

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХАЛЬКОПИРИТА  
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  МЕТОДОМ ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$** **В. Л. Матухин<sup>1</sup>, А. Н. Гавриленко<sup>1\*</sup>, Е. В. Шмидт<sup>1</sup>, И. Г. Севастьянов<sup>1</sup>,  
Ф. Р. Сиразутдинов<sup>1</sup>, J. Navratil<sup>2</sup>, P. Novak<sup>2</sup>**

УДК 539.143.43;537.311.33

<sup>1</sup> Казанский государственный энергетический университет,  
420066, Казань, Россия; e-mail: ang\_2000@mail.ru<sup>2</sup> Институт физики Чешской академии наук,  
16200, Прага, Чехия

(Поступила 29 апреля 2020)

Исследованы образцы серии соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.02$ ) методом  $^{63,65}\text{Cu}$  ЯМР в локальном поле при температуре 77 К. Измерены спектры, определены их параметры, оценены поля в области ядер  $^{63,65}\text{Cu}$ . Обнаружено асимметричное уширение резонансных линий ЯМР с более плавным затуханием в высокочастотной области, которое может быть результатом увеличения количества дефектов в кристаллической решетке соединения. Такими дефектами могут быть антиструктурные дефекты  $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$ , образование которых обусловлено формированием фазы PdS в матрице халькопирита с увеличением номинального содержания Pd.

**Ключевые слова:** ядерный магнитный резонанс, градиент электрического поля, термоэлектрик, полупроводник, халькопирит, легирование.

Samples of a series of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.02$ ) compounds were studied by  $^{63,65}\text{Cu}$  NMR in a local field at a temperature of 77 K. The spectra of the samples were measured, their parameters were determined, and the fields in the region of  $^{63,65}\text{Cu}$  nuclei were estimated. An asymmetric broadening of the resonance NMR lines with a smoother decay in the high-frequency region was found, which may be the result of an increase in the number of defects in the crystal lattice of the compound. Such defects can be  $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$  anti-site defects, the formation of which is caused by the formation of the PdS phase in the chalcopyrite matrix with an increase in the nominal Pd content.

**Keywords:** nuclear magnetic resonance, electric field gradient, thermoelectric, semiconductor, chalcopyrite, impurity doping.

**Введение.** Высокоэффективные термоэлектрические материалы привлекают большое внимание из-за их потенциального применения, особенно для сбора энергии с помощью отработанного тепла. В [1] предложено использовать магнитные полупроводники в качестве эффективных термоэлектриков. Магнитные полупроводники представляют собой серию материалов, в которых магнитные ионы, такие как Mn, Fe и Co, включены в состав основного полупроводника. Ранее они интенсивно изучались для применения в спинтронике, но их термоэлектрические свойства исследованы мало. Характерная особенность магнитных полупроводников — сильная связь между носителями заряда и спинами магнитных ионов. Это взаимодействие может привести к большой эффективной массе носителей заряда, которая увеличит коэффициент Зеебека при хорошей проводимости носителей заряда. Один из представителей этого класса соединений — хорошо известный полупроводниковый минерал халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ . Соединение представляет собой один из минералов семейства Cu-Fe-S, входящих в состав медных руд. Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , который давно известен как полупроводниковый ма-

 **$^{63,65}\text{Cu}$  NMR STUDY OF DOPED CHALCOPYRITE  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  COMPOUNDS****V. L. Matukhin<sup>1</sup>, A. N. Gavrilenko<sup>1\*</sup>, E. V. Schmidt<sup>1</sup>, I. G. Sevastyanov<sup>1</sup>, F. R. Sirazutdinov<sup>1</sup>, J. Navratil<sup>2</sup>, P. Novak<sup>2</sup>** (<sup>1</sup> Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066, Russia; e-mail: ang\_2000@mail.ru; <sup>2</sup> Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Praha, 16200, Czech Republic)

териал с большим набором уникальных электронных и кристаллических свойств, продолжает оставаться предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Кристаллическая структура тетрагонального  $\text{CuFeS}_2$  (структура халькопирита) содержит чередующиеся слои металла, разделенные слоями атомов серы. Спины атомов Fe в каждом слое металла с последовательным чередованием Cu и Fe расположены параллельно оси  $c$ , в соседних слоях — антипараллельно. Это приводит к антиферромагнитному (АФМ) упорядочению кристаллической решетки  $\text{CuFeS}_2$  с температурой Нееля 823 К [2, 3]. Мёссбауэровские исследования свидетельствуют о трехвалентном состоянии железа в  $\text{CuFeS}_2$  [4]. Это полупроводник с прямой запрещенной зоной проводимости  $n$ -типа из-за собственных дефектных вакансий серы.

Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  является материалом с достаточно высоким коэффициентом мощности  $\sim 1$  мВт/(м · К) [1, 5—8]. Электронная структура  $\text{CuFeS}_2$  исследована в [9—11] и показано, что АФМ-фаза стабилизирует  $\text{CuFeS}_2$  по сравнению с другими магнитными фазами, такими как пара- и ферромагнитные фазы. Недавние исследования позволили предположить возможное улучшение термоэлектрических свойств этого соединения, особенно путем разбавленного легирования [12, 13]. Следовательно, для достижения высокоэффективных термоэлектрических соединений необходимо детальное понимание физических свойств этого соединения.

В данной работе исследована серия соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.02$ ) методом  $^{63,65}\text{Cu}$  ЯМР в локальном поле. Ранее термоэлектрические и транспортные свойства образцов горячего прессования соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.1$ ) были изучены в [14].

**Эксперимент.** Поликристаллические образцы номинального состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.02$ ) синтезированы из смеси чистых элементов, полученных из Sigma-Aldrich, включая Cu (4 N shots), Pd (4 N powder), Fe (4 N granular) и S (5 powder). Синтез образцов описан в [14].

Спектральные и релаксационные параметры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле в  $\text{CuFeS}_2$  измерены на многоимпульсном ЯКР/ЯМР спектрометре Testmag Redstone. Измерение формы линии ЯМР проведено с использованием квадратурного детектирования путем записи сигналов спинового эха с пошаговым прохождением диапазона частот и накоплением сигналов спинового эха.

**Результаты и их обсуждение.** Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  имеет тетрагональную кристаллическую структуру, где атомы Cu и Fe расположены в правильном тетраэдрическом S-каркасе. Все атомы Cu расположены в кристаллически эквивалентных местах, но в тетраэдрах  $\text{CuS}_4$  смещены от идеальной сферической координационной симметрии вдоль оси  $c$ . Это структурное искажение вызывает появление градиентов электрического поля (ГЭП) на ядре Cu. Магнитные моменты Fe чередуются в противоположных направлениях вдоль оси  $c$ .

Сверхтонкое взаимодействие между Fe и Cu вместе с меньшим дипольным полем от соседних упорядоченных магнитных моментов Fe приводит к зеемановскому взаимодействию на ядрах Cu, которое доминирует в расщеплении энергетических уровней во внутреннем магнитном поле  $B_0 = 1.62$  Тл [15]. Дополнительное более слабое взаимодействие между ядерным квадрупольным моментом Cu и ГЭП создает для каждого изотопа Cu спектр магнитного резонанса, состоящий из трех линий (ядерный спин обоих изотопов  $I = 3/2$ ). Спектр ЯМР в АФМ-состоянии при нулевом внешнем поле обычно определяется гамильтонианом, состоящим из вкладов зеемановского и квадрупольного взаимодействий  $\hat{H}_Z$  и  $\hat{H}_Q$  (здесь ссылаемся на главный каркас тензора ГЭП):

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q, \quad (1)$$

$$\hat{H}_Z = -\gamma\hbar IB_{\text{loc}}, \quad \hat{H}_Q = (h\nu_Q/6)[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + (\eta/2)(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)], \quad (2)$$

$$\nu_Q = (3eQV_{ZZ})/2I(2I-1)h. \quad (3)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение ядра;  $B_{\text{loc}}$  — локальное (внутреннее) поле в зоне ядра;  $eQ$  — ядерный квадрупольный момент;  $V_{ZZ}$  —  $Z$ -компонента тензора ГЭП в ядре;  $\eta$  — параметр асимметрии ГЭП,  $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$  с  $V_{\mu\mu} = \partial^2 V/\partial\mu^2$  ( $\mu = X, Y, Z$ ),  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ,  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле в нелегированном образце  $\text{CuFeS}_2$ , измеренный при  $T = 77$  К (рис. 1, *a*), согласуется с ранее полученными результатами, его следует отнести к резонансным сигналам от немагнитных ионов меди  $\text{Cu}^+$  [15—17].

Спектр имеет для каждого изотопа меди три резонансные линии и состоит из центральной линии  $\nu_c$  ( $\nu_c'$ ), соответствующей переходу  $I_z = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ , и двух квадрупольных сателлитов  $\nu_l$  ( $\nu_l'$ ) и  $\nu_h$  ( $\nu_h'$ ), соответствующих переходам  $I_z = 3/2 \leftrightarrow 1/2$  и  $I_z = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ . Расстояние между пиками сателлитных линий определяет квадрупольную частоту  $\nu_Q$ , пропорциональную главной компоненте  $V_{ZZ}$  тен-

зора ГЭП. Детальное изучение формы резонансных линий выявило их асимметричную природу с более плавным затуханием в высокочастотной области. Интересная особенность полученных спектров — разная ширина резонансных линий для каждого из изотопов Cu, поэтому уширение линии обусловлено распределением параметров ГЭП, но не распределением локальных магнитных полей. В последнем случае ширина линий одинаковая. Отметим, что резонансные линии в спектре ЯМР Cu в локальном поле некоторых природных образцов симметричны и значительно меньше по ширине [15—17].

Спектр образца с наименьшей номинальной концентрацией Pd, т. е.  $\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$  при 77 К (рис. 1, б), почти совпадает со спектром нелегированного образца, что можно объяснить теми же параметрами решетки образцов. Спектр образца с более высокой концентрацией палладия  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  при 77 К значительно расширяется, и наблюдается небольшое смещение резонансных линий. Для сравнения показан спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле образца  $\text{CuFeS}_2$  на одном рисунке (рис. 2).

Уширение резонансных линий может быть результатом увеличения количества дефектов в кристаллической решетке соединения, что приводит к большему распределению ГЭП на резонансных ядрах меди. Такими дефектами могут быть антиструктурные дефекты  $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$  [14]. Их образование обусловлено формированием фазы PdS в матрице халькопирита с увеличением номинального содержания Pd. Сдвиг частоты резонансных линий можно объяснить взаимодействием Рудермана—Киттеля—Касуя—Йосиды (РККИ) [18]. Это подтверждается повышенной проводимостью, наблюдаемой для образца  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  [14].

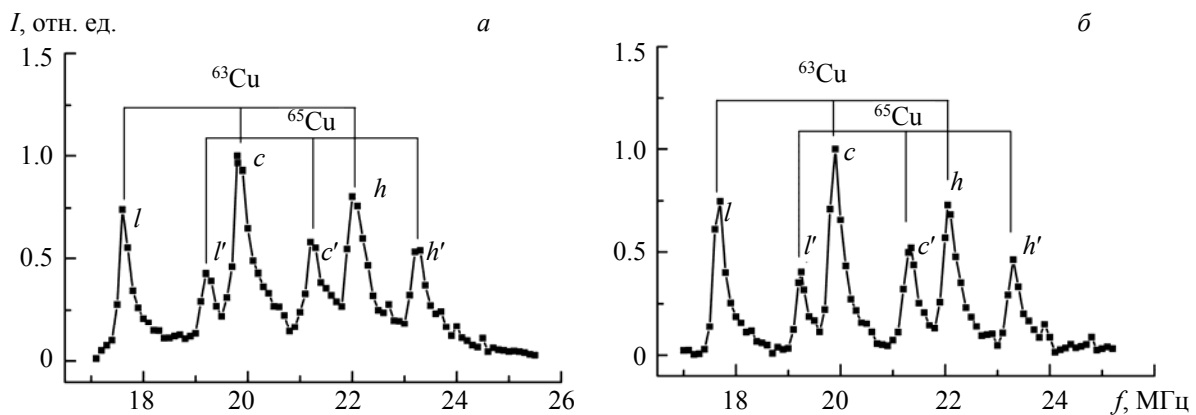


Рис. 1. Измеренные спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле при  $T = 77$  К (■) нелегированного образца  $\text{CuFeS}_2$  (а) и  $\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$  (б); линии — огибающая экспериментальных точек

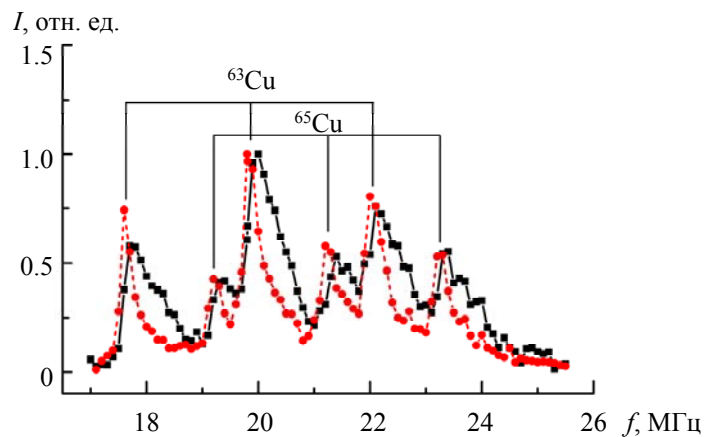


Рис. 2. Измеренные спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле при  $T = 77$  К образцов  $\text{CuFeS}_2$  (●) и  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  (■); линии — огибающая экспериментальных точек

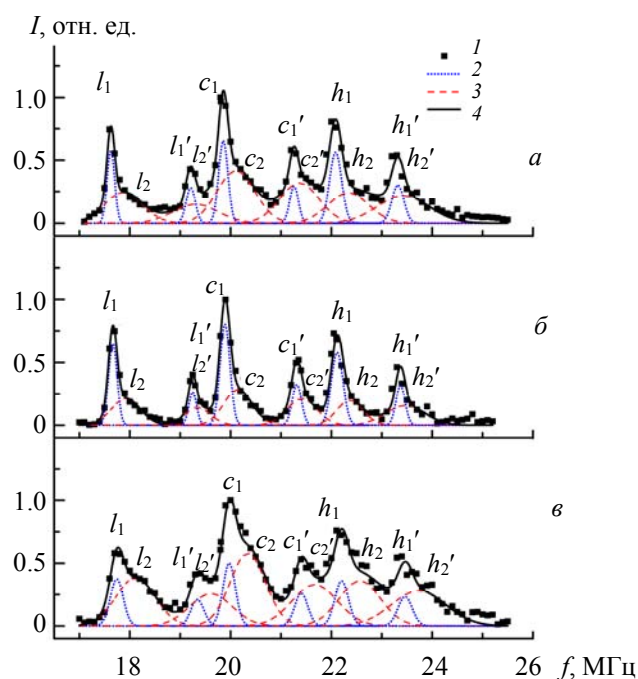


Рис. 3. Измеренные спектры ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле при  $T = 77\text{ K}$  образцов  $\text{CuFeS}_2$  (а),  $\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$  (б) и  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  (в): 1 — экспериментальные данные, 2 — узкая линия ( $l_1, l'_1, c_1, c'_1, h_1, h'_1$ ), 3 — широкая линия ( $l_2, l'_2, c_2, c'_2, h_2, h'_2$ ), 4 — накопительная линия; 2 и 3 указывают на расщепление каждой резонансной линии (1 или 4) на две линии

Экспериментальный спектр ЯМР Cu соединений при 77 K можно рассматривать как суперпозицию двух спектров ЯМР Cu: первый состоит из низкочастотных резонансных линий, отнесенных к основной фазе (рис. 3, линии  $l_1, l'_1, c_1, c'_1, h_1, h'_1$ ), второй состоит из высокочастотных линий, обусловленных резонансными центрами, расположенными в дефектных областях кристаллической структуры (линии  $l_2, l'_2, c_2, c'_2, h_2, h'_2$ ). Показано разложение линий экспериментального спектра ЯМР  $^{63}\text{Cu}$  при 77 K на гауссовы линии Cu-1 и Cu-2:

$$A(\nu) = A_1 \exp[-(\nu - \nu_1)^2 / 2\sigma_1^2] + A_2 \exp[-(\nu - \nu_2)^2 / 2\sigma_2^2], \quad (4)$$

где амплитуды  $A_1, A_2$ , полуширины линий  $\sigma_1, \sigma_2$ , частоты  $\nu_1, \nu_2$  определялись путем численной обработки экспериментальных данных; полуширина  $\sigma$  связана с полной шириной на половине максимума (FWHM) как  $\text{FWHM} = 2\sigma \sqrt{\ln 4}$  (табл. 1).

Величину  $B_{\text{loc}}$  локального (внутреннего) поля можно грубо оценить по частоте центрального перехода, пренебрегая эффектом второго порядка квадрупольного взаимодействия. Резонансная частота  $\nu_c = \gamma B_{\text{loc}}$ . Используя  $\nu_{c1} = 19.86\text{ МГц}$  (нелегированный  $\text{CuFeS}_2$ ),  $\nu_{c1} = 19.97\text{ МГц}$  ( $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$ ) и  $\gamma = 11.285\text{ МГц/Тл}$  для  $^{63}\text{Cu}$ , получаем  $B_{\text{loc}} = 1.76\text{ Тл}$  для нелегированного  $\text{CuFeS}_2$  и  $B_{\text{loc}} = 1.77\text{ Тл}$  для  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  в качестве приблизительного значения. Используя  $\nu_{c1'} = 21.260\text{ МГц}$  (нелегированный  $\text{CuFeS}_2$ ),  $\nu_{c1'} = 21.403\text{ МГц}$  ( $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$ ) и  $\gamma = 12.089\text{ МГц/Тл}$  для  $^{65}\text{Cu}$ , получаем  $B_{\text{loc}} = 1.76\text{ Тл}$  для нелегированного  $\text{CuFeS}_2$  и  $B_{\text{loc}} = 1.77\text{ Тл}$  для  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  в качестве приблизительного значения. Значения фактически равны для обоих основных изотопов Cu.

Таким образом, для каждого перехода в спектре ЯМР Cu можно выделить узкую низкочастотную и широкую высокочастотную линии благодаря резонансным центрам, расположенным в относительно более неупорядоченных областях кристаллической структуры. Такие участки связаны с образованием антиструктурных дефектов  $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$ . Низкочастотные составляющие спектральных линий ЯМР отнесены к относительно более упорядоченным структурным областям, и можно предположить, что ширина этих линий обусловлена собственными дефектами соединения  $\text{CuFeS}_2$ . Такими дефектами могут быть, например, вакансии в структурных позициях атомов меди —  $V_{\text{Cu}}$ .

**Т а б л и ц а 1.** Коэффициенты (амплитуды  $A_1$ ,  $A_2$ , полуширины линий  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , частоты  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ) двух экспоненциальных подгонок согласно (4) для ЯМР спектра  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  в локальном поле при температуре 77 К образцов  $\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$  и нелегированного образца

Образец	Центральная линия	$\nu$ , МГц	$\sigma$ , МГц	$A$ , отн.ед.	FWHM, МГц	Площадь, отн. ед.	Площадь/ (Площадь $c_1$ + Площадь $c_2$ )
$^{63}\text{Cu}$							
Нелегированный $\text{CuFeS}_2$	$c_1$	19.86	0.09	0.65	0.22	0.1507	0.276
	$c_2$	20.11	0.38	0.42	0.89	0.3922	0.722
$\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$	$c_1$	19.89	0.10	0.80	0.23	0.1998	0.501
	$c_2$	20.15	0.28	0.29	0.66	0.1991	0.499
$\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$	$c_1$	19.97	0.13	0.50	0.29	0.1567	0.235
	$c_2$	20.34	0.35	0.58	0.82	0.5089	0.765
$^{65}\text{Cu}$							
Нелегированный $\text{CuFeS}_2$	$c_1'$	21.26	0.09	0.29	0.20	0.0635	0.170
	$c_2'$	21.37	0.39	0.32	0.92	0.3109	0.830
$\text{Cu}_{0.99}\text{Pd}_{0.01}\text{FeS}_2$	$c_1'$	21.32	0.09	0.32	0.22	0.0758	0.326
	$c_2'$	21.42	0.29	0.21	0.69	0.1571	0.674
$\text{Cu}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{FeS}_2$	$c_1'$	21.40	0.13	0.26	0.31	0.0847	0.185
	$c_2'$	21.67	0.45	0.33	1.06	0.3722	0.815

**Заключение.** Исследована серия соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.02$ ) методом ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  в локальном поле. Ранее термоэлектрические и транспортные свойства образцов горячего прессования  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.1$ ) изучались в [14]. Уширение резонансных линий ЯМР может быть результатом увеличения количества дефектов в кристаллической решетке соединения, что приводит к большему распределению градиентов электрических полей на резонансных ядрах меди. Такими дефектами могут быть антиструктурные дефекты  $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$ , их образование обусловлено образованием фазы PdS в матрице халькопирита с увеличением номинального содержания Pd. Метод ЯМР Cu в локальном поле можно использовать для оценки дефектности поликристаллов соединений  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$  ( $x = 0—0.02$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Чешского научного фонда (Czech Science Foundation), проект №18-12761S.

- [1] N. Tsujii. J. Electron. Mater., **42**, N 7 (2013) 1974—1977
- [2] G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliot, J. M. Hastings. Phys. Rev., **112**, N 6 (1958) 1917—1923
- [3] T. Teranishi. J. Phys. Soc. Jpn., **16**, N 10 (1961) 1881—1887
- [4] C. Boekema, A. M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. van Til, F. van der Woude, G. A. Sawatzky. J. Magn. Magn. Mater., **272-276** (2004) 559—561
- [5] J. H. Li, Q. Tan, J. F. Li. J. Alloy Compd., **551** (2013) 143—149
- [6] Y. Li, T. Zhang, Y. Qin, T. Day, G. J. Snyder, X. Shi, L. Chen. J. Appl. Phys., **116** (2014) 203705
- [7] N. Tsujii, T. Mori. Appl. Phys. Express, **6**, N 4 (2013) 043001
- [8] R. Ang, A. U. Khan, N. Tsujii, K. Tanaki, R. Nakamura, T. Mori. Angew. Chem. Int. Ed., **54**, N 44 (2015) 12909—12913
- [9] T. Hamajima, T. Kambara, K.I. Gondaira, T. Oguchi. Phys. Rev., **B 24**, N 6 (1981) 3349—3353
- [10] M. Zhou, X. Gao, Y. Cheng, X.R. Chen, L.C. Cai. Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc., **118**, N3 (2015) 1145—1152
- [11] S. Conejeros, P. Alemany, M. Llanell, I. P. R. Moreira, V. Sanchez, J. Llanos. Inorg. Chem., **54**, N 10 (2015) 4840—4849
- [12] H. Takaki, K. Kobayashi, M. Shimono, N. Kobayashi, K. Hirose, N. Tsujii, T. Mori. Mater. Today Phys., **3** (2017) 85—92

- [13] **H. Takaki, K. Kobayashi, M. Shiono, N. Kobayashi, K. Hirose, N. Tsujii, T. Mori.** *Appl. Phys. Lett.*, **110**, N 7 (2017) 072107
- [14] **J. Navratil, J. Kašparová, T. Plecháček, L. Beneš, Z. Olmrová-Zmrhalová, V. Kucek, C. Drašar.** *J. Electron. Mater.*, **48**, N 4 (2019) 1795—1804
- [15] **R. S. Abdullin, V. P. Kal'chev, I. N. Pen'kov.** *Phys. Chem. Minerals*, **14**, N 3 (1987) 258—263
- [16] **А. И. Погорельцев, А. Н. Гавриленко, В. Л. Матухин, Б. В. Корзун, Е. В. Шмидт.** *Журн. прикл. спектр.*, **80**, N 3 (2013) 362—367 [**A. I. Pogoreltsev, A. N. Gavrilenko, V. L. Matukhin, B. V. Korzun, E. V. Schmidt.** *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 3 (2013) 351—356]
- [17] **В. В. Оглобличев, И. Г. Севастьянов, А. Н. Гавриленко, В. Л. Матухин, И. Ю. Арапова, Е. Ю. Медведев, С. О. Гарькавый, Е. В. Шмидт.** *Журн. прикл. спектр.*, **83**, N 5 (2016) 731—735 [**V. V. Ogloblichev, I. G. Sevastyanov, A. N. Gavrilenko, V. L. Matukhin, I. J. Arapova, E. J. Medvedev, S. O. Garkavyi, E. V. Schmidt.** *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 771—775]
- [18] **T. Koyama, M. Matsumoto, S. Wada, Y. Muro, M. Ishikawa.** *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, N 12 (2001) 3667—3672