

**RAPPORTO FINALE SUI RISULTATI DEL PROGETTO COMUNE DI RICERCA
FINAL REPORT ON RESULTS OF JOINT RESEARCH PROJECT**

1. Accordo /Agreement CNR / BAS anni/ years 2013-2015	
2. Titolo del progetto <i>Fabbricazione di nanostrutture di metalli e di ossido-metalli mediante ablazione laser con impulsi al femtosecondo e al nanosecondo</i> 2. Title of the project <i>Nanosecond and femtosecond laser ablation-assisted fabrication of metal and metal oxides nanostructures</i>	
Parole chiave (massimo 3) Nanostrutture di metalli e ossido-metalli, Ablazione laser con impulsi corti e ultracorti, deposizione laser pulsata Key words (max. 3) Metal and metal oxides nanostructures, Laser ablation with short and ultrashort pulses, Pulsed laser deposition	
(solo per parte italiana) Area scientifica / Scientific area (tabella 1/ table1) 7 - Dipartimento Materiali e Dispositivi	
3. Responsabili del progetto Project leaders	
Responsabile italiano Salvatore Amoruso	Italian project leader Salvatore Amoruso
istituto di appartenenza CNR-SPIN indirizzo Complesso Universitario di Monte S. Angelo, Via Cintia I-80126 Napoli	affiliation CNR-SPIN address Complesso Universitario di Monte S. Angelo, Via Cintia I-80126 Napoli

4. Obiettivi del progetto

- 1) Fabbricazione di nanostrutture di metalli e ossido-metalli mediante ablazione laser con impulsi al femtosecondo e al nanosecondo
- 2) Laser processing di polimeri con impulsi laser al femtosecond e al nanosecondo

4. Aims of the project

- 1) Fabrication of metal and oxide-metal nanostructures by laser ablation with nanosecond and femtosecond laser pulses
- 2) Laser processing of polymers with femtosecond and nanosecond laser pulses

5. Risultati ottenuti per obiettivo (1 pagina)

Le attività principali hanno riguardato:

- 1) lo studio dei processi di fabbricazione di nanostrutture di ossidi metallici mediante ablazione laser con impulsi al nanosecondo (BAS) e femtosecondo (CNR);
- 2) l'analisi del laser processing di PDMS (Polydimethylsiloxane).

Per il punto 1), sono stati condotti esperimenti di ablazione laser e deposizione per la fabbricazione di film di nanoparticelle di ZnO su substrati di Si rivestiti con un film sottile (spessore di circa 80-100 nm) di Au. Le nanoparticelle sono state prodotte mediante ablazione con impulsi al femtosecondo (527 nm, ≈ 300 fs) di un bersaglio di ZnO bulk e sono stati depositati film di nanoparticelle presso il laboratorio "Ablazione laser" del CNR-SPIN. I campioni prodotti sono stati, poi, caratterizzati mediante lo studio della fotoluminescenza ed analisi morfologiche con microscopia elettronica a scansione (SEM). Esperimenti analoghi sono state condotti presso il laboratorio di "Micro- and nanophotonics" dell'Institute of Electronics su campioni simili prodotti per ablazione laser al nanosecondo. Le indagini condotte hanno evidenziato che la struttura morfologica dei campioni è molto diversa nei due casi. L'ablazione laser al femtosecondo produce direttamente le nanoparticelle durante la decomposizione del bersaglio portando ad un film assemblato di nanoparticelle, con l'osservazione di cristalli esagonali di ZnO in alcuni casi. Invece, l'ablazione laser al nanosecondo produce prevalentemente una piuma di materiale in forma atomica che produce film nanostrutturati durante la crescita ed, in alcune condizioni sperimentali, evidenzia la formazione di nanorod di ZnO. Le analisi di fotoluminescenza condotte presso il laboratorio di "Optica dei Materiali" di CNR-SPIN su tutti i campioni hanno mostrato interessanti differenze. I campioni fabbricati con impulsi al femtosecondo mostrano un picco di emissione eccitonica nell'UV tipico del ZnO e un'emissione trascurabile nel visibile, mentre quelli realizzati con impulsi al nanosecondo sono caratterizzati da una significativa emissione anche nel visibile. I risultati risultano promettenti perché le due durate degli impulsi possono fornire campioni con caratteristiche diverse. Le indagini sperimentali richiedono, tuttavia, ulteriori approfondimenti per completare in maniera esaustiva lo studio.

Per il punto 2), si sono realizzati esperimenti di "direct femtosecond laser structuring" di campioni di PDMS. Il PDMS è un materiale biocompatibile di interesse come parte di sistemi elettromeccanici o elettrici per bio-impianti. In particolare, sono state scritte singole linee, mediante laser structuring ottenuto irraggiando il campione in movimento su un traslatore XY comandato da PC, a diverse densità di energia dell'impulso e velocità di scansione del traslatore. Lo studio è stato condotto con impuls al femtosecondo (≈ 300 fs) a due lunghezze d'onda (527 e 263 nm) e al nanosecondo (15 ns) a due lunghezze d'onda (532 e 266 nm). Le analisi Raman, SEM e TEM dei campioni hanno evidenziato interessanti effetti della durata e della lunghezza d'onda sulle nanostrutture superficiali prodotte. Infine, i campioni sono stati sottoposti ad una procedura chimica di metallizzazione, con buoni risultati e interessanti prospettive applicative in dispositivi per sistemi micro-elettro-meccanici (MEMS).

I risultati delle attività sono stati in parte oggetto di pubblicazione e riportati nei seguenti articoli scientifici:

- P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, E.I. Valova, Z.S. Georgieva, S.A. Armyanov, K.N. Kolev, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, M. Sawczak, and G. Sliwinski, *Fs-laser processing of polydimethylsiloxane*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 023104 (2014).

- P A Atanasov, N N Nedyalkov, A Og Dikovska, Ru Nikov, S Amoroso, X Wang, R Bruzzese, K Hirano, H Shimizu, M Terakawa and M Obara, Noble metallic nanostructures: preparation, properties, applications, Journal of Physics: Conference Series 514, 012024 (2014).

- N.E. Stankova, P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, T.R. Stoyanov, K.N. Kolev, E.I. Valova, J.S. Georgieva, St.A. Armyanov, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Sliwinski, K. Baert, A. Hubin, M.P. Delplanck, and J. Dill, fs- and ns-laser processing of polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer: Comparative study, Applied Surface Science 336, 321–328 (2015).

5. Achieved results (one page)

The main activities of the project deal with:

- 1) Investigation of the process of nanostructures elaboration by means of laser ablation with nanosecond (BAS) and femtosecond (CNR) laser pulses.
- 2) Analysis of the laser surface processing of PDMS (Polydimethylsiloxane).

As for item 1), laser ablation experiments aiming to the fabrication of ZnO nanoparticles-assembled films were carried out with femtosecond laser pulses. The film were deposited on Si substrate covered with an Au film (thickness of 80-100 nm). The ZnO nanoparticles were produced by femtosecond laser ablation of a bulk ZnO target at the "Laser ablation" laboratory of CNR-SPIN. The produced samples were characterized by photoluminescence and morphological analyses. Similar experiments were carried out at the "Micro- and nanophotonics" laboratory of the Institute of Electronics, and the produced samples were also characterized. The analyses demonstrated a rather different morphological feature in the two cases. Femtosecond laser ablation leads to the fabrication of nanoparticles-assembled films, and in some case to the presence of exagonal ZnO crystals. Instead, nanosecond laser ablation results in a nanostructure where nanoaggregates are generated on the substrate surface, and in some cases generation of ZnO nanorods on Au nanoparticles are observed. The photoluminescence (PL) characterization, carried out at the "Optics of Materials" laboratory of CNR-SPIN, evidenced significant differences between samples fabricated with the two different pulse durations. Femtosecond pulses results in an intense exciton UV peak in the PL emission spectrum accompanied by a very weak emission in the visible. Instead, nanosecond pulses leads to comparable emission in UV and visible spectral range. The results are encouraging and evidence important differences between the two laser pulse durations, which can lead to elaboration metal-oxide nanostructures with different properties. Further investigations are needed to fully explore the merits and capabilities of the two approaches.

As for item 2), "direct femtosecond laser structuring" of PDMS was accomplished by both femtosecond and nanosecond pulses. PDMS is an important technical polymer and has various uses in medical or industrial fields, thanks to its many outstanding characteristics and biocompatibility. The investigations were carried out by exploiting fs laser pulses (≈ 300 fs) at two wavelengths (527 and 263 nm) and ns laser pulses (15 ns) at two wavelengths (532 and 266 nm). Raman, SEM and TEM analyses were carried out evidencing interesting effects on the produced surface nanostructures related to the pulse duration and wavelength. Finally, successful electro-less metallization of the laser-processed sample was achieved, evidencing interesting perspectives for application in micro-electro-mechanical systems (MEMS).

The results of the activities carried out in the frame of the project have been partly published in the following scientific articles in archival journals:

- P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, E.I. Valova, Z.S. Georgieva, S.A. Armyanov, K.N. Kolev, S. Amoruso, X. Wang, R. Bruzzese, M. Sawczak, and G. Sliwinski, *Fs-laser processing of polydimethylsiloxane*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 023104 (2014).

- P A Atanasov, N N Nedyalkov, A Og Dikovska, Ru Nikov, S Amoruso, X Wang, R Bruzzese, K Hirano, H Shimizu, M Terakawa and M Obara, Noble metallic nanostructures: preparation, properties, applications, Journal of Physics: Conference Series 514, 012024 (2014).

- N.E. Stankova, P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, T.R. Stoyanchoy, K.N. Kolev, E.I. Valova, J.S. Georgieva, St.A. Armyanov, S. Amoruso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Sliwinski, K. Baert, A. Hubin, M.P. Delplanck, and J. Dill, fs- and ns-laser processing of polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer: Comparative study, Applied Surface Science 336, 321–328 (2015).

6. Prodotti del progetto / Results obtained

	n./no.
Pubblicaz. scient. su riviste internaz./ scientific publications on international reviews con IF	2
Pubblicaz. in atti congressi internaz./ publications in international congress proceedings	2
Pubblicazioni in atti congressi nazionali / publications in national congress proceedings	
Pubblicazione libri nazionali / Publication of national books	
Pubblicazione libri internazionali / Publication of international books	
Altre pubblicazioni / other publications	
Brevetti / Patents	
Prototipi / Prototypes	
Strumentazione / Equipment and /or Devices	
Programmi software / Software	
Banche dati / Data bases	
Protocolli / Protocols	
Nuovi Materiali / New Materials	
Nuovi processi / New processes	
Cataloghi/inventari/repertori / Catalogues/Inventories	
Atlanti/Carte/Mappe / Atlases/Charts/Maps	
Progetti di ricerca / Reserch project	
Trasferimento innovazioni / Knowledge transfer	
Laboratori congiunti / Joint laboratories	
Alta formazione / Training	
Altro / Other	

7. Informazioni dettagliate sui risultati indicati sub 6

I risultati delle attività sono stati in parte oggetto di pubblicazione e riportati nei seguenti 2 articoli scientifici:

- P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, E.I. Valova, Z.S. Georgieva, S.A. Armyanov, K.N. Kolev, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, M. Sawczak, and G. Sliwinski, *Fs-laser processing of polydimethylsiloxane*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 023104 (2014).

- N.E. Stankova, P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, T.R. Stoyanov, K.N. Kolev, E.I. Valova, J.S. Georgieva, St.A. Armyanov, S. Amoroso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Sliwinski, K. Baert, A. Hubin, M.P. Delplanck, and J. Dill, *fs- and ns-laser processing of polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer: Comparative study*, Applied Surface Science 336, 321–328 (2015).

e in un articolo negli atti della 18th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies:

- P A Atanasov, N N Nedyalkov, A Og Dikovska, Ru Nikov, S Amoroso, X Wang, R Bruzzese, K Hirano, H Shimizu, M Terakawa and M Obara, Noble metallic nanostructures: preparation, properties, applications, Journal of Physics: Conference Series 514, 012024 (2014).

7. Detailed information on results indicated under point 6

The results of the activities carried out in the frame of the project have been partly published in the following two scientific articles in archival journals:

- P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, E.I. Valova, Z.S. Georgieva, S.A. Armyanov, K.N. Kolev, S. Amoruso, X. Wang, R. Bruzzese, M. Sawczak, and G. Sliwinski, *Fs-laser processing of polydimethylsiloxane*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 023104 (2014).

- N.E. Stankova, P.A. Atanasov, N.N. Nedyalkov, T.R. Stoyanchov, K.N. Kolev, E.I. Valova, J.S. Georgieva, St.A. Armyanov, S. Amoruso, X. Wang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Sliwinski, K. Baert, A. Hubin, M.P. Delplanck, and J. Dill, *fs- and ns-laser processing of polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer: Comparative study*, Applied Surface Science 336, 321–328 (2015).

and in an article in the Conference Proceedings of the 18th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies:

- P A Atanasov, N N Nedyalkov, A Og Dikovska, Ru Nikov, S Amoruso, X Wang, R Bruzzese, K Hirano, H Shimizu, M Terakawa and M Obara, *Noble metallic nanostructures: preparation, properties, applications*, Journal of Physics: Conference Series 514, 012024 (2014).

8. Formazione di giovani ricercatori Training of young researchers

Al progetto ha partecipato la Dott. D.K. Pallotti, associata a CNR-SPIN nell'ambito del suo programma di dottorato in Fisica presso l'Università di Napoli, partecipando attivamente alle attività svolte in collaborazione (in particolare le analisi di fotoluminescenza di campioni di ossido-metalli).

Dr. D.B. Pallotti, PhD student in Physics at University of Naples and associate PhD student of CNR-SPIN participated to the project. She actively collaborated to the activities (namely PL analysis of metal-oxide samples) carried out in the frame of the project.

9. Motivazione degli sviluppi della collaborazione negli anni successivi

(eventuali estensione ad altri paesi, collaborazioni multilaterali, contratti nazionali o internazionali)
Il principale obiettivo del progetto è stato l'accertamento della possibilità di fabbricare nanostrutture di metalli e ossido-metalli mediante ablazione laser la femtosecondo e al nanosecondo. I risultati fin qui ottenuti sono incoraggianti e con promettenti prospettive. Entrambe le durate degli impulsi (nanosecondo e femtosecondo) si sono mostrate appropriate e offrono particolari specificità per l'elaborazione di materiali compositi quali nanostrutture di ossido-metalli/metallo-nobile caratterizzate da interessanti proprietà ottiche e elettriche e con possibili applicazioni fotovoltaiche, nel sensing e in foto-catalisi. Per esempio, nel caso di ZnO e Au, l'ablazione laser con impulsi al nanosecondo ha evidenziato la possibilità di fabbricazione di nanorod di ossido-metalli assistita dal metallo nobile, mentre l'uso di impulsi al femtosecondo consente di produrre nanostrutture in forma di assemblati di nanoparticelle con intensa emissione eccitonica. La prosecuzione di questa attività comune per ulteriori tre anni permetterà di raccogliere i frutti degli sforzi fatti nell'ambito del presente progetto. Grazie alle conoscenze acquisite nel corso del progetto, si ritiene che la continuazione della collaborazione bilaterale nei prossimi anni possa portare a risultati interessanti nell'elaborazione di nanostrutture complesse mediante ablazione laser al nanosecondo e femtosecondo.

9. Reasons for cooperative project developments in the following years, if any

(extension to other countries, multilateral collaboration, national or international contracts)

The project aimed to assess the possible fabrication of metal and oxide-metal nanostructures by exploiting laser ablation with femtosecond and nanosecond pulses. The obtained results are encouraging and suggest interesting perspectives. Both nanosecond and femtosecond laser pulses offer distinctive peculiarity as a methods for the elaboration of composite materials, e.g. metal oxide/noble metal nanostructures with interesting optical and electric properties and possible applications in photovoltaics, sensing and photo-catalysis. The former evidenced the possibility to fabricate metal oxide nanorods, while the latter presented nanostructures with interesting exciton emission, in the case of ZnO and Au. The prosecution of the common research for three further years will allow reaping the benefit of the efforts carried out in the frame of the present project. By profiting from the knowledge of the critical issues gained in the elaboration of complex nanostructured materials in the frame of this project, we deem that the future common work will certainly lead to valuable results.

Alvino Amoroso

(firma del responsabile italiano del progetto)

[Signature]

(signature of the bulgarian project leader)

(anche fax)

[Signature]
Il Direttore
Carlo Ferraghini

(firma del direttore)

date: 14/09/2015



TABELLA 1

1 – Dipartimento Terra e Ambiente	7 – Dipartimento Materiali e Dispositivi
2 – Dipartimento Energia e Trasporti	8 – Dipartimento Sistemi di Produzione
3 – Dipartimento Agroalimentare	9 – Dipartimento Tecnologie dell'Informazione e delle Comunicazioni
4 – Dipartimento Medicina	10 – Dipartimento Identità Culturale
5 – Dipartimento Scienze della Vita	11 – Dipartimento Patrimonio Culturale
6 – Dipartimento Progettazione Molecolare	