

## МОДЕЛЮВАННЯ ПЛАЗМОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧАСТИНОК МОНОСУЛЬФІДУ МІДІ В БЛИЖНЬОМУ ІЧ ДІАПАЗОНІ

С. Мельников [SCOPUS ID: 57200248349], Т. Булавінець [ORCID: 0000-0001-6898-3363], П. Стахіра [ORCID: 0000-0001-5210-415X],  
І. Яремчук [ORCID: 0000-0002-7072-5950]

Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Відповідальний за рукопис: Тетяна Булавінець (e-mail: tetiana.o.bulavinetz@lpnu.ua).

(Подано 31 Серпня 2023)

Теоретично досліджено спектри екстинкції частинок моноссульфіду міді в умовах локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Дослідження здійснено для плазмонних частинок моноссульфіду міді сферичної та еліпсоїдної форми змінного розміру в середовищах із різними значеннями показника заломлення. Показано, що відхилення від сферичності частинок впливатиме як на положення максимуму екстинкції на спектральній шкалі, так і на форму спектральної кривої. Збільшення співвідношення довжин півосей еліпсоїда призводить до істотного зростання амплітуди піка екстинкції та його зміщення у довгохвильову область. Частинки моноссульфіду міді еліпсоїдної форми демонструють покращені характеристики поверхневого плазмона порівняно зі сферичними та можуть ефективно використовуватися у ближній інфрачервоній області спектра.

**Ключові слова:** моноссульфід міді; локалізований поверхневий плазмонний резонанс; спектри екстинкції; сферичні частинки; еліпсоїдні частинки; CuS; взаємодія плазмонних частинок із електромагнітним випромінюванням.

УДК: 53.072:53:004

### 1. Вступ

Протягом останніх років зростає зацікавлення щодо дослідження плазмонних частинок та їх властивостей у зв'язку із потенційними застосуваннями у різних галузях науки і технологій. Плазмонні явища в частинках благородних металів добре вивчені й широко застосовуються [1], на відміну від напівпровідникових кристалів, де це порівняно нова галузь досліджень [2]. В цьому контексті особливо цікаво розглядати напівпровідникові матеріали, здатні до локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, зокрема сульфід міді (CuS). Це пов'язано передусім з тим, що такі матеріали характеризуються як напівпровідниковою, так і плазмонною природою. Як результат, вони демонструють синергічне об'єднання характерних оптоелектронних властивостей нанорозмірних напівпровідників і оптичний відгук локалізованого поверхневого плазмонного резонансу [3].

Важливо, що пік плазмонного поглинання CuS припадає на ближній інфрачервоний діапазон довжин хвиль, що привертає особливу увагу до цього матеріалу та робить його придатним для широкого кола застосувань [4]. Зокрема, протягом останніх десятиліть різні напівпровідники на основі оксидів/сульфідів металів та полімерні наноккомпозити на їх основі активно використовували

для створення OLED [5]. Зокрема, сульфід міді успішно використано як неорганічний напівпровідниковий елемент-наповнювач у полімерних матрицях [6]. Такий полімерний нанокмполит продемонстрував хороші оптико-електричні властивості та покращення термічних властивостей OLED порівняно з первинними матеріалами [7]. Відоме застосування і в квантово-сенсibiliзованих сонячних елементах із катодом на основі видовжених частинок CuS діаметром від 40 до 200 нм. Порівняно з іншими комерційними матеріалами, наночастинки CuS кристалізуються за 120°C, що знижує опір і збільшує час життя електронів [8]. Велике зацікавлення застосуванням плазмонного напівпровідника CuS пояснюється насамперед низькою токсичністю та високим коефіцієнтом поглинання у ближній інфрачервоній області, яким можна керувати і налаштовувати на необхідний робочий діапазон довжин хвиль [9].

І властивості локалізованих поверхневих плазмонних резонансів, і ефективність поглинання та розсіювання (екстинкції) визначаються насамперед структурою та геометричною формою частинок, а також діелектричними властивостями навколишнього середовища. Одним із ключових аспектів є моделювання спектрів поглинання плазмонних наночастинок в інфрачервоному діапазоні. Тому особливо цікаво розглядати плазмонні частинки сульфиду міді різних геометричних форм, таких як сферичні та еліпсоїдні. Спектри екстинкції дають важливу інформацію про взаємодію плазмонних частинок із електромагнітним випромінюванням. Моделювання цих параметрів дає змогу досліджувати плазмонні резонанси та оптимізувати оптичні властивості для різних застосувань. Результати цього дослідження можуть мати важливе значення для розуміння оптичних властивостей плазмонних наночастинок та їхнього потенційного використання в оптоелектронних технологіях, сонячних елементах, сенсорних та інших пристроях.

## 2. Теоретична частина

Електромагнітні хвилі, що падають на частинку, провокують рух її електронної оболонки у напрямку, протилежному до вектора напруженості електричного поля  $E$ . Внаслідок цього руху виникає накопичення негативного заряду на одній стороні частинки та відповідного позитивного заряду на протилежній стороні. Отриманий у результаті диполь генерує внутрішнє електричне поле, яке намагається повернути електрони до положення рівноваги. Напруженість цього поля спрямована протилежно до вектора  $E$ . Що більше електронів рухається, то більша сила, яка повертає їх. У разі виведення електронів з положення рівноваги і зупинки зовнішнього поля коливання можуть продовжуватися з резонансною частотою, що називається плазмонною. З часом коливання загасають через взаємодію електронів з поверхнею наночастинок та іонами решітки, тому таку систему можна описати як лінійний загасаючий осцилятор. Частота коливань у такій системі відповідає частоті зовнішніх коливань, але інші параметри коливань залежать від внутрішніх параметрів осциляторів. Зокрема, через виникнення резонансу амплітуда коливань є максимальною у випадку, коли оптична частота дорівнює плазмонній, та зменшується у разі їх відмінності. Саме ефекти, що виникають поблизу резонансної частоти, такі як взаємодія хвилі, що падає, та електромагнітних коливань, зумовлюють унікальні оптичні властивості наночастинок.

Коливання електронів передбачає передавання їм додаткової енергії, одержаної із оптичного випромінювання внаслідок поглинання. Що ближча частота оптичного випромінювання до плазмонної частоти, то вища амплітуда коливань та більше поглиненої енергії. Зовнішнє поле індукує в наночастинці дипольний момент, пропорційний до  $|E|$ . Для наночастинки, розмір якої значно менший за довжину хвилі, цей вплив електромагнітної хвилі можна розглядати як вплив статичного, постійного електричного поля. Такий підхід називають дипольним квазістатичним наближенням. Кількісною характеристикою дипольного моменту є поляризованість середовища, виражена комплексною величиною  $\delta$ . Для сферичної наночастинки в дипольному квазістатичному наближенні поляризованість дорівнює [10]:

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

де  $\varepsilon_h$  і  $\varepsilon_p$  – діелектричні проникності навколишнього середовища і частинки відповідно;  $r$  – радіус частинки.

У разі плазмонного резонансу спостерігається різке збільшення перерізів поглинання і розсіяння частинок, які зв'язані із поляризованістю  $\delta$  виразами:

$$\sigma_a = \frac{12\pi k \varepsilon_h \operatorname{Im}(\varepsilon_p)}{r^3 |\varepsilon_p - \varepsilon_h|^2} |\delta|^2,$$

$$\sigma_s = \frac{8\pi}{3} k^4 |\delta|^2$$

де  $k$  – хвильове число.

Детальніше алгоритм моделювання перерізів поглинання та розсіяння електромагнітного випромінювання плазмонними сферичними частинками, використаний для розрахунку, описано у наших попередніх роботах [11, 12].

Оптичний відгук частинок еліпсоїдної форми з півосями  $a$ ,  $b$  та  $c$  описується хвильовим рівнянням потенціалу в еліптичних координатах. У випадку, коли  $a \neq b \neq c$ , еліпсоїд описується трьома значеннями поляризованості, залежно від орієнтації електромагнітного поля вздовж кожної осі:

$$\delta_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{3\varepsilon_h + 3L_i(\varepsilon_p - \varepsilon_h)},$$

де  $i = 1, 2, 3$  – індекс, що відповідає орієнтації електромагнітного поля вздовж півосей  $a$ ,  $b$  та  $c$ ;  $L$  – геометричний фактор, що визначається як:

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{\partial x}{(z_i^2 + x) \sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}} \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}.$$

Припустивши, що еліпсоїди в середовищі орієнтовані випадково, вирази для знаходження перерізів поглинання та розсіявання можна подати як:

$$\sigma_a = k \operatorname{Im} \left( \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right), \quad \sigma_s = \frac{k^4}{18\pi} \left| \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right|^2$$

### 3. Результати та обговорення

Результати моделювання перерізів екстинкції сферичних плазмонних частинок моносульфіду міді наведено на рис. 1. Розрахунок виконано для частинок різних радіусів (від 10 до 150 нм), розташованих у повітрі [13]. З отриманих результатів моделювання видно, що збільшення радіуса наночастинок моносульфіду міді від 10 до 150 нм призвело до значного зростання амплітуди плазмонного піка (від 0,0028 до 0,5 відповідно) та його зміщення в область більших довжин хвиль (від 0,9 до 1,2 мкм).

Перевіримо, як буде змінюватися положення піків екстинкції на спектральній шкалі та їх амплітуда із відхиленням від сферичної форми частинок. Виконаємо симуляцію сферичної частин-

ки з радіусом 10 нм та частинок у формі витягнутого еліпсоїда обертання з радіусом поперечного перерізу 10 нм і змінною довжиною.

Під час моделювання перерізів екстинкції еліпсоїдів CuS було перевірено, як впливає зміна співвідношення півосей на результуючий оптичний відгук. Для цього під час моделювання змінювали лише довжину півосі  $a$  еліпсоїда за незмінних довжин півосей  $b$  та  $c$  (див. вставку на рис. 2). На рис. 2 показано отримані спектри екстинкції еліпсоїдів з різним співвідношенням довгої та короткої осей. З рисунка видно, що частинки у формі еліпсоїда характеризуються двома плазмонними максимумами поглинання. Причому що більше видовжений еліпсоїд, то більше піки зміщуються по спектральній шкалі один відносно одного. Утворення двох піків поглинання пов'язане із можливістю виникнення коливань частинки вздовж довгої та вздовж короткої осей еліпсоїда, залежно від орієнтації еліпсоїда відносно електромагнітної хвилі.

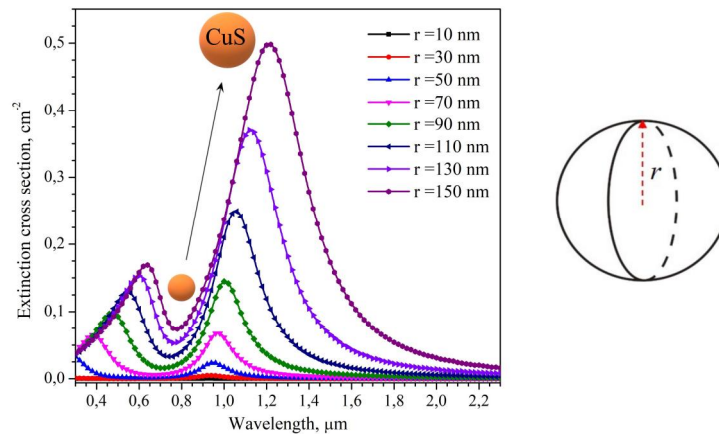


Рис. 1. Спектри екстинкції сферичних наночастинок CuS зі змінним радіусом, поміщених у середовище з показником заломлення 1,0003

З результатів моделювання, наведених на рис. 2, видно, що збільшення довжини півосі еліпсоїда  $a$  призводить до істотного зростання амплітуди максимуму екстинкції, а крім цього, збільшення співвідношення між півосями еліпсоїда (його горизонтального видовження) спричиняє сильне зміщення піка екстинкції в довгохвильову область. Зокрема, зміна довжини півосі  $a$  (за сталих довжин півосей  $c$  та  $b$ ) від 10 до 110 нм зумовлює зміщення піка екстинкції від 0,9 до 2,9 мкм.

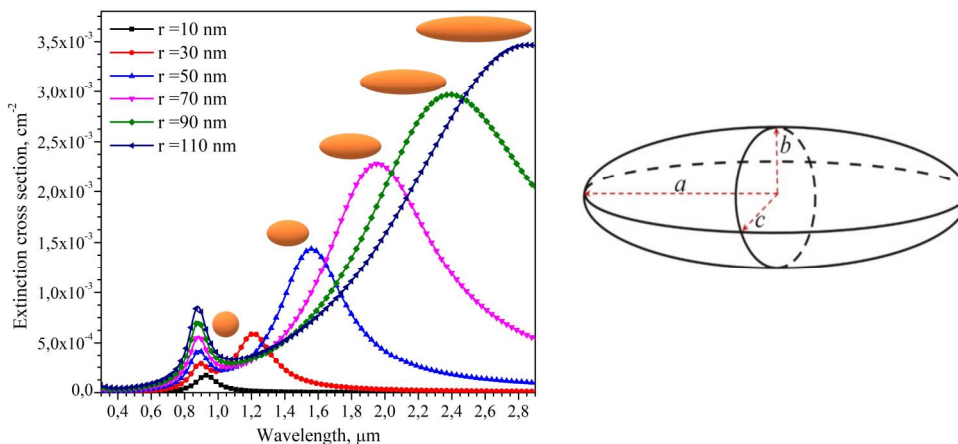


Рис. 2. Спектри екстинкції еліпсоїдних наночастинок CuS, які поміщені в середовище з показником заломлення 1,0003, зі сталим розміром півосей  $b = c = 10$  нм та змінною довжиною півосі  $a$

З викладеного випливає, що відхилення від сферичної форми частинок моносульфіду міді дає змогу легко керувати та налаштовувати плазмонні піки на необхідну робочу довжину хвилі, забезпечуючи максимальне поглинання випромінювання у потрібній спектральній області.

Однак відомо, що на положення плазмонного піка на спектральній шкалі впливають не лише геометричні параметри частинок, такі як розмір чи форма, а й діелектричні властивості навколишнього середовища (зокрема показник заломлення), у якому частинки перебувають.

Перевіримо, як впливатиме зміна показника заломлення середовища на форму, амплітуду та положення максимуму екстинкції частинок моносульфіду міді. Для цього виконуємо моделювання перерізів екстинкції для фіксованого розміру частинок та змінного показника заломлення середовища. Для моделювання вибираємо приклади середовища, у яких можуть використовуватися частинки CuS:  $n=1,1$  – гелій [14];  $n=1,2$  – оптичне скло [15];  $n=1,33$  – вода [16];  $n=1,43$  – глюкоза, кров [17] чи інші середовища з подібними показниками заломлення.

На рис. 3 подано спектральні характеристики частинок еліпсоїдної форми з довжиною півосей  $a = 70$  нм,  $b = c = 10$  нм, для яких під час моделювання змінювали значення показника заломлення середовища.

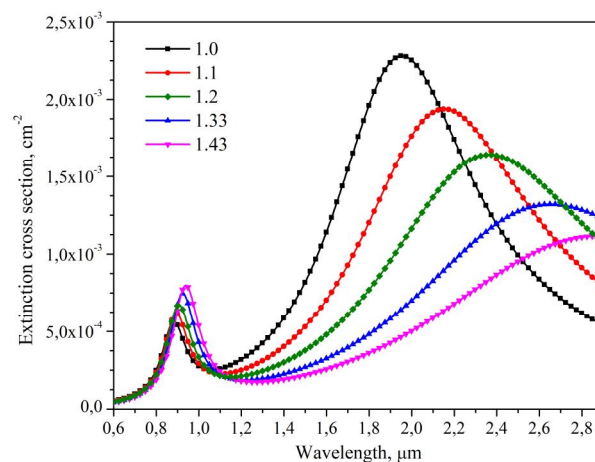


Рис. 3. Спектри екстинкції еліпсоїдних наночастинок CuS з довжинами півосей  $a$ ,  $b$  та  $c$  70, 10 та 10 нм відповідно, поміщених у середовища із різними показниками заломлення

Результати моделювання, наведені на рис. 3, показують, що збільшення значення показника заломлення середовища навколо частинок від 1,0 до 1,43 призводить до вагомого зміщення плазмонного максимуму екстинкції в довгохвильову область спектра (від 1,95 до 2,9 мкм), збільшення півширини максимуму та зменшення його амплітуди (від 2,3 до  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ ). Отже, знаючи параметри навколишнього середовища, можна методом моделювання підібрати оптимальні геометричні параметри частинок моносульфіду міді для забезпечення максимального поглинання випромінювання у необхідній ділянці спектра.

## Висновки

У роботі досліджено вплив розміру, форми та параметрів навколишнього середовища частинок моносульфіду міді на їх оптичний відгук. Здійснено моделювання спектрів екстинкції для сферичних та еліпсоїдних частинок моносульфіду міді різних розмірів.

Отримані результати показали, що відхилення від сферичності частинки (збільшення довжини півосі еліпсоїда) призводить до значного зростання амплітуди та сильного зміщення максимуму екстинкції в довгохвильову область. Отже, зміна співвідношення між півосями еліпсоїда дає змогу змінювати оптичний відгук частинок моносульфіду міді у ближній інфрачервоній

області без втрат інтенсивності плазмонного поглинання. Це означає, що, змінюючи геометричні параметри частинок моносольфіду міді, такі як розмір та співвідношення довжин півосей еліпсоїда, можна легко керувати та налаштовувати плазмонні піки на необхідну робочу довжину хвилі, забезпечуючи максимальне поглинання випромінювання у потрібній спектральній області для їх ефективного прикладного використання.

Крім цього, встановлено, що збільшення значення показника заломлення навколишнього середовища також призводить до зміщення плазмонного піка у довгохвильову область. Отже, знаючи параметри середовища, можна підібрати оптимальні геометричні параметри частинок моносольфіду міді для забезпечення максимального поглинання випромінювання у необхідній ділянці спектра. Це може бути успішно використано і для вирішення прикладних завдань електроніки чи медицини, і під час розроблення систем подвійного призначення.

### Список використаних джерел

- [1] N. Fahimi-Kashani, A. Orouji, M. Ghamsari, S. K. Sahoo, M. R. Hormozi-Nezhad (2023). "Plasmonic noble metal (Ag and Au) nanoparticles: From basics to colorimetric sensing applications" in *Gold and Silver Nanoparticles*, pp. 1–58, 2023. DOI: 10.1016/B978-0-323-99454-5.00005-6.
- [2] A. Agrawal, S. H. Cho, O. Zandi, S. Ghosh, R. W. Johns, D. J. Milliron. "Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals" in *Chemical reviews*, Vol. 118, pp. 3121–3207, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00613.
- [3] A. Das, V. Arunagiri, H. C. Tsai, A. Prasanna, J. Y. Lai, P. Da-Hong, R. S. Moirangthem. "Investigation of dual plasmonic core-shell Ag@ CuS nanoparticles for potential surface-enhanced Raman spectroscopy-guided photothermal therapy" in *Nanomedicine*, Vol. 16, pp. 909–923, 2021. DOI: 10.2217/nmm-2020-0385.
- [4] R. Lesyuk, E. Klein, I. Yaremchuk, C. Klinke. "Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region" in *Nanoscale*, Vol. 10, pp. 20640–20651, 2018. DOI: 10.1039/C8NR06738D.
- [5] J. Bauri, R. B. Choudhary. "Thermal states of exfoliated gC3N4 embedded coral-shaped ZrO2 nanoparticles as a robust emissive layer for OLED application". In *Research Square*, pp. 1–23, 2022. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1780839/v1.
- [6] H. Lei, P. Qin, W. Ke, Y. Guo, X. Dai, Z. Chen, G. Fang. "Performance enhancement of polymer solar cells with high work function CuS modified ITO as anodes" in *Organic Electronics*, Vol. 22, pp. 173–179, 2015. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.03.051.
- [7] N. Sun, C. Jiang, Q. Li, D. Tan, S. Bi, J. Song. "Performance of OLED under mechanical strain: a review" in *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 20688–20729, 2020. DOI: 10.1007/s10854-020-04652-5.
- [8] H. T. Tung. "Impact of CuS counter electrode calcination temperature on quantum dot sensitized solar cell performance" in *Telecommunication Computing Electronics and Control*, vol. 21, pp. 1163–1168, 2023. DOI:10.12928/telkomnika.v21i5.25118.
- [9] Q. Zhang, G. Jia, W. Zhang, Z. Zhao. "Infrared plasma photothermal conversion of Cu<sub>2-x</sub>S/cellulose nanofilms prepared by sequential reaction" in *Results in Physics*, Vol. 22, pp. 103942, 2021. DOI:10.1016/j.rinp.2021.103942.
- [10] V. Klimov, G. Y. Guo, M. Pikhota. "Plasmon resonances in metal nanoparticles with sharp edges and vertices: A material independent approach" in *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, pp. 13052–13058, 2014. DOI: 10.1021/jp412349f.
- [11] T. Bulavinets, I. Yaremchuk, Y. Bobitski. "Modeling optical characteristics of multilayer nanoparticles of different sizes for applications in biomedicine" in *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*, Springer International Publishing, Vol. 183, pp. 101–115, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-30737-4\_9.
- [12] I. Yaremchuk, T. Bulavinets, V. Fitio, Y. Bobitski. "Absorption and Scattering Cross-Sections of the Spheroid Plasmon Nanoparticles" 2018 IEEE Xth International Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2018), Lviv-Karpaty village, Ukraine, 2018, pp. 27–30.
- [13] E. Hecht, "Optics" (new international edition – 4th edition), 2014;
- [14] C. R. Mansfield, E. R. Peck, "Dispersion of helium". *JOSA*, Vol. 59, pp. 199–204, 1969. DOI: 10.1364/JOSA.59.000199;
- [15] S. N. Kasarova, N. G. ultanova, C. D. Ivanov, I. D. Nikolov. "Analysis of the dispersion of optical plastic materials". *Optical Materials*, Vol. 29, pp. 1481–1490, 2007. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.07.010.

- [16] D. J. Segelstein. "The complex refractive index of water" (Doctoral dissertation, University of Missouri--Kansas City). 1981.
- [17] D. R. Lide, "CRC handbook of physics and chemistry". CRC Press, Boca Raton, Vol. 76, pp. 1995–1996, 2001.

## **SIMULATION OF PLASMON PROPERTIES OF COPPER MONOSULPHIDE PARTICLES IN THE NIR RANGE**

**S. Melnykov, T. Bulavinets, P. Stakhira, I. Yaremchuk**

*Lviv Polytechnic National University, S. Bandery str., 12, Lviv, 79013, Ukraine*

This paper is devoted to the theoretical study of the extinction spectra of copper monosulfide particles under conditions of localized surface plasmon resonance. The study was conducted for plasmonic copper monosulfide particles of spherical and ellipsoidal shapes of variable size in media with different values of the refractive index. The simulation results reveal that increasing the radius of CuS nanoparticles leads to a significant enhancement in the amplitude of the plasmon peak and a shift of the peak towards longer wavelengths. It was investigated how the positions of the extinction peaks on the spectral scale and their amplitudes change when the particles deviate from the spherical shape. Simulations were performed for spherical and elongated ellipsoidal particles with fixed cross-sectional radius and variable length. Specifically, we varied the length of the major axis while keeping the lengths of the minor axes constant. It is shown that the deviation from the sphericity of the particles will affect both the position of the extinction maximum on the spectral scale and the shape of the spectral curve. An increase in the ratio of the ellipsoid semi-axes lengths leads to a significant increase in the amplitude of the extinction peak and its shift to the long-wavelength region. Besides, the position of the plasmonic peak on the spectral scale is influenced not only by the geometric parameters of the particles such as size and shape but also by the dielectric properties of the surrounding medium, including its refractive index. We assess the impact of changing the refractive index of the surrounding medium on the shape, amplitude, and position of the extinction maxima of CuS nanoparticles. It is showed that increasing the refractive index of the surrounding medium leads to a significant shift of the plasmon resonance peak into the long-wavelength region of the spectrum an increase in the peak width, and a decrease in its amplitude. Thus, ellipsoid copper monosulfide particles show improved surface plasmon characteristics compared to spherical ones and can be effectively used in the near-infrared spectral region.

**Key words:** *copper monosulfide; localized surface plasmon resonance; extinction spectra; spherical particles; ellipsoidal particles; CuS; interaction of plasmonic particles with electromagnetic radiation.*