

A1 Titolo dell'attività di ricerca

Studio di proprietà ottiche di materiali innovativi per applicazioni nella fotonica e nella sensoristica

A2 Responsabile

(aggiungere eventuale referente del Dipartimento se il Responsabile non è un afferente ad esso)

Responsabile: Prof. Pasqualino Maddalena

A3 Personale Dipartimento di Fisica (Professori e Ricercatori)

Prof. Ordinari: Pasqualino Maddalena

Prof. Associati: Corrado de Lisio

Ricercatori universitari:

RTDA: Felice Gesuele (50%)

RTDB:

A4 Collaborazioni con altri enti

SPIN-CNR, ISASI-CNR, Harvard Univ., Columbia University, Queen Mary University of London, INFN, ENEA

A5 Personale strutturato ricercatore o tecnologo altri enti convenzionati

Antonio Ambrosio (SPIN-CNR), Stefano Lettieri (ISASI-CNR)

A6 Altro personale di ricerca (Assegnisti, Borsisti)

Assegnisti: Deborah Katia Pallotti (CNR), Marcella Salvatore

Borsisti Post-doc:

Borsisti:

A7 Dottorandi di Ricerca

Stefano Oscurato (30° Ciclo FFA)

B1 Breve descrizione della linea di ricerca

(max 1000 caratteri)

Le attività svolte dal gruppo sono accomunate dall'utilizzo di metodologie ottiche per studi a carattere sia fondamentale che applicativo. In particolare, si fa uso di molteplici tecniche spettroscopiche, microscopiche e magneto-ottiche a elevatissima sensibilità e a elevata risoluzione spaziale e temporale.

Si studiano:

- la formazione e le proprietà di fasci esotici di luce e lo scambio tra momento angolare orbitale e di spin dei fotoni, le dinamiche di rilassamento di materiali avanzati, le proprietà ottiche di svariati materiali da impiegare in dispositivi e sensori;
- effetti di "photopatterning" in film sottili di polimeri drogati con azobenzenici e in film di ossido di grafene mediante olografia e/o l'uso di fasci laser esotici.
- effetti di fotoluminescenza, stazionaria e risolta in tempo, in materiali nanostrutturati per applicazioni alla sensoristica di gas inquinanti;
- processi di trasferimento di carica su superfici e interfacce

- proprietà ottiche ed elettroniche di materiali a bassa dimensionalità, con particolare riferimento a materiali bidimensionali (2D - Grafene, dicalcogenuri di metalli di transizione TMD, fosforene) e alle loro eterostrutture funzionali.
- proprietà magneto-ottiche di film e materiali innovativi
- dinamiche di non-equilibrio con risoluzione di 100 fs di materiali e dispositivi nanostrutturati

B2 Descrizione attività svolta nel triennio 2014-2016

(max 2000 caratteri)

- Caratterizzazioni di materiali e film sottili mediante effetto Kerr magneto-ottico (MOKE) ad alta risoluzione. Sono stati studiati film di Fe, LSMO, nanoparticelle di magnetite disperse in matrici polimeriche.
- La spettroscopia ultraveloce (pump-probe) è stata utilizzata per studiare gli stati di non equilibrio in diversi materiali (NCCO, FeSeTe, nanotubi di carbonio, film di melanina). I nanotubi di carbonio sono assemblati in dispositivi che ne consentono l'impiego in rivelatori di radiazione, in particolare per la rivelazione di singoli fotoni (collaborazione con INFN). In relazioni alla melanina (collaborazione col gruppo del Prof. M. D'Ischia, Dip. di Chimica), si sono studiate le risposte a sollecitazioni ultraveloci in funzione dell'invecchiamento (nell'arco di circa due mesi) dei vari campioni.
- Si sono studiati effetti di "photopatterning" sia indotto che spontaneo in film sottili di polimeri drogati con azobenzenici mediante olografia e/o l'uso di fasci laser esotici. L'attività è stata svolta in collaborazione con ricercatori del Dipartimento di Scienze Chimiche e il gruppo di F. Capasso della Harvard Univ. La stessa tecnica olografica è stata utilizzata anche per il patterning, mediante fotoriduzione, di film di ossido di grafene in collaborazione con il CNR-IPCB.
- Una parte della attività è stata rivolta allo studio della fotoluminescenza, stazionaria e risolta in tempo, in materiali nanostrutturati (essenzialmente ossidi metallici semiconduttivi quali ZnO, TiO₂) per applicazioni alla sensoristica di gas inquinanti; tale attività è stata condotta in collaborazione con Univ. Ferrara e IIT Milano.
- Lo studio di processi di trasferimento di carica su superfici e interfacce mediante spettroscopia di seconda armonica ottica ha riguardato le proprietà elettroniche di semiconduttori organici alla interfaccia con SiO₂, evidenziando il ruolo svolto da molecole d'acqua adsorbite nel processo di trasferimento.
- Il gruppo è attivo nella sintesi di materiali 2D a singolo strato atomico mediante esfoliazione meccanica e chimica e la caratterizzazione delle loro proprietà strutturali, ottiche ed elettroniche mediante l'utilizzo combinato di svariate tecniche di microscopia ottica (Raman, confocale, fotoluminescenza) e a scansione di sonda (microscopia a forza atomica e microscopia ottica in campo prossimo). Sono stati svolti studi sperimentali dei processi di trasferimento di energia e carica in eterostrutture formate da *quantum dots* e grafene (eterostrutture 0D/2D) o *quantum dots* e nanotubi di carbonio (eterostrutture 0D/1D). Si è dimostrato che l'emissione di *quantum dots* su grafene, presenta un *quenching* della fotoluminescenza con riduzione di un fattore 4 dei tempi di decadimento, rivelando così un trasferimento di energia

(nella scala dei nanosecondi). La formazione di ibridi 0D/1D ha permesso di osservare un trasferimento di elettroni dai *quantum dots* ai nanotubi. Tali effetti possono essere sfruttati per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici ibridi.

B3 Descrizione attività programmata nel triennio 2017-2019

(max 2000 caratteri)

I programmi futuri prevedono la fusione delle tecniche pump-probe e MOKE per realizzare un sistema MOKE risolto in tempo, ideale per studiare le dinamiche di rilassamento degli spin (spintronica). Continuerà la collaborazione con l'INFN nell'ambito del progetto Cerenkov Telescope Array (CTA) per il quale si dovrà realizzare una unità di calibrazione dei rivelatori dei telescopi progettati per l'osservazione della radiazione Cerenkov prodotta in atmosfera dai raggi cosmici. Le attività di ricerca sulle proprietà ottiche di campioni di origine biologica proseguiranno con lo scopo di realizzare dispositivi e funzionalità specifiche da integrare in organismi viventi (bionica). Tutte le attività basate su MOKE e pump-probe beneficeranno della disponibilità di radiazione accordabile in lunghezza d'onda nell'intervallo 300-3000 nm, grazie alla messa in opera di un amplificatore parametrico a femtosecondo.

Si prevede di estendere lo studio sugli azo polimeri a film con patterning complesso (determinato dalla opportuna illuminazione laser) per variare le proprietà fisiche superficiali (idrofobicità/idrofilicità) in presenza di liquidi allo scopo di realizzare circuiti nanofluidici con applicazioni in ambito bio e fotonico. Le tecniche ottiche nonlineari, quali la spettroscopia in seconda armonica, verranno applicate allo studio di proprietà di superficie di materiali di interesse per la fotonica e per applicazioni bio (micropipetting, etc.).

I materiali 2D possono essere combinati in una grande varietà di eterostrutture van der Waals (2D/2D), progettate *su misura* per applicazioni in optoelettronica e tecnologie energetiche. Ci proponiamo di estendere le tecniche di esfoliazione meccanica e chimica alla realizzazione di eterostrutture 2D/2D (Grafene-TMD e TMD-TMD). L'esfoliazione meccanica permetterà un trasferimento deterministico di un singolo strato di un materiale su uno di un materiale differente, ed è adatta a studi fondamentali su piccola scala. L'esfoliazione chimica unita a tecniche di *spin-coating* o *spray-coating* permetterà la realizzazione di eterostrutture di *nanosheets* accoppiate elettronicamente in modo casuale ma su larga scala. Tali strutture sono adatte alla realizzazione di dispositivi innovativi per applicazioni alla fotonica o alle tecnologie energetiche. Gli studi previsti riguarderanno i processi di generazione e ricombinazione di stati eccitonici e di trasferimento di energia e carica.

C1 Pubblicazioni scientifiche nel periodo 2014-2017

(indicare il numero complessivo nel triennio e elencare le più significative (max 10))

N. complessivo: **38**

Pubblicazioni più significative:

- 1) E. Karimi, et al., "Hardy's paradox tested in the spin-orbit Hilbert space of single photons", *Phys. Rev. A*, **89**, 032 122 (2014)
- 2) H. Galinski, A. Ambrosio, P. Maddalena, I. Schenker, R. Spolenak, F. Capasso, "Instability-induced pattern formation of photo-activated functional polymers", *PNAS*, **111**, 10017, (2014).
- 3) O.A. Ajayi, N.C. Anderson, M. Cotlet, N. Petrone, T. Gu, A. Wolcott, F. Gesuele, J. Hone, J.S. Owen, C.W. Wong, Time-resolved energy transfer from single chloride-terminated nanocrystals to graphene, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 171101. doi:10.1063/1.4874298.
- 4) S. Lettieri, D.K. Pallotti, F. Gesuele and P. Maddalena, "Unconventional ratiometric-enhanced optical sensing of oxygen by mixed-phase TiO₂", *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 031905, (2016).
- 5) Avella, A., Bonavolontà, C., Guarino, A., Valentino, M., Leo, A., Grimaldi, G., de Lisio, C., Nigro, A., Pepe, G., "Disorder-sensitive pump-probe measurements on Nd_{1.83}Ce_{0.17}CuO_{4±δ} films", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **94**, 115426 (2016)
- 6) Aramo, C., Ambrosio, M., de Lisio, C., Maddalena, P., et al., "Light induced tunnel effect in CNT-Si photodiode", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **824**, 76-78 (2016)
- 7) Attanzio, A. Sapelkin, F. Gesuele, A. van der Zande, W.P. Gillin, M. Zheng, M. Palma, Carbon Nanotube-Quantum Dot Nanohybrids: Coupling with Single-Particle Control in Aqueous Solution, *Small.* (2017) 1603042. doi:10.1002/sml.201603042.
- 8) Devlin, R.C., Ambrosio, A., Wintz, D., Oscurato, S.L., Zhu, A.Y., Khorasaninejad, M., Oh, J., Maddalena, P., Capasso, F., "Spin-to-orbital angular momentum conversion in dielectric metasurfaces", *Optics Express*, **25** (1), pp. 377-393(2017).
- 9) Bonavolontà, C., De Lisio, C., D'Ischia, M., Maddalena, P., Manini, P., Pezzella, A., Valentino, M., "Anomalous evolution of broadband optical absorption reveals dynamic solid state reorganization during eumelanin build-up in thin films", *Scientific Reports*, **7** (1), art. no. 522(2017).
- 10) J. Kaur, A. M. Gravagnuolo, P. Maddalena, C. Altucci, P. Giardina, F. Gesuele, "Green synthesis of luminescent and defect-free bionanosheets of MoS₂: interfacing two-dimensional crystals with hydrophobins", in press on *RSC Advances*, DOI:10.1039/c7ra01680h.

C2 Presentazioni a Conferenze internazionali e nazionali

(solo se lo speaker è tra il personale elencato nel punto A3)

28th Annual Conference of the IEE Photonics Society

Invited Talk: Controlled steering and focusing of Surface Plasmons with Metasurfaces
Reston, Virginia (USA), 4 -8 October, 2015

FISMAT, Italian National Conference on Condensed Matter Physics

Invited Talk: Adaptive Soft Matter: from self-structuring to optical materials
Palermo, Italy, September 28 - October 2, 2015

5th International Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials

Invited Talk: Polarization Control and Wavefront Engineering of Surface Plasmon Polaritons with Metasurfaces
Seefeld (Tirol), Austria, 5 - 8 January, 2015

1st International Conference on Photolithography and Photopatterning in Soft Materials:

Basic Understanding and Applications

Invited Talk: Light-induced complex surface patterning of azobenzene-containing polymers
Hong Kong, 29 November - 2 December, 2014

NanoPhotonics/MultiProbe Workshop

Invited Talk: Structuring surface waves by means of straight and V-shaped apertured antennas
Boston, 21 - 22 July, 2014

Fotonica 2014, Convegno Italiano delle Tecnologie Fotoniche - XVI edizione

Invited Talk: Light-Induced Structuring of Azobenzene-Containing Polymer Films
Napoli, 12-14 April 2014

Fotonica2014 – 12-14 Maggio 2014, Napoli (Italia)

Contributo Orale: **Feasibility of photoluminescence-based sensing by TiO₂ nanoparticles**

Ieee SENSORS 2014 – 2-5 Novembre 2014, Valencia (Spagna)

Contributo Orale: **ZnO as functional material for sub-ppm acetone detection**

AISEM2015 – 3-5 Febbraio 2015, Trento (Italia)

Contributo Orale: **Double-parameter optochemical detection of oxygen by titanium dioxide**

FISMAT2015 - 28 Settembre – 2 Ottobre 2015, Palermo (Italia)

Contributo: Orale: **Recent developments in photoluminescence-based chemical sensing by nanostructured metal oxide materials**

FISMAT2015 – 28 Settembre – 2 Ottobre 2015, Palermo (Italia)

Contributo: Poster: **Oxygen sensing of mixed-phase titanium dioxide nanostructures**

Felice Gesuele*, Jasneet Kaur, Alfredo Maria Gravagnuolo, Paola Giardina, Pasquale Maddalena, Carlo Altucci, "Liquid-phase exfoliation and biofunctionalization of Transition Metal dichalcogenides", **EMRS- Spring Meeting 2016** (Symposium Z), Lille (France) 2-6 Maggio 2016. (POSTER presentation)

Felice Gesuele*, Carlo Altucci, Pasquale Maddalena, "Ultrafast hyperspectral absorption spectroscopy of 2D crystals", Paper 10228-21, **SPIE Optics+Optoelectronics**, Prague - Czech Republic 24 - 27 April 2017 (ORAL presentation)

Felice Gesuele*, Carlo Altucci, Pasquale Maddalena, "Ultrafast carrier dynamics in atomically thin 2D transition metal dichalcogenides", Paper No. 10348-61, **SPIE Optics + Photonics**, San Diego USA, 6-10 Agosto 2017 (POSTER presentation)

Felice Gesuele*, Jijil J. J. Navas, Pasqualino Maddalena, Salvatore Amoruso, "Formation and multi-imaging analysis of nascent surface structures generated by femtosecond laser irradiation in silicon", Paper No. 10344-11, **SPIE Optics + Photonics**, San Diego USA, 6-10 Agosto 2017 (ORAL presentation)

C3 Presentazioni di brevetti internazionali e nazionali

D1 Progetti di ricerca attivi

(Progetti di Enti di ricerca, Progetti Europei, Progetti MIUR, PON, POR, ...)

PON MIUR SNECS/Distretto DATABENC (P.M. – 200 k€)

Bilateral Italy-Israel CNR project 'The Nanograph Project' (S.L. – 60 k€)

EOS Project - Premiale INFN-CNR (S.L. - 50 k€)