapacitivnih sustava u OEPC-u dovodi do pitanja o načinu na koji su oni fizički manifestirani. U tu svrhu na sličan način analizirali smo i podatke o struji u vremenu za pet različitih svjetlosnih pulseva (od 20 do 100 ms) za sustave s pet različitih protuelektroda. Rezultate u skladu s

prethodnima dobili smo za četiri od pet ponuđenih protuelektroda. Naime, analiza rezultata sa Zn protuelektrodu pokazala je kako bieksponecijalna funkcija (5.5) daje nedovoljno dobar opis padajućeg dijela krivulje struje te kako se u ovom slučaju radi o jednoj eksponencijalnoj funkciji (5.2). Brojčani iznosi ovih parametara s pripadnim odstupanjima za svjetlosnu iradijanciju  $50 \text{ mW/cm}^2$  dani su u Dodatku A. Napominjemo kako smo analizu proveli i za preostale iradijancije svjetlosti ( $10$ ,  $20$ ,  $30$  i  $40 \text{ mW/cm}^2$ ) i dobili rezultate linearno skalirane s obzirom na iradijanciju svjetlosti kojom obasjavamo sustav pa ovdje donosimo samo grafičke prikaze rezultata za najveći iznos iradijancije.

Na Slici 5.7 prikazani su parametri bieksponecijalne funkcije prilagodbe (5.5) za sustav s Ag/AgCl, Au, Pd i Rh protuelektrodom za pet različitih duljina pulseva svjetlosti iradijancije  $50 \text{ mW/cm}^2$  te parametri eksponencijalne funkcije prilagodbe (5.2) u istim uvjetima za Zn protuelektrodu. U slučaju svih protuelektroda izuzev Zn protuelektrode (Slika 5.6 a), c), d) i g)) uočavamo naznaku slabog monotonog opadanja parametra  $I_f$  porastom duljine svjetlosnog pulsa što ukazuje na smanjenje faradajske struje, odnosno njezinu saturaciju porastom duljine pulsa. U spomenutim slučajevima ponovo se implicira na postojanje dvaju kapacitivnih sustava kao u posebnoj analizi Au protuelektrode provedenoj u prethodnom poglavlju. Jedan je kondenzator "brži" s većim iznosom maksimalne kapacitivne struje koji se slabo mijenja ili pak uopće ne mijenja porastom duljine svjetlosnog pulsa i relativno je konstantnog iznosa RC konstante s obzirom na duljinu pulsa. Drugi je kondenzator "sporiji" manjeg iznosa maksimalne kapacitivne struje koja monotono opada porastom duljine svjetlosnog pulsa kojem je sustav izložen i rastućeg je iznosa RC konstante s obzirom na porast duljine pulsa. Prethodno opisane karakteristike vrijede za sve protuelektrode izuzev Zn protuelektrode.

Uspoređivanjem međusobnih iznosa ovih struja (isključujući Zn protuelektrodu) i pripadnih RC konstanti, imamo sljedeća zapažanja. Uočavamo kako je faradajska struja Au protuelektrode općenito manjeg iznosa od one za sustav s Ag/AgCl protuelektrodom (Slika 5.7 a) i b)) zbog manje reaktivnosti Au protuelektrode (Slika 5.7 c) i d)) u KCl elektrolitu. Gledamo li maksimalnu kapacitivnu struju, vidljivo je kako brži kondenzator (opisan sa  $I_{c1}^0$  i  $\tau_1$ ) Au protuelektrode ima brojčano jednake iznose RC konstante  $\tau_1$  kao brži kondenzator u sustavu s Ag/AgCl protuelektrodom, a pripadna struja konstantna je za različite duljine pulseva, no generalno većeg iznosa nego u



Slika 5.7: Parametri faradajske  $I_f$  i maksimalne kapacitivne struje  $I_{c1}^0$  i  $I_{c2}^0$  i parametri RC konstante  $\tau_1$  i  $\tau_2$  prilagodbe biexponencijale (5.5) za sustav s a) i b) AgCl, c) i d) Au, e) i f) Pd te g) i h) Rh protuelektrodom. Parametri faradajske  $I_f$  i maksimalne kapacitivne struje  $I_c^0$  i parametri RC konstante  $\tau$  prilagodbe eksponencijale (5.2) za sustav s i) i j) Zn protuelektrodom. Analiza je provedena za pet različitih duljina svjetlosnih pulseva iradijacije  $50 \text{ mW/cm}^2$ .

prvom slučaju. Maksimalna kapacitivna struja sporijeg kondenzatora (opisanog sa  $I_{c2}^0$  i  $\tau_2$ ) Au protuelektrode nešto je veća nego u slučaju Ag/AgCl protuelektrode, a RC konstanta ovog kondenzatora  $\tau_2$  raste porastom duljine svjetlosnog pulsa, kao i u slučaju s Ag/AgCl protuelektrodom, no njezine vrijednosti mijenjaju se u nižem rasponu u odnosu na Ag/AgCl. Naime, u sustavu s Ag/AgCl protuelektrodom vidljiv je porast RC konstante u vrijednosti od 5 do 20 ms povećanjem duljine svjetlosnog pulsa dok je u sustavu s Au protuelektrodom taj porast zabilježen u vrijednosti od 3 do 6 ms.

Promotrimo li parametre koji opisuju sustav s Pd protuelektrodom (Slika 5.7 e) i f)), možemo uočiti kako je ponašanje parametara vrlo slično kao i u sustavu s Au protuelektrodom što je u skladu s ranijim razmatranjima ukupne struje u ovisnosti u vremenu i računanja kumulativnog integrala. Dakle, primjećujemo manje iznose faradajske struje u odnosu na Ag/AgCl protuelektrodu te ponovo postojanje dva kondenzatora međusobno paralelno spojena sa sličnim karakteristikama kao i kod Au protuelektrode. Ovo potvrđuje ranija razmatranja o sličnostima Au i Pd protuelektrode. Obje elektrode pokazale su se inertnima s obzirom na KCl elektrolit u koji su uronjene te slijedom toga pokazuju pretežno kapacitivne karakteristike. Možemo primijetiti da su oba iznosa maksimalne kapacitivne struje kroz kondenzatore nezamjetno viših iznosa u sustavu s Pd protuelektrodom u odnosu na onaj s Au protuelektrodom, što može biti posljedica veličine kapljice elektrolita koja je u kontaktu s p-n dvoslojem te stoga nije suviše relevantno za karakteriziranje protuelektroda.

Sljedeći komentari tiču se sustava s Rh protuelektrodom (Slika 5.7 g) i h)). U ovom slučaju iznosi faradajskih struja nešto su viši nego u slučaju Au i Pd protuelektroda, no niži od sustava s Ag/AgCl protuelektrodom. Naime, vrijednosti  $I_f$  padaju porastom duljine pulsa u rasponu od 6 do 2.5  $\mu\text{A}$  u odnosu na raspon od 3 do 1  $\mu\text{A}$  za Pd i Au protuelektrode te u odnosu na raspon od 10 do 5  $\mu\text{A}$  za Ag/AgCl protuelektrodu. Ovim također potvrđujemo ranija razmatranja kako Rh protuelektroda nije inertna u KCl elektrolitu poput Au i Pd protuelektroda, ali manje je reaktivna od Ag/AgCl protuelektrode.

Konačno, preostaje nam analizirati mjerenja dobivena u sustavu sa Zn protuelektrodom. Rezultati nisu bili zadovoljavajući primjenom biekspencijalne funkcije prilagodbe (5.5), već ekspancijalne funkcije (5.2). Grafički prikaz ovih parametara vidljiv je na Slici 5.7 i) i j)). Uz prethodna opažanja sa Slike 5.2 i) i j) koja prikazuje

struju u vremenu i kumulativne integrale za sustav sa Zn protuelektrodom, gdje je vidljivo kako nema negativne struje izbivanja nakon gašenja svjetlosnog pulsa, ovo je druga anomalija koja se tiče sustava sa Zn protuelektrodom. Ovi rezultati impliciraju da u ovom slučaju postoji određeni sustav koji onemogućuje izbivanje kapacitivnog sustava koji se ovim procesom nabio. Postoji mogućnost kako je kapacitivni sustav uočen kod preostalih protuelektroda, opisan parametrima  $I_{c1}^0$  i  $\tau_1$  ovdje zasjenjen dominantnim faradajskim doprinosom. Promatrajući ovisnost o duljini svjetlosnog pulsa, uočavamo kako se svi parametri ne mijenjaju s porastom duljine svjetlosnog pulsa kojem je sustav izložen. Parametar  $I_f$  koji opisuje faradajsku struju ne saturira porastom duljine pulsa kao u slučajevima s drugim protuelektrodama te možemo reći da je konstantan. Parametar RC konstante  $\tau$  koji po iznosu odgovara parametru  $\tau_2$ , odnosno sporijem kondenzatoru također slabo varira između vrijednosti 10 i 11 ms pa možemo reći da je konstantan. Monotonost promjene vrijednosti ovog parametra narušava RC konstanta izračunata za duljinu svjetlosnog pulsa 60 ms pa je smatramo netipičnom odstupajućom vrijednosti. Nažalost, mjerenja nismo mogli ponoviti.

#### **5.4 Kemijsko-fizikalne karakteristike protuelektroda. Redoks-reakcije na elektrodama.**

Objašnjenje za prethodno izložene rezultate dobivene analizom sustava s različitim protuelektrodama možemo pronaći u kemijsko-fizikalnim svojstvima materijala od kojih su izrađene protuelektrode koje koristimo. Naime, rodij, paladij, srebro i zlato materijali su koji prema svojim karakteristikama spadaju u skupinu plemenitih metala koji inertni, odnosno otporni na koroziju i oksidaciju u vlažnoj okolini. U atomskoj fizici, plemeniti metali zadovoljavaju striktnu definiciju koja se odnosi na one atome koji imaju u potpunosti popunjenu d-ljusku elektronske strukture te energija posljednjeg elektrona ne prelazi Fermijev nivo. Iz ove perspektive, samo su srebro i zlato plemeniti metali. Iz elektrokemijske pak perspektive ovi se materijali međusobno uspoređuju prema standardnom elektrodnom potencijalu elementa (ili spoja). On se definira kao električni potencijal mjeren u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (engl. *Standard hydrogen electrode*) u standardnim uvjetima, dakle pri temperaturi 25°C i 1 M koncentracije iona u otopini. Što je standardni elektrodni potencijal pozitivniji (negativniji), veća je vjerojatnost reakcije redukcije (oksidacije). U Tablici

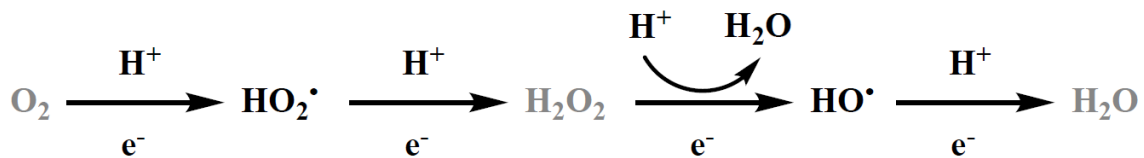
5.1 izlistani su standardni elektrodni potencijali svake od korištenih protuelektroda i pojednostavljene redoks-reakcije [48], [49], [50].

Protuelektroda	Reakcija	Potencijal [V]
Au	$Au^{3+} + 3e^{-} \longleftrightarrow Au(s)$	+1.52
Pd	$Pd^{2+} + 2e^{-} \longleftrightarrow Pd(s)$	+0.92
Rh	$Rh^{3+} + 3e^{-} \longleftrightarrow Rh(s)$	+0.70
AgCl	$AgCl + e^{-} \longleftrightarrow Ag(s) + Cl^{-}$	+0.22
Zn	$Zn^{2+} + 2e^{-} \longleftrightarrow Zn(s)$	-0.76

Tablica 5.1: Korištene protuelektrode i njihove elektrokemijske karakteristike.

Iz dane tablice vidljivo je kako smanjenje standardnog elektrodnog potencijala koje ujedno označava i smanjenje jakosti reduktivnog agenta (elementa koji gubi elektron u redoks-reakciji) prati ponašanje protuelektroda korištenih u našim eksperimentima. Naime, elementi s najpozitivnijim iznosima potencijala, dakle Au i Pd u najvećoj mjeri pokazuju pretežno kapacitivne karakteristike, odnosno nabijanje kondenzatora prilikom obasjavanja svjetlosti te izbijanje prestankom svjetlosnog pulsa. Slijede ih element Rh i spoj AgCl s miješanim faradajskim i kapacitivnim ponašanjem te je na začelju element Zn koji za razliku od ostalih protuelektroda ima suprotan iznos potencijala te pokazuje u potpunosti drugačije, u velikoj mjeri faradajsko ponašanje bez izbijanja kondenzatora pri gašenju svjetlosnog pulsa.

Kako bi se u sustavu očuvao naboj, nužno je postojanje ravnotežne protureakcije naspram one koja se potencijalno događa na metalnoj protuelektrodi. Ova reakcija potencijalno se odvija na suprotnom polu, odnosno na sučelju p-n dvosloja s elektrolitom i naziva se reakcijom redukcije kisika (engl. *oxygen reduction reaction* (ORR)). Platforma koja omogućava ORR tanak je film organskog poluvodiča poput onog koji je sastavni dio našeg fotokondenzatora. Ovaj tanak film apsorbiranjem svjetlosti proizvodi elektron-šupljina parove koji su u kontaktu s elektrolitom u mogućnosti reducirati slobodan kisik u otopini u spojeve poput vodikova peroksida [33]. Nekoliko je mogućih procesa ORR-a u vodenom okruženju, a reakcije koje opisuju ove procese te njihovi produkti shematski su prikazani na Slici 5.8. Jedan proces podrazumijeva primanje dvaju elektrona te spajanje dvaju  $H^{+}$  iona s molekulom kisika otopljenom u elektrolitu. Produkt je ove reakcije vodikov peroksid, a međuprodukt je reaktivni radikal  $HO_2^{\bullet}$ . Ovaj se proces potom nastavlja redukcijom još dvaju elektrona u vodu uz ponovno stvaranje međuprodukta, hidroksilnog radikala  $HO^{\bullet}$ . Standardni elektrodni



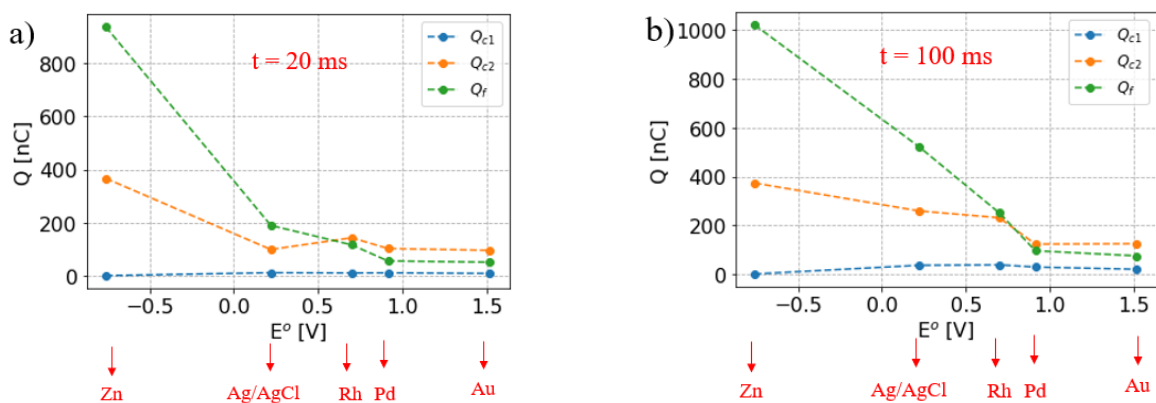
Slika 5.8: Shematski prikaz mogućih reakcija ORR-a u vodenom okruženju te pripadnih produkata. Slika preuzeta iz [17].

potencijal ovakvog procesa redukcije kisika u vodu iznosi +0.67 V. Mogući su i procesi direktne redukcije kisika u vodu, no isti su i manje vjerojatni.

### 5.5 Transport naboja tijekom nabijanja fotokondenzatora

Kako bismo dodatno okarakterizirali pojedine protuelektrode i potvrdili prethodno iznesene pretpostavke, odlučili smo analizirati koliko se pojedine vrste naboja prenese tijekom nabijanja fotokondenzatora. Promatrali smo ovisnost prenesenog naboja (faradajskog ili kapacitivnog) o standardnom elektrodnom potencijalu protuelektrode  $E^\circ$ . Ovu ovisnost promatrali smo za najkraći (20 ms) i najdulji (100 ms) mjereni svjetlosni puls kojim je fotokondenzator bio obasjan. Grafički prikaz ovih ovisnosti prisutan je na Slici 5.9. Uočavamo da je zanemariva količina naboja prenesena kondenzatorom  $C_1$  za obje duljine pulsa. Iako je iznos maksimalne kapacitivne struje ovog kondenzatora bio veći od iznosa maksimalne struje  $C_2$ , zbog male RC konstante prenese se zanemarivo mala količina naboja pa taj kondenzator nema relevantan doprinos. Također uočavamo kako je njegov doprinos gotovo identičan za svaku protuelektrodu (u sustavu Zn protuelektrode uopće ne postoji) te zaključujemo kako je neovisan o izboru protuelektrode.

Nadalje je vidljivo da je faradajski doprinos dominantan u slučaju Zn protuelektrode i gotovo za red veličine veći od faradajskog doprinosa za preostale protuelektrode. Uočavamo i kako je nešto veća količina faradajskog naboja prenesena pri izlaganju duljem svjetlosnom pulsu dok je količina prenesenog kapacitivnog naboja približno ista za obje duljine pulsa. Ovo pokazuje postojanost kapacitivnih karakteristika protuelektroda s obzirom na duljinu pulseva kojima bivaju izložene. Nadalje, faradajski doprinos monotonno opada porastom  $E^\circ$  pa zaključujemo kako su oksidativne reakcije disociranja metalnih iona u elektrolit u ovakvom sustavu vjerojatnije od reduktivnih reakcija na tom mjestu. Ovime je do izražaja došla reaktivnost Zn protuelektrode koja ima najnegativniju vrijednost  $E^\circ$ . U slučaju Pd i Au protuelektrode koje imaju



Slika 5.9: Ovisnost prenesenog naboja tijekom nabijanja fotokondenzatora o standardnom elektrodnom potencijalu protuelektrode za svjetlosni puls iradijancije  $50 \text{ mW/cm}^2$  i duljine a) 20 ms i b) 100 ms.

najpozitivniji iznos  $E^\circ$  i najstabilnije su protuelektrode u ovakvom sustavu, dominira prijenos naboja putem kapacitivne struje kondenzatora  $C_2$ , što dodatno potvrđuje ranije iznesena opažanja.

## 6 Ekvivalentni strujni krug sustava s OEPC-om

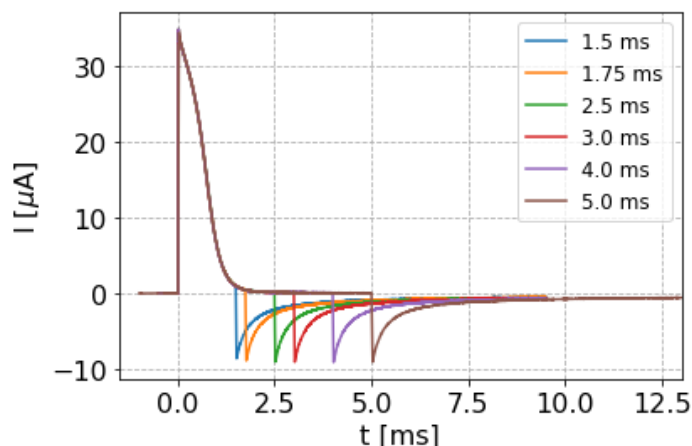
Prethodno izloženi rezultati ukazuju nam na drukčiju fiziku sustava sa Zn protuelektrodom s obzirom na preostale. Prirodno se nametnulo pitanje kojim fizikalnim mehanizmima naboj protječe u ovim sustavima i gdje se očituje razlika koju primjećujemo međusobno uspoređujući iznesene rezultate. Također, zanimalo nas je objašnjenje pojave bieksponecijalne krivulje koja implicira postojanje paralelnog spoja kondenzatora. U tu svrhu analizirali smo dodatan skup podataka opisan u sljedećem ulomku.

### 6.1 Sustav s kondenzatorom i fotodiodom

Ova mjerenja izvedena su u suradnji s istraživačkom grupom profesora E. Głowackog u LOE Sveučilišta u Linköpingu u Švedskoj. Radi se o mjerenjima struje u vremenu fotodiode spojenih u strujni krug s keramičkim kondenzatorom kapaciteta  $47 \text{ nF}$  koji je zajedno sa serijskim otporom fotodiode činio RC krug. Fotodiode su izrađene na sličan način kao naši fotokondenzatori, a sastojale su se od sloja zlata debljine  $10 \text{ nm}$  na koji je evaporirano  $40 \text{ nm}$   $\text{H}_2\text{Pc}$ -a (p sloj) i  $50 \text{ nm}$  PTCDI-a (n sloj). Potom je na to evaporiran završni sloj  $10 \text{ nm}$  titanija. Ovaj sustav ekvivalentan je OEPC-u



ako uzmemo u obzir kako u zamjenu za elektrolit i protuelektrodu koristimo gornji kontakt od evaporiranog titanija. Na Slici 6.1 prikazane su krivulje struje u vremenu

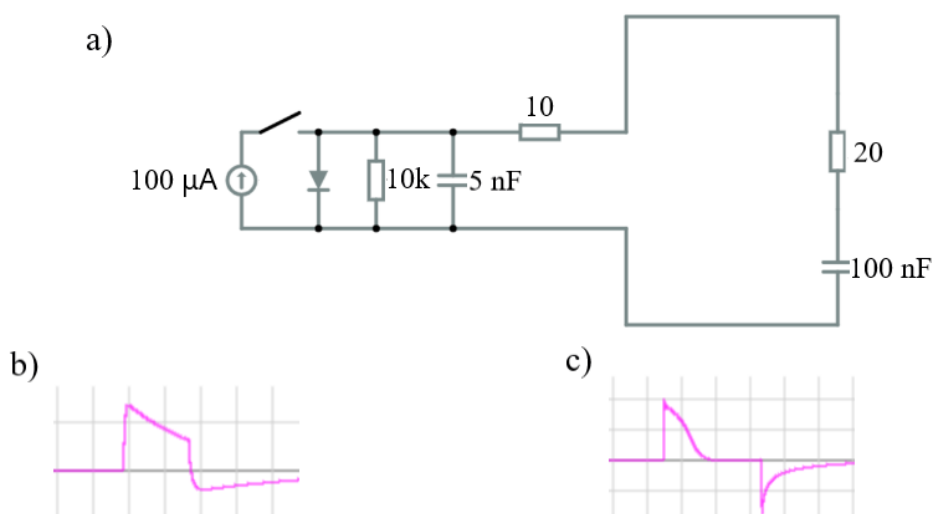


Slika 6.1: Struje u vremenu za sustav s fotodiodom i keramičkim kondenzatorom za 6 različitih duljina pulsa. Filter je pomični prosjek 1000 točaka.

za prethodno opisani sustav. Podaci su filtrirani pomičnim prosjekom 1000 točaka na uzorku od ukupno 800000 točaka. Fotodiode su pobuđivane svjetlosnim pulsevima iradijancije  $50 \text{ mW/cm}^2$  duljine 1.5, 2, 3, 4 i 5 ms. Kod svih krivulja pri nabijanju je vidljiv deformirani oblik eksponencijalne funkcije koji umjesto dosadašnje monotono padajuće funkcije sadrži točku infleksije. Objašnjenje za ovu pojavu leži u činjenici da se fotodiode koja sadrži p-n dvosloj (a isto tako i naš OEPC) u općenitom smislu ponaša kao dvoslojna organska sunčeva ćelija. Ona pak podrazumijeva izvor konstantne struje naspram izvora konstantnog napona koji se pretpostavlja pri rješavanju diferencijalnih jednadžbi za RC krug i koje daju eksponencijalno rješenje ponašanja struje u vremenu. Svaki strujni izvor tako ima maksimalan iznos struje koji može dati pa je u uvjetima slabog serijski spojenog otpornika moguća situacija u kojoj izvor ne može dati maksimalnu struju punjenja kondenzatora. To se očituje u trbušastoj deformaciji eksponencijalne funkcije koja prolaskom vremena poprima normalan eksponencijalni oblik jer je strujni izvor smanjivanjem iznosa struje u stanju "pratiti" struju punjenja. Pri izbijanju kondenzatora vidljiva je pak "normalna" eksponencijalna funkcija jer nema svjetlosnog pulsa, odnosno strujnog izvora.

Pri mjerenjima u našem laboratoriju niti u jednom slučaju nije došlo do pojave deformacije eksponencijalne funkcije struje koja opisuje nabijanje kondenzatora pa zaključujemo kako ni u jednom slučaju nismo došli u situaciju da prijeđemo gornju granicu maksimalne struje koja se može generirati kroz OEPC. Očigledno smo ograničeni

malim kapacitetom ili velikim serijskim otporom ovakvog sustava. Primjer prethodno

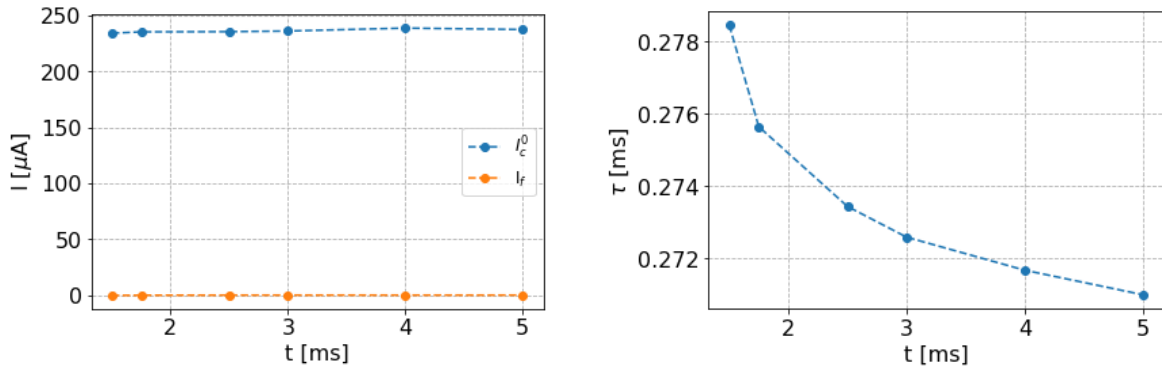


Slika 6.2: Primjer strujnog kruga s ekvivalentom fotodiode, serijskim otpornikom i kondenzatorom. Krivulja lijevo dobije se za iznos serijskog otpornika (uz kondenzator) 20 kΩ, a krivulja desno za iznos serijskog otpornika (uz kondenzator) 20 Ω.

opisanog ponašanja prikazan je na Slici 6.2 a) koja predstavlja simulaciju električnog kruga izrađenu koristeći *Falstad Circuit Stimulator Applet* [51]. Ona prikazuje strujni krug u kojem je ekvivalentni krug sunčeve ćelije [52], koji ujedno adekvatno opisuje i fotodiode i OEPC. Ekvivalentni krug sunčeve ćelije serijski je spojen s otpornikom i kondenzatorom. Vrijednosti struje, paralelnog otpora i internog kapaciteta sunčeve ćelije odabrane su tako da odgovaraju stvarnim, eksperimentalnim uvjetima. Naime, paralelni otpor (engl. *shunt resistance*) iznosi 10 kΩ, 10 Ω serijski je otpor sunčeve ćelije, a unutar iste postoji i interni paralelni kapacitet iznosa 5 nF prisutan zbog rekombinacije naboja na rubovima dvosloja. Prekidačem reguliramo spajanje strujnog izvora iznosa 100 μA u krug i trajanje tog spoja čime simuliramo svjetlosni puls određene duljine. Serijski otpor RC kruga u prvom slučaju (krivulja na Slici 6.2 b)) iznosi 20 kΩ te time definira struju nabijanja kondenzatora ispod granice maksimalne struje koju može proizvesti strujni izvor te je funkcija koja opisuje struju nabijanja obična eksponencijalna funkcija. U drugom slučaju pak (krivulja na Slici 6.2 c)) iznosi 20 Ω pa definira struju nabijanja koja je iznad maksimalne struje koju strujni izvor može proizvesti u ovome krugu. U tom slučaju dolazi do pojave trbušaste deformacije eksponencijalne funkcije koja opisuje nabijanje kondenzatora.

Nadalje smo analizirali struju nabijanja prikazanu na Slici 6.1 te prilagodili prika-

zane dijelove krivulja (nakon točke infleksije kada imamo normalan eksponencijalni pad) eksponencijalnoj i bieksponencijalnoj funkciji kako bismo utvrdili koja je od njih pravi izbor u ovom slučaju. Zadovoljavajuće rezultate dala je samo prilagodba eksponencijalne funkcije (5.2), a ponašanje parametara za različite duljine svjetlosnog pulsa koji je objasavao fotodiode prikazano je na Slici 6.3.



Slika 6.3: Parametri a) faradajske i maksimalne kapacitivne struje  $I_f$  i  $I_c^0$  te b) RC konstante  $\tau$  koji su rezultati prilagodbe na eksponencijalnu funkciju (5.2) za sustav s fotiodom serijski spojenom s RC krugom za 6 različitih duljina svjetlosnih pulseva iradijancije  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .

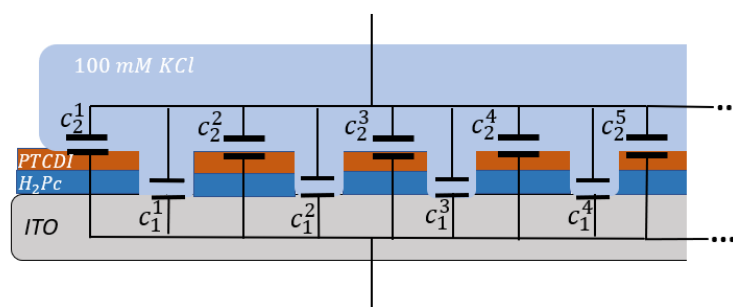
Uočavamo zanemarive vrijednosti parametra  $I_f$ , odnosno faradajske struje, što je očekivano s obzirom na izostanak elektrolita koji omogućava izmjenu naboja putem elektrokemijskih reakcija. Iznos RC konstanti približno je isti u svim slučajevima jer je u svakom mjerenju korišten isti RC krug, odnosno otpornik i kondenzator. Konačno, najvažnija observacija jest da dobra prilagodba na eksponencijalnu funkciju (5.2) implicira nepostojanje paralelnog spoja RC krugova, odnosno paralelnih kapacitivnih sustava (zanemarujemo internu kapacitivnu pojavu u p-n dvosloju), što je u suprotnosti s mjerenjima OEPC-a koje smo analizirali u prethodnom poglavlju. Ovo pak implicira da je paralelni kapacitivni sustav svojstven sučelju s elektrolitom. Detaljnije objašnjenje ove tvrdnje pružit ćemo u sljedećem potpoglavlju.

## 6.2 Sučelje p-n dvosloja i elektrolita. Pojava paralelnih kapacitivnih sustava

Mogući uzrok postojanja paralelnih kapaciteta leži u sučelju p-n dvosloja i elektrolita i u načinu pripreme OEPC-a, odnosno evaporaciji p sloja i n sloja na vodljivi sloj ITO-a. Naime, kao što je više puta rečeno, strukturu organskog poluvodičkog p-n dvosloja čine uredno posložene organske molekule 30 nm plavog pigmenta  $\text{H}_2\text{Pc}$  i

30 nm crvenog pigmenta PTCDI. U idealnom slučaju, ove molekule pri evaporaciji slažu se jedna do druge bez praznog prostora između sebe. U stvarnosti je pak ovaj evaporirani sloj nesavršen i porozan. Prisutnost elektrolitske tekućine, odnosno tvari koja se svojim oblikom prilagođava i ispunjava prostor u kojem se nalazi, na ovakvom uzorku uzrokuje prodiranje elektrolita u nanometarske pore na poroznoj površini. To omogućava izravan kontakt elektrolita kako s evaporiranim p-n dvoslojem tako i s vodljivim ITO-om kao podlogom za evaporaciju. Ovdje polvačimo analogiju sa situacijom opisanom u [53], a koja se odnosi na nastajanje nesavršenosti i pora pri prevlačenju sloja aluminijske zaštite antikorozijskim slojem. Postojanje ovih pora utječe na strujno-naponske karakteristike uzorka.

U slučaju OEPC-a u kontaktu s elektrolitom veliki broj kondenzatora jedne vrste (posljedica kontakta elektrolita i p-n dvosloja) te kondenzatora druge vrste (posljedica kontakta elektrolita i ITO-a) rezultira dvjema distribucijama RC konstanti čije su srednje vrijednosti one koje smo dobili prilagodbom krivulje na bieksponencijalnu funkciju. Opisani sustav shematski je prikazan na Slici 6.4. Oznaka  $C_2^i$  odnosi se na



Slika 6.4: Model sustava paralelnih kondenzatora na sučelju elektrolita s p-n dvoslojem i s podlogom od ITO-a u porama. U obzir uzimamo i serijske otpore svojstvene svakoj od ovih grana koji radi jednostavnosti nisu ucrtani.

kapacitet stvoren zbog kontakta elektrolita i p-n dvosloja organskog poluvodiča, a  $C_1^i$  na kapacitet u porama zbog kontakta elektrolita i ITO-a. Veličina pora uvećana je s obzirom na ostale komponente radi jasnoće prikaza. Ove dvije skupine RC krugova rezultiraju parametrima  $I_{c1}^0$ ,  $\tau_1$ ,  $I_{c2}^0$  i  $\tau_2$  funkcije (5.5) opisanima u potpoglavljima 5.2 i 5.3. Pritom pretpostavljamo kako se se parametri  $I_{c1}^0$  i  $\tau_1$  kao kapacitivna struja i RC konstanta odnose na kapacitivne sustave u porama, na sučelju ITO-a i elektrolita, a parametri  $I_{c2}^0$  i  $\tau_2$  na kapacitivne sustave na sučelju p-n dvosloja i elektrolita. Naime, iako je kontakt ITO-a i elektrolita područje većeg serijskog otpora, ujedno zbog zanemarive veličine pora i površine kontakta u odnosu na površinu p-n

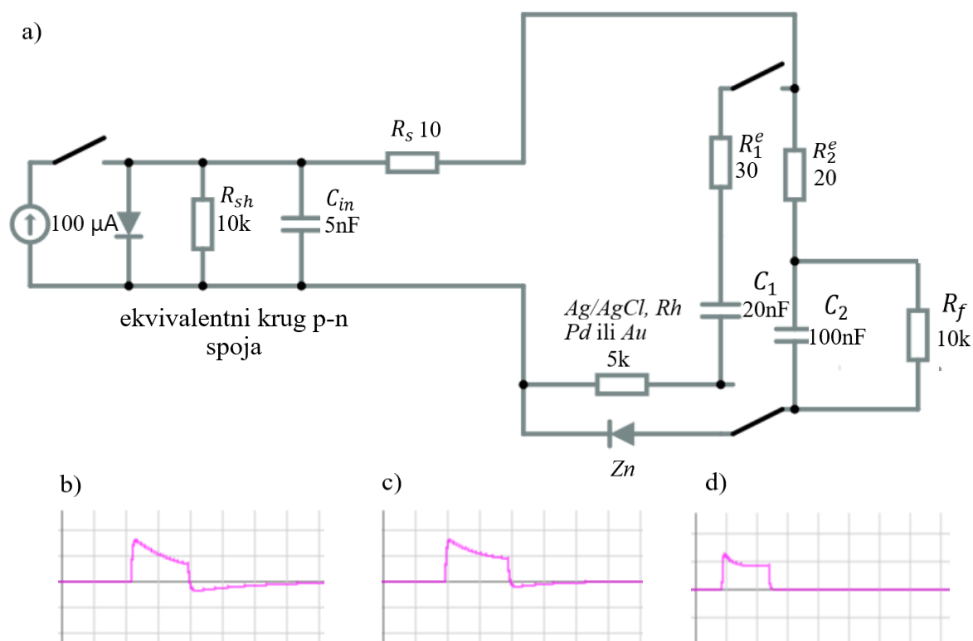
dvosloja ima malen iznos RC konstante u odnosu na kontakt p-n dvosloja i elektrolita. Također, zbog svojih dimenzija i zanemarive uloge u prijenosu naboja, relativno je konstantan za sve protuelektrode i vremenske duljine pulsa dok se karakteristike struje i vremenske konstante kontakta p-n dvosloja i elektrolita značajnije mijenjaju s obzirom na protuelektrode i duljine pulsa. Naime, reaktivnost, odnosno inertnost protuelektroda (vjerojatnost odvijanja redoks-reakcija) utječe na reaktivnost površine p-n sloja u dodiru s elektrolitom te tako utječe i na struju koja prolazi krugom te samim time na parametre funkcije koja ju opisuje.

Uzevši u obzir i raspravu o prenesenom naboju pojedinog tipa iznesenu u potpoglavlju 5.5, vidljivo je kako je zanemariva količina naboja prenesena kapacitvnom strujom kondenzatora  $C_1$ , što potvrđuje da se radi o kontaktu ITO-a i elektrolita koji je rezultat nesavršenosti izrade fotokondenzatora te nema pretjeranog utjecaja na funkcionalnost uređaja. Dominantan dio kapacitvnog naboja prenese se u dijelu sustava s kondenzatorom  $C_2$  pa ima smisla tvrditi da je u ovom slučaju riječ o kontaktu p-n dvosloja i elektrolita koji je ključ rada OEPC-a.

### **6.3 Ekvivalentni krug OEPC-a s različitim protuelektrodama**

Vodeći se rezultatima dobivenima u prethodnim potpoglavljima u ovom potpoglavlju predstavljamo kvalitativni model mogućeg ekvivalentnog strujnog kruga u sustavu s OEPC-om s različitim protuelektrodama čije smo strujne karakteristike mjerili u eksperimentu. Isti je prikazan na Slici 6.5. a). Vrijednosti struja, kapaciteta i otpora odabrane su tako da približno opisuju stvarne uvjete. Napominjemo kako su krivulje čisto ilustrativne prirode.

Strujni izvor predstavlja pravokutni svjetlosni puls čiju duljinu trajanja kontroliramo prekidačem. Dioda s paralelnim otpornikom jest ekvivalentni krug sunčeve ćelije koji je primjenjiv i u slučaju organskog poluvodičkog p-n dvosloja fotokondenzatora, a paralelni kondenzator iznosa 5 nF interni je kapacitet dvosloja. Serijski otpornik iznosa  $10 \Omega$  predstavlja otpor u p-n spoju. Strujne karakteristike koje smo mjerili u eksperimentu mjere se na tom otporniku jer želimo sliku ukupne struje u krugu. Otpornici iznosa 20 i  $30 \Omega$  serijski su otpori elektrolita s obzirom na vrstu i površinu kontakta. Otpornik  $R_f$  spojen paralelno s kondenzatorom  $C_2$  predstavlja faradajsku struju zbog elektrokemijskih reakcija te se njime simulira reaktivnost, odnosno inert-



Slika 6.5: Prikaz a) model ekvivalentnog strujnog kruga sustava s OEPC-om s različitim protuelektrodama i krivulje struje dobivene za slučaj kada je u krugu spojen otpornik i paralelna grana kondenzatora. Pod a) je prikazana struja za veći iznos otpornika  $R_f$ , a pod b) za manji iznos. Pod c) je prikazana krivulja struje u slučaju kada je u krugu spojena dioda.

nost protuelektrode koja se koristi. Grana u kojoj se nalazi serijski otpornik iznosa  $20 \Omega$  i kondenzator kapaciteta  $C_2 = 100 \text{ nF}$  simulira sučelje p-n dvosloja i elektrolita i prisutna je u slučajevima sa svim protuelektrodama.

U krugu imamo dva dodatna prekidača kojima simuliramo dva moguća slučaja koja smo opazili u mjerenjima. Kada je gornji prekidač zatvoren, a donji spojen na otpornik, radi se o sustavu s Ag/AgCl, Au, Pd ili Rh protuelektrodom. O kojem se sustavu radi, definiramo iznosom tog otpornika. Faradajske karakteristike sustava simuliramo iznosom otpornika  $R_f$ . Naime, povećavajući njegov iznos smanjujemo faradajsku struju, odnosno reaktivnost protuelektrode. U slučaju ove četiri protuelektrode prekidačima reguliramo da je u krugu spojena još jedna, paralelna grana koja sadrži serijski otpor elektrolita iznosa  $30 \Omega$  i drugi kondenzator kapaciteta  $C_1 = 20 \text{ nF}$ . Ova grana simulira dodatni paralelni kapacitet zbog kontakta ITO-a s elektrolitom u porama evaporiranog p-n dvosloja. Krivulja na 6.5 b) rezultat je simulacije s iznosom  $R_f = 30 \text{ k}\Omega$  dok je krivulja 6.5 c) rezultat simulacije s iznosom  $R_f = 20 \text{ k}\Omega$ , odnosno s sustava reaktivnijom protuelektrodom. U oba slučaja vidljivo je nabijanje kondenzatora pri svjetlosnom obasjavanju sustava te potom izbijanje kondenzatora

preko otpornika. Vidimo kako je u prvom slučaju padajući dio krivulje bliže apscisi što ukazuje na manju faradajsku struju.

Alternativno, kada je gornji prekidač otvoren, a donji prekidač spojen na diodu, ova simulacija predstavlja sustav sa Zn protuelektrodom. Primjer upravo ovog načina rada prikazan je na Slici 6.5 a) te je dobivena krivulja struje na Slici 6.5 d). Pritom je iznos otpora na otporniku  $R_f = 10 \text{ k}\Omega$ , što simulira najveću reaktivnost, odnosno slučaj Zn protuelektrode. Uočavamo kako nema struje izbijanja nakon gašenja svjetlosnog pulsa zbog diode koja simulira slučaj sa Zn protuelektrodom, a naboj iz kondenzatora  $C_2$  rekombinira se preko otpornika što je dobiveno našim mjerenjima. Također, doprinos kapacitivne struje zbog prodiranja elektrolita u pore poluvodičkog sloja i kontakta elektrolita s podlogom od ITO-a u ovom slučaju ne dolazi do izražaja pa paralelna grana nije uključena u krug (gornji prekidač je otvoren).

Objašnjenje zašto Zn protuelektroda ima drugačije strujne karakteristike od ostalih protuelektroda ponovo možemo pronaći analizirajući vrste i vjerojatnost odvijanja elektrokemijskih reakcija u kontaktu s elektrolitom. Reakcija oksidacije cinka



ima malu elektrokemijsku barijeru u vodenoj otopini KCl-a. Međutim, isto ne vrijedi za reverzibilnu reakciju, odnosno redukciju cinkovih iona, što se očituje u negativnosti standardnog elektrodnog potencijala Zn elektrode navedenog u Tablici 5.1. U otopini KCl-a nisu prisutni drugi cinkovi ioni osim onih nastalih oksidacijom cinka na protuelektrodi. Zbog toga je koncentracija iona  $\text{Zn}^{2+}$  zanemariva, a samim time zanemariva je i vjerojatnost odvijanja reakcije redukcije cinkovih iona. Naime, novonastali cinkovi ioni brzo difundiraju u okolinu, odnosno u ostatak elektrolita pa nisu dostupni za redukciju. Zbog toga je tok struje u ovom slučaju jednosmjernan pa ga opisujemo upravo diodom. Pritom treba naglasiti kako se na sučelju p-n i elektrolita istovremeno događaju redukcijske reakcije poput ORR-a opisanog u poglavlju 5.5 kako bi se održala elektrokemijska ravnoteža. Što se tiče plementih metala korištenih u eksperimentima, obje vrste reakcija manje su vjerojatne zbog njihove inertnosti, što se i očituje u slaboj faradajskoj struji. Među njima najreaktivnija je Ag/AgCl protuelektroda jer se u elektrolitu nalaze  $\text{Cl}^{-}$  ioni koji omogućuju odvijanje redoks-reakcije u oba smjera. Ipak, unatoč tome, reaktivnost, odnosno vjerojatnost odvijanja ovih

reakcija, zanemariva je u odnosu na sustav sa Zn protuelektrodom, što se je i vidljivo po izmjerenoj faradajskoj struji.



## 7 Zaključak

U ovom radu izložili smo osnovne koncepte rastuće i perspektivne, relativno nove i još uvijek slabo istražene, grane primijenjene biofizike - organske bioelektronike. Predstavili smo inovativne organske materijale koji vrlo dobro preuzimaju ulogu klasičnih poluvodičkih materijala te omogućavaju primjenu i implementaciju OEPC-a, bežičnih bioelektroničkih fotoosjetljivih uređaja nanometarskih dimenzija, u biološka tkiva. Ovi uređaji obećavaju minimalnu toksičnost, invazivnost te maksimalnu djelotvornost s mogućnošću precizne i dobro definirane kontrole najmanjih segmenata ljudskog organizma, pojedine stanice.

Kako bismo što točnije odredili na koji način OEPC interagira s okolinom u kojoj se nalazi, u kojoj mjeri utječe na istu i koji su materijali prikladni za izradu ovakvog uređaja uzimajući istovremeno u obzir efikasnost i biokompatibilnost, analizirali smo različite materijale od kojih protukontakt OEPC-a može biti izrađen. U tu svrhu u najvećoj mjeri zanimala nas je fotoelektrokemija ovakvog sustava i mogući načini transporta naboja. Tako smo odredili strujne karakteristike OEPC-a s različitim protuelektrodama te zaključili da su po pitanju postojanosti i slabe interakcije s okolinom optimalni kandidati za protuelektrode upravo plemeniti metali poput zlata i paladija. Ovi materijali pokazali su pretežno kapacitivna svojstva u smislu ukupne struje koja se u svakom procesu inducira, što u prijevodu znači inertnost, netoksičnost i visoku funkcionalnost. Naravno, pri potencijalnoj komercijalnoj proizvodnji ovakvih elemenata, bitno je u obzir uzeti i financijski aspekt, odnosno pitanje isplativosti proizvodnje elektroničkih elemenata izrađenih od ovih materijala. Budući da se svi materijali koriste u vrlo malim količinama, relativna skupoća pojedinih materijala ne doprinosi značajno njihovoj komercijalnoj cijeni.

Zanimljive rezultate dobili smo analizirajući Zn protuelektrodu koja je pokazala znatno drugačije ponašanje od preostalih protuelektroda. Ona je pak iznimno faradajskog karaktera, dakle vrlo reaktivna u vlažnoj okolini, odnosno elektrolitu. Ova činjenica potencijalno može biti korisna u svrhu proizvodnje uređaja kojima se ciljano dostavljaju cinkovi ioni do onog dijela tkiva kojemu je to potrebno. Primjerice, izrada elemenata s protuelektrodom izrazito faradajskog karaktera može rezultirati stvaranjem kemijskih spojeva poput slobodnih radikala koji mogu uništavati disfunkcionalne i bolesne stanice, poput stanica raka. Dimenzije i osjetljivost ovih elemenata

omogućile bi precizno i ciljano fotokemoterapijsko djelovanje kao eventualnu zamjenu za regularnu kemoterapiju.

Nadalje, imali smo prilike usporediti OEPC i "suhu" alternativu ovog uređaja, odnosno fotodiodu pripremljenu na sličan način. Uočili smo različite strujne karakteristike ovakvih sustava te zaključili kako postojanje tekućine odnosno elektrolita uvelike mijenja fiziku sustava jer omogućuje stvaranje dodatnih kapacitivnih dvosloja upadajući u pore nastale zbog karakteristika pripreme evaporiranih uzoraka p-n slojeva poluvodiča. Ipak, dodatno analizirajući transport naboja zaključili smo kako postojanje pora ne predstavlja problem i nema velik utjecaj na strujno-naponske karakteristike uređaja.

Konačno, analizom strujnih karakteristika OEPC-a predstavili smo model ekvivalentnog strujnog kruga ovakvog sustava koji je u kvantitativnom i kvalitativnom slaganju s korištenim mjerenjima te pruža jasno objašnjenje za fotokapacitivne i foto-faradajske procese koji se u ovakvom sustavu odvijaju. Time smo stvorili platformu za kontrolu ovih procesa ovisno o rezultatima koje pomoću ovog uređaja želimo postići.

Mnogo je mjesta za napredak u smislu karakterizacije i optimizacije ovih elektroničkih elemenata. Moguće je primjerice analizirati njihovu ovisnost o intenzitetu svjetlosti, a u tu svrhu potrebno je napraviti veći broj mjerenja za različite intenzitete. Neobjašnjena je ostala pojava saturacije faradajske struje porastom duljine pulsa, kao i ponašanje RC konstanti opisanih kapacitivnih sustava promjenom duljine svjetlosnih pulseva. U tijeku je i ispitivanje trajnosti i dugotrajnih učinaka ovakvih uređaja i njegovih komponenata u biološkom tkivu. Uočeno je i kako fotokondenzatori i slični elektronički elementi u trenutnom obliku još uvijek ne ostvaruju svoj puni potencijal. Naime, svojim mjerenjima pokazali smo kao impedancija vanjskog kruga predstavlja ograničenje u smislu p-n dvosloja kao strujnog izvora. Niti u jednom trenutku u mjerenjima u našem laboratoriju u sustavu nije isporučena kompletna snaga, odnosno nismo došli do gornje granice struje koju fotokondenzator može proizvesti (nije uočena pojava trbušaste deformacije). Ove poteškoće moguće je nadvladati na više načina. Primjerice, pri kraćim pulsevima koji sadrže visokofrekventne komponente sustav ima tendenciju veće kapacitivnosti. Alternativno se može raditi na tome da se smanje serijski otpori komponenata. Također, u ovom radu pokazali smo kako elementi izrazito faradajskih karakteristika općenito sustavom prenesu veću količinu naboja pa se i ta činjenica može iskoristiti u ove svrhe. Uvijek naravno ostaje i mogućnost

pronalaska novih, učinkovitijih, isplativijih i kompatibilnijih materijala koji bi se mogli koristiti u ovakvim sustavima.

Ipak, neupitno je kako OEPC i njegovi fotoosjetljivi sinonimi predstavljaju plodno tlo u interdisciplinarnom području biofizike, tehnologije, biologije, kemije i medicine. Mogućnost bežične interakcije sa živim tkivom putem fotoosjetljivih komponenata pruža nam sigurnu i svestranu primjenu u nanobiotehnologiji nove generacije. Svjetlost je prirodna i neophodna kako svakom živom pa tako i ljudskom organizmu, a pravilnom primjenom i iskorištavanjem njezinog potencijala uvelike je moguće na ekološki prihvatljiv način unaprijediti i olakšati čovjekov svakidašnji život.

# Dodaci

## Dodatak A Parametri funkcije prilagodbe

U tablicama su navedeni parametri i njihova odstupanja dobiveni prilagodbom funkcije

$$I(t) = I_c^o e^{-\frac{t}{\tau}} + I_f \quad (\text{A.1})$$

za Zn protuelektrodu, odnosno funkcije

$$I(t) = I_{c1}^o e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_{c2}^o e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_f \quad (\text{A.2})$$

za preostale četiri protuelektrode.

t [ms]	$I_c^o$ [ $\mu\text{A}$ ]	$\tau$ [ms]	$I_f$ [ $\mu\text{A}$ ]
20	(46.880±0.005)	(10.941±0.004)	(52.877±0.007)
40	(47.634±0.006)	(10.530±0.004)	(55.248±0.008)
60	(46.246±0.005)	(10.079±0.004)	(56.650 ± 0.008)
80	(45.843±0.006)	(10.314±0.004)	(55.185±0.008)
100	(44.284±0.006)	(10.243±0.004)	(54.388±0.008)

Tablica A.1: Rezultati funkcije prilagodbe (A.1) za Zn protuelektrodu za različite duljine pulsa.

t [ms]	$I_{c1}^o$ [ $\mu\text{A}$ ]	$\tau_1$ [ms]	$I_{c2}^o$ [ $\mu\text{A}$ ]	$\tau_2$ [ms]	$I_f$
20	(24.69±0.04)	(0.489±0.002)	(19.62±0.02)	(5.18±0.01)	(9.918±0.009)
40	(27.22±0.04)	(0.813±0.002)	(16.73±0.02)	(10.00±0.02)	(7.511±0.006)
60	(27.84±0.03)	(1.031±0.002)	(15.26±0.01)	(13.81±0.02)	(6.332±0.004)
80	(28.11±0.03)	(1.186±0.002)	(14.34±0.01)	(16.73±0.02)	(5.670±0.003)
100	(28.18±0.02)	(1.310±0.002)	(14.67±0.01)	(19.07±0.02)	(5.275±0.003)

Tablica A.2: Rezultati funkcije prilagodbe (A.2) za Ag/AgCl protuelektrodu za različite duljine pulsa.

t [ms]	$I_{c1}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_1$ [ms]	$I_{c2}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_2$ [ms]	$I_f$
20	(38.73±0.08)	(0.235±0.001)	(28.86±0.03)	(3.342±0.006)	(2.650±0.007)
40	(38.40±0.07)	(0.354±0.001)	(25.56±0.03)	(4.415±0.006)	(1.512±0.004)
60	(38.28±0.05)	(0.432±0.001)	(23.60±0.02)	(5.070±0.007)	(1.109±0.002)
80	(38.22±0.05)	(0.494±0.001)	(22.14±0.02)	(5.568±0.007)	(0.885±0.002)
100	(38.15±0.05)	(0.537±0.001)	(21.12±0.03)	(5.922±0.007)	(0.752±0.002)

Tablica A.3: Rezultati funkcije prilagodbe (A.2) za Au protuelektrodu za različite duljine pulsa.

t [ms]	$I_{c1}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_1$ [ms]	$I_{c2}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_2$ [ms]	$I_f$
20	(41.95±0.09)	(0.275±0.001)	(35.81±0.04)	(2.879±0.005)	(2.900±0.007)
40	(43.64±0.07)	(0.432±0.001)	(29.71±0.05)	(3.905±0.007)	(1.712±0.004)
60	(44.77±0.06)	(0.432±0.001)	(26.24±0.04)	(4.589±0.007)	(1.315±0.003)
80	(35.55±0.05)	(0.598±0.001)	(24.09±0.04)	(5.071±0.008)	(1.100±0.002)
100	(46.14±0.05)	(0.643±0.001)	(22.60±0.04)	(5.446±0.008)	(0.963±0.002)

Tablica A.4: Rezultati funkcije prilagodbe (A.2) za Pd protuelektrodu za različite duljine pulsa.

t [ms]	$I_{c1}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_1$ [ms]	$I_{c2}^0$ [ $\mu$ A]	$\tau_2$ [ms]	$I_f$
20	(31.92±0.06)	(0.353±0.001)	(31.10±0.03)	(4.712±0.008)	(6.08±0.01)
40	(31.51±0.05)	(0.605±0.002)	(27.32±0.03)	(6.85±0.01)	(3.999±0.005)
60	(32.00±0.04)	(0.820±0.002)	(24.63±0.03)	(8.45±0.01)	(3.220±0.003)
80	(32.49±0.04)	(1.016±0.002)	(22.50±0.02)	(9.87±0.01)	(2.819±0.003)
100	(32.94±0.03)	(1.184±0.002)	(20.86±0.02)	(11.10±0.01)	(2.530±0.002)

Tablica A.5: Rezultati funkcije prilagodbe (A.2) za Rh protuelektrodu za različite duljine pulsa.

## Literatura

- [1] Willner, I.; Katz, E. : Bioelectronics 1st ed., Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- [2] Weiss, T.F. : Cellular Biophysics I The MIT Press, Cambridge, USA, 1996
- [3] Di Maria, F.; Lodola, F.; Zucchetti, E.; Benfenati, F.; Lanzani, G. : The evolution of artificial light actuators in living systems: from planar to nanostructured interfaces.// Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 4757, <https://doi.org/10.1039/C7CS00860K>
- [4] Scanziani, M.; Häusser, M.: (2009). Electrophysiology in the age of light.// Nature, 461(7266), 930–939.

- [5] Rand, D.; Jakešová, M.; Lubin, G.; Vebráite, I.; David-Pur, M.; Đerek, V.; Cramer, T.; Sariciftci, N. S.; Hanein, Y; Głowacki, E. D. : Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors.// *Adv. Mater.* 2018, 30, 1707292 <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201707292>
- [6] Atahan-Evrenk, S.; Aspuru-Guzik, A. : Prediction and Theoretical Characterization of p-Type Organic Semiconductor Crystals for Field-Effect Transistor Applications.// *Top Curr Chem* (2014) 345: str. 95–138, <https://www.researchgate.net/>, 16.4.2020.
- [7] Đerek, V. : Hibridni spoj strukturiranoga silicija i organskoga poluvodiča za detekciju infracrvene svjetlosti. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
- [8] Kearns D.; Calvin M: Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems.// *J. Chem. Phys.* 29 (4): 950–951, 1958.
- [9] Tang, C. W.: Two-layer organic photovoltaic cell.// *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986)
- [10] Chen, C.; Chang, W.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y.: An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11% .// *Adv. Mater.* 26, 5670 (2014)
- [11] Thiele, J.: Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen.// *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 306(1-2): 87-142, 1899.
- [12] Tybrandt, K. : H-Ionic Circuits for Transduction of Electronic Signals into Biological Stimuli. PhD thesis. Norrköping : Linköping Studies in Science and Technology, 2012.
- [13] Stallinga, P.: Electronic Transport in Organic Materials: Comparison of Band Theory with Percolation/(Variable Range) Hopping Theory. // *Adv. Mater.* 2011, 23, 3356–3362
- [14] Lanzani, G. : The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics 1st ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2012

- [15] Yuen, J. D.; Dhoot, A. S.; Namdas, E. B.; Coates, N.E.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Moses, D. ; Heeger, A. J. : Electrochemical doping in electrolyte-gated polymer transistors. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14367-14371 2007. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0749845>, 21.4.2020.
- [16] Kasap, S.; Capper, P. (Eds.): *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer US 2007
- [17] Gryszel, M.: *Organic electronic materials for hydrogen peroxide production. Doktorski rad. Linkoping : Linkoping Studies in Science and Technology*, 2020.
- [18] Hughes, M. P.; Rosenthal, K. D.; Ran, N. A.; Seifrid, M.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.Q.: Determining the Dielectric Constants of Organic Photovoltaic Materials Using Impedance Spectroscopy.// *Advanced Functional Materials* 2018, 28(32), 1801542 <https://doi.org/10.1002/adfm.201801542>
- [19] Fromherz, A.; Stett, A. : Silicon-Neuron Junction: Capacitive Stimulation of an Individual Neuron on a Silicon Chip.// *Physical Review Letters* 1995, Vol. 75, No. 8
- [20] El-Nahass, M.; Sallam, M; Ali, H. A. M.: Optical Properties of Thermally Evaporated Metal-Free Phthalocyanine (H2Pc) Thin Films.// *International Journal of Modern Physics B* 19(27):4057-4071 (2005)
- [21] Aspnes, D. E.; Studna, A. A.: Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV.// *Phys. Rev. B* 27, 985-1009 (1983)
- [22] Roberts, R. J.; Rowe, R. C.; York, P.: The relationship between Young's modulus of elasticity of organic solids and their molecular structure .// *Powder Technology*, 65 139-146 (1991)
- [23] Fung, Y. C.: *Foundation of Solid Mechanics*, Prentice-Hall, 1965
- [24] Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W.: *Electrochemistry* , Weinheim: Wiley-VCH, 2007
- [25] Jakešova, M.; Silvera Ejneby, M.; Derek, V.; Schmidt, T.; Gryszel, M.; Brask, J.; Schindl, R.; Simonm, D. T.; Berggren, M.; Elinder, F.; Głowacki, E. D.:

Optoelectronic control of single cells using organic photocapacitors.// *Sci. Adv.* 2019

- [26] Jakešová, M.; Sjöström, T. A.; Derek, V. ; Poon, D.; Berggren, M.; Głowacki, E. D.; Simon, D. T.: Wireless organic electronic ion pumps driven by photovoltaics.// *npj Flex Electron* 3, 14, 2019 <https://doi.org/10.1038/s41528-019-0060-6>, 27.04.2020.
- [27] Gryszel, M.; Głowacki, E. D.: Organic thin film photofaradaic pixels for on-demand electrochemistry in physiological conditions.// *Chem. Commun.*, 56, 1705-1708, 2020 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/CC/C9CC09215C#!divAbstract>
- [28] Comas Rojas, H.; Bellani, S.; Sarduy, E. A.; Fumagalli, F.; Mayer, M. T.; Schreier, M.; Grätzel, M.; Di Fonzo, F.; Antognazza, M. R.: All Solution-Processed, Hybrid Organic–Inorganic Photocathode for Hydrogen Evolution.// *ACS Omega* 2017 2 (7), 3424-3431 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.7b00558>, 28.04.2020.
- [29] Hursán, D.; Kormányos, A.; Rajeshwar, K.; Janáky, C.: Polyaniline films photoelectrochemically reduce CO<sub>2</sub> to alcohols.// *Chemical Communications Issue* 57, 2016
- [30] Desilvestro, J.; Haas, O.: Electrocatalytic behavior of polyaniline in the dark and under illumination. // *Electrochimica Acta* Volume 36, Issue 2, 1991, Pages 361-367 [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85263-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85263-7), 28.04.2020.
- [31] Kilmartin, P. A.; Wright, G. A.: Anion insertion and expulsion in polyaniline electrodes studied by photocurrent transients. // *Electrochimica Acta* Volume 43, Issues 21–22, 1 July 1998, Pages 3091-3103 [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00063-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00063-2), 28.04.2020.
- [32] Gryszel, M.; Markov, A.; Vagin, M.; Głowacki, E. D.: Organic heterojunction photocathodes for optimized photoelectrochemical hydrogen peroxide production. // *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 48, 2018 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c8ta08151d#!divAbstract>



- [33] Gryszel, M.; Sytnyk, M.; Jakešová, M.; Romanazzi, G.; Gabrielsson, R.; Heiss, W.; Głowacki, E. D.: General Observation of Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide by Organic Semiconductor Thin Films and Colloidal Crystals. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscami.8b01295>
- [34] Paltrinieri, T.; Bondi, L.; Derek, V.; Fraboni, B.; Głowacki, E. D.; Cramer, T.: A Quantitative Model for Photocapacitive and Photofaradaic Processes in Organic Optoelectronic Biointerfaces.// unpublished
- [35] Bossio, C.; Abdel Aziz, I.; Tullii, G.; Zucchetti, E.; Debellis, D.; Zangoli, M.; Di Maria, F.; Lanzani, G.; Antognazza, M.R.: Photocatalytic Activity of Polymer Nanoparticles Modulates Intracellular Calcium Dynamics and Reactive Oxygen Species in HEK-293 Cells.// *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 23 August 2018 <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2018.00114/full>, 29.04.2020.
- [36] Manfredi, G.; Colombo, E.; Barsotti, J.; Benfenati, F.; Lanzani, G.: Photochemistry of Organic Retinal Prostheses.// *Annu Rev Phys Chem.* 2019, 70, 99-121 <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-physchem-042018-052445>, 29.04.2020.
- [37] Martino, N.; Ghezzi, D.; Benfenati, F.; Lanzani, G.; Antognazza, M. R.: Organic semiconductors for artificial vision.// *J Mater Chem B.* 2013, 1(31), 3768-3780 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/TB/c3tb20213e#!divAbstract>, 29.04.2020.
- [38] Ferlauto, L.; Airaghi Leccardi, M. J. I.; Chenais, N. A. L.; Gilliéron, S. C.; Vagni, P.; Bevilacqua, M.; Wolfensberger, T. J.; Sivula, K.: Design and validation of a foldable and photovoltaic wide-field epiretinal prosthesis.// *Nature Communications* 2018, 9(1), 992 <https://www.nature.com/articles/s41467-018-03386-7>
- [39] Acarón Ledesma, H.; Li, X.; Carvalho-de-Souza, J. L.; Wei, W.; Bezanilla, F.; Tian, B.: An atlas of nano-enabled neural interfaces.// *Nat Nanotechnol.* 2019, 14(7),645-657 <https://www.nature.com/articles/s41565-019-0487-x>
- [40] Caravaca, A. S.; Gallina, A. L.; Tarnawski, L.; Tracey, K. J.; Pavlov, V. A.; Levine, Y. A. ; Olofsson, P.S.: An effective method for acute vagus nerve stimulation in experimental inflammation.// *Front Neurosci* 2019 Vol. 13

877 <https://academicworks.medicine.hofstra.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=6362&context=articles>

- [41] Pappas, T. C.; Wickramanyake, W. M.; Jan, E.; Motamedi, M.; Brodwick, M.; Kotov, N. A.: Nanoscale engineering of a cellular interface with semiconductor nanoparticle films for photoelectric stimulation of neurons.// *Nano Lett.* 2007, 7(2),513-9.
- [42] Barlag, R.; Nyasulu, F.; Starr, R.; Silverman, J.; Arthasery, P.; McMills, L.: A Student-Made Silver-Silver Chloride Reference Electrode for the General Chemistry Laboratory: 10 min Preparation.// *Journal of Chemical Education*, 91(5), 2014
- [43] Wilkinson, P.: Understanding Gold Plating.// *Gold Bull.*, 1986, 19(3) <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF03214646.pdf>, 04.05.2020.
- [44] Thirumoorthi, M.; Prakash, J.T.J. ; Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. // *Journal of Asian Ceramic Societies*, Volume 4, Issue 1, March 2016, Pages 124-132 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076415300452>, 05.05.2020.
- [45] Sopoušek, J.: Report: 3D structuring of photocapacitors with alkaline anisotropic etching.// March- April 2019, unpublished
- [46] Newman, J. P. et. al.: Optogenetic feedback control of neural activity.// *eLife*, 2015
- [47] Landolt, R. R.; Berk, H. W.; Russell, H. T.: Studies on the toxicity of rhodium trichloride in rats and rabbits.// *Toxicology and Applied Pharmacology* Volume 21, Issue 4, April 1972, Pages 589-590
- [48] Bratsch, S. G.: Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K.// *Journal of Physical Chemical Reference Data*, vol. 18, no. 1, 1989, pp. 1–21
- [49] Wulfsberg, G.: *Inorganic Chemistry*. // University Science Books, 2000, pp. 247–249

- [50] Randall, J.: Advanced Chemistry with Vernier: Experiments for AP, IB, and College General Chemistry.// Vernier Software and Technology, 2004, 20-1
- [51] Falstad Circuit Simulator Applet <https://www.falstad.com/circuit/>, 22.06.2020.
- [52] Lorenzo, E.: Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems // Progensa, 1994
- [53] Autolab Application Note COR09: Electrochemical impedance spectroscopy of three coated aluminum samples.// Metrohm, Autolab B.V.