

PACS numbers: 42.25.Bs, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.22.Lp, 78.20.Ci, 78.30.Hv, 78.67.Bf

Оптичні властивості наночастинок моносольфіду Купруму у близькій інфрачервоній області спектра

І. Яремчук¹, Т. Булавінець¹, О. Вернигор¹, Я. Гнілицький¹, Р. Лесюк^{1,2,3}

¹*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12,
79013 Львів, Україна*

²*Університет Ростока,
вул. А. Айнштайна, 23,
18059 Росток, Німеччина*

³*Інститут прикладних проблем механіки і математики НАН України,
вул. Наукова, 3^а,
79060 Львів, Україна*

У роботі детально вивчено вплив різних чинників на вислідний оптичний відгук сферичних наночастинок моносольфіду Купруму, починаючи з впливу концентрації вільних носіїв заряду на їхню діелектричну сталу та закінчуючи спектрами екстинкції. Показано, що метод синтези наночастинок CuS впливатиме на значення концентрації вільних носіїв заряду, змінюючи їхню плазмову частоту та діелектричну проникність. А це в свою чергу матиме визначальний вплив на їхній вислідний оптичний відгук. Встановлено, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS, прямо пропорційна їхній плазмовій частоті, зменшується зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища та зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Таким чином, у перспективі, змінюючи умови синтези наночастинок сульфїду Купруму, можна одержати певне значення концентрації вільних носіїв і тим самим бажане значення плазмової частоти, що дає можливість контролювати пік локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Також теоретично досліджено керування оптичними властивостями даного матеріалу зміною розмірів, форми наночастинок і показника заломлення навколишнього середовища. Показано, що несферичні наночастинок характеризуються двома плазмонними піками, що відповідають поперечному та поздовжньому локалізованим поверхневим плазмонним резонансам, а віддаль між піками залежить від співвідношення між осями несферичної наночастинок. Показано можливість зсуву резонансу оптичного поглинання

на локалізованих поверхневих плазмонах у широкому діапазоні інфрачервоних довжин хвиль — від 800 до 1800 нм. Таким чином, досліджуваний матеріал є перспективним для біомедичних застосувань і енергогенерувальних систем в інфрачервоній області спектра. Розрахунки проводилися методом дипольної еквівалентності.

In this work, the influence of various factors on the resulting optical response of spherical copper monosulphide nanoparticles has been studied in detail, starting with the influence of the concentration of free charge carriers on their dielectric constant and ending with extinction spectra. It is shown that the synthesis method for the CuS nanoparticles affects the concentration of free charge carriers by changing their plasma frequency and dielectric constant. In addition, this, in turn, will have a decisive influence on their resulting optical response. It is found that the wavelength and plasma frequency have the highest influence on the magnitude of the complex dielectric constant of CuS nanoparticles. The frequency of localized surface plasmon resonance for the CuS nanoparticles is directly proportional to their plasma frequency and decreases with the increase in both the dielectric constant of the surrounding medium and the damping constant of free carriers. Thus, in the long term, it is possible to obtain a certain value of the concentration of free carriers and, thereby, the desired value of the plasma frequency by changing the synthesis conditions of copper monosulphide nanoparticles. It allows controlling the peak of localized surface plasmon resonance. In addition, the control of the optical properties of this material have been studied theoretically with changing the size, shape of nanoparticles and the refractive index of the surrounding medium. As shown, nonspherical nanoparticles are characterized by two plasmonic peaks corresponding to the transverse and longitudinal localized surface plasmon resonances. The distance between the peaks depends on the ratio between the axes of the nonspherical nanoparticle. The possibility of shifting the resonance of optical absorption on localized surface plasmons in a wide range of infrared wavelengths, from 800 to 1800 nm, is shown. Thus, the material under study is promising for biomedical applications and energy-generating systems within the infrared region of the spectrum. The calculations are carried out by the dipole equivalence method.

Ключові слова: локалізований поверхневий плазмонний резонанс, наночастинки, моносулфід Купруму, комплексна діелектрична проникність.

Key words: localized surface plasmon resonance, nanoparticles, copper monosulphide, complex dielectric permittivity.

(Отримано 26 травня 2021 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що плазмонні властивості найяскравіше проявляються у

шляхетних металів, оскільки останні демонструють екстраординарні оптичні властивості у видимому діапазоні спектра та знайшли широке застосування у різних галузях. Однак останнім часом все ширше зацікавлення викликають колоїдні сильнолеговані нанокристали халькогенідів та оксидів металів [1]. Це, в першу чергу, пов'язано з тим, що такі матеріали характеризуються як напівпровідниковою, так і плазмонною природою [2]. І як результат, вони демонструють синергічне об'єднання характерних оптоелектронних властивостей нанорозмірних напівпровідників і оптичний відгук локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) [3].

Яскравими представниками таких матеріалів є сульфід Купруму — напівпровідникові сполуки складом із широким фазовим різноманіттям. Халькоцит (Cu_2S) починає цей ряд як стехіометрична сполука. В міру зменшення вмісту Купруму, матеріал кристалізується у таких фазах як, наприклад, дюрлеїт ($\text{Cu}_{1.94}\text{S}$), дігеніт ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), спіонкопіт ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$) і ковеліт (Cu_1S), кожна з яких має унікальну кристалічну структуру. Загальна формула даного ряду — Cu_{2-x}S , де зі зростанням x матеріал характеризується все більшою кількістю дірок. Завдяки відносно високій концентрації дірок, ці матеріали демонструють смуги резонансів локалізованих поверхневих плазмонів у близькій ІЧ-області спектра (1000–2000 нм).

Об'ємний сульфід Купруму є важливим матеріалом з технологічної точки зору через його нетоксичність, поширеність у природі, відносну дешевизну, а крім того, вдалу величину забороненої зони для застосування у фотовольтаїці [4]. У моносульфіді Купруму (ковеліт) інтенсивність плазмонних ліній спектра поглинання є найбільшою серед усіх перелічених фаз додатково завдяки кристалічній будові. Через часткове заповнення p -орбіталей Купруму [5] концентрація дірок сягає 10^{22} см^{-3} . Крім цього, діркові стани валентної зони характеризуються значним ступенем делокалізації, що дає змогу інтерпретувати дірки як вільні носії заряду [2] та застосувати для опису їх теорію Друде. Раніше було виявлено надпровідні властивості при 1,63 К в об'ємній фазі ковеліту [6]. Не випадково моносульфід Купруму характеризується металічною поведінкою, а наночастинки цього матеріалу демонструють поглинання в умовах ЛППР в близькому інфрачервоному діапазоні (1000–1700 нм) [7, 8].

Було продемонстровано низку застосувань матеріалу сульфідів Купруму у нанорозмірній формі в області фотокаталізи [9, 10], оптоелектроніки [11, 12], сенсорів [13, 14] і біомедицини [15, 16].

Важливі роботи із синтезу та вивчення плазмонних наночастинок CuS були опубліковані групами Burda [17] та Alivisatos [18]. Автори встановили, що інтенсивність і положення піка ЛППР

залежать від розміру. Зокрема, в дуже маленьких наночастинках (порядку 3 нм) екстинкція ЛППР відсутня, і її інтенсивність збільшується зі збільшенням розміру наночастинки. Крім того, було підтверджено строгу залежність плазмонного піка від показника заломлення навколишнього середовища. Недавні дослідження показали, що зменшення розмірів частинок CuS до наномасштабу додатково викликає істотну зміну їхніх фізичних і хемічних властивостей через ефект квантового конфайнменту [19, 20]. І, відповідно, зміна таких властивостей вплине на вислідний оптичний відгук наноструктур. Тому значну увагу науковців зосереджено на виробництві наноструктурованих сульфідів Купруму різного розміру, форми та розмірності.

Іншим перспективним напрямом досліджень є об'єднання наноструктурованих шляхетних металів, що характеризуються вільними електронами, з сульфідами Купруму — класом плазмонних напівпровідників *p*-типу, в структури типу ядро–оболонка [21, 22]. Це дає змогу створення подвійних плазмонних гетеронаноструктур з унікальними мультиплексними оптичними характеристиками. Такі структури характеризуються плазмонними дірковими коливаннями в напівпровідникових оболонках, плазмонними електронними коливання в металевих ядрах і міжзонними електронними переходами з валентної зони в зону провідності [23]. Подвійні плазмонні наночастинки типу ядро–оболонка (сульфід Купруму–метал) демонструють цікаві мульти-модальні фототермічні та фотокаталітичні властивості за селективного фотозбудження різних оптичних переходів на їхніх характерних резонансних частотах [24, 25].

Варто зазначити, що незважаючи на те, що останніми роками велика кількість наукових публікацій стосовно наноструктурованого сульфиду Купруму регулярно з'являється, багато питань все ще залишаються відкритими. Досі немає однозначної відповіді, які основні параметри/характеристики наночастинок сульфиду Купруму матимуть визначальний вплив на їхнє резонансне поглинання, розсіяння фотонів або підсилення електричного поля в близькому інфрачервоному діапазоні [26, 27]. Більше того, слід провести всебічне дослідження, що враховує продуктивність і практичність плазмонних наночастинок CuS, що уможливить використання їх у спеціалізованих застосуваннях.

Тому в нашій роботі ми детально вивчили вплив різних чинників на вислідний оптичний відгук сферичних наночастинок сульфиду Купруму, починаючи з впливу концентрації вільних носіїв заряду на діелектричну сталу та закінчуючи спектрами поглинання. Далі досліджено керування оптичними властивостями сульфідів Купруму залежно від їхнього розміру та показника заломлення навколишнього середовища. Проаналізовано перспективи

подальшого застосування у різних галузях.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ДИСКУСІЯ

2.1. Вплив структурних параметрів CuS на його діелектричну сталу

Першим етапом роботи є розрахунок і вивчення залежності властивостей плазмонних наночастинок CuS від їхніх структурних характеристик, зокрема від концентрації вільних носіїв (дірок), плазмової частоти, сталої затухання вільних носіїв і діелектричної проникності наночастинок. Одержані результати моделювання можуть стати корисним інструментом для синтезу наночастинок із заданими заздалегідь оптичними параметрами. Плазмонні властивості CuS раціоналізовані в межах моделю Друде [13]. Єдина істотна різниця полягає в тому, що концентрація носіїв, — електронів, — насправді є концентрацією дірок, а плазмова частота залежить не від ефективної маси електронів, а від ефективної маси дірок.

Для вивчення плазмонних характеристик CuS в залежності від його структурних параметрів спочатку визначено, як концентрація вільних дірок впливає на плазмову частоту. Початкові умови для таких розрахунків були обрані наступним чином: ефективну масу дірок прийнято рівною 1 (в одиницях маси спокою електрона $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг); діелектрична проникність вільного простору становить $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹; заряд електрона — $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Передбачалося, що концентрація носіїв (дірок) у наночастинках CuS варіюється від $2,8 \cdot 10^{21}$ до $2,8 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [3–14]. Звернімо увагу, що концентрація вільних носіїв у реальних зразках залежить від технології одержання сульфідів Купруму та може істотно різнитися в залежності від різних чинників, наприклад точного стехіометричного відношення Cu:S у межах одної фази. Розрахунки проводилися методом дипольної еквівалентності [28].

Результати розрахунку залежності плазмової частоти наночастинок CuS від концентрації вільних дірок показали, що плазмова частота змінюється в діапазоні від 2,5 до 6,0 еВ, що узгоджується із літературними даними [3]. Стала затухання лежить у діапазоні від 0,2 до 0,5 еВ. Значення дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS в залежності від довжини хвилі, плазмової частоти та сталої затухання вільних носіїв показано на рис. 1. У разі залежності дійсної й уявної частин діелектричної проникності від довжини хвилі передбачалося, що плазмова частота становить 4,5 еВ, а стала затухання вільних носіїв — 0,2 еВ.

Як видно з рис. 1, а, дійсна частина діелектричної проникнос-

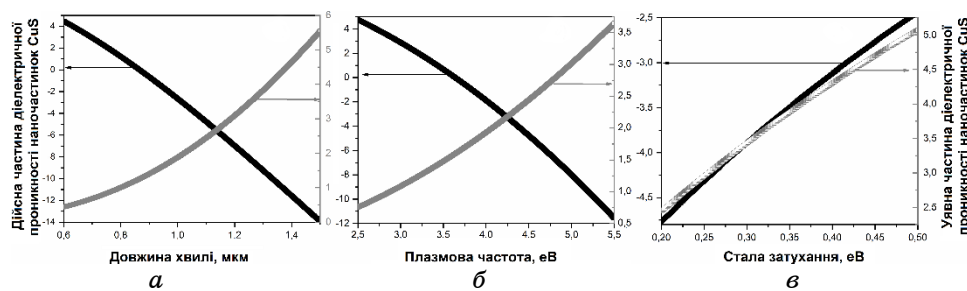


Рис. 1. Залежності діелектричної проникності наночастинок CuS від довжини хвилі випромінювання (а), плазмової частоти (б) та сталої затухання (в).¹

ти змінюється від $-14,0$ до $4,3$, коли довжина хвилі λ змінюється від $0,6$ до $1,7$ мкм. Уявна частина діелектричної проникності варіюється від $0,46$ до $5,5$ для того ж діапазону довжин хвиль. Розрахунок залежностей дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS від їхньої плазмової частоти (рис. 1, б) проводився для довжини хвилі у $1,1$ мкм. Значення дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS змінюються від $-10,78$ до $4,232$ та від $0,46$ до $3,61$ відповідно, коли плазмова частота змінюється від $2,5$ eV до $5,5$ eV (рис. 1, б). Дійсна частина діелектричної проникності не змінилася надто сильно; водночас значення уявної частини зменшилося майже в два рази порівняно з рис. 1, а. Для розрахунків залежності дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS від сталої затухання вільних носіїв (рис. 1, в) використовували довжину хвилі у $1,1$ мкм і плазмову частоту у $4,5$ eV. Значення сталої затухання вільних носіїв варіювалося в діапазоні від $0,2$ до $0,5$ eV. Значення дійсної частини діелектричної проникності від'ємне та змінюється від $-5,1$ до $-2,5$. Уявна частина діелектричної проникності змінюється від $2,5$ до $5,09$.

Загалом можна стверджувати, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Таким чином, метод синтезу наночастинок CuS впливатиме на значення концентрації вільних носіїв заряду, змінюючи їхню плазмову частоту та діелектричну проникність. А це, в свою чергу, матиме визначальний вплив на їхній вислідний оптичний відгук.

2.2. Спектральні характеристики наночастинок CuS в залежності від структурних параметрів

Наступним кроком дослідження є розрахунок частоти ЛППР

сферичних наночастинок CuS від їхньої плазмової частоти. Відомо, що частота ЛППР залежить від плазмової частоти, діелектричної проникності навколишнього середовища та сталої затування. У представлених нижче розрахунках ми не враховуватимемо вплив розміру наночастинок, а обмежимося першим наближенням. Таким чином, ми припускаємо, що плазмова частота змінюється від 2,5 до 4,5 еВ. Діелектрична проникність навколишнього середовища становить 1,33 (вода). Стала затування обрано у 0,5 еВ. Результати розрахунків показано на рис. 2, *а*. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS прямо пропорційна плазмовій частоті та змінюється від 1 до 2 еВ.

Проведено дослідження залежності частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від діелектричної проникності середовища, в якому вони знаходяться. Діелектрична проникність навколишнього середовища варіювалася від 1,00 до 2,53. Значення плазмової частоти було обрано рівним 4,0 еВ. Стала затування становить 0,5 еВ, як і в попередньому випадку. Результати розрахунків наведено на рис. 2, *б*. Встановлено, що частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу монотонно спадає зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища. Таким чином, положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу зміститься в область більших довжин хвиль.

На останньому етапі цього дослідження було розраховано залежність частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від сталої затування вільних носіїв (рис. 2, *в*). При проведенні розрахунку значення сталої затування вільних носіїв варіювалося в діапазоні від 0,2 до 0,5 еВ. Значення діелектричної проникності навколишнього середовища обрано у

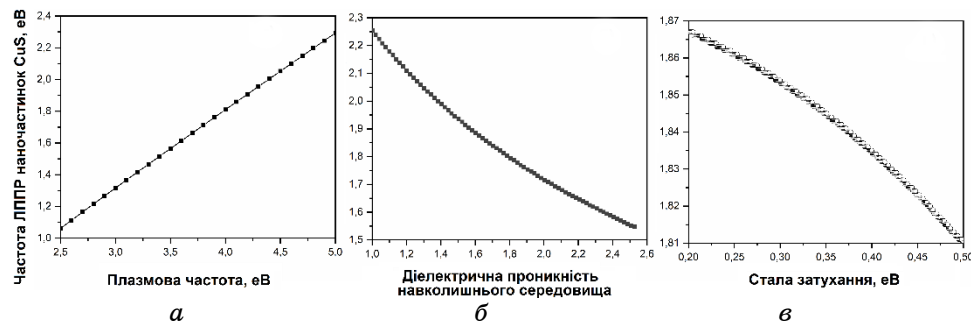


Рис. 2. Залежності частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від плазмової частоти (*а*), діелектричної проникності навколишнього середовища (*б*) та сталої затування (*в*).²

1,33, а частоти плазми — у 4,0 еВ. З рисунку 2, *в* видно, що частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS монотонно зменшується зі збільшенням сталої затухання. Фізичне значення сталої затухання наступне: вона обернено пропорційна середньому часу релаксації — часу між двома зіткненнями носіїв заряду (електрон-електронні зіткнення, розсіювання на ґратниці). Зменшення цього часу (відповідно, збільшення сталої затухання) свідчить про інтенсивне розсіювання і, відповідно, зменшення ефективної провідності, внаслідок чого система «змушена» зменшувати частоту резонансів.

На основі представлених вище результатів розраховано коефіцієнт екстинкції наночастинок CuS як функцію довжини хвилі за різних значень плазмової частоти. Було обрано, що високочастотна діелектрична проникність дорівнює 9,0. Довжина хвилі змінюється в діапазоні від 0,6 до 1,6 мкм. Значення сталої затухання вільних носіїв змінювалося від 0,2 до 0,32 еВ, а плазмової частоти — від 4,0 до 4,6 еВ з кроком у 0,2 еВ. Крім того, ми припускаємо, що радіус наночастинок дорівнює 50 нм. Показник заломлення середовища, в якому вони знаходяться, варіювався від 1,0 до 1,57. Результати моделювання залежностей коефіцієнта екстинкції від довжини хвилі для різних параметрів наведено на рис. 3. Одержані результати свідчать про те, що зі зменшенням плазмової частоти значення коефіцієнта екстинкції зменшуються (рис. 3, *а*). Крім того, зміна значення плазмової частоти істотно впливає на положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Пік зміщується в область більших довжин хвиль із зменшенням частоти плазми.

Іншим параметром, який може впливати на вислідний оптичний відгук наночастинок CuS, є стала затухання вільних носіїв заряду. Результати розрахунків показали, що коефіцієнт екстин-

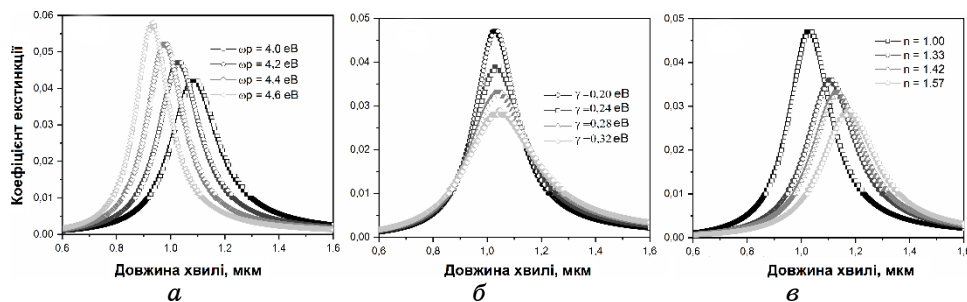


Рис. 3. Залежність коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS від довжини хвилі падаючого випромінювання за різних значень плазмової частоти (*а*), сталої затухання вільних носіїв (*б*) і діелектричної проникності навколишнього середовища (*в*).³

кції наночастинки CuS зменшується зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв (рис. 3, б). Однак слід зазначити, що положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в цьому випадку зміниться неістотно та буде знаходитися на довжині хвилі близько 1 мкм. Водночас, зростає півширина смуги поглинання, що разом із зменшенням екстинкції свідчить про поступове гасіння резонансу.

Спектри екстинкції досліджуваних наночастинок також є чутливими до зміни показника заломлення навколишнього середовища, як це показано на рис. 3, в. Збільшення показника заломлення навколишнього середовища приводить до зсуву піка плазмонного поглинання в область більших довжин хвиль. Однак його амплітуда зменшується. Для прикладу, коли наночастинка знаходиться у повітрі, коефіцієнт екстинкції дорівнює 0,047, а у випадку середовища з показником заломлення у 1,57 амплітуда понижується приблизно на третину (і дорівнює 0,03).

Загалом, можна стверджувати, що плазмова частота та показник заломлення середовища, в якому розміщені наночастинки, мають найбільший вплив на значення коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS. Таким чином, у перспективі, змінюючи умови синтезу наночастинок сульфідів Купруму, можна одержати певне значення концентрації вільних носіїв і, тим самим, бажане значення плазмової частоти, що дає можливість контролювати пік локалізованого поверхневого плазмонного резонансу.

2.3. Спектральні характеристики наночастинок CuS в залежності від їхніх геометричних параметрів

Відомо, що розмір наночастинок металів істотно впливає на їхні вислідні оптичні характеристики. Тому було проведено дослідження залежності перерізу поглинання сферичних наночастинок CuS від їхнього розміру. Для моделювання використовувалися наночастинки з радіусами у 50, 70, 90 та 110 нм. В якості показника заломлення навколишнього середовища використано повітря (показник заломлення = 1). Залежність перерізу поглинання від довжини хвилі для наночастинок сульфідів Купруму для різних розмірів наночастинок зображено на рис. 4, а. З цього рисунку видно, що пік плазмонного поглинання знаходиться на довжині хвилі у 1,03 мкм для наночастинок обраних розмірів. Окрім того, варто зазначити, що півширина смуги поглинання зростає зі збільшенням розмірів наночастинок. Отже, узагальнюючи одержані результати, можемо стверджувати, що розмір наночастинок, в першу чергу, впливає на максимальне значення перерізу поглинання. Він також приводить до зміни півширини спектра смуги поглинання, але практично не впливає на поло-

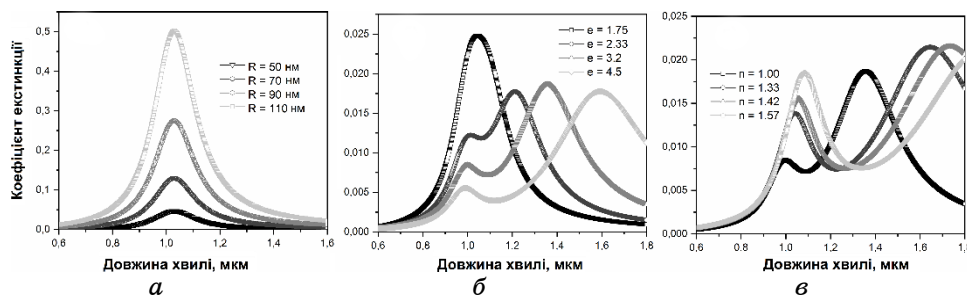


Рис. 4. Залежність коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS від довжини хвилі випромінювання за різних значень радіуса наночастинок (*a*), співвідношення між осями сферичної наночастинки (*б*) та діелектричної проникності навколишнього середовища (*в*).⁴

ження піка плазмонного резонансу.

В процесі синтезу не завжди вдається одержати наночастинок ідеально сферичної форми; тому на наступному етапі роботи проведено моделювання двох типів наночастинок, яких деформовано по осі Ox та осі Oy , — так звані ‘prolate’- і ‘oblate’-наночастинок. Для цього використано теорію Ганса–Мі [29]. Залежність перерізу поглинання від довжини хвилі несферичних наночастинок CuS за різних значень півосі a представлено на рис. 4, *б*. Форму наночастинок вибрано таким чином, щоб змінювалася лише одна піввісь, а дві інші залишалися постійними. Піввісь a змінювалася від 60 до 90 нм, вісь b і c змінювалися від 20 до 40 нм. З рисунку 4, *б* видно, що несферичні наночастинок характеризуються двома чіткими плазмонними піками, що відповідають поперечному та повздовжньому локалізованим поверхневим плазмонним резонансам. Перший пік знаходиться на довжині хвилі у 1,0 мкм для всіх розмірів наночастинок, а другий зсувається у довгохвильову область із збільшенням співвідношення між півосями (e). Варто зазначити, що величина першого максимуму зменшується із збільшенням e ; в той же час амплітуда другого максимуму залишається практично незмінною.

На рисунку 4, *в* представлено залежність перерізу поглинання від довжини хвилі нанострижнів CuS за умови, що піввісь a дорівнює 80 нм, а півосі b та c дорівнюють 25 нм. З рисунку бачимо, що перший пік є менш чутливим до зміни діелектричної проникності навколишнього середовища на відміну від другого: зокрема, перший пік зсувається на 0,08 мкм зі зміною показника заломлення від 1,0 до 1,57, а другий — більше ніж на 0,5 мкм. Порівнюючи рисунки 3, *в* та 4, *в*, бачимо, що наночастинок сферичної форми демонструють вищу чутливість до зміни показника заломлення навколишнього середовища. Причому, незважаючи

на те, що розглядалася наночастинка з меншими розмірами, ніж у попередньому випадку (рис. 3, *a*), перший пік знаходиться практично у тому самому місці спектральної шкали, а саме, близько довжини хвилі у 1,39 мкм. Положення другого плазмонного піка є чутливим до зміни розміру наночастинки та зі збільшенням півосі *b* зсувається у довгохвильову область спектра. Як і у попередньому випадку, величина максимуму першого піка залишається незмінною, а величина другого зростає зі збільшенням розміру наночастинки.

Узагальнюючи, можемо сказати, що віддаль між піками буде залежати від співвідношення осей несферичної наночастинки, що узгоджується з відомими результатами для еліпсоїдів металевих наночастинок [30].

Очевидно, що наночастинки моноссульфіду Купруму характеризуються цікавими та перспективними властивостями — яскраво вираженими, інтенсивними піками поглинання у близькій ІЧ-області спектра, чутливими до різних параметрів системи та навколишнього середовища. Зокрема, спектральне вікно плазмонної активності даного матеріалу перекривається із другим біологічним вікном прозорості, що разом із нетоксичністю CuS вказує на перспективу його застосування у біосистемах. Крім цього, інтенсивне поглинання у тій частині спектра, яка є абсолютно втраченою для більшості сонячних елементів, вказує на можливість впровадження CuS як додаткового поглинача інфрачервоних фотонів для застосування в енергогенеравальних системах.

3. ВИСНОВКИ

В роботі встановлено вплив структурних параметрів CuS на його діелектричну сталу. Показано, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Розраховано спектральні характеристики наночастинок CuS залежно від їхніх структурних і геометричних параметрів. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS, прямо пропорційна їхній плазмовій частоті, зменшується зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища та зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Крім того, зі зменшенням плазмової частоти значення коефіцієнта екстинкції зменшується, а зміна значення плазмової частоти істотно впливає на положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Результати розрахунків показали, що коефіцієнт екстинкції наночастинок CuS зменшується зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Однак слід зазначити, що положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в цьому ви-

падку не зміниться та буде знаходитися на довжині хвилі близько 1 мкм. Збільшення показника заломлення навколишнього середовища приводить до зсуву піка плазмонного поглинання в область більших довжин хвиль. Встановлено, що плазмова частота та показник заломлення середовища, в якому розміщені наночастинки, мають найбільший вплив на значення коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS. Проведено моделювання двох типів наночастинок, яких деформовано по двох осях. Показано, що несферичні наночастинки характеризуються двома плазмонними піками, що відповідають поперечному та повздовжньому локалізованому поверхневим плазмонним резонансам, а віддаль між піками залежить від співвідношення між осями несферичної наночастинки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Z. Liu, Y. Zhong, I. Shafei, R. Borman, S. Jeong, J. Chen, Y. Losovyj, X. Gao, N. Li, Y. Du, E. Sarnello, T. Li, D. Su, W. Ma, and X. Ye, *Nature Communications*, **10**, No. 1: 1 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09165-2>
2. Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile, V. Grillo, S. D'Agostino, F. Della Sala, C. Giannini, D. Altamura, C. Oelsner, C. Krysch, and P. D. Cozzoli, *ACS Nano*, **7**, No. 8: 7352 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn403035s>
3. S. Sun, P. Li, S. Liang, and Z. Yang, *Nanoscale*, **9**, No. 32: 11357 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR03828C>
4. P. Roy and S. K. Srivastava, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, No. 41: 7801 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CE01304F>
5. W. Liang and M. H. Whangbo, *Solid State Communications*, **85**, No. 5: 405 (1993); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90689-K](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90689-K)
6. F. Di Benedetto, M. Borgheresi, A. Caneschi, G. Chastanet, C. Cipriani, D. Gatteschi, G. Pratesi, M. Romanelli, and R. Sessoli, *Eur. J. Mineral.*, **18**, No. 3: 283 (2006); <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0283>
7. M. I. Din and R. Rehan, *Analytical Letters*, **50**, No. 1: 50 (2017); <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>
8. R. Lesyuk, E. Klein, I. Yaremchuk, and C. Klinke, *Nanoscale*, **10**, No. 44: 20640 (2018); doi:10.1039/C8NR06738D
9. W. Xu, S. Zhu, Y. Liang, Z. Li, Z. Cui, X. Yang, and A. Inoue, *Scientific Reports*, **5**, No. 1: 1 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep18125>
10. C. Nethravathi, J. T. Rajamathi, and M. Rajamathi, *ACS Omega*, **4**, No. 3: 4825 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03288>
11. X. L. Yu, C. B. Cao, H. S. Zhu, Q. S. Li, C. L. Liu, and Q. H. Gong, *Advanced Functional Materials*, **17**, No. 8: 1397 (2007); <https://doi.org/10.1002/adfm.200600245>
12. R. Zeinodin, F. Jamali-Sheini, and M. Cheraghizade, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **123**: 105501 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105501>
13. U. Shamraiz, R. A. Hussain, and A. Badshah, *Journal of Solid State Chem-*

- istry, **238**: 25 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>
14. H. Nishi, K. Asami, and T. Tatsuma, *Optical Materials Express*, **6**, No. 4: 1043 (2016); <https://doi.org/10.1364/OME.6.001043>
 15. S. Goel, F. Chen, and W. Cai, *Small*, **10**, No. 4: 631 (2014); <https://doi.org/10.1002/sml.201301174>
 16. L. Wang, *RSC Advances*, **6**, No. 86: 82596 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA18355G>
 17. Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, and C. Burda, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, No. 12: 4253 (2009); <https://doi.org/10.1021/ja805655b>
 18. J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, *Nature Materials*, **10**, No. 5: 361 (2011); <https://doi.org/10.1038/nmat3004>
 19. M. R. Gao, Y. F. Xu, J. Jiang, and S. H. Yu, *Chemical Society Reviews*, **42**, No. 7: 2986 (2013); <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
 20. I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Manna, *Physics Reports*, **674**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.01.003>
 21. Y. Xie, W. Chen, G. Bertoni, I. Kriegel, M. Xiong, N. Li, M. Prato, A. Riedinger, A. Sathya, and L. Manna, *Chemistry of Materials*, **29**, No. 4: 1716 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05184>
 22. Q. Lv, M. Y. Gao, Z. H. Cheng, Q. Chen, A. G. Shen, and J. M. Hu, *Chemical Communications*, **54**, No. 95: 13399 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8CC07788F>
 23. M. Sun, X. Fu, K. Chen, and H. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, No. 41: 46146 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13420>
 24. V. Sharma and P. Jeevanandam, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **20**, No. 8: 5223 (2020); <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18524>
 25. Q. Li, F. Wang, L. Sun, Z. Jiang, T. Ye, M. Chen, Q. Bai, C. Wang, and X. Han, *Nano-Micro Letters*, **9**, No. 3: 35 (2017); [doi:10.1007/s40820-017-0135-7](https://doi.org/10.1007/s40820-017-0135-7)
 26. S. Shahi, S. Saeednia, P. Iranmanesh, and M. Hatefi Ardakani, *Luminescence*, **36**, No. 1: 180 (2021); [doi:10.1002/bio.3933](https://doi.org/10.1002/bio.3933)
 27. L. Chen, H. Hu, Y. Chen, J. Gao, and G. Li, *Materials Advances*, **2**: 907 (2021); [doi:10.1039/D0MA00837K](https://doi.org/10.1039/D0MA00837K)
 28. N. G. Khlebtsov, *Quantum Electron.*, **38**: 504 (2008); <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/QE2008v038n06ABEH013829>
 29. M. Ranjan, *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, No. 9: 1 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1908-7>
 30. T. Ambjörnsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, and M. Käll, *Physical Review B*, **73**, No. 8: 085412 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085412>

¹Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandera Str.,
UA-71013 Lviv, Ukraine

²Institute of Physics, University of Rostock,
23–24, Albert-Einstein-Straße,
18059 Rostock, Germany

³Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, N.A.S. of Ukraine,
3^b, Naukova Str.,
UA-79060 Lviv, Ukraine

¹ Fig. 1. Dependences of the dielectric constant of CuS nanoparticles on the radiation wave-

length (a), on the plasma frequency (β), and on the damping constant (ϵ).

² **Fig. 2.** Dependences of the localized surface plasmon resonance frequency of CuS nanoparticles on the plasma frequency (a), on the dielectric constant of the surrounding medium (β), and on the damping constant (ϵ).

³ **Fig. 3.** Dependence of the extinction coefficient of CuS nanoparticles on the wavelength of incident light at various values of the plasma frequency (a), the damping constant of free carriers (β), and the dielectric constant of the surrounding medium (ϵ).

⁴ **Fig. 4.** Dependence of the extinction coefficient of CuS nanoparticles on the radiation wavelength at different values of the nanoparticle radius (a), the ratio between the axes of spheroid nanoparticles (β), and the dielectric constant of the surrounding medium (ϵ).