

ПЛАЗМОН-ЕКСИТОННА ВЗАЄМОДІЯ У ПЕРСПЕКТИВНИХ ГЕТЕРО-СИСТЕМАХ[†]**Наталя Огонь^a, Тетяна Булавинець^a, Ірина Яремчук^a, Ростислав Лесюк^{a,b,c,*}**^aНаціональний університет «Львівська політехніка», кафедра електронної інженерії
пл. Св. Юра 1, Львів, Україна^bУніверситет Росток, Інститут фізики, вул. А. Айніштайна 23, Росток, ФРН^cІнститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів, вул. Наукова 3б*Corresponding Author: rostyslav.lesyuk@uni-rostock.de

Received October 13, 2022; revised November 15, 2022; accepted November 25, 2022

Поверхневі плазмони та екситони широко досліджені експериментально та теоретично для різних систем матеріалів, однак низка аспектів потребує подальшого глибшого вивчення та розуміння, серед яких зв'язок названих квазі-частинок посідає важливе місце. Нові фізичні ефекти виникають, коли плазмони та екситони у наноструктурах починають локалізуватися на певних малих віддальях, внаслідок чого можна говорити про їхнє зв'язування. Складні системи, що містять збудження плазмонів та екситонів, а також їх взаємний зв'язок, демонструють цікаві оптичні властивості, які окремо вони проявляти не можуть. У такому типі взаємодії плазмон підсилює зв'язок між системою та зовнішнім полем, а екситон контролює певні спектральні властивості, що відкриває нові можливості керування їхнім оптичним відгуком. Коли резонансна частота локалізованого плазмона дуже близька до частоти молекулярного енергетичного переходу, важливим фактором, що впливає на їхню взаємодію, стає обмінна енергія між плазмонами та екситонами. В залежності від співвідношення між силою зв'язку та втратами енергії окремими складниками в системі, може виникати два типи зв'язку – сильний та слабкий. На додаток до взаємного зв'язку між плазмоном і екситоном, їхня різна ширина ліній і здатність з'єднуватися із зовнішнім полем забезпечують різноманітні засоби для налаштування оптичних властивостей гібридних систем. Таким чином, це дозволяє точно керувати світлом у нанометровому масштабі, відкриваючи можливості для нових пристроїв електроніки та фотоніки. У даному огляді ми висвітлюємо особливості слабого та сильного режимів плазмон-екситонного зв'язку, сучасні тенденції та перспективи в дослідженні гетеро-систем напівпровідник-метал, метал-2D-матеріал, напівпровідник-молекула тощо. Гібридні наноструктури напівпровідник-метал відкривають захоплюючі можливості для дослідження квантових явищ, оптичних процесів, багаточастинкових взаємодій та впевнено прямують до застосування у нових приладах фотоніки.

Ключові слова: поверхневі плазмони, екситони, плазмон-екситонна взаємодія**PACS:** 73.20.Mf**1. ВСТУП**

Теоретичні та експериментальні дослідження в області нанофотоніки у першу чергу пов'язані з розумінням оптично індукованих збуджень у нанорозмірних матеріалах та того, як властивості цих збуджень залежать від розміру, форми та середовища розташування наноструктур [1, 2]. Впродовж останнього десятиліття спостерігається інтенсивний ріст числа досліджень двох основних типів збудження: це плазмони у металевих наноструктурах [3] та екситони у молекулярних чи напівпровідникових структурах [4]. Плазмони – це колективні коливання вільних зарядів (зокрема електронів провідності в металах), і зв'язок світла з плазмонними резонансами в металевих наноструктурах привернув увагу насамперед через їхню здатність концентрувати оптичні поля до розмірів, значно менших за дифракційну межу [5]. Існує два види поверхневих плазмонів, які називають локалізованими поверхневими плазмонами (ЛПП) та поверхневі плазмони, що поширюються [6]. Локалізовані поверхневі плазмони – це у свою чергу коливання густини заряду, який локалізований на поверхні металевої частинки. Якщо розміри частинки є набагато меншими від довжини хвилі падаючого випромінювання, то зміщення електронів в металевій наночастинці призводить до утворення диполя, і відповідно сили, яка змушує електрони повернутися до стану рівноваги. Величина цієї сили є пропорційна до зміщення, що є необхідною умовою для гармонічного осцилятора, і тому можна говорити про власні частоти колективних коливань електронів в частинці. Отже, якщо частота коливань падаючого випромінювання співпадає з власною частотою вільних електронів, то виникає поверхневий плазмонний резонанс [7]. Такі плазмони в умовах резонансу призводять до значного підсилення локалізованого електромагнітного поля. Це у свою чергу дає змогу реалізувати механізми поверхнево-підсиленої спектроскопії (surface-enhanced spectroscopy) [8]. Поверхневі плазмони у поєднанні з фотонами можуть діяти як колективне збудження електронів провідності, які хвилеподібно поширюються вздовж межі між металом та діелектриком, тоді їх називають поверхневими плазмон-поляритонами [9]. Поверхневі плазмон-поляритони локалізуються поблизу межі розділу і можуть поширюватися вздовж поверхні металу до того часу, поки енергія не розсіється у вільний простір або з допомогою теплових втрат, або з допомогою випромінювання [10]. Поле застосувань плазмонних ефектів обмежується тим фактом, що час життя плазмонів становить лише 10–100 фс, після чого вони перетворюються або в світлову хвилю, або в коливання атомів. Одним з рішень даної проблеми може стати підсилення плазмонного сигналу за допомогою додавання фотонів, що випускаються в результаті контакту метал-напівпровідник. Світлові імпульси можуть

[†] Cite as: N. Ohon, T. Bulavinets, I. Yaremchuk, and R. Lesyuk, East Eur. J. Phys. 4, 6 (2022), (in Ukrainian). <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-01>
© N. Ohon, T. Bulavinets, I. Yaremchuk, R. Lesyuk, 2022

збуджувати електрони в напівпровіднику, створюючи екситони, що потім повертаються в початковий стан (рекомбінують) з випусканням фотонів. Екситони, у свою чергу, – це зв'язані електронно-діркові пари в молекулах або напівпровідниках. Екситони існують у напівпровідниках, ізоляторах та деяких рідинах, які можуть передавати енергію без перенесення електричного заряду [11, 12]. Екситони в напівпровідникових нанокристалах або квантових точках привернули особливу увагу через їхні частоти переходу, що залежать від розміру і можуть простягатися від ультрафіолету до інфрачервоної області спектру.[13]. Оптичні збудження в напівпровідникових наноструктурах визначаються електронними рівнями в зоні провідності та валентній зоні. В результаті квантового конфайнменту електронні рівні є дискретними в одному або декількох напрямках та можуть бути регульованими в залежності і від розміру, і від форми наночастинки [14, 15]. Основними оптичними збудженнями є переходи між цими дискретними рівнями в зонах провідності та валентності, що призводить до утворення зв'язаних електронно-діркових пар (екситонів). Рекомбінація екситону обмежується стабілізацією резонансу через перекриття хвильових функцій дірки та електрона, що призводить до збільшення часу життя екситону.

Нові фізичні ефекти можуть виникати, коли плазмони та екситони у наноструктурах починають локалізуватися на певних малих віддальх, внаслідок чого можна говорити про їхнє зв'язування. Складні системи, що містять збудження плазмонів та екситонів, а також їх взаємний зв'язок, проявляють цікаві оптичні властивості, які окремо вони проявляти не можуть. У нанорозмірному масштабі існує проблема невідповідності в розмірах між довжиною хвилі світла та енергією екситонів, що викликає слабку взаємодію між світлом і речовиною, перешкоджаючи високоефективному перетворенню енергії [16]. У той же час, плазмони можуть сильно зв'язуватися із зовнішнім полем та отримувати велике підсилення ближнього поля [17]. Такі підсилені локальні поля можуть сильно взаємодіяти з сусіднім екситонним матеріалом. Розташування екситонна поблизу поля плазмона суттєво впливає на оптичні властивості обох матеріалів [18]. Таким чином, комбінація плазмонів та екситонів відкриває нові можливості застосуванням метал-напівпровідникових структур [19, 20]. В таких гібридних системах плазмон стрімко підсилює зв'язок між системою і зовнішнім полем, а екситон у свою чергу дає можливість налаштувати оптичні властивості, що не можливо досягти застосовуючи ці компоненти поодиноці [21]. Отже, всебічне розуміння плазмон-екситонного зв'язку у перспективних гетеро-системах, таких як наприклад напівпровідник-метал, є необхідним для подальшого їх високоефективного практичного застосування. У даній роботі розглянуто особливості слабого та сильного режимів плазмон-екситонного зв'язку, сучасні тенденції та перспективи в дослідженні взаємодії металевих наночастинок з напівпровідниковими квантовими точками, металевих наночастинок із молекулами барвників та металевих наночастинок із 2D матеріалами.

2. ОСОБЛИВОСТІ СЛАБКОГО ТА СИЛЬНОГО РЕЖИМІВ ПЛАЗМОН-ЕКСИТОННОГО ЗВ'ЯЗКУ

Коли резонансна частота ЛПП дуже близька до частоти молекулярного енергетичного переходу, важливим фактором, що впливає на їхню взаємодію, стає обмінна енергія між ЛПП та екситонами. Залежно від того, чи є збурення між хвильовими функціями, тобто в залежності від співвідношення між силою зв'язку та втратами енергії окремими складниками в системі, може виникати два типи зв'язку – сильний та слабкий [22]. У режимі сильного екситон-плазмонного зв'язку моди ПП можуть когерентно гібридувати з молекулярними екситонами, і цей зв'язок придушує всі втрати і призводить до двох нових змішаних станів світла. Резонансна взаємодія між екситонами та плазмонами змінює хвильові функції екситона та відбувається зміна резонансної енергії екситона та ПП, яка є більшою за їхню природну ширину лінії. У цьому режимі енергія збудження ділиться між плазмонною та екситонною системами. Спостерігається так зване розщеплення Рабі. Явище розщеплення є результатом зворотного обміну енергією між двома осциляторами з частотою так званих осциляцій Рабі [23–25]. Таким чином, для сильного зв'язку частоти мають бути більшими, ніж ширина ліній. Варто зазначити, що у цьому режимі утворюється нова квазічастинка з особливими властивостями, яких не мала жодна вихідна частинка [26]. Сильний плазмон-екситонний зв'язок може бути застосований у сфері квантової інформації [27], для зміни порогу хімічних реакцій та контролю їх швидкості [28], в оптичних перемикачах [29], детекторах фотонів [30] тощо.

Взаємодію, за якої електромагнітні моди та хвильові функції плазмонів та екситонів не збурюються, називають слабким плазмон-екситонним зв'язком [31]. Загалом, у режимі слабого зв'язку добре проявляються такі явища, як підвищена швидкість випромінювання [32] (зменшення часу життя збуджених станів), збільшення перерізу поглинання та обмін енергією між екситоном та плазмоном [33]. Прикладом слабого зв'язку слугує ефект Парсела. Він полягає у збільшенні швидкості випромінювання осцилятором, що є в резонаторі, у порівнянні зі швидкістю випромінювання тим самим осцилятором у вільному просторі. Характеристикою цього ефекту є коефіцієнт Парсела, який показує, у скільки разів збільшується швидкість випромінювання в резонаторі [34].

Когерентну дипольну взаємодію між екситоном та електромагнітним полем можна описати квантово-оптичною моделлю Джейнса-Каммінгса як дворівневу систему, що взаємодіє з квантовим гармонічним осцилятором [35, 36]. В умовах резонансу динаміка ймовірності знаходження екситону (P_x) у збудженому (e) та основному (g) станах визначається $P_x^e(t) = \cos^2(\Omega_R \sqrt{n+1}t)$ та $P_x^g(t) = \sin^2(\Omega_R \sqrt{n+1}t)$, де n – число фотонів в режимі електромагнітного поля. Тут $\Omega_R = \mu E$ це вакуумна частота Рабі, а μ це екситонний дипольний момент, E відповідає напруженості вакуумного поля, що асоціюється із зв'язаною модою [37]. Система знаходиться в

режимі слабого зв'язку, якщо Ω_R менша за ширину лінії окремої незв'язаної підсистеми або швидкості, з якою енергія передається неперервному середовищу (континууму). Якщо Ω_R більша або співмірна із ширинами незв'язаних ліній, то екситони та моди електромагнітного поля сильно зв'язані. Особливості слабого та сильного режимів представлені в таблиці 1, адаптованій із роботи [37].

Для отримання систем із сильним зв'язком екситон-плазмонної взаємодії використовується низка плазмонних систем та екситонних квантових випромінювачів. В якості плазмонної системи характерним є використання благородних металів (золота та срібла), а також міді, оскільки вони володіють інтенсивними плазмонними резонансами у видимій області спектру та слабкими піками в УФ області [38-40]. З іншого боку, резонансні властивості екситонів також можна регулювати шляхом зміни розміру напівпровідникового матеріалу (наприклад у формі квантової точки, КТ) та густини молекул [41]. Очікувано сила екситон-плазмонного зв'язку може бути налаштована шляхом зміни відстані між двома матеріалами та поляризації збудження [42]. До прикладу, у роботі [42] розглядається система із сильним зв'язком екситон-плазмонної взаємодії «наночастинка золота–J-агрегат». Автори описують виникнення гібридних станів напівречовина-напівсвітло і називають їх плекситонами [43]. Таким чином, під плекситоном розуміють квазічастинку-носії плазмон-екситонного збудження.

Таблиця 1. Порівняння режимів слабого та сильного плазмон-екситонного зв'язку

Режим взаємодії	Умови	Зміни в резонансній позиції	Зміни в динаміці	Фізичний ефект та застосування
Слабкий зв'язок	$\Omega_R^2 \leq \frac{\gamma_x^2}{2} + \frac{\gamma^2}{2}$ γ_x – ефективний зсув по фазі екситона; γ – ефективний зсув по фазі мод поля.	- мале зміщення при резонансі - гібридний стан не утворюється	Резонансне підсилення та нерезонансне затухання швидкості випромінювання	Ефект Парсела. Швидкі та ефективні джерела світла, направлене випромінювання, широкосмугова фотовольтаїка, покращене поверхневе раманівське розсіювання
Сильний зв'язок	$the \Omega_R^2 > \frac{\gamma_x^2}{2} + \frac{\gamma^2}{2}$	Істотний зсув. Утворення верхнього та нижнього поляритонів	Перенесення енергії між випромінювачем та резонатором Керування загасанням коливачів випромінювача та резонатора	Осциляції Рабі. Швидкі та ефективні повністю оптичні пристрої, однофотонний транзистор, адаптація фізичних та хімічних властивостей, поляритонна генерація/конденсація

3. ВЗАЄМОДІЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ

Дослідження щодо плазмонно-екситонної взаємодії можна простежити з 70-х – початку 80-х років минулого століття, коли вперше було продемонстровано, що металеві плівки та металеві частинки можуть підсилювати оптичне поглинання та випромінювання у сусідніх молекулах барвника [31, 44]. Дослідження плазмон-екситонного зв'язку прискорилися під час загального відродження плазмоніки наприкінці 1990-х років, оскільки покращені методи виготовлення та визначення характеристик дозволили систематично вивчати та оптимізувати зв'язані структури метал-молекула та метал-напівпровідник [45]. Для спостереження та вивчення зв'язку між плазмонами та екситонами використовувалася плоска металева поверхня з одного боку та молекула або шар напівпровідника з іншого [46, 47]. Завдяки удосконаленню технологій виготовлення виробництва металевих наноструктур з індивідуальними розмірами, формою та хімічним складом в даний час є можливість виготовляти матеріали, які підтримують локалізовані плаزمони, – це різноманітні наностержні, наносфери, нанооболонки, нанопризми тощо. У той же час ведуться дослідження екситонних систем різної природи – молекул барвників, напівпровідникових квантових точок (КТ), квантових ям тощо. Спектр поглинання напівпровідникових КТ знаходиться у широкому діапазоні, тому його можна легко перекрити спектром плазмонів різних розмірів та різних систем матеріалів. Спектри випромінювання, навпаки, є вузькими і добре відділеними від спектру поглинання на величину так званого Стоксового зсуву. Фактично, спектри випромінювання є вузькими, ніж плазмонні смуги і тому, обираючи КТ різних розмірів, можна налаштовувати випромінювання екситона через плазмонний резонанс [48, 49].

Існує ряд як експериментальних, так і теоретичних досліджень, які показують існування сильного зв'язку між локалізованою парою електрон-дірка в напівпровідникових КТ і локалізованим поверхневим плазмоном в металевих наночастинках, що призводить до резонансної передачі енергії між ними [50, 51]. Така резонансна передача енергії є електродинамічним явищем, коли два осцилюючих диполі взаємодіють один з одним і за

допомогою якого енергія передається безвипромінювально від донора у збудженому стані до акцептора в основному стані [52]. Найбільш ефективна передача енергії відбувається коли існує значне перекриття спектру випромінювання донора і спектру поглинання акцептора, а відстань між ними становить менше 10 нм. Зокрема у роботі [53] автори розглядають рекомбінацію електронно-діркової пари в КТ SiC і колективне коливання вільних електронів у НЧ Ag як осцилюючі диполі у першому наближенні з класичної точки зору. Відомо, що резонансна передача енергії між КТ SiC і НЧ Ag відбуватиметься в тому випадку, якщо їх екситон-плазмонний зв'язок досить сильний. Швидкість передачі енергії між квантовою точкою (донор) і наночастинкою (акцептор) R_{DA} , що знаходяться на відстані r буде рівна:

$$R_{DA} = \frac{3}{64\pi^5 r^6 \tau_{spD}} \int_0^\infty \left(\frac{c}{nv}\right)^4 g_D(v) \sigma_A(v) dv \quad (1)$$

де τ_{spD} – час життя спонтанного випромінювання донора, n – показник заломлення навколишнього середовища, $g_D(v)$ та $\sigma_A(v)$ – функція форми лінії донора та переріз поглинання акцептора відповідно [54].

Коли КТ та плазмонні НЧ знаходяться в безпосередній близькості, енергетичний обмін між ними може сильно впливати на поведінку поглинання та випромінювання такої гібридної структури, порівняно із поведінкою двох компонентів окремо. Інтенсивність зв'язку між двома частинками буде сильно залежати від будови гібридної структури. В результаті виникає слабкий чи сильний зв'язок. Поява різної поведінки зв'язку може контролюватися комбінаціями КТ і плазмонних НЧ, а також просторовим розташуванням окремих компонентів [55]. Отримати оптимальне підсилення випромінювання можна ретельно налаштувавши ряд умов, зокрема зміну складу або структури плазмонної наночастинки, відстані та просторового розташування між КТ та НЧ, а також довжини хвилі збудження. Серед усіх факторів перекриття спектрів є першим параметром, який слід враховувати, оскільки він забезпечує достатню передачу енергії між плазмоном та екситоном.

Автори [56] досліджували сильний зв'язок між поверхневими плазмонами на тонких срібних плівках та найнижчим збудженим станом у КТ CdSe. КТ CdSe розподілялись по срібній плівці товщиною ≈ 53 нм, яка наносилась на скло. На рис. 1а показаний їх спектр поглинання на склі, а на рис. 1б – спектр відбивання. На вкладці рис. 1а видно, як p -поляризоване світло падає на скляну призму, до якої прикріплені наночастинки Ag та КТ CdSe на скляній підкладці. ПП збуджувалися в системі лише тоді, коли проекція хвильового вектора k_x падаючих фотонів збігалася з проекціями поверхневих поляритонів на межі розділу Ag/CdSe. Величина k_x визначалася за формулою $(2\pi/\lambda)n_p \sin(\theta_{int})$, де λ – довжина хвилі світла у вакуумі, n_p – показник заломлення матеріалу призми, θ_{int} – кут падіння, вимірюваний біля основи призми. Оскільки k_x залежить як від довжини хвилі, так і від кута падіння світла, умова резонансу для збудження ПП може бути досягнута на різних довжинах хвилі, зміною кута падіння, забезпечуючи інструмент для дослідження плазмон-екситонної взаємодії шляхом введення збудження ПП в резонанс та виведення з нього.

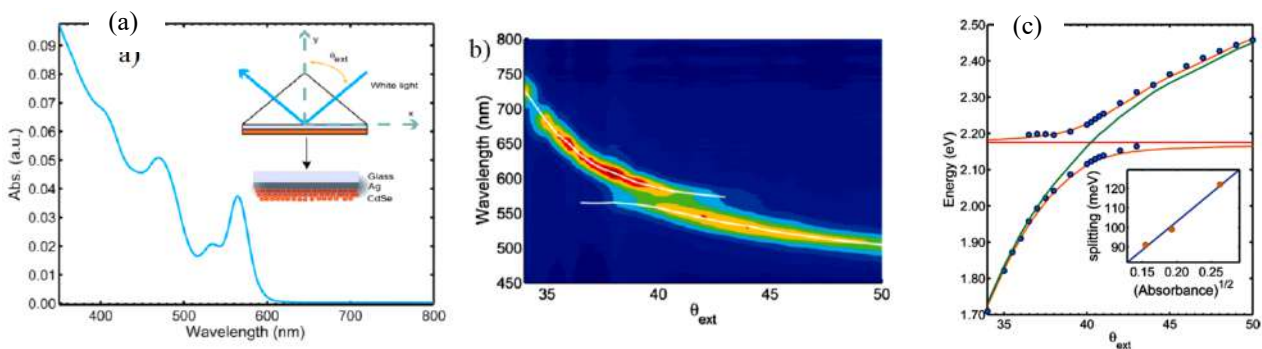


Рисунок 1. (а) Спектр поглинання плівки CdSe товщиною приблизно 25 нм, нанесеної на скло (товщина вимірювалася поверхневим профілометром). З положення першого екситонного переходу оцінений діаметр КТ ($\sim 3,4$ нм). На вкладці показана схема ATR експерименту¹. (б) Спектр відбивання (R_p) як функція кута падіння пучка білого світла на призму (θ_{ext}). Білі лінії – це позиції мінімумів відбивання (чітко видно розрив кривої при кутах в околі $\theta_{ext} \sim 40^\circ$ та довжині хвилі ~ 570 нм). (в) Експериментальні дисперсійні криві. Точки відповідають мінімумам відбивання p -поляризованого білого світла, виміряного під кутами 38, 40, 40,5, 41 і 45° [56]. Горизонтальна лінія – енергія екситону КТ. Зелена крива відповідає енергії незв'язаних плазмонів, а помаранчева крива описує поляритонні гілки із розщепленням Рабі рівним 112 меВ. Адаптовано з [56]. *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS).*

Для розрахунку оптичних властивостей Ag/CdSe автори [56] спочатку розробили модель із шарів скла, срібла, CdSe в середовищі повітря. Оскільки досліджувався лише екситонний перехід, то діелектрична проникність CdSe моделювалася за допомогою одного осцилятора Лоренца. Однак отримана за цією моделлю діелектрична проникність не відповідала КТ CdSe. Значення діелектричної проникності CdSe ($\sim 6.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), яке узгоджується із раніше опублікованими даними [57] для об'ємного кристалу вдалося отримати,

¹ ATR – attenuated total reflectance – ослаблене повне внутрішнє відбивання

використавши модель Максвелла-Гарнетта [58]. Зв'язок екситонів в КТ з ПП відбувається через дипольну взаємодію, яка існує між електричним полем, створеним в CdSe сусідніми поверхневими плазмонами і електричним дипольним моментом екситонного переходу. Цю взаємодію найкраще можна описати, розглянувши систему з двох зв'язаних осциляторів [59]. Проведені розрахунки за цією моделлю дозволили визначити величину розщеплення Рабі, яке склало 112 меВ (рис.1с). Ця модель репродукує результат вимірювання енергетичного положення та спад оптичного відбивання як функцію кута падіння (тобто енергії фотонів), і свідчить про сильну взаємодію між полями плазмонів та екситонів. Бачимо, що величина розщеплення Рабі лінійно зростає із зростанням поглинання.

Автори [60] розглядали гнучку систему колоїдних НЧ, які можуть утворювати гібридні комбінації розташування на підкладці шляхом самоорганізації. Система дозволяла авторам налаштувати відстань між частинками та об'єднувати наночастинки різних розмірів і, таким чином, досліджувати екситон-плазмонний зв'язок методами оптичної спектроскопії та квантової оптики. Спостерігався слабкий режим зв'язку в рамках ефекту Парсела. КТ (CdSe) поміщалися у жорсткі полімерні оболонки, які можуть з'єднуватися з НЧ золота (Au) та утворюють гібридні частинки шляхом самоорганізації у водному розчині. Полімерна оболонка дозволяла контролювати відстань між частинками у нанометровій шкалі та регулювати ефект Парсела.

У подальшому були досліджені комплекси КТ-НЧ, які ґрунтуються на самоорганізації НЧ золота та КТ CdSe/ZnS (ядро/оболонка) [61], а віддалі КТ-НЧ золота у комплексах визначалась проміжною молекулою ДНК. Цей метод дає можливість формувати комплекси з відносно добрим контролем складу та структури, які можна використовувати для детального вивчення взаємодії КТ-НЧ золота. Автори [61] визначали плазмонний ефект на поглинання КТ та відділяли його від змін, викликаних випромінюванням. Виявлено, що при зміні кута падаючого світла поглинання КТ може стрімко змінюватися, майже на 2 порядки в структурах НЧ-КТ-НЧ, а це у свою чергу створює інструмент для керування випромінюванням цих об'єктів. Схематична структура досліджуваних комплексів КТ-НЧ представлена на рис.2

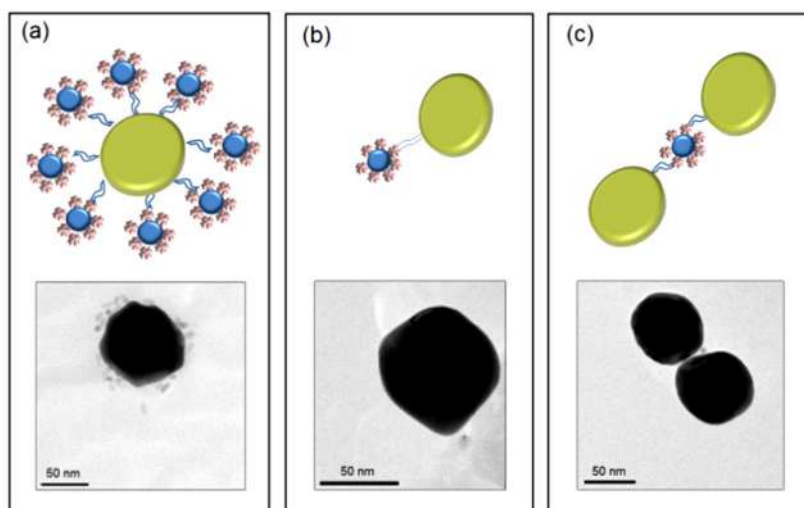


Рисунок 2. Комплекс КТ-НЧ. КТ (блакитні сфери) оточені молекулами стрептаведину та зв'язані проміжними молекулами біотин-ДНК-тіолу з НЧ золота розміром 80 нм (жовта сфера). (а) Багато КТ прикріплених до однієї НЧ золота (б) одна КТ прикріплена до однієї НЧ золота та (с) одна КТ, що має два ДНК зв'язки між КТ золота (шкала 50 нм). *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS) [61].*

Для зв'язку КТ та НЧ золота автори використовували молекули тіол-ДНК-біотину. Тіоловою групою молекула ковалентно зв'язувалася із поверхнею НЧ золота, а кінець біотину – із стрептаведином на КТ. Контролюючи співвідношення КТ до НЧ формувалися різні структури, в яких декілька КТ з'єднувалися з однією НЧ (рис. 2 а–с). Ключовим аспектом досліджень було те, що в якості методу визначення поглинання КТ автори використовували спектроскопію фотолюмінесценції при змінній довжині хвилі збудження. Цей метод дозволяв ізолювати спектр поглинання КТ від інших процесів, які відбуваються в розчині, в першу чергу від резонансного розсіювання. При порівнянні нормованих спектрів НЧ+КТ із спектрами окремих КТ (рис. 3а) встановлено [61], що у широкому спектральному діапазоні (350–480 нм) два спектри майже співпадають, а з наближенням енергії збудження до довжини хвилі плазмонного резонансу (560 нм) поступово розходяться.

Чітко видно підсилення поглинання КТ в плазмонному резонансі, в околі 560 нм. Щоб визначити коефіцієнт підсилення, спектр КТ-НЧ поділено на спектр чистої КТ (рис. 3б). Крім того, коефіцієнт підсилення локального поля як функцію довжини хвилі збудження для даної геометрії, усереднену при різній поляризації падаючого світла було розраховано методом граничних елементів [62] (рис. 3с). Варто зазначити, що розрахована залежність підсилення від довжини хвилі дуже добре узгоджується з експериментальними результатами [61]. На рис. 4д порівнюється час життя випромінювання чистих КТ та розчинів КТ-НЧ з піком випромінювання на 605 нм. Час життя чистих КТ становить 17 нс, а час життя розчинів КТ-НЧ значно менший.

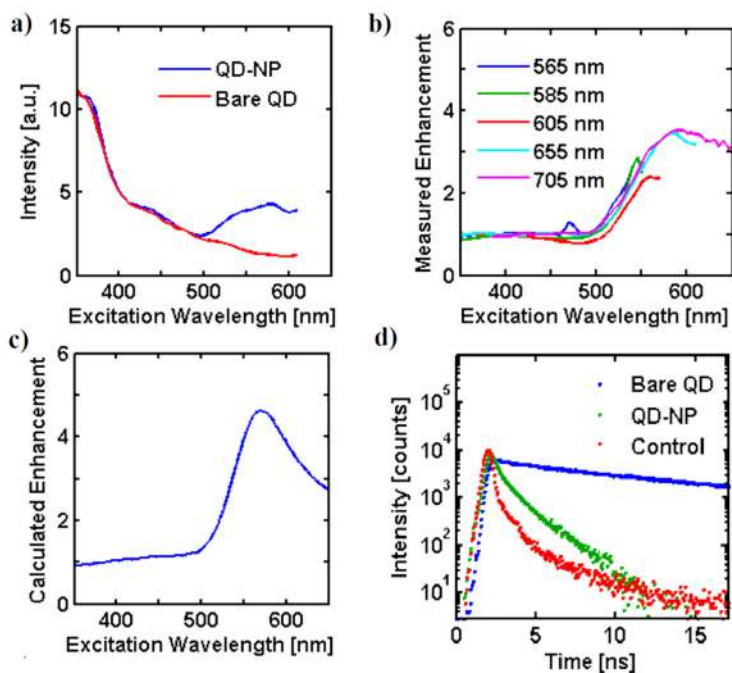


Рисунок 3. Збудження фотолюмінесценції та вимірювання часу життя водних розчинів, що містять комплекси з декількох КТ, прикріплених до одиночних НЧ золота. а) порівняння спектрів фотолюмінесценції структур КТ-НЧ та окремої КТ (інтенсивність фотолюмінесценції вимірювалась на довжині хвилі 655 нм). б) Спектри підсилення різних структур НЧ-НЧ, що випромінюють на довжинах хвиль 565, 585, 605, 655 та 705 нм (с) Розрахунковий спектр підсилення ближнього поля для структури КТ-НЧ (5 нм КТ, 80 нм НЧ, віддаль 10 нм). д) Час затухання КТ (синій) та гібридної структури (КТ-НЧ) (зелений), відгук вимірювальної системи – червоним. *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS) [61]*

Також авторами [61] проведено дослідження чутливості фотолюмінесценції до поляризації падаючої хвилі. Для цього проводились вимірювання окремих об'єктів, що складаються з НЧ золота, прикріплених до одної КТ CdSe/ZnS (рис. 2b). Об'єкти наносилися на скло та занурювалися у воду, після чого опромінювалися лазером з довжиною хвилі 532 нм, сфокусованим у вузьку пляму (2 мкм). Інтенсивність світла вимірювалась за допомогою спектрометра. СЕМ зображення підтвердили, що середня віддаль між об'єктами є набагато більшою, ніж пляма збудження. На рис. 4а показаний типовий спектр випромінювання окремої КТ (червона лінія). Видно, що цей спектр є значно вузьким, ніж спектр, отриманий при вимірюванні розчину (сіра лінія), що відображає дисперсію розмірів КТ в розчині.

Встановлено, що ансамбль КТ-НЧ має значно більш ширший розподіл інтенсивностей, а зміна інтенсивності випромінювання відбувається не через неоднорідність об'єктів, а через випадкову орієнтацію осі симетрії різних об'єктів КТ-НЧ відносно поляризації лазера. Слід відзначити, що при вимірюванні окремої КТ спостерігається слабка поляризаційна залежність, що пов'язується з асиметрією форми КТ [63, 64]. Синусоїдальна залежність об'єктів КТ-НЧ (рис. 4b) добре узгоджується з очікуваною плазмонною поведінкою: ближнє поле навколо металевої сфери є максимальним вздовж осі поляризації і мінімальним перпендикулярно до неї [65]. При обертанні поляризації лазера, максимуми та мінімуми переміщуються навколо НЧ, і тому змінюється локальне поле, що має КТ. Інтенсивність випромінювання КТ-НЧ у максимумі збільшується в порівнянні з окремими КТ, в той час як інтенсивність у мінімумі зменшується. Поляризаційна чутливість підсилюється у випадку НЧ-КТ-НЧ (рис. 2c). На рис. 4c показана розрахункова поляризаційна залежність коефіцієнта підсилення. Цей розрахунок визначає лише підсилення локального поля на КТ. Виміряна інтенсивність випромінювання є добутком цієї кривої підсилення та модифікованої квантової ефективності. Дослідження, проведені авторами [61], дають кількісне уявлення про різні механізми, що впливають на фотолюмінесценцію, таким чином показано внесок поляризаційного підсилення ближнього поля, зокрема для поглинання майже на 2 порядки, та внесок екситонної взаємодії із плазмонними модами, що змінює час життя екситону.

Привертає увагу велика кількість інших робіт, спрямованих на досягнення покращеного підсилення за рахунок перекриття випромінювання КТ зі спектрами локалізованих плазмонних резонансів наночастинок, а, отже, збільшення випромінювання або навіть комбінації збудження та випромінювання. У роботі [66] вивчалася динаміка загасання фотолюмінесценції КТ спектроскопією з часовим розділенням на масиві золотих дисків. Автори показали, що зв'язана система КТ-НЧ сильно розсіює в напрямку, який можна порівняти з напрямком і поляризацією збуджень поверхневих плазмонів. Отже, при орієнтації кута детектування в цьому напрямку швидкість загасання фотолюмінесценції збільшувалася. У роботі [67] вивчалися КТ CdSe/ZnS у контакті з періодичним масивом наночастинок срібла. Вони спостерігали збільшення швидкості спонтанного

випромінювання у 10 разів, що через конкуренцію з безвипромінювальними каналами випромінювання КТ призвело до збільшення інтенсивності флуоресценції до ~50 разів. Керування випромінюванням ансамблю КТ досягається шляхом зв'язування їх з різними металевими структурами, такими як плівки, наноструктуровані плівки, плазмонні антени, плазмонні кільця, метаматеріали, наноцилінди та багато іншого [68].

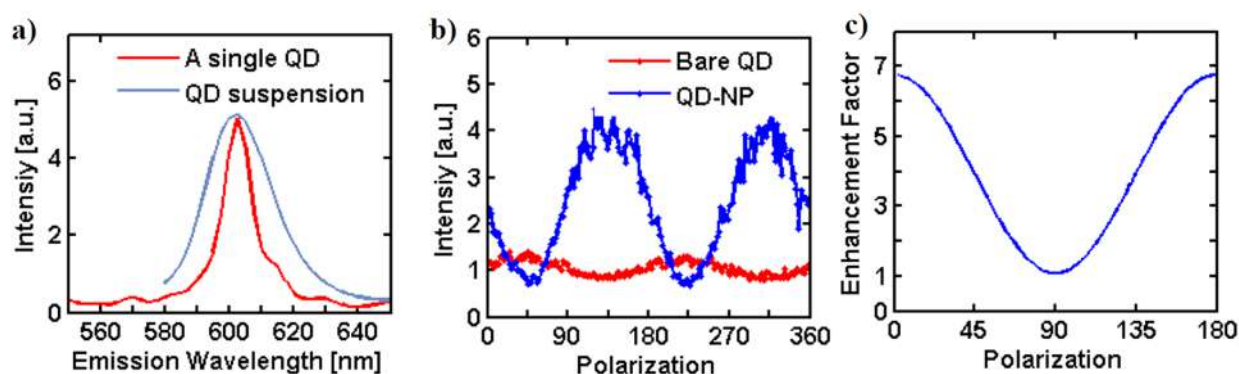


Рисунок 4. Вимірювання індивідуальних об'єктів. (а) Порівняння спектру випромінювання окремої КТ та розчину. (б) Інтенсивність випромінювання окремої структури НЧ-КТ-НЧ як функції поляризації лазера. (с) Розрахункове підсилення ближнього поля для структури НЧ-КТ-НЧ (5 нм КТ, 80 нм НЧ, 10 нм відстань між ними) [61]. *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS).*

Отже, синергетичний процес плазмон-екситонної взаємодії між КТ та металевими НЧ призводить до складного поєднання різних конкуруючих взаємодій. Завдяки цим взаємодіям відбувається кілька процесів. По-перше, плазмонне підсилення через металеві НЧ збільшує ефективний переріз поглинання та швидкість збудження квантового випромінювача (КТ). По-друге, швидкість загасання фотолюмінесценції КТ збільшується через ефект Парселла. І, нарешті, якщо КТ розташована в безпосередній близькості (відстань між частинками 50 нм) до плазмонних наноструктур, відкриваються додаткові резонансні канали передачі енергії, по яких відбувається передача енергії від КТ до НЧ металу.

4. ВЗАЄМОДІЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР ІЗ МОЛЕКУЛАМИ БАРВНИКІВ

Взаємодія плазмонів з екситонами у специфічних органо-неорганічних гібридних системах, в якій об'єднані наноструктуровані благородні метали та молекули, викликає значний інтерес і дослідницькі зусилля із сподіванням на реалізацію нових перспективних застосувань [69, 70]. Експериментальні та теоретичні дослідження продемонстрували різний ступінь сили взаємодії між металевими наночастинками та екситонами [71] у великих структурах [72, 73], а також одиночних наночастинках [74, 75]. Ці структури в переважній більшості виготовляються знову ж таки або зі срібла, або із золота. Їхнє використання означає, що підсилення поля поблизу поверхні металевих наночастинок легко перевищує один порядок у разі одиночних об'єктів та близько розташованих димерів, або може досягати кількох сотень на шорстких поверхнях [76].

Декілька дослідних груп продемонстрували цікаві характеристики композиційних матеріалів метал/барвник. Для прикладу, сильний зв'язок між екситонами та поверхневими плазмонами в молекулах барвників зі срібними поверхнями спостерігав Rockrand зі співавторами, ще у 80-х роках минулого століття [77]. У таких системах срібні поверхні були вкриті моношаром масивів молекул барвників певної орієнтації, розташованих на певній відстані до срібної поверхні. Поверхневі плазмони збуджувалися через призму, а довжина хвилі, що відповідала частоті ПП, налаштовувалася кутом падіння світла. Сила зв'язку між ПП та екситонами керувалася зміною відстані між молекулами та металевим шаром. Шляхом відстеження резонансних піків дослідники вивчали дисперсійні криві ПП через коефіцієнт відбивання. У таких системах поодинокі металеві наночастинки можуть сильно взаємодіяти з тонкими шарами навколишніх молекул барвників, що призводить до сильно виражених спадів прозорості і утворення розщеплення піків на спектрах екстинкції. Такий процес добре пояснює рис.5 де показано взаємодію срібного наностержня із J-агрегатом.

Утворення цих двох піків узгоджується з розщепленням Рабі для вироджених плазмонних і екситонних енергетичних смуг. На рис.6 показано схему енергетичних станів, які виникають у результаті розщеплення Рабі, коли енергія плазмона і енергія екситона вироджені одна з одною, тобто у випадку, коли очікується максимальне перекриття спектрів.

Енергія між двома гілками вважається енергією Рабі, $\hbar\Omega_R$. Після з'єднання плазмонний і екситонний стани гібридизуються, утворюючи два нових стани. Енергія верхнього і нижнього станів може бути розрахована за допомогою моделі зв'язаного гармонічного осцилятора:

$$E^{\omega_1, \omega_2}(\hbar\omega_p) = \frac{\hbar\omega_p + \hbar\omega_e}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\hbar\Omega_R)^2 + (\hbar\omega_p - \hbar\omega_e)^2} \quad (2)$$

де $\hbar\omega_p$ і $\hbar\omega_e$ – незв'язані енергії плазмонних і екситонних смуг відповідно, а $\hbar\Omega_R$ – енергія Рабі, або енергія зв'язку, яка залежить від спектрального перекриття дипольного моменту екситонного переходу та індукованого поверхневого плазмонного електричного поля. Сильний зв'язок виникає, коли $\hbar\Omega_R$ максимальне. У випадку, коли енергетичні стани не вироджені, енергія зв'язку між верхнім і нижнім станами буде рівною $\hbar\Omega$ (як показано на Рис. 6).

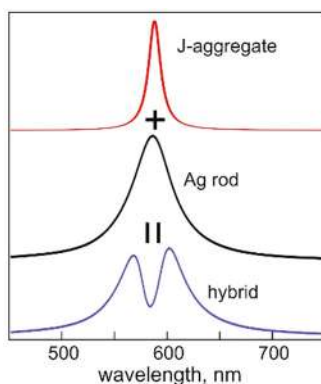


Рисунок 5. Спектр поглинання вільного J-агрегату (червона крива) і спектр розсіяння наностержня Ag (чорна крива), які при взаємодії породжують гібридний плазмон-молекулярний спектр (фіолетова крива) [78]. *Передруковано з дозволу Springer Nature.*

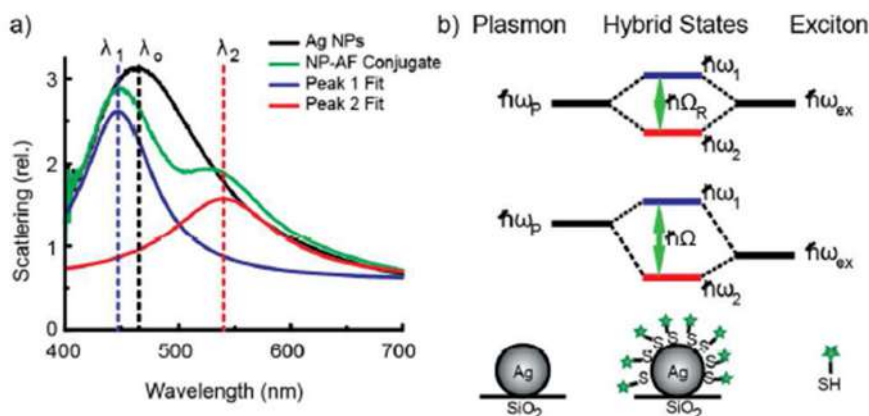


Рисунок 6. Спектри розсіяння НЧ срібла (чорна крива) та для композитів барвник/НЧ (зелена крива) (а). Спряжений спектр містить два піки (λ_1 і λ_2), що відповідають двом гібридизованим станам, створеним розщепленням Рабі. Схема розщеплення Рабі (b), коли енергія плазмона та екситона вироджена, створюються два гібридні стани з вищою та меншою енергіями від початкового стану [79]. *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS).*

Wiederrecht зі співавторами вивчав надшвидку динаміку фотофізичних процесів та з'ясував, що композитні матеріали дозволяють ефективно керувати часом життя екситонів та змінювати процеси перерозподілу енергії [80]. Wurtz et al. продемонстрував, що поглинаюча здатність гібридного матеріалу може бути легко налаштована шляхом проектування просторової конфігурації металевої наноструктури та барвника [81]. Bellessa зі співавторами досліджував гібридну систему з концентрованими ціаніновими барвниками в полімерній матриці, нанесеній на срібну плівку [82]. Автори спостерігали дисперсію відбивання з відстанню між двома резонансними піками розміром 180 меВ, що набагато більше, ніж ширина ПП, а це вказує на сильний плазмон-екситонний зв'язок. Вони також спостерігали лінійну залежність розщеплення Рабі від величини квадратного кореня коефіцієнта поглинання шару барвника, що відповідало кількості екситонів, які брали участь у взаємодії.

Автори [83] спостерігали подвійне вакуумне розщеплення Рабі за рахунок взаємодії між ПП із двома екситонними станами в молекулах R6G з енергією розщеплення 230 і 110 меВ. Експериментальна установка цієї моделі показана на рис. 7, де вкотре використана призмове конфігурація для налаштування довжини хвилі збудження.

Також для збудження ПП використовуються періодично структуровані металеві плівки, наприклад, у формі 2D-масиву дірок або наноцілин. Такі набори ґраток не потребують призми для збудження ПП, що спрощує процес вимірювання. Для прикладу, Dintinger et al. [84] виготовив для експерименту срібну металеву плівку з масивом отворів зі складчастою стрічковою конструкцією (рис. 8а), яка може забезпечувати більше однієї плазмонної резонансної моди для одного кута збудження, що відповідає певному імпульсу. Одна із таких резонансних плазмонних мод взаємодіє з екситоном в J-агрегатах, в результаті чого виникає значне розщеплення Рабі (250 меВ), рис. 8б [84].

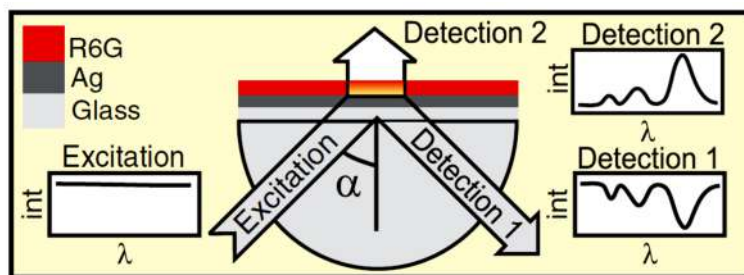


Рисунок 7. Схема вимірювання відбивання на срібній плівці із масивом органічних молекул R6G [83]. *Передруковано з дозволу American Physical Society.*

Vasa зі співавторами [85] вивчав когерентний зв'язок між ПП та екситонами квантових ям в гібридній структурі, що складалася з золотої наногратки, нанесеної на гетероструктуру квантової ями GaAs/AlGaAs. В такій системі дві моди ПП на межі розділу напівпровідник–метал та повітря–метал взаємодіють одна з одною, утворюючи нові симетричні та антисиметричні моди, які у свою чергу також взаємодіють одна з одною. Таким чином змішані симетричні-антисиметричні режими ПП поєднуються з екситонами як важких, так і легких дірок, продукуючи характерні спектри відбивання (рис. 9). Спектри демонструють зміщення резонансів важких та легких дірок квантової ями.

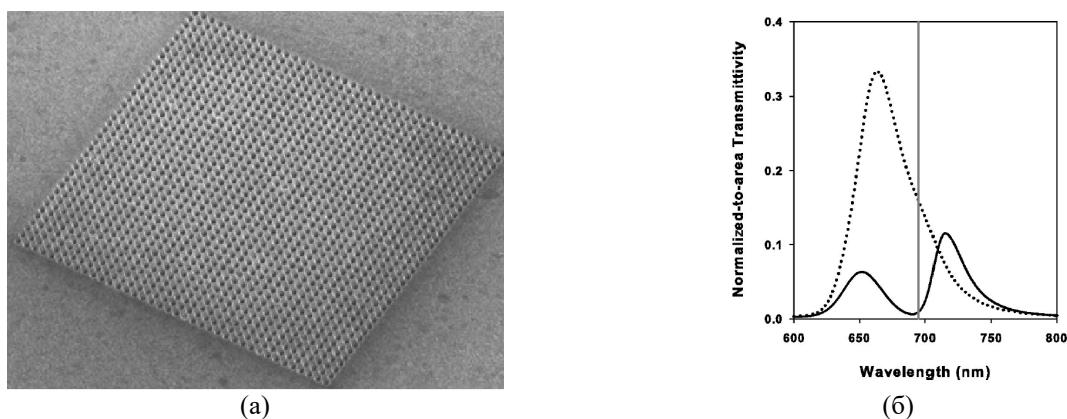


Рисунок 8. (а) Зображення типового масиву дірок, сформованих у срібній плівці, товщиною 370 нм, періодом 380 нм, діаметром 150 нм (скануючий електронний мікроскоп). (б) Спектр пропускання PVA, легованого J-агрегатами, на структурованому масиві срібла (суцільна лінія) та нелегованого PVA (штрихова лінія). Вертикальна пряма на відповідає енергії поглинання екситону і знаходиться в центрі розщеплення [84]. *Передруковано з дозволу American Physical Society.*

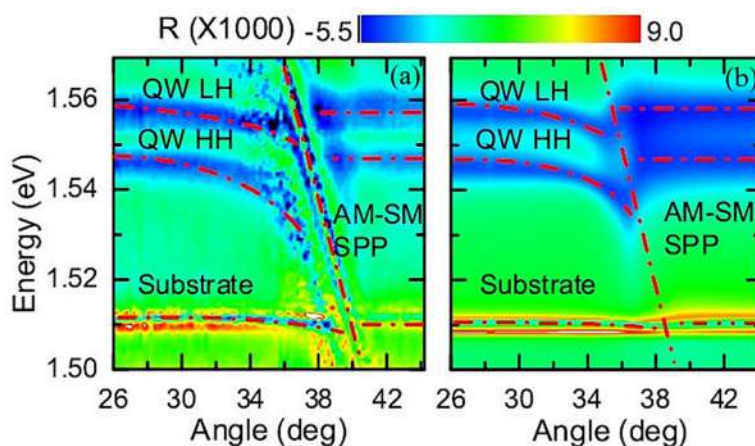


Рисунок 9. (а) Спектри відбивання гібридної структури у залежності від кута падіння збуджуючої хвилі. (б) Розраховані спектри отримані із моделі зв'язаних осциляторів. Червоні штрих-пунктирні лінії відповідають дисперсії ПП та легих і важких дірок квантових ям [85]. *Передруковано з дозволу American Physical Society.*

Існує низка досліджень, присвячених складним системам із екситонів та локалізованих поверхневих плазмонів в металевих наночастинках, таких як наностержні [86], наносфери [87], нанооболонки [88], нанокільця [89] тощо. Шляхом модифікації форми, плазмонної гібридизації та коригуванням складу матеріалу вдалось ефективно керувати енергією зв'язку між локалізованими поверхневими плазмонами (ЛПП) та

екситонами. Енергія локалізованого поверхневого плазмона залежить як від форми, так і від діелектричного середовища наноструктури. Наприклад, в наностержневій структурі енергія плазмона може бути налаштована на велике енергетичне вікно зміною співвідношення між радіусом та довжиною наностержня. Wurtz et al. [81] продемонстрував утворення плазмон-екситонних гібридних станів, досліджуючи масиви золотих наностержнів, оточених оболонкою з J-агрегатів. У цій системі силою зв'язку можна керувати, змінюючи товщину оболонки, створеної навколо стержнів, і отримувати розщеплення піків (рис. 10). Спектри екстинкції демонструють феномен розщеплення піків. Ефективна сила зв'язку теоретично виводиться з енергетичної діаграми. Ми спостерігаємо поведінку такої системи на рис. 11b, де енергія нерозщепленого ЛПП зміщується через нерезонансну високочастотну діелектричну проникність J-агрегатів. Як уже згадувалося, найсильніший плазмон-екситонний зв'язок отримується, коли резонанси екситону та плазмону перекриваються один з одним.

Також ефективним способом налаштувати енергію ЛПП є гібридизація стану. Zheng et al. [90] наводить дані про плазмон-екситонний зв'язок, яким можна динамічно керувати *in situ* в системах із масивами золотих нанодисків, покритих J-агрегатними молекулами. Змінюючи кут падіння вхідного світла з 0° до 60° , пік плазмонного резонансу можна зміщувати до нижчих енергій, і сила зв'язку стає слабшою. Плазмон, з'єднуючись із J-агрегатом, стає локалізованим, чия резонансна частота контролюється за допомогою гібридизації ЛПП. Відомо, що плазмонні структури ядро-оболонка мають два режими гібридизації, зумовлені сполученням між плазмонами. Гібридизація підтримується внутрішньою та зовнішньою поверхнями, які можуть бути налаштовані шляхом контролю співвідношення розмірів серцевини та товщини оболонки.

Melnikau et al. [91] продемонстрував, що когерентна взаємодія локалізованих плазмонів багатогранних наночастинок золота (нанозірок) та екситонів J-агрегатів призводить до розщеплення Рабі, що досягає 260 мЕВ. А за рахунок того, що нанозірки характеризуються поглинанням у видимому та ближньому інфрачервоному спектральному діапазоні авторам вдалося отримати подвійне розщеплення Рабі внаслідок одночасної когерентної взаємодії між плазмонами нанозірок та екситонами J-агрегатів двох різних ціанінових барвників.

Експериментальні та теоретичні роботи в цій галузі сприяють розробці новітніх гібридних систем та подальших досліджень взаємодії між декількома випромінювачами, опосередкованими локалізованими плазмонами різних металевих наноструктур, в тому числі в рамках квантової електродинаміки. Металеві наноструктури із молекулами барвників все частіше стають платформою для практичної розробки нанорозмірних оптоелектронних і квантових інформаційних пристроїв [92-94].

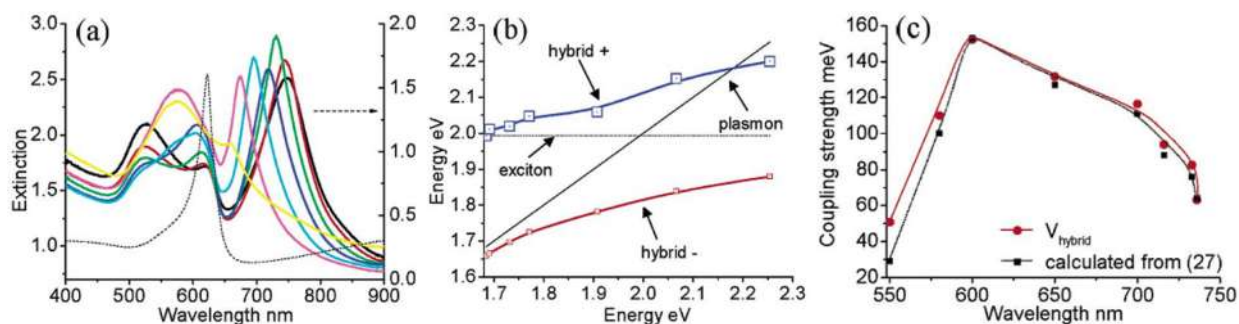


Рисунок 10. Спектри екстинкції гібридних золотих наностержнів (а при зміні сили зв'язку між плазмонною L-модою та екситонним переходом у молекулі. Дисперсійні криві ПП та екситона (b) та розщеплення гібридного стану. (c) Сила зв'язку, розрахована за допомогою моделі зв'язаних осциляторів [81]. *Передруковано з дозволу American Chemical Society (ACS).*

5. Взаємодія металевих наноструктур із 2D-матеріалами

2D-матеріали володіють новими цікавими електронними та оптичними властивостями у порівнянні із своїми макро-(3D)-аналогами [95]. В останнє десятиліття проводиться їхнє активне дослідження. Насамперед це – графен, а також халькогеніди перехідних металів. Однак через надмірну «тонкість» таких структур (атомарних моношарів) взаємодія світло-речовина в них є може бути слабкою, що обмежує їхнє застосування в оптоелектроніці. Металеві плазмонні наноструктури, як відомо, здатні утримувати світло у субхвильовій області, посилюючи взаємодію світло-речовина. Тому шляхом до підсилення цієї взаємодії може бути комбінація 2D матеріалів з інтегрованими плазмонними наноструктурами [96, 97]. Відкриття MoS₂ як прямозонного напівпровідника спонукало дослідників зосередитись на гетероструктурних 2D-напівпровідниках, які можуть продукувати міжшарові екситони з тривалим часом життя, з контрольованою енергією, поляризацією та просторовим розподілом [98-100]. Керувати властивостями таких матеріалів також можна шляхом інжекції носіїв з використанням 2D-металів.

У [101] представлено дослідження утворення плазмон-екситонних поляритонів у гібридних структурах на основі 2D дихалькогеніду перехідного металу (TMDC, WS₂), що нанесений на металеву підкладку або металеву тонку плівку. Дослідження показали, що керування товщиною шару діелектрика або металеві плівки дозволяє налаштувати та стимулювати плазмон-екситонні взаємодії в межах «сильного зв'язку». Дисперсійне

співвідношення для поляритонів, що утворюються на межі розділу діелектрик/TMDC/метал, прямо впливає з неявної умови:

$$\frac{\epsilon_d}{K_d} + \frac{\epsilon_m}{K_m} = \frac{\sigma_{2D}}{i\omega\epsilon_0} \quad (3)$$

де $K_d^2 = q^2 - \epsilon_d\omega^2/c^2$ та $K_m^2 = q^2 - \epsilon_m\omega^2/c^2$; q – частота, ϵ_d – відносна діелектрична проникність діелектрика, а ϵ_m – комплексна діелектрична функція металу.

Електромагнітні властивості 2D TMDC враховуються через провідність матеріалу (поверхні) σ_{2D} , що визначається ефективною товщиною матеріалу. Чисельний розв'язок рівняння (3) дозволяє отримати поляритонний спектр у фазовому просторі ($q, \hbar\omega$).

Комбінуючи графен і 2D-напівпровідники, та, використовуючи гексагональний бор-нітрид в якості 2D-ізолятора, можна створювати 2D-транзистори [102, 103]. На основі 2D-матеріалів останніми роками також ведуться розробки різного роду LED-пристроїв, лазерів, фотодетекторів тощо [104–108]. Детальний опис різних видів двовимірних плазмонних матеріалів, а також гібридних структур на їх основі наведено у роботі [109]. Варто зазначити, що відкриття графену привернуло увагу дослідників через ряд цікавих властивостей включаючи відносно посилену взаємодію світло–речовина [110–112], виняткову рухливість носіїв [113, 114] і можливість модифікувати електронні та оптичні властивості [115, 116]. Графен є плазмонним матеріалом у середньому та далекому інфрачервоному діапазоні, який забезпечує надзвичайний квантовий конфайнмент і має набагато менші втрати у порівнянні із благородними металами. Благородні метали, у свою чергу, покращують взаємодію світло-речовина в 2D-матеріалах за рахунок сильного утримання поля, що забезпечується плазмонними наноструктурами [97].

Завдяки особливій будові та зонній структурі 2D-матеріали дають змогу налаштовувати величину забороненої зони [117, 118] та отримувати сильні екситонні резонанси, однак один шар графену може поглинати лише 2,3% світла при нормальному падінні, що визначається виключно сталою тонкою структури [119], а це створює суттєві проблеми та обмеження для багатьох електрооптичних та оптичних застосувань. Резонансна частота поверхневих плазмонів є чутливою до густини вільних електронів, якими можна керувати на межі розділу, тому є можливість створювати наноструктури цих металів налаштуванням плазмонів, що перетинають область видимого спектру.

Плазмони у тому ж графені фундаментально відрізняються від плазмонів у благородних металах [120–122]. Зонна структура графену містить два конуси Дірака, які з'єднуються в точці Дірака. Поблизу цієї точки закон дисперсії для електронів у графені має лінійний характер [123, 124]. В одній з перших робіт Fei et al. [125] досліджувалися плазмони у графені за допомогою скануючого оптичного мікроскопа ближнього поля розсіювального типу. Слід звернути увагу на те, що лінійний закон дисперсії при розгляданні гексагональної ґратки не є унікальною особливістю для даного типу кристалічної структури, а може описувати навіть кубічні ґратки. Плазмони у графені можна налаштовувати шляхом зміни енергії Фермі (внесенням домішки) або шляхом зміни геометрії (стиск, розтяг). Можливість налаштування властивостей плазмона у графені робить його придатним для багатьох застосувань починаючи від наноелектроніки та закінчуючи біологією. Середній ПЧ діапазон графенових плазмонів перетинається із діапазоном, що охоплює молекулярні коливання складних біомолекул, які можуть бути підсилені за допомогою графенового плазмонного резонансу [121]. Нещодавно графенові плазмони були теоретично запропоновані в якості платформи для квантових обчислень. Це двохкубітовий логічний елемент з кубітами, закодованими у графенових плазмонах. Цікаво, що ця технологія не потребує криогенного охолодження. В основі цієї концепції лежить взаємодія двох плазмонів [126].

В останні роки дослідниками ведеться активний пошук інших плазмонних матеріалів окрім широко відомих благородних металів та графену, як наприклад гетероперехід телурида вісмуту Bi_2Te_3 та графену, в якому нанолісти демонструють декілька плазмонних мод, що охоплюють весь видимий діапазон спектру [127]. Ці моди у нанолістах внаслідок спінорбітальної взаємодії можуть мати пік плазмонного резонансу, настроєний легуванням Se на довжину хвилі 400 нм. Крім того зв'язування Bi_2Te_3 з графеном підсилює збудження плазмонів у графені.

Іншими цікавими матеріалами з плазмонними властивостями є двовимірні оксиди вольфраму та молібдену [128,129]. Завдяки своїй морфології вони можуть бути надлегкими матеріалами, а також мати велику діелектричну проникність. Слід відзначити, що плазмонний відгук можна регулювати, контролюючи кисневі вакансії у даних матеріалах (наприклад, просто опромінюючи матеріал сонячним світлом у присутності води). Іони водню впроваджуються у матеріал та викликають дефіцит кисню, різко змінюючи колір та збільшуючи інтенсивність плазмонно відгуку. Такий матеріал можна комбінувати з металевими НЧ для створення гібридної плазмонної наноструктури [130].

Коли плазмоніка увійшла у сферу 2D матеріалів із відкриттям плазмонів графену, були спроби також створити двохмірний електронний газ (2DEG) у комбінації з благородними металами. Maniyaga et al. [131] розробив метод осадження з парів плівок золота товщиною менше 5 нм з використанням мідної затравки. Такі плівки є достатньо тонкими, щоб демонструвати ефекти, аналогічні тим, що є у двохмірних металевих матеріалах, таких як графен. Зміною конструкції масивів наноплівок золота можна зсувати плазмонний

резонанс з ближньої до середньої ІЧ області спектру. Також встановлено, що на плазмонні характеристики плівки впливає матеріал затравки.

Сильний плазмон-екситонний зв'язок теоретично був передбачений у роботі [132] на інтерфейсі 2D-халькогенідів перехідних металів з металом (зокрема, WS_2/Au). Розраховане розщеплення Рабі становило 100 меВ при діелектричній проникності 2.1. Плазмонні матриці можуть демонструвати поверхневий ґратковий резонанс, який проявляється у зменшенні ширини смуги плазмонного резонансу. Резонанс поверхневої ґратки означає, що одна із хвиль, дифрагована ґраткою, поширюється у площині ґратки. Такі матриці можуть використовуватися для зондування, кольорового друку без барвників. Також завдяки різким резонансам та відносно високій добротності вони є перспективними для вивчення поляритонних ефектів. Крім цього, сильний плазмон-екситонний зв'язок можна побачити на прикладі взаємодії 2D-матеріалів з плазмонною наноантоною. У таких структурах завдяки малому модовому об'єму плазмонних НЧ є можливість вивчати сильний зв'язок з малою кількістю екситонів. Високий переріз розсіювання таких НЧ дозволяє вивчати цю взаємодію за допомогою простих оптичних методів, таких як мікроскопія темного поля. У НЧ з моно- та тонкошаровим WSe_2 на дзеркальній структурі (NПоМ) автори [133] спостерігали розщеплення Рабі у розмірі 135 меВ. Однією з великих переваг використання 2D напівпровідникових моношарів є можливість гнучкої зміни та налаштування їхніх властивостей. При прикладанні напруги на затворі транзистора змінюється показник заломлення в області екситонних резонансів. У випадку WSe_2 зміна може досягати 60% для уявної частини та 20% для дійсної частини комплексного показника заломлення. Цей ефект пояснюється розширенням спектральної смуги екситонних міжзонних переходів. Можливість регулювання також може застосовуватися для керування сильним зв'язком TMDs в резонаторах. Вбудовуючи моношар WS_2 у резонатор, утворений двома срібними дзеркалами, тонкими шарами Al_2O_3 та шаром ПММА, прикладанням напруги до затвору вдавалося керувати сильним зв'язком [134]. Також, вбудовавши шар MoS_2 в структуру із золотих дзеркал, які виконують функцію затвору, кремнієвої підкладки та золотих наносмужок, авторам [135] вдалося електрично керувати випромінюванням екситон-плазмонних переходів. Останні роботи свідчать про появу надзвичайно перспективного напрямку досліджень комбінації 2D матеріалів із плазмонними наноструктурами для пристроїв високошвидкісного керування та сенсорики [136].

ВИСНОВКИ

У даному огляді подано базові фізичні визначення поверхневих плазмонів та екситонів, окреслено їхні унікальні аспекти взаємодії зі світлом та показано зв'язок поверхневих плазмонів з екситонами з урахуванням особливостей слабого та сильного режимів їхнього зв'язку. Далі на основі літературних джерел останніх років наведено важливі роботи щодо взаємодії металевих наночастинок з напівпровідниковими квантовими точками, з молекулами барвників та 2D матеріалами. Попри значну кількість експериментальних робіт можна зробити висновок, що все ще необхідні подальші зусилля для кращого розуміння гібридних екситон/плазмонних наносистем. Зокрема частково відкритими залишаються такі питання, як наприклад, що регулює силу екситон-плазмонної взаємодії, як формуються нові шляхи рекомбінації в гібридних структурах і який зв'язок між структурою матеріалу та його відповідними характеристиками. Завдяки глибокому розумінню фундаментальних фізичних процесів у гібридних наноматеріалах метал/напівпровідник з'явиться можливість трансформувати низку областей науки та техніки, включаючи квантовий зв'язок, фотокаталіз та оптоелектронні пристрої в цілому. Проблеми проектування та виготовлення гібридних наноструктур, а також розуміння механізму екситон-плазмонної взаємодії можуть бути подолані спільними дослідницькими зусиллями у галузі синтезу, оптичної спектроскопії та теоретичного моделювання.

ORCID IDs

✉ Tetiana Bulavinets, <https://orcid.org/0000-0001-6898-3363>; ✉ Iryna Yaremchuk, <https://orcid.org/0000-0002-7072-5950>

✉ Rostyslav Lesyuk, <https://orcid.org/0000-0001-8723-9222>

REFERENCES

- [1] J.W. Haus, editor, *Fundamentals and applications of nanophotonics*, (Woodhead Publishing, 2016).
- [2] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam, "Two-dimensional material nanophotonics", *Nature Photonics*, **8**(12), 899-907 (2014). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.271>
- [3] R.B. Schasfoort, editor, *Handbook of surface plasmon resonance*, (CPI Group Ltd., Royal Society of Chemistry, 2017).
- [4] G.D. Scholes, and G. Rumbles, Excitons in nanoscale systems, in: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, (Nature Publishing Group, UK, 2011), pp. 12-25.
- [5] M. Pelton, and G.W. Bryant, *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*, (John Wiley & Sons, 2013).
- [6] Y. Chu, and K.B. Crozier, "Experimental study of the interaction between localized and propagating surface plasmons", *Optics letters*, **34**(3), 244-246 (2009). <https://doi.org/10.1364/OL.34.000244>
- [7] S.A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, Vol. 1, (Springer, New York, 2007), pp. 245.
- [8] C.L. Haynes, and R.P. Van Duyne, "Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(30), 7426 (2003). <https://doi.org/10.1021/jp027749b>
- [9] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, and P.M. Echenique, "Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons", *Reports on progress in physics*, **70**(1), 1 (2006). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/70/1/R01>

- [10] J.M. Brockman, B.P. Nelson, and R.M. Corn, "Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films", *Annual review of physical chemistry*, **51**(1), 41 (2000). <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.51.1.41>
- [11] E. Yablonoitch, "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics", *Physical review letters*, **58**(20), 2059 (1987). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059>
- [12] H. Shi, and M.H. Du, "Discrete electronic bands in semiconductors and insulators: Potential high-light-yield scintillators", *Physical Review Applied*, **3**(5), 054005 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.054005>
- [13] V.I. Klimov, editor, *Nanocrystal quantum dots*, (CRC press. 2017).
- [14] M.J. Kelly, *Low-dimensional semiconductors: materials, physics, technology, devices*, Vol. 3, (Clarendon Press, 1995).
- [15] A.P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, **271**(5251), 933-937 (1996). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.271.5251.933>
- [16] M.A. Green, "Improved value for the silicon free exciton binding energy", *Aip Advances*, **3**(11), 112104 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4828730>
- [17] M. Li, S.K. Cushing, and N. Wu, "Plasmon-enhanced optical sensors: a review", *Analyst*, **140**(2), 386-406 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4AN01079E>
- [18] E. Cao, W. Lin, M. Sun, W. Liang, and Y. Song, "Exciton-plasmon coupling interactions: from principle to applications", *Nanophotonics*, **7**(1), 145-167 (2018). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0059>
- [19] N. Kholmicheva, L.R. Romero, J. Cassidy, and M. Zamkov, "Prospects and applications of plasmon-exciton interactions in the near-field regime", *Nanophotonics*, **8**(4), 613-628 (2019). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0143>
- [20] D.E. Gxomez, K.C. Vernon, P. Mulvaney, and T.J. Davis, "Surface Plasmon Mediated Strong Exciton-Photon Coupling in Semiconductor Nanocrystals", *Nanoletters*, **10**(1), 274-278 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl903455z>
- [21] X. Li, L. Zhou, Z. Hao, and Q.Q. Wang, "Plasmon-exciton coupling in complex systems", *Advanced Optical Materials*, **6**(18), 1800275 (2018). <https://doi.org/10.1002/adom.201800275>
- [22] Y. Sugawara, T.A. Kelf, J.J. Baumberg, M.E. Abdelsalam, and P.N. Bartlett "Strong coupling between localized plasmons and organic excitons in metal nanovoids", *Physical review letters*, **97**(26), 266808 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266808>
- [23] S. Savasta, R. Saija, A. Ridolfo, O. Di Stefano, P. Denti, and F. Borghese, "Nanopolaritons: vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in the center of a dimer nanoantenna", *ACS nano*, **4**(11), 6369-6376 (2010). <https://doi.org/10.1021/nn100585h>
- [24] R.D. Artuso, and G.W. Bryant, "Strongly coupled quantum dot-metal nanoparticle systems: Exciton-induced transparency, discontinuous response, and suppression as driven quantum oscillator effects", *Physical Review B*, **82**(19), 195419 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195419>
- [25] G. Zengin, G. Johansson, P. Johansson, T. J. Antosiewicz, M. Käll, and T. Shegai, "Approaching the strong coupling limit in single plasmonic nanorods interacting with J-aggregates", *Scientific reports*, **3**(1), 1-8 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03074>
- [26] N.T. Fofang, T.H. Park, O. Neumann, N.A. Mirin, P. Nordlander, and N.J. Halas, "Plexcitonic nanoparticles: plasmon-exciton coupling in nanoshell-J-aggregate complexes", *Nano letters*, **8**(10), 3481-3487 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl8024278>
- [27] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, and A. Imamoglu, "Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system", *Nature*, **445**(7130), 896-899 (2007). <https://doi.org/10.1038/nature05586>
- [28] H. Wei, D. Ratchford, X. Li, H. Xu, and C.K. Shih, "Propagating surface plasmon induced photon emission from quantum dots", *Nano letters*, **9**(12), 4168-4171 (2009). <https://doi.org/10.1021/nl9023897>
- [29] E. Eizner, and T. Ellenbogen, "Ultrafast all-optical switching based on strong coupling between excitons and localized surface plasmons", In *CLEO: QELS Fundamental Science*, Optical Society of America, (FTh4B-6, 2016, June). https://doi.org/10.1364/CLEO_QELS.2016.FTh4B.6
- [30] J. McKeever, A. Boca, A.D. Boozer, J.R. Buck, and H.J. Kimble, "Experimental realization of a one-atom laser in the regime of strong coupling", *Nature*, **425**(6955), 268-271 (2003). <https://doi.org/10.1038/nature01974>
- [31] K.H. Drexhage, "IV interaction of light with monomolecular dye layers", In *Progress in optics*, Elsevier, **12**, 163-232 (1974). [https://doi.org/10.1016/S0079-6638\(08\)70266-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70266-X)
- [32] K.Y. Yang, K.C. Choi, and C.W. Ahn, "Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic light-emitting device structure: Cathode structure for plasmonic application", *Applied Physics Letters*, **94**(17), 121 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3125249>
- [33] S. Balci, E. Karademir, C. Kocabas, A. Aydinli, "Absorption enhancement of molecules in the weak plasmon-exciton coupling regime", *Optics Letters*, **39**(17), 4994-4997 (2014). <https://doi.org/10.1364/OL.39.004994>
- [34] D. Zhao, R.E. Silva, C. Climent, J. Feist, A.I. Fernández-Domínguez, and F.J. García-Vidal, "Impact of vibrational modes in the plasmonic Purcell effect of organic molecules", *ACS photonics*, **7**(12), 3369-3375 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01095>
- [35] P. Törmä, and W.L. Barnes, "Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review", *Reports on Progress in Physics*, **78**(1), 013901 (2014). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>
- [36] P. Vasa, and C. Lienau, "Strong light-matter interaction in quantum emitter/metal hybrid nanostructures", *Acs Photonics*, **5**(1), 2-23 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00650>
- [37] P. Vasa, "Exciton-surface plasmon polariton interactions", *Advances in Physics: X*, **5**(1), 1749884 (2020). <https://doi.org/10.1080/23746149.2020.1749884>
- [38] W.A. Murray, and W.L. Barnes, "Plasmonic materials", *Advanced materials*, **19**(22), 3771-3782 (2007). <https://doi.org/10.1002/adma.200700678>
- [39] V. Fitio, I. Yaremchuk, O. Vernyhor, and Y. Bobitski, "Resonance of surface-localized plasmons in a system of periodically arranged gold and silver nanowires on a dielectric substrate". *Applied Nanoscience*, **8**(5), 1015-1024 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0686-z>
- [40] V. Fitio, I. Yaremchuk, O. Vernyhor, and Y. Bobitski, "Resonance of surface-localized plasmons in a system of periodically arranged copper and aluminum nanowires on a dielectric substrate", *Applied Nanoscience*, **10**(8), 2609-2616 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01065-7>

- [41] M.C. Beard, "Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**(11), 1282-1288 (2011). <https://doi.org/10.1021/jz200166y>
- [42] D. Zheng, S. Zhang, Q. Deng, M. Kang, P. Nordlander, and H. Xu, "Manipulating coherent plasmon–exciton interaction in a single silver nanorod on monolayer WSe₂", *Nano letters*, **17**(6), 3809-3814 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01176>
- [43] N.T. Fofang, T.H. Park, O. Neumann, N.A. Mirin, P. Nordlander, and N.J. Halas, "Plexcitonic nanoparticles: plasmon–exciton coupling in nanoshell–J-aggregate complexes", *Nano letters*, **8**(10), 3481-3487 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl8024278>
- [44] A.M. Glass, P.F. Liao, J.G. Bergman, and D.H. Olson, "Interaction of metal particles with adsorbed dye molecules: absorption and luminescence", *Optics Letters*, **5**(9), 368-370 (1980). <https://doi.org/10.1364/OL.5.000368>
- [45] M. Pelton, M. Sheldon, and J. Khurgin, "Plasmon–exciton coupling", *Nanophotonics*, **8**(4), 513-516 (2019). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0065>
- [46] C. Bonnard, J. Bellessa, and J.C. Plenet, "Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface", *Physical Review B*, **73**(24), 245330 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245330>
- [47] J. Bellessa, C. Symonds, C. Meynaud, J.C. Plenet, E. Cambril, A. Miard, and A. Lemaître, "Exciton/plasmon polaritons in GaAs/Al_{0.93}Ga_{0.07}As heterostructures near a metallic layer", *Physical Review B*, **78**(20), 205326 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.205326>
- [48] A.G. Curto, G. Volpe, T.H. Taminiau, M.P. Kreuzer, R. Quidant, and N.F. van Hulst, "Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna", *Science*, **329**(5994), 930-933 (2010). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1191922>
- [49] J. Lee, P. Hernandez, J. Lee, A. O. Govorov, and N.A. Kotov, "Exciton–plasmon interactions in molecular spring assemblies of nanowires and wavelength-based protein detection", *Nature materials*, **6**(4), 291-295 (2007). <https://doi.org/10.1038/nmat1869>
- [50] G.A. Jones, and D.S. Bradshaw, "Resonance energy transfer: from fundamental theory to recent applications", *Frontiers in Physics*, **7**, 100 (2019). <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00100>
- [51] M.C. Dos Santos, W.R. Algar, I.L. Medintz, and N. Hildebrandt, "Quantum dots for Förster resonance energy transfer (FRET)", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **125**, 115819 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115819>
- [52] I.L. Medintz, and N. Hildebrandt, editors, *FRET-Forster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*, (John Wiley & Sons, 2013).
- [53] X. Guo, Y. Zhang, B. Fan, and J. Fan, "Quantum confinement effect in 6H-SiC quantum dots observed via plasmon–exciton coupling-induced defect-luminescence quenching", *Applied Physics Letters*, **110**(12), 123104 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4978903>
- [54] O. Svelto, and D.C. Hanna, *Principles of lasers*, (New York: Plenum press, 1998).
- [55] Y. Luo, and J. Zhao, "Plasmon–exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle–quantum emitter nanostructures", *Nano Research*, **12**(9), 2164-2171 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
- [56] D.E. Gomez, K.C. Vernon, P. Mulvaney, and T.J. "Davis, Surface plasmon mediated strong exciton–photon coupling in semiconductor nanocrystals", *Nano letters*, **10**(1), 274-278 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl903455z>
- [57] J. Jasieniak, L. Smith, J. Van Embden, P. Mulvaney, and M. Califano, "Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots", *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(45), 19468-19474 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp906827m>
- [58] I. Pastoriza-Santos, D. Gomez, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, "Optical properties of metal nanoparticle coated silica spheres: a simple effective medium approach", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**(21), 5056-5060 (2004). <https://doi.org/10.1039/B405157B>
- [59] L.C. Andreani, G. Panzarini, and J.M. Gérard, "Strong-coupling regime for quantum boxes in pillar microcavities: Theory", *Physical Review B*, **60**(19), 13276 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13276>
- [60] C. Strelow, T. S. Theuerholz, C. Schmidtke, M. Richter, J.P. Merkl, H. Kloust, and H. Lange, "Metal–semiconductor nanoparticle hybrids formed by self-organization: A platform to address exciton–plasmon coupling", *Nano Letters*, **16**(8), 4811-4818 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00982>
- [61] E. Cohen-Hoshen, G.W. Bryant, I. Pinkas, J. Sperling, and I. Bar-Joseph, "Exciton–plasmon interactions in quantum dot–gold nanoparticle structures", *Nano letters*, **12**(8), 4260-4264 (2012). <https://doi.org/10.1021/nl301917d>
- [62] J. Aizpurua, G.W. Bryant, L.J. Richter, F.G. De Abajo, B.K. Kelley, and T. Mallouk, "Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy", *Physical Review B*, **71**(23), 235420 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235420>
- [63] B. Suo, X. Su, J. Wu, D. Chen, A. Wang, and Z. Guo, "Poly (vinyl alcohol) thin film filled with CdSe–ZnS quantum dots: Fabrication, characterization and optical properties", *Materials Chemistry and Physics*, **119**(1-2), 237-242 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.054>
- [64] S. Acharya, A.B. Panda, S. Efrima, and Y. Golan, "Polarization properties and switchable assembly of ultranarrow ZnSe nanorods", *Advanced Materials*, **19**(8), 1105-1108 (2007). <https://doi.org/10.1002/adma.200602057>
- [65] S. Foteinopoulou, J.P. Vigneron, and C. Vandenbem, "Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures", *Optics Express*, **15**(7), 4253-4267 (2007). <https://doi.org/10.1364/OE.15.004253>
- [66] Y. Wang, T. Yang, M.T. Tuominen, and M. Achermann, "Radiative rate enhancements in ensembles of hybrid metal–semiconductor nanostructures", *Physical review letters*, **102**(16), 163001 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.163001>
- [67] J.H. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, and A.V. Nurmikko, "Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons", *Nano letters*, **5**(8), 1557-1561 (2005). <https://ieeexplore.ieee.org/document/1548711>
- [68] O. Bitton, S.N. Gupta, and G. Haran, "Quantum dot plasmonics: from weak to strong coupling", *Nanophotonics*, **8**(4), 559-575 (2019). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0218>
- [69] J. McKeever, A. Boca, A.D. Boozer, J.R. Buck, and H.J. Kimble, "Experimental realization of a one-atom laser in the regime of strong coupling", *Nature*, **425**(6955), 268-271 (2003). <https://doi.org/10.1038/nature01974>

- [70] A.L. Rodarte, and A.R. Tao, “Plasmon–exciton coupling between metallic nanoparticles and dye monomers”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(6), 3496-3502 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08905>
- [71] P. Törmä, and W.L. Barnes, “Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review”, *Reports on Progress in Physics*, **78**(1), 013901 (2014). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/78/1/013901>
- [72] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W.L. Barnes, and T.W. Ebbesen, “Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays”, *Physical Review B*, **71**(3), 035424 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035424>
- [73] J. Bellessa, C. Symonds, K. Vynck, A. Lemaitre, A. Brioude, L. Beaur, and P. Valvin, “Giant Rabi splitting between localized mixed plasmon-exciton states in a two-dimensional array of nanosize metallic disks in an organic semiconductor”, *Physical Review B*, **80**(3), 033303 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.033303>
- [74] G. Zengin, M. Wersäll, S. Nilsson, T. J. Antosiewicz, M. Käll, and T. Shegai, “Realizing strong light-matter interactions between single-nanoparticle plasmons and molecular excitons at ambient conditions”, *Physical review letters*, **114**(15), 157401 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.157401>
- [75] M. Wersäll, J. Cuadra, T. J. Antosiewicz, S. Balci, and T. Shegai, “Observation of mode splitting in photoluminescence of individual plasmonic nanoparticles strongly coupled to molecular excitons”, *Nano letters*, **17**(1), 551-558 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04659>
- [76] Z.J. Yang, T.J. Antosiewicz, and T. Shegai, “Role of material loss and mode volume of plasmonic nanocavities for strong plasmon-exciton interactions”, *Optics express*, **24**(18), 20373-20381 (2016). <https://doi.org/10.1364/OE.24.020373>
- [77] I. Pockrand, A. Brillante, and D. Möbius, “Exciton–surface plasmon coupling: An experimental investigation”, *The Journal of chemical physics*, **77**(12), 6289-6295 (1982). <https://doi.org/10.1063/1.443834>
- [78] G. Zengin, G. Johansson, P. Johansson, T.J. Antosiewicz, M. Käll, and T. Shegai, “Approaching the strong coupling limit in single plasmonic nanorods interacting with J-aggregates”, *Scientific reports*, **3**(1), 1-8 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03074>
- [79] A.L. Rodarte, and A.R. Tao, “Plasmon–exciton coupling between metallic nanoparticles and dye monomers”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(6), 3496-3502 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08905>
- [80] G.P. Wiederrecht, and G.A. Wurtz, J. Hranisavljevic, “Coherent coupling of molecular excitons to electronic polarizations of noble metal nanoparticles”, *Nano Letters*, **4**(11), 2121-2125 (2004). <https://doi.org/10.1021/nl0488228>
- [81] G.A. Wurtz, P.R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R.J. Pollard, and C. Bower, “Molecular plasmonics with tunable exciton–plasmon coupling strength in J-aggregate hybridized Au nanorod assemblies”, *Nano letters*, **7**(5), 1297-1303 (2007). <https://doi.org/10.1021/nl070284m>
- [82] J. Bellessa, C. Bonnand, J.C. Plenet, and J. Mugnier, “Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor”, *Physical review letters*, **93**(3), 036404 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036404>
- [83] T.K. Hakala, J.J. Toppari, A. Kuzyk, M. Pettersson, H. Tikkanen, H. Kunttu, and P. Törmä, “Vacuum Rabi splitting and strong-coupling dynamics for surface-plasmon polaritons and rhodamine 6G molecules”, *Physical Review Letters*, **103**(5), 053602 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.053602>
- [84] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W.L. Barnes, and T.W. Ebbesen, “Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays”, *Physical Review B*, **71**(3), 035424 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035424>
- [85] P. Vasa, R. Pomraenke, S. Schwieger, Y.I. Mazur, V. Kunets, P. Srinivasan, and C. Lienau, “Coherent exciton–surface-plasmon-polariton interaction in hybrid metal-semiconductor nanostructures”, *Physical review letters*, **101**(11), 116801 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.116801>
- [86] B.I. Shapiro, E.S. Tyshkunova, A.D. Kondorskiy, and V.S. Lebedev, “Light absorption and plasmon–exciton interaction in three-layer nanorods with a gold core and outer shell composed of molecular J- and H-aggregates of dyes”, *Quantum Electronics*, **45**(12), 1153 (2015). <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n12ABEH015869>
- [87] A.L. Rodarte, and A.R. Tao, “Plasmon–exciton coupling between metallic nanoparticles and dye monomers”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(6), 3496-3502 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08905>
- [88] D. Wu, Y. Cheng, X. Wu, and X. Liu, “Exciton–plasmon couplings in plexcitonic CuCl–Ag nanoshells: Rabi splitting and induced transparency”, *JOSA B*, **31**(10), 2273-2277 (2014). <https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.002273>
- [89] C.M. Guvenc, F.M. Balci, S. Sarisozen, N. Polat, and S. Balci, “Colloidal Bimetallic Nanorings for Strong Plasmon Exciton Coupling”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**(15), 8334-8340 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01011>
- [90] Y.B. Zheng, B.K. Juluri, L.L. Jensen, D. Ahmed, M. Lu, L. Jensen, and T.J. Huang, “Dynamic tuning of plasmon–exciton coupling in arrays of nanodisk–J-aggregate complexes”, *Advanced materials*, **22**(32), 3603-3607 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.201000251>
- [91] D. Melnikau, D. Savateeva, A. Susha, A.L. Rogach, and Y.P. Rakovich, “Strong plasmon-exciton coupling in a hybrid system of gold nanostars and J-aggregates”, *Nanoscale research letters*, **8**(1), 1-6 (2013). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-134>
- [92] N. Waiskopf, Y. Ben-Shahar, and U. Banin, “Photocatalytic hybrid semiconductor–metal nanoparticles; from synergistic properties to emerging applications”, *Advanced Materials*, **30**(41), 1706697 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201706697>
- [93] A.P. Manuel, A. Kirkey, N. Mahdi, and K. Shankar, “Plexcitonics—fundamental principles and optoelectronic applications”, *Journal of Materials Chemistry C*, **7**(7), 1821-1853 (2019). <https://doi.org/10.1039/C8TC05054F>
- [94] S.R.K. Rodriguez, J. Feist, M.A. Verschuuren, F.G. Vidal, and J. G. Rivas, “Thermalization and cooling of plasmon-exciton polaritons: towards quantum condensation”, *Physical review letters*, **111**(16), 166802 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.166802>
- [95] D. Akinwande, C.J. Brennan, J.S. Bunch, P. Egberts, J.R. Felts, H. Gao, and Y. Zhu, “A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond”, *Extreme Mechanics Letters*, **13**, 42-77 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.eml.2017.01.008>
- [96] T.W. Ebbesen, C. Genet, and S.I. Bozhevolnyi, “Surface-plasmon circuitry”, *Physics Today*, **61**(5), 44 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2930735>
- [97] Y. Li, Z. Li, C. Chi, H. Shan, L. Zheng, and Z. Fang, “Plasmonics of 2D nanomaterials: properties and applications”, *Advanced science*, **4**(8), 1600430 (2017). <https://doi.org/10.1002/advs.201600430>

- [98] P. Rivera, J.R. Schaibley, A.M. Jones, J.S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, and X. Xu, "Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂-WSe₂ heterostructures", *Nature communications*, **6**(1), 1-6 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms7242>
- [99] A. Ciarrocchi, D. Unuchek, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis, "Polarization switching and electrical control of interlayer excitons in two-dimensional van der Waals heterostructures", *Nature photonics*, **13**(2), 131-136 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41566-018-0325-y>
- [100] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis, "Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure", *Nature*, **560**(7718), 340-344 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0357-y>
- [101] P.A.D. Gonçalves, L.P. Bertelsen, S. Xiao, and N.A. Mortensen, "Plasmon-exciton polaritons in two-dimensional semiconductor/metal interfaces", *Physical Review B*, **97**(4), 041402 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.041402>
- [102] T. Roy, M. Tosun, J.S. Kang, A.B. Sachid, S.B. Desai, M. Hettick, and A. Javey, "Field-effect transistors built from all two-dimensional material components", *ACS nano*, **8**(6), 6259-6264 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn501723y>
- [103] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, and M.S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Nature nanotechnology*, **7**(11), 699-712 (2012). <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [104] F. Withers, D. Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, and K.S. Novoselov, "Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures", *Nature materials*, **14**(3), 301-306 (2015). <https://doi.org/10.1038/nmat4205>
- [105] D.H. Lien, M. Amani, S.B. Desai, G.H. Ahn, K. Han, J.H. He, and A. Javey, "Large-area and bright pulsed electroluminescence in monolayer semiconductors", *Nature communications*, **9**(1), 1-7 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03218-8>
- [106] Y. Ye, Z.J. Wong, X. Lu, X. Ni, H. Zhu, X. Chen, and X. Zhang, "Monolayer excitonic laser", *Nature Photonics*, **9**(11), 733-737 (2015). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.197>
- [107] S. Wu, S. Buckley, J.R. Schaibley, L. Feng, J. Yan, D.G. Mandrus, and X. Xu, "Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds", *Nature*, **520**(7545), 69-72 (2015). <https://doi.org/10.1038/nature14290>
- [108] J. Cheng, C. Wang, X. Zou, and L. Liao, "Recent advances in optoelectronic devices based on 2D materials and their heterostructures", *Advanced Optical Materials*, **7**(1), 1800441 (2019). <https://doi.org/10.1002/adom.201800441>
- [109] M. Sebek, A. Elbana, A. Nemati, J. Pan, Z.X. Shen, M. Hong, and J. Teng, "Hybrid Plasmonics and Two-Dimensional Materials: Theory and Applications", *Journal of Molecular and Engineering Materials*, **8**(01n02), 2030001 (2020). <https://doi.org/10.1142/S2251237320300016>
- [110] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme", *Nature*, **438**(7065), 197-200 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- [111] L. Britnell, R.M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B.D. Belle, A. Mishchenko, and K.S. Novoselov, "Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films", *Science*, **340**(6138), 1311-1314 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1235547>
- [112] C. Schneider, M.M. Glazov, T. Korn, S. Höfling, and B. Urbaszek, "Two-dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling", *Nature communications*, **9**(1), 1-9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04866-6>
- [113] E.H. Hwang, S. Adam, and S.D. Sarma, "Carrier transport in two-dimensional graphene layers", *Physical review letters*, **98**(18), 186806 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.186806>
- [114] S.D. Sarma, S. Adam, E.H. Hwang, and E. Rossi, "Electronic transport in two-dimensional grapheme", *Reviews of modern physics*, **83**(2), 407 (2011). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>
- [115] A. Gupta, T. Sakhivel, and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond grapheme", *Progress in Materials Science*, **73**, 44-126 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.002>
- [116] J.K. Lee, S. Yamazaki, H. Yun, J. Park, G.P. Kennedy, G.T. Kim, and S. Roth, "Modification of electrical properties of graphene by substrate-induced nanomodulation", *Nano letters*, **13**(8), 3494-3500 (2013). <https://doi.org/10.1021/nl400827p>
- [117] M. Hildebrand, F. Abualnaja, Z. Makwana, and N.M. Harrison, "Strain engineering of adsorbate self-assembly on graphene for band gap tuning", *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**(7), 4475-4482 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09894>
- [118] T. Takahashi, K. Sugawara, E. Noguchi, T. Sato, and T. Takahashi, "Band-gap tuning of monolayer graphene by oxygen adsorption", *Carbon*, **73**, 141-145 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.049>
- [119] K.S. Novoselov, O.A. Mishchenko, O.A. Carvalho, and A.H. Castro Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures", *Science*, **353**(6298), aac9439 (2016). <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>
- [120] M. Sebek, A. Elbana, A. Nemati, J. Pan, Z.X. Shen, M. Hong, and J. Teng, "Hybrid Plasmonics and Two-Dimensional Materials: Theory and Applications", *Journal of Molecular and Engineering Materials*, **8**(01n02), 2030001 (2020). <https://doi.org/10.1142/S2251237320300016>
- [121] D. Rodrigo, O. Limaj, D. Janner, D. Etezadi, F.J. García de Abajo, V. Pruneri, and H. Altug, "Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene", *Science*, **349**(6244), 165-168 (2015). <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aab2051>
- [122] F.H. Koppen, D.E. Chang, and F.J.G. de Abajo, "Graphene plasmonics: a platform for strong light-matter interactions", *Nano letters*, **11**(8), 3370-3377 (2011). <https://doi.org/10.1021/nl201771h>
- [123] A.C. Neto, F. Guinea, N.M. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Reviews of modern physics*, **81**(1), 109 (2009). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [124] J.W. You, S.R. Bongu, Q. Bao, and N.C. Panoui, "Nonlinear optical properties and applications of 2D materials: theoretical and experimental aspects", *Nanophotonics*, **8**(1), 63-97 (2019). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0106>
- [125] Z. Fei, A.S. Rodin, G.O. Andreev, W. Bao, A.S. McLeod, M. Wagner, and D.N. Basov, "Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging", *Nature*, **487**(7405), 82-85 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11253>
- [126] A. Trenti, I.A. Calafell, L.A. Rozema, D.A. Iranzo, P.K. Jenke, J.D. Cox, and P. Walther, "Towards plasmonic-enhanced optical nonlinearities in graphene metal-heterostructures". In *The European Conference on Lasers and Electro-Optics. Optical Society of America* (p. cd_9_4, 2021, June). https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO_Europe-2021-cd_9_4
- [127] Y. Lu, J. Song, J. Yuan, L. Zhang, S.Q.Y. Wu, W. Yu, and Q. Bao, "Highly efficient plasmon excitation in graphene-Bi₂Te₃ heterostructure", *JOSA B*, **33**(9), 1842-1846 (2016). <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.001842>
- [128] M.M. Alsaif, K. Latham, M.R. Field, D.D. Yao, N.V. Medehkar, G.A. Beane, and K. Kalantar-zadeh, "Tunable plasmon resonances in two-dimensional molybdenum oxide nanoflakes", *Advanced Materials*, **26**(23), 3931-3937 (2014). <https://doi.org/10.1002/adma.20130609>

- [129] H. Yin, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Cheng, M. Wen, Y. Huo, and H. Yamashita, “Localized surface plasmon resonances in plasmonic molybdenum tungsten oxide hybrid for visible-light-enhanced catalytic reaction”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(42), 23531-23540 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08403>
- [130] H. Cheng, X. Qian, Y. Kuwahara, K. Mori, and H. Yamashita, “A plasmonic molybdenum oxide hybrid with reversible tunability for visible-light-enhanced catalytic reactions”, *Advanced Materials*, **27**(31), 4616-4621 (2015). <https://doi.org/10.1002/adma.201501172>
- [131] R.A. Maniyara, D. Rodrigo, R. Yu, J. Canet-Ferrer, D.S. Ghosh, R. Yongsunthon, and V. Pruneri, “Tunable plasmons in ultrathin metal films”, *Nature Photonics*, **13**(5), 328-333 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0366-x>
- [132] P.A.D. Gonçalves, L.P. Bertelsen, S. Xiao, and N.A. Mortensen, “Plasmon-exciton polaritons in two-dimensional semiconductor/metal interfaces”, *Physical Review B*, **97**(4), 041402 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.041402>
- [133] X. Han, K. Wang, X. Xing, M. Wang, and P. Lu, “Rabi splitting in a plasmonic nanocavity coupled to a WS₂ monolayer at room temperature”, *ACS Photonics*, **5**(10), 3970-3976 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00931>
- [134] B. Chakraborty, J. Gu, Z. Sun, M. Khatoniar, R. Bushati, A.L. Boehmke, and V.M. Menon, “Control of strong light-matter interaction in monolayer WS₂ through electric field gating”, *Nano letters*, **18**(10), 6455-6460 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02932>
- [135] P. Ni, A. De Luna Bugallo, V.M. Arellano Arreola, M.F. Salazar, E. Strupiechonski, V. Brandli, and P. Genevet, “Gate-tunable emission of exciton-plasmon polaritons in hybrid MoS₂-gap-mode metasurfaces”, *ACS photonics*, **6**(7), 1594-1601 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00433>
- [136] V. Karanikolas, S. Suzuki, S. Li, and T. Iwasaki, “Perspective on 2D material polaritons and innovative fabrication techniques”, *Applied Physics Letters*, **120**(4), 040501 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0074355>

PLASMON-EXCITON INTERACTION IN PERSPECTIVE HETERO-SYSTEMS

Natalia Ohon^a, Tetiana Bulavinets^a, Iryna Yaremchuk^a, Rostyslav Lesyuk^{a,b,c}

^a*Lviv Polytechnic National University, Department of Electronic Engineering
S. Bandera str, 12, Lviv, Ukraine*

^b*University of Rostock, Institute of Physics, St. A. Einstein 23, Rostock, Germany*

^c*Pidstyhach Institute for applied problems of mechanics and mathematics of NAS of Ukraine, Naukova 3b, Lviv, Ukraine*

Surface plasmons and excitons have been widely studied experimentally and theoretically for various material systems. However, a number of aspects require further deeper study and understanding, among which the connection of these quasi-particles occupies an important place. New physical effects arise when plasmons and excitons in nanostructures begin to be localized at certain small distances, as a result, we can talk about their coupling. Complex systems containing the excitation of plasmons and excitons, as well as their coupling, show interesting optical properties that they cannot exhibit individually. In this type of system, the plasmon enhances the coupling between the system and the external field, and the exciton controls certain spectral properties, which opens up new possibilities for tuning their optical response. The transferred energy between plasmons and excitons becomes an important factor affecting their interaction when the resonance frequency of the localized plasmon is very close to the molecular energy transition frequency. Two types of coupling can occur depending on the ratio between the strength of the coupling and the energy losses of individual components in the system, namely strong and weak. In addition to the mutual coupling between the plasmon and the exciton, their different linewidths and ability to couple to an external field provide a variety of means to tune the optical properties of hybrid systems. Thus, it enables precise control of light at the nanometer scale, opening up possibilities for new electronics and photonics applications. In this review, we highlight the features of weak and strong modes of plasmon-exciton coupling, modern trends, and perspectives in the study of hetero-systems semiconductor-metal, metal-2D material, semiconductor-molecule, etc. Semiconductor-metal hybrid nanostructures open up exciting opportunities for the study of quantum phenomena, optical processes, and multiparticle interactions and confidently lead to application in new photonics devices.

Keywords: surface plasmons, excitons, plasmon-exciton coupling