

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КОВЕЛЛИНЕ: ПОЛОЖЕНИЕ Cu1

А.И. Погорельцев¹, В.Л. Матухин¹, О.А. Сафонова¹, А.Р. Шарипова¹,
Г.Н. Исламова¹, Е.В. Шмидт¹, Д.А. Шульгин²

¹Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, Россия
apogoreltsev@rambler.ru

Резюме: Синтезированный образец ковеллина был исследован методами ЯКР ^{63,65}Cu. Экспериментально определенные значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии η были использованы для изучения распределения электронной плотности в области квадрупольных ядер в положении Cu1. Обнаружено, что связь Cu-S в положении Cu1 является ионной, а щель LUMO-HOMO уменьшается с повышением температуры.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), градиент электрического поля (EFG), квадрупольные параметры, *ab initio* расчеты электронной структуры, распределение электронной плотности.

DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-5-6-118-128

TOPOLOGICAL FEATURES OF THE ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION IN COVELLITE: POSITION Cu1.

A.I. Pogoreltsev¹, V.L. Matukhin¹, O.A. Safonova¹, A.R. Sharipova¹, G.N. Islamova¹,
E.V. Shmidt¹, D.A. Shul'gin²

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

²Education Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI,
Kazan, Russia
apogoreltsev@rambler.ru

Abstract: The synthesized sample of covellite was investigated by NQR ^{63,65}Cu methods. The experimentally determined values of the quadrupole frequency ν_Q and the asymmetry parameter η have been used to study the distribution of electron density in the region of the quadrupole nuclei in position Cu1. It is found that Cu-S bond in position Cu1 is ionic, and the gap LUMO-HOMO decreases with increasing temperature.

Keywords: nuclear quadrupole resonance (NQR), electric field gradient (EFG), quadrupole parameters, *ab initio* calculations of electronic structure, electron density distribution.

Введение

Медные сульфиды, к которым относится ковеллин (CuS), широко используются как элементы солнечных батарей [1–4], в электропроводящих слоях на поверхностях полимеров

[5], в газовых сенсорах [6–9], как каталитические материалы для фотохимических преобразователей солнечной энергии [10; 11] и т.д. Все фазы группы соединений Cu_xS ($x=1-2$) относятся к полупроводникам p -типа из-за наличия медных вакансий в решетке [12].

Основу структуры ковеллина составляет гексагональный (пространственная группа C_{6v}/mms) трехслойный пакет **ABA** (достаточно хорошо просматривается на кластере – см. ниже). Слой **A** складывается тетраэдрами CuS_4 . Слой **B** представляет собой сетку из треугольников S_3 , в центрах которых находятся атомы Cu. В пределах пакета тетраэдры ориентированы своими вершинами навстречу друг другу, имея общими атомы S слоя **B**. Комбинация плоскостной структуры и электрических свойств делают ковеллин уникальным среди бинарных сульфидов – он имеет низкое электрическое сопротивление ($\sim 10^{-7}$ ом*м), полупроводниковую зонную щель (1,27-1,75эВ [13; 14]), и после фазового перехода в орторомбическую фазу при 55K становится сверхпроводником при 1,7K.

В настоящей работе представлены результаты исследований топологии распределения электронной плотности в искусственном образце ковеллина в области Cu1.

Синтез образцов и методика эксперимента

Порошковый образец CuS синтезировался прямой реакцией элементов меди и серы высокой чистоты. Смесь медной фольги чистоты 99,9985% и серы кристаллической чистоты 99,999% была нагрета до 450°C и выдержана при этой температуре в течение 2 недель в вакуумной кварцевой трубе. Далее состав был охлажден и спрессован в форму диска, после этого полученное вещество было помещено в вакуумную кварцевую трубу, нагрето до 400°C и выдержано при этой температуре в течение 3 недель. Синтезированный образец ковеллина был подтвержден рентгеновским анализом.

Измерения спектров ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ проводились на многоимпульсном спектрометре ЯКР *Tecmag-Redstone* с использованием накопителя сигналов спинового ЯКР эха и детектированы в интервале температур 1,7–300 K.

Гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия может быть записан в виде

$$H = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)]. \quad (1)$$

В частности, для ядер со спином $I = 3/2$ ($^{63,65}\text{Cu}$) частоты ЯКР будут иметь вид

$$\nu_Q = \frac{1}{2} e^2 Q V_{zz} (1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}, \quad (2)$$

где V_{zz} – наибольшая из главных осей тензора градиента электрического поля (ГЭП); η – параметр асимметрии $\eta = (|V_{xx}| - |V_{yy}|) / |V_{zz}|$; eQ – ядерный электрический квадрупольный момент данного квадрупольного ядра.

Результаты и расчеты

Температурная зависимость частоты ЯКР ^{63}Cu $\nu(T)$ была изучена в температурном диапазоне 1,7÷300K. Частота характеризуется линейной зависимостью $d\nu/dT = 1,1$ kHz/K, $\nu(1,7\text{K}) = 14,83$ МГц. Как правило, для некубических металлов эта зависимость характеризуется согласно закону $T^{3/2}$, который соответствует линейной связи между электронной частью градиента электрического поля и фактором Дебая-Валлера:

$$\nu_Q = \nu_Q^0 (1 - \alpha T^{3/2}), \quad (3)$$

где ν_Q^0 – частота ЯКР при 0 K в отсутствии электронно-фононного взаимодействия; α – константа; T – температура. Температурная зависимость частот ЯКР ^{63}Cu ковеллина CuS от 4 до 300 K показана на рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, наблюдается

монотонный рост частоты ЯКР ^{63}Cu по мере уменьшения температуры от 300 до 60 К, что отражено на рисунке посредством аппроксимирующей прямой. Далее температурная зависимость $\nu_Q(T)$ заметно уменьшает угол наклона (есть область плато) вплоть до температур ~ 7 К. Особенности поведения температурной зависимости $\nu(T)$ при температурах ниже 60 К, вероятнее всего связаны с переходом исследуемого соединения в орторомбическую фазу при 55 К.

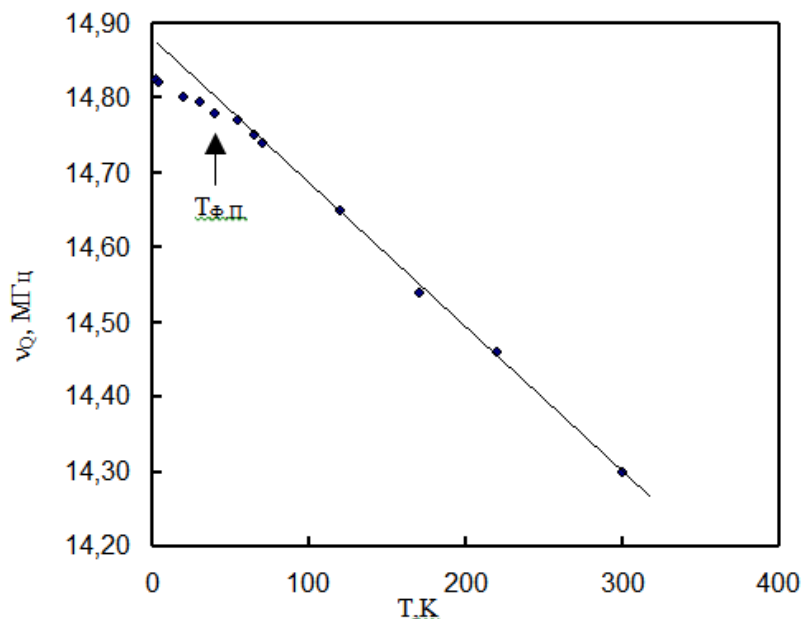


Рис. 1. Температурные зависимости частот ЯКР ^{63}Cu ковелина CuS

Нами были выполнены *ab initio* оценки ГЭП на ядрах меди с “опорой” на квадрупольные параметры (в данном случае – это ЯКР частота ν_Q) в системе CuS. Оценки ГЭП на ядрах меди были выполнены *ab initio* методом с использованием кластерного подхода. Расчеты проведены в рамках самосогласованного ограниченного метода Хартри – Фока с открытыми оболочками (*SCF-LCAO-ROHF*, базис *MINI*) с помощью программы *FIREFLY* [15]. Наибольший кластер, для которого проводили расчеты, имел формулу (для позиции Cu1) $\text{Cu}_{21}\text{S}_{30}^n$ ($R \sim 6\text{\AA}$, 51 атом) (рис. 2), где n -заряд кластера, который необходимо определить исходя из полученных в эксперименте квадрупольных параметров. Следует отметить, что размеры кластера существенным образом влияют на величину ГЭП и, соответственно, на частоту ЯКР: у кластеров меньших размеров значения частот заметно выше наблюдаемых в эксперименте. Поэтому, на наш взгляд, величина ГЭП в данной позиции во многом определяется решеточным вкладом (первое слагаемое в выражении (4)).

Вклад в ГЭП учитывали в виде двух слагаемых: вклад от ионного остова кристалла и вклад от электронного окружения ядра (соответственно первое и второе слагаемые в выражении

$$q_{a\beta}(A) = -\sum_k' Z_k \{3(r_{ka} - A_a)(r_{k\beta} - A_\beta) - \delta_{a\beta} |r_k - A|^2\} / |r_k - A|^5 + \\ + 2\sum_i <\phi_i | \{3(r_{ia} - A_a)(r_{i\beta} - A_\beta) - \delta_{a\beta} |r_i - A|^2\} / |r_i - A|^5 | f_i >', \quad (4)$$

где индексы α и β пробегают значения x, y, z ; A – позиция ядра (радиус-вектор ядра), на котором вычисляются компоненты тензора ГЭП; r – радиус-вектор положения электрона; индекс k проходит все номера ядер с зарядами Z_k ; при этом $r_k=A$ не учитывается. Суммирование по индексу i означает суммирование по всем электронам на занятых молекулярных орбиталях; φ_i – волновая функция i -й молекулярной орбитали.

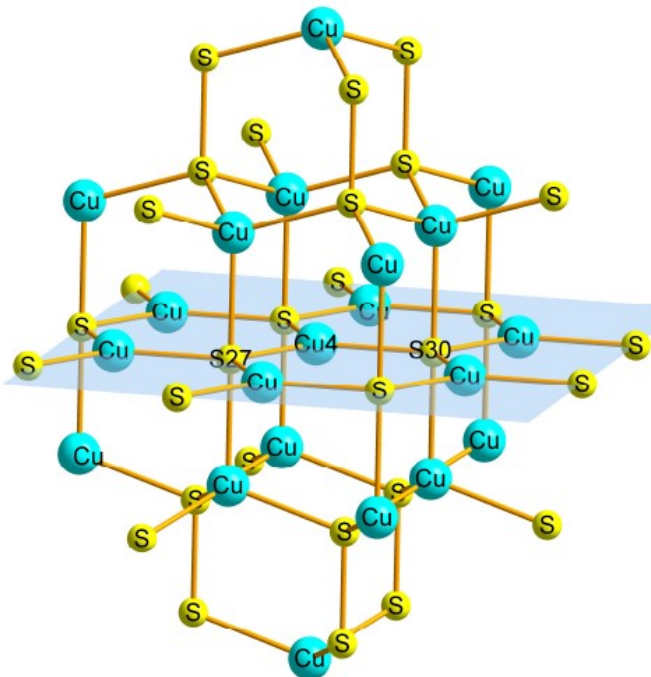


Рис. 2. Кластер $\text{Cu}_{21}\text{S}_{30}^n$. Центральный атом Cu4 относится к позиции CuI. Показана исследуемая плоскость S30-Cu4-S27

В настоящей работе, исходя из возможных валентных состояний атомов, расчеты ГЭП проводили в диапазоне $-39 \leq n \leq 3$, то есть для 43 точек. Величины частот получали с учетом величины ядерного квадрупольного момента меди $Q(^{63}\text{Cu}) = -0,211b$.

С учетом выполненной аппроксимации были найдены три точки, которые неплохо соответствуют температурной зависимости частоты ЯКР: 1. $n=-1$, $\nu=14,7\text{МГц}$, $\eta=0,0214$; 2. $n=-2$, $\nu=14,368\text{МГц}$, $\eta=0,1025$; 3. $n=-10$, $\nu=14,20\text{МГц}$, $\eta=0,008$. Принимая во внимание возможную «затянутость» фазового перехода вверх по температуре [9] до 90 К, можно предположить, что точка 1 принадлежит области фазового перехода, точка 3 – состоянию при комнатной температуре и точка 2 – некоторой промежуточной области. Для данных кластеров были проведены детальные расчеты, в том числе построены карты распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра Cu-центральный атом меди.

Анализ и обсуждение

Анализ проводился в рамках теории Р. Бейдера [16]. Электронная плотность $\rho(r)$ является скалярной функцией, имеющей максимумы, минимумы и седловые точки. Согласно Р. Бейдеру эти особенности можно охарактеризовать полем градиента электронной плотности (ЭП) $\nabla \rho(r, R)$, среди которого выделяют критические точки ЭП – точки, где градиент ЭП $\nabla \rho(r)$ равен нулю. Сорт и количество критических точек определяют строение многоэлектронной системы и взаимодействия в ней. Чтобы охарактеризовать сорт

критической точки, вычисляют вторые производные ЭП, которые составляют симметричную действительную матрицу размером 3×3 (гессиан $\partial^2 \rho / \partial x_i \partial x_j$). В окрестности энергетически стабильных конфигураций ядер критические точки $\rho(r)$ имеют ранг 3. Если ранг $p < 3$, то критическая точка нестабильна. Возможны всего четыре невырожденные критические точки ЭП: (3, -3), (3, -1), (3, 1), (3, 3). Критические точки (3, -3) отвечают локальным максимумам ЭП, которые совпадают с положениями ядер; точка (3, 1) называется циклической критической точкой и важна для анализа циклических структур; точка (3, 3) соответствует локальному минимуму ЭП и важна для анализа клеточных структур. Критическая точка (3, -1) играет особую роль, собственный вектор гессиана, отвечающий положительной кривизне в данной точке, задает исходные направления двух градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах. Они определяют линию связи: ЭП вдоль этой линии максимальна по отношению к любым малым боковым смещениям [12]. Существование линии связи является необходимым условием образования связи между атомами в стабильной равновесной системе.

На рис. 3 показана контурная карта распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра меди в плоскости, проходящей через центральный атом меди Cu4 (позиция Cu1) и атомы серы из тригонального окружения S26, S27, S30, построенная для кластера $\text{Cu}_2\text{S}_{30}^{-1}$.

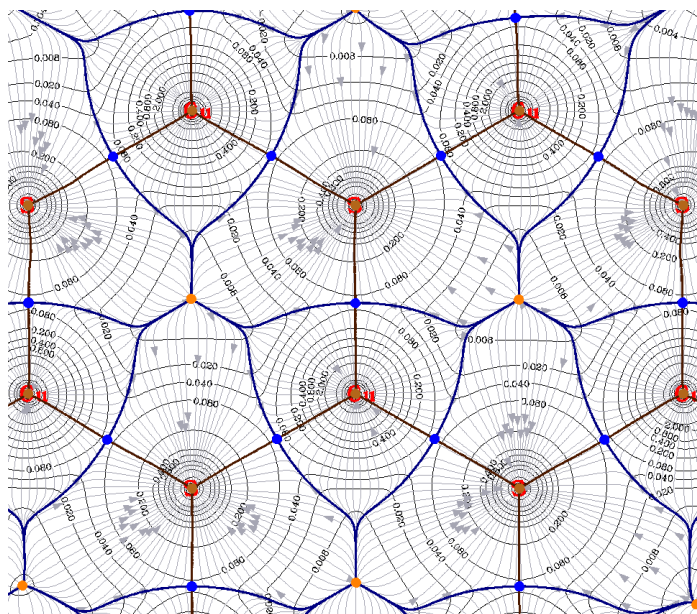


Рис. 3. Контурная карта распределения электронной плотности в области квадрупольного ядра меди в плоскости S30-Cu4-S27- S26 кластера $\text{Cu}_2\text{S}_{30}^{-1}$. Маленькие кружки на линиях связи – критические точки (3,-1)

Изолинии на карте распределения электронной плотности строились с переменным шагом: 0,0 0,001 0,002 0,004 0,008 0,02 0,04 0,08-0,001 -0,002 -0,004 -0,008 -0,02 -0,04 -0,08.... (эл./ \AA^3). Линии, пересекающиеся в точках (3, -1), – линии связи, являются поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плоскости и определяют бассейн каждого атома, соответственно, на градиентных линиях стрелки указывают направление градиента электронной плотности.

Ценную физическую и химическую информацию дает также лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Здесь λ_i – собственные значения Гессиана $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$. Электроны концентрируются в регионах, где $\nabla^2\rho < 0$ и деконцентрируются там, где $\nabla^2\rho > 0$. Разность между локальным значением и средним в ближайшей окрестности максимальна в критических точках ЭП. Особенно это важно при рассмотрении критической точки (3, -1). Если ЭП в данной точке превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$ и $\nabla^2\rho < 0$ – это означает, что ЭП концентрируется вокруг критической точки и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. В противном случае $\nabla^2\rho > 0$ и ЭП оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов и сконцентрированной в атомных бассейнах.

Анализ полученных собственных значений Гессиана $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$ приводит к выводу, что для всех линий связи всегда $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$. Таким образом можно предположить, что в ковеллине атомы меди в позициях Cu1 связаны с атомами серы благодаря концентрации электронной плотности внутри бассейна каждого атома и, следовательно, данная связь образуется по типу взаимодействия закрытых оболочек.

На рис. 4 показан фрагмент рельефной карты лапласиана электронной плотности для атомов плоскости S30-Cu4-S27-S26 кластера $\text{Cu}_{21}\text{S}_{30}^{-1}$. Показан только фрагмент, включающий интересующие нас атомы (остальные вырезаны). Кольцевые гребни на границах бассейнов атомов серы ($\nabla^2\rho < 0$) указывают на заметное уменьшение кинетической энергии электронов (соответственно, их подвижности) в данных областях. Напротив, впадины на периферии бассейна атома меди ($\nabla^2\rho > 0$) указывают на увеличение кинетической энергии (подвижности) электронов в данной области. Таким образом, полученная картина распределения лапласиана электронной плотности (рис. 5) достаточно хорошо соответствует ионному характеру связи [17].

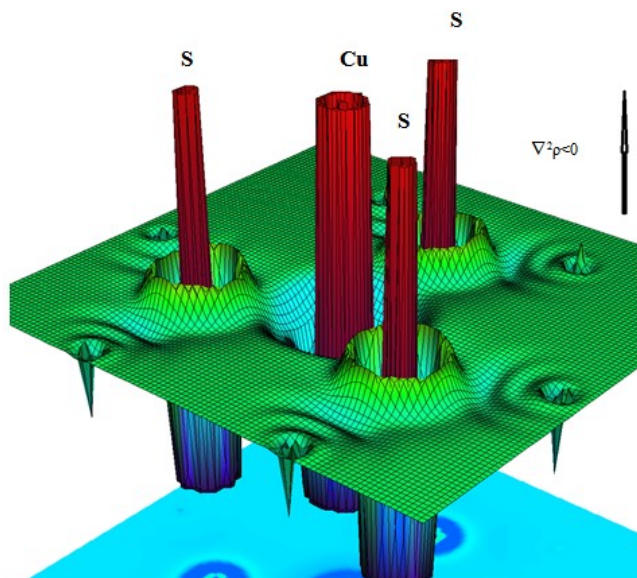


Рис. 4. Фрагмент рельефной карты лапласиана электронной плотности для атомов плоскости S30-Cu4-S27-S26 кластера $\text{Cu}_{21}\text{S}_{30}^{-1}$

Иной подход к исследованию распределения электронной плотности используется при использовании методов функции локализации электронов (ELF) [18].

Функция ELF определяется как

$$ELF = \eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{\uparrow}(\vec{r})}{D_{h\uparrow}(\vec{r})} \right)} \quad (5)$$

Функция $D_{\uparrow}(\vec{r})$ называется плотностью кинетической энергии Паули. Она характеризует локализацию электрона со спином \uparrow вблизи точки r . В системах с замкнутыми электронными оболочками функция $D_{\uparrow}(\vec{r})$ показывает также степень локализации электронной пары с противоположными спинами, в то время как все остальные электронные пары будут удалены из области, окружающей точку r , где локализована данная пара. Чем меньше $D_{\uparrow}(\vec{r})$ (т.е. чем ниже вероятность найти второй электрон с таким же спином вблизи точки r), тем сильнее локализован опорный электрон. $D_{h\uparrow}(\vec{r})$ – плотность кинетической энергии однородного газа электронов со спином \uparrow :

$$D_{h\uparrow}(\vec{r}) = \frac{2}{5} (\pi n^2)^{2/3} [\rho_{\uparrow}(\vec{r})]^{2/3}. \quad (6)$$

ELF лежит в диапазоне значений $0 \leq \eta(r) \leq 1$: в областях пространства, где $\eta(r) \rightarrow 1$, кинетическая энергия электронов уменьшается и наблюдается локализация электронных пар, тогда как $\eta(r) = 1/2$ соответствует электронной делокализации, которая имеет место в однородном электронном газе.

На рис. 5 показана карта распределения функции локализации электронов (ELF) в позиции меди Cu1.

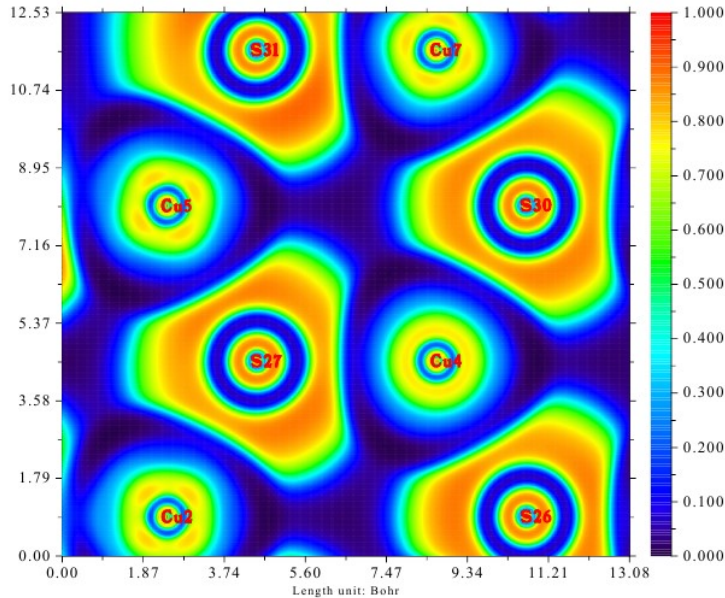


Рис. 5. Карта распределения функции локализации электронов (ELF) в позиции меди Cu1

Как видно из рисунка, цветовое распределение ELF достаточно хорошо коррелирует с формой бассейнов атомов на карте распределения электронной плотности (рис. 3), ограниченных базисными плоскостями. В свою очередь, наблюдаемое чередование слоев с высокой и низкой концентраций электронных пар хорошо связывается с распределением

лапласиана электронной плотности (рис. 4), т.е. с кинетической энергией (подвижностью) электронов. Из приведенного рисунка также видно, что несмотря на то, что у атомов серы наблюдается заметная концентрация неспаренных электронов на периферии ($ELF \sim 0,85$), у атомов меди на периферии $ELF \sim 0,05$, что может быть связано с высокой кинетической энергией (подвижностью) электронов. Необходимо также принимать во внимание общее уменьшение электронной плотности по мере движения от центра атома к периферии (рис. 3). В целом, приведенная на рис.5 карта распределения ELF указывает на высокую степень ионности связи Cu-S.

Для исследуемого кластера проводился анализ энергетических уровней молекулярных орбиталей и, в частности, был выполнен анализ *LUMO* (Молекулярная орбиталь с минимальной энергией, которая не содержит электронов.) и *HOMO* (высшая занятая электронами молекулярная орбиталь). Были, в частности, получены следующие значения для величины щели *LUMO – HOMO*: 1. $n=-1$, $\nu=14,7$ МГц, $\Delta \sim 1,6$ eV; 2. $n=-2$, $\nu=14,368$ МГц, $\Delta \sim 0,45$ eV; 3. $n=-10$, $\nu=14,20$ МГц, $\Delta \sim 0,3$ eV. Таким образом, наблюдается заметное уменьшение щели *LUMO – HOMO* с повышением температуры. Здесь необходимо отметить, что рассчитанные значения щелей *LUMO – HOMO* заметно меньше величин, наблюдаемых в экспериментах. На наш взгляд это связано с относительной «грубостью» модели расчета, используемой в данной работе.

Заключение

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Оценки ГЭП на ядрах меди, проведенные *ab initio* методом с использованием кластерного подхода с опорой на эксперимент (см. в частности, [19]), дают значения ЯКР частот, которые достаточно хорошо соответствуют данным, полученным нами в процессе экспериментальных температурных ЯКР исследований ковеллина.

Использование в настоящей работе различных подходов к изучению распределения электронной плотности повышает эффективность проводимых исследований – они уточняют и дополняют друг друга, позволяя сделать более адекватные выводы.

В результате проведенного анализа можно заключить, что связь Cu-S в позиции Cu1 для температур порядка 70 К весьма близка к ионному типу.

Наблюдается заметное уменьшение щели *LUMO – HOMO* с повышением температуры, что характерно для полупроводниковых соединений. В то же время рассчитанные значения щелей *LUMO – HOMO* заметно меньше величин, наблюдаемых в экспериментах. По этой причине используемая при проведении расчетов модель нуждается в определенных коррективах, в частности необходим более детальный учет обменных и корреляционных эффектов.

Литература

1. J.C. Osuwa and E.C. Mgbaja. Structural and Electrical Properties of Copper Sulfide (CuS) Thin Films doped with Mercury and Nickel impurities. IOSR Journal of Applied Physics Vol. 6. Iss. 5. 2014, P. 28–31.
2. J.C. Osuwa and E.C. Mgbaja. Effects of mercury and nickel impurities on optical properties of copper sulfide (CuS) thin films deposited by chemical bath technique. IOSR Journal Of Environmental Science. Vol. 5. Iss. 2. 2013. P. 27–31.
3. Osuwa J.C. and Onyejiuwa, G.I. Structural and Electrical properties of annealed Nickel Oxide(NiO) thin films prepared by chemical bath deposition. Journal of Ovonic Research. 2013. No. 9 (1). P. 9–15.
4. Ezenwa I.A. Effects of deposition time on the absorbance of chemical bath deposited CuS thin films. Research Journal of engineering sciences. 2013. No. 2 (1). P. 1–4.
5. Ajaya Kumar Singh. Synthesis of copper sulphide(cus) thin film by chemical bath deposition method and its characterization. Ajaya Kumar Singh, Swati Mehra, Gautam Sheel Thool. European Chemical Bulletin. 2013. No. 2 (8). P. 518–523.

6. Dhondge A.D., Gosavi S.R., Gosavi N.M., Sawant C.P., Patil A.M., Shelke A.R. and Deshpande N.G. Influence of Thickness on the Photosensing Properties of Chemically Synthesized Copper Sulfide Thin Films. World Journal of Condensed Matter Physics, 2015. No. 5. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.4236/wjcmp.2015.51001>.
7. Wu C., Zhang Z., Wu Y., Lv P., Nie B., Luo L., Wang L., Hu J. and Jie J. Flexible CuS Nanotubes-ITO Film Schottky Junction Solar Cells with Enhanced Light Harvesting by Using an Ag Mirror. Nanotechnology, 2013. No. 24, Article ID: 045402. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/4/045402>.
8. Peng H., Ma G., Sun K., Mu J., Wang H. and Lei Z. High-Performance Supercapacitor Based on MultiStructural CuS@Polypyrrole Composites Prepared by in Situ Oxidative Polymerization. Journal of Materials Chemistry, 2014. A, 2. P. 303–3307. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13859c>.
9. Xu J., Zhang J., Yao C., Dong H. and Chil J. Synthesis of Novel Highly Porous CuS Golf Balls by Hydro thermal Method and Their Application in Ammonia Gas Sensing. Journal of the Chilean Chemical Society, 2013. No. 58, P. 1722–1724. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000200017>.
10. Syamanta K. Goswamia, Jungdong Kim, Kimin Hong, Eunsoon Oh, Yiming Yang, Dong Yu. Photocurrent and photovoltaic characteristics of copper sulfide nanowires grown by a hydrothermal method. Materials Letters, 2014. No. 133. P. 132–134.
11. M. Annie Freeda*, C.K. Mahadevan. Effect of Zn²⁺ doping on CuS nanocrystals. MSAIJ, 2013. No. 9 (8). P. 283–288.
12. S. Li, H. Z. Wang, Wei Wei Xu, Hong Lei Si, XiaoJun Tao, Shiyun Lou, Zuliang Du, Lin Song Li, Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu₂S nanocrystals. J. Colloid. Interf. Sci. 2009. Vol. 330. P. 483.
13. A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, A.I. Kryukov. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation. J. Mol. Catal. A-Chem. 2004. Vol. 212, P. 259–265.
14. Budiman M.F., Hu W., Igarashi M., Tsukamoto R., Isoda T., Itoh K.M., Yamashita I., Murayama A., Okada Y. and Samukawa S. Control of Optical Bandgap Energy and Optical Absorption Coefficient by Geometric Parameters in Sub-10 nm Silicon-Nanodisc Array Structure. Nanotechnology, 2012. 23, Article ID: 065302.
15. Granovsky A.A. Firefly version 8.1, 2014 (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).
16. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford University Press, Oxford. 1990.
17. A.I. Pogoreltsev, V.I. Matuhin, E.V. Gazeeva, E.V. Schmidt, D.A. Shulgin. Investigation of the temperature dependence of the NQR parameters in covellite. Materials Science Forum. Vol. 845, pp 69–72 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.845.69 © 2016 Trans Tech Publications, Switzerland.
18. A.D. Becke and K.E. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. J. Chem. Phys. Volume 92, Iss 9, May 1, 1990. P. 5397–5403.
19. Погорельцев А.И., Гавриленко А.Н., Матухин В.Л., Корзун Б.В., Шмидт Е.В. Особенности распределения электронной плотности в CuFeS₂ по данным ЯМР ^{63,65}Cu в локальном поле // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. С. 361–367.

Авторы публикации

Погорельцев Александр Ильич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: pogoreltsev@rambler.ru.

Матухин Вадим Леонидович – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Сафонова Ольга Александровна – студент кафедры «Релейная защита и автоматизация электроэнергетических систем» (РЗА) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Шаринова Алия Рустемовна – студент кафедры «Релейная защита и автоматизация электроэнергетических систем» (РЗА) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Исламова Гульчачак Назимовна – студент кафедры «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий» (ЭЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Шмидт Екатерина Вадимовна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Шульгин Дмитрий Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, доцент, научный консультант центра коллективного пользования «Прикладные нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ).

References

1. J.C. Osuwa and E.C. Mgbaja. Structural and Electrical Properties of Copper Sulfide (CuS) Thin Films doped with Mercury and Nickel impurities. IOSR Journal of Applied Physics Vol. 6. Iss. 5. 2014, P. 28–31.
2. J.C. Osuwa and E.C. Mgbaja. Effects of mercury and nickel impurities on optical properties of copper sulfide (CuS) thin films deposited by chemical bath technique. IOSR Journal Of Environmental Science. Vol. 5. Iss. 2. 2013. P. 27–31.
3. Osuwa J.C. and Onyejiuwa, G.I. Structural and Electrical properties of annealed Nickel Oxide (NiO) thin films prepared by chemical bath deposition. Journal of Ovonic Research. 2013. No. 9 (1). P. 9–15.
4. Ezenwa I.A. Effects of deposition time on the absorbance of chemical bath deposited CuS thin films. Research Journal of engineering sciences. 2013. No. 2 (1). P. 1–4.
5. Ajaya Kumar Singh. Synthesis of copper sulphide (CuS) thin film by chemical bath deposition method and its characterization. Ajaya Kumar Singh, Swati Mehra, Gautam Sheel Thool. European Chemical Bulletin. 2013. No. 2 (8). P. 518–523.
6. Dhondge A.D., Gosavi S.R., Gosavi N.M., Sawant C.P., Patil A.M., Shelke A.R. and Deshpande N.G. Influence of Thickness on the Photosensing Properties of Chemically Synthesized Copper Sulfide Thin Films. World Journal of Condensed Matter Physics, 2015. No. 5. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.4236/wjcmp.2015.51001>.
7. Wu C., Zhang Z., Wu Y., Lv P., Nie B., Luo L., Wang L., Hu J. and Jie J. Flexible CuS Nanotubes-ITO Film Schottky Junction Solar Cells with Enhanced Light Harvesting by Using an Ag Mirror. Nanotechnology, 2013. No. 24, Article ID: 045402. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/4/045402>.
8. Peng H., Ma G., Sun K., Mu J., Wang H. and Lei Z. High-Performance Supercapacitor Based on Multi-Structural CuS@Polypyrrole Composites Prepared by in Situ Oxidative Polymerization. Journal of Materials Chemistry, 2014. A, 2. P. 303–3307. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13859c>.
9. Xu J., Zhang J., Yao C., Dong H. and Chil J. Synthesis of Novel Highly Porous CuS Golf Balls by Hydrothermal Method and Their Application in Ammonia Gas Sensing. Journal of the Chilean Chemical Society, 2013. No. 58, P. 1722–1724. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000200017>.
10. Syamanta K. Goswamia, Jungdong Kim, Kimin Hong, Eunsoon Oh, Yiming Yang, Dong Yu. Photocurrent and photovoltaic characteristics of copper sulfide nanowires grown by a hydrothermal method. Materials Letters, 2014. No. 133. P. 132–134.
11. M. Annie Freeda*, C.K. Mahadevan. Effect of Zn²⁺ doping on CuS nanocrystals. MSAIJ, 2013. No. 9 (8). P. 283–288.
12. S. Li, H. Z. Wang, Wei Wei Xu, Hong Lei Si, XiaoJun Tao, Shiyun Lou, Zuliang Du, Lin Song Li. Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu₂S nanocrystals. J. Colloid. Interf. Sci. 2009. Vol. 330. P. 483.
13. A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, A.I. Kryukov. Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation. J. Mol. Catal. A-Chem. 2004. Vol. 212, P. 259–265.
14. Budiman M.F., Hu W., Igarashi M., Tsukamoto R., Isoda T., Itoh K.M., Yamashita I., Murayama A., Okada Y. and Samukawa S. Control of Optical Bandgap Energy and Optical Absorption Coefficient by Geometric Parameters in Sub-10 nm Silicon-Nanodisc Array Structure. Nanotechnology, 2012. 23, Article ID: 065302.

15. Granovsky A.A. Firefly version 8.1,2014 (<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).
16. Bader R.F.W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford University Press, Oxford. 1990.
17. A.I. Pogoreltsev, V.I. Matuhin, E.V. Gazeeva, E.V. Schmidt, D.A. Shulgin. Investigation of the temperature dependence of the NQR parameters in covellite. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 845, pp 69–72 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.845.69 © 2016 Trans Tech Publications, Switzerland.
18. A.D. Becke and K.E. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. J. Chem. Phys. Volume 92, Iss 9, May 1, 1990. P. 5397–5403.
19. Pogorel'cev A.I., Gavrilenko A.N., Matukhin V.L., Korzun B.V., SHmidt E.V. Osobennosti raspredeleniya elektronnoy plotnosti v CuFeS₂ po dannym YAMR 63,65Cu v lokal'nom pole, Zhurnal prikladnoy spektroskopii, 2013, Vol. 80., P.361–367.

Authors of the publication

Alexander I. Pogoreltsev – Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Physics

Vadim L. Matukhin – dr. Sci.(Phys.-Math.), head. Chair, Department of Physics.

Olga A. Safonova – student, department "Relay protection and automation of power systems".

Aliya R. Sharipova – student, department "Relay protection and automation of electric power systems".

Gulchachak N. Islamova – student, department "Energy supply of enterprises and energy-saving technologies".

Ekaterina V. Shmidt – Can. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Chair "Physics".

Dmitry A. Shulgin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Scientific Consultant of the Center for Collective Use "Applied Nanotechnologies".

Поступила в редакцию

30 марта 2018 г.