

# Kapitel 5

## Charakterisierung der Elektrodenarrays

### 5.1 Elektrochemische Charakterisierung mittels Zyklovoltammetrie: Ergebnisse und Diskussion

Die zyklische Voltammetrie (*cyclic voltammetry* – *CV*) ist ein etabliertes Verfahren der Elektrochemie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Reaktionen an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzschicht bei einer variierenden äußeren Spannung [Hei84]. Dazu wird eine Arbeitselektrode verwendet, die in einen Elektrolyten eintaucht. Der Elektrode wird ein sich zeitlich linear veränderndes elektrisches Potential aufgeprägt, das nach Erreichen eines vorgegebenen Wertes wiederum zeitlich linear zum vorgegebenen Ausgangswert zurückgeführt wird. Typische Änderungsgeschwindigkeiten<sup>1</sup> liegen dabei zwischen 5mV/s und 10V/s (bis zu 3000V/s bei Mikroelektroden). Das Potential der Arbeitselektrode ist dabei auf eine nichtpolarisierte Referenzelektrode bezogen, wie Ag/AgCl oder die gesättigte Calomelektrode. Da hohe Ströme über die Referenzelektrode vermieden werden müssen, wird über eine zusätzliche Hilfselektrode (auch *Gegenelektrode*) der Strom geführt, während die Referenzelektrode nahezu stromlos gehalten wird. Zur Verringerung des verbleibenden Spannungsabfalls im Elektrolyten wird die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare möglichst nahe an die Arbeitselektrode gebracht. Die Steuerung dieser Dreielektroden-Anordnung erfolgt mit Hilfe eines sogenannten Potentiostaten. Er stellt die Spannung zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode nach der oben beschriebenen vorgegebenen Dreiecksspannung ein. Aufgezeichnet wird der der Strom über die Arbeitselektrode, der bei einer Spannung zwischen den Spannungsumkehrpunkten fließt (s. Abb. 5.1).

Der bei zunehmender und bei abnehmender Spannung fließende Strom ist dann charakteristisch für die vorgegebene Konfiguration aus Elektroden(materialien), Spannungsgrenzen, Scanrate und den in der wässrigen Lösung befindlichen Stoffen. Aufgrund der Vielzahl

---

<sup>1</sup>zumeist engl. *Scanrate*

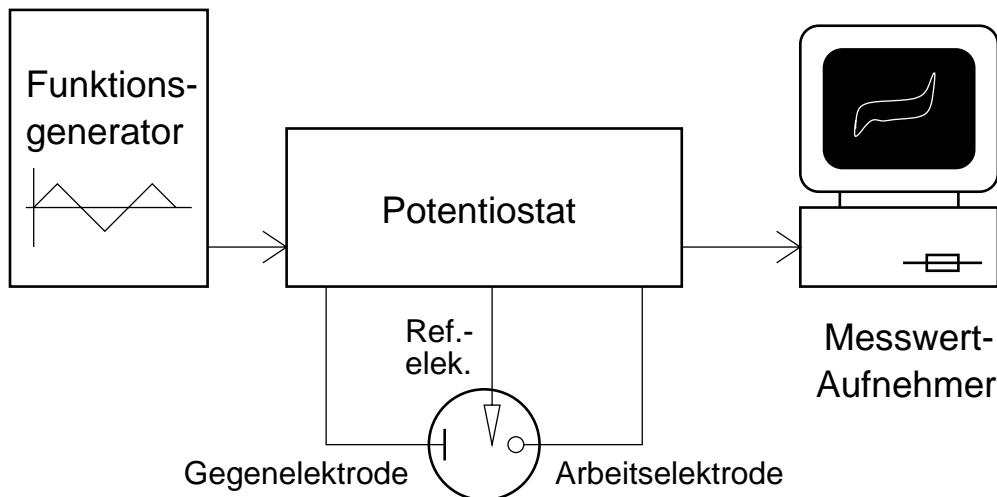


Abb. 5.1: Skizze eines typischen Versuchsaufbaus zur Zyklovoltametrie

der Parameter für eine zykvoltamografische Messung finden sich in der Literatur kaum zwei Messungen mit identischen Parametern. Daneben beeinflussen sogar die Geometrien der Elektroden und der Meßzelle sowie ihre Positionierung zueinander das Ergebnis.

Für Stimulationselektroden ist es notwendig, die zulässigen Spannungsgrenzen für einen sicheren Betrieb zu kennen. Während die physiologischen Grenzen bezüglich einer Schädigung des zu stimulierenden Gewebes in *in-vitro*- und in *in-vivo*- Experimenten bestimmt werden müssen, können mit Hilfe einer zykvoltamografischen Untersuchung der Elektroden die elektrochemischen Spannungsgrenzen gefunden werden. In einer Lösung ähnlich der physiologischen Umgebung sind dazu die Spannungsgrenzen für die Beschränkung auf reversible Vorgänge an den Grenzflächen und für die Vermeidung von Gasung, d. h. der Zersetzung des Elektrolyten, zu bestimmen.

Die zykvoltamografischen Vergleichsuntersuchungen wurden mit Elektroden definierter Fläche und planarer Geometrie durchgeführt. Dies erlaubt die Bestimmung der Charakteristika des verwendeten Materials unabhängig von der Geometrie der Arbeitselektrode, die bei der Fertigung von Elektroden unterschiedlichen Elektrodenmaterials auftreten kann. Daher wurden in den gleichen Prozeßschritten wie für die Elektrodenfertigung auch planare Schichten auf Siliziumsubstraten hergestellt, d. h. es wurden TiN- und Platinschichten aufgesputtert, Gold aufgedampft und galvanisch abgeschieden und Iridium ebenfalls galvanisch abgeschieden. Anschließend wurden die Proben so isoliert, daß stets eine Fläche von 10 mm<sup>2</sup> der Meßlösung exponiert war. Als Meßlösung wurde bei jeder CV-Aufnahme Isotonische Kochsalzlösung (154 mM NaCl) verwendet, die mit 10 mM Dinatriumhydrogenphosphat gepuffert wurde. Die Gegenelektrode bildete eine ca. 50 mm<sup>2</sup> große Platinelektrode, während als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in 3 molarer KCl-Lösung Verwendung fand und ihren elektrischen Kontakt über eine Luggin-Kapillare herstellte. Ein Potentiostat vom Typ 264A der Firma EG&G steuerte die Dreielektroden-Anordnung an. Seine analogen Ausgangssignale bezüglich der periodischen Spannungsrampe und des gemessenen Stroms wurden über einen AD-Wandler eines Meßrechners aufgenommen und verarbeitet.

Das Natriumchlorid in der verwendeten Meßlösung wird in dem betrachteten Potentialbereichen nicht elektrochemisch umgesetzt, so daß neben der Umsetzung von gelöstem Sauerstoff (s. dazu Glg. 2.1) nur Ströme beobachtet werden können, die aus dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff<sup>2</sup>-Chemisorptionsschichten resultieren. Die bei der Ausbildung der Deckschichten ablaufenden Reaktionen wurden bereits in Gleichung 2.2 beschrieben.

Im Bereich weniger 100 mV um das Gleichgewichtspotential wird die zu der vorgegebenen Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gehörende Stromdichte (und damit dem fließenden Strom) allein vom Auf- und Entladen der Doppelschichtkapazität resultieren. Erst bei Spannungen darüber hinaus werden die oben beschriebenen Deckschichtreaktionen auftreten. Es läßt sich auch dafür eine Kapazität definieren, die *differentielle Deckschichtkapazität*  $C^d$ , die die in einem Potentialintervall  $\Delta\phi$  pro Quadratzentimeter umgesetzte Ladungsmenge  $dQ$  bezeichnet

$$C^d(\phi) = \frac{dQ}{d\phi} = \frac{j dt}{d\phi} = \frac{j(\phi)}{v} \quad (5.1)$$

wobei  $v = d\phi/dt$  die vorgegebene Änderungsgeschwindigkeit des Elektrodenpotentials und  $j$  die Stromdichte bezeichnet. Damit läßt sich die im betrachteten Potentialintervall  $\Delta\phi$  aufsummierte Ladung  $Q^d$  zum Aufbau einer Deckschicht angeben als

$$Q^d = \int_{\Delta\phi} j dt = \int_{\Delta\phi} dQ(\phi) = \int_{\Delta\phi} C^d(\phi) d\phi \quad (5.2)$$

Nach [HV98] hängt die Größe der zu einem Potentialwert gehörenden differentiellen Deckschichtkapazität und damit die Form des Deckschichtdiagramms (Zyklovoltammogramm) nur wenig von der Art des Elektrolyten, jedoch sehr charakteristisch vom verwendeten Elektrodenmaterial ab.

### 5.1.1 CV der Goldelektroden

Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen wurden Zyklovoltammogramme an Goldelektroden aufgenommen. Abb. 5.2 zeigt ein Beispiel für die Vorgabe eines durchfahrenen Spannungsbereiches mit zu großer negativer Spannungsgrenze. Es wird deutlich, daß an dem negativen Umkehrpunkt mit zunehmender Zykluszahl der Strom über die Elektrode weiter zunimmt. Im gesamten Zyklovoltammogramm ändert sich so der bei verschiedenen Spannungen fließende Strom — die Elektrode arbeitet nicht stabil. Bei der Wahl einer zu großen positiven Spannungsgrenze konnte bereits nach wenigen Minuten eine Errosion an der Oberfläche der Goldelektrode beobachtet werden. Abbildung 5.3 zeigt, wie sich durch eine Korrektur des negativen Spannungsumkehrpunktes das Zyklovoltammogramm stabilisiert.

---

<sup>2</sup>Dem des Lösungsmittels

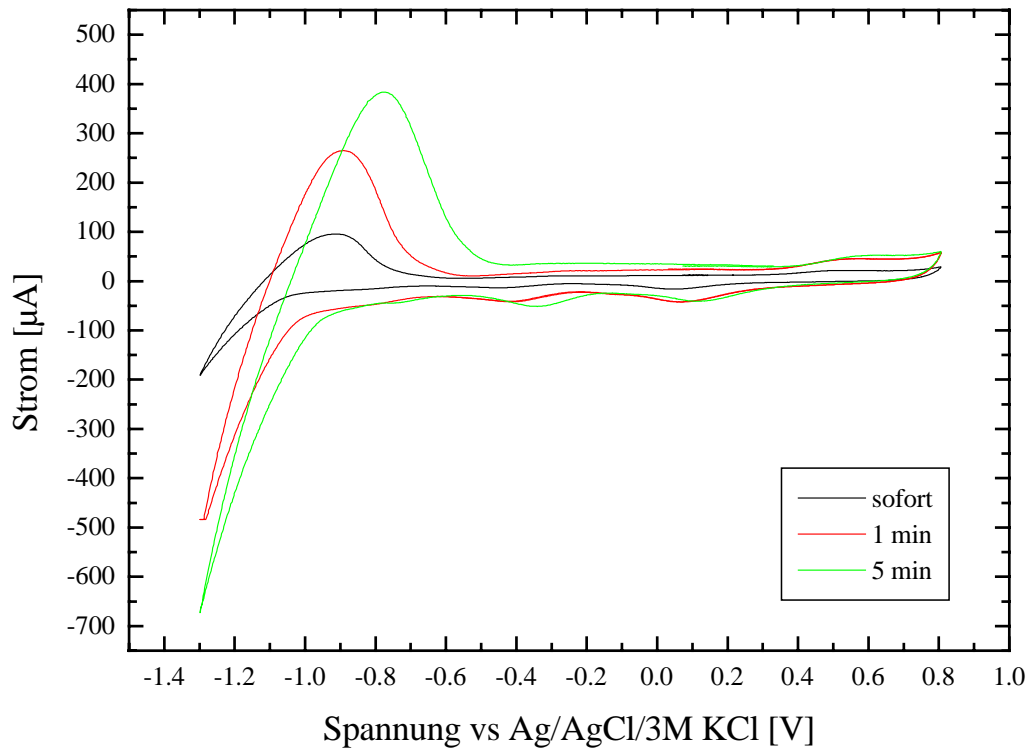


Abb. 5.2: CV an einer Goldelektrode mit einer zu großen negativen Spannungsgrenze ( $\dot{U} = 200 \frac{mV}{s}$ )

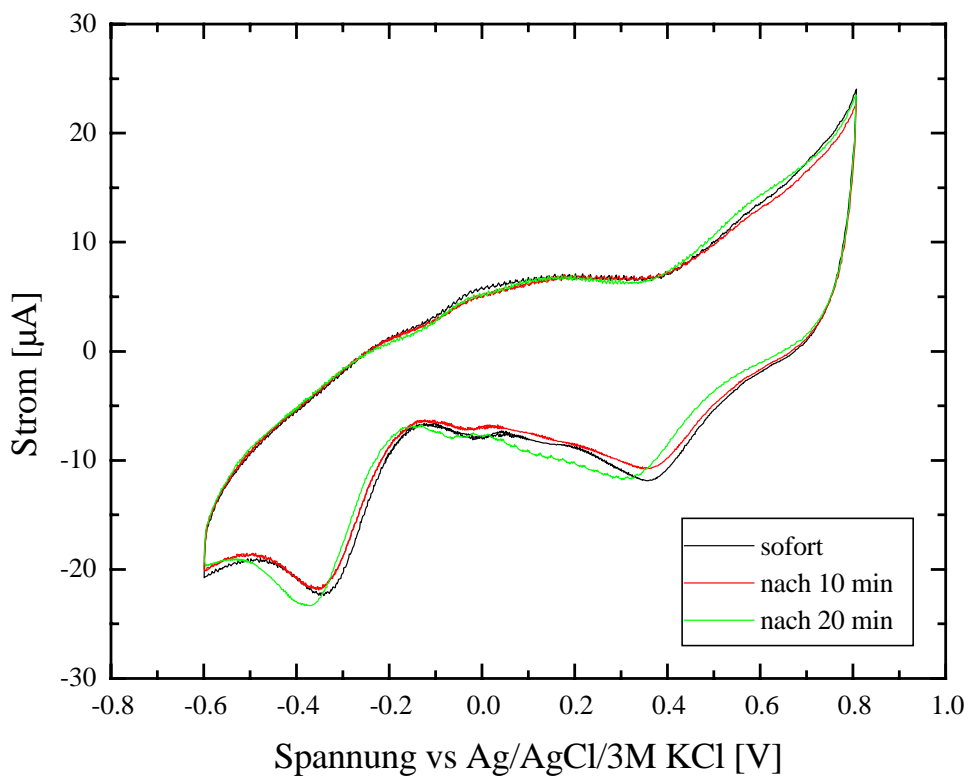


Abb. 5.3: Stabilisation des CV an der Goldelektrode bei Verminderung der negativen Spannungsgrenze ( $\dot{U} = 200 \frac{mV}{s}$ )

Die kapazitiven Eigenschaften von Gold bei nicht zu hohen Stromdichten [NTR94] zeigen sich in der Abbildung 5.4. Mit zunehmender Scanrate vergrößert sich der Anteil des kapazitiven Stroms am Gesamtstrom infolge der Aufladung der Phasengrenzschicht.

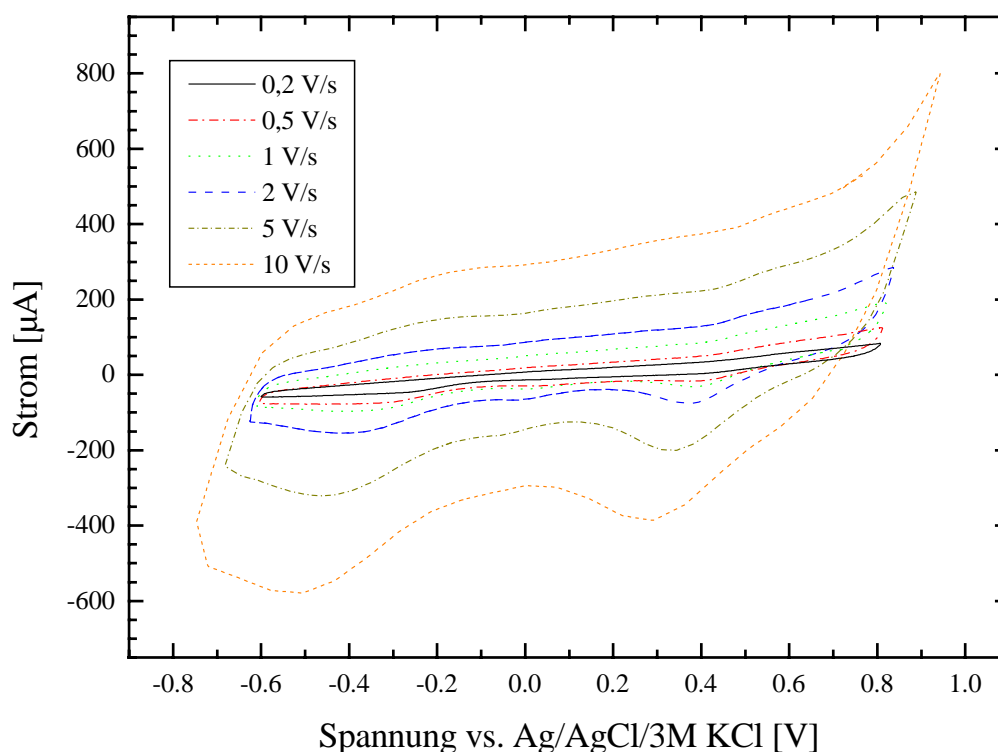


Abb. 5.4: CV an einer Goldelektrode mit Variation der Scanraten

### 5.1.2 CV der Iridiumelektroden

Die Herstellung der Iridiumelektroden erfolgte durch eine galvanische Abscheidung einer dünnen Iridiumschicht aus einem Iridiumelektrolyten auf ein Silizium-Substrat, auf das zuvor eine Al/Ti/Pt/Au-Schicht aufgedampft, bzw. -gesputtert wurde. Bis auf einen freiliegenden, 10 mm<sup>2</sup> großen Bereich wurden die Elektrode isoliert, anschließend erfolgte die Aufnahme der Zyklovoltamogramme.

Abbildung 5.5 zeigt Zyklovoltamogramme, die nacheinander im Abstand weniger Minuten aufgenommen wurden. Bei konstanter Scanrate wird eine Vergrößerung des Stroms in beide Scanrichtungen deutlich, die von der Ausbildung der wässrigen Oxidschicht verursacht wird (s. Abschnitte 4.2.1 u. 2.1.3).

Die Zunahme des Stroms bei Erhöhung der Scanrate zeigt sich in Abb. 5.1.2. Bei Scanraten von 5000 mV/s und mehr zeigte sich eine deutliche Meßartefaktbildung, weshalb sie nicht aufgetragen wurden. Die Ursache dafür ist die begrenzte Regelgeschwindigkeit des Potentiostaten aufgrund der Elektrodengröße (größere Scangeschwindigkeiten werden nur mit Mikroelektroden erreicht, die ein sphärisches Diffusionsprofil an der Elektrodenfläche besitzen).

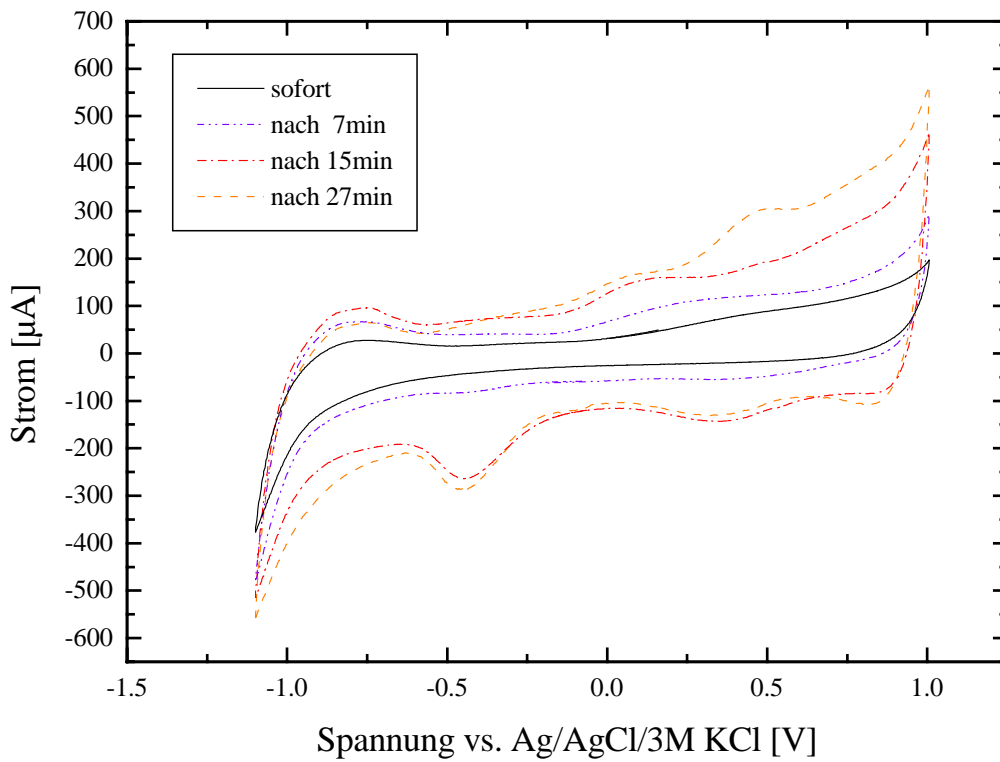


Abb. 5.5: Zunahme des übertragenen Stroms an einer Iridiumelektrode mit der Anzahl der Zyklen ( $\dot{U} = 200 \frac{mV}{s}$ )

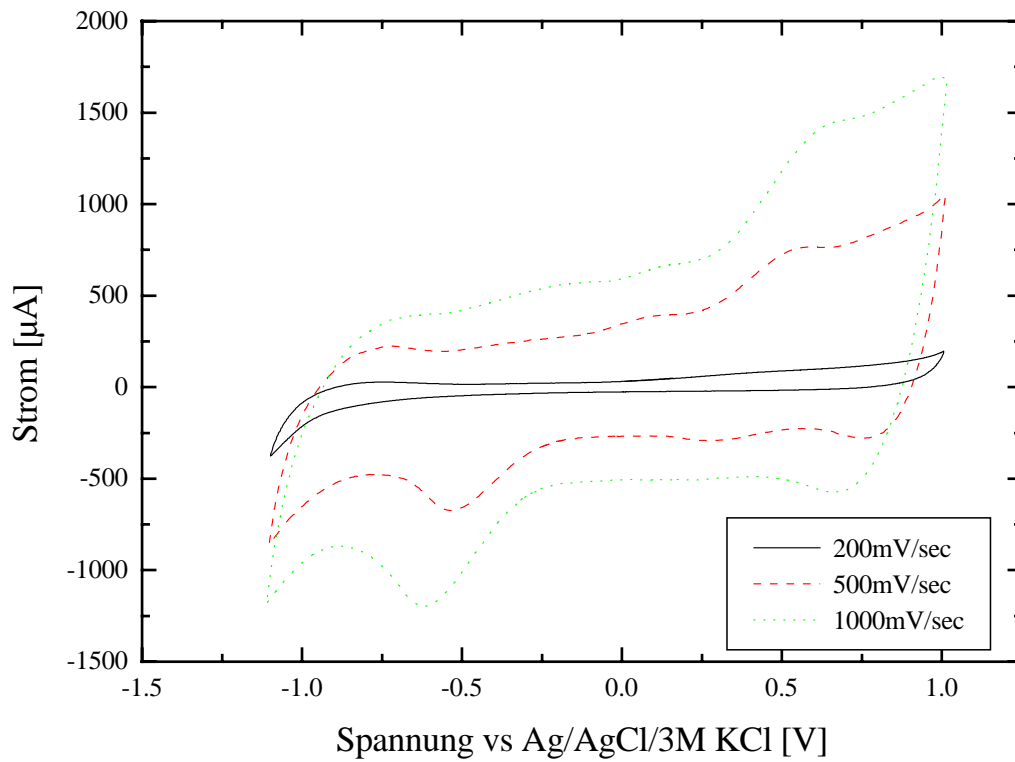


Abb. 5.6: CV an einer Iridiumoxidelektrode mit Variation der Scanraten

### 5.1.3 Vergleiche mit anderen Elektrodenmaterialien

Für einen Vergleich von Gold und Iridium, den für die Herstellung der dreidimensionalen Elektrodenarrays eingesetzten Metallen, mit anderen gebräuchlichen Materialien für Stimulationselektroden, wurden Messungen an Platinelektroden und Titanitrid-Elektroden durchgeführt.

Platin, eines der gebräuchlichsten Elektrodenmaterialien, zeigt bei Stromfluß über die Phasengrenzschicht ein ähnliches Verhalten wie Iridium. Auch bei Platin werden über Redoxreaktionen an der Oberfläche Bestandteile des Lösungsmittels adsorbiert und desorbiert (s. Abschnitt 2.1.3). Die Reaktionen verlaufen nahezu vollständig reversibel, so daß nur eine geringe Elektrodenkorrosion beobachtet wird. Im Unterschied zu Iridium bildet Platin allerdings keine anwachsenden Oxid-Layer, die Ströme in beide Scanrichtungen über die Zeit nahezu unverändert. Abbildung 5.7 zeigt Zyklovoltamogramme von Platin bei verschiedenen Scanraten. Wie auch beim Iridium, wurden bei höheren Scanraten Meßartefakte sichtbar, so daß nur Scanraten bis 5 V/s aufgetragen sind.

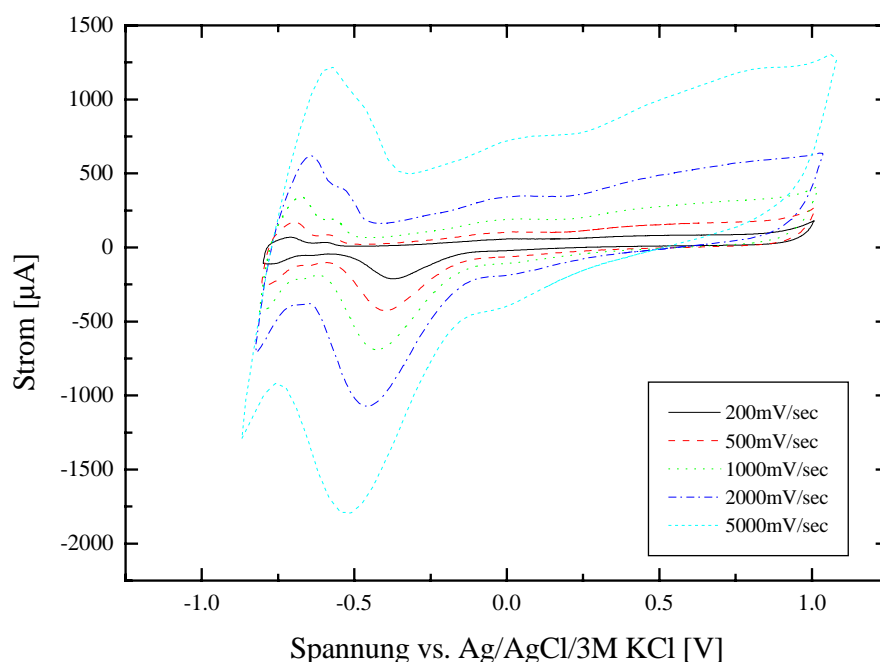


Abb. 5.7: CV an einer Platinelektrode mit Variation der Scanraten

Titanitrid findet verbreiteten Einsatz als Stimulationselektroden-Material bei Herzschrittmachern [Sch92]. Wird ein zeitlich veränderliches elektrisches Potential an eine TiN-Elektrode gelegt, zeigt sie ein ausgeprägtes kapazitives Verhalten. Wie in Abschnitt 2.1.3 ausgeführt wurde, bieten solche Elektroden den Vorteil, daß ein fehlender faradayischer Strom über die Phasengrenze Reaktionen verhindert und damit einen sicheren Betrieb erlaubt. Die CV-Messung in Abb. 5.8 macht das deutlich durch das Fehlen der lokalen Maxima zwischen den Spannungsumkehrpunkten, die die Elektronentransferprozesse infolge von Reaktionen an der Phasengrenze kennzeichnen. Nachteilig bei kapazitiv arbeitenden Elektroden sind die geringen Ströme bei niedrigen Frequenzen.

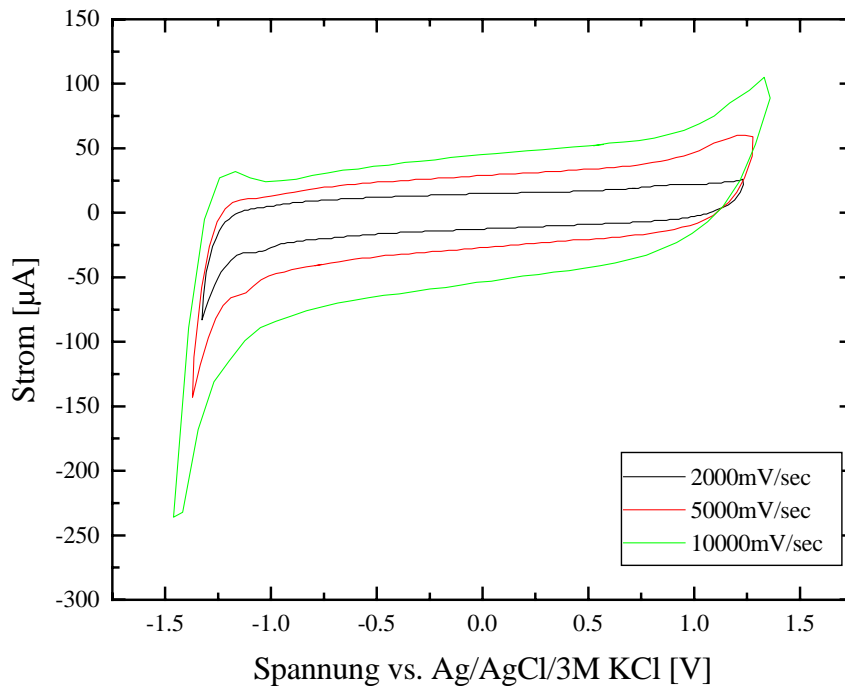


Abb. 5.8: CV an einer TiN-Elektrode mit Variation der Scanraten

## 5.2 Impedanzmessungen

Eignen sich die CV-Messungen zur Bestimmung zulässiger Spannungsgrenzen für einen sicheren Betrieb von Stimulationselektroden, so muß doch das Verhalten der Elektroden bei der Beschaltung mit einem typischen Stimulationspulssignal über eine Messung der Elektrodenimpedanz erfolgen. In der Elektrochemie ist die Impedanzspektroskopie ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung von Elektrodenimpedanzen. Für eine typische impedanzspektroskopische Untersuchung wird in einer Dreielektrodenanordnung ein Wechselspannungssignal kleiner Amplitude (ca. 20 bis 50 mV<sub>rms</sub>) zwischen die mit einer vorgegebenen Potentialdifferenz versehene Arbeits- und Referenzelektrode geschaltet. Die Umsetzung elektroaktiver Bestandteile der Meßlösung führt zu Elektronentransferprozessen an der Phasengrenzschicht. Die dabei fließenden Ströme werden durch die Reaktionskinetik bestimmt, ihre Abhängigkeit von der Frequenz als Impedanzdiagramm aufgetragen.

Durch die Randbedingungen für impedanzspektroskopische Untersuchungen — kleine Signalamplituden und Messungen nahe des Gleichgewichts — läßt das in der Elektrochemie etablierte Verfahren aber nur begrenzt Aussagen auf die Impedanzen von Stimulationselektroden zu. Die Gründe dafür liegen in der „Betriebsart“ der Elektroden. Zur Stimulation werden zumeist zwei Elektroden gegeneinander verschaltet, die gleich groß und geringem Abstand zueinander (bipolare Stimulation) oder von (stark) unterschiedlicher Größe in weiterem Abstand voneinander (monopolare Simulation) plaziert sind. Die zur Stimulation benötigten Ströme liegen im Bereich von wenigen Mikroampere bis zu einigen hundert Mikroampere. Die dafür benötigten Spannungen können über einem Volt,

teilweise sogar mehrere Volt betragen. Werden kapazitiv arbeitende Elektroden verwendet, finden keine Elektronentransferprozesse statt, alle Ströme sind Lade- und Entladeströme der Doppelschichtkapazität. Bei faradayischen Strömen treten keine durch *eine* elektrodenaktive Substanz bestimmte Reaktionen auf, sondern eine Vielzahl von gelösten Bestandteilen in der die Elektrode umgebende Gewebeflüssigkeit tragen über Reaktionen an der Phasengrenze zum Gesamtstrom bei. Schließlich reagiert auch das Lösungsmittel selbst, Wasser, mit seinen Bestandteilen bei hinreichend hohen Elektrodenspannungen.

Um aussagekräftigere Größen für die Impedanz von Stimulationselektroden zu gewinnen, wurden gleichartige Elektroden in einer Zweielektrodenanordnung gegeneinander geschaltet. Als Meßlösung diente isotonische Kochsalzlösung (154 mM NaCl in H<sub>2</sub>O), die mit 10 mM Di-Natriumhydrogenphosphat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) gepuffert wurde. Die gemessene Leitfähigkeit der Lösung betrug 14,4 mS/cm. Um den (nichtlinearen) Einfluß der Spannung des Meßsignals verdeutlichen zu können, wurden die Spannungsamplitude sowie die Signalform variiert.

### 5.2.1 Ergebnisse für verschiedene Signalformen

Die Impedanzmessungen erfolgten an Paaren von Gold-, Iridium- und Titannitrid-Elektroden mit einer geometrischen Fläche von 10000  $\mu\text{m}^2$  (100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ) auf planarem Substrat in vergleichbarem Abstand nebeneinander. An die Elektrodenpaare wurden sinusförmige Wechselspannungen mit einer Scheitelspannung von 70 mV (50 mV<sub>rms</sub>) und 500 mV (354 mV<sub>rms</sub>) gelegt, sowie eine symmetrische rechteckförmige Spannung von 1 Volt Amplitude.

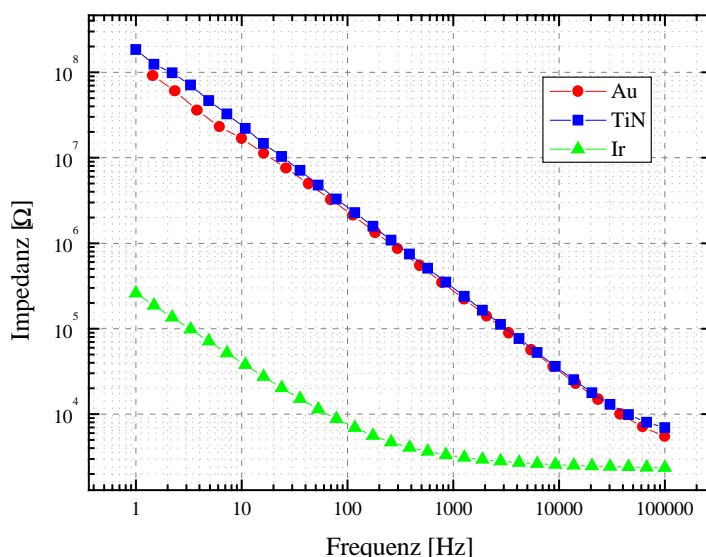


Abb. 5.9: Impedanzmessung mit einem 50 mV<sub>rms</sub> Sinussignal

Abbildung 5.9 zeigt die Impedanzen von Iridium, Titannitrid und Gold für eine niedrige sinusförmige Wechselspannung von 50 mV<sub>rms</sub>. Die Impedanzen von Iridium liegen im unteren Frequenzbereich um mehr als zwei Dekaden niedriger als für Titannitrid und Gold.

Im Frequenzbereich jenseits von 1 kHz nähert sich Iridium seiner Grenzimpedanz von etwa 4 k $\Omega$ , die aufgrund des verschwindenden Beitrags der Phasengrenzimpedanz nur noch von den resistiven Eigenschaften der Lösung bestimmt werden. Gold und Titannitrid erreichen ihre Grenzimpedanz erst im hohen Kilohertzbereich. Beide besitzen vergleichbare Impedanzen, da sie für kapazitive arbeitende Elektroden einzig von der der Lösung exponierten Fläche bestimmt werden, die bei beiden gleich groß ist. Die niedrige Wechselspannungsamplitude und die daraus resultierende niedrige Stromdichte an den Elektroden läßt die rein kapazitiven Eigenschaften von Gold für kleine Stromdichten sichtbar werden.

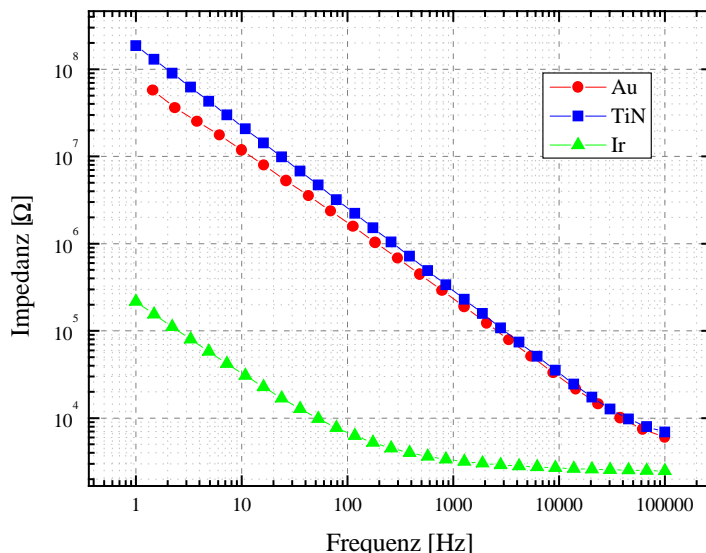


Abb. 5.10: Impedanzmessung mit einem 1 V<sub>SS</sub> Sinussignal

Eine leichte Abnahme der Impedanz der Iridiumelektroden zeigt Abb. 5.10 für eine sinusförmige Wechselspannung von 1 V<sub>SS</sub> (354 mV<sub>rms</sub>). Während die Impedanzen der TiN-Elektroden nahezu unverändert sind, zeigt sich bei den Goldelektroden mit der Erhöhung der Signalamplitude im unteren Frequenzbereich eine leichte Abnahme der Impedanz verglichen mit TiN. Die Ursache dafür ist im beginnenden Übergang des Goldes vom kapazitiven zum faradayischen Verhalten bei erhöhter Elektrodenspannung zu sehen. Eine deutliche Abnahme der Impedanzen der betrachteten Materialien, aufgrund von Reaktionen mit den Bestandteilen des Lösungsmittels<sup>3</sup> an der Phasengrenzschicht, sind jedoch erst bei größeren Amplituden zu erwarten.

Für die Einkopplung eines Stimulationsstromes in zu reizendes Gewebe können die Spannungen an den Elektroden auftreten, die jedoch die Amplituden der bisher verwendeten Spannungssignale überschreiten. Daher wurde ein symmetrisches Rechtecksignal mit einer Spannung von 2 V<sub>SS</sub> an die Elektroden angelegt. Abbildung 5.11 zeigt den erhaltenen Impedanzverlauf. Titannitrid zeigt unverändert ein kapazitives Verhalten. An den Goldelektroden hingegen wird die Stromdichte so hoch, daß nun vermehrt die Bestandteile der Meßlösung mit dem Elektrodenmaterial reagieren, wie bereits in den CV-Messungen an Gold mit zu groß gewählten Spannungsgrenzen in Abschnitt 5.1.1 beobachtet werden

<sup>3</sup>die Meßlösung enthält keine elektroaktiven Substanzen

konnte. Die starke Zunahme der Stromdichte ist die Ursache für die deutliche Verminderung der Impedanz im unteren Frequenzbereich. Eine Korrosion der Elektroden für eine fortgesetzte Einkopplung der (für Gold) zu hohen Signalspannung ist daher zu erwarten (vgl. auch [B<sup>+</sup>77]). Die Iridiumelektroden zeigen eine weitere leichte Verminderung der Impedanz im Bereich der niedrigen Frequenzen. Eine mögliche Ursache dafür ist eine Zunahme der möglichen Reaktionen zwischen dem Iridium in seinen Oxiden und den dissoziierten Wassermolekülen bzw. dem gelösten Sauerstoff in der Lösung in an der Elektrodenoberfläche. Im Gegensatz zu den Goldelektroden konnte an den Iridiumelektroden auch bei dieser vergleichsweise großen Signalamplitude keine Korrosion beobachtet werden.

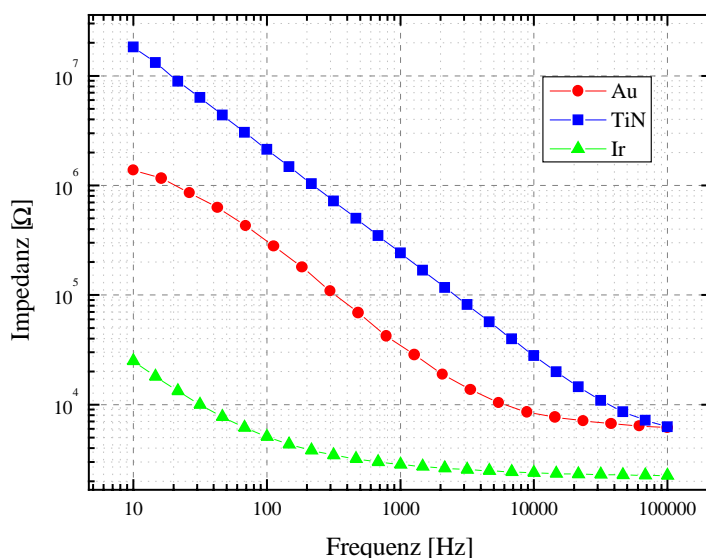


Abb. 5.11: Impedanzmessung mit einem 2 V<sub>SS</sub> Rechtecksignal

## 5.2.2 Bestimmung der Charge-Density-Capacity

Ein Maß für die Fähigkeit einer Elektrode bzw. eines Elektrodenmaterials kapazitiv oder faradayisch Ladung an seiner Grenzfläche zum Elektrolyten abgeben oder aufnehmen zu können ist die Definition der *maximum charge density capacity*<sup>4</sup>  $Q_{CAP}$ , die die in einem Spannungsbereich übertragbare Ladung auf die geometrische Fläche der Elektrode bezieht und in Coulomb pro Quadratcentimeter angegeben wird. Der Spannungsbereich orientiert sich dabei an den Spannungsgrenzen für die Vermeidung von O<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>-Gasung. Diese Größe kann aus der Fläche des Zyklovoltamogramms berechnet werden. Für das Iridium-CV nach 27 minütiger Dauer (Abb. 5.5) läßt sich  $Q_{CAP}$  bestimmen zu:

$$Q_{CAP} = \frac{I_{Mittel} \cdot (U_{max} - U_{min})}{A_{Elektrode}^{[cm]} \cdot T_{Scan}} = \frac{163 \mu A \cdot (1.0V + 1.1V)}{0,1 cm^2 \cdot 200 \frac{mV}{s}} = 17,1 \frac{mC}{cm^2} \quad (5.3)$$

<sup>4</sup>häufiger findet man auch die *charge delivery capacity*, die sich auf die Ladung pro geometrischer Flächeneinheit der Elektrode bezieht, bei der ein Puls innerhalb der Spannungsgrenzen für eine sichere Stimulation (ohne Gewebeschädigung) übertragen werden kann [NTR94].

Dieser Wert für die Charge-Density-Capacity liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für eine Iridiumoxid-Elektrode basierend auf massivem Iridium ([BR88]), d. h. keiner Iridiumbeschichtung von Basismaterialien. Dies gilt auch unter der Berücksichtigung der kurzen CV Dauer von 27 Minuten, während sich die Abnahme der Impedanz bei Iridium über einige Stunden Gesamtdauer der CV erstrecken kann.

Analog zur Bestimmung von  $Q_{CAP}$  für Iridiumoxid lassen sich auch für Gold, Platin und Titanitrid entsprechende Werte angeben. Abbildung 5.12 zeigt eine Auflistung der aus den in Abschnitt 5.1 gezeigten Zyklovoltamogrammen erhaltenen Werten<sup>5</sup>.

Elektrodenmaterial	$U_{\min}$ [V]	$U_{\max}$ [V]	$I_{\text{mittl.}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	Charge-Density-Capacity [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]
Gold	-0,6	+0,8	7,0	490
Titanitrid	-1,5	+1,6	4,4	687
Titanitrid (bei 5V/s)	-1,3	+1,2	30,3	152
Platin	-0,6	+1,0	51,7	4134
Iridiumoxid	-1,1	+1,0	162,7	17078

Abb. 5.12: Maximum Charge Density Capacity verschiedener Elektrodenmaterialien

Erkennbar ist die geringe Eignung von Gold als Stimulationselektroden-Material, aufgrund der niedrigen Spannungsgrenzen und -stromdichten. Als Alternative zu Iridium kann Platin genannt werden, insbesondere wenn nicht auf kleinste Abmessungen der Elektroden zu achten ist, da die übertragbare Ladung mit der Fläche anwächst (die Stromdichte bleibt dabei gleich). Iridium hebt sich aufgrund seiner ausgezeichneten Eigenschaften gerade bei niedrigen Frequenzen deutlich von den Vergleichsmaterialien ab. Die Abhängigkeit der Charge-Density-Capacity-Werte von der gewählten Scangeschwindigkeit wird in dem zusätzlich aufgeführten Wert für Titanitrid bei 5 V/s deutlich. Trotz des deutlich höheren mittleren Stroms gegenüber der Messung bei 200 mV/s, liegt der  $Q_{CAP}$ -Wert, bedingt durch die wesentlich höhere Scangeschwindigkeit, bei lediglich einem Viertel des Wertes bei 200 mV/s. Die Tatsache, daß die Bestimmung des  $Q_{CAP}$ -Wertes zumeist bei großen Periodendauern für die Spannungsänderung erfolgt, während typische Stimulationspulse kurzzeitige Signale mit höherfrequenten Anteilen darstellen (vgl. Abschnitt 2.1.1), muß bei der Hinzunahme der  $Q_{CAP}$ -Werte als Maß für die Tauglichkeit als Stimulationselektroden-Material berücksichtigt werden. Größere Aussagekraft als den aus den Zyklovoltamogrammen gewonnenen  $Q_{CAP}$ -Werten ist dafür den Impedanzmessungen beizumessen. Sie zeigen gerade für reale (Stimulations-) Pulsformen das dafür relevante Elektrodenverhalten bei höheren Frequenzen.

<sup>5</sup>Zuzüglich einer CV-Messung von TiN bei 200 mV/s mit einem mittleren Strom von 4,43  $\mu\text{A}$  mit in den Spannungsgrenzen von -1,5 bis 1,6 Volt.

### 5.3 Die Ortsaufgelöste Messung der Potentialverteilung

Die Stimulation von Nervenzellen gelingt durch die Auslösung eines Aktionspotentials infolge einer Depolarisation an der Nervenzellmembran. Voraussetzung für eine angeregte Depolarisation ist eine erzeugte elektrische Potentialdifferenz über die Membran der Nervenzelle oder -faser (s. Abschnitt 2.1.1). Daher ist es von Interesse, die von einer gegebenen Elektrodengeometrie erzeugten Potentialverteilung in einem wässrigen Elektrolyten zu kennen. Mit der gemessenen Potentialverteilung lassen sich Aussagen über eine geeignete Platzierung der Elektroden in der Umgebung des gewünschten Stimulationsortes gewinnen. Ebenso sind die prinzipiellen Eigenschaften einer Elektrodenform oder -konfiguration bezüglich ihrer Eignung für die Stimulation bestimmbar.

Darüber hinaus besteht für aufgebaute Implantate die Notwendigkeit eines Funktionstests, der die Ansteuerung aller Elektroden eines Arrays beinhaltet. Eine direkte Kontaktierung der Elektrodenflächen ist aufgrund der Gefahr einer Beschädigung der Elektrodenoberflächen dabei häufig nicht praktikabel. Ebenso können mit einer Aufnahme der Potentialverteilung über der gewebeexponierten Fläche des Implantats schadhafte Stellen der Isolation und Passivierung aufgrund von Korrosionspotentialen erkannt werden.

Es finden sich in der Literatur vereinzelt Beschreibungen für die ortsaufgelöste Messung des elektrischen Potentials um Stimulationselektroden. So beschreiben Ifukube und White [IW87] einen Meßaufbau zur ortsaufgelösten Potentialmessung an einer linearen Elektrodenanordnung eines Cochlear Implantats zur Stimulation des Hörnervs (*Scala tympani Elektrode*). Abbildung 5.13 zeigt ihren Aufbau, in dem als Meßelektrode die gleichen Ball-Elektroden wie die Scala tympani Elektroden verwendet wurden. Es wurde an verschiedenen Punkten die Spannungsdifferenz zwischen den (konstant)  $500\ \mu\text{m}$  entfernten Meßelektroden nahe des auszumessenden Elektrodenarrays aufgenommen. Die Messungen geben also den differenziellen Verlauf des Potentials in der Meßlösung wieder.

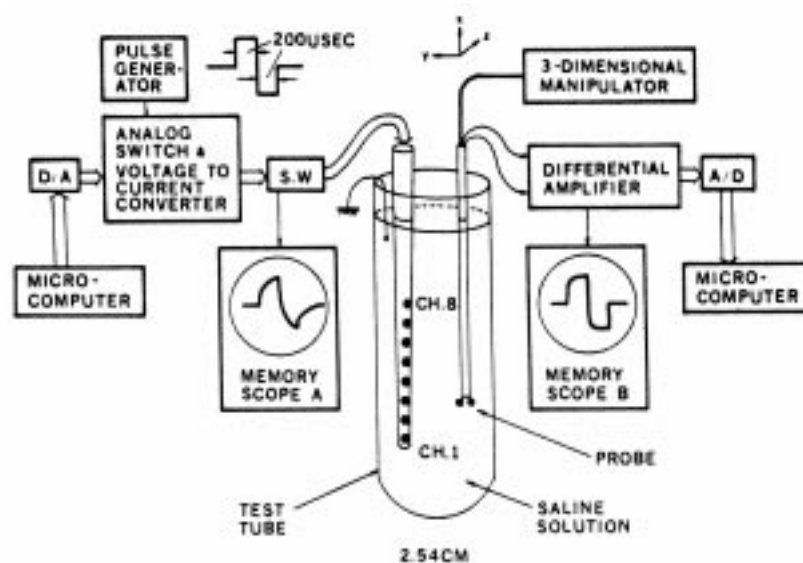


Abb. 5.13: Der Potentialmeßaufbau von Ifukube und White (aus [IW87])

Sagi-Dolev *et al.* [SD<sup>+</sup>95] berichten ebenfalls über Rastermessungen zur Aufnahme von Potentialdifferenzen in wässrigen Elektrolyten an Modellen von Stimulationselektroden. In ihrem Modell bedienen sie sich Elektroden auf einer künstlichen Haut mit ohmschen und kapazitiven Eigenschaften zur Simulation transkutaner Stimulation. Gemessen wird die differenzielle Potentialverteilung im wässrigen Elektrolyten, der dabei das subkutane Gewebe simuliert. Die Rasterwege liegen im Bereich von einigen 10 Millimetern, während die Auflösung etwa einen Millimeter beträgt. Eine ähnliche Methode wird auch in einer früheren Veröffentlichung von Reddy und Webster beschrieben [RW84].

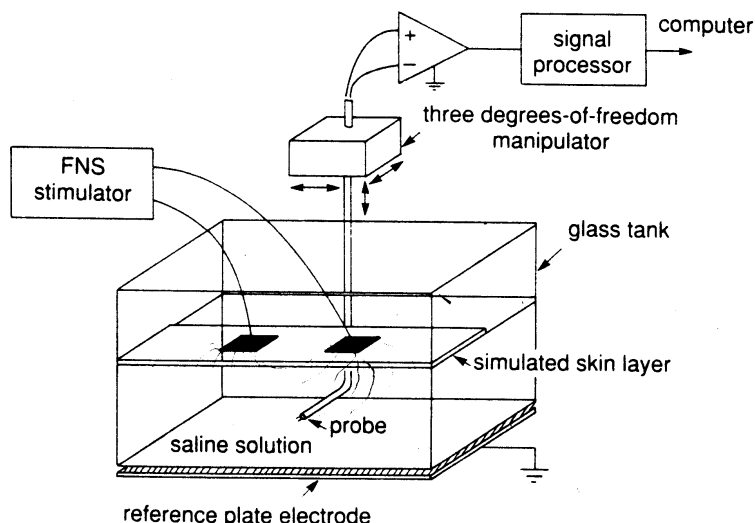


Abb. 5.14: Der Rastermeßaufbau von Sagi-Dolev *et al.* (aus [SD<sup>+</sup>95])

Beiden beschriebenen Rastermeßverfahren zur orts aufgelösten Bestimmung der Potentialverteilung ist gemein, daß sie sich einer differenziellen Meßmethode bedienen – Meß- und Referenzelektrode werden in engem, konstantem Abstand gemeinsam durch das Medium geführt. Eine Verkleinerung des Abstandes der Elektroden verbessert die Auflösung, sie verringert allerdings auch die Amplitude des Differenzsignals. Kleinere Potentialgradienten in einem ausgedehnten Raumbereich können nur schwer detektiert werden. Daher wird in den folgenden Abschnitten eine Meßanordnung beschrieben, bei der die Referenzelektrode entfernt von der Meßelektrode und den zu messenden Stimulationselektroden plaziert wird. Eine solche Konfiguration besitzt nicht die oben aufgeführten Nachteile.

### 5.3.1 Der Aufbau eines Raster-Potential-Mikroskops

In Kapitel 2 wurden bereits die nichtlinearen Eigenschaften der Phasengrenze von Elektroden in wässriger elektrolytischer Umgebung diskutiert. Wird an zwei Elektroden in einem Elektrolyten eine äußere Spannung angelegt, so steht der Spannungsabfall über ihre Phasengrenzen in einem nichtlinearen Zusammenhang mit dem fließenden Strom. Jedoch zeigt die Lösung zwischen den Elektroden bei hinreichend niedrigen Frequenzen und einer genügend hohen Konzentration des Elektrolyten ein nahezu ohmsches Verhalten –

der Spannungsabfall in einem betrachteten Bereich ist eine lineare Funktion des dort fließenden Stroms. Daher kann durch die Messung der Spannungen zwischen den Elektroden und in ihrer Umgebung auch die Stromverteilung bestimmt werden [IW87].

Zur ortsaufgelösten Bestimmung des Potentials zwischen zwei stromübertragenden Elektroden wird eine potentialdetektierende Meßelektrode in konstanter, definierter Höhe über dem Substrat des Elektrodenarrays geführt. Der räumliche Meßbereich ist in eine rasterweise Anordnung von Meßpunkten aufgeteilt, die von der Meßelektrode zeilenweise angefahren werden. Innerhalb des Meßbereich befinden sich die zu messenden Elektroden<sup>6</sup>, die von einer Stromquelle mit Signalen gleicher Amplitude und unterschiedlichen Vorzeichens angesteuert werden. Die Abbildung 5.15 zeigt die Komponenten des im folgenden als Raster-Potential-Mikroskop (RPM) bezeichneten Meßaufbaues.

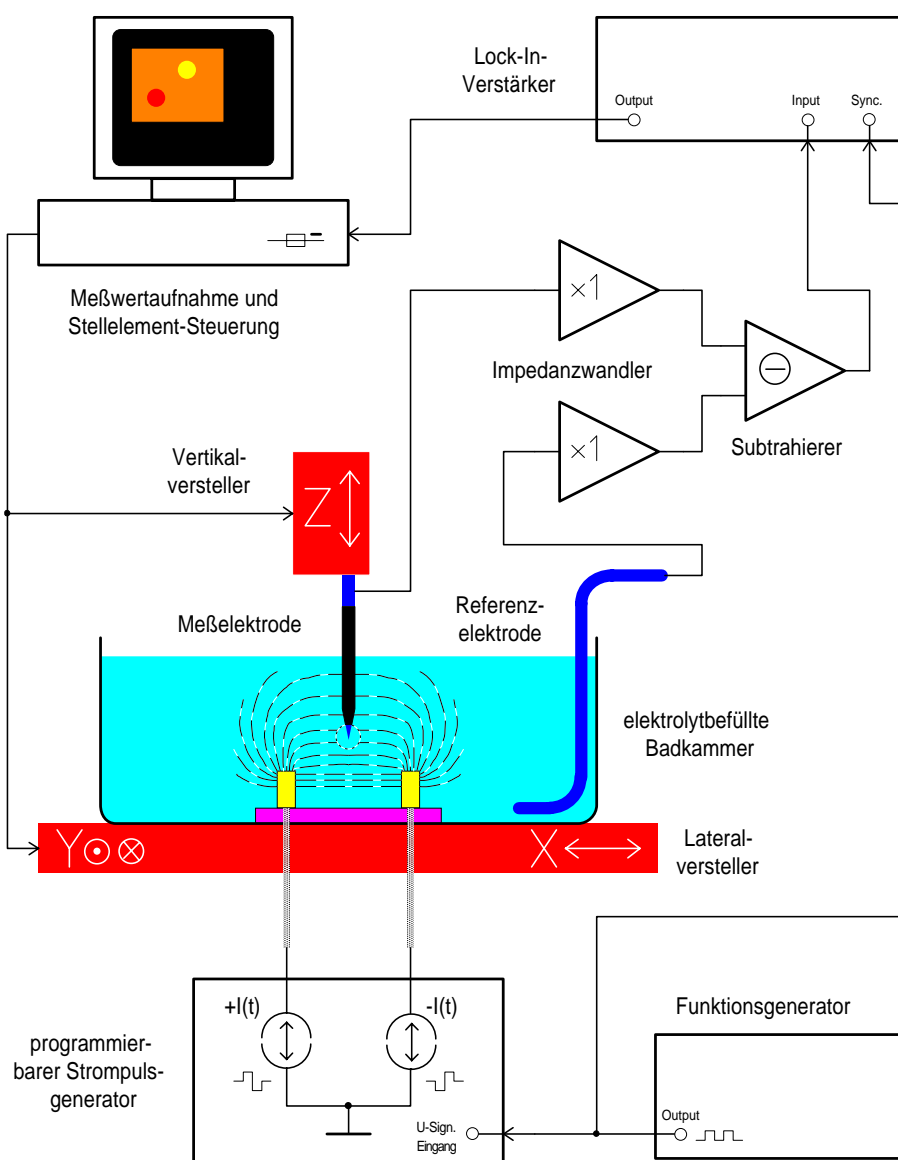


Abb. 5.15: Der Meßaufbau des Raster-Potential-Mikroskops

<sup>6</sup>im weiteren nur noch als Stimulationselektroden zur Unterscheidung von der Meß- und der Referenzelektrode bezeichnet

Für potentiometrische Messungen muß gewährleistet sein, daß über die Phasengrenze der Meß- und Referenzelektrode keine Ströme fließen. Daher ist jeder Elektrode ein hochohmiger Vorverstärker nachgeschaltet. Dieser wurde als Impedanzwandler mit einem Operationsverstärker vom Typ OPA128 der Firma Burr-Brown realisiert, der die Spannung an den Elektroden hochimpedant<sup>7</sup> verstärkt (s. a. im Anhang). Die hohen Elektrodenimpedanzen ( $R_R$  und  $R_M$  in Abb. 5.16) gewährleisten zusammen mit den vernachlässigbaren Grenzsicht-Kapazitäten<sup>8</sup> ein durch die Messung möglichst unverfälschtes Potential der elektrolytischen Lösung infolge des Stromflusses zwischen den beschalteten Stimulationselektroden. Die Zulässigkeit dieser Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß mit Silber- und mit Platin-Iridium-Draht keine Unterschiede beobachtet werden konnten.

Die Positionierung der Meßspitze in lateraler Richtung erfolgt über eine Mikropositionierung der Badkammer mit dem darin befindlichen, zu charakterisierenden Elektrodenarray. Für die vertikale Positionierung hingegen wird die Meßelektrode selbst über eine Mikropositioniereinheit verfahren. Die Ansteuerung beider Positioniersysteme erfolgt mittels des Meßrechners. Wie bereits erwähnt, werden die Potentiale an der Meß- und Referenzelektrode über Verstärker mit hochohmigem Eingang niederohmig auf einen Subtrahierer geführt, der die Potentialdifferenz auf den Eingang eines Lock-In-Verstärkers legt. Getriggert durch den Funktionsgenerator, der auch die Signale für die Stimulationselektroden (via Spannungs-/Stromwandler) liefert, kann der Lock-In-Verstärker auch bei verrauschem Signal<sup>9</sup> das gemessene Potential sicher detektieren. Eine vom Lock-In-Verstärker erzeugte, meßsignal-proportionale Spannung für Amplituden- und Phasenwerte wird über Analog/Digitalwandler in den Meßrechner eingelesen.

Die Abbildung 5.16 veranschaulicht das Meßprinzip des RPM. Die einzelnen Modell-Komponenten der Phasengrenzen gleichen den in Abschnitt 2.2.2, Abb. 2.8 beschriebenen. Das Referenzpotential  $U_{ref}$  für die Meßelektrode  $U_{mess}$  liefert eine vergleichsweise großflächige Elektrode, die entfernt von den zu untersuchen Elektroden in der Lösung plziert wird. Aufgrund des zunehmenden Potentialabfalls mit größer werdender Entfernung von den stromführenden Elektroden kann dann das Potential an der Referenzelektrode als Bezugspunkt gewählt werden. Meß- und Referenzelektrode bestehen aus dem gleichen Material (Silber- oder Platin-Iridium-Draht, s. Abschnitt 5.3.2), um zusätzliche Potentialdifferenzen aufgrund unterschiedlicher Halbzellenpotentiale zu vermeiden.

Die Abbildung 5.17 zeigt den Aufbau des Positionierungssystems. Verwendet wurde eine x,y-Positioniereinheit der Fa. Physik-Instrumente mit Gleichstrommotor-gesteuerten Mikrometerschrauben. Die Positioniergenauigkeit beträgt ca.  $1 \mu\text{m}$  und liegt damit unterhalb der Auflösung der Meßspitze im Bereich um  $10 \mu\text{m}$ , welche durch die Spitzengeometrie (z. B. Verrundungsradius und Isolation) bestimmt wird. Die vertikale Verstellung der Meßspitze erfolgt durch eine weitere Gleichstrommotor-gesteuerte Mikrometerschraube, die zur Vermeidung von mechanischen Schwingungen des Systems in eine massive Aluminiumbrücke eingebaut wurde.

---

<sup>7</sup>Die Eingangsimpedanz des OPA128 wird mit  $10^{13}\Omega \parallel 1\text{pF}$  differentiell und  $10^{15}\Omega \parallel 2\text{pF}$  für ein Gleichsignal angegeben, der Input-Bias Strom beträgt  $150\text{fA}$ .

<sup>8</sup>Aufgrund des nahezu konstanten Potentials an der Referenzelektrode und der sehr kleinen, der Lösung exponierten Fläche der Meßelektrode.

<sup>9</sup>beispielsweise infolge Netzbrummens oder Einstreuens der Ablenkspannungen eines Monitors

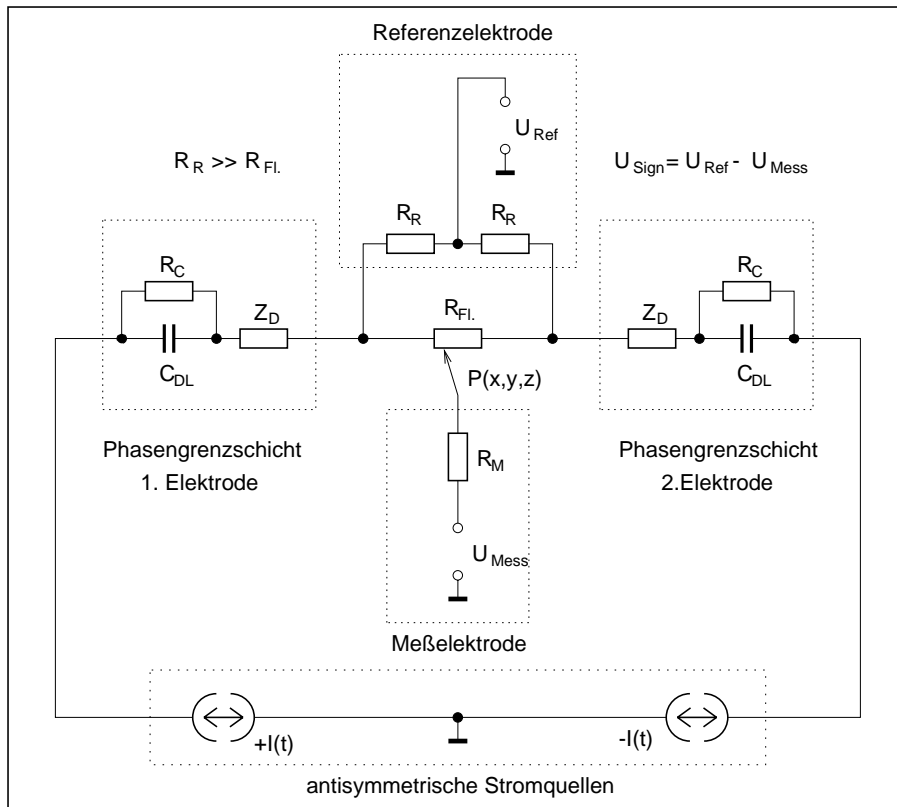


Abb. 5.16: Ein Modell des Meßprinzips des Raster-Potential-Mikroskops (RPM)



Abb. 5.17: Das Positionierungssystem des RPM

In Abbildung 5.18 sieht man einen vergrößerten Ausschnitt mit einer Aufsicht auf die Badkammer, die im Meßbetrieb über eine Stereolupe erfolgt. Über eine kurze Zuleitung ist die Meßspitze mit dem an der Aluminiumbrücke befestigten Vorverstärker verbunden.

Auf die x,y-Positioniereinheit wird eine Platine mit Nullkraft-Sockel für die gehäuseten Elektrodenarrays montiert. Darauf befindet sich eine Badkammer für die Bedeckung der Elektrodenarrays in den oben offenen PGA-Gehäusen mit der Meßlösung.



Abb. 5.18: Eine Detailsicht auf die Positionierung in der Badkammer

Die Abbildung 5.19 zeigt schließlich einen Blick durch die Stereolupe auf die über einem  $3 \times 3$ -Elektrodenarray positionierte Meßspitze. Die Spiegelung der Meßelektroden spitze auf der Substratoberfläche erlaubt eine auf wenige Mikrometer genaue Einstellung des Abstandes zwischen Meßspitze und Substratoberfläche. Um den Rand des Arrays ist die Verkapselung der Bondzuleitungen zu erkennen, die diese gegenüber der Meßlösung isoliert.

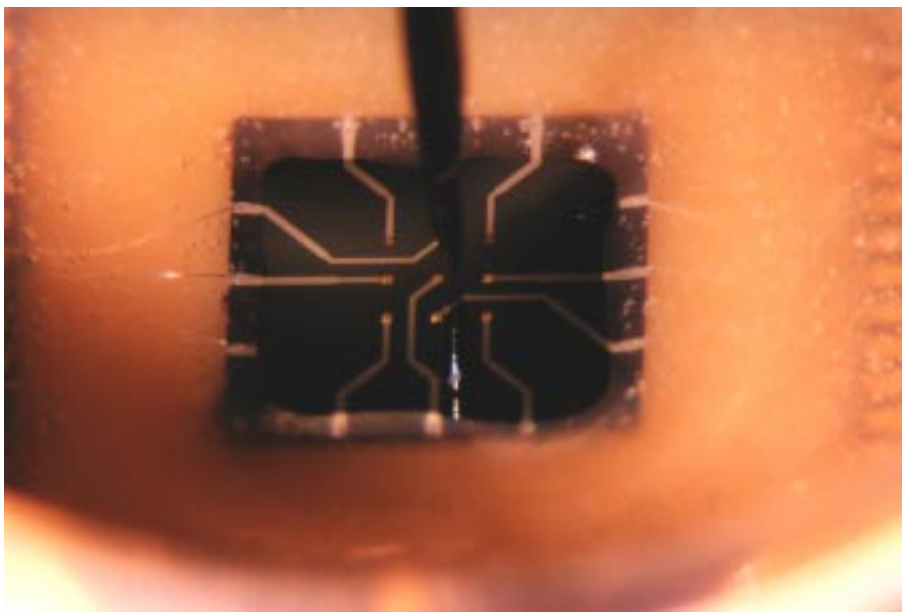


Abb. 5.19: Positionierung der Meßelektrode über einem Elektrodenarray

### 5.3.2 Die Präparation der Meßspitzen

Zur Präparation der Meß(elektroden)spitzen wurde ein Verfahren verwendet, wie es bei Mirkin *et al.* [MVMB92] beschrieben ist, und dort zur Herstellung nadelförmiger Elektroden für die Elektrochemische-Raster-Mikroskopie (Scanning Electrochemical Microscopy - SECM) verwendet wird. Ein Platin-Iridium<sup>10</sup>- oder ein Silberdraht von 125  $\mu\text{m}$  Durchmesser wird dazu mit einem seiner Enden in die beschriebene Lösung<sup>11</sup> getaucht. Der Draht bildet eine Elektrode gegen eine ebenfalls in die Lösung getauchte Graphit-Gegenelektrode. Nach Anlegen einer Wechselspannung zwischen beide Elektroden von 15  $V_{ss}$ , wird unter starker Gasblasenbildung Material vom Drahtende abgetragen. Der Vorgang stoppt, sobald sich das in die Lösung gebrachte Drahtende abgelöst hat. Dabei formt sich eine Spitze durch die Ausbildung eines Flüssigkeitskonus um das Drahtende ab, die Verundungsradien zwischen einem und 10 Mikrometern aufweist. Abb. 5.20 zeigt eine REM-Aufnahme einer PtIr-Drahtspitze in blankem Zustand.

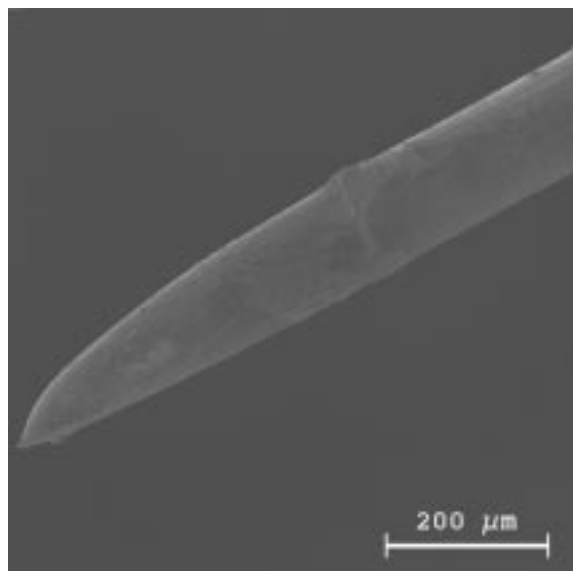


Abb. 5.20: Ein blanker Draht nach der elektrochemischen Spitzenformung

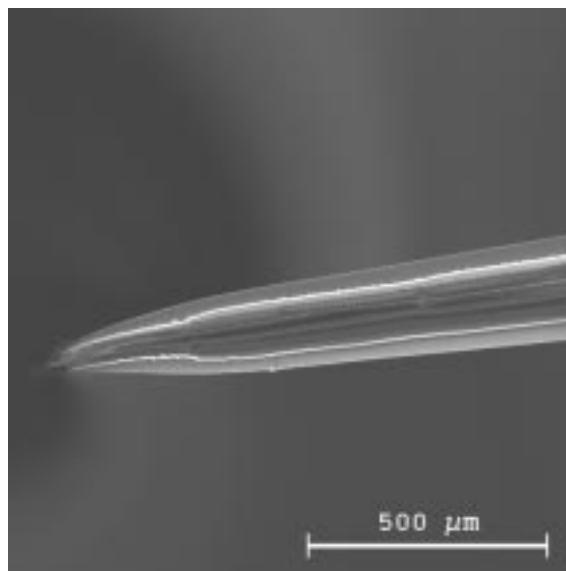


Abb. 5.21: Eine wachsisolierte Meßelektrode

Zur Minimierung der dem wässrigen Elektrolyten ausgesetzten Fläche wird die Drahtspitze auf einer Länge von etwa einem Zentimeter elektrisch isoliert. Dazu wird das Drahtende in erhitztes, flüssiges Apiezonwachs des Typs W100 getaucht, wie bei Nagahara *et al.* [LANL89] beschrieben: Ein geschlitztes Blech, auf einem Lötkolben montiert, erwärmt das Wachs auf über 100  $^{\circ}\text{C}$ , so daß es sich verflüssigt (Abb. 5.22). Wird der Draht von unten durch den Schlitz geführt, legt sich eine, zu der Spitze hin dünner werdende Wachsschicht um den Draht (Abb. 5.23) und bedeckt ihn vollständig bis auf die Spitze, wie auch die REM-Aufnahme in Abb. 5.21 zeigt.

<sup>10</sup>90% Platin, 10% Iridium

<sup>11</sup>Gesättigte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (60 vol.%),  $\text{HCl}$  (4 vol.%),  $\text{H}_2\text{O}$  (36 vol.%)

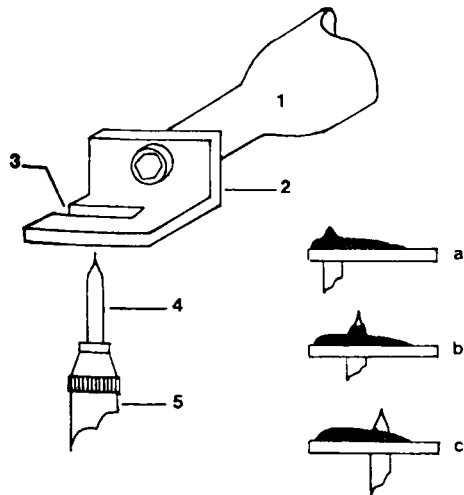


Abb. 5.22: Isolierung der Drahtspitze mit Wachs [LANL89]

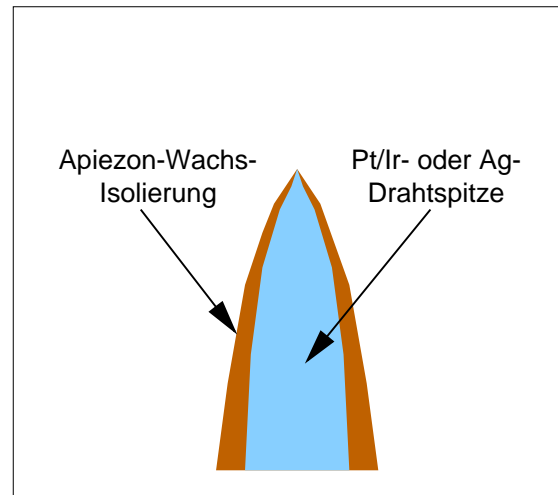


Abb. 5.23: Schnittskizze der Wachsbedeckung der Drahtspitze

In CV-Messungen wurde anschließend die Isolation getestet. Hinreichend isolierte Spitzen wiesen Restströme von weniger als 10 nA auf. Zur Ausbildung einer Ag/AgCl-Schicht wurden die Silberdrahtmeßelectroden, wie auch die Silberdraht-Referenzelectroden, vor der Wachs-Isolation für 30 Sekunden in eine Eisen-(III)-Chlorid-Lösung getaucht.

### 5.3.3 Bedeutung der resistiven Elektrolyteigenschaften

Die rein resistiven Eigenschaften eines wässrigen Elektrolyten bei hinreichend niedrigen Frequenzen und Feldstärken wurden bereits angesprochen. Dieses Verhalten erlaubt es daher, auf einfache Weise aus den gemessenen Potentialen Rückschlüsse auf die Stromverteilung ziehen zu können.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des elektrischen Verhaltens der Stimulations-, Referenz- und Meßelectroden von der Elektrolytkonzentration wurden die Strom- und Spannungssignale an den Stimulationselectroden und die Differenzspannung zwischen Referenz- und Meßelectrode aufgenommen. Das vorgegebene Stromsignal war rechteckförmig und ladungsbalanciert mit einer Amplitude von 50  $\mu\text{A}$ , bei einer Frequenz von 2,5 kHz.

Die Abbildungen 5.24 und 5.25 zeigen den Spannungs- und Stromverlauf an zwei Gold-electroden von zusammen 11600  $\mu\text{m}^2$  Fläche für Konzentrationen der Kaliumchlorid-Meßlösung von 1 mM bis 1 Mol, sowie für deionisiertes Wasser. Deutlich sichtbar ist die Abnahme des Elektrolytwiderstandes mit zunehmender Konzentration durch die Verringerung der zur Einstellung des vorgegebenen Stroms benötigten Klemmenspannung an den Stimulationselectroden. Das Stromsignal für deionisiertes Wasser zeigt reine Lade- und Entladeströme der Zuleitungen und der Phasengrenzschichten, die dabei auftretende Spannung ist durch die Aussteuergrenzen der Stromquellen begrenzt.

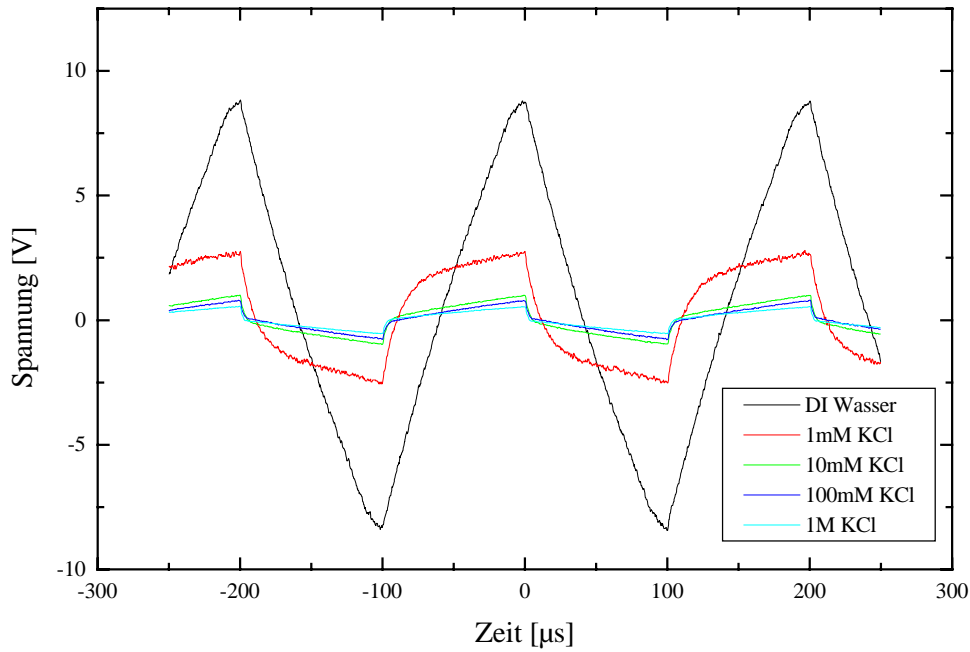


Abb. 5.24: Die Klemmenspannung in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

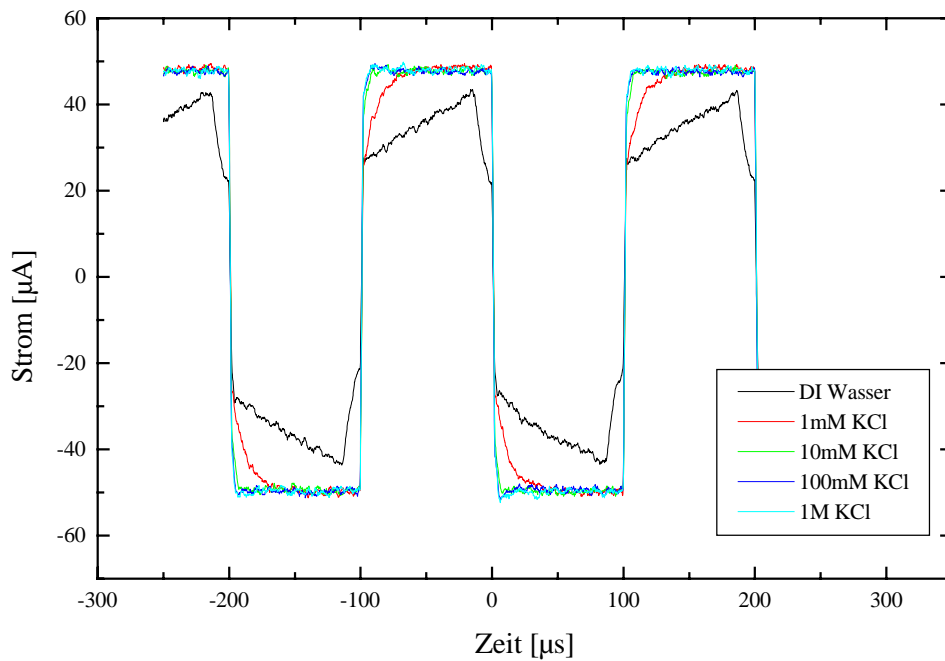


Abb. 5.25: Der Elektrodenstrom in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

Die Meßelektrode wurde zur gleichzeitigen Aufnahme des Potential-Signals im Elektrolyten über einer der Elektroden in einer Höhe von etwa  $30 \mu\text{m}$  zentrisch platziert. Abbildung 5.26 zeigt die für die verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen Spannungen am Vorverstärkerausgang<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>Die Spannung am Vorverstärker entspricht der Potentialdifferenz zwischen Meß- und Referenzelektrode in 10-facher Verstärkung

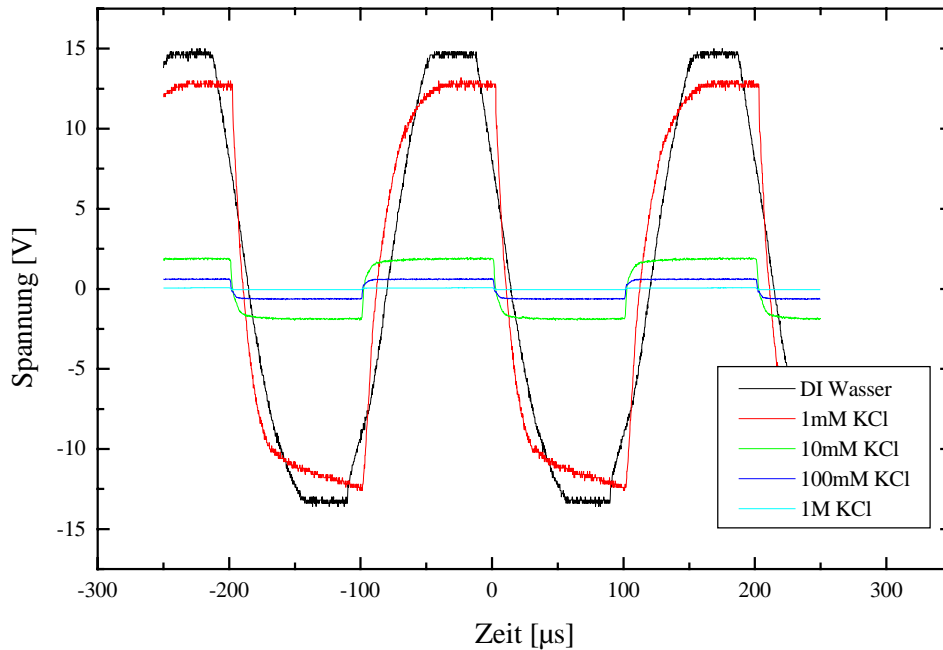


Abb. 5.26: Signal der Meßelektrode für verschiedene Elektrolytkonzentrationen

Es ist erkennbar, daß das Meßelektrodensignal für eine hinreichend große Elektrolytkonzentration ( $\geq 1$  mM KCl) tatsächlich die Form des zeitlichen Stromverlaufs an den Elektroden widerspiegelt. Der nichtlineare Spannungsabfall über die Phasengrenzschicht hingegen findet sich bei vorgegebenem Strom einzig in der zur Einstellung des Stroms benötigten Spannung.

### 5.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Für eine Messung der Potentialverteilung über den Stimulationselektroden eines Arrays wurde an die interessierenden Elektroden ein rechteckförmiger, ladungsbalancierter Strom gelegt. Aufgrund der antisymmetrischen Ansteuerung der Elektroden floß im zeitlichen Mittel kein Nettostrom von der einen zur anderen Elektrode. In allen nachfolgend beschriebenen Raster-Potential-Messungen wurde an galvanisch aufgewachsenen Goldelektroden von etwa 5 bis 10  $\mu\text{m}$  Höhe gemessen, wobei ein rechteckförmiger Strom von 5  $\mu\text{A}$  Spitzenwert an den Stimulationselektroden vorgegeben wurde. Als Referenzelektrode diente ein 125  $\mu\text{m}$  durchmessender chloridierter Silberdraht, der auf einer Länge von etwa 2,5 Zentimetern am inneren Rand der Badkammer eintauchte. Der Abstand der Referenzelektrode lag daher bei etwa einem Zentimeter zu der Meß- und den Stimulationselektroden. Die Meßelektrode war ein angespitzter Silberdraht gleichen Durchmessers, wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben. Als Meßlösung diente eine ungepufferte 0,1 molare Kaliumchlorid-Lösung mit einer Leitfähigkeit von etwa 13 mS/cm.

Die Spannungen der Z-Achsen auf den folgenden Graphen entsprechen der Amplitude der gemessenen Potentialdifferenz zwischen Meß- und Referenzelektrode, wie sie vom Lock-In-Verstärker als Effektivwert des Eingangssignals am Ausgang anliegt. Für die verwendete

Rechtecksignalform entspricht er also dem maximalen Spannungswert. Das Vorzeichen des Wertes entspricht dem Vorzeichen des Potentials an dem betrachteten Meßpunkt zu einem wahlfreien, gleichen Zeitpunkt an allen Meßpunkten. Aufgrund der nahezu rein resistiven Eigenschaften des Elektrolyten für die angelegten Signale und vernachlässigbaren Kapazitäten von Meß- und Referenzelektrode wurden als Phasen am Lock-In-Verstärker nur Werte von etwa  $0^\circ$  und  $180^\circ$  als Folge des Vorzeichenwechsels detektiert.

## Messung von Monopol- und Dipolpotentialverteilungen

Die Potentialverteilung an einer monopolen Elektrode wurde an einer Elektrode von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  Fläche aufgenommen. Die Meßelektrode wurde dazu in einem Bereich von  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$  über dem Substrat bewegt. Als großflächige Gegenelektrode diente die Goldfläche des Deckelverschlußrandes des PGA-Gehäuses, worin alle Arrays eingeklebt, gebondet und verkapselt wurden (s. o.). Abb. 5.27 zeigt die Potentialverteilung über der Elektrode in einer Höhe von etwa  $40 \mu\text{m}$  über dem Substrat.

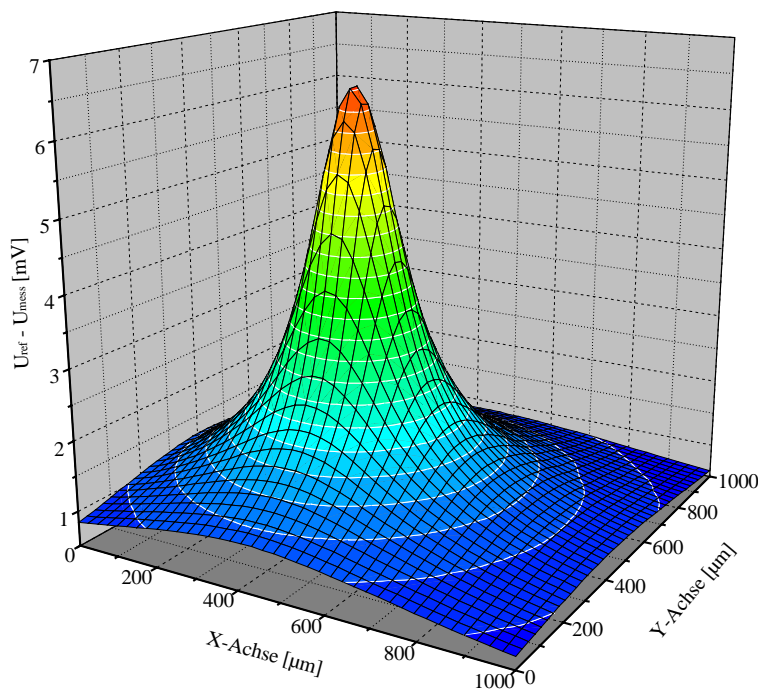


Abb. 5.27: Potential einer monopolen Elektrodenanordnung

Im Vergleich mit den nachfolgenden Potentialverteilungen an Dipol- oder Ringelektroden ist die größere Amplitude und die geringere Abnahme des Potentials in den Außenraum für die monopole Elektrodenanordnung zu erkennen.

Zur Aufnahme einer Dipolpotentialverteilung wurden zwei gleich große, quadratische Elektroden von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  Fläche im Abstand von  $250 \mu\text{m}$  gegeneinander verschaltet. Die

Abbildungen 5.28 bis 5.33 zeigen die Messungen der Potentialverteilung in verschiedenen Höhen über dem Substrat.

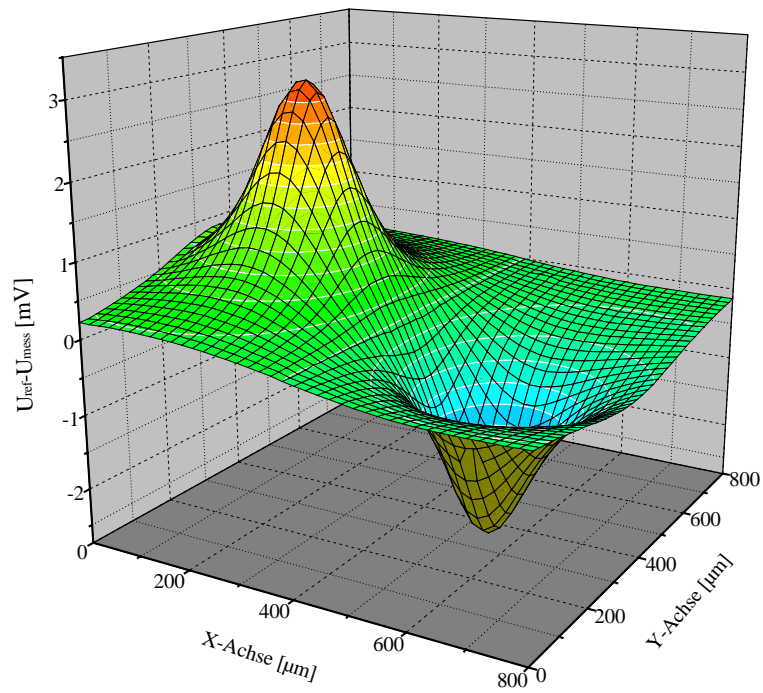


Abb. 5.28: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 30  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

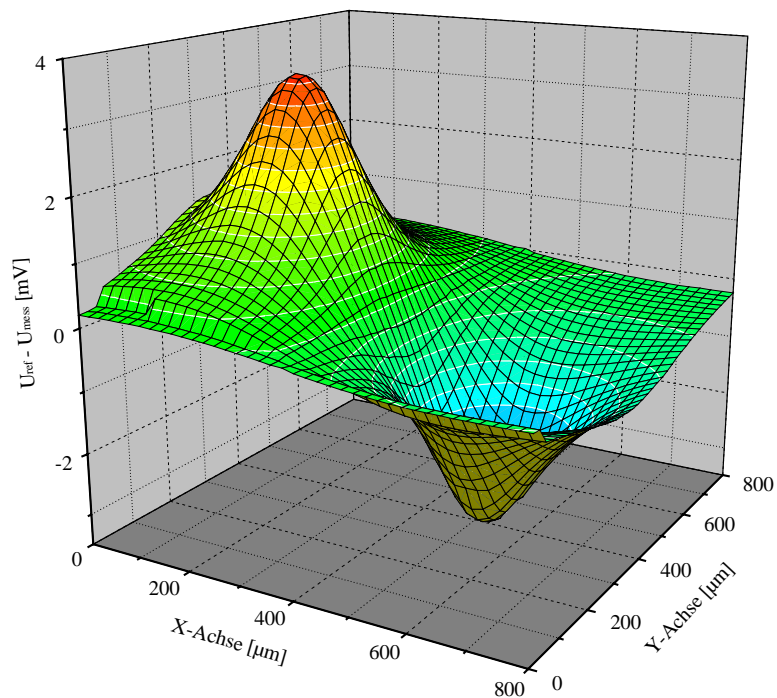


Abb. 5.29: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 60  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

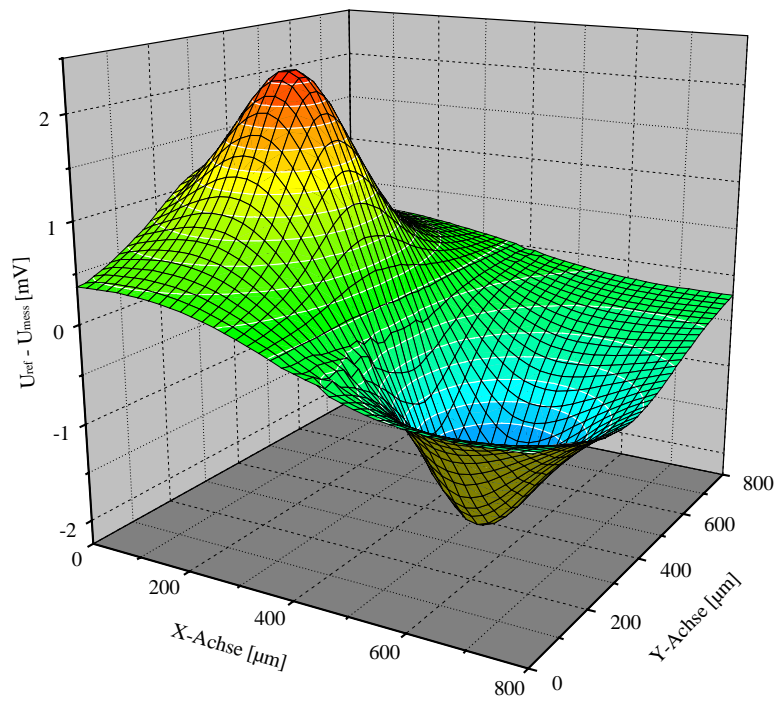


Abb. 5.30: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 90  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

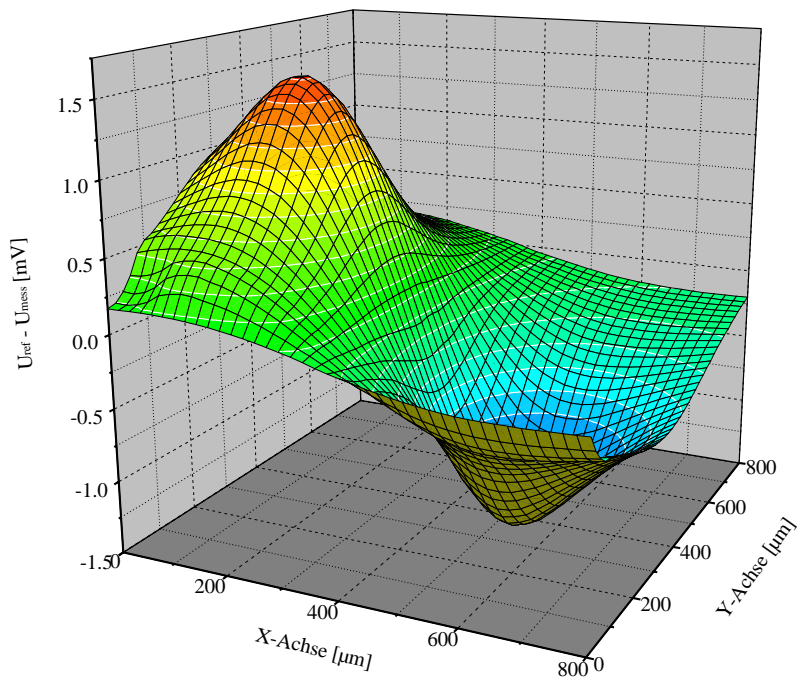


Abb. 5.31: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 120  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

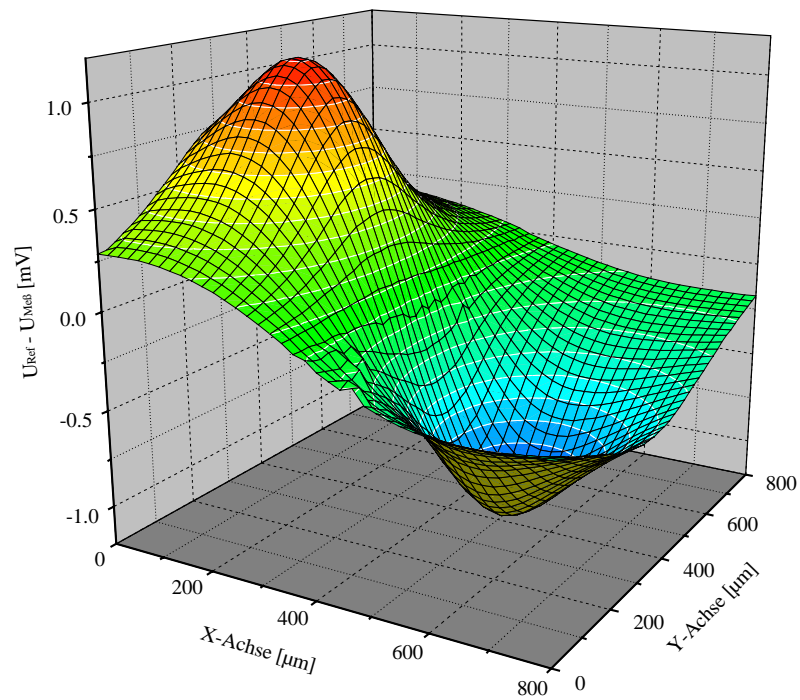


Abb. 5.32: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 150  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

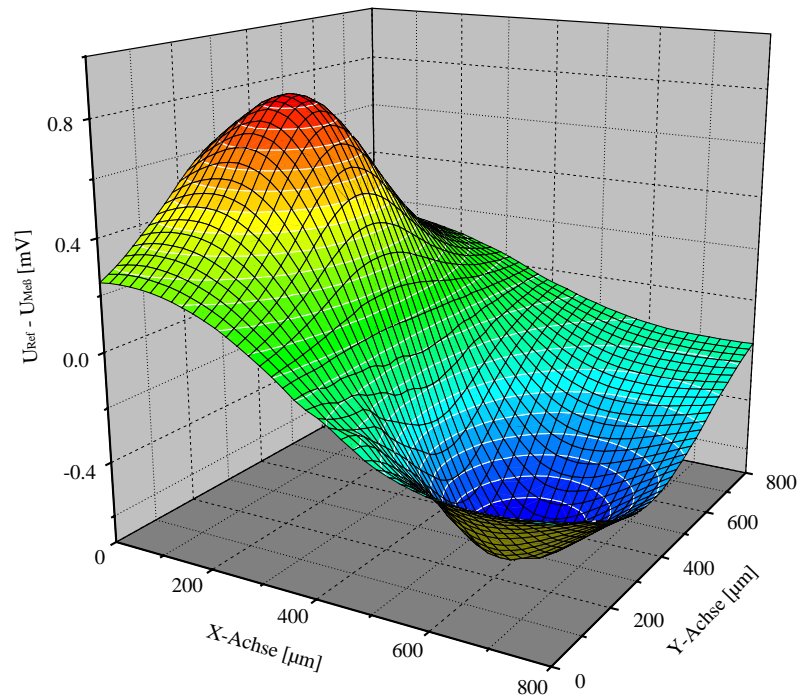


Abb. 5.33: Die Potentialverteilung der Dipolanordnung in 180  $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

Die Messungen des Dipolpotentials in verschiedenen Höhen zeigen anschaulich die Abnahme der Signalamplitude und die Verbreiterung des lateralen Potentialabfalls. Als Konsequenz für die Stimulation mit gegeneinander geschalteten, gleichgroßen Elektroden kann daher festgehalten werden, daß die räumliche Selektivität der Stimulation durch geringere Abstände zwischen Elektroden und Nervenzellen überproportional verbessert werden kann.

Wie bereits in Kapitel 2 (Numerische Lösungen) für Ringelektroden ausgeführt wurde, kann bei der Wahl von benachbarten Elektroden unterschiedlicher Größe die Wahrscheinlichkeit für eine Stimulation an der kleineren Elektrode gesteigert werden, da dort aufgrund der höheren Stromdichte ein geringerer Spannungsabfall über das EEI und dadurch eine größere Signalamplitude beobachtet wird. Abbildung 5.34 zeigt eine Verschaltung einer Elektrode von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  Fläche mit zwei jeweils gleich großen Elektroden im Winkel von  $180^\circ$  im Abstand von je  $250 \mu\text{m}$  zur Mittelelektrode.

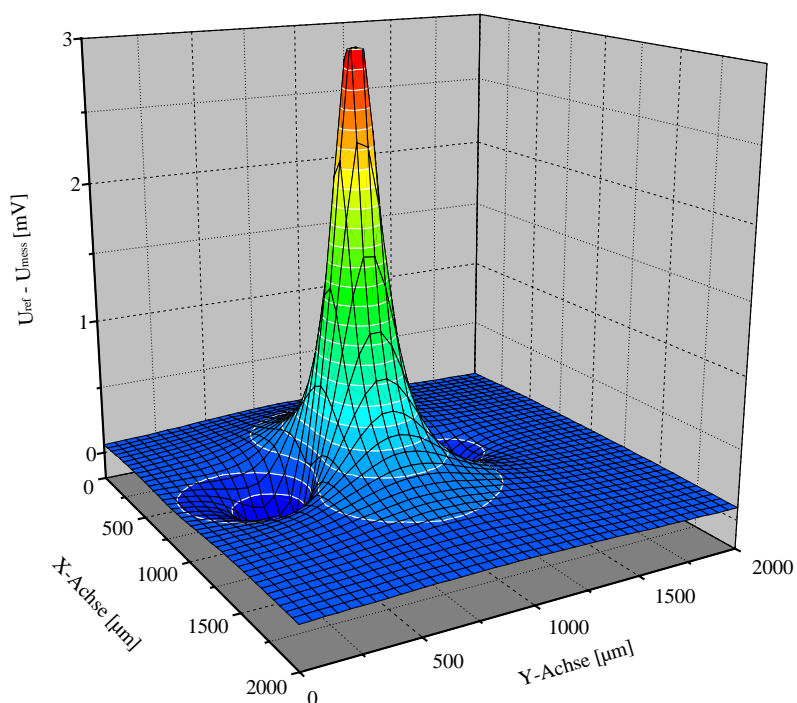


Abb. 5.34: Potentialverlauf einer Dreielektrodenanordnung

Erkennbar sind die deutlich geringeren maximalen Signalamplituden der beiden Gegelektroden beidseitig der Mittelelektrode. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Stromdichte und dem Spannungsabfall über das EEI sind die beiden Minima überproportional kleiner als das Maximum der Mittelelektrode. Beherrscht die Ansteuererschaltung eines Elektrodenarrays eine derartige Verschaltung dreier Elektroden, kann auch mit Einzelelektroden anstelle von Ringelektrodenanordnungen die räumliche Selektivität der Stimulation verbessert werden.

Bei den Messungen an den monopolaren, bipolaren und Dreielektroden-Anordnungen, wie auch an den nachfolgend beschriebenen Ringelektroden-Anordnungen wird das räumliche

Auflösungsvermögen des Meßverfahrens, neben der Positioniergenauigkeit der motorbetriebenen Mikrometerschrauben, hauptsächlich durch die Eigenschaften der Meßelektrode, wie ihrer Geometrie und Isolation bestimmt. Der zu einem Raumpunkt gemessene Spannungswert stellt daher stets eine durch diese Faktoren gewichtete Mittelung in einem Raumbereich dar<sup>13</sup>. Mit den verwendeten Elektrodengeometrien läßt sich das Auflösungsvermögen auf circa 5 - 15  $\mu\text{m}$  schätzen.

## Die Potentialverteilung an Ringelektroden

Für die Messungen zur Potentialverteilung standen Ringelektrodenanordnungen mit *Querschnitts*-Flächenverhältnissen (s. dazu Seite 26) von 1:1, 1:2 und 1:3 (Innen:Außen) zur Verfügung. Die Abbildung 5.35 zeigt die Potentialverteilung einer Ringelektrode mit einem Außendurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  bei einer Ringstärke von 20  $\mu\text{m}$ . Die innere Kreiselektrode besitzt einen Durchmesser von 120  $\mu\text{m}$ , so daß sich ein Querschnitts-Flächenverhältnis von 1:1 ergibt. Die Höhe der Meßelektrode über dem Substrat betrug 25  $\mu\text{m}$ .

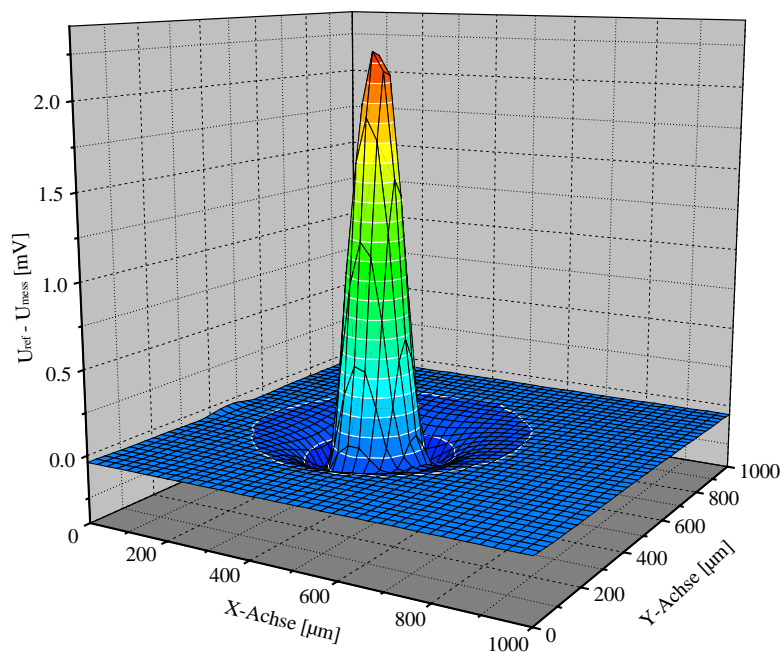


Abb. 5.35: Potentialverteilung an einer Ringelektrode in 25 $\mu\text{m}$  Höhe über dem Substrat

Bereits in einer Höhe von 25  $\mu\text{m}$  zeigt sich die aus den Simulationen (Abschnitt 2.2.3) erwartete, geringere Amplitude des Potentials über dem äußeren Ring. Die Messungen in größeren Abständen über dem Substrat bestätigen die Erwartungen, daß nur in geringer Höhe über dem Substrat in einem Bereich um die Innenelektrode ein negativer Potentialbeitrag der äußeren Ringelektrode gegenüber dem Außenpotential beobachtet werden kann (Abbn. 5.36 bis 5.39).

<sup>13</sup>Im mathematischen Sinne eine Faltung aus Elektrodengeometrie und (ungestörter) Potentialverteilung am betrachteten Raumpunkt

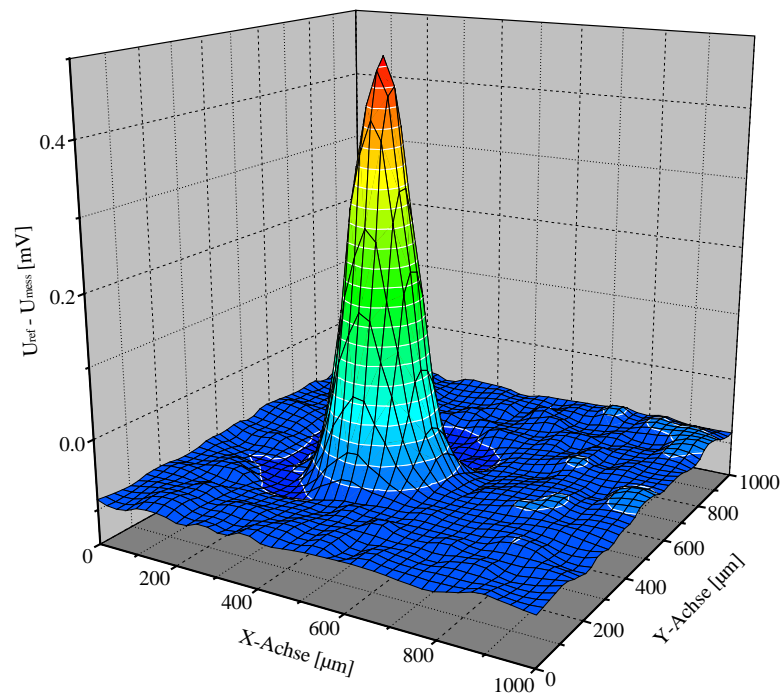


Abb. 5.36: Die Potentialverteilung einer Ringelektrode in 50  $\mu\text{m}$  über dem Substrat

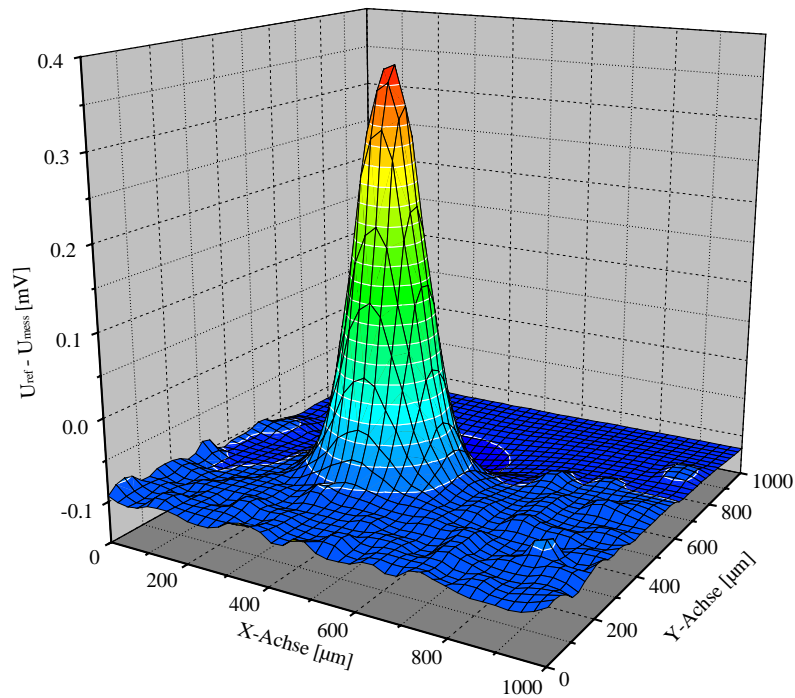


Abb. 5.37: Die Potentialverteilung einer Ringelektrode in 75  $\mu\text{m}$  über dem Substrat

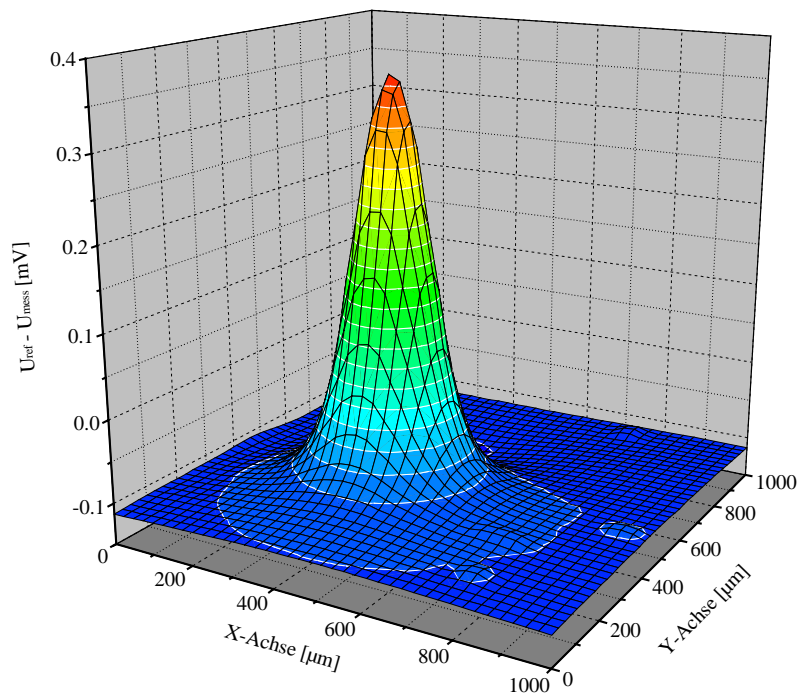


Abb. 5.38: Die Potentialverteilung einer Ringelektrode in  $100 \mu\text{m}$  über dem Substrat

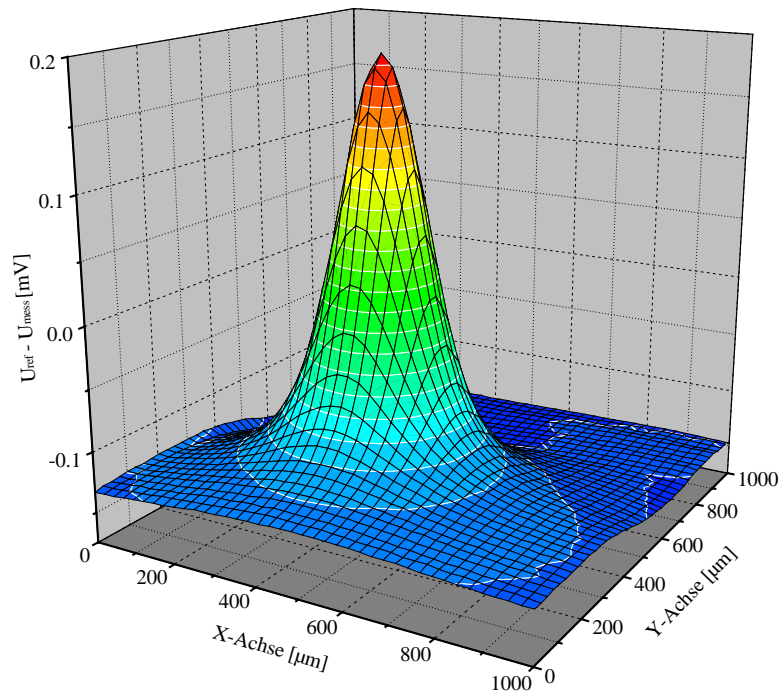


Abb. 5.39: Die Potentialverteilung einer Ringelektrode in  $150 \mu\text{m}$  über dem Substrat

Ringelektroden liefern ein räumlich enger begrenztes Feld als monopolare Elektroden. Gegenüber einer bipolaren Einzelelektrodenanordnung (Dipol) besitzen sie den Vorteil, bei hinreichendem Abstand zu den zu stimulierenden Nervenzellen -und fasern keinen Bereich in der Nähe des Stimulationsorts zu erzeugen, in dem die Phase des Pulses vorzeichenvertauscht ist und eventuell zu unerwünschten Stimulationen des Gewebes führt. Nachteilig ist der hohe Anteil des Stroms vom Gesamtstrom, der ungenutzt (im Sinne eines Potentialabfalles im Elektrolyten) in unmittelbarer Nähe des Übergangs zwischen Innen- und Außenelektrode fließt. Sichtbar wird dies in den gegenüber den Einzelelektrodenanordnungen niedrigeren Maximalamplituden über dem Elektrodenzentrum.

Die Messungen der Potentialverteilungen an Ringelektrodenanordnungen mit Querschnitts-Flächenverhältnissen von 1:2 und 1:3 zeigen die aus den Simulationen erwartete weitere Abnahme der von den Ringelektroden herrührenden äußeren negativen Amplitudenmaxima. Abbildung 5.40 zeigt die Potentialverteilung einer Ringelektrodenanordnung mit einem äußeren Ringdurchmesser von  $180\ \mu\text{m}$  bei einer Stärke von  $15\ \mu\text{m}$  und einem Durchmesser der Innenelektrode von  $70\ \mu\text{m}$  (d. h. einem Flächenverhältnis von 1:2). Die Potentialverteilung des Ringelektrodenpaares mit dem Flächenverhältnis von 1:3 ist in Abb. 5.41 aufgetragen (Innen-Ø  $46\ \mu\text{m}$ , Außen-Ø  $120\ \mu\text{m}$ , Stärke  $15\ \mu\text{m}$ ).

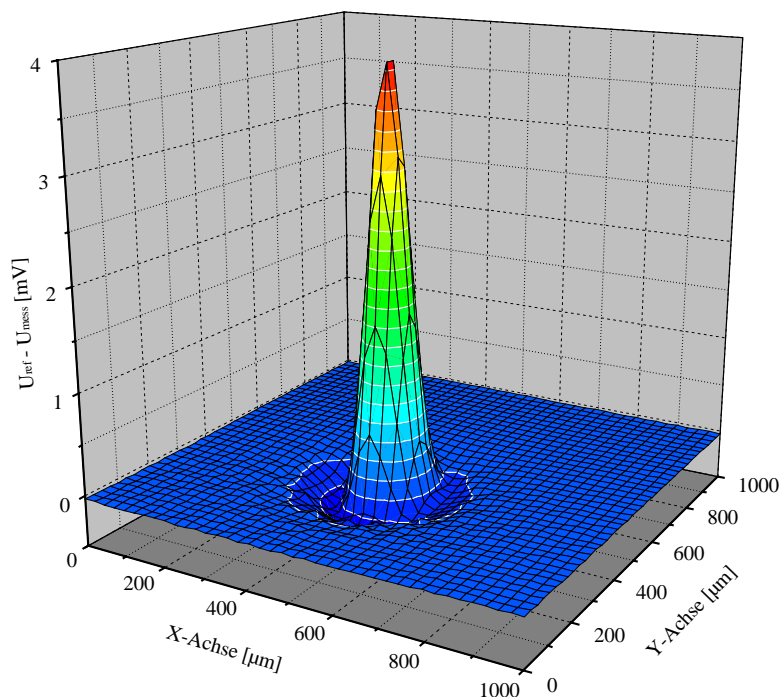


Abb. 5.40: Potentialverteilung an einem Ringelektrodenpaar mit einem Querschnitts-Flächenverhältnis von 1:2

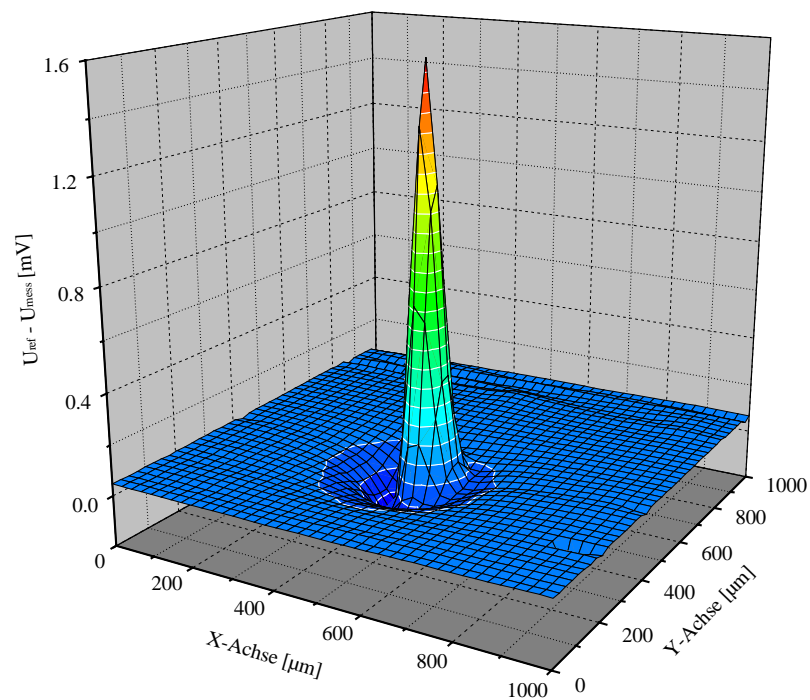


Abb. 5.41: Potentialverteilung an einem Ringelektrodenpaar mit einem Querschnitts-Flächenverhältnis von 1:3

### Die Potentialverteilung an offenen Ringelektroden

Die Verwendung von offenen Ringelektroden (Abb. 4.1(c)) ermöglicht es, eine vergleichbare Potentialverteilung wie die geschlossenen Ringelektroden zu erzeugen. Offene Ringelektroden können notwendig werden, wenn nur eine einzige, hinreichend niederohmige Lage (Metall oder Polysilizium) zur Elektrodenkontaktierung genutzt werden kann. Die Abbildungen 5.42 und 5.43 zeigen die Potentialverteilung eines Ringelektrodenpaares mit einer Innenelektrode von  $56 \mu\text{m}$  Durchmesser und einer zu Dreiviertel geschlossenen Außenelektrode von  $120 \mu\text{m}$  Durchmesser (Stärke:  $15 \mu\text{m}$ ). Das Flächenverhältnis beträgt somit etwa 1:1,75. Die offenen Ringelektroden zeigen nahezu die zylindersymmetrische Potentialverteilung der geschlossenen Ringelektroden, so daß sie bei den oben genannten herstellungsbedingten Einschränkungen als alternative Elektrodenform existiert.

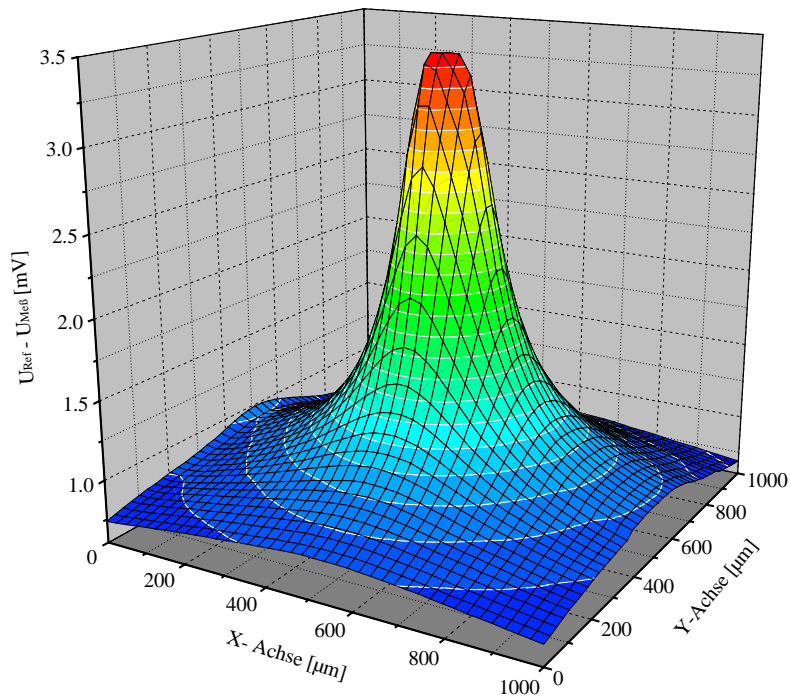


Abb. 5.42: Die Potentialverteilung an einer offenen Ringelektrode

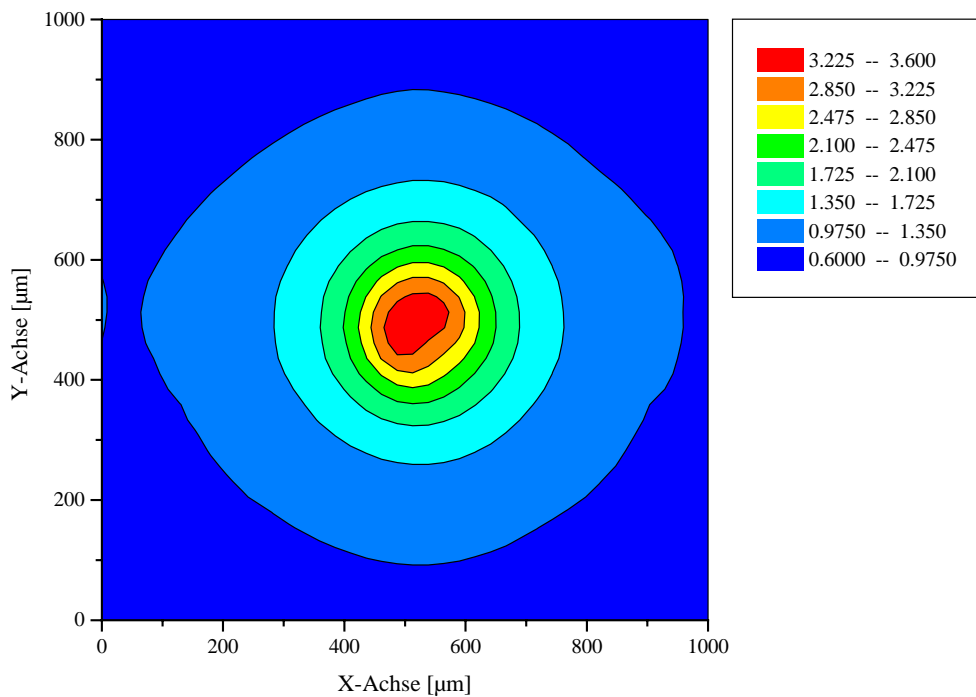


Abb. 5.43: Die obige Potentialverteilung in der Aufsicht (die Innenelektrodenzuleitung erfolgt von rechts unten, Wertebereiche in Millivolt)