

COMPITI E SUDDIVISIONE FONDI TRA LE UNITÀ DI RICERCA
prot. 2005020804

Coordinatore Scientifico	Roberto CINGOLANI
Ateneo	Università degli Studi di LECCE
Titolo della Ricerca	CRESITA, CARATTERIZZAZIONE E NANOLITOGRAFIA DI CRISTALLI SINGOLI SEMICONDUCTORI ORGANICI PER APPLICAZIONI LASER
Finanziamento assegnato	Euro 193.000
Durata	24 Mesi

Obiettivo della Ricerca

Una profonda comprensione delle proprietà molecolari e cristalline dei semiconduttori organici, e un grado elevato e riproducibile di controllo sui processi di crescita sono necessari per poter sfruttare queste caratteristiche per dispositivi laser, e possibilmente per ottenere tunabilità dell'emissione risultante. In particolare, in vista dell'iniezione di corrente, l'uso di cristalli di alta qualità si pone come una strategia di svolta, offrendo vantaggi molto maggiori rispetto ai film amorfi, i quali implicano difetti che agiscono come trappole dei portatori. In questo progetto, si punterà alla realizzazione di nuovi dispositivi laser che usano semiconduttori organici cristallini come mezzi attivi con guadagno ottico, e approcci di litografia, specificatamente progettati ed implementati, al fine di indurre il feedback necessario per l'azione di lasing.

Questo progetto di ricerca impiegherà dunque Chimica Organica e Crescita di Cristalli, Chimica delle Superfici, Nanolitografia, Tecnologie Microfluidiche, Modellizzazione Teorica e Caratterizzazione Spettroscopica Avanzata con un alto livello di integrazione per ottenere (i) efficiente emissione amplificata e (ii) efficace retroazione indotta da reticoli periodici nanopatternati -cioè feedback distribuito (DFB)- da cristalli singoli organici. Si implementeranno e svilupperanno due piattaforme di chimica/fabbricazione, ossia una piattaforma di sintesi/crescita di cristalli/deposizione di film sottili (che include lo studio spettroscopico e teorico dell'anisotropia ottica e delle transizioni ottiche spontanee e stimulate dei cristalli), ed una piattaforma di nanofabbricazione (data da un portafoglio di tecnologie complementari), da integrare per fabbricare dispositivi laser innovativi, che possano pienamente sfruttare le caratteristiche uniche dei cristalli semiconduttori organici. Laser a feedback distribuito saranno realizzati per mezzo di specifiche tecniche di nanopatterning effettuate direttamente su cristalli di semiconduttore organico, tra le quali litografie soft, di nuova generazione, rispettose delle proprietà ottiche dei composti coniugati, ed a fascio elettronico.

Gli elementi centrali del progetto richiederanno le facilities di nanotecnologia del partner P1 (Università di Lecce), insieme all'ampia conoscenza su differenti tipologie di film e cristalli singoli coniugati sviluppata dal partner P2 (Università di Milano Bicocca). Il progetto è organizzato in 9 ben definite Attività, riguardanti la sintesi/purificazione (i), la crescita di cristalli (ii), la deposizione di film sottili (iii), la caratterizzazione strutturale/morfologica (iv) ed ottica (v) -inclusa la modellizzazione teorica-, lo sviluppo di approcci di patterning meccanici (vi), ed elettronici (vii), specificamente ottimizzati per cristalli singoli organici, la valutazione dell'emissione stimolata e delle prestazioni di lasing (viii), e le attività di gestione/divulgazione e di formazione del progetto (ix).

Il progetto di ricerca ha come obiettivi:

- (1) l'implementazione e lo sviluppo di tecniche di crescita e deposizione di cristalli organici semiconduttori, e campioni policristallini di controllata concentrazione di contaminanti e grado di ordine (sintesi di grammi di molecole con concentrazione di contaminanti sotto lo 0.1%, crescita di cristalli puri con area di molti mm² e spessore di pochi micrometri, deposizione di film con spessore fino a 1 micrometro su differenti substrati);*
- (2) fornire protocolli ben definiti e riproducibili di nanofabbricazione su cristalli organici semiconduttori, specificamente progettati per applicazioni laser nel visibile (range di risoluzioni 100 nm-2 micrometri);*
- (3) la realizzazione e l'ottimizzazione di prototipi laser basati su cristalli singoli organici (densità di eccitazione di soglia attese dell'ordine di centinaia di microJ/cm²).*

Innovazione rispetto allo stato dell'arte nel campo

La scoperta e lo sviluppo di semiconduttori organici, che ha portato nell'anno 2000 ad assegnare il Premio Nobel per la Chimica a Shirikawa, Mac Diarmid e Heeger, ha inaugurando una branca di ricerca fortemente interdisciplinare tra la fisica della materia condensata e la chimica, ed aprendo all'utilizzo di una nuova generazione di materiali che offrono una combinazione unica di proprietà. L'utilità prevista dei semiconduttori organici per un'ampia varietà di applicazioni si è basata sulle proprietà sintetiche e di processing peculiari di questi nuovi composti. Tuttavia queste caratteristiche peculiari necessitano dello sviluppo combinato di approcci di crescita/sintesi e di tecniche litografiche adatte per permettere il pieno impiego della loro ineguagliata flessibilità strutturale e chimica. In particolare, l'uso di cristalli di alta qualità in questo campo, si pone come una strategia di svolta ed offre vantaggi maggiori rispetto ai film amorfi specialmente, in prospettiva, per quanto riguarda i problemi connessi con l'iniezione di corrente nei dispositivi.

Questo progetto ha l'obiettivo di creare il know-how multidisciplinare necessario all'impiego di cristalli semiconduttori organici e di film sottili di alta purezza di molecole coniugate con guadagno ottico, in nuovi dispositivi laser nanopatternati. Si svilupperanno approcci di fabbricazione atti a raggiungere sia elevata risoluzione (efficaci fino alla scala dei 100 nm) sia mantenimento delle

proprietà di luminescenza e guadagno ottico dei composti coniugati ad emissione di luce. Punto importante, le tecniche di sintesi e crescita saranno ottimizzate per ottenere cristalli semiconduttori organici con un elevato guadagno ottico e buone proprietà strutturali, quindi molto utili alla nanofabbricazione. L'importanza delle strutture molecolari e della qualità del cristallo ai fini delle prestazioni di guadagno ottico dei materiali organici emettitori di luce è particolarmente degna di nota, considerando gli effetti di deviazione dalla simmetria del cristallo. Innanzitutto, ciò permette di comprendere le proprietà intrinseche dal confronto con analisi teoriche. Inoltre, l'influenza della qualità del cristallo sull'emissione stimolata (SE) è ormai stabilita. Dunque cristalli di alta qualità sono sempre più necessari per ottenere elevate prestazioni optoelettroniche. Questi materiali possono anche mostrare un restringimento dell'emissione indotto dal guadagno a due differenti lunghezze d'onda.

Ottenere emissione laser da singoli cristalli organici e monolitici (non drogati) può essere a priori problematico, poiché il cristallo deve simultaneamente fornire una fluorescenza intensa e dimensioni sufficienti per potere realizzare risonatori DFB, al fine di ottenere la necessaria retroazione ottica. In quest'ambito, la radiazione viene emessa preferenzialmente all'interno di un cono orientato normalmente rispetto al principale dipolo molecolare. Il fatto che per alcune specie le molecole emittitrici siano allineate parallelamente le une alle altre in una direzione quasi perpendicolare alla faccia del cristallo promuove la massima emissione nel piano del cristallo stesso. Dunque, la difficoltà tecnologica associata all'uso dei singoli cristalli per applicazioni laser è ampiamente compensata dalle potenzialità di un'azione laser più efficiente e stabile. Inoltre, il piccolo angolo di tilting dei dipoli molecolari induce riflessione totale della luce prodotta per emissione stimolata ad ogni faccia del cristallo per la maggior parte dei fotoni emessi, il che spiega il confinamento in guida d'onda osservato. Dallo stato dell'arte attuale si concepisce l'importanza del fatto che la disposizione dei dipoli di transizione nei cristalli semiconduttori organici ottimizza la massima emissione nel piano del cristallo e l'ASE autoguidata che viene emessa dal bordo. Si prevede che ciò possa portare a lasing particolarmente efficiente (finora ineguagliato in termini di intensità e stabilità) sotto adeguate condizioni di feedback.

Tale effetto è sfruttato può essere sfruttato in un laser a DFB. L'emissione multimodo tipica delle cavità Fabry-Perot non è infatti adatta alle moderne applicazioni optoelettroniche, che spesso necessitano di oscillazioni laser a lunghezza d'onda singola. Un'elevatissima purezza spettrale (ossia laser a singolo modo con un altissimo fattore di qualità) è quindi richiesta per permettere ad un elevato numero di lunghezze d'onda di viaggiare in parallelo. Le slab di cristalli semiconduttori organici su substrati a basso indice di rifrazione sono particolarmente interessanti per la realizzazione di tali cristalli fotonici unidimensionali, poiché permettono anche il confinamento ottico verticale all'interno di strutture a guida d'onda asimmetrica. Tale confinamento fotonico simultaneamente verticale ed in piano è utilizzabile per i dispositivi laser.

Criteri di verificabilità

Il progetto è organizzato secondo un piano di lavoro ben definito (dato da nove Attività), che segue direttamente la sua ispirazione di base di combinare la crescita di cristalli di semiconduttori organici allo stato dell'arte con un approccio litografico di prossima generazione, specificatamente implementato e sviluppato per l'uso dei cristalli come mezzo attivo di dispositivi laser nanopatternati. Ogni Attività (eccetto l'Attività 9, sulla gestione) enfatizza un aspetto di ricerca e innovazione, e come tale richiede specifiche competenze e sarà diretta da un partner, ma avrà un contributo sostanziale anche dall'altro partner. Le Attività 1-3 saranno focalizzate sulla sintesi, purificazione, crescita e deposizione di semiconduttori organici di alta qualità con un grado controllato dell'ordine cristallino. Questo sarà poi caratterizzato e modellizzato in termini di proprietà morfologiche e ottiche all'interno delle Attività 4 e 5. In parallelo, il guadagno ottico esibito sarà stimato nell'Attività 8. Questo fornirà un primo controllo sulla piattaforma di sintesi/crescita, allo scopo di migliorare le prestazioni in termini di guida d'onda ed emissione stimolata. Poi, le Attività 6 e 7 avranno lo scopo di implementare e sviluppare gli approcci di nanopatterning, permettendo di indurre un effettivo controllo ottico nel mezzo attivo, attivando quindi l'azione laser. L'emissione laser sarà poi caratterizzata, e sarà infine impiegata ancora una volta per calibrare le strutture molecolari e i metodi di crescita/deposizione, allo scopo di ottimizzare le prestazioni raggiunte.

Il programma di lavoro è organizzato secondo 18 risultati/deliverables ben definiti e misurabili. La corrispondenza tra i risultati conseguiti dal progetto e le successive deliverables assumerà quindi il ruolo di principale criterio di verificabilità del lavoro svolto.

- D.1.1Mib (mese 12) Purificazione oppure sintesi e purificazione di circa dieci specie chimiche da impiegare per la crescita di cristalli singoli e film;
- D.1.2Mib (mese 12) Messa a punto delle procedure sintetiche che consentano l'ottenimento agevole di quantità significative (grammi) delle molecole di cui in D.1.1Mib.
- D.2.1Mib (mese 12) Crescita di cristalli singoli delle specie chimiche di cui in D1.1Mib e D1.2Mib, puri e con spessore variabile da centinaia di nm a qualche micrometro e area di alcuni millimetri quadrati;
- D.2.2Mib (mese 12) Messa a punto del protocollo per ottenere cristalli con qualità delle superfici, grado di ordine e perfezione cristallina controllati a seconda della tecnica di crescita impiegata.
- D.3.1Mib (12 mesi) Deposizione di film delle specie chimiche di cui in D1.1Mib e D1.2Mib puri e con spessore variabile da decine di nm al micrometro su substrati metallici, ossidi di metalli, alogenuri alcalini e mica, substrati organici cristallini;
- D.3.2Mib (12 mesi) Messa a punto del protocollo per ottenere film con proprietà morfologiche e modi di crescita differenti.
- D.4.1Mib (mese 18) Determinazione della struttura cristallina dei cristalli cresciuti nell'Attività 2, la cui struttura non sia già nota dalla letteratura.
- D.4.2Mib (mese 12) Caratterizzazione della morfologia superficiale dei cristalli singoli e dei film.
- D.5.1Mib (mese 12) Determinazione dell'orientazione macroscopica tramite l'anisotropia ottica per selezionare cristalli singoli e film opportunamente orientati;
- D.5.2Mib (mese 24) Determinazione dei livelli elettronici e vibrazionali nel solido coinvolti nei processi di assorbimento, emissione spontanea e stimolata;
- D.5.3Mib (mese 24) Determinazione degli effetti della qualità delle superfici, del grado di ordine e della perfezione cristallina analizzati al punto (4) sulle interazioni intermolecolari, sulla delocalizzazione dell'eccitazione e sull'interazione con i fononi intramolecolari e reticolari, da correlare con i risultati dell'Attività 8 relativi all'emissione spontanea e stimolata.
- D.1.1Le (mese 12) Realizzazione di reticoli 1D tramite litografia meccanica, con periodo inferiore ad 1 micrometro, su cristalli singoli organici.
- D.2.1Le (mese 12) Realizzazione di reticoli 1D tramite litografia a fascio elettronico, con periodo inferiore ad 1 micrometro, su cristalli singoli organici;
- D.2.2Le (mese 18) Trasferimento di pattern di reticoli 1D mediante procedure di etching specifiche ottimizzate e valutazione del

grado di conservazione delle performance di luminescenza.

D.3.1Le (mese 12) Caratterizzazione delle performance di ASE / guadagno ottico dei campioni preparati all'interno delle Attività 1-3;

D.3.2Le (mese 24) Realizzazione di un prototipo laser con cristallo singolo organico (soglia di eccitazione attesa dell'ordine di 100 microJ/cm²).

D.4.1Le (mese 12) Resoconto tecnico e dichiarazione dei costi;

D.4.2Le (mese 24) Resoconto tecnico e dichiarazione dei costi.

Ulteriori criteri di verificabilità saranno la realizzazione di pubblicazioni su riviste scientifiche a diffusione internazionale, la pubblicazione dei risultati della ricerca su atti di conferenze, la partecipazione del personale impegnato nella ricerca a conferenze internazionali nelle quali verranno presentati i risultati conseguiti, e l'addestramento di unità di personale nel campo della crescita, del processing e dei dispositivi basati su cristalli e film sottili semiconduttori organici, l'inserimento delle tematiche del progetto all'interno delle reti di ricerca internazionali a disposizione dei partners.

Elenco delle Unità di Ricerca

Sede dell'Unità	Università degli Studi di LECCE
Responsabile Scientifico	Roberto CINGOLANI
Finanziamento assegnato	Euro 115.500

Compito dell'Unità

Implementare e sviluppare procedure di nanopatterning specifiche, ben definite e riproducibili per cristalli singoli di semiconduttore organico. Si avrà come obiettivo una risoluzione di 100 nm su questa nuova classe di materiali, si caratterizzeranno i pattern risultanti in termini di efficienza, emissione amplificata e caratteristiche di lasing.

Sede dell'Unità	Università degli Studi di MILANO-BICOCCA
Responsabile Scientifico	Antonio PAPAGNI
Finanziamento assegnato	Euro 77.500

Compito dell'Unità

Implementare le diverse strategie per la sintesi chimica, la crescita dei cristalli e la deposizione dei film, essendo quindi la facility centrale per l'assemblaggio e l'ottimizzazione di campioni con guadagno ottico e emissione di luce. Caratterizzazione strutturale, morfologica e dell'anisotropia ottica, modellizzazione teorica.
