

# Oblikovanje neuromodulacijskog pulsa optičkom pobudom organskih elektrolitskih foto-kondenzatora

---

Nikić, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:217:082113>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Marta Nikić

OBLIKOVANJE NEUROMODULACIJSKOG  
PULSA OPTIČKOM POBUDOM ORGANSKIH  
ELEKTROLITSKIH FOTO-KONDENZATORA

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Marta Nikić**

Diplomski rad

**Oblikovanje neuromodulacijskog  
pulsa optičkom pobudom organskih  
elektrolitskih foto-kondenzatora**

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

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

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

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

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

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

Zagreb, 2021.



Zahvaljujem svom Mentoru, doc.dr.sc. Vedranu Đereku, koji je uvelike zaslužan za realizaciju ovog diplomskog rada. Bez njegove potpore i prilika koje mi je pružio tijekom našeg poznanstva, sasvim sigurno ne bih imala svoje zadnje dvije i pol godine studija ovako bogate novim iskustvima, znanjima i poznanstvima. Također, njegovo strpljenje da ponovi više puta isto objašnjenje nakon što moj um odluči napraviti kratki spoj i obrisati moje kratkoročno pamćenje i činjenica da mu nijedno moje pitanje nije bilo trivijano (iako sam ja osobno smatrala da pomalo i jesu trivijana i da bih to sigurno već trebala znati) te rado je odgovarao na njih, su me uvjerali da nisam mogla odabrati boljeg Mentora.

Zahvaljujem prof.dr.sc. Davoru Horvatiću na pruženim savjetima na temu dubokog učenja obrađenoj u ovom diplomskom radu i Jupyter serveru s dodatnim workspaceom koji sam koristila za pokretanje Python koda.

Ericu Danielu Głowackom i cijeloj ekipi iz Švedske i Češke koju sam upoznala tijekom svojih stručnih praksa zahvaljujem na nezaboravnim ljetima ispunjenima radom iz kojeg se, osim objavljenog zajedničkog rada i ostvarene Rektorove nagrade, izrodilo veliko prijateljstvo.

Želim zahvaliti i svojoj obitelji, roditeljima Anki i Zdravku te bratu Tomislavu i sestri Ivi na potpori tijekom svih 5+1 godini studiranja, kada se televizija gasila na moj zahtjev i kada se tišina namećala mojim glasnim protestima.

Svojim kolegicama i prijateljicama Ivani i Kaji, koje su me pratile na ovom ludom putovanju zvanom "studiranje fizike", zahvaljujem na diskusijama i razmjenama znanja te prijateljstvu koje je fakultetske dane učinilo podnošljivijima, na trenutke čak i ugodnima.

Na kraju želim zahvaliti i svom dečku Vasiliju, koji me nije spomenuo u svojoj zahvali diplomskog rada što mu apsolutno ni na koji način ne zamjeram..., na svim motivacijskim govorima koji mu apsolutno ne leže, ali su me natjerali da se pokrenem i ostvarim ciljeve za koje sam mislila da su "za druge, bolje". Hvala.

## Sažetak

Poznavanje ponašanja uređaja i elektroda predviđenih za implantaciju i stimulaciju u biološkim organizmima radi znanstveno istraživačkih i terapijskih primjena preduvjet je za njihovo korištenje. U sklopu ovog diplomskog rada istraživao se odziv optoelektroničkog uređaja predviđenog za stimulaciju živčanih stanica pod imenom foto-kondenzator. Dizajniran u sklopu grupe “Organski nanokristali” koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE) na Sveučilištu u Linkopingu (LiU), sastoji se od 3 tanka sloja, metala i *p-n* dvosloja dva organska poluvodiča. Prilikom njegovog obasjavanja svjetlošću dolazi do njegovog nabijanja koje uzrokuje lokalne struje u elektrolitu. Te lokalne struje u elektrolitu su posljedica gradijenta potencijala oko foto-kondenzatora koji ima ključnu ulogu prilikom stimulacije stanica. Promjenom oblika svjetlosnog pulsa želio se ispitati odziv foto-kondenzatora. Kako bi se navedeno moglo i predvidjeti, pristupilo se analitičkim, numeričkim i metodama rješavanja problema upotrebom strojnog učenja. Također, razmatran je inverzni problem u kojem se iz poznavanja odziva foto-kondenzatora želi predvidjeti potreban oblik svjetlosnog pulsa kojim se on može postići. Analitički pristup zbog nelinearnosti sustava diferencijalnih jednadžbi nije detaljno obrađivan, međutim numeričkim pristupom koji koristi program za simulaciju strujnih krugova LTSpice određeni su parametri ekvivalentnog strujnog kruga sustava foto-kondenzatora i elektrolita, te su omogućena predviđanja odziva foto-kondenzatora za dani oblik svjetlosnog pulsa. Kako bi se rezultati predviđanja poboljšali i kako bi se mogao riješiti i inverzni problem, pristupilo se korištenju metode strojnog učenja. Izrađena je arhitektura modela koja je istrenirana i testirana s ukupno 15049 parova signala oblika strujnog pulsa i odziva foto-kondenzatora. Snimljeni signali su prikupljeni uz pomoć koda u programskom jeziku Python i automatskog prikupljanja podataka sa USB osciloskopa (Picoscope model 4424A). Python kod uključuje automatizaciju prikupljanja izmjerenih signala i promjene oblika svjetlosnog pulsa koji je s tehničke strane postignut generatorom signala Picoscopea. Uz pomoć dubokog učenja, izrađen je model koji nakon treniranja može predviđati odzive foto-kondenzatora za dani oblik svjetlosnog pulsa, te isti model također može riješiti inverzni problem, odnosno predvidjeti potrebni oblik svjetlosnog pulsa uz dani odziv foto-kondenzatora.

Ključne riječi: foto-kondenzator, bioelektronika, LTSpice, duboko učenje

# Shaping the neuromodulation pulse by optical stimulation of organic electrolytic photocapacitors

## Abstract

Knowing the way how devices and electrodes meant for stimulation in biological systems work is essential for their usage. In this master thesis work the response of an optoelectronic device intended for neurostimulation is explored. This device, named a photocapacitor, designed by Organic Nanocrystal group at the University of Linköping (LiU), is made of 3 thin film layers, metal and  $p$ - $n$  junction of the two organic semiconductors. When shined by light, it charges and causes local currents in the electrolyte that are product of gradient of the potential around photocapacitor which has the key role during the stimulation of the cell. With changing the shape of the light pulse used, the effect on response of photocapacitor was intended to be observed. For the said to be predicted, analytical, numerical and deep learning methods were employed. Also, the inverse problem, in which the response of the photocapacitor is known and the needed shape of the light pulse is wanted, was considered. Analytical method due to the non linearity of the system of differential equations was not tackled in details, but with the numerical method used by software for simulation of electric circuits, LTSpice, parameters of equivalent electric circuit of the system of photocapacitor and electrolyte were determined. Consequently, predictions of the response of the photocapacitor were possible. To make the results of the predictions more accurate and to be able to solve the inverse problem, a deep learning method was employed. Architecture of a model was trained and tested using 15049 pairs of signals of the shapes of light pulses and responses of photocapacitor. Measured signals were collected using Python code and a USB oscilloscope (Picoscope model 4424A). Python code delivers automation of collecting of measured signals and changing of shapes of light pulses. Light pulses were modulated using a signal generator embedded within the Picoscope. Model was trained and was successful in predicting the response of the photocapacitor for given shape of the light pulse. Furthermore, the same model was also successfully used to solve inverse problem.

Keywords: photocapacitor, bioelectronics, LTSpice, deep learning

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijska pozadina</b>	<b>4</b>
2.1	Živčane stanice i princip rada električnih signala u biološkim sustavima	4
2.1.1	Građa živčane stanice i sinapse . . . . .	4
2.1.2	Stanična membrana i ionski kanali . . . . .	5
2.1.3	Prijenos informacija u živčanom sustavu; Akcijski potencijal . .	9
2.1.4	Stimulacija vanjski kontroliranim uređajem . . . . .	12
2.2	O organskoj elektronici i foto-naponskim elementima . . . . .	13
2.2.1	Organska elektronika . . . . .	13
2.2.2	Usporedba organskih i anorganskih foto-naponskih elemenata .	14
2.2.3	Princip rada anorganskog i organskog foto-naponskog elementa	15
2.2.4	Optička apsorpcija organskih poluvodiča . . . . .	18
2.2.5	Difuzija eksitona . . . . .	18
2.2.6	Disocijacija eksitona na sučelju donora i akceptora . . . . .	19
2.3	Sučelje elektrode i elektrolita . . . . .	20
2.3.1	Nove sile na granici elektrolita . . . . .	20
2.3.2	Razlika potencijala duž elektrificiranog sučelja; Polarizabilna i nepolarizabilna sučelja . . . . .	23
2.3.3	Struktura elektrificiranih sučelja; Pogled u elektrificirano sučelje	24
2.4	Foto-kondenzator . . . . .	27
2.4.1	Uvod . . . . .	27
2.4.2	Princip rada foto-kondenzatora . . . . .	28
2.5	Organski poluvodiči . . . . .	30
2.5.1	H Pc . . . . .	30
2.5.2	PTCDI . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni dio - materijali i metode</b>	<b>35</b>
3.1	Termalna evaporacija . . . . .	35
3.1.1	Uvod u PVD . . . . .	35
3.1.2	Korišteni parametri prilikom evaporacije organskim poluvodiča za baždarenje evaporatora . . . . .	36



3.2	Elipsometrija, određivanje dielektrične funkcije materijala i debljine slojeva . . . . .	38
3.2.1	Uvod u elipsometriju . . . . .	38
3.2.2	Generalna procedura za elipsometrijske eksperimente . . . . .	39
3.2.3	Konfiguracije elipsometara . . . . .	40
3.2.4	Mjerenje polarizacijskog stanja reflektiranog snopa svjetlosti . .	41
3.2.5	Regresijska analiza optičkih podataka . . . . .	43
3.2.6	Procedura za korištenje elipsometra . . . . .	44
3.2.7	Elipsometrijska mjerenja, korišteni parametri . . . . .	44
3.3	Izrada foto-kondenzatora, metode i parametri . . . . .	46
3.3.1	RCA S1 postupak . . . . .	46
3.3.2	Silanizacija . . . . .	46
3.3.3	Termalna depozicija za izradu foto-kondenzatora . . . . .	49
3.4	Eksperimentalni postav . . . . .	51
3.5	Analitički model foto-kondenzatora . . . . .	54
3.5.1	Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora . . . . .	54
3.5.2	Ekvivalentni strujni krug sučelja nabijene elektrode i elektrolita	55
3.5.3	Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora u elektrolitu . . . .	56
3.6	Numerički model – simulacija LTSpiceom . . . . .	57
3.7	Umjetna inteligencija, strojno učenje i duboko učenje . . . . .	58
3.7.1	Umjetna inteligencija i strojno učenje . . . . .	58
3.7.2	Uvod u duboko učenje . . . . .	59
3.7.3	Perceptron . . . . .	59
3.7.4	Plitka neuronska mreža . . . . .	60
3.7.5	Duboka neuronska mreža . . . . .	61
3.7.6	Ponavljajuća neuronska mreža . . . . .	62
3.7.7	Jednostavan RNN . . . . .	66
3.7.8	Duga kratkotrajna memorijska mreža (LSTM) . . . . .	66
3.7.9	Zatvorena povratna ćelija (GRU) . . . . .	67
3.7.10	Bidirekcionalnost . . . . .	68
3.7.11	Prilagodba modela . . . . .	68

**4 Mjerenja i rezultati mjerenja 70**

4.1	Određivanje alatnog faktora za organske poluvodiče H Pc i PTCDI uz pomoć elipsometrije . . . . .	70
4.2	Analitički pristup . . . . .	74
4.3	Numerički pristup . . . . .	76
4.4	Duboko učenje . . . . .	81
4.4.1	Degradacija foto-kondenzatora u vremenu . . . . .	81
4.4.2	Priprema podataka za duboko učenje . . . . .	82
4.4.3	Rezultati modela dubokog učenja za odziv foto-kondenzatora . . . . .	83
4.4.4	Rezultati modela dubokog učenja za predviđanje svjetlosnog impulsa; rješavanje inverznog problema . . . . .	87
4.4.5	Ispitivanje ovisnosti desempliranja signala o točnosti predviđanja modela . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Diskusija</b>	<b>93</b>
5.1	Numerički pristup . . . . .	93
5.2	Duboko učenje . . . . .	93
5.2.1	Predviđanje odziva foto-kondenzatora iz oblika svjetlosnog pulsa . . . . .	93
5.2.2	Predviđanje svjetlosnog pulsa iz odziva foto-kondenzatora . . . . .	94
5.2.3	Ispitivanje ovisnosti smanjenja broja točaka ulaznih podataka (signala) o točnosti predviđanja modela . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>96</b>
	<b>Literatura</b>	<b>98</b>

# 1 Uvod

Ciljana i sigurna stimulacija neurona u slučaju oštećenja živčanog sustava može biti korisna tijekom rehabilitacija ozljeda, smanjenja boli ili vraćanja funkcija zahvaćenog područja tijela kod pacijenta u pitanju [1]. U tu svrhu, trenutno tržište nudi klinički ispitane elektrode ili uređaje izrađene od metala, poput paladija [2] ili titana [4] te polumetala, poput silicija [5]. U ovom kontekstu i nastavku diplomskog rada, riječ uređaj označava bilo kakvu tvorevinu ljudskih ruku koja, neovisno o tome koliko jednostavna ili komplicirana bila za izradu ili od koliko se zasebnih dijelova sastojala, ima predviđenu ulogu, poput stimulacije ili mjerenja parametara biološkog sustava. U skladu s tim, uređaj može biti sastavljen od slojeva različitih materijala koji ima određenu svrhu. Navedeni uređaji implantiraju se u pacijenta te često zahtijevaju žičanu vezu s vanjskim svijetom kako bi se napajali što povećava rizik infekcije i nelagode u pacijenta. U slučaju bežičnih uređaja potrebna je baterija koja, osim što sasvim sigurno može izazvati ozbiljne ili čak kobne posljedice za pacijenta u slučaju njenog direktnog kontakta s biološkim sustavom, mora biti mijenjana nakon pražnjenja zahtijevajući time dodatni operativni zahvat. Također, zbog navedenih materijala koji iz sačinjavaju, takvi uređaju mogu biti kruti i nefleksibilni što ih dodatno čini neprimjerenima za implantaciju u biološki organizam [6]. Alternativa je upotreba prihvatljivih organskih polimera i poluvodiča koji imaju sposobnost zaobilaska prepreka klasičnih anorganskih materijala. Do danas, sintetiziran je velik broj materijala/molekula koje određenim svojstvima prednjače nad anorganskom konkurencijom [7]. Osim kemijske biokompatibilnosti, uređaji i elektrode mogu biti mekani i fleksibilni [3, 8], omogućavajući bolju prilagodbu biološkom sustavu u kojem se nalaze, smanjujući time mogućnost oštećenja okolnog tkiva i degradacije početne efikasnosti uređaja. Primjer takvog uređaja jest foto-kondenzator [9], dizajniran u Laboratoriju za organsku elektroniku na Sveučilištu u Linkopingu. Sastoji se od  $p$  i  $n$  dvosloja dva organska poluvodiča i zlatnog sloja (koji može biti zamijenjen i s drugačijim vodljivim materijalom) koji ima ulogu kontakta i katode s  $p$  strane dvosloja. Obasjavanjem pravokutnim pulsom svjetlosti spektra crvene boje dolazi do nabijanja njegovog  $n$  sloja i sloja vodljivog materijala nabojima različitog predznaka pri čemu novonastala struja u vremenu poprima oblik punjenja (a nakon što se pravokutni puls svjetlosti ugasi) i pražnjenja kondenzatora, pri čemu je moguće

zapaziti i konstantani DC odmak nakon punjenja foto-kondenzatora. Ove dvije komponente struje imaju prikladna nazivlja: kapacitivna komponenta struje (punjenje i pražnjenje) i faradejska komponenta struje (DC odmak). Navedeni dizajn uređaja pokazao se uspješan kod stimulacije jednostaničnog modela [10] kao i *in vivo* perifernog živca *nervus ischiadicus* u modelu laboratorijskog štakora [11] dokazujući da je uz pomoć njega moguće postići prag membranskog potencijala za pokretanje akcijskog potencijala. Međutim, prirodno se postavlja pitanje je li pravokutni puls idealan za stimuliranje neurona te postoji li puls svjetlosti koji bi isti posao obavio efikasnije ili s većim intenzitetom? Također, što ako naš cilj nije stimulirati, već naprotiv inhibirati signal te time spriječiti daljni prijenos informacija kroz živčani sustav (što bi u slučaju bolesti poput epilepsije imalo značajnu ulogu u njenom liječenju/terapiji)? Kako predvidjeti izlazni signal, odnosno pobuđenu struju u vremenu, znajući ulazni signal sustava, odnosno oblik svjetlosnog pulsa kojim obasjavamo foto-kondenzator? Ili možda još bitnije, inverzno pitanje prethodnog, na koji način predvidjeti potreban svjetlosni puls kojim trebamo obasjavati foto-kondenzator znajući izlazni signal struje (a indirektno time i napona) koji želimo dobiti? U ovom diplomskom radu pokušati ću odgovoriti na gore navedena pitanja izgradnjom modela i metode koja najpreciznije ostvaruje rečeno. Bitno je također napomenuti da unatoč tome što sve prije navedeno vrijedi za foto-kondenzator, rezultati dobiveni mogu u teoriji biti primjenjeni na bilo koju stimulacijsku elektrodu i sustav u kojem se koristi. Razmatrane su različite teorijske i eksperimentalne tehnike i metode nužne za odgovaranje na ova pitanja. Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora i eksperimentalnog postava je određen, te je opisan pripadajući sustav diferencijalnih jednadžbi. Budući da bi analitički problem bilo teško, riješiti, pristupilo se korištenju numeričkih metoda, točnije softwaru imena LTSpice. Dodatno, željelo se primjeniti strojno učenje na problem, čime se može postići još veća fleksibilnost analize odziva sustava foto-kondenzatora i elektrolita, bez početnog znanja o ekvivalentnom strujnom krugu samog sustava ili njegovim mogućim promjenama u vremenu. Također metoda strojnog učenja omogućava rješavanje inverznog problema potrebnog pulsa svjetlosti za željeno strujno ponašanje foto-kondenzatora. Eksperimentalno se pristupilo izradi foto-kondenzatora, od pripreme supstrata do evaporacije organskih poluvodiča i dizajna eksperimentalnog postava. Dodatno, elipsometrijska mjerenja omogućila su precizno utvrđivanje debljine evaporiranih slojeva organskih poluvodiča, kao i realni

i imaginarni dio dielektrične konstante u ovisnosti o energiji fotona koja upada na organski poluvodič u pitanju. Također, sav softwareski kod za automatizirano prikupljanje podataka, napisan je u okviru ovog diplomskog rada.

## 2 Teorijska pozadina

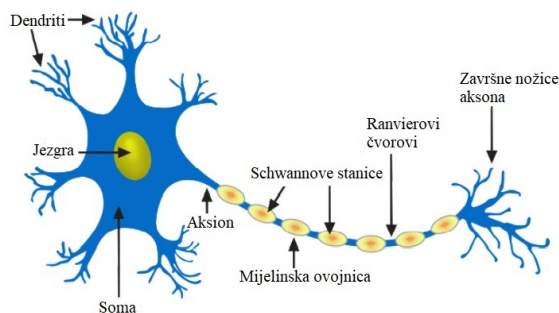
U ovom poglavlju razmotriti ću osnovne dijelove bioloških sustava zaslužne za prijenos informacija, živčane stanice, te pojasniti princip rada  $p$ - $n$  spoja foto-kondenzatora i njegovu interakciju s elektrolitom, koja je ključna prilikom njegovog korištenja za stimulaciju bioloških sustava.

### 2.1 *Živčane stanice i princip rada električnih signala u biološkim sustavima*

Prije svega, bitno je razumjeti kako se signali i informacije prenose u biološkim sustavima, te kako uređaj poput foto-kondenzatora ili bilo koje druge stimulirajuće elektrode može međudjelovati s njima. Zbog toga ću u narednom potpoglavlju razmotriti osnovne karakteristike živčanih stanica, njihovu građu, te način na koji prenose informacije o događajima u biološkom sustavu s jednog mjesta na drugo.

#### 2.1.1 Građa živčane stanice i sinapse

Teorije o kodiranju i transmisiji informacija u živčanom sustavu potječu čak od grčkog liječnika Galena (129-210 AD) koji je predložio hidraulički mehanizam uz pomoć kojeg se mišići kontrahiraju zbog tekućine koja teče u njih iz šupljih živaca [12]. Ova osnovna teorija zadržala se stoljećima i bila je podkrepljivana argumentima Rene Descartesa (1596-1650) koji je zagovarao da duh teče iz mozga kroz živce i onda kroz mišiće koji proizvode pokret [13]. Glavna promjena paradigme dogodila se prilikom pionirskog rada Luigi Galvanija koji je 1794. godine otkrio da se živci i mišići mogu aktivirati nabijenim elektrodama te predložio da živčani sustav funkcionira uz pomoć električnih signala [14]. Živčani sustav sastavljen je od živčanih stanica ili neurona [15]. Jedna živčana stanica može biti povezana s mnogo različitih živčanih stanica. Ono što čini živčani sustav nevjerojatnim nije činjenica da se sastoji od stotinjak milijardi neurona, već činjenica da su živčane stanice sposobne međusobno komunicirati na iznimno strukturirani način koji čini biološku neuronsku mrežu. Živčane stanice su drugačije od većine stanica u tijelu jer su polarizabilne i imaju specifična morfološka područja sa specifičnim ulogama. Slikoviti prikaz živčane stanice je na slici 2.1.



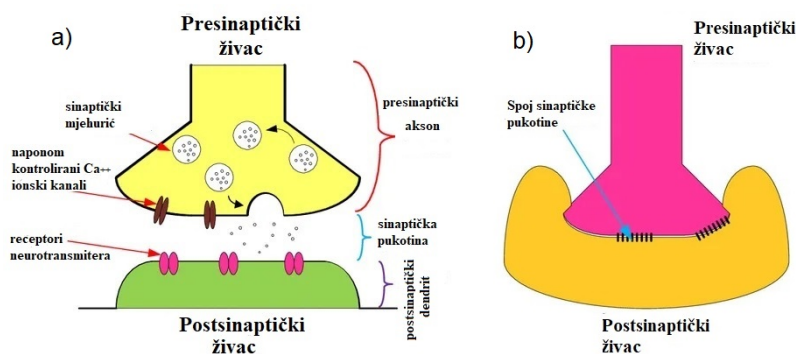
Slika 2.1: Živčana stanica, s označenim osnovnim dijelovima, preuzeto i prilagođeno iz [16]

Središnji dio stanice čini tijelo živčane stanice ili soma. U njemu se nalazi jezgra, citoplazma, mitohondriji te ostali organeli koji stanici omogućavaju rast i razvoj te obavljanje njezinih funkcija. Iz tijela stanice izlaze kratki ogranci koji se nazivaju dendriti. Dendriti zaprimaju signale od susjednih živčanih stanica s kojima su povezani te ovisno o količini i intenzitetu istih prijenos signala se može dogoditi kroz tu živčanu stanicu preko živčanog vlakna poznatijeg pod imenom akson. Akson je obavljen mijelinskom ovojnicom koja pripomaže u prijenosu signala duž živčane stanice. Mijelinska ovojnica se sastoji od Schwannovih stanica koje su zapravo glija stanice koje proizvode mijelin i Ranvierovih čvorova gdje mijelin nije prisutan. Na kraju aksona nalaze se završne nožice, čiji se krajevi zovu sinapse. Sinapse živčanih stanica čine vezu sa susjednim živčanim stanicama (njegovim dendritima) pri čemu se signal prenosi procesom sinaptičke transmisije koja može biti električne ili kemijske prirode. U sinapsama sisavaca impulsi se prenose s jedne stanice na drugu posredovanjem neurotransmitera (kemijska sinapsa), međutim u prirodi postoje i sinapse u kojima se signali prenose putem iona (električna sinapsa). Obje vrste sinapsi prikazane su na slici 2.2.

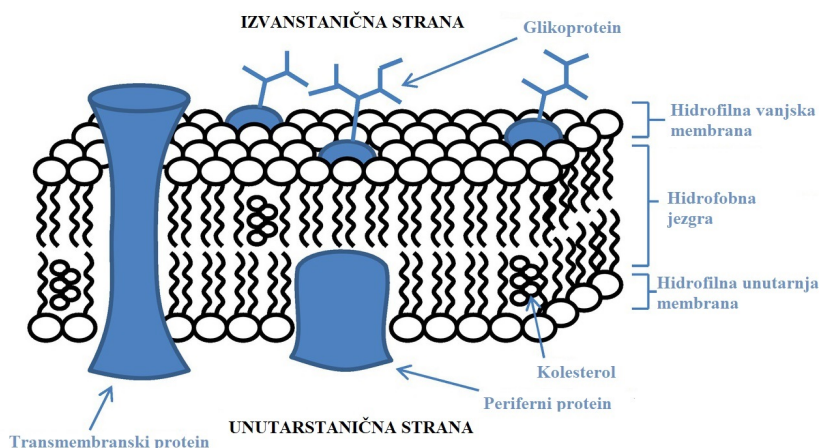
### 2.1.2 Stanična membrana i ionski kanali

Kako bi se razumjelo što je signal u živčanim stanicama, nužno je imati saznanja o ionskom sastavu unutar i izvan živčane stanice i kako je on postignut. Membrana stanice razdvaja različite koncentracije pojedinih tvari unutar citoplazme stanice i izvan stanice i zadužena je za reguliranje što može ući u ili izaći iz stanice (slika 2.3).

Ona je fosfolipidni dvosloj , pa samo tvari koje mogu direktno proći kroz hidro-



Slika 2.2: a) Shematski prikaz kemijske sinapse s označenim glavnim dijelovima, b) Shematski prikaz električne sinapse s označenim glavnim dijelovima, preuzeto i prilagođeno iz [17]



Slika 2.3: Stanična membrana s označenim glavnim dijelovima, preuzeto i prilagođeno iz [18]

fobnu barijeru mogu difundirati u i izvan stanice. Nabijene čestice, koje su hidrofилne, ne mogu samostalno proći kroz staničnu membranu što omogućava nastanak razlike u koncentraciji iona i električnog potencijala s obje strane membrane. Navedeni gradijenti zajedno čine elektrokemijski gradijent koji diktira na koji način bi se ioni unutar i izvan stanice gibali u slučaju pojave otvora u membrani [18]. Membranski potencijal je prisutna razlika električnog potencijala zbog različite koncentracije pozitivno i negativno nabijenih iona unutar i izvan stanice. Membranski potencijal stanice u mirovanju (kada ona ne prenosi informacije duž živčanog sustava) može se aproksimirati Nernstovom jednadžbom primjenjenoj na  $K^+$  ione ako je iznos njihove molarnosti unutar i izvan stanice poznat [19]. Općenito, Nernstova jednadžba određenog iona odgovara na pitanje kolika razlika potencijala mora postojati između unutrašnjosti i vanjštine stanice kako bi se razlika koncentracija tog iona unutar i izvan stanice



održala. U ovom slučaju, uzeta je pretpostavka da kroz stanicu prolaze samo  $K^+$  ioni, te da ne postoji prijenos ili utjecaj ni jednog drugog iona na membranski potencijal. Nernstova jednadžba za  $K^+$  ion glasi

$$V_{K^+} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_{izvan}}{[K^+]_{unutar}} \quad (2.1)$$

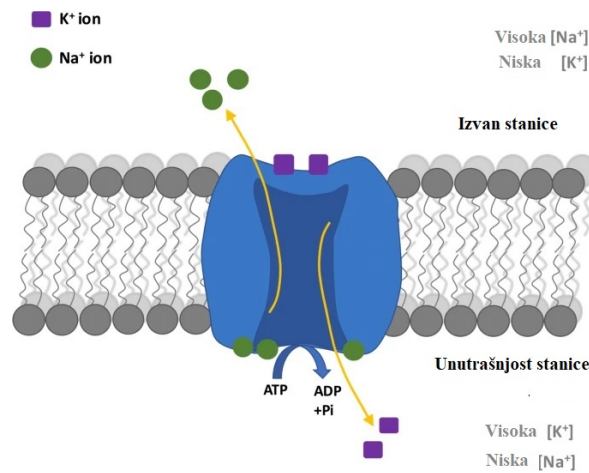
gdje je  $V_{K^+}$  predviđena razlika potencijala unutar i izvan stanice,  $R$  je plinska konstanta koja iznosi  $8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T$  je apsolutna temperatura u kelvinima,  $z$  je valencija (efektivni električni naboj) iona u pitanju,  $F$  je Faradayeva konstanta koja iznosi  $96485,3329 \text{ sAmol}^{-1}$  te označava količinu električnog naboja sadržanog u jednom molu jednovalentnog iona,  $[K^+]_{izvan}$  označava molarnost  $K^+$  iona izvan stanice, a  $[K^+]_{unutar}$  označava molarnost  $K^+$  iona unutar stanice koja se razmatra. Za uobičajene vrijednosti koncentracija  $K^+$  iona od  $[K^+]_{unutar} = 150 \text{ mM}$ ,  $[K^+]_{izvan} = 4 \text{ mM}$ ;  $V_{K^+} = -96,81 \text{ mV}$ . Međutim, u ravnotežnom stanju, odnosno kada se živčanom stanicom ne prenose informacije, membranski potencijal iznosi oko  $-70 \text{ mV}$ . Izmjereni membranski potencijal živčanih stanica je pozitivniji od  $V_K$  zato što  $K^+$  ioni nisu jedini ioni koji prelaze izvan i unutar stanice i time utječu na membranski potencijal. Štoviše, postoji i permeabilnost  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona koja, iako mala, utječe na ukupni ravnotežni membranski potencijal. Njihov utjecaj moguće je opisati Goldmanovom jednadžbom, koja uzima u obzir permeabilnost  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona [20]. Goldmanova jednadžba glasi

$$V = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{K^+}[K^+]_{izvan} + p_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_{izvan} + p_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]_{unutar}}{p_{K^+}[K^+]_{unutar} + p_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+]_{unutar} + p_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]_{izvan}} \quad (2.2)$$

gdje su, kao i u Nernstovoj jednadžbi  $R$  plinska konstanta,  $T$  apsolutna temperatura u kelvinima i  $F$  je Faradayeva konstanta.  $p_{K^+}$ ,  $p_{\text{Na}^+}$ ,  $p_{\text{Cl}^-}$  su relativne permeabilnosti  $K^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona,  $[K^+]_{izvan}$ ,  $[\text{Na}^+]_{izvan}$  i  $[\text{Cl}^-]_{izvan}$  su molarnosti  $K^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona izvan stanice, a  $[K^+]_{unutar}$ ,  $[\text{Na}^+]_{unutar}$  i  $[\text{Cl}^-]_{unutar}$  su molarnosti  $K^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iona unutar stanice.

Kako bi došlo do promjene iznosa ravnotežnog membranskog potencijala ili kako bi se samo održavao membranski potencijal stanice, potrebno je na neki način zaobići fosolipidni dvosloj membrane. Upravo je to uloga posebnih transmembranskih proteinskih kanala koji dopuštaju nabijenim ionima kretanje kroz membranu [21]. Nekoliko pasivnih transportnih kanala, kao i aktivnih transportnih pumpi su nužni

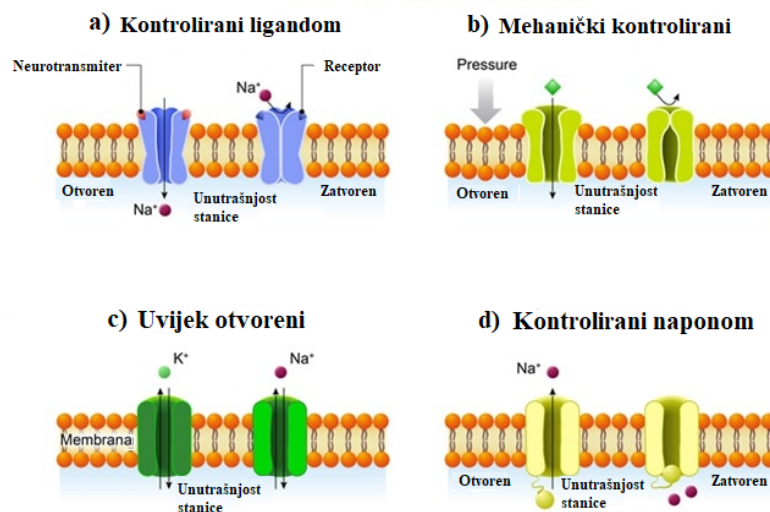
za generiranje membranskog potencijala. Od posebnog značaja je transmembranski enzim Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-ATPaza, poznatiji kao natrij-kalij pumpa koja uz potrošnju energije jedne molekule ATP-a (adenozin trifosfata), uklanja 2 natrijeva iona (Na<sup>+</sup>) iz stanice i unosi 3 kalijeva iona (K<sup>+</sup>) u stanicu, regulirajući ionsku koncentraciju na obje strane membrane stanice. (slika 2.4).



Slika 2.4: Natrij-kalijeva pumpa, preuzeto i prilagođeno iz [22]

Natrij-kalijeva pumpa zahtijeva energiju u obliku adenzin trifosfata ili skraćeno ATP budući da je koncentracija Na<sup>+</sup> iona veća izvan stanice nego unutar stanice i obrnuto za K<sup>+</sup> ione, te radi protiv koncentracijskog gradijenta, održavajući pritom bitan koncentracijski gradijent. Osim prisustva natrij-kalijeve pumpe, duž membrane se nalaze ionski kanali (slika 2.5).

## IONSKI KANALI



Slika 2.5: 4 glavne skupine ionskih kanala u staničnoj membrani, preuzeto i prilagođeno iz [23]

Oni omogućavaju prolazak iona kroz membranu kada su otvoreni što je uvjetovano različitim parametrima ovisno o njihovoj strukturi i svrsi [21]. Sastavljeni su od proteina s hidrofobnim i hidrofilnim aminokiselinama koji su usađeni u membranu stanice i mogu interagirati s nabijenim ionima. Hidrofobne aminokiseline se nalaze blizu ugljikovodičnog lanca fosfolipida, dok su hidrofilne aminokiseline izložene izvanstaničnoj tekućini i citoplazmi stanice. Ioni će interagirati s hidrofilnim aminokiselinama koje su selektivne na predznak naboja. Kanali za katione će biti negativno nabijeni, dok će kanali za anione biti pozitivno nabijeni. Promjer kanala također ima značajan utjecaj na to koji ioni mogu ili ne mogu proći kroz njega.

Neki ionski kanali dopuštaju ionima slobodan prolaz (slika 2.5c)) preko difuzije kroz membranu dok neki ne. Ionski kanali kontrolirani ligandom (slika 2.5a)) otvaraju se kada se molekula ili ligand vežu za izvanstanično područje kanala. Tako se primjerice u sinaptičkoj pukotini kada se biološki signal prenosi iz jedne stanice na drugu, izlučuju neurotransmiteri na presinaptičkom završetku te se difuzijom prenose i vežu na receptore na membrani postsinaptičke stanice, koji su upravo ionski kanali kontrolirani ligandima. Ionski kanali kontrolirani mehanički (slika 2.5b)) otvaraju se zbog fizičke promjene stanične membrane. Ionski kanali kontrolirani naponom (slika 2.5d)) su kanali koji reagiraju na promjenu električnih svojstava membrane u kojoj se nalaze. U mirujućem stanju stanice, unutrašnji dio membrane je na nižem potencijalu od vanjskog dijela. Kada se ta razlika smanji (unutrašnji dio membrane postane pozitivniji) i dosegne određenu granicu, kanal se otvara i omogućava tok iona kroz membranu.

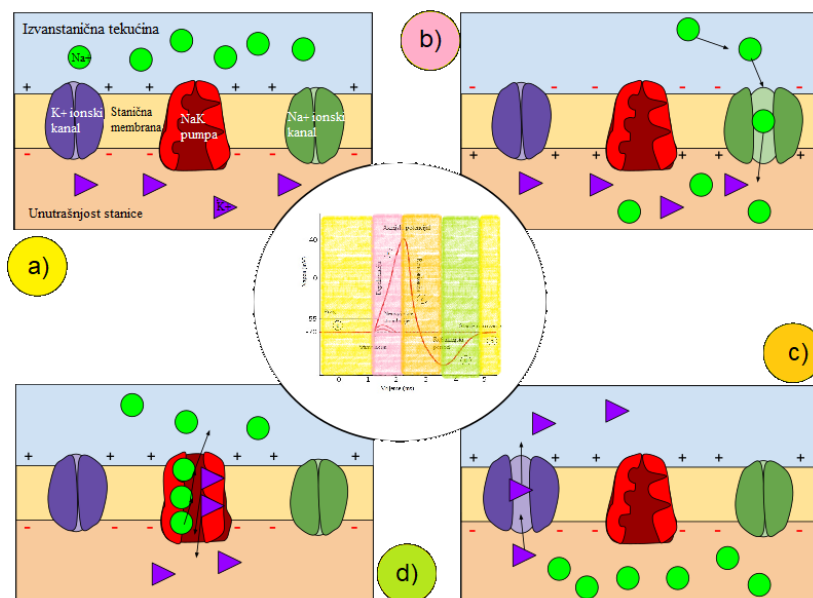
### **2.1.3 Prijenos informacija u živčanom sustavu; Akcijski potencijal**

Živčane stanice (slično kao i mišićne ili srčane stanice) imaju sposobnost podražljivosti što znači da su moguće brze izmjene naboja sa vanjske i unutarnje strane stanične membrane pri čemu dolazi po promjene membranskog potencijala stanice. Navedeno je glavna karakteristika koja omogućava prijenos podataka duž živčanog sustava i u konačnici čini pojavu koju zovemo biološki signal u živčanim stanicama.

Kako je stanica u mirovanju, ioni su distribuirani duž membrane na način da je koncentracija Na<sup>+</sup> iona izvan stanice deset puta veća nego unutar stanice, dok je koncentracija K<sup>+</sup> iona veća unutar stanice. Organizacija ovih kationa nije spontana, već je uvjetovana radom natrij-kalijeve pumpe. Citoplazma također sadržava

visoku koncentraciju aniona u obliku fosfatnih iona i negativno nabijenih proteina. S ionima distribuiranim duž membrane na rečeni način, dolazi do već spomenute razlike potencijala na membrani koja se naziva potencijal mirujuće membrane. Vrijednost potencijala mirujuće membrane varira ovisno o tipu stanice, ali  $-70$  mV je prosječna vrijednost. Potencijali mirovanja nisu samo karakteristični za živčane stanice i ostale pobuđujuće membrane (kao u mišićnim stanicama), međutim razlika je tu tome što one mogu doživjeti promjenu potencijala membrane i odmaknuti se od vrijednosti potencijala mirovanja. Potencijal mirujuće membrane opisuje ravnotežno stanje stanice pri kojem difuzija iona niz koncentracijski gradijent biva poništena aktivnim pumpanjem iona uz utrošak energije suprotno elektrokemijskom gradijentu. Bez vanjskih utjecaja, potencijal mirujuće membrane ostaje očuvan. Kako bi došlo do pojave električnog signala, potencijal membrane mora se promijeniti.

Pobuda, odnosno prijenos informacija duž živčanog sustava počinju neuronom u svojem stanju mirovanja. Svi ionski kanali su zatvoreni i unutrašnji potencijal stanice je  $-70$  mV (slika 2.6a i prvo žuto područje na središnjoj slici na slici 2.6)



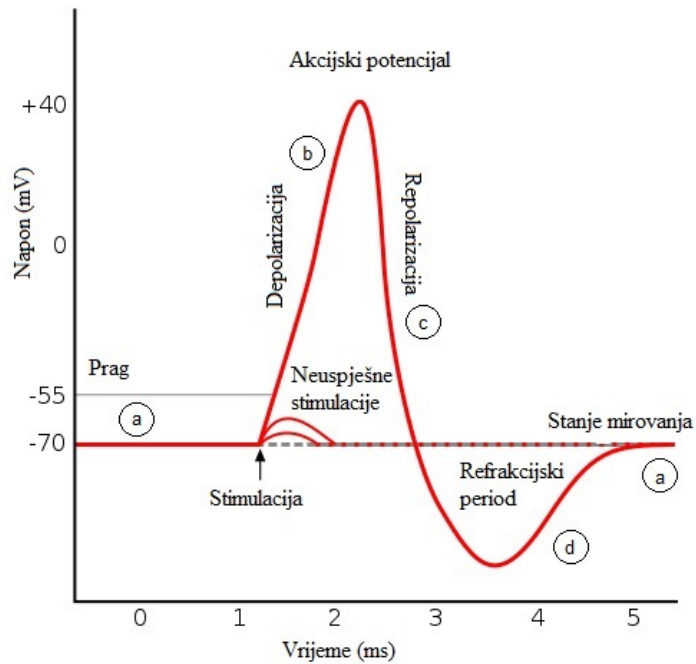
Slika 2.6: Prikaz membrane i ionskih kanala prije, tijekom i poslije propagacije živčanog signala, uključujući pripadni graf razlike potencijala s naznačenim pripadajućim fazama akcijskog potencijala pomoću boja, gdje ista boja korespondira slici membrane u istom trenutku označenoj kružićem iste boje, preuzeto i prilagođeno iz [24]

Prilikom podražaja, dolazi do otvaranja natrijevih kanala kontroliranih mehanički ili ligandom. Budući da je koncentracija  $\text{Na}^+$  iona veća izvan stanice u usporedbi sa unutrašnjošću stanice za faktor deset i sveukupnog povoljnog elektrokemijskog po-

tencijala, Na<sup>+</sup> ioni počinju ulaziti u stanicu (slika 2.6b). Pošto su natrijevi ioni pozitivno nabijene čestice, doći će po promjene potencijala membrane koja se zove depolarizacija. Ovo gibanje iona je ključno za sve električne događaje u neuronima. Međutim ako se otvori samo par kanala, i relativno mali broj Na<sup>+</sup> iona uđe u stanicu, dolazi do samo male lokalizirane promjene potencijala membrane, koja se zove gradijenti potencijal te se ubrzo nakon toga neuron vraća u početno stanje mirovanja i potencijal od -70 mV sukladan njemu.

Kako bi se slali dalekosežni signali duž aksona potrebna je veća promjena potencijala membrane. Stimulans moraja biti dovoljno velik za prelazak praga od -55 mV za iznos potencijala membrane pri kojem se će otvoriti natrijevi ionski kanali kontrolirani naponom i velika količina Na<sup>+</sup> iona će ući u stanicu (slika 2.6b i rozo područje na središnjoj slici na slici 2.6). Koncentracijski gradijent za Na<sup>+</sup> ione je toliko velik da će Na<sup>+</sup> ioni nastaviti ulaziti u stanicu i nakon što membranski potencijal bude iznosio nula, čime dolazi do promjene polariteta membrane i do njene maksimalne vrijednosti od +30 mV. Ova pojava čini početak akcijskog potencijala kojim se prenose informacije duž živčanog sustava. Nakon značajne depolarizacije stanice i postizanja maksimuma potencijala slijedi repolarizacija stanice (slika 2.6c i narančasto područje na središnjoj slici na slici 2.6) uzrokovana deaktivacijom Na<sup>+</sup> ionskih kanala i otvaranjem sporijih K<sup>+</sup> ionskih kanala koji dopuštaju prolazak K<sup>+</sup> iona unutar stanice da izađu iz nje, posljedično smanjujući potencijal stanice do oko -80mV. Ova pojava negativnijeg potencijala membrane od mirujućeg potencijala se zove hiperpolarizacija. U minimumu akcijskog potencijala K<sup>+</sup> ionski kanali kontrolirani naponom se zatvaraju te djelovanjem natrij-kalijeve pumpe membrana postiže svoj početni mirujući potencijal od -70mV (slika 2.6d i zeleno i drugo žuto područje na središnjoj slici na slici 2.6) . Slika 2.7 prikazuje tipičan oblik akcijskog potencijala koji čini signal kojim se informacije prenose u biološkim sustavima. Akcijski potencijal generiran u jednoj točki stanične membrane putuje naprijed duž aksona živčane stanice sa svakim sljedećim susjednim dijelom membrane koji se depolarizira zbog promjene potencijala izvan stanice uvjetovane promjenom ionskog sastava susjednog dijela membrane prilikom ulaska Na<sup>+</sup> iona u stanicu i izlaska K<sup>+</sup> iona iz stanice.

Prilikom repolarizacije Na<sup>+</sup> ionski kanali su deaktivirani te neće reagirati na bilo koji novu podražaj, neovisno o njegovom intenzitetu. Taj vremenski period naziva se apsolutni refrakcijski period. On onemogućava prebrzo formiranje novog akcijskog



Slika 2.7: Graf razlike potencijala u vremenu (akcijskog potencijala) s označenim dijelovima grafa pomoću slova koji korespondiraju slikama membrane s istim slovom na slici 2.6 ; preuzeto i prilagođeno iz [24]

potencijala i sprječava gibanje akcijskog potencijala unatrag duž aksona. Tijekom hiperpolarizacije  $Na^+$  ionski kanali postaju aktivni i zatvoreni, te postoji mogućnost njihovog otvaranja uz dovoljno intenzivan podražaj. Također je bitno napomenuti da akcijski potencijal uvijek ima isti maksimalni iznos, koji se ne povećava s intenzitetom podražaja koji ga je uzrokovao. Što se mijenja jest učestalost, odnosno frekvencija akcijskih potencijala duž živčane stanice koja se povećava proporcionalno intenzitetu podražaja.

#### 2.1.4 Stimulacija vanjski kontroliranim uređajem

Akcijski potencijal moguće je postići, te na taj način prenositi informacije u biološkom organizmu i stimulirati ga, uz pomoć vanjskih elektroda koje mogu promijeniti razliku električnog potencijala izvan i unutar podražljivih stanica. Tada dolazi do otvaranja ionskih kanala kontroliranih naponom i na gore opisan način započinje proces stvaranja i prenošenja akcijskog potencijala i same stimulacije duž stanice i duž živčanog sustava. Pravilnim postavljanjem i upravljanjem elektroda i uređaja za stimulaciju, moguće je postići željenu ekscitaciju ili inhibiciju signala i u organizmu, što je u konačni predviđeni cilj za foto-kondenzator koji je tema ovog diplomskog rada.

## **2.2 O organskoj elektronici i foto-naponskim elementima**

U ovom potpoglavlju napraviti ću kratki sažetak u organsku elektroniku, te se posebice usredotočiti na princip rada foto-naponskih elemenata i njegovu sličnost s foto-kondenzatorom u čiji je opis rada uključena i njegova interakcija s elektrolitom.

### **2.2.1 Organska elektronika**

Elektronika je grana industrije koja se bavi inovacijom i proizvodnjom uređaja napravljenih od metala i poluvodiča koji racionalnim dizajnom (pri čemu fizika čvrstog stanja i elektrodinamika određuju glavna pravila) mogu omogućiti tehnološki napredak kakvom smo danas svjedoci. Elektronika je isto tako i grana fizike čvrstog stanja koja opisuje električni transport elektronima. Organska elektronika odnosi se na uređaje koji umjesto standardnih anorganskih vodiča ili poluvodiča koristi u potpunosti ili djelomično materijale temeljene na organskim spojevima te u kojima električni transport može biti uzrokovan transportom iona, što nije slučaj u klasičnoj elektronici [25]. Navedeno može biti od velikog značaja budući da električni transport u biološkim organizmima ide samo preko iona (iontronika). Ciljevi organske elektronike su zaobići prepreke prisutne upotrebom anorganskih materijala, bilo zbog njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava ili ekonomskih aspekata. Za kvalitetnu sinergiju elektroničkih krugova i bioloških organizama, bitno je kemijske i fizikalne razlike svesti na minimum. Budući da su biološki organizmi izgrađeni od organskih materijala, izgledne se prednosti korištenja organske elektronike. Međutim, bitno je imati kvalitetan i efikasan uređaj od organskih materijala, na čemu se u akademskoj i industrijskoj zajednici sve do danas i dalje aktivno radi.

Moguća niskotemperaturna obrada do nekoliko stotina °C (za razliku od uređaja baziranih na siliciju koji zahtjevaju temperaturne obrade do oko 1000°C), korištenje fleksibilnih supstrata (koji mogu biti napravljeni od organskih polimera) [3], niža cijena proizvodnje, moguća kemijska alternacija [26]; sve tu to značajne prednosti upotrebe organskih molekula i organske elektronike. Jedni od najpoznatijih uređaja koji spadaju u kategoriju organske elektronike su organska svjetlosno emitirajuća dioda, tranzistor s efektom polja, fotodioda i foto-naponski element (poznat i pod imenom organska sunčeva ćelija). Budući da je princip rada foto-naponskih elemenata uvelike sličan principu rada foto-kondenzatora koji se razmatra u ovom diplomskom

radu, detaljnije će biti obrađen u sljedećem poglavlju.

### 2.2.2 Usporedba organskih i anorganskih foto-naponskih elemenata

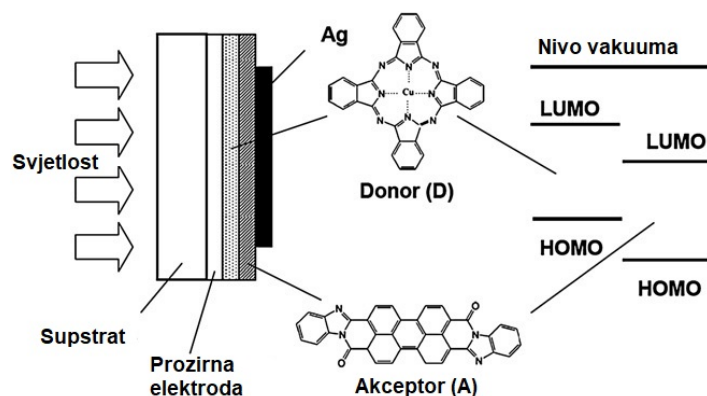
Foto-naponski elementi, odnosno sunčeve (solarne) ćelije, imaju sličan princip rada kao i njihova anorganska verzija, s klasičnim *p-n* spojem između dva anorganska poluvodiča. Međutim, glavna razlika između organskih poluvodiča i anorganskih jest priroda optički pobuđenih stanja. Apsorpcija fotona u organskim materijalima vodi do formacije eksitona, vezanog para elektrona i šupljine [27]. Energija vezanja eksitona je tipično velika, reda veličine 500 meV (takva energija vezanja dvadeset puta je veća od termalne energije sobne temperature  $kT(300\text{ K})=26\text{ meV}$ ). U usporedbi, u slučaju anorganskih poluvodiča, energija vezanja eksitona je svega par meV. Posljedično, apsorpcija organskih materijala ne vodi direktno do pojave slobodnih nosioca pozitivnog (šupljine) i negativnog (elektroni) naboja koji mogu generirati električnu struju. Umjesto toga, kako bi se ona generirala, eksitoni se prvo moraju disocirati. Eksitonski karakter optičkih svojstava je glavna karakteristika organskih poluvodiča koja je utjecala na dizajn i geometriju organskih foto-naponskih elemenata zadnjih desetljeća.

Nadalje, organski poluvodiči mogu formirati slojeve s kompleksnim morfologijama i varirajućim stupnjevima reda i modovima pakiranja preko nekovalentnih interakcija. Njihova molekularna struktura predstavlja kostur duž kojeg su ugljikovi atomi *sp* hibridizirani i posjeduju atomske orbitale. Konjugacija (presjecanje) tih orbitala duž kostura molekule rezultira formiranjem delokaliziranih molekularnih orbitala koje definiraju HOMO (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) elektronske nivoe i određuje optička i električna svojstva makromolekula. Preklapanje rubnih molekularnih orbitala između susjednih molekula i polimerskih lanaca određuje jakost intermolekularnog električnog vezanja (poznato pod nazivom intergral prijenosa) koji čini glavni parametar koji utječe na mobilnost nosioca naboja.

U kristalnim anorganskim poluvodičima, trodimenzionalni karakter i krutost rešetke osiguravaju široku valentnu i vodljivu vrpcu i velike mobilnosti nosioca naboja (tipično reda veličine  $10^4$  do  $10^6\text{ V s}^{-1}$ ). Pritom u organskim poluvodičima slabije električno vezane (zbog prije spomenutog intermolekularnog karaktera), jako vezanje elektrona i vibracija kristalne rešetke i neuređenost dovode do manjih mobilnosti naboja uzro-



kovane lokalizacijom nosioca naboja i formiranjem polarona i njihovom efektivnom gibanju s molekule na molekulu u strukturi [28]. Posljedično, mobilnost nosioca naboja snažno ovisi o morfologiji i može varirati nekoliko redova veličine (10 do 10 cm kod neuređenih amorfni slojeva, 1 cm kod kristalnih materijala). Kako bi se opisao princip rada foto-naponskog elementa, valentna i vodljiva vrpca zamijenjene su HOMO i LUMO (polaronski nivoi) energijama [29]. Generalna struktura organskog foto-naponskog elementa prikazana je na slici 2.8.



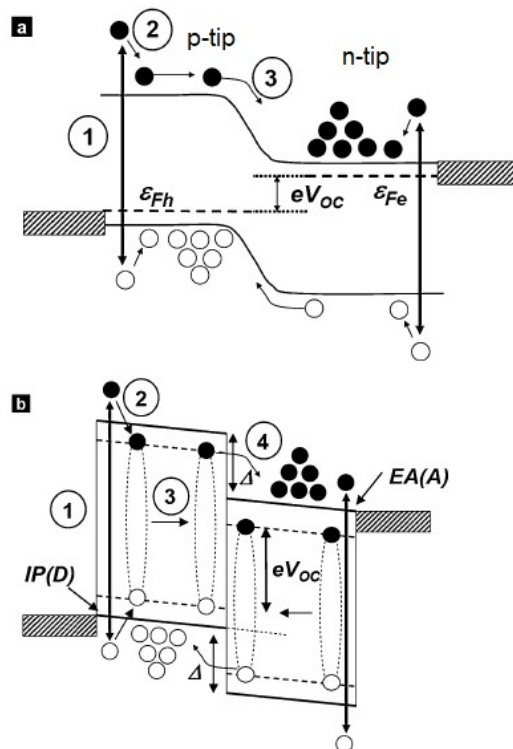
Slika 2.8: Presjek dvoslojne organske sunčeve ćelije. Prikazana je kemijska struktura primjera donorskih i akceptorskih molekula korištenih u značajnom radu Tanga [31]. Donor: bakrov pftalocijanin, akceptor: derivat perilena tetrakarbonsila, preuzeto i prilagođeno iz [30]

Sastoji se od prozirne elektrode, tipično vodljivog oksida poput kositrom dopiranog indijevog oksida ili skraćeno ITO-a, dva organska optički apsorbirajuća sloja i druge vodljive, najčešće metalne elektrode. Dva organska sloja napravljena su od različitih organskih poluvodiča, jedan s elektron donorskim karakteristikama, a drugi s elektron akceptorskim karakteristikama. Elektron-donor molekula posjeduje mali ionizacijski potencijal (i time visokoležeću HOMO energiju), dok elektron-akceptor molekula posjeduje veliki elektronski afinitet (i tome niskoležeću HOMO energiju).

### 2.2.3 Princip rada anorganskog i organskog foto-naponskog elementa

Za razumijevanje principa rada organskog foto-naponskog elementa korisno je prisjetiti se kako radi anorganski foto-naponski element bazirana na  $p-n$  spoju. Kada se  $p-n$  spoj formira od dopiranih anorganskih poluvodiča, distribucija nosioca naboja i njihova koncentracija u materijalu u ravnoteži može se modelirati i izvesti iz poluvodičkih parametara i svojstava njihovog međudjelovanja s elektrodama [32]. Uvjet invarijantnosti ravnotežnog Fermijeveg nivoa dovodi do konvencionalnog dijagrama

energijskih vrpce koji se koristi za opis  $p$ - $n$  spoja (slika 2.9a).  $3F_e$  i  $3F_h$  označavaju kvazi-Fermijeve nivoe u  $n$ -tipu i  $p$ -tipu poluvodiča. Razlika između kvazi-Fermijevih energijskih nivoe određuje maksimalan napon otvorenog kruga, ili skraćeno  $V_{oc}$  prilikom obasjavanja svjetlošću. Redistribucija naboja koja se dogodi u području osiromašenja uzrokuje prostornu raspodjelu potencijala i prisutnost usmjerenog električnog polja. Pretpostavljajući konstantno dopiranje na obje strane spoja, električno polje izvan područja osiromašenja je nula. Apsorpcijom fotona s prosječnom energijom fotona većom od energijskog rascjepa na bilo kojoj strani spoja u  $n$ - ili  $p$ -tipu poluvodiča (slika 2.9a, korak 1) dolazi do termalizacije šupljina u blizinu vrha valentne i elektrona u blizinu vrha vodljive vrpce (slika 2.9a, korak 2). Manjinski nosioci (elektroni u  $p$ -tipu poluvodiča i šupljine u  $n$ -tipu poluvodiča) difundiraju do spoja materijala gdje prijeđu u suprotni materijal i skupe se na drugoj strani spoja gdje postaju dio većinskih nosioca (slika 2.9a, korak 3). Radi jednostavnosti, ova tri koraka prikazana su za elektrone, ali isto vrijedi i za šupljine.



Slika 2.9: Usporedba dijagrama energijskih nivoe za anorganske i organske sunčeve ćelije (a) Dijagram energijskih nivoe anorganskog  $p$ - $n$  spoja prilikom njegovog obasjavanja. (b) Dijagram energetske nivoe organskog heterospoja prilikom njegova obasjavanja; preuzeto i prilagođeno iz [30]

Obasjavanje materijala uzrokuje fotogeneriranje parova elektron-šupljina za koje

eksitonski efekti mogu biti zanemareni na sobnoj temperaturi. Dodatno fotogenerirani elektroni u n-dopiranom poluvodiču i šupljine u p-dopiranoj strani spoja su zanemarivi u usporedbi s gustoćama elektrona u n-dopiranom poluvodiču i šupljina u p-dopiranoj strani spoja prilikom termalne ravnoteže. S druge strane, gustoća elektrona i šupljina stvorena u p-dopiranim i n-dopiranim poluvodičima značajna je u usporedbi s gustoćama elektrona i šupljina u p-dopiranim i n-dopiranim poluvodičima prilikom ravnotežnog stanja kada materijali nisu obasjavani svjetlošću. Transport naboja generalno se događa unutar poluvodiča kroz kombinaciju drifta i difuzije. Na spoju, manjinski nosioci su pokupljeni driftom zbog potencijala spoja. Dalje od spoja, transport manjinskih naboja događa se uz pomoć difuzije. U takvim uvjetima, gustoća fotostruje u konvencionalnim anorganskim sunčevim ćelijama može se izračunati iz jednadžbi difuzije manjinskih naboja.

Za organski foto-naponski element moguće je povući paralelu između dva organska optički apsorbirajuća sloja i *n* i *p* dopirana poluvodiča u anorganskom foto-naponskom elementu (slika 2.9b). IP(D) i EA(A) označavaju ionizacijski potencijal (HOMO energetski nivo) sloja donorske molekule i elektronski afinitet (LUMO energetski nivo) sloja akceptorske molekule. Apsorpcijom fotona s prosječnom energijom većom od optičkog energetskog rascjepa na bilo kojoj strani heterospoja (slika 2.9b, korak 1) dolazi do termalizacije i formiranja eksitona (slika 2.9b, korak 2). Eksitoni difundiraju do heterospoja (slika 2.9b, korak 3) gdje se disociraju te elektron/šupljina prijeđe u akceptorski/donorski sloj (slika 2.9b, korak 4). Razlika između IP(D) i EA(A) određuje maksimalni napon otvorenog kruga ( $V_{oc}$ ) prilikom njegovog obasjavanja. Strelice označene s  $\Delta E$  označavaju energetski odmak između iznosa ionskih potencijala (HOMO energija) i elektronskih afiniteta (LUMO energija). Međutim, za razliku od anorganskih poluvodiča, organski poluvodiči u sunčevim ćelijama su intrinzični. Samo spoj između dva sloja (D/A heterospoj) je odgovoran za efikasnu disocijaciju eksitona. Zbog toga ima sličnu ulogu za eksitone kao i anorganski *p-n* spoj za manjinske nosioce naboja u anorganskim sunčevim ćelijama. Elektroni i šupljine nastali na spoju mogu se prenijeti kroz akceptorski i donorski sloj i skupiti na dvjema elektrodama, doprinoseći električnoj struji. Budući da su organski slojevi između elektroda s različitim radnim funkcijama, postoji razlika potencijala, a posljedično i električno polje koje pripomaže transportu naboja. Zbog toga su struje elektrona i šupljina u elementu prilikom njegovog obasjavanja i nakon disocijacije

eksitona određene i driftom i difuzijom [33].

Izazov kod organskih ćelija je spriječavanje rekombinacija eksitona prije nego se oni disociraju na dva zasebna nosioca naboja. Za to je potreba njihova brza difuzija do D/A heterospoja, jedine lokacije u foto-naponskom elementu gdje je disocijacija efikasna u čistim materijalima. Zbog toga debljina organskih spojeva mora biti usporediva s eksitonskom duljinom difuzije ( $L_D$  gdje je  $D$  koeficijent difuzije, a  $\tau$  vrijeme polživota eksitona). Optimalni kompromis za debljinu organskih spojeva mora biti pronađen kako bi istodobno bila ostvarena efikasna difuzija eksitona do heterospoja i efikasna apsorpcija sunčevog svjetla.

#### 2.2.4 Optička apsorpcija organskih poluvodiča

Konjugirani oligomeri i polimeri pokazuju optičke apsorpcijske vrpce koje su uobičajeno:

i) jako intenzivne; rezultat velikog preklapanja valnih funkcija između osnovnog i najnižeg pobuđenog stanja i ii) široke; zbog značajne geometrijske relaksacije koja se događa u slučaju prelaska nosioca naboja u pobuđeno stanje (širina apsorpcijske vrpce može doseći preko 1 eV). U  $\pi$ -konjugiranim sustavima, duljine veza ponajviše ovise o gustoći  $\pi$ -elektrona na vezama. Bilo koja promjena u elektronskom stanju, bilo zbog eksitacije ili ionizacije mijenja gustoću  $\pi$ -elektronske veze i time duljinu veze [34]. Jaka povezanost između elektronske strukture i geometrijske strukture se zove elektron-vibracijsko vezanje (fonon). Nakon prelaska u pobuđeno stanje,  $\pi$ -konjugirani sustav se relaksira u podnožje potencijalne energije u najniže pobuđeno stanje. Kada pobuđeno stanje dosegne ravnotežnu geometriju, dolazi do formiranja eksitona (relaksacija/termalizacijski procesi su prvi izvori gubitka energije).

#### 2.2.5 Difuzija eksitona

Kako bi se generirali razdvojeni pozitivni i negativni naboji, eksiton mora difundirati na sučelje donora i akceptora gdje se može disocirati. Budući da su eksitoni neutralni, njihova difuzija se ponajviše realizira preko nasumičnih preskoka. Električno polje može polarizirati eksiton i utjecati na njegov transport, no to su učinci višeg reda. Najvažnije je da dođu do sučelja prije njihovog ponovnog vraćanja u osnovno stanje. Preskakanje eksitona se uobičajeno opisuje generaliziranim Forster mehanizmom [35], koji uključuje dugodosežno elektrostatsko vezanje između pobuđenih

tranzicijskih dipola u početnoj i konačnoj poziciji (tradicionalni točkasti dipol Forster model je neprikladan u ovom slučaju budući da je baziran na transferu energije rezonancije između udaljenih molekula [36]).

### 2.2.6 Disocijacija eksitona na sučelju donora i akceptora

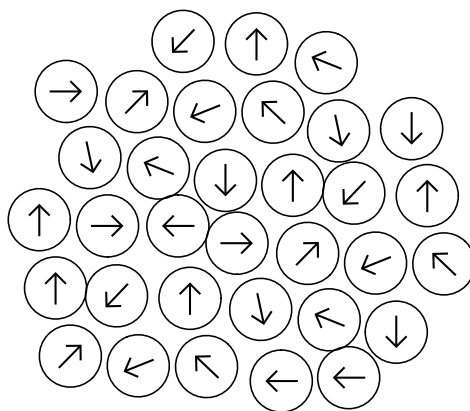
Na D/A sučelju, eksiton može disocirati ako je njegova energija veća od energije stanja prijenosa naboja (engl. *charge-transfer*) ili separacije naboja (engl. *charge-separated*). Stanja separacije naboja, ili skraćeno CS, su stanje gdje su elektron i šupljina u potpunosti slobodni jedan od drugog, dok su stanja prijenosa naboja, ili skraćeno CT, stanja u kojima se elektron i šupljina još uvijek djelomično vezani jedno za drugo. Proces disocijacije eksitona još nije egzaktno utvrđen. U mnogim slučajevima disocijacijski proces je opisan tako da uključuje prijelaz eksitona u najniže CT stanje (zbog prije navedenih termalizacija), koje korespondira situaciji kada se šupljina nalazi u HOMO vrpci donorske molekule, elektron se nalazi u LUMO vrpci akceptorske molekule. Međutim u tom slučaju, budući da elektron i šupljina relativno blizu jedan drugom postoji jako Coulombovo vezanje. Nekoliko modela je predloženo kao moguće objašnjenje separacije naboja iz najnižeg CT stanja, na primjer prisustvo nereda, prisustvo dipola na sučelju ili prisustvo fonona koji bi mogli brzinu separacije naboja  $k_{sep}$  učiniti većom od brzine rekombinacije naboja  $k_{rec}$  [37]. Također postoji model koji uključuje separaciju eksitona koji dolaze na sučelje u višeležeće stanje CT [38]. Po definiciji, takva visokoležeća stanja mogu biti delokalizirana u rasponu od nekoliko kristalnih ćelija. Posljedično elektron i šupljina mogu biti udaljeniji i zasjenjeniji jedan od drugog zbog prisustva drugih naboja u njihovoj okolini, što može dovesti do njihove lakše separacije. Kako bi taj proces bio relevantan,  $k_{sep}$  i  $k_{rec}$  brzine moraju biti veće od onih koje dovode sustav u CT stanje.

## 2.3 Sučelje elektrode i elektrolita

Glavna razlika između foto-naponskog elementa i foto-kondenzatora jest u tome što foto-kondenzator nema gornju elektrodu na  $n$  sloju zato što je u dizajnu foto-kondenzatora predviđen kontakt  $n$  sloja s biološkim sustavom preko elektrolita. Na koji način ova razlika mijenja karakteristike foto-kondenzatora u usporedbi s foto-naponskim elementom? Kako bi se odgovorilo na to pitanje potrebno je razumijeti sučelje elektrode i elektrolita.

### 2.3.1 Nove sile na granici elektrolita

Sve dok nema ireverzibilnih transportnih procesa svaka čestica (ion ili molekula otapala) u volumenu elektrolita nalazi se u simetričnom sfernom okruženju. Prosječno u vremenu ioni i molekule vode doživljavaju sile koje su neovisne o smjeru i položaju u elektrolitu. Ako je svaki dipol vode opisan vektorom, oni su u potpunosti nasumično orijentirani (slika 2.10). Nema resultantnog vektora, odnosno nema poravnanja dipola otapala u bilo kojem preferiranom smjeru.

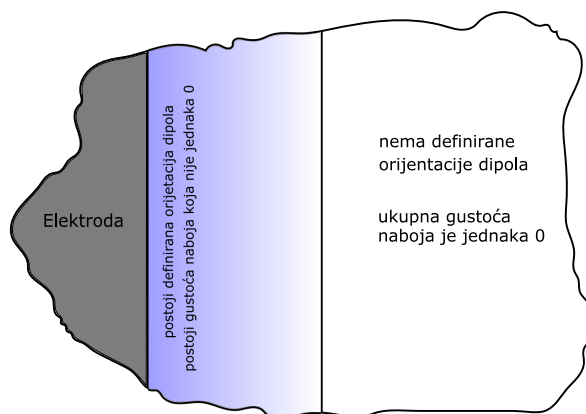


Slika 2.10: Shematski prikaz nasumične orijentacije dipola vode u unutrašnjosti elektrolita

Također, pozitivni i negativni ioni su uniformno distribuirani u bilo kojem danom volumenu elektrolita. Navedeno implicira da su pri ravnotežnim uvjetima, sile usrednjene u vremenu jednake u svim smjerovima i u svim točkama volumena elektrolita (savršena izotropija i homogenost) i nema preferiranog električnog polja u određenom smjeru. Kakva je situacija kada u elektrolit dodamo drugu fazu, odnosno elektrodu koja može biti neutralna ili nabijena određenom količinom naboja?

U slučaju iona koji se nalazi dovoljno blizu elektrodi da osjeća njen utjecaj, postoji anizotropija sila koje djeluju na njega, što nije slučaj kada se nalazi unutar volumena

elektrolita. Nove sile koje djeluju na sučelju elektrode i elektrolita dovode do novog uređenja dipola otapala i nabijenih iona u njemu. Može postojati (i u većini slučajeva postoji) definirana orijentacija dipola otapala i ukupan naboj koji nije jednak nuli u području paralelnom površini elektrode (slika 2.11). Zbog toga, kada elektrolitska strana granice faza poprimi višak naboja, dolazi do pojave električnog polja i prisustva električne sile duž granice.

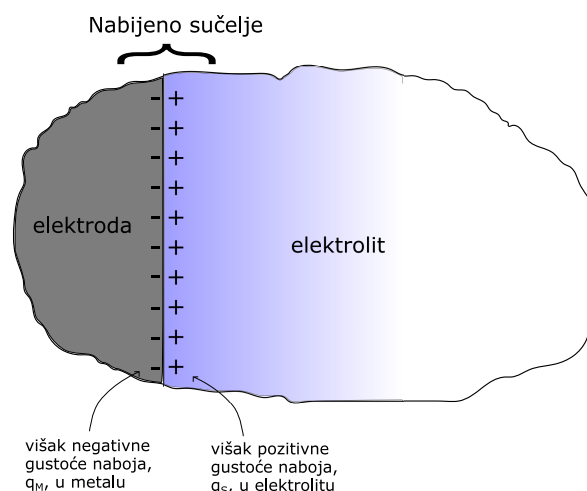


Slika 2.11: Shematski dijagram koji ilustrira međufazu (prikazanu gradijentnom plavom bojom) gdje je prisutna definirana orijentacija dipola i/li gustoća naboja koja nije jednaka nuli

Sve nabijene čestice osjećaju ovo polje, te naboji u drugoj fazi (elektrodi) reagiraju na prisutno polje od nabijanja elektrolitske strane na granici faza. Priroda odgovora ovisi o tome je li elektrolitska strana vodič, poluvodič ili izolator.

Pretpostavimo da je druga faza metalni vodič (elektroda). On se sastoji se od trodimenzionalne, periodične mreže pozitivnih iona i zajedničkog bazena pokretnih elektrona koji se mogu gibati prema ili od granice s elektrolitom kao odgovor na polje proizvedeno nabijanjem elektrolita. Posljedično, dolazi do nabijanja elektrode (slika 2.12). Naboj je jednak i obrnut onom na elektrolitskoj strani granice. Kada su naboji razdvojeni, dolazi do razvoja razlike potencijale. Izraz "električni dvosloj" (engl. *electric double layer*) koristi se za opisivanje uređenja naboja i dipola koji čine međufazno područje na granici elektrolita.

Električni dvosloji nisu samo karakteristika sučelja elektrode i elektrolita, oni su generalna posljedica granice dviju faza. Duž skoro svih spojeva između dviju faza doći će do pojave razlike potencijala. Ako materijali sadrže mobilne slobodne naboje (elektrone ili ione), razlika potencijala dolazi iz elektrifikacije dviju strana granica prije opisanim mehanizmom, prisutnošću reakcija transfera naboja (poput kemijskih



Slika 2.12: Elektricifirano sučelje. Višak gustoće naboja  $q$  na elektrolitskoj strani sučelja je jednak i suprotan u naboju gustoći naboja u metalu  $q$

oksidacijsko-redukcijskih reakcija) ili spajanjem vanjskog izvora. Čak i ako se materijali ne sastoje od slobodnih nosioca naboja već od stalnih dipola ili molekula, zbog električnog polja indukcijom mogu postati dipoli, te razlika potencijala duž granice može postojati zbog orijentacije tih dipola.

Električni dvosloj formiran na granici između dvije faze koji sadrži nosioce naboja ima dva fundamentalna aspekta, električni i strukturalni. Električni aspekt se sastoji od iznosa gustoće viška naboja u svakoj fazi na njenoj granici i uzročno promjene potencijala s udaljenošću od granice između faza. Strukturalni aspekt se sastoji od toga kako su čestice dviju faza (ioni, elektroni, dipoli, neutralne molekule) raspoređene u području granice čime na određeni način pridonose elektrifikaciji spoja. Električni i strukturalni aspekti električnog dvosloja su međusobno vezani te je rezultantna razlika potencijala karakteristična za svaku pojedinu strukturu.

Formiranje elektricifirane granice može se opisati sljedećim koracima:

Redistribucija čestica elektrolita    Nabijanje elektrolitske strane granice    Skupljanje naboja na metalnoj strani granice    Razvoj razlike potencijala

U sustavima u kojima jedna faza (npr. metalna elektroda) može biti povezana s vanjskim izvorom naboja ili se na bilo koji drugi način nabija, formiranje elektrificirane granice faza može se opisati na sljedeći način:

Naboji teku iz vanjskog izvora u jednu fazu, metalnu elektrodu    Nabijanje te faze    Redistribucija čestica elektrolita na granici faza    Pojava viška naboja na granici elektrolita    Razvoj razlike potencijala.

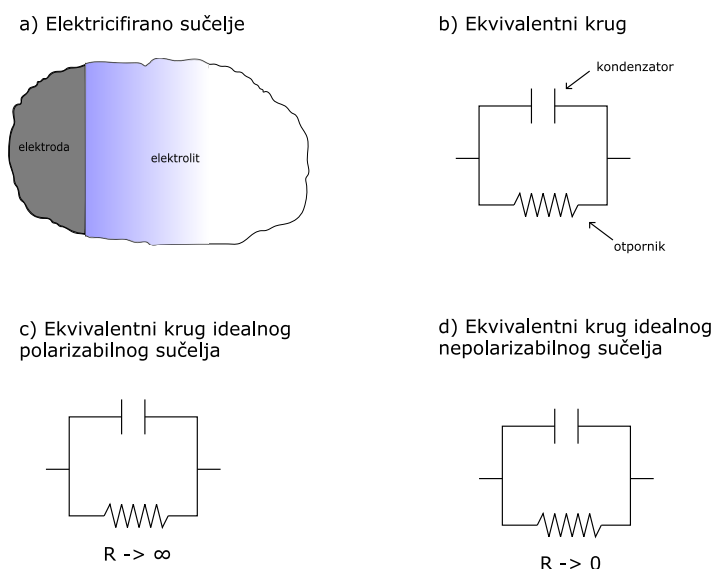


### 2.3.2 Razlika potencijala duž elektrificiranog sučelja; Polarizabilna i nepolarizabilna sučelja

Sučelja elektroda i elektrolita možemo podijeliti na dvije glavne skupine, polarizabilna i nepolarizabilna sučelja. Nepolarizabilno sučelje karakterizira činjenica da se potencijal u njemu ne mijenja osim pod ekstremnom "prisilom" (tj. velikom promjenom ulaznog potencijala). Za male promjene na vanjskom izvoru, potencijalna razlika kod nepolarizabilnog sučelja se neće značajno promijeniti od svoje "fiksne" vrijednosti. Polarizirati sučelje znači promijeniti potencijalnu razliku na njemu, a biti polarizabilan znači biti osjetljiv na promjene u razlici potencijala.

Važno je razumjeti način na koji se nepolarizabilna sučelja opiru promjeni potencijala. Jednostavna slika je sljedeća. Moguće varijacije dvostrukog sloja ovise o reraspodjeli naboja na sučelju. Jedini način na koji se potencijal može promijeniti jest promjenom količine naboja s obje strane sučelja. Pretpostavimo, međutim, da bilo koji naboj koji teče u sučelje iz vanjskog izvora odmah iscure preko sučelja, pa količina odvojenih naboja ostaje konstantna. Ta taj način sučelje se uspješno oduprijele promjeni svog potencijala. Što je učinkovitiji prijenos naboja preko sučelja, sučelje je otpornije na promjene u razlici potencijala. Međutim, bitno je imati na umu da nijedno sučelje nije idealno nepolarizabilno ili idealno polarizabilno. Nepolarizabilna sučelja do neke mjere mijenjaju svoj potencijal i polarizabilna sučelja do neke mjere odolijevaju takvim promjenama. Električno ponašanje sučelja metala i otopine može se usporediti s onim kondenzatora i otpornika spojenih paralelno (slika 2.13).

Krug koji se sastoji od električnih komponenata koje simuliraju električno ponašanje elektrificiranog sučelja naziva se ekvivalentnim krugom. U slučaju kada se naponski izvor spoji na ekvivalentni RC strujni krug s velikim otporom, kondenzator u strujnom krugu se uspije nabiti do vrijednosti napona koji zadaje izvor; ovo ponašanje simulira polarizabilno sučelje. Ako je pak otpor paralelan s kondenzator mali, tada se svaki pokušaj promjene razlike potencijala duž kondenzatora kompenzira propuštanjem naboja kroz otpornik malog iznosa; ovo ponašanje simulira nepolarizabilno sučelje.



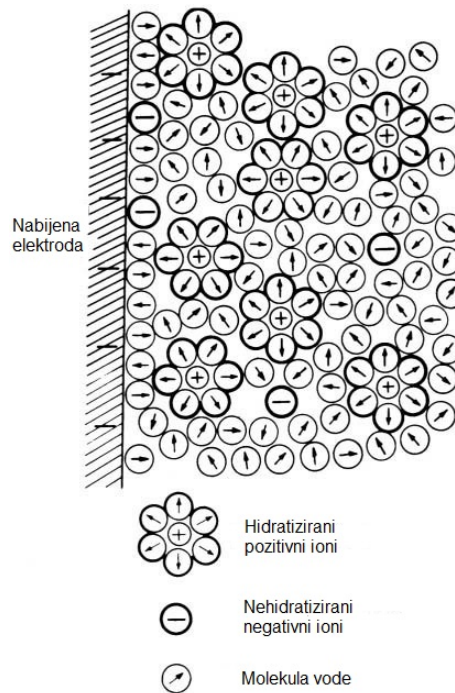
Slika 2.13: a) Elektricirano sučelje elektroda elektrolit b) Ekvivalentni krug elektriciranog sučelja c) Ekvivalentni krug polarizabilnog sučelja d) Ekvivalentni krug nepolarizabilnog sučelja

### 2.3.3 Struktura elektrificiranih sučelja; Pogled u elektrificirano sučelje

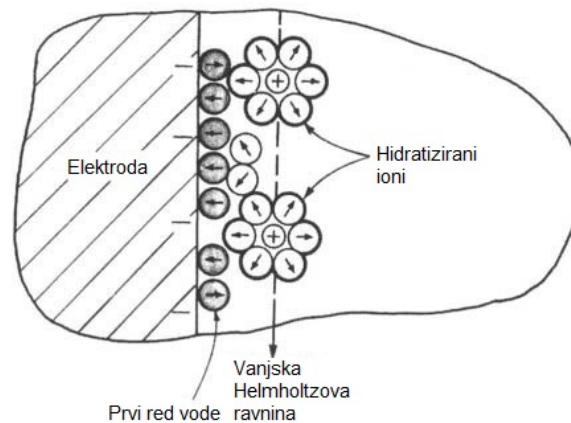
Slika 2.14 prikazuje sučelje metalne elektrode i elektrolita. Metal se sastoji od rešetke pozitivnih iona i slobodnih elektrona. Kad je metal nabijen postoji ili višak ili manjak slobodnih elektrona na površini metala. Čestice elektrolita osjećaju ove naboje preko Coulombove sile i na određeni način se pozicioniraju oko metalne površine. Prvi red uglavnom zauzimaju dipoli vode te se često zove hidratantni omotač elektrode. Višak naboja na metalu omogućava njihovu usmjerenu orijentaciju, te postoji ukupni dipolni moment sloja.

Drugi je red uglavnom rezerviran za hidratizirane ione. Ravnina koja prolazi njihovim središtima se iz povijesnih razloga naziva vanjska Helmholtzova ravnina, ili skraćeno OHP (engl. *outer Helmholtz plane*) (slika 2.15).

Međutim, ovo je samo kvalitativni opis fizikalne situacije bez ikakvih detalja o tome kako su ioni ili molekule u otopini raspoređeni. Kako bi se kvantitativno opisao problem sučelja elektrode i elektrolita potrebno je razraditi model sustava uzimajući u obzir fiziku problema. Jednom kada je ovaj model konceptualno i matematički definiran, može se testirati usporedbom s podacima dobivenima eksperimentom. U slučaju njegovog neuspjeha, novi model ili modifikacija istog se ponovno testira, sve dok se ne dobije razumno podudaranje predviđanja modela s eksperimentalnim podacima. Navedeni postupak prisutan je u razvoju bilo koje teorije i predstavlja način na koji se povećava razumijevanje bilo kojeg sustava. 3 glavne teorije sučelja elek-



Slika 2.14: Shematski prikaz strukture elektrificiranog sučelja. Mali pozitivni ioni bivaju hidratizirani, dok veći negativni ioni uobičajeno ostaju nehidratizirani, preuzeto i prilagođeno iz [39]



Slika 2.15: Sloj hidratiziranih iona na sloju vode. Središte hidratiziranih iona definira OHP; preuzeto i prilagođeno iz [39]

trode i elektrolita prikazane su na slici 2.16.

Helmholtz-Perrin model paralelne ravnine je najjednostavniji od 3 navedena, Gouy-Chapman model difundirajućeg naboja uzima u obzir termalne efekte u elektrolitu i moguću difuziju naboja elektrolita od površine metalne elektrode, dok Sternova kombinacija modela paralelne ravnine i difundirajućeg naboja, čini kombinaciju ova dva modela. Iako je svaki od modela opisan zasebnim matematičkim jednadžbama, generalno sva tri modela predviđaju relativno brz pad potencijala u području elektrode i elektrolita u slučaju stacionarnog stanja sustava. Ovo je bitna karakteristika

Model	Relevantne jednačbe	Ovisnost potencijala modela o udaljenosti od nabijene elektrode	Činjenice o modelu
Helmholtz-Perrin model paralelne ravnine	$q_M = -q_S = -q_{OHP}$ $C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$ $E = \frac{4\pi d}{\epsilon} q_M$		Predviđa konstantan kapacitet prilikom različitih potencijala. Ioni su raspoređeni u sloju (OHP) blizu elektrode
Gouy-Chapman model difundirajućeg naboja	$q_M = -q_S = -2 \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{ze_0 \psi_0}{2kT}$ $C = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0^2 e_0^2 c_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{kT}$ $\psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x}$		Predviđa da kapacitet ima oblik invertirane parabole. Ioni se uzimaju u obzir kao točkasti naboji. Ion-ion interakcije nisu uzete u obzir. Dielektrična konstanta je uzeta kao konstanta.
Sternova kombinacija modela paralelne ravnine i difundirajućeg naboja	$q_M = -q_S = -[q_H + q_G]$ $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$ ${}^M\Delta^b \phi = {}^M\Delta^H \phi + {}^H\Delta^b \phi$		Ioni su pod kombiniranim utjecajem električnih i termalnih sila. Slaže se s eksperimentom samo za ione neselektivno apsorbirane na elektrodu (npr. NaF).

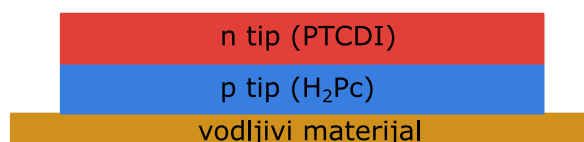
Slika 2.16: Helmholtz-Perrin, Gouy-Chapman i Sternov model dvostrukog sloja. Iscrtkana linija imena OH označava vanjsku Helmholtzovu ravninu; preuzeto i prilagođeno iz [39]

sučelja elektrode i elektrolita koja se treba uzeti u obzir prilikom razmatranja principa rada foto-kondenzatora u elektrolitu. Također, budući da je električno polje negativni gradijent potencijala, ono je jednako nuli gdje je potencijal konstantan, a u uskom području između površine elektrode i OHP gdje je prisutan linearni ili eksponencionalni potencijal, električno polje ima konstantnu vrijednost ili isto padajuće eksponencionalno ponašanje. Navedeno se može kvalitativno objasniti kao posljedica zasjenjenja nabijene elektrode od strane elektrolita. Doseg električnog polja u elektrolit ili Debyeva duljina je zato mala i iznosi uobičajeno svega par nm [40].

## 2.4 Foto-kondenzator

### 2.4.1 Uvod

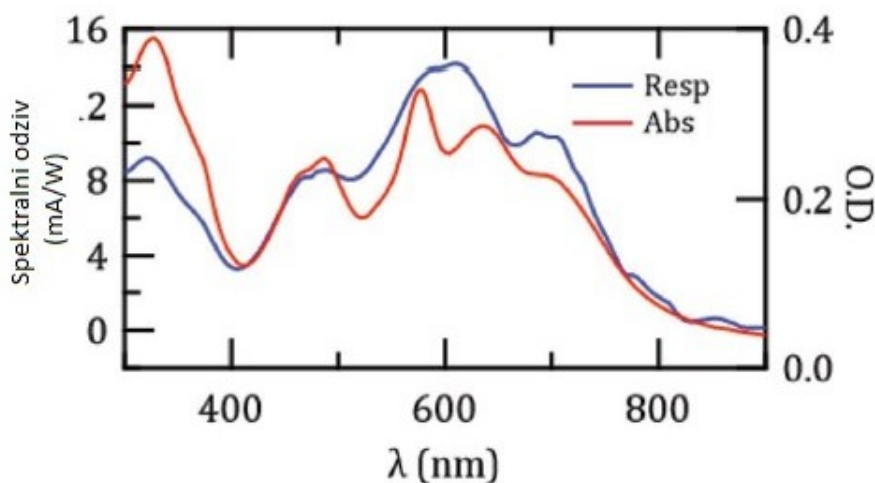
Dizajn foto-kondenzatora korištenog u ovom radu napravljen je na Sveučilištu u Linköpingu (LiU), u grupi pod imenom Organski nanokristali koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE) u kampusu u Norrköpingu. Njime je uspješno postignuta stimulacija neurona mrežnice [9] i stanica oocita vrste *Xenopus laevis* [10] čime je neosporno dokazana mogućnost primjene takvog uređaja. Foto-kondenzatori izrađeni na podlozi parilena C uspješno su implantirani u modelu laboratorijskog štakora, te su pokazali kroničnu efikasnost i stabilnost pri optoelektroničkoj stimulaciji ishijatičnog živca štakora [11]. Sam foto-kondenzator (slika 2.17) se sastoji od 3 tanka sloja materijala, vodljivog materijala ili metala i *p-n* dvosloja poluvodičkih organskih nanokristala. Ne zahtijeva žice ili vanjsko napajanje i stabilan je u fiziološkim uvjetima. Poluvodički slojevi su izrađeni od komercijalnih i netoksičnih organskih pigmentata jednostavnim evaporacijskim tehnikama. Kada se *p-n* spoj obasja svjetlošću energije veće od energije procjepa između HOMO i LUMO stanja *p* i *n* slojeva dolazi do sepracije naboja i stvaranja razlike potencijala između dva krajnja sloja foto-kondenzatora. Kako bi se razumio način na koji dolazi do ovoga, potrebno je razumjeti međusobnu interakciju *p-n* spoja i fiziku iza njihovog obasjavanja sa svjetlošću.



Slika 2.17: Shema foto-kondenzatora korištenog u radu

Više čimbenika motiviralo je korištenje organskih poluvodiča, osim već navedene biokompatibilnosti. Organske konjugirane molekule su jako dobri apsorberi svjetlosti. Zbog toga njihov nanometarski tanki element apsorpira jednaku količinu svjetlosti koju bi apsorbirao deseterostruko deblji komad silicija. Ovo svojstvo omogućuje izradu tankih i manje mehanički invazivnih elementa. Specifična kombinacija materijala koja se koristila u ovom radu je kositrom dopirano indijev oksid, prozirni vodljivi oksid, bezmetalni pftalocijanin ili skraćeno H Pc koji ima ulogu *p*-tipa poluvodiča i N,N' -dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilni diimid ili skraćeno PTCDI koji ima ulogu *n*-tipa poluvodiča. H Pc i PTCDI su fotoosjetljivi u za tkivo prozirnim valnim

duljinama od 630 do 660 nm što je nužno za stimulaciju živaca koji su na dubini većoj od par milimetara ispod kože [41]. Na slici 2.18 prikazan je spektralni odziv fotostruje navedenog foto-kondenzatora i optičke apsorpcije  $p-n$  sloja u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti u vidljivom dijelu spektra, gdje se može uočiti bliska korelacija između navedenih, dok slika 2.19 prikazuje numeričku simulaciju dosega crvene svjetlosti valne duljine 638 nm laserske diode jakosti 700 mW, koja je relativno bliska valnoj duljini od 660 nm korištene u ovom rad, kroz slojeve tkiva štakora. Intenzitet svjetlosti od desetak  $\text{mWcm}^{-2}$  nužan za stimulaciju živca preko foto-kondenzatora ostvaruje se do 1 cm dubine u tkivo [11].

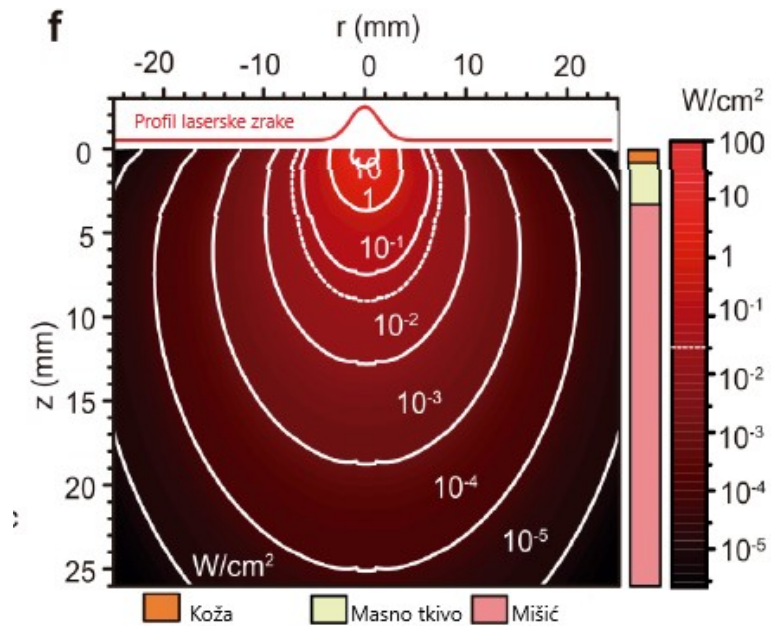


Slika 2.18: Spektralni odziv foto-kondenzatora (plava linija) i optička apsorpcija  $p-n$  spoja. Slika preuzeta iz rada [9] i prilagođena

$P-N$  konfiguracija (gledano od sloja najdaljeg stanici prema sloju najbližeg stanici) korištena je iz razloga jer omogućava depolarizaciju biološke membrane u blizini što čini jedan od glavnih koraka prilikom nastanka živčanih signala za što je uređaj i namijenjen.

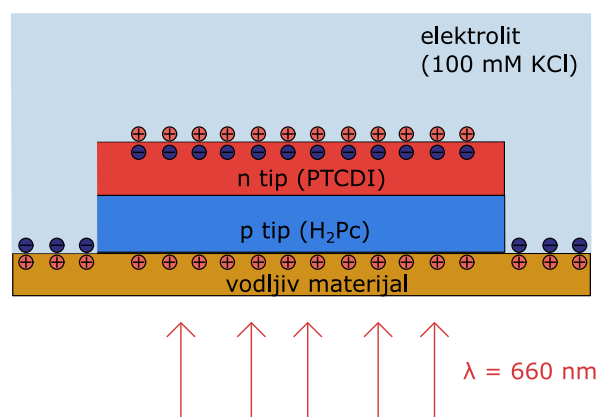
#### 2.4.2 Princip rada foto-kondenzatora

Prilikom osvjetljivanja foto-kondenzatora u elektrolitu dolazi do njegovog nabijanja. Elektroni se akumuliraju u  $n$ -tipu poluvodiča, a fotogenerirane šupljine prelaze u metalni sloj foto-kondenzatora čime dolazi do pojave električnog dvosloja na oba spomenuta sučelja uređaja s elektrolitom (slika 2.20) na prije navedeni način u potpoglavljima 2.2.3 i 2.3.3. Navedeni stacionarni naboji ne mogu polarizirati staničnu



Slika 2.19: Doseg crvene svjetlosti od 638 nm iz lasera jakosti 700 mW/cm<sup>2</sup> kroz slojeve tkiva štakora. Slika preuzeta iz rada [11] i prilagođena

membranu; Debyeova duljina (udaljenost na koju električno polje prodire u elektrolitu) je puno manja (reda nm) od udaljenosti stanice od foto-kondenzatora (oko 100 nm), pa stanica ne može osjetiti ove naboje. Međutim zbog tranzijentnih struja tijekom nabijanja (i izbijanja) foto-kondenzatora može doći do promjene membranskog potencijala stanice u blizini, pa čak i stimulacije akcijskog potencijala u živčanim stanicama.



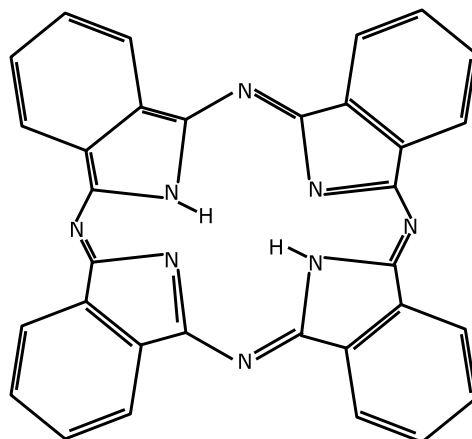
Slika 2.20: Nabijanje foto-kondenzatora i stvaranje dvostrukog električnog dvosloja njegovim osvjetljavanjem

## 2.5 Organski poluvodiči

Za izradu foto-kondenzatora korištena su već prije spomenuta dva organska poluvodiča: bezmetalni pftalocijanin ili skraćeno H Pc i N,N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilni diimid ili skraćeno PTCDI. Kratki opis njihove strukture i karakteristika je naveden.

### 2.5.1 H Pc

Pftalocijanini su široka klasa materijala s velikom termalnom i kemijskom stabilnoću, kao i velikom optičkom apsorpcijom u vidljivom dijelu spektra. Svi pftalocijanini dijele zajednički veliki poliaromatski prsten, a bezmetalna verzija koja je proučavana u ovom radu ima planarnu molekularnu strukturu što je prikazano na slici 2.21.

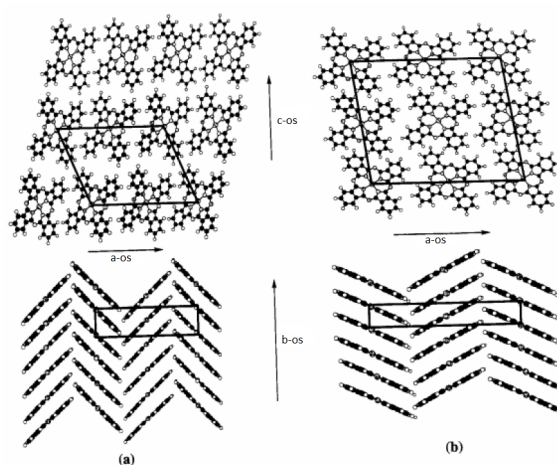


Slika 2.21: Molekula H<sub>2</sub>Pc

Centralna šupljina pftalocijaninskog prstena može smjestiti čak 70 različitih elementarnih iona ili oksida poput TiO ili VO [42]. Geometrija molekule se može promijeniti iz planarne u piramidalnu kada su ioni preveliki za smještanje u centralnu šupljinu (npr. PbPc). Za mnoge potencijalne upotrebe potrebna je pravilna kristalna struktura pftalocijanina, osobito prilikom proizvodnje reprodukcibilnih optičkih i elektroničkih uređaja. U suprotnosti s kovalentnim vezanjem neorganskih elektronskih materijala, poput kristala silicija, sile između organskih kristala, van der Waals, i interakcija su relativno slabe. Organske kristale također karakterizira veći broj različitih mogućih kristalnih sustava (polimorfizam). Poznavanje pftalocijaninskih polimorfizama je korisno za razumijevanje struktura mikrokristalnih slojeva dobivenih vakuumsom sublimacijom.



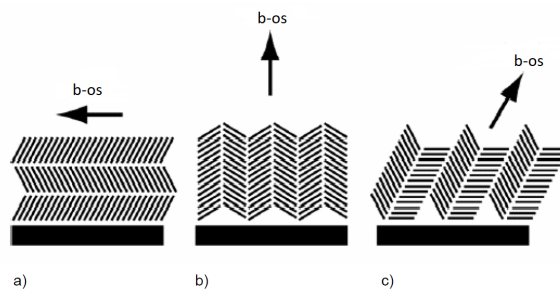
H Pc i njegovi planarni metalni derivati formiraju dva najčešća polimorfa poznata pod nazivima  $\alpha$  i  $\beta$  [42]. U slučaju  $\alpha$  faze kristal je monoklinski i pripada P2/a prostornoj grupi s dvije molekule pftalocijanina po jediničnoj ćeliji. U tom slučaju pftalocijanini naslagani jedan na drugom čine kut između  $45^\circ$  i  $49^\circ$  s b-osi kristala (slika 2.22a). Susjedna grupa pftalocijanina je približno ortogonalna čime se dolazi do uzorka poput uzorka riblje kosti. Glavna razlika između  $\alpha$  i  $\beta$  faze je manji kutni nagib (oko  $27^\circ$ - $30^\circ$ ) molekule s obzirom na b-os kristala.  $\beta$  faza ima monoklitsku kristalnu strukturu C2/c prostorne grupe i četiri molekule u jediničnoj ćeliji (slika 2.22b).



Slika 2.22: a) i b) faza H Pc-a; preuzeto iz [42]

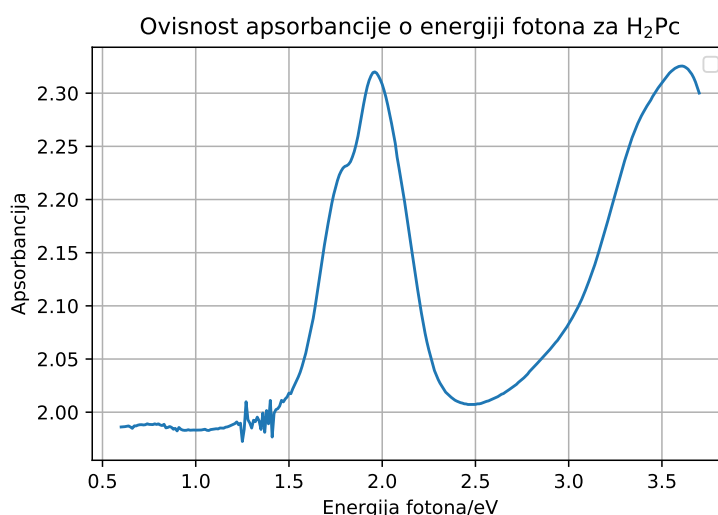
Struktura tankog sloja pftalocijanina ovisi o supstratu i uvjetima depozicije. Uobičajeno se depozicijom planarnih pftalocijanina na sobnoj temperaturi i niže dobivaju nanokristalići  $\alpha$  faze. A-os je okomita na supstrat kod tankih H Pc slojeva [43] dok je kod debljih slojeva ( $> 1 \mu\text{m}$ ) H Pc-a i CuPc-a b-os okomita na površinu supstrata. [44] Interakcija sa supstratom može modificirati orijentaciju kristala pftalocijanina. Tako je kod tankih slojeva pftalocijanina moguće da b-os bude nagnuta za  $26^\circ$  s obzirom na normalu supstrata (slika 2.23). [42]

Pftalocijanini se mogu razmatrati kao 18 ili 16 -elektronski sistem perturbiran dodatkom četiri benzoidna prstena. Apsorpcija pftalocijanina [66, 67] u ultraljubičastom i vidljivom ili skraćeno UV-VIS dijelu spektra prisutna je zbog Q vrpce i B vrpce, ili Soret vrpce, slijedeći nomenklaturu porfirina. Elipsometrom u konfiguraciji za snimanje transmisije tankih filmova, snimljena je apsorpcija H Pc-a, te se graf njene ovisnosti o energiji fotona može vidjeti na slici 2.24. Snimljen je spektar od 0,57 eV do 3,7 eV budući da je za mjerenja apsorpcije intenzitet svjetlosti lampe



Slika 2.23: 3 moguća načina slaganja H Pc-a na supstratu, a) tanki sloj deponiran na supstrat koji ne interagira jako s prvim monoslojem Pc-a, b) debeli sloj, c) tanki sloj deponiran na supstrat koji interagira jako s prvim monoslojem Pc-a; preuzeto i prilagođeno iz [42]

elipsometra premalen te su mjerenja pri nižim valnim duljinama jako šumovita.

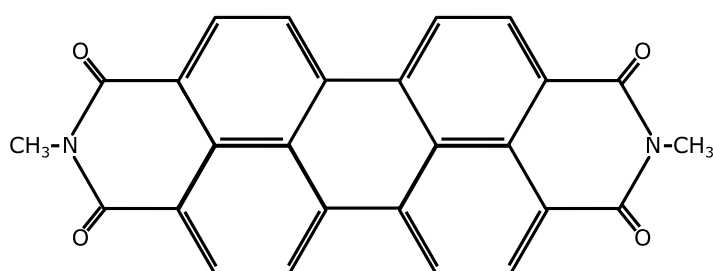


Slika 2.24: Apsorbancija 30 nm H Pc-a deponiranog na staklo

Vrpca s najnižom energijom (Q) prisutna na 1,55-1,77 eV uzrokovana je  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazom. B vrpca je također  $\pi$ - $\pi^*$  prijelaz koji se događa na oko 3,5-4 eV. Apsorpcijski spektar specifičan i fazama polimorfizma je različit.  $\beta$  faza ima širi maksimum centriran na 1,97 eV i rame na 1,79 eV. Kod  $\alpha$  faze oba maksimuma su podjednakog intenziteta centrirana na 1,9 eV i 1,74 eV. Veličina kristala također može imati drastičan učinak na apsorpcijsku krivulju [66, 67]. Iz snimljenog spektra može se zaključiti da je faza dobivena evaporacijom H Pc-a na staklo na sobnoj temperaturi  $\beta$  faza.

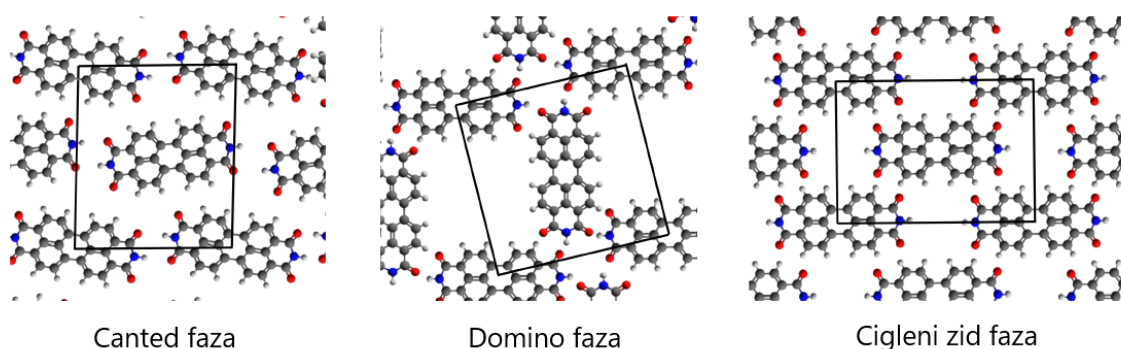
## 2.5.2 PTCDI

Perilenske molekule i njihovi derivati, poput N,N' -dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilnog diimida ili skraćeno PTCDI (slika 2.25) izazivaju zanimanje ne samo zbog svoje izvrsne termalne i kemijske stabilnosti nego i zbog velikog potencijala u primjeni kod organskih optoelektroničkih ili elektroničkih uređaja, poput tranzistora s efektom polja [45], sunčevih ćelija ili svjetlećih dioda [46]. Slojevit rast ovih planarnih molekula omogućava pripremu relativno dobro orijentiranih slojeva perilena na različitim supstratima. Prijenos naboja i luminiscentna svojstva ovise o strukturnim svojstvima tih tankih slojeva.



Slika 2.25: Molekula PTCDI

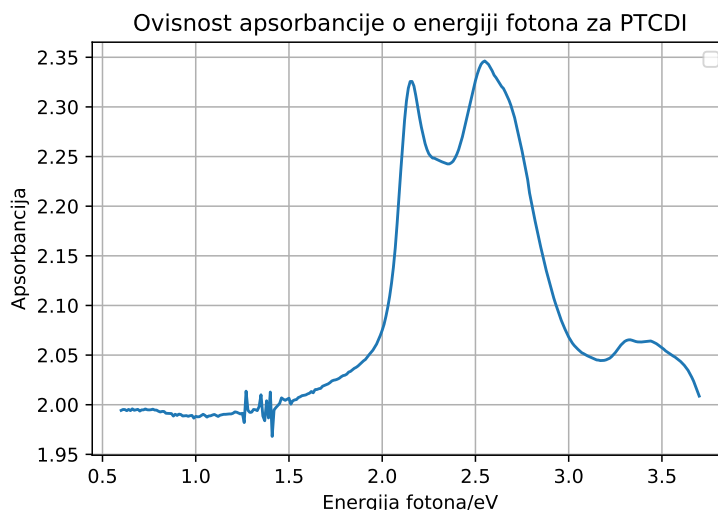
PTCDI moguće je pronaći u tri faze; nadvijena (engl. *canted*), cigleni zid i domino. [47] Sheme sve tri faze prikazane su na slici 2.26.



Slika 2.26: 3 moguće PTCDI faze; preuzeto i prilagođeno iz [47]

Najčešća je nadvijena faza. Ona se sastoji od redova molekula gdje molekule u svakom redu interagiraju međusobno preko dvostrukih O-H-N vodikovih veza. Molekule u svakom redu su malo drugačije zarotirane u odnosu na smjer reda, svaki drugi u suprotnom smjeru. Struktura je dodatno stabilizirana s O-H vodikovim vezama unutar istog reda. Također, valjano je za pretpostaviti da debljina sloja i sam supstrat mogu utjecati na orijentaciju polikristalića određene faze PTCDI-a, kao što

je slučaj za H Pc, ali tijekom pretraživanja literature isto nije nađeno kao predmet detaljne studije. Jednako kao i za H Pc, elipsometrom u konfiguraciji za mjerenje transmisije tankih filmova snimljena je apsorbcija sloja PTCDI-a čiji je graf ovisnosti o energiji fotona prikazan na slici 2.27.



Slika 2.27: 3 Apsorbancija 30 nm PTCDI-a deponiranog na staklo

Q vrpca prisutna je između energija 2 do 3 eV. Ona se sastoji od jednog ramena na 2,5 eV koje pripada  $\pi$  -  $\pi^*$  prijelazu i vrha na 2,14 eV koji se objašnjava kao vrh ekscitona. U UV dijelu spektra na energiji 3,35 eV postoji vrpca slabijeg intenziteta zvana B vrpca. Ona je prisutna zbog  $\pi$  -  $\pi^*$  elektronskog prijelaza [47]. U literaturi se također mogu naći navodi o dvije dodatne vrpce, N i C, na višim energijama, ali koje nisu prikazane na slici 2.27. Slab apsorpcijski plato na 4-4,75 eV naziva se N vrpca te je pripisana izmjeni naboja ili skraćeno CT (engl. *charge transfer*) iz sp miješane orbitale u elektronski sistem makrocikličnog prstena PTCDI-a. C vrpca je područje apsorbcije na 5,6 eV zbog  $\pi$  -  $\pi^*$  prijelaza.

Uz pomoć elipsometrije moguće je odrediti i realni i imaginarni dio dielektrične funkcije što je također napravljeno radi određivanja debljina organskih poluvodiča (iako općenito znanje o dielektričnoj funkciji sadrži i značajne informacije prilikom razmatranja optičkih svojstava materijala) nakon njihove depozicije, međutim navedeno će biti obrađeno u kasnijim poglavljima.

### 3 Eksperimentalni dio - materijali i metode

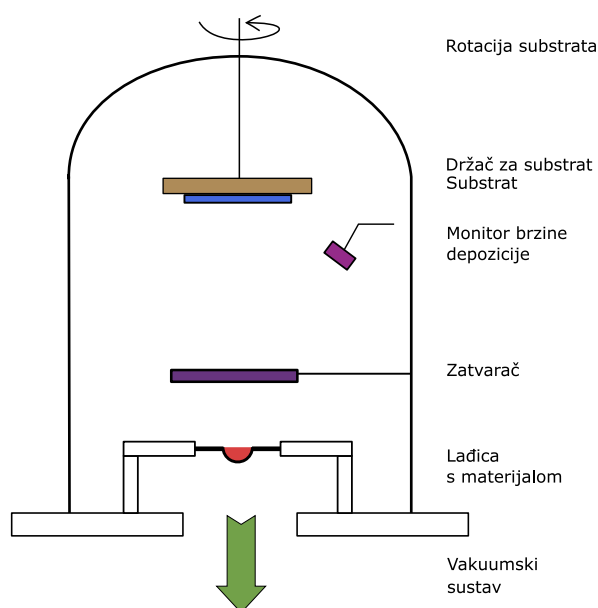
U ovom poglavlju navesti će sve eksperimentalne metode koje su se koristile tijekom ovog diplomskog rada, uključujući njihovu teorijsku pozadinu kao i konkretne vrijednosti parametra tijekom njihovih provedbi. Preciznije rečeno, ovdje ću navesti sve korake vezane za izradu foto-kondenzatora, uključujući i potrebne pripreme eksperimenta poput baždarenja termalnog evaporatora pomoću optičke metode poznate pod nazivom elipsometrija, te analizu izmjerenih podataka.

#### 3.1 Termalna evaporacija

Za izradu foto-kondenzatora potrebno je nanjeti tanke slojeve H<sub>2</sub>O i PTCDI-a na predviđeni vodljivi supstrat koji je u slučaju ovog diplomskog rada bio okruglo stakalce sa slojem ITO-a. Depozicija je rađena termalnom fizikalnom vakuumskom evaporacijom ili skraćeno termalnim PVD-om (engl. *physical vapor deposition*).

##### 3.1.1 Uvod u PVD

Termalni PVD je metoda kojom se vrlo precizno može nanijeti tanki sloj materijala debljine od nekoliko angstrema na željeni supstrat. [49] Shema postava za termalnu fizikalnu vakuumsku evaporaciju prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1: Eksperimentalna shema komore za fizikalnu termalnu depoziciju

Zagrijavanjem materijala u čvrstom stanju u vakuumskoj komori dolazi do njego-

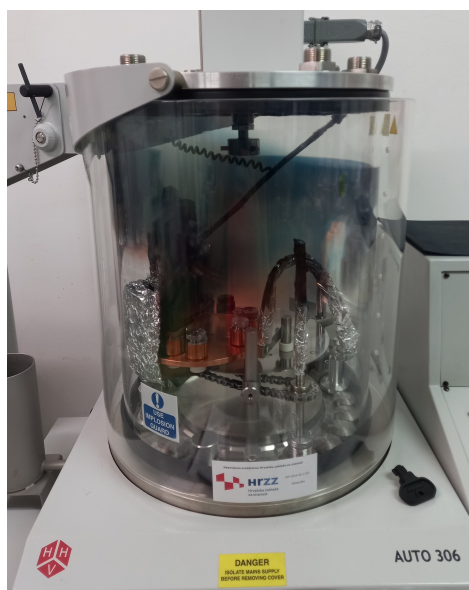
vog sublimiranja unutar komore. Zbog visokog vakuuma srednji slobodni put pare materijala poprima vrijednost veću od dimenzija vakuumske komore (reda veličine metar) budući je broj sudara s molekulama zraka značajno smanjen. Time je omogućen nesmetan pravocrtan put atoma ili molekula materijala prema supstratu koji se nalazi na vrhu komore. [48] Ispareni materijal u konačnici stiže do supstrata stvarajući time tanki film. Praćenje debljine sloja moguće je monitorom za brzinu depozicije čiji je glavni element kvarcni kristal.

Depozicijom materijala na kristal, mijenja se njegova rezonantna frekvencija. Ta promjena frekvencije može se povezati s količinom deponiranog materijala na površinu kristala, a samim time i s količinom i debljinom deponiranog materijala na supstrat. [50] Bitno je naglasiti kako je nužno imati izbaždaren sustav kako bi se apsolutna debljina sloja nakon njegove evaporacije mogla odrediti što nije bio slučaj u ovom eksperimentalnom postavu. Namještanjem alatnog faktora ili skraćeno TF-a (engl. *tooling factor*) kod postavki monitora za brzinu depozicije moguće je, pomoću metode koja će odrediti pravu vrijednost debljine deponiranog sloja nakon njene depozicije pri proizvoljno danom alatnog faktoru, imati točno određivu debljinu tankog sloja nakon njegove depozicije na supstrat. U ovom diplomskom radu, pomoćna metoda koja se koristila za baždarenje alatnog faktora i posljedično određivanje debljine deponiranih slojeva bila je elipsometrija. U daljnjem radu sve navedene debljine dobivene su elipsometrijom iz prilagodbe podataka modela na eksperimentalne podatke. Detalji vezani za određivanje točne debljine pomoću elipsometrije biti će navedeni i objašnjeni u narednim potpoglavljima.

### **3.1.2 Korišteni parametri prilikom evaporacije organskim poluvodiča za baždarenje evaporatora**

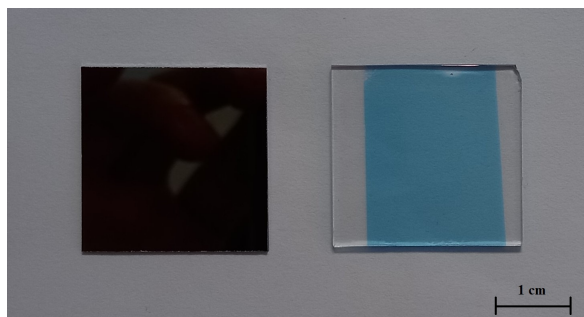
Za supstrat su se koristile silicijske pločice dimenzija 2,5x2,5 cm koje su se koristile prilikom mjerenja elipsometrom i jedna staklena pločica dimenzija 2,5x2,5 cm koja je stavljena radi vizualne procjene uspješnosti evaporacije i mjerenja transmisije svjetlosti elipsometrom za prije navedene podatke apsorancije H Pc-a i PTCDI-a. Depozicija je izvedena pri tlaku od  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar brzinom depozicije od 0,01 do 0,18 nms<sup>-1</sup>. Za depoziciju je korišten termalni evaporator Edwards E306A. Komora za depoziciju organskih poluvodiča H Pc-a i PTCDI-a je prikazana na slici 3.2.

Budući da monitorom za brzinu depozicije nije bilo moguće odrediti točnu deb-

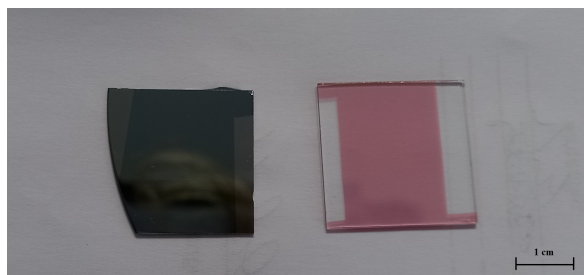


Slika 3.2: Korištena komora za termalnu evaporaciju

ljinu sloja nakon njegove depozicije, napravljene su dvije depozicije pod jednakim uvjetima s razlikom da je alatni faktor prilikom depozicija bio jednak 1 i 0,786 za H Pc odnosno 1 i 0,714 za PTCDI uz ciljanu debljinu od 70 nm za prvi navedeni alatni faktor odnosno 30 nm za drugi navedeni alatni faktor. Na taj način željelo se izbaždari evaporator koristeći dvije različite evaporacije pri čemu je druga služila za potvrđivanje početno utvrđenog alatnog faktora ili eventualno njegovu korekciju. Silicijske pločice se pažljivo stavljene na pokrov evaporatora na istu udaljenost od njenog središta (što je iznosilo 5 cm) prilikom svake evaporacije za oba materijala kako bi one bile što reproducibilnije. Na slikama 3.3 i 3.4 mogu se vidjeti silicijske pločice na kojima su evaporirani H Pc i PTCDI. Depozicija je postignuta pri sobnoj temperaturi uz uključenu rotaciju substrata.



Slika 3.3: Tanki slojevi H Pc-a debljine 30 nm na silicijskoj i staklenoj pločici



Slika 3.4: Tanki slojevi PTCDI-a debljine 30 nm na silicijskoj i staklenoj pločici

## 3.2 Elipsometrija, određivanje dielektrične funkcije materijala i debljine slojeva

Prilikom izrade foto-kondenzatora neizostavno je imati uvida u debljine  $p$  i  $n$  slojeva organskih poluvodiča. Jedan od načina baždarenja tehnike depozicije je optička metoda poznata pod imenom elipsometrija te je upravo ona korištena u ovom diplomskom radu.

### 3.2.1 Uvod u elipsometriju

Elipsometrija je mjerna tehnika koja koristi polariziranu svjetlost za karakterizaciju tankih slojeva materijala [51]. Mjeri promjenu polarizacijskog stanja svjetlosti reflektirane s (ili transmitirane kroz) površine optičkog sustava. Takav optički sustav sastoji se od supstrata i uzoraka koji je na supstratu. Uzorak može činiti jedan ili više tankih slojeva različitih materijala. Mjerenje promjene polarizacije upadnog snopa svjetlosti omogućuje određivanje optičkih konstanti, poput indeksa loma  $n$  i koeficijenta ekstinkcije  $k$  ili realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije,  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$ , ili debljine slojeva uzorka  $d$ . Izmjerene vrijednosti se izražavaju preko dvije glavne varijable,  $\Psi$  i  $\Delta$ . One su povezane s Fresnelovim koeficijentima refleksije  $r_p$  i  $r_s$  za  $p$ - i  $s$ -polariziranu svjetlost (čije su definicije smjera navedene kasnije u radu) preko jednadžbe

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.1)$$

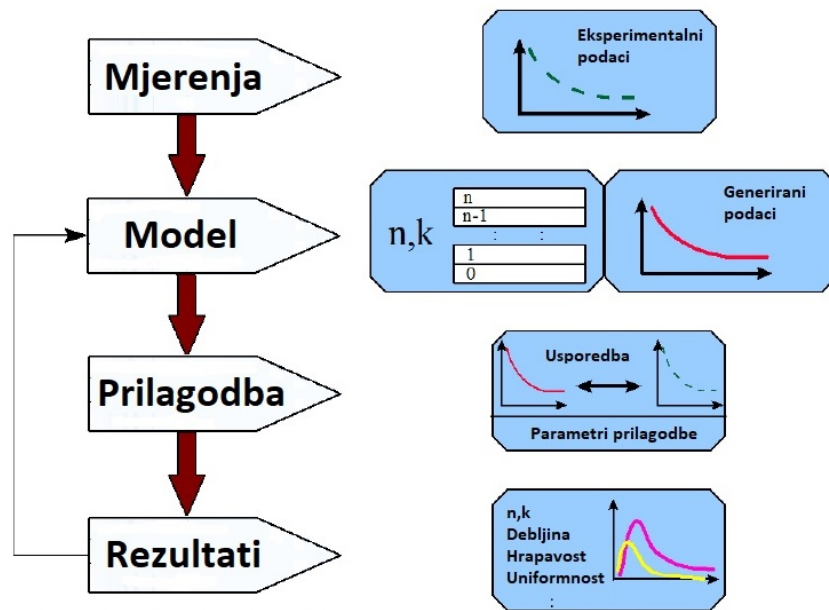
Elipsometrijska mjerenja moguće je napraviti koristeći različite valne duljine svjetlosti  $\lambda$ , od infracrvenog pa sve do ultraljubičastog dijela spektra i različite kutove upadne zrake svjetlosti na uzorak čime je omogućeno prikupljanje značajne količine podataka o promatranom uzroku [52]. Time se ostvaruje karakterizacija mnogih



kompleksnih materijala i struktura. Budući da naši organski poluvodiči čiju debljinu želimo odrediti nisu standardni materijali te se njihove optičke konstante tankih slojeva drastično mijenjaju ovisno o načinu njihove depozicije, bilo je potrebno prvo napraviti model koji opisuje optička svojstva materijala. Tek su se onda mogle odrediti debljine deponiranih tankih slojeva, što je bio željeni ishod eksperimenta.

### 3.2.2 Generalna procedura za elipsometrijske eksperimente

Optički eksperimenti nikada direktno ne mjere parametre uzorka koji su od interesa, poput debljine ili optičkih konstanti, nego se mjeri veličina koja je funkcija parametara koje želimo odrediti [53]. Zbog toga je nužno riješiti inverzni problem modeliranjem izmjerenih podataka. Procedura koja se može podijeliti na četiri koraka ilustrirana je na slici 3.5.



Slika 3.5: Osnovna procedura korištena u elipsometrijskim mjerenjima za određivanje svojstava materijala iz eksperimentalnih podataka; preuzeto i prilagođeno iz [54]

Prvi korak je mjerenje uzorka, točnije intenziteta i/ili polarizacijskog stanja reflektiranog ili transmitiranog snopa svjetlosti s uzorka u ovisnosti o valnoj duljini, upadnom kutu i polarizaciji snopa svjetlosti. Pretpostavka je da postoji poveznica između njih i fizikalnih parametara uzorka, poput njegove debljine ili njegovih optičkih svojstava, koje želimo odrediti. Nakon mjerenja, konstruira se model iz kojeg se precizno može predvidjeti što se može izmjeriti kod uzorka poznatih svojstava. Prilagodba

podataka na izmjerene podatke uključuje variranje nepoznatih fizikalnih parametara modela i generiranje podataka dok se ne pronađu optimalni parametri čiji generirani podaci u zadovoljavajućoj mjeri repliciraju izmjerene eksperimentalne podatke. Levenberg- Marquardt multivarijacijski regresijski algoritam koristi se za navedenu prilagodbu. Kombinirajući gradijentnu i inverznu Hessian metodu omogućava precizniju i bržu konvergenciju računa. Nakon pronalaska fizikalnih parametara koji generiraju podatke koji se u zadovoljavajućoj mjeri slažu s eksperimentalno izmjerenim podacima, nužno se uvjeriti da je taj set parametara jedinstven, fizikalno razuman i da nije snažno međusobno koreliran. U slučaju kada su ti kriteriji zadovoljeni može se reći da model koji sadrži prilagodbom podataka izračunate parametre vjerno prikazuje uzorak i njegova svojstva.

### 3.2.3 Konfiguracije elipsometara

Postoji velik broj mogućih konfiguracija elipsometara koji unatoč svojim razlikama iskorištavaju identične fizikalne procese i pojave za određivanje željenih svojstava i karakteristika uzorka. Ovdje ću navesti osnovni dizajn svakog elipsometra te opisati princip rada elipsometra konfiguracije korištene u ovom radu, a to je elipsometar s rotirajućim analizatorom [55]. Sve konfiguracije elipsometara počinju s izvorom svjetlosti i završavaju s detektorom. Raspored optičkih komponenti između izvora i detektora definira tip konfiguracije elipsometra koji se koristi. U daljnjem tekstu izraz 'analizator' koristi se za polarizator koji je smješten točno ispred detektora na optičkom putu. Konfiguracija elipsometra s rotirajućim elementom jedna je od najstandardnijih i najčešće korištenih konfiguracija. U takvoj konfiguraciji nužno je da se jedan od polarizatora rotira konstantnom brzinom. U slučaju ovog rada, koristila se konfiguracije elipsometra s rotirajućim analizatorom. Shema slijeda komponenti elipsometra glasi:

Izvor    Polarizator    Uzorak    Kontinuirano rotirajući analizator    Detektor

Takav elipsometar koristi samo dva polarizatora (polarizator i analizator). Polarizatori se mogu napraviti sa skoro idealnim optičkim karakteristikama; akromatski su u širokom spektralnom rasponu, relativno ih je jednostavno konstruirati te ih je relativno jednostavno poravnati u sustavu. Međutim, osjetljivost ovakve konfiguracije elipsometra je nedovoljna kada je blizu  $0^\circ$  ili  $180^\circ$ . Također jedan od elemenata se mora rotirati brzinom koja je tipično ograničena na od 10 do 60 Hz.

Glavni nedostatak elipsometra s rotirajućim analizatorom jest da je najprecizniji kada je snop koji ulazi u detektor kružno polariziran i manje precizan kada je snop koji ulazi u detektor linearno polariziran. Manje kritičan nedostatak jest da zapravo ima raspon od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ , ali elipsometrom s rotirajućim analizatorom nije moguće odrediti smjer eliptično polariziranog reflektiranog snopa svjetlosti (lijevo ili desno), pa se može odrediti samo u rasponu od  $0^\circ$  do  $180^\circ$ . Oba nedostatka moguće je ukloniti dodatkom promjenjivog retardera u konfiguraciju elipsometra kojeg je moguće kontrolirati pomoću računala. Retarder uvodi razliku u fazi između dva električna polja okomitih linearnih polarizacija. Mogu se napraviti od tankih pločica birefrigentnih materijala ili od poliranih romboidskih kristala te imaju sposobnost pretvaranja linearno polarizirane svjetlosti u kružno polariziranu svjetlost. Promjenjivi retarder se stavi poslije početnog polarizatora i prije uzorka tako da se njihovom kombinacijom može generirati bilo koja polarizacija prije refleksije snopa od uzorka. Na taj način početna polarizacija može se namjestiti tako da reflektirani snop uvijek bude skoro pa kružno polariziran te se tada omogućava mjerenje precizno u cijelom rasponu od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ . U ovom radu korišten je elipsometar s rotirajućim analizatorom i promjenjivim retarderom.

### 3.2.4 Mjerenje polarizacijskog stanja reflektiranog snopa svjetlosti

Za općenitu eliptičnu polarizaciju detektirani signal je sinusoida s DC odmakom oblika (slika 3.6)

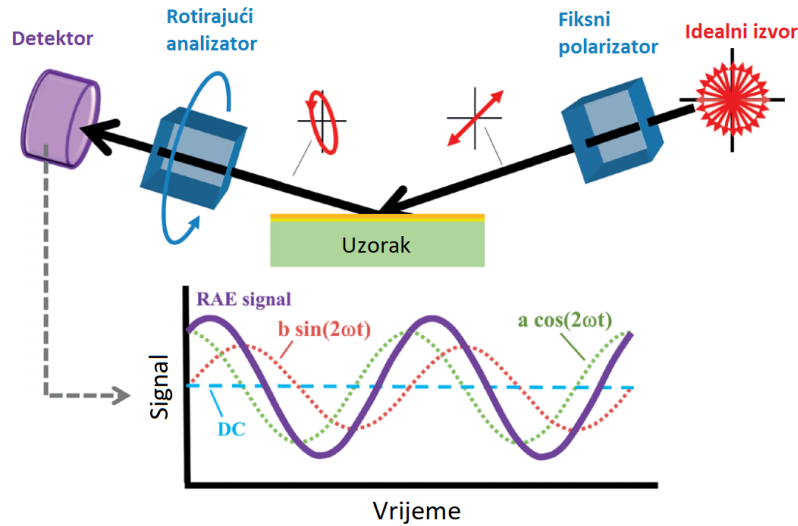
(3.2)

Dvije glavne veličine koje se mjere prilikom elipsometrije su  $i$  i  $q$ . Oni predstavljaju normalizirane Fourierove koeficijente signala. Mogu se zapisati preko  $i$  i vrijednosti uzorka i poznatog azimutnog kuta polarizatora na slijedeći način

$$i = \frac{1}{2} \left( \frac{E_x}{E_y} + \frac{E_y}{E_x} \right) \cos 2\alpha \quad (3.3)$$

$$q = \frac{1}{2} \left( \frac{E_x}{E_y} - \frac{E_y}{E_x} \right) \sin 2\alpha \quad (3.4)$$

Ovaj rezultat moguće je dobiti iz analize Jonesonove matrice za sustav s rotirajućim analizatorom.  $i$  i  $q$  su elipsometrijski parametri koji karakteriziraju uzorak,



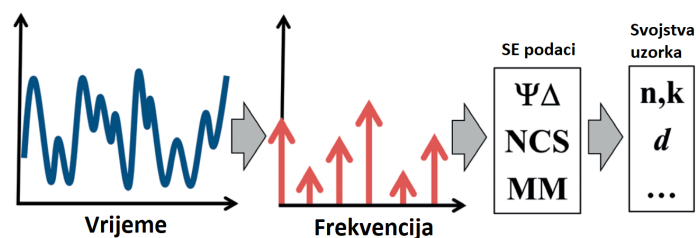
Slika 3.6: Prikaz eksperimentalnog postava elipsometra, ukupnog signala i njegovih zasebnih komponenti prikupljenog uz pomoć detektora; preuzeto i prilagođeno iz [52]

$a$  je kut polarizacije početnog polarizatora s obzirom na upadnu ravninu. Bitno je naglasiti da navedeni izrazi vrijede samo u slučaju izotropnog uzorka, odnosno uzroka čija su optička svojstva ista u svim smjerovima u uzorku. Iz izraza 3.3 i 3.4 moguće je izraziti  $i$  i  $k$  kao

$$\frac{a}{b} = \frac{\dots}{\dots} \quad (3.5)$$

$$\frac{c}{d} = \frac{\dots}{\dots} \quad (3.6)$$

Ove jednadžbe su osnova elipsometrijskih mjerenja elipsometrom s rotirajućim analizatorom. Ukratko, signal detektora se mjeri u vremenu, iz izmjenog signala Fourierovom analizom dobiju se Fourierovi koeficijenti  $i$  i  $k$  te se  $n$  i  $k$  izračunaju iz  $i$  i  $k$  i poznatog azimutnog kuta polarizatora (slika 3.7).



Slika 3.7: Shema koraka analize detektiranog signala za dobivanje svojstava promatranog uzorka; preuzeto i prilagođeno iz [52]

U slučaju anizotropnog uzorka također se mogu predvidjeti i vrijednosti koje će elipsometar s rotirajućim analizatorom izmjeriti, međutim potrebna analiza nije trivijalna. Detaljni izvod i sami izrazi za i mogu se naći u literaturi [58]. Razmatranje u ovom potpoglavlju čini samo dio računa nužnog za određivanje karakteristika uzorka. Drugi dio računa sastoji se od računanja nepoznatih optičkih svojstava uzorka njihovom prilagodbom na eksperimentalno izmjerene podatke i pomoću modela.

### 3.2.5 Regresijska analiza optičkih podataka

Pretpostavimo da pročavamo uzorak te da imamo mjerenja elipsometrijskih podataka u ovisnosti o valnoj duljini i upadnom kutu svjetlosti. Također imamo optički model uzorka koji se sastoji od bilo kojeg broja slojeva na supstratu i koji je parametriziran optičkim konstantama više vrsta materijala i debljinama tih slojeva. Daljnji postupak se sastoji od variranja parametara u modelu tako da izračunati elipsometrijski podaci modela budu u što većem slaganju s izmjerenim eksperimentalnim podacima [57]. Nužno je definirati veličinu koja predstavlja kvalitetu slaganja između izračunatih podataka u modelu sa izmjerenim eksperimentalnim podacima. Takva veličina poznata je i pod nazivom maksimalan procjenitelj vjerovatnosti. Maksimalan procjenitelj vjerovatnosti mora biti pozitivan i ići prema nuli (ili apsolutnom minimumu) kada se izračunati podaci u potpunosti slažu s izmjerenim podacima. WVASE koristi sljedeći maksimalan procjenitelj vjerovatnosti, srednju kvadratnu pogrešku ili skraćeno MSE (engl. *mean-square error*) koja je definirana jednačinom

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.7)$$

gdje je broj ( , ) parova, je broj parametara koji se variraju u modelu i je standardna devijacija točaka u eksperimentalnim podacima. MSE je suma kvadrata razlike između izmjerenih i izračunatih podataka, pri čemu je svaka razlika podijeljena standardnom devijacijom izmjerenih podataka čime se omogućuje da iznimno šumovita mjerenja značajno ne doprinose prilagodbi podataka.

### 3.2.6 Procedura za korištenje elipsometra

Prvi korak je upaliti halogenu lampu, monokromator i uređaj za kontrolu motora elipsometra. Nakon paljenja halogene lampe, potrebno je pričekati minimalno 30 minuta kako bi se intenzitet svjetlosti ustabilio. Tek tada je moguće započeti s kalibracijom i pozicioniranjem uzorka na predviđeni držač za uzorke. Kalibraciju sustava uključuje: određivanje apsolutnog položaja osi polarizatora i analizatora elipsometra i relativne atenuacije ac signala u odnosu na dc komponentu signala detektora zbog prisutne elektronike u procesu obrade signala. [56] Kako bi se elipsometar kalibrirao potrebno je postaviti uzorak (preporučeno je da se koristi silicijska pločica na kojoj se nalazi 20nm silicijevog oksida) na držač za uzorak. Uzorak mora moći reflektirati snop s dobro definiranim polarizacijskim stanjem. Također se preporuča da se kalibracija radi sa svjetlošću valne duljine od 500 nm i upadnim kutom od 75°. Prilikom kalibracije sa standardnom SiO<sub>2</sub>/Si pločicom i samog mjerenja predviđenog uzorka potrebno ih je pravilno pozicionirati na držaču za uzorak. Pozicioniranje uzorka radi se uz pomoću tri vijka koji su na držaču za uzorak. Njihovim pomicanjem uzorak se namješta tako da što više svjetlosti padne na detektor prilikom mjerenja. Pravilno pozicioniran uzorak reflektira snop svjetlosti u detektor, a ne iznad ili ispod detektora odnosno na bočne strane detektora zbog nagnutosti uzorka s obzirom na površinu detektora

### 3.2.7 Elipsometrijska mjerenja, korišteni parametri

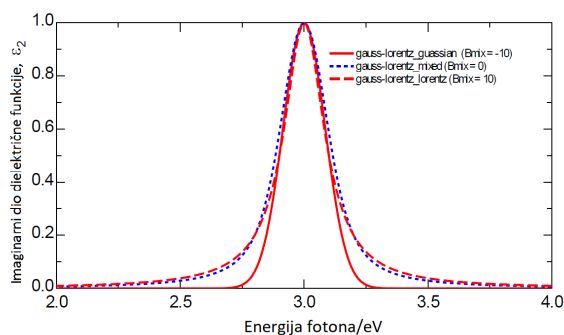
Elipsometrijska mjerenja napravljena su VASE (engl. *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer*) elipsometrom. Prilikom korištenja elipsometra poštovana je procedura paljenja i gašenja sustava elipsometra kao i njegova kalibracija. Također uzorak se pažljivo pozicionirao na za to predviđen način. Kalibracija je napravljena s upadnim kutom od 70° i valnom duljinom svjetlosti od 500 nm za detektor za UV-ViS dio spektra, odnosno s 1177 nm za detektor za bliski IR dio spektra. Elipsometrijska mjerenja napravljena su za valne duljine od 0,57 do 5 eV s pomakom od 0,02 eV. Upadni kutevi za uzorke napravljene s alatnim faktorom 1 su bili 65°, 70° i 75° za H<sub>2</sub>Pc i za PTCDI kako bi se osigurala dovoljna osjetljivost mjerenja za tanje slojeve materijala. Slika 3.8 prikazuje korišteni elipsometar.

Model je rađen s 4 ili 5 Gauss-Lorentz oscilatora. Naime oni kvalitativno dobro



Slika 3.8: VASE J.A. Woolam elipsometar korišten u ovom radu

opisuju model dipolnih oscilatora koji opisuje apsorpciju fotona određene frekvencije od strane atoma koji se pritom ponaša kao dipol (Lorentzov model) uz mogućnost prilagodbe oblika krivulje promjenom parametara  $\gamma$  u jednadžbi krivulje. Na slici 3.9 prikazana su 3 Gauss-Lorentz oscilatora za 3 različita iznosa parametara  $\gamma$ . U slučaju kada je  $\gamma = 0$  krivulja poprima oblik gausijanske krivulje, za oblik lorentzijanske krivulje.



Slika 3.9:  $\epsilon_2$  za Gausijan (crvena puna krivulja), Lorentzijan (crvena isprekidana krivulja) i miješani Gauss-Lorentz oscilator (plava krivulja); slika preuzeta i prilagođena iz [54]

### **3.3 Izrada foto-kondenzatora, metode i parametri**

U ovom potpoglavlju navesti ću konkretne eksperimentalne metode koje su direktno bile upotrebljene za izradu foto-kondenzatora te, uključujući i prije opisanu metodu termalne depozicije organskih povuvodiča, navesti parametre korištene u ovom diplomskom radu. Foto-kondenzatori su napravljeni na komercijalnim okruglim staklenim substratima (promjera 3 cm) sa slojem kositrom dopiranog indijevog oksida, ili skraćeno ITO-a, na jednoj svojoj strani. ITO je vodljivi oksid koji u slučaju ovog foto-kondenzatora ima ulogu prozirnog vodljivog kontakta za mjerenja. Prije depozicije poluvodičkih organskih materijala na ITO, bilo je potrebno pažljivo i učinkovito očistiti supstrat od mogućih organskih ili neorganskih kontaminacija. U tu svrhu, na substratima je primjenjen takozvani RCA S1 postupak čišćenja.

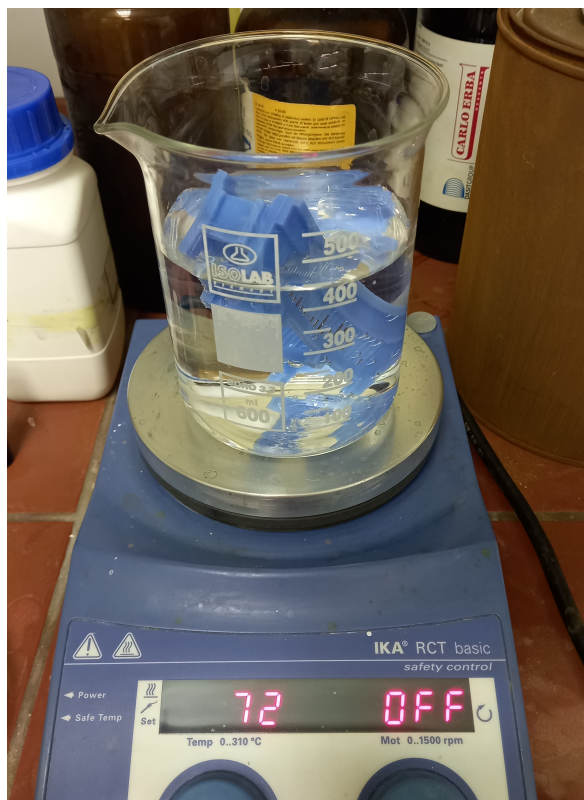
#### **3.3.1 RCA S1 postupak**

Svrha ovog čišćenja je uklanjanje organskih i metalnih onečišćenja sa staklenih substrata. Nadalje, RCA S1 postupak aktivira površinu ITO-a (na način da dođe do pojave velike gustoće hidroksilnih -OH grupa na površini) za daljnji postupak njegove silanizacije. RCA S1 otopina sastoji se od vodikovog peroksida  $H_2O_2$ , amonijevog hidroksida  $NH_4OH$  i deionizirane vode  $H_2O$  u udjelu 1:1:5, a sam RCA S1 postupak čini namakanje uzoraka u pažljivo pripremljenog RCA S1 otopini. Najprije se  $H_2O_2$  u staklenoj čaši zagrijao na  $80^\circ C$  uz pomoć grijača koji je također imao funkciju magnetske mješalice. Miješanjem smjese htjelo se postići njeno uniformno grijanje. Zatim se dodao  $NH_4OH$  te nedugo zatim i  $H_2O$  te su se, nakon vraćanja temperature mješavine na  $70^\circ C$ , stakalca postavljena u prigodne držače umetnula u smjesu te se miješanje prekinulo (slika 3.10). Nakon 5 min, stakalca su se izvadila iz RCA S1 mješavine i isprala deioniziranom vodom. Konačno, stakalca su osušena s mlazom dušikovog plina. Sljedeći korak pripreme okruglih stakalca u svrhu supstrata na foto-kondenzatore bila je silanizacija njihove površine na kojoj se nalazio sloj ITO-a.

#### **3.3.2 Silanizacija**

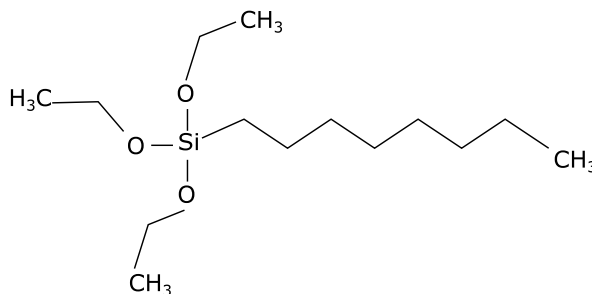
Riječ silanizacija u ovom radu označava postupak u kojem se nanosi monosloj iznimno hidrofobne molekule koja će omogućiti bolje vezanje  $p$  sloja foto-kondenzatora na ITO prilikom njegove evaporacije. Mehanizam silanizacije zahtijeva na površini





Slika 3.10: RCA S1 postupak

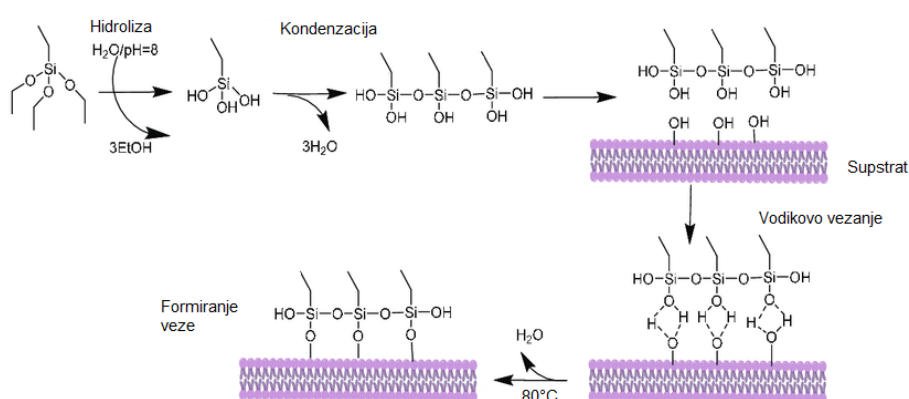
ITO-a hidroksilne ili skraćeno -OH skupine. Navedeno se može postići RCA S1 postupkom. Iako je on prije svega predviđen za uklanjanje organskih nečistoća s površina, tijekom navedenog procesa dolazi i do stvaranja hidroksilnih skupina na površini. Hidrofobna molekula koja se koristila za silanizaciju je trietoksi(oktil)silan ili skraćeno OTS. Ona je prikazana na slici 3.11 i može se podijeliti na 2 ključna dijela, reaktivnu trietoksisilan grupu (SiCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>O) i nereaktivni polimerski lanac koji se sastoji od 8 ugljikovih atoma koji na sebe imaju vezane vodikove atome.



Slika 3.11: Kemijska struktura OTS-a

Slikoviti mehanizam silanizacije prikazan je na slici 3.12 u pet koraka. Prvo dolazi do hidrolize etoksi skupina trietoksisilan grupe pri čemu kao nusprodukt nastaje etanol, a umjesto OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> skupine, na silicij u lancu se vežu 3 hidroksilne skupine.

Zatim dolazi do kondenzacije, pri čemu se lanci OTS-a povezuju preko atoma kisika, a kao nusprodukt nastaje H<sub>2</sub>O. Nakon toga, reakcijom hidroksilnih skupina na površini supstrata i hidroksilnih skupina OTS-a, cijeli lanac OTS-a biva vodikovim vezama povezan s površinom. Ovakvo stanje uz primjenjenu povišenu temperaturu nije stabilno te u ovom koraku dolazi do eliminacije vode. Tako OTS preko Si-O-Si veza direktno postaje povezan s površinom ITO-a. Na ovaj način kada sve hidroksilne grupe na površini reagiraju, proces je gotov. Time se dobiva jednomolekularni tanki sloj koje je hidrofoban, što pospješuje vezanje hidrofobnog p sloja prilikom njegove evaporacije.



Slika 3.12: Shematski prikaz mehanizma silanizacije; preuzeto i prilagođeno iz [65]

Nakon čišćenja i aktivacije površine uzorka, napravljena je njihova silanizacija uz pomoć OTS-a. Koristeći posebno dizajniran držač, okrugla stakalca su pažljivo postavljena ITO-ovom stranom prema dolje. U staklenu Petrijevu zdjelu uz pomoć pipete je stavljeno 50 uL OTS-a, pazeći da je isto napravljeno ravnomjerno po cijeloj zdjeli radi unifomnije silanizacije. Držač s stalakcima je stavljen u Petrijevu zdjelu, na način da kapljice OTS-budu iznad površine stakalaca koji ITO-ovom stranom gledaju prema kapljicama, i poklopljen pripadajućim poklopcem Petrijeve zdjele. Sve skupa je stavljeno na grijaću ploču postavljen na 80°C u trajanju od dva sata (slika 3.13).

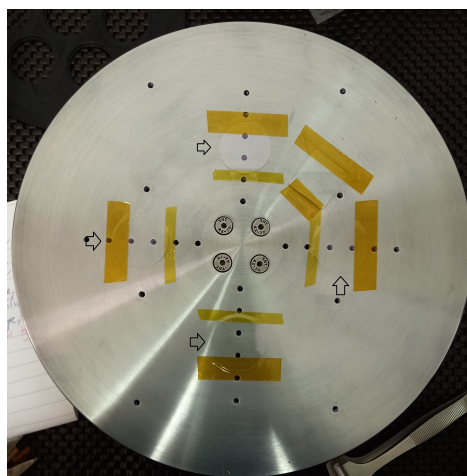
Nakon isteka dva sata, stakalca su maknuta sa držača i grijača, stavljena su u prikladni držač i u ultrazvučnoj kadici grijanoj na 50°C stakalca su čišćena od mogućih polislojeva OTS-a u acetonu, izopropanolu i deioniziranoj vodi u trajanju od 10 min za svako otapalo (sveukupno 30 min). Na kraju, stakalca su osušena tokom stlačenog dušika, čime su bila spremna za korištenje kao substrati za foto-kondzatore te je sljedeći korak u izradi foto-kondenzatora bila termalna depozicija *p* i *n* sloja foto-kondenzatora na njihovu površinu.



Slika 3.13: Proces silanizacije okruglih stakalca

### 3.3.3 Termalna depozicija za izradu foto-kondenzatora

Depozicija  $p$  i  $n$  sloja foto-kondenzatora je napravljena pri tlaku od 2 10 mbar brzinom depozicije od oko 0,15 nms . Naneseno je 40 nm H Pc-a i 40 nm PTCDI-a, pri čemu su alatni faktori za određivanje ovih debljina bili izračunati pomoću elipsoometrije (opisano u poglavlju 4.1) te su iznosili 0,773 i 0,69. Komora za depoziciju organskih poluvodiča H Pc-a i PTCDI-a je prikazana na slici 3.2, dok su substrati za lijepljeni poliimidnom ljepljivom trakom (Kapton) za držač evaporatora koji tijekom depozicije rotira prikazani na slici 3.14.

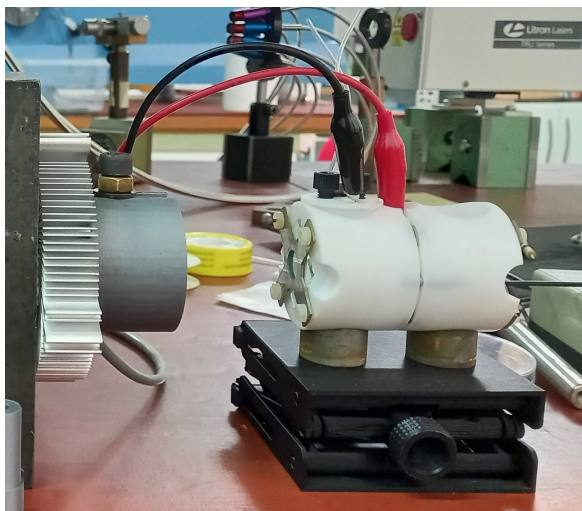


Slika 3.14: Supstrati prije depozicije organskih poluvodiča na njih, nacrtane strelice pokazuju u njih

Ovime je proces izrade foto-kondenzatora završen te su oni spremni za upotrebu, odnosno za mjerenje njihovog odziva prilikom njihovog obasjavanja svjetlosnim pulsima različitih oblika.

### 3.4 Eksperimentalni postav

Eksperimentalni postav za mjerenje i karakterizaciju foto-kondenzatora prikazan je na slici 3.15.



Slika 3.15: Eksperimentalni postav na kojem je prikazana elektrokemijska ćelija u kojoj se nalazi foto-kondenzator i LED-ica kojom se on obasjavao

Postav se sastoji od elektrokemijske ćelije koja se sastoji od dva dijela. Oba dijela imaju tri otvora, jedan s gornje strane, a dva sa strane. Posude se mogu spojiti na dijelu gdje je otvor na boku pri čemu se između njih može staviti mikroskopsko stakalce. S gornje strane ćelije moguće je uliti elektrolit. Također postoji čep sa malim otvorima za gornji otvor ćelije preko kojeg se mogu spojiti različite elektrode ili cijevi za unos plinova. U ovom diplomskom radu ćelije su korištene na način da se foto-kondenzator na staklenom supstratu pažljivo postavio između dvije ćelije s bakrenom trakom u kontaktu s ITO-om na stakalcu (slika 3.16), te se u jednu od njih ulio 0,1 M KCl, pri čemu je drugi bočni otvor te ćelije bio zatvoren čistim stakalcem (slika 3.15).

Time je ostvaren kontrolirani kontakt  $n$  sloja foto-kondenzatora s elektrolitom bez mogućnosti izlivanja elektrolita. Koristio se čep na vrhu ćelije, te se zlatna elektroda preko otvora u čepu uvela u elektrolit kao drugi kontakt. Čepom se omogućilo isparavanje otapala elektrolita prilikom dugih eksperimenata prilikom kojih su se pulsevi svjetlosti različitih oblika koristili za pobuđivanje foto-kondenzatora. Mjerenje je zamišljeno tako da se kroz bočni otvor ćelije koja je zatvorena stakalcem propušta svjetlost LED-ice koja onda obasjava foto-kondenzator. Uz pomoć tran-simpedantnog pojačala mjerimo struju koja teče sustavom prilikom nabijanja foto-



Slika 3.16: Pozicioniranje foto-kondenzatora u elektrokemijskoj ćeliji

kondenzatora nakon što ga obasjamo sa svjetlošću, a zlatna elektroda je idelani kontakt za elektrolit budući da je upravo zlato predviđeno za donju elektrodu u dizajnu foto-kondenzatora. Učinak toka struje koji mjerimo ovim eksperimentalnim postavom na stanicu ovisi, uz jakost struje, i o geometriji stanice i foto-kondenzatora, međutim uz postavljanje oblika stanice i foto-kondenzatora kao varijablama koje se ne mijenjaju, već bivaju konstante, učinak na stanicu proporcionalan je jakosti struje jer je tok struje uzrokovan gradijentom potencijala u elektrolitu. Drugim riječima, mjerimo struju koja je do na faktor proporcionalnosti proporcionalna potencijalu izvan stanice, a upravo potencijal izvan stanice ima značajan utjecaj to hoće li se stanicu uspjeti stimulirati ili ne. Naime ako se potencijal izvan stanice značajno promjeni u usporedbi s potencijalom prisutnim unutar stanice, može doći do pojave akcijskog potencijala, kako je opisano u potpoglavlju 2.1.3.

Transimpedacijsko pojačalo s poznatim faktorom proporcionalnosti konvertira izmjerenu struju u napon koji je mjerljiv osciloskopu marke Picoscope povezanim s računalom. Korištena je crvena LED-ica valne duljine 660 nm i pretvarač napona u struju (Cyclops LED driver, Open Ephys) kojim se ona napajala. Na sam pretvarač koaksijalnim kabelom bio je spojen Picoscope 4424A koji je osim osciloscopa imao ulogu generatora signala u postavi. Naime Picoscope 4424A bio je spojen na računalo koje je preko programskog jezika Python upravljalo generatorom signala u Picoscopu. Istodobno je izlaz generatora signala Picoscopa bio spojen na ulaz pretvarača napona u struju koje je svoj izlaz imao spojen na LED-icu koju je napajao. Budući da su faktori konverzije napona u struju te struje u intenzitet svjetlosti

LED-ice linearni, ostvarena je modulacije pulseva svjetlosti kojom se pobuđivao foto-kondenzator. Picoscopeom se mjerio odziv foto-kondenzatora i ulazna struja LED-ice na zasebnim kanalima. Svako mjerenje činilo je 15040 točaka, a vremenski period svakog mjerenja bio je 150 ms. Kod za kontrolu generatora signala Picoscopea i snimanje signala pomoću Picoscopea napravljen je u sklopu ovog diplomskog rada. Kako bi se sistematično uveo način pobude foto-kondenzatora različitim oblicima svjetlosti koristili su se Lagrangeovi polinomi kao funkcija baze. Sva mjerenja napravljena ovim eksperimentalnim postavom koristila se se kao podaci za prilagodbu parametara prilikom korištenja numeričnog pristupa rješavanja podataka i kao podaci za treniranje i testiranja modela napravljenog u sklopu pristupa strojnog učenja.

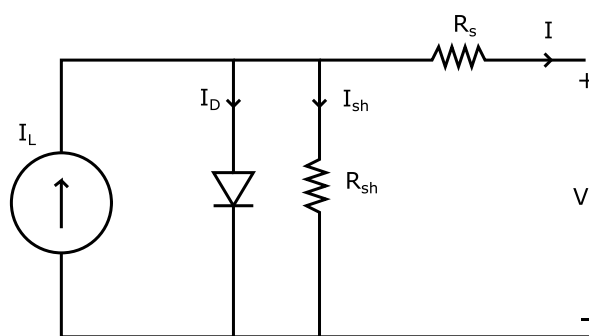
### 3.5 Analitički model foto-kondenzatora

Prije pristupanju rješavanja problema numeričkom metodom ili preko dubokog učenja, pokušao se raspisati analitički model foto-kondenzatora. Foto-kondenzator je moguće modelirati ekvivalentnim strujnim krugom iz kojeg se mogu raspisati analitičke diferencijalne jednačbe koje opisuju naponske i strujne karakteristie foto-kondenzatora. U prvom dijelu ovog poglavlja proći ću najosnovniji model ekvivalentnog kruga foto-kondenzatora i pripadajućeg korištenog eksperimentalnog postava kojim se ponašanje foto-kondenzatora promatralo i raspisati analitičke jednačbe koje ih opisuju.

#### 3.5.1 Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora

Kao što je navedno u prijašnjem potpoglavlju 2.4.2, princip rada i struktura foto-kondenzatora iznimno je sličan foto-naponskim elementima, s jedinom razlikom da je kod foto-naponskih elemenata  $p-n$  dio smješten između dva vodljiva materijala (najčešće slojevi metala) koji služe za odnošenje novonastalih naboja u  $p-n$  sloju, a kod foto-kondenzatora postoji samo donja elektroda dok je  $n$  sloj izložen i predviđen za međudjelovanje s elektrolitom. Unatoč toj razlici, foto-kondenzator ( $p-n$  sloj + donja elektroda) se može opisati s ekvivalentnim strujnim krugom foto-naponskog elementa [59] (slika 3.17).

Idealni foto-naponski element može se modelirati strujnim izvorom u paraleli s diodom. U praksi, nijedan foto-naponski element nije idealan, te se modelu radi točnijeg predviđanja realnih mjerenja dodaju jedan otpornik u paralelu i jedan otpornik u seriju strujnog kruga. Ekvivalentni strujni krug definira I-V krivulju elementa kao kontinuiranu funkciju za parametre sustava.



Slika 3.17: Ekvivalentni strujni krug fotovoltaike

Jednačba koja opisuje iznos struje  $I$  koju ovakva sunčeva ćelija daje može se izvesti iz 2. Kirchoffovog zakona te glasi



(3.8)

gdje se  $J_{sc}$  struja u ćeliji proizvedena upadnom svjetlošću,  $J_0$  je naponski ovisan gubitak struje zbog rekombinacija na  $p-n$  spoju, a  $J_{sh}$  je gubitak struje zbog paralelnih (šant) otpora. O modelu s jednom diodom,  $J$  se može modelirati koristeći Schockley jednadžbu za idealnu diodu

(3.9)

gdje je  $n$  faktor idealnosti diode (nezdimezionalan, uobičajeno između 1 i 2),  $J_s$  je saturacijska struja, a  $V_T$  je termalni napon dan s

(3.10)

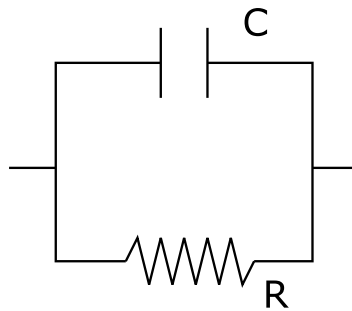
gdje  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>), a  $e$  je jedinični naboj ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C). Raspisivanje struju paralelnog otpornika kao  $J_{sh} = J_0 \frac{V}{R_{sh}}$  i njeno kombiniranje je s gornjim izrazom rezultira ukupnom jednadžbom koja opisuje model foto-naponskog elementa s jednom diodom

(3.11)

gdje je  $J_{ph}$  struja svjetla,  $J_0$  je obrnuta saturacijska struja diode,  $R_s$  je serijski otpor,  $R_{sh}$  je šant otpor, a  $n$  je faktor idealnosti diode.

### 3.5.2 Ekvivalentni strujni krug sučelja nabijene elektrode i elektrolita

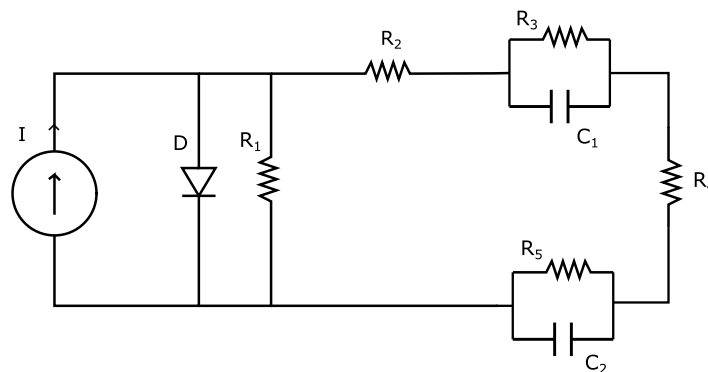
Međutim u slučaju foto-kondenzatora također postoji i elektrolit koji se nalazi na  $n$  sloju i na donjoj elektrodi preko kojeg bi foto-kondenzator djelovao na stanicu koja se nalazi u njemu. Kao što je već prije rečeno u poglavlju 2.3.2, u slučaju prisutnih nosioca naboja u elektrolitu, dolazi do pojave dvostrukog sloja koji opisuje elektrostatsko povoljnije pozicioniranje naboja suprotnog preznaka nabijene elektrode uz površinu elektrode. Takvo sučelje elektrode i elektrolita može se opisati ekvivalentnim strujnim krugom prikazanom na slici 3.18, gdje  $C$  označava kapacitet kondenzatora, a  $R$  otpor elektroda elektrolit sučelja. Budući da su donja elektroda i  $n$  sloj napravljeni od dva različita materijala, postoje dva različita sučelja elektrode i elektrolita.



Slika 3.18: Ekvivalentni krug elektroda elektrolit sučelja

### 3.5.3 Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora u elektrolitu

Ukupni ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora u elektrolitu prikazan je na slici 3.19.



Slika 3.19: Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora u elektrolitu

Za predviđanje ponašanja foto-kondenzatora pri različitim svjetlosnim pulsevima potrebno je raspisati i riješiti jednadžbe strujnog kruga. Analitički pristup rješavanja problema odziva foto-kondenzatora prilikom njegovog obasjavanja pulsevima svjetlosti različitih oblika (gledajući ponašanje intenziteta svjetlosti u vremenu trajanja pulsa) sastoji se od raspisivanja diferencijalnih jednadžbi strujnog kruga koristeći Kirchhoffove zakone i poznate relacije odnosa struja i napona kod elemenata u strujnom krugu.

### 3.6 Numerički model – simulacija LTSpiceom

Unatoč mogućnosti analitičkog raspisivanja diferencijalnih jednadžbi, njihovo rješavanje često nije eksplicitno moguće. Međutim, zahvaljujući napretku tehnologije i računala, moguće je primijeniti aproksimativne numeričke metode koje se svakodnevno koriste u istraživanjima i industriji. Jedan od *softwarea* koji je napravljen za simuliranje strujnih krugova i njihovu analizu je takozvani SPICE [61]. SPICE je kratica na engleskom koja opisuje samu svrhu *softwarea* i znači 'simulacijski program sa naglaskom na integrirane krugove' (engl. *Simulation Program with Integrated Circuits Emphasis*). Analogni i digitalni elektronički krugovi se verificiraju uz pomoć njega u industriji i u istraživanjima u akademiji te se ispituje ponašanje strujnog kruga. SPICE je izvorno razvijen u Elektroničkom Istraživačkom Laboratoriju na Sveučilištu u Kaliforniji, Berkeley (1975). LTSpice je besplatno dostupan simulator baziran na izvornom SPICE programu za analogne strujne krugove, razvijen od strane proizvođača poluvodičkih elemenata Analog Devices (originalno od strane Linear Technology) [60]. Jedan je od najdistributiranijih i korištenih SPICE *softwarea* u industriji. Upravo njega se koristilo za simuliranje ekvivalentnog strujnog kruga foto-kondenzatora u elektrolitu kao drugi pristup rješavanju problema.

### **3.7 Umjetna inteligencija, strojno učenje i duboko učenje**

Najveća mana analitičkog i numeričkog modela jest njegova rigidnost promjeni fotokondenzatora s vremenom ili prilikom implantacije u biološki sustav. Također, numeričkim simulacijama u LT spiceu nije moguće predvidjeti kakav signal nam treba za izazivanje određene struje u našem postavu, budući da ekvivalentni strujni krug nije linearan. Navedeno zahtijeva upotrebu nove metode koja je iznimno popularna u mnogim aspektima analize podataka, a koja se oslanja na strojno učenje, točnije duboko učenje koje je podgrana strojnog učenja.

#### **3.7.1 Umjetna inteligencija i strojno učenje**

Umjetna inteligencija ili skraćeno AI (engl. *artificial intelligence*) je pristup kojim se pomoću računala ili robota želi imitirati ljudska inteligencija. AI proučava kako ljudski mozak misli, uči, odlučuje i radi kada pokušava riješiti probleme. U konačnici, on rezultira inteligentnim softwareskim sistemima. Cilj AI-a je poboljšavanje računalnih funkcija koje su povezane s ljudskim znanjem, na primjer, rasuđivanje, učenje i rješavanje problema. Pristupi uključuju statističke metode, računalnu inteligenciju, i tradicionalno kodiranje. Tijekom AI istraživanja koriste se mnogi alati poput matematičkih optimizacija, umjetnih neuronskih mreža i metoda baziranih na statistici i vjerojatnosti. Metode umjetne inteligencije privlače mnoga područja prirodnih, ali i humanističkih znanosti. Trenutno se aktivno koriste u razvijanju računalnih igrica, procesiranja jezika, podrške korisnicima, prepoznavanje govora, prepoznavanje rukom pisanih rečenica i slično. Od izuma računala i strojeva, njihova sposobnost izvršavanja različitih zadataka eksponencionalno raste. Strojno učenje je dio polja umjetne inteligencije. Općeniti cilj strojnog učenja je razumijevanje strukture podataka i prilagodbe podataka na model koji se može razumijeti i iskoristiti od strane ljudi. Iako je strojno učenje polje unutar računalnih znanosti, razlikuje se od tradicionalnih računalnih pristupa. U tradicionalnom računanju, algoritmi su eksplicitno programirane instrukcije korištene od strane računala za računanje i rješavanje problema. Za razliku od toga, algoritmi strojnog učenja dopuštaju računalu da se trenira preko ulaznih podataka i, koristeći statističku analizu, mijenja parametre tog istog algoritma radi preciznijih izračuna i predviđanja. Zbog toga, strojno učenje pripomaže računalima gradnju modela iz podataka kako bi se automatizirao proces odlučivanja

baziran na ulaznim podacima. Bitna metoda strojnog učenja koja se koristila u ovom diplomskom radu je metoda neuralnih mreža, odnosno duboko učenje.

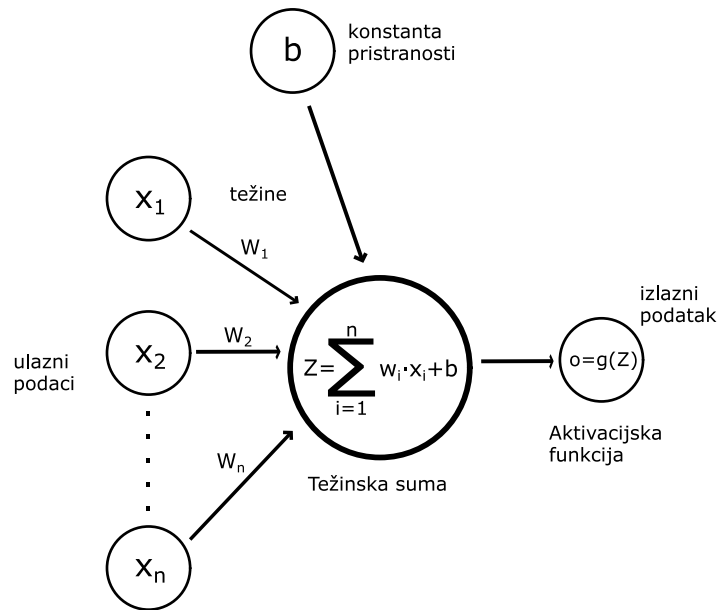
### 3.7.2 Uvod u duboko učenje

Duboko učenje je podskupina strojnog učenja (koje pripada umjetnoj inteligenciji). Bavi se algoritmima inspiriranim strukturom i funkcijama mozga. Uz ubrzanu računsku snagu i velike skupove podataka, algoritmi dubokog učenja mogu samostalno naučiti skrivene obrasce unutar podataka. Generalno govoreći, duboko učenje je metoda strojnog učenja koja uzima ulazni podatak  $X$  i koristi ga za previđanje podatka  $Y$ . Na primjer, s danim cijenama dionica od prošlog tjedna kao ulazni podatak  $X$ , algoritam dubokog učenja će pokušati predvidjeti cijene dionica za sljedeći dan. S velikim skupom ulaznih i izlaznih parova podataka, algoritam dubokog učenja će pokušati umanjiti razliku između predviđanja i očekivane vrijednosti. Time pokušava naučiti vezu između danih ulaznih i izlaznih podataka – čime se model dubokog učenja generalizira za ulazne podatke koje prije toga nije vidio.

### 3.7.3 Perceptron

U nastojanju da se stvore sustavi koji uče na sličan način na koji ljudi uče, temeljna arhitektura dubokog učenja nadahnuta je strukturom ljudskog mozga. Iz tog razloga, dosta temeljnih terminologija unutar dubokog učenja može se preslikati natrag na neurologiju. Slično onome kako neuroni tvore temeljne gradivne dijelove mozga, i arhitektura dubokog učenja sadrži računsku jedinicu koja omogućuje modeliranje nelinearnih funkcija nazvanu perceptron. Kao što "neuron" u ljudskom mozgu prenosi električne impulse kroz naš živčani sustav, perceptron prima popis ulaznih signala i pretvara ih u izlazne signale. Mreža ovih perceptrona oponaša kako neuroni u mozgu tvore mrežu te se zbog toga naziva neuronska mreža (ili umjetna neuronske mreža). Shematski prikaz perceptrona prikazan je na slici 3.20.

Perceptron se sastoji od ulaznih vrijednosti  $x$ , težina  $w$  i konstante pristranosti  $b$ , operacije sumacije i aktivacijske funkcije  $g$ . Perceptron je moguće opisati u nekoliko jednostavnih koraka. Prvo, svi ulazni podaci  $x$  pomnože se se pripadajućim težinama  $w$ . Zatim se međusobno zbroje zajedno s konstantom pristranosti  $b$ , pri čemu se novonastali produkt naziva težinska suma  $Z$ . U konačnici, primjenom aktivacijske



Slika 3.20: Shematski prikaz perceptrona

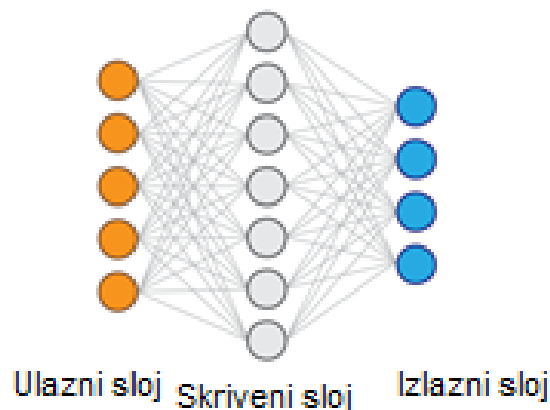
funkcije  $g$  na težinsku sumu  $Z$  dobiva se konačni izlaz perceptrona  $g(Z)$ . Aktivacijska funkcija  $g$  je matematička funkcija koja omogućuje transformiranje izlaza u željeni nelinearni format prije nego što se postane ulazni podatak za perceptron idućem sloju. Ona omogućava mapiranje rezultata zbrajanja u željeni raspon. Na primjer, sigmoidna funkcija preslikava vrijednosti u raspon  $[0,1]$ , što je korisno ako želimo da naš sustav predvidi vjerojatnosti. Time je omogućeno modeliranje složenih nelinearnih granica odluke. Slaganjem većeg broja perceptrona, moguće je dobiti osnovni oblik neuronske mreže.

### 3.7.4 Plitka neuronska mreža

Osnovni način kako se perceptroni uklapaju u mrežu i kako je protok informacija dovršen moguće je uvidjeti kod takozvane plitke neuronske mreže. Ona je sastoji od tri sloja: ulaznog sloja, skrivenog sloja i izlaznog sloja, pri čemu svaki sloj čini određeni broj perceptrona (slika 3.21). U slučaju guste plitke neuronske mreže perceptroni u skrivenom sloju su povezani sa svakim perceptronom u ulaznom i izlaznom sloju.

Proračuni perceptrona događaju se u svakom perceptronu u neuronskoj mreži, uključujući i u onima u izlaznom sloju. Takav proračun poznat je kao propagacija unaprijed. Nakon završetka jedne propagacije unaprijed, izlazni sloj mora usporediti svoje rezultate sa točnim vrijednostima i prilagoditi težine na temelju razlika

## Plitka neuralna mreža



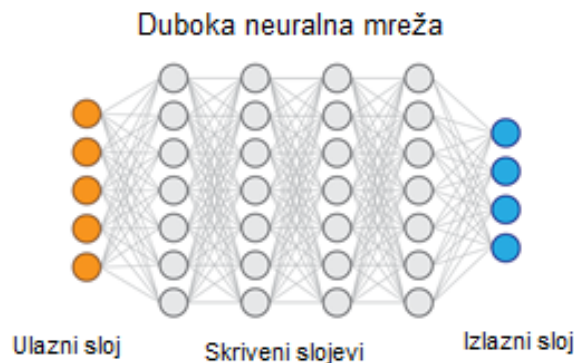
Slika 3.21: Arhitektura plitke neuronske mreže; preuzeto i prilagođeno iz [62]

između točnih i predviđenih vrijednosti. Ovaj proces poznat je kao propagacija unazad. Osnove procesa mogu se opisati na sljedeći način: mreža radi na minimiziranju objektivne funkcije, na primjer, pogreške koja je nastala u svim točkama u uzorku podataka. U izlaznom sloju, mreža mora izračunati ukupnu pogrešku (razlika između stvarnih i predviđenih vrijednosti) za sve točke i uzeti njezinu derivaciju s obzirom na težine na tom sloju. Derivacija funkcije pogreške s obzirom na težine naziva se gradijent tog sloja. Težine i konstante pristranosti za taj sloj se zatim ažuriraju na temelju gradijenta. Ovo ažuriranje može biti sam gradijent ili faktor gradijenta. Ovaj je faktor poznat kao stopa učenja i on kontrolira koliki su koraci promjene težina. Postupak se zatim ponavlja za prijašnji sloj i nastavlja se dok se ne dosegne prvi sloj. Tijekom ovog postupka, vrijednosti gradijenata iz prethodnih slojeva mogu se ponovno koristiti, čineći izračunavanje gradijenta učinkovitim. Rezultat jedne propagacije unaprijed i propagacije unazad promjena je težine mrežnih slojeva i približava sustav modeliranju skupa podataka koji su mu dostavljeni. Budući da ovaj proces koristi gradijent kako bi umanjio ukupnu pogrešku, postupak konvergiranja parametara neuronskih mreža do optimalnih naziva se gradijentni spust.

### 3.7.5 Duboka neuronska mreža

Duboka neuronska mreža jednostavno je plitka neuronska mreža s više od jednog skrivenog sloja (slika 3.22). U slučaju guste neuronske mreže svaki je perceptron u skrivenom sloju povezan sa svim perceptronima u prijašnjem i sljedećem sloju. Svaka strelica ima svojstvo težine, koje kontrolira koliko taj neuron utječe na ostale

prikačene na njega.



Slika 3.22: Shematski prikaz duboke neuronske mreže; preuzeto i prilagođeno iz [62]

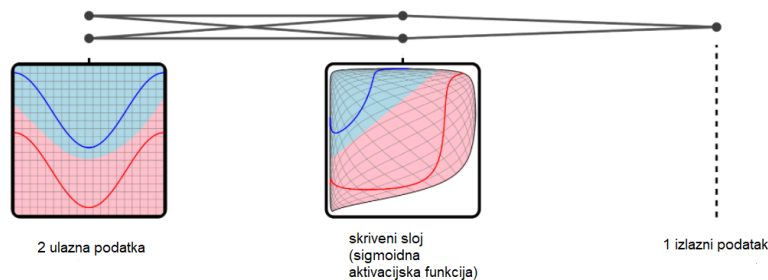
Riječ "duboko" u dubokom učenju pripisuje se tim duboko skrivenim slojevima i iz njih proizlazi njihova učinkovitost. Odabir broja skrivenih slojeva ovisi o prirodi problema i veličini skupa podataka. Sljedeća slika prikazuje duboku neuronsku mrežu s dva skrivena sloja.

### 3.7.6 Ponavljajuća neuronska mreža

Ponavljajuće neuronske mreže ili skraćeno RNN (engl. *recurrent neural networks*) su vrste neuronskih mreža koje se koriste za predviđanje nizova podataka. Često se koriste za prevođenje teksta jednog jezika u drugi (engl. *Natural Language Processing* (NLP)). Prednost RNN-ova jest u tome da mogu biti primjenjivana na nizove varijabilnih duljina, uključujući ulaz i izlaz neuralne mreže. U klasičnoj neuralnoj mreži serija sloj po sloj transformacija se primjenjuje na ulazne podatke. Skriveni slojevi mreže tvore međustanjski prikaz ulaznih podataka što olakšava rješavanje danog problema. Ovo je prikazano na slici 3.23. Početni prostor je deformiran u drugi koji dopušta određivanje linearne granice koja odvaja dvije prikazane klase. Na kompliciranijim problemima, skriveni slojevi se mogu razmatrati kao "korisna međustanja" originalnih ulaznih podataka.

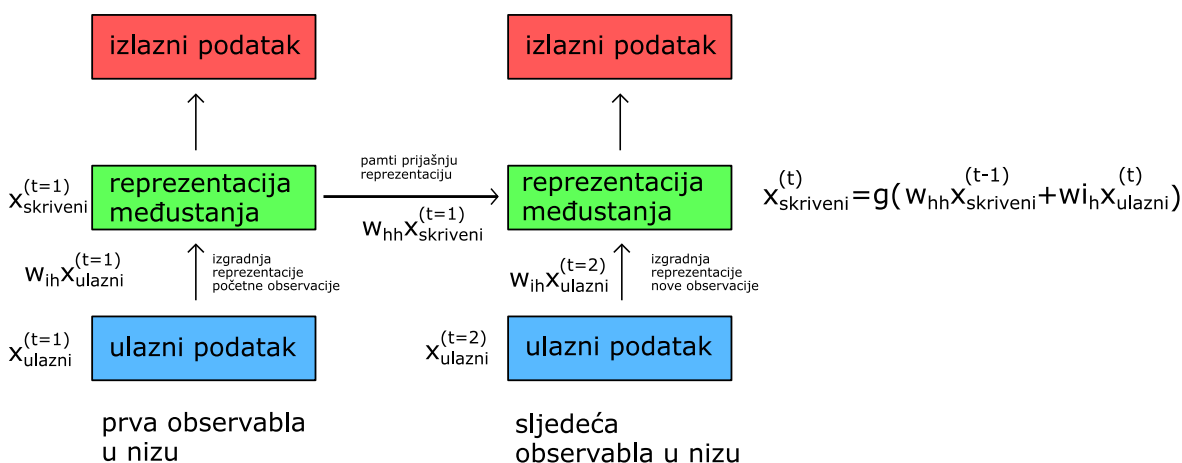
Međutim, također je moguće iskoristiti međustanja prilikom analize nizova podataka. Prije bilo koje obrade ili analize, imamo početne vrijednosti niza. Kako se računa duž mreže, gradi se "korisna reprezentacija" početnih podataka u skrivenim slojevima (funkcije aktivacije u tim slojevima definiraju naša skrivena stanja), koja se dalje propagira za izračunavanje izlaznog predviđanja za početni korak u nizu. Kada





Slika 3.23: Slikoviti prikaz obrade podataka umjetnom neuronskom mrežom ; preuzeto i prilagođeno iz [63]

se razmatra sljedeći vremenski korak u nizu, želi se iskoristiti bilo koja informacija koja se dobila u prijašnjim točkama niza. Kako bi se isto postiglo, sljedeće skriveno stanje izračunati će se kombinacijom prijašnjih skrivenih stanja i najnovijeg ulaza pripadajućeg vremenskog trenutka  $t$ . Shematski prikaz kombiniranja ovih dviju komadića informacija (prijašnjeg skrivenog stanja i ulaznog podatka za taj perceptron u sloju) u ponavljajućem sloju prikazan je na slici 3.24.

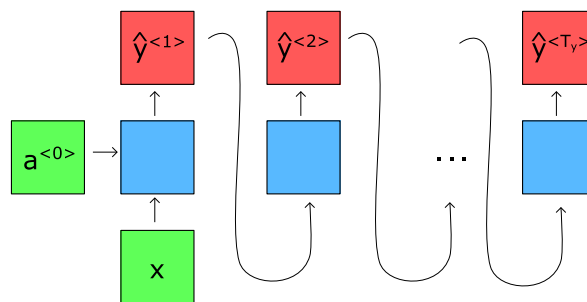


Slika 3.24: Shema principa rada ponavljajuće neuralne mreže

Ovdje su samo namještane težine  $w$  za transformiranje ulaznih podataka u reprezentaciju skrivenog sloja i drugi skup težina  $w$  za donošenje informacija iz prijašnjeg skrivenog stanja u sljedeći vremenski korak. Isti račun može se nastaviti uvođenjem novih informacija za ažuriranje vrijednosti skrivenih stanja za proizvoljno dugi niz observabli. "Pamćenjem" prijašnjih skrivenih stanja, moguće je povezati niz događaja zajedno. Jedna od vrlina ponavljajućih neuralnih mreža je njihova sposobnost analiziranja proizvoljno dugačkih ulaznih podataka u proizvoljno dugačke izlazne podatke. Ova fleksibilnost dopušta rješavanje širokog spektra problema. Posljedično, postoji veliki broj različitih arhitektura neuralnih mreža za različite pro-

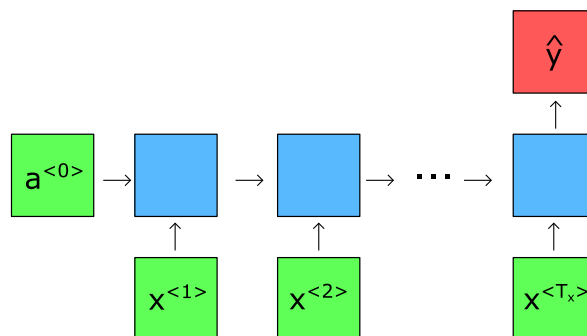
bleme koji uključuju niz podataka.

”Jedan u mnoge” RNN model (slika 3.25) se koristi kada imamo problem s jednim opažanjem te bi voljeli generirati arbitrarno dugački niz povezan s ulaznim podatkom. Jedan od primjera je imenovanje slika, gdje jedna slika čini ulazni podatak, a izlazni podaci su riječi koje opisuju tu sliku. Za takvu arhitekturu, uzimamo predviđanje nakon svakog koraka u sloju neuralne mreže i dajemo ih kao ulazni podatak u sljedeći korak neuralne mreže, iterativno generirajući niz iz početne observable i dobivenih predviđanja.



Slika 3.25: Shematski prikaz ”Jedan u mnoge” RNN modela

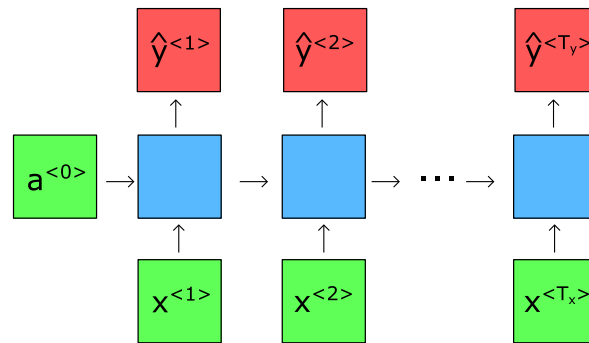
”Mnogi u jedan” RNN modeli (slika 3.26) se koriste za razmatranje niza ulaznih podataka i dobivanje jedne varijable koja ih najbolje opisuje. Na primjer, moguće je razmatrati niz riječi i predvidjeti glavnu poruku koju ta rečenica pokušava prenijeti. Općenito, takve strukture se koriste za klasifikaciju niza podataka.



Slika 3.26: Shematski prikaz ”Mnogi u jedan” RNN modela

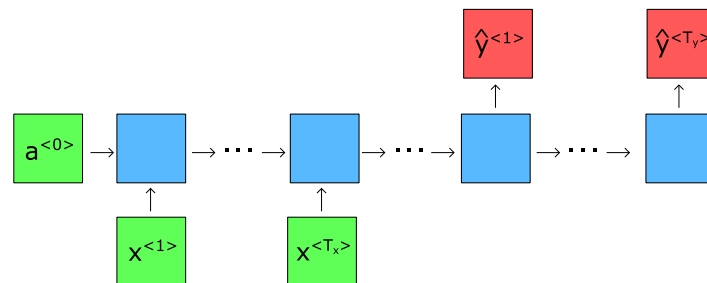
”Mnogi u mnoge iste duljine” RNN modeli (slika 3.27) se koriste kada želimo predvidjeti oznaku svake observable niza, što se ponekad zove gusta klasifikacija. Na primjer, ako želimo opaziti imenovane predmete (ljude, organizacije, lokacije) u rečenicama, možemo proizvesti oznaku za svaku pojedinu riječ, označavajući je li ili nije riječ dio imenovanog predmeta. Drugi primjer, možemo kao ulazne podatke

imati video (niz slika) i predvidjeti trenutačnu aktivnost prilikom svakog trenutka videa. Upravo se ovakava arhitektura koristi u ovom diplomskog radu.



Slika 3.27: Shematski prikaz "Mnogi u mnoge iste duljine" RNN modela

"Mnogi u mnoge drugačije duljine" RNN modeli (slika 3.28) su korisni prilikom prevođenja niza ulaznih podataka u niz izlaznih podataka. U ovom slučaju, ulaz i izlaz mogu biti proizvoljne duljine i duljina ulaznog podatka ne mora uvijek biti jednaka duljini izlaznog podatka. Na primjer, od modea strojnog prevođenja bi se očekivalo da rečenicu "how are you" (ulazni podatak) prevede u "cómo estás" (izlazni podatak) iako su duljine rečenica različite.

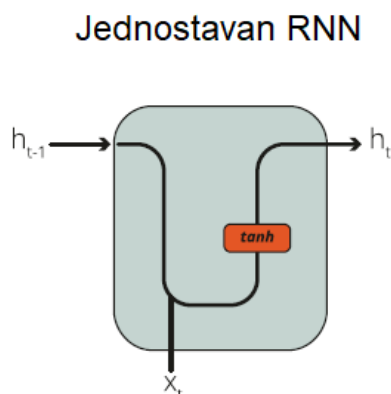


Slika 3.28: Shematski prikaz "Mnogi u mnoge drugačije duljine" RNN modela

Tri su osnovne RNN ćelije koje se koriste prilikom izgradnje slojeva neuronske mreže, jednostavna RNN (engl. *Simple RNN*), duga kratkotrajna memorijska ćelija ili skraćeno LSTM (engl. *Long short-term memory*) i zatvorena povratna ćelija ili skraćeno GRU (engl. *Gated recurrent unit*). Sve tri ćelije imaju zajedničke RNN karakteristike; sve uzimaju  $t-1$  stanje (memorija) u izračun kao informaciju o prijašnjem vremenskom koraku, koriste određenu vrstu aktivacijske funkcije i obavljaju matrične operacije, računaju trenutačno stanje u vremenskom trenutku  $t$ , ponavljaju proces kako bi usavršile svoje težine i konstante pristranosti.

### 3.7.7 Jednostavan RNN

Unutarnja struktura jednostavne RNN ćelije prikazana je na slici 3.29.



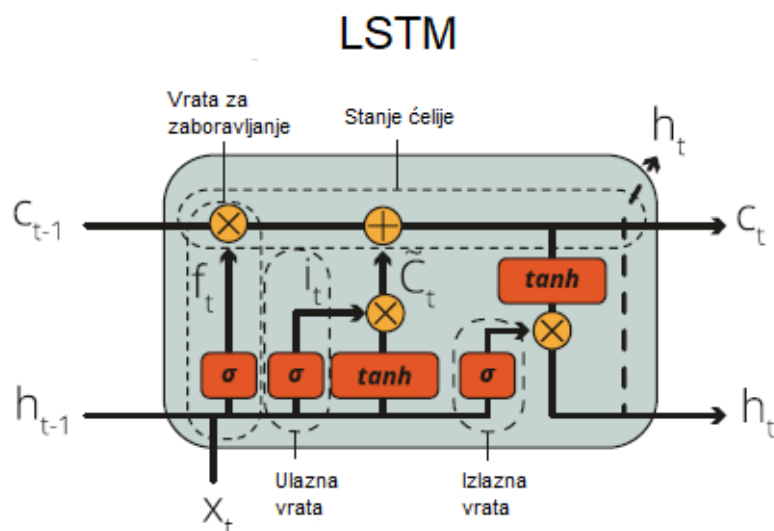
Slika 3.29: Shematski prikaz jednostavne RNN ćelije; preuzeta i prilagođena iz [64]

U jednostavnoj RNN ćeliji postoje dva ulaza: (i) stanje prijašnjeg vremenskog koraka u  $(t-1)$  i (ii) podatak za vrijeme  $t$ . Nakon aktivacijske funkcije (koja je uobičajeno  $\tanh$ ), izlaz se prenosi kao stanje u vremenu  $t$  sljedećoj ćeliji. Na taj način, informacija o uzastopnosti podataka se prenosi na sljedeći ćeliju u svakom koraku. Jednostavni RNN-ovi mogu riješiti mnoge probleme koji uključuju nizove podataka i nisu računalno zahtjevni. Zbog toga, mogu biti savršen izbor u slučajevima kada su računalni resursi ograničeni. Od velike je važnosti imati na umu da RNN mreže mogu imati tehničke probleme poput problema nestajućeg gradijenta. U tim slučajevima se često koriste kompleksnije RNN ćelije, poput LSTM-a i GRU-a.

### 3.7.8 Duga kratkotrajna memorijska mreža (LSTM)

Duga kratkotrajna memorijska mreža ili LSTM je uvedena od strane Hochreiter i Schmidhuber 1997. godine i poboljšala najveću preciznost u mnogim različitim aplikacijama koje su bile dizajnirane za rješavanje problema niza podataka. LSTM ćelija se sastoji od stanja ćelije, ulaznih vrata, izlaznih vrata i vrata za zaboravljanje, kao što je prikazano na slici 3.30.

Sva troja vrata reguliraju tok informacija u i iz LSTM ćelije. Također, LSTM ćelija ima stanje ćelije i skrivena stanja. LSTM mreža je prikladna za probleme nizova podataka u bilo kojem formatu te su manje podložni problemu nestajućeg gradijenta koji je čest kod RNN mreža. S druge strane, još uvijek možemo susresti problem eksplozivnog gradijenta tamo gdje gradijent odlazi u beskonačnost. Još jedna mana

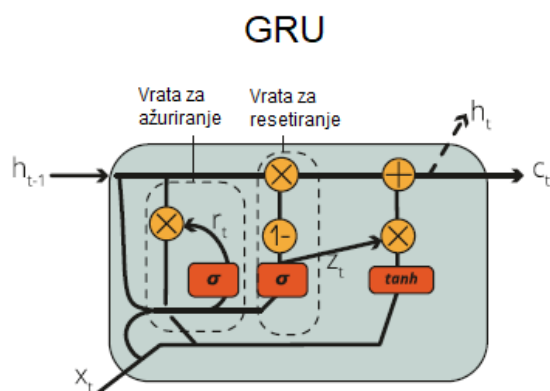


Slika 3.30: Shematski prikaz LSTM ćelije; preuzeta i prilagođena iz [64]

LSTM mreža je njihova računalna zahtjevnost. Treniranje modela s LSTM ćelijama može trajati jako dugo te zahtijevati veliku procesorsku snagu.

### 3.7.9 Zatvorena povratna ćelija (GRU)

Zatvorene povratne ćelije uveo je 2014. godine Kyunghyun Cho. Kao i LSTM, GRU se sastoji od mehanizma vrata kako bi obradio niz podataka. Međutim, kako bi pojednostavio račun, GRU koristi dvoje vrata: (i) vrata za resetiranje i (ii) vrata za ažuriranje. GRU također koristi iste vrijednosti za skrivena stanja i stanja ćelije. Slika slika 3.31 pokazuje unutrašnju strukturu GRU ćelije.



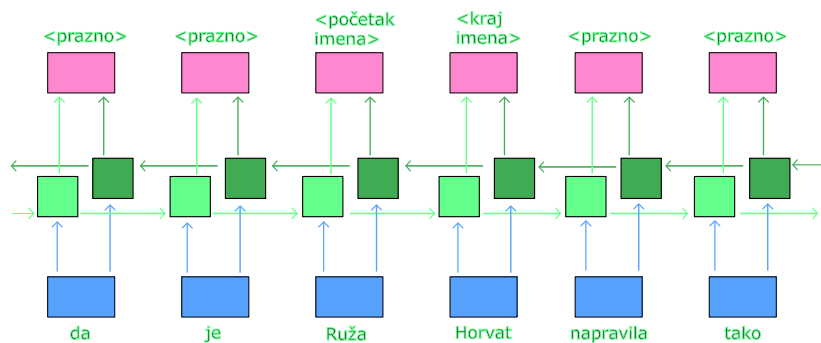
Slika 3.31: Shematski prikaz GRU ćelije; preuzeta i prilagođena iz [64]

GRU je koristan kada su računalni resursi ograničeni. Iako GRU u određenim primjenama nadmašuje izvedbu LSTM-a, to je češće iznimka nego pravilo. Dobra

strategija kada se radi s nizom podataka je treniranje dva odvojena modela s LSTM i GRU ćelijama te između njih odabrati onog koji bolje radi.

### 3.7.10 Bidirekcionalnost

Jedna od mana običnih ponavljajućih neuralnih mreža jest da ih se može koristiti samo na skupu zapažanja koji su već zabilježeni kako bi se napravilo predviđanje. Na primjer, prilikom treniranja modela za prepoznavanje imenovanih predmeta želimo da model kao izlazni podatak daje početak i kraj fraze koja sadrži imenovani predmet. U slučaju ove dvije rečenice: "Ne mogu vjerovati da je Ruža Horvat napravila tako dobar ručak!" "Ne mogu vjerovati da je Ruža uvenula nakon samo 3 dana!" ako se ulazni niz čita samo slijeva nadesno, teško je odrediti treba li riječ "Ruža" označiti kao početak imena. Kada određujemo je li ili ne riječ početak imena, pomoglo bi saznanje koja ju riječ slijedi; bidirekcionalna ponavljajuća neuralna mreža daje upravo to. Kod nje, niz se razmatra s obje strane istovremeno i onda se kombiniraju te dvije reprezentacije tako da u bilo kojoj točki niza imamo saznanje riječi koje su došle prije i poslije svako pojedine riječi. Slika 3.32 prikazuje shematski prikaz sloja u kojem je implementirana bidirekcionalnost.



Slika 3.32: Primjer bidirekcionalnosti sloja

### 3.7.11 Prilagodba modela

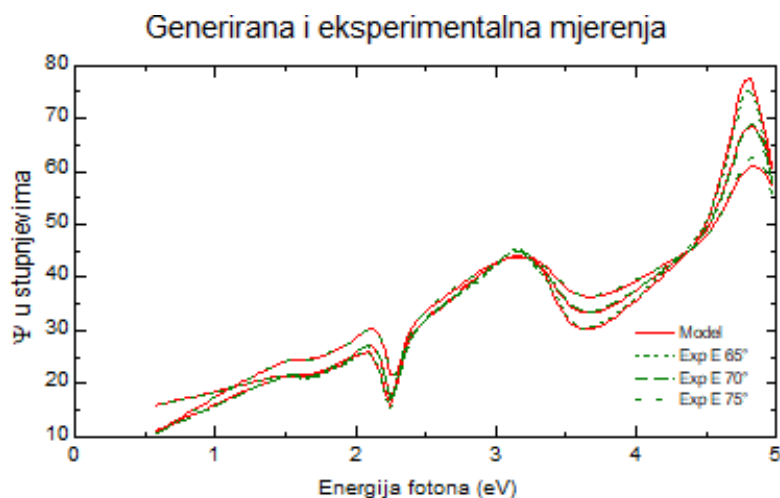
Nakon što se arhitektura modela izgradi, potrebno je napraviti prilagodbu parametara modela (težinskih koeficijenata i faktora pristranosti). Pritom je bitno odabrati optimizator prilagodbe. Optimizatori prilagodbe sadrže metode koje utječu na uspješnost "učenja" modela, odnosno na uspješnost prilagodbe težinskih koeficijenata i pristranosti. Ovisno o arhitekturi neuronske mreže i vrsti zadatka koji se

očekuje od nje, različiti optimizatori mogu biti poželjniji od drugih. Svaki optimizator ima svoje hiperparametre koji se također mogu namještati kako bi treniranje neuronske mreže bilo što uspješnije. Također, za prilagodbu željenih parametara, potrebno je izabrati funkciju čije se ponašanje prati prilikom procesa prilagodbe. Parametar koji određuje tu funkciju zove se gubitak, te se on želi umanjiti što je model uspješniji u svojim predviđanjima. Zadnji bitni parametri prilagodbe su broj epoha i veličina serije (engl. *batch size*). Broj epoha govori koliko će se puta prilikom procesa prilagodbe parametara modela proći kroz sve podatke, dok veličina serije govori koliko broj uzoraka podataka će se proći prije nego li se parametri modela ažuriraju sa novim poboljšanim vrijednostima (koje umanjuju funkciju gubitka, prije definiranu).

## 4 Mjerenja i rezultati mjerenja

### 4.1 Određivanje alatnog faktora za organske poluvodiče H Pc i PTCDI uz pomoć elipsometrije

Prije mogućnosti određivanje alatnog faktora za termalnu depoziciju organskih poluvodiča pomoću elipsometra, bilo je potrebno odrediti njihove pripadajuće optičke konstante. Prilikom izrade modela za H Pc, izotropni model nije davao dovoljno precizni MSE, pa se u slučaju tog materijala napravio uniaksijalni model. Time je pretpostavljeno da su optička svojstva materijala ista u ravnini sloja, ali različita od optičkih svojstava okomitih na ravninu tankog sloja materijala. Budući da je molekula H Pc-a planarna, sama pretpostavka je razumna. Za PTCDI izotropni model je davao zadovoljavajuće rezultate, odnosno relativno mali MSE. Slike 4.1 i 4.2 prikazuju eksperimentalna mjerenja i generirana mjerenja pomoću modela za i H Pc-a deponiranog s alatnim faktorom 1. Može se vidjeti da model reproducira eksperimentalno izmjerene vrijednosti i .

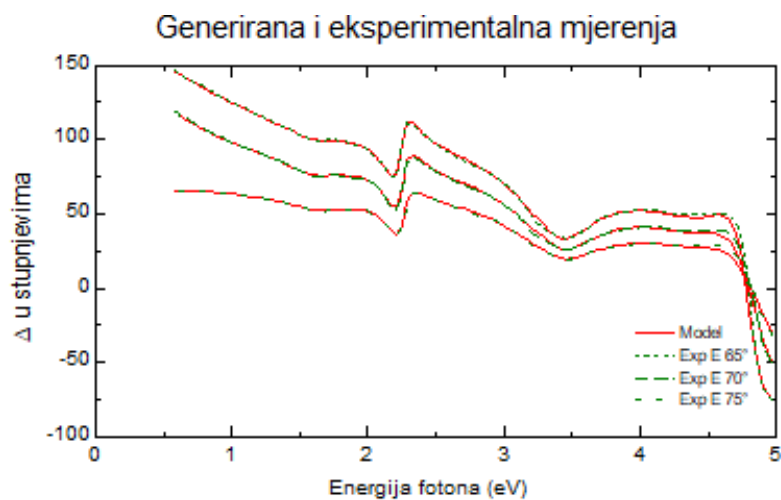


Slika 4.1: Izmjereni i modelom generirani podaci za H Pc deponiran s alatnim faktorom 1

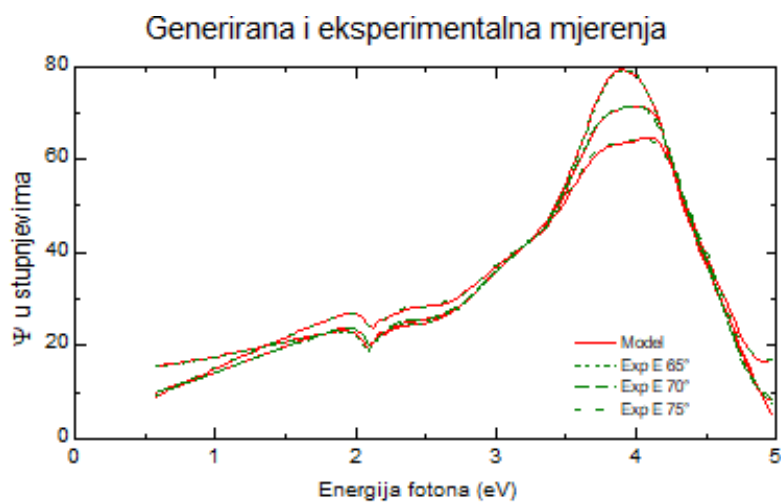
Slike 4.3 i 4.4 prikazuju eksperimentalna mjerenja i generirana mjerenja pomoću modela za i PTCDI-a deponiranog s alatnim faktorom 1. Također se može vidjeti da model kvalitetno reproducira eksperimentalno izmjerene vrijednosti i .

Navedene četiri slike služe kao primjeri dobivenih mjerenja i i njihovih predviđenih oblika prilagodbom podataka za svaki materijal. Dobivene prilagodbe imaju srednju kvadratnu grešku za H Pc od 7,3, a za PTCDI 6,8, što potvrđuje njihovu

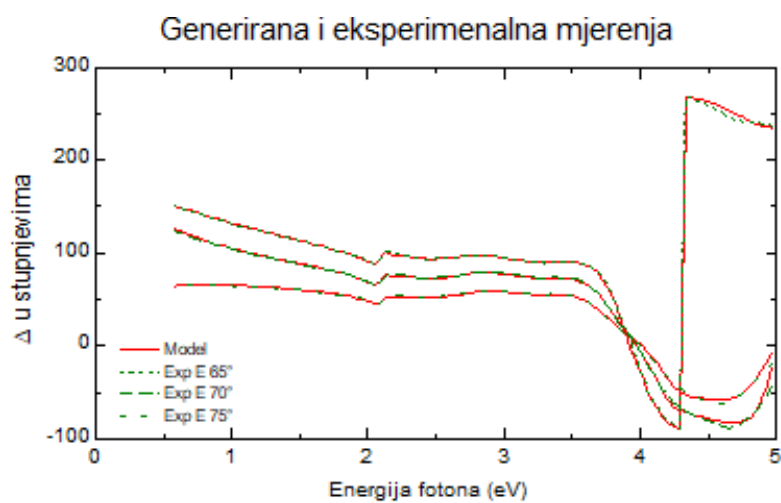




Slika 4.2: Izmjereni i modelom generirani podaci za H Pc deponiran s alatnim faktorom 1

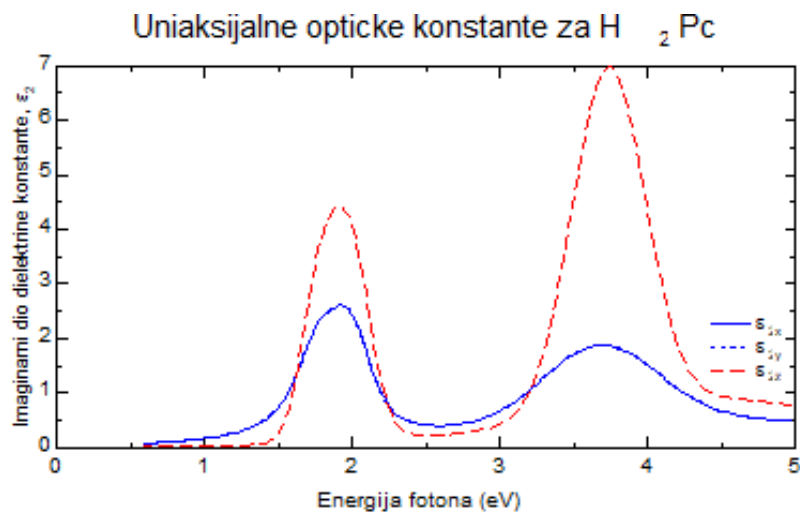


Slika 4.3: Izmjereni i modelom generirani podaci za PTCDI deponiran s alatnim faktorom 1

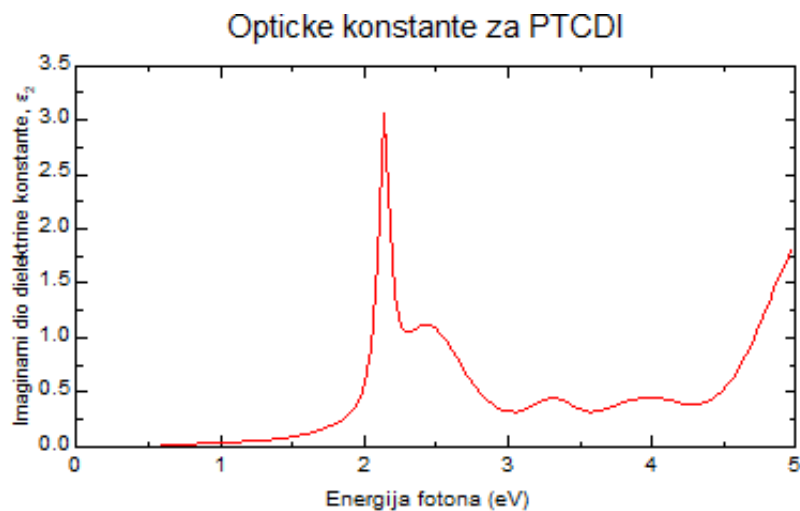


Slika 4.4: Izmjereni i modelom generirani podaci za PTCDI deponiran s alatnim faktorom 1

valjanost. Radi sažetosti rada, grafovi druga dva mjerenja koja su bila napravljena radi potvrđivanja alatnih faktora i njihovog poboljšanja nisu prikazana, ali odlikuju sličnim ponašanjem, osobito prilikom razmatranja slaganja mjerenja i modelom dobivenih podataka. Na slici 4.5 mogu se vidjeti rezultati prilagodbe podataka za imaginarni dio u ravnini (označeno plavom punom linijom), ili skraćeno  $\epsilon_{xx}$ , i okomito na ravninu (označeno crvenom iscrtkanom linijom), ili skraćeno  $\epsilon_{zz}$ , tankog sloja H Pc-a, dok se na slici 4.6 mogu vidjeti rezultati prilagodbe podataka za imaginarni dio za tanki sloj PTCDI-a.



Slika 4.5: Ovisnost imaginarnog dijela dielektrične funkcije za H Pc



Slika 4.6: Ovisnost imaginarnog dijela dielektrične funkcije za PTCDI

Iz navedenih prilagodbi dobivene su alatni faktori od 0,785 za H Pc i 0,714 za PTCDI budući da je određena debljina od 55,2  $\pm$  0,4 i 50,6  $\pm$  0,2 nm za H Pc i PTCDI uz pretpostavljene debljine od 70 nm za oba materijala prilikom korištenja alatnog

faktora 1. Radi točnosti i provjere dobivenih brojeva, napravljena je još jedna depozicija H Pc-a i PTCDI-a s navedenim alatnim faktorima s predviđenom debljinom od 30 nm. Ista analiza prilagode je napravljena te su određene debljine od 29,5 ± 0,1 nm za H Pc i 29 ± 0,2nm za PTCDI, te su u skladu s tim alatni faktori ažurirani na vrijednosti od 0,773 i 0,69. Upravo te vrijednosti alatnih faktora su korišteni prilikom depozicije  $p$  i  $n$  slojeva foto-kondenzatora.

## 4.2 Analitički pristup

Analitički pristup rješavanju problema sastojao se od raspisivanja jednadžbi ekvivalentnog strujnog kruga foto-kondenzatora u elektrolitu. Primjena Kirchhoffovih pravila i metode analize čvorova strujnog kruga dovodi sustava 5 jednadžbi s 5 nepoznanica

i)

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (4.1)$$

ii)

$$\text{---} \quad (4.2)$$

iii)

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (4.3)$$

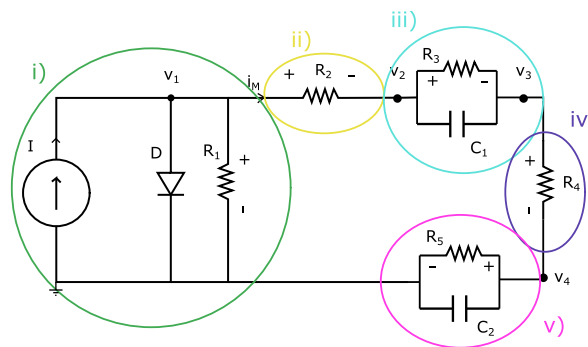
iv)

$$\text{---} \quad (4.4)$$

v)

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (4.5)$$

gdje svaka jednadžba pripada dijelu strujnog kruga obilježenog brojem na slici 4.7.



Slika 4.7: Strujni krug sustava s označenim varijablama strujnog kruga

Supstitucijom (ii) u (i) i (iv) u (v) problem se može svesti na nelinearni sustav diferencijalnih jednadžbi prvog reda koje glase

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (4.6)$$

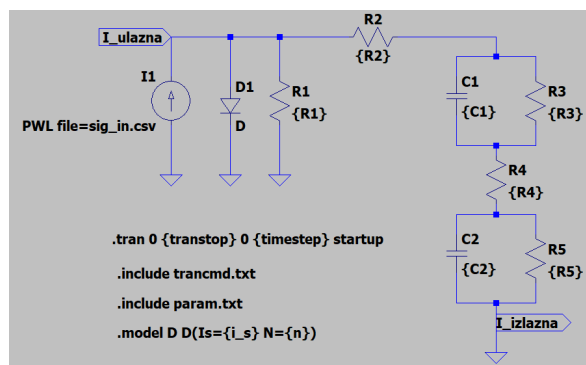
$$\text{---} \quad \text{---} \quad (4.7)$$

$$(4.8)$$

Budući da se radi o nelinearnog sustavu s jednom transcendentnom jednačbom, analitičko rješenje nije moguće pronaći analitičkim tehinkama zbog čega se pribjelo korištenju numeričkom tehnikom.

### 4.3 Numerički pristup

Ekvivalentni strujni krug korišten za numeričku simulaciju u LTSpiceu je isti onaj za koji je analitički raspisan sustav diferencijalnih jednačbi te koji je prikazan na slici 3.19. Ista ekvivalentna shema nacrtana je u LTSpiceu (slika 4.8).

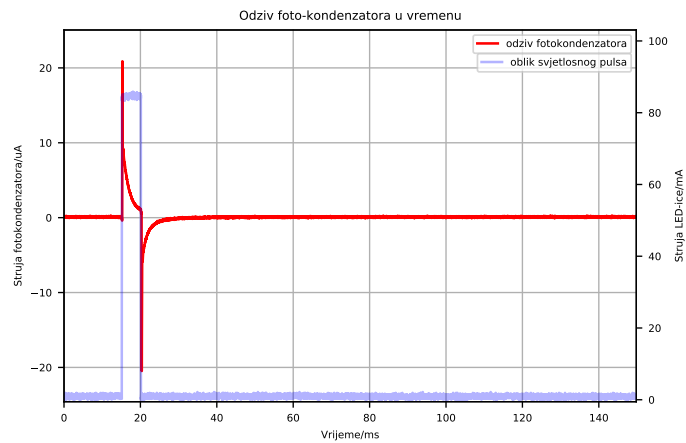


Slika 4.8: Ekvivalentni strujni krug foto-kondenzatora nacrtan u LTSpiceu

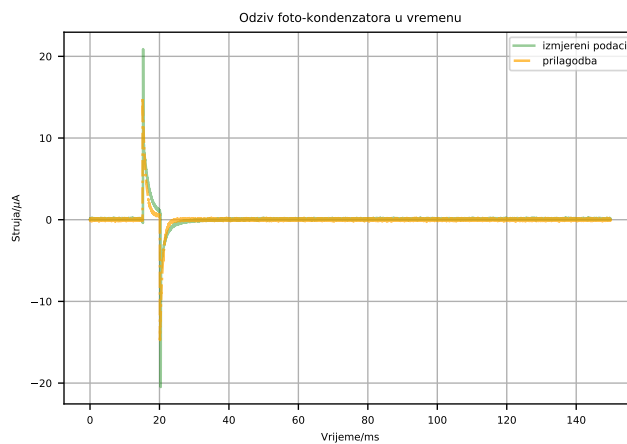
Kod kojim se prilagodba podataka kontrolirala napisan je u programskom jeziku Python pri čemu se koristila lmfit knjižnica. Ukratko, kod čita eksperimentalno snimljeni strujni odziv foto-kondenzatora te ga uspoređuje s numerički simuliranim u programu LTSpice za dani ekvivalentni strujni krug. Oblik ulaznog signala svjetlosti u LTSpice simulira se oblikom struje strujnog izvora u ekvivalentnom strujnom krugu. Nakon usporedbe eksperimentalno snimljenog i numerički simuliranog izlaza sustava foto-kondenzatora i elektrolita, Python kod prilagođava dane parametre strujnog kruga u prihvatljivije vrijednosti kako bi razlika između razlika između eksperimenta i simulacije bila što manja. Prilagodba podataka napravljena je naizmjenice za par ulaznih oblika signala kako bi bila što preciznija, međutim konačne brojke parametara navedenih u ovom diplomskom radu dobivene su prilagodbom podataka izlaznog signala prilikom korištenja pravokutnog ulaznog signala. Parametri koji su se prilagođavali su bili elementi ekvivalentnog strujnog kruga, a korištena metoda je bila 'least squares', odnosno metoda najmanjeg kvadrata s metodom refleksije područja povjerenja (engl. *Trust Region Reflective method*) koja je implementirana u lmfit knjižnici. Rezultati parametara koji najbolje oponašaju signale navedeni su u tablici 4.1 pri čemu se početne vrijednosti parametara navedene u zagradi

Na slikama 4.9, 4.10 i 4.11 može se vidjeti usporedba eksperimentalno izmjerenih signala i numerički simuliranih za 3 različita ulazna signala.

Kao što se može vidjeti na grafovima, iako oblik simuliranog izlaznog signala naiz-

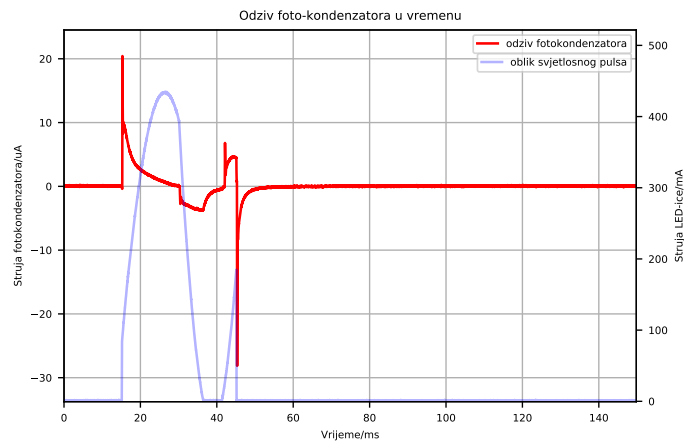


(a) Ovisnost snimljenog odziva foto-kondenzatora o prikazanom svjetlosnom pulsu

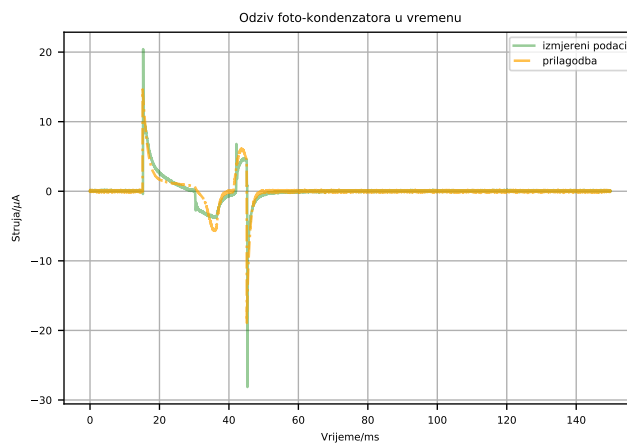


(b) Usporedba izmjerenog i numerički simuliranog odziva foto-kondenzatora

Slika 4.9: Parovi grafova koji pokazuju oblik svjetlosni puls i snimljeni odziv foto-kondenzatora te isti izmjerni odziv foto-kondenzatora i numerički predviđen odziv foto-kondenzatora



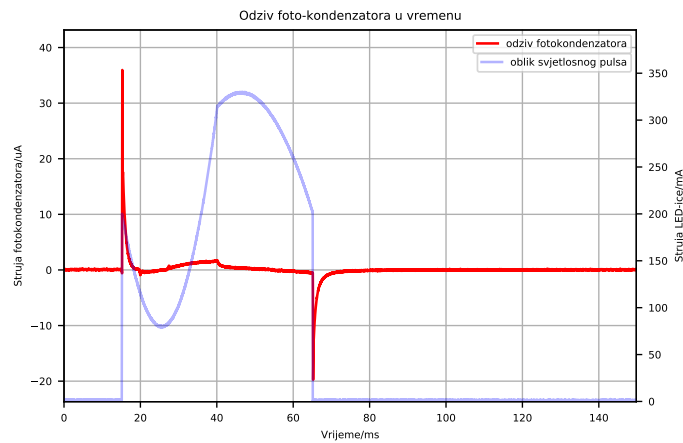
(a) Ovisnost snimljenog odziva foto-kondenzatora o prikazanom svjetlosnom puls



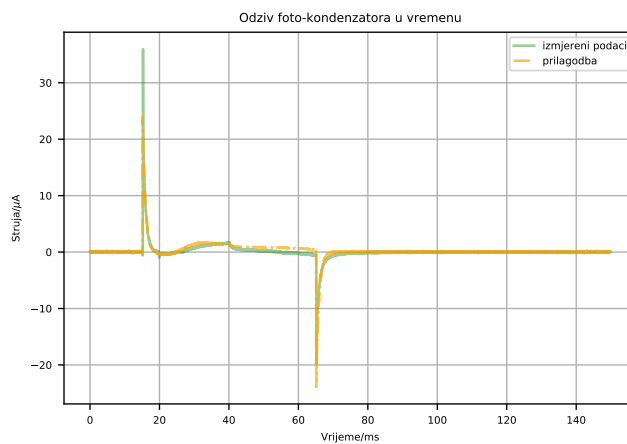
(b) Usporedba izmjerenog i numerički simuliranog odziva foto-kondenzatora

Slika 4.10: Parovi grafova koji pokazuju oblik svjetlosni puls i snimljeni odziv foto-kondenzatora te isti izmjerni odziv foto-kondenzatora i numerički predviđen odziv foto-kondenzatora





(a) Ovisnost snimljenog odziva foto-kondenzatora o prikazanom svjetlosnom pulsu



(b) Usporedba izmjerenog i numerički simuliranog odziva foto-kondenzatora

Slika 4.11: Parovi grafova koji pokazuju oblik svjetlosni puls i snimljeni odziv foto-kondenzatora te isti izmjerni odziv foto-kondenzatora i numerički predviđen odziv foto-kondenzatora

Otpornik	1,9993	4e	(init = 2)
Otpornik	9000	30	(init = 9000)
Otpornik	5980	3	(init = 6000)
Otpornik	1000	0,6	(init = 1000)
Otpornik	301090	90	(init = 300000)
Kondenzator	3,3e	7e	(init = 2e )
Kondenzator	8,7e	1e	(init = 1e )
Struja saturacije	1,40e	8e	(init = 1e )
Faktor idealnosti diode	1,4999	3e	(init = 1,5)

Tablica 4.1: Rezultati numeričke simulacije u LTSpiceu

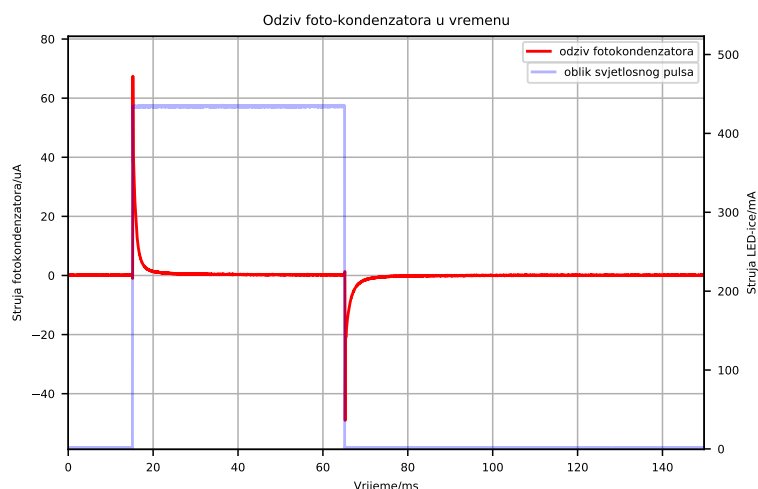
gled prati ponašanje zabilježeno eksperimentalnim mjerenjima, neslaganje je prisutno kod maksimuma eksperimentalnih i simuliranih signala. Također, zbog nelinearnosti strujnog kruga nije moguće analizirati inverzni problem, kada je izlazni signal sustava foto-kondenzatora i elektrolita poznat, te se traži oblik svjetlosti koji ga pobuđuje. U tu svrhu, započeta je analiza problema dubokim učenjem.

## 4.4 Duboko učenje

U svrhu korištenja dubokog učenja kao alata za određivanje ponašanja foto-kondenzatora prilikom njegovog obasjavanja svjetlosnim pulsevima različitih oblika, snimljeno je 15049 signala odziva foto-kondenzatora na različite svjetlosne pobude. Kod koji je generirao različite oblike svjetlosnih pulseva koristio je Lagrangeove polinome kao funkcije baze. U ovom diplomskom radu koristile su se linearna i kvadratna baza Lagrangeovih polinoma, te se za svaku od tih baza koristila permutacija 5 koeficijenata uz funkcije baze, a to su bili brojevi 0, 0.25, 0.5, 0.75 i 1. Također se koristila podjela intervala impulsa svjetlosti na 1 ili 2 dijela, koja su onda zasebno imali određene funkcije baze i dane koeficijente. Variralo se i ukupno trajanje svjetlosnog impulsa, te su korištena vremenska trajanja od 5 ms, 15 ms, 30 ms i 50 ms. Nadalje, svako deseto mjerenje imalo je identični pravokutni puls svjetlosti u trajanju od 50 ms. Na taj način htjelo se vidjeti postoji li degradacija foto-kondenzatora prilikom dugotrajnih mjerenja.

### 4.4.1 Degradacija foto-kondenzatora u vremenu

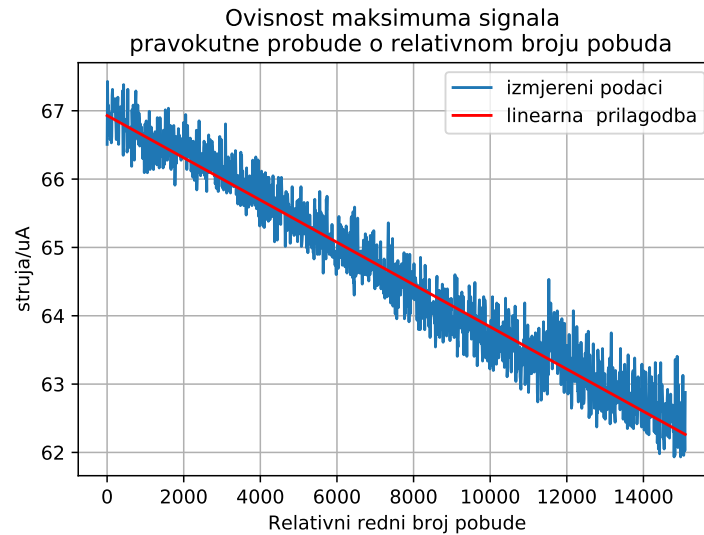
Kako si se znalo mijenja li se odziv foto-kondenzatora s vremenom zbog ireverzibilne degradacije foto-kondenzatora prilikom eksperimenta, svaki 10. puls svjetlosti bio je pravokutni puls svjetlosti u trajanju od 50 ms i iznosom struje od 440 mA koja je napajala LED-icu. Slika 4.12 prikazuje odziv foto-kondenzatora u tom slučaju.



Slika 4.12: Odziv foto-kondenzatora prilikom pravokutnog pulsa

Kako si se usporedili izmjereni odzivi, uzete su vrijednosti maksimuma odziva

foto-kondenzatora. Slika 4.13 prikazuje ovisnost maksimuma odziva foto-kondenzatora prilikom pobude pravokutnim pulsom o rednom broju pobude za koju se mjerenje odnosi.

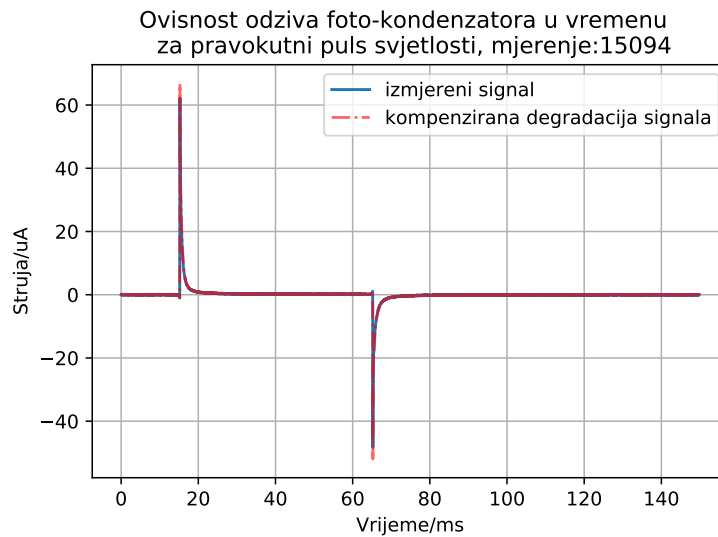


Slika 4.13: Ovisnost maksimuma signala odziva foto-kondenzatora prilikom pravokutne pobude o relativnom broju pobuda

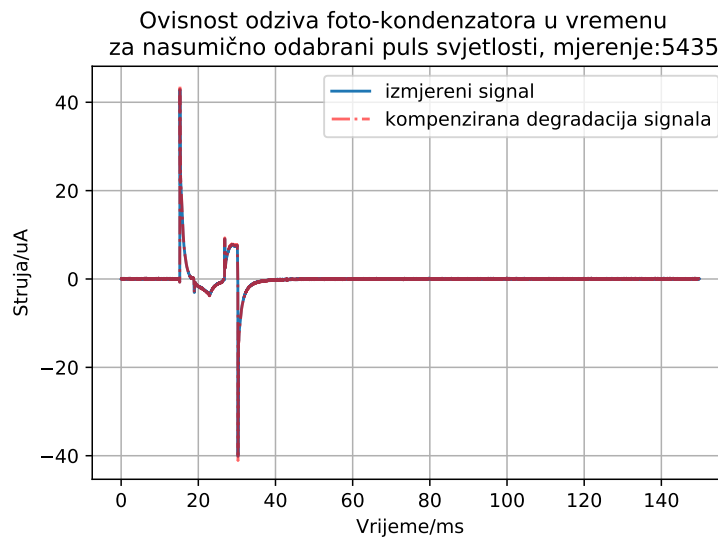
Linearnom prilagodbom dobiven je trend linearne ovisnosti degradacije foto-kondenzatora u ovisnosti o relativnom rednom broju pobude, te kako isto ne bi utjecalo na daljnju analizu, napravljena je kompenzacija signala u ovisnosti kada je isto signal snimljen. Primjerice, ako je signal 6000-ti po redu, te je maksimum odziva foto-kondenzatora prilikom pravokutnog pulsa pao sa 67 uA na 65 uA , tada se isti signal množi s količnikom 67/65. Na taj način svi odzivi signala gube ovisnost o rednom broju trenutka u kojem su snimljeni, već poprimaju vrijednost koju bi imali kada ne bi dolazilo do degradacije foto-kondenzatora. Na slikama 4.14 i 4.15 mogu se vidjeti originalni i kompenzirani signali koji osim promjene iznosa maksimuma i minimuma signala, uvelike imaju isti oblik.

#### 4.4.2 Priprema podataka za duboko učenje

Osim kompenzacije signala zbog degradacije foto-kondenzatora prilikom svakog novog pobuđenja, bilo je potrebno pripremiti podatke na adekvatan način prije njihove analize neuronskom mrežom. To uključuje smanjivanje broja točaka koje predstavljaju signal kako bi se olakšala analiza neuronskoj mreži te normalizacija signala u raspon 1, što je uobičajeno za modele dubokog učenja. Navedeno smanjivanje



Slika 4.14: Usporedba originalnog i kompenziranog signala odziva foto-kondenzatora za pravokutni puls svjetlosti rednog broja 15094



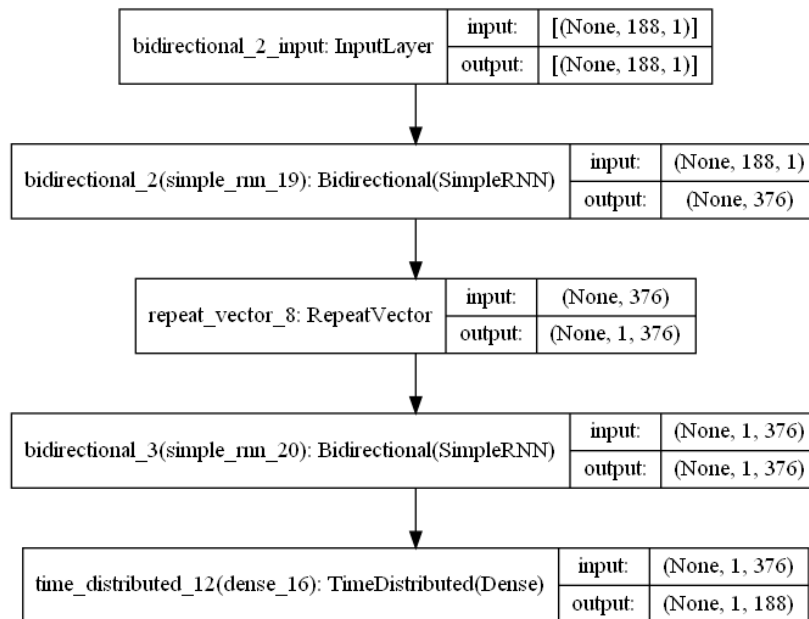
Slika 4.15: Usporedba originalnog i kompenziranog signala odziva foto-kondenzatora za nasumično odabrani puls svjetlosti rednog broja 5435

broja točaka se postiglo korištenjem funkcije `signal.resample_poly` iz `scipy` knjižnice u Python programskom jeziku, a normalizacija određivanjem zasebnih maksimuma u skupu signala koji predstavljaju odziv foto-kondenzatora i skupu signala koji predstavljaju oblik svjetlosnoj pulsa, te su se s navedenim maksimumima dijelili svi signali u danim skupovima.

#### 4.4.3 Rezultati modela dubokog učenja za odziv foto-kondenzatora

Koristeći Python, te knjižnice `Tensorflow` i `Keras`, napravljena je jednostavna arhitektura neuralne mreže koja se sastojala od 4 sloja; ulaznog sloja, izlaznog sloja i dva

skrivena sloja. Na slici 4.16 može se vidjeti shematski prikaz modela strojnog učenja, te na slici 4.17 se može vidjeti originalni kod u Pythonu3.



Slika 4.16: Shematski prikaz korištene arhitekture neuralne mreže za ovaj diplomski rad

```

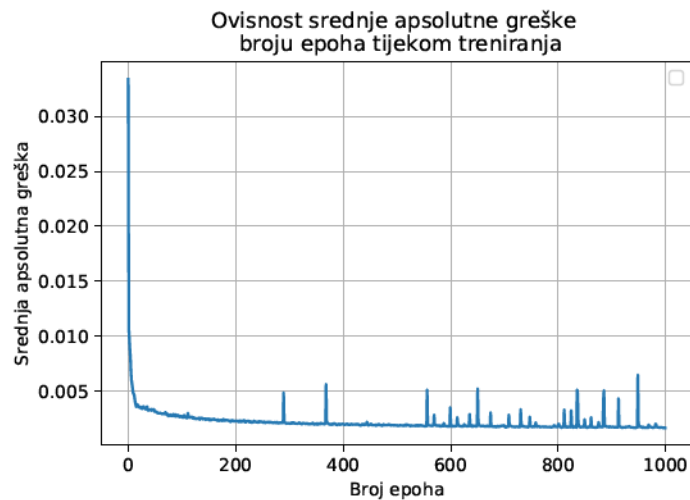
def create_model(n_steps_in):
    model = keras.models.Sequential()
    model.add(keras.layers.Bidirectional(keras.layers.SimpleRNN(n_steps_in, activation='tanh', use_bias=False, unroll=True,
                                                                input_shape=(n_steps_in, 1))))
    model.add(keras.layers.RepeatVector(1))
    model.add(keras.layers.Bidirectional(keras.layers.SimpleRNN(n_steps_in, activation='tanh', use_bias=False, unroll=True,
                                                                return_sequences=True)))
    model.add(keras.layers.TimeDistributed(keras.layers.Dense(n_steps_in)))
    lr_schedule = keras.optimizers.schedules.ExponentialDecay(initial_learning_rate=1e-2, decay_steps=10000, decay_rate=1.5)
    opt = tf.keras.optimizers.Adam(beta_2=0.89)
    model.compile(optimizer=opt, metrics=['accuracy'], loss='mae')
    return model

# Create a basic model instance
model = create_model((n_steps_in))
model.build((None, n_steps_in, 1))
# Display the model's architecture
model.summary()
  
```

Slika 4.17: Kod modela korištenog u ovom diplomskom radu

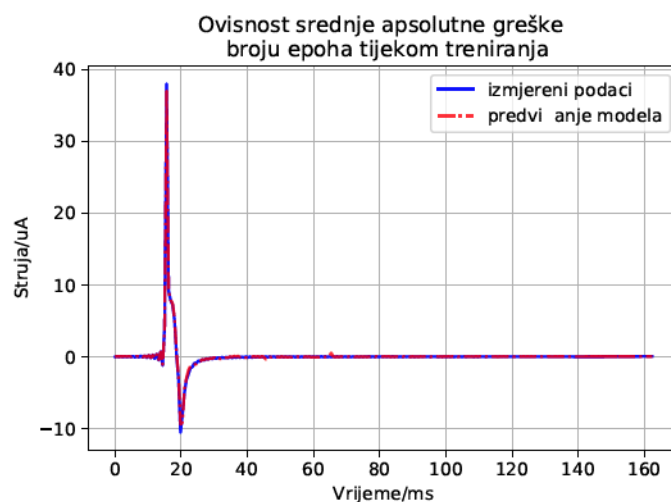
Umanjivanje ukupnog broja točaka koje čine signal napravljen je na način da se sa 15040 točaka prešlo na 250 točaka, budući da su tada rezultati modela bili među točnijima izmjerenim signalima desempliranim na isti način. Prilikom obrade podataka, oni su podijeljeni na podatke za treniranje i testiranje u omjeru 70:30. Za treniranje modela za predviđanje odziva foto-kondenzatora iz danog oblika svjetlosnog pulsa, korišten je optimizator imena Adam. Broj prolazaka kroz sve podatke, odnosno epoha, je bio 1000, a broj serija 512. Tijekom treniranja modela funkcija gubitka je bila srednja apsolutna greška, a jedina prilagodba Adam optimizatora je bila promjena hiperparametra  $\beta_2$  iz vrijednosti 0,99 u 0,89. Nakon 1000 epoha, srednja apsolutna greška modela na treniranim podacima bila je 0,0016, a preciznost

predviđanja signala je bila 88,92%. Na slici 4.18 može se vidjeti ovisnost srednje apsolutne greške modela o broju prođenih epoha tijekom treniranja modela.

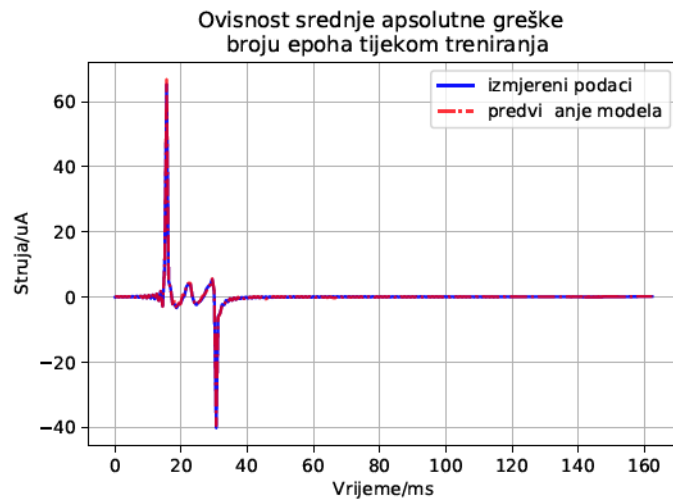


Slika 4.18: Ovisnost vrijednosti srednje apsolutne greške modela o broju napravljenih epoha tijekom prilagodbe za predviđanje odziva foto-konzatora

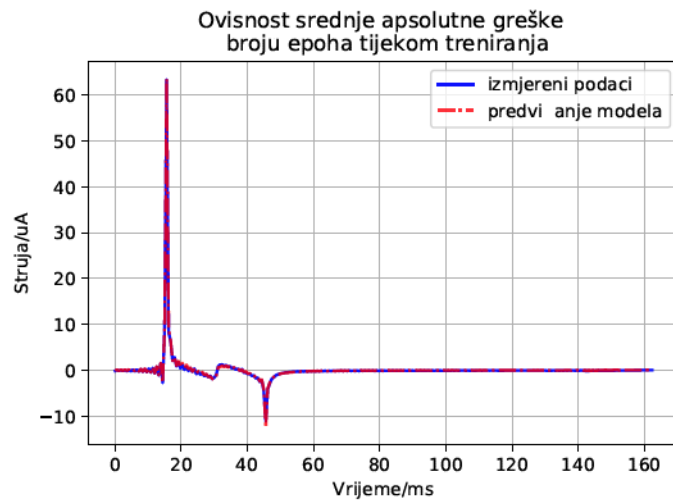
Zatim se model evaluirao na podacima za testiranje koje model nije do sada vidio i koji simuliraju realne situacije u kojima želimo da model predvidi odziv foto-kondenzatora bez da se prije toga susreo s istim setom podataka. Kod podataka za testiranje srednja apsolutna greška bila je 0,0015, a preciznost modela je bila 88,71%. Na slikama 4.19, 4.20, 4.21 i 4.22 mogu se vidjeti 4 primjera izmjerenih odziva foto-kondenzatora i predviđanja istrenirane neuronske mreže.



Slika 4.19: Primjer usporedbe izmjerenog i predviđenog odziva foto-kondenzatora za vremensko trajanje svjetlosnog pulsa od 5 ms

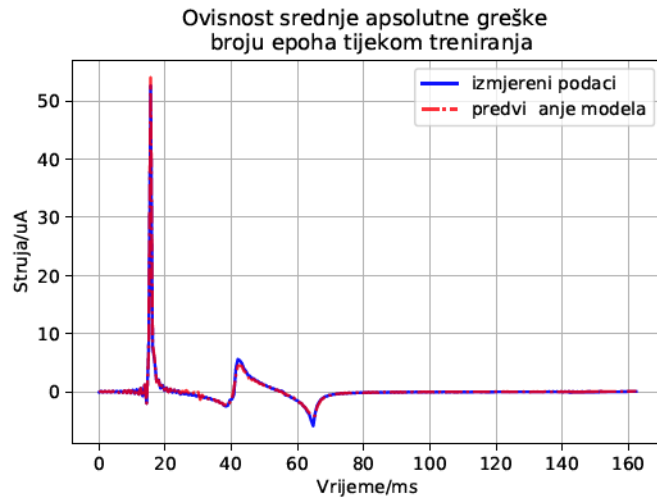


Slika 4.20: Primjer usporedbe izmjerenog i predviđenog odziva foto-kondenzatora za vremensko trajanje svjetlosnog pulsa od 15 ms



Slika 4.21: Primjer usporedbe izmjerenog i predviđenog odziva foto-kondenzatora za vremensko trajanje svjetlosnog pulsa od 30 ms

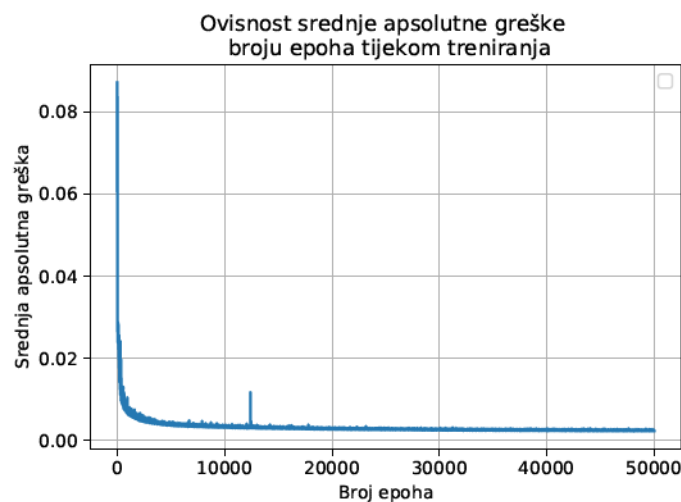




Slika 4.22: Primjer usporedbe izmjerenog i predviđenog odziva foto-kondenzatora za vremensko trajanje svjetlosnog pulsa od 50 ms

#### 4.4.4 Rezultati modela dubokog učenja za predviđanje svjetlosnog impulsa; rješavanje inverznog problema

Glavna prednost dubokog učenja leži u činjenici da je rješavanje inverznog problema odziva foto-kondenzatora rješivo, odnosno određivanja kakav oblik svjetlosnog pulsa trebamo za željeni odziv foto-kondenzatora. Kao i u slučaju prijašnjeg problema, korištena je ista arhitektura neuralne mreže, međutim u ovom slučaju zamijenjeni su podaci na način da su ulazni podaci u neuronsku mrežu postali odzivi foto-kondenzatora, a očekivani podaci na koje model mora prilagođavati svoje

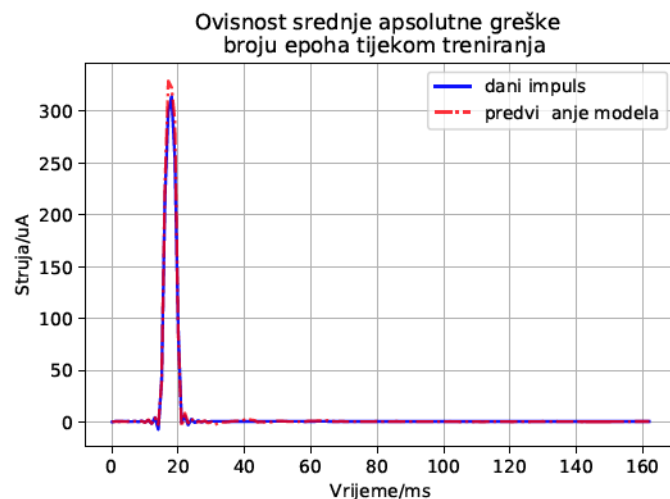


Slika 4.23: Ovisnost vrijednosti srednje apsolutne greške modela o broju napravljenih epoha tijekom prilagodbe za predviđanje svjetlosnog pulsa

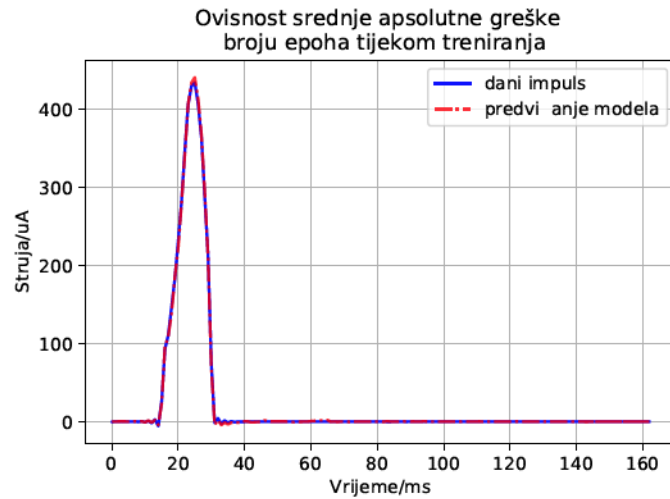
parametre i kasnije davati kao izlazne podatke su bili pripadajući oblici svjetlosnih

pulseva. Ukupan broj točaka koje čine signal umanjen je sa 15040 na 150 točaka, jer su u tom slučaju rezultati modela bili među točnijima oblicima svjetlosnog pulsa koji su se koristili kada su bili desemplirani na isti način. Podaci su na jednak način kao i u prijašnjem slučaju podijeljeni na podatke za treniranje i testiranje u omjeru 70:30. Za treniranje modela za predviđanje odziva foto-kondenzatora iz danog oblika svjetlosnog pulsa, korišten je optimizator imena Adam, broj prolazaka kroz sve podatke, odnosno epoha, je bio 50000, a broj serija 512. Tijekom treniranja modela gubitak funkcija je bila srednja apsolutna greška, a jedina prilagodba Adam optimizatora je bila promjena hiperparametra  $\beta_2$  iz vrijednosti 0,99 u 0,8. Nakon 1000 epoha, srednja apsolutna greška modela na treniranim podacima bila je 0,0025, a preciznost predviđanja signala je bila 83,06%. Na slici 4.23 može se vidjeti ovisnost srednje apsolutne greške modela o broju prođenih epoha tijekom treniranja modela.

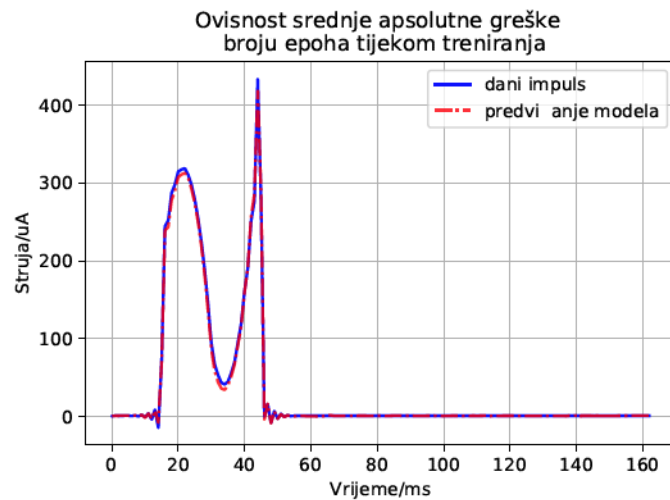
Zatim se model evaluirano na podacima za testiranje koje model nije do sada vidio i koji simuliraju realne situacije u kojima želimo da model predvidi potreban oblik svjetlosnog pulsa za dani odziv foto-kondenzatora. Kod podataka za testiranje srednja apsolutna greška bila je 0,0026, a preciznost modela je bila 81,31%. Na slici 4.24, 4.25, 4.26 i 4.27 mogu se vidjeti 4 primjera korištenih oblika svjetlosnih pulseva i predviđanja istrenirane neuronske mreže.



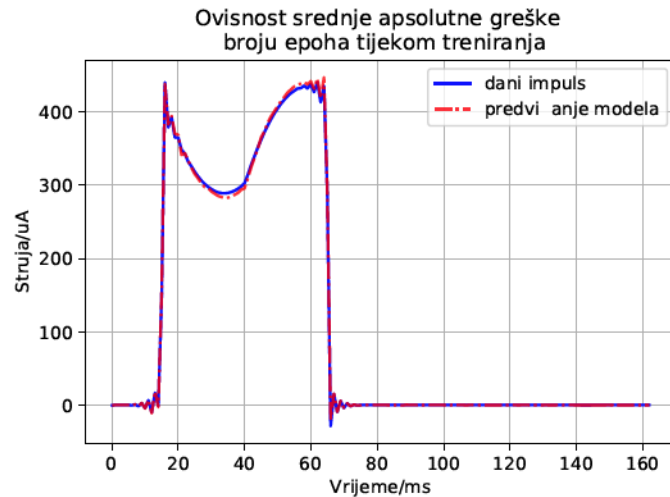
Slika 4.24: Primjer usporedbe primjenjenog i predviđenog oblika svjetlosnog pulsa za njegovo vremensko trajanje od 5 ms



Slika 4.25: Primjer usporedbe primjenjenog i predviđenog oblika svjetlosnog pulsa za njegovo vremensko trajanje od 15 ms



Slika 4.26: Primjer usporedbe primjenjenog i predviđenog oblika svjetlosnog pulsa za njegovo vremensko trajanje od 30 ms



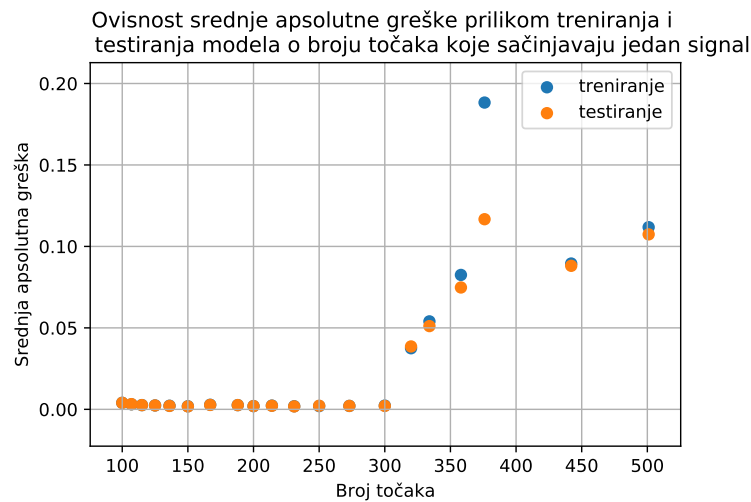
Slika 4.27: Primjer usporedbe primjenjenog i predviđenog oblika svjetlosnog pulsa za njegovo vremensko trajanje od 50 ms

#### 4.4.5 Ispitivanje ovisnosti desempliranja signala o točnosti predviđanja modela

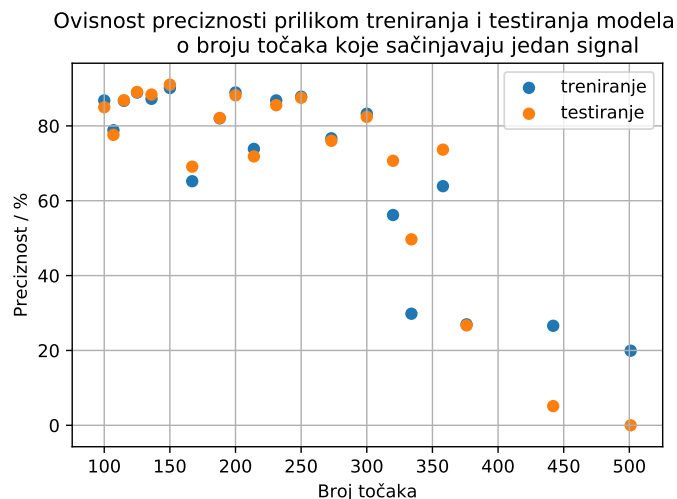
Kako bi se ograničio broj parametara modela potrebnih za prilagodbu i omogućila brza obrada podataka, smanjenje broja točaka je napravljeno na navedeni način u potpoglavlju 4.4.2. Međutim, prilikom treniranja modela zapaženo je da ovisno o broju točaka koje definiraju signal, model za isti broj epoha prilikom treniranja ima različit iznos funkcije gubitka i preciznosti, a posljedično i prilikom testiranja. Kako bi se ispitala moguća ovisnost iznosa funkcije gubitka, koja je u slučaju ovog diplomskog rada bila srednja apsolutna greška, i preciznosti, napravljen je niz treniranja modela (čija je arhitektura navedena u potpoglavlju 4.4.3) za raspon točaka od 100 do 501. Broj epoha je u svim slučajevima bio 400 kada su ulazni podaci bili oblici svjetlosnih pulseva, te je cilj modela bio predvidjeti odziv foto-kondenzatora (direktni problem) i 1000 kada su ulazni podaci bili odzivi foto-kondenzatora, a cilj modela je bio predvidjeti potreban oblik svjetlosnog pulsa za njihovo postizanje (inverzni problem). Veličina serije je u oba slučaja bila 512, te su svi ostali parametri modela prilikom njegovog treniranja za direktni problem bili isti kao što je navedeno u potpoglavlju 4.4.3, odnosno prilikom njegovog treniranja za inverzni problem su bili isti kao što je navedeno u potpoglavlju 4.4.4. Na slici 4.28 prikazana je ovisnost srednje apsolutne greške o broju točaka, a na slici 4.29 ovisnost preciznosti modela o broju točaka ulaznih podataka za direktni problem.

Srednja apsolutna greška za broj točaka od 100 do 300 iznosi oko 0,019-0,004,

međutim povećanjem točaka ona raste naizgled linearno , ali počinje stagnirati oko 0,09 za broj točaka veći od 400. Iznosi srednje apsolutne greške nakon treniranja i testiranja se uvelike podudaraju međusobno. Preciznost modela nakon treniranja i testiranja također ima ist trend ponašanja u ovisnosti o broju točaka ulaznih podataka, odnosno opada s njenim povećanjem, gdje je taj trend opadanja značajniji za broj točaka signala od 300 pa naviše. Za manji broj točaka vrijednost preciznosti je oko 70-90%.



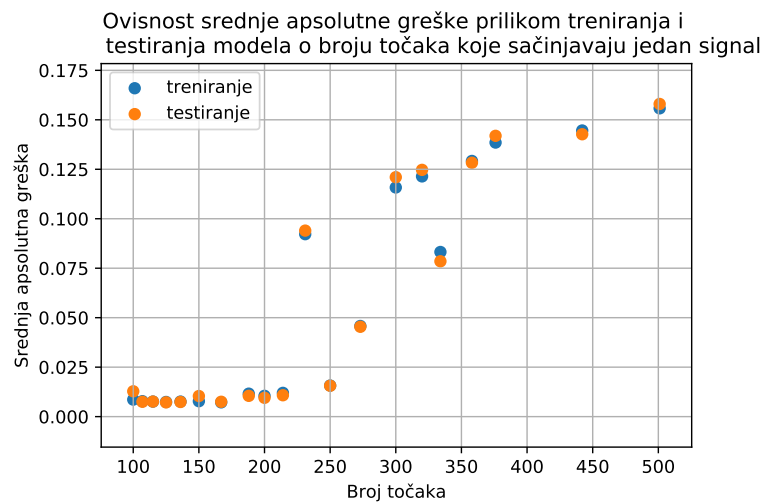
Slika 4.28: Ovisnost srednje apsolutne greške prilikom treniranja i testiranja modela o broju točaka koje sačinjavaju jedan signal kada su ulazni podaci oblici svjetlosnih pulseva



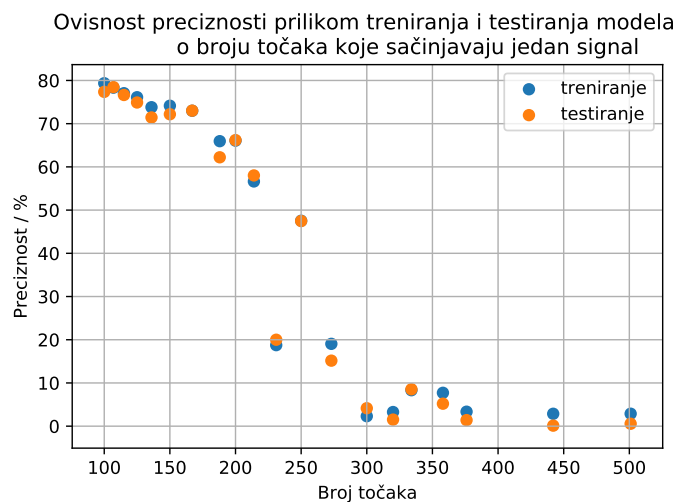
Slika 4.29: Ovisnost preciznosti prilikom treniranja i testiranja modela o broju točaka koje sačinjavaju jedan signal kada su ulazni podaci oblici svjetlosnih pulseva

Na slici 4.30 prikazana je ovisnost srednje apsolutne greške o broju točaka, a na slici 4.31 ovisnost preciznosti modela o broju točaka ulaznih podataka za inverzni

problem. Slično ponašanje kao i u slučaju direktnog problema može se zapaziti. Srednja apsolutna greška za broj točaka veći od 250 raste ne pokazujući znakove platoa do maksimalne vrijednosti od 0.1558, dok za manji broj točaka iznosi oko 0,0072-0,0086. Preciznost modela sukladno opada s većim brojem točaka ulaznog signala gdje je značajna promjena preciznosti oko broja točaka signala od 250, odnosno za broj točaka od 100 do 167 preciznost mjerenja je oko 70-78%, a za broj točaka veći od 300 ona iznosi oko 0-8%.



Slika 4.30: Ovisnost srednje apsolutne greške prilikom treniranja i testiranja modela o broju točaka koje sačinjavaju jedan signal ulazni podaci odzivi foto-kondenzatora



Slika 4.31: Ovisnost preciznosti prilikom treniranja i testiranja modela o broju točaka koje sačinjavaju jedan signal ulazni podaci odzivi foto-kondenzatora

## 5 Diskusija

### 5.1 Numerički pristup

Numerički pristup analize problema uz pomoć softwarea za simulaciju strujnih krugova poput LTSpicea zahtijeva precizan ekvivalentni strujni krug problema te prilagodbu svih vrijednosti parametara strujnog kruga. Unatoč jednostavnom strujnom krugu pretpostavljenom prilikom korištenja ove metode, postignuti su relativno dobri rezultati. Određene su vrijednosti svih komponenti strujnog kruga. Prilikom upotrebe modela, on najviše griješi u određivanje maksimuma i minimuma odziva foto-kondenzatora, dok je sam oblik odziva foto-kondenzatora relativno dobro određen. Navedeno može biti uzrokovano neadekvatno parametriziranim strujnim krugom ili neprecizno definiranim strujnim krugom, gdje bi se efekti poput mogućih rupa u  $p$ - $n$  sloju koje uzrokuju kontakt elektrolita direktno s donjom elektrodom vodljivog ITO-a trebali modelirati dodatnim komponentama u ekvivalentnom strujnom krugu. Također, osim manjkavosti točnosti predviđanja prilikom korištenja LTSpicea kao numeričkog pristupa za rješavanje direktnog problema odziva foto-kondenzatora uz znani oblik svjetlosnog pulsa, zbog nelinearnosti ekvivalentnog strujnog kruga koji se proučava, nije moguće na isti način pristupiti izverznom problemu gdje se željeni oblik odziva foto-kondenzatora zna, ali se zato ne zna s kojim bi se svjetlosnim impulsom mogao postići.

### 5.2 Duboko učenje

#### 5.2.1 Predviđanje odziva foto-kondenzatora iz oblika svjetlosnog pulsa

Kako bi se postigli bolji rezultati i predviđanja odziva foto-kondenzatora za dane oblike svjetlosnih pulseva, napravila se arhitektura neuralne mreže, čija točnost predviđanja iznosi preko 88%, dok je srednja apsolutna greška 0,0015, što za raspon normaliziranih podataka od  $-1$  govori o relativno točnom i preciznom predviđanju. Za razliku od numeričkog pristupa rješavanju istog problema model dubokog učenja uspijeva preciznije predvidjeti maksimum i minimum odziva foto-kondenzatora za dani oblik svjetlosnog pulsa. Iz ovisnosti vrijednosti srednje apsolutne greške modela o broju napravljenih epoha tijekom prilagodbe za predviđanje odziva foto-konzatora moguće je uočiti konvergetno ponašanje, što ukazuje da model svakom epohom sve pre-

ciznije (odnosno s manjom srednjom apsolutnom greškom) ponašanje odziva foto-kondenzatora za dani svjetlosni puls. Međutim, postoje nagli skokovi srednje apsolutne greške tijekom treniranja modela koji, iako u konačnici ne utječu na ukupnu kovergenciju treniranja i predviđanja modela, mogu ukazivati na određenu nestabilnost samog procesa treniranja. Iako su tijekom izrade ovog diplomskog rada rađene arhitekture modela koje su umjesto jednostavnih RNN ćelija koristile LSTM i GRU ćelije, isto nije ostvarilo točnija, preciznija ili brže konvergirajuća predviđanja modela. Unatoč tome, točnost neuralne mreže mogla bi se pokušati unaprijediti dodatnim podešavanjem hiperparametara optimizatora, broja epoha i veličine serije, kao i dodatnim promjenama arhitekture neuralne mreže. Iako se s Lagrangeovim polinomima htjelo uvesti što raznolikije oblike signala bez mogućeg subjektivnog utjecaja prilikom biranja signala, mnogi oblici signala nisu korišteni za proces treniranja modela, te je upitno koliko bi model precizno predviđao odziv foto-kondenzatora s takvim sličnim signalima. Također, u ovom diplomskom radu nije uzeta u obzir vremenska komponenta degradacije foto-kondenzatora, nego je kompenzirana kako ne bi utjecala na samo treniranje modela. U daljnjem radu, model bi se trebao modificirati na način da isto ne bude zanemarivano, te da predviđa ponašanje foto-kondenzatora nakon određenog broja stimulacija.

### **5.2.2 Predviđanje svjetlosnog pulsa iz odziva foto-kondenzatora**

Koristeći istu arhitekturu neuralne mreže kao i za predviđanje odziva foto-kondenzatora, pokušao se napraviti model koji će moći riješiti inverzni problem, odnosno određivati potrebni oblik svjetlosnog pulsa za dani odziv foto-kondenzatora. Važnost rješavanja inverznog problema jest u tome da nije trivijano analitički ili numerički postići isto, dok je iz pojednostavljenog načina razmatranja dubokog učenja jedino potrebno promijeniti koji signali predstavljaju ulazne, a koji izlazne podatke. Pritom je korištena ista arhitektura modela kao i za direktni problem. Točnost predviđanja modela na testnim podacima je iznosila preko 81%, dok je srednja apsolutna greška 0,0015, što za raspon normaliziranih podataka od  $-1$  daje poprilično zadovoljavajući rezultat. Graf ovisnosti vrijednosti srednje apsolutne greške modela o broju napravljenih epoha ukazuje na konvergenjski karakter učenja modela, odnosno da nakon svakog prolaska modela kroz podatke za treniranje, on postaje uspješniji u predviđanju potrebnog svjetlosnog pulsa za dani odziv foto-kondenzatora. Također, nagli skokovi srednje ap-



solutne greške su rjeđi, što ukazuje na stabilniji tijek učenja modela. Time se metoda dubokog učenja pokazala kao jedinom metodom korištenom u ovom diplomskom radu koja uspješno rješava inverzni problem. Bitan test ispravnosti predviđanja modela jest, nakon što se odredi najpovoljniji oblik odziva foto-kondenzatora za stimulaciju stanica, ispitivanje je li predviđeni oblik svjetlosnog pulsa zbilja daje željeni odziv foto-kondenzatora. Dodatna preciznost mjerenja mogla bi se probati postići daljnjim prilagodbama hiperparametara optimizatora Adam, broja epoha i veličine serije, kao i dodatnim promjenama arhitekture neuralne mreže. Također, degradacija foto-kondenzatora je kao i u direktnom problemu zanemarena, te bi u daljnjem radu bila jedna od stvari koja bi se promjenom modela, odnosno njegovim poboljšanjem, mogla uvesti.

### **5.2.3 Ispitivanje ovisnosti smanjenja broja točaka ulaznih podataka (signala) o točnosti predviđanja modela**

Značajnu ulogu u točnosti i preciznosti predviđanja modela za direktni i inverzni problem ima broj točaka koje sačinjavaju ulazni (a samim time i izlazni) signal. Naime, u slučaju direktnog problema srednja apsolutna greška iznosi oko 0,019-0,004 za broj točaka od 100 do 300, dok za veće vrijednosti raste naizgled linearno, ali počinje se stabilizirati oko 0,09 za broj točaka veći od 400. Preciznost u tom slučaju ima obrnuti trend gdje za broj točaka manji od 300 iznosi oko 70-90%, a za više točaka ona opada. Slično ponašanje srednje apsolutne greške prisutno je i za inverzni problem, osim što je broj točaka pri kojem se ponašanje modela počinje značajnije mijenjati 250, a ne 300. Srednja apsolutna greška za broj točaka veći od 250 raste ne pokazujući znakove stagnacije do maksimalne vrijednosti od 0.1558, dok za manji broj točaka iznosi oko 0.0072-0.0086, dok preciznost smanjenjem točaka raste, odnosno za broj točaka od 100 do 167 iznosi oko 70-78%, a za broj točaka veći od 300 je oko 0-8%. Ponašanje je za direktni i inverzni problem u slučaju treniranja i testiranja modela konzistentano. Točan razlog zašto je tome tako nije utvrđen. Pretpostavka je da je model prejednostavan da podnese istodobnu prilagodbu svih parametara arhitekture modela kada je broj ulaznih podataka prevelik, nakon čega sam model više nije primjenjiv. U daljnjem radu, ovaj podatak bi se trebao detaljnije proučiti i razmotriti te naći način kako poboljšati ili promijeniti model dubokog učenja kako bi točnost i preciznost samog modela mogla ostvariti i pri većem broju ulaznih signala.

## 6 Zaključak

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti na koji način se odziv foto-kondenzatora predviđenog za bežičnu stimulaciju živčanih stanica mijenja ovisno o obliku svjetlosnog impulsa, te pokušati odgovoriti na pitanje inverznog karaktera. U svrhu toga početno su raspisane analitičke jednadžbe pretpostavljenog ekvivalentnog strujnog kruga, međutim zbog nelinearnosti dobivenog sustava diferencijanih jednadžbi prvog reda, odlučilo se prijeći da druge jednostavnije pristupe problemu. Tako je numerički pristup uključivao software za simulacije strujnih krugova LTSpice i Python kod koje je koristeći knjižnicu za prilagodbu funkcija bio sljedeća isprobana metoda. Iako su uspješno određene vrijednosti parametara ekvivalentnog strujnog kruga te su dobivene predikcije odziva foto-kondenzatora za dani oblik strujnog pulsa, njegovo slaganje s eksperimentalno izmjerenim odzivima foto-kondenzatora je bilo upitne kvalitete, osobito ako su se uspoređivali iznosi maksimuma i minimuma traženih odziva. Također, ova metoda nije bila prihvatljiva za rješavanje inverznog problema pronalaska oblika svjetlosnog pulsa za željeni odziv foto-kondenzatora. Kako bi se pronašao bolji model za predviđanje odziva foto-kondenzatora i omogućilo rješavanje inverznog problema, odlučilo se raditi duboko učenje koristeći Python i knjižnice Tensorflow i Keras. Napravljen je jednostavan model neuronske mreže čija se arhitektura pokazala prikladnom za određivanje odziva foto-kondenzatora i oblika svjetlosnog pulsa, sa točnošću od 88% i srednjom apsolutnom greškom od 0,0016, odnosno 81% i 0,0026. Utvrđeno je da model također ovisi o broju točaka ulaznih signala, gdje je prijelomna točka broja točaka za direktni problem 300, odnosno za inverzni problem 250. Naime, u slučaju kada se modelu dubokou učenja korištenom u ovom diplomskom radu daju ulazni podaci gdje svaki podatak čini više od 300 točaka, on postaje izrazito neadekvatan, s oko 0,12 većom srednjom apsolutnom greškom i oko 70% manjom preciznošću. Slično ponašanje prisutno je i prilikom korištenja istog modela za inverzni problem, gdje ako ulazni podaci imaju broj točaka veći od 250 srednja apsolutna greška raste za oko 0,15, a preciznost modela pada za oko 80%. Točno objašnjenje zašto rezultat modela ovisi o broju ulaznih točaka koji mu je dat nije utvrđen, dok je pretpostavka da je arhitektura modela prejednostavna kako bi odredila sve parametre modela za veći broj točaka ulaznih podataka, čiji se broj u tom slučaju također povećava. Svakako bi se detaljnije analize arhitekture modela tre-

bale provesti kako si se razlog navedenog mogao utvrditi. Tijekom diplomskog rada pristupilo se različitim eksperimentalnim pristupima. Za izradu foto-kondenzatora i baždarenje alatnog faktora evaporatora, optička metoda pod imenom elipsometrija je korištena, te su određena optička svojstva, odnosno imaginarni dio dielektrične funkcije tankih slojeva dva organska poluvodiča koji čine  $p-n$  sloj foto-kondenzatora, H Pc i PTCDI. Na temelju toga, debljina tih istih slojeva je određivana. Također, kemijska modifikacija površine ITO-a je napravljena, koristeći RCA S1 postupak koji istodobno čisti supstrat i generira hidroksilne skupine na njihovoj površini i silanizaciju gdje se molekulama OTS-a postignula hidrofobnost površine ITO-a čime je prijanjanje H Pc-a nakon njegove depozicije na ITO poboljšano. Nadalje, metode dubokog učenja su istraživane i uspješno upoznavanje sa softwareom LTSpice je postignuto. Sljedeći koraci mogu biti daljnje poboljšavanje modela i njegovo ispitivanje točnosti prilikom daljnjih mjerenja foto-kondenzatora, ispitivanje predviđanja modela za željeni oblik svjetlosnog pulsa koji nije linearna kombinacija Lagrange polinoma, te eventualno testiranje modela prilikom korištenja foto-kondenzatora u biološkim sustavima.

## Bibliography

- [1] Wang L, Mathieson K, Kamins TI, et al. Photovoltaic retinal prosthesis: implant fabrication and performance. *J Neural Eng.* 2012;9(4):046014. doi:10.1088/1741-2560/9/4/046014
- [2] Antler, Morton. "The application of palladium in electronic connectors." *Platinum metals review* 26.3 (1982): 106-117.
- [3] Hartmann, Florian, et al. "Scalable Microfabrication of Folded Parylene-Based Conductors for Stretchable Electronics." *Advanced Electronic Materials* 7.4 (2021): 2001236.
- [4] Williams, David F. "Titanium for medical applications." *Titanium in medicine.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2001. 13-24.
- [5] Kim, Dae-Hyeong, et al. "Silicon electronics on silk as a path to bioresorbable, implantable devices." *Applied physics letters* 95.13 (2009): 133701.
- [6] Bazaka, Kateryna, and Mohan V. Jacob. "Implantable devices: issues and challenges." *Electronics* 2.1 (2013): 1-34.
- [7] Watari, Fumio, et al. "Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application." *Composites Science and Technology* 64.6 (2004): 893-908.
- [8] Debelle, Adrien, et al. "Soft encapsulation of flexible electrical stimulation implant: Challenges and innovations." *European journal of translational myology* 26.4 (2016).
- [9] D. Rand et al., "Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 25, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/adma.201707292.
- [10] Jakešová, Marie, et al. "Optoelectronic control of single cells using organic photocapacitors." *Science advances* 5.4 (2019): eaav5265.
- [11] Silvera-Ejneby, Malin, et al. "A chronic photocapacitor implant for noninvasive neurostimulation with deep red light." *bioRxiv* (2020).

- [12] Oakes, Peter C., et al. "A history of the autonomic nervous system: part I: from Galen to Bichat." *Child's Nervous System* 32.12 (2016): 2303-2308.
- [13] Ochs, Sidney. *A history of nerve functions: from animal spirits to molecular mechanisms*. Cambridge University Press, 2004.
- [14] Piccolino, Marco. "Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani." *Brain research bulletin* 46.5 (1998): 381-407
- [15] Mai, Jürgen K., and George Paxinos, eds. *The human nervous system*. Academic press, 2011.
- [16] Nerve Tissue, National Cancer Institute <https://training.seer.cancer.gov/anatomy/nervous/tissue.html>, 24.8.2021.
- [17] Guy-Evans, O. (21.2.2021). Synapse definition and function. *Simply Psychology*. [urlhttps://www.simplypsychology.org/synapse.html](https://www.simplypsychology.org/synapse.html), 24.8.2021.
- [18] Chambers, D., Huang, C., Matthews, G. (2019). The Cell Membrane. In *Basic Physiology for Anaesthetists* (pp. 13-17). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781108565011.007
- [19] Purves D, Augustine GJ, Fitzpatrick D, et al., editors. *Neuroscience*. 2nd edition. Sunderland (MA): Sinauer Associates; 2001. The Forces that Create Membrane Potentials. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK11102/>, 24.8.2021.
- [20] Matthews, Gary. (2013). Derivation of the Goldman Equation. [10.1002/9781118687864.app2](https://doi.org/10.1002/9781118687864.app2).
- [21] OpenStax, *Anatomy and Physiology*. OpenStax CNX. (29.5.2019) <http://cnx.org/contents/14fb4ad7-39a1-4eee-ab6e-3ef2482e3e22@15.5.>, 24.8.2021.
- [22] Pivovarov, A.S., Calahorra, F., Walker, R.J. Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-pump and neurotransmitter membrane receptors. *Invert Neurosci* 19, 1 (2019). [urlhttps://doi.org/10.1007/s10158-018-0221-7](https://doi.org/10.1007/s10158-018-0221-7) 24.8.2021.
- [23] NM, Ratan. Importance of Ion Channels in the Body. *News-Medical*. (25.10.2018) <https://www.news-medical.net/health/Importance-of-Ion-Channels-in-the-Body.aspx>, 24.8.2021.

- [24] Keynes RD, Aidley DJ (1991). Nerve and Muscle (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- [25] Shaw, Jane M., and Paul F. Seidler. "Organic electronics: introduction." IBM Journal of Research and Development 45.1 (2001): 3-9.
- [26] Kelley, Tommie W., et al. "Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes." Chemistry of Materials 16.23 (2004): 4413-4422.
- [27] Brédas, Jean-Luc, Jerome Cornil, and Alan J. Heeger. "The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers." Advanced Materials 8.5 (1996): 447-452.
- [28] Coropceanu, Veaceslav, et al. "Charge transport in organic semiconductors." Chemical reviews 107.4 (2007): 926-952.
- [29] Salaneck, William R., et al., eds. Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Application. CRC press, 2001.
- [30] Kippelen, Bernard, and Jean-Luc Brédas. "Organic photovoltaics." Energy and Environmental Science 2.3 (2009): 251-261.
- [31] Tang, Ching W. "Two-layer organic photovoltaic cell." Applied physics letters 48.2 (1986): 183-185.
- [32] Sze, Simon M., Yiming Li, and Kwok K. Ng. Physics of semiconductor devices. John wiley and sons, 2021.
- [33] Campbell, I. H., et al. "Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures." Physical review letters 76.11 (1996): 1900.
- [34] Salem, Lionel. "Molecular orbital theory of conjugated systems." (1966).
- [35] Feron, Krishna, et al. "Organic solar cells: understanding the role of Förster resonance energy transfer." International journal of molecular sciences 13.12 (2012): 17019-17047.

- [36] Wiesenhofer, Herbert, et al. "Limitations of the Förster Description of Singlet Exciton Migration: The Illustrative Example of Energy Transfer to Ketonic Defects in Ladder-type Poly (para-phenylenes)." *Advanced functional materials* 15.1 (2005): 155-160.
- [37] Arkhipov, V. I., Paul Heremans, and H. Bässler. "Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?." *Applied Physics Letters* 82.25 (2003): 4605-4607.
- [38] Morteani, Arne C., et al. "Exciton regeneration at polymeric semiconductor heterojunctions." *Physical review letters* 92.24 (2004): 247402.
- [39] John, O. M. B., K. N. R. Amulya, and M. Gamboa-Aldeco. "Modern Electrochemistry, 2A. Fundamentals of Electrode." (2000).
- [40] Kohonen, Mika M., Marilyn E. Karaman, and Richard M. Pashley. "Debye length in multivalent electrolyte solutions." *Langmuir* 16.13 (2000): 5749-5753.
- [41] McLean, A. J. "Light in biology and medicine, vol. I: edited by Ron H. Douglas, Johan Moan and Francesco Dall'Acqua; published by Plenum, New York, 1988
- [42] McKeown, Neil B. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function.* No. 6. Cambridge University Press, 1998.
- [43] Bayliss, S. M., et al. "Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition." *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.15 (1999): 3673-3676.
- [44] Nešpůrek, S., H. Podlesak, and C. Hamann. "Structure and photoelectrical behaviour of vacuum-evaporated metal-free phthalocyanine films." *Thin Solid Films* 249.2 (1994): 230-235.
- [45] Horowitz, Gilles, et al. "Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative." *Advanced Materials* 8.3 (1996): 242-245.
- [46] Alibert-Fouet, Sonia, et al. "Electroluminescent diodes from complementary discotic benzoperylenes." *ChemPhysChem* 4.9 (2003): 983-985.
- [47] Emanuelsson, Christian. *Electronic Structure and Film Morphology Studies of PTCDI on Metal/Semiconductor Surfaces.* Diss. Karlstads universitet, 2018.

- [48] Mahan, John E. Physical vapor deposition of thin films. 2000.
- [49] Mattox, Donald M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew, 2010.
- [50] O'sullivan, C. K., and G. G. Guilbault. "Commercial quartz crystal microbalances—theory and applications." Biosensors and bioelectronics 14.8-9 (1999): 663-670.
- [51] Tompkins, Harland, and Eugene A. Irene. Handbook of ellipsometry. William Andrew, 2005.
- [52] Fujiwara, Hiroyuki. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. John Wiley and Sons, 2007.
- [53] Tompkins, Harland G. A user's guide to ellipsometry. Courier Corporation, 2006.
- [54] J.A. Woollam Co., Inc. Guide to Using WVASE: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis. J.A. Woollam Co., Inc., 2021.
- [55] Collins, R. W. "Automatic rotating element ellipsometers: Calibration, operation, and real-time applications." Review of Scientific Instruments 61.8 (1990): 2029-2062.
- [56] Johs, Blaine. "Regression calibration method for rotating element ellipsometers." Thin Solid Films 234.1-2 (1993): 395-398.
- [57] Jellison Jr, G. E. "Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities." Thin solid films 313 (1998): 33-39.
- [58] Den Engelsen, D. "Ellipsometry of anisotropic films." JOSA 61.11 (1971): 1460-1466.
- [59] Gray, J.L., The Physics of the Solar Cell, in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, A. Luque, Hegedus, S., Editor. 2011, John Wiley and Sons.
- [60] Mikkelsen, Jan Hvolgaard. "Ltpspice—an introduction." Technical report, Institute of Electronic Systems, Aalborg University, Aalborg (2005).



- [61] Nagel, Laurence William. "SPICE-simulation program with integrated circuit emphasis." Memo No.. ERL-M382, Electronics Research Laboratory, Univ. of California, Berkeley (1973).
- [62] Top Deep Learning Interview Questions You Must Know in 2021. Eureka! (24.6.2021) <https://www.edureka.co/blog/interview-questions/deep-learning-interview-questions/>, 26.8.2021.
- [63] Neural Networks, Types, and Functional Programming. colah's blog (3.9.2015) <https://colah.github.io/posts/2015-09-NN-Types-FP/>, 26.8.2021.
- [64] Yalçın, Orhan Gazi. "Applied Neural Networks with TensorFlow 2."
- [65] Sabek, Jad and Torrijos Morán, Luis and Griol, Amadeu and Díaz Betancor, Zeneida and Bañuls, María and Maquieira, Angel and García-Rupérez, Jaime. (2018). Real Time Monitoring of a UV Light-Assisted Biofunctionalization Protocol Using a Nanophotonic Biosensor. *Sensors*. 9. 6. 10.3390/bios9010006.
- [66] El-Nahass, M. M., M. M. Sallam, and H. A. M. Ali. "Optical properties of thermally evaporated metal-free phthalocyanine (H<sub>2</sub>Pc) thin films." *International Journal of Modern Physics B* 19.27 (2005): 4057-4071.
- [67] Laurs, H., and G. Heiland. "Electrical and optical properties of phthalocyanine films." *Thin Solid Films* 149.2 (1987): 129-142.