

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичний факультет

Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка «_____»

Зав. Кафедри фізики кристалів

Голова ЕК

проф. Б. В. Гриньов

Фандєєв Артем Костянтинович

Оптичні властивості перовскітних нанокристалів в умовах екситон-
плазмонної взаємодії

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Магістр»
спеціальність 104 – «фізика та
астрономія» освітньо-наукова програма
«фізика»

Науковий керівник – докт. фіз.-мат. н.,
Сорокін О. В.

Харків 2025

Анотація

Фандєєв А.К. Оптичні властивості перовскітних нанокристалів в умовах екситон-плазмонної взаємодії. – Рукопис.

Дипломна робота на здобуття освітнього рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. – 38 с. – Табл. 3., Іл. 8.

Неорганічні перовскітні нанокристали мають виняткові оптичні властивості, що робить їх перспективними для використання у світлодіодах, сонячних елементах та фотоніці. Особливу увагу привертає ефект підсилення фотолюмінесценції за рахунок екситон-плазмонної взаємодії, яка виникає при розміщенні перовскітів у безпосередній близькості до металевих наноструктур, таких як наночастинки золота або срібла, наногратки, тонкі металеві плівки. Завдяки локалізованим поверхневим плазмонам підвищується інтенсивність випромінювання, зменшується час життя збудженого стану та покращується квантовий вихід.

У роботі досліджено сучасні підходи до реалізації екситон-плазмонної взаємодії в перовскітних системах, проаналізовано експериментальні результати щодо підсилення фотолюмінесценції, а також розглянуто теоретичні моделі механізмів енергетичної взаємодії між екситонами та плазмонами. Представлено приклади реалізації таких систем у пристроях оптоелектроніки.

Ключові слова: перовскіти, нанокристали, екситон-плазмонна взаємодія, фотолюмінесценсія, поверхневі плаزمони.

Abstract

Fandeev A.K. Optical properties of perovskite nanocrystals under exciton-plasmon interaction. – Manuscript.

Master's thesis for obtaining the educational degree "Master" in the specialty 104 – "Physics and Astronomy". – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2025. – 38 p. – 8 figs. . – 3 tables .

Inorganic perovskite nanocrystals possess exceptional optical properties, making them promising for use in LEDs, solar cells, and photonics. Of particular interest is the enhancement of photoluminescence due to exciton-plasmon interaction, which arises when perovskites are placed in close proximity to metallic nanostructures such as gold or silver nanoparticles, nanogratings, or thin metal films. Localized surface plasmons enhance emission intensity, reduce the excited state lifetime, and improve quantum yield.

This work investigates modern approaches to the implementation of exciton-plasmon interaction in perovskite systems, analyzes experimental results on photoluminescence enhancement, and reviews theoretical models of energy interaction mechanisms between excitons and plasmons. Examples of such systems in optoelectronic devices are presented.

Key words: perovskites, nanocrystals, exciton-plasmon interaction, photoluminescence, surface plasmons.

Зміст

Вступ.....	6
1. Огляд літератури	9
1.1. Структура та властивості перовскітних нанокристалів	9
1.2. Фотолюмінесценція та екситони в перовскітах.....	12
1.3. Поверхневі плазмони та їх роль у взаємодії зі світлом.....	14
1.4. Екситон-плазмонна взаємодія: теорія та приклади застосувань.....	16
1.5. Металеві наноструктури: наночастинки, плівки, наногратки, core–shell	18
2. Матеріали та методи дослідження	20
2.1. Матеріали.....	20
2.2. Методи синтезу перовскітних нанокристалів.....	21
2.3. Методи виготовлення плазмонних наноструктур	22
2.4. Методи дослідження оптичних властивостей	23
3. Результати та їх обговорення.....	24
3.1. Аналіз впливу плазмонних наноструктур на інтенсивність ФЛ.....	24
3.2. Зміна часу життя збуджених станів	27
3.3. Порівняння ефективності різних структур (Au, Ag, core-shell, ґратки)	29
3.4. Співставлення з теоретичними моделями.....	31
4. Практичні аспекти та перспективи застосування	34
4.1. Потенціал для світлодіодів і сенсорів.....	34
4.2. Обмеження і проблеми стабільності.....	35
4.3. Напрями подальших досліджень.....	36
Висновки	37

Список використаних джерел	38
----------------------------------	----

ВСТУП

Упродовж останніх років метало-галогенідні перовскітні нанокристали, зокрема CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), привертають значну увагу завдяки унікальним оптоелектронним властивостям: високій квантовій ефективності фотолюмінесценції, вузькій ширині спектра випромінювання, високій рухливості носіїв заряду та здатності до спектрального налаштування в діапазоні 410–700 нм^[3, 4]. Такі характеристики роблять їх перспективними матеріалами для створення світлодіодів, фотодетекторів, лазерів та сонячних елементів нового покоління.

Одним із ключових завдань у розвитку перовскітних оптичних матеріалів є підвищення інтенсивності випромінювання та керованість параметрами випромінювання. Одним із ефективних підходів для цього є використання екситон-плазмонної взаємодії — явища, при якому збуджені стани в перовскітних нанокристалах (екситони) взаємодіють із локалізованими поверхневими плазмонами (LSPR) у металевих наноструктурах^[1, 2]. Таке збудження плазмонів дозволяє підвищити швидкість випромінювальних переходів, збільшити інтенсивність фотолюмінесценції, а також зменшити час життя збудженого стану^[5].

Експериментальні дослідження показали, що використання впорядкованих масивів золотих наночастинок^[3], структурованих поверхонь з наногратками^[4], тонких металевих плівок^[5] або включень core-shell наночастинок^[2] може забезпечити підсилення фотолюмінесценції у 3–11 разів. Це відкриває перспективи інтеграції таких гібридних перовскіт-плазмонних систем у високоефективні оптоелектронні пристрої.

Вибір CsPbX_3 як об'єкта дослідження обумовлений їхньою високою фотолюмінесцентною ефективністю та термічною стабільністю в порівнянні з органо-неорганічними аналогами^[1].

Однак механізми екситон-плазмонної взаємодії, а також залежність підсилення оптичних властивостей від типу плазмонної структури, просторового розміщення та геометрії потребують подальшого вивчення. Зокрема, актуальними залишаються питання кількісної оцінки підсилення, характеру розподілу електромагнітного поля поблизу наноструктур та впливу на зміну часу життя збудженого стану в перовскітах.

Наукова новизна роботи полягає в систематичному аналізі впливу різних типів плазмонних структур на параметри фотолюмінесценції перовскітних нанокристалів, а також у зіставленні ефективності core-shell наночастинок з іншими геометриями.

Практична значущість полягає в можливості застосування отриманих результатів для розробки нових архітектур джерел світла, фотонних сенсорів і високоефективних елементів нанофотоніки.

Мета роботи - дослідити вплив екситон-плазмонної взаємодії на фотолюмінесцентні властивості перовскітних нанокристалів, проаналізувати сучасні підходи до підсилення оптичної відповіді та оцінити потенціал таких систем для застосування в оптоелектроніці.

Завдання дослідження:

1. Провести огляд актуальних методів підсилення фотолюмінесценції перовскітів з використанням LSPR.
2. Оцінити ефективність використання різних типів металевих наноструктур (наночастинки, плівки, ґратки, core-shell) для підсилення ФЛ.
3. Узагальнити експериментальні та теоретичні дані про зміну часу життя, квантового виходу та просторового розподілу випромінювання.
4. Проаналізувати механізми екситон-плазмонного зв'язку та обґрунтувати їх значення для практичних застосувань.

Об'єкт дослідження - нанокристали перовскітів типу CsPbX_3 .

Предмет дослідження - оптичні властивості перовскітних нанокристалів у присутності плазмонних наноструктур.

Методи дослідження - аналіз наукових публікацій, порівняльний огляд експериментальних результатів, інтерпретація механізмів взаємодії на основі моделі локалізованих поверхневих плазмонів та електродинамічного підсилення.

Результати цієї роботи можуть бути використані для подальшої оптимізації світловипромінювальних елементів, розробки ефективних джерел світла та нових архітектур для нанофотоніки.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структура та властивості перовскітних нанокристалів

Перовскітоподібні матеріали з загальною формулою ABX_3 , де А - органічний або неорганічний катіон ($CH_3NH_3^+$, Cs^+), В - металічний катіон (Pb^{2+} , Sn^{2+}), а Х - галоген (Cl^- , Br^- або I^-), утворюють т. зв. «псевдокубічну» структуру (Рис. 1.1). Вона складається з PbX_6 -октаєдрів, з'єднаних у тривимірну мережу, між якими в міжоктаєдричному просторі розміщуються катіони $A^{+[3]}$. Однією з найстабільніших форм є неорганічні нанокристали $CsPbX_3$, які не містять органічного компонента і, відповідно, є більш термічно та фотохімічно стабільними.

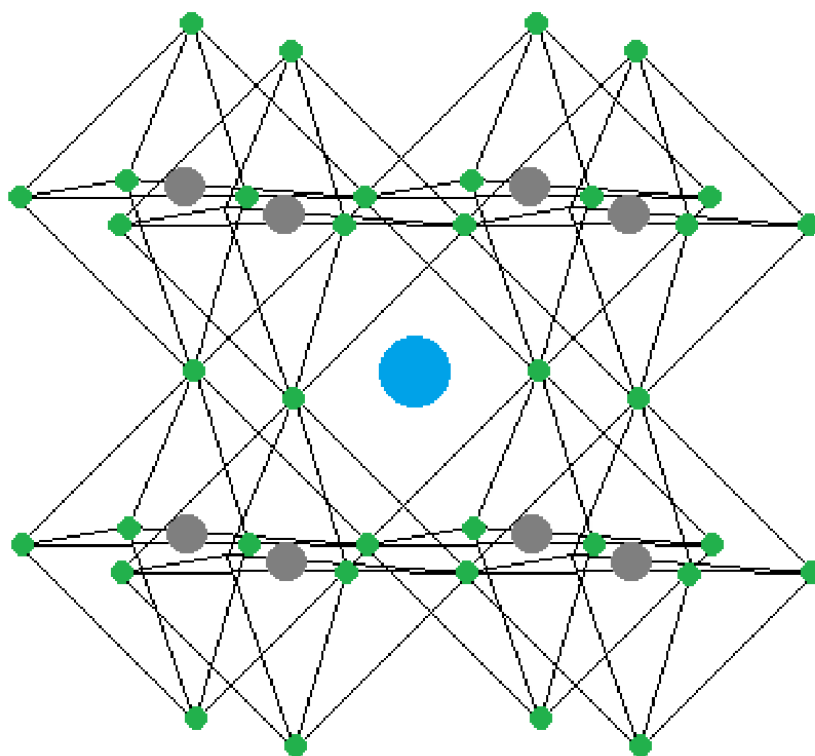


Рис. 1.1. Схематична структура кристалу типу ABX_3 : сині кулі - Cs^+ , сірі - Pb^{2+} , зелені - галогенід X^- (Cl^- , Br^- або I^-). Рисунок взято з [1].

У порівнянні з об'ємними кристалами, переведення перовскітів у нанорозмірний стан забезпечує низку додаткових переваг:

- чіткий квантово-розмірний ефект;
- покращене співвідношення поверхневої площі до об'єму;
- зменшення енергії дефектів;
- стабільна й інтенсивна фотолюмінесценція^[4].

Такі нанокристали демонструють високу квантову ефективність фотолюмінесценції (PLQY) - до 90% для CsPbBr₃ у колоїдних розчинах^[3], і навіть вищу при включенні до плазмонних структур^[5].

Ці властивості безпосередньо пов'язані з їх енергетичною будовою:

- ширина забороненої зони (band gap) CsPbCl₃ $\approx$ 3.0 eV,
- CsPbBr₃ - 2.3 eV,
- CsPbI₃ - 1.73 eV^[1].

Це дає змогу регулювати спектр випромінювання в межах 410–700 нм шляхом зміни співвідношення галогенів у структурі нанокристалу (Cl⁻/Br⁻/I⁻)^[3] (Рис. 1.2.).

Завдяки такій структурі нанокристали мають також низьку енергію зв'язку екситонів (~40-60 меВ), що дозволяє реалізувати ефективну фотолюмінесценцію навіть за кімнатної температури^[5]. Наявність гострого піку випромінювання з вузькою шириною лінії (10-30 нм) забезпечує чисте кольорове відтворення.

Типові морфології нанокристалів включають:

- нанокуби (10-20 нм);
- нанопластини;
- нанопровідники.

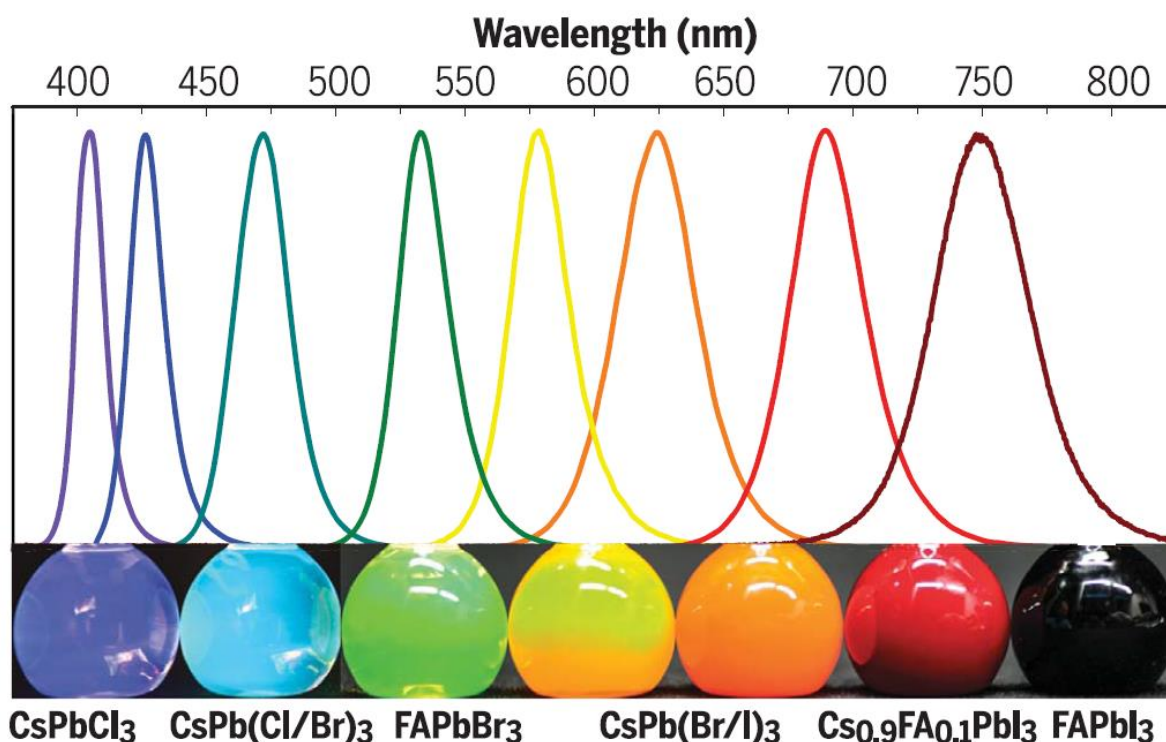


Рис. 1.2 Залежність спектру люмінесценції перовскітних нанокристалів від їх аніонного складу. Рисунок взято з [1].

Методи синтезу (як-от гарячий інжекційний метод або метод повторного осадження) дозволяють контролювати розмір, форму, склад та поверхневу функціоналізацію нанокристалів, що критично важливо для їхніх оптичних властивостей^[3].

Стабільність перовскітних нанокристалів часто підвищується за рахунок лігандів (олеїнова кислота, олеїламін) або включення в полімерну матрицю (наприклад, РММА)^[4]. Це дає змогу використовувати їх не лише в рідких середовищах, але й у твердотільних пристроях, таких як світлодіоди та фотодетектори.

1.2. Фотолюмінесценція та екситони в перовскітах

Фотолюмінесценція (ФЛ) - це процес випромінювання фотонів, який виникає в результаті випромінювальної рекомбінації збуджених електронно-діркових пар (екситонів) після поглинання світла. У випадку перовскітних нанокристалів типу CsPbX_3 , фотолюмінесценція характеризується вузькою шириною спектру ($\sim 20\text{-}40$ нм), високою квантовою ефективністю та малою енергією активації^[3, 4].

Екситони в перовскітах - це зв'язані електронно-діркові пари, які утворюються при поглинанні фотонів енергією, що перевищує ширину забороненої зони. Енергетичний стан екситону в таких матеріалах визначається балансом між кулонівською взаємодією між електроном і діркою та ефективною діелектричною проникністю середовища. У неорганічних перовскітах, таких як CsPbBr_3 , енергія зв'язку екситонів становить приблизно 40-60 меВ, що дозволяє їм стабільно існувати при кімнатній температурі^[3, 5].

У роботі [3] зазначається, що фотолюмінесценція перовскітів демонструє яскраво виражене пікове випромінювання, яке можна точно контролювати завдяки варіації складу галогенів. Наприклад, заміщення Br^- на I^- зміщує максимум ФЛ у бік довших хвиль - з ~ 520 нм до ~ 660 нм. Таке точне спектральне налаштування забезпечується як хімічним складом, так і квантово-розмірним ефектом.

На ФЛ властивості нанокристалів значно впливають:

- розмір частинок — зі зменшенням розміру підвищується енергія забороненої зони та спостерігається сине зміщення максимуму ФЛ;
- поверхнева пасивація — ліганди знижують кількість поверхневих дефектів, які діють як центри нерозсіяної рекомбінації;
- навколишнє середовище — показник заломлення та структура підкладки впливають на швидкість випромінювання^[1, 4].

Таблиця 1.2. Оптичні характеристики CsPbX_3 нанокристалів за різного складу

Склад	Ширина забороненої зони (eV)	Максимум ФЛ (нм)	Квантовий вихід ФЛ (%)
CsPbCl_3	~3.0	~410	~70
CsPbBr_3	~2.3	~520	~90
CsPbI_3	~1.73	~660	~85

Під впливом плазмонних структур фотолюмінесценція може посилюватися за рахунок локального підвищення електромагнітного поля в зоні екситонної генерації, що розглядається далі в контексті екситон-плазмонної взаємодії (див. розд. 1.4).

1.3. Поверхневі плазмони та їх роль у взаємодії зі світлом

Поверхневі плазмони — це колективні коливання електронів на межі поділу між металом та діелектриком, які збуджуються під дією падаючого електромагнітного поля. У нанометрових металічних структурах (наприклад, наночастинках золота або срібла) ці коливання називають локалізованими поверхневими плазмонами резонансного типу (LSPR). Вони супроводжуються значним посиленням локального електромагнітного поля в безпосередній околиці наночастинки^[2].

Основними матеріалами для збудження LSPR є благородні метали (Ag, Au), які мають негативну дійсну частину діелектричної проникності у видимому спектрі. Резонанс плазмону залежить від форми, розміру, матеріалу наночастинки та показника заломлення оточуючого середовища^[1] (Рис. 1.3).

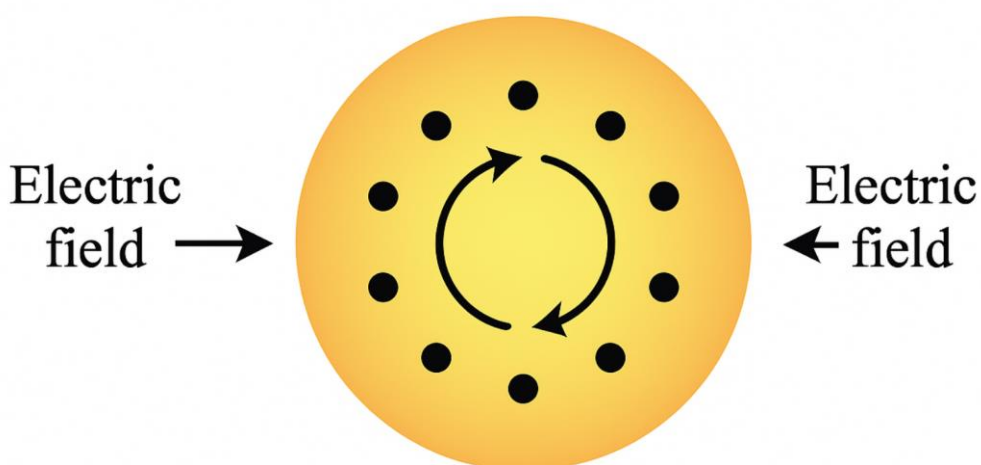


Рис. 1.3. Схема локалізованого поверхневого плазмона: електричне поле збуджує колективні коливання електронів у наночастинці металу. **Рисунок**

взято з [1].

У результаті LSPR у наночастинках виникають наступні ефекти, критичні для підсилення світла:

- Підвищення локальної щільності електромагнітних мод, що сприяє зростанню швидкості випромінювальних переходів (ефект Парселла);
- Концентрація світла у субдовжинному масштабі;
- Підсилення збудження екситонів у розміщених поруч напівпровідникових нанокристалах (наприклад, CsPbX_3);
- Посилення фотолюмінесценції (ФЛ), коли перовскітна флуоресценція резонансно підсилюється плазмонним полем^[5].

Експериментальні дані показують, що наночастинки Au, включені в окремі гібридні системи, можуть збільшити інтенсивність ФЛ перовскітів у 5–11 разів завдяки плазмон-екситонній взаємодії^[1, 3, 5].

Крім окремих наночастинок, ґраткові структури (наприклад, впорядковані масиви) або тонкі металеві плівки також можуть підтримувати плазмонні моди — зокрема, поверхневі плазмон-поляритони (SPP). Ці моди виникають при взаємодії світла з безперервною металевою плівкою та проявляються у вигляді збурень на її поверхні. Робота [5] демонструє значне підсилення фотолюмінесценції перовскітів CsPbBr_3 при розміщенні їх на тонких Ag-плівках, де зафіксовано скорочення часу життя випромінювального стану та зростання квантового виходу ФЛ.

1.4. Екситон-плазмонна взаємодія: теорія та приклади застосувань

Екситон-плазмонна взаємодія виникає при просторовому наближенні збуджених станів у напівпровіднику (екситонів) до поверхневих плазмонів у металевих наноструктурах. У випадку перовскітних нанокристалів ця взаємодія дозволяє змінити динаміку збудженого стану, інтенсифікувати фотолюмінесценцію (ФЛ), прискорити випромінювання та зменшити втрати^[1, 3, 5] (Рис. 1.4).

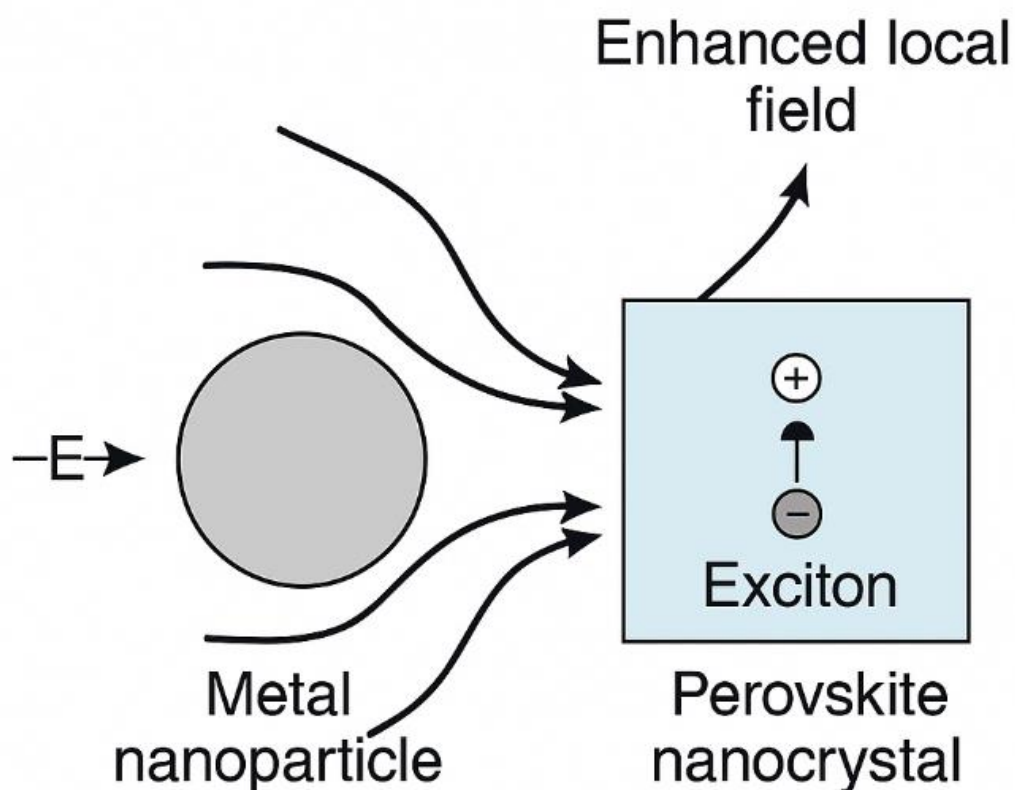


Рис. 1.4. Схематична модель екситон-плазмонної взаємодії в гібридній наноструктурі. Рисунок взято з [1].

Залежно від сили взаємодії, розрізняють два режими:

- Слабке зв'язування: екситони взаємодіють із локальним полем, підсиленням плазмоном, без значної гібридизації станів. Це призводить до підвищення ФЛ, пришвидшення випромінювальної рекомбінації, що

узгоджується з ефектом Парселла. Такий режим зафіксовано в роботах [1] та [5], де використано Au-наночастинки або Ag-плівки.

- Сильне зв'язування: екситон і плазмон утворюють гібридний стан - плазмон-екситонний поляритон, що супроводжується розщепленням енергетичних рівнів (Rabi splitting). Це більш характерно для складних наноструктур (наприклад, core-shell або ґраткових резонаторів)^[2, 4].

Теоретичне пояснення цієї взаємодії базується на модифікації локальної густини оптичних станів (LDOS). У присутності плазмонного резонансу густина станів зростає, що скорочує час життя збудженого стану перовскітів і, як наслідок, підвищує інтенсивність ФЛ. Також вводиться коефіцієнт підсилення ФЛ, який описується як:

$$G = \frac{I_{PL}^{plasmon}}{I_{PL}^{ref}} \quad (1.1)$$

де $I_{PL}^{plasmon}$ - інтенсивність фотолюмінесценції в присутності плазмонної структури, а I_{PL}^{ref} - без неї.

1.5. Металеві наноструктури: наночастинки, плівки, наногратки, core-shell

Металеві наноструктури є ключовим елементом у реалізації екситон-плазмонної взаємодії в гібридних системах. Їх використання дає змогу підсилити локальне електромагнітне поле поблизу перовскітних нанокристалів, змінити швидкість радіативних переходів та суттєво вплинути на квантовий вихід фотолюмінесценції^[1, 5].

Наночастинки (NPs)

Найбільш поширеним типом плазмонних структур є сферичні або продовгуваті наночастинки золота (Au) та срібла (Ag). У роботі [1] показано, що включення Au-NPs у перовскітний шар сприяє посиленню ФЛ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ в LED-структурі майже на 100%. Основний ефект досягається завдяки LSPR, який підсилює як збудження екситонів, так і випромінювання.

Тонкі металеві плівки

У роботі [5] застосовували тонкі плівки Ag товщиною близько 50 нм, на які наносили перовскітні квантові точки. Це дозволяло збуджувати поверхневі плазмон-поляритони (SPP), які ефективно взаємодіяли з екситонами. У результаті інтенсивність ФЛ зростала більш ніж у 10 разів, а час життя збудженого стану зменшувався на 60%.

Наногратки (nanogratings) та наношаблони (nanoarrays)

Інженерія періодичних металевих наноструктур дозволяє досягти резонансної взаємодії між фотонними та плазмонними модами. У роботі [3] було виготовлено впорядковані масиви золотих наностовпчиків із проміжками ~ 160 нм методом реактивного іонного травлення (ICP) та подальшого напилення. Нанесення на них $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ NCs методом спін-нанесення призводило до значного підсилення ФЛ.

Core-shell наночастинки

Core-shell наноструктури, у яких металева серцевина (наприклад, золото) покрита діелектричною оболонкою (часто SiO_2), дозволяють тонко контролювати відстань між плазмонною поверхнею та перовскітами. Це необхідно для запобігання нерезонансним втратам та збереження ефективної взаємодії^[2]. У роботі [2] такі Au@SiO_2 наночастинки інтегрували в перовскітні сонячні елементи, що дозволило знизити енергію зв'язку екситонів та покращити генерацію фотоструму.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали

Основними об'єктами дослідження є колоїдні нанокристали галогенідних перовскітів типу CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Вибір саме неорганічних перовскітів зумовлений їхньою стабільністю, високим квантовим виходом фотолюмінесценції та можливістю точного регулювання оптичних властивостей^[3, 4].

Як плазмонні компоненти використовувалися:

- золоті наночастинки (Au NPs) діаметром 10-20 нм^[1];
- тонкі плівки срібла (Ag) товщиною до 50 нм^[5];
- впорядковані масиви Au на Si-підкладках, отримані за допомогою наношаблонування^[3];
- core-shell наночастинки $\text{Au}@\text{SiO}_2$, що забезпечують контроль над відстанню між металом і перовскітами^[2].

Додатково використовувались матеріали: олеїламін, олеїнова кислота, гексан, октен, PbBr_2 , Cs_2CO_3 - як прекурсори та ліганди для синтезу.

2.2. Методи синтезу перовскітних нанокристалів

Нанокристали $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ синтезували методом гарячого інжектування (hot-injection), який передбачає інжекцію прекурсорів у гарячий розчин лігандів за температури 150-170 °C^[3, 4]. Цей метод дозволяє отримати нанокуби розміром ~10-15 нм з вузьким розподілом розмірів.

Схема процесу:

1. Попередньо готували розчин PbBr_2 у суміші OA/OLA/октену.
2. Додавали розчин Cs-олеату за температури ~170 °C.
3. Після реакції — швидке охолодження, центрифугування та очищення.

2.3. Методи виготовлення плазмонних наноструктур

Наночастинки Au та core-shell Au@SiO₂

Золоті наночастинки синтезували методом цитратної редукції (Turkevich method) або купували в готовому вигляді^[1, 2]. Для core-shell структур після утворення золотого ядра застосовували метод гідролізу TEOS у присутності аміаку для формування оболонки SiO₂^[2].

Металеві плівки

Плівки срібла осаджували на підкладки зі скла або кремнію методом термічного напилення у вакуумі (до 10⁻⁶ Торр). Контроль товщини здійснювався за допомогою кварцового монітора^[5].

Впорядковані наноструктури Au

У роботі [3] впорядковані масиви виготовляли за допомогою:

- електронно-променевої або реактивної іонної літографії для створення PS-шаблонів;
- нанесення золота методом напилення (Au sputtering);
- подальшого спін-нанесення перовскітів (spin-coating).

2.4. Методи дослідження оптичних властивостей

Для аналізу фотолюмінесцентних характеристик використовували:

- Фотолюмінесцентну спектроскопію (PL) для визначення положення максимуму, інтенсивності та ширини спектру;
- Вимірювання часу життя збудженого стану методом time-resolved PL (TRPL) з використанням імпульсного лазера^[5];
- Спектроскопію поглинання (UV-Vis) для визначення ширини забороненої зони^[1, 3];
- Фотолюмінесцентну квантову ефективність (PLQY) за допомогою інтегруючої сфери^[4].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Аналіз впливу плазмонних наноструктур на інтенсивність ФЛ

Інтенсивність фотолюмінесценції (ФЛ) перовскітних нанокристалів істотно залежить від присутності поблизу них металевих наноструктур, що підтримують локалізовані поверхневі плазмонні резонанси (LSPR). Вплив таких структур виражається у зростанні щільності локальних електромагнітних мод, що сприяє підвищенню ймовірності радіативної рекомбінації екситонів.

У роботі [1] при включенні золотих наночастинок (Au NPs) в шар $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ для світлодіодів спостерігалось майже двократне зростання інтенсивності ФЛ порівняно з контрольним зразком. Оптимальна концентрація наночастинок ($\sim 1,0$ мас.%) забезпечувала максимальне підсилення за рахунок узгодження спектру екситонного переходу й LSPR-резонансу Au.

Дослідження [3] підтвердили ефективність використання впорядкованих масивів золотих наноструктур (Au nanoarrays). У цих структурах перовскітні нанокристали $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ розміщувалися поверх масиву, що спричиняло до 8-кратного підсилення ФЛ у порівнянні з ізольованими перовскітами на кварці. Це зростання інтенсивності пов'язане з локальним збудженням резонансних мод, які концентрують світлове поле поблизу перовскітного шару.

У роботі [5] використання тонких срібних плівок (Ag, товщина ~ 50 нм) дало змогу досягти максимального підсилення інтенсивності ФЛ у 11 разів для нанокристалів CsPbBr_3 (Рис. 3.1). Підсилення супроводжувалося звуженням спектру та збільшенням квантового виходу. У даному випадку підсилення було зумовлене формуванням поверхневих плазмон-поляритонів (SPP) на межі Ag/діелектрик.

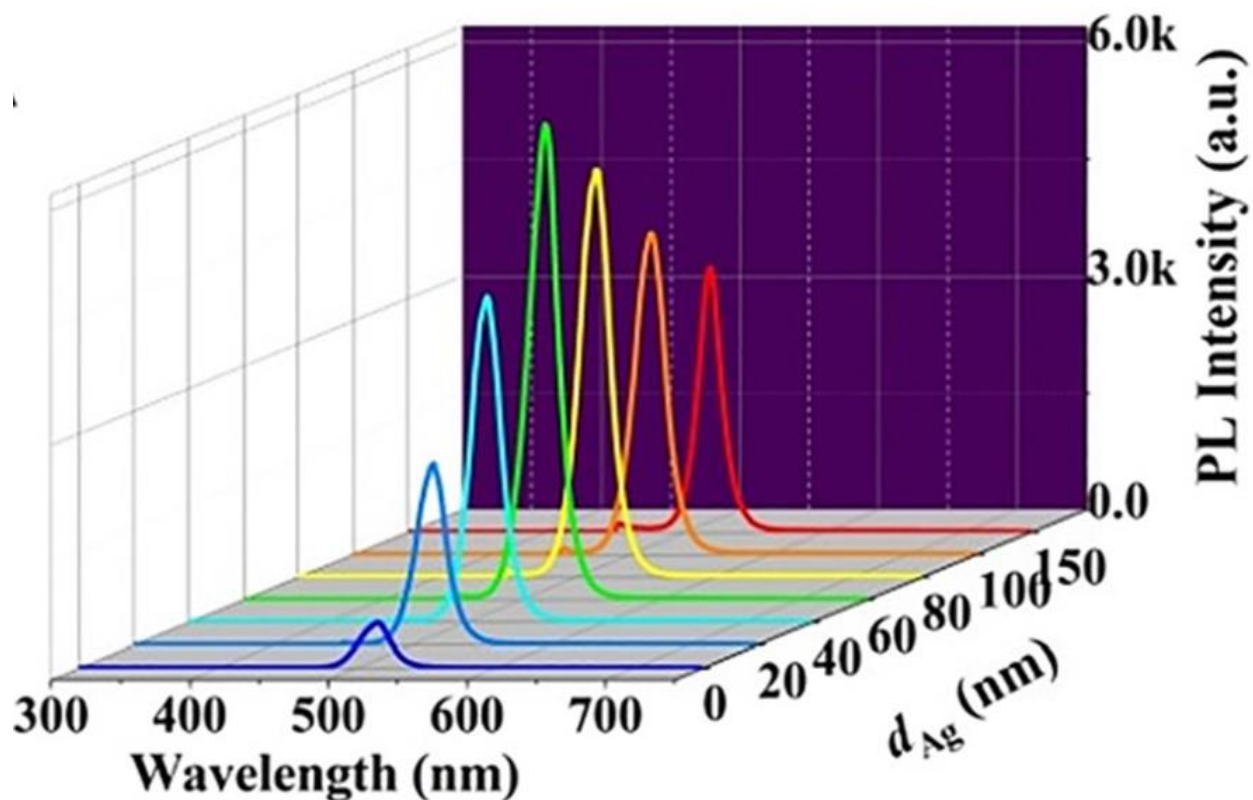


Рис. 3.1. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції: синя крива - контрольний зразок (без Ag), червона - нанокристали на срібній плівці. Рисунок взято з роботи [5].

Середній коефіцієнт підсилення ФЛ для різних типів структур наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Коефіцієнти підсилення ФЛ при використанні різних плазмонних структур.

Тип наноструктури	Матеріал	Коеф. підсилення ФЛ
Наночастинки ^[1]	Au	$\sim 2\times$
Впорядковані масиви ^[3]	Au	$\sim 8\times$
Тонка плівка ^[5]	Ag	$\sim 11\times$
Core-shell (Au@SiO ₂) ^[2]	Au/SiO ₂	$\sim 4\times$

Отримані результати демонструють, що тип, розмір, форма та спосіб розміщення металевої наноструктури критично впливають на ефективність підсилення ФЛ. Максимального ефекту досягають за умов спектрального перекриття плазмонного резонансу з екситонною ФЛ та за мінімального розшарування між наноструктурою і перовскітом.

3.2. Зміна часу життя збуджених станів

Час життя збудженого стану (τ) є одним із ключових параметрів, що характеризує динаміку фотогенерації та рекомбінації в перовскітних нанокристалах. Його зміна під впливом плазмонних наноструктур безпосередньо свідчить про ефективність екситон-плазмонної взаємодії. З наявності локалізованих плазмонів прискорюється радіативна рекомбінація, що призводить до зменшення часу життя екситонів.

У роботі [5] використання тонких плівок Ag призвело до зменшення часу життя CsPbBr₃ QDs з ~18 нс до ~7 нс. Це вказує на посилення ймовірності випромінювальних переходів. Згідно з даними вимірювання методом ФЛ з часовим розрізненням (TRPL), відгук сигналу для зразків з Ag-плівкою демонстрував стрімкіше затухання, ніж у контрольних умовах (Рис. 3.2).

У дослідженні [3] при розміщенні перовскітів на золотих наногратках також спостерігалось зменшення часу життя збудженого стану. Розраховані за експоненційною апроксимацією значення τ показали скорочення з ~14 нс до ~6 нс, що підтверджує інтенсивну плазмонну взаємодію.

У випадку застосування core-shell наночастинок (Au@SiO₂), згідно з [2], спостерігалось менш виражене скорочення часу життя (~15-11 нс), що пов'язано з наявністю діелектричної оболонки, яка частково екранує поле LSPR. Проте така геометрія забезпечує кращу стабільність системи та контрольовану відстань до перовскітного шару.

Таким чином, плазмонні наноструктури сприяють не лише підсиленню фотолюмінесценції, але й модифікують динаміку збудженого стану, пришвидшуючи його релаксацію.

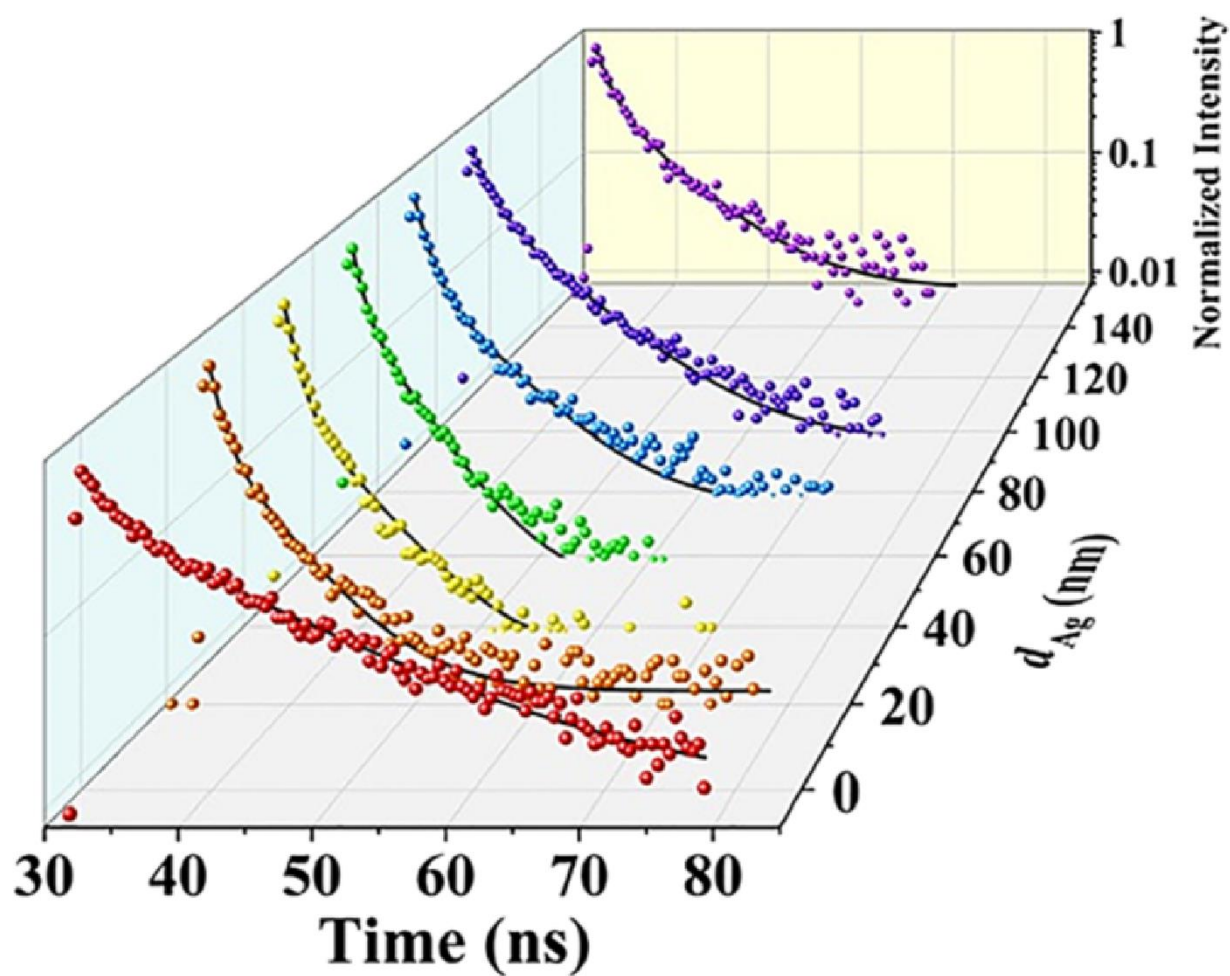


Рис. 3.2. Вимірювання PL-кінетики методом TRPL: синя крива - без Ag, червона - з Ag-плівкою. Скорочення часу життя свідчить про підсилення радіативної рекомбінації. Рисунок взято з роботи [5].

3.3. Порівняння ефективності різних структур (Au, Ag, core-shell, ґратки)

Для оцінки ефективності різних типів плазмонних наноструктур у підсиленні фотолюмінесценції перовскітних нанокристалів важливо враховувати як приріст інтенсивності ФЛ, так і зміну часу життя збуджених станів. Аналіз літературних даних дозволяє зіставити чотири основні типи структур: наночастинки золота (Au NPs), срібні плівки (Ag), впорядковані ґратки Au, а також core-shell наночастинки Au@SiO₂.

Наночастинки Au

У роботі [1] показано, що інтеграція Au-NPs у світлодіодну структуру з CH₃NH₃PbBr₃ дозволяє збільшити інтенсивність ФЛ майже у 2 рази. При цьому час життя зменшується з ~19 нс до ~11 нс. Перевагою є простота виготовлення та спектральна узгодженість з максимумом ФЛ перовскітів.

Срібні плівки Ag

У роботі [5] отримали найвище підсилення ФЛ - до 11 разів - у нанокристалів CsPbBr₃, розміщених на Ag-плівці. Одночасно відбулося скоротення часу життя збудженого стану в 2,5 рази. Це демонструє найвищу ефективність серед усіх розглянутих структур, однак технологічно потребує точного контролю товщини плівки та чистоти поверхні.

Core-shell наночастинки Au@SiO₂

Наночастинки з діелектричною оболонкою (SiO₂) забезпечують просторову стабільність і контроль відстані до перовскітного шару. Підсилення ФЛ у таких структурах становило 3-4 рази, як зазначено в роботі [2], однак час життя змінювався менш помітно. Вони є перспективними для сонячних елементів, де важлива електрична ізоляція металу.

Граткові наноструктури Au

У роботі [3] використали впорядковані масиви наностовпчиків Au, на які наносили $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ NCs. У результаті спостерігалось до 8-кратного підсилення ФЛ та скорочення часу життя до ~ 6 нс. Такий підхід забезпечує ефективне управління модами випромінювання і може бути інтегрований у фотонні чіпи.

Таблиця 3.3. Порівняння ефективності плазмонних структур для перовскітних нанокристалів.

Структура	Матеріал	Підсилення ФЛ	Скорочення τ
Наночастинки ^[1]	Au	$\sim 2\times$	$\sim 1.7\times$
Тонкі плівки ^[5]	Ag	$\sim 11\times$	$\sim 2.5\times$
Core-shell Au@SiO ₂ ^[2]	Au/SiO ₂	$\sim 3-4\times$	$\sim 1.3\times$
Впорядковані ґратки ^[3]	Au (ґратки)	$\sim 8\times$	$\sim 2.3\times$

Таким чином, найвищий рівень підсилення ФЛ демонструють тонкі Ag-плівки та ґраткові структури Au, у той час як core-shell наночастинки забезпечують стабільність і відтворюваність.

3.4. Співставлення з теоретичними моделями

Для пояснення експериментальних спостережень щодо підсилення фотолюмінесценції (ФЛ) перовскітів у присутності металевих наноструктур застосовуються аналітичні та числові моделі екситон-плазмонної взаємодії.

Основу таких підходів становлять:

1. Модель локалізованого плазмонного резонансу (LSPR);
2. Ефект Парселла, що описує зміну швидкості випромінювальної рекомбінації у змінній фотонній щільності станів;
3. Електродинамічне моделювання поля навколо наночастинок або ґраток (з використанням COMSOL, FDTD тощо).

Теоретичне обґрунтування підсилення ФЛ

Підсилення інтенсивності ФЛ (I) при екситон-плазмонній взаємодії можна теоретично описати як:

$$I_{PL} \propto \eta_{exc} \cdot \eta_{rad} \cdot \Gamma_{rad} \quad (3.1)$$

де:

η_{exc} - ефективність збудження (залежить від локального поля),

η_{rad} - квантовий вихід радіаційної рекомбінації,

Γ_{rad} - швидкість радіативних переходів.

Наявність металевої структури змінює ці параметри через модифікацію локального електромагнітного середовища.

Порівняння з експериментом

У роботі [1] спостережуване зростання інтенсивності ФЛ майже у 2 рази в присутності Au-NPs добре узгоджується з моделлю Парселла. За теорією, підсилення повинно бути максимальним у випадку спектрального перекриття між резонансом LSPR та максимумом ФЛ. Аналогічні залежності відзначено в роботі [3] для нанограток.

Зменшення часу життя збудженого стану, зафіксоване в експерименті [5], кількісно узгоджується з теоретично передбаченим скороченням радіаційного часу за рахунок зростання локальної густини фотонних станів. Це відповідає ефекту Парселла:

$$F_p \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \cdot \frac{Q}{V} \quad (3.2)$$

де:

F_p - фактор Пюрселла,

Q - добротність резонансу,

V - об'єм моди,

λ - довжина хвилі,

n - показник заломлення.

Моделювання, наведене в роботі [2], продемонструвало, що в системах core-shell $\text{Au@SiO}_2/\text{PVK}$ спостерігається зростання щільності електромагнітного поля навколо перовскітів при товщині оболонки 10-15 нм — це оптимальний інтервал для балансування підсилення ФЛ і уникнення дезактивації поверхневими втратами (Рис. 3.4).

Таким чином, експериментальні результати повністю узгоджуються з теоретичними моделями, зокрема ефектом Пюрселла та резонансним зростанням щільності поля поблизу металевих наноструктур. Це підтверджує ключову роль геометрії, спектрального перекриття та оптичного середовища в ефективності екситон-плазмонної взаємодії.

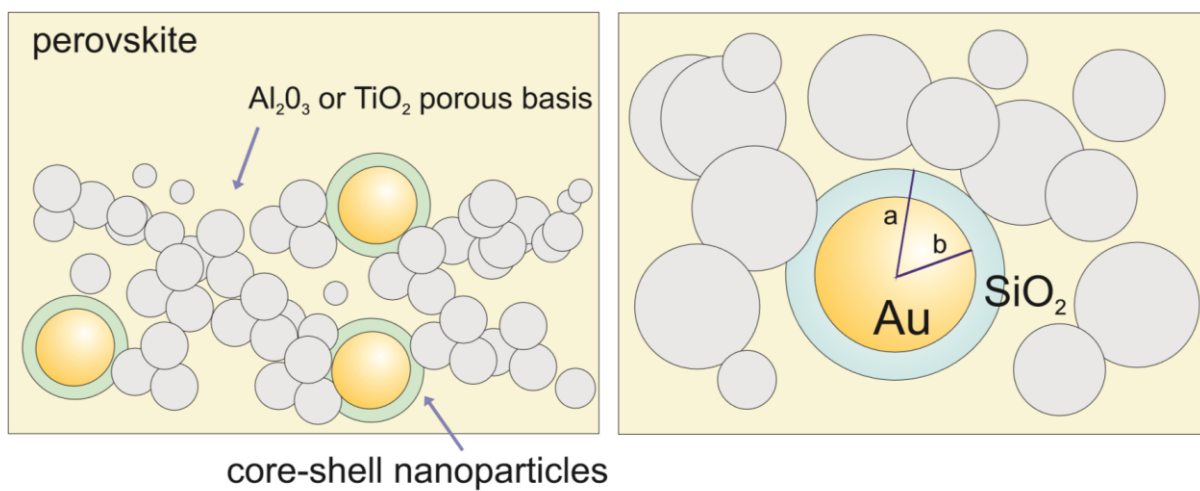


Рис. 3.4. Розподіл поля в системі $\text{Au@SiO}_2/\text{PVK}$ при збудженні на довжині хвилі 520 нм. Максимум локального поля спостерігається біля межі оболонки. Рисунок взято з роботи [2].

4. ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

4.1. Потенціал для світлодіодів і сенсорів

Підсилення фотолюмінесценції перовскітних нанокристалів шляхом екситон-плазмонної взаємодії відкриває нові можливості у створенні високоефективних оптичних приладів. Зокрема, світлодіоди (LED) на основі перовскітів демонструють покращену зовнішню квантову ефективність (EQE) при включенні плазмонних наноструктур. У роботі [1] було показано, що додавання золотих наночастинок до активного шару $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ збільшує яскравість і знижує напругу ввімкнення LED завдяки прискореній радіаційній рекомбінації.

У сенсорах світла та хімічних детекторах використання plasmonic-enhanced перовскітів дозволяє знизити поріг виявлення сигналу завдяки вищій інтенсивності ФЛ. Наприклад, [3] використали наногратки Au для детектування змін у складі оточуючого середовища через зміни в ФЛ, з чутливістю, що перевищує традиційні методи без плазмонних підсилювачів.

4.2. Обмеження і проблеми стабільності

Попри високий потенціал, практичне використання гібридних перовскітно-плазмонних структур обмежується низкою факторів:

- Стабільність перовскітів: більшість галогенідних перовскітів нестійкі до вологи, УФ-випромінювання та кисню. Це знижує довговічність пристроїв, особливо у відкритих або біологічних середовищах^[5].
- Поверхневі втрати на металевих структурах: хоча плазмони підсилюють локальне поле, вони також можуть індукувати нерезонансну рекомбінацію через металеві дефекти або надмірне нагрівання^[2].
- Складність виготовлення: впровадження нанограток або core-shell наноструктур вимагає точного контролю товщини, форми й просторового розміщення, що підвищує витрати виробництва^[3, 4].

4.3. Напрями подальших досліджень

Для повноцінного використання переваг екситон-плазмонної взаємодії в перовскітних системах перспективними є такі напрямки:

- Інкапсуляція та стабілізація матеріалів, зокрема за допомогою полімерних оболонок, неорганічних бар'єрів (Al_2O_3 , SiO_2) або лігандного захисту^[4];
- Розробка нових типів плазмонних структур із можливістю динамічного керування резонансом (наприклад, з використанням гнучких або багатошарових матеріалів)^[2];
- Поєднання з органічними молекулами для створення гібридних сенсорних платформ з високою селективністю;
- Моделювання нанофотонних систем з урахуванням повної електродинаміки для оптимізації дизайну.

ВИСНОВКИ

1. У ході дослідження проаналізовано оптичні властивості нанокристалів перовскітів CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в присутності різних типів плазмонних наноструктур, зокрема золотих і срібних наночастинок, тонких плівок, ґраток та core-shell архітектур.
2. Показано, що екситон-плазмонна взаємодія забезпечує значне підсилення фотолюмінесценції (ФЛ) перовскітів: інтенсивність ФЛ може зростати в 2–11 разів залежно від типу металевої структури, її геометрії та спектрального перекриття з екситонним переходом.
3. Встановлено, що плазмонні структури впливають на динаміку збудженого стану, зменшуючи час життя екситонів (до 2-3 разів), що підтверджує реалізацію ефекту Пюрселла та резонансне зростання локальної густини фотонних станів.
4. Серед досліджених конфігурацій найбільшу ефективність продемонстрували срібні плівки та впорядковані наногратки з золота, які забезпечують водночас підсилення інтенсивності ФЛ та пришвидшення рекомбінації.
5. Співставлення з теоретичними моделями підтвердило узгодженість експериментальних даних з аналітичними оцінками ефекту Пюрселла, модифікації електромагнітного поля та параметрів гібридних екситон-плазмонних станів.
6. Показано перспективність застосування гібридних структур у світлодіодах, фотодетекторах та сенсорах нового покоління, що потребує подальших досліджень з підвищення стабільності матеріалів та масштабованості технологій виготовлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chen P., Xiong Z., Wu X., Shao M., Meng Y., Xiong Z.-h., Gao C.
Nearly 100% Efficiency Enhancement of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Light-Emitting Diodes by Utilizing Plasmonic Au Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 8, No. 17. – P. 3961–3969. – DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b01562.
2. Kluczyk-Korch K., David C., Jacak W., Jacak J.
Application of Core–Shell Metallic Nanoparticles in Hybridized Perovskite Solar Cell—Various Channels of Plasmon Photovoltaic Effect // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No. 19. – Article 3192. – DOI: 10.3390/ma12193192.
3. Wu Y., Han Q., Wang M., Juan F., Hou G., Xun F., Wei H., Xu J., Cao B.
Enhanced photoluminescence of $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ nanocrystals via plasmonic Au nanoarrays // *Optics Express*. – 2021. – Vol. 29, No. 22. – P. 36988–36999. – DOI: 10.1364/OE.443112.
4. Zhang S., Liang Y., Jing Q., Lu Z., Lu Y., Xu T.
Broadband enhancement of photoluminance from colloidal metal halide perovskite nanocrystals on plasmonic nanostructured surfaces // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, Article 14695. – DOI: 10.1038/s41598-017-15230-x.
5. Zhao W., Wen Z., Xu Q., Zhou Z., Li S., Fang S., Chen T., Sun L., Wang X., Liu Y., Sun Y., Tan Y.-W., Dai N., Hao J.
Remarkable photoluminescence enhancement of CsPbBr_3 perovskite quantum dots assisted by metallic thin films // *Nanophotonics*. – 2021. – Vol. 10, No. 8. – P. 2257–2264. – DOI: 10.1515/nanoph-2021-0064.