

SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE COLOIDES CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR ABLACIÓN LÁSER EN AGUA DESIONIZADA

SYNTHESIS AND MODIFICATION OF COLLOIDS WITH SILVER NANOPARTICLES BY LASER ABLATION IN DEIONIZED WATER

Jesus M. Rivera-Esteban¹, Miguel A. Valverde-Alva², Claver W. Aldama-Reyna².

¹ Instituto de Investigación, Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja "Daniel Hernández Morillo" (UNAT), Huancavelica, Perú.

² Laboratorio de Óptica y Láseres, Departamento Académico de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo, Perú.

(Recibido: 01/2019. Aceptado: 04/2019)

Resumen

Coloides con nanopartículas esféricas de plata fueron obtenidos por la técnica de ablación con láser pulsado en líquidos. Los parámetros del láser para la síntesis fueron: longitud de onda de 1064 nm, duración de pulso láser de 10 ns, energía por pulso de 15.7 mJ, y se aplicaron 2400, 3600 y 4800 pulsos láser. La radiación láser infrarroja fue enfocada por una lente convergente sobre la superficie de un blanco de plata sumergido en agua desionizada. Cada coloide sintetizado (muestra referencia) fue post irradiado con el mismo láser considerado para la síntesis, pero con energía incidente de 8.3 mJ. Para la post irradiación se consideró una razón de repetición de 10 Hz y diferentes números de pulsos. Durante la post irradiación, el rompimiento óptico del coloide se produjo a mitad de altura del mismo. La caracterización de los coloides se realizó con las técnicas de espectroscopia ultravioleta-visible y microscopia electrónica de barrido. Las curvas para el máximo de absorción y la integral del espectro de absorción en el intervalo correspondiente al infrarrojo cercano (desde 600 nm a

800 nm) sugieren que conforme se incrementó el número de pulsos láser considerados para la post irradiación de una muestra referencia, se presentó: ablación y la fragmentación de nanopartículas hasta un tamaño crítico, agregación, aglomeración y sedimentación de nanopartículas. Se encontró una dependencia entre las propiedades ópticas de nanopartículas de plata con las condiciones de síntesis y post irradiación de coloides con láser pulsado y enfocado.

Palabras clave: Ablación láser en líquidos, nanopartículas de plata, irradiación láser, espectro de absorción.

Abstract

Colloids with silver spherical nanoparticles were obtained by pulsed laser ablation technique in liquids. The laser parameters for the synthesis were: 1064 nm wavelength, 10 ns laser pulse duration, 15.7 mJ energy per pulse, and 2400, 3600 as well as 4800 number of laser pulses. The infrared laser radiation was focused on the surface of a silver target submerged in deionized water. Each synthesized colloid (reference sample) was post-irradiated with the same laser considered for the synthesis, but with an incident energy of 8.3 mJ. The post-irradiation were performed with a repetition rate of 10 Hz and several numbers of pulses. During the post-irradiation, the optical breakdown of the colloid occurred at the half height of it. The characterization of the colloids was carried out with ultraviolet-visible spectroscopy and scanning electron microscopy techniques. The analysis of the maximum absorption, integral of the absorption spectrum in the near infrared interval (from 600 nm to 800 nm), and the post-irradiation number of pulses suggest that as the number of pulses increases, ablation as well as fragmentation of nanoparticles up to a critical size, aggregation, agglomeration, and sedimentation of nanoparticles occur in the colloid. A dependence was found between the optical properties of silver nanoparticles with synthesis conditions and the colloids post-irradiated with a pulsed and focused laser.

Keywords: Laser ablation in liquids, silver nanoparticles, laser irradiation, absorption spectrum.

Introducción

Ablación láser en líquidos es una técnica de síntesis de nanomateriales, que viene teniendo gran acogida en la comunidad internacional desde la última década. Los requerimientos mínimos para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas son: un láser pulsado, un blanco, espejos, lentes y solventes de alta pureza. Para el caso de un blanco sólido sumergido, la radiación láser pulsada es enfocada por una lente convergente sobre la superficie del mismo. Durante la interacción entre el láser y la materia ocurre la extracción de material (siempre que se haya superado el umbral de ablación). La interacción del material extraído y el pulso láser da lugar a la formación de un plasma, cuya expansión origina ondas de choque [1, 2]. Terminado el pulso láser, se evidencia un plasma confinado debido a la poca compresibilidad de los líquidos [3]. La interacción entre el plasma y el líquido conlleva a la formación de una burbuja de cavitación, cuya cinemática se puede estudiar por fotografía rápida [4, 5]. Las nanopartículas se forman durante el enfriamiento del plasma (decenas de nanosegundos) y se agregan y liberan durante la expansión y compresión de la burbuja de cavitación (cientos de microsegundos) [3].

Durante la síntesis de nanopartículas por la técnica de ablación con láser pulsado en líquidos se lleva a cabo la interacción de la luz láser con las nanopartículas presentes en la trayectoria del pulso láser [6]. La interacción de los pulsos láser con las nanopartículas puede ocasionar la fragmentación [7, 8] ó agregación de las mismas [9]. Por lo tanto, la tasa de extracción de material desde la superficie del blanco sumergido disminuye drásticamente después de algunos cientos de pulsos láser, luego de los cuales no presenta cambios significativos [10].

La irradiación láser de coloides ha sido utilizada para modificar el tamaño promedio y forma de nanopartículas. La irradiación con láser pulsado de coloides se ha realizado al enfocar [11, 12] y no enfocar la radiación láser [9] [13–15]. Al enfocar la radiación láser en el interior de un coloide, se produce el rompimiento óptico del mismo en la región del enfoque. En la región del enfoque se produce la ablación de las nanopartículas presentes [11].

En las regiones donde incide el pulso láser pero la fluencia está por debajo del umbral de ablación se produce el calentamiento de las nanopartículas. El calentamiento de las nanopartículas puede conllevar a la fusión y evaporación de las nanopartículas hasta un valor crítico [7, 9, 16, 17]. Así mismo, se ha reportado que la irradiación láser de coloides también puede conllevar a aumentar el tamaño promedio de las nanopartículas [11].

Las nanopartículas metálicas muestran propiedades físicas y químicas únicas, en gran parte debido a los plasmones de superficie. Particularmente las nanopartículas de plata presentan la mayor eficiencia de extinción para la luz [18]. Las nanopartículas de plata son utilizadas como catalizadoras [19], bactericidas [20, 21], para mejorar la conductividad de adhesivos conductivos [22], sensores ópticos [23, 24], para mejorar los límites de detección de la espectroscopia Raman [25, 26] y tratamiento de cáncer [27].

En este trabajo se obtuvieron coloides con nanopartículas de plata por la técnica de ablación con láser pulsado en líquidos. Los coloides (considerados muestras referencias) fueron post irradiados con diferentes números de pulsos láser, para modificar la distribución de tamaños y forma de las nanopartículas. La síntesis y post irradiación de los coloides se realizó con un único láser. Se evidenció la dependencia de las propiedades ópticas de los coloides con el número de pulsos láser considerados para la post irradiación.

Metodología

La figura 1 muestra el sistema experimental utilizado para la obtención de nanopartículas de plata, al considerar la técnica de ablación láser en agua desionizada. Los parámetros del láser para la síntesis fueron: longitud de onda de 1064 nm, 15.7 mJ de energía por pulso, 10 ns de duración del pulso, y se consideraron 2400, 3600 y 4800 pulsos. Así mismo; se consideró el modo de disparo manual del láser, es decir que para emitir un pulso láser se tuvo que accionar el disparador del mismo. La radiación infrarroja fue dirigida por un espejo 100% reflejante y enfocada por una lente convergente de 5 cm de distancia focal sobre la superficie de un blanco de plata (99.99% de pureza from Sigma Aldrich). El blanco

de plata fue ubicado en el fondo de un vaso de precipitado que contuvo 12 mL de agua desionizada. La altura de la columna de líquido por encima del blanco fue de 1.25 cm y se mantuvo constante durante los experimentos. El vaso de precipitado fue montado sobre un sistema de desplazamiento micrométrico y en dos dimensiones, con la finalidad de desplazar el blanco manualmente después de disparar 10 pulsos láser; y así evitar la ablación de una zona única. Durante la síntesis no se observó rompimiento óptico (plasma) en la interfase aire-agua. Los coloides obtenidos fueron denominados como muestras referencia. La referencia 1, 2 y 3 fueron los obtenidos al considerar 2400, 3600 y 4800 pulsos del láser para la síntesis, respectivamente.

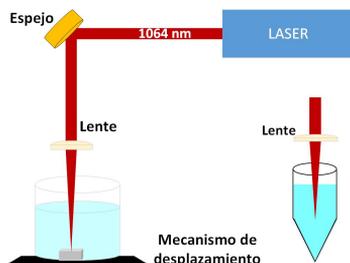


FIGURA 1. Sistema experimental utilizado para la síntesis de coloides con nanopartículas de plata en agua desionizada al considerar la ablación con láser pulsado. La inserción muestra la configuración para la post irradiación de un coloide.

Las muestras referencia fueron expuestas a irradiación láser pulsada (post irradiación) para la modificación de las mismas. La inserción de la figura 1, muestra el arreglo experimental complementario utilizado para la post irradiación de las muestras referencia. Para cada muestra referencia, tres mililitros de coloide fueron vertidos en un tubo de centrífuga de polipropileno. Para realizar la post irradiación de las muestras referencia, se utilizó el mismo láser y lente empleados con anterioridad para la síntesis. Radiación láser infrarroja de 1064 nm y 8.3 mJ/pulso fue dirigida y enfocada en el interior de cada muestra referencia (contenidas en tubos de centrífuga). El rompimiento óptico ocurrió a mitad de altura de cada muestra referencia. Durante el rompimiento óptico de cada muestra referencia (formación de plasma), no se produjo

salpicadura de la misma fuera del recipiente que lo contuvo. Para la post irradiación de las muestras referencias, se consideró una razón de repetición de los pulsos láser de 10 Hz y diferentes números de pulsos láser.

La caracterización óptica de los coloides con nanopartículas de plata se realizó mediante espectroscopia ultravioleta-visible. Se utilizó un Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000. También se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido al utilizar un equipo JEOL modelo JEM 2010F con 20 KV de voltaje de aceleración.

Resultados y discusión

La figura 2 muestra los espectros de absorción de las muestras referencias 1, 2 y 3. Cada espectro presenta un máximo de absorbancia en el intervalo de longitudes de onda correspondiente al espectro electromagnético visible. El máximo de absorbancia es debido al plasmón de superficie de nanopartículas esféricas de plata [6, 13, 28]. Al comparar los espectros de absorción de la referencia 1 y 2, obtenidos al considerar 2400 y 3600 pulsos del láser para la síntesis, se evidencia mayores valores de absorbancia para la referencia 2, lo cual sugiere mayor concentración. Al comparar la referencia 2 y 3, se evidencia menores valores de absorción para las longitudes de onda próximas al infrarrojo cercano de la referencia 3 en comparación con la referencia 2. Esto sugiere que el aumento del número de pulsos láser para la síntesis desde 3600 hasta 4800, conllevó principalmente a la fragmentación de las nanopartículas, sin cambiar significativamente la cantidad de material extraído desde la superficie del blanco. Se ha reportado que la cantidad de plata extraída desde la superficie de un blanco de plata sumergido en agua incrementa no linealmente con el incremento del número de pulsos láser considerados para la síntesis [29].

El ancho a media altura del pico correspondiente al plasmón de superficie disminuyó (95.3 nm, 85.6 nm y 81.3 nm) conforme aumento el número de pulsos láser considerados para la síntesis (2400, 3600 y 4800 pulsos). Esto sugiere que, para las condiciones de síntesis consideradas en este trabajo, incrementar el número de pulsos láser conllevó a disminuir el ancho de la distribución de

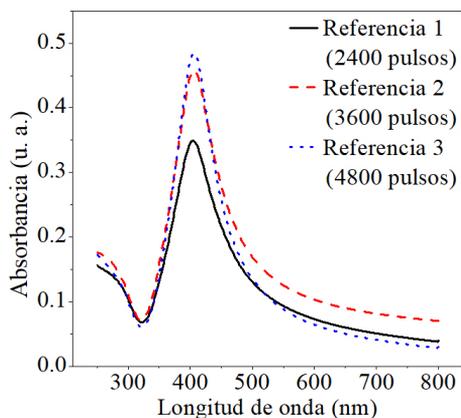


FIGURA 2. Espectros de absorción de los coloides considerados referencia.

tamaños. Se ha reportado que un aumento del número de pulsos láser considerados para la síntesis de nanopartículas metálicas en agua destilada puede conllevar a una reducción en el ancho de la distribución de tamaños [30].

La Figura 3a muestra el espectro de absorción de referencia 1 en función del número de pulsos láser considerados para la post irradiación. La Figura 3b muestra el máximo de absorbancia y la integral del espectro de absorción para las longitudes de onda próximas al infrarrojo cercano (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos láser considerados para la post irradiación. Para las condiciones de trabajo consideradas en esta investigación, una disminución en la integral sugiere reducción en el tamaño promedio de las nanopartículas. El aumento en la integral sugiere incremento en el tamaño promedio de las nanopartículas. Al considerar la Figura 3a y 3b, se evidencia que conforme se aumentó el número de pulsos láser desde 1200 a 7200, el máximo de absorción aumentó y la integral disminuyó. Esto sugiere disminución del ancho de la distribución de tamaños de las nanopartículas [8], lo cual implica tamaño promedio menor. La ablación y fragmentación de nanopartículas, agregados o aglomerados de decenas o cientos de nanómetros conllevó a aumentar el número de nanopartículas de pocas decenas de nanómetros. Esto originó aumento en el máximo de absorbancia, disminución del ancho del pico correspondiente al

plasmón de superficie y disminución de los valores de absorbancia en el intervalo del infrarrojo cercano. La post irradiación con láser pulsado enfocada originó el rompimiento óptico del coloide en la zona del enfoque, donde predominó la ablación de las nanopartículas. En la trayectoria del pulso láser, donde las fluencias (energía por unidad de área) fueron menores al umbral de rompimiento óptico del coloide, se produjo el calentamiento de las nanopartículas. El calentamiento de las nanopartículas ocasionó la fusión y evaporación de las mismas. Durante la irradiación con láser pulsado, se presentan la ablación, fragmentación, nucleación y agregación de nanopartículas [11]. Nuestros resultados sugieren que la post irradiación de la muestra referencia 1, al considerar pulsos desde 1200 a 7200, originó predominantemente la ablación y fragmentación de partículas presentes a lo largo de la trayectoria de los pulsos láser. Al no considerar agitación de referencia 1 durante la post irradiación, la difusión de las nanopartículas fue debido a los gradientes de temperatura y concentración entre las regiones irradiadas y no irradiadas.

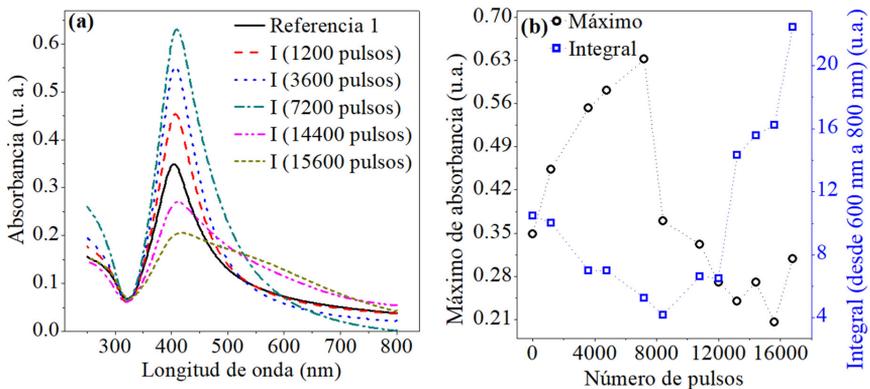


FIGURA 3. (a) Variación del espectro de absorción de referencia 1 debido a la post irradiación con láser pulsado. (b) Máximo de absorción e integral del espectro de absorción (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos considerados para la post irradiación a referencia 1.

Se ha reportado que la eficiencia de absorción de nanopartículas de plata aumenta conforme disminuye el tamaño promedio de las nanopartículas [18]. Es de esperar que la post irradiación de la referencia 1 con aproximadamente 7200 pulsos, haya aumentado

significativamente la eficiencia de absorción de las nanopartículas presentes en la trayectoria del láser. Brause et al [9] reportó que la fragmentación de nanopartículas de plata no predomina cuando se ha alcanzado un tamaño crítico. Por el contrario, la movilidad de las nanopartículas y las reacciones entre las mismas conlleva a la agregación. Al considerar la Figura 3a y Figura 3b, se percibe que conforme se aumentó el número de pulsos láser desde 7200 a 15600, el máximo de absorbancia disminuyó y la integral aumentó. Esto sugiere, que se presentó un proceso dinámico de permanente crecimiento. El calentamiento continuo de las nanopartículas de pocas decenas de nanómetros (debido a la interacción de las mismas con los pulsos láser incidentes) propició la agregación y sedimentación de las mismas. Al aumentar la temperatura de las nanopartículas, aumenta la energía cinética. Nanopartículas con energía cinética elevada pueden superar la repulsión electrostática, lo cual favorece el crecimiento [11].

Al considerar el espectro de absorción del coloide post irradiado con 15600 pulsos, se observa un cambio significativo en la forma del espectro. El cambio en la forma del espectro de absorción sugiere la presencia de nanopartículas de plata no esféricas, agregados y aglomerados. La Figura 4 muestra imágenes de referencia 1 antes y después de haber sido expuesto a una post irradiación con 9600 pulsos de láser. En la Figura 4a se observa la presencia de nanopartículas esféricas de plata con diámetros menores a 50 nm. La Figura 4b muestra la presencia de elipsoide y nanoesferas con diámetros entre 20 nm y 38 nm. Se observa coalescencia de las partículas con morfologías esféricas y ovoides con tendencia a formar triángulos con esquinas cortadas.

La Figura 5a muestra el espectro de absorción de referencia 2 en función del número de pulsos láser considerados para la post irradiación. La Figura 5b muestra el máximo de absorbancia y la integral del espectro de absorción para las longitudes de onda próximas al infrarrojo cercano (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos láser considerados para la post irradiación a referencia 2. Al aumentar el número de pulsos hasta 6600, el máximo de absorbancia y la posición del pico correspondiente al

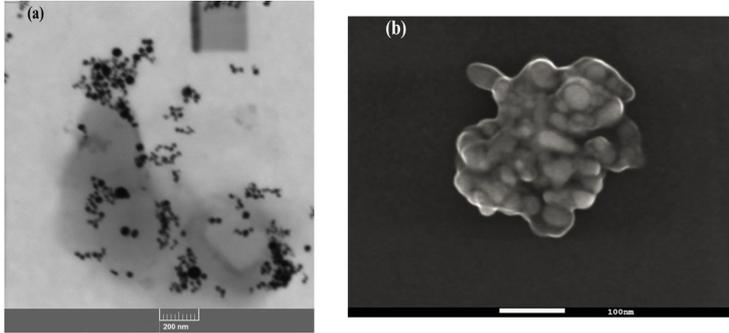


FIGURA 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido correspondientes a referencia 1. (a) Antes de la post irradiación. (b) Después de la post irradiación.

plasmón de superficie no presentaron una tendencia clara. Sin embargo, la integral disminuyó. La disminución en la integral sugiere disminución en el ancho de la distribución de tamaños. Al aumentar el número de pulsos desde 6600 hasta 21600, el máximo de absorción y la integral mostraron una tendencia a disminuir y a aumentar, respectivamente. Esto sugiere agregación de nanopartículas.

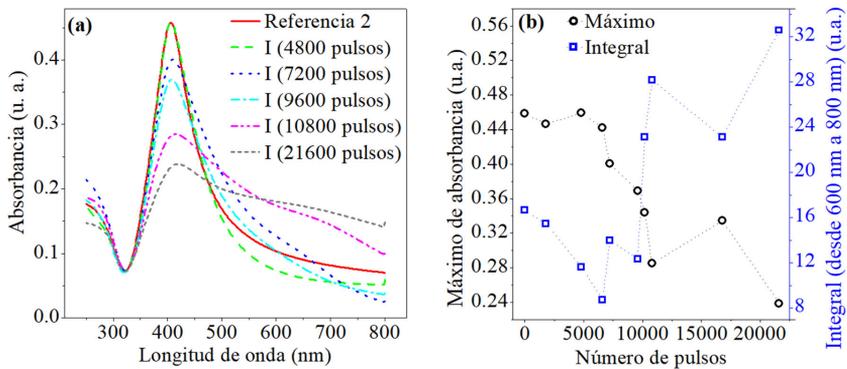


FIGURA 5. (a) Variación del espectro de absorción de referencia 2 debido a la post irradiación con láser pulsado. (b) Máximo de absorción e integral del espectro de absorción (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos considerados para la post irradiación a referencia 2.

La Figura 6a muestra el espectro de absorción de referencia 3 en función del números de pulsos láser considerados para la post

irradiación. Figura 6b muestra el máximo de absorbancia y la integral del espectro de absorción para las longitudes de onda próximas al infrarrojo cercano (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos láser considerados para la post irradiación a referencia 3. Conforme aumento el número de pulsos hasta 6000, el máximo de absorbancia no presentó una tendencia clara y la integral disminuyó en comparación con la referencia 3. Para un número de pulsos mayores a 6000, el máximo de absorción presentó una tendencia a disminuir. La integral aumentó para el intervalo de pulsos desde 6000 hasta 9600 y disminuyó para el intervalo desde 9600 hasta 13200. La Figura 6a y Figura 6b sugieren que conforme aumentó el número de pulsos considerados para la post irradiación, inicialmente predominó la fragmentación y presencia de nanopartículas de tamaño crítico (hasta 6000 pulsos). Al no poder reducir más el tamaño crítico, las nanopartículas se agregaron debido a la alta energía cinética de las mismas (a partir de 6000 pulsos). El continuo calentamiento del coloide favoreció la dinámica de agregación así también propició la sedimentación de algunas partículas (o aglomerados) debido al peso de las mismas (desde 9600 hasta 13200 pulsos).

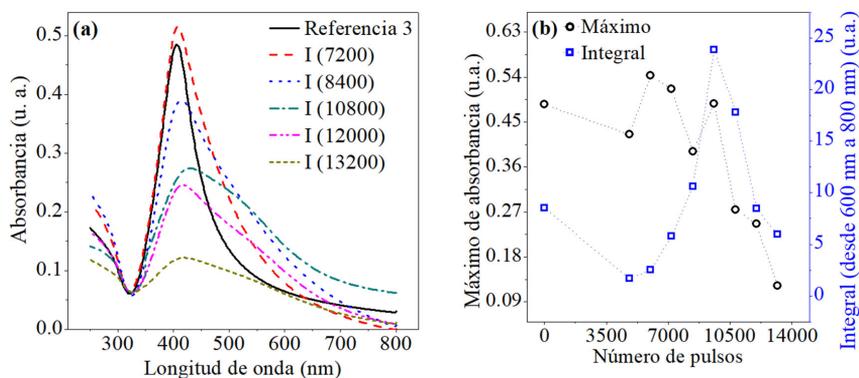


FIGURA 6. (a) Variación del espectro de absorción de referencia 3 debido a la post irradiación con láser pulsado. (b) Máximo de absorción e integral del espectro de absorción (desde 600 nm a 800 nm) en función del número de pulsos considerados para la post irradiación a referencia 3.

Conclusiones

La técnica de ablación láser en líquidos permitió obtener diferentes propiedades ópticas de coloides con nanopartículas de plata. Durante la ablación de un blanco sumergido se presenta la ablación del blanco y de nanopartículas presentes en la trayectoria de los pulsos láser. Un mayor número de pulsos láser considerados para la síntesis pueden conllevar a obtener una mejor distribución de tamaños. La post irradiación de coloides puede ocasionar la reducción del tamaño promedio de nanopartículas principalmente a través de dos procesos:

(1) la fusión y fragmentación de nanopartículas en la zona donde la fluencia del láser es lo suficientemente alta para ocasionar el rompimiento óptico del coloide y (2) el calentamiento, fusión y evaporación de nanopartículas en zonas donde la fluencia no ocasiona el rompimiento óptico del coloide. El tamaño promedio de las nanopartículas se puede reducir hasta un valor crítico. Continuar con la post irradiación implica la agregación, aglomeración y sedimentación de nanopartículas. Un factor a tener en cuenta al intentar cambiar las propiedades ópticas de coloides con nanopartículas de plata a través de la post irradiación es la concentración.

Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo obtenido en el marco del proyecto PIC N° 11-2014, III Convocatoria de Proyectos de Investigación financiados con recursos del canon minero peruano. Título del proyecto: “Desarrollo de técnicas láser para aplicaciones en nanotecnología y restauración de restos arqueológicos”, aprobado con Resolución de Consejo Universitario N° 0885-2014/UNT.

Referencias

- [1] Z. Yan and D. B. Chrisey, *J Photoch Photobio C* **13**, 204 (2012).
- [2] G. W. Yang, *Progr Mater Sci* **52**, 648 (2007).
- [3] M. Dell'Áglio, R. Gudiuso, O. D. Pascale, and A. D. Giacomo, *Appl Surf Sci* **348**, 4 (2015).

-
- [4] S. Shaw, W. Schiffers, T. Gentry, and D. Emmony, *J Phys D: Appl Phys* **32**, 1612 (1999).
- [5] R. Tanabe, T. T. Nguyen, T. Sugiura, and Y. Ito, *Appl Surf Sci* **351**, 327 (2015).
- [6] A. Resano-Garcia, Y. Battie, Koch, E. Naciri, and N. Chaoui, *J Appl Phys* **117**, 113103 (2015).
- [7] A. Takami, H. Kurita, and S. Koda, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1226 (1999).
- [8] K. N. Akinori Takami, Hirotohi Yamada and S. Koda, *Jpn J Appl Phys* **35**, L781 (1996).
- [9] R. Brause, H. Möltgen, and K. leinermanns, *Appl Phys B* **75**, 711 (2002).
- [10] M. A. Valverde-Alva and et. al, *Appl Surf Sci* **355**, 341 (2015).
- [11] P. Boyer and M. Meunier, *J Phys Chem C* **116**, 8014 (2012).
- [12] Y. T. Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno and T. Kondow, *J Phys Chem. B* **105**, 9050–9056 (2001).
- [13] F. Hajiesmaeilbaigi and et. al, *Laser Phys Lett* **3**, 252 (2005).
- [14] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, and E. A. Nevar, *Appl Surf Sci* **247**, 418 (2005).
- [15] A. S. Nikolov, R. G. Nikov, and et. al, *Appl Surf Sci* **280**, 55 (2013).
- [16] M. Al-Azawi, N. Bidin, A. Ali, K. Hassoon, and M. Abdullah, *Mod Appl Sci* **9**, 20 (2015).
- [17] A. T. Hideaki Kurita and S. Koda, *Appl Phys Lett* **72**, 789 (1998).
- [18] D. D. Evanoff and G. Chumanov, *J Phys Chem B* **108**, 13957–13962 (2004).
- [19] Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, and L.-W. Sun, *J Phys Chem B* **109**, 1730–1735 (2005).
- [20] S. Pal, Y. K. Tak, and J. M. Song, *Appl and Environ Microbiol* **73**, 1712 (2007).
- [21] X.Chen and H.J.Schluesener, *Toxicol Lett* **176**, 1 (2008).
- [22] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, and J. Chen, *J Mater Sci* **44**, 1076–1081 (2009).

-
- [23] A. D. McFarland and R. P. V. Duyne, *Nano Lett* **3**, 1057 (2003).
- [24] C. Caro, P. M. Castillo, R. Klippstein, D. Pozo, and A. P. Zaderenko, *Silver nanoparticles: sensing and imaging applications* (INTECH Open Access Publisher, 2010) p. 201.
- [25] G. M. Herrera, A. C. Padilla, and S. P. Hernandez-Rivera, *Nanomaterial* **3**, 158 (2013).
- [26] T. B. Nguyen and et. al, *Adv Nat Sci: NanoSci and Nanotech* **3**, 025016 (2012).
- [27] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.-S. Chen, and G. Chen, *Drug Discov Today* **20**, 595 (2015).
- [28] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, and M. Tsuji, *Appl Surf Sc* **202**, 80 (2002).
- [29] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, and M. Tsuji, *J Photoch Photobio A* **145**, 201 (2001).
- [30] M. H. Mahdieh and B. Fattahi, *Opt Laser Tech* **75**, 188 (2015).