

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Generazione di fotocorrente all'interfaccia
semiconduttore organico-elettrolita per
future applicazioni optobioelettroniche

Relatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:
Tommaso Paltrinieri

Correlatore:
Dott. Tobias Cramer

Anno Accademico 2017/2018

Abstract

Negli ultimi anni si è fortemente approfondita la ricerca per la realizzazione di protesi retiniche per ripristinare artificialmente la vista in pazienti ipo-vedenti o che soffrono di cecità causata da disfunzioni degenerative della retina. In tali dispositivi il componente principale risulta essere lo strato optobioelettronico che, quando è soggetto a illuminazione, produce impulsi di corrente ionica sufficienti ad attivare i neuroni limitrofi e produrre un segnale nella corteccia visiva. Risulta dunque necessario investigare in modo approfondito i processi optobioelettronici all'interfaccia semiconduttore-liquido per riuscire a sviluppare dispositivi che combinino flessibilità, proprietà di biocompatibilità e non subiscano deterioramento a contatto con una soluzione elettrolitica. In questo lavoro sono stati analizzati pigmenti semiconduttori organici sviluppati alla Linkoping University. Lo scopo della presente tesi sperimentale è quello di esaminare e comprendere i meccanismi fisici che governano le dinamiche dei transienti di fotocorrente ottenuti illuminando tali campioni attraverso lo studio dei parametri che li caratterizzano. Un ulteriore obiettivo è quello di ricavare un modello che rappresenti fisicamente il sistema. In questo modo, estrapolando i parametri direttamente dai transienti sperimentali, si è in grado di verificare la validità del modello e di simulare transienti mediante l'utilizzo di un *software*.

Indice

1	<i>Introduzione</i>	5
2	<i>La visione</i>	7
2.1	Processo visivo umano	7
2.2	Malattie del sistema visivo	9
2.3	Protesi retiniche.....	9
3	<i>I semiconduttori organici</i>	13
2.1	Introduzione ai semiconduttori organici	13
2.2	Teoria delle giunzioni in semiconduttori organici	15
2.3	Eterogiunzioni organiche per neurostimolazioni	19
2.4	Sintesi dello stato dell'arte	22
4	<i>Apparato sperimentale e metodi</i>	27
3.1	Campioni esaminati	27
3.2	Cella fotoelettrochimica (PEC cell)	29
3.3	Potenziostato.....	31
3.4	Sorgente LED (Light Emitting Diode) e caratterizzazione	32
3.5	Ciclovoltammetria	35
3.6	Misure di fotocorrente	36
3.7	Spettroscopia di impedenza	37
3.8	Metodo VOC (Open Circuit Voltage)	40

3.9	Metodi Runge-Kutta	40
5	<i>Analisi dati e risultati</i>	43
4.1	Transienti sperimentali di fotocorrente	44
4.2	Misure sperimentali di VOC.....	48
4.3	Modelli interpretativi.....	50
4.4	Misure in spettroscopia di impedenza	54
4.5	Parametri per circuito equivalente.....	56
4.6	Analisi dei transienti con il modello sviluppato.....	59
6	<i>Conclusioni.....</i>	63
7	<i>Bibliografia</i>	67

Capitolo 1

Introduzione

All'interno del processo visivo, è nella retina che si ha la trasduzione del segnale luminoso in impulso elettrico per stimolare le cellule nervose. Ciò avviene in specifiche cellule chiamate fotorecettori. Tali cellule non sono rigenerabili e se vengono danneggiate a causa di patologie degenerative, si hanno un danno permanente e una progressiva perdita della vista fino anche alla completa cecità. La comunità scientifica, nell'ultimo decennio, si è perciò interessata sempre più alla realizzazione di dispositivi in grado di generare una percezione visiva artificiale nell'uomo stimolando elettricamente le cellule nervose ancora funzionanti sostituendo e bypassando le danneggiate. L'attuale stato dell'arte in questo settore prevede l'uso di fotodiodi al silicio per la conversione di stimolo luminoso in impulso elettrico per la stimolazione neuronale. Dispositivi di questo tipo per impianti retinici sono già stati ampiamente studiati e si trovano attualmente anche in commercio. Tuttavia essi presentano importanti limitazioni come rigidità nell'interfacciarsi con i morbidi e sensibili tessuti biologici, spessore elevato necessario a causa della bassa efficienza di assorbimento ed emissione della luce e incapsulamento e passivazione indispensabili poiché non in grado di funzionare in modo ottimale e senza deteriorarsi in ambienti non asciutti e in particolare in contatto con una soluzione salina. Per questi motivi gli studi più recenti si sono focalizzati sulla ricerca di materiali più performanti a questo scopo. In particolare i semiconduttori organici sembrano garantire le migliori prestazioni: sono in grado di fotostimolare retine espianate, neuroni e sono in grado di ripristinare la sensibilità agli stimoli luminosi in retine danneggiate in vivo. A tali performance uniscono eccellenti proprietà quali biocompatibilità, flessibilità, relativa facilità di fabbricazione, stabilità e abilità di operare a contatto diretto con una soluzione fisiologica evitando ossidazioni, corrosioni e fenomeni faradaici. Nell'analisi di tali materiali è necessario prestare una particolare attenzione ai fenomeni fotovoltaici di generazione della corrente

soprattutto per quanto riguarda i processi optoelettronici all'interfaccia tra il semiconduttore organico e la soluzione elettrolitica. La presente tesi si colloca all'interno di questo settore e, a partire dalla fotocorrente generata da un'eterogiunzione organica di pigmenti semiconduttori, si propone di arrivare a una più profonda comprensione dei parametri e delle dinamiche che governano tali meccanismi. Un ulteriore aspetto che tratta questo lavoro è la realizzazione di un modello che descriva il sistema semiconduttore organico-elettrolita in condizioni di illuminazione. In questo modo si può arrivare ad una più completa comprensione qualitativa, analitica e quantitativa dei fenomeni fisici e dunque alla realizzazione ed ottimizzazione di protesi retiniche più efficienti ottenendo responsività e fotovoltaggi più elevati anche con pixel di dimensioni inferiori e intensità luminose minori.

Nel capitolo 1 si tratta la fisiologia dell'occhio e la retina in particolare, mentre nel capitolo 2 si presenta la teoria fisica che descrive i campioni in analisi e lo stato dell'arte riguardo le protesi retiniche. Il capitolo 3 riporta l'intero apparato strumentale utilizzato in questo lavoro di tesi e i metodi che sono stati impiegati per l'acquisizione e l'analisi delle misure sperimentali. Infine nel capitolo 4 sono esplicitati i risultati sperimentali ottenuti e la loro analisi insieme al modello interpretativo che è stato realizzato e analizzato confrontando le fotocorrenti sperimentali e quelle simulate.

Capitolo 2

La visione

2.1 Processo visivo umano

Il sistema visivo umano è piuttosto complesso: coinvolge più elementi (figura 1.1) e si articola in diverse fasi. Inizialmente, nell'occhio, cornea e lente proiettano un'immagine invertita sulla retina (figura 1.2), la quale a sua volta converte i fotoni incidenti in potenziali d'azione per le cellule neurali.

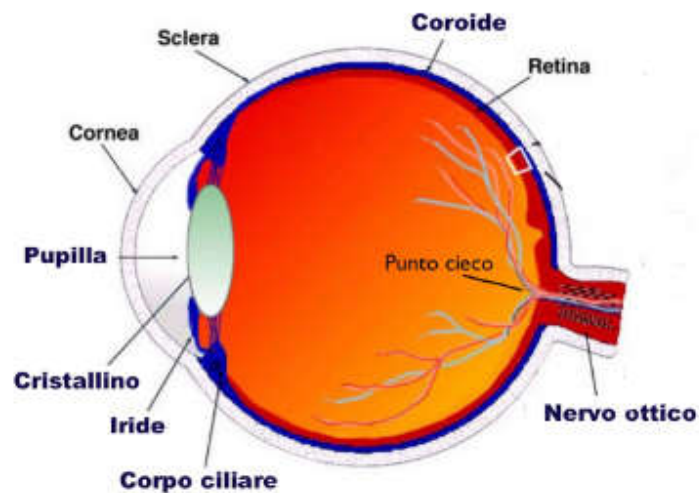


Figura 1.1: Rappresentazione dell'occhio umano.

A livello istologico, la retina è composta da diversi strati di cellule raggruppabili in tre principali (figura 1.3): fotorecettori (circa 120 milioni nella retina umana), cellule nucleari interne (amacrine, bipolari e orizzontali) e cellule gangliari (o multipolari).

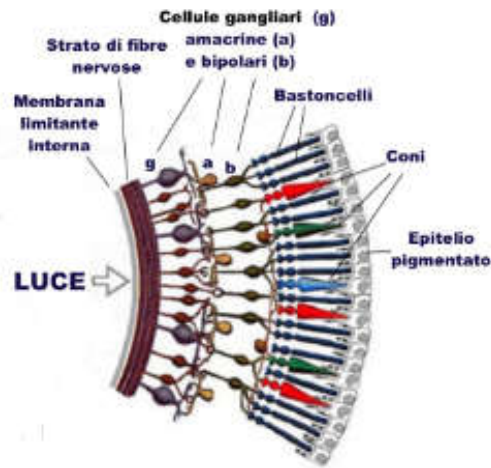


Figura 1.2: Focus sulle parti che compongono la retina umana.

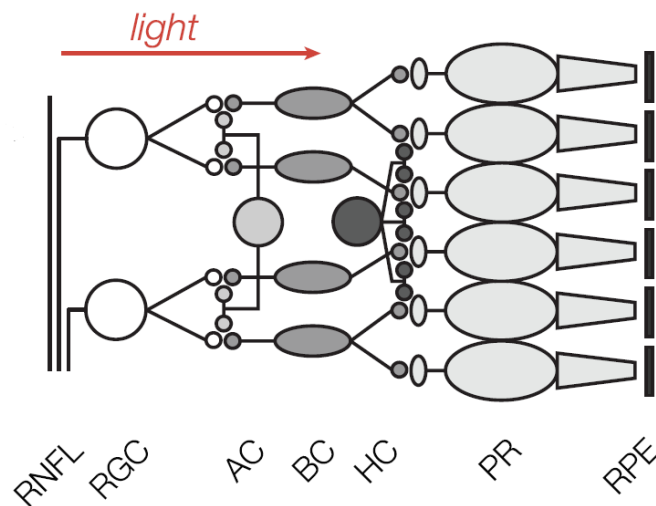


Figura 1.3: Diagramma della struttura degli strati della retina. La luce arriva ai fotorecettori (PR) che sono in contatto con l'epitelio pigmentato (RPE) e il segnale trasmesso si propaga attraverso le cellule orizzontali (HC), bipolari (BC) e amacrine (AC), che compongono lo strato nucleare interno. Infine il segnale è processato nelle cellule gangliari (RGC) e trasmesso al nervo ottico (RNFL) [1].

I fotorecettori si distinguono in coni e bastoncelli e sono neuroni che, mediante una proteina chiamata opsina, trasducono i fotoni incidenti in cambiamenti del potenziale di membrana. Essi sono posti in contatto con l'epitelio pigmentato che ha la funzione di mantenere in salute e rinnovare le strutture recettoriali. Il malfunzionamento dell'epitelio pigmentato porterebbe progressivamente i fotorecettori ad atrofizzarsi e morire. Il segnale trasdotto viene in seguito propagato per via sinaptica attraverso lo strato nucleare interno, in cui viene processato e passato alle cellule gangliari. Gli assoni di queste cellule convergono nel disco ottico e si aggregano formando il nervo ottico (circa 1 milione di assoni). Infine dal nervo ottico vengono generati i potenziali d'azione verso le cellule neurali cerebrali. La retina risulta dunque la componente fondamentale per i processi visivi poiché è la zona in cui risiedono le cellule recettoriali.

2.2 Malattie del sistema visivo

Ad oggi le malattie retiniche degenerative risultano essere una delle principali cause di cecità incurabile [4]. Questo genere di disturbo è causato dalla perdita progressiva di fotorecettori, i quali si atrofizzano o muoiono portando alla perdita inizialmente parziale e in seguito totale della vista [5]. L'insieme di questi fattori può causare svariate malattie che possono colpire regioni di fotorecettori centrali e/o esterne e che si possono manifestare a differenti età del paziente, con differenti origini e velocità di degenerazione. Quando più della metà dei fotorecettori muore o risulta fortemente compromessa si ha un significativo rimodellamento della retina: le cellule nucleari interne migrano verso le estremità della retina creando nuove sinapsi e lasciando internamente una regione svuotata. L'attività neurale viene così influenzata in modo significativo e in presenza di una protesi artificiale sarà necessario considerare che è stata influenzata e modificata l'abilità di processare e codificare le informazioni derivanti dai processi visivi.

2.3 Protesi retiniche

Negli ultimi anni le protesi retiniche sono diventate un interessante e promettente campo di ricerca da esplorare per la fisica dei materiali e la biofisica. Un grosso stimolo verso il potenziamento della ricerca sull'argomento è arrivato anche

grazie all'ampio successo riscontrato nel settore dei neuroimpianti applicati al campo acustico per il ripristino della coclea. Questi dispositivi vengono impiantati in pazienti con perdita dell'udito da grave a profonda e trasformano i suoni in segnali elettrici inviandoli direttamente al nervo acustico. È stata perciò in considerazione la possibilità di applicare il medesimo principio per ripristinare la percezione visiva in persone ipovedenti, anche a livello piuttosto acuto o totale. Le protesi retiniche sono dunque progettate per reintrodurre l'informazione visiva all'interno del sistema neurale attraverso la stimolazione elettrica dei neuroni sopravvissuti della retina. Infatti le malattie degenerative compromettono rapidamente i fotorecettori, mentre gli strati nucleari interni e le cellule gangliari sopravvivono generalmente in grandi percentuali per tempi molto più lunghi. La protesi deve quindi consistere in un piccolo sistema fotovoltaico che converta direttamente la radiazione luminosa incidente in corrente elettrica. Appare inoltre chiaro che la componente cruciale di un impianto di questo tipo è lo strato optoelettronico che, quando viene eccitato tramite illuminazione, deve essere in grado di produrre una corrente sufficiente ad attivare i neuroni più prossimi, così da generare un segnale nella corteccia visiva. In questo modo il materiale optoelettronico può arrivare a sostituire la retina, e in particolare i fotorecettori compromessi, all'interno del processo di percezione visiva. Per applicazioni di questo tipo è richiesta una stimolazione elettrica extracellulare, che rispetto a quella intracellulare risulta più complessa e ad uno stato dell'arte meno avanzato, soprattutto a livello di modelli teorici sui meccanismi di attivazione di reti neurali. Esistono però molteplici evidenze sperimentali riguardo la sua efficacia, come ad esempio l'ampio uso in campo biomedico per alleviare i sintomi associati alla malattia di Parkinson. In generale la stimolazione extracellulare consiste nel polarizzare le cellule attraverso un gradiente di potenziale creato da correnti elettriche all'interno di un mezzo extracellulare. Il citoplasma della cellula, altamente conduttivo e circondato da una membrana molto meno conduttiva, diventa rapidamente equipotenziale. Tale processo fa sì che si produca una diminuzione del potenziale di trans-membrana e quindi la cellula in alcune regioni depolarizzi mentre in altre risulti iperpolarizzata. La distribuzione spaziale di queste aree dipende fortemente da geometria e orientazione del sistema cellula-elettrodo. L'attività neurale dovuta a tali cambiamenti nel potenziale di trans-membrana ha effetti che dipendono dalla distribuzione dei canali ionici attraverso la membrana cellulare stessa e dalla loro cinetica. L'eccitabilità di una cellula dipende infatti principalmente dallo stato di attivazione dei canali voltaggio-dipendenti di sodio e potassio. Questi sono specifiche proteine che hanno la funzione di permettere agli ioni positivi di entrare nella cellula. Lo stato aperto, o stato attivato, dei canali è favorito dalla depolarizzazione della membrana cellulare da un valore a riposo che corrisponde a circa -70 mV fino al valore di soglia di -55 mV. L'apertura dei canali sodio-potassio e il conseguente ingresso di ioni positivi nella cellula permette una ulteriore depolarizzazione verso potenziali di membrana con valori fino a $+35$ mV per cui si innesca il ciclo di Hodgkin e la propagazione del segnale tramite potenziali

d'azione. È dunque evidente l'importanza della scelta di polarità, ampiezza e durata dell'impulso per ottenere gli effetti desiderati.

Capitolo 2

I semiconduttori organici

2.1 Introduzione ai semiconduttori organici

Nei materiali organici le proprietà di semiconduttori si basano sulla natura dei legami chimici del carbonio. In un atomo di carbonio quattro dei sei elettroni presenti possono formare orbitali ibridi spazialmente distribuiti intorno al nucleo (figura 2.1). Ognuno degli orbitali contiene un elettrone in grado di formare un legame covalente con un atomo che mette in compartecipazione un proprio elettrone. Vengono in questo modo a formarsi gli orbitali molecolari, che determinano le proprietà fisico-chimiche e la struttura della molecola organica creatasi.

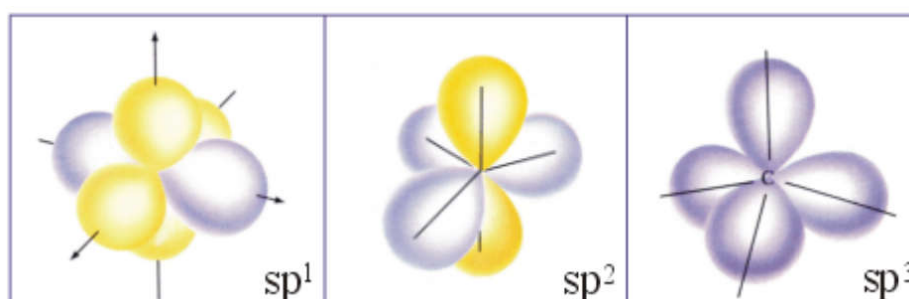


Figura 2.1: Rappresentazione grafica dell'ibridazione sp^1 , sp^2 e sp^3 degli orbitali più esterni dell'atomo di carbonio. Gli orbitali ibridi sono indicati con il colore viola.

Nelle catene di atomi di carbonio, gli orbitali atomici p non ibridati formano gli orbitali molecolari di legame π e di antilegame π^* , mentre gli orbitali atomici s e p ibridati formano gli orbitali molecolari di legame σ e di antilegame σ^* (figura 2.2). Gli elettroni che si trovano in π sono delocalizzati e perciò non possono più essere esplicitamente assegnati a un determinato atomo o legame e sono liberi di muoversi sulla catena organica. Inoltre, a causa della diversa densità di elettroni, gli orbitali molecolari di legame presentano una energia inferiore rispetto a quelli di antilegame.

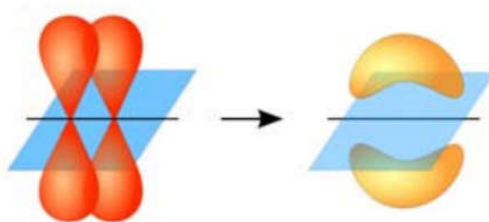


Figura 2.2: *Rappresentazione grafica di un legame coniugato: i legami σ sono indicati dal piano blu; in rosso i legami π originati dagli orbitali p; in giallo è rappresentata la zona a bassa densità elettronica.*

Se gli orbitali molecolari sono riempiti con gli elettroni di valenza, il *band-gap* è definito dalla differenza energetica tra l'ultimo orbitale occupato dagli elettroni (HOMO, ovvero Highest Occupied Molecular Orbital) e il primo livello vuoto (LUMO, ovvero Lowest Unoccupied Molecular Orbital):

$$E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$$

È dunque possibile determinare la radiazione in grado di fornire al sistema molecolare energia tale per cui un elettrone sia promosso dallo stato HOMO allo stato LUMO. Il tempo di vita medio dello stato eccitato è molto breve ed è compreso tra i fs e i ms. Inoltre nei semiconduttori organici la permittività relativa è inferiore rispetto ai semiconduttori inorganici e ciò si traduce in una maggiore attrazione coulombiana tra l'elettrone e la lacuna che ha lasciato. Questo comporta un rapidissimo rilassamento di questa situazione energetica instabile verso uno stato più stabile, chiamato eccitone, che è in grado di muoversi all'interno del sistema molecolare. In particolare queste proprietà possono essere sfruttate nel settore fotovoltaico fornendo a un materiale semiconduttore organico un'energia luminosa in grado di generare una transizione elettronica da uno stato HOMO a uno LUMO. Gli eccitoni creati per assorbimento della radiazione luminosa hanno un'energia di legame nei semiconduttori organici di poche centinaia di mV e possono essere dissociati nei portatori di carica elettrone e lacuna.

Questi ultimi possono essere estratti per diffusione attraverso il materiale verso due elettrodi posti alle estremità generando corrente.

2.2 Teoria delle giunzioni in semiconduttori organici

In condizioni di equilibrio nei semiconduttori le concentrazioni di lacune libere nella banda di valenza e di elettroni liberi nella banda di conduzione seguono rispettivamente le leggi:

$$p = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}}$$

$$n = N_C e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}}$$

Dove N indica il numero di cariche e i pedici F , V e C indicano rispettivamente il livello di Fermi e le bande di valenza e conduzione. In generale si ha una conducibilità data da

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

Perciò se i valori delle mobilità μ_e e μ_h di elettroni e lacune sono troppo bassi possono essere compensati aumentando le concentrazioni n o p drogando il semiconduttore. Si può assumere che tutti gli atomi donatori (o accettori) siano ionizzati se il livello energetico dell'atomo drogante è a meno di circa $2kT$ da E_C (o E_V) e che quindi il drogaggio sia pienamente efficace.

Le cariche generate all'interno di una giunzione tra semiconduttori si separano per la presenza di un campo elettrico intrinseco, detto di *built-in*, a cui si somma un eventuale campo generato dall'applicazione di una differenza di potenziale esterna. Il campo di *built-in* ha origine per il movimento di cariche mobili per diffusione attraverso l'interfaccia tra un semiconduttore e il materiale con cui viene posto in contatto, solitamente un metallo o un altro semiconduttore. Questo trasferimento è dovuto al diverso livello di energia di Fermi tra i due materiali in regime di non contatto. Infatti la diffusione avviene in modo che, quando sono posti a contatto, il livello di Fermi dei due materiali raggiunga lo stesso valore. Il suddetto campo elettrico è generato perciò dalle cariche scoperte fisse rimaste in prossimità dell'interfaccia, ovvero gli atomi in banda di conduzione che hanno ceduto elettroni e viceversa per le lacune. Per comprenderne il funzionamento a livello analitico è necessario studiare l'andamento del potenziale in questa regione, detta di svuotamento o di carica spaziale. L'equazione di Poisson mette in relazione potenziale e la distribuzione di carica:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r}$$

E quindi

$$2\xi \frac{d\xi}{dx} = -2\xi \frac{\rho(\phi)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} d\phi$$

Da cui, poiché si ha corrispondenza biunivoca tra x e ϕ

$$\xi^2 = \int_0^{\phi(x)} -2\xi \frac{\rho(\phi)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} d\phi$$

Con ϕ potenziale, ξ campo elettrico e ρ densità di carica. La concentrazione degli elettroni liberi (lo stesso ragionamento vale anche per le lacune libere) dipende dalla distanza tra il minimo della banda di conduzione e il livello di Fermi. Questa distanza però nella regione di svuotamento è modificata dal piegamento della banda $\phi(x)$, perciò in questa zona si ha

$$n(x) = N_C e^{-(E_C - E_F - e\phi(x))/kT} = n_b e^{e\phi(x)/kT}$$

Dove n_b corrisponde alla concentrazione di carica nella regione *bulk* che è uguale alla concentrazione dei donatori ionizzati N_D poiché la *bulk* è una regione neutra. Dunque la concentrazione di carica totale in funzione di x , soluzione dell'equazione di Poisson, è descritta dalla seguente espressione:

$$\rho(x) = e(N_D - n) = eN_D(1 - e^{e\phi(x)/kT})$$

La carica totale Q presente tra la regione neutra *bulk* e la posizione x nella regione di svuotamento è data da

$$Q = \xi \varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 = \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \int_0^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi}$$

con A area della superficie del conduttore. Si riesce dunque a ricavare la quantità di carica totale Q_{SC} accumulata nella regione di svuotamento:

$$Q_{SC} = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D A^2 \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} = e N_D A W$$

Dove W indica lo spessore della regione di svuotamento. Si può inoltre ottenere la capacità differenziale C_{SC} della regione di carica spaziale dall'equazione di Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{dQ_{SC}}{d\phi_{SC}} \right)^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)$$

Dal cui *plot* in funzione del potenziale può essere determinata la densità N_D dei donatori e il potenziale di *flatband*. Il presente ragionamento vale anche per un semiconduttore drogato p in cui N_D è sostituito dai siti accettori N_A . In una giunzione tra semiconduttori si aggiunge la condizione

$$N_A W_h = N_D W_n$$

per cui si deve avere totale equilibrio tra le cariche degli ioni positivi e negativi.

In una eterogiunzione tra semiconduttori organici si definiscono donatore e accettore i materiali i cui LUMO all'interfaccia hanno rispettivamente energia maggiore e minore (figura 2.3).

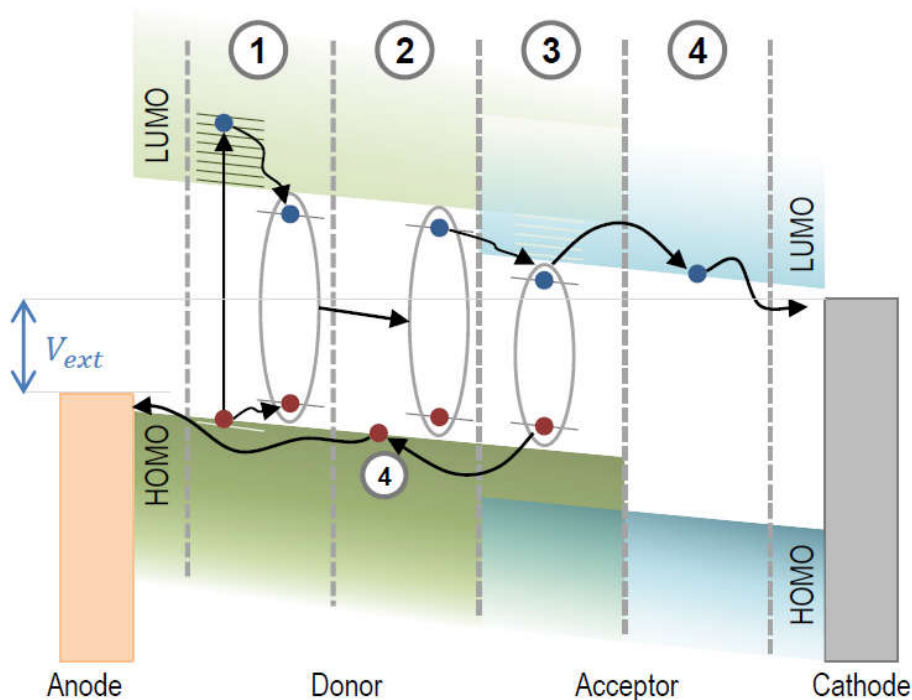


Figura 2.3: Schema che descrive a livello energetico i passaggi fondamentali per generare ed estrarre cariche libere in una eterogiunzione di semiconduttori organici. L'eccitone creato nel donatore (1) diffonde all'interfaccia (2), dove forma il cosiddetto Charge Transfer State (C-T state) (3) e in seguito si dissocia nelle cariche libere (4). In questo caso si è considerata una eccitazione iniziale del donatore, ma sarebbe ugualmente valido con una eccitazione iniziale del materiale accettore [9].

Se la differenza energetica tra HOMO e LUMO rispettivamente di donatore e accettore è maggiore dell'energia di legame dell'eccitone, esso può essere diviso in una lacuna, collocata nell'HOMO del donatore, e un elettrone, collocato nel LUMO dell'accettore. Perché ciò avvenga l'eccitone deve trovarsi in prossimità dell'interfaccia tra donatore e accettore affinché vi diffonda attraverso durante il suo tempo di vita, altrimenti la sua eccitazione viene persa per ricombinazione. Mediamente un eccitone ha una lunghezza di diffusione compresa tra i 10 e 20 nm per la maggior parte dei materiali. In figura 2.3 sono visibili le fasi principali di questo processo. Si consideri una radiazione incidente di tipo luminoso. Quando viene assorbito un fotone di energia maggiore rispetto al band-gap tra donatore e accettore, un elettrone passa ad uno stato eccitato. L'elettrone stesso perderà parte della sua energia a causa degli effetti termici e coulombiani con la lacuna che ha lasciato. Si forma così un eccitone elettrone-lacuna con un legame di tipo coulombiano in grado di muoversi per diffusione e potenzialmente raggiungere l'interfaccia tra donatore e accettore. Se ciò avviene, generalmente solo quando l'eccitone è creato in prossimità dell'interfaccia, l'elettrone può diminuire la sua energia arrivando nella LUMO dell'accettore formando il cosiddetto *C-T State (Charge Transfer State)* e dissociando così l'eccitone in cariche libere: lacuna libera nell'HOMO del donatore e elettrone libero nel LUMO dell'accettore. A questo punto l'applicazione di un potenziale esterno permette a elettrone e lacuna liberi di muoversi rispettivamente verso catodo e anodo ed essere estratte. Alla precedente trattazione analitica è necessario aggiungere un contributo nelle condizioni iniziali di concentrazione di elettroni e lacune quando ci si trova in condizione di stimolazione dovuta a impulso luminoso. Il livello di Fermi si sposta infatti di Δ_{photo} che corrisponde al potenziale che deriva dalla fotogenerazione.

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/kT}$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/kT}$$

Se si pone un semiconduttore in contatto con una soluzione elettrolitica, alla loro interfaccia si ha bilanciamento tra le cariche sulla superficie e gli ioni di carica opposta dell'elettrolita. Questi ioni sono circondati da molecole polari di acqua e perciò restano a una distanza di qualche Ångströms dall'interfaccia. La regione che viene così a crearsi è definita di Helmholtz e corrisponde fisicamente a un condensatore.

In generale è possibile determinare anche il cosiddetto *VOC (Open Circuit Voltage)*, cioè il potenziale generato dai fotoni incidenti a circuito aperto. Ciò risulta piuttosto utile poiché permette di determinare l'efficienza di conversione luce-fotocorrente di un dispositivo. Il *VOC*, secondo il modello per le celle solari organiche, è infatti espresso, nella sua forma semplificata, dalla formula:

$$VOC = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{Ph}}{J_0(V)} \right)$$

con

$$J_0(V) = \frac{q}{EQE_{EL}(V)} \int EQE_{PV}(E) \phi_{BB}(E) dE$$

e

$$\phi_{BB}(E) dE = \frac{2\pi}{c^2 h^3} \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE$$

Dove il parametro $\frac{k_B T}{q}$ deriva dal modello di radiazione a corpo nero (k_B costante di Boltzmann, T temperatura, q carica), J_{Ph} corrisponde alla densità di corrente fotogenerata e $J_0(V)$ descrive la densità di corrente di saturazione in buio. Il parametro EQE_{EL} rappresenta l'efficienza quantica di elettroluminescenza, EQE_{PV} l'efficienza quantica fotovoltaica esterna e $\phi_{BB}(E) dE$ il flusso di fotoni dal modello di emissione a corpo nero. Espandendo ed esplicitando i parametri $J_0(V)$ e $\phi_{BB}(E) dE$ si arriva alla formula completa di VOC :

$$VOC = \frac{E_{CT}}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{Ph} h^3 c^2}{f q 2\pi (E_{CT} - \lambda)} \right) + \frac{k_B T}{q} \ln(EQE_{EL})$$

È importante osservare la dipendenza del VOC dal logaritmo della fotocorrente generata. La determinazione del VOC porta all'importante implicazione di riuscire a definire il *band-gap* efficace tra donatore e accettore affinché si abbia l'energia E_{CT} di *C-T State*. Inoltre si può determinare eventuali perdite rispetto alla totale conversione dell'impulso di radiazione luminosa incidente dal punto di vista sia della effettiva generazione di coppie elettrone-lacuna sia della possibile ricombinazione delle cariche.

2.3 Eterogiunzioni organiche per neurostimolazioni

L'utilizzo di una protesi retinica, in particolare un impianto sub-retinico, ovvero collocato tra lo strato nucleare interno e l'epitelio pigmentato, fu proposto per la prima volta nel 1993 [10] ipotizzando un *array* di fotodiodi come sostitutivo dei fotorecettori. Da allora si è arrivati all'attuale stato dell'arte, ovvero dispositivi costituiti da fotodiodi al silicio che operano una efficiente conversione da radiazione

luminosa a corrente elettrica. Questo genere di impianti per la stimolazione neurale è stato studiato ampiamente ed è già possibile reperirli in commercio. Sebbene il silicio offra l'indiscutibile vantaggio del vasto studio su scala industriale, presenta però anche diverse problematiche. Infatti i dispositivi al silicio sono rigidi e non particolarmente adatti ad interfacciarsi con i tessuti biologici che si presentano invece morbidi e molto sensibili. Inoltre il silicio è un semiconduttore a *band gap* indiretto e il basso coefficiente di assorbanza che ne deriva pone un limite minimo di spessore piuttosto elevato. Risulta infatti necessario fabbricare dispositivi con spessore da decine a centinaia di μm . Un ulteriore problema è dovuto al fatto che il silicio, come la maggior parte dei semiconduttori, si comporta in maniera ottimale in ambienti asciutti, mentre a contatto con un liquido, in particolare una soluzione fisiologica, tende a degradarsi. Dunque necessita un incapsulamento affinché rimanga stabile, a cui corrisponde inevitabilmente a un ulteriore aumento di rigidità e peso del dispositivo. I recenti studi si sono indirizzati verso la ricerca di un materiale che ovviasse a tutte queste limitazioni e nello specifico hanno guardato polimeri organici semiconduttori, nanocristalli semiconduttori e silicio amorfo. In particolare i polimeri organici semiconduttori, e in parte anche i sistemi a nanocristalli inorganici, hanno mostrato la capacità di fotostimolare cellule neuronali [11] e retine espianate [12, 13, 14, 15] ed esistono anche evidenze sperimentali a supporto del fatto che sottili film impiantati siano in grado di ripristinare la sensibilità alla luce in retine cieche in vivo [16].

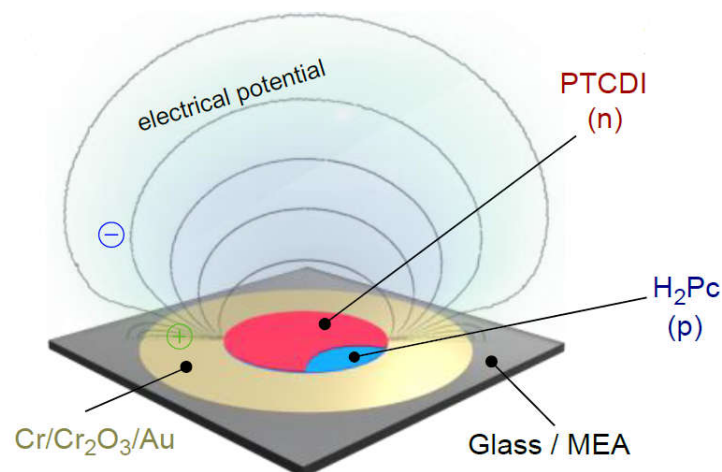


Figura 2.4: Rappresentazione del potenziale elettrico generato da un dispositivo fotocapacitore a eterogiunzione organica p-n quando viene illuminato. Esso è posto in contatto con una base metallica e immerso in una soluzione elettrolitica [17].

L'accoppiamento capacitivo è riconosciuto come il miglior metodo di foto stimolazione. Infatti una stimolazione elettrica puramente capacitiva permetterebbe di evitare gli effetti di ossido-riduzione irreversibili non desiderati che degraderebbero il dispositivo. Perciò il materiale ottimale deve avere alta efficienza di conversione della luce in una corrente di spostamento sufficiente per la depolarizzazione della cellula grazie alle variazioni di campo elettrico. Inoltre il dispositivo deve rispondere ad altre importanti caratteristiche strutturali: biocompatibilità, piccole dimensioni, leggerezza, semplicità di fabbricazione e riproduzione su larga scala. Sono state fabbricate eterogiunzioni p-n di semiconduttore cristallino organico che operano da fotocapacitori in soluzioni fisiologiche e presentano le proprietà fisiche necessarie per stimolare le cellule in modo efficiente: ampia regione di generazione delle cariche, stabilità, minimo impatto e assenza di processi faradaici ed effetti termici. Si è così riusciti ad avere dispositivi performanti quanto quelli al silicio, ma tre ordini di grandezza più sottili e in grado di posizionarsi a diretto contatto con le cellule senza alcuna passivazione [17]. Dispositivi fotocapacitori a eterogiunzione organica fabbricati come quello illustrato in figura 2.4 e immersi in soluzione elettrolitica sono infatti in grado di generare un potenziale elettrico sufficiente a stimolare una cellula neurale.

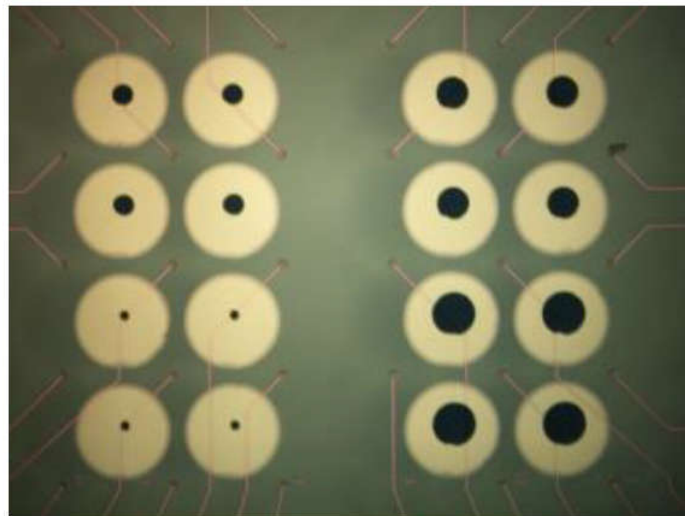


Figura 2.5: *MultiElectrode Array (MEA) con fotocapacitori organici di diverse dimensioni per ottenere simultaneamente stimolazione ottica e registrazione elettrofisiologica [17].*

Fotocapacitori di questo tipo possono essere integrati in MicroElectrodes Arrays (MEAs), come quello illustrato in figura 2.5, per riuscire simultaneamente a fotoeccitare cellule neurali (o all'occorrenza anche muscolari) e registrarne l'attività. Il processo di stimolazione permette di trasdurre correnti elettroniche in correnti

ioniche attraverso il mezzo innescando i canali ionici voltaggio-dipendenti sulle membrane delle cellule. Quando vengono eccitate infatti le cellule generano correnti ioniche attraverso la propria membrana causando una differenza di tensione ionica tra interno e esterno. La conseguente depolarizzazione della cellula neurale innescava un potenziale d'azione (o una contrazione se si tratta di una cellula muscolare). Nella fase di registrazione invece gli elettrodi MEAs registrano questa variazione di tensione e la trasducono in corrente elettronica.

2.4 Sintesi dello stato dell'arte

Le ricerche di Ghezzi, Antognazza et al. [12, 14] si collocano tra le prime ad avere ottenuto risultati significativi interfacciando elettronica organica a substrati biologici (figura 2.6) per recuperare la sensibilità alla luce in retine espianate. In particolare si è dimostrata la possibilità di sopperire alla degenerazione dei fotorecettori delle retine di ratti tramite un'interfaccia bio-organica riuscendo a modulare l'attività neuronale indotta dalla fotostimolazione tramite polimeri organici fotosensibili. I polimeri organici conduttivi hanno conosciuto un notevole sviluppo e utilizzo come substrato per coltura di cellule, *coating* di elettrodi, biosensori e diverse altre applicazioni già prima di questa ricerca.

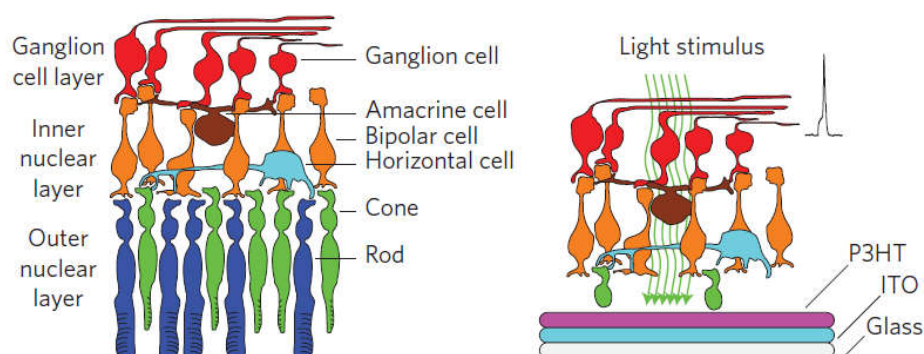


Figura 2.6: Sostituzione dello strato di fotorecettori danneggiato della retina con un polimero organico ottenendo una efficace interfaccia tra elettronica organica e substrati biologici. [12]

Questi successi hanno però portato ad una nuova possibile applicazione per questi materiali, aprendo un interessante filone di ricerca verso la realizzazione e

ottimizzazione di dispositivi che vadano a sostituire una retina danneggiata. In particolare è stato usato un singolo strato attivo di P3HT (poli(3-hexyltiophene)) su uno strato conduttivo di ITO (Indium Tin Oxide) in contatto con una soluzione elettrolitica. Quando il materiale viene illuminato è in grado di generare un segnale elettrico con *spike* di ampiezza compresa tra 40pA e 150pA stimolando retine espiantate di ratto (figura 2.7).

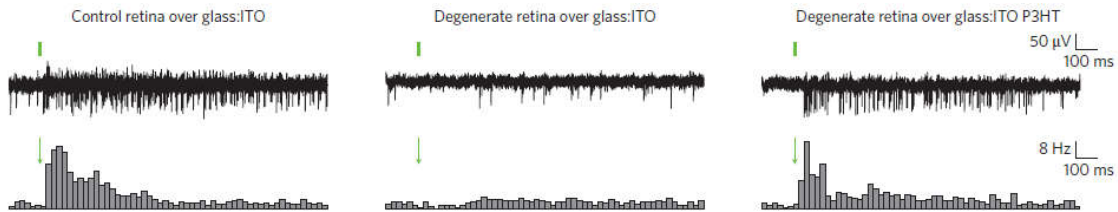


Figura 2.7: Registrazione del segnale per stimolo luminoso (barra verde) in tre diverse condizioni: retina funzionante (controllo), retina danneggiata, retina danneggiata su P3HT. [12]

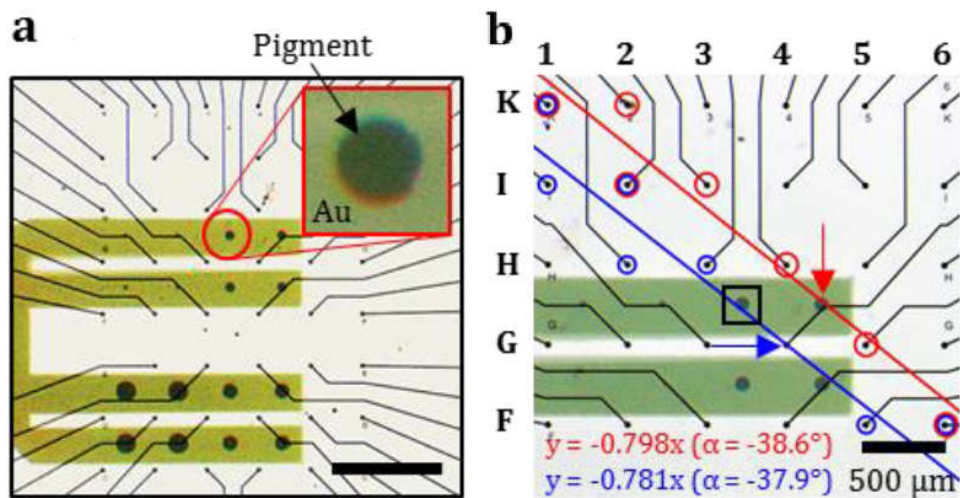


Figura 2.8: a) MEA su cui sono depositati i pigmenti semiconduttori organici a doppio strato su piste di oro. b) Focus su una parte del MEA in cui sono sottolineati con le frecce rossa e blu rispettivamente il pigmento illuminato e l'elettrodo stimolato elettricamente. Inoltre sono cerchiati con gli stessi colori gli elettrodi in cui si è analizzata la risposta delle cellule gangliari della retina. [17]

Risultati ancora più soddisfacenti sono stati ottenuti da Rand et al. [17]. In questo caso si è studiata una eterogunzione p-n di materiali semiconduttori organici con uno strato p di ftalocianina priva di metalli (H_2Pc) e uno strato n di N-N'-dimetilperilene-3,4:9,10-

diimide tetracarbossilica (PTCDI). Sono state scelte cellule della retina di pulcino allo stato embrionale, poiché rappresenta un buon modello di sviluppo del sistema visivo e nello specifico della retina. In questa fase la retina presenta già una buona maturazione ma non ha ancora sviluppato la sensibilità alla luce. Per la stimolazione delle cellule e la registrazione del segnale è stato utilizzato un MEA, descritto in precedenza. In figura 2.8a è mostrato il pigmento organico a doppio strato depositato tra gli elettrodi di un MEA su uno strato di piste di oro. Un pigmento di diametro di $100\mu\text{m}$, indicato dalla freccia rossa in figura 2.8b, è stato illuminato con impulsi di luce. Nell'elettrodo G4, indicato dalla freccia blu, è stata invece iniettata corrente elettrica. La risposta delle cellule gangliari della retina è stata rilevata dagli elettrodi cerchiati in rosso per l'impulso luminoso e da quelli cerchiati in blu per lo stimolo elettrico. Questi sono stati scelti seguendo l'orientamento delle fibre nervose, cioè una pendenza di 38° .

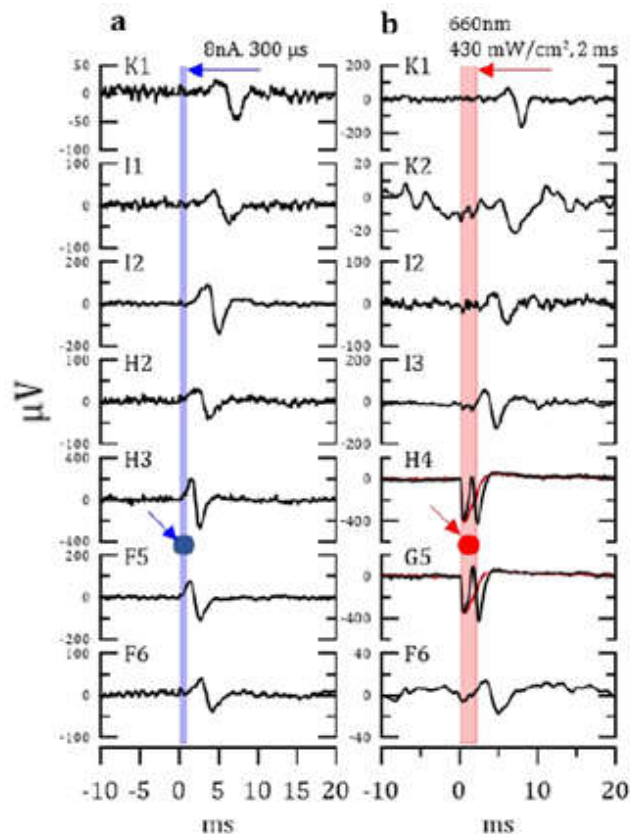


Figura 2.9: Risposta diretta della retina alla stimolazione elettrica (a) e fotostimolazione (b) della retina con impulsi elettrici. Il pallino blu e rosso corrispondono rispettivamente all'elettrodo in cui è stata iniettata corrente elettrica e al pixel fotocapacitore organico illuminato. [17]

In figura 2.9 è mostrato il segnale registrato dagli elettrodi del MEA che mostra la risposta diretta della retina alla stimolazione elettrica (a) e alla fotostimolazione (b). La generazione dei potenziali d'azione nella retina dovuti allo stimolo elettrico e registrati dal MEA sono stati usati come controllo. Si nota un leggero ritardo di risposta che aumenta al crescere della distanza tra l'elettrodo di registrazione e l'origine dello stimolo. La registrazione dei segnali trasmessi in seguito a fotostimolazione mostra come nelle fibre nervose e cellule gangliari più prossime all'area illuminata, che corrisponde al pixel fotocapacitore organico, si abbia la medesima risposta diretta generata quasi istantaneamente e sincronizzata. La velocità di propagazione del segnale è stata calcolata in $(0.33 \pm 0.05)\text{m/s}$ che corrisponde a quella dei potenziali d'azione nella retina di pulcino. Dunque si è verificato che nella retina il pixel fotocapacitivo produce la stessa risposta diretta di una stimolazione elettrica.

La linea di studio su cui si concentrano le ricerche attuali e future punta verso l'ottimizzazione dei materiali per ottenere fotovoltaggi e responsività maggiori grazie a pixel più piccoli e intensità luminose minori. La presente tesi sperimentale si inserisce in questo innovativo ramo di ricerca e ha lo scopo di caratterizzare e modellizzare i processi fisici che derivano dall'illuminazione di un materiale di questo tipo, in particolare quando esso è posto a contatto con una soluzione fisiologica.

Capitolo 3

Apparato sperimentale e metodi

Sono state eseguite diverse misurazioni variando l'apparato sperimentale al fine di eseguire indagini preliminari sul campione e di approfondire la comprensione del suo comportamento generale in condizioni di buio e illuminazione e arrivare perciò a sviluppare un migliore *setup*. Per brevità di esposizione si descrivono solamente strumentazioni, configurazioni e procedimenti di cui ci si è serviti per l'acquisizione dei dati con il *setup* ottimizzato.

3.1 Campioni esaminati

Il tipo di dispositivo preso in esame in questa tesi consiste in una eterogiunzione p-n a due strati di semiconduttori organici posta su un contatto metallico di oro o di ITO (Indium Tin Oxide). I campioni sono stati forniti dopo una ricerca su differenti semiconduttori organici a pigmenti cristallini in cui si è focalizzata l'attenzione sulle proprietà di semiconduzione e stabilità in acqua dei pigmenti con legami a idrogeno. Infatti questo tipo di materiali, a differenza della larga maggioranza dei semiconduttori, mostra una eccezionale stabilità a contatto con l'acqua. In particolare la combinazione di materiali che è apparsa essere la migliore consiste in uno strato di ftalocianina priva di metalli (H_2Pc) e uno di N-N'-dimetilperilene-3,4:9,10-diimide tetracarbossilica (PTCDI). Nello specifico H_2Pc corrisponde alla parte p della giunzione (figura 3.1), ed è quella connessa direttamente al metallo (Au o ITO), mentre PTCDI alla parte n (figura 3.2), che sarà poi in contatto con una soluzione salina. Dai primi test effettuati sui campioni dopo la fabbricazione, si sono registrati potenziali di diverse

decine di mV a una distanza di decine di μm dalla superficie del campione e dunque sufficienti affinché si possa ottenere l'induzione di un potenziale d'azione in una cellula. È stato scelto di fabbricare una giunzione p-n, invece che una n-p, per avere un potenziale negativo nell'estremità a contatto con la soluzione e in questo modo depolarizzare la cellula. Dai primi test effettuati sui campioni dopo la fabbricazione, si sono registrati potenziali di diverse decine di mV a una distanza di decine di μm dalla superficie del campione e dunque sufficienti affinché si possa ottenere l'induzione di un potenziale d'azione in una cellula. È stato scelto di fabbricare una giunzione p-n, invece che una n-p, per avere un potenziale negativo nell'estremità a contatto con la soluzione e in questo modo depolarizzare la cellula.

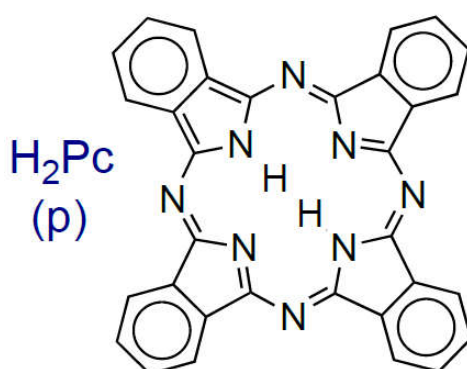


Figura 3.1: *Struttura molecolare del pigmento semiconduttore organico H₂PC (ftalocianina priva di metalli) che corrisponde allo strato di tipo p della eterogiunzione [17].*

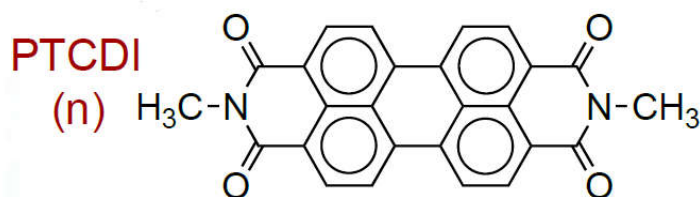


Figura 3.2: *Struttura molecolare del pigmento semiconduttore organico PTCDI (N-N'-dimetilperilene-3,4:9,10-diimmide tetracarbossilica) che corrisponde allo strato di tipo n della eterogiunzione [17].*

Inoltre, per confermare la stabilità dei campioni in soluzioni acquose, fondamentale poiché il dispositivo sarà in condizioni di contatto con un liquido, e la compatibilità a procedure di sterilizzazione, i dispositivi fabbricati sono stati testati con misure dopo diversi giorni di bagno in soluzione PBS (Phosphate-Buffered Saline) e dopo sequenze di stress che includono trattamenti con ossigeno ionizzato, etanolo, incubazione in un

mezzo di coltura cellulare e sterilizzazione a UV. In tutti i casi non sono state registrate perdite significative per il potenziale fotovoltaico né particolari delaminazioni, confermando la stabilità del dispositivo e l'ottima predisposizione per applicazioni elettrofisiologiche [17]. In figura 3.3 è mostrato un diagramma rappresentante la posizione del livello di Fermi per i due pigmenti cristallini in contatto con ITO e in giunzione p-n. È stato ricavato da misurazioni KPFM (Kelvin Probe Force Microscope) e dai valori sui livelli di energia reperibili in letteratura.

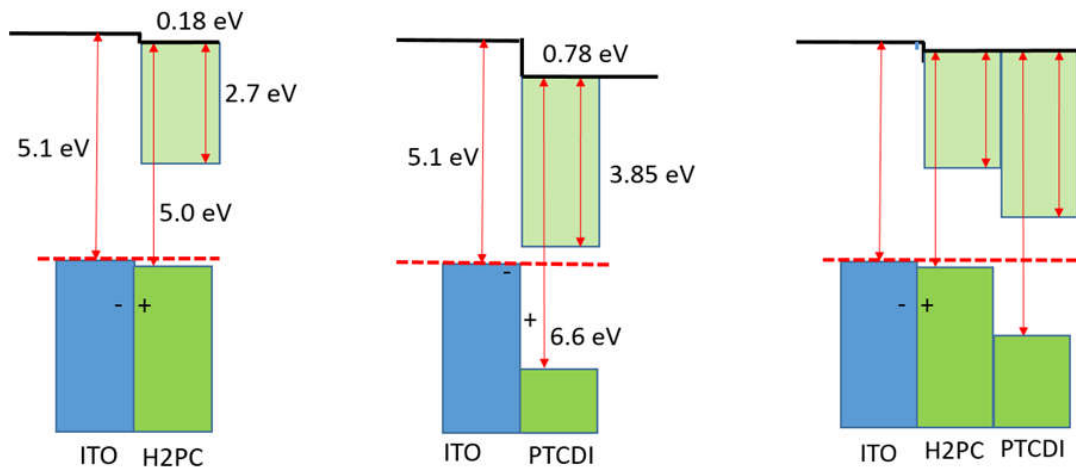


Figura 3.3: Posizione del livello di Fermi per H₂Pc e PTCDI su ITO e in giunzione p-n.

Il materiale H₂Pc all'interfaccia con ITO ha un livello di Fermi quasi corrispondente all'HOMO, come tipico dei semiconduttori di tipo p. Viceversa il PTCDI all'interfaccia con ITO ha un livello di Fermi prossimo al LUMO: è correlato alla formazione di stati di *intergap* o a drogaggio in prossimità dello strato di ITO. Nella struttura a doppio strato invece il livello di Fermi è riposizionato circa al centro del *band-gap* come ci si attende per i materiali semiconduttori puri.

3.2 Cella fotoelettrochimica (PEC cell)

Nei diversi *setup*, che verranno approfonditi in seguito, utilizzati per gli esperimenti ci si è sempre serviti della cella fotoelettrochimica mostrata in figura 3.4. Essa è un parallelepipedo cavo di dimensioni 10x6x2 cm di materiale plastico. In una delle due facce maggiori si colloca il portacampione, composto da due dischi dello stesso materiale plastico che si possono fissare con viti filettate alla cella e tra i quali

viene inserito il campione da esaminare. Sul disco più esterno è presente un piccolo foro da cui è possibile fare uscire un contatto, collegato al campione, da connettere ad apparecchi esterni. Sulla faccia opposta della cella si trova una finestra in quarzo (SiO_2 cristallino) attraverso la quale, se necessario, è possibile illuminare il campione. Entrambi i dischi portacampione presentano un ulteriore foro di diametro 0,5 cm. Il fatto che entrambi i dischi presentino questo foro permette alla radiazione luminosa di raggiungere il campione frontalmente, ma anche posteriormente. La finestra è in quarzo e non in vetro, o in altri materiali, poiché garantisce trasparenza in tutto lo spettro che va da UV fino a raggiungere quasi IR (trasmissione superiore al 90% tra i 200 nm e i 2,2 μm).



Figura 3.4: *Cella fotoelettrochimica: a sinistra la faccia con la finestra in quarzo; a destra la faccia con i dischi portacampione da cui esce il contatto metallico connesso al campione.*

All'interno della cella si può introdurre una soluzione elettrolitica che risulta in contatto con il campione per la superficie del foro di diametro 0,5 cm. Il resto della superficie del campione è isolato dalla soluzione grazie a una guarnizione di PDMS (polidimetilsilossano), un polimero trasparente, altamente idrofobico e resistente all'ossidazione. L'applicazione di questo materiale impedisce che la soluzione sia in contatto diretto con il *back-contact* metallico del campione. Si ha inoltre un coperchio, sempre in materiale plastico, sul quale sono presenti tre fori così da potere inserire nella soluzione gli elettrodi necessari per gli esperimenti e mantenerli fermi durante tutta la durata delle misurazioni. La tenuta stagna della cella è garantita da diverse guarnizioni di gomma poste tra le varie componenti plastiche.

3.3 Potenziostato

Un importante elemento del *setup* sperimentale per effettuare misure fotoelettrochimiche è il potenziostato. Per le misurazioni effettuate per la presente tesi si è utilizzato un PGSTAT204 della Metrohm Autolab di cui si riporta uno schema interno semplificato in figura 3.5. Questo potenziostato presenta quattro terminali da poter connettere al campione, ma in questo lavoro si è sempre utilizzata una configurazione a tre elettrodi e dunque utilizzando tre terminali: il Working Electrode (WE), il Counter Electrode (CE) e il Reference Electrode (RE). Il quarto elettrodo (S) nella configurazione utilizzata in questo lavoro è stato connesso direttamente al WE. Ad ogni modo sarebbe un secondo elettrodo di riferimento che misura il potenziale del WE.

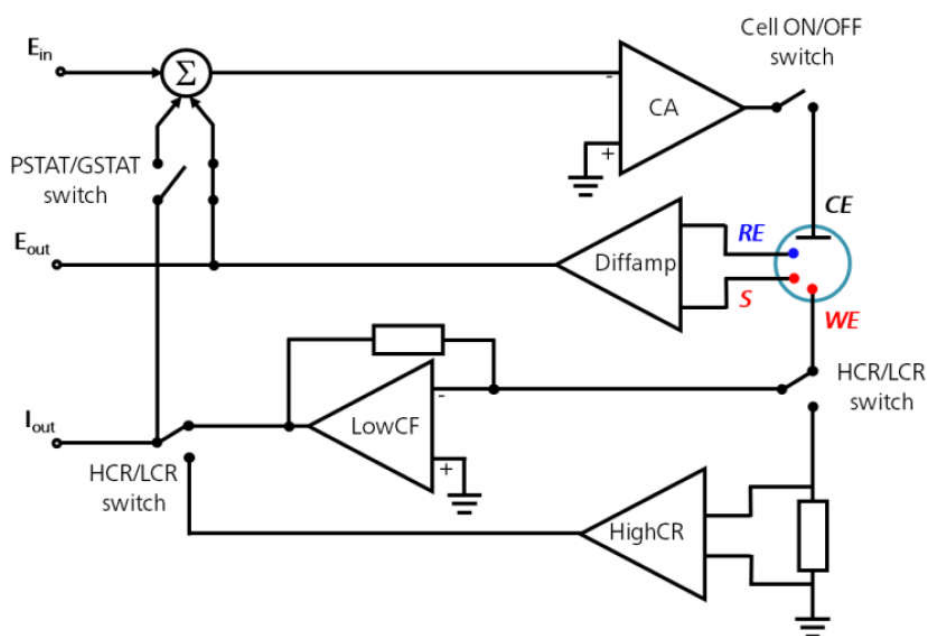
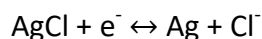


Figura 3.5: Diagramma interno semplificato di un potenziostato. [18]

Il potenziostato ha il compito di misurare la differenza di potenziale tra il RE e il WE così da mantenere questo valore sempre pari a quello desiderato, andando a modificare il potenziale del CE rispetto al WE. Il RE è necessario in quanto il potenziale applicato alla cella è una grandezza fondamentale e deve essere misurato rispetto a un riferimento fisso, all'interno del quale scorra una corrente nominale nulla. Infatti all'interfaccia CE-soluzione si ha un potenziale che varia a seconda della quantità di corrente che scorre nella cella. Il CE dunque, che nella configurazione a tre elettrodi ha un potenziale sconosciuto, si occupa di mantenere la differenza di potenziale tra il WE

e il RE al valore impostato fornendo corrente e tensione. Questo valore è costantemente controllato tramite un meccanismo di *feedback* durante tutta la durata delle misurazioni. Come visibile dal diagramma in figura 3.5, la corrente al WE viene misurata tramite un *Current Flow* (LowCF) o uno *Shunt* (HighCR) nel caso si lavori in regimi rispettivamente di alte o basse correnti. Poiché nella configurazione a tre elettrodi si ha S connesso direttamente al WE, si misura tramite un amplificatore differenziale (Diffamp) la differenza di potenziale tra S e il RE. Questi segnali vengono inviati al *Summation Point* (Σ) insieme alla funzione d'onda impostata dal convertitore digitale-analogico (E_{in}). Il segnale diventa così input per il *Control Amplifier* (CA) che forza il passaggio di corrente nella cella attraverso il CE. La *compliance* dello strumento limita la tensione applicata dal CA. Va sottolineato che a seconda che si utilizzi il potenziostato in modalità potenziostatica (PSTAT) per misure cronoamperometriche o in modalità galvanostatica (GSTAT) per misure cronopotenziometriche si ha l'interruttore (PSTAT/GSTAT switch) che connette il WE al CE rispettivamente chiuso o aperto.

L' RE utilizzato in tutte le misurazioni è un elettrodo Ag/AgCl in sale KCl in concentrazione 3M che si basa sulla reazione



Il materiale scelto come CE è invece il platino, poiché fornisce una buona attività catalitica a cui corrisponde una elevata velocità di reazione e così non si ha alcuna limitazione sulle prestazioni della cella.

Il WE risulta essere il campione fotosensibile, inserito nella cella fotoelettrochimica, che si vuole analizzare.

3.4 Sorgente LED (Light Emitting Diode) e caratterizzazione

Per l'illuminazione è stato utilizzato un LED Amber CREE XPEAMB-L1 di lunghezza d'onda 590 nm poiché il campione fornisce la risposta ottimale nel *range* tra 580nm e 620nm. Il LED è installato su un piastra di materiale plastico e connesso a due contatti, necessari per alimentarlo, tramite stagnatura. La piastra può essere a sua volta collocata su un supporto (figura 3.6) che permette di muovere il LED su due dimensioni e di fissarlo una volta impostata la posizione corretta. Il supporto permette di fissare anche la cella elettrolitica e infatti la posizione del LED deve essere scelta in modo da illuminare il campione centralmente attraverso l'apertura della cella.

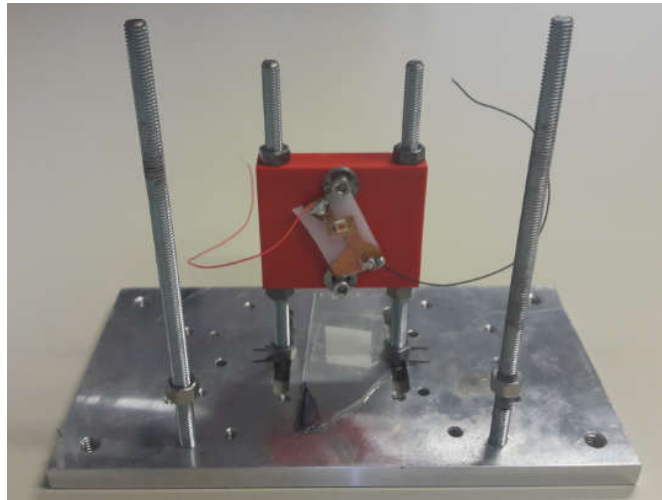


Figura 3.6: LED posizionato su supporto che permette di fissarne la posizione e anche di collocare la cella elettrolitica.

È stata eseguita una calibrazione con un fotodiode Hammamatsu S2281-01 operante in corrente inversa a 3V. Si sono utilizzati i canali 1 e 2 di un Keysight 2912B SMU rispettivamente per l'alimentazione del LED e la registrazione del segnale del fotodiode. Il segnale di corrente in uscita dal fotodiode è stato acquisito per sei diverse correnti di alimentazione del LED: (10; 20; 30; 50; 70; 100)mA. Non sono state notate differenze significative per diversi tempi di esposizione.

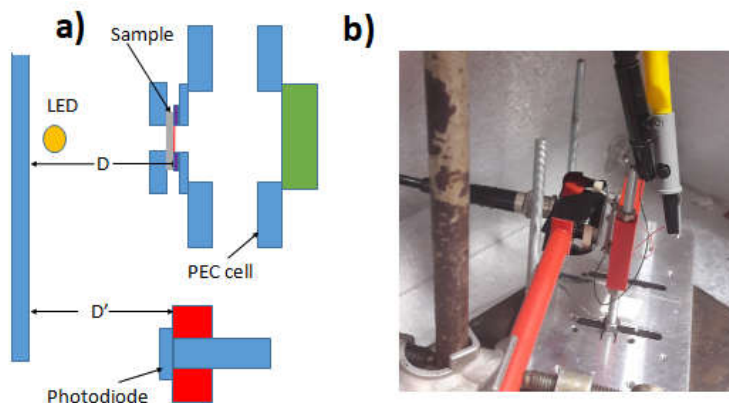


Figura 3.7: Rappresentazione schematica per confrontare i setup LED-Cella/campione e LED-fotodiode (a) e reale setup di acquisizione dell'intensità luminosa del LED (b).

Ci si è posti il più possibile nelle medesime condizioni di illuminazione rispetto all'acquisizione dei transienti. Il fotodiodo è stato infatti collocato dietro il disco più esterno del portacampione così da ottenere la stessa superficie illuminata del campione: quella corrispondente al buco sul disco. Il diametro del foro, misurato con un calibro, è di $(9.90 \pm 0.01)\text{mm}$ e corrisponde perciò a una superficie di $(77.0 \pm 0.2)\text{mm}^2$. La distanza LED-fotodiodo (D') è pari a $(18.64 \pm 0.01)\text{mm}$, mentre la distanza LED-campione (D) è di $(18.11 \pm 0.01)\text{mm}$ (figura 3.7a). Il sistema LED-fotodiodo è stato infatti collocato in una gabbia di Faraday completamente chiusa con il principale scopo di evitare che le prestazioni del fotodiodo risultino condizionate da altre sorgenti luminose e ciò porta alcune difficoltà nel preciso posizionamento delle parti del *setup*. L'errore rimane comunque inferiore al 5%. Alla lunghezza d'onda del LED il fotodiodo ha una foto-sensibilità, ovvero un rapporto corrente/potenza, pari a 0.32. Il valore I di corrente acquisito in uscita dal fotodiodo è stato diviso prima per la *photosensitivity* s e poi per la superficie illuminata A così da ottenere l'intensità luminosa P in funzione della corrente di alimentazione del LED (figura 3.8):

$$P = \frac{I}{s * A}$$

Dove P viene espressa in mW/cm^2 dopo le opportune conversioni.

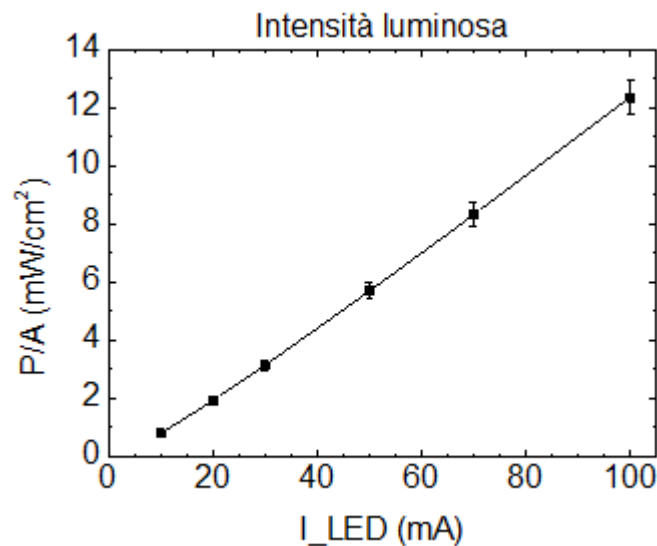


Figura 3.8: Intensità luminosa in funzione della corrente di alimentazione del LED.

In tutta l'analisi dati presente in questo lavoro sperimentale, ai valori di intensità luminosa è stato associato dunque un errore del 5% che per brevità di esposizione non verrà più riportato. In tabella 3.1 sono mostrate le intensità luminose corrispondenti

alle correnti di alimentazione del LED. Nella fase sperimentale sul campione ci si è serviti solamente di tre delle sei diverse correnti di alimentazioni utilizzate in calibrazione, evidenziate in tabella 3.1.

ALIMENTAZIONE LED (mA)	INTENSITÀ LUMINOSA P (mW/cm ²)
10	0.81
20	1.93
30	3.15
50	5.70
70	8.33
100	12.37

Tabella 3.1: *Intensità luminosa P corrispondente alle diverse correnti di alimentazione del LED. Ad ogni valore di P va associato un errore del 5%.*

In questo modo si è in grado di coprire un *range* abbastanza ampio di intensità luminose. Inoltre va sottolineato che, in questo lavoro di tesi, 100mA è risultata essere la corrente di alimentazione massima. Infatti oltre questa soglia si è notato che il fotodiodo si surriscalda e la sua risposta ne risulta alterata.

3.5 Ciclovoltammetria

Si esegue una misura di ciclovoltammetria per misurare la risposta in corrente di una cella in funzione del potenziale con cui la si scansiona. Questa misura è stata eseguita su più cicli così da poter apprezzare eventuali cambiamenti nella risposta tra andata e ritorno e tra un ciclo e l'altro. La ciclovoltammetria mostra anche un primo *feedback* per valutare la corretta composizione del *setup* a seconda che il grafico I(V) presenti picchi inaspettati o meno. Un'altra importante applicazione per cui è stata eseguita questa misura è ricavare il *range* di potenziale nel quale in campione lavora in maniera ottimale.

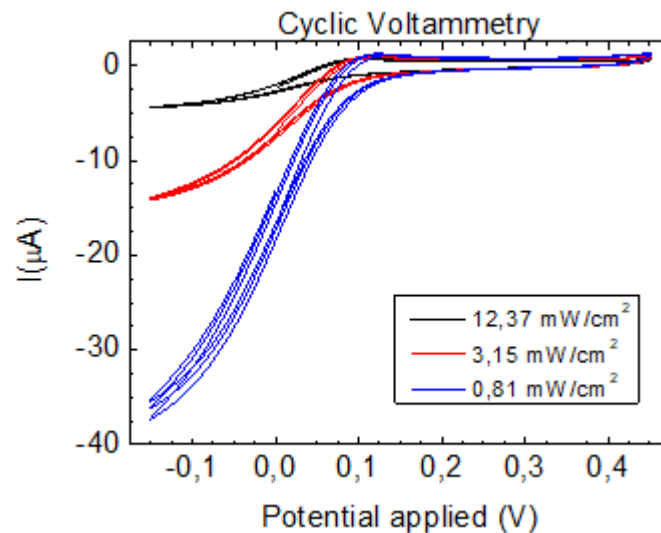


Figura 3.9: Ciclovoltammetria eseguita per differenti intensità luminose.

Come visibile in figura 3.9, l'intervallo di potenziali scelto per questo lavoro di tesi va da -0.15 V a 0.45 V e la ciclovoltammetria è stata eseguita a *step* di 0.00244 V e *scan rate* pari a 0.1 V/s.

3.6 Misure di fotocorrente

Per realizzare le misure di fotocorrente sono stati fissati LED e cella fotoelettrochimica sull'apposito supporto e il campione da esaminare è stato montato nella cella come descritto in precedenza. Si è disposto il sistema ottenendo una illuminazione posteriore: la radiazione attraversa foro del portacampione, vetrino, ITO e arriva alla eterogiunzione dal lato p. Non si sono comunque riscontrate differenze nelle misurazioni preliminari tra illuminazione frontale e posteriore. All'interno della cella è stata poi inserita la soluzione elettrolitica KCl (cloruro di potassio) in concentrazione 0.1 M. I tre elettrodi *Working* (WE), *Counter* (CE) e *Reference* (RE) del potenziostato sono stati connessi al sistema. Nello specifico il WE è collegato al filamento di rame che a sua volta è connesso al *back-contact* di ITO del campione mediante pasta di argento. RE e CE sono inseriti nella soluzione elettrolitica mediante i fori nella parte superiore della cella. Il LED è stato alimentato con un *Keysight 2912B* SMU con un'illuminazione a luce alternata. Tutte le misurazioni di fotocorrente sono state eseguite variando il parametro E: potenziale impostato tramite potenziostato tra WE e RE. I potenziali E utilizzati in questo lavoro di tesi sono i seguenti: (-0.15; -0.05; 0;

0.05; 0.15; 0.25; 0.35; 0.45)V. La superficie del campione esposta alla luce è pari a 0.77cm^2 . Tutti i dati dei transienti di fotocorrente vengono acquisiti direttamente dal potenziostato tramite il software Nova 2.0 della Metrohm Autolab.

Le misure di fotocorrente sono state effettuate tramite cronoamperometria: si imposta il potenziale E tra WE e RE, si alimenta il LED in modo da avere luce pulsata e si acquisisce nel tempo il segnale di fotocorrente generato dal campione in esame. Poiché si hanno comportamenti capacitivi alle interfacce si ottengono dei transienti di fotocorrente in funzione del tempo.

Inizialmente è stata eseguita una misura cronoamperometrica impostando i parametri in modo da acquisire almeno una decina di cicli luce-buio per ognuno degli 8 potenziali E considerati. Si è mantenuto costante il periodo di illuminazione del campione a $T_{light}=40\text{ms}$ impostando lo stesso tempo anche per la fase di buio tra due accensioni consecutive. L'intervallo di acquisizione è stato impostato a $t_{sampling}=0.02\text{ms}$.

In seguito si è realizzata una seconda cronoamperometria in cui per ogni potenziale E si sono susseguiti 4 diversi tempi di illuminazione:

$$T_{light1}=40\text{ms}$$

$$T_{light2}=10\text{ms}$$

$$T_{light3}=4\text{ms}$$

$$T_{light4}=1\text{ms}$$

Tra una illuminazione e la successiva sono stati lasciati sempre 100ms di buio affinché il campione non fosse in alcun modo influenzato dalla illuminazione precedente. Sono stati acquisiti i dati con un intervallo di campionamento pari a $t_{sampling}=0.01\text{ms}$. In questo modo risulta possibile anche indagare la dipendenza dei transienti di corrente di risposta del campione allo stimolo luminoso dal tempo dello stimolo stesso.

3.7 Spettroscopia di impedenza

La tecnica denominata spettroscopia di impedenza, o EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), permette di caratterizzare i sistemi elettrochimici. Consente infatti di misurare la risposta in corrente o tensione di un sistema in ad una stimolazione con un segnale di tensione alternato, generalmente sinusoidale. Il *range* di frequenze nel quale opera il segnale è piuttosto elevato, tipicamente da 0.1 Hz a 100 kHz, e ciò permette una caratterizzazione completa.

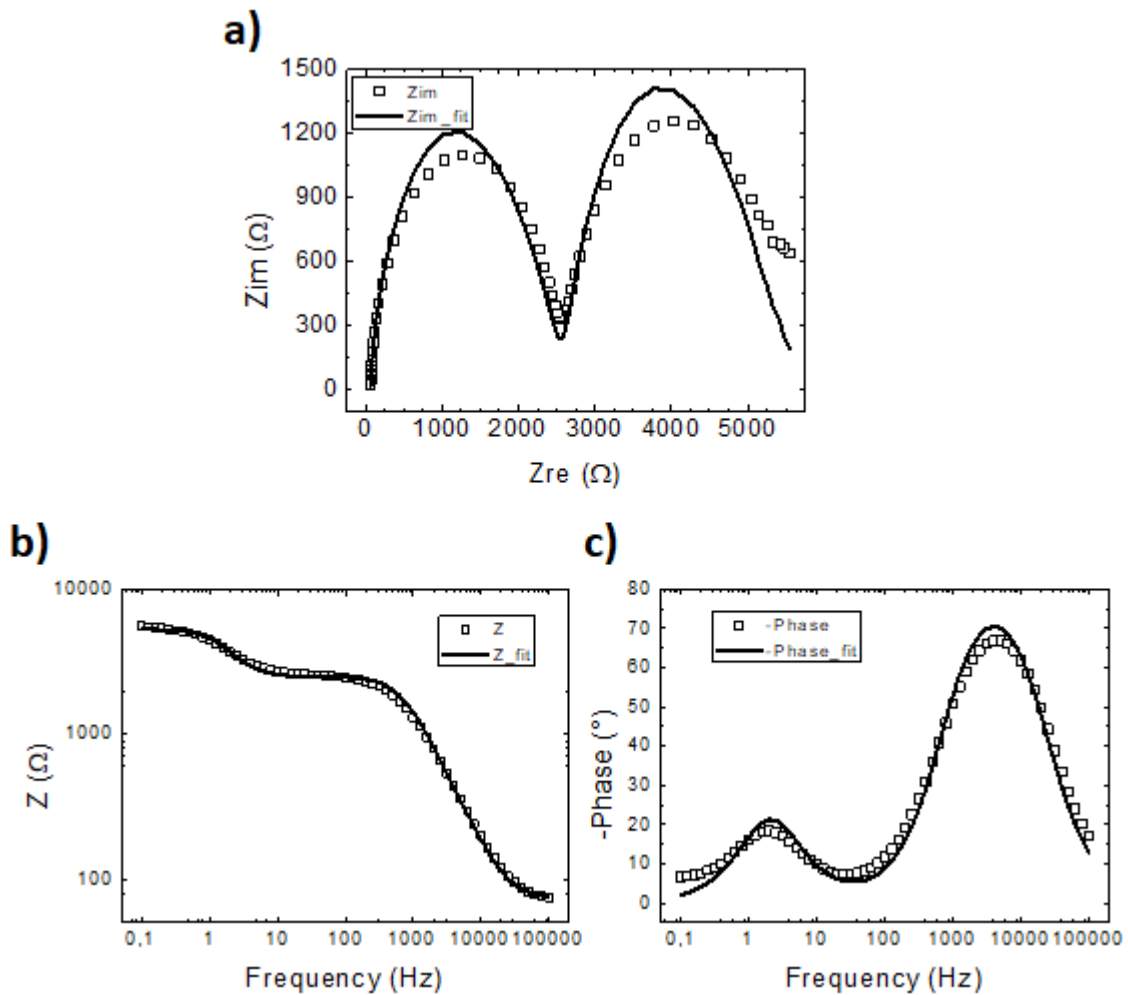


Figura 3.10: Esempi di diagrammi di Bode **(a)** e di Nyquist in modulo di impedenza **(b)** e fase **(c)** di una spettroscopia di impedenza con dati e fit associato. I dati in figura sono relativi alla EIS per $E=0V$ intensità luminosa pari a 12.37 mW/cm^2 .

Se l'ampiezza del segnale non è troppo elevato è possibile considerare con buona approssimazione la risposta come lineare secondo la legge di Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{I(\omega)}$$

La risposta viene infatti fornita come $Z(\omega)$, ovvero come impedenza del sistema in funzione della frequenza del segnale. Essa è un numero complesso con modulo e fase. Quest'ultima rappresenta lo *shift* rispetto al segnale che è stato applicato. Si può visualizzare l'andamento delle due componenti in funzione della frequenza del segnale con i grafici di Bode. In alternativa con i diagrammi di Nyquist viene graficata la parte immaginaria in funzione della parte reale, anche se si perde la diretta dipendenza delle due grandezze dalla frequenza. In figura 3.10 è riportato un esempio dei differenti diagrammi.

I dati estrapolati da una EIS vengono interpretati in funzione di un modello di circuito equivalente. La caratterizzazione di un sistema elettrochimico mediante EIS necessita infatti di modelli circuitali costituiti generalmente da semplici elementi circuitali passivi come resistenze, capacità e induttanze in serie e/o parallelo. È possibile valutare se il circuito ipotizzato è corretto eseguendo un fit sui dati misurati e verificandone la compatibilità. Inoltre quando si è individuato il modello corretto, dal fit si ricavano anche i valori degli elementi circuitali che compongono il circuito e descrivono diversi effettivi fenomeni fisici:

- Resistenza: ha una impedenza che non dipende dalla frequenza e presenta solo la parte reale che è pari a R. Inoltre non determina uno *shift* di fase poiché la tensione applicata ai suoi capi è sempre in fase con la corrente che la attraversa. Nel grafico di Bode presenta idealmente un modulo di Z costante e una fase nulla. In generale in un modello di cella elettrochimica si utilizza questo elemento come rappresentazione della resistenza dell'elettrolita, del materiale costituente il campione e dei contatti del circuito oppure, quando è posta in parallelo ad un capacitore, di una interfaccia tra materiali diversi.
- Capacitore: la sua impedenza dipende inversamente dalla frequenza secondo la legge $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$ e non presenta parte reale. Nel grafico di Bode contribuisce al modulo di Z in parte minima per alte frequenze e viceversa per basse frequenze. A livello ideale si ha uno sfasamento di 90° tra corrente e tensione applicata. È utilizzato di solito in parallelo con una resistenza per rappresentare un'interfaccia.

È stata impostata la medesima configurazione degli elettrodi delle misure di fotocorrente e sono state acquisite spettroscopie ad impedenza in buio e in luce continua a tre diverse intensità luminose al variare del potenziale E impostato tra WE e RE. Le intensità luminose e i potenziali E utilizzati sono quelli descritti in precedenza. Si è impostato una scansione in un range di frequenze tra 0.1 Hz e 100 kHz con 10 step per ogni decade ed una RMS dell'onda pari a 0.01 V.

Va sottolineato che iniettare cariche nel sistema dall'esterno probabilmente deteriora parzialmente le prestazioni del fotocapacitore a doppio strato in particolare nella zona di giunzione. Infatti per sicurezza le misure sperimentali di EIS sono state eseguite cronologicamente come ultime.

3.8 Metodo VOC (Open Circuit Voltage)

Quando l'eterogiunzione è sottoposta a stimolo luminoso è possibile determinare il potenziale generato ai capi di una giunzione p-n tramite misure di cronopotenziometria. Il *setup* strumentale utilizzato per eseguire le misure di VOC è stato il medesimo delle misure di fotocorrente. Anche in questo caso i dati sono stati acquisiti direttamente dal potenziostato tramite il software Nova 2.0 della Metrohm Autolab, ma in modalità cronopotenziometrica. In questo caso quindi non si imposta il potenziale E tra WE e RE misurando la corrente che scorre all'interno della cella, ma si fissa nulla tale corrente e si misura la variazione di potenziale. Così è teoricamente possibile determinare il potenziale generato ai capi dell'eterogiunzione dallo stimolo luminoso.

In particolare è stato acquisito il VOC per tutte le sei diverse intensità luminose P illuminando il campione con luce pulsata con periodi $T_{light}=1ms$, $T_{dark}=200ms$ e acquisendo il segnale con un tempo di campionamento $t_{sampling}=0.01ms$. Sono stati inoltre acquisiti altri VOC direttamente dal canale 2 del Keysight 2912B SMU per $T_{light}=5ms$, $T_{dark}\approx 1s$ e $t_{sampling}=0.1ms$. Nel secondo caso non è stata considerata l'intensità luminosa di $1.93 mW/cm^2$.

3.9 Metodi Runge-Kutta

In ambito matematico si definiscono ODE (*Ordinary Differential Equation*) le equazioni differenziali che contengono funzioni rispetto una sola variabile e le sue derivate:

$$\frac{d^n y}{dx^n} = y^{(n)} = f(x, y, y', y'', \dots, y^{(n-1)})$$

Si consideri ad esempio la più semplice equazione differenziale ordinaria possibile:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

La sua soluzione è in realtà una famiglia infinita di soluzioni:

$$y(x) = \int f(x, y(x)) dx$$

Dunque le soluzioni analitiche dipenderanno sempre dal valore di almeno una costante. Perché sia definita completamente la soluzione di una equazione differenziale, e scegliere una particolare curva nella famiglia infinita delle possibili soluzioni, occorre fissare delle condizioni iniziali: valori specifici della funzione incognita in un determinato punto del dominio della soluzione. L'ordine n della ODE, definito dall'ordine massimo di derivazione che vi compare, determina il numero di condizioni iniziali che occorrono. Quando tutte le condizioni sono fissate per un medesimo valore della variabile indipendente si ha un cosiddetto *problema ai valori iniziali*. Una qualsiasi ODE di ordine n può essere ricondotta a un sistema di equazioni differenziali al primo ordine. Ognuna di queste, insieme alla sua condizione iniziale, definisce la forma generale dei problemi a valori iniziali, cioè il problema di Cauchy:

$$\begin{cases} y'(x) = f(x, y(x)) & \forall x \in [a, b] \\ y(x_0) = y_0 & x_0 \in [a, b] \end{cases}$$

dove $[a, b]$ è un generico intervallo di integrazione. Poiché equazioni di questo tipo non sono risolvibili univocamente in modo analitico si ricorre ai metodi iterativi numerici. L'idea di base è quella di discretizzare l'intervallo di integrazione in *step* quasi infinitesimi $x_i = x_0 + ih$ con $h = \frac{x_f - x_0}{n}$. Se n è sufficientemente grande il metodo numerico fornisce allora l'approssimazione dei valori $y(x_i)$. Uno tra i metodi più comuni è il *Runge-Kutta* (RK) che traspone il problema in forma integrale, per la quale è possibile ricavare un'approssimazione della soluzione, a partire dalla forma differenziale. In generale i metodi RK seguono l'espressione

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h$$

in cui $\phi(x_i, y_i, h)$ è la funzione incremento e rappresenta la pendenza media della funzione nell'intervallo di integrazione e ha la forma generale

$$\phi = \sum_{j=1}^r a_j k_j$$

dove a_j sono costanti e k_j definite da

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_j = f\left(x_i + b_j h, h \sum_{i=1}^{j-1} c_{ij} k_i\right)$$

in cui il valore di r definisce il numero degli stadi che corrisponde al numero delle valutazioni della funzione e si ha quindi un metodo RK di ordine r ($r=1$ e $a_1=1$ corrisponde al metodo di Eulero). Dato un determinato r è possibile calcolare i valori

dei parametri a_i , b_j , c_{ij} uguagliando i termini della formula generale ai corrispettivi termini della serie di Taylor.

Nel presente lavoro di tesi si sono sfruttati i metodi *Runge-Kutta* opportunamente implementati mediante il software Matlab per risolvere equazioni differenziali non lineari di potenziali in funzione del tempo. Ciò è risultato determinante per essere in grado di effettuare una simulazione dei transienti di corrente e verificare se i modelli teorizzati fossero corretti o meno.

Capitolo 4

Analisi dati e risultati

Nel presente capitolo vengono presentati i principali risultati ottenuti in questo lavoro di tesi riguardo le fotocorrenti generate dal fotocapacitore organico quando è soggetto a stimolo luminoso. Nello specifico la sezione 4.1 descrive la forma generale dei transienti di fotocorrente, i tempi caratteristici che ne governano le dinamiche e un'analisi della carica totale accumulata da tali capacitori. La sezione 4.2 contiene i risultati sperimentali delle misure di potenziale a circuito aperto (VOC) generato dal fotocapacitore illuminato. Sono presentati nella sezione 4.3 i differenti circuiti equivalenti che descrivono il sistema analizzato nelle differenti fasi di misura e analisi, cioè i modelli interpretativi che sono stati considerati durante il presente lavoro di tesi e le considerazioni fisiche e analitiche che hanno permesso di ricavarli. Nella sezione 4.4 sono riportati i dati ottenuti dalle spettroscopie di impedenza (EIS) e l'analisi sui fit associati che permettono di ricavare valori per i parametri circuitali associati. Dalla relazione tra tali valori e quelli estrapolati dai transienti sperimentali sono stati eseguiti fits, esposti nella sezione 4.5, che hanno permesso di ottenere valori da attribuire agli elementi circuitali del modello interpretativo finale. Infine la sezione 4.6 contiene il confronto diretto tra i transienti di fotocorrente sperimentali e quelli ricavati tramite simulazione attraverso il modello.

4.1 Transienti sperimentali di fotocorrente

Sono riportati in figura 4.1a i singoli cicli luce-buio dei transienti di fotocorrente generati dal campione illuminato per 40ms a una intensità di 12.37mW/cm^2 in funzione del tempo. Nel grafico si ha la sovrapposizione delle acquisizioni per tutti i potenziali E considerati tra WE e RE ed è evidenziata in giallo la parte corrispondente al tempo in cui il LED ($\lambda=590\text{nm}$) è stato acceso.

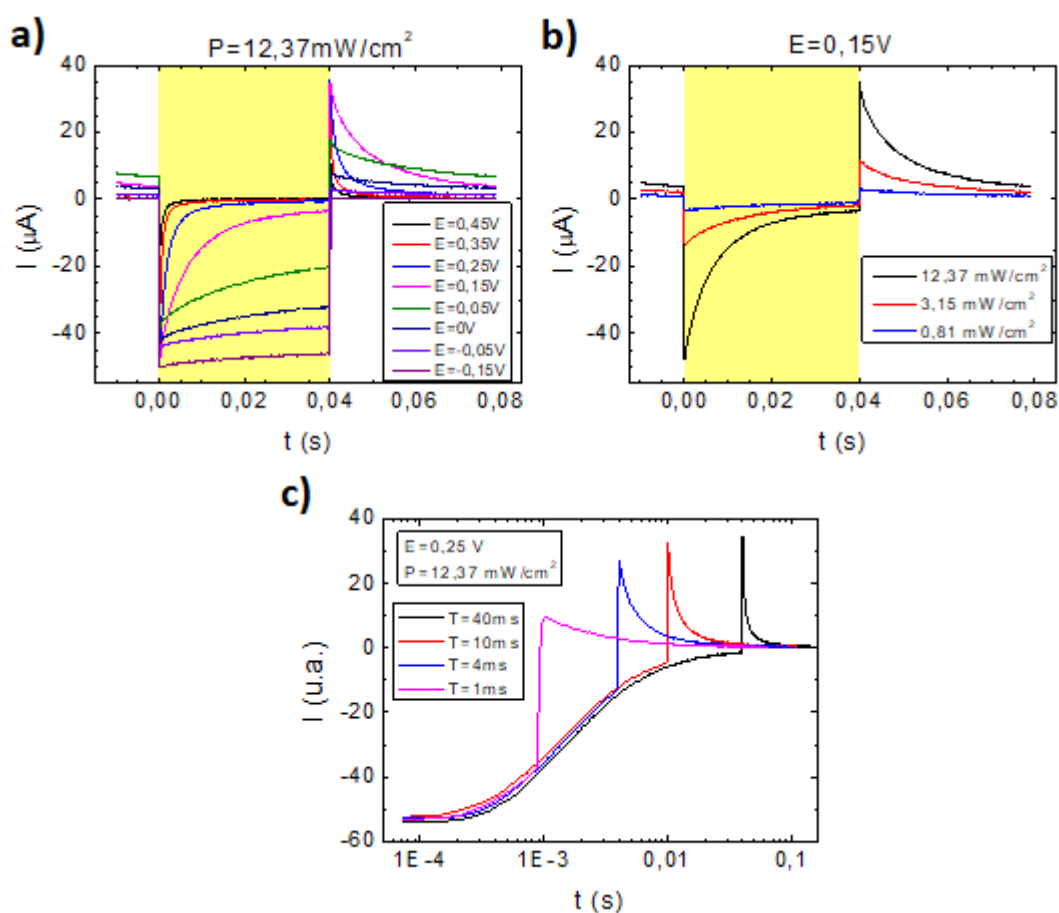


Figura 4.1: Transienti di fotocorrente del campione fotocapacitore a contatto con una soluzione elettrolitica KCl in concentrazione 0.1M, illuminato con un LED di lunghezza d'onda $\lambda=590\text{nm}$ per una superficie esposta pari a 0.77cm^2 . Le parti evidenziate in giallo corrispondono al periodo di illuminazione del campione: **a)** Variazione del potenziale E applicato al fotocapacitore (WE) rispetto al RE Ag/AgCl per un'illuminazione di intensità pari a 12.37mW/cm^2 . **b)** Variazione dell'intensità luminosa P a $E=0.15\text{V}$ costante. **c)** Variazione del tempo T di esposizione a E e P costanti.

È ben visibile il comportamento generalmente capacitivo della giunzione p-n a contatto con l'elettrolita KCl 0.1M. In condizione di illuminazione infatti la densità di carica nel semiconduttore varia e ciò causa un transiente di campo elettrico e una corrente ionica nell'elettrolita fino a che non si ristabilisce la neutralità di carica all'interfaccia [20]. Tuttavia l'andamento della fotocorrente dipende in modo significativo dall'E applicato al sistema in particolare nella fase di illuminazione sia nei valori di picco sia per quanto riguarda i tempi di carica e scarica. Un ulteriore aspetto interessante è la evidente non simmetria tra fase con campione illuminato e fase di buio soprattutto per potenziali E negativi o prossimi allo 0. Ciò dipende da una corrente elettrochimica, che si genera all'interfaccia tra lo strato n e la soluzione elettrolitica, che aumenta il suo contributo alla fotocorrente al diminuire del potenziale E. In questi casi infatti nei transienti si perde, anche del tutto, la tipica forma capacitiva in favore di una corrente in continuo DC. Sono state analizzate le fotocorrenti anche tenendo fisso il potenziale tra WE e RE e variando l'intensità di illuminazione P. In figura 4.1b sono sovrapposti i cicli singoli luce-buio per tre diverse intensità di illuminazione per E=0.15V ed è sempre evidenziata in giallo la parte corrispondente al periodo di illuminazione del campione. Si nota come l'ampiezza del picco di corrente aumenti al crescere di P. La figura 4.1c mostra invece in scala logaritmica, in un ciclo singolo luce-buio, la corrente generata per diversi periodi T_{light} di illuminazione a intensità $P=12.37\text{mW/cm}^2$ e potenziale $E=0.25\text{V}$ fissati, normalizzata in modo da visualizzare il picco all'accensione del LED allo stesso valore. È interessante osservare la non dipendenza dei tempi di decadimento τ rispetto a T_{light} .

Poiché si hanno transienti di fotocorrente è importante analizzarne i tempi caratteristici τ . In figura 4.2a è riportato un focus sui tempi di salita del segnale di fotocorrente e in buonissima approssimazione restano inferiori ai 70 μs per ogni E. Inoltre questa limitazione è dovuta alla strumentazione e all'acquisizione e non al fotocapacitore. Per ognuno dei transienti, al variare sia di E sia di P, è stato estratto un tempo caratteristico τ di decadimento fittando linearmente i primi N punti a partire dal valore massimo di fotocorrente I_{max} (esempio in figura 4.2b). N è variabile poiché per i valori più alti di E risulta semplice l'estrazione di un τ corretto in quanto l'andamento esponenziale è ben definito. Per i valori di E prossimi a 0 e negativi l'andamento esponenziale risulta meno definito, o anche quasi assente, ed è invece necessario considerare un numero più alto di punti per ottenere un tempo caratteristico coerente per i diversi cicli di fotocorrente all'interno di una stessa acquisizione. Inoltre a basse intensità risulta piuttosto complicato estrarre in questo modo un τ valido per i valori di E minori o uguali a 0.05 V (figura 4.2c). I valori dei tempi caratteristici estratti diminuiscono al crescere dell'intensità luminosa e per ogni P seguono il medesimo andamento: crescono esponenzialmente al diminuire di E. È stato associato un errore ai tempi caratteristici in modo statistico: è stato estratto il valore τ per ognuno dei picchi acquisiti per tutti i possibili E e P ed è stata calcolata la deviazione standard.

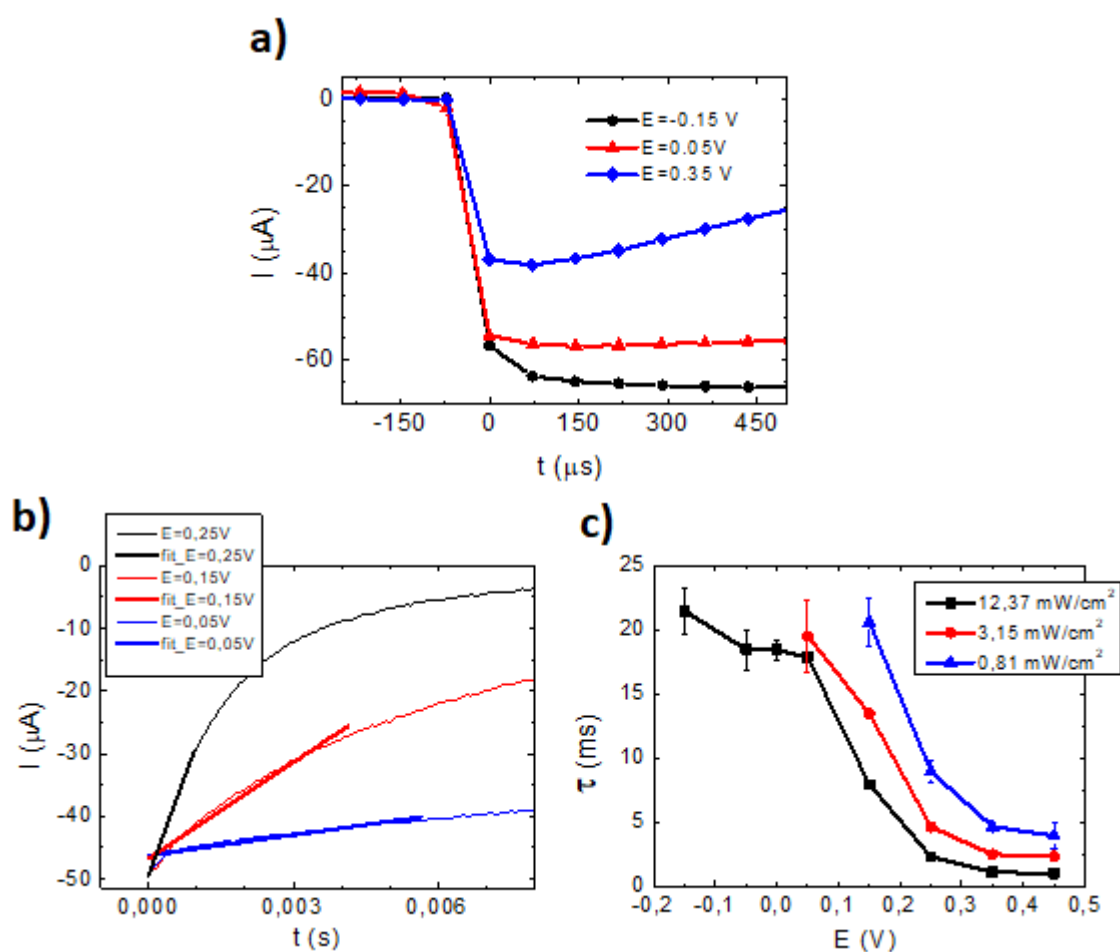


Figura 4.2: Scale dei tempi rilevanti per i transienti PEC: **a)** tempo di salita ($t < 0.07 \text{ ms}$) all'esposizione alla luce. **b)** Fit lineare per determinare la costante di tempo di decadimento τ . **c)** Costanti di tempo in funzione di potenziale E ed intensità luminosa P .

L'andamento dei tempi caratteristici in funzione di E mostra che il comportamento capacitivo del fotocapacitore arriva a perdersi per valori di E minori o uguali a 0.05 V . Dunque è possibile distinguere due differenti contributi alla fotocorrente: quello capacitivo dovuto all'interfaccia n-elettrolita (figura 4.3a) e quello faradaico dovuto alla corrente elettrochimica che si genera tra l'elettrolita e la giunzione p-n (figura 4.3b). Sono stati entrambi determinati come rapporto tra una quantità di carica accumulata e un intervallo di tempo. La quantità di carica faradaica Q_{farad} è stata calcolata come integrale della fotocorrente su un intero singolo ciclo acceso-spento poiché, dipendendo esclusivamente da processi elettrochimici unidirezionali, risulta essere presente solo in caso di asimmetria tra le aree sottese dalla fotocorrente nei periodi di luce e di buio. Per ottenere il contributo faradaico si è quindi diviso Q_{farad} per

il tempo di illuminazione T_{light} , cioè 40ms. È stato infatti confermato dai dati sperimentali che si hanno contributi elettrochimici solo in un verso della corrente e solo nei periodi di illuminazione. La carica capacitiva accumulata Q_{cap} è invece calcolata come la metà dell'integrale del valore assoluto della fotocorrente sul singolo ciclo intero acceso-spento a cui è stata sottratta la parte faradaica. In questo modo si è in grado di ricavare il contributo capacitivo alla corrente durante la fase di illuminazione dividendo Q_{cap} per il tempo caratteristico τ .

$$Q_{farad} = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$$

$$Q_{cap} = \frac{1}{2} \left(\int_{t_1}^{t_2} |I(t)| dt - Q_{farad} \right)$$

Dove con t_1 e t_2 si intendono rispettivamente l'istante di tempo di accensione dello stimolo luminoso e quello appena prima della accensione successiva. Si è associato un errore secondo il medesimo procedimento applicato per i tempi caratteristici.

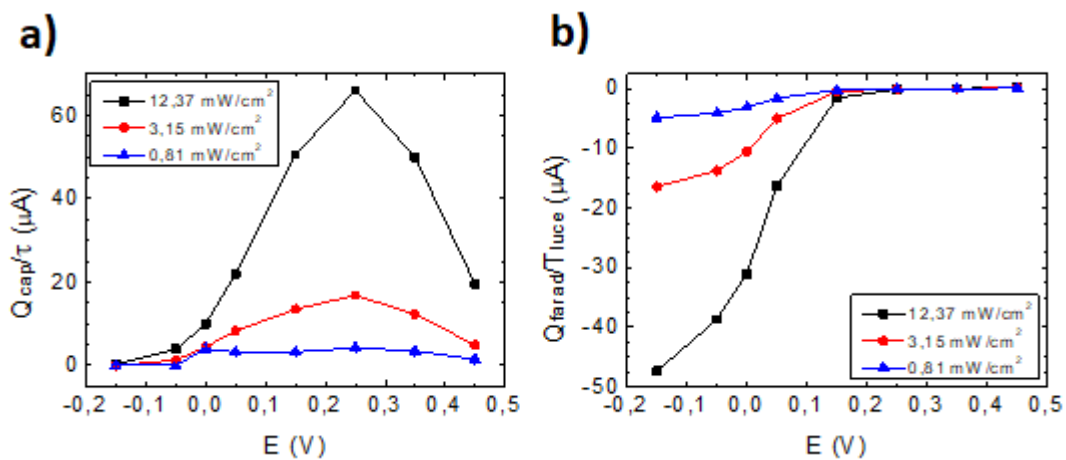


Figura 4.3: Contributi capacitivo e faradaico nei transienti di fotocorrente: **a)** Rapporto tra la carica totale capacitiva Q_{cap} e τ in funzione di E ; **b)** Rapporto tra carica faradaica Q_{farad} e tempo di illuminazione T_{illuc} in funzione di E .

Le figure 4.3a e 4.3b mostrano come per valori di E maggiori di 0.05 si abbia quasi esclusivamente corrente puramente capacitiva, mentre per potenziali inferiori diventi sempre più dominante il contributo faradaico. Il valore migliore di potenziale, a cui corrisponde la più alta corrente capacitiva a fronte di una parte faradaica quasi nulla, è $E=0.25$ V. La distinzione tra i due contributi è fondamentale poiché per una efficace

applicazione come protesi retinica devono essere minimizzati i contributi elettrochimici.

Infine per ognuno dei transienti sperimentali sono stati estratti anche I_{max} e I_{DC} , rispettivamente valori del picco di fotocorrente e della corrente approssimabile a continua una volta che i capacitori hanno completato la fase significativa di carica.

4.2 Misure sperimentali di VOC

In figura 4.4 sono illustrate le misure cronopotenziometriche del potenziale generato ai capi dell'eterogiunzione dallo stimolo luminoso per i due diversi tempi di illuminazione T_{light} . Come atteso i potenziali VOC aumentano al crescere dell'intensità luminosa, ma analizzando in particolare il tempo in cui il fotocapacitore è stato soggetto a illuminazione si osservano diversi problemi. Il focus in figura 4.4b infatti mostra come il segnale nel tempo di illuminazione pari a 1ms arrivi a stabilizzarsi solo per $P=12.37mW/cm^2$, mentre lo stesso tempo dovrebbe essere sufficiente affinché tutti i VOC arrivino a saturazione. Infatti in tale tempo si dovrebbe pienamente raggiungere l'equilibrio tra fotogenerazioni e ricombinazioni di cariche e il sistema dovrebbe assestarsi sul valore stabile di VOC. Si nota anche come si abbia un aumento del tempo di salita del segnale al diminuire di P. Aumentando il tempo di illuminazione a 5ms (figura 4.4d) non si ha ancora la completa saturazione dei VOC per ogni P e si confermano le precedenti osservazioni. Inoltre i valori di VOC acquisiti con le procedure precedentemente esplicitate sono stati messi a confronto con misurazioni della variazione del potenziale di contatto (V_{CPD}) in condizioni di luce pulsata precedentemente eseguite tramite AFM (Atomic Force Microscope) in modalità KPFM (Kelvin Probe Force Microscope) in assenza di elettrolita su un campione fabbricato nello stesso modo. È stato utilizzato lo stesso LED, ma intensità leggermente differenti e T_{light} di almeno 2 ordini di grandezza maggiori. Questo confronto è puramente qualitativo data la diversità dei parametri impostati per le due acquisizioni e per questo non viene riportato un grafico in merito. Tuttavia è stato eseguito per confermare l'ipotesi che i problemi sulle misurazioni di VOC dipendessero dal contatto con l'elettrolita. Ciò è stato confermato sia dalla evidente differenza dei tempi di salita sia dal fatto che valori V_{CPD} risultino significativamente inferiori a quelli di VOC. Questi problemi potrebbero dipendere dal fatto che al contatto tra lo strato n e l'elettrolita, le cariche libere negative attraversino la giunzione per andare in soluzione: il VOC reale generato dal fotocapacitore illuminato resta in equilibrio per un continuo bilanciamento tra generazione e ricombinazione delle cariche attraverso il doppio strato p-n, ma all'interfaccia n-elettrolita si ha un processo irreversibile di trasporto di

carica negativa verso la soluzione elettrolitica e dunque un aumento del VOC. La piena comprensione e la risoluzione del problema nella misurazione del VOC quando il fotocapacitore risulta a contatto con l'elettrolita è sicuramente un *topic* interessante per le future ricerche.

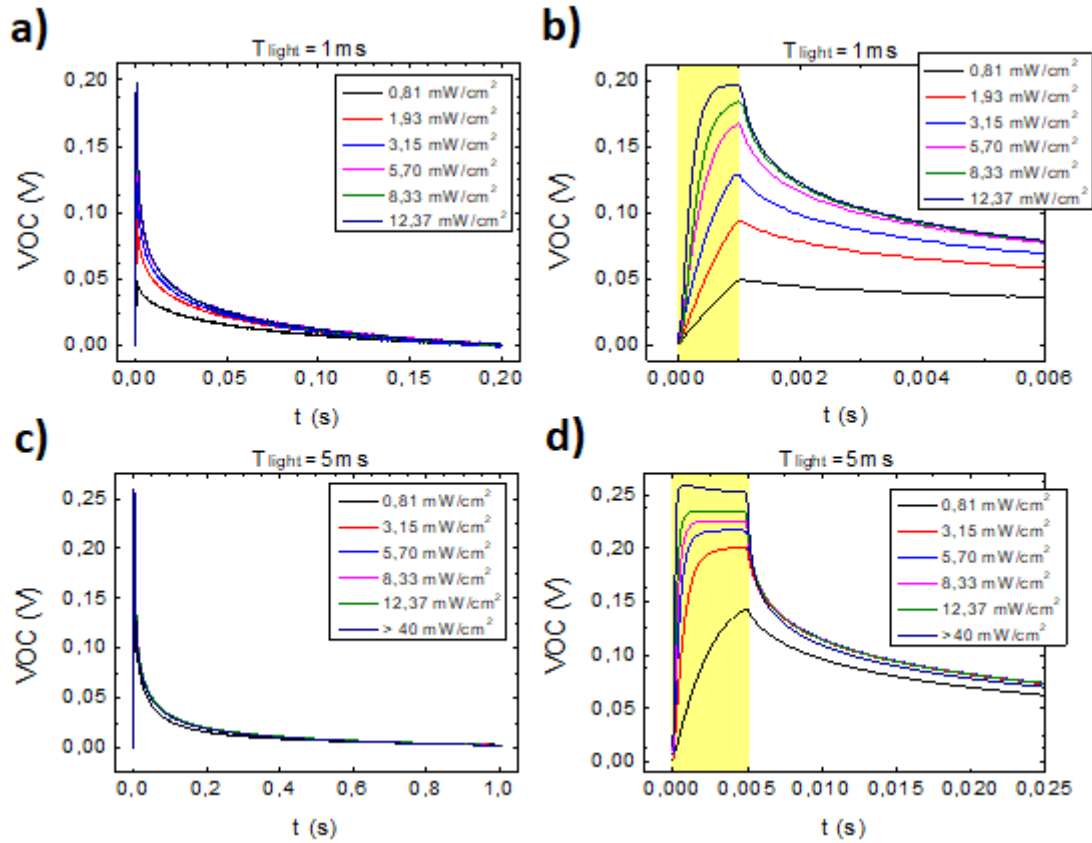


Figura 4.4: Potenziale generato dal fotocapacitore in seguito a stimolo luminoso per un tempo di illuminazione: **a) e b)** $T_{light}=1\text{ms}$; **c) e d)** $T_{light}=5\text{ms}$ con rispettivi focus sui tempi di salita del segnale. In giallo il tempo in cui il fotocapacitore è stato soggetto a illuminazione.

In figura 4.4d si nota inoltre come per intensità luminose superiori a 12.37 mW/cm² si abbiano problemi di stabilità del segnale: il VOC raggiunge un picco e poi decresce. Ciò accade poiché per potenze oltre tale soglia si ha un surriscaldamento del LED che ne va a compromettere le prestazioni.

4.3 Modelli interpretativi

Per l'efficace interpretazione dei dati sperimentali è stato necessario modellizzare il sistema attraverso diversi circuiti equivalenti. Si è inoltre cercato di arrivare ad un modello finale che fosse in grado di simulare e fittare i dati sperimentali correttamente in tutte le possibili condizioni del sistema analizzate. Verranno riportati e descritti in questa sezione i principali circuiti equivalenti che sono stati considerati durante il lavoro di tesi per arrivare alla derivazione del modello finale per una giunzione p-n in contatto con un elettrolita.

In figura 4.5a si ha la diretta conversione del sistema metallo-p-n-elettrolita in un primo circuito equivalente in cui ogni materiale è rappresentato da una singola resistenza e ogni interfaccia da una resistenza e una capacità poste in parallelo. Sulla giunzione p-n è stato inoltre inserito il potenziale VOC che corrisponde al potenziale generato all'interfaccia della eterogiunzione quando il campione è sottoposto a illuminazione. Il potenziale VOC è inserito sulla giunzione poiché è proprio in quella regione che vengono formate le coppie elettrone-lacuna dal fotone.

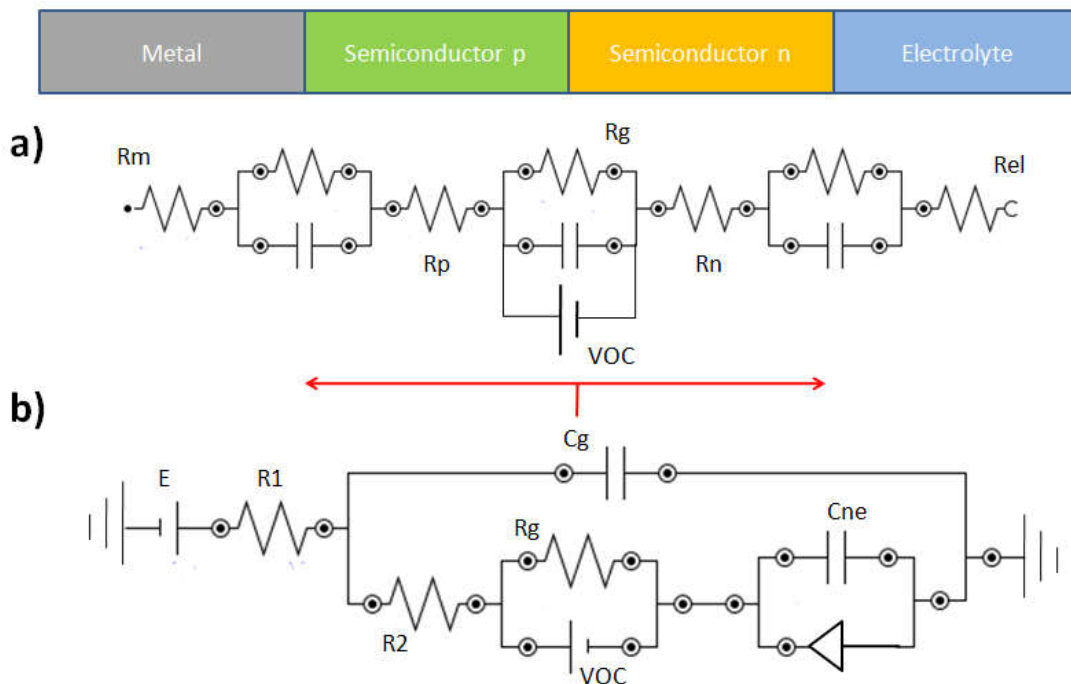
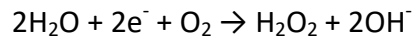


Figura 4.5: Circuiti equivalenti che modellizzano il sistema giunzione p-n in contatto con un elettrolita: **a)** Primo modello in cui ogni elemento è rappresentato da una resistenza e ogni interfaccia da un parallelo fra una resistenza e una capacità. **b)** prima approssimazione e semplificazione del circuito equivalente in cui viene anche introdotto il potenziale E utilizzato nelle misurazioni.

È però possibile assumere il doppio strato p-n come un'unica capacità geometrica C_g e come un'unica resistenza R_2 che includa le resistenze R_p e R_n rispettivamente dello strato p e dello strato n (figura 4.5b). Inoltre si può considerare trascurabile la resistenza alla giunzione ITO-p, poiché il passaggio di cariche è facilitato, e unire le resistenze R_m del *back-contact* metallico e R_{el} dell'elettrolita in una sola resistenza R_1 . Infine si è scelto di modellizzare l'interfaccia n-elettrolita come un parallelo tra una capacità e un diodo. Si è scelto questo elemento circuitale poiché l'unico contributo di corrente attraverso tale interfaccia è elettrochimico unidirezionale secondo la reazione



per cui le cariche negative vanno dallo strato n all'elettrolita. La corrente che attraversa un diodo non è lineare e segue un andamento in funzione del potenziale applicato del tipo

$$I_{\text{diodo}} = ae^{bV}$$

Dove $a(A)$ e $b(1/V)$ sono i parametri che caratterizzano un diodo.

In presenza di VOC non nullo si può non considerare la resistenza R_g : durante illuminazione le cariche vengono generate proprio nella giunzione e poi si osserva come si muovono nel circuito perciò R_g non rientra in questa analisi. È importante inoltre puntualizzare che l'andamento dei transienti di fotocorrente è in realtà bi-esponenziale data la presenza di due contributi capacitivi: l'interfaccia n-elettrolita (C_{ne}) e la giunzione p-n (C_g). Tuttavia il contributo dell'interfaccia p-n risulta trascurabile e presenta un tempo caratteristico inferiore di almeno tre ordini di grandezza rispetto al τ estratto che corrisponde perciò all'interfaccia n-elettrolita, come riscontrato da misure EIS che verranno in seguito esplicitate. È possibile quindi non considerare la capacità geometrica C_g che risulta significativo, nella presente analisi della fotocorrente, solo per un tempo infinitesimo trascurabile. Ciò comporta l'unione di R_1 e R_2 in un'unica resistenza R .

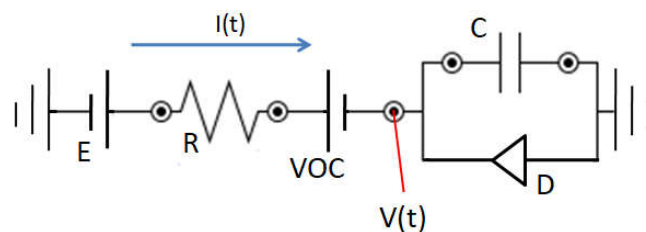


Figura 4.6: Circuito equivalente utilizzato per fittare i transienti sperimentali e modellizzare il sistema che comprende tutte le approssimazioni. Sono indicati anche la fotocorrente $I(t)$ con segno positivo come in immagine e il potenziale $V(t)$ in funzione del tempo.

In figura 4.6 è rappresentato il circuito equivalente derivato dall'applicazione delle precedenti approssimazioni che è stato utilizzato per fittare i transienti sperimentali di fotocorrente e modellizzare il sistema fotoelettrochimico studiato nel presente lavoro di tesi. Poiché è presente un'unica capacità, che corrisponde alla capacità C_{ne} dell'interfaccia n-elettrolita, si è scelto di indicarla con C . I segni della fotocorrente in funzione del tempo $I(t)$, del potenziale E tra WE e RE e del VOC sono positivi secondo come è stato indicato in figura. Per comodità nella trattazione analitica e soprattutto nell'implementazione del codice Matlab per ottenere le soluzioni si è considerato VOC orientato come il potenziale E . Ovviamente si otterranno valori di VOC con il segno opposto rispetto alla convenzione assunta in figura 4.6. Infine è stato indicato il potenziale in funzione del tempo $V(t)$ che entra nelle equazioni seguenti che rappresentano analiticamente il modello:

$$\begin{cases} I = I_C + I_D = \frac{(E + VOC - V(t))}{R} \\ I_C = C \frac{dV(t)}{dt} \\ I_D = -ae^{-bV(t)} \end{cases}$$

dove con I_C e I_D si intendono le correnti rispettivamente del ramo con la capacità C e di quello con il diodo D e da cui si ricava l'equazione differenziale ordinaria non lineare

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{1}{C} \left[\frac{1}{R} (E + VOC - V(t)) + ae^{-bV(t)} \right]$$

Quando le fasi significative di carica/scarica dovute alla capacità possono considerarsi terminate, è possibile trattare il sistema come se fosse in corrente continua DC. Risulta dunque possibile semplificare ulteriormente il circuito escludendo l'elemento capacitivo C . In questo modo rimane una serie tra la resistenza R e il diodo D (figura 4.7).

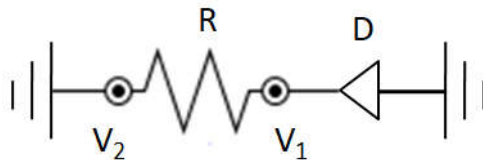


Figura 4.7: Circuito equivalente per la condizione di corrente DC.

Tale circuito può essere descritto dalla seguente equazione

$$I_{DC} = \frac{V_2 - V_1}{R} = -ae^{-bV_1}$$

Da cui, conoscendo R e $V_2 = E + V_{OC}$ e impostando inizialmente i restanti parametri a e b , è possibile ricavare una soluzione in V_1 :

$$V_1 = V_2 + \frac{1}{b} W(abRe^{-bV_2})$$

In cui W indica la funzione di Lambert. La soluzione V_1 permette il calcolo di I_{DC} e di confrontarlo con gli effettivi valori sperimentali della fotocorrente in modo da ottimizzare nella modellizzazione i parametri a e b che caratterizzano il diodo.

Inoltre, come descritto nel precedente capitolo, le misure di spettroscopia di impedenza richiedono un modello per essere interpretate e fittate. In generale in letteratura [19] per gli studi EIS di sistemi fotoelettrochimici si utilizza un modello come quelli mostrati in figura 4.8. Nel dettaglio la resistenza R_1 rappresenta sempre la resistenza dell'elettrolita sommata a quella di ITO, R_2 la resistenza del doppio strato semiconduttore, C_1 la capacità geometrica del p-n e R_3 e C_2 rispettivamente la resistenza e la capacità all'interfaccia n-elettrolita. In R_2 è compresa anche R_g poiché durante una misura EIS inietto le cariche esternamente e dunque devo considerare anche la resistenza alla giunzione quando viene attraversata.

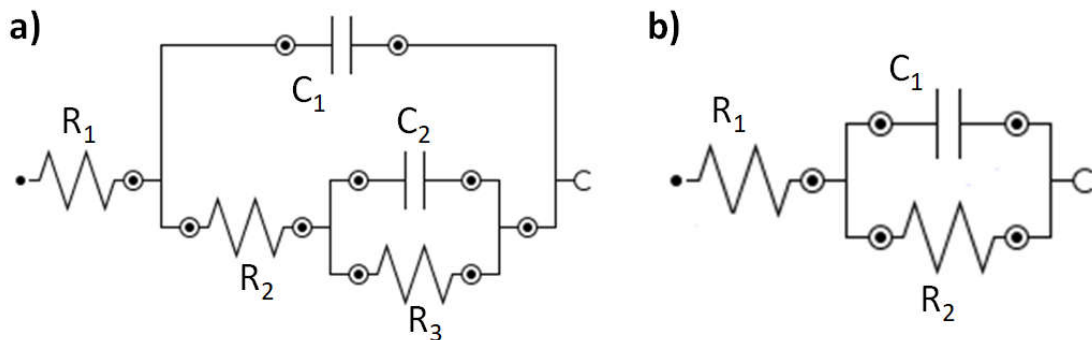


Figura 4.8: Circuiti equivalenti per interpretazione dei dati ricavati da EIS in condizioni di illuminazione **a)** e di buio **b)**.

Si possono considerare modelli differenti in caso di luce (figura 4.6a) e di buio (figura 4.6b) poiché in assenza di stimolo luminoso sul campione non si hanno effetti elettrochimici. Per il sistema in condizioni di bassa intensità luminosa e potenziali E negativi si è utilizzata la stessa approssimazione rispetto alla condizione di buio.

4.4 Misure in spettroscopia di impedenza

I dati ricavati dalle misure di impedenza per $P=12.37\text{mW/cm}^2$ sono riportati in figura 4.9. Nel dettaglio sono rappresentati il modulo dell'impedenza (figura 4.9a) e lo shift di fase (figura 4.9b) entrambi in funzione della frequenza del segnale alternato con cui il sistema è stimolato. L'indagine è stata eseguita per tutti i potenziali E considerati in questo lavoro di tesi, tuttavia per chiarezza di esposizione non sono rappresentati nei grafici tutti gli andamenti in quasi sovrapposizione.

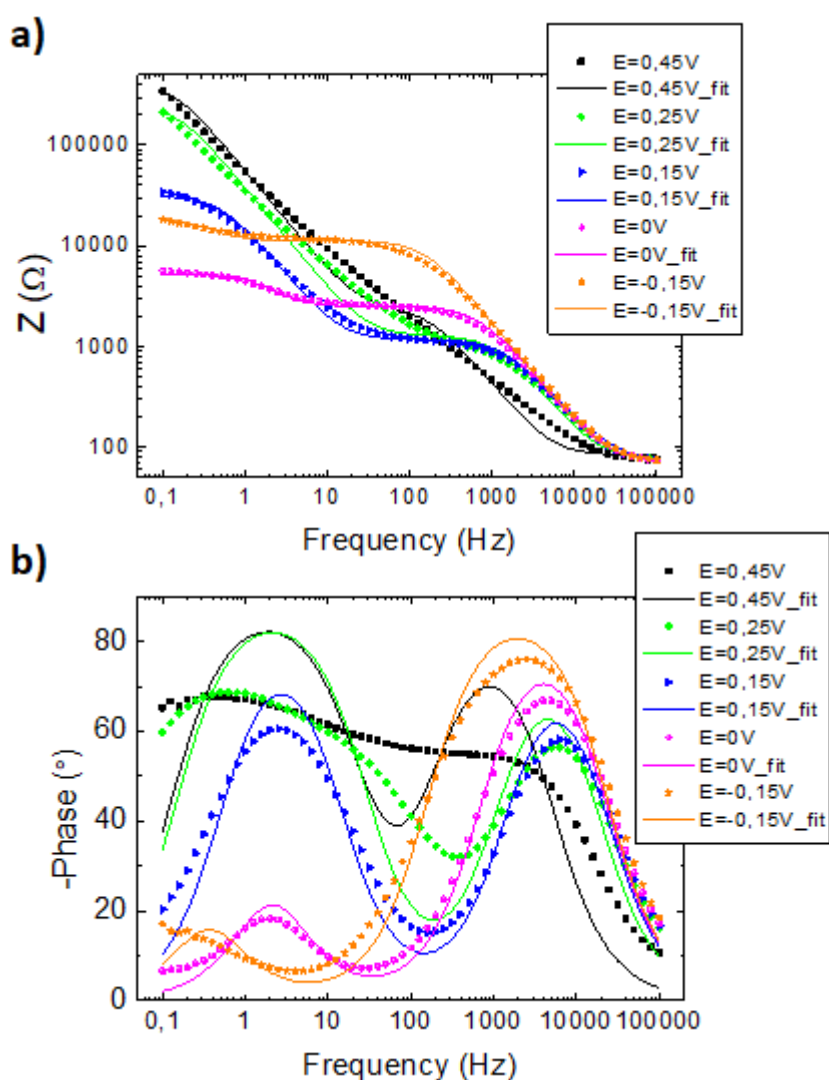


Figura 4.9: Dati sperimentali da EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) del fotocapacitore durante illuminazione a $P=12.37\text{mW/cm}^2$: modulo dell'impedenza **a)** e shift di fase **b)** in funzione della frequenza. Fit secondo il modello in figura 4.8a indicato dalle linee continue.

In generale si osserva una buona interpolazione dei dati sperimentali da parte delle curve di fit su tutto il *range* di potenziali E. Ciò conferisce validità al circuito equivalente modello utilizzato per l'interpretazione dei dati EIS.

Inoltre grazie al fit sui dati sperimentali è possibile indagare più nel dettaglio la dipendenza del sistema dal potenziale E. Infatti si è verificato l'andamento dei valori dei diversi elementi del circuito equivalente in funzione di E (figura 4.10). In particolare in figura 4.10a si ha il confronto in scala logaritmica tra le resistenze R_1 dell'elettrolita e R_2 del doppio strato p-n: R_1 risulta essere fino a due ordini di grandezza inferiore. Sia R_1 sia R_2 non presentano particolari variazioni al variare del potenziale E.

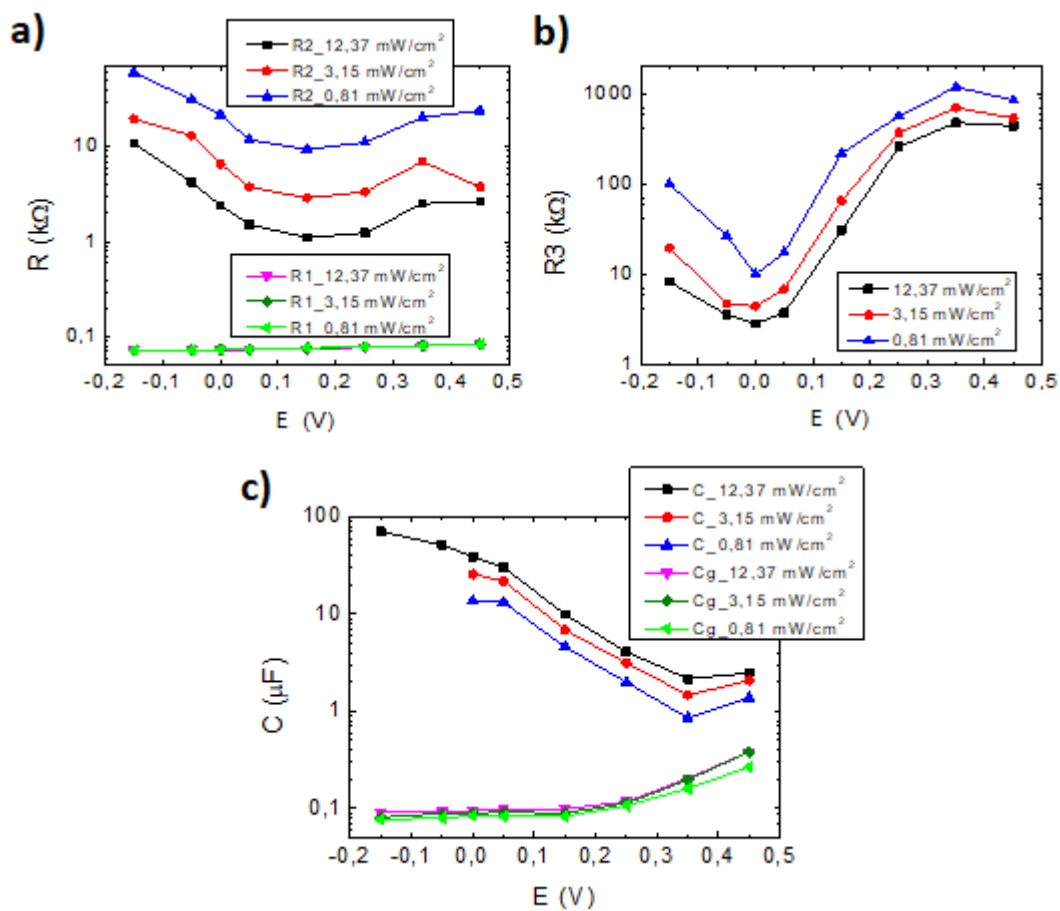


Figura 4.10: Parametri del circuito equivalente che modella i dati EIS in funzione del potenziale E in scala logaritmica per diverse intensità luminose P: **a)** resistenze R_2 del doppio strato p-n e R_1 dell'elettrolita; **b)** resistenza R_3 del diodo; **c)** capacità geometrica C_g e capacità C a interfaccia n-elettrolita.

La resistenza R_3 all'interfaccia n-elettrolita, che nel circuito equivalente comprende tutte le approssimazioni corrisponde alla resistenza del diodo, presenta un minimo per

$E=0$ e aumenta fino a due ordini di grandezza al crescere di E stabilizzandosi per $E \geq 0.25$ V (figura 4.10b). Al crescere del potenziale E infatti il contributo elettrochimico è sempre più piccolo e oltre un certo valore, in questo caso $E=0.25$ V, diventa ampiamente trascurabile e quindi la stabilizzazione è giustificata poiché non scorre corrente attraverso tale interfaccia. R_1 , R_2 e R_3 in funzione di E mantengono lo stesso andamento al variare delle intensità luminose con valori maggiori al diminuire di P . In figura 4.10c è possibile apprezzare come la capacità geometrica C_g risulti generalmente trascurabile rispetto alla capacità C all'interfaccia n-elettrolita. Ciò giustifica la considerazione secondo cui è possibile rimuovere C_g dal circuito equivalente poiché non contribuisce in modo significativo alla risposta del sistema. Il valore di C diminuisce al crescere di E come ci si attende dall'equazione di Mott-Schottky secondo cui $C \propto \sqrt{\frac{1}{E}}$. Infatti quando aumenta il potenziale E si ha un minor numero di cariche negative che arrivano all'interfaccia tra lo strato n e l'elettrolita e la regione spaziale di distribuzione della carica è più ampia, determinando dunque un valore minore di capacità. Per le intensità luminose minori non sono stati riportati i valori corrispondenti a $E=-0.15$ V e $E=-0.25$ V poiché in tali condizioni non ha senso trattare una capacità in quanto si ha quasi esclusivamente una corrente DC. Il fit sulla EIS infatti fatica a trovare un valore significativo per la C a tali potenziali.

I dati sulla spettroscopia in assenza di luce sono stati tenuti in considerazione solo come primo confronto e come misure di controllo durante le acquisizioni. Non sono riportati nei grafici insieme ai dati in presenza di stimolo luminoso poiché fatti con un differente circuito. Ad ogni modo, facendo riferimento al circuito in figura 4.8b, si conservano valori di R_1 e C_1 simili a quelli ottenuti in luce, ma una resistenza R_2 tra i due e i tre ordini di grandezza superiore ai valori di R_3 in condizioni di illuminazione. In sostanza non si ha un sufficiente numero di portatori nella giunzione e l'eterogiunzione si comporta solo come uno strato dielettrico.

4.5 Parametri per circuito equivalente

Sono stati messi in relazione i parametri estratti dai transienti sperimentali di fotocorrente con quelli estrapolati dal fit sulla spettroscopia di impedenza. In questo modo è risultato possibile estrarre i valori da associare agli elementi del circuito che modella il sistema. In figura 4.11a è rappresentato l'andamento dei tempi caratteristici in funzione del parametro C_2 , rispettivamente estratti dai transienti e ricavato dal fit della EIS al variare del potenziale E , per diversi valori di intensità luminosa P . Appare evidente come i valori di τ siano correlati ai valori di C_2 e

dipendano dalla sua variazione. Nello specifico la dipendenza è lineare ed è stato eseguito un fit secondo la formula $R = \frac{\tau}{C_2}$ che interpola in modo soddisfacente i punti del grafico. In questo modo è possibile assegnare un valore unico alla resistenza R del fotocapacitore per tutti i potenziali E e si è quindi dimostrato che la conducibilità della giunzione non dipende da E , ma solamente da P . Si osserva infatti che R diminuisce al crescere dell'intensità luminosa.

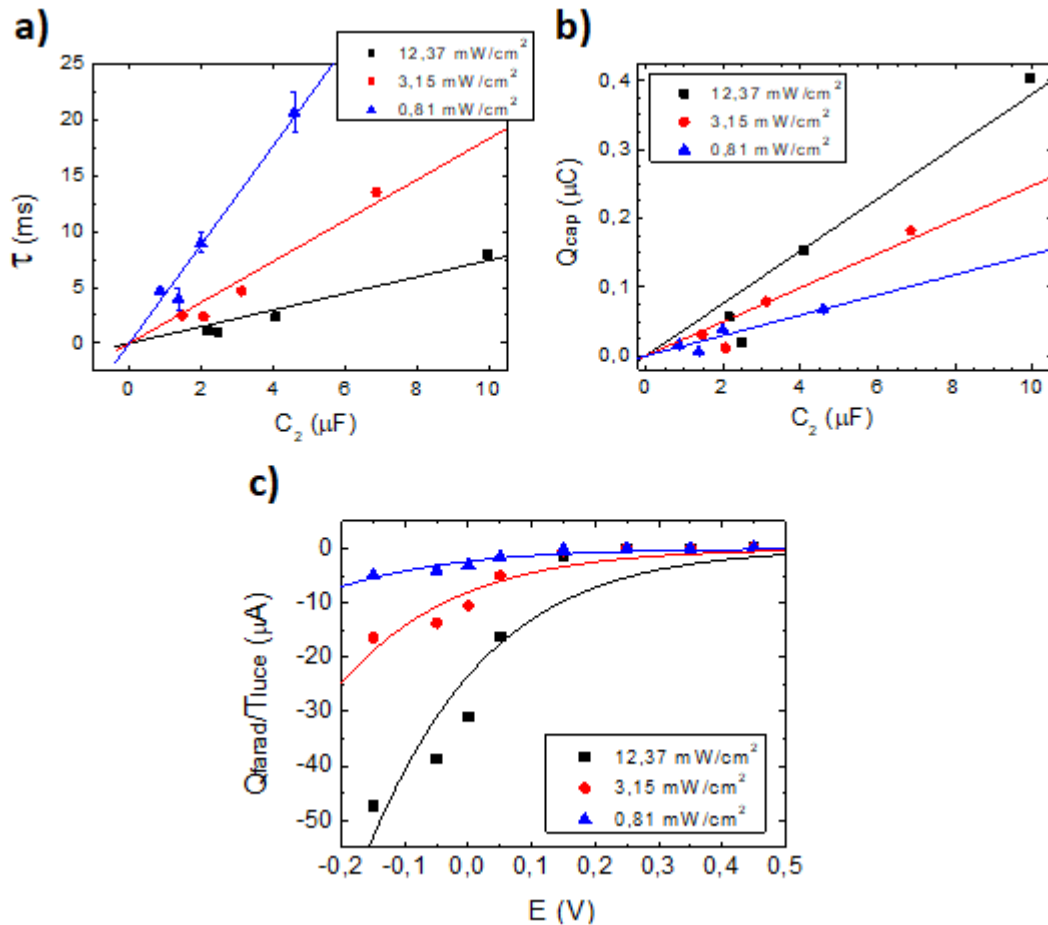


Figura 4.11: Determinazione dei parametri del circuito equivalente finale per spiegare i transienti: **a)** resistenza R del fotocapacitore ricavata tramite fit lineare di τ in funzione di C_2 ; **b)** VOC del fotocapacitore ricavata tramite fit lineare di Q_{cap} in funzione di C_2 ; **c)** trasferimento di carica faradaico descritto dall'equazione di Tafel.

È presentato inoltre in figura 4.11b l'andamento della quantità di carica capacitiva accumulata Q_{cap} in funzione di C_2 . Si osserva che Q_{cap} dipende dalla variazione di C_2 e in particolare secondo una relazione lineare. Infatti si è ricavato un valore per il VOC, potenziale a circuito aperto generato dal fotocapacitore per ogni P , eseguendo un fit

lineare secondo la legge $VOC = \frac{Q_{cap}}{C_2}$. Anche in questo caso dunque è possibile ottenere un valore diverso per ogni intensità luminosa, ma che non dipende dal potenziale E. Si è così dimostrato che il potenziale che genera il fotocapacitore quando è soggetto a illuminazione non dipende da E. Nel dettaglio i valori di VOC aumentano al crescere dell'intensità luminosa, ma risultano significativamente inferiori a quelli misurati per i motivi descritti nel sottocapitolo di riferimento. In entrambi i fit si è imposto il passaggio per l'origine e sono stati considerati solo i punti corrispondenti ai maggiori potenziali E poiché, come osservato in precedenza, sono meno soggetti a corrente elettrochimica e perciò si riscontra un migliore comportamento capacitivo. Sia a R sia a VOC è stato associato l'errore del fit. Il valore ricavato per VOC, qui esposto in valore assoluto, va ovviamente orientato secondo il segno corrispondente alla convenzione scelta nel circuito equivalente. Si sono inoltre ricavati i parametri a e b che caratterizzano il diodo eseguendo un fit, per ogni P, del contributo faradaico di corrente (Q_{farad}/T_{luce}) in funzione del potenziale E (figura 4.11c) secondo l'equazione di Tafel che descrive reazioni di trasferimento di elettroni attraverso interfacce elettrochimiche:

$$E = c_1 - c_2 \ln I \quad \text{da cui} \quad \frac{Q_{farad}}{T_{luce}} = ae^{-bE}$$

dove a e b corrispondono a costanti sperimentali: $a = e^{\frac{c_1}{c_2}}$ e $b = \frac{1}{c_2}$. Si è considerato solo il contributo faradaico poiché il diodo rappresenta proprio la corrente elettrochimica. L'errore associato ai parametri a e b ricavati in questo modo è piuttosto alto e difficile da quantificare per la difficoltà di interpolazione del fit. Tali parametri vanno dunque considerati come punto di partenza per la simulazione dei transienti tramite il circuito equivalente e vengono in seguito ottimizzati con il fit sui dati sperimentali secondo la funzione di Lambert nel modello in corrente DC.

Tutti i parametri ricavati e i relativi errori sono riportati in tabella 4.1.

P (mW/cm²)	R (kΩ)	 VOC (V)	a (μA)	b (V⁻¹)
12.37	0.74 ± 0.05	0.047 ± 0.05	19	6.2
3.15	1.8 ± 0.1	0.031 ± 0.05	6.8	5.95
0.81	4.6 ± 0.6	0.015 ± 0.04	2.3	6.1

Tabella 4.1: Parametri ricavati fittando i valori estratti dai transienti sperimentali e dal modello EIS per diverse intensità luminose P.

4.6 Analisi dei transienti con il modello sviluppato

È possibile simulare fototransienti grazie al circuito equivalente esposto in precedenza (figura 4.6) poiché si è attribuito un valore a tutti i parametri che costituiscono gli elementi circuitali e dunque è possibile verificare che il modello sia corretto. Nello specifico la fotocorrente simulata è stata messa a confronto con i transienti sperimentali ottimizzando i parametri affinché si adatti al meglio ai dati acquisiti. Come spiegato in precedenza, si sono considerati tutti i parametri indipendenti dal potenziale E ad esclusione di C che è stato ricavato dalla EIS e risulta differente per ogni E . In questo modo si ottiene un set di parametri che varia solo secondo l'intensità luminosa P e che descrive il circuito nei suoi componenti:

- Capacità C da fit sulla spettroscopia di impedenza con circuito equivalente;
- Resistenza R da fit lineare $R = \frac{\tau}{C}$;
- Potenziale fotogenerato VOC da fit lineare $VOC = \frac{Q_{cap}}{C}$;
- Parametri caratteristici del diodo a, b da ottimizzazione fittando nella regione in corrente DC secondo la soluzione alla funzione di Lambert.

Nel dettaglio sono stati ricavati i fototransienti in ciclo singolo intero luce-buio dal modello secondo l'equazione

$$I = \frac{(E + VOC - V(t))}{R}$$

con $V(t)$ soluzione dell'equazione differenziale descritta in precedenza:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{1}{C} \left[\frac{1}{R} (E + VOC - V(t)) + ae^{-bV(t)} \right]$$

che in condizioni di buio si riduce a

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{1}{C} \left[\frac{1}{R} (E - V(t)) \right]$$

Tale soluzione è stata estrapolata con il metodo iterativo Runge-Kutta tramite il software Matlab in cui si è impostata come condizione iniziale in luce $V_0=E$. Per quanto riguarda la regione in buio la condizione iniziale risulta essere semplicemente il valore di $V(t)$ all'ultimo istante del periodo T_{light} .

In figura 4.12 sono riportate le sovrapposizioni tra i transienti sperimentali e quelli generati dal modello non lineare ottimizzati tramite il software Matlab. Ogni curva è rappresentata con un offset per facilitare la lettura del grafico. È stata evidenziata in giallo la regione corrispondente al periodo in cui il sistema è illuminato. Non sono stati inseriti nel grafico le fotocorrenti relative ai potenziali $E=-0.15V$ e $E=0.45$ poiché,

ottenendo per tutti i casi un fit uguale in cui varia solo il parametro C, risulta complicato ottenere un buona interpolazione per i valori estremi di E.

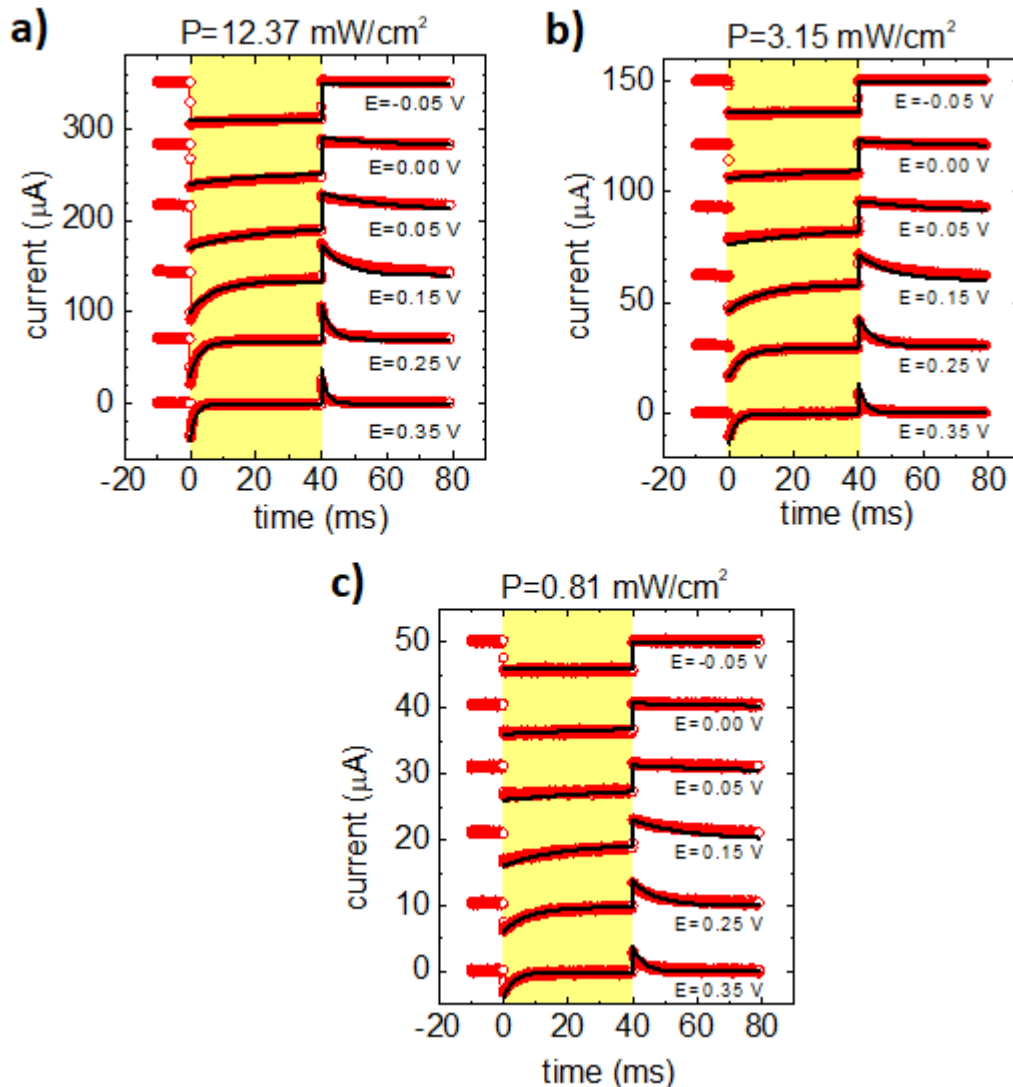


Figura 4.12: Sovrapposizione tra i transienti sperimentali di fotocorrente (in rosso) e il modello non lineare rappresentato dal circuito equivalente (in nero) per potenziali E compresi tra -0.05V e 0.35V per differenti intensità luminose: **a)** $P=12.37 \text{ mW/cm}^2$; **b)** $P=3.15 \text{ mW/cm}^2$; **c)** $P=0.81 \text{ mW/cm}^2$. È evidenziato in giallo il periodo corrispondente all'illuminazione del sistema.

Infatti per $E=-0.15\text{V}$ i fit sono compromessi dalla difficoltà di ricavare un valore verosimile di C in quanto il comportamento capacitivo quasi sparisce. Per $E=0.45\text{V}$ invece l'imposizione di un valore di R uguale per ogni E ne compromette il tempo caratteristico τ che risulta maggiore portando a una minore corrispondenza con i transienti sperimentali. Si osserva in generale come ci sia una buona corrispondenza

tra le curve sperimentali e simulate con il modello per tutte le differenti intensità luminose P . Dunque si è validato il modello che si è ricavato come rappresentazione del sistema a doppio strato p-n di semiconduttori organici in contatto diretto con una soluzione elettrolitica in situazione di stimolo luminoso. Inoltre si può confermare come in buona approssimazione si possano ottenere transienti che fittino quelli sperimentali anche con un unico set di parametri che quindi non dipenda dal potenziale E se non per quanto riguarda la capacità C . Questa ultima considerazione rafforza la solidità e la validità del modello stesso.

Capitolo 5

Conclusioni

La presente tesi si proponeva due principali obiettivi: la comprensione dei transienti di corrente generati da un fotocapacitore organico soggetto a illuminazione a contatto con una soluzione elettrolitica e la teorizzazione e realizzazione di un modello interpretativo per i dati sperimentali che fosse in grado di simulare tali transienti. Lo studio è stato compiuto su un'eterogiunzione a pigmenti semiconduttori organici composta da uno strato p di H₂Pc e uno strato n di PTCDI e come soluzione elettrolitica ci si è serviti di KCl 0.1M. L'illuminazione è stata fornita mediante un LED a 590 nm che si è provveduto a caratterizzare in un range di intensità luminose che va da 0.81 mW/cm² a 12.37 mW/cm².

Sono stati acquisiti i fototransienti sperimentali generati dal campione e sono state osservate differenze nella forma dei transienti al variare del potenziale elettrochimico E . Infatti all'interfaccia semiconduttore-elettrolita possono avvenire due tipi di processi: un accumulo capacitivo di carica sulla giunzione e processi faradaici unidirezionali che determinano il trasferimento elettrochimico di carica negativa dallo strato n alla soluzione. In particolare il contributo elettrochimico risulta ampiamente trascurabile per valori di E superiori a 0.15 V e la fotocorrente può essere considerata per quasi il 100% puramente capacitiva. Al contrario potenziali negativi favoriscono tali processi faradaici che costituiscono il contributo ampiamente dominante alla fotocorrente. Il potenziale nell'elettrolita perciò risulta essere un parametro fondamentale a cui prestare attenzione nella realizzazione di sistemi di questo tipo. I prodotti delle reazioni di ossidoriduzione derivanti dai processi elettrochimici infatti possono reagire con le membrane cellulari e creare processi irreversibili di trasporto di carica all'interfaccia. Tali fenomeni sono stati verificati estrapolando dai transienti sperimentali, e graficandoli in funzione del potenziale E , i parametri che ne descrivono l'andamento: picchi di fotocorrente, tempi caratteristici,

carica accumulata per processi capacitivi e faradaici. Un altro importante elemento è risultato essere la capacità C tra lo strato n e la soluzione elettrolitica che dipende anch'essa fortemente dal potenziale E poiché all'aumentare di E aumenta anche la dimensione della regione di svuotamento delle cariche libere portando a un minore valore di capacità secondo la legge di Mott-Schottky. Il suo valore è stato determinato tramite spettroscopia di impedenza ed è stato utilizzato nei fit per ricavare gli altri parametri circuitali a partire dai dati sperimentali di fotocorrente. Un risultato interessante è stato riuscire a dimostrare che i parametri τ e Q_{cap} , rispettivamente tempo caratteristico dei fototransienti e capacità totale accumulata per processi capacitivi, dipendono linearmente dal valore della capacità all'interfaccia n -elettrolita. Per le ricerche future risulta indubbiamente stimolante riuscire a comprendere maggiormente la fisica che descrive la misurazione del potenziale VOC fotogenerato dalla giunzione p - n a circuito aperto che è stata effettuata. Ciò permetterebbe di acquisire il valore di tale parametro più precisamente e di poterlo confrontare con quello estratto dal fit lineare $VOC = \frac{Q_{cap}}{C}$.

Infine è stato verificato che il modello di circuito equivalente teorizzato e realizzato per la descrizione del sistema, in cui ogni elemento circuitale descrive un determinato processo fisico del sistema semiconduttore-elettrolita, descrive in modo significativo le dinamiche dei fototransienti sperimentali. Infatti la fotocorrente simulata tramite software Matlab, che si ottiene impostando i valori dei parametri circuitali estrapolati dai dati sperimentali, fitta in modo più che soddisfacente i fototransienti sperimentali. Un risultato da sottolineare è che in tali simulazioni solo la capacità C varia al variare del potenziale E , mentre tutti gli altri parametri variano esclusivamente in funzione dell'intensità luminosa. Nonostante gli ottimi risultati, tale modello però non può considerarsi già definitivo e la sua ulteriore ottimizzazione è sicuramente un *topic* stimolante per i futuri lavori di ricerca: un modello più raffinato permetterebbe predizioni più precise a livello quantitativo. I risultati soddisfacenti del modello descritto nella presente tesi possono permettere lo sviluppo di materiali e dispositivi migliori. Infatti tramite le simulazioni è possibile trovare quali siano i parametri ottimali affinché si abbia la migliore stimolazione possibile delle cellule neuronali limitrofe allo strato optobioelettronico. Ottenuti tali valori da assegnare agli elementi del circuito equivalente, è possibile realizzare dispositivi basandosi su di essi.

Bibliografia

- [1] Goetz G A, Palanker D V: *Electronic approaches to restoration of sight*. Reports on Progress in Physics 79 (2016) 096701 (29pp).
- [2] Kandel E R, Schwartz J H, Jessel T M: *Principi di neuroscienze*. Casa Editrice Ambrosiana (2003), 3ed, cap. 25-26-27-28-29.
- [3] Silverthorn D U: *Fisiologia umana: un approccio integrato*. Casa Editrice Ambrosiana (2007) 3 ed, cap. 10.
- [4] Sborgia C, Delle Noci N: *Malattie dell'apparato visivo*. Piccin (2004) cap. 14.
- [5] Hamel C: *Retinis pigmentosa*. Orphanet Journal of Rare Diseases (Oct 2006).
- [6] Köhler A, Bässler H: *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. (2015) Wiley-VCH.
- [7] Pleskov Y V, Gurevich Y Y: *Semiconductor Photoelectrochemistry*. United States: N. p. (1986) Web.
- [8] Reichman J: *The current-voltage characteristics of semiconductor-electrolyte junction photovoltaic cells*. Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 574-577.
- [9] Steffen Roland: *Charge Carrier Recombination and Open Circuit Voltage in Organic Solar Cells: From Bilayer-Model System to Hybrid Multi-Junctions*. Dissertation (2017) University of Potsdam.
- [10] Chow A: *Electrical stimulation of the rabbit retina with subretinal electrodes and high density microphotodiode array implants*. Investigative Ophthalmol. Vis. Sci. (1993) 34 835.
- [11] Ghezzi D et al.: *A hybrid bioorganic interface for neuronal photoactivation*. Nat. Commun. 2, 166 (2011).
- [12] Ghezzi D et al.: *A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas*. (2013) Nat. Photonics 1-7.

- [13] Gautam V et al.: *A Polymer Optoelectronic Interface Provides Visual Cues to a Blind Retina*. *Advanced Materials* (2013).
- [14] Antognazza M R et al.: *A Hybrid bioorganic interface for neuronal photoactivation*. (2009) *Appl. Phys. Lett.* 94, 243501.
- [15] Gautam V: *Studies on Semiconducting Polymer-Electrolyte and Conducting Polymer-Retinal Tissue Interfaces*. (2010) *Materials science*.
- [16] Maya-Vetencourt J F et al.: *A fully organic retinal prosthesis restores vision in a rat model of degenerative blindness*. *Nat. Mater.* (2017).
- [17] Rand D et al.: *Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors*. *Advanced Materials* (2018).
- [18] Piccioni A: *Preparazione e caratterizzazione fotoelettrochimica di fotoelettrodi nano strutturati di biossido di titanio drogato vanadio (V:TiO₂)*. (2017).
- [19] Klahr B et al.: *Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with "Co-Pi"-Coated Hematite Electrodes* (2012) *Journal of the American Chemical Society*, 134, 16693-16700.
- [20] Hopkins J et al.: *Photoactive Organic Substrates for Cell Stimulation: Progress and Perspectives*. *Advanced Materials Technologies* (2019) 1800744.