

I FORO INTERNACIONAL DE NANOTECNOLOGÍA

Miércoles 07 de diciembre de 2016 Auditorio de la Universidad Continental



NANOESTRUCTURAS, ABLACIÓN LÁSER Y FOTOACÚSTICA

Dr. Tupak García Fernández Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM)



Laboratorios de Ciencia y Tecnologías Sutentables (LACyTES) de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México (UACM).

La Ciudad de México es la capital del México y está localizada en el Valle de México, a una altura aproximada de 2,240 m. Se estima que en el área metropolitana tiene unos 21 millones de personas. La UACM es una universidad pública fundada en el 2001 y actualmente cuenta con unos 16 mil estudiantes.









Laboratorio de FOTOFISICA del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Esta universidad cuenta con más de 200 mil estudiantes y 39 mil académicos.



Some of the equipment available in these two laboratories.

- 2 "CSVT" systems to deposit films with area up to 100 cm².
- 1 RF-Sputtering system to deposit films with area up to 100 cm².
- 1 DC-Sputtering system to deposit films with area up to 100 cm².
- 1 RF-Sputtering system.
- 1 scribing laser UV DPSS laser, Scientific Model 120 uJ @ 1 kHz, 349 nm.
- Solar simulator Oriel, AAA class.
- Profilometer KLA -Tenkor Model P-7.
- QE/IPCE system for measuring the spectral response.
- 3 Vacuum systems to deposit films by laser ablation.
- 4 pulsed Nd-YAG lasers (1064 nm and harmonics, hundreds of mJ, around 10 ns).
- 1 solid state laser with ps.
- Gas flux controllers.
- Kit NI cDAQ-9178 of National Instrument with different modules to control experiments .
- Various Oscilloscopes.
- 4 Delay Generators
- ICCD camera
- 2 monochromators.
- Photron Fast Camera (up 2.1 million fps).
- HeNe lasers.
- Ocean Optics spectrometers
- Optical microscopes.

Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

>Técnica fotoacústica.

➢ Resumen y conclusiones.

Nanoestructuras.

≻Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

➢Resumen y conclusiones.

Nanoestructuras:



http://www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/



https://www.nano.gov/nanotech-101/special



http://es.paperblog.com/aplicaciones-de-la- 7 nanotecnologia-2336470/







https://genesisnanotech.wordpress.com/tag/ quantum-dots/page/2/

Nanoestructuras:



http://www.pharmainfo.net/book/emerging-trendsnanotechnology-pharmacy-1introductionnanotechnology/techniques-convert http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2011/GC/c1gc15386b/c1gc15386b-f1.gif

Nanopartículas metálicas (Nps):



Different colors of gold nanoparticles and their respective light absorbance

L.M. Liz-Marzán, Mater. Today 7(2), 26-31, 2004.

Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

➢Resumen y conclusiones.

Parámetros del láser pulsado:



E, Energía del pulso láser [J] t, Duración del pulso láser [s] A, Área de enfoque $[cm^2]$ f, frecuencia de repetición [Hz] λ , Longitud de onda [nm] Np, Número de pulsos

Fluencia (densidad de energía) $F = \frac{E}{A} \left[\frac{J}{cm^2}\right]$

Densidad de potencia

$$D_{pot} = \frac{E}{At} \left[\frac{J}{cm^2s}\right]$$

tupak.garcia@uacm.edu.mx

Efecto de la densidad de potencia:



Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

➢Resumen y conclusiones.

Ablación láser:

Extracción de material de un sólido cualquiera en vacío, gas o líquido.





Depósito de películas delgadas por láser pulsado - PLD:



Otros parámetros, además de láser:

- Distancia Blanco Sustrato.
- Temperatura y tipo del sustrato.
- Presión de fondo.



Algunas ventajas y desventajas del PLD:

- Experimentalmente simple. Muy complejo en el entendimiento de los diferentes procesos involucrados.
- Es posible transferir la estequiometría del blanco a la película.
- Posiblemente sea la técnica que más materiales diferentes ha depositado.
- Permite el control del espesor de la película, con los pulsos del láser.
- Se alcanzan depósitos de menos de una monocapa por pulso, lo que permite la obtención de nanoestructuras.
- Fuente de energía externa (láser).
- Vacío efectivo.
- Posibilidad de depósito bajo presión de gases reactivos.
- Posiblidad de depósito de varios materiales en un solo depósito.
- Pequeña área de depósito (~1 cm²) y en ocasiones varía la composición a lo largo de la película.
- Efecto splashing (salpicadura).
- Elevado número de variables que influyen en el depósito, lo que dificulta el desarrollo tecnológico y da espacio para la investigación.



Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

≻Resumen y conclusiones.

De películas delgadas a NPs:

- Recocido en horno.
- Irradiación con láser.



Película metálica delgada sobre un substrato con baja adherencia

Formación de NPs

Aumento de T: Fusión del metal.

Procesos de difusión en la superficie para minimizar la energía en la superficial.



La películas se aglomeran formando islas. Este proceso ocurre en agujeros preexistentes o en los bordes*.

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido



Antes del tratamiento Película de Au sobre Si, 15 nm de espesor Después del tratamiento $T_{max} = 500^{\circ}$ C, Rampa de calentamiento 50°/min,

4 hrs de tratamiento

Recocido en horno vs. irradiación láser:



Película inicial Au sobre Si Espesor: 15 nm

Irradiación con láser

Recocido en horno

Tmax = 500° C, Rampa 50°/min, 4 hr



100nm IFUNAM 9/18/2014 1.00kV LED SEM WD 7.3mm

5 pulsos



Algunas ventajas y desventajas de la obtención de NPs por irradiación láser de películas delgadas:

- Es posible seleccionar donde aplicar el tratamiento.
- Puede aplicarse en áreas grandes con el desplazamiento de la muestra o el haz del láser.
- Pueden usarse sustratos poliméricos y orgánicos.
- No suele ser espacialmente homogénea la distribución de las NPs.





S.J. Henley et al., Phys. Rev. B, 2005, 72, pp 195408, V. Resta et al., J. Appl. Phys., 2006, 100, pp 084311, R. J. Peláez et al., Appl. Phys. Lett, 2015, 106, pp 061914.



Bajas energías: Película completamente removida





Toth, Z., et al. Industrial Lasers and Inspection (EUROPTO Series). International Society for Optics and Photonics

Ablación en fase sólida, T<T_{fusión}

(a) Llegada del pulso láser.

(b) La película se expande y se deforma por el calor absorbido.

(c) Aparecen las fuerzas internas normales y longitudinales.

(d) Desprendimiento de un pedazo de película.

Altas energías: formación de NPs

Fusión: Deweting^[1]





Películas de Mo/Si (20 nm). Fluencias cercanas al umbral.

No toma en cuenta evaporación de material



Irradiación láser de un blanco de Fe con fluencias altas ¿No se evapora todo el material?

. S.J. Henley et al., Appl. Surf. Sci. , 2007, 253, 8080-80 [2] M. Villagrán-Muniz et al., IEEE Trans. Plasma Sci., 2001, 29(4), pp 613.

Presión vs Vacío:



NPs de oro producidas por irradiación de una película de 55 nm, con 5 pulsos de laser.

Presión atmosférica vs Vacío:



Presión atmosférica vs vacío: Distribución de tamaño de NPs y

posición del máximo del pico del plasmón



El diámetro de las NPS:

- No depende de la fluencia.
- Es menor en vacío.



Presión atmosférica vs vacío: Caracterización en tiempo real

Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

➢Resumen y conclusiones.

Obtención de NPs por ablación láser en líquido:



Otros parámetros, además de láser:

- Tipo de líquido.
- Altura de la columna del líquido.
- Flujo del líquido.

http://www.youtube.com/watch?v=kOy0yuWpUzU

Algunas ventajas y desventajas de la obtención de NPs por ablación láser en líquido:

- Experimentalmente simple.
- Se obtienen NPs de manera directa y rápida.
- Permite la síntesis de diferentes tipos de NPs.
- Se reduce el uso de sustancias tóxicas y peligrosas.
- Amigable ambientalmente.
- Producción reducida de NPs.
- Es posible combinarla con otras técnicas.
- Compleja en los procesos y en el entendimiento. Muchas variables.



Fotografía rápida de burbuja de cavitación



Processes on the laser ablation in liquid.





NPs de plata obtenidas por ablación láser en líquido: Variación de energía



STEM image of Ag-NPs synthesized after 3000 laser pulses with $E_{in} = 100 \text{ mJ}$



Plasmon absorption spectra of colloidal Ag-NPs obtained in ethanol applying 1200 laser pulses for $E_{in} = 10 \text{ mJ}$, 60 mJ and 100 mJ



Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

≻Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

Fécnica fotoacústica.

➢Resumen y conclusiones.

Fotoacústica con láser pulsado:



Imagen tomada de http://patentimages.storage.googleapis.com/US20120125107A1/US20120125107A1-20120524-D00000.png

Fotoacústica con láser pulsado:



- β: Coeficiente de expansión volumétrica
- Cp: Capacidad calorífica
- *ρ*: Densidad

K: constante instrumental que incluye la respuesta del transductor



Fotoacústica y PLD:

Fotoacústica y ablación de blanco de ZnO, a presión atmosférica: Tiempo de arribo vs posición



Fotoacústica y ablación de blanco de ZnO, en vacío: RMS



Fluencia de 8 J/cm²

Fotoacústica y formación de NPs por irradiación láser de películas delgadas: Influencia del número de pulsos



Fotoacústica y formación de NPs por ablación láser en líquido:



Comparación de las señales fotoacústicas generadas por los pulsos 1 y 3001 a una razón de repetición de 1 Hz.

Fotoacústica y formación de NPs por ablación láser en líquido: dependencia de la frecuencia



Energía = 60 mJ

Fotoacústica y formación de NPs por ablación láser en líquido: dependencia del foco



Fotoacústica y formación de NPs por ablación láser en líquido: dependencia del foco





Fotoacústica y formación de NPs por ablación láser en líquido: dependencia de la energía



Esquema de la presentación:

Nanoestructuras.

≻Irradiación con láser:

- Depósito de películas delgadas por ablación láser.
- Formación de nanopartículas por tratamiento láser de películas delgadas.
- Obtención de nanopartículas por ablación láser en líquido.

≻Técnica fotoacústica.

Resumen y conclusiones.

Agradecimentos:

Colaboradores:

- Dr. Miguel Ángel Valverde-Alva, Universidad de Trujillo, Perú.
- Dr. Mayo Villagrán-Muniz, CCADET-UNAM, México.
- Dra. Citlali Sánchez-Aké, CCADET-UNAM, México.
- Dra. Rosalba Castañeda-Guzmán, CCADET-UNAM, México.
- Dra. María Beatriz De la Mora, CCADET-UNAM, México.
- Dr. Crescencio García-Segundo, CCADET-UNAM, México.
- Dr. José Luis Sánchez-Llamazares, IPICyT, México.
- Dr. Ciro Márquez-Herrera, Facultad de Química-UNAM, México.
- Lic. Enrique Esparza-Alegría, Facultad de Ciencias-UNAM, México.
- Lic. Adriana Canales-Ramos, Facultad de Ciencias-UNAM, México.
- Mtra. Jimena Martínez de León, Posgrado en ciencias e ingeniería de materiales-UNAM, México.
- Lic. Alberto Fernández Bienes, Estudiante de maestría del posgrado de ingeniería eléctrica UNAM, México.
- Artemisa Mazón Martínez, Estudiante Facultad de Ciencias-UNAM, México. Proyectos:

•CONACyT, CB 176705, CB-82634

•DGAPA-UNAM, PAPIIT IN110612 e IG100415.

Otros:

- Red de Nanociencias y Nanotecnología CONACyT.
- Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT.
- Alejandro Esparza por el apoyo en la obtención de películas delgadas de oro.
- Hector Gabriel Silva Pereyra por el apoyo con los análisis de TEM.
- Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo con los análisis de SEM.

¡Muchísimas Gracias!

tupacgarcia@yahoo.com

Motivation.



- Just some time ago, in our group we knew nothing about laser ablation in liquid, but we wanted to get in the field of nanoparticles (NPs) generation.
- How to learn and produce new results at the same time?
- ➢ We noticed that pulsed photoacoustic technique was almost not used in laser ablation in liquid.
- We noticed the same for the transmitance of the laser pulses.
- This led us to the question: Can be used these techniques to generate new information about laser ablation in liquid?

Laser parameters



Effect of E_{in} on the sizc distribution of Ag-NPs.





Effect of E_{in} and the numer of laser pulses on the radius of the cavitation bubble (at Z = 0).



Evolution of a cavitation bubble and the produced photoacoustic signal.

Analisis of the photoacoustic signal. Dependence on E_{in} and number of laser pulses.





Effect of the E_{in} on the Ag concentration of the colloids and their absorbance spectra.





Use of pulsed photoacoustic technique, at low fluence, to study the relative Ag concentration



14 colloids of Ag-NPs were obtained with $E_{in} = 60$ mJ and different number of laser pulses. They were studied by 3 different techniques: a) photoacoustic technique at low fluence, b) AAS and c) absorbance at 280 nm.

Correlation between photoacoustic at low fluence, AAS and absorbance at 280 nm.



14 colloids of Ag-NPs were obtained with $E_{in} = 60$ mJ and different number of laser pulses. They were studied by 3 different techniques: a) photoacoustic technique at low fluence, b) AAS and c) absorbance at 280 nm.

Pulsed photoacoustic technique to determine the ablation efficiency and ablated mass.



Effect of the repetiton rate of the laser pulses (RRLP)

When the time delay between two laser pulses is longer than the lifetime of the cavitation bubble, which is typically 10^{-4} – 10^{-3} s (i.e., repetition rate of the laser pulses, "RRLP", lower than 10^{3} – 10^{4} Hz), the generated bubble collapses before the arrive of the subsequent laser pulse. Thus, various authors have assumed that a subsequent laser pulse is not affected by the action of the previous one [1-5]. Specifically, in these articles it is stated that the laser ablation efficiency, defined as the amount of material removed by a laser pulse, is not affected by low repetition RRLP.

 P. Wagener, A. Schwenke, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, Pulsed laser ablation of zinc in Tetrahydrofuran: bypassing the cavitation bubble, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 7618-7625.
C.L. Sajti, R. Sattari, B.N. Chichkov, S. Barcikowski, Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 2421-2427.
C.L. Sajti, R. Sattari, B. Chichkov, S. Barcikowski, Ablation efficiency of α-Al2O3 in liquid phase and ambient air by nanosecond laser irradiation, Appl. Phys. A, 100 (2010) 203-206.
A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 4285-4290.

[5] G.C. Messina, P. Wagener, R. Streubel, A. De Giacomo, A. Santagata, G. Compagnini, S. Barcikowski, Pulsed laser ablation of a continuously-fed wire in liquid flow for high-yield production of silver nanoparticles, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) 3093-3098.

Effect of the repetiton rate of the laser pulses (RRLP), from 1 to 10 Hz.

Laser Parameters: E_{in} = 60 mJ, Number of laser pulses: 3001, Z = 0 mm



Effect of the repetiton rate of the laser pulses (RRLP) on the transmittance.



Effect of Ein on the transmittance. Productivity vs RRLP.



Linear regression analysis shows a negative intercept value. Y = m*X + b; where:

m = (0.029 \pm 0.002) µgPulse⁻¹ and b = (-0.020 \pm 0.010) µgPulse⁻¹s⁻¹, R = 0.996.

Pulsed photoacoustic technique and implosion time of the cavitation bubble, effect of the repetiton rate of the laser pulses (RRLP)



Effect of the focus condition, Z.



Effect of the focus condition, Z.



Effect of the focus condition (Z), for the first laser pulse.





Effect of the focus condition (Z) on the concentration of colloids.