

Laser senza specchi accordabile a tre strati

Campo della tecnica

La presente invenzione descrive un laser senza specchi accordabile a tre strati per la generazione di un fascio laser con lunghezza d'onda selezionabile che fa uso di materiali fotonici auto assemblati in strutture sub-micrometriche. Gli specchi e la cavità ottica risonante tradizionali sono sostituiti con opportune miscele che contengono cristalli liquidi chirali e che sono caratterizzate da riflessione selettiva di Bragg. L'emissione stimolata è realizzata con una miscela che contiene almeno un colorante fotoluminescente ed è eccitata da un fascio laser esterno di pompa. La banda del primo strato fotonico ha una larghezza compresa nell'intervallo da UV a NIR, mentre il secondo strato fotonico ha una banda più stretta variabile da punto a punto.

Stato dell'arte

Negli ultimi anni i materiali in possesso di intervallo di banda fotonica, ossia un intervallo di lunghezze d'onda nel quale la radiazione elettromagnetica non si propaga attraverso il materiale stesso, hanno attirato molta attenzione sia dal punto di vista teorico che da quello puramente applicativo. Questi materiali noti anche come *cristalli fotonici*, presentano una struttura ordinata in una, due o tre dimensioni, con modulazione periodica della costante dielettrica in grado di riflettere selettivamente la luce. I materiali fotonici offrono la possibilità di ottenere, per esempio, laser a basso pompaggio di soglia, micro-cavità laser, diodi ottici ed amplificatori ottici.

La struttura chirale auto-assemblata dei Cristalli Liquidi Colesterici (CLC) fa sì che questi materiali possano essere considerati come dei cristalli fotonici uni-dimensionali. I CLC presentano una struttura elicoidale in cui il parametro più importante è il passo p definito come la distanza percorsa dal direttore molecolare nel compiere una rotazione completa dell'elica (360°). Tale struttura presenta un periodo spaziale pari alla metà del passo dell'elica stessa e determina proprietà di riflessione selettiva. E' quindi possibile individuare una lunghezza d'onda principale della luce riflessa secondo la legge di Bragg in accordo con la lunghezza del passo della struttura elicoidale ($\lambda_0 = p \cdot n$), dove n indica la media degli indici di rifrazione straordinario, n_e , ed ordinario, n_o , del cristallo liquido $n = (n_e + n_o) / 2$ e λ_0 indica la lunghezza d'onda principale della luce riflessa ed in particolare il centro dell'intervallo di riflessione selettiva. Tale intervallo ha una larghezza $\Delta\lambda = p \cdot \Delta n$, cioè uguale al prodotto del passo p con $\Delta n = n_e - n_o$, la birifrangenza ottica dello strato nematico ortogonale all'asse dell'elica. I cristalli liquidi chirali possiedono alcune proprietà peculiari: struttura periodica anche sub-micrometrica, riflessione selettiva totale della luce polarizzata circolarmente e la capacità di cambiare la lunghezza d'onda dell'intervallo di banda fotonica agendo su fattori esterni o interni al sistema (campi elettrici, magnetici e acustici, temperatura, ordine locale della tessitura, concentrazione del materiale chirale, ecc.). Infine se il cristallo liquido viene associato con un colorante fotoluminescente, diventa possibile ottenere un sistema laser accordabile a feedback

distribuito, che viene eccitato tramite un fascio laser di pompa esterno. In genere il colorante è miscelato nel CLC.

L'idea di ottenere un laser a CLC risale ai primi anni '70, fu infatti brevettata da Goldberg e Schnur¹ mentre la prima osservazione sperimentale è attribuita a Il'chishin² (1980). Ben oltre un decennio più tardi l'intervallo di riflessione selettiva venne considerato come una vera e propria banda fotonica, stimolando in questo modo lo studio e la ricerca dell'effetto laser da questo tipo di materiali. Fino ad oggi l'azione laser a bassa soglia è stata dimostrata ed osservata in diversi tipi di cristalli liquidi: nematici chirali³, ferroelettrici⁴, polimeri colesterici⁵, elastomeri⁶, ecc.; ma i CLC rimangono i materiali più adatti allo scopo. L'accordabilità è stata ottenuta variando la temperatura, applicando campi esterni⁷, usando trasformazioni molecolari causate dalla luce su particolari materiali fotosensibili⁸⁻¹⁰ o ancora usando particolari assemblaggi delle celle a cristallo liquido¹¹.

Un altro aspetto che ha attirato particolare attenzione negli ultimi anni consiste nell'ottimizzazione delle performance caratteristiche del laser. L'uso di un meccanismo rotante è stato, per esempio, proposto per evitare la deformazione locale della matrice liquido cristallina e lo sbiancamento locale del colorante dovuta alle alte energie del fascio laser di pompa¹².

Un aumento dell'efficienza del laser è stato osservato di recente usando un CLC come elemento riflettente in un laser a cristallo liquido¹³, assemblando un sistema multistrato. Tale assemblaggio ha il vantaggio di permettere la separazione del cristallo liquido chirale dal mezzo fotoluminescente¹⁴. Una soluzione di colorante fotoluminescente e solvente isotropo è stata infatti posta tra due strati di cristallo liquido facenti le funzioni di un risonatore. In questo tipo di sistema è stata osservata l'emissione laser "single mode", usando cristalli liquidi colesterici con diverso passo, nella regione di sovrapposizione dei due intervalli di riflessione selettiva dovuti ai due diversi strati colesterici.

Sommario dell'Invenzione

L'invenzione proposta presenta elementi di innovazione sia nella geometria della cella che nei materiali. Si propone infatti l'utilizzo di cristalli liquidi chirali come materiali sia ad ampio che a stretto intervallo di banda fotonica, per la creazione di celle a tre strati da cui sia possibile ottenere emissione laser selezionabile e/o accordabile su di un ampio intervallo di lunghezze d'onda. I cristalli liquidi chirali possono essere sia naturali che miscele contenenti un cristallo liquido nematico ed un agente chirale. Per i cristalli liquidi nematici si propongono materiali ad alta birifrangenza.

L'allineamento dei cristalli liquidi è ottenuto tramite un polimero depositato sulle superfici di contenimento e trattato con opportune tecniche di sfregamento meccanico (*rubbing*). Tale polimero può essere, per esempio, il PVA (polyvinylalcohol). Si propone che i substrati, ricoperti di uno strato di PVA sottoposto al processo di rubbing, vengano assemblati in una cella in maniera che

i versi di rubbing risultino antiparalleli. Tale assemblaggio consente di ottenere una migliore emissione laser.

Infine viene proposta una movimentazione per la cella a tre strati che consente di ottenere una maggiore stabilità dell'emissione laser dalla cella stessa, riducendo il fenomeno di degradazione della tessitura e sbiancamento del colorante dovuto all'assorbimento dell'energia del fascio laser di pompa.

Breve descrizione delle figure

La figura 1 mostra uno schema di laser a tre strati. Lo strato 1 possiede un ampio intervallo di banda fotonica da UV a NIR. Lo strato 2 è composto da regioni differenti in numero a piacere caratterizzate da bande fotoniche strette, differenti tra loro ed eventualmente modulabili. Lo strato 3 contiene una miscela di colorante fotoluminescente. Gli strati sono separati tra loro da lamine trasparenti, per esempio di vetro. I tre strati possono essere disposti in qualunque ordine uno rispetto all'altro.

La figura 2 mostra uno schema dell'apparato sperimentale.

La figura 3 mostra gli spettri di trasmissione ottenuti irraggiando con UV ad intensità fissa e per tempi differenti la miscela colesterica contenuta nello strato colesterico 2 composta da 99% [78% MLC-6816 + 22% ZLI-3786] + 1% [99% RM-257 + 1% Irgacure 2100]. Spettro di trasmissione della miscela colesterica appena preparata senza esposizione agli UV (B), dopo 1 min di esposizione (C), 2 min (D), 3 min (E), 4 min (F) and 5 min (G). La curva (A), con il minimo di trasmissione molto più ampio di quello delle curve precedenti, rappresenta lo spettro di trasmissione della miscela colesterica dello strato 1 composta da 78% BL-006 + 22% MLC-6248.

La figura 4 mostra l'emissione laser a differenti lunghezze d'onda da 670 nm a 790 nm ottenute con un campione realizzato con i materiali descritti nella figura 3.

La figura 5 mostra una molecola OF(mb).

La figura 6 mostra la modulazione dell'emissione laser da 430 a 460 nm ottenuta utilizzando nello strato 2 le tre miscele colesteriche I, L e M in cui varia la concentrazione del drogante chirale.

La figura 7 mostra la stabilità dell'emissione laser ottenuta da una cella posta su un movimento traslatorio per fare sì che il raggio di pompa non incida sempre nella stesso punto della cella, ma sempre restando all'interno di una delle regioni B, C, D, E o F dello strato colesterico 2.

Descrizione dettagliata di modi di realizzazione dell'invenzione

Di seguito sono presentate due strategie per realizzare un laser senza specchi accordabile in maniera fine su un ampio intervallo di lunghezze d'onde da UV a NIR usando un sistema a più strati.

La cella utilizzata presenta una geometria a sandwich ed è mostrata in figura 1. Lo strato 1 possiede un ampio intervallo di banda fotonica da UV (ultra violetto) a NIR (vicino infrarosso). Lo

strato 2 è composto da regioni differenti, in numero a piacere, caratterizzate da bande fotoniche strette, differenti tra loro ed eventualmente modulabili. In figura 1 tali regioni sono indicate schematicamente con le lettere B, C, D, E, F. Lo strato 3 contiene una miscela di colorante fotoluminescente. Gli strati sono separati tra loro da lamine trasparenti sottoposte ad opportuni trattamenti di superficie. I tre strati possono essere disposti in qualunque ordine uno rispetto all'altro. Nella realizzazione della cella secondo la presente invenzione sono stati utilizzati due strati di cristallo liquido colesterico che racchiudono una miscela contenente un materiale fotoluminescente e tale disposizione degli strati è stata scelta per facilitare l'assemblaggio della cella, ma variazioni nell'ordine degli strati non cambiano il risultato finale.

La separazione del mezzo fotoluminescente dalla matrice liquido cristallina chirale permette di evitare il degradarsi della struttura colesterica causata dall'assorbimento dell'energia del laser di pompa e di usare spessori ottimali sia per lo strato chirale che per lo strato di soluzione contenente il colorante. Lo strato contenente il colorante è infatti di spessore dell'ordine del millimetro mentre gli strati contenenti i materiali fotonici hanno uno spessore che può variare in pratica da 1 a 100 μm .

Lo strato 1 contiene nella miscela colesterica un materiale nematico ad alta birifrangenza che mostra un ampio intervallo di banda fotonica. Per lo strato 2 vengono analizzate due diverse soluzioni, corrispondenti alle due diverse strategie adottate per accordare in maniera fine l'emissione laser e per ampliare l'intervallo delle lunghezze d'onda laser emesse.

Nella geometria proposta la combinazione degli strati 1 e 2 crea un insieme di specchi a riflessione selettiva nelle regioni dove le bande si sovrappongono. Si avrà una riflessione differente, per esempio, per ogni regione B, C, D, E, F (Fig.1). Il numero di regioni può essere variato a piacere. La cella è eccitata da un fascio laser esterno. Se, per esempio, è illuminata la regione B, il colorante fotoluminescente della regione B illuminato dal laser esterno emette fotoni, la cui lunghezza d'onda cade nella regione di sovrapposizione tra l'intervallo fotonico della regione B e quello dello strato 1, determinando una condizione di risonanza ottica e dando origine ad un effetto laser con lunghezza d'onda determinata dal colorante fotoluminescente della regione B. Lo stesso avviene con ognuna delle altre regioni C, D, ecc., ognuna delle quali emette un fascio laser di lunghezza d'onda diversa ed eventualmente modulabile. La superficie di ogni regione B o C o D, ecc, deve quindi essere più ampia dell' area su cui incide il fascio laser esterno di pompa.

Per la realizzazione sono stati usati materiali sia commerciali che appositamente preparati ed, in particolare, per ottenere lo strato 1 con ampio intervallo di banda fotonico sono stati usati come nematici i materiali BL-006 e BL090 (Merck), con Δn approssimativamente uguale a 0.3, e come drogante chirale è stato usato lo MLC-6248 (Merck). Lo strato colesterico 2 è realizzato da una miscela composta dal materiale nematico MLC-6816, dal componente chirale ZLI-3786 e dal fotopolimero RM-257, tutti forniti da Merck. Inoltre è stato utilizzato lo Irgacure 2100 (Ciba) come

fotoinziatore. Lo strato 3 fa uso di glicerolo, che è stato utilizzato come solvente isotropo per i coloranti fotoluminescenti utilizzati, come è il caso della Rhodamine 6G (Sigma Aldrich). Questo colorante infatti non è solubile nei cristalli liquidi e deve essere quindi separato da questi. La miscela contenente colorante e glicerolo è stata sigillata in una cella di vetro centrale, spessa 1 mm, mentre le miscele chirali sono racchiuse tra due piatti di vetro o quarzo ricoperte con PVA (polyvinylalcohol) opportunamente trattato per ottenere un allineamento omogeneo dello strato colesterico. Lo spessore dei due strati chirali è $5\mu\text{m}$, ma può variare da 1 a $100\mu\text{m}$.

L'apparato sperimentale utilizza un laser all'azoto come laser eccitante. Il laser (VSL-337nm-S, Spectra-Physics) ha una lunghezza d'onda d'impulso, una durata ed una frequenza di ripetizione di 337 nm, 4 ns e 1-10 Hz rispettivamente. La lunghezza d'onda del laser di pompa è stata scelta per poter eccitare l'emissione fotonica della Rhodamine 6G, che assorbe nel vicino UV. Usando altri tipi di colorante, con bande di assorbimento differenti, la lunghezza d'onda del fascio di pompa può essere variata. Il fascio laser è stato attenuato e focalizzato tramite una lente di distanza focale 20 cm, per ridurre la dimensione dello spot del laser a poche centinaia di micron. Il fascio di pompa illumina il campione ad un angolo di 45° rispetto alla normale alla cella. Una fibra ottica ed uno spettrometro Avantes (Avaspec-2048), con risoluzione di 1.4 nm, raccolgono la luce emessa dal campione (figura 2).

Come menzionato precedentemente, per realizzare un laser senza specchi accordabile sono state adottate due strategie differenti per creare il secondo strato colesterico

Il primo metodo è basato sulle proprietà di foto-trasformazione del componente chirale ZLI-3786. La struttura chimica di questo materiale è identica a quella dello ZLI-811 (Merck). Lo ZLI-3786, come lo ZLI-811^{15,16}, subisce una foto-trasformazione se viene illuminato con lunghezze d'onda inferiori ai 300 nm. Questa trasformazione è una trasformazione di Fries, che è un fenomeno ben noto per gli esteri aromatici, e si manifesta tramite l'effetto prodotto sul passo dell'elica colesterica, che cambia in base al tempo di esposizione alla radiazione ultravioletta. In particolare, per lo strato colesterico 2 abbiamo usato la seguente miscela composta da 99%[78% MLC-6816 + 22% ZLI-3786] + 1%[99% RM-257 + 1% Irgacure 2100]. Illuminando una cella spessa $5\mu\text{m}$ con una lampada al mercurio da 100 W, si innesca un processo che porta ad uno spostamento stabile del picco di riflessione selettiva. La figura 3 mostra gli spettri di trasmissione ottenuti irraggiando con intensità fissa e per tempi differenti la miscela contenuta nello strato colesterico 2: miscela non esposta agli UV (B), 1 min (C), 2 min (D), 3 min (E), 4 min (F) and 5 min (G). La figura 3 mostra che lo spostamento dell'intervallo di banda fotonica in funzione del tempo di esposizione agli UV determina lunghezze d'onda maggiori e questo indica un aumento del passo dell'elica colesterica. Alla miscela sono stati aggiunti un fotopolimero ed un fotoinziatore per stabilizzare la tessitura colesterica.

Per lo strato 1 abbiamo usato la seguente miscela (A) 78% BL-006 + 22% MLC-6248 il cui spettro di trasmissione è mostrato anch'esso in figura 3.

Alla fine del processo otteniamo una serie di bande fotoniche molto strette da un lato della cella (strato 1) che variano a seconda della regione considerata ed una banda fotonica molto ampia dall'altro lato (strato 2).

In questa geometria la combinazione dei due strati colesterici crea un insieme di specchi, capaci di riflettere la luce di lunghezza d'onda compresa nella regione dove gli intervalli di banda fotonica dello strato 1 e dello strato 2 si sovrappongono. In base alla posizione del fascio di pompa incidente sulla cella, i fotoni emessi dal colorante fotoluminescente, la cui lunghezza d'onda cade nell'intervallo della stretta regione di sovrapposizione tra le bande fotoniche, vanno in risonanza ottica dando origine all'effetto laser.

Per investigare l'effetto laser, la cella è stata posta su di un traslatore meccanico, capace di muovere il campione nel piano ortogonale alla direzione del fascio di pompa. Il fascio laser emesso dalla cella a sandwich è stato raccolto ed analizzato da posizioni diverse sulla cella, ottenendo emissione laser a differenti lunghezze d'onda, ad esempio, da 670 nm a 790 nm come mostrato in figura 4.

La seconda strategia per ottenere la modulazione dell'intervallo di banda fotonica utilizza, insieme allo strato colesterico con ampio intervallo di banda fotonica (strato 1), una serie di miscele colesteriche in cui varia la concentrazione del drogante chirale. Per dimostrare questo effetto abbiamo utilizzato tre miscele con diverse concentrazioni del drogante chirale. La cella è stata inizialmente riempita in parte, per capillarità, da una delle tre miscele, il riempimento viene in seguito completato in sequenza con le rimanenti due miscele. Dopo la chiusura della cella, si nota che lunghezze d'onda differenti vengono riflesse selettivamente a secondo della regione eccitata dal laser di pompa.

Anche in questo caso, la combinazione degli strati colesterici 1 e 2 crea un insieme di specchi selettivi nelle regioni in cui gli intervalli di banda fotonica si sovrappongono.

Per lo strato 1, a titolo di esempio, è stata usata la seguente miscela: (H) 69,5% BL-090 + 31,5% MLC-6248. Lo strato 2 è stato ottenuto utilizzando le seguenti miscele (I) 90,5% MLC-6816 + 9,5% ZLI-4572, (L) 89,5% MLC-6816 + 10,5% ZLI-4572, (M) 89% MLC-6816 + 11% ZLI-4572.

Come materiale fotoluminescente abbiamo utilizzato un materiale fotoluminescente sintetizzato appositamente per tale scopo OF(mb). OF(mb) è un oligomero con catene chirali 2-(S)-methylbutyl, la cui struttura è mostrata in figura 5. Questo particolare luminifero è stato scelto poiché gli oligofluoreni (OF) sono degli ottimi emettitori nel blu, adatti per le applicazioni ottiche ed elettro-ottiche per via della loro buona stabilità termica e fototermica ed alta efficienza di

emissione¹⁷. Anche in questo caso la cella a tre strati viene spostata lateralmente rispetto al fascio di pompa incidente per variare la lunghezza d'onda dell'emissione laser che in questo caso va da 430 a 460 nm come è mostrato in figura 6.

Come accennato nell'introduzione, i problemi storicamente legati alla emissione laser da celle di cristallo liquido sono una ridotta efficienza e stabilità dell'emissione laser. L'efficienza dell'emissione laser è legata all'uniformità della tessitura del cristallo liquido colesterico racchiuso nella cella ed alla minimizzazione della distorsione della tessitura stessa. Per ottimizzare l'allineamento¹⁸ del cristallo liquido e quindi l'efficienza del laser si deposita sui vetri di contenimento un polimero tramite *spin-coating*. Successivamente i vetri vengono trattati termicamente¹⁷ per eliminare tracce di solvente e quindi vengono sottoposti ad una procedura nota come *rubbing*. Tale procedura consiste nell'indurre un'anisotropia nel film polimerico strofinando la superficie con un panno per esempio di velluto e tale operazione favorisce l'allineamento delle molecole di cristallo liquido lungo la direzione di rubbing. Una cella può essere assemblata con vetri aventi lo stesso verso di *rubbing* (allineamento parallelo) o versi opposti (allineamento antiparallelo). Gli esperimenti condotti hanno mostrato come l'emissione laser sia migliore quando ottenuta da miscele colesteriche racchiuse in celle con allineamento antiparallelo. Per ottenere un buon allineamento planare (ottimizzando l'angolo di pretilt) abbiamo utilizzati come materiale allineante il PVA (polyvinylalcohol), ma è possibile usare altri polimeri.

Infine la scarsa stabilità dell'emissione laser da cristallo liquido è legata al danneggiamento della tessitura del colesterico, alla diminuzione della concentrazione di molecole fotoluminescenti nell'area irradiata ed al danneggiamento delle stesse molecole di colorante causati dall'assorbimento dell'energia del fascio laser di pompa. Per ovviare a tali inconvenienti il fascio incidente non deve colpire sempre lo stesso punto della cella. Ciò può essere ottenuto con un opportuno indirizzamento del fascio laser di pompa sulla superficie della cella sia muovendo con opportuni moti roto-traslazionali la cella stessa rispetto al fascio laser di pompa fisso sia con una opportuna combinazione di spostamenti della cella e del fascio laser di pompa, con l'accorgimento che il fascio di pompa incida comunque sempre in una parte della regione che determina la riga di emissione richiesta. Un esempio della stabilità di emissione così ottenuta è riportata in figura 7 in cui non si notano gli effetti di decadimento nel tempo dell'emissione tipici di questi dispositivi

Il dispositivo proposto permette di ottenere una modulazione molto ampia della lunghezza d'onda della radiazione emessa da un laser a cristallo liquido, in un intervallo che, come è stato dimostrato, può variare da 420nm a 790nm, ma che con la scelta opportuna di materiali può essere anche più ampio. Il sistema offre inoltre la possibilità di ottenere l'emissione laser in prossimità dell'infrarosso e l'emissione laser può essere ottimizzata con l'allineamento delle miscele colesteriche tramite superfici in disposizione antiparallela rispetto al processo di rubbing e facendo

sì che il raggio di pompa non incida sempre nella stesso punto della cella.

Bibliografia

- [1] L.S. Goldberg and J.M. Schnur, US patent 3 771 065, **1973**
- [2] I.P.II'chishin, E.A.Tikhonov, V.G.Tishchenko, M.T.Shpak, *Sov. JETP Letters* , **1980**, *32*, 24.
- [3] V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, A. Z. Genack, *Opt. Lett.*, **1998**, *23*, 1707.
- [4] M. Ozaki, M. Kasano, D. Ganzke, W. Haase, K. Yoshina, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 306.
- [5] T. Matsui, R. Ozaki, K. Funamoto, M. Ozaki K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 3741.
- [6] H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1069.
- [7] Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*,16.
- [8] A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla, and L. Oriol, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5353.
- [9] G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, M. P. De Santo, M. A. Matranga, P. Collings, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *453*, 123.
- [10] G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla, P. V. Shibaev, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 565.
- [11] A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla, R. Gimenez, L. Oriol, M. Pinol, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 051107 (1-3).
- [12] G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, R. Barberi, M. P. De Santo, M. A. Matranga, *Optics Express*, **2006**, *14*, 9939.
- [13] Ying Zhou, Yuhua Huang, and Shin-Tson Wu, *Optics express* **2006**, *14*, 3906.
- [14] G. Chilaya, A. Chanishvili, G. Petriashvili, R. Barberi, G. Cipparrone, A. Mazzulla, M. P. De Santo, H. Sellame, M. A. Matranga, *Proceed. of SPIE, Xv International Symposium on Advanced Display Technologies*, **2007**, *6637*, 6370.
- [15] A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla, and L. Oriol, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5353.
- [16] A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla, and L. Oriol, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 791.
- [17] G. Petriashvili, G. Chilaya, M.A. Matranga, M.P. De Santo, G. Cozza, R. Barberi, J. del Barrio, L.S. Chinelatto jr, L. Oriol, M. Pinol, *Optics Express* (in preparazione)
- [18] B. Jerome, *Reports on Progress in Physics* **1991**, *54*, 391.