



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Πρόγραμμα
Μεταπτυχιακών Σπουδών
“ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΕΣ & ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ”



Newsletter

Χρόνος 17 // Τεύχος 22

Θεσσαλονίκη
Δεκέμβριος 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

17η ΓΕΝΙΑ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ ΣΤΟ ΔΠΜΣ Ν&Ν!	2
Η 15η ΧΡΟΝΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΛΥΓΕΓΟΝΟΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΥ 2018 ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ	3
9^ο Workshop για τη Βιομηχανία των Εύκαμπτων & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών (Στοχεύοντας τον Ψηφιακό Μετασχηματισμό)	7
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ Ν&Ν	9
Νανοϊατρική.....	9
1. Αυτο-οργανωμένες Υδρογέλες Οξειδίου του Γραφενίου για Εφαρμογές στη Μηχανική Ιστών.....	9
2. Μαγνητο-μηχανική επίδραση μαγνητικών νανοσωματιδίων σε καρκινικά κύτταρα.....	11
3. Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός PLGA & PVA Νανοϊνών Ικριωμάτων φορτωμένα με Κουρκουμίνη.....	14
4. Ηλεκτροχημική ανίχνευση επιπτώσεων νανοδομών σε βιομόρια.....	16
5. Βιολειτουργικοποιημένα Πολυμερικά Νανοϊνών Ικριώματα φορτωμένα με φάρμακα, ως υπόστρωμα για δερματολογικές εφαρμογές.....	19
Οργανικά Φωτοβολταϊκά	23
6. Ανάπτυξη Εύκαμπτων Φωτοβολταϊκών Διατάξεων με δομή Περιοδική	23
7. Κατασκευή Θερμοκηπίου με Ενσωματωμένα Οργανικά Φωτοβολταϊκά	25
8. Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, υγρασίας και ακτινοβολίας στη λειτουργία οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων	27
Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)	29
9. Ανάπτυξη Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός (OLEDs) για φωτισμό, και μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην απόδοσή τους.....	29
10. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός εύκαμπτων διατάξεων OLED με τεχνικές εκτύπωσης.....	31
Οργανικά Τρανζίστορ Λεπτού Υμενίου (OTFTs)	35
11. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός εύκαμπτων οργανικών Τρανζίστορ Λεπτού Υμενίου (OTFTs) μέσω τεχνικών εκτύπωσης	35

12. Προσομοίωση Οργανικού και Ηλεκτροχημικού Τρανζίστορ.....	36
Νανοϋλικά	38
13. Νανოსωματίδια Φερρίτη σε Νανορευστά Μπετονίτη: Σύνθεση & Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός.....	38
14. Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη νηματωδοκτόνου δράσης νανოსωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε <i>Meloidogyne incognita</i> και <i>Meloidogyne javanica</i>	44
15. Σχέση Υδροφοβικότητας / Υδροφιλικότητας και Υδατοαπωθητικότητας Επιφανειών.....	45
16. Δομικός και μαγνητικός χαρακτηρισμός νανοςωματιδίων $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (RE=Dy, Yb, Gd) για εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας	47
17. Μοντελοποίηση διεπιφάνειας σε νανοκρυστάλλους του συστήματος $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20}$ με χρήση εικόνων HRTEM και Geometric Phase Analysis.	51
18. Ανάπτυξη μονοστρωματικού Γραφενίου με Χημική Εναπόθεση Ατμών σε υπόστρωμα Χαλκού, Χαρακτηρισμός & Μεταφορά σε Νέα Υποστρώματα.	54

17η GENIA ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΟΝΩΝ ΣΤΟ ΔΠΜΣ Ν&Ν!

Τη Δευτέρα 15 Οκτωβρίου 2018 πραγματοποιήθηκε για 17^η συνεχή χρονιά στην αίθουσα Α31 της ΣΘΕ του ΑΠΘ, η Εκδήλωση Υποδοχής Πρωτοετών Φοιτητών του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες» για το ακαδημαϊκό έτος 2018/19. Όπως κάθε χρόνο, έτσι και φέτος, οι φοιτητές που εισήχθησαν στο ΔΠΜΣ Ν&Ν προέρχονται από διαφορετικά επιστημονικά πεδία και ειδικότητες, ξεκινώντας από τις Θετικές Επιστήμες και φτάνοντας μέχρι την Ιατρική και τις Πολυτεχνικές Σχολές, γεγονός που αναδεικνύει το διεπιστημονικό χαρακτήρα του Ν&Ν.

Στην εκδήλωση παρευρέθησαν οι 21 νεοεισαχθέντες φοιτητές, καθώς και Καθηγητές και μέλη της Συντονιστικής Επιτροπής του Προγράμματος Σπουδών, όπως ο Καθ. κ. Ν. Φράγκης, η Καθ. κ. Θ. Χολή-Παπαδοπούλου και ο Διευθυντής και οραματιστής του μεταπτυχιακού προγράμματος Καθ. κ. Στ. Λογοθετίδης.



Οι πρωτοετείς φοιτητές του ΔΠΜΣ Ν&Ν 2018/2019

Η εκδήλωση ξεκίνησε με το χαιρετισμό του Καθηγητή κ. Στ. Λογοθετίδη, ενώ στη συνέχεια το λόγο πήρε ο καθηγητής του Τμήματος Φυσικής κ. Ν. Φράγκης ο οποίος συνεχάρη τους νεοεισαχθέντες φοιτητές και τους ευχήθηκε καλή επιτυχία στο Διατμηματικό Μεταπτυχιακό στο οποίο έγιναν δεκτοί. Έπειτα το λόγο πήρε η καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας, κ. Θ. Χολή-Παπαδοπούλου, η οποία τόνισε πως ένας βασικός στό-

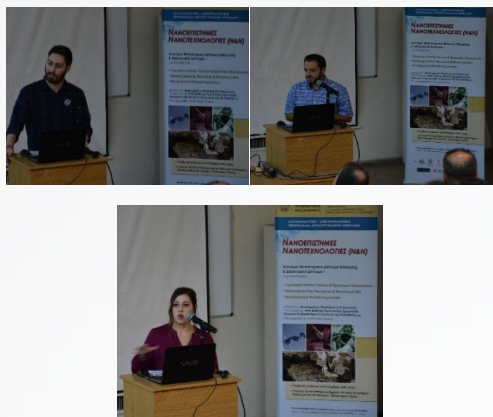
χος του Ν&Ν είναι να μεταδώσει στους φοιτητές τη διεπιστημονικότητα στη σκέψη, κάνοντας ορισμένους παραλληλισμούς μεταξύ χημείας-βιολογίας και φυσικής-μηχανικής.



Οι ομιλίες του Διευθυντή του ΔΠΜΣ Ν&Ν Καθ. Σ. Λογοθετίδη (επάνω) και των διδασκόντων του Καθ. Ν. Φράγκη και Καθ. Θ. Χολή

Στη συνέχεια, δόθηκε η ευκαιρία στους πρωτοετείς φοιτητές να αυτοπαρουσιαστούν τόσο στους νέους τους καθηγητές όσο και στους υπόλοιπους φοιτητές του Ν&Ν, αναφέροντας τους κλάδους/σχολές από όπου προέρχονται αλλά και τον κλάδο των Νανοεπιστημών που τους ενδιαφέρει περισσότερο. Ακολουθώντας, το λόγο πήραν οι Ζήσης Κυρούδης, Βασίλης Φόρης και Κωνσταντίνα Μάσκου εκπροσωπώντας αντίστοιχα επί πτυχίο, δευτεροετείς και απόφοιτους του Ν&Ν. Όλοι τους, έδωσαν στους νεοεισαχθέντες σημαντικές συμβουλές για την πορεία τους στο μεταπτυχιακό, επικροτώντας παράλληλα την επιλογή του συγκεκριμένου μεταπτυχιακού προγράμματος, τονίζοντας πως η διατμηματικότητα που προσφέρει μπορεί να τους οφελήσει σε βαθμό που αυτή τη στιγμή δεν μπορούν καν να φανταστούν. Έπειτα, ο Καθ. κ. Στ. Λογοθετίδης παρουσίασε αναλυτικά τους 3 τομείς εξειδίκευσης εντός του μεταπτυχιακού: τη Τεχνολογία Λεπτών Υμενίων, τη Νανομηχανική και τα Νανοϋλικά, καθώς και τη Νανοβιοτεχνολογία και Νανοϊατρική. Στη συνέχεια αναφέρθηκε στο Διεθνές Συνέδριο

Nanotechnology και τη συνεισφορά των μεταπτυχιακών φοιτητών σε αυτό, ενώ τέλος μίλησε για το Δίκτυο Έρευνας και Καινοτομίας NANONET.



Οι ομιλίες του Ζ. Κυρούδη (από αριστερά), Β. Φόρη και Κ. Μάτσκου (κάτω) προς τους πρωτοετείς φοιτητές

Η εκδήλωση ολοκληρώθηκε με την παρουσίαση της Διπλωματικής εργασίας της απόφοιτης του μεταπτυχιακού, Χριστίνας Κουτσιάκη με θέμα: «Παρασκευή και χαρακτηρισμός Εύκαμπτων Οργανικών Τρανζίστορ Λεπτού Υμενίου (OTFTs) μέσω τεχνικών εκτύπωσης», από την ίδια και τον εξίσου απόφοιτο του ΔΠΜΣ N&N Τρύφωνα Καϊμακάμη.



Η παρουσίαση της Διπλωματικής εργασίας της Χ. Κουτσιάκη.

Βασίλειος Φόρης
Δευτεροετής φοιτητής ΔΠΜΣ N&N

Η 15η ΧΡΟΝΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΛΥΓΕΓΟΝΟΣ NANOTECHNOLOGY 2018 ΣΤΗ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

Για 15η συνεχή χρονιά πραγματοποιήθηκε με απόλυτη επιτυχία το πολυ-γεγονός διεθνών Επιστημονικών, Τεχνολογικών και Επιχειρηματικών Εκδηλώσεων στις Νανοτεχνολογίες, τα Οργανικά Ηλεκτρονικά και τη Νανοϊατρική "NANOTECHNOLOGY 2018", από τις 30 Ιουνίου έως τις 7 Ιουλίου 2018 στο ξενοδοχείο «Porto Palace Conference Center», στη Θεσσαλονίκη.

Το NANOTECHNOLOGY 2018 μετέτρεψε την πόλη για μια εβδομάδα σε κόμβο συνάντησης διεθνώς αναγνωρισμένων επιστημόνων, ειδικών από τον κόσμο των επιχειρήσεων, εκπροσώπων της πολιτικής ηγεσίας και φορέων διαμόρφωσης πολιτικών, νέων ερευνητών και επιχειρηματιών, οι οποίοι συμμετείχαν στα καινοτόμα επιστημονικά, τεχνολογικά, επιχειρηματικά γεγονότα και στις εκδηλώσεις δικτύωσης που πραγματοποιούνταν παράλληλα.

Πιο συγκεκριμένα, έλαβαν χώρα το "15^ο Διεθνές Συνέδριο στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες (NN18)", το "11^ο Διεθνές Συμπόσιο στα Εύκαμπτα Οργανικά Ηλεκτρονικά (ISFOE18)", τα "12^α Διεθνή Θερινά Σχολεία στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες, τα Οργανικά Ηλεκτρονικά και τη Νανοϊατρική (ISSON18)", η "8^η Διεθνής Έκθεση EXPO18", για πρώτη φορά το "Διεθνές Workshop στην 3D Εκτύπωση - Βιοεκτύπωση, Ψηφιακή και Προσθετική Παραγωγή (I3D18)", το Business Forum, η Εκδήλωση Matchmaking (B2B), όπως και διάφορα Special Workshops.

Το NANOTECHNOLOGY 2018 σε αριθμούς:

- Συνολικά πάνω από 720 παρουσιάσεις από 60 χώρες στις τελευταίες εξελίξεις και τις προοπτικές στα ραγδαία αναπτυσσόμενα πεδία του NANOTECHNOLOGY 2018
- Το NN18 περιλάμβανε 380 παρουσιάσεις από 50 χώρες
- Στο ISFOE18 έγιναν 150 παρουσιάσεις από 35 χώρες
- Στο I3D18 έγιναν 150 παρουσιάσεις από 25 χώρες
- Στο ISSON18 συμμετείχαν 110 φοιτητές από 28 χώρες, με 65 παρουσιάσεις Poster
- Στην Έκθεση NANOTECHNOLOGY συμμετείχαν 50 εκθέτες
- Η Εκδήλωση Matchmaking συγκέντρωσε 70 συμμετέχοντες σε 180 συναντήσεις
- Πραγματοποιήθηκαν 6 Special Workshops με 150 παρουσιάσεις
- Έγιναν 25 παρουσιάσεις καινοτόμων Ευρωπαϊκών έργων

Τα Θερινά Σχολεία ISSON18 άνοιξαν την αυλαία του NANOTECHNOLOGY 2018 το Σάββατο 30 Ιουνίου με συναρπαστικές ομιλίες και επίδειξη τεχνικών αιχμής από διεθνώς καταξιωμένους ειδικούς.



Στιγμιότυπα από το ISSON18.

Ακολούθησε η έναρξη του ISFOE18 τη Δευτέρα 2 Ιουλίου, και στη συνέχεια του NN18 και του I3D18 την Τρίτη 3 Ιουλίου. Παράλληλα με τα Συνέδρια και τα Θερινά Σχολεία διεξαγόταν η Έκθεση EXPO18, με περισσότερους από 50 εκθέτες, όπου μαζί με την εκδήλωση Matchmaking και το Business Forum δημιούργησαν ένα κλίμα έντονων επιχειρηματικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ εκπροσώπων Τεχνολογίας και επαγγελματιών από τη Βιομηχανία προς τη σύναψη συνεργασιών που θα φέρουν πρωτοπόρα ερευνητικά αποτελέσματα στην αγορά.

Στην Κεντρική Εκδήλωση του NANOTECHNOLOGY 2018, τις σημαίνουσες ομιλίες έδωσαν τρεις παγκοσμίου κλάσης ειδικοί, ο Καθ. Θωμάς Ανθόπουλος από το Πανεπιστήμιο KAUST της Σαουδικής Αραβίας, ο οποίος μίλησε για "Plastic Nanoelectronics for the Internet of Things" η Καθ. Molly Stevens από το Imperial College London της Αγγλίας η οποία παρουσίασε "Bio-responsive Hybrid Materials for Regenerative Medicine & Biosensing" και ο Dr. Ashutosh Tomar από την Jaguar Land Rover Αγγλίας ο οποίος αναφέρθηκε σε "Applications of Printable and Organic Electronics in Automotive".



Στιγμιότυπα από τις Plenary ομιλίες. Ο Καθ. Θ. Ανθόπουλος (Πανεπιστήμιο KAUST Σαουδικής Αραβίας) (πάνω), η Καθ. M. Stevens (Imperial College London Αγγλίας) και ο Dr. A. Tomar (Jaguar Land Rover) (κάτω).

Η παρουσία εκπροσώπων των Πολιτικών Αρχών της χώρας, όπως και το ιδιαίτερο ενδιαφέρον του Τύπου ανέδειξαν τη σημασία του NANOTECHNOLOGY 2018. Πιο συγκεκριμένα, ο Αν. Υπουργός Έρευνας και Καινοτομίας Καθ. Κώστας Φωτάκης, και ο Αν. Υπουργός Ενέργειας και Περιβάλλοντος κ. Σωκράτης Φάμελλος υπογράμμισαν ότι το πολυ-γεγονός NANOTECHNOLOGY και η αξιοποίησή του δύναται να είναι μοχλός στο να προχωρήσει η Ελλάδα μπροστά με βιώσιμο τρόπο. Την καίρια και πολυετή συμβολή του NANOTECHNOLOGY στην πρόοδο της επιστήμης και τεχνολογίας τόνισε και ο

Πρύτανης του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης Καθ. Κ. Περικλής Μητκας.



Στιγμιότυπα από τις ομιλίες της πολιτικής ηγεσίας. Ο Καθ. κ. Κ. Φωτάκης Αναπ. Υπουργός Έρευνας και Καινοτομίας (πάνω) και ο κ. Σ. Φάμελλος Αναπ. Υπουργός Ενέργειας και Περιβάλλοντος.

Αυτό τον χρόνο 6 παράλληλα Special Workshops εμπλούτισαν το πρόγραμμα του NANOTECHNOLOGY με περισσότερες από 150 παρουσιάσεις. Στις 2 Ιουλίου πραγματοποιήθηκε το Κοινό Workshop του Ελληνικού Συνδέσμου Οργανικών & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών HOPE-A με τον Κινέζικο Σύνδεσμο Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών ΙΑΡΕ. Μέλη των δύο Συνδέσμων συμμετείχαν στην εκδήλωση, παρουσίασαν τις επιχειρηματικές τους δραστηριότητες σε Ελλάδα και Κίνα, και ήρθαν κοντά με σκοπό τη σύναψη επιχειρηματικών συνεργασιών και την ανταλλαγή τεχνογνωσίας.



Μέλη του Ελληνικού Συνδέσμου HOPE-A και του Κινέζικου IAPe στο Κοινό Workshop που διοργάνωσαν.

Στο Workshop “New Business development & Commercialization”, το οποίο πραγματοποιήθηκε στις 6 Ιουλίου 2018, εκπρόσωποι από Funds, Εταιρείες, Συνδέσμους εταιρειών και υπεύθυνοι σε Πανεπιστημιακά Ιδρύματα για την καινοτομία και την επιχειρηματικότητα συζήτησαν με τους συμμετέχοντες τους τρόπους και τα μέσα αξιοποίησης και εμπορευματοποίησης των επιστημονικών καινοτομιών, και τους ενημέρωσαν για ευκαιρίες χρηματοδότησης σε ευρωπαϊκό επίπεδο.

Την ολοκλήρωση του ISFOE18 σήμανε η απονομή του βραβείου καλύτερης Προφορικής Παρουσίασης, το οποίο δόθηκε στον κο. J. Kublitski από το IAPP - Integrated Center for Applied Physics and Photonic Materials – TU Dresden, της Γερμανίας.



Η απονομή του ISFOE18 βραβείου στον κ. J. Kublitski.

Κατά την τελετή λήξης του NN18 πραγματοποιήθηκε απονομή Βραβείων για την καλύ-

τερη Προφορική Παρουσίαση και το καλύτερο Poster. Το βραβείο για την καλύτερη Προφορική Παρουσίαση απονεμήθηκε στην κα. Karolina Łempicka από το University of Warsaw της Πολωνίας, και για το καλύτερο Poster στην κα. Αναστασία Ντόλια, από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.



Απονομή των Βραβείων του NN18 στις κ. Κ. Łempicka (δεξιά) και Α. Ντόλια (αριστερά).



Στιγμιότυπο από το Matchmaking Event.

Στα πλαίσια του NANOTECHNOLOGY 2018 υπογράφηκε Μνημόνιο Συνεργασίας μεταξύ του Ελληνικού Συνδέσμου Οργανικών & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών HOPE-A με τον Κορεάτικο Σύνδεσμο Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών KoPEA, ο οποίος αριθμεί πάνω από 120 μέλη, ανάμεσά τους η Samsung Display και η LG Display. Αυτό αποτελεί το 6^ο Μνημόνιο συνεργασίας που συνάπτει ο HOPE-A με αντίστοιχους διεθνείς Συνδέσμους και σκοπός του είναι να έρθουν τα

μέλη των Συνδέσμων κοντά και να αναπτύξουν εμπορικές σχέσεις.



Υπογραφή Συμφωνίας Συνεργασίας του HOPE-A με τον Κορεάτικο Σύνδεσμο KoPEA.

Το NANOTECHNOLOGY 2018 διοργανώθηκε από το Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας LTFN του ΑΠΘ, το Δίκτυο Έρευνας και Καινοτομίας NANONET, τον Ελληνικό Σύνδεσμο Εταιρειών HOPE-A και τα Ευρωπαϊκά Έργα Smartline, CORNET και Smartonics, με την υποστήριξη της Αλεξάνδρειας Ζώνης Καινοτομίας (AZK) και άλλων διεθνών τεχνολογικών φορέων και πανεπιστημίων.

Μετά την επιτυχία του NANOTECHNOLOGY 2018 η διενέργεια του NANOTECHNOLOGY 2019 έχει ήδη ανακοινωθεί για τις 29 Ιουνίου με 6 Ιουλίου 2019 στη Θεσσαλονίκη! Μη χάσετε τα Εξειδικευμένα Workshop, τα γεγονότα και τις συζητήσεις Στρογγυλής Τραπέζης με θέμα τις τελευταίες εξελίξεις σε: Φωτοβολταϊκά, Βιοηλεκτρονικά, Γραφένιο, Τεχνολογίες Laser, Νανοϊατρική, Νανοκατασκευές, Εμπορευματοποίηση & Επιχειρηματικότητα, Προγράμματα χρηματοδοτούμενα από την ΕΕ στις Νανοεπιστήμες & Νανοτεχνολογίες, το Business Forum & Start-Up Area και το Matchmaking (B2B) Event! Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το NANOTECHNOLOGY 2019 επισκεφθείτε τη σελίδα:

<http://www.nanotecnology.com/>

9^ο Workshop για τη Βιομηχανία των Εύκαμπτων & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών (Στοχεύοντας τον Ψηφιακό Μετασχηματισμό)

Το “9^ο Workshop για τη Βιομηχανία των Εύκαμπτων & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών - ΕΕΗ (Στοχεύοντας τον Ψηφιακό Μετασχηματισμό)” – το κορυφαίο γεγονός στις τεχνολογίες αιχμής των ΕΕΗ – ολοκληρώθηκε με μεγάλη συμμετοχή από μια πληθώρα ελληνικών εταιρειών και οργανισμών και ενδιαφέρον για συνεργασίες όπου θα αξιοποιηθούν οι καινοτομίες, οι νέες εφαρμογές και λύσεις που φέρνουν τα ΕΕΗ.

Το 9^ο Workshop πραγματοποιήθηκε στις 22 Οκτωβρίου 2018 στην Αθήνα, στο ξενοδοχείο Divani Caravel, και συνδιοργανώθηκε από το Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας LTFN (πρωτοπόρο στην έρευνα και την αξιοποίησή των Οργανικών Ηλεκτρονικών διεθνώς) και τον Ελληνικό Σύνδεσμο Οργανικών & Εκτυπωμένων Ηλεκτρονικών HOPE-A (με ένα παγκόσμιο δίκτυο 1500 εταιρειών που δραστηριοποιούνται στον χώρο των ΕΕΗ). Το Workshop, επίσης, υποστήριξε ο Σύνδεσμος Βιομηχανιών Παραγωγής Υλικών & Συσκευασίας (ΣΥ.ΒΙ.Π.Υ.Σ.) και η Ελληνική Ένωση Φωτονικής (H-Phos Cluster).

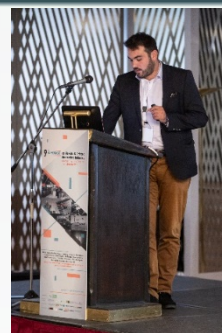
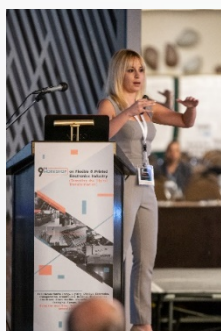
Στο 9^ο Workshop έδωσαν το παρόν περισσότερες από 50 εταιρείες και 120 συμμετέχοντες από την Ελλάδα και το εξωτερικό, με εκπρόσωπους από πεδία στα οποία τα ΕΕΗ προσδίδουν προστιθέμενη αξία και φέρνουν επαναστατικές εφαρμογές και λύσεις, όπως η Ενέργεια, ο Φωτισμός, η Ηλεκτρονική, η Αυτοκινητοβιομηχανία και οι Μεταφορές, η Έξυπνη Συσκευασία, τα Έξυπνα Υφάσματα, η Υγεία, οι Αισθητήρες και οι Βιοαισθητήρες, τα Wearables, και το IoT.

Μέσα από 25 συναρπαστικές ομιλίες διακεκριμένοι επιστήμονες και μηχανικοί από τη

Βιομηχανία και την Έρευνα έκαναν λόγο για το προβάδισμα της Ελλάδας στα ΕΕΗ, τις εφαρμογές τους και πώς αυτά χρειάζεται άμεσα να αξιοποιηθούν από τη Βιομηχανία και την Παραγωγή. Ειδικοί από τον χώρο των επιχειρήσεων παρουσίασαν πώς τα ΕΕΗ μπορούν να ενσωματωθούν σε πολλές νέες και υποσχόμενες εφαρμογές. Manager Συνδέσμων επιχειρήσεων και Cluster κατέδειξαν τις δράσεις, τα πλάνα και τις ενέργειές τους στον τομέα των ΕΕΗ και στο συντονισμό βιομηχανικών φορέων με την προοπτική να αδράξουν την ευκαιρία και να δημιουργήσουν συμπράξεις και ευκαιρίες αξιοποίησης. Εκπρόσωποι εταιρειών Venture Capital, ελληνικών Τραπεζών και της Ευρωπαϊκής Επιτροπής ενημέρωσαν τους συμμετέχοντες για τις χρηματοδοτικές ευκαιρίες και τα εργαλεία που υπάρχουν για την ενίσχυση των επιχειρηματικών τους εγχειρημάτων.



Στιγμιότυπα από τις ομιλίες - Καθ. Σ. Λογοθετίδης (Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας LTFN) (επάνω), Καθ. Ι. Καλλίτσης (Πανεπιστήμιο Πατρών) (κάτω αριστερά), Dr. N. Li Pira (Centro Ricerche Fiat)



Δρ. Γ. Γκίκας (Α. Χατζόπουλος Α.Ε.), Δρ. Ε. Πεχλιβάνη (Organic Electronic Technologies P.C), Π. Κιτσικόπουλος (ΕΛΒΕ Α.Ε.) (κάτω)



Στιγμιότυπα από τις ομιλίες - κ. Α. Τσιγιώργου (Ευρωπαϊκή Επιτροπή) (αριστερά), κ. Κ. Καντεράκη (Metavallon VC) (δεξιά)

Την υποστήριξή της στους σκοπούς του 9^{ου} Workshop και τις οικονομικές ευκαιρίες που προκύπτουν από τα ΕΕΗ έδειξε η πολιτική ηγεσία της χώρας με την παρουσία και τους χαιρετισμούς του Αν. Υπουργού Ενέργειας & Περιβάλλοντος, κ. Σ. Φάμελλου, και του Διευθυντή του γραφείου του Υπουργού Ψηφιακής Πολιτικής & Τηλεπικοινωνιών, κ. Π. Σκούτα, οι οποίοι με τη σειρά τους υπογράμμισαν τη σημασία της αξιοποίησης των ΕΕΗ για την οικονομία της χώρας και τη θέση της στη νέα ψηφιακή εποχή.



Στιγμιότυπα από τις ομιλίες του Αν. Υπ. Ενέργειας & Περιβάλλοντος, κ. Σ. Φάμελλου (αριστερά), και

του Διευθυντή γραφείου Υπ. Ψηφιακής Πολιτικής & Τηλεπικοινωνιών, κ. Π. Σκούτα (δεξιά)

Η εκδήλωση έκλεισε με Διαγωνισμό και Βράβευση των Start-Up και MME εταιρειών που παρουσίασαν το πιο καλά δομημένο επιχειρηματικό πλάνο γύρω από τα ΕΕΗ, με τις εταιρείες Nanotypos, BL Nanobiomed και Prisma Electronics να κατατούν τα τρία βραβεία.



Απονομή του 1^{ου} Βραβείου στην εταιρεία Nanotypos



Απονομή του 2^{ου} Βραβείου στην εταιρεία BL Nanobiomed



Απονομή του 3^{ου} Βραβείου στην εταιρεία Prisma Electronics

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΩΝ ΑΠΟΦΟΙΤΩΝ ΤΟΥ ΔΠΜΣ N&N

Νανοϊατρική

1. Αυτο-οργανωμένες Υδρογέλες Οξειδίου του Γραφενίου για Εφαρμογές στη Μηχανική Ιστών

Τα νανოსωματίδια έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες, πέραν των άλλων, και στον τομέα της Νανοϊατρικής και της Μηχανικής Ιστών. Η Νανοϊατρική μπορεί να οριστεί ως η χρήση της νανοκλίμακας ή των νανοδομημένων υλικών στην Ιατρική, τα οποία λόγω της δομής τους έχουν μοναδικά μηχανικά, ηλεκτρικά, φυσικά, χημικά, βιολογικά και ιατρικά αποτελέσματα, για παράδειγμα την ικανότητα διείσδυσης σε βιολογικούς φραγμούς ή την παθητική στόχευση ιστών. Τα χαρακτηριστικά τους, όπως η γεωμετρία, το μέγεθος και η δομή μαζί με την τοξικότητα και τη βιοσυμβατότητά τους μελετώνται για να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδρασή τους με τους ιστούς και τα όργανα.

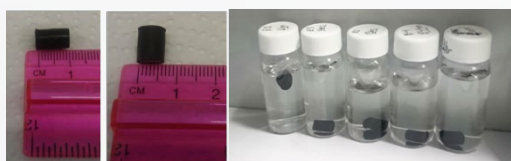
Το γραφένιο, είναι ένας δισδιάστατος κρυσταλλος με δομή κυψελοειδούς πλέγματος, που έχει επίσης προσελκύσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Με εξαιρετικές χημικές, ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, το γραφένιο χρησιμοποιείται στην ηλεκτρονική, στους αισθητήρες, στην μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας. Επιπλέον, λόγω της εγγενούς βιοσυμβατότητάς του, το γραφένιο παίζει μοναδικό ρόλο στους τομείς των βιοϋλικών, της μηχανικής ιστών και της με-

ταφοράς φαρμάκων. Ο ρόλος των υδρογελών στις βιοϊατρικές εφαρμογές είναι γνωστός και η σπουδαιότητα του 3D δικτύου τους έχει μελετηθεί διεξοδικά. Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι ότι μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με τη χρήση και οι ιδιότητές τους μπορούν να ελεγχθούν από απόψεως αποδόμησης, χημικής σύνθεσης, μηχανικής σταθερότητας και κυτταρικής συμβατότητας.

Στην παρούσα εργασία, διάφοροι τύποι ανόργανων νανοσωματιδίων όπως το CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 και το ZnO μελετήθηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση, το μέγεθός τους, το σχήμα τους και την κρυσταλλικότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, διεξήχθησαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών Χ (XRD), φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS).

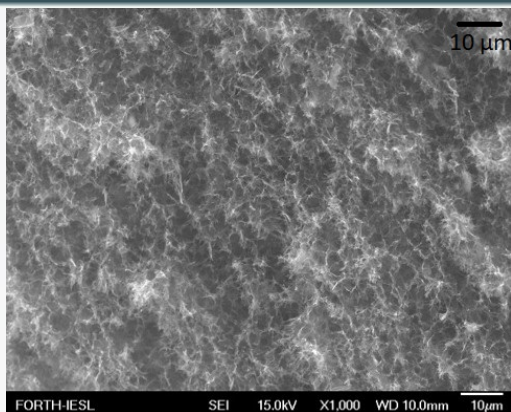
Επιπλέον, σε νιφάδες οξειδίου του γραφενίου εξετάστηκαν παρόμοια χαρακτηριστικά. Οι νιφάδες οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για κατασκευή ικριωμάτων για εφαρμογές στη μηχανική ιστών. Αυτο-οργανωμένες υδρογέλες οξειδίου του γραφενίου παράχθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της υδροθερμικής αναγωγής.

Οι υδρογέλες κατασκευάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγής 1,2,4,6,12 και 24 ωρών. Προέκυψαν μαύρες σκληρές υδρογέλες με κυλινδρικό σχήμα όπως απεικονίζονται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1: Μέγεθος και φύλαξη των υδρογελών οξειδίου του γραφενίου σε νερό

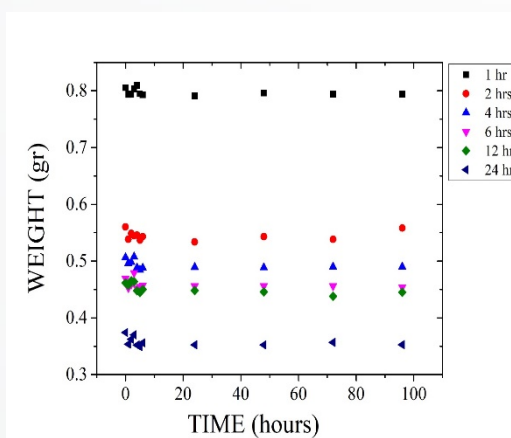
Στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε μηχανικό, δομικό και χημικό χαρακτηρισμό. Οι δομικές ιδιότητες αναγνωρίστηκαν με τις εξής μεθόδους: Περίθλαση ακτινών Χ (XRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία ακτινών Χ (EDX) και Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA). Οι μετρήσεις XRD έδειξαν την άμορφη κατα κύριο λόγο περιοχή των υδρογελών με ένα μικρό αριθμό 3-5 κρυσταλλικών στρωμάτων οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι εμφανίζεται να υπάρχει μια μικρή περιοδικότητα από την αλληλεπίδραση μόνο μερικών παρακείμενων νιφάδων. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM έδειξε την ύπαρξη πορώδους δομής (εικόνα 2). Η δομή αυτή της υδρογέλης εξαρτάται από τον χρόνο υδροθερμικής αναγωγής και βρέθηκε ότι όσο υψηλότερος είναι ο χρόνος, τόσο πιο συμπαγής είναι η δομή. Επίσης, διεξήχθη μια στατιστική μελέτη κατανομής για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων και βρέθηκε ότι όσο υψηλότερος είναι ο χρόνος υδροθερμικής αναγωγής, τόσο πιο στενή είναι η κατανομή των διαμέτρων των πόρων και εμφανίζονται μικρότερης διαμέτρου πόροι. Αυτή η συμπεριφορά είναι επακόλουθη της αύξησης των π-π δεσμών που έχει ως αποτέλεσμα την κατάρρευση των μεγάλων πόρων. Αντίθετα, σε μικρούς πόρους, η μηχανική ακαμψία του υλικού είναι αρκετή για να αντισταθμίσει τις δυνάμεις και να διατηρήσει τον πόρο ανέπαφο.



Εικόνα 2: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης υδρογέλης οξειδίου του γραφενίου μετά από υδροθερμική αναγωγή 12 ωρών

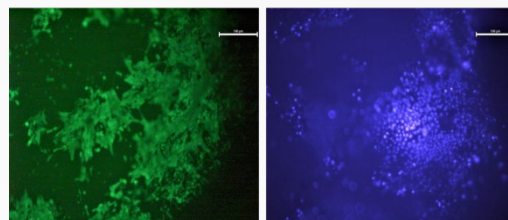
Επιπλέον, οι μετρήσεις TGA έδειξαν ότι όλες οι υδρογέλες ακολούθησαν την ίδια τάση απώλειας βάρους και οι μετρήσεις EDX υπέδειξαν το ποσοστό άνθρακα και οξυγόνου που υπάρχει σε κάθε υδρογέλη.

Οι μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκαν με μέτρηση θλιπτικής δυσκαμψίας, καθώς επίσης έγινε μελέτη χημικής σταθερότητας των υδρογελών οξειδίου του γραφενίου σε βιολογικά μέσα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το βάρος των υδρογελών παραμένει σταθερό σε θρεπτικό υλικό κυττάρων και είναι ανάλογο με το χρόνο αναγωγής (εικόνα 3), και οι μηχανικές και δομικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τον χρόνο αναγωγής.



Εικόνα 3: Μελέτη χημικής σταθερότητας υδρογελών οξειδίου του γραφενίου σε βιολογικά μέσα για 96 ώρες

Τέλος, διεξήχθη μια προκαταρκτική κυτταρική μελέτη χρησιμοποιώντας 3T3 ινοβλάστες ώστε να εξεταστεί η κυτταρική συμβατότητα των υδρογελών και η αλληλεπίδρασή τους με τη συγκεκριμένη κυτταρική σειρά.



Εικόνα 4: Μικροσκοπία Φθορισμού με χρώση καλσεΐνης (πράσινη) και με χρώση Hoechst (μπλέ) υδρογέλης οξειδίου του γραφενίου μετά από υδροθερμική αναγωγή 12 ωρών

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξαν ότι οι υδρογέλες οξειδίου του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν στην κυτταρική μελέτη εμφανίζονται να υποστηρίζουν την κυτταρική προσκόλληση και ανάπτυξη, υποδηλώνοντας ότι είναι ευνοϊκές για εφαρμογές στη μηχανική ιστών.

Επιτροπάκη Ειρήνη

Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

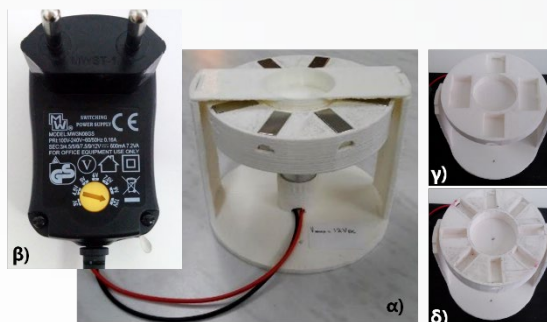
2. Μαγνητο-μηχανική επίδραση μαγνητικών νανოსωματιδίων σε καρκινικά κύτταρα

Τα μαγνητο-μηχανικά και συναφή φαινόμενα που εμφανίζονται από μαγνητικά νανოსωματίδια οξειδίων του σιδήρου (IONPs) σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας των υποσχόμενων εφαρμογών τους στη νανοϊατρική, ιδιαίτερα στην καταστροφή καρκινικών κυτ-

τάρων. Αν και πολυάριθμες μελέτες επικεντρώνονται στην επίδραση της μαγνητομηχανικής ενεργοποίησης σε διάφορους τύπους καρκινικών κυττάρων επωασμένων με μαγνητικά νανοσωματίδια, οι περισσότερες από αυτές όχι μόνο δεν καταλήγουν σε ομόφωνα συμπεράσματα, αλλά συχνά είναι αντιφατικές. Μια βασική αιτία για αυτό αποτελεί η αδυναμία να προσδιοριστούν και να συγκριθούν με ακρίβεια βασικές πειραματικές παράμετροι όπως η τοπική ένταση, συχνότητα, και βαθμίδα του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, ο χρόνος έκθεσης του δείγματος σε αυτό, ο τύπος των κυττάρων κ.α. Επιπλέον, παρά το γεγονός ότι η τοξικότητα των IONPs έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό, οι γνώσεις μας για τους ακριβείς μηχανισμούς και παράγοντες που διέπουν τις διεργασίες αποδόμησής τους μετά την ενδοκυττάρωσή τους είναι ακόμη ελλιπείς. Το ζήτημα αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό όχι μόνο σε επίπεδο μελέτης της τοξικότητάς τους, αλλά επίσης για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας των φυσικοχημικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων, η οποία είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική εφαρμογή αυτών των υλικών σε ιατρικές πρακτικές. Η αποτελεσματική εφαρμογή τους ωστόσο διακυβεύεται από την αλληλεπίδραση των IONPs με το σύνθετο βιολογικό περιβάλλον, τόσο σε επίπεδο κυττάρου όσο και σε επίπεδο οργανισμού.

Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα εργασία εξετάσαμε, αρχικά, πώς μεταβλητά ως προς τη συχνότητα (0, 4, 8 Hz), το πλάτος (70, 100 mT) και τη βαθμίδα εναλλασσόμενα μαγνητικά πεδία με τη μορφή τριγωνικών διφασικών παλμών, πιθανώς επηρεάζουν την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου τύπου καρκινικών κυττάρων της κολονικής καρκινικής σειράς ανθρώπινης προέλευσης με την ονομασία HT29, επωασμένων με εμπορικά μαγνητικά νανοσωματίδια μαγνητίτη διαφορετικών μεγεθών (100, 200 nm). Για

τη δημιουργία των πεδίων χρησιμοποιήθηκε μία πρωτότυπη συσκευή κατασκευασμένη με τρισδιάστατη εκτύπωση πολυμερικού υλικού στο Εργαστήριο Μαγνητικής Υπερθερμίας του Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. (Σχήμα 1), η οποία επιτρέπει τη δημιουργία μαγνητικών πεδίων διαφόρων χαρακτηριστικών παραμέτρων, με κατάλληλη διάταξη μόνιμων μαγνητών NdFeB σε διάφορα σχήματα και μεγέθη.

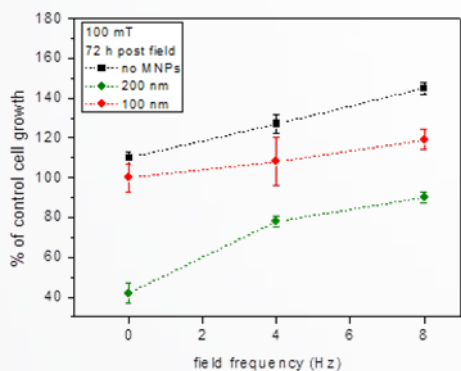
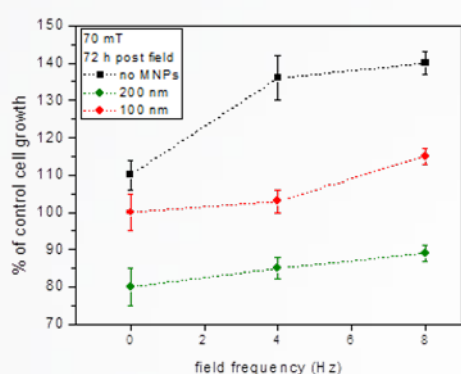


Σχήμα 1: α) Η πολυμερική συσκευή παραγωγής μαγνητικών πεδίων ποικίλων χαρακτηριστικών, κατασκευασμένη με τρισδιάστατη εκτύπωση. β) Προσαρμογή της συχνότητας των εναλλασσόμενων πεδίων από f Hz έως $4f$ Hz μέσω της τάσης λειτουργίας του DC περιστρεφόμενου κινητήρα. γ, δ) Δίσκοι με υποδοχές τοποθέτησης μαγνητών.

Το εύρος πολύ χαμηλών συχνοτήτων (0-8 Hz) επιλέχθηκε με βάση τη βιβλιογραφία, ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση θερμικών αποκρίσεων και να εξετασθεί καθαρά η δράση των μαγνητο-μηχανικών φαινομένων. Σε κάθε πείραμα εκτέθηκε στο εκάστοτε πεδίο ένα δείγμα με νανοσωματίδια (+MNP+Field) και ένα χωρίς (-MNP+Field), ενώ μελετήθηκαν και οι control συνθήκες κυττάρων με ή χωρίς νανοσωματίδια εκτός των πεδίων (+MNP-Field και -MNP-Field αντίστοιχα). Η διάρκεια έκθεσης των δειγμάτων στα πεδία ορίστηκε στα 30 λεπτά. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου καθώς ο παραπάνω χρόνος δεν είναι επαρκής για να επηρεάσει αρνητικά τα κύτταρα. Ο έλεγχος της κυτταροτοξικής δράσης της συνθήκης που εφαρμόστηκε έγινε 72 ώρες μετά, με τη μέθοδο

της σουλφοροδαμίνης Β (Sulphorodamine B, SRB assay).

Παρατηρήθηκε μία ευνοϊκή επίδραση των συγκεκριμένων πεδίων στην ανάπτυξη των κυττάρων με ή χωρίς την παρουσία των νανοσωματιδίων υδρο-δυναμικής διαμέτρου 100 nm, η οποία μεγαλώνει αυξανόμενης της έντασης του πεδίου αλλά και της συχνότητάς του για την ίδια ένταση πεδίου και μάλιστα είναι πολύ εντονότερη χωρίς την παρουσία νανοσωματιδίων (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Καμπύλες βιωσιμότητας όπως προέκυψαν με τη μέθοδο SRB 72 ώρες μετά την έκθεση στα πεδία έντασης 70, 100 mT σαν συνάρτηση της εφαρμοζόμενης συχνότητας, για τα δείγματα με νανοσωματίδια (100, 200 nm) ή χωρίς νανοσωματίδια (no MNPs).

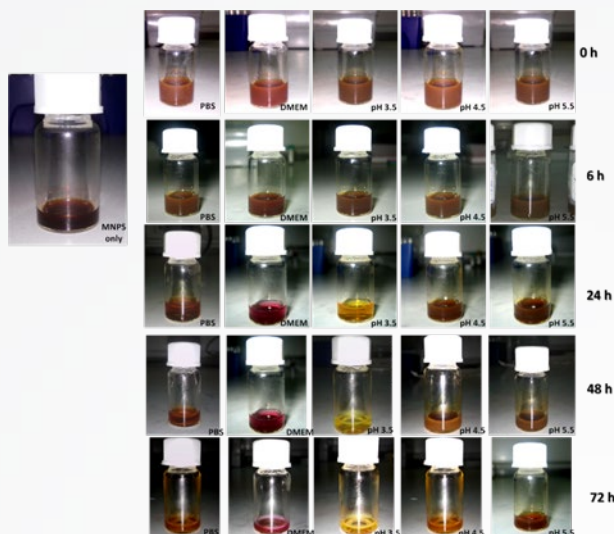
Αντίθετα, στις ίδιες συνθήκες, η ύπαρξη των νανοσωματιδίων με το μεγαλύτερο μέγεθος προκαλεί αναστολή της ανάπτυξης των κυττάρων έως και 60%, γεγονός πολύ εντυπωσιακό δεδομένης της ανθεκτικότητας της

συγκεκριμένης καρκινικής σειράς, με την επίδραση να είναι πάλι εντονότερη από το πεδίο μεγαλύτερης έντασης Β σε κάθε συχνότητα, ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση περιορίζεται αυξανο-μένης της συχνότητας του εκάστοτε πεδίου, αντί να ενισχύεται. Συνολικά, φαίνεται πως όλες οι παράμετροι των πεδίων (συχνότητα, πλάτος και βαθμίδα πεδίου), αλλά και το μέγεθος των χρησιμοποιούμενων νανο-σωματιδίων, επηρεάζουν με τον τρόπο τους σημαντικά ενδοκυτταρικά στοιχεία που σχετίζονται με την κυτταρική ανάπτυξη, είτε μέσω της επαγωγής μηχανικών δράσεων από τα νανοσωματίδια, είτε επηρεάζοντας κρίσιμα ενδοκυτταρικά οργανίδια και λειτουργίες μέσω ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων χωρίς την παρουσία νανοσωματιδίων.

Σε επόμενο στάδιο, μελετάται η μεταβολή των μαγνητικών ιδιοτήτων των χρησιμοποιούμενων εμπορικών διαλυμάτων νανοσωματιδίων σαν συνάρτηση του χρόνου (0-72 ώρες), μέσα σε ρυθμιστικά διαλύματα κιτρικών με pH 3.5, 4.5, 5.5 στους 37°C για προσομοίωση του όξινου βιολογικού περιβάλλοντος στο οποίο εκτίθενται τα νανοσωματίδια και το οποίο μπορεί να προκαλέσει τη χημική τους διάβρωση, καθώς και μέσα στο θρεπτικό μέσο DMEM των κυττάρων σε μία απόπειρα προσέγγισης των πιο πολύπλοκων συνθηκών που επικρατούν μέσα σε ένα ζωντανό κύτταρο, με απευθείας μέτρηση σε μορφή διαλύματος. Ως control συνθήκη επιλέχθηκε το PBS (phosphate buffer saline), ένα ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών σε ισότονο διάλυμα (NaCl 0.85 %) με ουδέτερο pH (~7.4).

Βρήκαμε ότι τα νανοσωματίδια αρχίζουν να διαβρώνονται μέσα σε pH κάτω από 4.5 με την παρουσία χηλωτών που έχουν υψηλή συγγένεια ως προς τον Fe^{3+} (κιτρικό οξύ), με αποτέλεσμα να χάνουν σταδιακά τις μαγνητικές τους ιδιότητες μέσα σε 24 έως

48 ώρες, ενώ φαίνεται να τις διατηρούν έως 72 ώρες μέσα στο λιγότερο όξινο pH 5.5 και στα ουδέτερα μέσα PBS, DMEM (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Μεταβολή του χρώματος των ρυθμιστικών διαλυμάτων με νανοσωματίδια ως συνάρτηση του χρόνου επώασης στο υδατόλουτρο 37°C από το αρχικό μαύρο των σκέτων νανοσωματιδίων μαγνητίτη στο χαρακτηριστικό κίτρινο των ελεύθερων ιόντων σιδήρου.

Συμπερασματικά, τα δεδομένα μας δείχνουν ότι με τη χρήση μιας εύκολης και απλής συσκευής μπορούμε να ελέγξουμε εξωτερικά την κίνηση ενδοκυτταρωμένων MNPs σε ζωντανά κύτταρα και ότι τα παραγόμενα μαγνητικά πεδία και οι προκαλούμενες μαγνητο-μηχανικές δράσεις μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη των κυττάρων, με πολύπλοκο και πολυ-παραγοντικό τρόπο. Μέσα από την εργασία αυτή, αναδείχθηκε και τονίστηκε η ανάγκη για περισσότερο ελεγχόμενες και επαναλήψιμες πειραματικές παραμέτρους, ώστε να καταστεί δυνατό να προβλεφθούν οι κυτταρικές αποκρίσεις σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία και MNPs από κατάλληλα σχεδιασμένα μοντέλα. Αυτό είναι εξαιρετικά σημαντικό για το σχεδιασμό συνεπών πειραμάτων και την εξέλιξη αυτής της προσέγγισης σε μια νέα μη επεμβατική μέθοδο αντιμετώπισης του καρκίνου.

Καρυπίδου Νικολέττα
Απόφοιτη ΔΠΜΣ N&N

3. Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός PLGA & PVA Νανοϊνώνδων Ικτριωμάτων φορτωμένα με Κουρκουμίνη

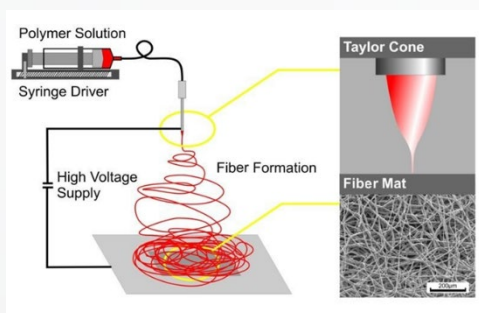
Η Νανοτεχνολογία είναι ένα ραγδαίως εξελισσόμενο τεχνολογικό πεδίο με τεράστιο εύρος εφαρμογών. Η εφαρμογή της Νανοτεχνολογίας στην επιστήμη της Ιατρικής δημιουργεί νέες δυνατότητες στη διάγνωση και τη θεραπεία ασθενειών και αποτελεί την εξέλιξη και το μέλλον της Σύγχρονης Ιατρικής. Η διεπιστημονική προσέγγιση της Νανοϊατρικής οδηγεί στην ανάπτυξη νέων βιοϋλικών με ιδιότητες που ανταποκρίνονται στις ανάγκες της Ιατρικής καθώς και νέων αποτελεσματικότερων μεθόδων διάγνωσης και θεραπείας.

Το τελευταίο διάστημα στο Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας LTFN έχει εκπονηθεί ένας αριθμός από ερευνητικές μελέτες από την Ομάδα Νανοϊατρικής στα πλαίσια των οποίων πραγματοποιήθηκε η μελέτη και αξιολόγηση διάφορων πολυμερικών ικτριωμάτων νανοϊνών τα οποία έχουν ενσωματωμένα φάρμακα και στοχεύουν σε διάφορες εφαρμογές της Νανοϊατρικής, όπως καρδιοαγγειακές και ορθοπεδικές εφαρμογές.

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία έγινε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός βιοαποικοδομήσιμων νανοϊνώνδων ικτριωμάτων PLGA και PVA τα οποία προσομοιάζουν στη δομή τους την εξωκυττάρια μήτρα των κυττάρων και μπορούν να λειτουργήσουν ως κατάλληλα υποστρώματα για Ιστική Αναγέννηση. Η ανάπτυξή τους έγινε με τη μέθοδο της Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης. Στη συνέχεια,

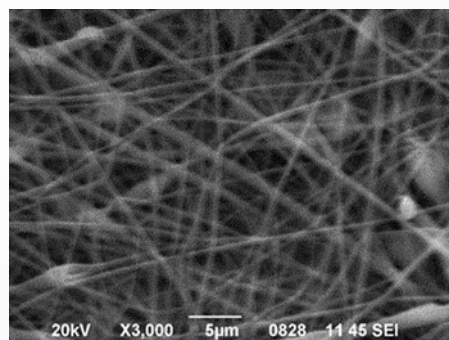
οι δομές αυτές εμπλουτίστηκαν με το φάρμακο κουρκουμίνη, χαρακτηριστική ουσία για τις αντιφλεγμονώδεις και αντιοξειδωτικές δράσεις της, με απώτερο στόχο τα αναπτυσσόμενα ικρίωματα να χρησιμοποιηθούν ως πλατφόρμες στοχευμένης μεταφοράς φαρμάκου για τη θεραπεία διαφόρων παθήσεων προκαλούμενων από το διαβήτη καθώς και ως επικαλύψεις ενδοφθάλμιων φακών που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα κατά τις χειρουργικές επεμβάσεις του καταρράκτη.

Για την επίτευξη των ανωτέρω έγινε ανάπτυξη νανοϊνώδων ικριωμάτων με τη μέθοδο της Ηλεκτροστατικής Εναπόθεσης (electrostatic deposition- ESD), η οποία αποτελεί μία μέθοδο ψεκασμού διαφόρων ειδών διαλυμάτων κυρίως πολυμερικών, μέσω της χρήσης ηλεκτρικού πεδίου με στόχο το σχηματισμό σωματιδίων ή ινών στη μικρο- και νάνο- κλίμακα. Η δημοτικότητα αυτής της μεθόδου αυξάνεται διαρκώς γιατί είναι πολύ εύκολη στη χρήση και χαμηλού κόστους. Επίσης, είναι συμβατή με ένα ευρύ φάσμα πολυμερών επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τον έλεγχο των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων των υπό κατασκευή ικριωμάτων. Μεταβάλλοντας τις συνθήκες εναπόθεσης ρυθμίζονται εύκολα οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των πλεγμάτων που δημιουργούνται. Τέλος, επιτρέπει τη χρήση πληθώρας υποστρωμάτων για την ανάπτυξη των ικριωμάτων ανάλογα με τη χρήση τους.

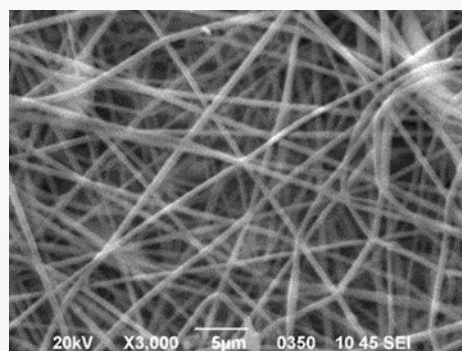


Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης ESD

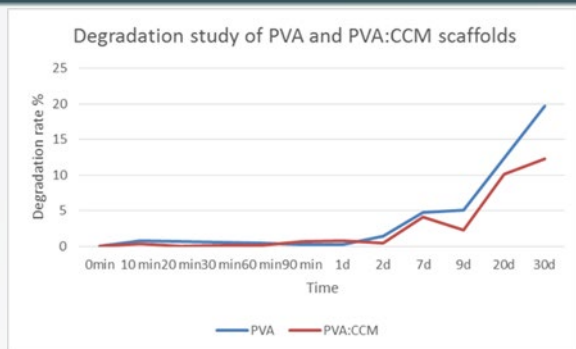
Η μελέτη της τοπογραφίας και της μορφολογίας όλων των ικριωμάτων που αναπτύχθηκαν πριν και μετά την ενσωμάτωση της κουρκουμίνης έγινε με τη χρήση Οπτικής Μικροσκοπίας, Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Επιπλέον, διεξάχθηκαν μελέτες αποικοδόμησης όλων των ικριωμάτων και μελέτες κινητικής απελευθέρωσης των φαρμάκων από τα ικρίωματα σε σχέση με το χρόνο και εξήχθη σε κάθε περίπτωση ο μηχανισμός της απελευθέρωσης μέσω της χρήσης κατάλληλων κινητικών μοντέλων. Τέλος, έγινε έλεγχος της διαπερατότητας των ικριωμάτων PLGA και PVA πριν και μετά την προσθήκη της κουρκουμίνης με τη μέθοδο της Ελλειψομετρίας Διέλευσης, απ' όπου προέκυψε ότι η διαπερατότητα εξαρτάται μόνο από τη μορφολογία των ικριωμάτων. Όλα τα ικρίωματα είναι διαφανή στο ορατό φάσμα, δηλαδή στη φασματική περιοχή 400nm-700nm, γεγονός που τα καθιστά ικανά για τη χρήση σε οφθαλμικές εφαρμογές.



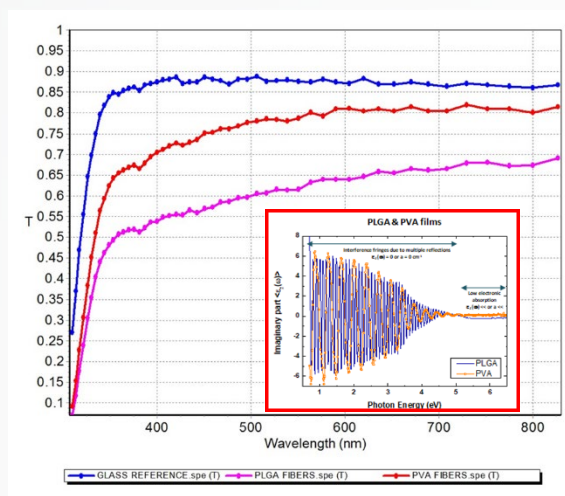
Σχήμα 1: Απεικόνιση SEM ικριώματος PLGA:CCM



Σχήμα 2: Απεικόνιση SEM ικριώματος PLGA



Σχήμα 4: Μελέτη αποικοδόμησης PVA πριν και μετά την ενσωμάτωση φαρμάκου



Σχήμα 3: Διαπερατότητα ικριωμάτων PLGA και PVA

Από τη μελέτη των νανοϊνώνων ικριωμάτων που κατασκευάστηκαν, προέκυψε ότι τα προτεινόμενα συστήματα αποτελούν πολλά υποσχόμενες πολυλειτουργικές πλατφόρμες που μπορούν να λειτουργήσουν ως υποστρώματα για ιστική αναγέννηση, και παράλληλα να εξυπηρετούν τη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών. Μία πιθανή πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των παραπάνω συστημάτων είναι η θεραπεία ορισμένων επιπλοκών που προκαλεί ο Σακχαρώδης Διαβήτης.

Ασλανίδου Σοφία

Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

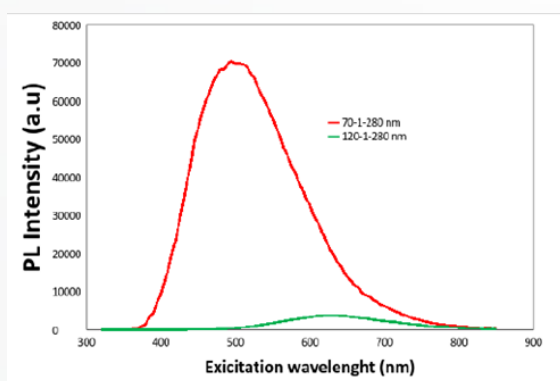
4. Ηλεκτροχημική ανίχνευση επιπτώσεων νανοδομών σε βιομόρια

Η εξέλιξη της Νανοτεχνολογίας έχει δημιουργήσει πλήθος εφαρμογών σε τομείς όπως είναι τα ιατρικά εμφυτεύματα, η μεταφορά φαρμάκων, τα καλλυντικά. Παρ' όλα αυτά δεν είναι επαρκώς κατανοητές οι κίνδυνοι που δυνητικά ενυπάρχουν για την υγεία και το περιβάλλον. Τα αποτελέσματα των πιο πρόσφατων ερευνών εφιστούν την προσοχή μας στη χρήση προϊόντων Νανοτεχνολογίας, όσον αφορά στις επιπτώσεις σε οργανισμούς και βιολογικά συστήματα, κυρίως εφαρμογών στον ιατρικό τομέα και στο πεδίο προϊόντων περιποίησης.

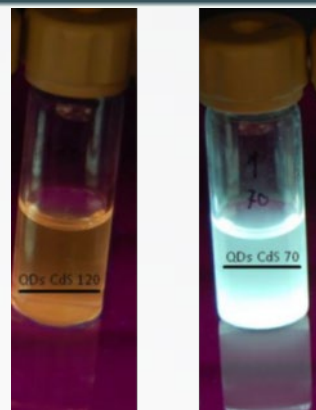
Συνεπώς, έχει δημιουργηθεί η ανάγκη μέτρησης και πρόβλεψης των επιπτώσεων, καθώς και η ανάπτυξη μεθόδων αξιολόγησης των επιπτώσεων. Ένας διαδεδομένος δείκτης επιπτώσεων νανοδομών σε οργανισμούς είναι οι Δραστικές Ρίζες Οξυγόνου (Reactive Oxygen Species), οι οποίες περιλαμβάνουν ρίζες ανιόντων υπεροξειδίου $\cdot\text{O}_2^-$, ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$, υποχλωριώδες οξύ HClO κ.α. Οι Δραστικές Ρίζες Οξυγόνου μπορούν να αποφέρουν βλάβες προσβάλλοντας βιομόρια όπως σάκχαρα, αμινοξέα, φωσδολιπίδα, βάσεις DNA και οργανικά οξέα, ταρασσοντας την ισορροπία των αντιοξειδωτών καταλήγοντας σε αυτό που ονομάζεται οξειδωτικό στρες.

Δύο είδη νανοδομών με εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες είναι οι κβαντικές τελείες CdS και τα νανοσωματίδια Au. Οι κβαντικές τελείες είναι ανόργανοι ημιαγώγιμοι νανοκρύσταλλοι με μέγεθος μικρότερο από το μήκος φράγματος του Bohr και συνεπώς με

ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που περιορίζονται σε μηδενικές διαστάσεις. Λόγω της δομής τους παρουσιάζουν ευρύ φάσμα διέγερσης και εκπομπής ακτινοβολίας, ως αποτέλεσμα των περισσότερων ενεργειακών επιπέδων που τους επιτρέπουν να απορροφήσουν φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας. Γεγονότα διέγερσης φθορισμού των κβαντικών τελειών δύναται να επιφέρουν γένεση δραστικών ριζών οξυγόνου, καθώς από τη διέγερση εκπέμπεται ηλεκτρόνιο στο κοντινό βιολογικό περιβάλλον το οποίο αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο (triple state) και σχηματίζει άλλες δραστικές μορφές οξυγόνου, όπως το πολύ δραστικό οξυγόνο μονής κατάστασης (single state) και το ανιόν υπεροξειδίου. Από την άλλη, τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων όπως ο Au είναι δομές που οπτικά παρουσιάζουν το λεγόμενο πλάσμονικό φαινόμενο, όπου τα ελεύθερα d ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ταλαντώνονται σε συντονισμό με έντονες αποκρίσεις στο φάσμα του ορατού. Σε αυτή την περίπτωση, οι επιπτώσεις και η γένεση δραστικών ριζών οξυγόνου εξαρτώνται από τα εκλυόμενα ιόντα Au.

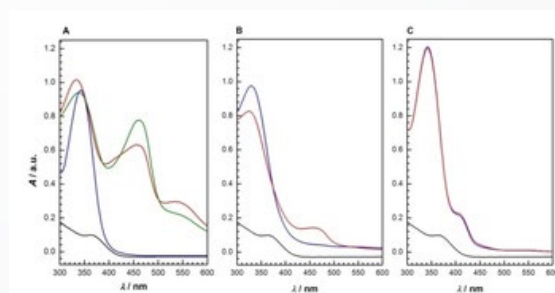


Εικόνα 1: Η μέγιστη ένταση φθορισμού παρατηρείται στα 500nm για τις QDs 70-1 με ένταση 71000 AU. Στις QDs 120-1 η ένταση φθορισμού είναι 3800 AU, με μέγιστο στα 630nm.



Εικόνα 2: “Φωτοενεργοποιημένες” QDs 70-1 & 120-1 σε τράπεζα υπεριώδους ακτινοβολίας (Transilluminator) UV-B στα 312nm

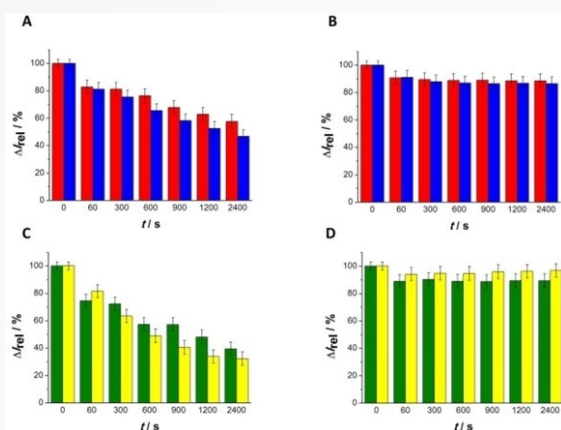
Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν κβαντικές τελείες CdS μεγέθους 3.7 nm και 10.5 nm, και νανοσωματίδια Au 19 nm και 34 nm, μεγέθη που προσεγγιστικά βρίσκονται σε συμφωνία με εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Έγινε συγκριτική μελέτη ανίχνευσης παραγωγής Δραστικών Ριζών ανιόντων υπεροξειδίου και υδροξειλίου με Φαματοσκοπία Υπεριώδους από τους ανιχνευτές 7 chloro-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole (NBD Cl) και 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) υπό το σύστημα φωτοενεργοποιημένων νανοδομών από UV-C ακτινοβολία.



Εικόνα 3: Φασματοφωτοσκοπική ανίχνευση Δραστικών Ριζών Οξυγόνου.

Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι οι οπτικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος, στην περίπτωση των κβαντικών τελειών, βοήθησαν στην παραγωγή Δραστι-

κών Ριζών Οξυγόνου των ανιόντων υπεροξειδίου, ενώ στην περίπτωση των νανοσωματιδίων Au, παρατηρήθηκαν μειωμένες. Οι αλληλεπιδράσεις των νανοδομών στο πραγματικό βιολογικό υλικό είναι αρκετά πολύπλοκες ώστε να γίνει μελέτη της αλληλεπίδρασης με συγκεκριμένους βιολογικούς παράγοντες.



Εικόνα 4: Αποτελέσματα ηλεκτροχημικής ανίχνευσης καταλοίπων DNA.

Ένας πολύ σημαντικός βιολογικός παράγοντας είναι ο σχηματισμός του φαινομένου της Πρωτεϊνικής Κορώνας, όπου πρόκειται για το σχηματισμό πρωτεϊνών του βιολογικού μέσου ως κέλυφος κάλυψης της επιφάνειας των νανοδομών. Αυτό το κέλυφος φαίνεται ότι επιρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες και τις βιολογικές επιπτώσεις των νανοδομών. Η παρούσα εργασία προσπαθεί να ερευνήσει και τις δύο επιπτώσεις του φαινομένου. Παρατηρήθηκε αύξηση της πλασματικής απόκρισης των νανοσωματιδίων Au, ως αποτέλεσμα της μονοδιασποράς μετά το σχηματισμό της πρωτεϊνικής κορώνας. Με χρήση του NBD-Cl παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η παραγωγή ROS υπό την επήρεια της πρωτεϊνικής κορώνας για κβαντικές τελείες CdS και νανοσωματίδια Au. Η εξακρίβωση και η κατανόηση των αλληλεπι-

δράσεων μεταξύ νανοσωματιδίων και πρωτεϊνικής κορώνας είναι υψηλής σημασίας όσον αφορά στη μεταφορά φαρμάκων και τις βιοεφαρμογές. Η παρατηρούμενη μείωση των δραστικών ριζών οξυγόνου δε μπορεί να θεωρηθεί ως αρνητική ή θετική, αλλά ως μια συνθήκη που χρήζει διαχείρισης για τις ιδιότητες των νανοδομών, τις επιπτώσεις, τη συσσώρευσή και την οφονοποίησή τους. Με τη χρήση ηλεκτροχημικού βιοαισθητήρα ποσοτικοποιήθηκε το επιζών dsDNA ύστερα από κατεργασία με τις νανοδομές υπό τη συνεχή συνθήκη φωτοενεργοποίησης σε ακτινοβολία UV-C 253.7 nm. Τα νανοσωματίδια Χρυσού παρά την απουσία γένεσης ανιόντων υπεροξειδίου, έχουν αυξημένη αρνητική επίπτωση στο dsDNA λόγω έκλυσης ανιόντων Au, αφού η καταστροφή του παρατηρείται μεγαλύτερη σε δομές μεγαλύτερου μεγέθους. Οι μικρότερου μεγέθους κβαντικές τελείες CdS καταστρέφουν το dsDNA περισσότερο καθώς τότε παρατηρούνται και περισσότερα ανιόντα υπεροξειδίου. Το αποτέλεσμα συνδέεται με εντονότερη απόκριση φθορισμού των μικρότερων κβαντικών τελειών, που διαφέρει τάξεις μεγέθους από τις μεγαλύτερες, και λόγω αυτής της απόκρισης παράγονται περισσότερα ανιόντα υπεροξειδίου. Σε όλες τις περιπτώσεις των νανοσωματιδίων και των κβαντικών τελειών, η παρουσία κελύφους πρωτεϊνών μείωσε την ανίχνευση Δραστικών Ριζών Οξυγόνου καθώς και την καταστροφή του dsDNA, λόγω του διπλού ρόλου του κελύφους στην απορρόφηση των Δραστικών Ριζών αλλά και στην συγγένεια των ιστών που αλληλεπιδρούν. Η μελέτη των πρωτεϊνών που λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία σχηματισμού της πρωτεϊνικής κορώνας καθώς και η κινητική σχηματισμού της είναι σημαντικό να μελετηθούν στο μέλλον.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε, επίσης, ένα απλό και φθηνό οπτικό-ηλεκτροχημικό πρωτόκολλο βιοαισθητήρα επιπτώσεων από νανοδομές. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις Κυκλικής Βολταμμετρίας και Βολταμμετρίας Διαφορικού Παλμού παραγματοποιήθηκαν με χρήση ηλεκτροδίου πάστας οξειδίου του γραφίτη (B5). Ο συγκεκριμένος άνθρακας επιλέχθηκε ύστερα από χαρακτηρισμό κυκλικής Βολταμμετρίας στο οξειδοαναγωγικό σύστημα $K_3[Fe(CN)_6]$ για υπολογισμό της γεωμετρικής επιφάνειας, σε σειρά υλικών άνθρακα προτεινόμενων ως εναλλακτικών στη χρήση του συμβατικού Γραφίτη. Τα συγκεκριμένα υλικά ήταν οξείδια γραφίτη (GO, B5), ενεργός άνθρακας (B) και οξείδιο γραφίτη με προσμίξεις νανοσωματιδίων Αργύρου (Bax-Ag).

Από τη συγκεκριμένη έρευνα προέκυψε η διπλωματική μου εργασία στο ΔΠΜΣ «N&N», η οποία παρουσιάστηκε σε πλήθος συνεδρίων και από την οποία προέκυψαν δύο δημοσιεύσεις σε διακεκριμένα επιστημονικά περιοδικά, με κύρια τη δημοσίευση «Detection of ROS Generated by UV-C Irradiation of CdS Quantum Dots and their Effect on Damage to Chromosomal and Plasmid DNA» στο Electroanalysis το Δεκέμβριο του 2017.

Κουτσογιάννης Αναστάσιος

Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

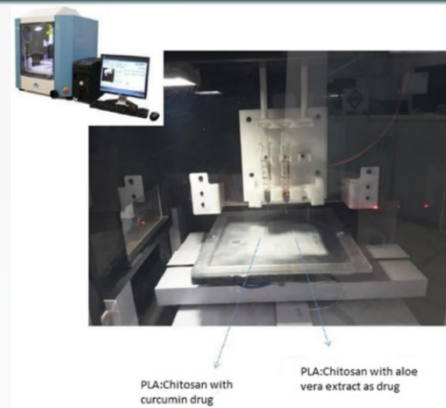
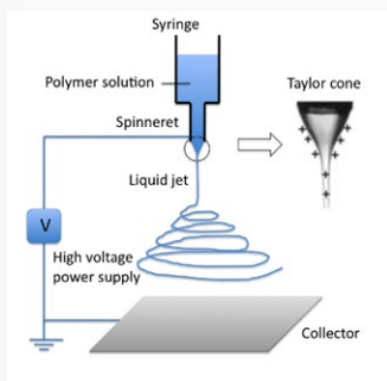
5. Βιολειτουργικοποιημένα Πολυμερικά Νανοϊνώδη Ικρίσματα φορτωμένα με φάρμακα, ως υπόστρωμα για δερματολογικές εφαρμογές

Η σταδιακή και συνεχής εξέλιξη του τομέα της Νανοϊατρικής στα πλαίσια της Νανοτεχνολογίας, καθώς και το ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον της παγκόσμιας αγοράς πάνω σε εναλλακτικές θεραπείες διαφόρων ασθενειών, έδωσε το έναυσμα για εστίαση της έρευνας σε διάφορων ειδών όργανα για θεραπεία από ποικίλες ασθένειες, αλλά και για βελτίωση ήδη εφαρμοσμένων θεραπειών.

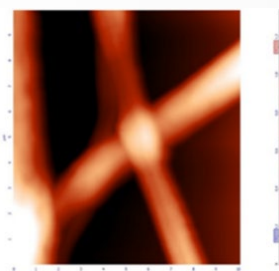
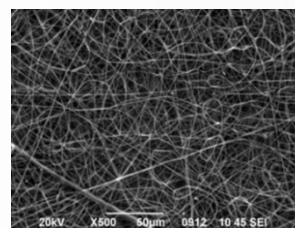
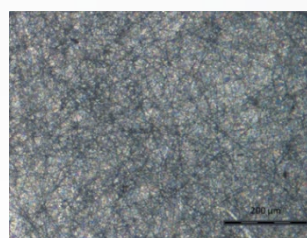
Τα τελευταία χρόνια, με τη βοήθεια της Ιστικής Μηχανικής, έχει εστιάσει μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας στην αναγέννηση και φροντίδα του δέρματος. Το δέρμα, λόγω της πολυπλοκότητάς του, εξαιτίας της πληθώρας των κυτταρικών τύπων που διαθέτει και των διαφορετικών λειτουργιών που επιτελεί, αποτελεί μια δύσκολη περίπτωση οργάνου για ανάπλαση. Γι' αυτό το λόγο, στην παρούσα διπλωματική, επιλέχθηκε ως αντικείμενο μελέτης η δημιουργία ικρίωματος ενισχυμένου με φάρμακα προκειμένου να βοηθήσει σε πιο άμεση, γρήγορη και ποιοτική ανάπλαση του δέρματος. Η νανοϊνώδης πλατφόρμα παρέχει στα κύτταρα μια εξαιρετικής μορφολογίας προσομοίωση της εξωκυττάριας μήτρας που συναντούν φυσιολογικά μέσα στον οργανισμό, η οποία συμβάλλει στην αλληλεπίδραση και την επικοινωνία μεταξύ τους και στον επακόλουθο πολλαπλασιασμό τους και σχηματισμό ιστού. Ανάλογα με την επιλογή των φαρμάκων, η παρακάτω κατασκευή θα μπορούσε να αποτελέσει και αποτελεσματικό φορέα φαρμάκων που οδηγεί σε στοχευμένη απελευθέρωσή τους, και μάλιστα με ελεγχόμενο ρυθμό μέσω της αποικοδόμησης των ινών. Πρόκειται, συνεπώς, για νανοπλατφόρμα πολλών ιδιοτήτων, εύκολα προσαρμοζόμενη ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε προβλήματος. Θα μπορούσε ακόμη και να χρησιμοποιηθεί ως κατασκευή απελευθέρωσης ουσιών με αντιγηραντική δράση.

Στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν ως κύρια συστατικά του ικρίωματος το συνθετικό πολυμερές PLA (Πολυγαλακτικό οξύ) και το φυσικό πολυμερές χιτοζάνη, τα οποία είναι βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα υλικά, όπως έχει προκύψει από προηγούμενες μελέτες. Μέσα στο πολυμερικό υλικό ενσωματώθηκαν δύο διαφορετικές φαρμακευτικές ουσίες, η κουρκουμίνη και εκχύλισμα αλόης. Οι ουσίες αυτές παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδεις, αντιβακτηριακές και αντιμυκητιακές ιδιότητες, και ικανότητα επούλωσης, και επιλέχθηκαν προκειμένου να προστατεύσουν με την απελευθέρωσή τους τη δερματική περιοχή που παρουσιάζει βλάβη και να ενισχύσουν τη βελτίωσή της.

Η κατασκευή των ινών έγινε με τη διάταξη του Electrospinning, μια διάταξη στην οποία με την εφαρμογή υψηλής τάσης, από μια δεξαμενή – σύριγγα στην οποία έχουν τοποθετηθεί τα διαλύματα των πολυμερών και των φαρμάκων αναμειγμένα, προκύπτουν ίνες κατευθυνόμενες σε μια μεταλλική βάση - συλλέκτη (εικόνα 1). Μέσω του ελέγχου των παραμέτρων όλης της διαδικασίας επιτυγχάνεται αντίστοιχη ινώδης μορφολογία. Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι ίνες χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου, του SEM και του AFM δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα, χωρίς καθόλου ατέλειες στη διαμόρφωση των ινών (εικόνα 2).



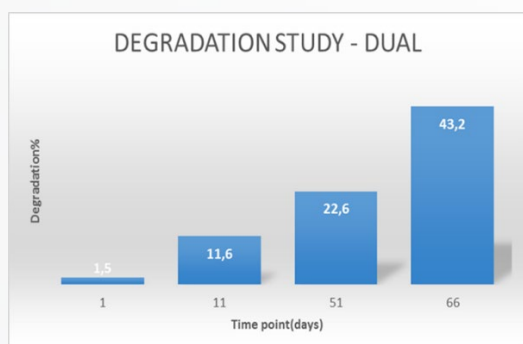
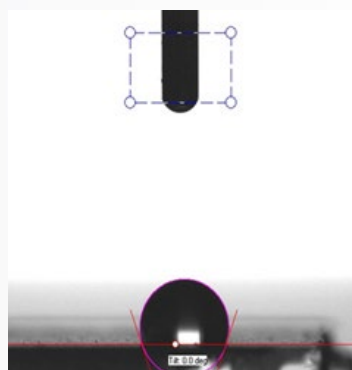
Εικόνα 1. Τυπική διάταξη Electrospinning Εργαστηρίου LTFN



Εικόνα 2. (Από πάνω προς τα κάτω): Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο, SEM, AFM στα Ικρίωματα PLA:Chitosan Φορτωμένα με Κουρκουμίνη και Αλόη

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη για πολυμερικές ίνες χωρίς φάρμακο, στη συνέχεια, για ίνες με κουρκουμίνη, για ίνες με αλόη, και τέλος, κατασκευάστηκε σε μια νανοπλατφόρμα ικρίωμα με ίνες που φέρουν κουρκουμίνη και ίνες που φέρουν αλόη αναμειγμένες μεταξύ τους. Σε όλες τις πλατφόρμες έγινε μέτρηση της γωνίας δια-

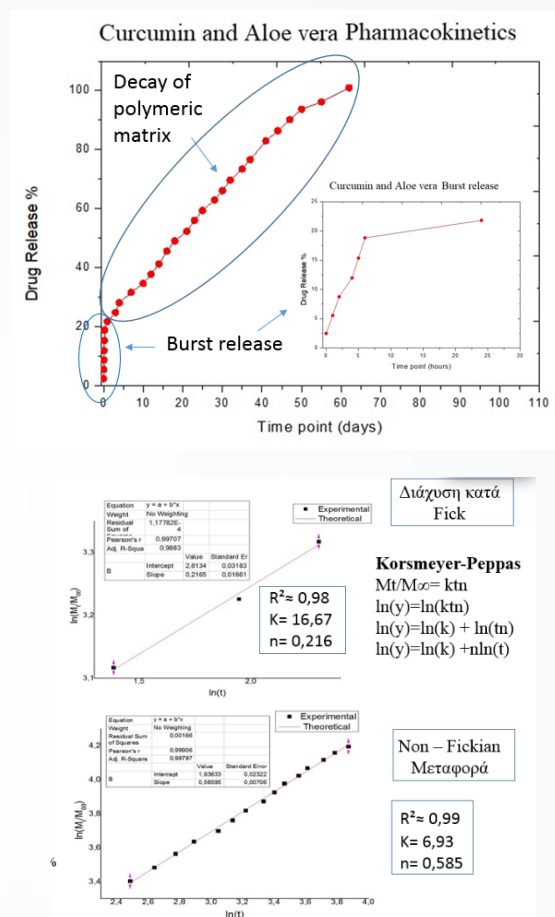
βροχής, και μελέτη αποικοδόμησης των ινών, προκειμένου να ελεγχθεί ο ρυθμός αποικοδόμησης, ο οποίος θα επηρεάσει την απελευθέρωση των φαρμάκων, καθώς επίσης και η βιοδιασπασιμότητα του ικρίωματος. Λόγω της υδροφοβικότητας του κύριου συστατικού που είναι το PLA, τα δείγματα παρουσίασαν σχετικά χαμηλό ρυθμό αποικοδόμησης. Ωστόσο, η υδροφοβικότητα της συγκεκριμένης πλατφόρμας που φέρει ένα ποσοστό χιτοζάνης, σε σχέση με την υδροφοβικότητα που παρουσιάζουν ίνες με σκέτο PLA, είναι πολύ πιο χαμηλή, αποδεικνύοντας τη θετική συνεισφορά της προσθήκης της χιτοζάνης ως συστατικό της πολυμερικής ίνας (εικόνα 3). Επίσης, με τη βοήθεια του SEM και του προγράμματος ImageJ ελέγχθηκε σε όλη την πορεία της αποικοδόμησης η μεταβολή της μέσης διαμέτρου των ινών.



Εικόνα 3. Μέτρηση γωνίας επαφής και πορεία της αποικοδόμησης στα Ικρίωματα PLA:Chitosan Φορτωμένα με Κουρκουμίνη και Αλόη

Στη συνέχεια, ακολούθησε μελέτη της απελευθέρωσης των φαρμάκων, για το καθένα ξεχωριστά και στο τέλος και για τα δύο μαζί,

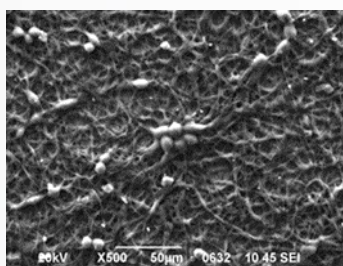
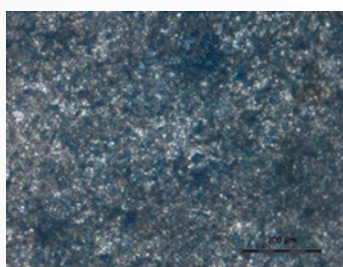
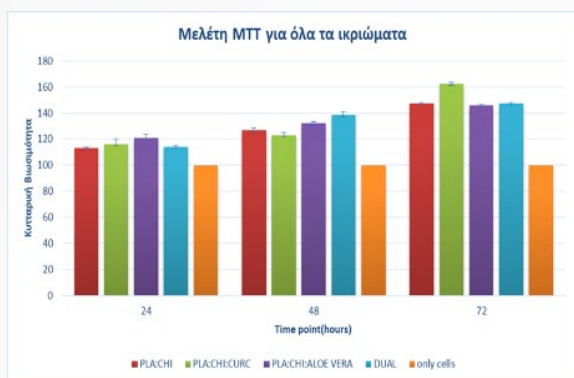
οι οποίες έδωσαν έναν φυσιολογικό ρυθμό απελευθέρωσης λόγω της υδροφοβικής ιδιότητας των ινών. Μέσω της μελέτης fitting κατανοήθηκε ο μηχανισμός κινητικής των φαρμάκων, όπου αρχικά γίνεται διάχυση κατά Fick, και στη συνέχεια non Fickian μεταφορά - πιο βίαιη απελευθέρωση, εξαιτίας της αποικοδόμησης των ινών (εικόνα 4).



Εικόνα 4. Κινητική απελευθέρωσης των φαρμάκων Κουρκουμίνης και Αλόης στα Ικρίωματα PLA:Chitosan Φορτωμένα με Κουρκουμίνη και Αλόη

Μετά τις μελέτες χαρακτηρισμού, ακολούθησαν οι κυτταροτοξικές μελέτες που με τη σειρά τους έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα κυτταροσυμβατότητας, με λίγο καλύτερα αποτελέσματα για το ικρίωμα που φέρει μόνο κουρκουμίνη. Για τις μελέτες χρησιμοποιήθηκαν ινοβλάστες της κυτταρικής σειράς L929. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η MTT ποσοτική μέθοδος ελέγχου βιωσιμότητας και η ποιοτική μέθοδος της χρώσης του μεθυλενίου για

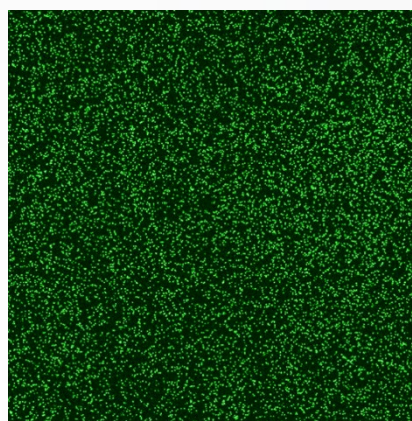
τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους, 24, 48, 72 ωρών. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση κυττάρων για τις ίδιες χρονικές περιόδους και παρατήρηση μέσω SEM, προκειμένου να ελεγχθεί ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός και η κινητικότητα ή αλλιώς η μεταναστευτική τάση των κυττάρων του ενός προς το άλλο. Όλες οι μέθοδοι απέδειξαν το ευνοϊκό υπόβαθρο που προσφέρει το ικρίωμα για τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό και την αλληλεπίδραση των κυττάρων μεταξύ τους (εικόνα 5).



Εικόνα 5. Μελέτη MTT για όλα τα ικρίωματα, methylene blue και παρατήρηση με SEM ακινητοποιημένων κυττάρων μετά από 72 ώρες στα ικρίωματα PLA:Chitosan Φορτωμένα με Κουρκουμίνη και Αλόη

Για να αποδειχθεί η ικανότητα βιολειτουργικοποίησης των ινών, έγινε μια διαδικασία καθήλωσης της GFP πρωτεΐνης με τη μέθοδο EDC – NHS, μέθοδο δημιουργίας πεπτιδικού δεσμού. Η πράσινη φθορίζουσα

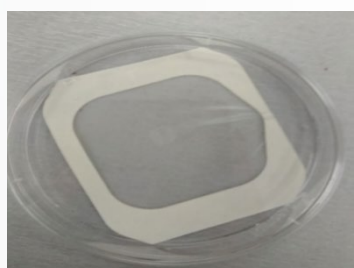
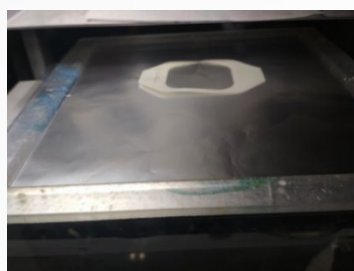
πρωτεΐνη επιλέχθηκε λόγω της ιδιότητάς της να εντοπίζεται εύκολα στο μικροσκόπιο φθορισμού (εικόνα 6). Η καθήλωση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς αποδεικνύοντας την ικανότητα των ινών να καθηλώνουν εύκολα και απλά στην επιφάνειά τους οποιοδήποτε πεπτίδιο ή πρωτεϊνικό παράγοντα θα ήταν επιθυμητό μελλοντικά, προκειμένου να προσδοθεί στο ικρίωμα μια ή και περισσότερες περαιτέρω ικανότητες (π.χ. πρωτεϊνικός παράγοντας διαφοροποίησης κυττάρων προς επιθηλιακά κύτταρα του δέρματος).



Εικόνα 6. Εικόνα από μικροσκόπιο φθορισμού της βιοκαθήλωσης της GFP στα Ικρίωματα PLA:Chitosan Φορτωμένα με Κουρκουμίνη και Αλόη

Τέλος, ύστερα από την επιτυχημένη κατασκευή των ικριωμάτων, η μελέτη πήγε ένα βήμα παραπέρα, με την εφαρμογή του παραπάνω ικριώματος πάνω σε ειδική, μη τοξική, πορώδη μεμβράνη πολυουρεθάνης σε μορφή patch. Η διαδικασία εναπόθεσης εκτελέστηκε επιτυχώς, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, με την τοποθέτηση της μεμβράνης μέσα στη διάταξη του Electrospinning. Ως αποτέλεσμα προέκυψε ένα τελικό προϊόν, αναβαθμίζοντας το απλό, συμβατικό patch σε έναν νέο, εξελιγμένο τύπο, πολύ πιο ουσιαστικό για την προστασία και φροντίδα του δέρματος, καθώς ενισχύθηκε η λειτουργία του με τη στοχευμένη απελευθέρωση των φαρμάκων (εικόνα 7). Μέσω της δοκιμής αυτής αποδεικνύεται πόσο εύχρηστη και συνάμα εξαιρετικά σημαντική

είναι η κατασκευή ικριωμάτων με Ηλεκτροστατική Ινοποίηση και ενισχύεται η άποψη ότι η Νανοτεχνολογία μπορεί να δώσει νέες μεθόδους και προϊόντα θεραπείας που ξεφεύγουν πλέον από τις κλασικές οδούς πάνω στις οποίες κινούνταν μέχρι τώρα η έρευνα και κατ' επέκταση και η αγορά, στοχεύοντας στην όλο και καλύτερη ποιότητα και αποτελεσματικότητα των μεθόδων ιατρικής φροντίδας και περίθαλψης.



Εικόνα 7. Διαδικασία κατασκευής του τελικού προϊόντος – patch, το οποίο είναι ενισχυμένο με την παρουσία ικριώματος PLA:Chitosan Φορτωμένο με Κουρκουμίνη και Αλόη

Μάτσκου Κωνσταντίνα
Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

Οργανικά Φωτοβολταϊκά

6. Ανάπτυξη Εύκαμπτων Φωτοβολταϊκών Διατάξεων με δομή Περοβσκίτη

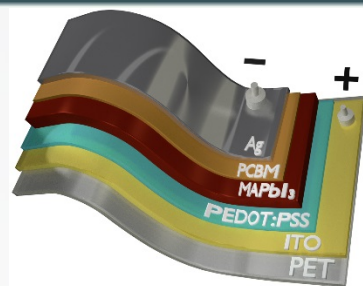
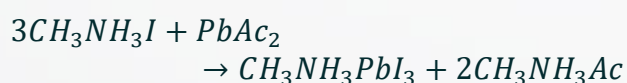
Η εξασφάλιση της απαραίτητης ενέργειας σε καθημερινή βάση για το ανθρώπινο είδος βασίζεται ως τώρα στα ορυκτά καύσιμα, η καύση των οποίων οδηγεί αναμφισβήτητα πλέον σε καταστροφή του περιβάλλοντος, ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την ύπαρξη βαριάς ομίχλης, και τη μόλυνση του αέρα και των υδάτων. Συνεπώς, η εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας αποτελεί επιτακτική ανάγκη για έναν βιώσιμο κόσμο.

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω φωτοβολταϊκών ηλιακών κελιών είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος. Υπάρχουν πολλές γενιές φωτοβολταϊκών διατάξεων, από τα φωτοβολταϊκά πυριτίου ως τα οργανικά φωτοβολταϊκά και τα ευαισθητοποιημένα φωτοβολταϊκά κύτταρα με χρωστική (Dye – Sensitized Solar Cells). Τα τελευταία χρόνια, μια νέα οικογένεια κάνει την εμφάνισή της, αυτή των φωτοβολταϊκών διατάξεων Περοβσκίτη. Η συγκεκριμένη κατηγορία έχει προκαλέσει μεγάλο ενθουσιασμό στην επιστημονική και όχι μόνο κοινότητα καθώς σε λιγότερο από δέκα χρόνια έχει αγγίξει απόδοση 22%, αποτελώντας την πιο ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογία φωτοβολταϊκών κελιών που έχει υπάρξει.

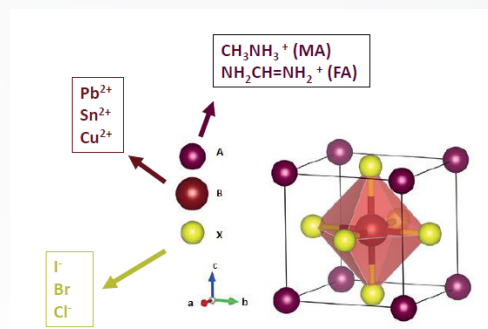
Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη εύκαμπτων φωτοβολταϊκών κελιών Περοβσκίτη με την τεχνική slot-die coating, μια τεχνική συμβατή με παραγωγή Roll – to – Roll μεγάλης κλίμακας καθώς και ο μορφολογικός και οπτικός

χαρακτηρισμός των επιμέρους υμενίων της φωτοβολταϊκής διάταξης με τις τεχνικές Ατομική Μικροσκοπία Δυνάμεων (AFM), Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (SE) και Περίθλαση Ακτίνων – Χ (XRD). Η μετάβαση σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας και η ταυτόχρονη διατήρηση των υψηλών αποδόσεων αποτελεί μια από τις βασικότερες προκλήσεις για την τελική εμπορευματοποίηση της συγκεκριμένης τεχνολογίας, εκτός από τα θέματα σταθερότητας που επίσης υπάρχουν όσον αφορά τις δομές Περοβσκίτη. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της διαδικασίας κατασκευής εύκαμπτων αποδοτικών φωτοβολταϊκών κελιών Περοβσκίτη, μέσω μιας σειράς χαρακτηρισμών και μελέτης διαφόρων παραγόντων ήταν ο κύριος σκοπός αυτής της εργασίας.

Η δομή των διατάξεων που κατασκευάστηκαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Ο Περοβσκίτης $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ χρησιμοποιήθηκε ως φωτοενεργό στρώμα. Είναι ένα κρυσταλλικό υλικό που ευσταθεί στην τετραγωνική φάση σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 2). Γενικότερα, ο σχηματισμός Περοβσκίτη πραγματοποιείται μέσω χημικής αντίδρασης μεταξύ δύο πρόδρομων ενώσεων. Στην προκειμένη περίπτωση ως πρόδρομες ενώσεις επιλέχθηκαν το Methylammonium Iodide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) και το Lead Acetate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (PbAc_2) σε αναλογία 3:1. Το Lead Acetate έχει χαρακτηριστεί ως η πιο υποσχόμενη πρόδρομη ένωση για την κατασκευή φωτοβολταϊκών κελιών σε μεγάλη κλίμακα, καθώς ελαχιστοποιεί το χρόνο που απαιτείται για την κρυστάλλωση του Περοβσκίτη και την ολοκλήρωση της χημικής αντίδρασης.



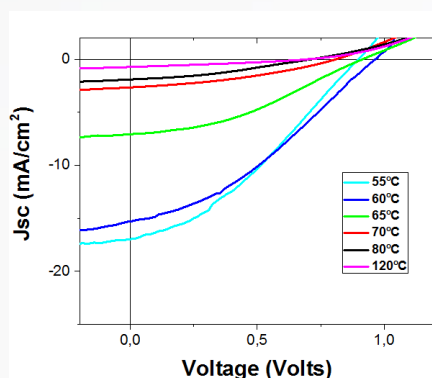
Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση εύκαμπτης φωτοβολταϊκής διάταξης Περοβσκίτη



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση τετραγωνικής δομής Περοβσκίτη ABX_3 και των αντίστοιχων θέσεων που καταλαμβάνει κάθε στοιχείο

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η παραπάνω χημική αντίδραση είναι ενδόθερμη, η θερμοκρασία ανάπτυξης παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην κρυστάλλωση του Περοβσκίτη, όσο και στην συνολική απόδοση των φωτοβολταϊκών. Συνεπώς, εξετάστηκε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (50-120° C) ώστε να βρεθεί η βέλτιστη. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την συλλογή των φορέων στα ηλεκτρόδια, οδηγώντας σε αυξημένες αποδόσεις αγγίζοντας το 5%. Οι χαμηλές θερμοκρασίες (55-60°C) οδηγούν στην επίτευξη της κατάλληλης μορφολογίας του Περοβσκίτη αλλά και στις μειωμένες ανεπιθύμητες φάσεις PbI_2 , που σχετίζονται άμεσα με την αποδόμηση του Περοβσκίτη, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις αντίστοιχες τεχνικές χαρακτηρισμού. Ταυτόχρονα, η βελτιστοποίηση του πάχους των στρωμάτων μεταφοράς οπών (PEDOT:PSS) και ηλεκτρονίων (PC_{60}BM) έπαιξε επίσης σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης των φω-

τοβολταϊκών διατάξεων. Η μέγιστη απόδοση που επιτεύχθηκε ήταν 6.5%, αποτελώντας μια από τις υψηλότερες αποδόσεις που έχουν επιτευχθεί για εύκαμπτες φωτοβολταϊκές διατάξεις Περοβσκήτη και από τις πρώτες επιτυχημένες προσπάθειες κατασκευής φωτοβολταϊκών κελιών Περοβσκήτη με τη χρήση PbAc_2 ως πρόδρομη ένωση, αποτελέσματα αρκετά ενθαρρυντικά για την μεγάλης κλίμακας ανάπτυξη αντίστοιχων διατάξεων.



Σχήμα 3: J-V γραφικές παραστάσεις φωτοβολταϊκών κελιών για διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης Περοβσκήτη

Καμαράκη Χριστίνα

Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

7. Κατασκευή Θερμοκηπίου με Ενσωματωμένα Οργανικά Φωτοβολταϊκά

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας, σε συνδυασμό με την περιορισμένη διαθέσιμη ποσότητα ορυκτών καυσίμων, καθώς και η ανάγκη για ελάττωση των εκλυόμενων ποσοτήτων CO_2 και άλλων αερίων που εντείνουν το πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου, έστρεψε τη διεθνή επιστημονική κοινότητα στην εύρεση λύσεων μέσω της αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Ειδικότερα, εντατική έρευνα λαμβάνει χώρα σχετικά με την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας, μίας από τις πλέον

καθαρές μορφές ενέργειας, καθώς δεν περιλαμβάνει διεργασία καύσης. Μέχρι σήμερα, η πλέον διαδεδομένη τεχνολογία μέσω της οποίας παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, αξιοποιώντας την ηλιακή ακτινοβολία, είναι οι φωτοβολταϊκές συσκευές πυριτίου. Τελευταία, η τεχνολογία των Οργανικών Φωτοβολταϊκών (Organic Photovoltaics – OPVs) εμφανίζεται να κερδίζει έδαφος έναντι των συμβατικών τεχνολογιών, εξαιτίας των σημαντικών πλεονεκτημάτων από τα οποία χαρακτηρίζεται. Μερικά από τα πλεονεκτήματα είναι η οπτική διαπερατότητα, το χαμηλό βάρος, η ευκαμψία, η σχετικά εύκολη παραγωγική διαδικασία, το χαμηλό κόστος παραγωγής κ.α.

Οι ιδιότητες των Οργανικών Φωτοβολταϊκών, προσδίνουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα στην εν λόγω τεχνολογία, ενώ προκύπτουν νέες εφαρμογές, στις οποίες είναι αδύνατον να υιοθετηθούν προγενέστερες ηλιακές τεχνολογίες. Μερικές από τις νεοεμφανιζόμενες εφαρμογές είναι η εγκατάσταση Οργανικών Φωτοβολταϊκών σε οροφές οχημάτων, η ενσωμάτωσή τους σε παράθυρα κτιριακών εγκαταστάσεων και η τοποθέτηση τους σε οροφές θερμοκηπίων.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας έλαβε χώρα πειραματική μελέτη, σχετικά με την ενέργεια που είναι δυνατόν να παραχθεί από λειτουργία Οργανικών Φωτοβολταϊκών τα οποία τοποθετήθηκαν στην οροφή πειραματικού θερμοκηπίου της εταιρείας Organic Electronic Technologies (OET) (Εικόνα 1), τα οποία παράχθηκαν αξιοποιώντας τον εξοπλισμό της εταιρείας σε συνδυασμό με τον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN του ΑΠΘ. Επιπροσθέτως, μελετήθηκαν οι επιπτώσεις στην ανάπτυξη και συμπεριφορά των φυτών τομάτας και πιπεριάς που καλλιεργήθηκαν στο εσωτερικό του πειραματικού θερμοκηπίου (Εικόνα 2).



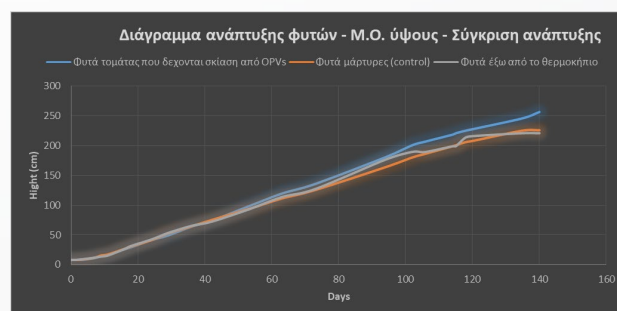
Εικόνα 8. Πειραματικό θερμοκήπιο με εγκατεστημένα OPVs της εταιρείας OET



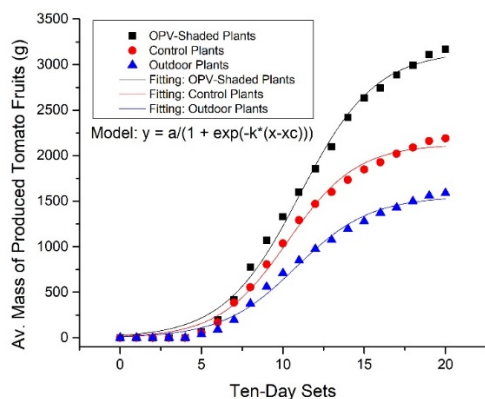
Εικόνα 9. Πειραματική μελέτη - καταγραφή συμπεριφοράς φυτών που αναπτύσσονται σε θερμοκήπιο της εταιρείας OET με OPVs

Αναμφίβολα, η εγκατάσταση οργανικών φωτοβολταϊκών στην οροφή ενός θερμοκηπίου έχει ως πρωταρχικό στόχο την παραγωγή ενέργειας, με σκοπό την τροφοδότηση του εξοπλισμού της θερμοκηπιακής εγκατάστασης. Σε ένα σύγχρονο θερμοκήπιο περιλαμβάνεται εξοπλισμός της ψύξης, θέρμανσης, άρδευσης, εξαερισμού, των συστημάτων αυτοματισμού, ενώ επιπροσθέτως συναντάται συχνά μηχανολογικός εξοπλισμός συσκευασίας κ.α. Εγκαθιστώντας Οργανικά Φωτοβολταϊκά, είναι δυνατόν να παραχθεί ενέργεια, καλύπτοντας σημαντικό μέρος των αναγκών του θερμοκηπίου. Εκτιμάται ότι στο κοντινό μέλλον οι συσκευές Οργανικών Φωτοβολταϊκών με βελτιωμένη απόδοση θα είναι σε θέση να τροφοδοτήσουν το 1/3 των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων ενός σύγχρονου θερμοκηπίου.

Στο πειραματικό θερμοκήπιο, με τα ενσωματωμένα Οργανικά Φωτοβολταϊκά εγκαταστάθηκαν ομάδες φυτών τομάτας (*Solanum lycopersicum*) και φυτών πιπεριάς (*Capsicum annuum*), με σκοπό τη διεξαγωγή πειραμάτων, μέσω των οποίων προέκυψαν συμπεράσματα, σχετικά με την επίδραση της σκίασης των οργανικών φωτοβολταϊκών στην ανάπτυξη και συμπεριφορά των φυτών. Ειδικότερα, μέσω της πειραματικής διαδικασίας βρέθηκε ότι η σκίαση, που οφείλεται στην απορρόφηση μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας από τις συσκευές οργανικών φωτοβολταϊκών, συμβάλλει θετικά στην ανάπτυξη και συμπεριφορά των φυτών. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε τόσο αυξημένη βλαστική ανάπτυξη (Εικόνα 3), όσο και αυξημένη παραγωγή καρπών (Εικόνα 4) στις ομάδες φυτών που δέχθηκαν σκίαση από τα εγκατεστημένα Οργανικά Φωτοβολταϊκά. Από τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα οργανικά φωτοβολταϊκά, απορροφούν φάσμα της ακτινοβολίας, το οποίο είναι επιβλαβές για τους φυτικούς οργανισμούς. Η προστασία από φωτόνια υψηλής ενέργειας (φάσμα στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας) οδήγησε σε περισσότερο αποδοτική βλαστική ανάπτυξη.



Εικόνα 10. Βλαστική ανάπτυξη φυτών τομάτας που μελετήθηκαν



Εικόνα 11. Παραχθείσα μάζα καρπών από τα φυτά τομάτας

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, προκύπτει ότι τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά κερδίζουν ολοένα και περισσότερο έδαφος, χάρη στις μοναδικές ιδιότητές τους. Λαμβάνοντας επιπροσθέτως υπόψη την συνεχόμενη αύξηση των αποδόσεων των εν λόγω φωτοβολταϊκών συσκευών, αναμένεται η είσοδος της παρούσας τεχνολογίας στην αγορά, σύντομα, καλύπτοντας ανάγκες, που είναι αδύνατο να καλυφθούν από τις διαθέσιμες τεχνολογίες.

Ζήσης Χρίστος

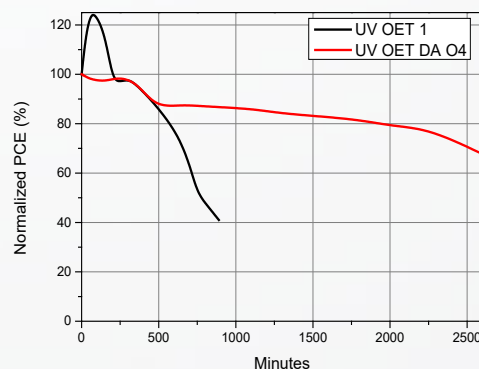
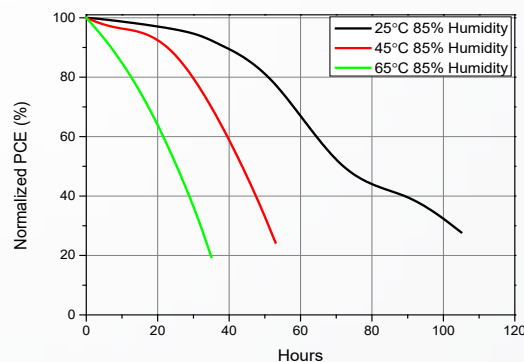
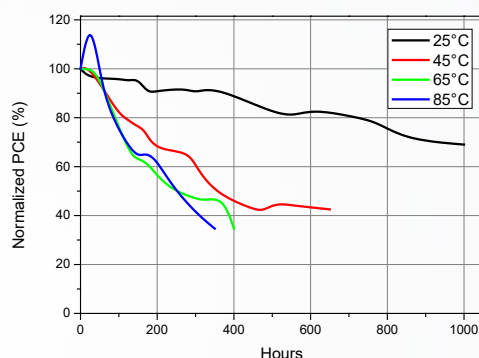
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν

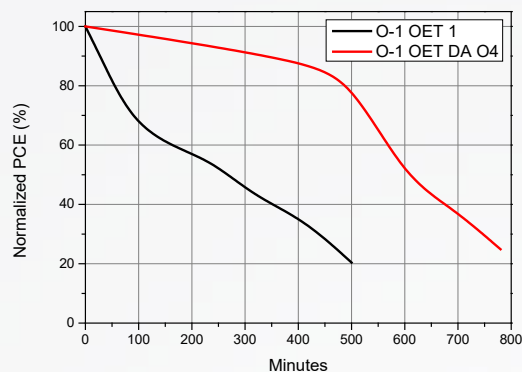
8. Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, υγρασίας και ακτινοβολίας στη λειτουργία οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

Από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας η μόνη ανεξάντλητη πηγή ενέργειας την οποία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε και να λύσουμε το ενεργειακό πρόβλημα είναι η ηλιακή ενέργεια. Οπότε, δημιουργείται αναγκαιότητα ανάπτυξης τεχνολογιών οι οποίες εκμεταλλεύονται την ηλιακή ενέργεια και την μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια,

για αυτό και στρεφόμαστε στην ανάπτυξη οργανικών φωτοβολταϊκών.

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα μείωσης του κόστους παραγωγής, καθώς μπορούμε να τα αναπτύξουμε σε μεγάλη κλίμακα με R2R τεχνικές κατά τις οποίες δεν υπάρχει μεγάλη σπατάλη υλικού. Βέβαια, ενυπάρχουν μειονεκτήματα, όπως η πιο χαμηλή απόδοση τους σε σύγκριση με τα φωτοβολταϊκά του πυριτίου, καθώς επηρεάζονται από εξωτερικούς παράγοντες όπως το οξυγόνο και η υγρασία με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος ζωής.

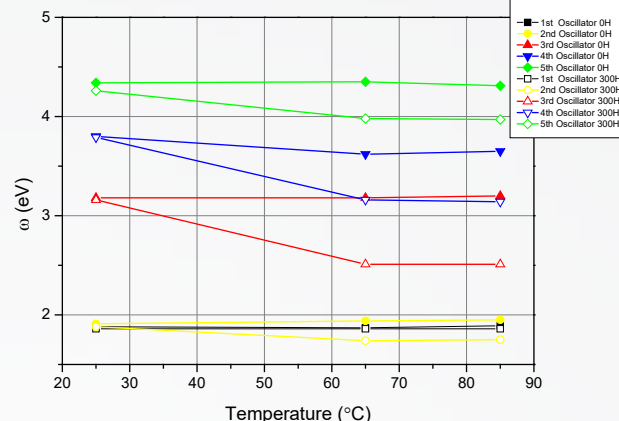




Πίνακας 1: Παρουσιάζονται όλες οι μεταβολές των αποδόσεων όλων των τεστ στις διαφορετικές συνθήκες.

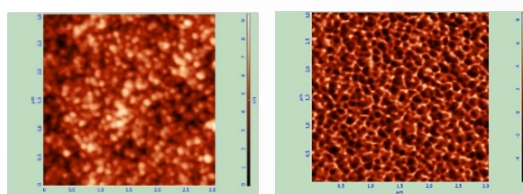
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της υποβάθμισης των οργανικών φωτοβολταϊκών ώστε να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς υποβάθμισης και να βρούμε τρόπους με του οποίους τα οργανικά φωτοβολταϊκά θα μπορούσαν να αποκτήσουν αντοχή στις εξωτερικές συνθήκες και κατ' επέκταση να πλησιάσουμε στην εμπορευματοποίησή τους. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη του φωτο-ενεργού στρώματος, το οποίο είναι το σημαντικότερο στρώμα διότι εκεί πραγματοποιείται η πιο καίρια διαδικασία - η απορρόφηση και κατ' επέκταση η δημιουργία των φορέων που θα μας δώσουν το ρεύμα.

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την απόδοση και τις οπτικές ιδιότητες του φωτο-ενεργού υλικού (OET 1). Η αύξηση της θερμοκρασίας συνδυαστικά με την υψηλή υγρασία έχει σαν αποτέλεσμα τη γρήγορη πτώση της απόδοσης, αλλά το φωτο-ενεργό (OET 1) στρώμα φαίνεται να επηρεάζεται ελάχιστα από την υγρασία. Τέλος, από τα τεστ ακτινοβολίας που πραγματοποιήθηκαν με UV και ορατή ακτινοβολία σε δύο διαφορετικά φωτο-ενεργά υλικά παρατηρήσαμε ότι το OET 1 παρουσίασε μικρότερη αντοχή από το OET DA04.



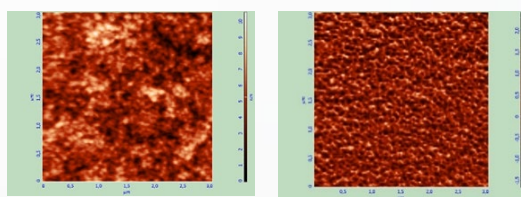
Σχήμα 1: Παρουσιάζονται οι μεταβολές των ενεργειών για κάθε ταλαντωτή από τη μοντελοποίηση της ελλειψομετρίας έπειτα από 300 ώρες για τα τεστ της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μορφολογία παρατηρήσαμε ότι η θερμοκρασία επηρεάζει τη μορφολογία του φωτο-ενεργού (OET 1) στρώματος, καθώς επηρεάζονται οι νανοτοπογραφικές παράμετροι.



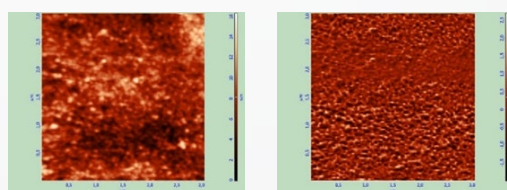
a) Morphology

Phase



b) Morphology

Phase



c) Morphology

Phase

Σχήμα 2: Παρουσιάζονται εικόνες Μορφολογίας και Φάσης Υμενίου του φωτο-ενεργού στρώματος

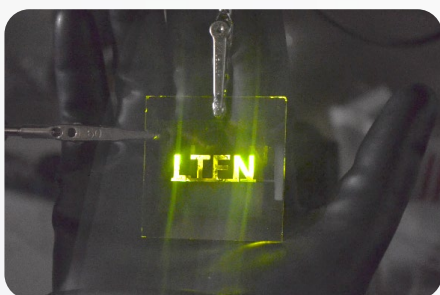
α) μετά την ανάπτυξη - 0 ώρες, b) μετά από 300 ώρες στους 65°C, και c) μετά από 300 ώρες στους 85°C αντίστοιχα.

Μυριοφύτης Άγγελος
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

Οργανικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

9. Ανάπτυξη Οργανικών Διόδων Εκπομπής Φωτός (OLEDs) για φωτισμό, και μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στην απόδοσή τους

Η ανάγκη να αντικατασταθούν τα τοξικά, σπάνια και ακριβά υλικά κατασκευής πηγών φωτός στερεάς κατάστασης LED με υλικά βασισμένα στον άνθρακα (C) οδήγησε στην εμφάνιση της τεχνολογία των οργανικών LED (OLED). Τα τελευταία χρόνια έμφαση έχει δοθεί στα πολυμερικά υλικά για εκπομπή φωτός από πηγές μαλακής ύλης (PLED). Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών άνοιξαν το δρόμο για μια πληθώρα αναφορών πειραματικής ανάπτυξης και βελτιστοποίησης εύκαμπτων συσκευών με εκτυπωμένα στρώματα εκπομπής φωτός και αγωγή φορέων, χωρίς ωστόσο να απεγκλωβίζονται εξολοκλήρου από τις κοστοβόρες και μικρής κλίμακας τεχνικές κενού.

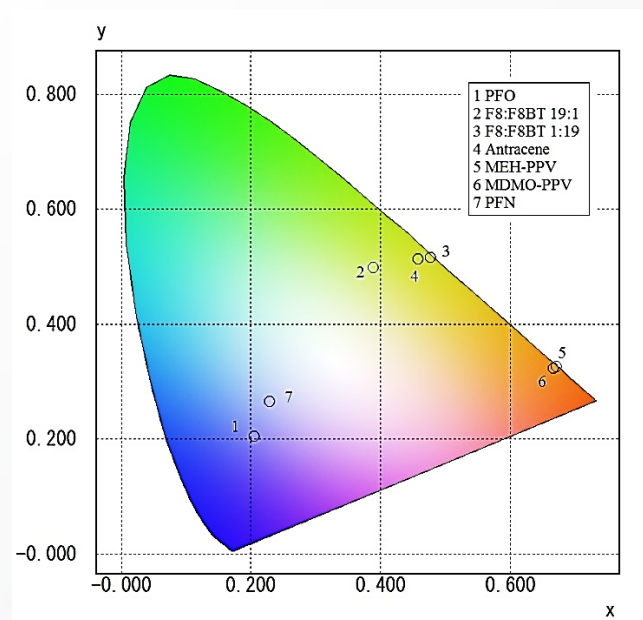


Εικόνα 1: Πολυμερικό OLED ανεπτυγμένο με περιστροφική εναπόθεση (Spin coating) στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN (γυάλινο υπόστρωμα 5x5 cm²)

Στην εργασία αυτή διερευνήσαμε και χαρακτηρίσαμε μια σειρά καινοτόμων και εμπορικών πολυμερικών υλικών εκπομπής, μιας εκτεταμένης γκάμας χρωμάτων, με τις τεχνικές Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (ΦΦ) και Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (ΦΕ) προσπαθώντας να βρούμε κάποιο συσχετισμό μεταξύ των συλλεγόμενων δεδομένων.



Εικόνα 2: Αριστερά: Φωτονική διάταξη με σφαίρα ολοκλήρωσης για μετρήσεις κβαντικής απόδοσης των OLED και, Δεξιά: Διάταξη in-line R2R Ελλειψομετρίας για τη μέτρηση πάχους και οπτικών ιδιοτήτων των παραγόμενων λεπτών υμενίων (Εργαστήριο LTFN).



Εικόνα 3: Διάγραμμα χρωματικότητας πλειάδας φθορίζοντων πολυμερικών υλικών όπου καλύπτουν όλη την RGB γκάμα.

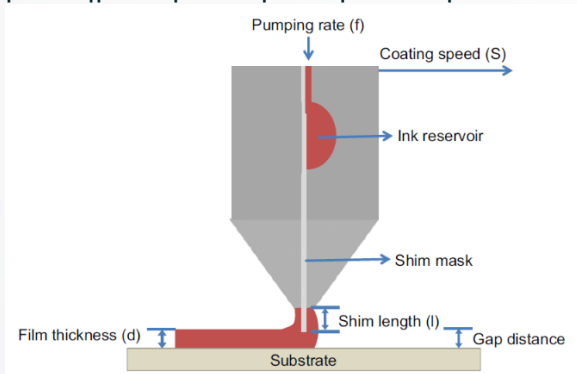
Αναπτύσσοντας πρότυπες άκαμπτες συσκευές PLED, σε συνθήκες περιβάλλοντος,

μπορέσαμε να καταγράψουμε τα φάσματα Ηλεκτροφωταύγειας (ΗΦ) κάθε υλικού αποκαλύπτοντας ομοιότητες και διαφορές με τα φάσματα ΦΦ. Καταγράψαμε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και τις εγγενείς κβαντικές αποδόσεις για κάθε πολυμερές. Με τη βοήθεια της ΦΕ προσδιορίσαμε τα βέλτιστα πάχη των διαδοχικών στρωμάτων.



Εικόνα 4: Πρότυπες άκαμπτες OLED διατάξεις όλων των χρωμάτων του RGB

Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα, ερευνήθηκαν και αντικαταστάθηκαν εκείνα τα υμένια που στέκονταν εμπόδιο στην πλήρη μεταφορά της ανάπτυξης των PLED με τεχνικές εκτύπωσης μεγάλης κλίμακας, όπως η Εναπόθεση Σχισμής (Slot Die). Χρησιμοποιώντας κυρίως την τεχνική Slot Die (αλλά και inkjet printing) αναπτύχθηκαν τα πρώτα εύκαμπτα πλήρως εκτυπωμένα PLED τα οποία χαρακτηρίστηκαν όμοια με τα πρότυπα.



Εικόνα 5: Τυπική διάταξη Εναπόθεσης Σχισμής (Slot die coating)

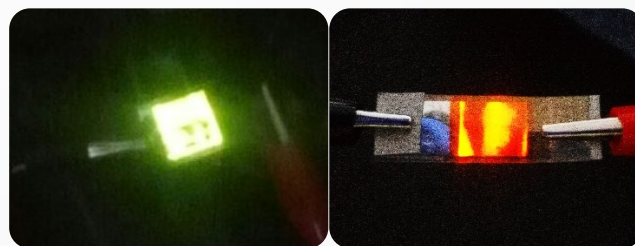


Εικόνα 6: Mini Roll Coater στις εγκατάστασης της εταιρείας OET. Πειραματική διάταξη ανάπτυξης λεπτών υμενίων με την τεχνική Slot die.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι δυνατό να φτάσουμε τις αποδόσεις των πρότυπων PLED στις εύκαμπτες συσκευές. Παρατηρήθηκε μια σειρά φαινομένων που αφορούν στην απόδοση λειτουργίας των εύκαμπτων PLED λόγω ηλεκτρικής καταπόνησης και αύξηση της θερμοκρασίας.

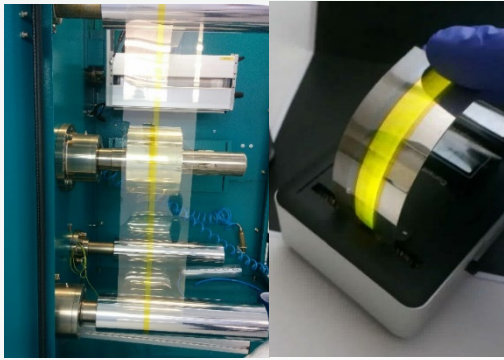


Εικόνα 7: Τυπωμένο OLED 12 cm² με θερμικά εξαχνόμενο ηλεκτρόδιο καθόδου (Semi printed)



Εικόνα 8: Τα πρώτα εύκαμπτα πλήρως εκτυπωμένα πολυμερικά OLED.

Εν κατακλείδι, επιτεύχθηκε ο στόχος της ανάπτυξης και χαρακτηρισμού πολυμερικών OLED εργαστηριακής κλίμακας, καθώς και η επιτυχής μεταφορά μεγάλης R2R κλίμακας ευκάμπτων πλήρως εκτυπωμένων OLED.



Εικόνα 9: Αριστερά: Πιλοτική παραγωγή εύκαμπτων πλήρως εκτυπωμένων OLED στην πιλοτική R2R γραμμή του εργαστηρίου LTFN. Δεξιά: Εύκαμπτο εκτυπωμένο OLED σε λειτουργία υπό μηχανική καταπόνηση.

Η παραπάνω μεταφορά και πιλοτική ανάπτυξη έγινε με παραχώρηση εξοπλισμού, χορηγία υλικών και σε συνεργασία με την εταιρία OET (Organic Electronic Technologies P.C.)

Πλέον ο δρόμος χαράχτηκε και το Εργαστήριο Νανοτεχνολογίας LTFN είναι σε τροχιά εμβάθυνσης και αξιοποίησης της κεκτημένης γνώσης στα OLED. Υπάρχουν, σαφώς, πολλές προτεινόμενες λύσεις από τη διεθνή βιβλιογραφία για βελτίωση των διατάξεων OLED σε εργαστηριακή κλίμακα που χρίζουν μελέτης για τη σωστή μεταφορά στη μεγάλη κλίμακα πλήρως εκτυπωμένων OLED. Στη διαδικασία αυτή είναι βέβαιο πως θα προκύψουν (όπως και έγινε ήδη) αναρίθμητα φαινόμενα και προβλήματα που θα χρίζουν διερεύνηση και επίλυση.

Ελπίζω η μελλοντική ερευνά να απαντήσει σε αυτά και έτσι να βοηθήσει στην ταχύτερη ώθηση των OLED στην αγορά ώστε να γίνουν καθημερινά προϊόντα στη χώρα μας.

Κόκκινος Δημήτριος
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

10. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός εύκαμπτων διατάξεων OLED με τεχνικές εκτύπωσης

Η ανάγκη να αντικατασταθούν τα τοξικά, σπάνια και ακριβά υλικά κατασκευής πηγών φωτός στερεάς κατάστασης LED με υλικά βασισμένα στον άνθρακα οδήγησε στην εμφάνιση της τεχνολογίας των οργανικών LED (OLED). Τα τελευταία χρόνια έμφαση έχει δοθεί στα πολυμερικά υλικά για εκπομπή φωτός από πηγές μαλακής ύλης (PLED). Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών άνοιξαν το δρόμο για μια πληθώρα αναφορών πειραματικής ανάπτυξης και βελτιστοποίησης εύκαμπτων συσκευών με εκτυπωμένα στρώματα εκπομπής φωτός και αγωγής φορέων, χωρίς ωστόσο να απεγκλωβίζουν εξολοκλήρου από τις κοστοβόρες και μικρής κλίμακας τεχνικές κενού.

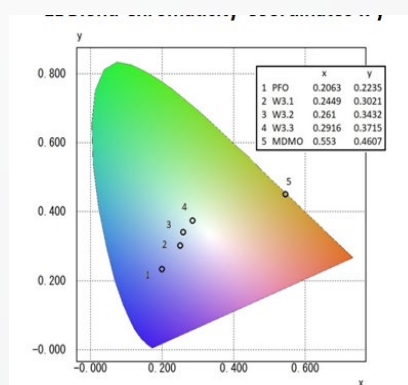
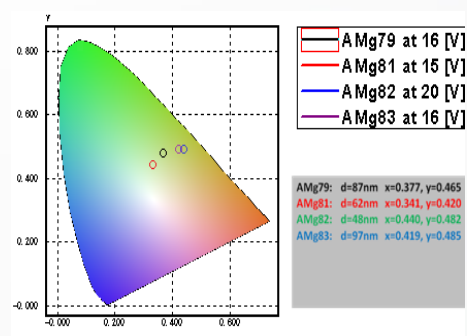
Στην εργασία αυτή διερευνούμε και χαρακτηρίζουμε μια σειρά πολυμερικών υλικών εκπομπής (καινοτόμων παρασκευασμένα σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά και εμπορικών), τα οποία εκπέμπουν σε μία εκτεταμένη γκάμα χρωμάτων, με τις τεχνικές της Φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (ΦΦ) και της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (ΦΕ). Αναπτύσσοντας πρότυπες συσκευές PLED σε υποστρώματα γυαλιού αλλά και πλαστικού μπορέσαμε να καταγράψουμε τα φάσματα Ηλεκτροφωταύγειας ΗΦ κάθε υλικού αποκαλύπτοντας ομοιότητες και διαφορές με τα φάσματα ΦΦ. Παράλληλα, έγινε η καταγραφή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών λειτουργίας των παραγόμενων OLED διατάξεων για κάθε πολυμερές. Με τη βοήθεια της ΦΕ προσδιορίσαμε τα ιδανικά πάχη των εμπλεκόμενων στρωμάτων, ενώ μέσω της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων μελετήθηκε η επιφάνεια του κάθε υμενίου.

Στα πρώτα στάδια της ερευνάς παρασκευάστηκε μια σειρά από λεπτά υμένα φωτοεκπομπών πολυμερών, τα οποία στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν με Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας. Το φάσμα κάθε υλικού αναγνωρίστηκε και καταγράφηκαν οι κύριες κορυφές εκπομπής. Τα υλικά χωρίστηκαν σε

δύο κατηγορίες, στα καινοτόμα υλικά παρασκευασμένα σε εργαστηριακή κλίμακα στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, και σε μια σειρά από εμπορικά υλικά, κι έγινε μελέτη του κάθε πολυμερούς ξεχωριστά και διαφόρων συμπολυμερών, με διαφορετικές αναλογίες κάθε φάσης, για μελέτη της χρωματικότητας και της συνεισφοράς τους στη ρύθμιση αυτής για εκπομπή λευκού φωτός. Αυτό άλλωστε έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής-ερευνητικής κοινότητας μιας και αποτελεί τη βασική προϋπόθεση για την εμπορευματοποίηση των πολυμερικών OLED σε εφαρμογές φωτισμού. Με επιτυχία εντοπίστηκαν οι κατάλληλες αναλογίες για την παρασκευή των τριπολυμερών και από τα φάσματα φωτοφωταύγειας οι χρωματικές συντεταγμένες που αντιστοιχούν στο κάθε δείγμα. Σε όλες τις περιπτώσεις επετεύχθη εκπομπή λευκού φωτός διαφορετικής χρωματικής θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη διατάξεων OLED με τη τεχνική spin coating για τη μελέτη της ηλεκτροφωταύγειας και γενικότερα της απόδοσης των υλικών αυτών. Παρά τις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν, λόγω του μεγάλου ιξώδους των διαλυμάτων, με την κατάλληλη προσέγγιση και προσαρμογή των πειραματικών συνθηκών κατασκευάστηκαν με επιτυχία οι τελικές διατάξεις. Η βελτιστοποίηση των νανοτοπογραφικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των επιμέρους υμενίων που αναπτύσσονται για τις πολυστρωματικές αρχιτεκτονικές των OLED διατάξεων έγινε μέσω του χαρακτηρισμού με την τεχνική της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων. Βάσει αυτών προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης και παρασκευής των OLED διατάξεων που οδηγούν στον περιορισμό της τραχύτητας του κάθε υμενίου-στρώματος και στην ελαχιστοποίηση της πιθανότητας βραχυκυκλώματος λόγω ασυνεχειών

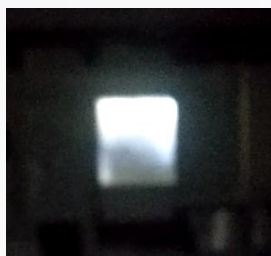
στο πάχος των υμενίων, οι οποίες αποκαλύπτονται και ποσοτικοποιούνται μέσω των τιμών Peak-to-Valley. Τα καινοτόμα πολυμερικά υλικά εκπομπής φωτός, λόγω της καλύτερης χημικής κατεργασίας τους, έδωσαν καλύτερες αποδόσεις (150cd/m^2) και εκπομπή θερμού λευκού φωτός, και αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό αποτέλεσμα και τη βάση για την περαιτέρω μελέτη και διερεύνηση με στόχο την επίτευξη ακόμη πιο βελτιστοποιημένων χαρακτηριστικών λειτουργίας. Από την άλλη μεριά, τα συμπολυμερή που προέκυψαν από τα εμπορικά υλικά είχαν καλύτερη ρύθμιση χρωματικότητας με συντεταγμένες που προσεγγίζουν το καθαρό λευκό χρώμα, όμως εξαιτίας της έλλειψης τακτικότητας και της μη βέλτιστης κατανομής των επιμέρους φάσεων, οι αποδόσεις είναι κατά μία τάξη μεγέθους πιο χαμηλές από τα καινοτόμα υλικά (20cd/m^2). Εντούτοις, με πιο ενδελεχή μελέτη όσον αφορά στην προετοιμασία των διαλυμάτων και ενδεχόμενη χημική κατεργασία οι αποδόσεις μελλοντικά αναμένεται να ενισχυθούν σε μεγάλο βαθμό.



Σχήμα 1: Διαγράμματα χρωματικότητας CIE από δεδομένα ΗΦ καινοτόμων (αριστερά) και εμπορικών (δεξιά) τριπολυμερών.

Για μεταφορά σε μεγάλη κλίμακα έγινε μελέτη για τη βελτιστοποίηση της πειραματικής προσέγγισης με χρήση ενός εμπορικού υλικού (F8:F8BT) ως στρώμα εκπομπής, δεδομένου ότι υπάρχουν αρκετά βιβλιογραφικά δεδομένα για την απόδοσή του. Αρχικά, βρίσκοντας τις βέλτιστες παραμέτρους εκτύπωσης για το στρώμα μεταφοράς οπών, επιτεύχθηκε η ανάπτυξη υμενίου με τραχύτητα κάτω από 1nm αλλά και επιθυμητό πάχος 45nm. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η ίδια παραμετροποίηση για το στρώμα εκπομπής για εκτύπωση ομοιόμορφου υμενίου με πάχος 50nm. Καταλυτικός παράγοντας για την ομοιομορφία του πάχους ήταν η χρήση γυάλινης σύριγγας, αντί για πλαστική, όπου περιορίζονται τα φαινόμενα τριβής μεταξύ κυλίνδρου και εμβόλου με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται η ροή παροχής του διαλύματος. Επιπλέον, το φιλτράρισμα των διαλυμάτων συμπολυμερών με διαφορετικά φίλτρα για την κάθε φάση, ανάλογα με το μοριακό τους βάρος, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην ομοιόμορφη εκπομπή της τελικής διάταξης. Για την αύξηση της απόδοσης σημαντικό ρόλο έπαιξε η θερμική ανόπτηση κάθε στρώματος σε λίγο χαμηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία υάλωσης του κάθε πολυμερούς για την απομάκρυνση του διαλύτη αλλά και άλλων μορίων που προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια κατά τη διαδικασία της εκτύπωσης σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μεγάλη επιτυχία στη μελέτη αυτή ήταν και η επιτυχής ενθυλάκωση των εύκαμπτων διατάξεων μέσω της τεχνικής Lamination, αφήνοντας αναλλοίωτο το σώμα εκπομπής, η οποία προφυλάσσει τη δομή από το οξυγόνο και την υγρασία και αυξάνει το χρόνο ζωής. Μέσω της βελτιστοποίησης της διαδικασίας αυτής η απόδοση ανέβηκε δύο τάξεις

μεγέθους σε σχέση με την πρώτη προσέγγιση, και τρεις τάξεις σε σχέση με τις διατάξεις που είχαν εκτυπωθεί παλιότερα. Η ένταση φωταύγειας στις 1500cd/m² ξεπερνάει και τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα για εκτυπώσεις εύκαμπτων οργανικών διόδων εκπομπής φωτός με τεχνική slot die σε συνθήκες περιβάλλοντος, και αποτελεί βάση για τη μελλοντική εξέλιξη των δομών αυτών. Επιπλέον, και η τάση ανοίγματος (V_{on}) είναι εντυπωσιακά χαμηλότερη στα 2.5V συγκριτικά με τα μέχρι τώρα δεδομένα. Επόμενο μέλημα της παρούσας εργασίας ήταν ο έλεγχος της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων με τη χρήση διαφόρων υλικών εκπομπής. Με την κατάλληλη παραμετροποίηση των συνθηκών εκτύπωσης, αναλόγως της φύσης του κάθε διαλύματος, παρουσιάζεται με επιτυχία η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, με αποκορύφωμα την ένταση φωταύγειας των 3500cd/m² για το υλικό F8:F8BT σε αναλογία 19:1, η οποία ξεπέρασε κάθε προσδοκία. Ιδιαίτερο κομμάτι της μελέτης αυτής ήταν η επιτυχής εκτύπωση των καινοτόμων υλικών με την τεχνική αυτή. Και σε αυτή τη περίπτωση με την κατάλληλη προσαρμογή των συνθηκών, η πειραματική προσέγγιση που αναπτύχθηκε δείχνει ότι λειτουργεί ακόμη και με τα πιο δύσχερηστα υλικά. Το σημαντικότερο, όμως, είναι η επιτυχής ρύθμιση της χρωματικότητας της ηλεκτροφωταύγειας στο κέντρο των χρωματικών συντεταγμένων, δηλαδή της εκπομπής καθαρού λευκού φωτός, κάτι που απασχολεί έντονα την επιστημονική και ερευνητική κοινότητα προκειμένου να επιτευχθεί η εμπορευματοποίηση των πολυμερικών OLED για φωτισμό.



Σχήμα 2: Διατάξεις OLED διαφορετικών στρωμάτων εκπομπής.

Στη συνέχεια, επετεύχθη η μεταφορά σε πλήρως εκτυπωμένες OLED διατάξεις, με τη χρήση PFNBr ως στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και εναίωρημα νανοσωματιδίων Ag για ηλεκτρόδιο καθόδου, με την τεχνική Inkjet Printing. Βελτιστοποίηση του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων έγινε με τη χρήση της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας για επίτευξη πάχους 12nm. Αρχικά, παρατηρήθηκε πως η αντικατάσταση ενός ανόργανου από ένα οργανικό υλικό επηρεάζει την απόδοση της διάταξης, με την τάση ανοίγματος να ανεβαίνει κατά μέσο όρο 1V και την ένταση φωταύγειας να μειώνεται στο 1/3 (600cd/m^2). Επιπλέον, η εναπόθεση του ηλεκτροδίου με υγρή τεχνική φάνηκε πως επηρεάζει το υποκείμενο στρώμα εφόσον δεν υπάρχει δυνατότητα εφαρμογής ορθογωνικής προσέγγισης. Παρόλα αυτά επετεύχθη κατασκευή λειτουργικών και πλήρως εκτυπωμένων διατάξεων, έστω και με μειωμένη απόδοση, σε σχέση με τα μερικώς εκτυπωμένα (80cd/m^2).



Σχήμα 3: Πλήρως εκτυπωμένες διατάξεις OLED

Θα πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι με τη χρήση του Inkjet printing δίνεται η δυνατότητα για κατασκευή διαφορετικών μοτίβων, όσων αφορά στο σχήμα του εκπεμπόμενου φωτός, μέσω λογισμικού, και όχι με χρήση масκών όπως συμβαίνει με την εφαρμογή τεχνικών κενού. Το γεγονός αυτό προσελκύει τεράστιο ενδιαφέρον στη βιομηχανία και μπορεί να προσδώσει νέες καινοτόμες εφαρμογές.

Στο τελικό στάδιο της εργασίας, έγινε η μελέτη της σταθερότητας των μερικώς αλλά και πλήρως εκτυπωμένων διατάξεων για να εξετασθεί το πώς η παρουσία θερμικών φαινομένων αλλά και ενδεχόμενων ατελειών στα πολυμερικά OLED επηρεάζει το χρόνο ζωής τους. Χαρακτηριστικά, παρατηρούμε πως για διάστημα δύο και μίας ώρας λειτουργίας για το μερικώς και πλήρως εκτυπωμένο OLED αντίστοιχα, παραμένουν σε λειτουργία με μικρή μείωση στην έντασή τους, κυρίως λόγω των φαινομένων που προαναφέραμε.

Σταύρου Κλείτος

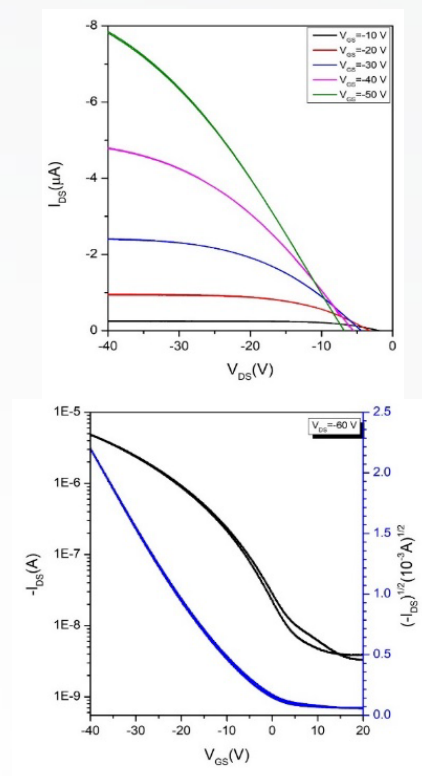
Απόφοιτος ΔΠΜΣ Ν&Ν

Οργανικά Τρανζίστορ Λεπτού Υμενίου (OTFTs)

11. Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός εύκαμπτων οργανικών Τρανζίστορ Λεπτού Υμενίου (OTFTs) μέσω τεχνικών εκτύπωσης

Τη σημερινή εποχή η ραγδαία ανάπτυξη του τομέα των εύκαμπτων οργανικών ηλεκτρονικών είναι αναμφίβολη, καθώς η πληθώρα των χρήσεων τους τα καθιστά ιδανικούς υποψηφίους σε πληθώρα εφαρμογών. Έτσι, στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη και χαρακτηρισμός εύκαμπτων οργανικών τρανζίστορ λεπτού υμενίου (OTFTs) μέσω χρήσης τεχνικών εκτύπωσης. Ως οργανικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν τα PMMA και PVP για το διηλεκτρικό στρώμα και το TIPS-Pentacene για το στρώμα του ημιαγωγού. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η βελτιστοποίηση της ανάπτυξης του υμενίου PMMA, χρησιμοποιώντας διαλύτες με διαφορετικά σημεία βρασμού. Η βελτιστοποίηση της τραχύτητας του υμενίου ταυτοποιήθηκε με τη χρήση Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων, όπου παρατηρήθηκε RMS Roughness της τάξεως κάτω του 1 nm. Λόγω της ασυμβατότητας μεταξύ του PMMA και του άνω στρώματος (TIPS-Pentacene), το επόμενο διηλεκτρικό στρώμα που επιλέχθηκε ήταν το PVP, όπου πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση στο πάχος του (500 nm), στην τραχύτητα (RMSR=1 nm) και στη διαδικασία crosslinking για την αποφυγή επιφανειακών ασυνεχειών (τρύπες). Η επιφανειακή μορφολογία και το πάχος του PVP μελετήθηκαν με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων και Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία αντίστοιχα. Στη συνέχεια έλαβε χώρα η ανάπτυξη του ημιαγωγικού στρώματος (TIPS-

Pentacene) με τη χρήση δύο τεχνικών εκτύπωσης - slot die printing και spray coating. Στην περίπτωση του slot die printing εφαρμόστηκαν 3 θερμοκρασίες εκτύπωσης, με τη βέλτιστη να ανέρχεται στους 40 °C.



Εικόνα 1: Χαρακτηριστικές εξόδου και μεταφοράς των TIPS-Pentacene OTFTs με το IMI ως ηλεκτρόδιο πύλης.

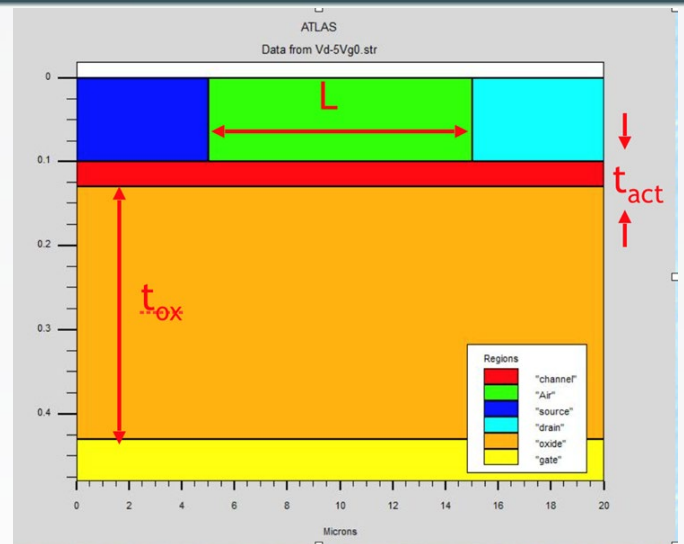
Η μέγιστη τιμή της ευκινησίας φορέων στην περίπτωση των slot die coated OTFTs ανέρχεται στα $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Στην περίπτωση του spray coating, η μέγιστη τιμή ευκινησίας ανέρχεται στα $3.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Τέλος, έγινε χρήση ενός νέου υποστρώματος (IMI), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο πύλης λόγω της ελαττωμένης αντίστασής του (15-25 Ohm/square). Τα spray coated TIPS-Pentacene OTFTs που παρασκευάστηκαν με το IMI ως ηλεκτρόδιο πύλης εμφάνισαν μια αυξημένη τιμή της μέγιστης ($\mu_{\max} = 19 \times 10^{-2}$) και της μέσης ($\mu_{\text{avg}} = 6.2 \times 10^{-2}$) ευκινησίας, κάτι που υποδεικνύει τη σωστότερη πόλωση των devices λόγω της αυξημένης λειτουργικότητας του ηλεκτροδίου πύλης, με ταυτόχρονη αύξηση του $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ φτάνοντας την τάξη του 10^4 .

Κουτσιάκη Χριστίνα
Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

12. Προσομοίωση Οργανικού και Ηλεκτροχημικού Τρανζίστορ

Τα τελευταία χρόνια τα οργανικά ηλεκτρονικά (ΟΕ) αποτελούν έναν από τους πιο ραγδαία αναπτυσσόμενους κλάδους της επιστήμης των υλικών. Συγκεκριμένα με τον όρο ΟΕ, αναφερόμαστε στη μελέτη οργανικών αγώγιμων πολυμερών και αγώγιμων μικρών μορίων, καθώς και των εφαρμογών τους σε σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη προσομοίωσης Οργανικών Τρανζίστορ Λεπτών Υμενίων (OTFTs), καθώς και η προσπάθεια προσομοίωσης των Οργανικών Ηλεκτροχημικών Τρανζίστορ (OECTs) με το προγραμματιστικό πακέτο προσομοιώσεων Atlas.

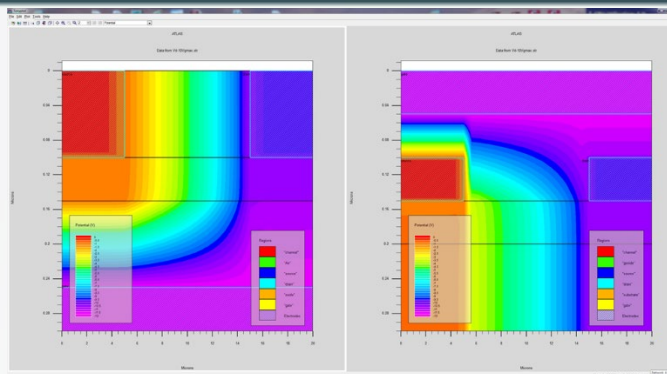
Αρχικά, εξετάσαμε ένα Οργανικό Τρανζίστορ bottom-gate αρχιτεκτονικής, το οποίο λειτουργεί σε χαμηλές τάσεις, και προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε τη βέλτιστη απόδοσή του, μεταβάλλοντας τα δομικά στοιχεία της διάταξης (μήκος καναλιού (L), πάχος ενεργού στρώματος (t_{act}), πάχος διηλεκτρικού στρώματος (t_{ox})) (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Bottom-Gate OTFT $L=10\mu\text{m}$, $t_{act}=50\text{nm}$, $t_{ox}=300\text{nm}$

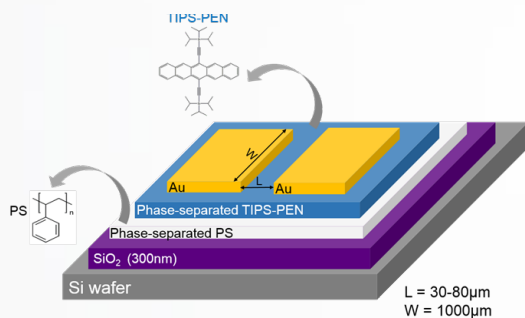
Συγκεκριμένα, για μεταβολή του μήκους καναλιού $L=5\text{-}30\mu\text{m}$ με σταθερό πάχος ενεργού στρώματος $t_{act}=50\text{nm}$ και πάχος διηλεκτρικού στρώματος $t_{ox}=300\text{nm}$ συμπεράναμε ότι το βέλτιστο μήκος καναλιού είναι $L=10\mu\text{m}$. Αντίστοιχα, για μεταβολή ενεργού στρώματος $t_{act}=30\text{-}150\text{nm}$ με σταθερό μήκος $L=10\mu\text{m}$ και διηλεκτρικό στρώμα $t_{ox}=300\text{nm}$, το βέλτιστο πάχος είναι $t_{act}=30\text{nm}$. Τέλος, για μεταβολή του πάχους του διηλεκτρικού στρώματος $t_{ox}=100\text{-}500\text{nm}$ με σταθερό $L=10\mu\text{m}$ και $t_{act}=50\text{nm}$, καλύτερη απόδοση είχαμε για $t_{ox}=100\text{nm}$. Στη συνέχεια, συγκρίναμε την παραπάνω διάταξη με μια top-gate αρχιτεκτονική (στη μία περίπτωση η πύλη είναι από κάτω και στην άλλη από επάνω), έχοντας τις ίδιες δομικές παραμέτρους ώστε να μελετήσουμε την επίδραση της δομής στην απόδοση της διάταξης.

Τα αποτελέσματα της κατανομής δυναμικού και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου έδειξαν ότι υπάρχουν μικρές διαφορές απόδοσης των συσκευών μας (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Δυναμικά των δύο διατάξεων αριστερά της Bottom-gate και δεξιά της Top-gate διάταξης.

Έπειτα, συγκρίναμε τα πειραματικά αποτελέσματα ενός ψεκασμένου Οργανικού Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου με αυτών των θεωρητικών της προσομοίωσης, ώστε να εξάγουμε ένα ρεαλιστικό θεωρητικό μοντέλο. Στην Εικόνα 3 μπορούμε να δούμε τα δομικά στοιχεία της συγκεκριμένης διάταξης.



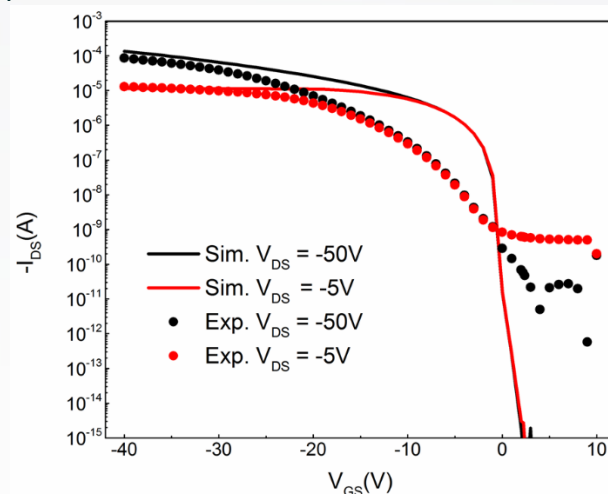
Εικόνα 3: BG-TC δομή διάταξης ψεκασμένου OFET (Εργαστήριο LTFN).

Με μια πρώτη προσέγγιση προσομοίωσης, ορίζοντας τα υλικά και προσθέτοντας το έξτρα layer που δημιουργείται από το διαχωρισμό φάσης του TIPS-PEN και PS, καταφέραμε να πετύχουμε ίδιες τάξεις μεγέθους των αποτελεσμάτων μας.

Σε δεύτερη προσέγγιση, με την εισαγωγή των interface traps ($\text{traps} = 2 \times 10^{11}$) στην ενεργό διεπιφάνεια πετύχαμε καλύτερα αποτελέσματα με τη μείωση του I_{on} .

Στη συνέχεια, μειώνοντας την κινητικότητα των οπών από $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ σε $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ώστε να είναι πιο αντιπροσωπευτική στα πειραματικά μας αποτελέσματα, πετύχαμε τη

μείωση των ρευμάτων, επομένως και την καλύτερη σύγκλιση των καμπυλών (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Μετατόπιση καμπύλης για κινητικότητα οπών $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Μια τέταρτη προσέγγιση θα ήταν να εισάγουμε αντίσταση σειράς και κατ' επέκταση εμφάνιση ρευμάτων διαρροής (leakages) με σκοπό να πετύχουμε χαμηλότερες τιμές ρεύματος (I_{on}), αύξηση του I_{off} ώστε να πλησιάσουμε την πειραματική τιμή της αναλογίας ρεύματος on/off.

Για να πετύχουμε ακόμα καλύτερα αποτελέσματα θα πρέπει να συνεχίσουμε την παραμετροποίηση των μοντέλων και παραμέτρων, όπως για παράδειγμα, την εισαγωγή παγίδων όγκου (bulk traps) με σκοπό την αύξηση του SS (Subthreshold Slope) προσεγγίζοντας την κλίση της πειραματικής καμπύλης.

Έπειτα, προσπαθήσαμε να προσομοιώσουμε ένα ηλεκτροχημικό τρανζίστορ (OECT) και αναφέραμε τους λόγους που αποτέλεσαν τροχοπέδη για την επιτυχημένη ολοκλήρωση του.

Μια OECT διάταξη μπορεί να περιγραφεί από δύο κυκλώματα, το ιοντικό και το ηλεκτρικό κύκλωμα. Στην ουσία, όταν εφαρμόσουμε θετική τάση στην πύλη, προκαλείται κίνηση φορέων του ηλεκτρολύτη (drift diffusion) και τα θετικά φορτία εισέρχονται στο αγώγιμο πολυμερές. Το πολυμερές μας

είναι θετικού τύπου (p-type), επομένως όταν έρθει σε επαφή με τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προκαλείται de-doping του πολυμερούς. Έτσι, τελικά στο κανάλι μας έχουμε κίνηση τριών φορέων: τα θετικά ιόντα του πολυμερούς (οπές (h+)) και τα ιόντα (θετικά και έπειτα τα αρνητικά) του ηλεκτρολύτη (P+ και N-).

Αυτό ήταν και το σημαντικότερο πρόβλημά που αντιμετωπίσαμε για την ολοκλήρωση της προσομοίωσης. Η Silvaco, δυστυχώς, δεν μας επιτρέπει να ορίσουμε 3 φορείς στην ίδια περιοχή.

Γίνεται, λοιπόν, εύκολα αντιληπτό ότι η προσομοίωση είναι ένας εναλλακτικός τρόπος πειραματισμού που παρέχει στον ερευνητή περισσότερες και ακριβείς πληροφορίες και μάλιστα, πιο γρήγορα και πιο οικονομικά.

Τζιόλα Γεωργία
Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

Νανοϋλικά

13. Νανοσωματίδια Φερρίτη σε Νανορευστά Μπετονίτη: Σύνθεση & Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Στις γεωτρήσεις για την εξόρυξη πετρελαίου χρησιμοποιούνται τα “γεωτρητικά ρευστά” (drilling fluids) με στόχο τη μεταφορά στην επιφάνεια των στερεών που προκύπτουν από την διάτρηση των πετρωμάτων, τη λίπανση και ψύξη των τρυπανιών, αλλά και την ενίσχυση της αντοχής των τοιχωμάτων των πηγαδιών. Τα πιο διαδεδομένα γεωτρητικά ρευστά, προκειμένου να είναι φιλικά προς το περιβάλλον αλλά και οικονομικά, έχουν σαν βασικό συστατικό το νερό (Water-Based Muds, WBM), στο οποίο προστίθενται πηλοί κυρίως μπεντονίτης ή αταπουλγίτης. Τα γεωτρητικά ρευστά είναι επιθυμητό να παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώ-

στε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις γεωτρήσεων, με ρυθμιζόμενες ρεολογικές ιδιότητες και παράλληλα υψηλή θερμική σταθερότητα. Τα γεωτρητικά ρευστά αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα κόστη κατά τη διάρκεια των γεωτρήσεων και αν δεν είναι κατάλληλα, μπορεί να προκαλέσουν ανεπανόρθωτες καταστροφές στα τοιχωμάτων των πηγαδιών. Για να περιορισθούν οι καταστροφές αυτές θα πρέπει τα ρευστά να έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν ένα λεπτό, αδιαπέραστο από υγρά επίστρωμα πάνω στα πετρώματα με αποτέλεσμα χαμηλή “απώλεια ρευστών” (fluid loss), το οποίο ταυτόχρονα θα διατηρεί καλές ρεολογικές ιδιότητες.

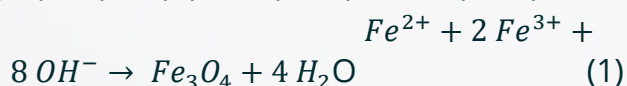
Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την επίτευξη του παραπάνω στόχου με τη χρήση νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν πολλές ελπιδοφόρες δυνατότητες σε εφαρμογές γεωτρήσεων αφού έχουν μπορούν να βελτιώσουν ή και να λύσουν το πρόβλημα της “απώλειας ρευστών” (fluid loss), όταν προστίθενται ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.5%), ενώ ταυτόχρονα βελτιστοποιούν τις ρεολογικές ιδιότητες των γεωτρητικών ρευστών. Οι μοναδικές τους ιδιότητες σχετίζονται με το μικρό τους μέγεθος και επομένως τον εξαιρετικά μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο. Έχει αποδειχθεί ότι τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων μπεντονίτη ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την “απώλεια ρευστών”.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός αιωρημάτων μπεντονίτη που παρουσιάζουν βέλτιστες ρεολογικές ιδιότητες, και τα οποία παρασκευάζονται με προσθήκη διαφόρων ειδών νανοσωματιδίων μαγνητίτη.

Μελετήθηκε η σύνθεση, με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, μαγνητικών νανοσωματιδίων (NPs) οξειδίου του σιδήρου (Fe_3O_4) και η ενσωμάτωση αυτών σε υδατικά αιωρήματα μπεντονίτη (Na-Wyoming). Τα NPs επικαλύφθηκαν επιφανειακά με κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ και αρκετά πολυμερή όπως δεξτράνη και πολυαιθυλενογλυκόλη. Για σύγκριση παρασκευάστηκαν και αιωρήματα

μπετονίτη με προσθήκη εμπορικών ΝΡs μαγνητίτη. Προκειμένου να χαρακτηρισθούν φυσικοχημικά τα αιωρήματα υπέστησαν ξήρανση με κοκκοποίηση σε θερμοκρασία υγρού N₂ (freeze granulation) και κρυοξήρανση (freeze drying). Η μορφολογία, η κρυσταλλική δομή και οι επιφανειακές ομάδες των ξηρών κόνεων εξετάσθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM και HRTEM), περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και φασματοσκοπία FTIR. Τέλος, μέσω μετρήσεων του ιξώδους σαν συνάρτηση της διατμητικής τάσης και της θερμοκρασίας, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη των μαγνητικών ΝΡs βελτιώνει σημαντικά τις ρεολογικές ιδιότητες των γεωτρητικών ρευστών που παρασκευάστηκαν.

Όλες οι χημικές ουσίες για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ήταν αναλυτικής καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τα FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O, αμμωνία και κιτρικό οξύ παραγέλθηκαν από τη Merck, ενώ η δεξτράνη από την Pharmacosmos και τα νανοσωματίδια από τη Sigma-Aldrich. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας (18.2 MΩcm⁻¹, MilliQ). Για τη σύνθεση 3g νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe₃O₄) ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά, 100 ml διπλά απιονισμένου νερού αναμείχθηκαν με 15 ml αμμωνίας (NH₃ 25%) με αργή μηχανική ανάδευση (120 rpm). Παράλληλα, στοιχειομετρικές ποσότητες FeCl₂·6H₂O και FeCl₃·4H₂O (Fe³⁺:Fe²⁺ =2:1) διαλύθηκαν σε μικρή ποσότητα διπλά απιονισμένου νερού. Το διάλυμα προστέθηκε σιγά σιγά στο διάλυμα της αμμωνίας και πραγματοποιήθηκε η κατακρήμνιση του μαύρου ιζήματος του μαγνητίτη, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μηχανική ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμα τριάντα λεπτά (500 rpm), έπειτα έγινε μαγνητικός διαχωρισμός του προϊόντος και

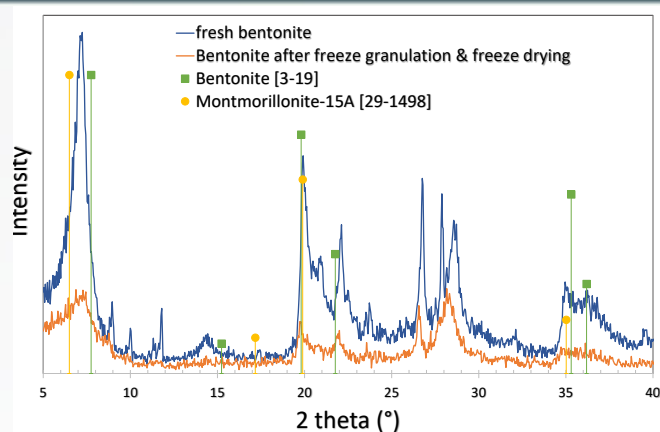
πλύσεις με διπλά απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση της αμμωνίας και των ιόντων χλωρίου.

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με επιφανειακή επικάλυψη, ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία, ελαφρά τροποποιημένη. Μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό προστέθηκε στο αιώρημα των νανοσωματιδίων το κατάλληλο αντιδραστήριο (κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, δεξτράνη και πολυαιθυλενογλυκόλη) και ακολούθησε επιπλέον μισή ώρα με ισχυρή μηχανική ανάδευση (500 rpm). Το τελικό προϊόν είχε pH στην περιοχή 8-9.5. Για την παρασκευή των προσομοιωμένων γεωτρητικών ρευστών προστέθηκαν 24,5 g Na- Wyoming μπετονίτη σε 350 ml διπλά απιονισμένου νερού (7% wt). Το αιώρημα αναδεύτηκε, για είκοσι λεπτά, πολύ έντονα στις 11000 rpm στην κατάλληλη συσκευή ανάμιξης Hamilton Beach Mixer. Κατόπιν μεταγγίστηκε σε πλαστικό μπουκάλι, όπου αφέθηκε, μακριά από πηγές φωτός, για 16 ώρες. Την επόμενη ημέρα προστέθηκαν στο αιώρημα μπεντονίτη τα νανοσωματίδια σε συγκέντρωση 0.5% και αναδεύτηκε για επιπλέον είκοσι λεπτά στις 11000 rpm στο Hamilton Beach Mixer. Το τελικό προϊόν, είχε pH στην περιοχή 8-8.2.

Μέρος των αιωρημάτων που παρασκευάστηκαν, ξηράθηκαν, προκειμένου να ακολουθήσει φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στερεών δειγμάτων. Προκειμένου να διατηρήσουν τα δείγματα όσο το δυνατόν περισσότερο την δομή που είχαν στα αντίστοιχα αιωρήματα η ξήρανση πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό ξήρανσης με κοκκοποίηση παρουσία υγρού αζώτου (freeze granulation) και κρυοξήρανσης (freeze drying). Το αιώρημα τοποθετήθηκε σε χοάνη και προστέθηκε σε μικρές σταγόνες σε δοχείο που περιείχε υγρό N₂, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Ακολούθησε κρυοξήρανση, για 24-48 ώρες στην ειδική συσκευή Lyovac GT-2 (SRK Systemtechnik GmbH).

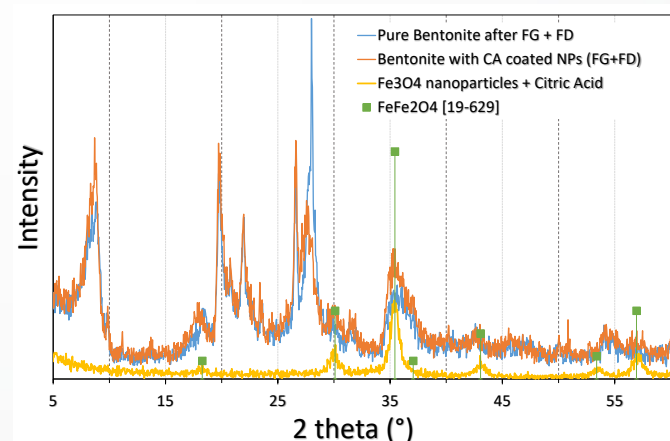
Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD, Siemens D-500), φυσικής ρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (Micromeritics Tristar), Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR, Bruker Tensor-27) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HRTEM, JEOL JEM 201, 200 kV) σε συνδυασμό με Μικροανάλυση Ακτίνων-Χ (EDS, Oxford Instruments INCA).

Στο Σχήμα 1 συγκρίνονται τα ακτινογραφήματα XRD δύο δειγμάτων μπετονίτη. Το ένα δεν έχει υποστεί καμιά προκατεργασία, ενώ το δεύτερο έχει χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή αιωρήματος με συγκέντρωση 7% σε νερό, το οποίο ξηράνθηκε με κρυοξήρανση (freeze drying, FD) αφού πρωτίτερα έγινε κοκκοποίησή του παρουσία υγρού αζώτου (freeze granulation, FG). Στο ίδιο διάγραμμα παρουσιάζεται και η ταυτοποίηση των κορυφών των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι τα κύρια συστατικά, και στα δύο δείγματα, είναι ο μοντμοριλονίτης-15A, με χημικό τύπο $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και ο bentonite $\text{Na-Al-Si-O-OH-H}_2\text{O}$. Παρατηρούμε, επίσης, ότι το δείγμα που έχει υποστεί FG και FD, διατηρεί τις κορυφές του στις μεγάλες γωνίες, όμως στις χαμηλές γωνίες, υπάρχει μεγάλη ελάττωση στην ένταση της κορυφής που εμφανίζεται στις $\sim 7^\circ$. Η κορυφή αυτή με $hkl=001$ αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των επίπεδων φύλλων του φυλλόμορφου μπετονίτη. Το γεγονός ότι μειώνεται η σχετική έντασή της υποδεικνύει ότι υπάρχουν λιγότερα φύλλα με αυτή την απόσταση. Αυτό οφείλεται στο ότι τα φύλλα έχουν ανοίξει λόγω της ενυδάτωσής του έπειτα από την παραμονή του 16 ώρες σε νερό για τη δημιουργία του αιωρήματος.



Σχήμα 1. Ακτινογράφημα XRD μπετονίτη χωρίς καμιά προκατεργασία και μετά από ξήρανση με freeze granulation και κρυοξήρανση

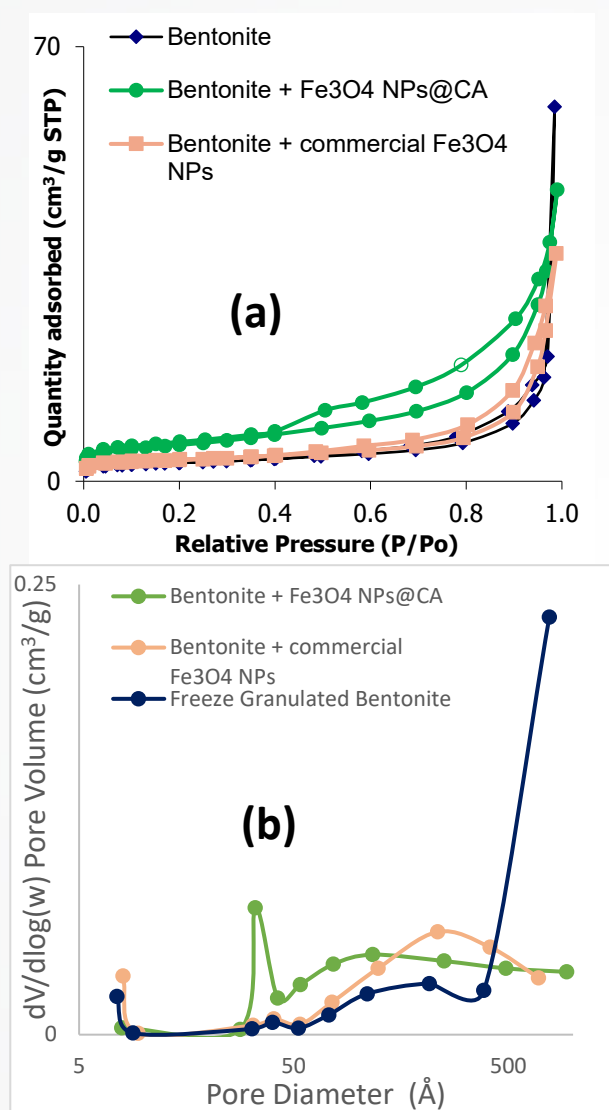
Στο Σχήμα 2, φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD που έχουν ληφθεί από απλό αιώρημα μπετονίτη, νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ (NPs+CA) και αιώρημα μπετονίτη στον οποίο έχουν προστεθεί τα NPs+CA. Και τα τρία δείγματα χαρακτηρίστηκαν μετά από FG και FD. Στο διάγραμμα φαίνεται ότι το ακτινογράφημα του μπετονίτη με τα νανοσωματίδια αποτελεί την υπέρθεση των αντίστοιχων ακτινογραφημάτων του καθαρού μπετονίτη και των NPs+CA.



Σχήμα 2. Σύγκριση ακτινογραφημάτων XRD (α) μπετονίτη χωρίς νανοσωματίδια, (β) μπετονίτη με νανοσωματίδια Fe_3O_4 επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ και, (γ) νανοσωματίδια Fe_3O_4 επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ

Στο σχήμα 3, παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα των ισόθερμων (α) καθώς και

της διαμέτρου των πόρων (b) από τη φυσική ρόφηση αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου στο Micromeritics Tristar, για τα δείγματα αιωρήματος καθαρού μπετονίτη, μπετονίτη με νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ καθώς και μπετονίτη με εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη.



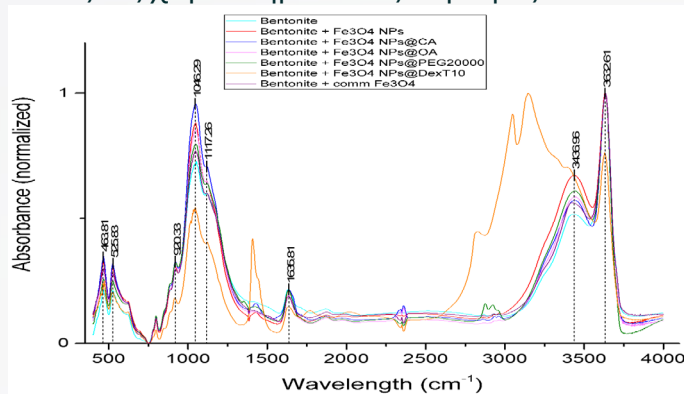
Σχήμα 3. (α) Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και (β) κατανομή μεγέθους πόρων για καθαρό μπετονίτη, μπετονίτη με νανοσωματίδια επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ και μπετονίτη με εμπορικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 .

Το δείγμα του μπετονίτη που περιέχει νανοσωματίδια μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος έχει την μεγαλύτερη ειδική ε-

πιφάνεια, $34.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, σε σχέση με τον καθαρό μπετονίτη ($15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) και τον μπετονίτη με εμπορικά NPs ($11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Από τις ισοθέρμες (Σχήμα 3α) και από το διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων (Σχήμα 3β), φαίνεται ότι το δείγμα του μπετονίτη που περιέχει νανοσωματίδια μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος διαθέτει μεσοπόρους με διάμετρο 3-4 nm, οι οποίοι πιθανόν να σχηματίζονται λόγω της απομάκρυνσης των φύλλων του μπετονίτη. Αντίθετα, τα εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη φαίνεται ότι δε βοηθούν στην αποκόλληση των φύλλων, αντιθέτως τα κλείνουν πιο πολύ.

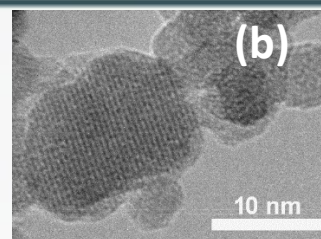
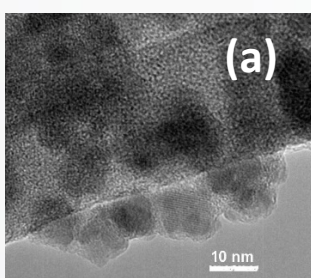
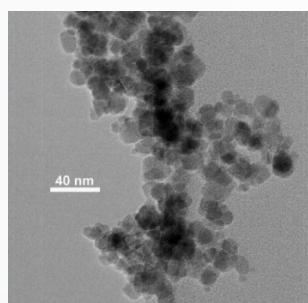
Στο σχήμα 4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά φάσματα των δειγμάτων μπετονίτη χωρίς νανοσωματίδια, μπετονίτη με νανοσωματίδια χωρίς επικάλυψη και μπετονίτη με νανοσωματίδια επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, δεξτράνη, πολυαιθυλενογλυκόλη και με εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη. Ο καθαρός μπετονίτης δίνει χαρακτηριστικές κορυφές στα 1042 cm^{-1} και 464 cm^{-1} που αποδίδονται στη δόνηση του δεσμού πυριτίου με οξυγόνο Si-O-Si και στα 523 cm^{-1} που οφείλεται στην κάμψη του δεσμού πυριτίου, οξυγόνου και αλουμινίου Si-O-Al. Η κορυφή των 1630 cm^{-1} οφείλεται στην παρουσία νερού. Στο φάσμα του μπετονίτη με νανοσωματίδια μαγνητίτη χωρίς επικάλυψη εμφανίζονται οι επιπλέον κορυφές στα 1372 cm^{-1} και στα 1430 cm^{-1} . Οι δύο αυτές κορυφές επιβεβαιώνουν τη δημιουργία δεσμών μεταξύ των νανοσωματιδίων και του μπετονίτη. Αντίστοιχα, παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά στο φάσμα του μπετονίτη με νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που μας δείχνουν την επιτυχή ένωση των νανοσωματιδίων με τον μπετονίτη εμφανίζονται στα 1402 cm^{-1} και στα 1440 cm^{-1} . Ανάλογη συμπεριφορά υποδεικνύουν και τα νανοσωματίδια με επικάλυψη.

λυψη αιθυλενογλυκόλης (PEG) ενώ τα εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη δεν έχουν αυτές τις χαρακτηριστικές κορυφές.



Σχήμα 4. Φάσματα FTIR από ξηραμένα αιωρήματα μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια με καθαρά νανοσωματίδια Fe_3O_4 και με νανοσωματίδια Fe_3O_4 επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, δεξτράνη, πολυαιθυλενογλυκόλη καθώς και με εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη

Η παρατήρηση της μικροδομής των δειγμάτων με HR-TEM επιτρέπει την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων και των φυλλόμορφων δομών του μπεντονίτη, οι οποίες επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων.

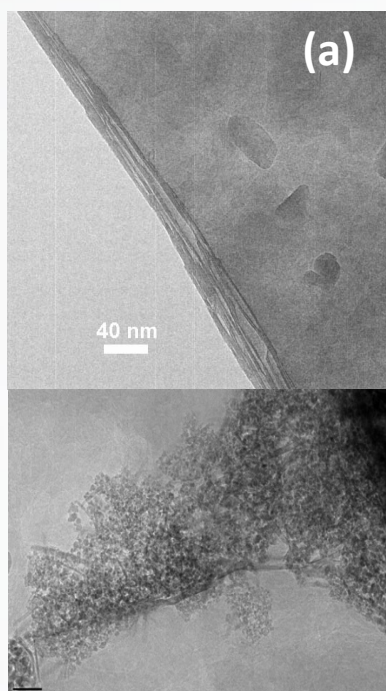


Σχήμα 5. Εικόνα TEM από νανοσωματίδια Fe_3O_4 , (α) καθαρά (β) επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ (c) εικόνα HRTEM νανοσωματιδίων Fe_3O_4

Αρχικά, στο σχήμα 5 βλέπουμε εικόνες από τα νανοσωματίδια μαγνητίτη. Στην εικόνα 5α παρουσιάζονται τα καθαρά NPs χωρίς καμιά επικάλυψη. Παρατηρούμε ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά, με μέση διάμετρος περίπου 10nm. Στην εικόνα 5b φαίνονται τα νανοσωματίδια μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος. Παρατηρούμε ότι και αυτών το σχήμα είναι σφαιρικό ενώ η μέση διάμετρος δε φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αυξημένη, παραμένοντας περίπου στα 10nm. Παρατηρούμε επίσης ότι η επικάλυψη με κιτρικό οξύ δημιουργεί κάτι σαν δίκτυο μέσα στο οποίο διατάσσονται τα νανοσωματίδια. Τέλος, στην εικόνα 5c παρουσιάζεται εικόνα από νανοσωματίδιο μαγνητίτη υψηλής διακριτικής ικανότητας, στην οποία διακρίνονται τα κρυσταλλικά του επίπεδα, γεγονός που αποδεικνύει την υψηλή κρυσταλλικότητα των NPs.

Στο σχήμα 6α φαίνεται η εικόνα TEM που ελήφθη από ξηραμένο, με FG και FD αιώρημα καθαρού μπεντονίτη χωρίς νανοσωματίδια. Παρατηρούμε ότι η απόσταση μεταξύ των φύλλων δεν είναι σταθερή και κυμαίνεται από 3 nm έως και 10 nm. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με την εικόνα μπεντονίτη που παρουσιάστηκε από τους Z. Vryzas et al. όπου περίπου 20 φύλλα είναι πολύ καλά στοιβαγμένα και ισαπέχουν με απόσταση περίπου 1nm. Η διαφορά οφείλεται στον τρόπο ξήρανσης του αιωρήματος. Όταν αυτό ξηρανθεί με τις μεθόδους που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, FG και FD, η κατάσταση του μπεντονίτη

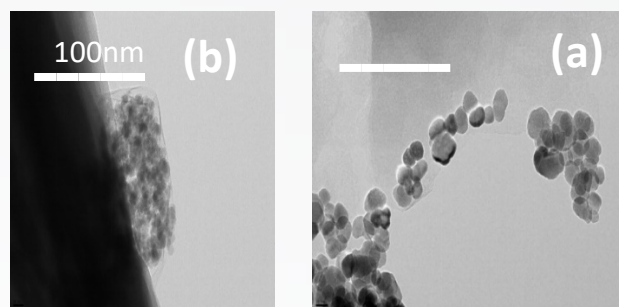
προσομοιάζει περισσότερο με την κατάσταση στο αιώρημα, επειδή λόγω της ταχύτητας ψύξης με υγρό άζωτο και της εξαχνωσης του στερεού νερού χωρίς αυτό να περάσει από την υγρή φάση, δεν δίνεται η δυνατότητα στα φύλλα του μπετονίτη να συρρικνωθούν κατά την ξήρανση. Δηλαδή, η μικροδομή που παρατηρείται με το TEM είναι περίπου αυτή του υγρού αιωρήματος.



Σχήμα 6. Εικόνα TEM από (α) μπετονίτη χωρίς νανοσωματίδια, (β) μπετονίτη με νανοσωματίδια Fe_3O_4

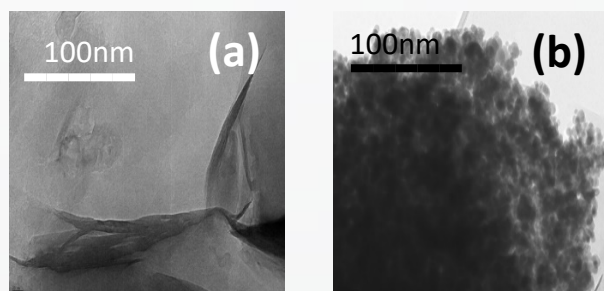
Στην εικόνα 6b, φαίνονται φύλλα μπετονίτη πάνω στα οποία είναι διεσπαρμένα νανοσωματίδια μαγνητίτη. Παρατηρούμε ότι τα νανοσωματίδια προτιμούν να διατάσσονται στις άκρες των φύλλων του μπετονίτη δημιουργώντας μεγάλα συσσωματώματα. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν παρατηρείται στην περίπτωση που το αιώρημα μπετονίτη περιέχει νανοσωματίδια μαγνητίτη με επικάλυψη κιτρικού οξέος, όπως φαίνεται στην εικόνα 7a, αφού αυτά δημιουργούν πολύ μικρά συσσωματώματα. Τα εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη, παρατηρούμε ότι δημιουργούν και αυτά συσσωματώματα, είναι κατά πολύ μεγαλύτερα σε διάμετρο και δεν

εισέρχονται ανάμεσα στα φύλλα. Όλα αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις μετρήσεις από BET και FTIR που παρουσιάστηκαν παραπάνω.



Σχήμα 7. Εικόνα TEM από (α) μπετονίτη με νανοσωματίδια Fe_3O_4 με επικάλυψη κιτρικού οξέος, (β) μπετονίτη με εμπορικά νανοσωματίδια Fe_3O_4

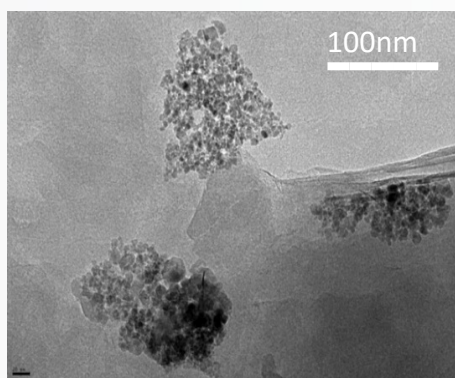
Τέλος, στο σχήμα 8 παρουσιάζεται η συμπεριφορά των αιωρημάτων μπετονίτη υπό την αύξηση θερμοκρασίας στους $60^\circ C$, δεδομένου ότι οι συνθήκες που επικρατούν στα γεωτρητικά πηγάδια είναι υψηλών θερμοκρασιών ($\sim 230^\circ C$). Τη θέρμανση των δειγμάτων ακολούθησε η ακαριαία ψύξη τους με υγρό άζωτο N_2 και η κρυοξήρανση τους, όπως περιεγράφηκε παραπάνω. Όπως φαίνεται στην εικόνα 8a, ο μπετονίτης που δεν περιέχει νανοσωματίδια, υφίσταται τάσεις στα φύλλα του με αποτέλεσμα αυτά να παραμορφώνονται. Ανάλογη συμπεριφορά καταστροφής της δομής, παρουσιάζει ο μπετονίτης που περιέχει εμπορικά νανοσωματίδια μαγνητίτη, αφού όπως φαίνεται στην εικόνα 8b, αυτά τείνουν να δημιουργούν τεράστια συσσωματώματα.



Σχήμα 8. Εικόνα TEM από (α) μπετονίτη χωρίς νανοσωματίδια, (β) μπετονίτη με εμπορικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 . Και στις δύο περιπτώσεις η θερμοκρασία είχε αυξηθεί στους $60^\circ C$

(b)

Όλα τα παραπάνω, όμως, δεν παρατηρούνται στην περίπτωση που ο μπετονίτης περιέχει νανοσωματίδια μαγνητίτη επικαλυμμένα με κιτρικό οξύ (εικόνα 9), όπου η δομή του φαίνεται σταθεροποιημένη, αναδεικνύοντας τα και πάλι ως την καλύτερη επιλογή.



Σχήμα 9. Εικόνα TEM από μπετονίτη με νανοσωματίδια Fe_3O_4 με επικάλυψη κιτρικού οξέος μετά από αύξηση της θερμοκρασίας στους $60^\circ C$

Αναστασία Τερζίδου
Απόφοιτη ΔΠΜΣ N&N

14. Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη νηματωδοκτόνου δράσης νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου σε *Meloidogyne incognita* και *Meloidogyne javanica*

Ο αγροχημικός τομέας αντιμετωπίζει διάφορα προβλήματα για τα οποία αναζητεί λύσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κατανάλωση σκευασμάτων τα οποία περιέχουν φυτοφάρμακα και λιπάσματα

που επάγουν την ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών, και συνεπώς καθιστούν τα αντιβιοτικά μη-δραστικά. Επιπροσθέτως, η καταστροφή των καλλιεργειών οδηγεί σε οικονομική ζημία των παραγωγών. Η Νανοτεχνολογία προσφέρει λύσεις στις παραπάνω περιπτώσεις με τη χρήση νανοσωματιδίων που δρουν ως μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα, εντομοκτόνα και τα οποία συμβάλλουν στη βελτίωση της παραγωγής, στην ελεγχόμενη απελευθέρωση θρεπτικών ουσιών και στη χρήση χαμηλών δόσεων της εκάστοτε δραστικής ουσίας.



Εικόνα 1: Εικόνες από καταστροφές καλλιεργειών

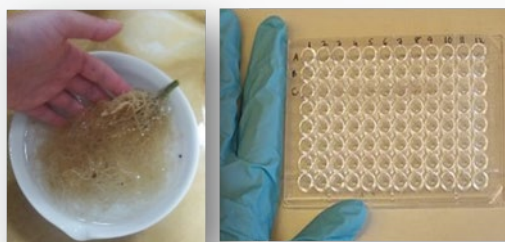
Οι νηματώδεις οργανισμοί είναι υπεύθυνοι για την πρόκληση μεγάλου μέρους καταστροφών στις παραγωγές. Πιο συγκεκριμένα, οι προνύμφες νηματωδών δευτέρου σταδίου και ειδικά του είδους *Meloidogyne* προσβάλλουν τις ρίζες των φυτών προκαλώντας κόμβους με αποτέλεσμα την ελλιπή θρέψη των φυτών.



Εικόνα 2: Δημιουργία κόμβων στις ρίζες των φυτών

Το υδροξείδιο του ασβεστίου αποτελεί ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς, μεταξύ άλλων και του αγροχημικού. Συμβάλλει στη θρέψη των φυτών και

των συγκομιδών, στη ρύθμιση pH όξινων εδαφών, στη βελτίωση γονιμότητας εδάφους και δρα ως φυτοπροστατευτικό. Έτσι, συντέθηκαν και εφαρμόστηκαν πεγκυλιωμένα νανοσωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου σε νηματώδεις οργανισμούς διαφορετικής σύστασης και μεγέθους. Για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκαν δύο πρόδρομες ενώσεις προκειμένου να διερευνηθούν οι συνθήκες αντίδρασης. Πεγκυλιώθηκαν με τη χρήση τριών πολυολών διαφορετικού μοριακού βάρους. Ακολούθησε προσδιορισμός δομικών χαρακτηριστικών με τις τεχνικές Περίθλασης Ακτινών-Χ (XRD), Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), Δυναμικής Σκέδασης φωτός (DLS) και Κατανομής ζ-δυναμικού. Προέκυψαν νανοσωματίδια υδροξειδίου του ασβεστίου καθαρά ή με προσμίξεις. Απομονώθηκαν νανοσωματίδια διαφορετικού μεγέθους και χημικής σύστασης, επικαλυμμένα με διαφορετικό ποσοστό επιφανειοδραστικού. Οι βιοεφαρμογές πραγματοποιήθηκαν *in vitro* σε πλάκες Elisa όπου εμβάπτιστηκαν προνύμφες νηματωδών σε ένα εύρος συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων υδροξειδίου του ασβεστίου. Από τις βιοδοκιμές προέκυψε ότι τα πεγκυλιωμένα νανοσωματίδια παρουσίασαν μικρότερη τιμή EC₅₀ με το πέρασμα των ωρών.



Εικόνα 3: Απομόνωση προνυμφών (αριστερά). Εμβάπτιση σε πλάκες Elisa (δεξιά)

Τρύφων Παναγιώτα
Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

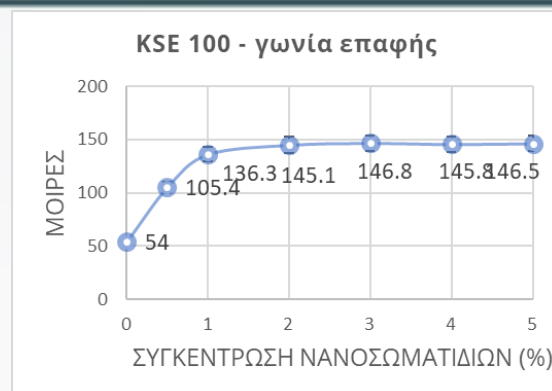
15. Σχέση Υδροφοβικότητας / Υδροφιλικότητας και Υδατοαπωθητικότητας Επιφανειών

Οι υπερυδροφόβες επιφάνειες αποτελούν ένα εξαιρετικά αναπτυσσόμενο κλάδο μελέτης από την επιστημονική κοινότητα. Αυτό γιατί εκτός του ότι απομακρύνουν το νερό, αποκτούν και ικανότητες αυτοκαθαρισμού. Τα μνημεία και τα έργα τέχνης πλήττονται κυρίως από το νερό της βροχής και κατ' επέκταση από την υγρασία, έτσι, η έρευνα κινείται στη σφαίρα της αδιαβροχοποίησης και προστασίας τους από τη γενικότερη ατμοσφαιρική ρύπανση. Το αντικείμενο της μελέτης αυτής είναι η παρασκευή τέτοιων επιφανειών με μια εύκολη μέθοδο ψεκασμού. Με τη μέθοδο αυτή δημιουργούνται υπερυδροφόβα υμένα. Σε θεωρητικό επίπεδο, η μελέτη πραγματεύεται το πως σχετίζεται η υδατοαπωθητικότητα μιας επιφάνειας με τον όγκο και την πρόσφυση της σταγόνας σε αυτή.

Ένα σημαντικό μέρος των προσπαθειών για την προστασία των μνημείων από το νερό έχει στραφεί στη χρήση διαφόρων πολυμερών. Εδώ αξιολογείται η προστατευτική ικανότητα της σιλικόνης και μιγμάτων σιλικόνης-νανοσωματιδίων SiO₂ σε υποστρώματα ποικίλων υλικών. Η αξιολόγηση έγινε με γνώμονα τη μέτρηση της γωνίας επαφής, τη μέτρηση της τριχοειδούς υδαταπορρόφησης, τη μέτρηση της μείωσης της διαπερατότητας στους υδρατμούς και τον έλεγχο της χρωματικής μεταβολής. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν λευκό μάρμαρο θάσου (86% δολομίτη, 12% ασβεστίτη και 2% χαλαζία) και πολυμερή πυριτικού αιθυλεστέρα σε μίγμα υδρογονανθράκων, κα-

τάλληλα για τη στερέωση πορωδών δομικών υλικών. Χρησιμοποιούνται στη συντήρηση λίθων και κονιαμάτων σε μνημεία, ψηφιδωτά, πλινθοδομές, τοιχογραφίες, είτε επιφανειακά (αν απαιτείται μόνο επιφανειακή στερέωση) ή μέχρι τον κορεσμό του προς στερέωση υλικού. Εξαιτίας του χαμηλού ιξώδους που έχουν μπορούν να εισχωρήσουν σε μεγάλο βάθος φτάνοντας μέχρι τον πυρήνα του υλικού.

Η μελέτη αυτή πραγματεύεται τη δημιουργία υδροφοβων υμενίων στην επιφάνεια μαρμάρων, με σκοπό να προστατέψουν το μάρμαρο από το νερό της βροχής και τη γενικότερη ατμοσφαιρική ρύπανση. Η μέθοδος του ψεκασμού η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι πολύ χαμηλού κόστους, μεγάλης ευκολίας στην εφαρμογή της και ανεξάρτητη του υποστρώματος, έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα για την προστασία μνημείων πολιτισμού. Διεξήχθησαν πειράματα μέτρησης της γωνίας επαφής και στροφής του νερού όταν αυτό εναποτίθεται στην επιφάνεια του προστατευτικού υμενίου. Στη συνέχεια, έγιναν χρωματομετρικές μετρήσεις για να διαπιστωθεί εάν το υμένιο αλλάζει το χρώμα του υποστρώματος, κάτι που δεν συμβαίνει. Επίσης, έγινε peeling test για να διαπιστωθεί η μηχανική αντοχή του υμενίου. Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι λόγω του σχηματισμού τραχύτητας στη μικρο- και νάνο-κλίμακα, με το υμένιο αυτό τα υποστρώματα απέκτησαν υδροφοβο χαρακτήρα, ορισμένες φορές μάλιστα πλησιάζοντας την υπερυδροφοβικότητα.



Εικόνα 1: Διάγραμμα συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων στα διαλύματα σε συνάρτηση με τη γωνία επαφής που εμφανίζει μια σταγόνα νερού σε κάθε συγκέντρωση.

Στην εικόνα 1 βλέπουμε αρκετή διαφορά μεταξύ 0% και 0.5%. Στη συγκέντρωση 1%, η υδροφοβικότητα έχει πιάσει σχεδόν το πλατό της ενώ έπειτα φτάνει σε αυτό, από τις συγκεντρώσεις 2% έως 4%. Αξιοσημείωτο είναι ότι με τα πειράματα που έλαβαν χώρα αποδείχθηκε πως σε γενικές γραμμές από το 4% κι έπειτα η καμπύλη αρχίζει να πέφτει (5%). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα νανοσωματίδια βρίσκονται πια σε περίσσεια, δεν αναμιγνύονται καλά με τον διαλύτη και σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα απ' το επιθυμητό και μειώνουν τον υδροφοβικό χαρακτήρα του υμενίου. Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μειώνει την τραχύτητα και συνεπώς την επιφάνεια του υποστρώματος, έτσι δεν ενισχύεται η υδροφοβικότητα.



Εικόνα 2: Διάγραμμα συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων στα διαλύματα σε συνάρτηση με τη γωνία

στροφής που εμφανίζει μια σταγόνα νερού σε κάθε συγκέντρωση.

Η γωνία στροφής (εικόνα 2) σχετίζεται με τις μοίρες κατά τις οποίες πρέπει να στραφεί το υπόστρωμα, έτσι ώστε η σταγόνα να κυλήσει και να φύγει από την επιφάνεια. Η σημασία αυτής της γωνίας είναι μεγάλη, καθώς είναι αυτή που καθορίζει το φαινόμενο του αυτοκαθαρισμού. Όσο πιο μικρή είναι, τόσο πιο εύκολο είναι για μια σταγόνα νερού να απομακρυνθεί από την επιφάνεια. Έτσι, ενισχύεται και το φαινόμενο αυτό, μαζί με της υδροφοβικότητας. Είναι εμφανής η κατακόρυφη πτώση της γωνίας όσο αυξάνει η συγκέντρωση, κάτι που δείχνει πως όσο περισσότερα τα νανοσωματίδια τόσο πιο υδατοαπωθητική είναι η επιφάνεια. Αυτό, βέβαια, έρχεται σε σύγκρουση με την παραπάνω παρατήρηση για το 5%, αλλά οφείλεται στο ότι το πείραμα της γωνίας στροφής είναι διαφορετικής φύσεως με αυτό της γωνίας επαφής, καθώς ακόμα και μετά τη συγκέντρωση νανοσωματιδίων 4% η σταγόνα συνεχίζει να φεύγει ευκολότερα. Με αυτό έχει να κάνει η στρέψη του υποστρώματος και οι δυνάμεις που ασκούνται όσο η σταγόνα βρίσκεται σε κεκλιμένο επίπεδο.

Τέλος, έγινε μια θεωρητική προσέγγιση της πιθανής σχέσης της γωνίας στροφής με τη δύναμη προσκόλλησης της σταγόνας στην επιφάνεια και της υδατοαπωθητικότητας, καθώς παρατηρήθηκε ότι επιφάνειες με μεγάλες γωνίες επαφής ($>140^\circ$) δεν εμφάνιζαν, αντίστοιχα, μικρή γωνία στροφής. Αποδείχθηκε ότι η αριστερή κι η δεξιά γωνία μιας σταγόνας σε κεκλιμένο επίπεδο, σχετίζονται με γραμμικό τρόπο με τη γωνία επαφής και τη γωνία στροφής. Εφόσον αποδείχθηκε αυτό, δείχθηκε ότι υπάρχει κρίσιμος όγκος σταγόνας για τον οποίο κάθε επιφάνεια είναι υδατοαπωθητική, ανεξάρτητα απ' τη γωνία στροφής.

Αστέριος Παπαστεργίου
Απόφοιτος του ΔΠΜΣ Ν&Ν

16. Δομικός και μαγνητικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($\text{RE}=\text{Dy}, \text{Yb}, \text{Gd}$) για εφαρμογές μαγνητικής υπερθερμίας

Τα τελευταία χρόνια οι φερρίτες κοβαλτίου (CoFe_2O_4) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως η θερμική τους σταθερότητα, η μηχανική τους αντοχή, αλλά και οι αυξημένες τιμές μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας και συνεκτικού πεδίου, σε συνδυασμό με καλές τιμές της μαγνήτισης κόρου. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά τους καθιστούν υποψήφια υλικά για χρήση σε ένα εύρος εφαρμογών, τόσο στον τομέα της Ιατρικής όσο και στον τομέα της Ηλεκτρονικής. Πολλές ερευνητικές ομάδες διερευνούν την επίδραση που μπορεί να έχει η υποκατάσταση ιόντων Fe^{3+} από ιόντα σπάνιων γαιών στις ιδιότητες του CoFe_2O_4 , με σκοπό τη σύνθεση υλικών με ιδιότητες προσαρμοσμένες κατάλληλα για την εφαρμογή που προορίζονται.

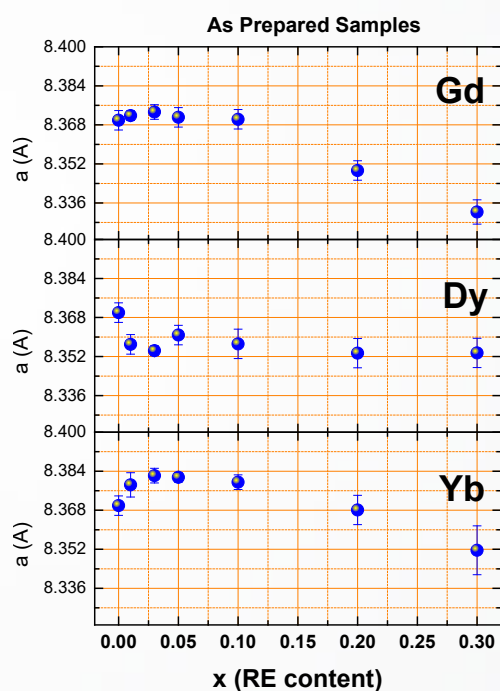
Η μαγνητική υπερθερμία αποτελεί μια μέθοδο που διερευνάται στη θεραπεία του καρκίνου μέσω της χρήσης μαγνητικών νανοσωματιδίων. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια λειτουργούν ως κέντρα παραγωγής θερμότητας κάτω από την επίδραση ενός εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, λόγω της αλληλεπίδρασης των μαγνητικών τους ροπών με αυτό. Ωστόσο, η θερμική απόκριση των μαγνητικών νανοσωματιδίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων του μεγέθους, της δομής και

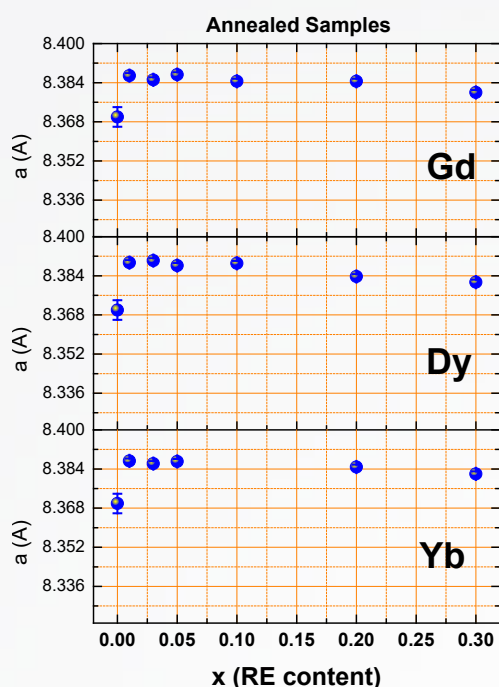
της στοιχειομετρίας αυτών, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την κατάλληλη ρύθμιση των μαγνητικών ιδιοτήτων για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν νανοσωματίδια φερρίτη κοβαλτίου στα οποία έγινε μερική υποκατάσταση των ιόντων σιδήρου με κατιόντα σπάνιων γαιών δυσπρωσίου (Dy), υττερβίου (Yb) και γαδολινίου (Gd) προς σχηματισμό της ένωσης με γενικό ονομαστικό τύπο $\text{CoFe}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ (όπου $\text{RE}=\text{Dy}, \text{Yb}, \text{Gd}$ και $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$). Η σύνθεση των υλικών έγινε σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιασι της Ρουμανίας [1] μέσω της μεθόδου συγκαταβύθισης, και ακολούθησε ανόπτηση μιας ποσότητας των δειγμάτων αυτών στους 1250°C για 12 ώρες στον αέρα, με σκοπό τη χαλάρωση της δομής η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη διάχυση των κατιόντων σπάνιας γαίας στο πλέγμα του σπινελίου.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο δομικός και μαγνητικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων αυτών, τόσο πριν όσο και μετά την ανόπτηση, ώστε να γίνει διερεύνηση του κατά πόσο η θερμική κατεργασία μπορεί να βοηθήσει στη χαλάρωση των τάσεων και την καλύτερη ανακατανομή αλλά και είσοδο των κατιόντων της σπάνιας γαίας στο πλέγμα του σπινελίου, βελτιώνοντας τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Από τις μετρήσεις XRD και την ανάλυση Rietveld έγινε μελέτη της επίδρασης της πλεγματικής σταθεράς των δειγμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητα σε σπάνια γαία. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι για τα δείγματα πριν την ανόπτηση με προσμίξεις Yb και Gd υπήρξε μια μικρή αύξηση της πλεγματικής σταθεράς για περιεκτικότητες σπάνιας γαίας έως 3%, ενώ από εκεί και πέρα σημειώθηκε μια γραμμική πτώση. Δεδομένου ότι αυτά τα δείγματα είναι μιας φάσης (single phase), θεωρήθηκε ότι η σπάνια γαία μπαίνει στη

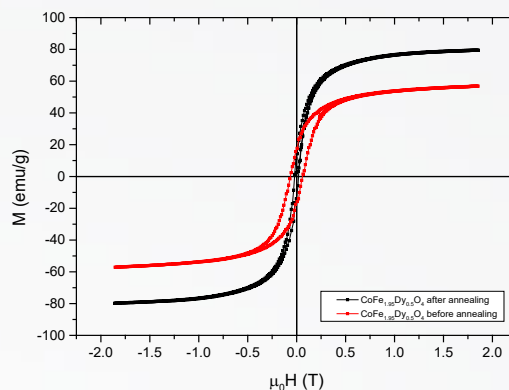
δομή αλλά προκαλεί κάποιου είδους δομική παραμόρφωση. Αντίθετα, όλα τα δείγματα μετά την ανόπτηση εμφανίζουν μια ελαφρώς μεγαλύτερη πλεγματική σταθερά για ποσοστά 1-5% σπάνιας γαίας, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η πλεγματική σταθερά παραμένει σχεδόν σταθερή παρόλη την εμφάνιση παρασιτικών φάσεων. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η θερμοδυναμικά σταθερή δομή του φερρίτη κοβαλτίου ανέχεται ένα μικρό ποσοστό σπάνιας γαίας ($x=0.01-0.05$) στο πλέγμα, ενώ μεγαλύτερες περιεκτικότητες δεν ευνοούνται θερμοδυναμικά και αποβάλλονται από την κυψελίδα δημιουργώντας δευτερογενείς φάσεις.





Σχήμα 1. Συγκεντρωτικά διαγράμματα πλεγματικής σταθεράς σε σχέση με την περιεκτικότητα σε σπάνια γαία **επάνω** για τα δείγματα πριν την ανόπτηση (*as prepared*) και **κάτω** για τα δείγματα μετά την ανόπτηση (*annealed*). Συμπεριλαμβάνεται η πλεγματική σταθερά του στοιχειομετρικού (*as prepared*) φερρίτη κοβαλτίου ($x=0.00$).

Επίσης, με την ανόπτηση τα δείγματα εμφάνισαν καλύτερη κρυσταλλικότητα, αυξήθηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους, το οποίο επιβεβαιώθηκε τόσο από το XRD όσο και από το TEM, ενώ εμφάνισαν δευτερογενείς φάσεις για τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες προσμίξεων. Από τις μαγνητικές μετρήσεις ήταν φανερό στα δείγματα πριν την ανόπτηση ότι σημειώθηκε αύξηση της μαγνήτισης κόρου των δειγμάτων με 5% κ.α. περιεκτικότητα σπανίων γαιών σε σχέση με τον στοιχειομετρικό φερρίτη κοβαλτίου. Μετά την ανόπτηση σημειώθηκε αύξηση της μαγνήτισης κόρου όλων των δειγμάτων και μείωση του συνεκτικού τους πεδίου, σε σχέση με τα δείγματα πριν την ανόπτηση, το οποίο θεωρήθηκε ένα φαινόμενο μεγέθους.

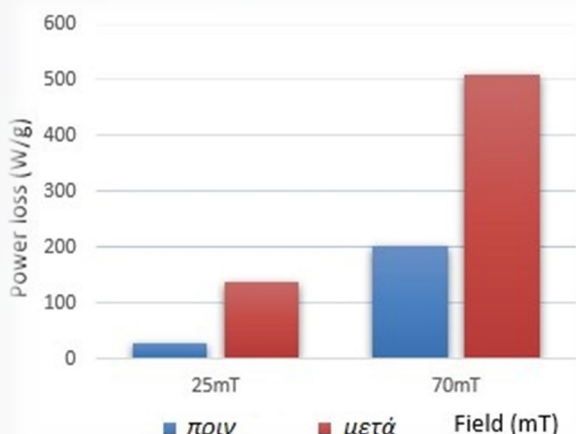


Σχήμα 2. Σύγκριση του $\text{CoFe}_{1.95}\text{Dy}_{0.5}\text{O}_4$ πριν (κόκκινη καμπύλη) και μετά την ανόπτηση (μαύρη καμπύλη)

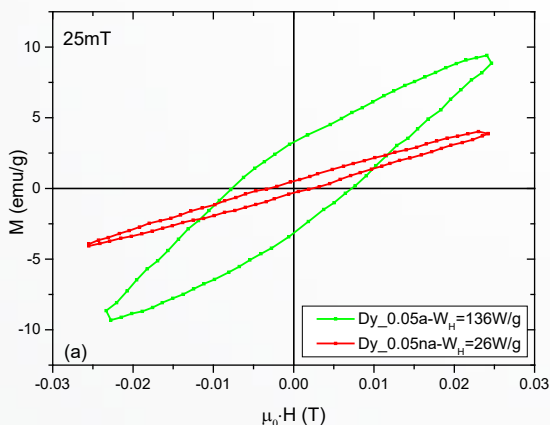
Πραγματοποιήθηκε, ακόμη, η εκτίμηση της θερμικής απόκρισης των δειγμάτων και για τις τρεις σειρές προσμίξεων (Dy, Yb, Gd), τόσο πριν όσο και μετά την ανόπτηση, σε πεδίο 25mT και συχνότητα 765 kHz, ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της ανόπτησης αλλά και των προσμίξεων στις τιμές των ειδικών απωλειών ισχύος (SLP).

Επιπλέον, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών συνθηκών πεδίου και συχνότητας στη θερμική απόδοση, υπολογίστηκαν οι ειδικές απώλειες ισχύος (SLP) για τα δείγματα της σειράς με πρόσμιξη Dy, πριν και μετά την ανόπτηση, σε δύο διαφορετικές συνθήκες πεδίου και συχνότητας (25 mT-765 kHz, 70 mT-375 kHz). Η εκτίμηση των δεικτών SLP πραγματοποιήθηκε τόσο μέσω της θερμιδομετρικής όσο και της μαγνητομετρικής μεθόδου, για ορισμένα από τα δείγματα, ώστε να γίνει σύγκριση και διερεύνηση των πιθανών μηχανισμών απωλειών. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο μεγαλύτερος βρόχος υστέρησης των ανοπτημένων δειγμάτων οδηγεί σε μεγαλύτερες απώλειες ισχύος (SLP) σε σχέση με τα μη ανοπτημένα δείγματα για όλες τις μετρήσεις που έγιναν, γεγονός που αποδίδεται στις μεγαλύτερες απώλειες υστέρησης. Επιπλέον, προκύπτει, όπως ήταν

αναμενόμενο, ότι το πεδίο και η συχνότητα που χρησιμοποιούνται επηρεάζουν τη θερμική απόκριση των δειγμάτων. Το συνεκτικό πεδίο των σωματιδίων φαίνεται να έχει σημαντικό ρόλο στην επιλογή του κατάλληλου πλάτους πεδίου για την επίτευξη των βέλτιστων θερμικών απωλειών για σωματίδια με σιδηρομαγνητική συμπεριφορά.



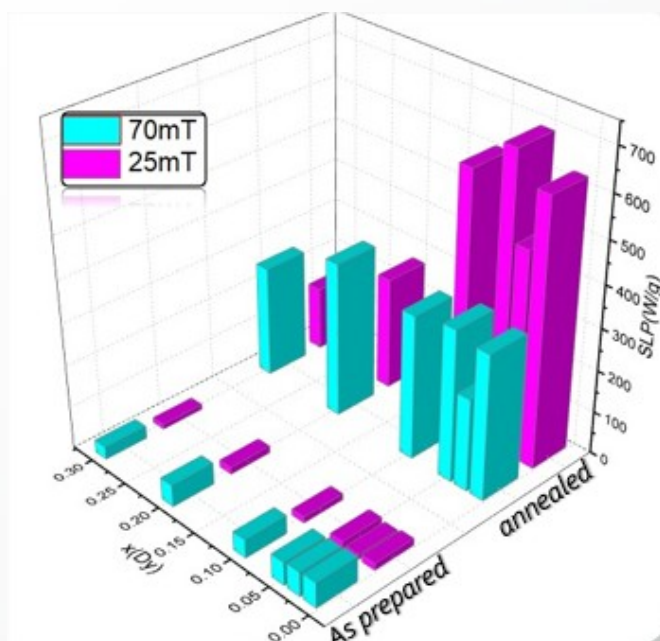
Σχήμα 3. Ειδικές απώλειες ισχύος (SLP) που εκτιμήθηκαν μέσω μαγνητομετρίας για το δείγμα $\text{CoFe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ πριν (μπλε χρώμα) και μετά την ανόπτηση (κόκκινο χρώμα) στα 25mT και 70mT.



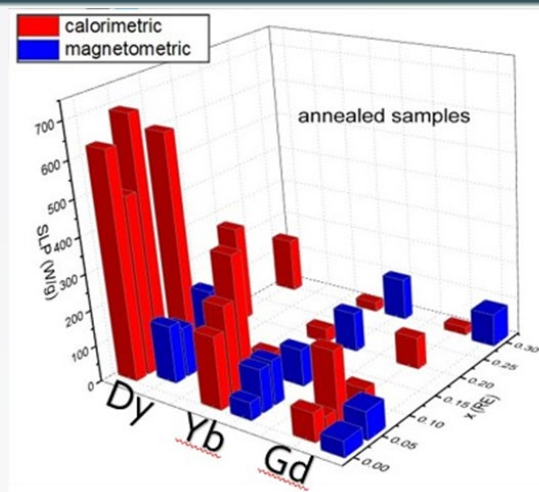
Σχήμα 4. Ελάχιστονες βρόχοι υστέρησης στα 25mT για το δείγμα $\text{CoFe}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_4$ πριν (κόκκινο χρώμα) και μετά την ανόπτηση (πράσινο χρώμα).

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι για τα δείγματα μετά την ανόπτηση με τις μικρότερες περιεκτικότητες προσμίξεων σημειώθηκε αύξηση των δεικτών SLP (μέγιστη αύξηση ~150%, ~200% και ~250%, αντίστοιχα,

για Gd, Yb, Dy με $x=0.05$) μέσω της θερμιδομετρικής μεθόδου σε σχέση με τη μαγνητομετρική μέθοδο, για 25 mT και 765 kHz. Η αύξηση αυτή αποδόθηκε στη δημιουργία συσσωματωμάτων σε μορφή αλυσίδων μέσα στα διαλύματα που προσδίδουν αυξημένη ανισοτροπία σχήματος. Οι μέγιστες απώλειες ισχύος σημειώθηκαν για το ανοπτημένο δείγμα με $\text{Dy}=0.05$, φτάνοντας τα 700 W/g, γεγονός που αποδόθηκε στο υψηλά ανισοτροπικό ιόν του Dy, το οποίο μπαίνοντας στο πλέγμα του σπινελίου ενισχύει μακροσκοπικά τις διπολικές αλληλεπιδράσεις, δημιουργώντας μεγαλύτερα συσσωματώματα και οδηγώντας σε αυξημένη θερμική απόκριση. Ακόμη, είδαμε τις μεγαλύτερες απώλειες ισχύος να σημειώνονται για 25mT & 765kHz, σε σχέση με τα 70mT & 375kHz, μέσω της μεθόδου θερμιδομετρίας, για τα ανοπτημένα δείγματα με Dy. Αυτό αποδόθηκε στο ότι για αυτά τα δείγματα έχουμε ήδη κορεσμό του βρόχου από τα 25mT και επίδραση της μεγαλύτερης συχνότητας.



Εικόνα 12. Ειδικές απώλειες ισχύος (SLP) για τα δείγματα με πρόσμιξη Dy, πριν και μετά την ανόπτηση, στα 25mT & 765kHz (μωβ) και στα 70mT & 375kHz (γαλάζιο).



Εικόνα 2: Εκτίμηση ειδικών απωλειών ισχύος (SLP) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε σπάνια γαία $x(\text{RE})$ για τις τρεις σειρές προσμίξεων (Dy, Yb, Gd) μέσω μαγνητομετρίας (μπλε) και θερμιδομετρίας (κόκκινο) για τα 25mT.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοδυναμικά σταθερή δομή των νανοσωματιδίων φερρίτη κοβαλτίου ανέχεται μερική υποκατάσταση 1-5% σπάνιας γαίας στο πλέγμα τους, ενώ η υποκατάσταση με σπάνιες γαίες, αλλά και η ανόπτηση, μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στις μαγνητικές ιδιότητες. Η ανόπτηση, συγκεκριμένα, οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων, γεγονός που συνέβαλλε σε αύξηση της μαγνήτισης κόρου και μείωση του συνεκτικού πεδίου, δημιουργώντας κατά συνέπεια μεγαλύτερους βρόχους υστέρησης και επομένως μεγαλύτερη θερμική απόκριση. Ακόμη, οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων, όπως η ανισοτροπία, οι διπολικές αλληλεπιδράσεις και το μέγεθος, επηρεάστηκαν από την υποκατάσταση με σπάνιες γαίες καθώς και την ανόπτηση και επηρέασαν με τη σειρά τους τις απώλειες ισχύος.

[1] C. Virlan, et al. "Rare earth metals' influence on the heat generating capability of cobalt ferrite nanoparticles", *Ceramics International* 42 (2016), 11958-11965]

Κουτσουμπού Ξανθίππη

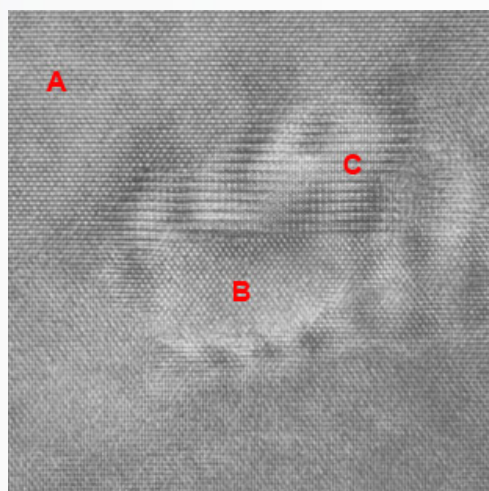
Απόφοιτη ΔΠΜΣ Ν&Ν

17. Μοντελοποίηση διεπιφάνειας σε νανοκρυστάλλους του συστήματος $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20}$ με χρήση εικόνων HRTEM και Geometric Phase Analysis.

Αν αναλογιστεί κανείς ότι περίπου τα 2/3 όλης της παραγόμενης ενέργειας από κάυσιμα αποβάλλονται με τη μορφή θερμότητας, η βελτίωση του τρόπου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ανάγεται σε επιτακτική ανάγκη. Τα μηχανοκίνητα οχήματα τα οποία αποτελούν τον συνήθη τρόπο μετακίνησης, λόγω της μηχανής εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν αποβάλλουν και αυτά τα 2/3 της παραγόμενης ενέργειας σε θερμότητα. Ιδανικό φαντάζει, λοιπόν, το σενάριο στο οποίο μπορούμε να εκμεταλλευτούμε ένα ποσοστό αυτής της αποβαλλόμενης θερμικής ενέργειας μέσω της θερμοηλεκτρικής τεχνολογίας. Προσθέτοντας στα παραπάνω τις ήδη βιομηχανοποιημένες εφαρμογές, σε συστήματα ψύξης και παραγωγής ενέργειας, αντιλαμβανόμαστε γιατί υπάρχει ραγδαία αύξηση της ερευνάς στα θερμοηλεκτρικά υλικά. Η έρευνα για υλικά υψηλής απόδοσης επικεντρώνεται σε ημιαγωγούς χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας. Οι αλλαγές της δομής στη νανοκλίμακα, σφάλματα δομής αλλά και διεπιφάνειες θεωρούνται οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Τα παραπάνω συνηθίζουν να σκεδάζουν τα φωνόνια στον κρύσταλλο επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρικών φορέων. Για αυτό το λόγο ο δομικός χαρακτηρισμός των διεπιφανειών είναι υψίστης σημασίας για την κατανόηση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία έγινε μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των διεπιφανειών του νανοδομημένου θερμοη-

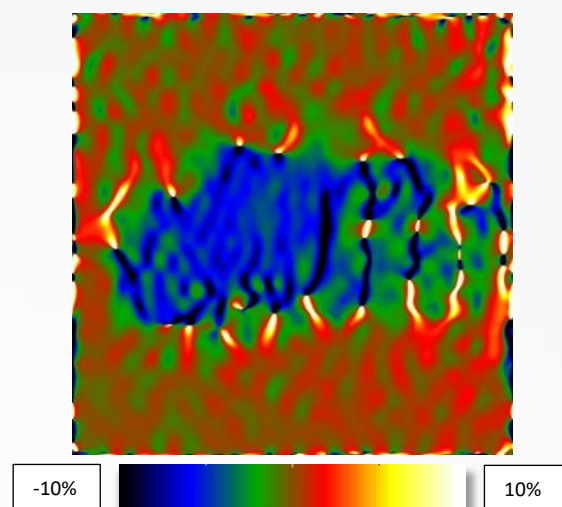
λεκτρικού συστήματος $\text{AgPb}_{18}\text{SbSe}_{20}$ με ηλεκτρονική μικροσκοπία HRTEM και Geometric Phase Analysis (GPA). Έγινε αποτίμηση των φάσεων και των διεπιφανειών με βάση την υπολογιστική προσομοίωση των προτεινόμενων μοντέλων για τις φάσεις. Η μήτρα αυτού του συστήματος, Α φάση, είναι ο σελινιούχος μόλυβδος PbSe , στην οποία αναπτύσσονται νανοκρύσταλλοι δύο διαφορετικών φάσεων Β και C. Η Β φάση, η οποία έχει ταυτοποιηθεί και σε προηγούμενες μελέτες, είναι AgSe , η οποία κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή ZnS .



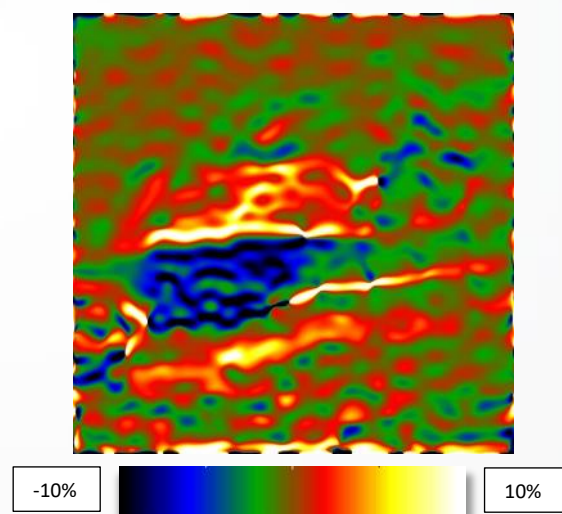
Εικόνα 1: HRTEM πειραματική εικόνα στην οποία εμφανίζεται νανοκρύσταλλος με τρεις διαφορετικές φάσεις.

Πραγματοποιήθηκε Geometric Phase Analysis στην πειραματική εικόνα HRTEM, ώστε να παραχθούν οι εικόνες τάσεων από τις οποίες διαγράφονται και οι πλεγματικές διαφορές μεταξύ των τριών φάσεων. Από την GPA ανάλυση έγινε δυνατή η επαλήθευση της διαμόρφωσης τριών φάσεων που υποδεικνύεται από τις εικόνες περίθλασης και HRTEM. Το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών κυμαινόταν από μερικά nm μέχρι και 35nm. Με την υπέρθεση των HRTEM και GPA εικόνων έγινε δυνατή η διάκριση των ορίων των κρυσταλλιτών. Ακόμη, η μορφολογία των διεπιφανειών, όπως τα steps, αλλά και οι παραμορφώσεις του πλέγματος κοντά στις ενώσεις φαίνεται να ελέγχθηκαν καλύτερα με τη χρήση της Geometric Phase Analysis.

Οι διαφορές της Β φάσης με τη μήτρα φαίνονται από την GPA, επιβεβαιώνοντας την μικρότερη κυψελίδα που οφείλει να έχει η δομή ZnS του AgSe .



Εικόνα 2: E_{xx} Strain map, παραγμένη από GPA για τον Χ άξονα.

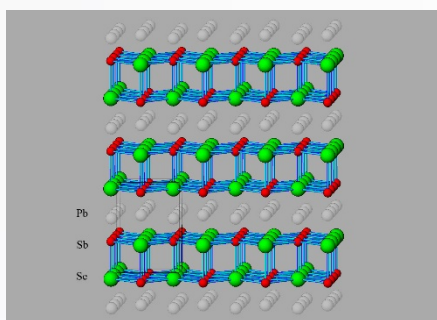


Εικόνα 3: E_{yy} Strain map, παραγμένη από GPA για τον Υ άξονα.

Η GPA ανάλυση μας επέτρεψε να υποστηρίξουμε ότι οι δυνάμεις που εμφανίζονται λόγω των πλεγματικών διαφορών απλά επιβάλλουν τοπικές παραμορφώσεις που εξισορροπούν τις τάσεις οι οποίες αναπτύσσονται στις διεπιφάνειες από την ένωση δομών διαφορετικής σταθεράς κυψελίδας. Με

αυτό τον τρόπο δεν εμφανίζονται επιπλέον πλεγματικά επίπεδα.

Μετάπειτα, πραγματοποιήθηκε αναθεώρηση της C φάσης διότι το μοντέλο που γνωρίζαμε μέχρι σήμερα ότι την περιέγραφε ήταν αρκετά πολύπλοκο. Απαιτούσε από τα εμφανιζόμενα πολύεδρα αρκετές παραμορφώσεις για να μπορεί να δικαιολογηθεί η παρουσία όλων των στοιχείων. Προτάχθηκαν πιθανές δομές μόλυβδου, σεληνίου και αντιμονίου σε πυραμιδικές συναρμογές, οι οποίες μπορούν να δικαιολογήσουν ως ένα βαθμό την πειραματική μας εικόνα.

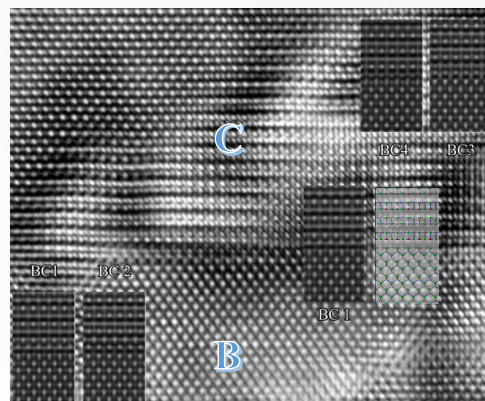


Εικόνα 4: Η δομή των προτεινόμενων μοντέλων (οι καταληψιμότητες Pb και Sb άλλαζαν ανάλογα το μοντέλο).

Με βάσεις τις διάφορες δομές που προτάχθηκαν έγιναν προσομοιώσεις της HRTEM εικόνας με το πρόγραμμα JEMS ώστε να δούμε ποιές είναι πιο κατάλληλες. Η δομή η οποία επιλέχθηκε είναι η Sb_2Se_3 με το αντιμόνιο να έχει πλήρη καταληψιμότητα αλλά και μειωμένη. Η μειωμένη κατάληψη του Sb έχει στατιστική σημασία.

Στη συνέχεια, προσομοιώθηκαν τέσσερα διαφορετικά μοντέλα για τη διεπιφάνεια BC. Η στατιστική κατάληψη του Sb φάνηκε χρήσιμη στα σημεία ένωσης των δύο φάσεων. Έτσι είναι δυνατό ένα είδος "strain relieve" στη διεπιφάνεια ώστε οι δύο εμπλεκόμενες φάσεις να μην παραμορφώνονται σημαντικά. Από τέσσερα μοντέλα το πρώτο είναι αυτό που επιλέχθηκε αφού φαίνεται να

επαληθεύει τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Σε αυτό το μοντέλο οι δύο φάσεις φαίνεται στην ένωση τους να έχουν Sb μικρής κατάληψης - Se στην πλευρά του AgSe και Se - Sb πλήρης κατάληψης στην αρχή της C φάσης.



Εικόνα 5: Η απεικόνιση των μοντέλων για τη διεπιφάνεια πάνω στην πειραματική εικόνα HRTEM.

Η μελέτη των διεπιφανειών που σχηματίζονται σε νανοκρυστάλλους μήτρας PbSe είναι βαρύνουσας σημασίας. Αυτό διότι έτσι δίνεται η δυνατότητα ανάπτυξης υλικών με καλύτερες, πιο αποδοτικές στη σκέδαση φωνονίων διεπιφάνειες, ώστε να προκύπτουν θερμοηλεκτρικά υλικά υψηλής απόδοσης.

Το PbSe αποτελεί ένα ελπιδοφόρο θερμοηλεκτρικό υλικό λόγω του πολύ χαμηλού του κόστους. Επομένως, η ανάπτυξη νανοδομημένου PbSe με διάφορες φάσεις μπορεί να το καταστήσει εμπορικά βιώσιμο θερμοηλεκτρικό υλικό, αυξάνοντας δραματικά την απόδοσή του.

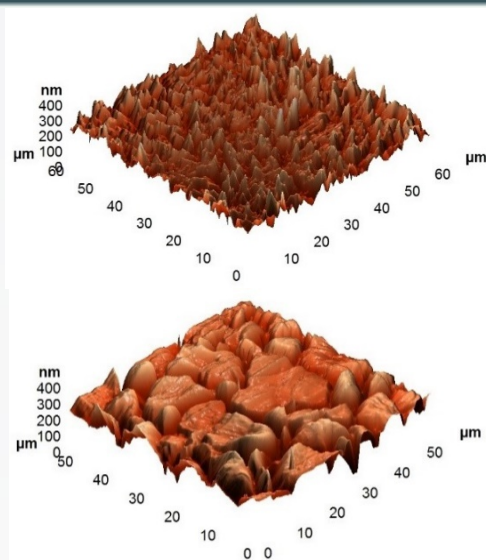
Τσάμος Δημήτρης
Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

18. Ανάπτυξη μονοστρωματικού Γραφενίου με Χημική Εναπόθεση Ατμών σε υπόστρωμα Χαλκού, Χαρακτηρισμός & Μεταφορά σε Νέα Υποστρώματα.

Το Γραφένιο είναι ένα νέο υλικό το οποίο έχει προσελκύσει την παγκόσμια προσοχή και το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων του, οι οποίες είναι ενδιαφέρουσες τόσο για μελέτη όσο και για εφαρμογές. Η απομόνωσή του από τους K.S. Novoselov και A. Geim το 2004 σήμανε την έναρξη της εποχής των διδιάστατων υλικών και για το λόγο αυτό τους απονεμήθηκε το 2010 το βραβείο Nobel Φυσικής. Από την απομόνωσή του έως σήμερα έχει μελετηθεί εξονυχιστικά η τεχνολογία ανάπτυξης Γραφενίου, καθώς η σύνθεση Γραφενίου υψηλής ποιότητας και μεγάλης κλίμακας είναι το κλειδί για τη μελλοντική του επιτυχία. Η καλύτερη ποιότητα Γραφενίου παράγεται με μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη, όμως, ενώ με αυτή την τεχνική παράγεται Γραφένιο υψηλής ποιότητας, δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, βρίσκοντας εφαρμογή μόνο για επιστημονική μελέτη και πειραματικές διατάξεις. Η καταλυτική Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) του Γραφενίου σε δίσκία με εξαχνωμένο χαλκό είναι η πιο ελπιδοφόρα και κλιμακούμενη μέθοδος για την παραγωγή υψηλής ποιότητας και μεγάλης έκτασης υμενίων Γραφενίου. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετές προκλήσεις για την ενσωμάτωσή του σε εφαρμογές, όπως η ποιότητα, ο έλεγχος της κάλυψης του υποστρώματος, ο αριθμός των στρωμάτων και το πιο σημαντικό, η μεταφορά από το υπόστρωμα

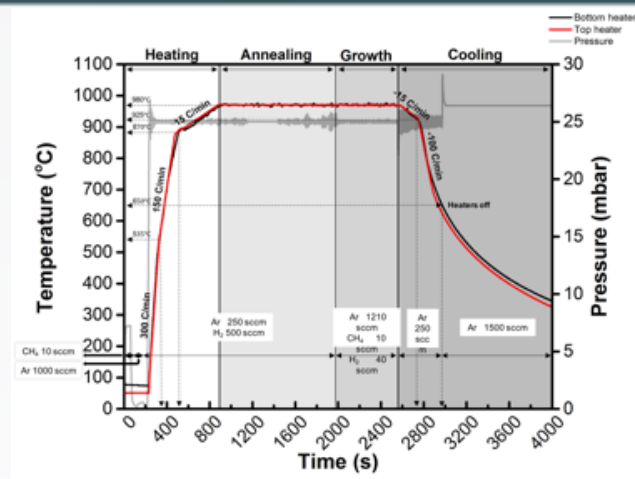
ανάπτυξης σε υποστρώματα κατάλληλα για την κατασκευή διατάξεων.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, στόχος ήταν η ανάπτυξη ομοιόμορφου, μονοστρωματικού, υψηλής ποιότητας Γραφενίου, με Χημική Εναπόθεση Ατμών σε υποστρώματα με εξαχνωμένο χαλκό, καθώς επίσης και η βελτιστοποίηση των τεχνικών μεταφοράς του. Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι (θερμοκρασία, χρόνος ανόπτησης και ροή αερίων) για τη βέλτιστη θερμική και επιφανειακή κατεργασία (ανόπτηση) του χαλκού των υποστρωμάτων. Το στρώμα του χαλκού αρχικά είναι πολυκρυσταλλικό, ενώ μετά την ανόπτσή του, όταν οι κρύσταλλοι αυξάνονται σε μέγεθος, επικρατεί ο προσανατολισμός Cu (111). Για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας της επιφάνειας και τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυστάλλων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές χαρακτηρισμού Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD), Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και in-situ & real time Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (SE). Βρέθηκε ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας ανόπτησης, του χρόνου και της ροής των αερίων, έχουν σημαντική επίδραση στο μέγεθος των κόκκων του χαλκού και έγινε ο προσδιορισμός των βέλτιστων τιμών για μέγιστο μέγεθος κόκκων και μικρή τιμή τραχύτητας.



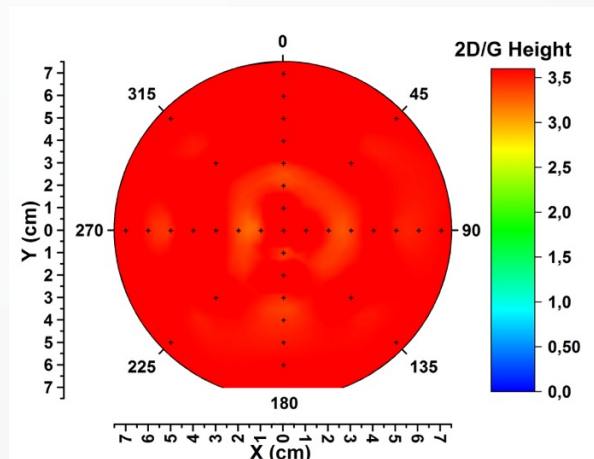
Σχήμα 1: Εικόνες Τοπογραφίας AFM πριν και μετά από απόπτωση του υποστρώματος χαλκού στους 970°C για 18 λεπτά.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία, χρόνος ανάπτυξης και ροές αερίων) για τις οποίες αναπτύσσεται μονοστρωματικό Γραφένιο υψηλής ποιότητας. Η ανάπτυξη των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών Black Magic 6", της εταιρείας Aixtron, το οποίο βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας LTFN του Α.Π.Θ. Αρχικά, οι αναπτύξεις έγιναν σε υποστρώματα SiO₂/Si με εξαχνωμένο χαλκό πάχους 300nm, διαστάσεων 2 cm x 2 cm και στη συνέχεια σε δισκία (wafer), της ίδιας δομής, διαμέτρου 6 ιντσών.



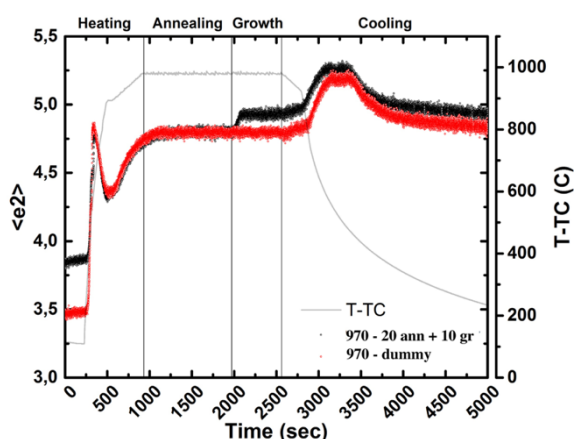
Σχήμα 2: Κύκλος ανάπτυξης μονοστρωματικού Γραφενίου σε υπόστρωμα χαλκού με το σύστημα BM 6".

Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας του Γραφενίου που αναπτύχθηκε, πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία Raman (RS), μέσω των λόγων των εντάσεων των κορυφών I_{2D}/G και I_D/G. Η ανάπτυξη σε wafer-scale είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη επικάλυψη του υποστρώματος, χωρίς κενά και χωρίς φαινόμενα dewetting. Ο υψηλός λόγος των εντάσεων των κορυφών 2D και G, μαζί με την απουσία της D κορυφής, αποδεικνύουν την ανάπτυξη Γραφενίου με εξαιρετική ποιότητα, απαλλαγμένο πλήρως από ατέλειες. Η ελάχιστη τιμή για το λόγο I_{2D}/G ήταν 3,2, ενώ η μέγιστη φτάνει το 4,4, με την πλειοψηφία των σημείων να βρίσκονται στο 3,7.



Σχήμα 3: Αποτύπωση της ποιότητας του Γραφενίου με χρωματική κλίμακα για όλη την επιφάνεια του υποστρώματος (6" wafer).

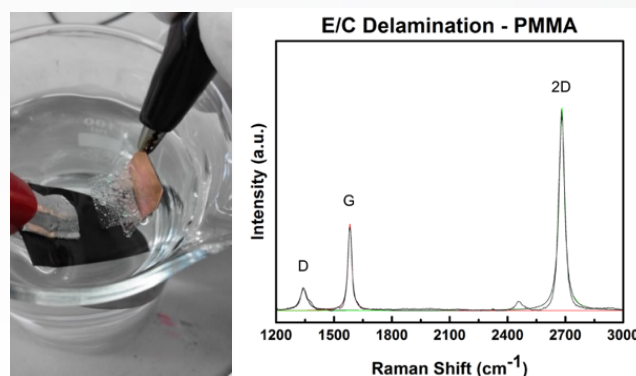
Με τη χρήση της in-situ & real time Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (SE) προσδιορίστηκε η συνεισφορά του Γραφενίου στις οπτικές ιδιότητες του χαλκού, καθώς και το ισοδύναμο πάχος του Γραφενίου, έπειτα από μοντελοποίηση των ελλειψομετρικών δεδομένων.



Σχήμα 4: Σύγκριση της εξέλιξης του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon_2(\omega)$, για ενέργεια φωτονίων 4.5 eV, κατά τον κύκλο (μαύρη καμπύλη) και ψευδοκύκλο ανάπτυξης (κόκκινη καμπύλη).

Στο δεύτερο μέρος της διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται τεχνικές μεταφοράς σε νέα υποστρώματα και γίνεται σύγκρισή τους ως προς την ποιότητα του Γραφενίου. Για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του Γραφενίου μετά τη μεταφορά χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Raman (RS), ενώ ο προσδιορισμός της συνέχειας του μεταφερ-

μένου Γραφενίου σε υπόστρωμα SiO_2 πραγματοποιήθηκε μέσω Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και Οπτικής Μικροσκοπίας. Συγκριτικά, συμπεραίνουμε ότι με την τεχνική Ηλεκτροχημικής Αποκόλλησης (electrochemical delamination) πραγματοποιείται μεταφορά Γραφενίου πολύ καλής ποιότητας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές διατάξεις.



Σχήμα 5: Αποκόλληση Γραφενίου/PMMA από το υπόστρωμα χαλκού (αριστερά) και φάσμα Raman (δεξιά) για μεταφορά με την τεχνική Ηλεκτροχημικής Αποκόλλησης.

Βασίλης Κυριαζόπουλος

Απόφοιτος ΔΠΜΣ N&N

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

Επιμέλεια Έκδοσης: Φοίβη Λογοθετίδη

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>