

1. Εισαγωγή.....	2
2. Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Οργανικών Υλικών με Spin Coating και Drop Casting	2
2.1 Παρασκευή διαλυμάτων	4
2.2 Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων.....	6
3. Οπτικός Χαρακτηρισμός Οργανικών Υλικών μέσω Απορρόφησης στο Ορατό-Υπεριώδες (UV-Vis)	8
4. Ανάπτυξη Πλήρως Εκτυπωμένων Εύκαμπτων Οργανικών Φωτοβολταϊκών (OPVs).....	16
Συμπεράσματα.....	19

1. Εισαγωγή

Στα πλαίσια της ΕΕ2 το ΑΠΘ πραγματοποίησε την ανάπτυξη λεπτών υμενίων με spin coating και drop casting τροποποιημένων πολυμερικών υλικών που συντέθηκαν από το Πανεπιστήμιο Πατρών, τη μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων, όπως η απορρόφηση και το ενεργειακό τους χάσμα. Επιπλέον, έγινε η σύγκριση των οπτικών τους ιδιοτήτων με αυτές του εμπορικά διαθέσιμου υλικού. Έπειτα, ακολούθησε ανάπτυξη λειτουργικών πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων (Organic Photovoltaics – OPVs), στα οποία το φωτοενεργό στρώμα περιλάμβανε ένα από τα τροποποιημένα υλικά του Πανεπιστημίου Πατρών.

2. Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Οργανικών Υλικών με *Spin Coating* και *Drop Casting*

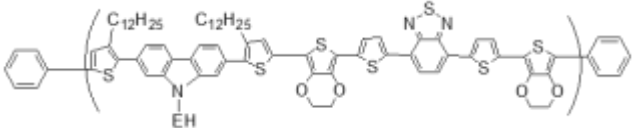
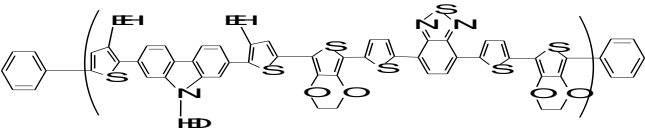
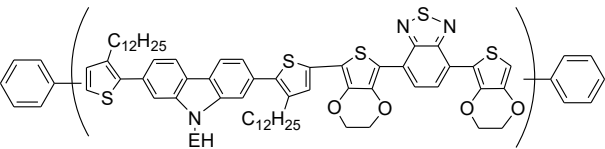
Στην συνάντηση που πραγματοποιήθηκε στο συνέδριο NANOTECHNOLOGY 2025 στην Θεσσαλονίκη (05-12/07/2025), τροποποιημένα πολυμερικά υλικά τα οποία αναπτύχθηκαν από το Πανεπιστήμιο Πατρών (υλικά UPAT) παραδόθηκαν στο ΑΠΘ με στόχο την ανάπτυξή τους σε λεπτά υμένια και τον οπτικό τους χαρακτηρισμό. Τα υλικά, η δομή κάθε πολυμερούς και οι αντίστοιχες ποσότητες συνοψίζονται στον

Πίνακας 1. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το PCDTBT από την εταιρία Solaris (Σχήμα 3).



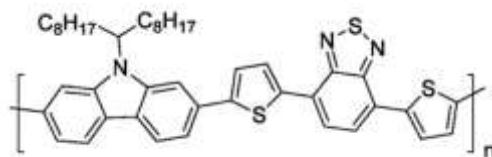
Σχήμα 1. Συνάντηση μεταξύ του Πανεπιστημίου Πατρών και του ΑΠΘ που πραγματοποιήθηκε στο Συνέδριο NANOTECHNOLOGY 2025 στην Θεσσαλονίκη.

Πίνακας 1. Περιγραφή υλικών URAT που δόθηκαν για μελέτη στο ΑΠΘ.

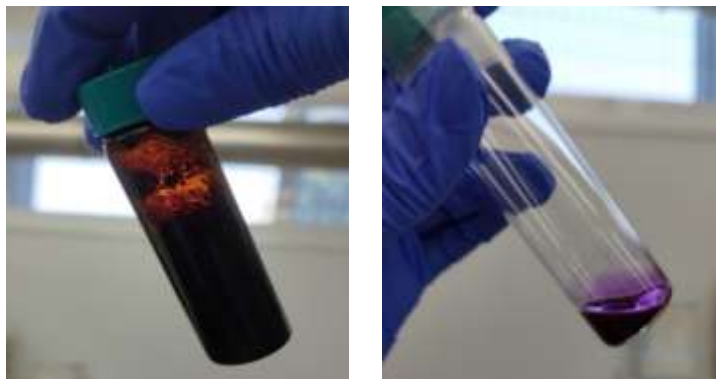
Κωδικός Υλικού	Δομή Πολυμερούς	Weight (mg)
CAGPV68		215
CAGPV79		250
CAGPV83-NMP		100
CAGPV87-NMP		150



Σχήμα 2. Υλικά τα οποία παραδόθηκαν στο ΑΠΘ από το Πανεπιστήμιο Πατρών.



Σχήμα 3. Χημική δομή PCDTBT (Solaris).



Σχήμα 4. Διάλυμα PCDTBT πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) από φίλτρο 1.5 μm w/GMF.



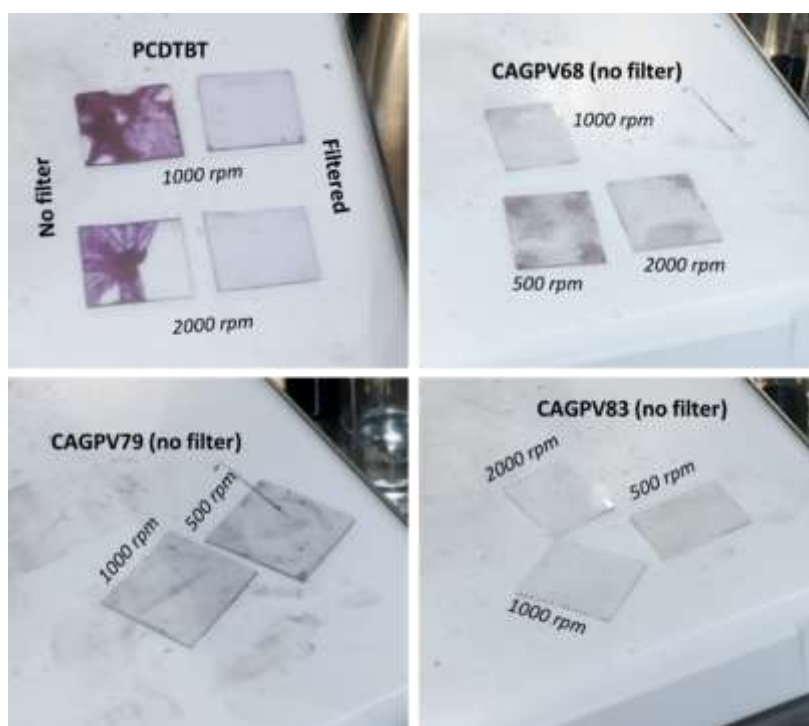
Σχήμα 5. Διαλύματα CAGPV68, CAGPV79 και CAGPV87.



Σχήμα 6. Διαλύματα CAGPV68, CAGPV79, CAGPV83 & CAGPV87 και τα αντίστοιχα φιλτραρισμένα διαλύματα (διάφανα μπουκαλάκια).

Πίνακας 4. Στροφές εναπόθεσης των φιλτραρισμένων υλικών.

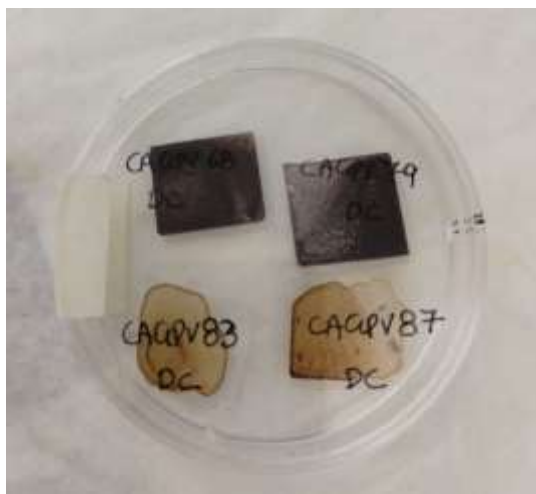
Υλικό (Φιλτραρισμένο)	Στροφές (rpm)
PCDTBT	1000, 2000
CAGPV 68	500, 1000, 2000
CAGPV 79	500, 1000, 2000
CAGPV 83	500, 1000, 2000
CAGPV 87	500, 1000, 2000



Σχήμα 7. Λεπτά υμένια των υλικών PCDTBT, CAGPV68, CAGPV79, CAGPV83 ανεπτυγμένα με spin coating σε διάφορες στροφές.

Το μη φιλτραρισμένο PCDTBT δεν σχημάτισε συνεχή και ομοιογενές υμένιο, λόγω του μεγάλου ιξώδους του διαλύματος, ενώ αντίθετα το φιλτραρισμένο PCDTBT κατάφερε να σχηματίσει συνεχές και ομοιόμορφο υμένιο. Τα υμένια που αναπτύχθηκαν από τα υλικά UPAT επίσης δεν εμφάνισαν μεγάλη ομοιογένεια, καθώς εμφανίστηκαν μικροί «κόκκοι» υλικού πάνω στο υμένιο, ενώ για όλες τις στροφές εναπόθεσης σχηματίστηκαν υμένια αρκετά μικρού πάχους λόγω της μικρής συγκέντρωσης των διαλυμάτων αυτών.

Για τον λόγο αυτό, εκτός από την εναπόθεση με spin coating, έγινε συμπληρωματικά και εναπόθεση με drop casting που εικονίζονται στο **Σχήμα 8**, προκειμένου να σχηματιστούν υμένια μεγαλύτερου πάχους και να καταστεί δυνατή η βέλτιστη μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων.



Σχήμα 8. Drop-casted υμένια των υλικών CAGPV68, CAGPV79, CAGPV83 και CAGPV87.

Μετά το annealing στους 70°C, παρατηρήθηκε για όλα τα υλικά ο σχηματισμός κόκκων στην επιφάνεια των υμενίων. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη διαλυτότητα των υλικών UPAT (CAGPV68, CAGPV79, CAGPV83 και CAGPV87) στον διαλύτη oDCB. Παρόλα αυτά, η παρουσία παχύτερου στρώματος υλικού πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα, επιτρέπει μια πιο αξιόπιστη καταγραφή των φασμάτων απορρόφησης, σε σύγκριση με τα λεπτά υμένια που προέκυψαν μέσω της διαδικασίας του spin coating.

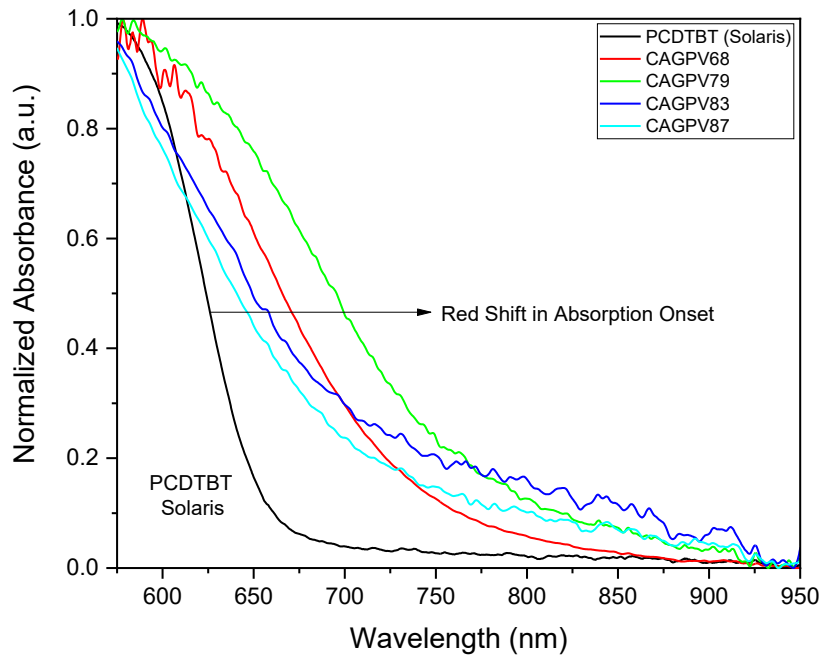
3. Οπτικός Χαρακτηρισμός Οργανικών Υλικών μέσω Απορρόφησης στο Ορατό-Υπεριώδες (UV-Vis)

Μετά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων πάνω στα γυάλινα υποστρώματα με spin coating και με drop casting, ακολούθησε η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων. Οι μετρήσεις απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τη διάταξη ThetaThesis (μοντέλο FR UV/VIS, ThetaMetrisis S.A., Αθήνα, Ελλάδα) (**Σχήμα 9**).



Σχήμα 9. Πειραματική Φασματοσκοπίας Απορρόφησης UV-Vis του ΑΠΘ.

Στο **Σχήμα 10** παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα απορρόφησης των υλικών UPAT με το αντίστοιχο εμπορικά διαθέσιμο υλικό. Είναι προφανής η μετατόπιση της ακμής απορρόφησης (λ_{onset}) που εμφανίζουν τα τροποποιημένα υλικά UPAT προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος (red-shifted absorption) σε σχέση με το εμπορικά διαθέσιμο υλικό PCDTBT. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνει την επιτυχή ανάπτυξη κατάλληλα τροποποιημένων υλικών απορρόφησης με διευρυμένο φάσμα απορρόφησης, το οποίο εκτείνεται προς την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου (NIR).



Σχήμα 10. Φάσματα Απορρόφησης των υμενίων CAGPV68, CAGPV79, CAGPV83 και CAGPV87, καθώς και του υλικού αναφοράς (PCDTBT-Solaris).

Το Πανεπιστήμιο Πατρών πραγματοποίησε νέες συνθέσεις υλικών με στόχο τη βελτιστοποίηση της διαλυτότητάς τους. Στην συνέχεια, το ΑΠΘ παρέλαβε έτοιμα διαλύματα των νέων τροποποιημένων



Σχήμα 11. Υλικά σε μορφή διαλύματος τα οποία παρασκευάστηκαν στο Πανεπιστήμιο Πατρών και παραλήφθηκαν από το ΑΠΘ.



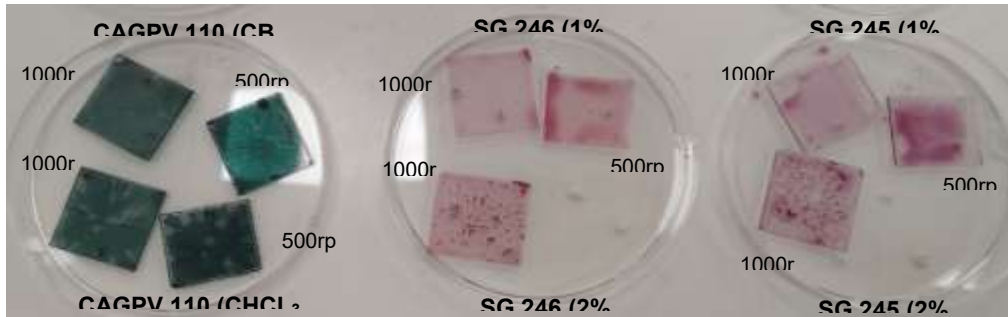
Σχήμα 11) και προχώρησε στην ανάπτυξή τους σε λεπτά υμένια με spin coating και στον οπτικό τους χαρακτηρισμό. Η καταγραφή των υλικών αυτών και των στοιχείων τους γίνεται στον **Πίνακα 5**.



Σχήμα 11. Υλικά σε μορφή διαλύματος τα οποία παρασκευάστηκαν στο Πανεπιστήμιο Πατρών και παραλήφθηκαν από το ΑΠΘ.

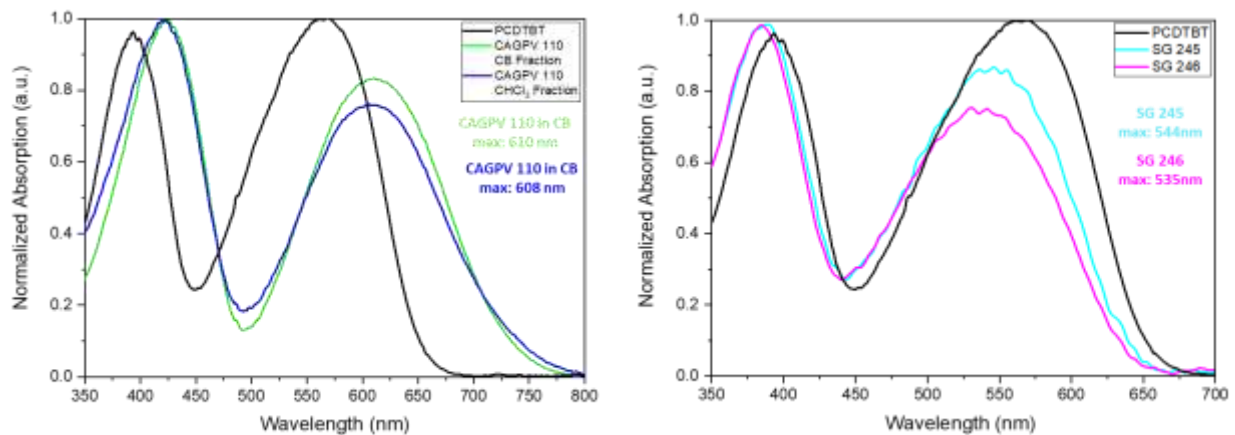
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά διαλυμάτων υλικών Παν/μίου Πατρών που στάλθηκαν για ανάπτυξη και οπτικό χαρακτηρισμό στο ΑΠΘ.

Υλικό	Συγκέντρωση	Ποσότητα	Διαλύτης
CAGPV 110 CB fraction	2.3% w/w	-	Chlorobenzene (CB)
CAGPV 110 CHCl ₃ fraction	2.5% w/w	-	Chlorobenzene (CB)
SG 245	1% w/v	100 mg	N-Methylpyrrolidone (NMP)
	2% w/v	100 mg	N-Methylpyrrolidone (NMP)
SG 246	1% w/v	100 mg	N-Methylpyrrolidone (NMP)
	2% w/v	100 mg	N-Methylpyrrolidone (NMP)



Σχήμα 12. Φωτογραφία δειγμάτων που αναπτύχθηκαν με spin coating.

Ακολούθησε ο οπτικός χαρακτηρισμός των παραπάνω υλικών μέσω της UV-Vis φασματοσκοπίας απορρόφησης και τα αντίστοιχα καταγεγραμμένα φάσματα παρουσιάζονται στο Error! Reference source not found.. Η σύγκριση των φασμάτων αυτών των υλικών πραγματοποιήθηκε με το φάσμα απορρόφησης του PCDTBT σε διαλύτη ODCB και σε μορφή λεπτού υμενίου αναπτυγμένου με spin coating.

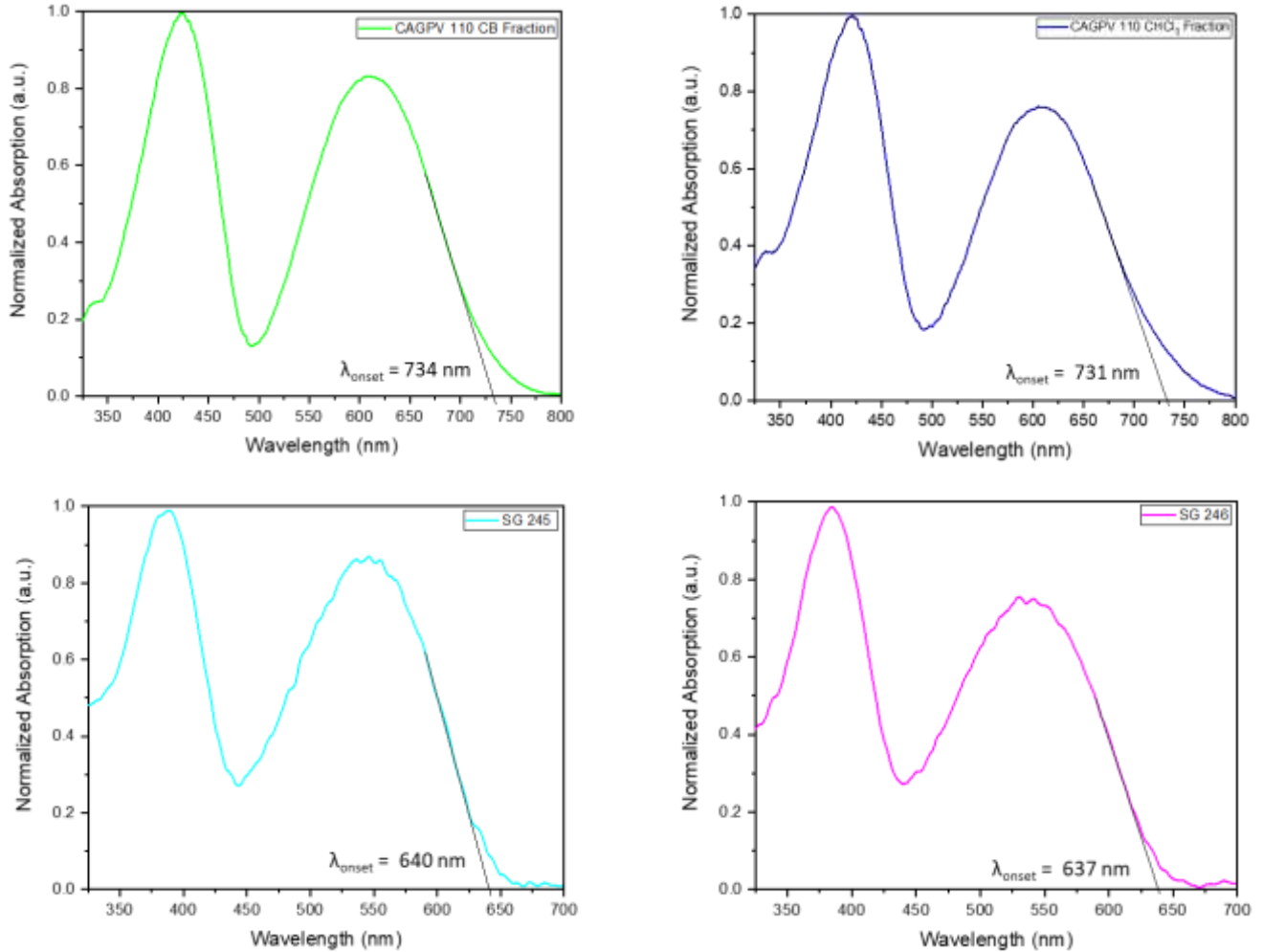


Σχήμα 13. Συγκριτικά φάσματα απορρόφησης των υπό μελέτη λεπτών υμενίων που αναπτύχθηκαν με spin coating με το εμπορικά διαθέσιμο PCDTBT.

Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος (E_g), από το φάσμα απορρόφησης του κάθε υλικού προσδιορίζεται η τιμή του μήκους κύματος στο οποίο το κάθε υλικό αρχίζει να απορροφά (λ_{onset}), εφαρμόζοντας την κατάλληλη γραμμική προσαρμογή (linear fit), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 14**. Έτσι, το ενεργειακό χάσμα προκύπτει μέσω της ακόλουθης εξίσωσης και τα αποτελέσματα δίνονται στον αντίστοιχο

Πίνακας 6.

$$E_g(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})}$$

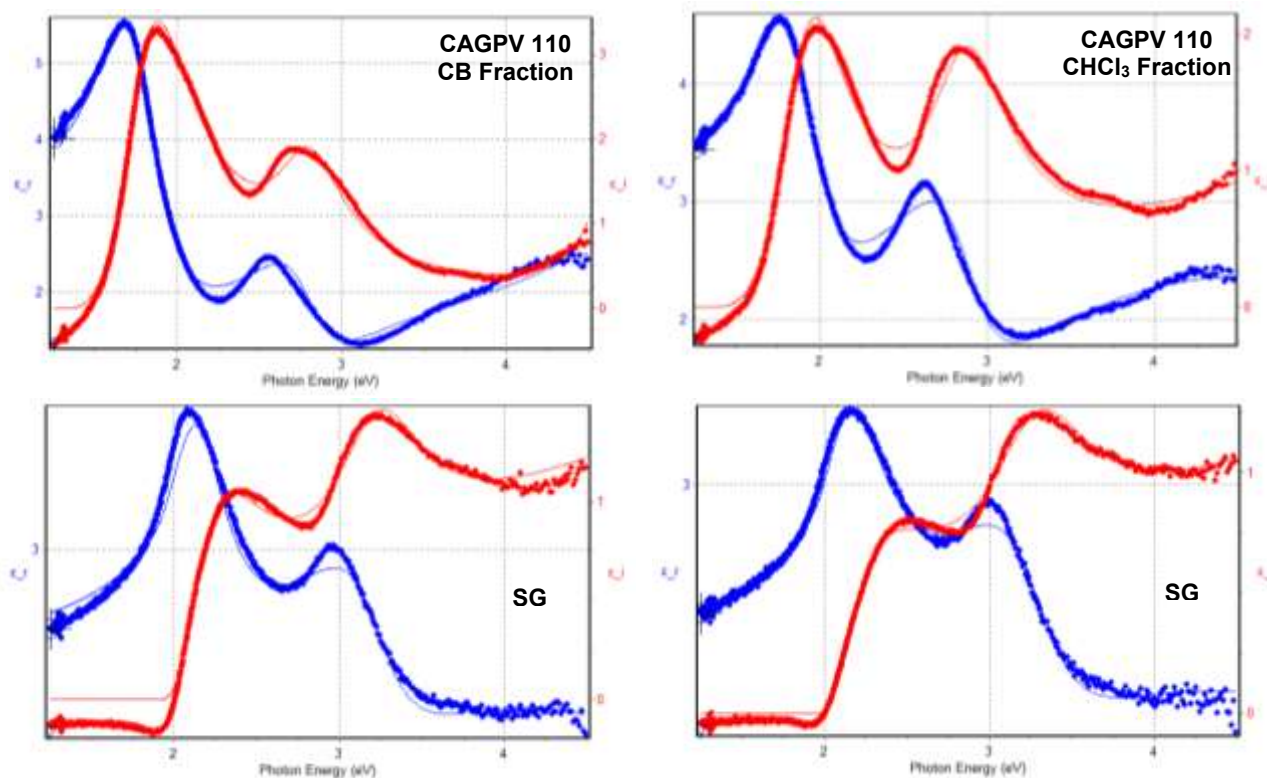


Σχήμα 14. Φάσματα απορρόφησης των υλικών CAGPV 110 (CB Fraction), CAGPV 110 (CHCl_3 Fraction), SG 245 & SG 246, με τα αντίστοιχα λ_{onset} .

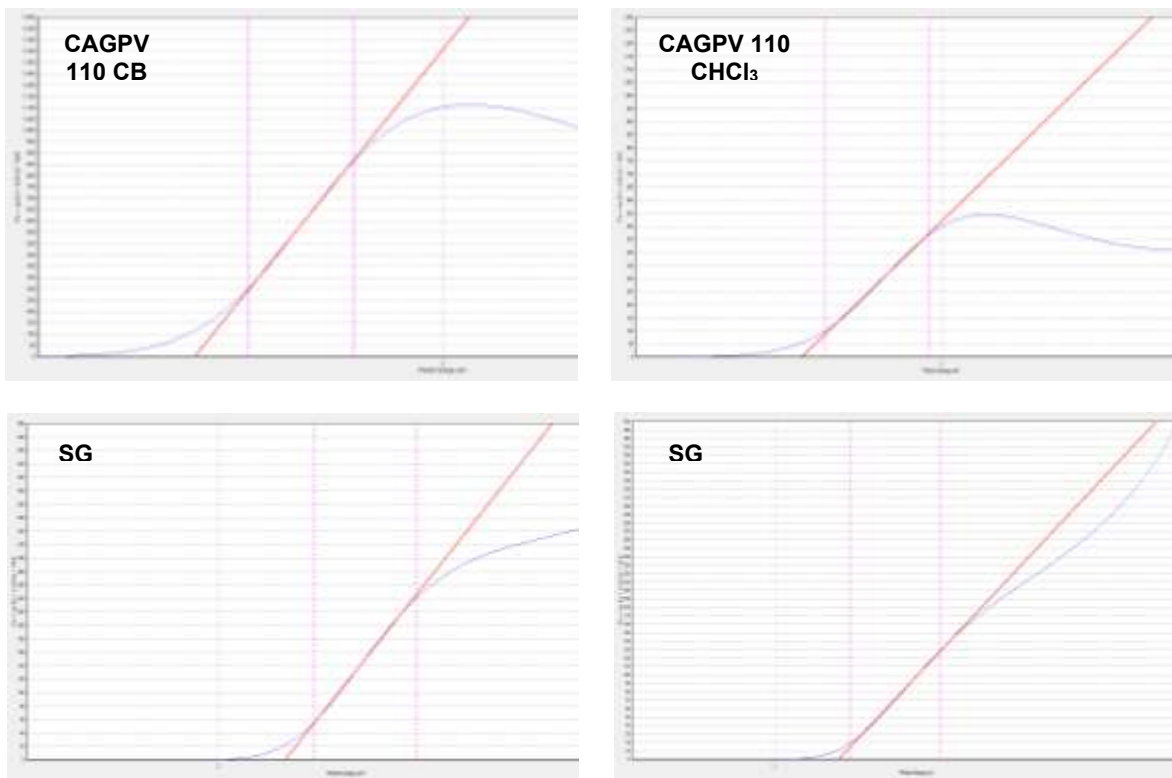
Πίνακας 6. Τιμές λ_{onset} και ενεργειακού χάσματος των υπό μελέτη υλικών.

Υλικό	λ_{onset} (nm)	E_g (eV) από UV-Vis
CAGPV 110 CB fraction	734	1.68
CAGPV 110 CHCl_3 fraction	731	1.69
SG 245	640	1.93
SG 246	637	1.94

Στο **Σχήμα 15** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν μέσω της μελέτης με την τεχνική της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (SE). Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόζοντας το μοντέλο Tauc-Lorentz στα πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) προκύπτουν οι τιμές των παραμέτρων ελαχιστοποίησης που υπεισέρχονται στην εξίσωση διασποράς και βάσει αυτών αναπαράγονται τα θεωρητικά (fitted) φάσματα (συνεχείς γραμμές) του πραγματικού (ϵ_r) και φανταστικού μέρους (ϵ_i) της διηλεκτρικής συνάρτησης κάθε υλικού.



Σχήμα 15. Πειραματικές και fitted καμπύλες του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης των υπό μελέτη υλικών.

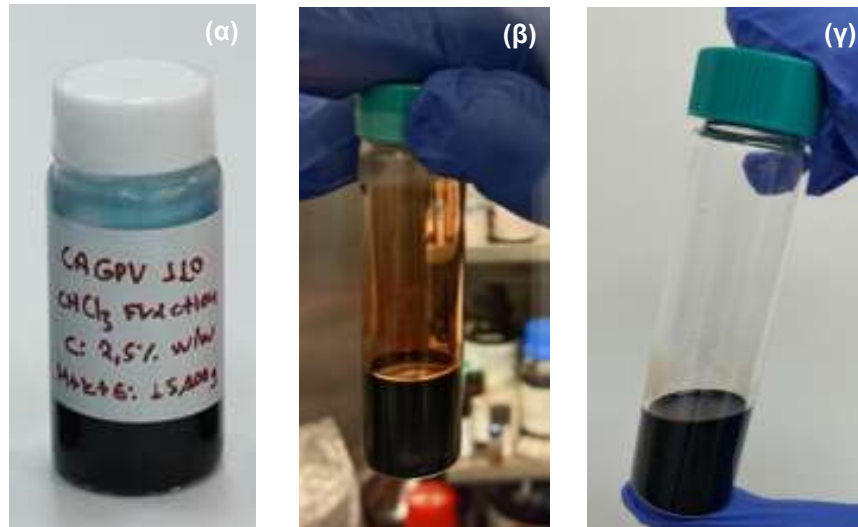


Σχήμα 17. Διαγράμματα Tauc Plot για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των υπό μελέτη υλικών.

Τέλος, στον **Πίνακα 7** δίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων, όπως αυτές υπολογίστηκαν με τις διάφορες μεθόδους.

Πίνακας 7. Τιμές ενεργειακού χάσματος κάθε υλικού, υπολογισμένες με διαφορετική μέθοδο.

Υλικό	E_g (eV) από UV-Vis	E_g (eV) από SE (TL)	E_g (eV) από SE (Tauc Plot)
CAGPV 110 CB fraction	1.68	1.40	1.69
CAGPV 110 CHCl ₃ fraction	1.69	1.35	1.77
SG 245	1.93	1.92	2.10
SG 246	1.94	1.97	2.13



Σχήμα 19. (α) Διάλυμα οργανικού δότη, (β) διάλυμα οργανικού δέκτη και (γ) τελικό διάλυμα φωτοενεργού (active) υλικού σε χλωροβενζόλιο.

Το φωτοενεργό στρώμα εκτυπώθηκε με τέσσερις διαφορετικές ροές (0.08, 0.1, 0.15 και 0.2 ml/min), με στόχο τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης και τα εκτυπωμένα στρώματα φαίνονται παρακάτω στο **Σχήμα 20**.

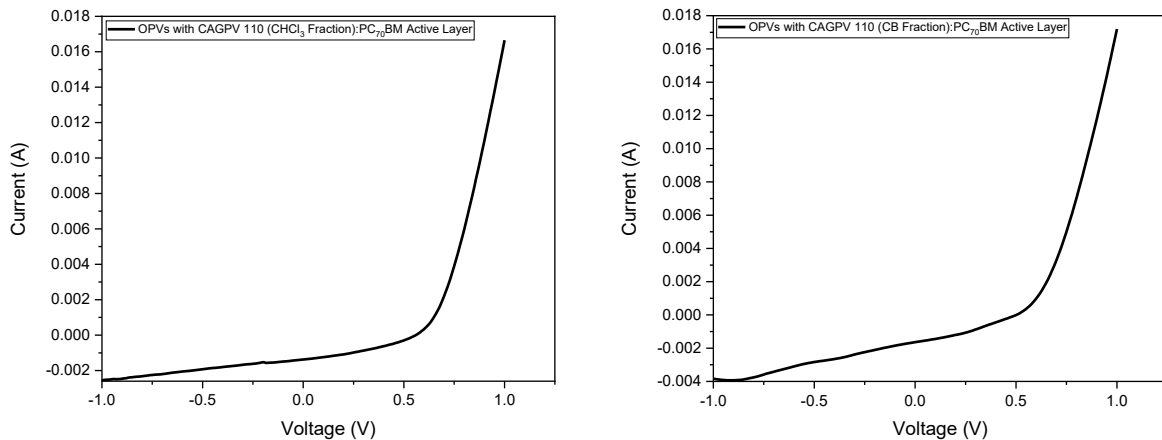


Σχήμα 20. Εκτυπωμένη διάταξη οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs).

Προκειμένου να γίνει καταγραφή χαρακτηριστικών καμπυλών I-V, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις σε αδρανή ατμόσφαιρα εντός glovebox χρησιμοποιώντας τον Solar Simulator της Newport (91191) με ακτινοβολία ενός Ηλίου (1000 Watt/m^2). Το δείγμα κομμένο σε κατάλληλες διαστάσεις τοποθετείται στην βάση, όπου φωτοβολείται και καταγράφεται η ηλεκτρική του απόκριση μέσω του μετρητικού συστήματος Keithley (SMU 2420) (Σχ. 21). Στο Σχήμα 22 δίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, όπου διαπιστώνεται η επιτυχής λειτουργία αυτών των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών.



Σχήμα 21. Πειραματική διάταξη Solar Simulator, συστήματος Keithley και βάση ακτινοβολήσης.



Σχήμα 22. Μετρήσεις απόδοσης των εκτυπωμένων οργανικών φωτοβολταϊκών με φωτοενεργό στρώμα CAGPV 110 (CHCl_3 Fr.): PC_{70}BM (αριστερά) και CAGPV 110 (CB Fr.): PC_{70}BM (δεξιά).

Συμπεράσματα

Τα υλικά της Πάτρας, καθώς και το υλικό αναφοράς PCDTBT, παρουσίασαν δυσκολία κατά την διάλυσή τους σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (ODCB). Τα τελικά διαλύματα είχαν συγκέντρωση 1.5% wt., ενώ το διάλυμα PCDTBT είχε τελική συγκέντρωση 0.615%. Με στόχο την εξάλειψη πιθανών συσσωματωμάτων, η μισή ποσότητα κάθε διαλύματος φιλτραρίστηκε. Τα αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης των τροποποιημένων UPAT υλικών έδειξαν την επιτυχή μετατόπιση της απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (red-shifted absorption) συγκριτικά με το υλικό αναφοράς PCDTBT. Μετά την βελτιστοποίηση των διαδικασιών σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν οι αναπτύξεις λεπτών υμενίων για χαρακτηρισμό καθώς και την κατασκευή πλήρως εκτυπωμένων εύκαμπτων οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων (OPVs) με slot-die coating, και πιστοποιήθηκε η λειτουργικότητά τους.