



Newsletter

Χρόνος 10, Τεύχος 17

<http://nn.physics.auth.gr>

Θεσσαλονίκη, Δεκέμβριος 2013

Περιεχόμενα

1. 12η GENIA NANOΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ ΣΤΟ ΔΠΜΣ N&N!.....	1
2. ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΕΙΑ ΣΤΗΝ "NANOTECHNOLOGY 2014".....	3
3. ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΕΣ ΔΙΑΤΡΙΒΕΣ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ N&N:	
- "Ανάπτυξη και Μελέτη Λεπτών Υμενίων και Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων".....	6
- "Θεωρητική Μελέτη Οργανικών Υλικών και της Αλληλεπίδρασης Οργανικών & Ανόργανων Υλικών για τον Σχηματισμό Ετεροδομών και Ιδιότητες τους".....	10
4. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ N&N	
- Σολβοθερμική Σύνθεση Φερριτών Νικελίου (NiFe ₂ O ₄) για Βιοδιαγνωστικές Τεχνικές.....	12
- Δημιουργία Αγωγίμων Πολυμερικών Νανοϋλικών για Κυτταρική Αναγέννηση.....	14
- In-vitro Αξιολόγηση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων ως Φορέων Μαγνητικής Υπερθερμίας.....	16
- Δημιουργία & Χαρακτηρισμός Πολυστρωματικών Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερικών Υλικών για Μεταφορά Φαρμάκων....	19
- Κατασκευή Οργανικών Τρανζίστορς Λεπτών Υμενίων με βάση το DH-6T με Τεχνικές Κενού και Χαρακτηρισμός.....	22
- Παραγωγή Υπερυδρόφοβων Προστατευτικών Υμενίων με SOL-GEL και Θεωρητική Μελέτη Διαβροχής Επιφανειών.....	24
- Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων και Οργανικών Φωτοβολταϊκών με Υγρές Τεχνικές και Χαρακτηρισμός της Μορφολογίας.....	27
- Πειραματική και Θεωρητική Μελέτη Υλικών και Νανοδομών με τη Χρήση Nanoindenter.....	30
5. 1 ^ο ΒΡΑΒΕΙΟ ΚΑΛΥΤΕΡΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΓΑΣΙΑ: "Νανινώδη Ικρίσματα Πολυκαπρολακτόνης Ενσωματωμένα με Νανοσωματίδια Ag με την Τεχνική Electrospray".....	35
6. 6 th WORKSHOP OF ROLEMAK ON "CREATING THE ORGANIC & PRINTED ELECTRONICS INDUSTRY IN GREECE".....	41
7. "NANOTECHNOLOGY 2013" ΈΝΑ ΠΟΛΥΓΕΓΟΝΟΣ ΜΕ 1000 ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΑΠΟ 55 ΧΩΡΕΣ!	
- Επέτειος των 10 Χρόνων Διεξαγωγής των Συνεδρίων στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες και Βραβεύσεις.....	45
- Συνέντευξη με την κ. Μακραντωνάκη Τζελίνα, Αντιπεριφερειάρχη Εξωστρέφειας, Νέων Τεχνολογιών και Καινοτομίας Κ. Μακεδονίας.....	46
- Interview of Professor Buddy D. Ratner, one of the Founding Fathers of Modern Bioengineering.....	48
- Συμμετοχή Ελλήνων μαθητών Λυκείου στην NANOTECHNOLOGY 2013!.....	51

1. 12η GENIA NANOΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ ΣΤΟ ΔΠΜΣ N&N!

Τη Δευτέρα 21 Οκτωβρίου έλαβε χώρα στην αίθουσα Α31 του Τμήματος Φυσικής της ΣΘΕ στο Α.Π.Θ. η εκδήλωση υποδοχής των πρωτοετών σπουδαστών του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών "Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες -N&N"- ΔΠΜΣ N&N για το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014. Τα επιστημονικά πεδία από τα οποία προέρχονται οι νεοεισαχθέντες σπουδαστές είναι ποικίλα, όπως και τα προηγούμενα έτη γεγονός που επιβεβαιώνει τη

διεπιστημονικότητα του συγκεκριμένου προγράμματος σπουδών και απαιτεί απαραίτητη προϋπόθεση στο πεδίο της Νανοτεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, οι φετινοί πρωτοετείς προέρχονται από τα τμήματα Φυσικής, Χημείας, Μοριακής Βιολογίας, Ιατρικής, Χημικών Μηχανικών, Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, Μηχανολόγων Μηχανικών, Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης, Μηχανικών Χωροταξίας & Ανάπτυξης και Μηχανικών Αυτοματισμού.

Στην εκδήλωση που πραγματοποιήθηκε για 12^η συνεχή χρονιά, παρευρέθησαν μεταξύ άλλων οι 23 νεοεισαχθέντες φοιτητές, Καθηγητές και μέλη της Συντονιστικής Επιτροπής του προγράμματος σπουδών κ. Ν. Φράγκης, κ. Η. Αύφαντης και κ. Θ. Χολή-Παπαδοπούλου, ο ιδρυτής και Διευθυντής του προγράμματος κ. Στ. Λογοθετίδης καθώς και ο Κοσμήτορας της σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. Καθηγητής κ. Σπύρος Παυλίδης. Ο κ. Σ. Παυλίδης, υπογράμμισε στην ομιλία του το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει η Νανοτεχνολογία στην επιστήμη και τη ζωή του ανθρώπου και τόνισε τη σημασία που διεπιστημονικού προγράμματος σπουδών και τις ευκαιρίες που προσφέρει στους σπουδαστές καθώς αυτοί θα φοιτήσουν σε ένα πρόγραμμα υψηλών προδιαγραφών, ενώ κλείνοντας ανέφερε τη σημασία του να στηριχθεί η Ελλάδα στους νέους επιστήμονες και το έργο τους. Στη συνέχεια απηύθυναν σύντομο χαιρετισμό οι Καθηγητές και τα μέλη της Συντονιστικής Επιτροπής του ΔΠΜΣ N&N.



Ομιλία του Κοσμήτορα της ΣΘΕ καθ. Σ. Παυλίδη

Το λόγο πήρε ακολούθως ο κ. Σ. Λογοθετίδης, ο οποίος αφού έκανε μία σύντομη εισαγωγή στην επιστήμη της νανοτεχνολογίας, παρουσίασε τον κύκλο των διετών σπουδών του μεταπτυχιακού και ανέλυσε τα μαθήματα που διδάσκονται και τα οποία ανήκουν στις εξής τρεις κατευθύνσεις:

- Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων και Νανοτεχνολογία
- Νανομηχανική και Νανοϋλικά
- Νανοβιοτεχνολογία & Νανοϊατρική



Ο καθ. Σ. Λογοθετίδης Διευθυντής του ΔΠΜΣ N&N κατά την ομιλία του στους πρωτοετείς φοιτητές



Ομιλία των μελών της Συντονιστικής Επιτροπής

Στη συνέχεια, τις εμπειρίες τους και τις απόψεις τους μοιράστηκαν 2ετείς αλλά και τελειόφοιτοι σπουδαστές του μεταπτυχιακού. Έπειτα, οι νεοεισακτέοι φοιτητές συστήθηκαν και έκαναν μία σύντομη παρουσίαση των ενδιαφερόντων τους αλλά και του επιστημονικού πεδίου από το οποίο προέρχονται. Η εκδήλωση ολοκληρώθηκε με την παρουσίαση δύο διπλωματικών εργασιών τελειόφοιτων σπουδαστών του ΔΠΜΣ N&N μέσω των οποίων δόθηκε η ευκαιρία στους πρωτοετείς να αποκτήσουν μία πρώτη εξοικείωση με το αντικείμενο του προγράμματος. Πιο συγκεκριμένα, οι διπλωματικές εργασίες που παρουσιάστηκαν ήταν οι εξής:

- "Παραγωγή Υπερυδρόφοβων/Υδατοαπωθητικών Προστατευτικών Υμενίων με τη Μέθοδο Λήματος-Πήκτης και Θεωρητική Μελέτη Διαβροχής Επιφανει-

ών", του κ. Παύλου Αλέξανδρου, στην οποία επιβλέπων είναι ο Καθηγητής κ. Η. Αϋφαντής.

• "In-vitro αξιολόγηση μαγνητικών νανοσωματιδίων ως φορέων μαγνητικής υπερθερμίας", του κ. Μακρίδη Αντώνη, στην οποία επιβλέπων είναι ο Καθηγητής κ. Ο. Καλογήρου.

Ευχόμαστε στους νέους φοιτητές και στους Καθηγητές του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών σπουδών "N&N" καλή και δημιουργική χρονιά!

*Αννα-Μαρία Παππά
Φοιτήτρια ΔΠΜΣ N&N*

2. ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΕΙΑ ΣΤΗΝ "NANOTECHNOLOGY 2014"

Για 4η συνεχή χρονιά λαμβάνει χώρα η **NANOTECHNOLOGY 2014** από τις 5 έως τις 12 Ιουλίου 2014 στο Ξενοδοχείο & Συνεδριακό κέντρο Porto Palace, στη Θεσσαλονίκη. Η NANOTECHNOLOGY 2014 συνδυάζει τη διενέργεια των καθιερωμένων Διεθνών Συνεδρίων **NN14**, **ISFOE14** και του Θερινού Σχολείου **ISSON14** με την Έκθεση Νανοτεχνολογίας **EXPO14** που θα φέρει κοντά καινοτόμους από την Ακαδημαϊκή κοινότητα, τα Ερευνητικά κέντρα και τη Βιομηχανία με σκοπό να μεταφερθεί η Νανοτεχνολογία από το εργαστήριο στην παραγωγή και την αγορά.

Η NANOTECHNOLOGY 2014 αποτελεί την ευκαιρία να γνωστοποιηθούν και να προωθηθούν οι νέες εξελίξεις στους ραγδαία αναπτυσσόμενους τομείς των Νανοτεχνολογιών και των Οργανικών Ηλεκτρονικών, με παρουσιάσεις από τον επιστημονικό κι επιχειρησιακό τομέα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διάδοση της τεχνολογίας και μια πληθώρα ευκαιριών αλληλεπίδρασης με σκοπό την προαγωγή ερευνητικών και βιομηχανικών συνεργασιών.

Το NN14, το παγκοσμίου εμβέλειας γεγονός στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες, για ενδέκατη συνεχή χρονιά, θα πραγματοποιηθεί από τις 8 έως τις 11 Ιουλίου 2014. Το NN14 εστιάζει στις τελευταίες εξελίξεις στον τομέα των N&N και την προαγωγή ουσιαστικών επιστημονικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ερευνητών από διάφορα πεδία. Το NN14 περιλαμβάνει πέντε Workshops και ειδικές ενότητες, όπου θα δοθούν ομιλίες από διεθνώς αναγνωρισμένους επιστήμονες και αντιπροσώπους της βιομηχανίας. Πιο συγκεκριμένα, τα **Workshops** είναι:



Workshop 1: Plasmonics – Nanoelectronics & Clean Energy

- Fundamentals from Electronics to Energy
- Materials
- Devices & Applications
- Processes & Characterization
- Theory & Computations
- Commercialization in Nanoelectronics and Energy



Workshop 2: Nanomaterials, Nanofabrication, Nanoengineering & Nanoconstruction

NN14

8-11 July 2014

"1^ο Διεθνές Συνέδριο στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες (NN14)", 8-11 Ιουλίου 2014

- Polymer Nanotechnologies
- Nanomaterials, Development, Properties & Characterization
- Theory & Computations
- Nanoconstruction and Buildings
- Biomaterials at Nanoscale
- Commercialization in NANO- Materials, Equipment & Processes



Workshop 3: Nanomedicine

- Basics related with Medicine, Biology and Nanotechnology
- Nanomaterials in any form
- Clinical Applications
- Update on Preclinical and Clinical trials on Nanomedicine
- Nanotoxicity, Risk Assessment and Ethics
- Commercialization in Nanomedicine



Workshop 4: Bioelectronics

- Fundamentals from Materials to Biology and Medicine
- Biosensors and Bioactuators
- Biological and Clinical Applications
- Commercialization in Biosensors and Diagnostic systems

Στο NN14 συμπεριλαμβάνεται ένα **νέο Workshop** με τη θεματική :



Workshop 5: Graphene: Materials, Processes, Applications

Κατά τη διάρκεια του NN14 θα πραγματοποιηθεί απονομή Βραβείων για την καλύτερη Προφορική Παρουσίαση και το καλύτερο Poster.

ISFOE14

7-10 July 2014

“7ο Διεθνές Συμπόσιο στα Εύκαμπτα Οργανικά Ηλεκτρονικά (ISFOE14)”, 7-10 Ιουλίου 2014

Το 7^ο Διεθνές Συμπόσιο στα Εύκαμπτα Οργανικά Ηλεκτρονικά (ISFOE14) θα πραγματοποιηθεί από τις 7 έως τις 10 Ιουλίου 2014. Το ISFOE14 αποτελεί το αναγνωρισμένο Διεθνώς Επιστημονικό & Ερευνητικό γεγονός στα Οργανικά Ηλεκτρονικά. Στο ISFOE14 συγκεντρώνονται διεθνούς φήμης επιστήμονες, μηχανικοί και αντιπρόσωποι από βιομηχανίες για να συζητήσουν και να ανταλλάξουν ιδέες σε φλέγοντα ζητήματα στα Οργανικά Ηλεκτρονικά.

Τα θέματα που πραγματεύεται το ISFOE14 είναι:

- ✓ Organic and Large Area Electronic (OLAE) materials (polymer and small molecule organic semiconductors, transparent electrodes, barriers for encapsulation)
- ✓ Manufacturing Processes & Digital Fabrication and Quality Control for Industrial Applications
- ✓ Organic Photovoltaics
- ✓ Bioelectronics
- ✓ Graphene and related materials
- ✓ OLEDs for Displays and Lighting
- ✓ Laser Technologies
- ✓ Smart Textiles
- ✓ Theoretical Approaches & Modelling

- ✓ OTFTs and Circuits
- ✓ Integrated Systems and Sensors
- ✓ Commercialization and Entrepreneurship

Επιπλέον, θα δοθεί Βραβείο Νέου Ερευνητή για την καλύτερη Προφορική & Poster Παρουσίαση.



“8ο Διεθνές Θερινό Σχολείο στις N&N, τα Οργανικά Ηλεκτρονικά και τη Νανοϊατρική (ISSON14)”, 5-12 Ιουλίου 2014

Το ISSON14 θα πραγματοποιηθεί από τις 5 έως τις 12 Ιουλίου του 2014, συμπεριλαμβανομένης της συμμετοχής στο NN14. Το ISSON14 είναι μια ανασκόπηση της τρέχουσας κατάστασης στα ραγδαία αναπτυσσόμενα πεδία των N&N, των Οργανικών Ηλεκτρονικών και της Νανοϊατρικής και αποσκοπεί στην εκπαίδευση της επόμενης γενιάς ερευνητών και επιστημόνων.

Στο ISSON14 θα δοθούν ομιλίες από διακεκριμένους επιστήμονες για τις νέες εξελίξεις και τις τεχνικές αιχμής των N&N και των Οργανικών Ηλεκτρονικών, όπως επίσης θα πραγματοποιηθεί επίδειξη των εργαστηριακών εγκαταστάσεων για την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό υλικών στη νανοκλίμακα.

Οι ISSON ομιλίες χωρίζονται σε τρεις συμπληρωματικές κατευθύνσεις και οι συμμετέχοντες θα γνωρίσουν τις παρακάτω θεματικές:

Κατεύθυνση 1:	Κατεύθυνση 2:	Κατεύθυνση 3:
Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες	Οργανικά Ηλεκτρονικά	Νανοϊατρική
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Principles ➤ Nanomaterials ➤ Nanoscale Characterization ➤ Applications 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Materials ➤ Devices ➤ Manufacturing ➤ Applications 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Nanobiotechnology ➤ Nanomedicine ➤ Methods ➤ Clinical Applications

Το ISSON14 απευθύνεται σε προπτυχιακούς, πτυχιούχους και μεταπτυχιακούς φοιτητές.



“4η Διεθνής Έκθεση στις Νανοτεχνολογίες & τα Οργανικά Ηλεκτρονικά (NANOTECHNOLOGY2013 Expo)”, 7-11 Ιουλίου

Η 4^η NANOTECHNOLOGY Expo θα πραγματοποιηθεί από τις 7 έως τις 11 Ιουλίου 2014 και θα φιλοξενεί πάνω από 50 εκθέτες οι οποίοι θα παρουσιάσουν τις τελευταίες εξελίξεις στα:

- ✓ Organic and Printed Electronics Applications
- ✓ Organic and Printed Materials and Chemicals
- ✓ Photonics- Micro & Nanoelectronics
- ✓ Nanomaterials & Nanobiomaterials
- ✓ Nano-Chemicals, Inks and Nanoparticles
- ✓ Nano-energy & Environment
- ✓ Metrology, Nano-Instruments & Characterization Systems
- ✓ Nanotechnology & Food, Smart Food Packaging
- ✓ Synthesis & Fabrication Equipment
- ✓ NanoConstruction & Buildings
- ✓ Nanotextile & Clothing
- ✓ Nanobio-Medicine, Nanomedicine
- ✓ Pharmaceuticals
- ✓ Business & Venture
- ✓ Publishing Houses

Η διοργάνωση NANOTECHNOLOGY 2014 αποτελεί μέσο για την ανάδειξη καινοτόμων και επενδυτικών ευκαιριών στη Νοτιοανατολική Ευρώπη και την περιοχή των Βαλκανίων στους τομείς των N&N και των Οργανικών Ηλεκτρονικών. Θα φιλοξενεί περισσότερες από 700 παρουσιάσεις από 55 χώρες και πάνω από 1.000 ειδικούς, μεταξύ των οποίων ερευνητές, επιστήμονες, επιχειρηματίες, εκπρόσωπους από τη βιομηχανία, επενδυτές, εκπρόσωπους από το χώρο των υπηρεσιών και ειδικούς μεταφοράς τεχνολογίας.

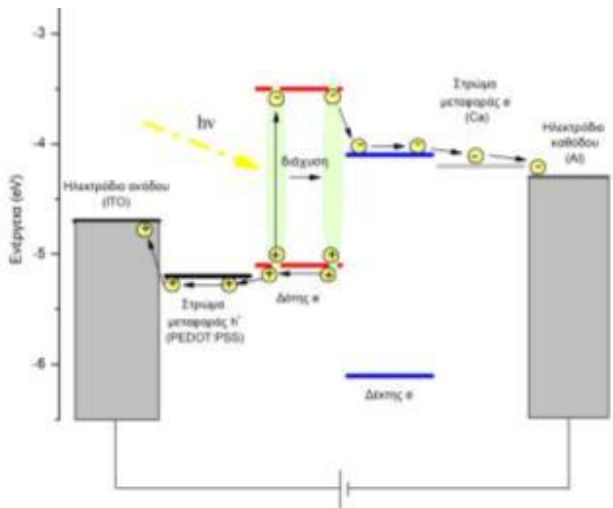


3. ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΕΣ ΔΙΑΤΡΙΒΕΣ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ N&N

- Ανάπτυξη και Μελέτη Λεπτών Υμενίων και Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων

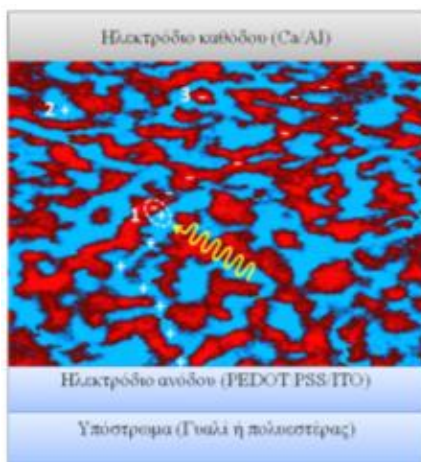
Οι ανάγκες για ενέργεια παγκοσμίως συνεχώς αυξάνονται και υπολογίζεται ότι θα διπλασιασθούν μέχρι τα μέσα του 21^{ου} αιώνα. Η αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος αποτελεί τη μεγαλύτερη πρόκληση για τις αναπτυσσόμενες και αναπτυσσόμενες χώρες, οι οποίες απαιτούν συνεχώς περισσότερη κατανάλωση ενέργειας. Η εύρεση νέων πηγών ενέργειας αποτελεί άμεση προτεραιότητα, ενώ είναι ύψιστης σημασίας η κάθε ενεργειακή λύση να λαμβάνει υπόψη τους εκπεμπόμενους ρύπους για την προστασία του περιβάλλοντος. Προς την κατεύθυνση αυτή τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μια έκρηξη ενδιαφέροντος προς τα οργανικά ηλεκτρονικά, ιδιαίτερα στα οργανικά φωτοβολταϊκά (Organic Photovoltaics, OPVs) για την παραγωγή ενέργειας και στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs) για την παραγωγή φωτισμού με σημαντικά χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Τα οργανικά ηλεκτρονικά μπορούν να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες, με διαδικασίες roll-to-roll χαμηλού κόστους και παρουσιάζουν ελκυστικές ιδιότητες όπως ότι είναι εύκαμπτα, εξαιρετικά λεπτά και ελαφριά. Η νέα αυτή τεχνολογία αντιμετωπίζει ωστόσο ορισμένες δυσκολίες σχετικά με τη διάρκεια ζωής και την απόδοση των διατάξεών της, οι οποίες παρόλα αυτά άρχισαν ήδη να εμφανίζονται στην αγορά ως εμπορικά προϊόντα. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν λεπτά υμένια από οργανικά υλι-

κά με τα οποία στη συνέχεια κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά με στόχο τη βελτίωση της λειτουργίας τους. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε εξολοκλήρου στο Εργαστήριο Λεπτών Υμενίων Νανοσυστημάτων και Νανομετρολογίας (LTFN) του Τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με επιβλέποντα τον καθηγητή Στέργιο Λογοθετίδη, διευθυντή του ΔΠΜΣ N&N. Η μελέτη επικεντρώθηκε στο φωτοενεργό στρώμα, το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα δύο οργανικών ημιαγωγών, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία και τη μετατρέπει σε ηλεκτρική ενέργεια. Για τη σύνθεση του φωτοενεργού στρώματος χρησιμοποιήθηκαν ημιαγωγοί p-τύπου ως δότες ηλεκτρονίων (P3HT, PCDTBT, Si-PCDTBT) οι οποίοι συνδυάστηκαν με ημιαγωγούς n-τύπου που χρησιμοποιήθηκαν ως δέκτες ηλεκτρονίων (PC60BM, PC70BM, ICBA). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα των υλικών μιας φωτοβολταϊκής διάταξης και απεικονίζεται η δημιουργία εξιτονίων κατά την πρόσπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας, η διάσπαση τους στη διεπιφάνεια δότη-δέκτη και η διάχυση των παραγόμενων φορτίων ηλεκτρονίων-οπών προς τα ηλεκτρόδια.



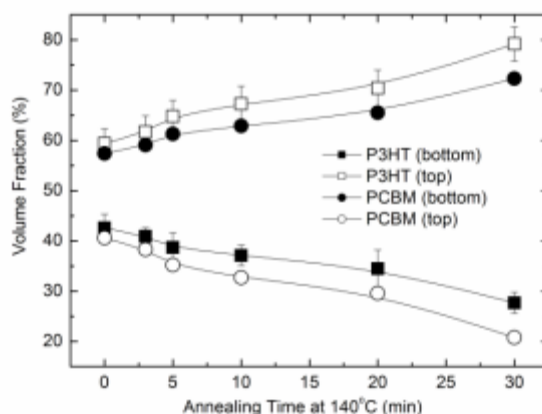
Σχήμα 1. Ενεργειακό διάγραμμα των συστατικών ενός οργανικού φωτοβολταϊκού στοιχείου

Η μορφολογία του ενεργού στρώματος επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής και καθορίζει τη δημιουργία, μεταφορά και συλλογή των φορτίων από τα ηλεκτρόδια (Σχήμα 2). Η επιλογή του διαλύτη στον οποίο διαλύονται οι δύο οργανικοί ημιαγωγοί κατά την παρασκευή των λεπτών υμενίων και ο ρυθμός εξάτμισης του αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους. Στην περίπτωση λεπτών υμενίων πολυθειοφαινίου – φουλερενίων (P3HT:PCBM) που αναπτύσσονται από διαλύτες υψηλού σημείου ζέσεως (χλωροβενζόλιο), βρέθηκε ότι κατά την αργή απομάκρυνση του διαλύτη τα μόρια του μίγματος έχουν το χρόνο να διαταχθούν σε μία πιο θερμοδυναμικά ευνοϊκή ημικρυσταλλική κατάσταση.



Σχήμα 2. Εγκάρσια τομή οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης στην οποία απεικονίζεται το φωτοενεργό στρώμα αποτελούμενο από μία ετεροεπαφή δύο ημιαγωγών p και n τύπου διαχωρισμένων στη νανο-κλίμακα (bulk heterojunction)

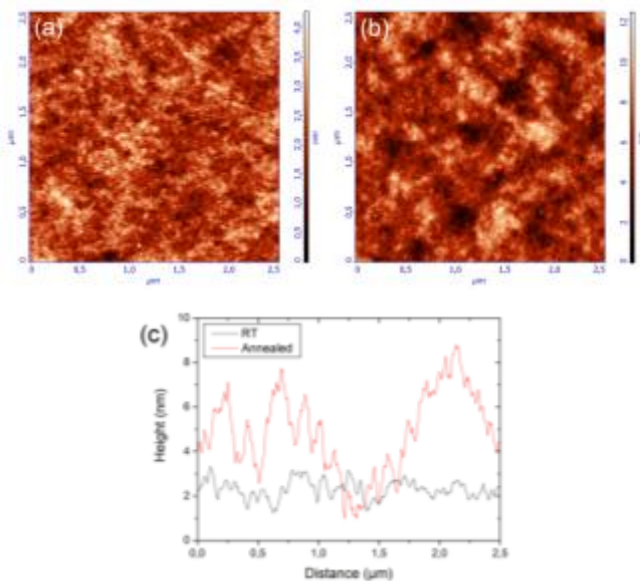
Η διαδικασία αυτή ενισχύεται με επακόλουθη θερμική ανόπτηση κατά την οποία λαμβάνει χώρα κατακόρυφος διαχωρισμός φάσεων με το ποσοστό του συστατικού με τη μικρότερη ελεύθερη ενέργεια (P3HT) να αυξάνεται στην επιφάνεια του υμενίου (Σχήμα 3). Ο διαχωρισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα μία ακατάλληλη μορφολογία για μεταφορά και συλλογή των παραγόμενων φορτίων από τα ηλεκτρόδια (το επιφανειακό στρώμα P3HT που δημιουργείται λειτουργεί ως φράγμα δυναμικού για τα ηλεκτρόνια που πρέπει να συλλεχθούν από την κάθοδο).



Σχήμα 3. Μεταβολή των κλασμάτων όγκου του P3HT και PCBM στο κάτω και επάνω μέρος των μιγμάτων P3HT:PCBM σε συνάρτηση με τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας στους 140 °C όπως υπολογίστηκε με την τεχνική της ελλειψομετρίας [P.G. Karagiannidis, S. Logothetidis et al., *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 1207– 1213]

Αντιθέτως, διαλύτες χαμηλού σημείου ζέσεως, όπως το χλωροφόρμιο απομακρύνονται γρήγορα κατά τη διεργασία του spin coating αφήνοντας το πολυμερικό μίγμα σε μία κατάσταση καλής ανάμειξης. Η δομή αυτή είναι ακατάλληλη για την παραγωγή και μεταφορά φορτίων, λόγω ανεπαρκούς διαχωρισμού φάσεων των δύο συστατικών. Ωστόσο η θερμική ανόπτηση του μίγματος πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) μπορεί να αναδιοργανώσει τις πολυμερικές αλυσίδες του πολυμερούς και να το κρυσταλλώσει. Ταυτόχρονα πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσης από το PCBM δημιουργώντας μία μορφολογία κατάλληλη για την παραγωγή, μεταφορά και συλλογή

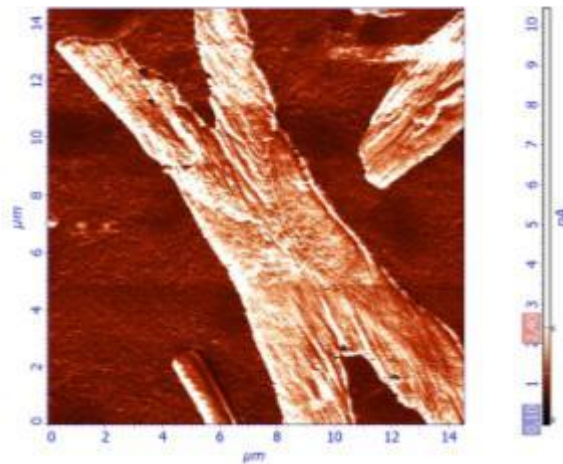
των φορτίων από τα ηλεκτρόδια. Όπως αποδείχθηκε ο κατακόρυφος διαχωρισμός φάσεων καταστέλλεται όταν η θερμική ανόπτηση εφαρμοσθεί μετά την ανάπτυξη του ηλεκτροδίου της καθόδου.



Σχήμα 4. Εικόνες AFM από λεπτά υμένια P3HT:PCBM πριν (a) και μετά τη θέρμανση για 1 λεπτό στους 145°C (b), σύγκριση τυπικών τομών (c). Η περιοχή σάρωσης είναι 2,5 μm x 2,5 μm

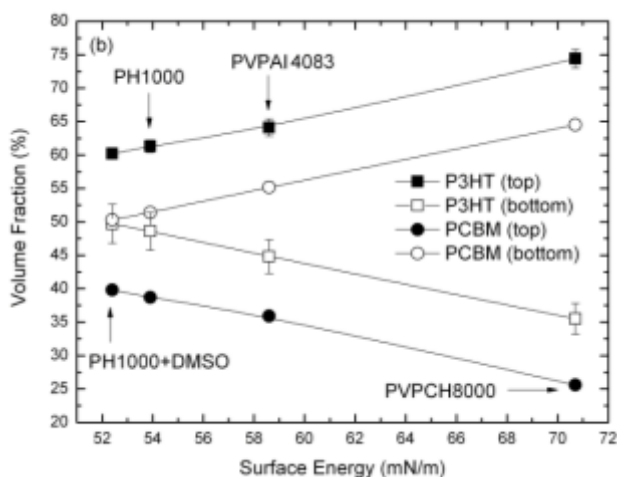
Οι διατάξεις που παρασκευάστηκαν από αυτά τα υμένια παρουσίασαν πολύ καλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά με απόδοση ενεργειακής μετατροπής μέχρι 3.75%, υψηλά ρεύματα βραχυκύκλωσης (10-11 mA/cm²) υψηλούς συντελεστές πλήρωσης (μέχρι 58 %) και υψηλή τάση ανοικτού κυκλώματος (μέχρι 0,625 V).

Ένα γνωστό πρόβλημα αποτελεί η κρυστάλλωση του PCBM σε διαστάσεις μικρομέτρων κατά την παρατεταμένη θέρμανση στην περίπτωση που δημιουργηθούν πυρήνες πυρηνοποίησης φουλερενίων με ακτίνα μεγαλύτερη από μία κρίσιμη τιμή. Στην περίπτωση αυτή η θερμοκρασία και η διάρκεια της ανόπτησης καθορίζει το μέγεθος των κρυστάλλων PCBM που έχουν συνήθως σχήμα βελόνας (Σχήμα 5).



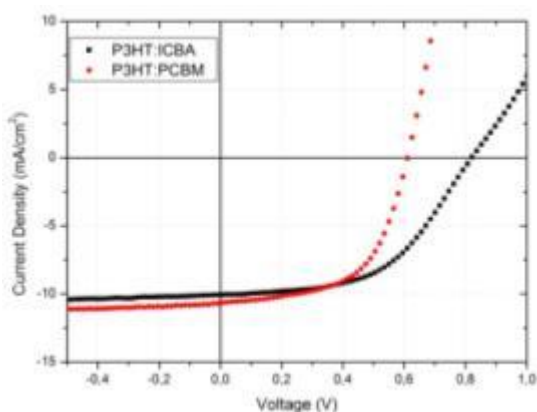
Σχήμα 5. Εικόνα AFAM από λεπτό υμένιο P3HT:PCBM που θερμάνθηκε για 30 λεπτά στους 145°C. Οι φωτεινότερες περιοχές αντιστοιχούν σε υλικό μεγαλύτερης σκληρότητας. Οι κρύσταλλοι PCBM παρουσιάζουν ισχυρή αντίθεση με τις γειτονικές τους περιοχές που είναι απογυμνωμένοι από PCBM [P.G. Karagiannidis, S. Logothetidis et al., *Thin Solid Films* 519 (2011) 4105–4109]

Μελετήθηκε, επίσης, η επίδραση των φυσικών ιδιοτήτων του ρυθμιστικού στρώματος μεταφοράς οπών PEDOT:PSS (υποστρώματος του φωτοενεργού στρώματος) στη μορφολογία του ενεργού στρώματος και την απόκριση των διατάξεων. Μία καθαρή συσχέτιση αποδείχθηκε μεταξύ της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας του υποστρώματος PEDOT:PSS και της κατακόρυφης σύστασης στο ενεργό στρώμα. Όπως βρέθηκε ο κατακόρυφος διαχωρισμός των φάσεων του ενεργού στρώματος είναι πιο έντονος όσο το ενεργό μίγμα αναπτύσσεται επάνω σε πιο υδρόφιλα υποστρώματα (Σχήμα 6). Το παραπάνω συμπέρασμα σε συνδυασμό με τη μείωση της αντίστασης σειράς του PEDOT:PSS έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές βελτιώσεις στις ηλεκτρικές παραμέτρους των OPVs (J_{sc} , R_s , FF και PCE).



Σχήμα 6. Εξέλιξη του υπολογισμένου κλάσματος όγκου του P3HT και του PCBM στα λεπτά υμένια P3HT:PCBM σε συνάρτηση με την επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του υποστρώματος [P.G. Karagiannidis, S. Logothetidis et al., *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 14624–14632]

Εξετάστηκαν επίσης συστήματα νέων δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων. Το σύστημα P3HT:ICBA δοκιμάστηκε και παρουσίασε υψηλότερες αποδόσεις (μέχρι ~4,3 %) εξαιτίας της υψηλότερης στάθμης των αδεσμικών τροχιακών LUMO του ICBA.



Σχήμα 7. Συγκριτικές J-V χαρακτηριστικές των βέλτιστων συστημάτων P3HT:PC60BM και P3HT:ICBA

Επίσης εξετάστηκαν παράγωγα πολυκαρβαζολίων ως νέοι δότες ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με το δέκτη PC70BM. Χαρακτηριστική ήταν η θερμική σταθερότητα του συστήματος PCDTBT:PC70BM λόγω του άμορφου χαρακτήρα του πολυμερούς. Οι διατάξεις αυτές παρουσίασαν αποδόσεις μέχρι ~3,1% χωρίς θερμική κατεργασία η οποία όταν εφαρμόστηκε δεν επηρέασε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων.

Τέλος εξετάστηκε η δυνατότητα αντικατάστασης του ανόργανου ηλεκτροδίου της ανόδου ITO από το αγώγιμο πολυμερικό υλικό PEDOT:PSS. Για το σκοπό αυτό διάλυμα PEDOT:PSS PH1000 τροποποιήθηκε με την προσθήκη διαλύτη DMSO αυξάνοντας την αγωγιμότητά των λεπτών υμενίων από 0,4 σε 862 S/cm [A. Laskarakis, P.G. Karagiannidis, S. Logothetidis et al., *Thin Solid Films* 541 (2013) 102–106]. Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν με οργανικά ηλεκτρόδια έδειξαν πολύ καλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά συγκριτικά με τη διάταξη αναφοράς (με ITO) με κύρια μειονεκτήματα την αυξημένη αντίσταση σειράς R_s και το χαμηλότερο ρεύμα βραχυκύκλωσης. Τα αποτελέσματα αυτά απέδειξαν τη δυνατότητα χρήσης οργανικών ηλεκτροδίων στα OPVs γεγονός που μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση στο κόστος παραγωγής τους.

Η πρόοδος στον τομέα των οργανικών φωτοβολταϊκών την τελευταία δεκαετία ήταν αξιοσημείωτη. Ωστόσο παρά την εντατική αυτή έρευνα, θεμελιώδεις αρχές των μηχανισμών διαχωρισμού φάσεων μεταξύ των οργανικών υλικών, της επανασύνδεσης των φορτίων στα λεπτά υμένια ή στις διεπιφάνειες αυτών και η συσχέτιση τους με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων όπως η τάση ανοικτού κυκλώματος (V_{oc}) παραμένουν στη διεθνή βιβλιογραφία θέματα ανοικτά προς έρευνα. Η παρούσα διατριβή διερεύνησε σημαντικά φαινόμενα της ανάπτυξης λεπτών υμενίων και της λειτουργίας των διατάξεων συνεισφέροντας ως ένα βαθμό στη βαθύτερη γνώση της συμπεριφοράς των συστημάτων πολυμερών-φουλερενίων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συμπλήρωσαν τη διεθνή βιβλιογραφία με δημοσιεύσεις σε έγκριτα διεθνή περιοδικά και παρουσιάσεις σε διεθνή συνέδρια.

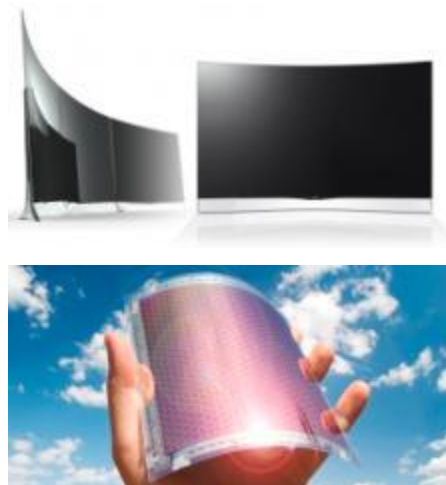
Παναγιώτης Γ. Καραγιαννίδης
Δρ. Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ.
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν

- **Θεωρητική Μελέτη Οργανικών Υλικών και της Αλληλεπίδρασης Οργανικών και Ανόργανων Υλικών για τον Σχηματισμό Ετεροδομών και Ιδιότητες τους**

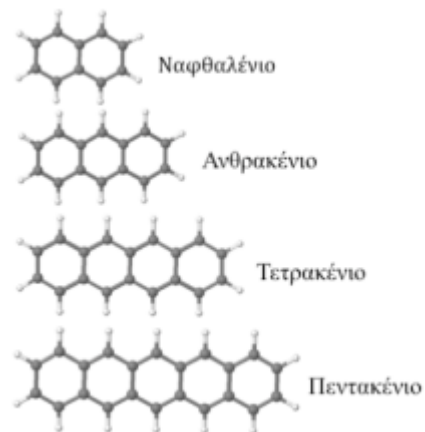
Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί πρώτων αρχών για τη μελέτη πρότυπων οργανικών ημιαγωγίμων υλικών και πιο συγκεκριμένα, των αλληλεπιδράσεών τους με ανόργανα υλικά όπως εμφανίζονται στις διατάξεις της τεχνολογίας των Οργανικών Ηλεκτρονικών (ΟΗ).

Οι κύριες ενέργειες που μελετώνται στη διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

Εξετάστηκαν οι δομικές λεπτομέρειες των μοριακών κρυσταλλικών δομών που σχηματίζουν οργανικοί ημιαγωγοί διαφόρων ειδών. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δότες ηλεκτρονίων, όπως τα μικρά οργανικά μόρια ναφθαλένιο, ανθρακένιο, τετρακένιο, πεντακένιο και τα πολύμορφα του (Σχήμα 2), αλλά και πολυμερή, όπως το πολυθειοφαίνιο P3HT. Επιπλέον, μοντελοποιήθηκαν δέκτες ηλεκτρονίων, όπως ο μοριακός κρύσταλλος που σχηματίζουν τα C₆₀ φουλερένια και το παράγωγο τους PC₆₀BM. Για τα παραπάνω οργανικά συστήματα υπολογίστηκαν οι σταθερές, ενεργειακά προτιμητέες κρυσταλλικές τους δομές. Συμπερασματικά, βρέθηκε η σχέση μεταξύ του μήκους των ακενίων και του ενεργειακού τους χάσματος, καθώς επίσης, εντοπίστηκαν διαφορές στην ηλεκτρονική απόκριση των πολυμόρφων του πεντακενίου.



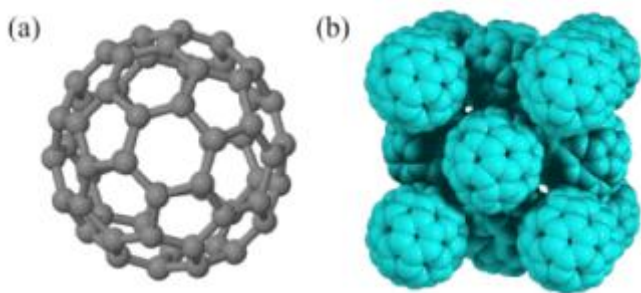
Σχήμα 1. Εμπορικά διαθέσιμες εφαρμογές των ΟΗ. Κυρτή οθόνη βασισμένη στην τεχνολογία διόδων εκπομπής φωτός της LG και εύκαμπτη οργανική φωτοβολταϊκή διάταξη



Σχήμα 2. Μοριακή δομή τεσσάρων μελών της ομάδας των ακενίων. Αρχίζοντας από το πάνω μέρος της εικόνας, το ναφθαλένιο (ή ναφθαλίνη) με δύο βενζολικούς δακτύλιους, το ανθρακένιο με τρεις, το τετρακένιο με τέσσερις και το πεντακένιο με πέντε δακτύλιους

Για το PC₆₀BM η ενεργειακά προτιμητέα κρυσταλλική κυβική δομή είναι η απλή κυβική (SC), η οποία βρίσκεται λίγο πιο χαμηλά ενεργειακά από την ενδοκεντρική (BCC). Την υψηλότερη ενέργεια εμφανίζει η ολοεδρική κεντρωμένη κυβική (FCC), σε αντίθεση με τον μοριακό κρύσταλλο του C₆₀ όπου η δομή ισορροπίας είναι η FCC. Η ενεργειακή προτίμηση των SC και BCC δομών για το PC₆₀BM συσχετίστηκε με την ύπαρξη δεσμού υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών μορίων, δεσμός που απουσιάζει στην FCC δομή. Ο κρύσταλλος που σχηματίζουν οι αλυσίδες του P3HT μοντελοποιήθηκε βάση πειραματικών δεδομένων και υπολογίστηκε η ηλεκτρονική απόκριση του υλικού. Τα αποτελέσματα δείχνουν έντονη ανισοτροπία στην διηλεκτρική συνάρτηση ε(ω), με έντονες απορροφήσεις στην ε(ω) κατά μήκος των αλυσίδων και λιγότερο έντονες στην κάθετη διεύθυνση στο επίπεδο των δακτυλίων. Στην τρίτη διεύθυνση, κατά μήκος των πλευρικών αλκυλομάδων, εμφανίζεται χαμηλή απορρόφηση στην ε(ω) σε ενέργειες.

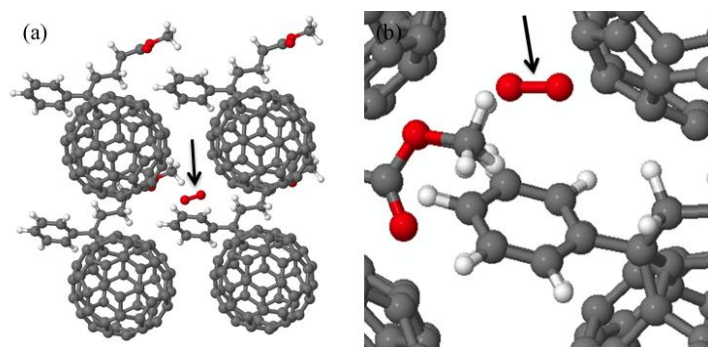
Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι συνεχείς μετασχηματισμοί των μοριακών κρυστάλλων του C_{60} φουλερενίου (Σχήμα 3) και του παράγωγου τους $PC_{60}BM$. Οι μετασχηματισμοί ενώνουν με συνεχή τρόπο το BCC πλέγμα με το FCC ή το BCC με το FCC μέσω του SC. Για το C_{60} κατά μήκος των μετασχηματισμών εντοπίστηκε ένα νέο πολύμορφο με BCC πλέγμα και επιπλέον βρέθηκαν πολυμερικές δομές του C_{60} , όπου τα μόρια έχουν συνδεθεί μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Υπολογίστηκε η ιδεατή αντοχή (ideal strength) των δομών αυτών και χαρακτηρίστηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητές τους. Για το $PC_{60}BM$, σύμφωνα με τους υπολογισμούς, αποδείχθηκε η ύπαρξη πολλών διαφορετικών διαδρομών κατά μήκος των μετασχηματισμών, ανάλογα με τη θέση της επιπρόσθετης χημικής ομάδας (“ουράς”) σε σχέση με το C_{60} . Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει τον σημαντικό ρόλο της “ουράς” του μορίου στις ατομικές λεπτομέρειες της δομής κατά τον σχηματισμό των μοριακών κρυστάλλων. Επιπλέον, εντοπίστηκαν οι διαφορές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι σταθερές και μετασταθείς δομές που βρέθηκαν κατά μήκος των μετασχηματισμών.



Σχήμα 3. (a) Η δομή του μορίου του πρότυπου δέκτη ηλεκτρονίων C_{60} και (b) ο μοριακός κρύσταλλος με το FCC πλέγμα που σχηματίζεται κατά την ανάπτυξη του C_{60} σε κανονικές συνθήκες

Ακολούθως, εξετάστηκε η επίδραση πρότυπων ατελειών (H_2O και O_2) στους οργανικούς ημιαγωγούς $PC_{60}BM$ και P3HT και βρέθηκαν οι δομές που δημιουργούνται κατά την είσοδο των ατελειών στους μοριακούς κρυστάλλους. Επίσης, συσχετίστηκαν οι δομές που σχηματίζονται με μεταβολές στις ηλεκτρονικές

ιδιότητες των ημιαγωγών. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το O_2 στο $PC_{60}BM$ και στο P3HT σχηματίζει διάφορες σταθερές δομές, όπως αυτή του Σχήματος 4, είτε με την χημική σύνδεση του με τα μόρια (chemisorption), ή χωρίς αυτή (physisorption). Αναλόγως της σύνδεσης του ενδέχεται να δημιουργούνται στάθμες στο εσωτερικό του ενεργειακού χάσματος. Οι στάθμες αυτές λειτουργούν ως παγίδες των φορέων αγωγιμότητας του κάθε ημιαγωγού. Λιγότερη επίδραση φαίνεται να έχει το H_2O , το οποίο εισέρχεται στο εσωτερικό των κρυστάλλων, δεν σχηματίζει δεσμούς με τα υλικά και έχει πρακτικά μηδενική επίδραση στις ιδιότητες του P3HT, ενώ στο $PC_{60}BM$ σχηματίζει μια στάθμη κοντά στη ταινία σθένους. Ακόμα, κατά την αλληλεπίδραση του μοριακού κρυστάλλου του πεντακενίου με μόρια ατελειών H_2 , O_2 και H_2O δημιουργούνται σταθερές δομές. Για αυτές τις δομές που φιλοξενούν ατέλειες υπολογίστηκαν οι τρόποι δόνησής τους. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τις χαρακτηριστικές συχνότητες δόνησης των ατελειών, οι οποίες σε συνδυασμό με κατάλληλα πειραματικά δεδομένα και τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο ύπαρξης ατελειών, αλλά και την ταυτοποίηση των ατομικών λεπτομερειών των δομών στις πειραματικές διαδικασίες.



Σχήμα 4. Προσρόφηση ενός μορίου οξυγόνου στον μοριακό κρύσταλλο του $PC_{60}BM$ (δομή I). (a) Ολόκληρη η υπέρ-κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή του συστήματος και (β) μεγέθυνση στην περιοχή της ατέλειας. Το μόριο της ατέλειας σημαίνεται με το βέλος

Τέλος, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση οργανικών ημιαγωγών με τις ανόργανες μεταλλικές επιφάνειες του αργύρου και του χρυσού. Εξετάστηκε η πιθανότητα

προσρόφησης του PC₆₀BM στην επιφάνεια του αργύρου με διαφορετική τοποθέτηση της “ουράς” και βρέθηκε ότι αναλόγως με τον τρόπο σύνδεσης με την επιφάνεια, αλλάζει και η επίδραση στο έργο εξόδου του συστήματος. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη μετακίνηση των φορέων αγωγιμότητας στην διεπιφάνεια αναλόγως με την πρόσδεση του PC₆₀BM. Επιπλέον, εξετάστηκε η προσρόφηση και στις δύο μεταλλικές επιφάνειες ενός μορίου PC₆₀BM με την “ουρά” παράλληλα με την επιφάνεια και η επίδραση στο έργο εξόδου των συστημάτων βρέθηκε παρόμοια με αυτή που έχει αναφερθεί κατά την πρόσδεση του C₆₀. Επίσης, μελετήθηκε η προσ-

ρόφηση μιας αλυσίδας P3HT στις δύο μεταλλικές επιφάνειες και βρέθηκε η προτιμητέα σύνδεση. Ισχυρότερη ενέργεια σύνδεσης εμφανίζει η σύνδεση με την επιφάνεια του χρυσού, ενώ μετά την προσρόφηση και στις δύο επιφάνειες το έργο εξόδου βρέθηκε μικρότερο. Σημαντικότερη είναι η μείωση που υπολογίζεται για τον χρυσό, με αποτέλεσμα τα έργα εξόδου των δύο συστημάτων μετά τη σύνδεση του P3HT να είναι παρόμοια.

*Γιώργος Ν. Βολωνάκης
Δρ. Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ.
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N*



3. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ N&N

- Σολβοθερμική Σύνθεση Φερριτών Νικελίου (NiFe₂O₄) για Βιοδιαγνωστικές Τεχνικές

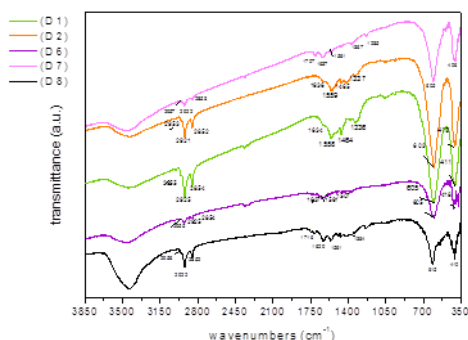
Τα νανοσωματίδια φερριτών νικελίου έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοϊατρικές εφαρμογές, για παράδειγμα στη μαγνητική στοχευμένη μεταφορά των φαρμάκων σε παθολογικές περιοχές (drug delivery), ως παράγοντες αντίθεσης στη μαγνητική τομογραφία απεικόνισης (MRI) και στην υπερθερμία.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να γίνει η διερεύνηση του σχηματισμού φερριτών νικελίου με τη σολβοθερμική μέθοδο, αφού δεν έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά κάτι αντίστοιχο. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν οι πρόδρομες ενώσεις ακετυλοακετονικός σίδηρος (III) και ακετυλοακετονικό νικέλιο (II) και ως επιφανειοδραστικό επιλέχθηκε η ολεϋλαμίνη. Σε όλες τις παρασκευές ρυθμίστηκαν και διερευνήθηκαν οι πειραμα-

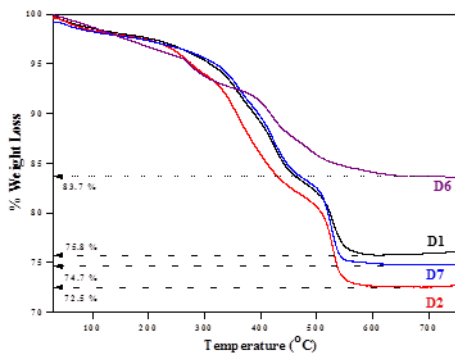
τικές συνθήκες: α) διαφορετικοί διαλύτες, πολικοί και μη πολικοί, όπως ολεϋλαμίνη, διοκτυλαιθέρας, διφαινυλαιθέρας, προπυλενογλυκόλη, βενζυλική αλκοόλη και H₂O, β) ίδιος χρόνος αντίδρασης, 24h, και ίδια θερμοκρασία, 200 °C, γ) διαφορετική αναλογία προδρόμων 2:1 και 1:1 και δ) η παρουσία ή όχι αναγωγικού παράγοντα.

Η δομή και η μορφολογία χαρακτηρίστηκαν με XRD, SEM και TEM, ενώ οι μαγνητικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν μέσω VSM. Υπάρχει συμφωνία του μεγέθους μέσω των εικόνων TEM με αυτή που προκύπτει από τη σχέση Scherrer-Debye. Επίσης, είναι φανερό ότι τα μεγέθη είναι μονοδιασπαρμένα. Η ποσότητα του επιφανειοδραστικού που επικαλύπτει την επιφάνεια των νανοσωματιδίων υπολογίζεται με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και ο χαρακτηρισμός της επιφάνειας των νανοσωματιδίων έγινε με φάσματα

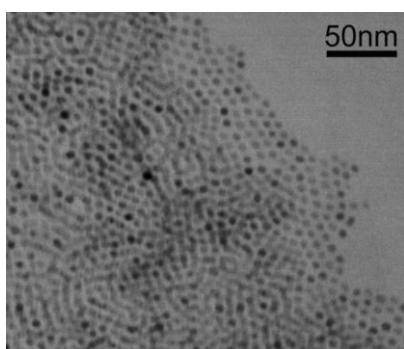
IR. Παραθέτονται ενδεικτικά τα φάσματα FT-IR για τα δείγματα Δ₁, Δ₂, Δ₆, Δ₇, Δ₈ (Εικόνα 1), οι καμπύλες TGA για τα δείγματα Δ₁, Δ₂, Δ₆, Δ₇ (Εικόνα 2) και μια εικόνα TEM για το δείγμα Δ₄ (Εικόνα 3).



Εικόνα 1: FT-IR φάσματα για τα δείγματα Δ₁, Δ₂, Δ₆, Δ₇, Δ₈



Εικόνα 2: Καμπύλες TGA για τα δείγματα Δ₁, Δ₂, Δ₆, Δ₇

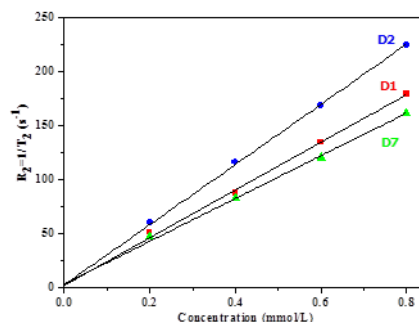


Εικόνα 3: Εικόνα TEM για το δείγμα Δ₄

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα δείγματα του διφαινυλαιθέρα παρουσιάζουν την υψηλότερη μαγνήτιση, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποτελεί

ένδειξη της υψηλής κρυσταλλικότητας και καθαρότητας (τιμές κοντά στο bulk).

Τέλος, επιλέχθηκαν τα δείγματα Δ₁, Δ₂, Δ₇, οι φερριτές με την υψηλότερη μαγνήτιση κι έγιναν υδατοδιαλυτά νανοσωματίδια με τη χρήση του CTAB. Οι εγκάρσιοι T₂ (ή spin-spin) χρόνοι χαλάρωσης (εφησυχασμού) του πρωτονίου υδρογόνου του καθαρού νερού σε διάφορες συγκεντρώσεις των δειγμάτων προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας φασματόμετρο NMR. Ο όρος της εγκάρσιας χαλάρωσης (r₂) προσδιορίστηκε από την κλίση της ευθείας γραμμής που συνδέει τα διάφορα σημεία στο διάγραμμα για κάθε δείγμα (Εικόνα 4). Κατά συνέπεια, βρέθηκε να είναι 220.6, 278.9 και 198.2 s⁻¹.mM⁻¹ για τα δείγματα Δ₁, Δ₂ και Δ₇, αντίστοιχα, γεγονός ενδεικτικό της αποτελεσματικότητας ενός παράγοντα αντίθεσης π.χ νανοσωματίδια φερριτή. Οι τιμές αυτές τα καθιστούν υποψήφια για MRI.



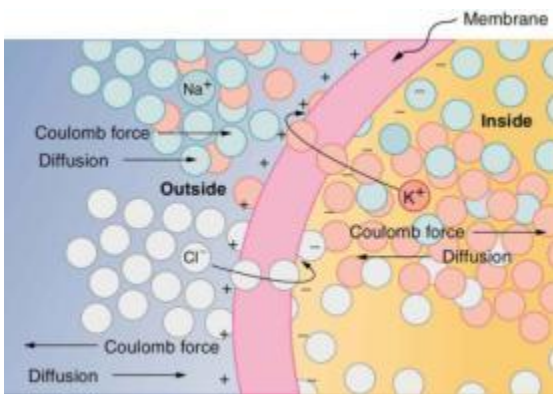
Εικόνα 4: Διάγραμμα ρυθμού χαλάρωσης R₂ (1/T₂) συναρτήσει της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλου (Ni + Fe) των δειγμάτων Δ₁, Δ₂ και Δ₇

Η σολβοθερμική μέθοδος προτείνεται ως μια απλή, οικονομική μέθοδος (σχετικά χαμηλού κόστος σε σχέση με την ποιότητα του προϊόντος), με μεγάλες αποδόσεις (στις κατάλληλες συνθήκες) και φιλική προς το περιβάλλον (χρησιμοποιούνται ελάχιστες ποσότητες). Δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα και η μέθοδος οδηγεί σε φερριτές υψηλής κρυσταλλικότητας και μαγνήτισης.

Γεωργούλα Αικατερίνη
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

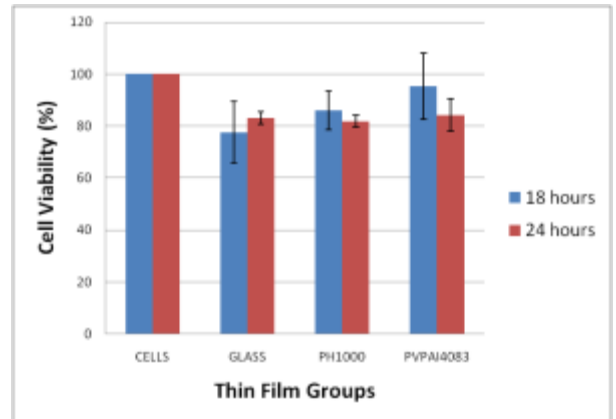
- Δημιουργία Αγώγιμων Πολυμερικών Νανοϋλικών για Κυτταρική Αναγέννηση

Το κύτταρο αποτελεί τη βασική δομική και λειτουργική μονάδα που εκδηλώνει το φαινόμενο της ζωής. Για την επικοινωνία με το περιβάλλον του και τη σωστή λειτουργία του απαιτείται η εισροή και εκροή μέσω της μεμβράνης ιόντων, των οποίων η πολυπλοκότητα ποικίλει από μικρά ιόντα σε οργανικά μακρομόρια. Η βάση των αγώγιμων πολυμερικών υλικών σχηματίζεται, επίσης, από οργανικά μακρομόρια παρόμοια με αυτά των βιολογικών συστημάτων. Τα αγώγιμα πολυμερή έχουν έμφυτες ιονικές και ηλεκτρονιακές αγώγιμες ιδιότητες. Το γεγονός αυτό τα καθιστά πολλά υποσχόμενα υλικά στον κλάδο της νανοβιοτεχνολογίας, με εφαρμογές σε τομείς όπως είναι η ιστική αναγέννηση.



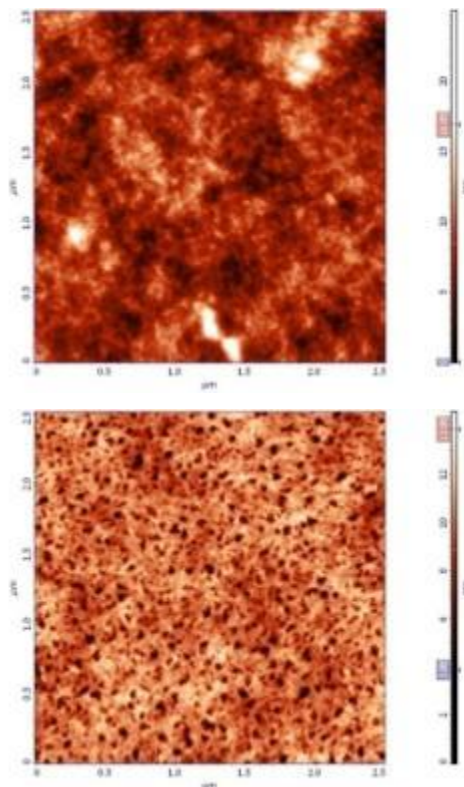
Εικόνα 1: Εισροή και εκροή ιόντων μέσω της κυτταρικής μεμβράνης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το αγώγιμο πολυμερικό υλικό PEDOT:PSS σε δύο διαφορετικούς τύπους (PH1000 και PVPAI4083), ως υλικό για την προσκόλληση και την ανάπτυξη των κυττάρων L929. Μελετήθηκε η κυτταρική βιωσιμότητα για τις πρώτες 18 και 24 ώρες σε επαφή με δείγματα υμενίων, τα οποία κατασκευάστηκαν με την τεχνική spin coating. Η μελέτη της κυτταροτοξικότητας των δειγμάτων έγινε με MTT assay με μέτρηση της ενεργού μεταβολικής δραστηριότητας των ζωντανών κυττάρων.



Διάγραμμα 1: Κυτταρική βιωσιμότητα % για τα δείγματα λεπτών υμενίων

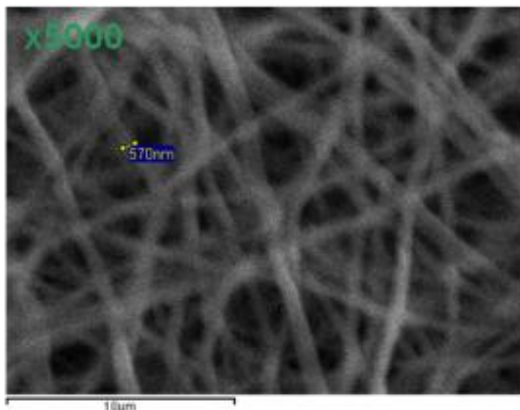
Η τοπογραφία των δειγμάτων με τεχνική AFM αποκάλυπτε την ύπαρξη νανοπόρων στην επιφάνεια των υμενίων PVPAI4083, λόγω της προσθήκης κατάλληλων cross-linker, τα οποία έχουν στόχο να κάνουν τα υμένια αδιάλυτα στο υδατικό περιβάλλον των κυττάρων.



Εικόνα 2: Τοπογραφία AFM για λεπτό υμένιο PH1000 και PVPAI4083 μετά από προσθήκη cross linker

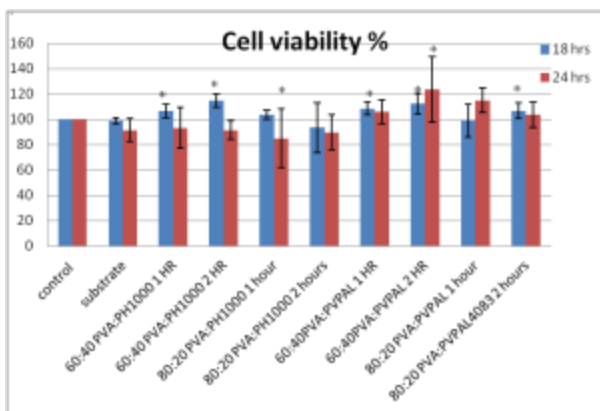
Επιπλέον, έγινε προσπάθεια μελέτης του υλικού σε μορφή ινών με την τεχνική ηλεκτροστατικής εναπόθε-

σης, δημιουργώντας αγώγιμα πολυμερικά ικρίσματα για ιστική αναγέννηση. Λόγω του χαμηλού ιξώδους του PEDOT:PSS, προστέθηκε το πολυμερικό υλικό PVA, προσδίδοντας στο προς ηλεκτροστατική ινοποίηση μίγμα τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία ινών, χωρίς ανεπιθύμητες σφαιρικές δομές “beads”.

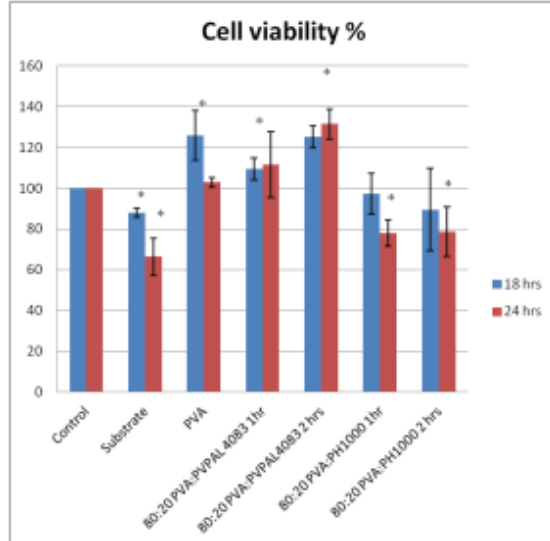


Εικόνα 3: Μορφολογία παρασκευαζόμενου ικρίωματος PVA: (PEDOT:PSS) με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM

Επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές αναλογίες, η 60:40 και η 80:20 PVA:(PEDOT:PSS) και για τους δύο διαφορετικούς τύπους PEDOT:PSS. Η ηλεκτροστατική εναπόθεση έγινε για 1 και 2 ώρες και τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με AFM, SEM, οπτικό μικροσκόπιο και τεχνική contact angle για την υδροφιλικότητά τους. Επίσης, με το MTT assay τα ικρίσματα χαρακτηρίστηκαν ως προς την κυτταροτοξικότητά τους, κάτι που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

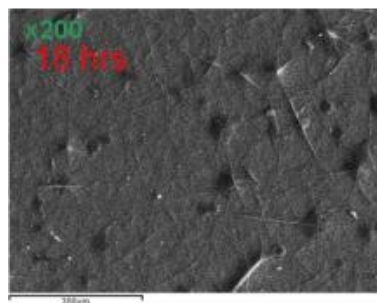


Διάγραμμα 2: Κυτταρική βιωσιμότητα % για δείγματα ικρίωμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων και χρόνου εναπόθεσης ινών

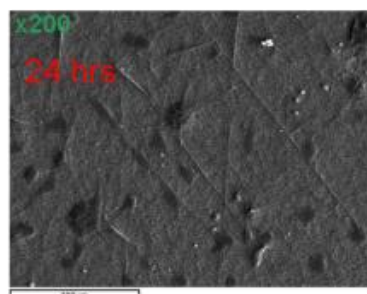


Διάγραμμα 3: Κυτταρική βιωσιμότητα % για τα δείγματα ικρίωμάτων συγκεντρώσεων 80:20 PVA: (PEDOT:PSS) μετά από επεξεργασία για να μην διαλύονται οι ίνες στο υδατικό περιβάλλον των κυττάρων

Λόγω της μεγάλης διαλυτότητας των ινών, η μελέτη των δειγμάτων συγκεντρώσεων 80:20 επαναλήφθηκε, με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας cross-linker στο διάλυμα πριν την εναπόθεση και θερμική επεξεργασία των δειγμάτων που προέκυψαν μετά την εναπόθεση. Το αποτέλεσμα ήταν τα δείγματα από υδρόφιλα να γίνουν υδρόφοβα.



Εικόνα 4: Αγωγή πολυμερικά ικρίσματα σε επαφή με κύτταρα για 18 και 24 ώρες, όπως φαίνονται με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM



Συμπερασματικά, τα αγώγιμα πολυμερικά ικρίσματα που αναπτύχθηκαν, δεν είναι κυτταροτοξικά και μπορούν να μελετηθούν περαιτέρω ως πιθανά ικρίσματα σε εφαρμογές ιστικής αναγέννησης.

Γεωργαράκη Ελένη
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν

- In-vitro Αξιολόγηση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων ως Φορέων Μαγνητικής Υπερθερμίας

Η υποβολή μαγνητικών νανοσωματιδίων σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο παρουσιάζει αξιοσημείωτα αποτελέσματα θέρμανσης, τα οποία σχετίζονται με τις ενεργειακές απώλειες κατά την αντιστροφή της μαγνήτισης των σωματιδίων. Η αύξηση της θερμοκρασίας που επιτελείται σε ένα σύστημα νανοσωματιδίων, όταν αυτό βρίσκεται κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου υψηλής συχνότητας, έχει βρει ποικίλες εφαρμογές στη χημεία, τα θερμοευαίσθητα πολυμερή αλλά και τη βιοϊατρική. Κάποια σημαντικά παραδείγματα στο πεδίο της βιοϊατρικής είναι η θεραπεία καρκίνου με υπερθερμία, η στόχευση φαρμάκου μέσω θερμοευαίσθητων μαγνητικών νανοσωματιδίων και η εφαρμογή μαγνητικά ελεγχόμενων καθετήρων. Σε κάθε περίπτωση είναι σημαντική και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα η επίτευξη της αύξησης της θερμοκρασίας που απαιτείται με το χαμηλότερο δυνατόν ποσοστό μαγνητικών νανοσωματιδίων. Για αυτό το λόγο η ειδική απώλεια ισχύος (SLP) των μαγνητικών νανοσωματιδίων, η οποία μετράται σε Watt ανά γραμμάριο (W/g) του μαγνητικού υλικού που εφαρμόζεται, πρέπει να έχει υψηλή τιμή. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε εφαρμογές όπου η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι πολύ χαμηλή, όπως για παράδειγμα στη στόχευση των αντισωμάτων των όγκων.

Η μαγνητική υπερθερμία είναι μια λιγότερο επεμβατική μέθοδος αντιμετώπισης του καρκίνου, η οποία γίνεται σε συνδυασμό με τις ήδη υπάρχουσες. Η βασική ιδέα της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι τα καρκινικά κύτταρα είναι περισσότερο ευαίσθητα στην έκθεσή τους σε θερμοκρασιακές μεταβολές σε σύγκριση με τα υγιή. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως παράγοντες υπερθερμίας και εισάγονται είτε απευθείας στα καρκινικά κύτταρα ή μέσω της κυκλοφορίας του αίματος σε αυτά. Υπό την επίδραση εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου απελευθε-

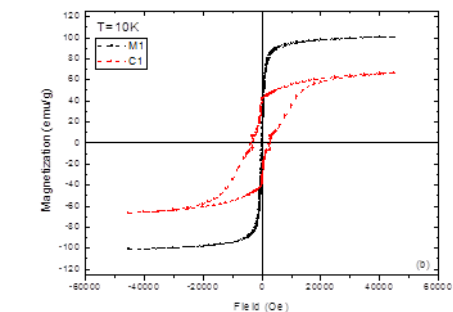
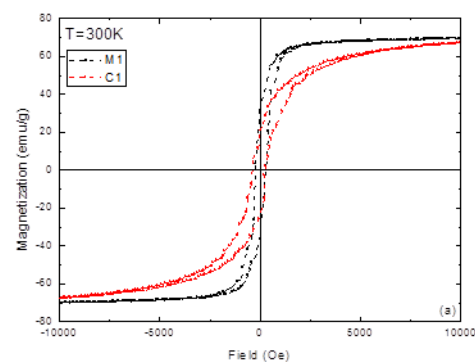
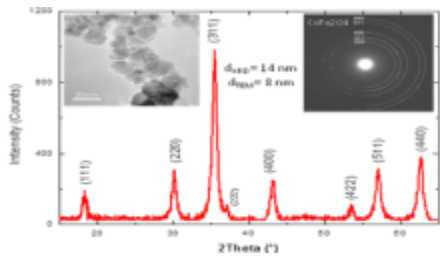
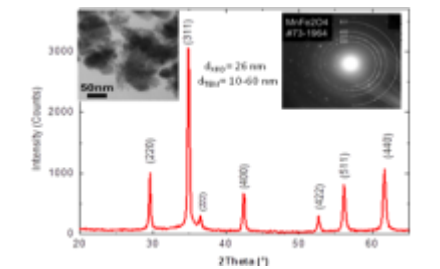
ρώνουν τοπικά θερμότητα (φτάνοντας σε θερμοκρασιακές τιμές μεταξύ των 41-45 °C), οδηγώντας τα καρκινικά κύτταρα στο θάνατο, μέσω της απόπτωσης, ενώ η μόνη επίδραση στα υγιή κύτταρα είναι ένα θερμικό σοκ.

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η σύνθεση δύο συστημάτων νανοσωματιδίων, φερριτών μαγγανίου και κοβαλτίου, με μια εύκολη, χαμηλού κόστους, φιλική προς το περιβάλλον και με υψηλή απόδοση μέθοδο παρασκευής, την συγκαταβύθιση των καταλλήλων αλάτων.



Στάδιο διαδικασίας ανάπτυξης φερριτών Mn και Co. Τα νανοσωματίδια καταβυθίζονται λόγω βάρους και μετά από διαδοχικές πλύσεις διαχωρίζονται από το διάλυμα ως στερεό σε μορφή σκόνης.

Αρχικά, έγινε ο δομικός, μορφολογικός και μαγνητικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων, ώστε να καθοριστούν οι κρίσιμοι παράγοντες που θα επηρεάσουν το αποτέλεσμα της εφαρμογής της υπερθερμίας (μέγεθος, διασπορά, παραμένουσα μαγνήτιση, συνεκτικό πεδίο). Στο στάδιο αυτό, αναδείχθηκε η πολύ καλή κρυσταλλικότητα και οι εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων που παρουσίασαν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου και αρκετά υψηλή μαγνήτιση κόρου. Επίσης, προσδιορίστηκε το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων με τη βοήθεια της μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) και τον υπολογισμό κατά Scherrer από τα διαγράμματα των ακτίνων-X.

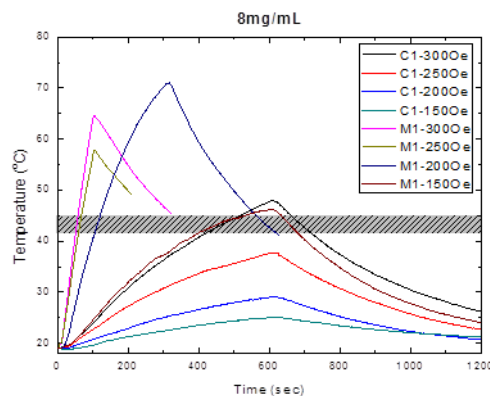


Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ μαζί με εικόνες φωτεινού πεδίου και εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) για το δείγμα νανοσωματιδίων μαγνητίου M1 (α) και για το δείγμα φερριτή κοβαλτίου C1 (β)

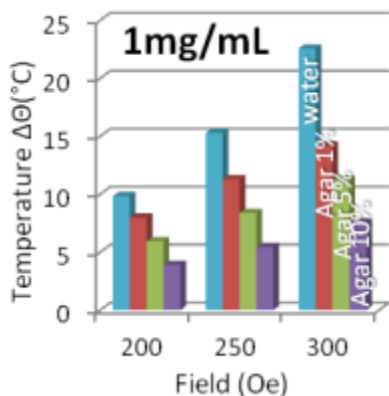
Βρόχοι υστέρησης των δειγμάτων M1 (μαύρο χρώμα) και C1 (κόκκινο χρώμα) σε θερμοκρασία δωματίου 300 K (α) και στους 10 K

Με στόχο τον προσδιορισμό του ρυθμού ειδικών απωλειών (SLP), του ποσοτικού δείκτη της θερμικής απόδοσης και τη μελέτη του πώς μπορεί να επηρεάζουν οι διαφορετικές ιδιότητες του μέσου τους μηχανισμούς θέρμανσης (απώλειες υστέρησης, αφηρέμηση Brown και/ή Néel), τα νανοσωματίδια διαλύθηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις σε υδατικά μέσα (δισ αποσταγμένο νερό και άγαρ). Το άγαρ, ένας τυπικός πολυσακχαρίτης, εξαιτίας της φυσικής του προέλευσης και του υψηλού βαθμού βιοσυμβατότητας, χρησι-

μοποιήθηκε ως σύστημα μίμησης του ιξώδους των κυτάρων σε διάφορες συγκεντρώσεις στο νερό. Παρατηρήθηκε και για τα δύο συστήματα νανοσωματιδίων ότι οι τιμές του SLP αυξάνονται με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου και της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων. Οι φερρίτες μαγνητίου παρουσίασαν υψηλότερες τιμές SLP στο νερό από ότι στις διάφορες συγκεντρώσεις άγαρ, σε αντίθεση με τους φερρίτες κοβαλτίου που εμφάνισαν ακριβώς αντίστροφη συμπεριφορά. Το παραπάνω εξηγείται από τα μεγέθη των δύο δειγμάτων. Στο δείγμα με τους φερρίτες μαγνητίου, λόγω μεγέθους των νανοσωματιδίων (μεγάλα νανοσωματίδια με σιδηρομαγνητική συμπεριφορά), η θερμική απόκριση αποδίδεται σε απώλειες εξαιτίας υστέρησης. Στο δείγμα φερριτών κοβαλτίου, λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων η ενέργειά τους καταναλώνεται στην περιστροφή τους χωρίς να αποδίδουν τη θερμική ενέργεια που θα αναμενόταν στο νερό. Το άγαρ ως παχύρευστο μέσο εμφανίζει πολύ μεγάλο ιξώδες και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνονται οι διπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φερριτών μαγνητίου που βρίσκονται μέσα σε αυτό, κάτι που εκφράζεται με μείωση στη θερμική τους απόκριση και συνεπώς μείωση του SLP. Με τη χρήση του άγαρ ως μέσου διάλυσης, η κίνηση των φερριτών κοβαλτίου εμποδίστηκε, με αποτέλεσμα η περιστροφική κίνηση να μειωθεί και οι απώλειες να εκφράζονται, κυρίως, σε θερμότητα παρά σε κίνηση.



Συγκριτική θερμική απόκριση δειγμάτων M1 και C1 στη συγκέντρωση των 8 mg/mL σε δισ αποιονισμένο νερό και ποιοτική συμπεριφορά της θερμοκρασιακής διαφοράς για το δείγμα M1 για τις συγκεντρώσεις του 1 mg/mL στα τρία



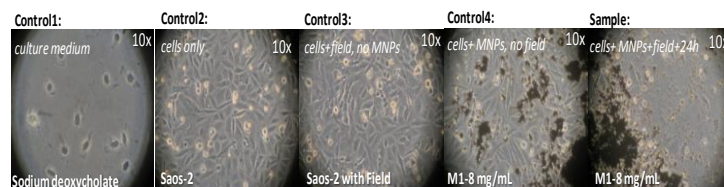
μαγνητικά πεδία (200-250-300 Oe), στις 3 συγκεντρώσεις άγαρ και στο νερό που καταγράφηκε για τη θερμική απόκριση των αρχικών 300 δευτερολέπτων

Μετά τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τη θερμική απόδοση των δειγμάτων μας στην υπερθερμία ακολούθησε η in-vitro μελέτη. Τα δείγματα που παρουσίασαν βέλτιστα χαρακτηριστικά εγχύθηκαν σε τρεις κυτταρικές σειρές [Saos-2 (οστεοβλάστωμα-ανθρώπινη καρκινική σειρά), Panc-1 (ανθρώπινη καρκινική σειρά παγκρέατος) και 3T3-L1 (προλιποκύτταρα – ινοβλάστες ποντικού)]. Η πρώτη πειραματική φάση αποτέλεσε δοκιμή, ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες και τα πρωτόκολλα πειράματος και να εφαρμοστούν στη δεύτερη πειραματική φάση, όπου έγινε η έγχυση των πιο αποδοτικών δειγμάτων στις κατάλληλες συγκεντρώσεις στην καρκινική σειρά Saos-2. Οι φερριτές κοβαλτίου εγχυόμενοι στα καρκινικά κύτταρα επηρέασαν σημαντικά τη βιωσιμότητά τους, σε αντίθεση με τους φερριτές μαγγανίου, οι οποίοι, παρά το μεγαλύτερο μέγεθός τους επέδειξαν μικρή τοξικότητα, κάτι που φάνηκε και στις εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο αλλά και στις μετρήσεις κυτταροτοξικότητας.

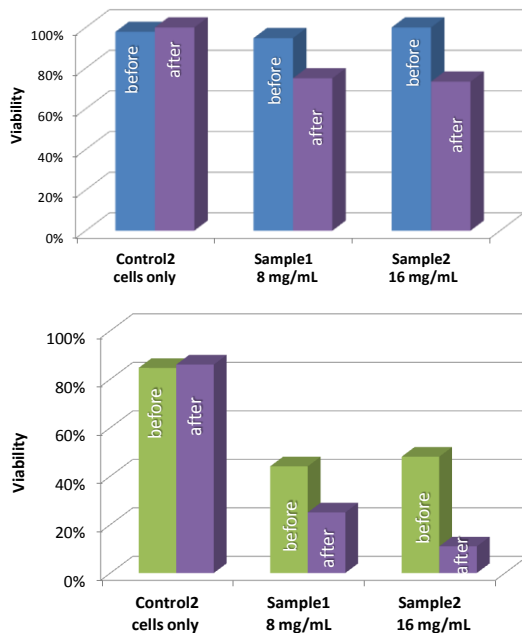
Η εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου έντασης 300 Oe και συχνότητας 765 kHz στα κύτταρα, για χρόνο πάνω από 10 λεπτά, παρατηρήθηκε ότι δεν επηρέασε τη βιωσιμότητά τους. Ακόμη, βασικό στόχο και καινοτομία της παρούσας ερευνητικής εργασίας αποτέλεσε η υπερθερμία δύο σταδίων της καρκινικής σειράς Saos-2. Μέσω αυτής της διαδικασίας αποδείχθηκε έμμεσα ότι το μαγνητικό πεδίο των 300 Oe ενίσχυσε το μηχανισμό προσρόφησης (uptake) των νανοσωματιδίων από τα κύτταρα. Κάτι τέτοιο ενδέχε-

ται να συμβαίνει για δύο λόγους: α)είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το κυτταρικό στρες που προκαλείται από το μαγνητικό πεδίο αλλά και από την αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει το μεταβολισμό των κυττάρων και τα αναγκάζει να εκκρίνουν πρωτεΐνες, γνωστές ως heat shock proteins, οι οποίες με τη σειρά τους ενισχύουν το μηχανισμό της ενδοκυττάρωσης, β) η θερμοκρασία των κυττάρων αυξήθηκε μέχρι τους 45 °C. Σε τέτοια θερμοκρασιακή τιμή η κυτταρική μεμβράνη παύει να είναι λιπώδης και γίνεται λιπαρή με αποτέλεσμα την πιο εύκολη απορρόφηση μιας ξένης ουσίας.

Στα in-vitro πειράματα υπερθερμίας δύο σταδίων παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία των δειγμάτων εισήλθε στο όριο της υπερθερμίας (41°C-45°C). Το γεγονός αυτό μείωσε τα ποσοστά βιωσιμότητας των κυττάρων, κάτι που αποδείχθηκε από τον έλεγχο κυτταροτοξικότητας ο οποίος γινόταν πριν και μετά από κάθε διαδικασία υπερθερμίας. Στην υπερθερμία δύο σταδίων παρατηρήθηκε ότι η επίδραση της υπερθερμίας στα κύτταρα δεν αφορά μόνο στη διάρκεια που γίνεται η θεραπεία. Η μαγνητική υπερθερμία φαίνεται ότι προκαλεί μείωση της βιωσιμότητας των καρκινικών κυττάρων και μετά την έκθεσή τους στο μαγνητικό πεδίο. Εξάλλου, η μείωση της βιωσιμότητας των κυττάρων Saos-2 στο τέλος του δευτέρου σταδίου υπερθερμίας έφτασε στα επίπεδα του 90%, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχία του πειράματος.



Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των κυττάρων Saos-2, σε διάφορες συγκεντρώσεις του δείγματος M1. Διακρίνουμε, επίσης, το δείγμα αναφοράς Saos-2 και το δείγμα αναφοράς των νεκρών κυττάρων (δείγμα μηδενικής συγκέντρωσης κυττάρων)



Βιωσιμότητα της κυτταρικής σειράς Saos-2 στις 2 συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων του δείγματος M1 (8 και 16 mg/mL), πριν και μετά το πρώτο στάδιο (α) και το δεύτερο στάδιο (β) της υπερθερμίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη ενός in-vitro πειράματος μαγνητικής υπερθερμίας. Αρχικά, έγινε η προσπάθεια να βελτιστοποιήσουμε το φορέα (το υλικό των νανοσωματιδίων, το μέγεθός τους, το σχήμα τους, τη συγκέντρωσή τους, τις μαγνητικές τους ιδιότητες). Στη συνέχεια, χρειάστηκε να

προσδιοριστούν οι πειραματικές συνθήκες μέτρησης (συχνότητα και πεδίο). Επιπλέον, έπρεπε να εξετασούμε τη βιοσυμβατότητα, την τοξικότητα αλλά και την απόδοση των νανοσωματιδίων in-vitro. Οι δυσκολίες και τα προβλήματα που προέκυψαν βελτίωσαν τα τελικά πειραματικά πρωτόκολλα. Βεβαίως, υπάρχουν πολλοί άλλοι σημαντικοί τομείς μελέτης, όπως η εξέταση πιθανών παρενεργειών των δειγμάτων στον ανθρώπινο οργανισμό ή ο τρόπος απομάκρυνσης των νανοσωματιδίων από τον οργανισμό, μελέτη που ίσως αφορά περισσότερο σε ένα in-vivo πείραμα. Ακόμη, η σύνθεση και η μελέτη ενός συστήματος μαγνητικών νανοσωματιδίων με επιφανειοδραστική κάλυψη που θα ενίσχυε τη βιοσυμβατότητά τους και θα εμπόδιζε τη δημιουργία συσσωματωμάτων είναι τομείς που θα έχουν μεγάλο ενδιαφέρον προς μελλοντική μελέτη.

*Μακρίδης Αντώνης
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν*

- Δημιουργία και Χαρακτηρισμός Πολυστρωματικών Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερικών Υλικών για Μεταφορά Φαρμάκων

Τα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων έχουν ως στόχο την παροχή θεραπευτικών ποσοτήτων του φαρμάκου στην κατάλληλη θέση στο σώμα, ώστε να επιτευχθεί η θεραπεία και να διατηρηθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του φαρμάκου εντός του οργανισμού. Τα τελευταία χρόνια, ο τομέας των συστημάτων στοχευόμενης και ελεγχόμενης παροχής φαρμακευτικών ουσιών έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και φυσικά, της Νανοτεχνολογίας. Τα νανοπορώδη υλικά, ως υποσύνολο των νανοδομημένων υλικών, διαθέτουν μοναδικές επιφανειακές και δομικές ιδιότητες, με υψηλό πορώδες. Έτσι, αποτελούν εξαιρετικά εργαλεία για διάφορες εφαρμογές, όπως η μεταφορά

φαρμάκων στον οργανισμό, καθώς είναι δυνατή η εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων φαρμάκου. Αρκετά από τα νανοπορώδη υλικά παρουσιάζουν καλή βιοσυμβατότητα και μιμούνται τις φυσικές βιολογικές αντιδράσεις. Τέτοιου είδους βιοϋλικά είναι τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή τα οποία ανήκουν στα βιοϋλικά δεύτερης γενιάς.

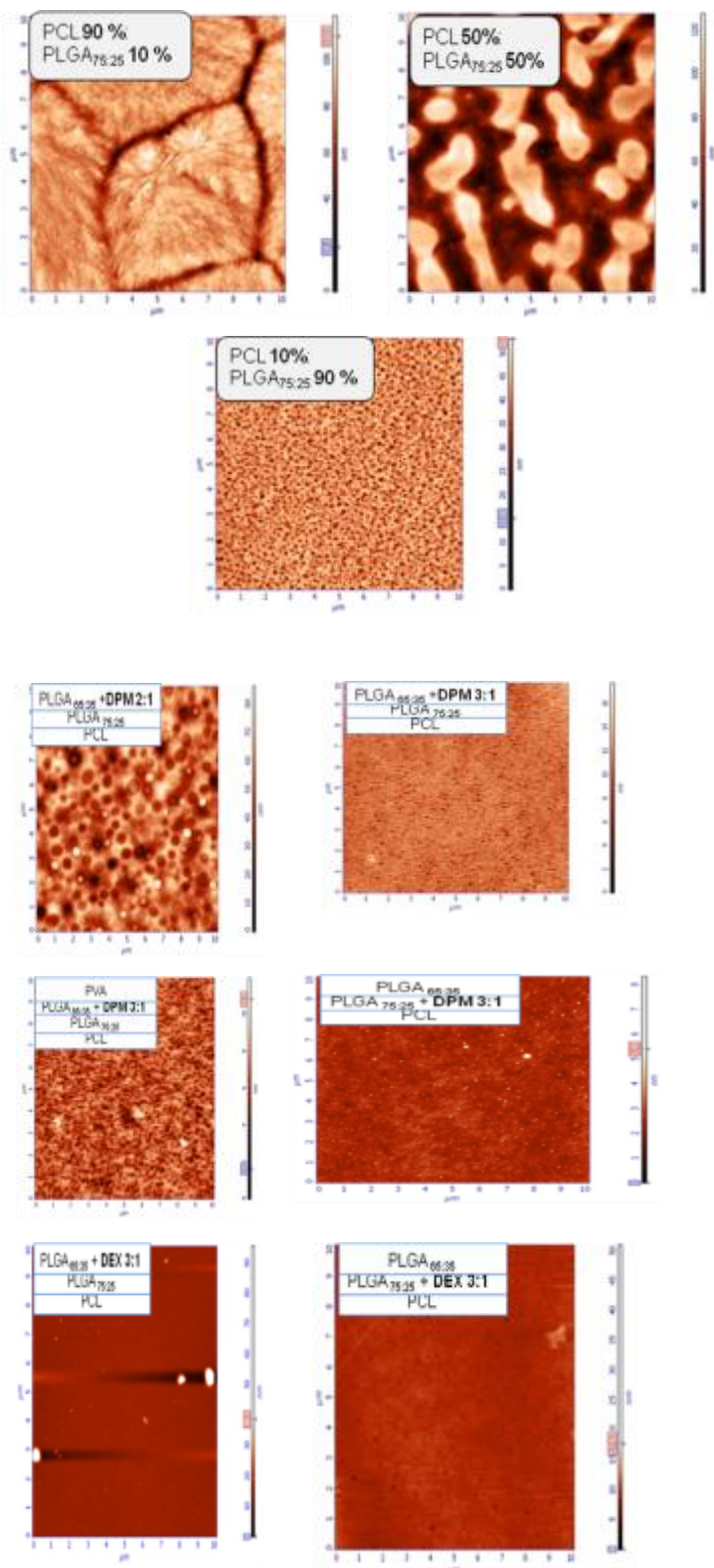
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός νανοπορώδων πολυστρωματικών βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών για στοχευόμενη και ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων. Η ανάπτυξη των πολυστρωματικών πολυμερικών υμενίων έγινε με την τεχνική *Spin-Coating*

, κάτι που αποτελεί καινοτομία στη δημιουργία πολυμερικών υμενίων για την παροχή φαρμάκων, και οδήγησε στη δημιουργία νανοπόρων προσδίδοντας έτσι καινούριες ιδιότητες στα υμένια. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι η πολύ-εκαπρολακτόνη, το πολύ(γαλακτικό-γλυκολικό οξύ) με διαφορετικούς ρυθμούς διάσπασης και η πολυ (βινιλική) αλκοόλη. Ως μοντέλα φαρμάκων χρησιμοποιήθηκαν η διπυριδαμόλη, ένας αντιαιμοπεταλιακός παράγοντας, και η δεξαμεθαζόνη, ένας ανοσοκατασταλτικός παράγοντας.

Σε πρώτο στάδιο έγινε ανάπτυξη μονοστρωματικών υμενίων από μίγματα δύο πολυμερών (PCL&PLGA_{75:25}), αλλάζοντας τη συγκέντρωση του κάθε πολυμερούς στο μίγμα. Από το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων αυτών διευκρινίστηκε ο μηχανισμός δημιουργίας των νανοπόρων. Συγκεκριμένα, όταν το PLGA_{75:25} βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο μίγμα, έναντι του PCL, τότε εμφανίζονται οι νανοπόροι λόγω της κρυστάλλωσης του ενός από τα δύο συστατικά του ασταθούς μίγματος, η οποία καθοδηγείται από τη σύζευξη μεταξύ του μηχανισμού spinodal decomposition και του μηχανισμού δημιουργίας πυρήνων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το συστατικό αυτό είναι το PCL, το οποίο έχει κρυσταλλική μορφή.

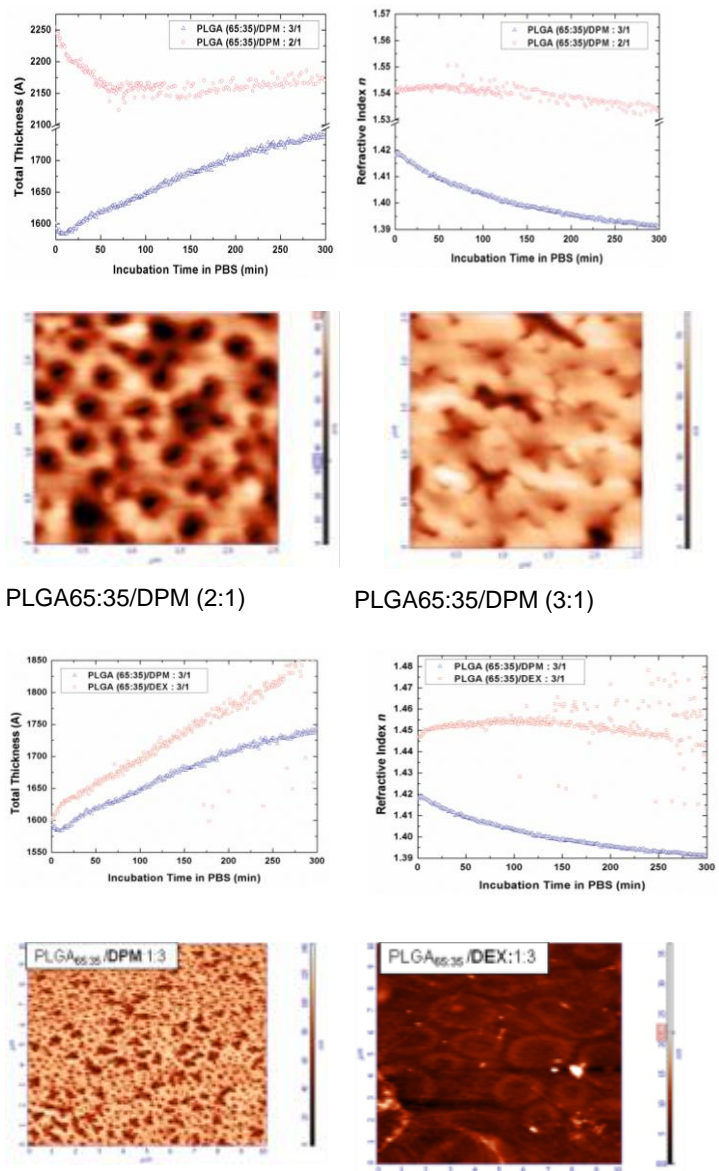
Στη συνέχεια, έγινε ανάπτυξη πολυστρωματικών πολυμερικών υμενίων και εισαγωγή φαρμάκου σε διαφορετική θέση φόρτωσης και διαφορετική συγκέντρωση. Τα φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η διπυριδαμόλη και η δεξαμεθαζόνη. Τόσο τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις AFM, όσο και από τις μετρήσεις της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας έδειξαν ότι η μορφολογία των υμενίων εξαρτάται τόσο από τη θέση φόρτωσης, όσο και από τη συγκέντρωση του φαρμάκου. Ακόμη το ποσοστό του φαρμάκου που τελικά θα εισαχθεί στην πλατφόρμα εξαρτάται τόσο από το πολυμερές όσο και από τη θέση φόρτωσης. Τα πολυστρωματικά πολυμερικά υμένια είναι αρκετά

πορώδη, όμως, παρατηρούνται διαφορές μεταξύ τους που σχετίζονται με το εκάστοτε φάρμακο.



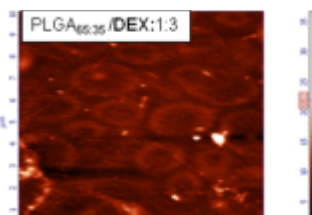
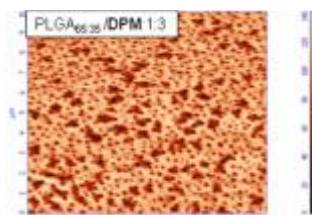
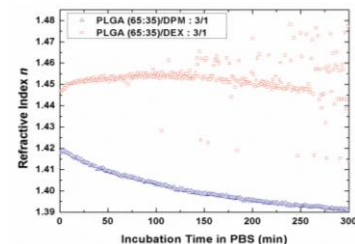
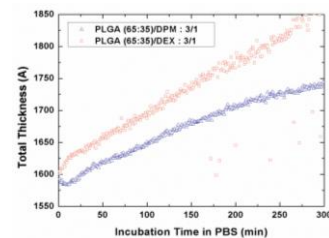
Με τη χρήση της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας σε πραγματικό χρόνο ήταν δυνατή η διερεύνηση του μηχανισμού αποδόμησης της πολυμερικής μήτρας και της αποδέσμευσης του φαρμάκου τις πρώτες ώρες. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυστρωματικά πολυμερικά

υμένα επώαστηκαν εντός PBS για 24h και μελετήθηκαν με real-time ελλειψομετρία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μηχανισμός αποικοδόμησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη θέση φόρτωσης του φαρμάκου. Όταν η διπυριδαμόλη βρίσκεται στο εξωτερικό στρώμα σε αναλογία 1:2 και 1:3 με το PLGA_{65:35}, παρατηρούμε ότι στην περίπτωση όπου το φάρμακο βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση το πάχος της πολυμερικής πλατφόρμας αυξάνεται κατά την επώαση με PBS, ενώ στην άλλη περίπτωση αρχικά υπάρχει μία μείωση, ενώ έπειτα διατηρείται σταθερό. Στην πρώτη περίπτωση αυτό συμβαίνει γιατί τα μόρια του νερού από το μέσω επώασης εισέρχονται εντός της πλατφόρμας και επέρχεται διόγκωση, δεν συμβαίνει, όμως, κάτι τέτοιο στην άλλη περίπτωση. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και από το δείκτη διάθλασης, όπου στην περίπτωση που η διπυριδαμόλη βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μειώνεται, ενώ στην άλλη περίπτωση παραμένει σχετικά σταθερός. Η μείωση του δείκτη διάθλασης εξηγείται γιατί, όπως είναι γνωστό, το νερό έχει μικρότερο δείκτη διάθλασης, επομένως κατά την εισροή μορίων νερού μειώνεται και ο δείκτης διάθλασης του συστήματος. Στην περίπτωση της δεξαμεθαζόνης (1:3), στο εξωτερικό στρώμα υπάρχει διόγκωση, λόγω εισροής μορίων νερού, όπως και σπάσιμο του πολυμερούς. Αντίστοιχα αποτελέσματα δείχνουν και οι εικόνες AFM που ελήφθησαν έπειτα από επώαση των δειγμάτων σε PBS για 24h.

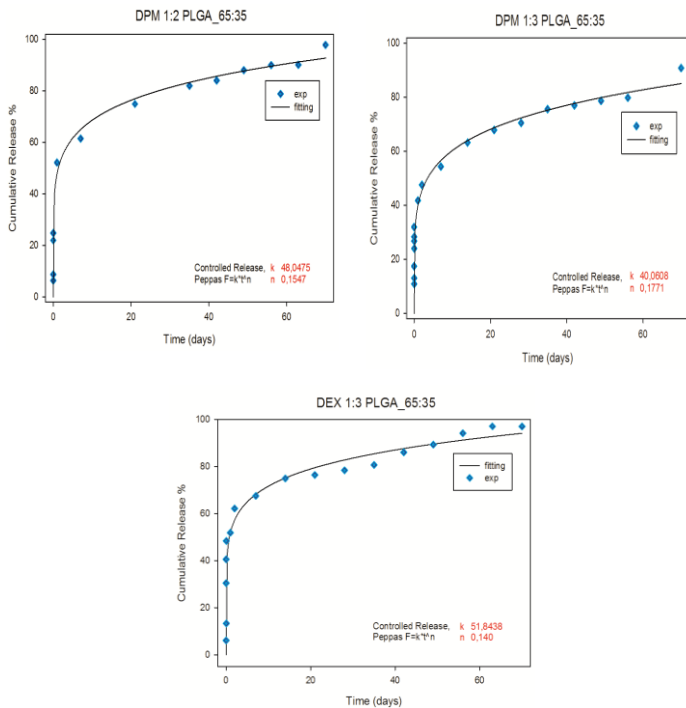


PLGA65:35/DPM (2:1)

PLGA65:35/DPM (3:1)



Τέλος, η μελέτη της αποδέσμευσης των φαρμάκων από τα πολυμερικά υμένα σε PBS στους 37 °C για 70μέρες απέδειξε ότι το προφίλ της αποδέσμευσης σχετίζεται με το είδος του φαρμάκου, τη θέση και τη συγκέντρωσή του στην πολυμερική πλατφόρμα. Όσον αφορά το ρυθμό αποδέσμευσης, σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει αρχικά το burst release, όμως, διαφέρει το ποσοστό του φαρμάκου που αποδεσμεύεται. Στη συνέχεια, ακολουθούν συνήθως μία και σε μία περίπτωση δύο φάσεις αποδέσμευσης. Επιπρόσθετα, η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων με το κινητικό μοντέλο των Korsmeyer-Peppas περιγράφει το μηχανισμό αποδέσμευσης από τα πολυστρωματικά πολυμερικά υμένα, όπου ο κύριος μηχανισμός είναι η διάχυση κατά Fick.

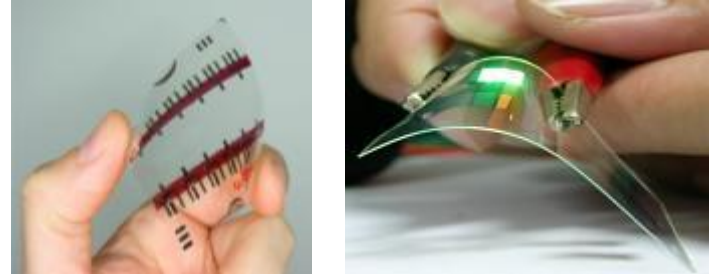


Συνοψίζοντας, θα μπορούσαμε να πούμε ότι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη πολυμερικής πλατφόρμας από πολυστρωματικά υμένα, με το επιθυμητό προφίλ αποδέσμευσης είναι εφικτά για οποιοδήποτε φάρμακο, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως επικάλυψη σε διάφορα εμφυτεύματα.

*Μπασιγιουράκη Άρτεμις
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν*

- Κατασκευή Οργανικών Τρανζίστορς Λεπτών Υμενίων με βάση το DH-6T με Τεχνικές Κενού και Χαρακτηρισμός

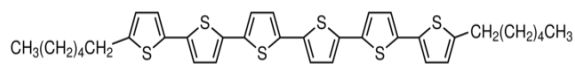
Η αύξηση των προσδοκιών που επιτάσσει η εξέλιξη της τεχνολογίας στα ηλεκτρονικά και παράλληλα η ανάγκη για χρήση οικονομικότερων και πιο φιλικών υλικών ως προς το περιβάλλον, σε σχέση με τα συμβατικά, όπως το πυρίτιο, έχει δημιουργήσει μια έντονη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από πρωτότυπα υλικά τα οποία θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε καινοτόμες ηλεκτρονικές διατάξεις. Τα οργανικά υλικά και συγκεκριμένα οι οργανικοί ημιαγωγοί δείχνουν πολύ υποσχόμενα υλικά προς αυτό το σκοπό, με εφαρμογές που αφορούν κυρίως στην απεικόνιση (οργανικές φωτοδιόδους), την ενέργεια (οργανικά φωτοβολταϊκά) και τα ολοκληρωμένα κυκλώματα (οργανικά τρανζίστορ).



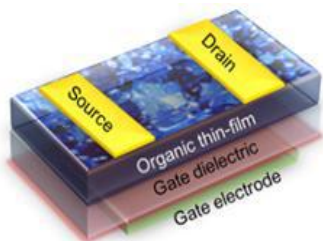
Εφαρμογές οργανικών υλικών α)OLED β)OPV γ)OTFT

Οι υψηλής απόδοσης οπτοηλεκτρονικές συσκευές που βασίζονται σε π-συζευγμένες οργανικές ενώσεις έχουν ερευνηθεί εκτενώς, λόγω των δυνητικών πλεονεκτημάτων τους, όπως η ευκολία στη σύνθεση και επεξεργασία, το χαμηλό τους κόστος και η άριστη μη-

χανική τους ευελιξία. Ανάμεσά τους, το α,ω,-δι-εξυλ-εξαθειοφένιο (DH-6T) έχει προσελκύσει την προσοχή λόγω της υψηλής κινητικότητας φορέων φορτίου και της ενισχυμένης σταθερότητας που εμφανίζει. Οργανικά τρανζίστορ λεπτού φιλμ (OTFTs) “άνω επαφής” βασισμένα στο DH-6T κατασκευάστηκαν με εξάχνωση υπό κενό πάνω σε υποστρώματα πυριτίου.

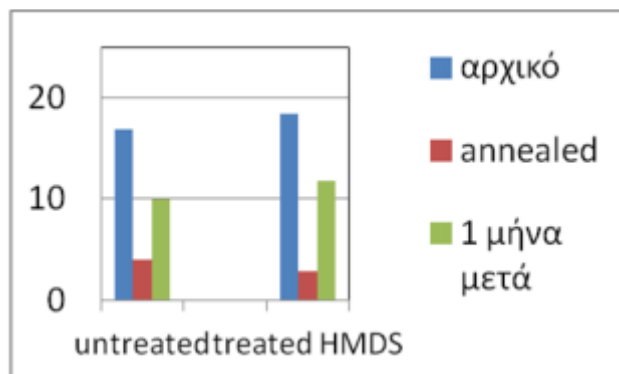


α) Μόριο DH-6T
β) Τρανζίστορ άνω επαφής



την επεξεργασία με SAMs ή πολυμερικά παθητικά στρώματα.

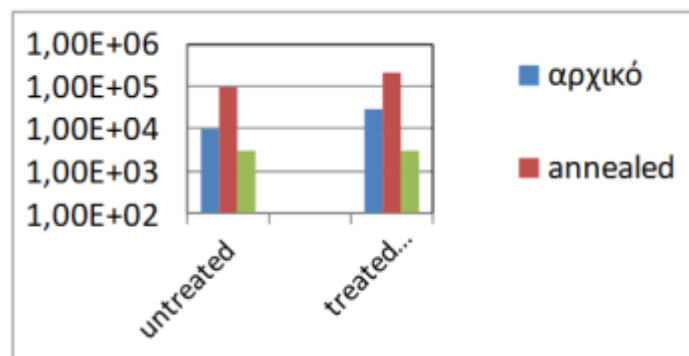
Επιπλέον, διεξήχθησαν συγκριτικές έρευνες των αποτελεσμάτων της θερμικής κατεργασίας των διατάξεων (ανόπτηση), αλλά και της υποβάθμισης που έχουν υποστεί μετά από 1 μήνα έκθεσης σε συνθήκες περιβάλλοντος.



Κατώφλι τάσης V_T (V)

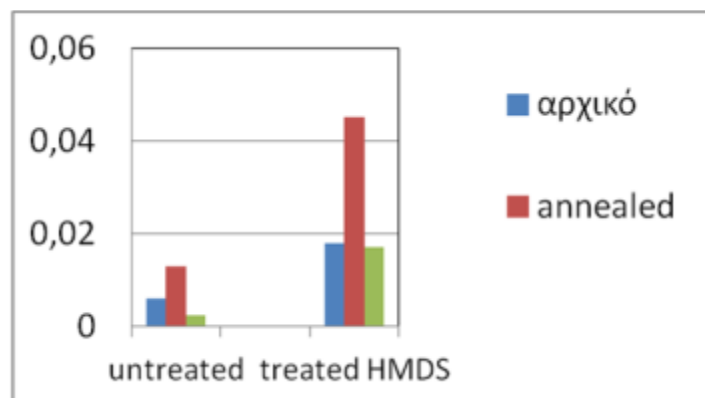
Δείγματα	V_T (V)	I_{on}/I_{off}	μ_{ef} ($cm^2/V \cdot s$)
untreated	7,6	$5 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
Treated HMDS	0,7	10^4	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Treated PMMA	3,8	10^4	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Treated PS	7,14	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-3}$

Συγκριτικά στοιχεία των 4 διαφορετικών διατάξεων



Λόγοι Ρευμάτων I_{on}/I_{off}

Αυτό-οργανωμένες μονοστιβάδες (SAMs), όπως η εξαμεθυλοδισιλαζάνη (HMDS) και άλλα μη-πολικά διηλεκτρικά όπως το πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) ή το πολυ-(στυρένιο) (PS) χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία του διηλεκτρικού SiO_2 , προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή τους στις δομικές και μορφολογικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η ανάλυση των χαρακτηριστικών των διαφόρων συσκευών αποκάλυψε μια σημαντική βελτίωση στην ηλεκτρική συμπεριφορά, από άποψη υστέρησης, ορίου τάσης, I_{on} / I_{off} αναλογίας και κινητικότητας των φορέων, μετά



Ευκινησία φορέων μ (cm^2/Vs)

Διάφορες μέθοδοι και τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των υλικών, όπως τεχνική spin coating, θερμική εξάχνωση και εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων.

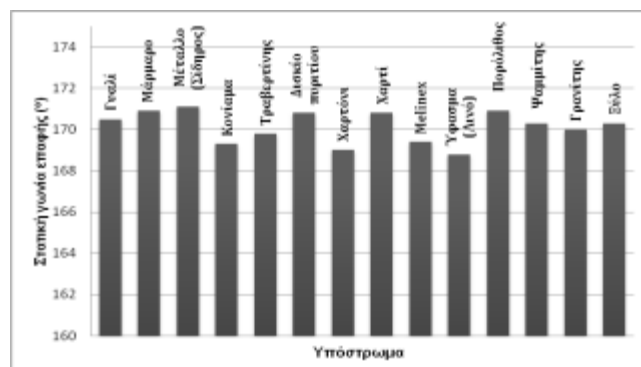
Ο χαρακτηρισμός της δομής έγινε με περίθλαση ακτίνων Χ, ενώ τα μορφολογικά χαρακτηριστικά προσδιορίστηκαν από μετρήσεις Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM). Ακολούθησε, τέλος, ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.

Νομικός Γιώργος
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

- Παραγωγή Υπερυδρόφοβων Προστατευτικών Υμενίων με SOL-GEL και Θεωρητική Μελέτη Διαβροχής Επιφανειών

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες είναι ελκυστικές για πολλές εφαρμογές, λόγω της ιδιότητάς τους να απομακρύνουν το νερό και ως εκ τούτου να είναι και αυτοκαθαριζόμενες. Μία από αυτές τις εφαρμογές είναι η προστασία των μνημείων πολιτισμού, καθώς το νερό προκαλεί σημαντικές φθορές τόσο σε αυτά, όσο και γενικότερα στα υλικά που βρίσκονται σε περιβάλλον με ατμοσφαιρική ρύπανση. Το κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η εύρεση και η μελέτη υπερυδρόφοβων επιφανειών που παρήχθησαν με τη μέθοδο λήματος-πηκτής (Sol-Gel και η αξιολόγησή τους ως προς την προστατευτική τους ικανότητα σε λίθους που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μνημείων πολιτισμού.

Από την αξιολόγηση αυτή προκύπτει ότι τα προστατευτικά Sol-Gel υμένια προσδίδουν υπερυδρόφοβες ιδιότητες, ανεξάρτητα του υποστρώματος στο οποίο τοποθετούνται, αφού η τιμή της γωνίας επαφής είναι για όλα τα δοκίμια $170^\circ \pm 1^\circ$ (χρησιμοποιήθηκαν 14 διαφορετικά υποστρώματα – Σχ. 1 και Σχ. 2).



Σχήμα 1. Μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής των Sol-Gel υμενίων σε διάφορα υποστρώματα.

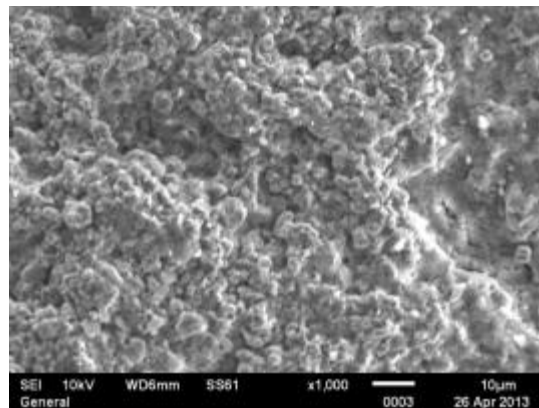


Σχήμα 2. Σταγόνες νερού, αναμιγμένες με χρωστική marine blue για να είναι πιο ευδιάκριτες, σε επιφάνειες γυαλιού (αριστερά) και μαρμάρου (δεξιά), καλυμμένες με προστατευτικό Sol-Gel υμένιο.

Στην πλειοψηφία των υποστρωμάτων, τα προστατευτικά υμένια προσδίδουν υδατοαπωθητικές ιδιότητες και ως εκ τούτου την ικανότητα αυτό-καθαρισμού. Αυ-

τό συμπεραίνεται από τη μέτρηση της γωνίας ολίσθησης, η τιμή της οποίας για τα περισσότερα υποστρώματα είναι μικρότερη από 5° (Πίνακας 1). Η γωνία ολίσθησης είναι η γωνία στην οποία μία σταγόνα ύδατος ξεκινάει να ολισθαίνει, εάν δοθεί κλίση στην επιφάνεια στην οποία βρίσκεται η σταγόνα.

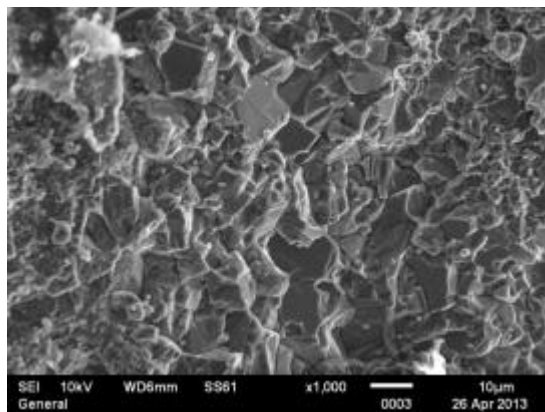
τατευτικό Sol-Gel υμένιο



Υπόστρωμα	Γωνία Ολίσθησης	Υπόστρωμα	Γωνία Ολίσθησης
Γυαλί	$2,4^\circ$	Χαρτί	$3,1^\circ$
Μάρμαρο	$2,9^\circ$	Melinex	$3,2^\circ$
Μέταλλο (Σίδηρος)	$2,4^\circ$	Ύφασμα (Λινό)	$27,6^\circ$
Κονίαμα	$9,3^\circ$	Πορόλιθος	$2,9^\circ$
Τραβερίνης	$2,8^\circ$	Ψαμμίτης	$2,6^\circ$
Δισκίο πυριπίου	2°	Γρανίτης	$2,5^\circ$
Χαρτόνι	$3,8^\circ$	Ξύλο	$17,4^\circ$

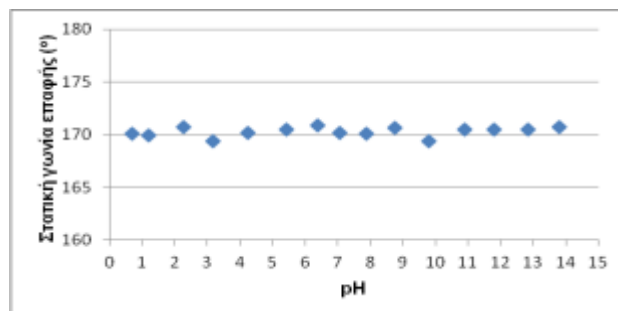
Πίνακας 1. Τιμές της γωνίας ολίσθησης των Sol-Gel υμενίων σε διάφορα υποστρώματα

Όσον αφορά τη μορφολογία των υμενίων, από τις εικόνες SEM που λήφθηκαν φαίνεται ότι σχηματίζεται διπλής κλίμακας τραχύτητα και αυτό οδηγεί στην δραστική αλλαγή της επιφανειακής μορφολογίας των υποστρωμάτων στα οποία εφαρμόζονται τα υμένια (Σχήμα 3).

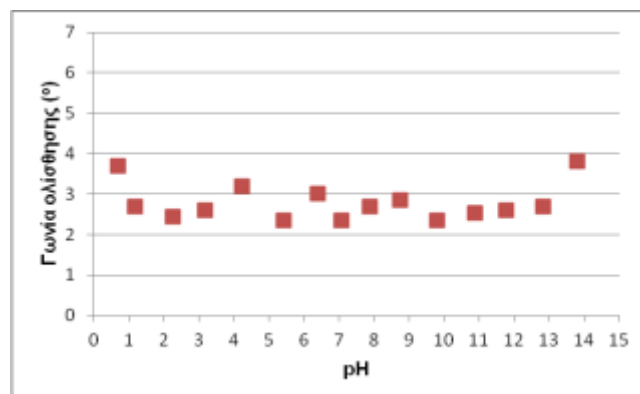


Σχήμα 3. Εικόνες SEM από υποστρώματα τραβερίνη χωρίς και με προσ-

Τα Sol-Gel υμένια δεν επηρεάζονται από την αλλαγή της τιμής του pH (Σχ. 4 και Σχ. 5). Αυτό αποδείχθηκε από πειράματα που διεξήχθησαν σε γυάλινα υποστρώματα και είναι μία ιδιότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο στη προστασία των μνημείων πολιτισμού όσο και σε άλλες εφαρμογές. Έτσι, μέσω της επικάλυψης με Sol-Gel υμένια, μπορούν να αντιμετωπιστούν φαινόμενα όπως αυτό της όξινης βροχής, οι τιμές pH της οποίας κυμαίνονται από 2 (πολύ όξινη) έως 5 (λίγο όξινη).



Σχήμα 4. Διάγραμμα της στατικής γωνίας επαφής συναρτήσει της τιμής pH



Σχήμα 5. Γωνία ολίσθησης συναρτήσει της τιμής pH

Όσον αφορά την προστατευτική ικανότητα των Sol-Gel υμενίων στον λίθο, το συμπέρασμα που εξάγεται από τη πειραματική αξιολόγηση είναι ότι αυτή εξαρτάται ως ένα βαθμό από το πορώδες του υποστρώματος.

Οι μετρήσεις τριχοειδούς υδαταπορρόφησης (Πίνακας 2) έδειξαν ότι σε υποστρώματα με μικρό πορώδες (μάρμαρο, γρανίτης) η προστασία που παρείχαν τα Sol-Gel υμενία, ήταν μικρότερη σε σχέση με αυτήν που παρείχαν στα αντίστοιχα υποστρώματα με μεγαλύτερο πορώδες (πορόλιθος, ψαμμίτης). Σε συμφωνία με τα παραπάνω ήταν και τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαπερατότητας των λίθων από τους υδρατμούς (Πίνακας 3). Το RVP στα υποστρώματα με μικρό πορώδες κυμάνθηκε σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα (4,5-7 %) σε σχέση με το αντίστοιχο των υποστρωμάτων με μεγαλύτερο πορώδες (17,5-20 %). Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η διεύδυση του Sol-Gel υμενίου στους πόρους πιθανώς να αδιαβροχοποιεί σε μεγαλύτερο βαθμό τα υποστρώματα με μεγαλύτερο πορώδες κι έτσι να επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό, τόσο στη μείωση της διαπερατότητάς τους από τους υδρατμούς, όσο και στη μείωση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης.

Μείωση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης RC (%)

Μάρμαρο	52,33
Γρανίτης	59,52
Πορόλιθος	78,55
Ψαμμίτης	74,58

Πίνακας 2. Μείωση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης (RC) σε διάφορα υποστρώματα, καλυμμένα με Sol-Gel υμένιο

Μείωση της διαπερατότητας σε υδρατμούς RVP (%)

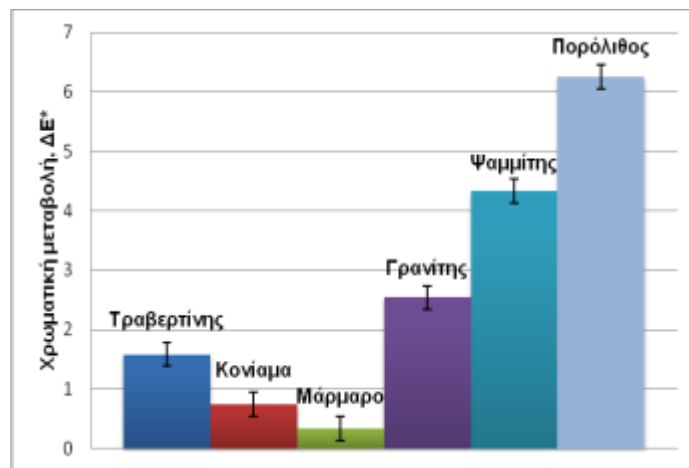
Μάρμαρο	4,65
Γρανίτης	6,87
Πορόλιθος	17,65

Ψαμμίτης

19,98

Πίνακας 3. Μείωση της διαπερατότητας σε υδρατμούς (RVP) διάφορων υποστρωμάτων, καλυμμένων με Sol-Gel υμένια

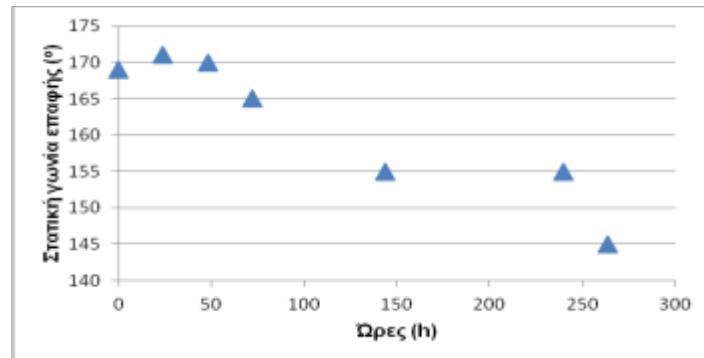
Τα Sol-Gel υμενία επιδρούν στο χρώμα των υποστρωμάτων, ωστόσο η χρωματική μεταβολή εξαρτάται περισσότερο από το χρώμα του υποστρώματος πριν την εφαρμογή της επίστρωσης και όχι τόσο από το ίδιο το υμένιο. Επιπλέον, σε όλα τα υποστρώματα τα Sol-Gel υμενία προκαλούν μείωση της κίτρινης απόχρωσης (b^*), μειώνουν, δηλαδή, το κιτρίνισμα της επιφάνειας στην οποία τοποθετούνται. Όσον αφορά τους λίθους, η συνολική μεταβολή του χρώματος ΔE^* δείχνει ότι τα προστατευτικά υμενία δεν επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό το χρώμα τους (Σχήμα 6). Το χρώμα του μαρμάρου και του γρανίτη έμεινε πρακτικά αμετάβλητο, ενώ μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν στον πορόλιθο και τον ψαμμίτη, η φωτεινότητα των οποίων αυξήθηκε και μειώθηκε, αντίστοιχα. Παρ' όλα αυτά και σε αυτούς τους δύο λίθους τα προστατευτικά υμενία δεν επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό το χρώμα τους.



Σχήμα 6. Χρωματική μεταβολή μετά την εφαρμογή των προστατευτικών Sol-Gel υμενίων σε λίθινα υποστρώματα

Τέλος, η έκθεση των προστατευμένων υποστρωμάτων σε αστικό περιβάλλον για 2 μήνες έδειξε ότι τα υμενία χάνουν ως ένα βαθμό την υπερυδροφοβικότητά τους (η γωνία επαφής στην επιφάνεια των υποστρωμάτων, διατήρησε τις υψηλές τιμές της [$>160^\circ$])

και τελειώσι την υδατοαπωθητικότητα τους, ενώ η έκθεση των επικαλυμμένων υποστρώματων στο νερό έδειξε ότι τα προστατευτικά υμένια είναι αρκετά ανθεκτικά σε συνεχή παρουσία νερού (Σχήμα 7). Συγκεκριμένα, τα υποστρώματα διατήρησαν τις πολύ υψηλές γωνίες επαφής για τουλάχιστον 48 ώρες συνεχούς παραμονής τους μέσα σε νερό. Επιπλέον, η τιμή της στατικής γωνίας επαφής παρέμεινε αρκετά υψηλή ακόμα και μετά από 72 ώρες παραμονής των δοκιμών στο νερό. Τα Sol-Gel υμένια έχασαν την υδροφοβική τους ιδιότητα μόνο ύστερα από παραμονή τους στο νερό για 264 ώρες.



Σχήμα 7. Μεταβολή της στατικής γωνίας επαφής υποστρώματος γυαλιού καλυμμένου με Sol-Gel υμένιο σε σχέση με το χρόνο

Παύλου Αλέξανδρος
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

- Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων και Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων με Υγρές Τεχνικές και Χαρακτηρισμός της Μορφολογίας

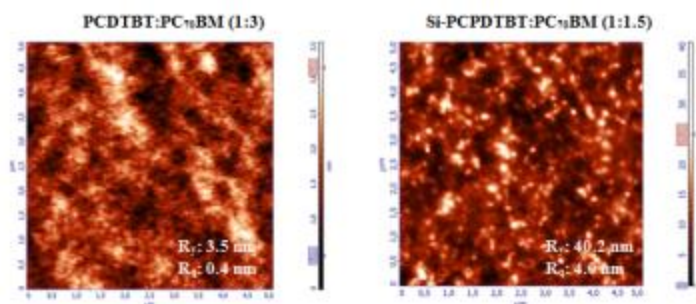
Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε ανάπτυξη και μελέτη υμενίων νέων πολυμερικών ημιαγωγικών υλικών και κατασκευή οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Η μελέτη βασίστηκε στο φωτοενεργό στρώμα των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Σημαντική ήταν η μορφολογία του στρώματος αυτού, καθώς καθορίζει τη δημιουργία, τη μεταφορά και τη συλλογή των φορέων από τα ηλεκτρόδια και την απόδοση των διατάξεων. Οι δότες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ημιαγωγοί p-τύπου. Μελετήθηκαν δότες πολυκαρβαζολίων, όπως το άμορφο πολυμερές PCDTBT και το κρυσταλλικό Si-PCPDTBT, καθώς και μίγματα δοτών P3HT:Si-PCPDTBT για ternary συστήματα. Τέλος, έγινε η μελέτη του P3HT. Οι δότες αυτοί συνδυάστηκαν με n-τύπου ημιαγωγούς, δέκτες ηλεκτρονίων, PC60BM και PC70BM. Για την αύξηση των αποδόσεων των φωτοβολταϊκών διατάξεων έγινε και μελέτη της επίδρασης νανοσωματιδίων

Αργυρού στην λειτουργία των OPVs. Εξεταστήκαν όλες οι πειραματικές παράμετροι που μπορεί να επιδρούν στη μορφολογία των συστημάτων και τη βελτίωση της λειτουργίας και των αποδόσεων των διατάξεων. Οι παράμετροι αυτοί σχετίζονταν με την επιλογή του κατάλληλου διαλυτή, τις συγκεντρώσεις και τις αναλογίες των μιγμάτων, τις συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων καθώς και τη θερμική τους ανόπτηση. Όλα τα συμπεράσματα προήλθαν από τη μελέτη των υμενίων και των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων με διαφορές τεχνικές χαρακτηρισμού. Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) μας έδωσε μια πλήρη εικόνα της μορφολογίας της επιφανείας των υμενίων. Ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων των μελετώμενων συστημάτων έγινε με την τεχνική της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Ο χαρακτηρισμός με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) μας έδωσε πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα των υλικών.

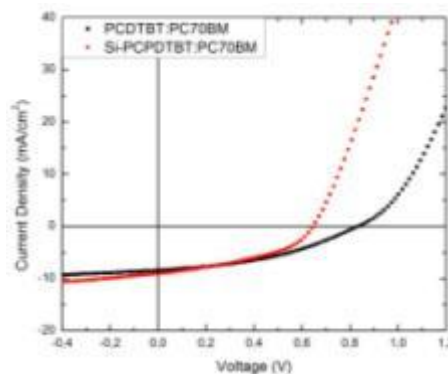
OPVs φωτοενεργού στρώματος παραγώγων Καρβαζολίων – Φουλερενίων:

Η μορφολογία του ενεργού στρώματος καθορίζει την ηλεκτρική απόκριση των διατάξεων και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας. Στα μίγματα με παράγωγα καρβαζολίων-φουλερενίων η επιλογή του διαλύτη αποτέλεσε μια πολύ σημαντική παράμετρο της διαδικασίας κατασκευής των υμενίων, καθώς τα υλικά αυτά είναι πολύ δυσδιάλυτα. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χλωροφόρμιο (CHCl_3), και 1,2ορθο-δίχλωροβενζόλιο (o-DCB). Η διαλυτότητα σε χλωροφόρμιο (CHCl_3), ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις, βρέθηκε να είναι σημαντικά χαμηλή με αποτέλεσμα να υπάρχει αδιάλυτη ουσία στο διάλυμα η οποία οδήγησε σε συσσωματώματα στα λεπτά υμένια.

Οι επιφάνειες των υμενίων του μίγματος PCDTBT:PCBM εμφανίζουν μικρή τραχύτητα λόγω του άμορφου χαρακτήρα τους. Υπάρχουν μικρές αλλαγές στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υμενίων και δεν παρατηρείται αλλαγή τραχύτητας με την αλλαγή της συγκέντρωσης του μίγματος. Αντίθετα, τα υμένια του μίγματος Si-PCPDTBT:PC70BM παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφανειακή τραχύτητα.

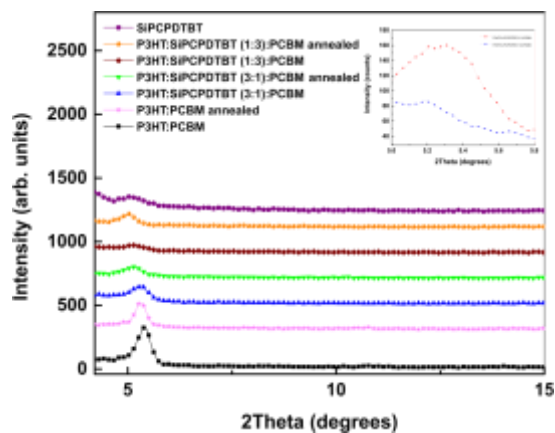


Χαρακτηριστική είναι η σταθερότητα των υλικών κατά τη θερμική κατεργασία, γεγονός που δείχνει τη σημασία της κρυστάλλωσης στη διαδικασία του διαχωρισμού φάσεων των συστατικών του ενεργού στρώματος. Τα υλικά αυτά δίνουν διατάξεις με υψηλά ρεύματα βραχυκύκλωσης καθώς και υψηλές τιμές τάσης ανοιχτού κυκλώματος. Οι υψηλές V_{oc} οφείλονται στο χαμηλό ενεργειακό επίπεδο HOMO του PCDTBT (5.45eV) και του Si-PCPDTBT (5.25eV).



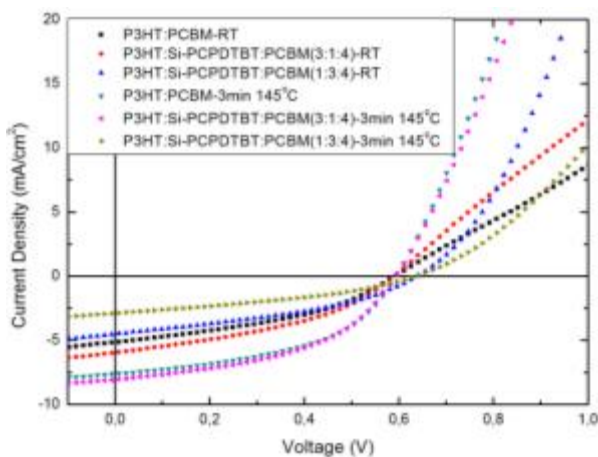
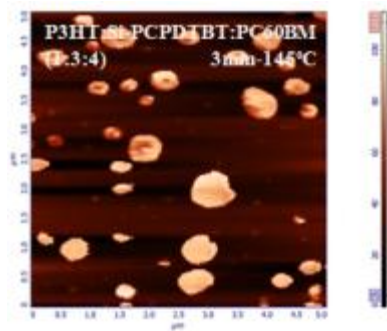
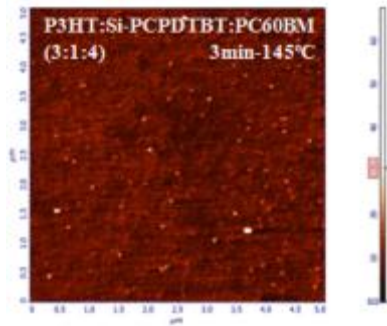
OPVs φωτοενεργού στρώματος ternary μιγμάτων P3HT: Si-PCPDTBT:PCBM:

Στην περίπτωση των ternary μιγμάτων P3HT:Si-PCPDTBT:PC60BM παρουσιάζονται υμένια μεγάλης τραχύτητας λόγω του αργού ρυθμού ξήρανσης των υμενίων. Η προσθήκη Si-PCPDTBT στο μίγμα P3HT:PC60BM προκαλεί μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας, γιατί εμφανίζονται κρυσταλλικές περιοχές του Si-PCPDTBT και μειώνονται οι κρυσταλλικές περιοχές του P3HT και του PCBM. Ουσιαστικά, όπως αποδεικνύεται και από την τεχνική XRD για τα μίγματα αυτά, η ανάπτυξη των κρυσταλλινών του Si-PCPDTBT λειτουργεί με ανταγωνιστικούς ρυθμούς ανάπτυξης, σε σχέση με την ανάπτυξη των κρυσταλλινών του P3HT.



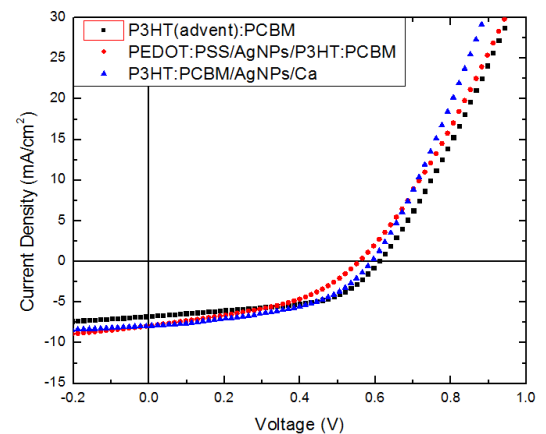
Η προσθήκη Si-PCPDTBT στο μίγμα φωτοενεργού στρώματος P3HT:PCBM οδηγεί σε υψηλότερα ρεύματα βραχυκύκλωσης και βελτιωμένο FF. Επίσης, η θέρμανση των υμενίων αυξάνει την τραχύτητα των δειγμάτων και οδηγεί σε υψηλότερο διαχωρισμό φάσεων, κάτι το οποίο βελτιώνει τη μορφολογία των υμενίων και οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Η περαιτέρω αύξηση της

συγκέντρωσης του Si-PCPDTBT, δεδομένης της δυσδιαλυτότητας του υλικού, οδηγεί στην αύξηση της τραχύτητας των δειγμάτων και στη συσσώρευση και κρυστάλλωση του πολυμερούς Si-PCPDTBT στην επιφάνεια των υμενίων, γεγονός που δυσκολεύει την εξαγωγή των ηλεκτρονίων από την κάθοδο με αποτέλεσμα να μειώνεται και η απόδοση των φωτοβολταϊκών διατάξεων. Επίσης, δεν μπορεί να αποκλειστεί η περίπτωση να υπάρχουν συσσωματώματα αδιάλυτης ουσίας πολυμερούς.



OPVs φωτοενεργού στρώματος P3HT:PCBM με AgNPs σε διαφορετικές θέσεις στην αρχιτεκτονική του δομή:

Τέλος, βελτίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και αύξηση της απόδοσης των φωτοβολταϊκών διατάξεων μπορεί να επιτευχθεί και με την προσθήκη νανοσωματιδίων αργύρου. Οι διατάξεις με τα σωματίδια αργύρου ανάμεσα στο ενεργό στρώμα και την κάθοδο παρουσιάζουν καλύτερη συνολική απόδοση με αύξηση φωτορεύματος της τάξεως του 20%, συγκριτικά με τη διάταξη αναφοράς P3HT:PCBM. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην βελτίωση του φωτορεύματος, η οποία έχει προέλθει είτε από την παγίδευση του φωτός στο ενεργό στρώμα λόγω σκέδασης (scattering) του μεταξύ των νανοσωματιδίων (και άρα αύξηση της απορρόφησης), ή από την ενίσχυση της απορρόφησης φωτός στο φωτοενεργό στρώμα που προκλήθηκε από τις LSPR (localized surface plasmon resonances) των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στα νανοσωματίδια.



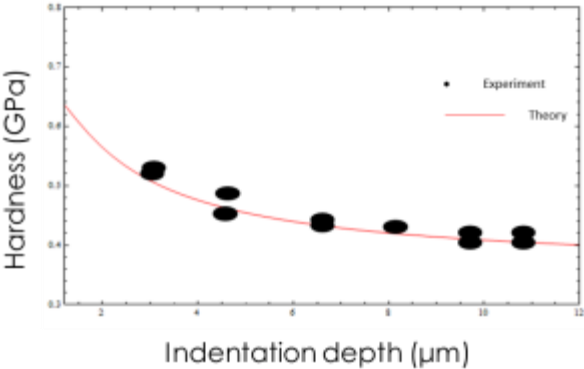
Σεϊτανίδου Μαρία
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν

Πειραματική και Θεωρητική Μελέτη Υλικών και Νανοδομών με τη Χρήση Nanoindenter

Η σκληρομέτρηση (indentation) αποτελεί την πιο δημοφιλή και, πλέον, εύχρηστη τεχνική προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Οι ιδιότητες αυτές συμπεριλαμβάνουν κυρίως την σκληρότητα H , το μέτρο ελαστικότητας E και την αντοχή σε θραύση. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθούν πειραματικά και θεωρητικά υλικά και δομές με τη χρήση του nanoindenter, τα οποία είναι σημαντικά σε διάφορους κρίσιμους τομείς της καθημερινότητας, όπως η τεχνολογία, η βιομηχανία, η ιατρική κ.α.

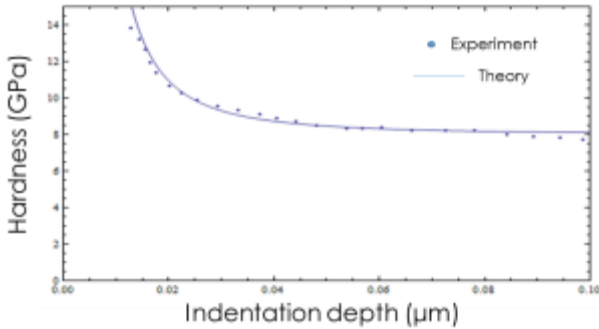
Στο πλαίσιο της εργασίας, όσον αφορά τη θεωρητική μελέτη των υλικών, καταφέραμε να μοντελοποιήσουμε με το Indentation Size Effect (ISE) που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης σε τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, σε conical indenters, σε spherical indenters, καθώς και μεταξύ υλικών με διαφορετική μικροδομή, χρησιμοποιώντας τη βαθμοπλαστική θεωρία του καθ. Η. Αύφαντη.

Τα αποτελέσματα που λάβαμε σχετικά με την εξάρτηση της σκληρότητας από το βάθος διείσδυσης για τους κωνικούς εντυπωτές, σε βάθος διείσδυσης άνω των 100nm φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



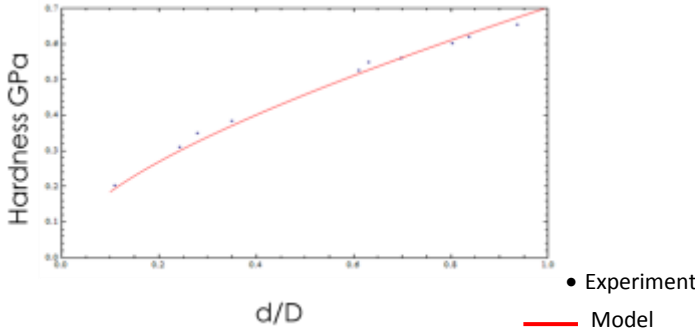
Σχήμα 1. Διάγραμμα σκληρότητας-βάθους διείσδυσης εντυπωτή σε Ag (100) single crystal

Τα αποτελέσματα για κωνικούς εντυπωτές σε βάθος διείσδυσης κάτω των 100nm φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



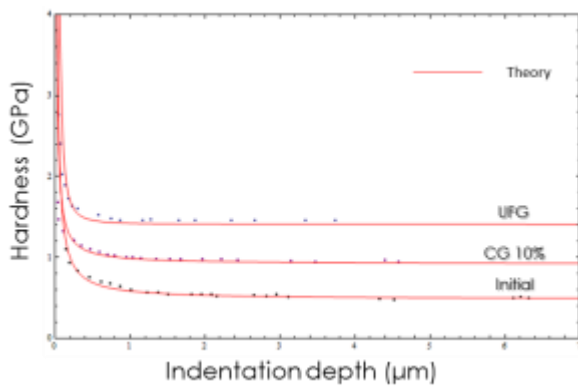
Σχήμα 2. Διάγραμμα σκληρότητας-βάθους διείσδυσης εντυπωτή σε TRIP χάλυβα (ωστενιτική περιοχή)

Σε σφαιρικούς εντυπωτές, τα αποτελέσματα που λάβαμε όσον αφορά την εξάρτηση της σκληρότητας από το λόγο της ενεργής διαμέτρου επιφάνειας επαφής προς τη διάμετρο του σφαιρικού εντυπωτή είναι τα ακόλουθα:



Σχήμα 3. Διάγραμμα σκληρότητας- λόγου ενεργής διαμέτρου επιφάνειας επαφής προς τη διάμετρο του σφαιρικού εντυπωτή σε Annealed Copper

Ολοκληρώνοντας το θεωρητικό μέρος, τα αποτελέσματα που λάβαμε για το φαινόμενο μεγέθους νανοεντύπωσης σε ίδια υλικά με διαφορετική όμως μικροδομή (διαφορετικό μέγεθος κόκκων) φαίνονται παρακάτω:



Σχήμα 4. Διάγραμμα σκληρότητας-βάθους διείσδυσης εντυπωτή σε χαλκό (Cu), ανοπτησμένο (initial), προτανωσμένο (CG 10%) και σε κατάσταση υπέρλεπτου κόκκου (UFG)

Τα μοντέλα που αναπτύξαμε εξηγούν σε πάρα πολύ καλό βαθμό, σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήσαμε, το φαινόμενο μεγέθους της νανοσκληρομέτρησης που παρατηρείται κατά τη διάρκεια της νανοεντύπωσης.

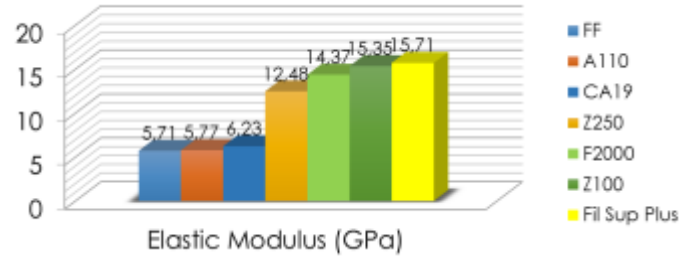
Στα πλαίσια της πειραματικής μελέτης, εξετάσαμε μια μεγάλη ποικιλία υλικών. Το πρώτο υλικό ήταν το CA19, ένα νέο νανοσύνθετο υλικό κατασκευασμένο από Οξική Κυτταρίνη, υδροξυαπατίτη, Γλυκερόλη και PEG (1000) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυναμικά για οδοντιατρικές εφαρμογές, όπως εμφυτεύματα και σφραγίσματα δοντιών. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας, κληθήκαμε να υπολογίσουμε το μέτρο ελαστικότητας και τη σκληρότητα του υλικού, να το συγκρίνουμε με άλλα ήδη υπάρχοντα και να αποφανθούμε αν είναι κατάλληλο για χρήση.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα:

Experiment	Elastic Modulus (Gpa)	Hardness (Mpa)	Indentation Depth (nm)
1	3,897	200,7	400
2	5,609	943	500
3	8,792	1099,7	500
4	6,735	951,6	500
5	8,463	454,7	500
6	3,929	175,3	1000
Average	6,237±1,95	637,5±374,9	

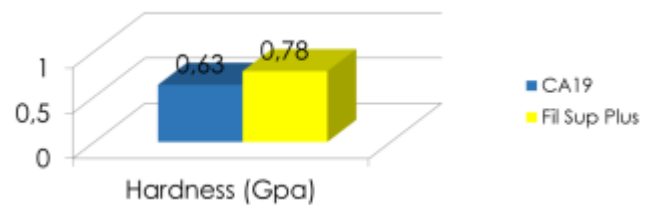
Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός πίνακας μηχανικών ιδιοτήτων των έξι πειραμάτων CA19

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε με 5 σύνθετα υλικά κατασκευασμένα από την 3M ESPE, St. Paul, MN, ΗΠΑ, καθώς και με ένα νανοσύνθετο υλικό, το Filtek Supreme Plus, 3M ESPE. Η σύγκριση του μέτρου ελαστικότητας έδωσε:



Σχήμα 5. Σύγκριση του μέτρου ελαστικότητας των επτά υλικών

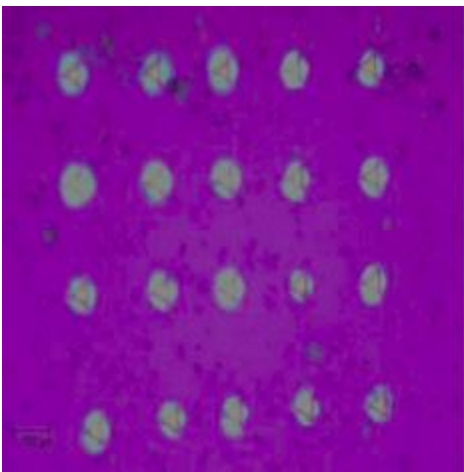
Η σύγκριση της σκληρότητας έδωσε:



Σχήμα 6. Σύγκριση σκληρότητας μεταξύ CA19 και εμπορικά διαθέσιμου υλικού

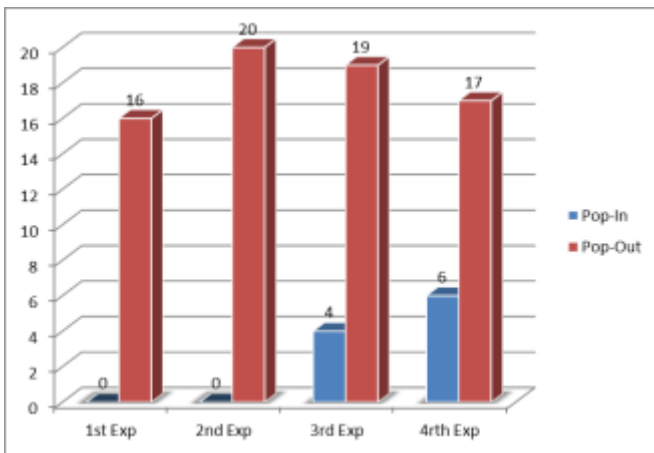
Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι οι μηχανικές ιδιότητες του CA19 το καθιστούν αποδεκτό για εμπορική χρήση, σε σύγκριση με άλλες σύνθετες ρητίνες της αγοράς, αλλά υστερεί αισθητά όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, σε σχέση με το εμπορικά διαθέσιμο νανοσύνθετο υλικό Filtek Supreme Plus. Συνεπώς, απαιτείται βελτίωση.

Το δεύτερο υλικό που μελετήσαμε ήταν το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο. Στόχος των πειραμάτων ήταν α) να αναλυθεί στατιστικά η εμφάνιση των φαινομένων pop-in και pop-out σε συνάρτηση με το μέγιστο φορτίο εντύπωσης και β) να εξεταστεί η εμφάνισή τους σε συνάρτηση με το ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης του εντυπωτή.



Εικόνα 1. Απεικόνιση εντυπωμάτων στο μονοκρυσταλλικό πυρίτιο

Παρατηρούμε ότι ο αριθμός των εμφανίσεων των φαινομένων pop-outs στα τέσσερα πειράματα που πραγματοποιήσαμε παραμένει σχεδόν ίδιος, με μέσο όρο εμφάνισης περίπου $\approx 90\%$ στο σύνολο των εντυπωμάτων. Από την άλλη πλευρά, ο αριθμός των εμφανίσεων των φαινομένων pop-ins αυξάνεται με την αύξηση του μεγίστου φορτίου εντύπωσης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα:

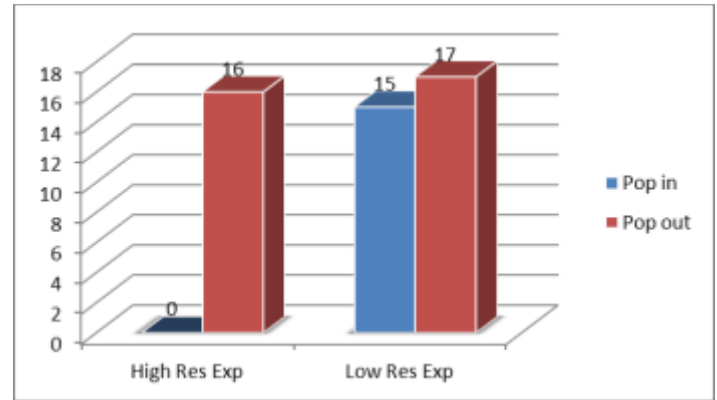


Σχήμα 7. Γράφημα εμφάνισης φαινομένων pop-in/pop-out και στα τέσσερα πειράματα

Όπως είναι ξεκάθαρο και από το ανωτέρω γράφημα η εμφάνιση του φαινομένου pop-in εξαρτάται ισχυρά από το μέγιστο φορτίο εντύπωσης, ενώ το φαινόμενο pop-out εμφανίζεται ανεξάρτητα.

Όσον αφορά το δεύτερο σκέλος της έρευνας, παρατηρούμε ότι στο πείραμα 1 με τον υψηλό ρυθμό φόρτισης/ αποφόρτισης ο αριθμός εμφάνισης του φαινομένου pop-in ήταν μηδενικός, σε αντίθεση με το πεί-

ραμα χαμηλού ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης που η εμφάνιση του φαινομένου pop-in φτάνει το 75% του αριθμού των εντυπωμάτων. Ο αριθμός εμφάνισης του φαινομένου pop-out παραμένει σχεδόν ίδιος (17 εμφανίσεις για το πείραμα χαμηλού ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης και 16 εμφανίσεις για το πείραμα υψηλού ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης).

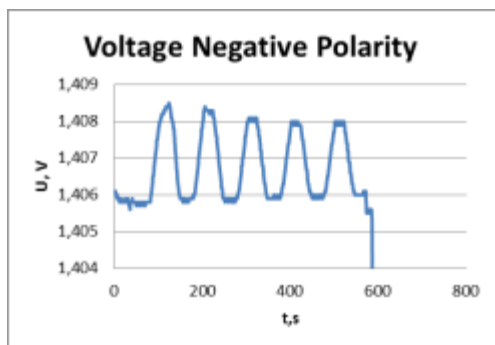


Σχήμα 8. Γράφημα εμφάνισης φαινομένων pop-in/pop-out και στα πειράματα υψηλού/χαμηλού ρυθμού φόρτισης/αποφόρτισης

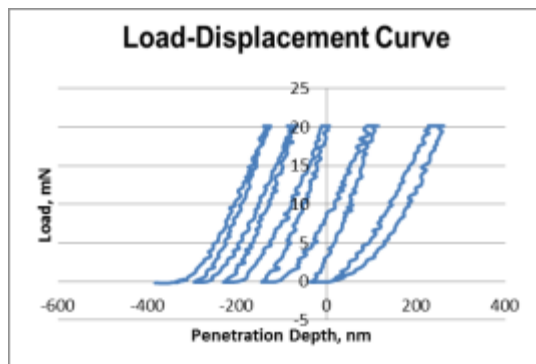
Όπως διακρίνεται και στο γράφημα, η εμφάνιση του φαινομένου pop-in είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ρυθμό φόρτισης/αποφόρτισης της εντύπωσης, ενώ η εμφάνιση του φαινομένου pop-out και σε αυτήν την περίπτωση δείχνει να είναι ανεξάρτητη της διαδικασίας.

Ολοκληρώνοντας, στο τελευταίο πειραματικό μέρος, μελετήσαμε δομές βασισμένες στο ITO. Ο σκοπός των πειραμάτων σε αυτό το στάδιο ήταν διπλός: α) η εξέταση της εμφάνισης του φαινομένου της πιεζοαντίστασης (piezoresistive effect) δομών βασισμένων στο indium tin oxide (ITO/X structures) και β) η μελέτη των αλλαγών στις μηχανικές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, σκληρότητα) αυτών των δομών κατά τη διάρκεια “κυκλικής” νανοσκληρομέτρησης ενώ διαρρέονται από DC ρεύμα. Ο απώτερος σκοπός ήταν να καταλήξουμε σε συμπεράσματα για το αν και κατά πόσο είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν αυτές οι δομές στην κατασκευή μικρο και νάνο-αισθητήρων πίεσης.

Οι ITO/Si δομές παρατηρούμε ότι εμφανίζουν πιεζοαντίσταση για 20 , 50, όσο και για 100 mN φορτίου, όπως και για τις δυο φορές της πολικότητας της πηγής. Έτσι, μεταβάλλεται η αντίσταση R_{sp} του δοκιμίου και, συνεπώς, η μετρούμενη τάση V_p . Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της φόρτισης του δοκιμίου (loading) από τον indenter αυξάνεται και κατά την αποφόρτιση του δοκιμίου (unloading) από τον indenter μειώνεται πάλι στα αρχικά επίπεδα.

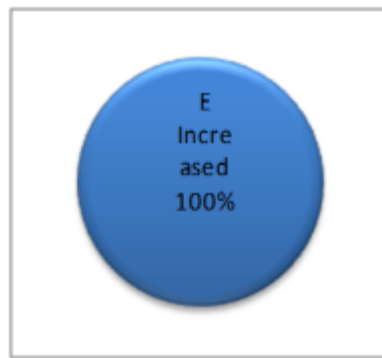


Σχήμα 9. Γραφική παράσταση της τάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια των πέντε κύκλων , αρνητική πολικότητα

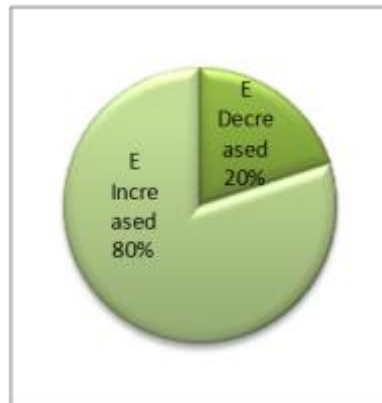


Σχήμα 10. Καμπύλη φορτίου-βάθους διείσδυσης κατά τη διάρκεια των πέντε κύκλων , αρνητική πολικότητα

Στο σύνολο τους, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά τη διάρκεια των κύκλων σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν με ρεύμα θετικής φοράς, σύμφωνα με την πολικότητα της πηγής, και στο 80% των πειραμάτων με ρεύμα αρνητικής φοράς.

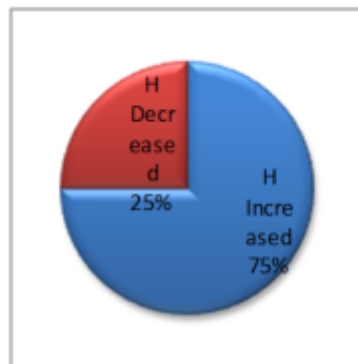


Γράφημα 1. Ποσοστό αύξησης του μέτρου ελαστικότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα θετικής πολικότητας

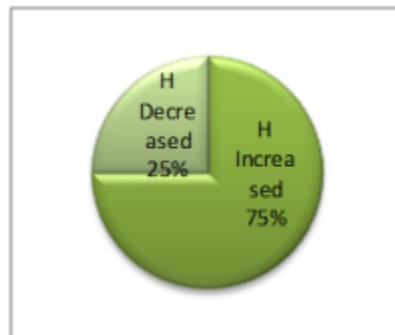


Γράφημα 2. Ποσοστό αύξησης του μέτρου ελαστικότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα αρνητικής πολικότητας

Η σκληρότητα αυξήθηκε στο 75% των περιπτώσεων μας με ρεύμα θετικής φοράς, σύμφωνα με την πολικότητα της πηγής, και τα ίδια ποσοστά ελήφθησαν με το ρεύμα αρνητικής φοράς.



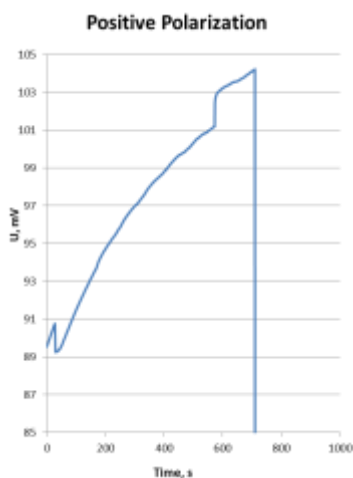
Γράφημα 3. Ποσοστό αύξησης της σκληρότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα θετικής πολικότητας



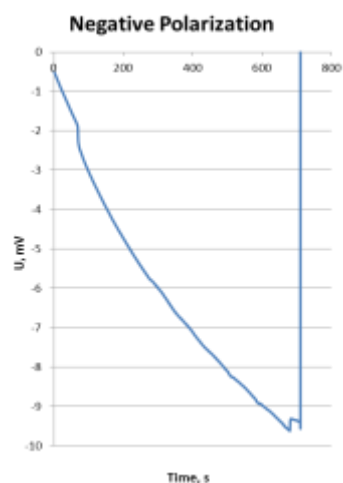
Γράφημα 4. Ποσοστό αύξησης της σκληρότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα αρνητικής πολικότητας

Οι ITO/Ge δομές εμφανίζουν πιεζοαντίσταση και για τις δυο φορές της πολικότητας της πηγής. Η εμφάνι-

ση του φαινομένου, όμως, δεν είναι τόσο ισχυρή στις συγκεκριμένες δομές όσο ήταν στην περίπτωση των ITO/Si, παρ'όλα αυτά υπάρχει και είναι πολύ σημαντική η παρατήρηση της, αφού διαπιστώνεται για πρώτη φορά.

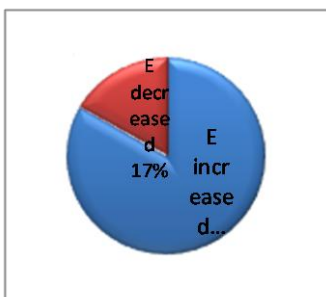


Σχήμα 11. Γραφική παράσταση της τάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια των πέντε κύκλων, θετική πολικότητα

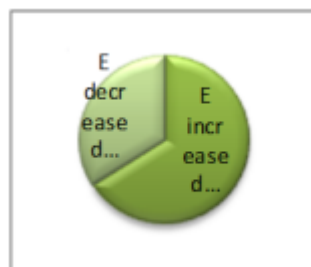


Σχήμα 12. Γραφική παράσταση της τάσης συναρτήσει του χρόνου κατά τη διάρκεια των πέντε κύκλων, αρνητική πολικότητα

Στο σύνολο τους, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε κατά τη διάρκεια των κύκλων σε ποσοστό 83,3% του συνόλου των πειραμάτων που διεξήχθησαν με ρεύμα θετικής φοράς, σύμφωνα με την πολικότητα της πηγής, και σε ποσοστό 66,6 % των πειραμάτων με ρεύμα αρνητικής φοράς.

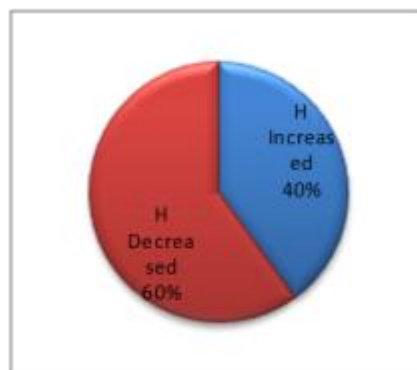


Γράφημα 9. Ποσοστό αύξησης του μέτρου ελαστικότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα θετικής πολικότητας

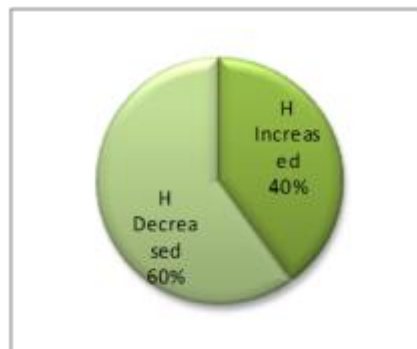


Γράφημα 10. Ποσοστό αύξησης του μέτρου ελαστικότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα αρνητικής πολικότητας

Η σκληρότητα αυξήθηκε μόνο στο 40% των περιπτώσεων με ρεύμα θετικής φοράς, σύμφωνα με την πολικότητα της πηγής, και τα ίδια ποσοστά ελήφθησαν με το ρεύμα αρνητικής φοράς.



Γράφημα 11. Ποσοστό αύξησης της σκληρότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα θετικής πολικότητας



Γράφημα 12. Ποσοστό αύξησης της σκληρότητας στο σύνολο των περιπτώσεων με ρεύμα αρνητικής πολικότητας

Καταλήγοντας, όπως διαπιστώθηκε, τόσο το ITO όσο και οι δομές βασισμένες σε ITO (ITO / Si, ITO / Ge) έδειξαν να είναι piezoresistive. Το γεγονός αυτό ανοίγει ένα νέο ορίζοντα για τη χρήση τους. Αυτού του είδους οι δομές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αποτελεσματικών μικρο- και νανο-αισθητήρων πίεσης με εφαρμογές σε πάρα πολλούς τομείς της βιομηχανίας, κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, αλλά και στην ηλεκτρονική.

Σιδηρόπουλος Αλέξανδρος
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

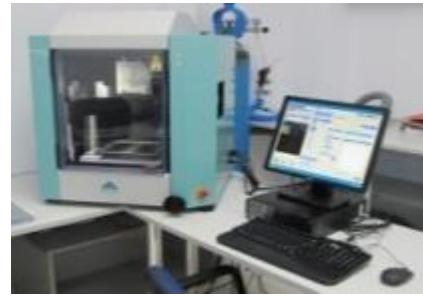
5. 1ο ΒΡΑΒΕΙΟ ΚΑΛΥΤΕΡΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΓΑΣΙΑ: “Νανοϊνώδη Ικρίώματα Πολυκαπρολακτόνης Ενσωματωμένα με Νανοσωματίδια Ag με την Τεχνική Electrospray”

Στα πλαίσια της 8ης Διημερίδας που διοργάνωσε η Ελληνική Εταιρία Βιοϋλικών στο ξενοδοχείο Crowne Plaza στην Αθήνα, στις 15 και 16 Νοεμβρίου 2013, παρουσιάστηκε η ερευνητική εργασία με τίτλο: “Νανοϊνώδη ικρίώματα πολυκαπρολακτόνης με ή χωρίς νανοσωματίδια αργύρου: Επίδραση των παραμέτρων ανάπτυξης στην κυτταροσυμβατότητα”, η οποία απέσπασε το **Βραβείο για την καλύτερη προφορική παρουσίαση**. Η διημερίδα αποτέλεσε πηγή γνώσεων, προβληματισμών και συζητήσεων, καθώς υπήρχε μια πληθώρα παρουσιάσεων με πλούσια θεματολογία.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν:

- Η βελτιστοποίηση της μεθόδου της Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης (Electrostatic Deposition – ESD) για την Πολυκαπρολακτόνη (PCL),
- Ο Συσχετισμός των παραμέτρων του διαλύματος και της ESD τεχνικής με την διάμετρο των νανοϊνών,
- Ο Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του ικριώματος με AFM, SEM, και Contact Angle,
- Η Ανάπτυξη PCL διαλύματος με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Αργύρου σε ικρίωματα με την ESD τεχνική, και τέλος,
- Ο Έλεγχος της κυτταροτοξικότητας των ικριωμάτων με ή χωρίς την ύπαρξη Νανοσωματιδίων Αργύρου.

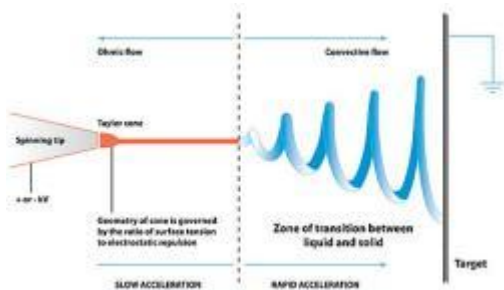
Η **μέθοδος της Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης**, με την οποία αναπτύχθηκαν τα ικρίωματα, είναι μια εύκολη και φθηνή μέθοδος που επιτρέπει τη χρήση μιας μεγάλης γκάμας πολυμερών και δίνει ένα εκτενές εύρος διαμέτρων στις ίνες του ικριώματος, από μερικά nm έως μερικά μm, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος.



Εικόνα 1: Σύστημα Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης που χρησιμοποιήθηκε

Ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες παραμέτρους του ESD (τάση, ταχύτητα ροής, υπόστρωμα, απόσταση βελόνας-συλλέκτη, μοτίβο κίνησης συλλέκτη, διάμετρος βελόνας, χρόνος ανάπτυξης), και του διαλύματος (ιξώδες, μοριακό βάρος πολυμερούς, διαλύτης, συγκέντρωση πολυμερούς), λαμβάνονται ως αποτελέσματα: Σωματίδια ή ομοιόμορφες ίνες. Στην συγκεκριμένη εργασία οι ομοιόμορφες ίνες είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Η διαδικασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης έχει ως εξής: Εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ της βελόνας που περιέχει το διάλυμα και του αγώγιμου, γειωμένου συλλέκτη. Καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνει, φθάνει σε ένα συγκεκριμένο σημείο, όπου οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις εξισορροπούν την επιφανειακή τάση του υγρού, οδηγώντας στην ανάπτυξη του κώνου του Taylor (όπως φαίνεται στην εικόνα 2). Εάν η εφαρμοζόμενη τάση αυξηθεί πέραν αυτού του σημείου, μια ίνα θα εκτοξευθεί από την κορυφή του κώνου και θα επιταχυνθεί προς το γειωμένο συλλέκτη. Καθώς συμβαίνει αυτό, η ίνα υφίσταται μια χαοτική αστάθεια, με αποτέλεσμα να αυξάνει το μήκος της διαδρομής και ο χρόνος διελεύσεως, με συνέπεια την λέπτυνση της ίνας και την εξάτμιση του διαλύτη.



Εικόνα 2: Η βασική αρχή της Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης.

Με την έννοια **ικρίωμα** εννοούμε τρισδιάστατες δομές ικανές να επάγουν την προσκόλληση, τη μετανάστευση, τον πολλαπλασιασμό και τη διαφοροποίηση διαφόρων τύπων κυττάρων. Τα ικρίωματα προωθούν, επίσης, τη διάχυση των ζωτικής σημασίας θρεπτικών ουσιών και ασκούν ορισμένες μηχανικές και βιολογικές δράσεις για την τροποποίηση της κυτταρικής συμπεριφοράς. Τέλος, προσομοιώνουν την εξωκυτάρια θεμέλεια ουσία. Τα υλικά από τα οποία αποτελείται ένα ικρίωμα θα πρέπει να είναι βιοσυμβατά, βιοδιασπώμενα, να μην κινητοποιούν το μηχανισμό της φλεγμονής στον ξενιστή, να μην προάγουν ανοσολογική απόκριση με αποτέλεσμα την αποβολή του μόσχευματος, να μην προκαλούν κυτοτοξικά φαινόμενα, να έχουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για να μην καταστραφεί το μόσχευμα από τις κινήσεις του ασθενούς, καθώς επίσης να έχουν τις κατάλληλες επιφανειακές ιδιότητες για τη βιοκαθήλωση λειτουργικών μορίων στην επιφάνειά τους.

Οι παράγοντες της επιφάνειας που ευνοούν ή όχι την προσκόλληση των κυττάρων είναι:

- η Γωνία επαφής
- η Τραχύτητα
- οι Χημικές ιδιότητες
- το Επιφανειακό φορτίο
- το Μέτρο ελαστικότητας (Μέτρο Young) (ακαμψία της επιφάνειας)

Το πολυμερές το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των Νανοϊνώδων ικριωμάτων, η **Πολυκαπρο-**

λακτόνη, είναι ένα συνθετικό πολυμερές, που ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων (Εικόνα 3). Γίνεται με τον πολυμερισμό της ε-καπρολακτόνης. Κρυσταλλώνεται εύκολα, είναι σκληρό και εύκαμπτο. Λόγω του αργού ρυθμού βιοαποικοδόμησής του, της καλής μηχανικής του συμπεριφοράς και της βιοσυμβατότητάς του, χρησιμοποιείται ως βιοϋλικό σε βιοϊτρικές εφαρμογές, όπως τα ορθοπεδικά εμφυτεύματα.

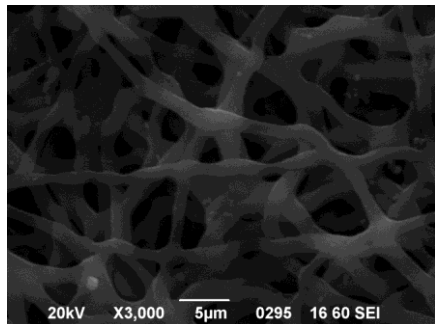


Εικόνα 3: Πολυκαπρολακτόνη (PCL)

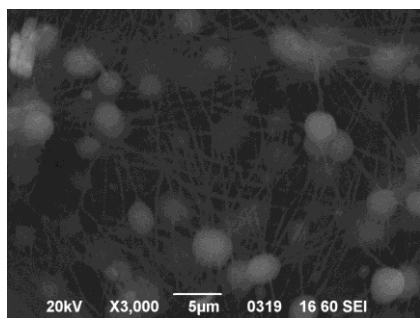
Τα ιατρικά εμφυτεύματα και οι ιατρικές συσκευές είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς σε ανάπτυξη βακτηριακών αποικιών και στο σχηματισμό Biofilms. Σκοπός είναι η παρεμπόδιση της πιθανότητας δημιουργίας τους, και ο πιο επιτυχής τρόπος φαίνεται να είναι με τη χρήση Νανοσωματιδίων. Στην συγκεκριμένη εργασία τα ικρίωματα εμπλουτίστηκαν με Νανοσωματίδια Αργύρου (**AgNPs**), τα οποία δεν έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στα ευκαρυωτικά κύτταρα (σε ορισμένες συγκεντρώσεις), αλλά είναι τοξικά σε πολλά στελέχη βακτηρίων, μυκήτων και ιών. Για να χρησιμοποιηθεί ένα νανοσωματίδιο με επιτυχία σε μια βιοϊατρική εφαρμογή, θα πρέπει να εξετασθούν κάποιοι ειδικοί παράγοντες, τόσο των νανοσωματιδίων όσο και των κυττάρων που έρχονται σε επαφή με αυτά. Για τα νανοσωματίδια θα πρέπει να γνωρίζουμε τη δομή τους, το μέγεθος και τη μορφολογία τους, το επιφανειακό τους φορτίο, την αντιδραστικότητά τους, τις ατέλειες της επιφάνειάς τους, την στοιχειακή τους σύνθεση και τη μεταβολή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους με προσρόφηση ενώσεων στην επιφάνειά τους. Επίσης, χρειάζεται να ληφθεί υπόψη ότι η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων τροποποιεί την κινητικότητα, την βιοκατανομή και την κάθαρση από τον οργανισμό. Για τα κύτταρα, πρέπει να είναι γνωστός ο τύπος του κυττά-

ρου, η λειτουργία που επιτελεί αυτό μέσα στον οργανισμό, η ηλικία και η δομή του.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των ικριωμάτων έγινε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Από τα αποτελέσματα (Εικόνα 4α & 4β), ενδεικτικά παρατίθενται κάποιες εικόνες για την εξαγωγή συμπερασμάτων:



Εικόνα 4(α): 25% PCL in **chloroform/methanol** (3:1),
Fiber Mean diameter: $(1,581 \pm 0,217)\mu\text{m}$

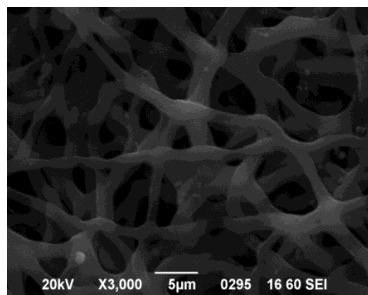


Εικόνα 4(β): 25% PCL in **acetic acid**,
Bead Mean diameter: $(3,668 \pm 0,774)\mu\text{m}$,
Fiber Mean diameter: $(0,319 \pm 0,048)\mu\text{m}$

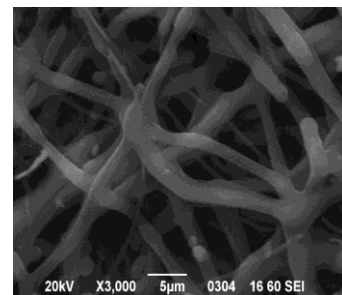
Παρατηρείται ότι όταν και στα δυο διαλύματα εφαρμόζονται οι **ίδιες πειραματικές συνθήκες και μεταβάλλεται μόνο ο διαλύτης**, ο διαλύτης οξικό οξύ δημιουργεί πολύ λεπτές ίνες σε συνδυασμό με πολύ μεγάλα beads, περιβάλλον που δεν ευνοεί την ανάπτυξη των κυττάρων, σε αντίθεση με το αποτέλεσμα του διαλύτη χλωροφόρμιο/μεθανόλη (3:1) το οποίο δίνει ομοιόμορφες ίνες μεγέθους μm . Συνεπώς, καταλληλότερος διαλύτης είναι το χλωροφόρμιο/μεθανόλη, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τις υπόλοιπες διεργασίες.

Για διαλύματα με ακριβώς ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και μοναδική διαφορά το μοτίβο κίνησης του συλλέκτη, παρατηρείται ότι τα ικριώματα που προκύπτουν είναι όμοια, με διάμετρο ινών και δομή ικριώματος

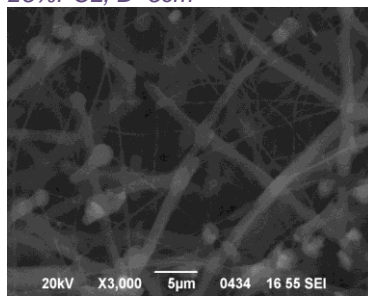
σχεδόν ίδια (Εικόνα 5). Οπότε συνεχίστηκαν οι πειραματικές διαδικασίες με μοτίβο Bio_Spirral, εξαιτίας της μηδαμινής διαφοράς.



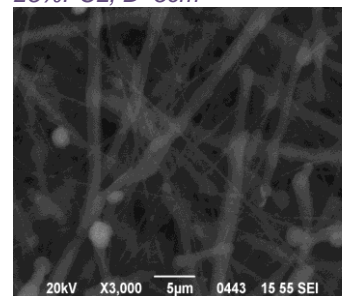
Εικόνα 5(α): Bio_Spirral, 25%PCL, D=5cm



Εικόνα 5(β): Bio_Lines, 25%PCL, D=5cm

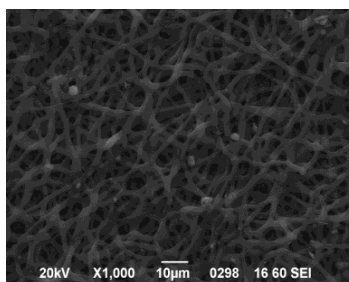


Εικόνα 5(γ): Bio_Spirral, 25% PCL, D=15cm

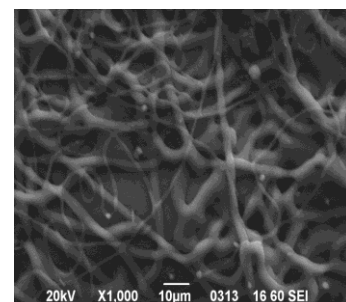


Εικόνα 5(δ): Bio_Lines, 25% PCL, D=15cm

Για διαλύματα με ακριβώς ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και μοναδική διαφορά την συγκέντρωση του πολυμερούς, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς αυξάνεται και η διάμετρος των ινών του ικριώματος (Εικόνα 6).

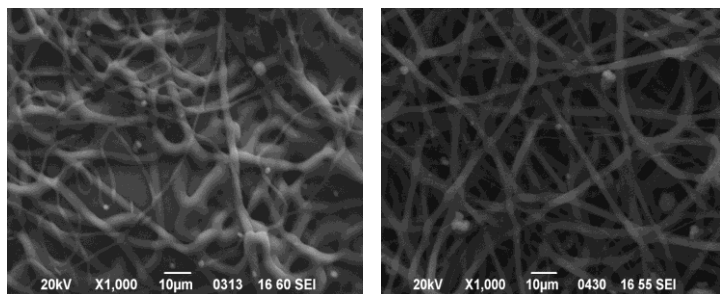


Εικόνα 6(α): 25% PCL
Fiber Mean diameter: $(1,581 \pm 0,217)\mu\text{m}$ D = 5 cm



Εικόνα 6(β): 30% PCL
Fiber Mean diameter: $(3,281 \pm 0,419)\mu\text{m}$ D = 5cm

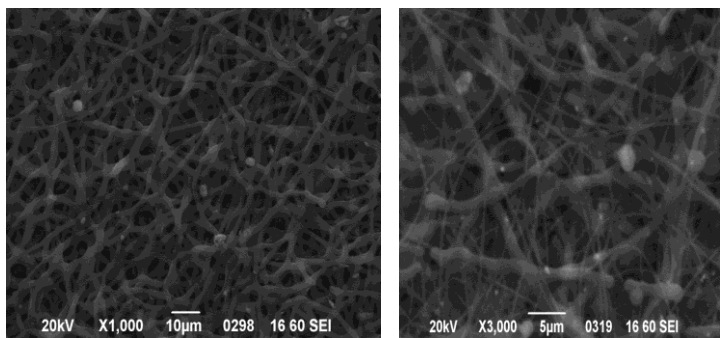
Για διαλύματα με ακριβώς ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και μοναδική διαφορά την απόσταση βελόνας-συλλέκτη, παρατηρείται ότι με την αύξηση της απόστασης από τον συλλέκτη υπάρχει μείωση της διαμέτρου των ινών(Εικόνα 7).



Εικόνα 7(α): 30% PCL, D200 = 5cm
Fiber Mean diameter :
(3,281±0,419) μm

Εικόνα 7(β): 30% PCL, D100 = 15cm
Fiber Mean diameter:
(528±0,325) μm

Για διαλύματα με ακριβώς ίδιες συνθήκες ανάπτυξης και μοναδική διαφορά την ύπαρξη ή μη Νανοσωματιδίων (Εικόνα 8) παρατηρείται ότι με την εισαγωγή Νανοσωματιδίων μειώνεται η διάμετρος των ινών.

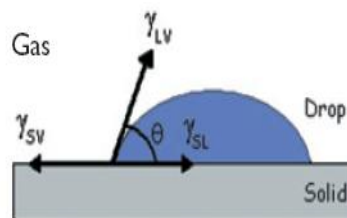


Εικόνα 8(α): 25% PCL, D200 = 5cm
Fiber Mean diameter :
(1,581 ± 0,217) μm

Εικόνα 8(β): 3% AgNPs in 25% PCL, D200 = 5 cm
Thin Fiber Mean diameter :
(0,425± 0,124) μm
Fat Fiber Mean diameter :
(1,269 ± 0,178) μm

Η **Γωνία επαφής (Contact Angle)** είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που επηρεάζει την προσρόφηση των πρωτεϊνών σε μια επιφάνεια και κατά συνέπεια την

κυτταρική προσκόλληση. Καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την διαβροξιμότητα μιας επιφάνειας είναι η πολικότητά, το φορτίο, η τραχύτητά και η τοπογραφία της. Η πολική επιφάνεια οδηγεί σε υψηλότερο βαθμό διαβροχής σε σύγκριση με μια μη πολική επιφάνεια. Ως γωνία επαφής (CA) ορίζεται η γωνία που σχηματίζει μια σταγόνα νερού με την επιφάνεια του δείγματος. Αν $CA > 90^\circ$, τότε η επιφάνεια είναι υδρόφοβη και αν $CA < 90^\circ$ τότε η επιφάνεια είναι υδρόφιλη. Υπολογίζεται από την εξίσωση Young: $\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/\gamma_{lv}$, εξαρτάται δηλαδή από τα μεγέθη των διεπιφανειακών τάσεων, δηλαδή την συνισταμένη των δυνάμεων συνοχής οι οποίες έλκουν τα μόρια προς το εσωτερικό της υγρής μάζας. Όταν το υγρό τοποθετηθεί σε επαφή με μια ακλόνητη επιφάνεια/στερεό, οι τριχοειδείς δυνάμεις οδηγούν την διεπιφάνεια αυθόρμητα προς την ισορροπία (Εικόνα 9). Καθώς η σταγόνα απλώνει, η γωνία επαφής σταθεροποιείται από την αρχική τιμή της που είναι 180° την στιγμή της επαφής, μέχρι τη γωνία θ° που επέρχεται η ισορροπία. Η ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας είναι αντιστρόφως ανάλογη με την γωνία επαφής.

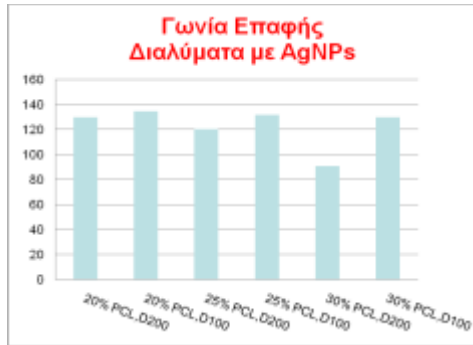


Εικόνα 9: Γωνία Επαφής (CA)

Από τα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 10) γωνίας επαφής για τα ικρίωματα πολυκαπρολακτόνης με ή χωρίς Νανοσωματίδια Αργύρου, διαπιστώνεται ότι όλα τα δείγματά είναι υδρόφοβα, και ότι η προσθήκη Νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την γωνία διαβροχής.



Εικόνα 10(α): Ικρί-
ώματα Πολυκαπρο-
λακτόνης

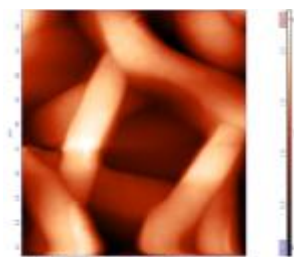


Εικόνα 10(β): Ικρί-
ώματα Πολυκαπρο-
λακτόνης με AgNPs

Από τη **Σαρωτική Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)**, λαμβάνεται η μορφολογική και τοπογραφική χαρτογράφηση της επιφάνειας, από τις υψηλής ανάλυσης απεικονίσεις που παρέχονται. Βασίζεται στην μέτρηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και της ακίδας που σαρώνει την επιφάνεια (Εικόνα 11 & 12). Οι μετρήσεις έγιναν με tapping mode (ακίδα περιοδικά σε επαφή με το δείγμα), που οδηγεί σε υψηλότερης ανάλυσης εικόνες και ελαχιστοποίηση των βλαβών σε μαλακά δείγματα, όπως είναι τα βιολογικά.



Εικόνα 11: Διάταξη AFM



Εικόνα 12: AFM για
25%PCL, D200

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η αύξηση της επιφανειακής τραχύτητας παράλληλα με την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας (δηλαδή η μείωση της γωνίας επαφής) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας της κυτταρικής προσκόλλησης, κάτι που συμφωνεί με τις πειραματικές μετρήσεις (Εικόνα 13).

διάλυμα	Γωνία Επαφής	Επιφανειακή τραχύτητα
3% AgNPs 20% in PCL,D200	129,78	-
3% AgNPs in 20% PCL,D100	134,92	-
3% AgNPs in 25% PCL,D200	120,56	368,108
3% AgNPs in 25% PCL,D100	131,63	381,507
3% AgNPs in 30% PCL,D200	90,66	-
3% AgNPs in 30% PCL,D100	129,72	-
20% PCL,D200	121,32	-
20% PCL,D100	135,87	-
25% PCL,D200	94,79	473,132
25% PCL,D100	130,55	413,337
30% PCL,D200	104,12	283,227
30% PCL,D100	127,5	496,453

Εικόνα 13: Γωνία επαφής (degrees), επιφανειακή τραχύτητα (nm)

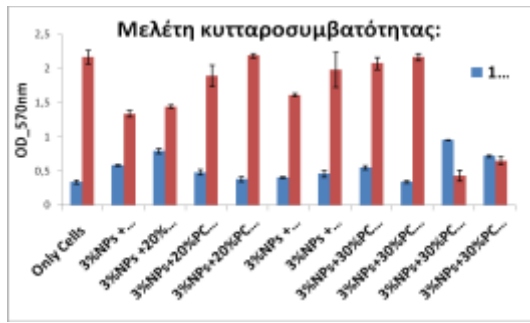
Όσον αφορά τη μελέτη της κυτταροσυμβατότητας σε ινοβλάστες ποντικού που ήρθαν σε επαφή με τα νανοϊνώδη ικρίώματα της πολυκαπρολακτόνης, κάποια από τα οποία περιείχαν και νανοσωματίδια αργύρου, για 1 και 3 μέρες, από το παρακάτω διάγραμμα εξάγονται κάποια συμπεράσματα (Εικόνα 14):

Στην εικόνα 14, παρατηρείται ότι :

Την 1^η μέρα όλες οι ομάδες ήταν μη τοξικές ως προς τα κύτταρα.

Την 3^η μέρα παρουσίασαν έντονη τοξικότητα τα ικρίώματα με 3% AgNPs in 30% PCL, με μοριακό βάρος της πολυκαπρολακτόνης 70000, και τέλος, παρατηρείται μεγαλύτερη κυτταροσυμβατότητα σε D200=5cm.

Αντίστοιχα, για τα ανθρώπινα χονδροκύτταρα, για 3 και 7 ημέρες:



Εικόνα 14: Μελέτη κυτταροσυμβατότητας σε ινοβλάστες

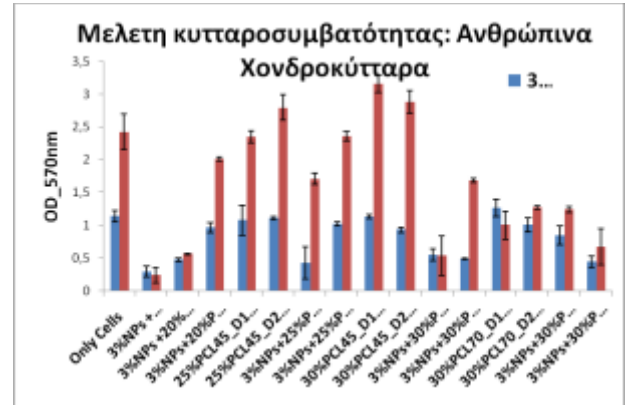
Στην εικόνα 15 παρατηρείται αύξηση της κυτταροσυμβατότητας από τις 3 στις 7 μέρες, και με την παρουσία των AgNPs μείωση της κυτταροσυμβατότητας.

(AgNPs : nanowires, 29nm mean diameter)

Συμπεράσματα ερευνητικής μελέτης :

- Αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαμέτρου των ινών.
- Αύξηση της απόστασης βελόνας-συλλέκτη συνεπάγεται μείωση της διαμέτρου των ινών.
- Με προσθήκη AgNPs μειώνεται η διάμετρος των ινών και η γωνία επαφής ελαττώνεται ελάχιστα.
- Η αλλαγή μοτίβου κίνησης του συλλέκτη δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομή του ικριώματος.
- Με διαλύτη οξικό οξύ η διάμετρος των ινών είναι της τάξης των nm, ενώ με χλωροφόρμιο/μεθανόλη είναι της τάξης των μm.
- Η πολυκαπρολακτόνη παρουσιάζει υδροφοβική συμπεριφορά.
- Η επίδραση των παραγόντων τάσης – ρυθμού ροής είναι μικρότερη σε σχέση με τις ρεολογικές ιδιότητες του διαλύματος, το είδος του διαλύτη, τη συγκέντρωσή του πολυμερούς, και την απόσταση συλλέκτη-βελόνας.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς μας δίνει πιο ομοιογενή ικριώματα με πολύ λιγότερα beads.

- Η ύπαρξη 3% nanowires AgNPs φαίνεται να είναι πιο τοξική συγκριτικά με τα ικριώματα χωρίς νανοσωματίδια για τα ανθρώπινα χονδροκύτταρα.
- Παρατηρείται μεγαλύτερη κυτταροσυμβατότητα για τα ικριώματα που αναπτύχθηκαν σε απόσταση βελόνας-συλλέκτη = 5cm (D200).



Εικόνα 15: μελέτη κυτταροσυμβατότητας για τα ανθρώπινα χονδροκύτταρα

Επόμενος στόχος είναι η μελέτη του ρυθμού βιοδιάσπασης της πολυκαπρολακτόνης και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των ικριωμάτων με τη μέθοδο του nanoindentation.

Οι βελτιστοποιημένες συνθήκες του PCL χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια του Ερευνητικού Προγράμματος “ΝανοΑρθοΧονδρος”.

Καβατζικίδου Παρασκευή
Δρ. Τμ. Φυσικής ΑΠΘ

Σφακιανού Παναγιώτα
Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια ΔΠΜΣ N&N

★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★ ★

6. 6th WORKSHOP OF ROLEMAK ON "CREATING THE ORGANIC & PRINTED ELECTRONICS INDUSTRY IN GREECE"



Η υπογραφή της συμφωνίας συνεργασίας μεταξύ του HOPE-A και του OES από τον Καθ. Στέργιο Λογοθετίδη και τον Δρ. Dominik Gronarz

Το 6th Workshop με Θέμα: "Δημιουργώντας τη Βιομηχανία των Οργανικών & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών στην Ελλάδα", έλαβε χώρα με μεγάλη επιτυχία την Τετάρτη 30 Οκτωβρίου 2013 στο ξενοδοχείο Electra Palace. Η εκδήλωση υλοποιήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Έργου ROleMak «Reinforce Organic Electronics Research Potential in Kentriki Makedonia» που στοχεύει στην ενδυνάμωση της Τεχνολογικής και Επιχειρηματικής Δυναμικής της Μακεδονίας στα Οργανικά & Εκτυπωμένα Ηλεκτρονικά (ΟΗ). Στη συνάντηση συμμετείχαν περισσότεροι από 200 εκπρόσωποι παραγωγικών φορέων, εθνικών και περιφερειακών αρχών, ειδικευμένων στελεχών και ερευνητικών φορέων (περισσότερα από 80 από Βιομηχανικούς και Παραγωγικούς φορείς, 6 εκπρόσωποι Περιφερειακών και Εθνικών Αρχών, 5 Δημοσιογράφοι, Μηχανικοί και Ερευνητές), ενώ έγιναν 20 εισηγήσεις και συζήτηση με θέμα τις ευκαιρίες που δίνονται για αειφόρο ανάπτυξη μέσω της βιομηχανίας των οργανικών και εκτυπωμένων ηλεκτρονικών.

Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της ημερίδας έλαβε χώρα υπογραφή συμφωνίας συνεργασίας ανάμεσα στον Ελληνικό Σύνδεσμο Οργανικών και Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών "HOPE-A, Hellenic Organic and Printed Electronics Association" και το Cluster της Σαξωνίας Organic Electronics Saxony – "OES".

Τα θέματα του 6th Workshop εν συντομία περιελάμβαναν:

- Την παρουσίαση του Smart Specialization, η σχέση του με τις τεχνολογίες αιχμής των ΟΗ και οι ευκαιρίες που δημιουργούνται για την Περιφερειακή & Εθνική Ανάπτυξη
- Οι δραστηριότητες στο τομέα των Οργανικών και Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών σε Ευρωπαϊκό Επίπεδο
- Τα Επιχειρηματικά κεφάλαια και τη στρατηγική για την ανάπτυξη νέων επιχειρηματικών δραστηριοτήτων στα ΟΗ
- Τις Ελληνικές επιχειρηματικές δράσεις και τις νέες εταιρίες στα οργανικά & εκτυπωμένα ηλεκτρονικά
- Η μεθοδολογία για την μετάβαση της Παραδοσιακής Βιομηχανίας στην Έξυπνη Βιομηχανία και την παραγωγή των ΟΗ
- Τις εφαρμογές των ΟΗ στην Ενέργεια, τα Ηλεκτρονικά, τον Φωτισμό και τις Οθόνες, το Περιβάλλον, τα Έξυπνα Υφάσματα και τη Μόδα, την Έξυπνη Συσσκευασία, κλπ
- Την παρουσίαση του Ελληνικού Συνδέσμου Οργανικών & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών (HOPE-A)
- Τα Οργανικά και Εκτυπωμένα Ηλεκτρονικά και τις Ευκαιρίες που αυτά δίνουν στην Ελλάδα, για την Οικονομική και Αειφόρο Ανάπτυξη.

Η πρώτη συνεδρία είχε θέμα “Smart specialization and key emerging technologies”. Στην πρώτη παρουσίαση της Συνεδρίας ο Δρ. **Lucas Janssen**, Policy Officer της European Commission, παρουσίασε τα χρηματοδοτικά σχήματα Smart Specialization Platform RIS³ και HORIZON 2020. Στη συνέχεια, η κ. **Τζελίνα Μακραντωνάκη**, Αντιπεριφερειάρχης Εξωστρέφειας, Νέων Τεχνολογιών και Καινοτομίας, παρουσίασε την πλατφόρμα έξυπνης εξειδίκευσης RIS³ για την περιοχή της Κεντρικής Μακεδονίας. Ακολούθως, ο Καθηγητής και Διευθυντής του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN του ΑΠΘ κος. **Στέργιος Λογοθετίδης** παρουσίασε τη δυναμική και τις εφαρμογές των ΟΗ, αναφέρθηκε με στο μέγεθος της αγοράς τους και τις δυνατότητες που ανοίγονται. Την πρώτη συνεδρία έκλεισε η παρουσίαση του Καθηγητή του τμήματος χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. **Ιωάννη Καλλίση**, ο οποίος αναφέρθηκε στις ερευνητικές δραστηριότητες σχετικά με τις ενεργειακές τεχνολογίες και τα ΟΗ του Πανεπιστημίου Πατρών.

(α)



(β)



Στιγμιότυπα κατά τη διάρκεια των παρουσιάσεων /εισηγήσεων (α, β) και το booth της εταιρίας Organic Electronic Technologies

(γ)



Η δεύτερη συνεδρία με θέμα “European Organic & Printed Electronics Sector”, ξεκίνησε με τον Δρ. **Jerome Gavillet**, CEA/LITEN, France, ο οποίος παρουσίασε τις δραστηριότητες του ινστιτούτου INES (Institute Nationale de l’Energie Solaire) που εδρεύει στη Γαλλία. Στη συνέχεια, ο Δρ. **Dominik Gronarz**, CEO, Organic Electronics Saxony, Germany, ανέλυσε την βιομηχανική αλλά και την ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα των ΟΗ στη Σαξωνία και παρουσίασε το Organic Electronics Saxony (OES). Έπειτα, ο Δρ. **Ilkka Kaisto**, VTT, PrintoCent, Finland παρουσίασε τις ερευνητικές δραστηριότητες του PrintoCent.

	<p><i>Δρ. Jerome Gavillet, (CEA/LITEN, Γαλλία)</i></p>
	<p><i>Δρ. Dominik Gronarz, (Organic Electronics Saxony, Γερμανία)</i></p>
	<p><i>Δρ. Ilkka Kaisto (VTT, PrintoCent, Φιλανδία)</i></p>

Ο Δρ. **Alireza Parandian**, InnovationFab, The Netherlands, αφού παρουσίασε το Ευρωπαϊκό Πρόγραμμα COLAE, αναφέρθηκε στη σημασία της γεφύρωσης του χάσματος στην εμπορευματοποίηση των προϊόντων της έρευνας που αποτελεί και βασικό στόχο του COLAE. Ακολούθως ο Δρ. **Martin Walkinshaw**, Centre for Process Innovation/CPI, UK, παρουσίασε τις υποδομές αλλά και τις δραστηριότητες του Κέντρου CPI, ενώ στη συνέχεια αναφέρθηκε στο ψηφιακό

Επιστημονικό και Τεχνολογικό σύνδεσμο *NETpark*. Τη συνεδρία έκλεισε ο Δρ. **Nico Meyer**, Coatema Coating Machinery, Germany, ο οποίος ανέφερε ότι τα Οργανικά και Εκτυπωμένα Ηλεκτρονικά αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη αγορά λόγω των νέων εφαρμογών και αγορών που δύναται να δημιουργήσουν.

Την τρίτη συνεδρία με θέμα “Entrepreneurial Activities & Associations in OEs” άνοιξε ο **Δρ Κωνσταντίνος Φωστηρόπουλος**, Helmholtz-Zentrum, Germany, ο οποίος περιέγραψε το αντικείμενο της ερευνητικής δραστηριότητας της ομάδας της οποίας ηγείται. Στη συνέχεια ο Καθηγητής και Διευθυντής του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN του ΑΠΘ κος. **Στέργιος Λογοθετίδης** παρουσίασε τον Έλληνικό Σύνδεσμο Οργανικών και Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών/ ‘Hellenic Organic and Printed Electronics Assosiation’ – “HOPE-A”. Η συνεδρία ολοκληρώθηκε με την παρουσίαση του κου. **Γρηγόρη Κοκκόρη**, Προέδρου του Συνδέσμου Εκτυπωτικών Μέσων και Επικοινωνίας (ΣΕΜΕ), ο οποίος μίλησε για το μέλλον που έχει ο τομέας της εκτύπωσης και στη βελτίωση του τρόπου ζωής των ανθρώπων που μπορεί να αποφέρει.



*Δρ Κωνσταντίνος
Φωστηρόπουλος,
(Helmholtz-Zentrum,
Γερμανία)*



*Ο Καθ. Στέργιος Λο-
γοθετίδης (LTFN-
ΑΠΘ)*



*Κος Γρηγόρη Κοκκό-
ρης, (Σύνδεσμος Εκ-
τυπωτικών Μέσων και
Επικοινωνίας Ελλάδα)*

Ο Δρ. **Χρίστος Κοΐδης**, Γενικός διευθυντής της εταιρείας Organic Electronic Technologies- OET, άνοιξε την τέταρτη συνεδρία με θέμα “Organic Electronics Start-Up and SME Companies in Greece”. Ο Δρ. Κοΐδης, όπως και οι υπόλοιποι ομιλητές κος. **Νίκος Κεχαγιάς**, Catalan Institute of Nanotechnology, Spain, κος. **Γεώργιος Παλούμπης**, Advent Technologies, Greece και κος. **Βασίλης Θωμαΐδης**, COMPUCON, Ελλάδα, έκαναν λόγο για τις δραστηριότητες, τους στόχους, τις συνεργασίες και την πορεία και των εταιρειών τους.



*Δρ. Χρίστος Κοΐδης (Organic
Electronic Technologies-OET)*



*Δρ. Νίκος Κεχαγιάς
(Nanotypos)*



*Κος Γεώργιος Παλούμπης,
(Advent Technologies)*



*Κος Βασίλης Θωμαΐδης
(COMPUCON)*

Την πέμπτη και τελευταία συνεδρία με θέμα “Venture Capitals & Business Ventures for the Development of OEs Industry” άνοιξε η ομιλία του κ. **Νίκου Καλλιγκόπουλου**, Dutch Expansion Capital, The Netherlands ο οποίος αναφέρθηκε στα διαφορετικά χρηματοδοτικά σχήματα και εργαλεία που επικρατούν και τα κριτήρια επιλογής της κατάλληλης χρηματοδότησης. Στη συνέχεια ο κ. **Στάθης Παναγιωτόπουλος**, Piraeus Capital Management, παρουσίασε τις χρηματοδοτικές τακτικές της τράπεζας και τις ευκαιρίες που μπορεί να προσφέρει μέσω αυτών σε νεοσύστατες εταιρείες υψηλής τεχνολογίας. Η πέμπτη και τελευταία συνεδρία ολοκληρώθηκε με την παρουσίαση του Δρ. **Πάυλου Γιαννούλη**, gIt-consulting, Germany, ο οποίος αναφέρθηκε στη διαδικασία δημιουργίας επιχειρηματικής δραστηριότητας στον τομέα των ΟΗ. Η εκδήλωση ολοκληρώθηκε με συζήτηση των παρευρισκομένων με θέμα “OE Industry an Opportunity for Sustainable Growth: Steps for Realization”, με συντονιστή τον **καθ. Κ. Στέργιο Λογοθετίδη**. Η θεματολογία της συζήτησης επικεντρώθηκε στα παρακάτω θέματα:

- OEs Cross-Cutting the National Priorities for Growth
- OEs as Key Emerging Technologies in Smart Specialization & HORIZON2020

- Venture Capital, Investors and Business to Realize OEs Industry
- Challenges and Steps to Create Enterprises & Business in OEs
- Opportunities in Greek Industry for OEs (Green Energy, Materials- Chemicals, Electronics & ICT, Food Packaging, Diagnostics, Textile, Printing, etc)
- Transition from Traditional to OEs and Smart Industry (Printing, Packaging, Textile, Energy, Materials)
- Greek OEs Association and Cluster Opportunities Given



Οι συμμετέχοντες στη στρογγυλή τράπεζα

Αρβανίτη Δέσποινα,
Μεταπτυχιακή φοιτήτρια Δ.Π.Μ.Σ. N&N

7. NANOTECHNOLOGY 2013 ΕΝΑ ΠΟΛΥΓΕΓΟΝΟΣ ΜΕ 1000 ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΝΤΕΣ ΑΠΟ 55 ΧΩΡΕΣ!

- Επέτειος των 10 Χρόνων Διεξαγωγής των Συνεδρίων στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες και Βραβεύσεις

Η διοργάνωση της NANOTECHNOLOGY13 έλαβε τέλος αφήνοντας για μια ακόμη χρονιά τις καλύτερες εντυπώσεις στους συμμετέχοντες. Το πολυγεγονός NANOTECHNOLOGY 2013 έφερε για μία εβδομάδα τη Θεσσαλονίκη στο προσκήνιο της διεθνούς επιστημονικής επικαιρότητας. Το κλίμα της φετινής διοργάνωσης ήταν αρκετά γιορτινό, εξαιτίας της συμπλήρωσης 10 ετών διενέργειας του Συνεδρίου στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες, από το 2003. Την Τρίτη 9 Ιουλίου στο καθιερωμένο Dinner του Συνεδρίου βραβεύθηκαν οι άνθρωποι που με την παρουσία και την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια συνέβαλλαν στη διεξαγωγή και ανάπτυξη του NANOTECHNOLOGY εγχειρήματος.

Για τον καίριο ρόλο τους αυτή τη δεκαετία στο **Συνέδριο Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες (NN)** βραβεύθηκαν:

Ο Καθ. Κυριάκος Κομβόπουλος, από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Berkeley της Καλιφόρνιας, ο Καθ. Ιωάννης Μισιρλής, από το Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και ο Καθ. Milan Damjanovic, από το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου του Βελιγραδίου.



Η βράβευση του Καθ. Κ. Κομβόπουλου



Στιγμιότυπα από τις βραβεύσεις των καθηγητών Ι. Μισιρλή και Μ. Damjanovic

Για την αμέριστη στήριξή τους στη διενέργεια του **Συμποσίου στα Οργανικά Ηλεκτρονικά (ISFOE)**, από το ξεκίνημά του και για έκτη συνεχή χρονιά, βραβεύθηκαν:

Ο κ. Thomas Kohlbusch, Αντιπρόεδρος της εταιρείας COATEMA Coating Machinery και ο Δρ. Nico Meyer από το Τμήμα Έρευνας & Ανάπτυξης της Εταιρείας AIXTRON S.A. Ο Καθ. Γιώργος Χατζηγιάννου, διευθυντής του Εργαστηρίου Χημείας των Οργανικών Πολυμερών, του Πανεπιστημίου του Bordeaux, ο Καθ. Γιώργος Μαλλιάρης, διευθυντής του Τμήματος Βιοηλεκτρονικής στην Ecole Nationale Supérieure des Mines, στο Gardanne της Γαλλίας και ο Καθ. J. Ulanski, από το Τμήμα Μοριακής Φυσικής, του Technical University of Lodz της Πολωνίας.



Στιγμιότυπα από τις βραβεύσεις του κ. Τ. Kohlbusch, του Καθ. Γ. Χατζηγιάννου και του Καθ. J. Ulanski



Η επέτειος των 10 χρόνων συνοδεύτηκε από πληθώρα ευχών για τα επόμενα 10 επιτυχημένα χρόνια των Συνεδρίων.

- Συνέντευξη με την κ. Μακραντωνάκη Τζελίνα, Αντιπεριφερειάρχη Εξωστρέφειας, Νέων Τεχνολογιών και Καινοτομίας Κ. Μακεδονίας



1. Αναλάβετε τη θέση σας τον Φεβρουάριο του 2013. Είστε ενημερωμένη σχετικά με τη δράση του LTFN;

Είναι η πρώτη φορά που παρακολουθώ το NANOTECHNOLOGY, έχω παρευρεθεί, όμως, σε άλλες ημερίδες που έχει διοργανώσει το LTFN και είμαι ενημερωμένη σχετικά με το έργο το οποίο επιτελεί και την επιστημονική εμβέλεια την οποία έχει στο εξωτερικό, κάτι το οποίο διαπιστώνω και η ίδια σε αυτό το Συνέδριο.

2. Παρακολουθώντας μια τόσο έντονη δραστηριότητα, πώς σκέφτεστε να κινηθείτε εσείς από την πλευρά σας;

Βλέποντας την απήχηση και το επιστημονικό ενδιαφέρον που συγκεντρώνει ο κλάδος της Νανοτεχνολογίας, τόσο από Ιδρύματα του εξωτερικού, όσο και από

εταιρείες, διαβλέπω ότι θα αποτελέσει ένα όχημα ανάδειξης της Περιφέρειας και κατ' επέκταση της χώρας μας σε ευρωπαϊκό κέντρο έρευνας. Ειδικότερα την προγραμματική περίοδο 2014-2020, θεωρώ ότι η Νανοτεχνολογία θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στην στρατηγική της Περιφέρειας για την "Εξυπνη εξειδίκευση" (Smart Specialization), καθώς διαφαίνεται ότι είναι ένα από τα πολύ δυνατά σημεία της Περιφέρειάς μας.

3. Υπάρχουν πολλά ερευνητικά αποτελέσματα τα οποία χρειάζεται να αξιοποιηθούν, μέσω εταιρειών.

Το πιο σημαντικό είναι η έρευνα να μην είναι αυτοσκοπός, αλλά να μεταφράζεται σε προϊόντα, υπηρεσίες, σε οτιδήποτε έχει εφαρμογή στην κοινωνία. Αυτό

το πάντρεμα έρευνας και αγοράς είναι ένα μεγάλο υπάρχον πρόβλημα. Στη Νανοτεχνολογία, όμως, παρατηρώ ότι στην πλειοψηφία του ερευνητικού προϊόντος υπάρχει σύνδεση με την αγορά. Μάλιστα ο καθ. κ. Λογοθετίδης, ο οποίος ηγείται της προσπάθειας, φαίνεται ότι έχει φροντίσει ώστε να υπάρξουν συνεργείες μεταξύ του επιστημονικού και του επιχειρηματικού τομέα. Φυσικά, ο ρόλος τη Περιφέρειας είναι να διευκολύνει αυτή τη συνεργασία.

4. Ο κύριος ρόλος, όμως, των ερευνητών είναι η έρευνα. Από εκεί πέρα είναι ανάγκη να υπάρχει ένας κρίκος για τη σύνδεσή της με την κοινωνία. Στο NANOTECHNOLOGY γίνεται μια τέτοια προσπάθεια, μόνοι τους, όμως, οι ερευνητές είναι αδύνατο να το καταφέρουν. Πώς θα μπορούσε η Περιφέρεια να συμβάλλει σε αυτό;

Έχουμε διαπιστώσει αυτό το πρόβλημα. Υπάρχουν ήδη πολλές εφαρμογές, χρειάζεται, όμως, να συμπράξουν οι δύο κόσμοι για να προκύψουν αποτελέσματα απτά και μετρήσιμα. Κατ' αρχάς, θεωρούμε ότι θα έπρεπε να δημιουργηθεί ένα πλαίσιο ώστε η έρευνα να ξεκινάει πάντα σε συνεργασία με μια επιχείρηση ή βιομηχανία, να υπάρχει, δηλαδή, μια ιδέα εξαρχής για το τελικό προϊόν, έτσι ώστε η έρευνα να έχει ένα συγκεκριμένο σκοπό. Μόνο όταν εμπλακούν και οι δυο φορείς θα συμβεί αυτό. Ο επιχειρηματικός κόσμος συχνά δεν γνωρίζει τις δυνατότητες που ήδη υπάρχουν επιστημονικά. Χρειάζεται, δηλαδή, οι επιχειρηματίες να ενημερωθούν για αυτές τις δυνατότητες, και οι ερευνητές από τη μεριά τους να γνωρίσουν τις ανάγκες του επιχειρηματικού κόσμου.

5. Αυτό το άνοιγμα της γνώσης στις επιχειρήσεις προϋποθέτει να υπάρχουν και οι επιχειρήσεις που μπορούν να την αξιοποιήσουν.

Όσον αφορά τις ελληνικές επιχειρήσεις, καινοτομία σημαίνει και οικονομία, δηλαδή, βρίσκω τρόπους να κάνω κάτι πιο εύκολα, πιο γρήγορα, πιο οικονομικά. Χρειάζεται, όμως, να σκεφτόμαστε πιο διευρυμένα, με την έννοια ότι δεν απευθυνόμαστε μόνο σε ελληνικές, αλλά και σε ξένες επιχειρήσεις. Εφόσον έχουμε το επιστημονικό υπόβαθρο και την υποδομή, στοιχεία πολύ σημαντικά, χρειάζεται να καταστήσουμε την περιοχή μας διεθνή πόλο έλξης για την αναζήτηση τεχνολογίας. Τώρα που αντιλαμβανόμαστε τι έχουμε ως Περιφέρεια, προσπαθούμε να το διαφημίσουμε, ούτως ώστε να το γνωρίσουν και οι Έλληνες, αλλά και οι ξένοι.

Η αποκατάσταση της φήμης της χώρας μας, η οποία έχει πληγεί τα τελευταία χρόνια, είναι κάτι που όλοι θέλουμε και τέτοιες ερευνητικές δραστηριότητες ανεβάζουν το κύρος της Ελλάδας.

6. Άρα, η Περιφέρεια θα προβεί σε ενέργειες για τη γνωστοποίηση όλων αυτών των ερευνητικών δραστηριοτήτων;

Ναι, ένας από τους στόχους της Αντιπεριφέρειας είναι η ενημέρωση του κοινού και η εξοικείωσή του με την τεχνολογία. Υπάρχουν εστίες έρευνας και γνώσης, όπως το LTFN, το ΕΚΕΤΑ, που έχουνε παγκόσμια αναγνώριση. Θέλουμε να εντάξουμε όλη αυτή την επιστημονική δραστηριότητα στα χαρακτηριστικά της Περιφέρειάς μας, να προβάλλουμε την επιστημονική δράση που υπάρχει. Αυτός είναι και ο λόγος που δημιουργήθηκε η Αντιπεριφέρεια Εξωστρέφειας - Καινοτομίας και Νέων Τεχνολογιών, η ανάδειξη αυτών των δυναμικών στοιχείων.

Η αλήθεια είναι ότι από τότε που ανέλαβα τη θέση μου, έχω μείνει έκπληκτη με όλες αυτές τις δραστηριότητες, για τις οποίες δεν ήμουν ενημερωμένη. Πλέον, θεωρώ καθήκον μου, να τις κοινοποιήσω στο ευρύ κοινό.

*Φοίβη Λογοθετίδη
Φοιτήτρια Φαρμακευτικής Σχολής ΑΠΘ*

**- Interview of Professor Buddy D. Ratner,
one of the Founding Fathers of Modern Bioengineering**



Prof. B. Ratner is a Joint Professor of Bioengineering and Chemical Engineering and the director of the Engineered Biomaterials Engineering Research Center at the University of Washington, in Seattle. He is considered as one of the founding fathers of modern bioengineering.

1. How did your research career begin and evolve?

Firstly, I received my BS in Chemistry from the Brooklyn College and then, completed my PhD thesis on Polymer Chemistry at the Brooklyn Polytechnic Institute, in New York. My thesis was on synthetic hydrogels, a class of materials which had just been discovered. I worked on some of the earliest hydrogel materials, which I consider a very good background. To this day I still work on hydrogels.

It is interesting that I have a BS in Chemistry, a PhD in Polymer Chemistry, but I have never worked in a Chemistry Department; it has been engineering departments my whole life. The basic knowledge is very important to me, but I have always enjoyed more building things, developing technologies, in contrast to doing science to simply expand knowledge.

2. This turn in your philosophy occurred during those years at the Polytechnic School of Brooklyn?

At that period I was occupied with polymer chemistry, on my PhD thesis: "The interaction of urea with a biomedical hydrogel" and I worked mainly on the physi-

cal chemistry aspects of the specific interaction. I, also, learned about medical uses, though I was not working on any medical use particularly.

When I got my place at the University of Washington, we were funded by an artificial heart program of the US government. Then, I got involved in surface modification of silicon rubber in order to prove blood compatibility, which led to finding ways of measuring surface structures. We started taking advantage of analytical techniques from a semi-conductor industry, where they were using methods as X-ray Photoelectron Spectroscopy and Secondary ion mass Spectrometry. We suggested that these ultra high vacuum methods could be powerful tools for observing the early stage interactions between synthetic biomaterials and biological systems. It was very important to develop all these technologies that we now routinely use in biology and medicine research.

3. When did you start working on the Nanoscale?

I arrived at the University of Washington in 1972, as a post doc, to work on surface modifications on structures at the nanoscale, i.e. nanoscale surface coat-

ings. Since then this has been the major work of my group; surface structures and nanoscale modifications of materials. Thus, my entire career made use of Nanotechnology.

4. With what are you occupied mostly now at the University of Washington?

I teach some courses, but research is my main involvement. At this time there are three projects; one in drug delivery, another in healing, regeneration & tissue Engineering and a third one, which is very different in aspect, in Global Health and Global Nutrition.

The **Global Health & Global Nutrition** project is funded by the Bill & Melinda Gates Foundation. We were asked to find a way to measure very rapidly in blood five key micronutrients (Iron, Zinc, Iodine, Folic Acid and Vitamin A) which are critical for child development and women in pregnancy. In the past people would take the sample and have it examined in a clinical laboratory, where five different essays would be done for each of these components. That was time consuming, involved expensive equipment and trained personnel. The Bill & Melinda Gates Foundation needed a device that could measure all five micronutrients simultaneously and rapidly, anywhere, for example, in a village in Africa, by relatively untrained personnel. That was a very difficult challenge.

The project was based on analysis and automated analytical chemistry. We combined three different types of technologies we had been working on in various projects; glow discharge Plasmas, mass spectrometry and multivariate statistics (a set of Mathematics) to come up with the device "Plasma Pencil Atmospheric Mass Spectrometer". Plasmas are widely used in physics but usually under vacuum. However, the idea of generating a controlled atmospheric plasma is very recent; 10-15 years old. This device looks like a pencil and at the end of it there is a glow-

ing gas discharge which we use to ionize the sample. Once we have ionized the sample, we put the ions in a spectrometer and get a mass spectrum signature from the sample. The protocol of this process was developed to be used on a blood spot on a piece of filthy paper. The sample can be dried; it does not have to be a wet sample. Finally we use the multivariate statistics to explore trends in the data set related to the concentrations of micronutrients.

In the **drug delivery** field, we are developing a system we are very excited about, which is applied to various projects. One of them is for brain cancer, glioma, which is an almost universally fatal kind of cancer for which there are very few treatments. The most applied treatment is the one where the patient's head is operated and the tumor is surgically removed. The problem is, however, that the tumors are dendritic, thus extended to all over the brain. So, in order to have the tumor removed, the surgeon removes a small part of the brain, as well. As a consequence, the tumor is removed at the extent possible, so that brain functions are not significantly affected. Then, the surgeon packs the cavity from where the tumor was removed with a biodegradable plastic wafer, which is loaded with an anticancer drug. The wafer releases the drug, which is directly targeted to the tumor.

However, there are two problematic issues with these wafers. The first is that the process is successful for a short period of time, but after a while the tumor develops resistance to the drug. The second one is that the tumor cavity is very irregular making it difficult to pack these rigid wafers well.

Our group has developed an approach that brings a new concept in drug delivery. There is a liquid soluble polymer sprayed into the brain cavity. As the liquid is transferred from room temperature to body temperature, it undergoes a phase transition and becomes solid. In that way the polymer coats the cavity con-

formably and is in intimate contact with the brain tissue. Within the polymer solution there are 3 types of biodegradable microspheres; one which degrades quickly, another that degrades in a middle time period, and a third one which degrades slowly. Each type of microspheres contains a different drug. As a result, the tumor must develop resistance to three drugs which, hopefully, it will not do.

5. Has this procedure been applied to humans?

It is part of a PhD thesis going on in my laboratory, so, till now it has only been applied to animal brains.

6. At your plenary lecture in the NANOTECHNOLOGY 2013 Conference and at your ISSON13 lecture the subject is Tissue Engineering. This is the third research field of your group, right?

Yes. In the project we are working on in **tissue engineering** we have come up with a great discovery for the human body; what matters in healing and regeneration of tissues is not the type of material, but the pore size of the material!

Materials with either large or small pores are healed into the body through a reaction called the "Foreign Body Reaction", since they are regarded as foreign bodies. We have discovered, though, that if the pores' diameter is between a narrow range of 35 to 40 microns there is a different type of healing in the body. A specific type of macrophages invades the material

and triggers in its pores a healing reaction, which results to very little scar. This is a new type of tissue engineering, as we do not pre-seed with cells; we let the macrophages generate the tissue reconstruction. We have implanted this material to tissues prone to scarring as the heart muscle, the sclera of the eye, to skin, bones, to the vaginal wall and observed that it results to a healing reconstruction with minimal scarring.

7. The macrophages which try to destroy the foreign implanted materials, in this case generate tissues?

We think so. Recently, it has been discovered that macrophages have "polarizations", the M1 and the M2 polarization. The M1 is associated with attack of pathogens, with tissue destruction, with fibrosis and scarring. M2 is associated with tissue angiogenesis and reconstruction. The macrophages in our material are directed towards the M2 phenotype.

8. What about the Ratner Biomedical Group?

The Ratner Biomedical Group was a private company, an incubator to spin - out companies. It licensed patented technologies developed at the University of Washington, divided them to three companies and spun out the companies. As soon as the companies started, the Ratner Biomedical Group, as planned, had no more function and was disbanded.

*Foivi Logothetidi
Pharmacy Student, AUTH*

**- Συμμετοχή Ελλήνων μαθητών Λυκείου
στη NANOTECHNOLOGY 2013!**

**Συνέντευξη με την Αγάθη Γκουνιαρούδη,
Μαθήτριά της Β' Λυκείου**



Η Αγάθη Γκουνιαρούδη και ο Ηλίας Δοντάς ήταν οι πιο νέοι συμμετέχοντες στην 10ετή ιστορία των N&N Συνεδρίων. Είναι 16 ετών, μαθητές της Β' Λυκείου από το Σεπτέμβριο, στα Εκπαιδευτήρια Μπακογιάννη στη Λάρισα.

1. Πώς ξεκίνησε η ενασχόλησή σου με την επιστήμη;

Είμαι αποφασισμένη, εδώ και καιρό, ότι θα ακολουθήσω τον κλάδο της Ιατρικής. Πρώτη φορά πέρυσι το καλοκαίρι συμμετείχα, με μια φίλη μου, στο Summer School Νευροεπιστημών που διοργάνωσε το Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας κι εντυπωσιάστηκα.

2. Απευθυνόταν και σε μαθητές;

Μαθήτρίες ήμαστε μόνο εμείς οι δυο. Εκείνο το Summer School ήταν διαφορετικής φύσεως από το ISSON. Ήταν ερευνητικό κι εξειδικευμένο στον τομέα της Νευρολογίας. Με τη φίλη μου, διεξήγαμε δικό μας ερευνητικό project, το οποίο βασιζόταν στην έρευνα της καθ. Έ. Ασπροβίνη, συντάξαμε Paper με τα αποτελέσματά μας και τα παρουσιάσαμε στο Πανελλήνιο Συνέδριο Νευροεπιστημών. Το θέμα προς μελέτη του Paper ήταν "Η καταμέτρηση GABAεργικών κυττάρων στον ιππόκαμπο του εγκε-

φάλου πειραματοζώων". Η έρευνά μας έλαβε τιμητική διάκριση εξαιτίας του νεαρού της ηλικίας μας.

3. Πώς αποφάσισες να συμμετάσχεις στη NANOTECHNOLOGY13;

Η περσινή μου εμπειρία μού έδωσε κίνητρο να εξερευνήσω και άλλους τομείς, πέρα από τη Νευρολογία. Μέσω του διαδικτύου ανακάλυψα τη Νανοτεχνολογία και πλέον θεωρώ ότι είναι το μέλλον, γιατί είναι ένας τομέας με πολλές προοπτικές. Έτσι, θέλησα να μάθω πώς εφαρμόζεται η Νανοϊατρική στις Νευροεπιστήμες, αυτός ήτανε και ο λόγος που δήλωσα συμμετοχή στο ISSON13. Είναι μια πολύ καλή ευκαιρία για να αποκτήσω εφόδια και θέλω να την εκμεταλλευτώ για να προχωρήσω.

4. Σκέφτεσαι να συνεχίσεις τις σπουδές σου στην Ελλάδα;

Θέλω να αποκτήσω το βασικό πτυχίο σπουδών μου στην Ελλάδα και πιθανώς να συνεχίσω ύστερα τις

σπουδές μου στο εξωτερικό. Θεωρώ ότι τα ελληνικά Πανεπιστήμια δεν συγκρίνονται με τα ξένα. Αν επέλεγα να σπουδάσω στο εξωτερικό, θα πήγαινα στην Αμερική, αν και σε προπτυχιακό επίπεδο δεν σπουδάσεις εξολοκλήρου Ιατρική, αλλά κάτι πιο ευρύ. Το σύστημα παιδείας είναι διαφορετικό.

5. Πώς σου φαίνεται η NANOTECHNOLOGY13 μέχρι τώρα;

Όλα μου φαίνονται πολύ ενδιαφέροντα, παρακολουθώ την κατεύθυνση της Νανοϊατρικής και θα είμαι μέχρι το τέλος της διοργάνωσης.

Συνέντευξη με τον Ηλία Δοντά, Μαθητή της Β' Λυκείου



1. Πώς αποφάσισες να δηλώσεις συμμετοχή στη NANOTECHNOLOGY13 και ποια κατεύθυνση σε ενδιαφέρει περισσότερο;

Το γενικό πεδίο ενδιαφέροντός μου είναι τα Οργανικά Ηλεκτρονικά και πιο συγκεκριμένα, τα Φωτοβολταϊκά και τα Smart Textiles (Έξυπνα Υφάσματα). Όταν έμαθα από την Αγάθη ότι στη θεματολογία του ISSON13 εμπεριέχονται και οι δυο αυτοί κλάδοι, ενημερώθηκα περαιτέρω για τη διοργάνωση και αποφάσισα να δηλώσω συμμετοχή. Με ενδιαφέρουν οι εφαρμογές που προκύπτουν από αυτή την τεχνολογία, όχι η ίδια η επιστήμη στην οποία βασίζονται.

2. Πώς προέκυψε το ενδιαφέρον σου για τους τομείς των Φωτοβολταϊκών και των Smart Textiles;

Θέλω να προσφέρω γνώσεις που θα αποκομίσω τώρα και στο μέλλον από τους δυο αυτούς τομείς στην εταιρεία που είναι διευθύνων σύμβουλος ο πατέρας μου. Πρόκειται για την ΕΠΙΛΕΚΤΟΣ

ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ Α.Ε.Β.Ε η οποία ασχολείται με τα υφάσματα, όπου τα Smart Textiles έχουν άμεση εφαρμογή. Επίσης, από αυτή την εταιρεία έχει προκύψει μια θυγατρική με ενεργειακό περιεχόμενο, η οποία διαθέτει φωτοβολταϊκό πάρκο και στόχος είναι η αναβάθμισή του.

3. Πώς σου φάνηκε μέχρι τώρα η διοργάνωση;

Βρίσκω ότι μαθαίνω πολύ ενδιαφέρον. Είναι η πρώτη φορά που συμμετέχω σε κάτι τέτοιο κι ενώ περίμενα ότι οι διαλέξεις και τα μαθήματα στο Summer School θα είναι πολύ εξειδικευμένα, υπάρχουν σημεία σε παρουσιάσεις που βρίσκω πλήρως κατανοητά, τόσο που θα μπορούσα να τα αξιοποιήσω αργότερα. Το ISFOE είναι πιο εξειδικευμένο, αλλά και πάλι στο Workshop για τα Smart Textiles, μέχρι τη μέση των παρουσιάσεων, τα στοιχεία ήταν αρκετά κατανοητά.

4. Ποια είναι η άποψή σου για τις σπουδές στην Ελλάδα;

Προτιμώ να σπουδάσω αρχικά στην Ελλάδα. Εφόσον θελήσω να διευρύνω τις γνώσεις μου αργότερα, ίσως στραφώ στο εξωτερικό. Θεωρώ ότι εάν μπορώ να προσφέρω κάτι στο μέλλον θα ήθελα να το προσφέρω στην Ελλάδα.

5. Και στους δυο: Θα συμμετείχατε ξανά στη NANOTECHNOLOGY;

Αγάθη: Ναι, φυσικά. Ο κος Λογοθετίδης ανέφερε ότι θα γίνει και η αντίστοιχη διοργάνωση που θα απευθύνεται σε μαθητές, οπότε θα είναι μια καλή ευκαιρία για τα νέα παιδιά να πάρουν μια ιδέα αυτού του επιστημονικού πεδίου και να εξακριβώσουν ποια κατεύθυνση θα τους ενδιέφερε περισσότερο.

Ηλίας: Ναι, θα ήταν καλό να υπάρχουν πιο γενικά μαθήματα, ώστε να μπορούν οι μαθητές που ενδιαφέρονται να κατανοούν περισσότερο.

*Φοίβη Λογοθετίδη
Φοιτήτρια Φαρμακευτικής Σχολής ΑΠΘ*

Υπεύθυνος έκδοσης: Καθ. Σ. Λογοθετίδης – Διευθυντής του ΔΠΜΣ N&N

Τηλ.: +30 2310 998174, e-mail: logot@auth.gr

Τα τεύχη του Newsletter του ΔΠΜΣ N&N βρίσκονται σε ψηφιακή μορφή στην ιστοσελίδα <http://nn.physics.auth.gr>