

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΝΑΝΟΥΨΑΝΣΗ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ, ΧΑΡΤΙΝΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Π. Δημητρακέλλης*, Ε. Γογγολίδης

Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών
«Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

(*e.gogolides@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος νανοΰφανσης πολυμερικών και σύνθετων υλικών μέσω ταχείας εγχάραξης σε πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης με χημεία πλούσια σε οξυγόνο. Αποτέλεσμα της εγχάραξης / νανοΰφανσης είναι η δημιουργία ιεραρχικών δομών (μίκρο και νάνο) η οποία σε συνδυασμό με την εναπόθεση ενός λεπτού υδρόφοβου φθορανθρακικού υμενίου (Teflon-like) οδηγεί σε ιδιότητες υπερυδροφοβικότητας. Μελετήθηκαν τρία διαφορετικά είδη υλικών, επίπεδο θερμοπλαστικό υλικό (PMMA), χαρτί εκτύπωσης και σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (PMMA/ZnO) και κατασκευάστηκαν υπερυδρόφοβες επιφάνειες με υψηλή γωνία επαφής (~156°) και χαμηλή γωνία υστέρησης (<8°).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες παρουσιάζουν έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των πολλαπλών ιδιοτήτων και εφαρμογών τους όπως σε αυτο-καθαριζόμενες και αντιμικροβιακές επιφάνειες καθώς και σε επιφάνειες που παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλή τριβή σε επαφή με ένα ρευστό ^[1, 2]. Ως υπερυδρόφοβες χαρακτηρίζονται οι επιφάνειες οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή γωνία επαφής με το νερό (>150°) και χαμηλή γωνία υστέρησης (<10°) ^[3, 4]. Οι περισσότερες εργασίες στον τομέα αυτό επικεντρώνονται στον έλεγχο της επιφανειακής τοπογραφίας στη μικρο- και νανο-κλίμακα με σκοπό τη 'μίμηση' της ιεραρχικής δομής του φύλλου του λωτού ^[2]. Η επιφανειακή κατεργασία με πλάσμα θεωρείται από τις πιο σημαντικές τεχνικές κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών καθώς αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον τεχνική ^[5]. Όσον αφορά πολυμερικά υλικά, συνήθως χρησιμοποιείται εγχάραξη με πλάσμα χαμηλής πίεσης με χημεία πλούσια σε οξυγόνο, η οποία σε συνδυασμό με κατάλληλη μάσκα εγχάραξης (π.χ. κολλοειδή λιθογραφία, αυτοοργάνωση με πλάσμα κλπ) οδηγεί στην δημιουργία δομών υψηλού λόγου ασυμμετρίας ^[6, 7]. Ωστόσο, οι διεργασίες πλάσματος χαμηλής πίεσης απαιτούν κοστοβόρα συστήματα κενού με αποτέλεσμα το ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε διεργασίες πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης που, όχι μόνο απαιτούν οικονομικότερα συστήματα, αλλά είναι και κατάλληλα για εφαρμογή σε ήδη υπάρχουσες βιομηχανικές γραμμές παραγωγής ^[8, 9]. Από την άλλη πλευρά, δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρο το πώς μπορεί να δημιουργηθεί ταυτόχρονα κατάλληλη επιφανειακή ενέργεια και ιεραρχική τοπογραφία με χρήση πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε καινοτόμες μεθόδους νανοΰφανσης πολυμερικών και σύνθετων υλικών με σκοπό τη δημιουργία της μικρο- και νανο-δομής η οποία σε συνδυασμό με ένα λεπτό υμένιο χαμηλής επιφανειακής ενέργειας οδηγεί σε ιδιότητες υπερυδροφοβικότητας. Η νανοΰφανση βασίζεται στην ταχεία εγχάραξη οργανικής ύλης με πλάσμα ηλίου – οξυγόνου σε ατμοσφαιρική πίεση ^[10, 11]. Στην πρώτη προσέγγιση που αφορά στην υπερυδροφοβοποίηση επίπεδων και ομοιογενών πολυμερικών υλικών όπως πολυμεθυλο-μεθακρυλικών φύλλων (PMMA), επιστρατεύεται η τεχνική της κολλοειδούς λιθογραφίας (colloidal lithography) στην οποία σφαιρικά νανοσωματίδια πολυστυρενίου επιστρώνονται στο πολυμερικό φύλλο και κατόπιν εγχάραξης με ατμοσφαιρικό πλάσμα δημιουργείται ιεραρχική δομή ^[11]. Στην περίπτωση χάρτινων υποστρωμάτων η συνύπαρξη ινών κυτταρίνης και ανόργανων προσθέτων οδηγεί την επιλεκτική εγχάραξη του οργανικού υλικού με ατμοσφαιρικό πλάσμα χημείας πλούσιας σε

οξυγόνο και την σταδιακή ενίσχυση της επιφανειακής τοπογραφίας ^[12]. Τέλος, αντίστοιχη μεθοδολογία χρησιμοποιείται και στην περίπτωση (νανο)σύνθετων υλικών με την δημιουργία κατάλληλης τοπογραφίας κατόπιν εγχάραξης – απομάκρυνσης της πολυμερικής μήτρας επιφανειακά και σταδιακής εμφάνισης των νανοεγκλεισμάτων ^[13]. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, η εναπόθεση ενός λεπτού φθορανθρακικού υμενίου (Teflon-like film) πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα πλάσματος χαμηλής πίεσης και εξασφαλίζει την χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Η εξέλιξη της επιφανειακής τοπογραφίας κατά την εγχάραξη με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης παρακολουθείται με μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM), ενώ οι ιδιότητες (υπερ)υδροφοβικότητας καθορίζονται από αντίστοιχες μετρήσεις γωνιών διαβροχής.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα υλικά / υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι: πολυμερικά πλακίδια πολυμεθυλικού μεθακρυλίου (polymethyl methacrylate – PMMA) πάχους 2mm, λευκό χαρτί εκτύπωσης και χαρτί με έγχρωμη εκτύπωση και wafers πυριτίου πάχους ~320μm. Στην περίπτωση της κατεργασίας πλακιδίων PMMA, σφαιρικά σωματίδια πολυστυρενίου (PS particles) διαμέτρου 1μm επιστρώθηκαν με τη μέθοδο spin-coating με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μονο-στρώματος σωματιδίων (colloidal particle self-assembled monolayer). Το χαρτί χρησιμοποιήθηκε ως έχει χωρίς κάποια προεργασία. Τέλος, σύνθετα συστήματα πολυμερικής μήτρας PMMA με νανο-εγκλείσματα από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) κατασκευάστηκαν με συγκέντρωση 3phr (*phr*: parts per hundred resin) και επιστρώθηκαν σε wafers πυριτίου (Si wafers) επίσης με τη μέθοδο spin-coating δημιουργώντας υμένια νανοσύνθετου υλικού πάχους ~5μm.

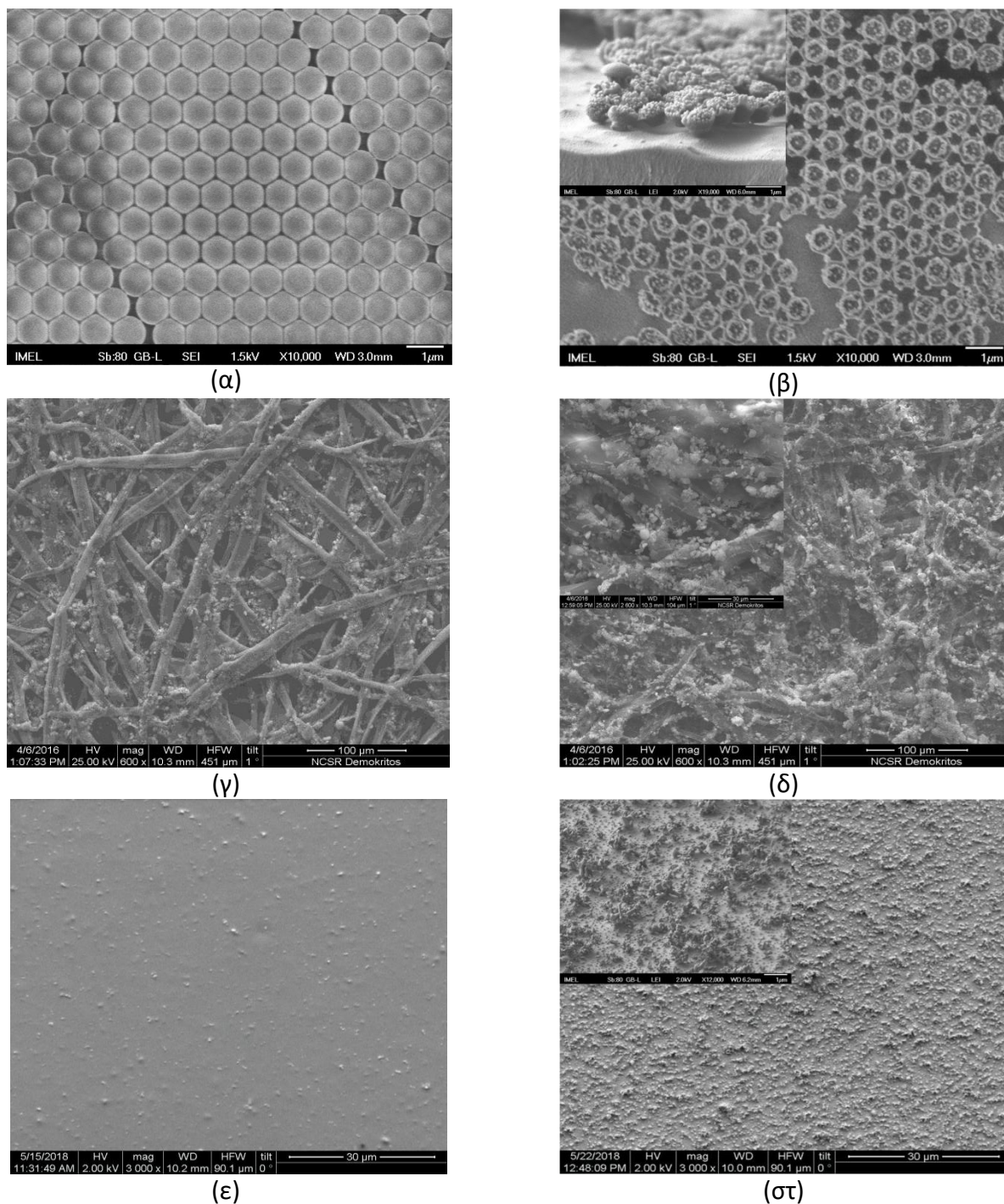
Για την εγχάραξη των υλικών με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης χρησιμοποιήθηκε καινοτόμο διάταξη εκκενώσεων διηλεκτρικού φράγματος (dielectric barrier discharge) η οποία δύναται να κατεργαστεί επίπεδα υλικά ομοιόμορφα, με υψηλούς ρυθμούς εγχάραξης και σε συνθήκες περιβάλλοντος (μη-ελεγχόμενη ατμόσφαιρα). Η διάταξη – αντιδραστήρας πλάσματος – χρησιμοποιεί εκκενώσεις ηλίου με προσθήκη μικρής ποσότητας οξυγόνου (0,6%) και για τη διέγερση του πλάσματος χρησιμοποιείται ισχύς ραδιοσυχνότητας 120W στα 13.56MHz. Αναλυτική περιγραφή και χαρακτηρισμός της συσκευής πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης παρουσιάζεται σε προηγούμενες εργασίες ^[14, 15].

Για την εναπόθεση του λεπτού φθορανθρακικού υμενίου χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας πλάσματος χαμηλής πίεσης τύπου ICP (inductively coupled plasma) με χρήση αερίου $c-C_4F_8$ και συχνότητα διέγερσης επίσης 13,56MHz ^[16]. Στην περίπτωση αυτή το πάχος του Teflon-like υμενίου είναι της τάξης των ~25nm ούτως ώστε να μην αλλοιώνονται οι μικρο- και νανο-δομές που σχηματίζονται κατά την εγχάραξη και να μελετηθεί η επίδραση μόνο της νανοϋφανσης στην υπερυδροφοβικότητα των επιφανειών.

Ο χαρακτηρισμός των επιφανειών πραγματοποιήθηκε με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) και αντίστοιχες μετρήσεις γωνιών διαβροχής (water contact angle) των νανοδομημένων επιφανειών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το Σχήμα 1 παρουσιάζει εικόνες από μικροσκοπία ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) για τα τρία υλικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία, πριν και μετά την εγχάραξη με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης. Στο Σχήμα 1α παρουσιάζεται η εικόνα της επιφάνειας ενός πλακιδίου PMMA κατόπιν επίστρωσης με κολλοειδή σφαιρικά σωματίδια πολυστυρενίου (PS particles). Το μονο-στρώμα των σωματιδίων διαμέτρου 1μm δημιουργεί μια πρώτης κλίμακας τοπογραφία (μικρο) στην επιφάνεια του πλαστικού πλακιδίου. Στο Σχήμα 1β φαίνεται χαρακτηριστικά η δημιουργία νανο-τραχύτητας στην επιφάνεια των σωματιδίων πολυστυρενίου έπειτα από κατεργασία διάρκειας 8 λεπτών με πλάσμα ηλίου-οξυγόνου σε ατμοσφαιρική πίεση ^[11].

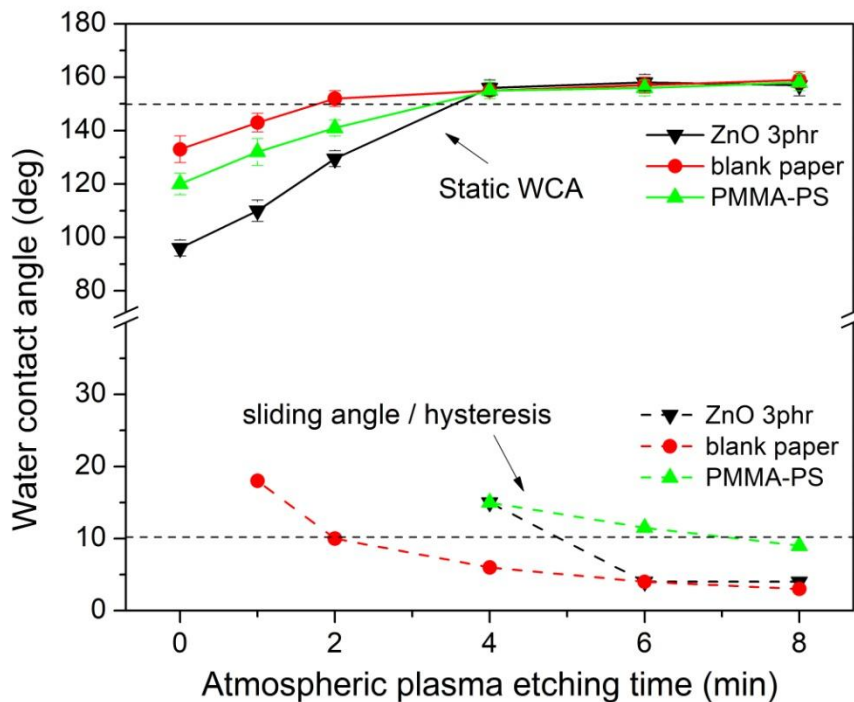


Σχήμα 1. Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) που απεικονίζουν την επιφάνεια από (α) πλακίδιο PMMA κατόπιν επίστρωσης με μονο-στρώμα σωματιδίων πολυστυρενίου, (β) πλακίδιο PMMA-PS κατόπιν εγχάραξης 8 λεπτών στο ατμοσφαιρικό πλάσμα, (γ) ακατέργαστο λευκό χαρτί εκτύπωσης, (δ) χαρτί έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης για 8 λεπτά, (ε) υμένιο νανοσύνθετου υλικού PMMA/ZnO (3ρηγ) κατόπιν επίστρωσης σε υπόστρωμα πυριτίου (Si wafer) και (στ) νανοσύνθετο υμένιο έπειτα από εγχάραξη σε ατμοσφαιρικό πλάσμα για 8 λεπτά.

Αντίστοιχα το Σχήμα 1γ παρουσιάζει την επιφάνεια από ακατέργαστο λευκό χαρτί εκτύπωσης όπου φαίνονται χαρακτηριστικά οι ίνες κυτταρίνης οι οποίες συνυπάρχουν με διαφόρων μεγεθών σωματίδια ανθρακικού ασβεστίου (Calcite – CaCO_3)^[12]. Η εγχάραξη με ατμοσφαιρικό πλάσμα με χημεία πλούσια σε οξυγόνο οδηγεί στην επιφανειακή εγχάραξη – απομάκρυνση μόνο της οργανικής ύλης (κυτταρίνη) χωρίς να επηρεάζει τα ανόργανα σωματίδια ανθρακικού ασβεστίου.

Αποτέλεσμα αυτής της επιλεκτικής εγχάραξης (phase selective etching) είναι η σταδιακή αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης σε ανόργανα σωματίδια που, λόγω των πολλαπλών μεγεθών και σχημάτων, οδηγούν στη δημιουργία έντονης τοπογραφίας τόσο στη μικρο- όσο και στη νανοκλίμακα. Στο Σχήμα 1δ φαίνεται χαρακτηριστικά μια νανοδομημένη με ατμοσφαιρικό πλάσμα επιφάνεια χαρτιού έπειτα από κατεργασία για 8 λεπτά.

Η νανοϋφανση νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας PMMA / ZnO στηρίζεται επίσης στην επιλεκτική εγχάραξη της οργανικής ύλης. Στο Σχήμα 1ε παρουσιάζεται η επιφάνεια ακατέργαστου νανοσύνθετου υμενίου PMMA / ZnO (3phr) κατόπιν επίστρωσης σε υπόστρωμα πυριτίου (Si wafer). Η επιφάνεια είναι σχεδόν επίπεδη και διακρίνονται τα νανο-εγκλείσματα του ZnO σχεδόν ομοιόμορφα κατανομημένα σε όλη την πολυμερική μήτρα του PMMA. Όπως και στην περίπτωση του χαρτιού, η κατεργασία με ατμοσφαιρικό πλάσμα ηλίου-οξυγόνου οδηγεί στην εγχάραξη της πολυμερικής μήτρας και την εμφάνιση – συσσωμάτωση των ανόργανων νανοσωματιδίων στην επιφάνεια. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 1στ, κατόπιν εγχάραξης για 6 λεπτά στο ατμοσφαιρικό πλάσμα, δημιουργείται έντονη τοπογραφία (μικρο και νανο-τραχύτητα) στην επιφάνεια του νανοσύνθετου υμενίου.



Σχήμα 2. Γωνία επαφής (water contact angle) σαν συνάρτηση του χρόνου εγχάραξης με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης για τα 3 διαφορετικά υλικά που μελετήθηκαν (πλακίδιο PMMA με μονο-στρώμα PS, λευκό χαρτί εκτύπωσης και νανοσύνθετο υμένιο PMMA / ZnO). Η υδροφοβοποίηση των νανοδομημένων υλικών πραγματοποιήθηκε με λεπτό υμένιο τύπου Teflon και καταγράφονται τόσο η στατική γωνία επαφής όσο και η γωνία υστέρησης ή γωνία κύλισης (προυποθέσεις υπερυδροφοβικότητας: στατική γωνία $>150^\circ$ και υστέρηση $<10^\circ$).

Το Σχήμα 2 παρουσιάζεται η εξέλιξη της στατικής γωνίας επαφής και της γωνίας υστέρησης (ή γωνία κύλισης) με τον χρόνο εγχάραξης σε ατμοσφαιρικό πλάσμα ηλίου-οξυγόνου για τα τρία υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η υδροφοβοποίηση των νανοδομημένων υλικών πραγματοποιήθηκε με λεπτό υμένιο τύπου Teflon και υπενθυμίζεται ότι για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας θα πρέπει να τηρούνται οι εξής προϋποθέσεις: στατική γωνία $>150^\circ$ και υστέρηση $<10^\circ$. Όσον αφορά το πλακίδιο PMMA με μονο-στρώμα PS η αρχική γωνία επαφής σε

χρόνο $t=0\text{min}$ είναι αρκετά υψηλή ($\sim 120^\circ$) λόγω της αρχικής μικρο-τοπογραφίας που προκύπτει κατά την επίστρωση με τα σωματίδια πολυστυρενίου. Η σταδιακή εγχάραξη με ατμοσφαιρικό πλάσμα προκαλεί την δημιουργία νανο-τραχύτητας η οποία μεταφράζεται και σε αντίστοιχη αύξηση της γωνίας επαφής. Έπειτα από εγχάραξη για 8 λεπτά (Σχήμα 1β) επιτυγχάνεται υπερυδροφοβικότητα με στατική γωνία επαφής 158° και υστέρηση $\sim 9^\circ$. Στην περίπτωση του χαρτιού, η αρχική γωνία επαφής είναι ακόμα υψηλότερη ($\sim 130^\circ$) λόγω της μικρο-τοπογραφίας από τις ίνες κυτταρίνης και τη συνύπαρξη σωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου. Η εγχάραξη με ατμοσφαιρικό πλάσμα οδηγεί σε ταχεία υπερυδροφοβοποίηση από τα πρώτα 2 λεπτά κατεργασίας. Ειδικότερα έπειτα από 8 λεπτά εγχάραξης (Σχήμα 1δ) η επιφάνεια εμφανίζει πολύ έντονη τοπογραφία και παρουσιάζει χαρακτηριστικά υπερυδροφοβικότητας με στατική γωνία επαφής 159° και υστέρηση $\sim 3^\circ$ (κύλιση της σταγόνας νερού ακόμα και σχεδόν επίπεδη επιφάνεια). Τέλος, τα νανοσύνθετα υμένια PMMA / ZnO παρουσιάζουν χαμηλή αρχική γωνία επαφής που αντιστοιχεί σε σχεδόν επίπεδη επιφάνεια. Ωστόσο, η εγχάραξη με ατμοσφαιρικό πλάσμα οδηγεί σε ταχεία εκτράχυνση και επίτευξη υπερυδροφοβικότητας έπειτα από 6 λεπτά κατεργασίας. Έπειτα από 8 λεπτά κατεργασίας (Σχήμα 1στ) επιτυγχάνεται στατική γωνία 157° και γωνία κύλισης $\sim 4^\circ$.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται συγκριτικά μια επιφάνεια χαρτιού με έγχρωμη εκτύπωση χωρίς καμία επεξεργασία (αριστερά) και έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης και εναπόθεση λεπτού υδρόφοβου υμενίου (δεξιά). Η σταγόνα χρωματισμένου νερού στην περίπτωση της κατεργασίας με πλάσμα δεν διαβρέχει καθόλου την επιφάνεια και δύναται να κυλήσει από αυτή ακόμα και σε σχεδόν επίπεδη επιφάνεια (χαμηλή γωνία κύλισης).



Σχήμα 3. Διαβροχή χαρτιού με έγχρωμη εκτύπωση πριν και μετά την κατεργασία με πλάσμα 2 σταδίων (εγχάραξη και ενπόθεση).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η καινοτόμος μέθοδος της εγχάραξης με πλάσμα ηλίου-οξυγόνου σε ατμοσφαιρική πίεση για την νανοϋφανση πολυμερικών και σύνθετων υλικών (χαρτί, νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας). Η σταδιακή εγχάραξη με ατμοσφαιρικό πλάσμα οδηγεί στην ενίσχυση της επιφανειακής τοπογραφίας η οποία, έπειτα από την εναπόθεση με πλάσμα χαμηλής πίεσης ενός λεπτού υδρόφοβου Teflon-like υμενίου, οδηγεί σε ιδιότητες υπερυδροφοβικότητας όπως μεταφράζονται από τις πολύ υψηλές γωνίες επαφής ($>155^\circ$) και τις αντίστοιχα πολύ χαμηλές γωνίες υστέρησης ή γωνίες κύλισης ($<10^\circ$). Στις επιφάνειες αυτές η σταγόνες νερού δεν διαβρέχουν καθόλου την επιφάνεια και κυλούν σαν σφαιρικά σωματίδια ακόμα και με μικρές κλίσεις. Η μέθοδος αυτή δείχνει το δρόμο για την επιφανειακή τροποποίηση / νανοδόμηση ποικίλων υλικών με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Ανάπτυξη Υλικών και Διατάξεων με Εφαρμογές στη Βιομηχανία, την Υγεία, το Περιβάλλον και τον Πολιτισμό» (MIS 5002567) που εντάσσεται στη «Δράση Στρατηγικής Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ 2014-2020), με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς τους Δρ. Α. Πατσίδα και Α. Ζένιου για τη συνεισφορά τους στην παρασκευή των σύνθετων συστημάτων και την εναπόθεση των φθορανθρακικών υμενίων αντίστοιχα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. Bhushan, Y. C. Jung. Prog. Mater. Sci. 56 (2010) 1.
- [2] C. Crick, I. P. Parkin. Chem. Eur. J. 16 (2010) 3568.
- [3] T. S. Wong, T. Sun, L. Feng, J. Aizenberg. J. MRS Bulletin 38 (2013) 366-371.
- [4] P. Dimitrakellis, E. Gogolides. Advances in Colloid and Interface Science 254 (2018) 1–21.
- [5] R. Jafari, S. Asadollahi, M. Farzaneh. Plasma Chemistry and Plasma Processing 33 (2013) 177-200.
- [6] N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides. Nanotechnology 18 (2007) 125304.
- [7] K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides. Langmuir 27 (2011) 3960-3969.
- [8] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy 61 (2006) 2-30.
- [9] L. Bárdos, H. Baránková. Thin Solid Films 518 (2010) 6705-6713.
- [10] P. Dimitrakellis, E. Gogolides, A. Zeniou, K. Awsruk, J. Rysz, M. M. Marzec. J. Vac. Sci. Technol. A 35 (2017) 141303.
- [11] P. Dimitrakellis, E. Gogolides. Microelectronic Engineering 194 (2018) 109–15.
- [12] P. Dimitrakellis, A. Travlos, V. P. Psycharis, E. Gogolides. Plasma Processes and Polymers 14 (2017).
- [13] P. Dimitrakellis, A. C. Patsidis, A. Smyrnakis, G. C. Psarras, E. Gogolides. *submitted for publication*
- [14] A. Zeniou, N. Puač, N. Škoro, N. Selaković, P. Dimitrakellis, E. Gogolides. J. Phys. D: Appl. Phys. 50 (2017) 135204.
- [15] P. Dimitrakellis, A. Zeniou, Y. Stratakis, E. Gogolides. Plasma Sources Sci. Technol. 25 (2016) 025015.
- [16] P. Bayiati, A. Tserepi, E. Gogolides, K. Misiakos. J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 1546.