

Т.А. ПРОКОФ'ЄВ, О.В. ІВАНЧЕНКО

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
(Просп. Науки, 72, Дніпро 49045; e-mail: tichonprok@yahoo.de)

ПРО ФОРМУ КРИВОЇ ТА ВИБІР КООРДИНАТ ПРИ РОЗКЛАДАННІ СПЕКТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НА ОКРЕМІ СКЛАДОВІ

УДК 535.37; 548.0

За допомогою моделі конфігураційних координат проаналізовано можливість використання для апроксимації спектрів люмінесценції виокремлених смуг нормального розподілу в координатах енергій фотонів. Практичне застосування цього підходу для монокристалів ZnS з домішкою іонів Mn^{2+} дозволило отримати спектри фотолюмінесценції окремих смуг для різних значень величини пластичної деформації. З урахуванням залежності площі під кривою окремої смуги від кількості центрів світіння це вдалося певним чином простежити за зміною відносних кількісних характеристик випромінюючих марганцевих центрів з різним локальним оточенням у процесі пластичної деформації. Отримані результати корелюють з результатами досліджень електронного парамагнітного резонансу, доповнюють інформацію про методи розкладання експериментальних спектрів люмінесценції на окремі складові та не суперечать загальноприйнятим уявленням про механізми фотолюмінесценції монокристалічних матеріалів типу A_2B_6 .

Ключові слова: спектри люмінесценції, смуги люмінесценції, модель конфігураційних координат, розкладання спектрів люмінесценції на окремі складові, помилка розкладання експериментальних спектрів люмінесценції, пластична деформація.

1. Вступ

Спектри люмінесценції більшості монокристалічних матеріалів, наприклад, з'єднань типу A_2B_6 , розміри яких значно перевищують сталу кристалічної ґратки, зазвичай являють собою широкі смуги, зумовлені випромінюванням великої кількості центрів світіння, що знаходяться в різних місцях кристалічної ґратки і мають різне локальне оточення. Фактично їх можна розглядати як суму ви-

промінювання кількох смуг люмінесценції, кожна з яких пов'язана з випромінюванням групи центрів з певним типом локальної симетрії. Такий підхід певним чином дозволяє вирішувати завдання класифікації центрів світіння, а також прогнозувати зміни люмінесцентних властивостей досліджуваних матеріалів при різних змінах умов проведення експериментів. При цьому виділяти індивідуальні смуги люмінесценції із загального експериментального спектра можна по-різному.

Умовно можна виділити два напрями. Дотримуючись першого, індивідуальні смуги намагаються виділити безпосередньо в процесі проведення експериментів [1], що пов'язано з досить трудомістким перенастроюванням вимірювального обладнання і в будь-якому випадку вимагає подальшої експериментальної обробки даних.

Цитування: Прокоф'єв Т.А., Іванченко О.В. Про форму кривої та вибір координат при розкладанні спектрів люмінесценції на окремі складові. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 1, 56 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Інший напрямок передбачає виділення індивідуальних смуг у результаті аналізу отриманих експериментальних спектрів. До цього напряму можна віднести добре відомий метод Алєнцева–Фока [2]. Даний метод дослідження дозволяє визначити максимуми індивідуальних смуг і в ряді випадків отримати з певною точністю інформацію про форму контуру індивідуальної смуги, але за всіх його переваг він досить складний в практичному застосуванні. Необхідно проводити пошук горизонтальних ділянок у графіках відношення досліджуваних експериментальних спектрів, за якими визначаються коефіцієнти розкладання, необхідні для побудови індивідуальних смуг люмінесценції. Дані горизонтальні ділянки виявляються лише за досить помітних відмінностей форми контуру досліджуваних експериментальних спектрів, отримання яких часто неможливе без значних змін умов експерименту. При цьому точність визначення форми контуру індивідуальної смуги та всього розкладання значною мірою залежить від точності їх визначення. Ця задача сама по собі є досить трудомісткою і погано піддається автоматизації, особливо при великій кількості індивідуальних смуг. Це ускладнює побудову адекватних моделей люмінесценції, що ілюструють поведінку люмінесцентних матеріалів за незначних змін форми контуру експериментальних спектрів внаслідок зміни умов збудження.

Найбільш перспективним у цьому другому напрямку, на наш погляд, є використання апроксимаційних методів розкладання [3–10]. За рахунок високої автоматизації ці методи дозволяють обробляти значні обсяги експериментальних даних протягом досить невеликого часового інтервалу. Це дозволяє отримувати статистично значущі результати без значних ресурсних витрат, переналаштування вимірювального обладнання та значно спрощує весь дослідницький процес. Незважаючи на це і тут є деякі труднощі. Так, до теперішнього часу немає однозначної відповіді на питання щодо форми контуру індивідуальної смуги. Тому, питання вибору апроксимуючих функцій – $f_i(x)$ і внаслідок цього знаходження їх оптимальних параметрів дуже проблематичне, що, у свою чергу, значно ускладнює знаходження їх оптимальних параметрів і загалом ускладнює побудову адекватних моделей індивідуальних смуг люмінесценції досліджуваних матеріалів.

Детальне дослідження цього питання і є метою цієї роботи.

2. Теоретична частина

У загальному випадку при використанні апроксимаційних методів розкладання експериментальні спектри люмінесценції представляють у вигляді суми деяких функцій, що описують індивідуальні смуги з урахуванням похибки:

$$I(x) = f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \dots + f_i(x) + \Delta\varphi(x), \quad (1)$$

де $f_1, f_2, f_3, \dots, f_i(x)$ – функції, які описують індивідуальні смуги, що входять до складу загального експериментального спектра люмінесценції; $\Delta\varphi(x)$ – похибка розкладання, що є функцією відхилення об'єктної суми індивідуальних смуг, від значень загального експериментального спектра люмінесценції.

Параметри функцій $f_i(x)$ в (1) зазвичай підбираються з використанням одного з методів оптимізації, наприклад, за допомогою методу найменших квадратів [11–13]. Його суть полягає у мінімізації спеціальної цільової функції, аргументами якої є параметри функцій $f_i(x)$:

$$\Phi(r_{ik}) = \sum_{j=1}^m [I_j(x_j) - \sum_{i=1}^n [f_i(x_j)]]^2 = \min, \quad (2)$$

де i – індекс, що характеризує кількість індивідуальних смуг – n ; k – індекс, що характеризує кількість параметрів функцій $f_i(x)$; $I_j(x_j)$ – інтенсивність експериментального спектра у точці вимірювання – x_j ; j – індекс, що характеризує кількість експериментальних точок загального експериментального спектра люмінесценції – m .

Кількість функцій $f_i(x)$ в (1) визначаються кількістю типів випромінюючих центрів та відомими типами їх локальної симетрії, які зазвичай знаходяться шляхом зіставлення результатів кількох методів дослідження. Наприклад, при знаходженні цих параметрів для люмінесцентних монокристалів ZnS:Mn використовувалися дані хімічного аналізу, люмінесценції при різних видах збудження, різних концентраціях домішки та температури, електронного парамагнітного резонансу, рентгеноструктурного аналізу, пластичної деформації, а також відпалу зразків у різних середовищах [14–20].

Площа під кривою функцій $f_i(x)$ буде пропорційна кількості випромінюючих центрів, які і утворюють випромінювання відповідної індивідуальної смуги люмінесценції.

Положення максимумів індивідуальних смуг часто проявляється у вигляді піків в експериментальному спектрі люмінесценції або знаходяться за результатами інших досліджень, наприклад, з використанням методу Аленцева–Фока [2].

За відсутності інформації про форму контуру індивідуальної смуги, завдання знаходження параметрів функцій $f_i(x)$ у рівнянні (1) практично немає однозначного рішення, оскільки кількість варіантів досліджуваних функцій і тим більше кількість параметрів цих функцій прагне до нескінченності. Тому необхідні додаткові критерії, що обмежують кількість варіантів аналізу.

Один з таких критеріїв можна отримати виходячи зі наслідків центральних граничних теорем – класу теорем теорії ймовірностей. Згідно з ним, сума великої кількості незалежних, випадкових величин має розподіл, близький до нормального (гаусового). З урахуванням великої кількості центрів люмінесценції використання даного розподілу для опису форми контуру функцій $f_i(x)$ близького до форми контуру індивідуальної смуги цілком обґрунтовано. Оскільки фізичний сенс має нормальний розподіл саме по енергіях переходів із збудженого в основний стан, то в ролі координати x доцільно використовувати шкалу енергії фотонів. При цьому площа під кривою індивідуальної смуги, пропорційна кількості випромінюючих центрів, матиме фізичний сенс сумарної енергії випромінювання індивідуальної смуги, тобто число фотонів, помножене на їхню енергію.

Проте залишається одна важлива обставина, яку не можна не враховувати. Система випромінюючих центрів люмінесценції існує не сама по собі, а є частиною іншої метасистеми під назвою кристалічна ґратка люмінесцентного матеріалу. Подібна метасистема впливає на розподіл випромінюючих квантів і в результаті форма контуру індивідуальної смуги дещо відрізнятиметься від гаусової. Це добре показує аналіз моделі конфігураційних координат [2], у якій основний і збуджений стан енергетичних рівнів описується у вигляді конфігураційних парабол. Більше того, згідно з [2], при розгляді подібної моделі легко можна дійти висновку, що якраз в енергетичних координатах спектр люміне-

сценції може мати гаусову форму тільки в тому випадку, якщо ділянку потенційної кривої основного стану, розташовану під областю мінімуму збудженого стану, можна замінити відрізками прямих. (Ми також можемо додати, що на це впливає і параболічний вигляд кривої збудженого стану.) У всіх інших випадках спектр люмінесценції не матиме точної гаусової форми. Тобто, гаусова форма індивідуальної смуги в координатах енергії фотонів з урахуванням вищепованого та внаслідок дії фононних чи інших ефектів, скоріше є окремим випадком, ніж правилом. При цьому якщо немає жодних додаткових відомостей про форму індивідуальних смуг, то невідомо в яких координатах слід аналізувати складну смугу для поділу її на гаусові складові [2].

Незважаючи на це, на наш погляд, подібну модель основного та збудженого стану енергетичних рівнів центрів люмінесценції в конфігураційних координатах цілком можна використовувати як інший критерій, що обмежує кількість варіантів знаходження параметрів функцій $f_i(x)$ в (1).

Для того, щоб оцінити наскільки сильно відрізняється форма індивідуальної смуги люмінесценції від гаусової з урахуванням впливу кристалічної ґратки була побудована і досліджена модель конфігураційних координат з центром у мінімумі конфігураційної параболи (нульова точка на рис. 1), що характеризує основний стан. У цьому випадку вісь параболи 1 збігатиметься з координатною віссю в шкалі енергії (рис. 1). При цьому як координати індивідуальних смуг будемо використовувати відносну кількість центрів люмінесценції по осі ординат – N_{ni} та енергію фотонів за віссю абсцис – $E_{h\nu}$ (див. вставку на рис. 1).

При побудові ми припускали, що електронні переходи не мають фононних повторень, температура досить низька, щоб всі випромінюючі центри перебували у основному коливальному стані і виконується принцип Франка–Кондона, за яким під час електронного переходу атоми не встигають зміститися. Тому в нашій моделі електронні переходи є вертикальними прямими. Також, ми припускали, що можливість випромінювального електронного переходу залежить від конфігураційної координати.

У такому випадку для опису конфігураційних парабол зручно використовувати квадратичну функцію, що часто застосовується в математично-

му аналізі:

$$y = ax^2 + bx + c, \quad (3)$$

де коефіцієнти a , b і c впливають на ширину (ступінь пологості), зсув щодо осі x і перетин гілок з віссю y відповідно. Тоді параболи, що описують основний і збуджений стани (криві 1 і 2 на рис. 1 відповідно) будуть задаватися виразами:

$$\begin{aligned} E_1(R) &= \alpha R^2; \\ E_2(R) &= \beta(R - R')^2 + \alpha R'^2 + E_{R'}. \end{aligned} \quad (4)$$

При цьому, для $E_1(R)$ коефіцієнти b і c (3) дорівнюють 0, а для $E_2(R)$ $b = -2\beta R'$, $c = E_{R'} + \alpha R'^2 + \beta R'^2$. Енергія переходу зі збудженого в основний стан визначатиметься як різниця:

$$\begin{aligned} E_{h\nu}(R) &= E_2(R) - E_1(R) = \\ &= \beta(R - R')^2 + \alpha(R'^2 - R^2) + E_{R'}. \end{aligned} \quad (5)$$

Областю визначення функції $E_{h\nu}(R)$, будуть абсиси точок перетину A та $A1$ кривої розподілу ймовірності переходів із збудженого в основний стан (криві 2 та 3 на рис. 1).

Якщо розподіл ймовірності переходів для конфігураційної координати має гаусову форму (крива 3 на рис. 1) вигляду [4]:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\omega \exp[(x - x')^2/2\omega^2]}, \quad (6)$$

де ω – параметр, що характеризує розсіювання. Тоді апроксимуюча функція $f(x)$ у вибраних координатах індивідуальних смуг (крива 4 на рис. 1), набуває вигляду:

$$N(E_{h\nu}) = A \exp \frac{-[E_{h\nu}(R) - E_{R'}]^2}{2\omega_R^2}. \quad (7)$$

В (7) величина $\omega_R = E_{h\nu}(R_1) - E_{h\nu}(R_2) = E_2(R_1) - E_1(R_1) - (E_2(R_2) - E_1(R_2)) = \alpha(R_2^2 - R_1^2)$. З урахуванням (5), висловлюючи енергію переходів через конфігураційну координату R для форми індивідуальної смуги люмінесценції отримуємо такий вираз:

$$\begin{aligned} N(R) &= \frac{p}{\sqrt{2\pi}\alpha(R_2 - R_1)} \times \\ &\times \exp \frac{-[\beta(R - R')^2 + \alpha(R'^2 - R^2)]^2}{2[\alpha(R_2^2 - R_1^2)]^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

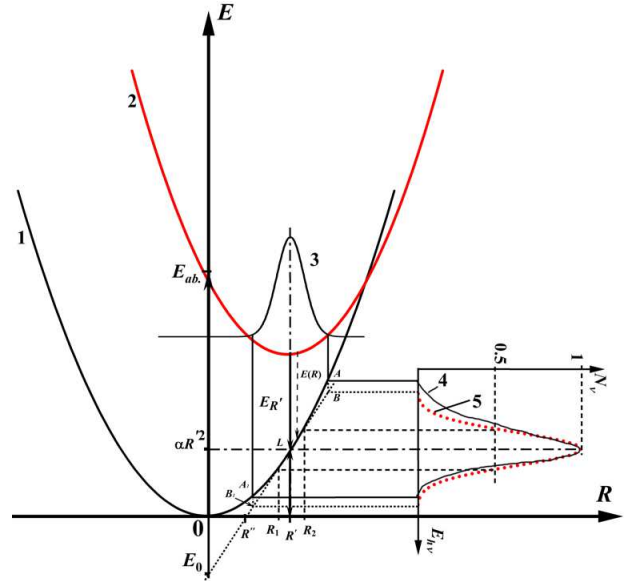


Рис. 1. Модель конфігураційних координат та побудова форми контуру індивідуальної смуги спектра випромінювання. E – енергія системи; R – конфігураційна координата; 1 – потенціальна енергія центра люмінесценції в основному стані; 2 – потенціальна енергія центра люмінесценції у збудженому стані; 3 – розподіл ймовірностей для конфігураційної координати у збудженому стані; 4 – теоретична форма спектра люмінесценції індивідуальної смуги в координатах енергій фотонів по осі абсцис $E_{h\nu}$ та відносної кількості центрів світіння N_ν по осі ординат; 5 – форма індивідуальної смуги при використанні для її знаходження в результаті розкладання спектрів на індивідуальні складові нормального розподілу в координатах енергій фотонів по осі абсцис $E_{h\nu}$

Як видно з (8) отриманий вираз є несиметричною функцією щодо R' , а крива 4 відповідна (8) на рис. 1 дещо відрізнятиметься від гаусової форми. Практичне використання виразу (8) у моделі, що описується виразами (1) і (2), дуже проблематично, оскільки експериментальні спектри люмінесценції найчастіше отримують не в конфігураційних координатах R , а у координатах енергій фотонів чи довжин хвиль (ліва частина виразу (1)). Для зворотного перерахунку виразу (8) в (7) повинні бути відомі величини R' , R_1 , R_2 , а також коефіцієнти конфігураційних парабол α і β , що змінюють положення та форму кривої 4 на рис. 1 і які, у свою чергу, будуть залежати від досліджуваного матеріалу та конкретного центру світіння, що зіставляється з відповідною індивідуальною смугою, що входить до (1). Слід зазначити, що дані величи-

ни зазвичай не є вхідними даними, а навпаки визначаються у результаті аналізу експериментальних результатів досліджуваних матеріалів. Величина R' , наприклад, може бути виражена через енергію випромінювання $E_{R'}$ та поглинання E_{ab} , які зазвичай знаходяться експериментально:

$$R' = \sqrt{\frac{E_{ab} - E_{R'}}{\alpha + \beta}}. \quad (9)$$

Теоретичні обчислення всіх вищезгаданих констант та коефіцієнтів (R' , R_1 , R_2 , α , β) для кожного типу центрів люмінесценції, кожного конкретного матеріалу дуже важкі. Тому, при практичному використанні (1) і (2) для вибору апроксимуючої функції $f(x)$ доводиться використовувати наближені методи.

Очевидно, що спектри люмінесценції індивідуальних смуг можуть мати гаусовий розподіл (крива 5 на рис. 1) тільки в тому випадку, якщо ділянки парабол, що описують основний і збуджений стан центру світіння (криві 1 і 2 на рис. 1), можна замінити відрізками прямих. При цьому відрізок прямий, що відповідає збудженому стану, буде паралельний осі абсцис, а відрізок прямий, що замінює параболу основного стану, буде дотичною до параболі в точці з координатами $E_{R'}$, R' . У цьому випадку найбільший збіг між параболою та прямою буде у точці відповідної максимуму індивідуальної смуги експериментального спектра. При цьому максимумами кривих 4 та 5 на рис. 1 будуть збігатися як показано на рис. 1.

У координатах нашої моделі, рівняння прямих, що описують основний і збуджений стан, матимуть вигляд:

$$E_1(R) = E_1^{\text{line}}(R) = kR - E_0 = \alpha R'^2 \frac{R - R''}{R' - R''}; \quad (10)$$

$$E_2(R) = \alpha R'^2 + E_{R'}.$$

В даному випадку $E_2(R) = \text{const.}$ Величини k і E_0 при цьому будуть рівні:

$$k = \frac{\alpha R'^2}{R' - R''}; \quad (11)$$

$$E_0 = \alpha R'^2 \frac{R''^2}{R' - R''}.$$

З урахуванням цього, а також з урахуванням (10) та (11) енергія переходу визначатиметься у вигляді:

$$E_{h\nu}^{\text{line}}(R) = E_2(R) - E_1(R) =$$

$$= E_{R'} + \alpha R'^2 \left(1 - \frac{R - R''}{R' - R''}\right). \quad (12)$$

Як очевидно з (12) енергія переходу залежить від конфігураційної координати R лінійно. З урахуванням (12) апроксимуюча функція $f(x)$, виражена через конфігураційну координату R , матиме гаусову форму (крива 5 на рис. 1) і з урахуванням вибраних координат індивідуальних смуг набуває вигляду:

$$f^{\text{line}}(x) = N^{\text{line}}(E_{h\nu}^{\text{line}}) =$$

$$= A_E \exp \frac{-[E_{h\nu}^{\text{line}}(R) - E_{R'}]^2}{2\omega_R^{\text{line}^2}}. \quad (13)$$

В (13) $\omega_R^{\text{line}} = E_{h\nu}^{\text{line}}(R_1) - E_{h\nu}^{\text{line}}(R_2) = k(R_2 - R_1) -$ напівширина;

$$A_E = \frac{p}{\sqrt{2\pi}\omega_R^{\text{line}}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi}k(R_2 - R_1)}$$

– амплітуда максимуму індивідуальної смуги; величина p – коефіцієнт пропорційності між функцією щільності ймовірності нормального розподілу (крива 3 на рис. 1) та величиною $N^{\text{line}}(E_{h\nu})$.

З урахуванням цього:

$$N^{\text{line}}(R) = \frac{p}{\sqrt{2\pi} \frac{\alpha R'^2}{R' - R''} (R_2 - R_1)} \times$$

$$\times \exp \frac{-\left[\alpha R'^2 \left(1 - \frac{R - R''}{R' - R''}\right)\right]^2}{2 \left[\frac{\alpha R'^2}{R' - R''} (R_2 - R_1)\right]^2} =$$

$$= \frac{p}{\sqrt{2\pi} \frac{\alpha R'^2}{R' - R''} (R_2 - R_1)} \exp \frac{[R' - R]^2}{2 [R_2 - R_1]^2}. \quad (14)$$

Як видно з (14) $N^{\text{line}}(R)$ має вигляд гаусової симетричної функції щодо R' . Площа фігур ABL та $A_1B_1L_1$ на рис. 1 можна розглядати як похибку підбору апроксимуючої функції для індивідуальної смуги. Мінімальність даних похибок для всіх індивідуальних смуг експериментального спектра відповідно дасть мінімальне значення сумарної похибки відхилення суми апроксимуючих функцій від значень експериментального спектра люмінесценції. У моделі (1) підбір напівширин та амплітуд, апроксимованих індивідуальних смуг A_i, ω_i при відомих положеннях їх максимумів також здійснюється за мінімальним значенням

сумарної похибки $\Delta\varphi(x)$ за допомогою (2). Оптимальними A_i, ω_i будуть ті значення, які в (1) дозволяють отримувати криві $f_i(x)$, які найкраще збігаються з кривою 5 на рис. 1. Також, припускаючи, що енергія переходів залежить від конфігураційної координати лінійно, замість обчислення значень енергій переходів і напівширин через конфігураційну координату R , як це показано (14), за допомогою (2) відбувається підбір оптимальних значень параметрів $r_i k$ – напівширин та амплітуд, апроксимованих індивідуальних смуг (A_i, ω_i) за відомими положеннями їх максимумів. Використання такого підходу дає похибку, пов'язану з нехтуванням кривизни рівнів основного та збудженого станів, але якщо припустити, що більшість носіїв заряду в збудженому стані знаходяться поблизу мінімуму кривої 2 на невеликому інтервалі значень R (рис. 1), то така похибка, пов'язана з кривизною збудженого стану також буде малою.

3. Експеримент

Для експериментальної перевірки можливості розкладання експериментальних спектрів на індивідуальні складові з використанням нормального розподілу були використані монокристали ZnS з домішкою іонів Mn^{2+} . Відомо, що у цих монокристалах експериментальні спектри ФЛ являють собою сумарне випромінювання декількох індивідуальних смуг люмінесценції, що перекриваються між собою. Кожна з цих смуг пов'язана з випромінюванням іонів Mn^{2+} з певною локальною симетрією. Тип локальної симетрії, яку пов'язують з кожною смугою, кількість смуг і положення їх максимумів описано в роботах [14–16, 20, 21]. Згідно з цими даними, індивідуальну смугу ФЛ з максимумом – $\lambda_{\max} = 557$ нм ($E_{h\nu \max} = 2,23$ еВ) пов'язують з випромінюванням іонів Mn^{2+} , які розташовані в дефектах упаковки з локальною симетрією C_{3v} (вузли типу AS і PN) і в поле з кубічної локальної симетрією Td (вузли типу AN) [14, 21]. Індивідуальну смугу з $\lambda_{\max} = 557$ нм ($E_{h\nu \max} = 2,15$) еВ – з випромінюванням іонів Mn^{2+} , що знаходяться поблизу дислокацій і точкових дефектів [14–16]. Випромінювання смуги з $\lambda_{\max} = 600$ нм ($E_{h\nu \max} = 2,07$ еВ) зіставляється з випромінюванням марганцевих центрів, що знаходяться в кубічному локальному оточенні, в октаедричних міжвузлях [14, 15, 20]. Індивідуаль-

на смуга з $\lambda_{\max} = 635$ нм ($E_{h\nu \max} = 1,96$ еВ), за даними роботи [20], пов'язана з випромінюванням вкрапленої фази α -MnS в ZnS.

Досліджувався вплив пластичної деформації на спектри фотолюмінесценції (ФЛ) індивідуальних смуг іонів Mn^{2+} , які мають мономолекулярний (внутрішньоцентровий) характер люмінесценції. Метою експериментів було отримання інформації про зміни люмінесцентних властивостей даного матеріалу шляхом побудови кількісних моделей, що дають уявлення про зміни відносної кількості іонів люмінесцентних Mn^{2+} в залежності від ступеня пластичної деформації ϵ . При цьому, як апроксимуюча функція в одному випадку використовувався нормальний розподіл у координатах енергій фотонів, в іншому – нормальний розподіл у координатах довжин хвиль за віссю абсцис.

В ролі джерела збудження використовувався напівпровідниковий лазер з енергією збуджувачого світла $E_{\text{ex.}} = 2,55$ еВ ($\lambda_{\text{ex.}} = 408$ нм). Величина потужності у місці знаходження зразків дорівнювала приблизно 10 мВт. Реєстрація випромінювання здійснювалась за допомогою вимірювального комплексу типу КСВУ-5, у складі якого був монохроматор з комплектом змінних дифракційних ґраток та фотоелектронний помножувач ФЕП-136. Максимальна роздільна здатність реєстрації випромінювання становила приблизно 0,1 нм. Вимірювання інтенсивності ФЛ проводилися в режимі рахунку фотонів і були представлені у вигляді набору значень експериментальних точок, що характеризують значення інтенсивності від довжини хвилі випромінювання ФЛ, відрахованих через еквівалентні інтервали 0,5 нм по осі довжин хвиль. При цьому значення інтенсивності (рис. 2) та площа під кривими індивідуальних смуг (інтегральна яскравість S_i) ФЛ по осі ординат представлені в умовних одиницях, пропорційних кількості фотонів, а довжини хвиль перераховані в енергію фотонів по осі абсцис.

Зразки були отримані шляхом сколу від великих монокристалів блоків ZnS:Mn, вироблених з розплаву під тиском аргону 150 атм. та мали мікродвійникову структуру. Концентрація активатора – $C_{Mn} = 10^{-2}$ gMnS/gZnS (концентрація вихідних домішок у шихті) вибиралися з урахуванням реалізації як прямого оптичного, так і резонансного механізмів збудження центрів свідчення іонів Mn^{2+} у монокристалах ZnS. У наших дослідженнях ви-

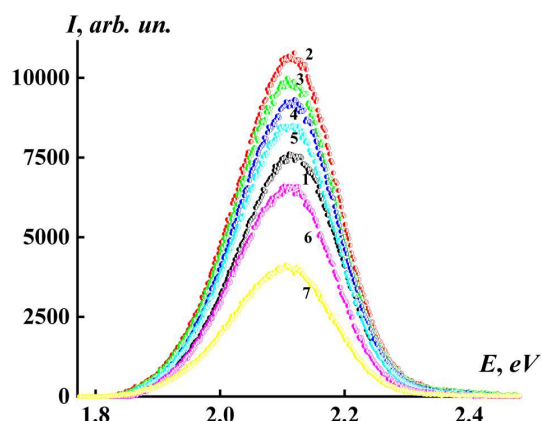


Рис. 2. Експериментальні спектри ФЛ іонів Mn^{2+} у монокристалах ZnS зі ступенем ПД $\varepsilon = 0$ (1), 1,4 (2), 4,22 (3), 8,8 (4), 17,96 (5) и 25 % (6); $C_{Mn} = 10^{-2}$ gMnS/gZnS, $E_{ex.} = 2,55$ eV ($\lambda_{ex.} = 408$ nm).

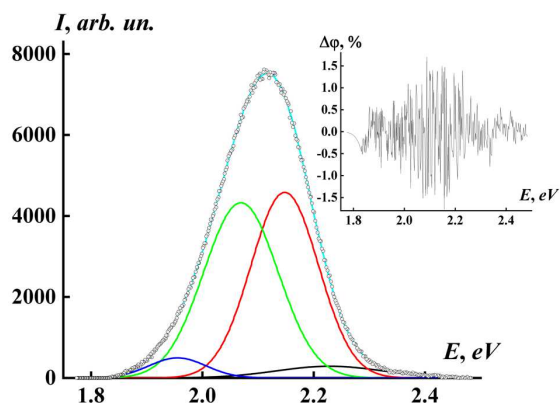


Рис. 3. Розкладання спектра ФЛ монокристала $ZnS:Mn$ на окремі смуги з $E_{h\nu \max} = 2,23; 2,15; 2,07$ та $1,96$ eV ($\lambda_{\max} = 557, 578, 600$, та 635 nm); $C_{Mn} = 10^{-2}$ gMnS/gZnS, $E_{ex.} = 2,55$ eV ($\lambda_{ex.} = 408$ nm), $\varepsilon = 0$; точки – експериментальний загальний спектр ФЛ; лінії – розраховані інтенсивності окремих смуг ФЛ та їх сума; на вставці відхилення огинаючої розкладання ΔA від значень експериментальних спектрів

бране значення енергії збудження $E_{ex.} = 2,55$ eV ($\lambda_{ex.} = 408$ nm), відповідало одній із смуг збудження ФЛ іонів Mn^{2+} у монокристалах ZnS , і, з одного боку, дозволяла реалізувати прямий оптичний механізм збудження ФЛ іонів Mn^{2+} у досліджуваних монокристалах. З іншого боку, з такою C_{Mn} , відстані між МЦ достатні для їхньої резонансної взаємодії між собою та реалізація резонансного механізму збудження також цілком можлива. До цього ж, ефект концентраційного гасіння ФЛ практично відсутній [22].

62

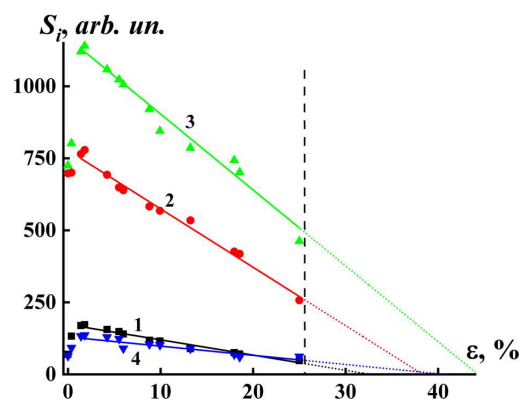


Рис. 4. Залежності інтегральної яскравості S_i індивідуальних МЦ смуг в монокристалах $ZnS:Mn$ від ступеню ПД ε при розкладанні експериментальних спектрів ФЛ; $E_{ex.} = 2,55$ eV ($\lambda_{ex.} = 408$ nm), $C_{Mn} = 10^{-2}$ gMnS/gZnS; $\lambda_{\max} = 557$ (1), 578 (2), 600 (3), 635 nm (4); вертикальна пунктирна лінія – приблизне значення ПД ε руйнування зразків; лінійні спадаючі ділянки S_i – апроксимація при значеннях ПД до (суцільна лінія) та після руйнування зразків (пунктир)

Відполіровані зразки, що деформуються, спочатку мали розміри $1.8 \times 1.8 \times 3.6$ мм. Деформуюча напруга прикладалася під кутом 45° до площини ковзання $(111)_C$. ПД проводилася при $T = 423$ К зі швидкістю $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ м/с.

Отримані експериментальні спектри показані на рис. 2.

Кожен експериментальний спектр розкладався на індивідуальні смуги ФЛ. При цьому, у процесі розкладу відхилення графіка суми функцій, які апроксимують індивідуальні смуги, від значень загального експериментального спектра ФЛ не перевищували 1,5–1,7 % від максимального значення інтенсивності ФЛ (рис. 3).

Як результати розкладання були отримані значення інтегральної яскравості S_i , які визначалися як площі під графіками функції кожної індивідуальної смуги ФЛ (рис. 4) та відносні кількості центрів світіння іонів Mn^{2+} з різним локальним оточенням у кристалічній ґратці $ZnS - N_i$ (рис. 5) при різних значеннях ε . При цьому на рис. 5 за одиницю було прийнято відносну кількість відповідних центрів світіння N_i у недеформованих монокристалах.

Аналіз отриманих результатів дозволив достатньо інформативно простежити за поведінкою індивідуальних смуг у процесі ПД та отримати ін-

формацію про відносні кількісні зміни між центрами світіння різних типів у процесі ПД. З урахуванням різного локального оточення центрів світіння Mn^{2+} у кристалічній ґратки ZnS , це дозволяє певним чином простежити за деформаційними змінами у цих монокристалах. Крім того, було проаналізовано можливість кореляції між отриманими результатами та результатами попередніх досліджень деформаційних змін у монокристалах ZnS з домішкою іонів Mn^{2+} з використанням інших, не люмінесцентних методів [23–27]. Так, на початкових етапах ПД при значеннях $\varepsilon \approx 3\text{--}5\%$ відбувалось збільшення значень S_i як інтегрального експериментального спектра ФЛ, так і спектрів всіх індивідуальних смуг. При цьому величини S_i окремих смуг змінювались по-різному. Якщо значення S_i інтегрального експериментального спектра збільшувалось приблизно на 40%, то ця сама величина для індивідуальних смуг з $E_{h\nu \text{ max}} = 2,15$ та $2,07$ еВ збільшувалась на 25–50%, а для індивідуальних смуг з $E_{h\nu \text{ max}} = 2,23$ та $1,96$ еВ – збільшувалась в 1,2–1,6 разів. Після цього, при подальшому збільшенні величини ПД відбувалось зменшення величини S_i практично за лінійним законом до руйнування зразків, подібно поведінки кривих електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), пов'язаних з іонами Mn^{2+} в гексагональному оточенні кристалічної ґратки ZnS [26]. При цьому “швидкість” зменшення ($\Delta S_i / \Delta \varepsilon$) залежала від типу індивідуальної смуги ФЛ. Проведення екстраполяції лінійного зменшення величини S_i в областях деформацій, які перевищують межу руйнування зразка дозволило спрогнозувати поведінку індивідуальних смуг ФЛ в цієї області деформацій (рис. 4, рис. 5).

Якщо порівняти отримані результати з даними електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) з робіт [23–27], то можна помітити певну кореляцію між ними. Згідно з результатами цих робіт у процесі ПД монокристалів ZnS з домішкою іонів Mn^{2+} за рахунок руху дислокацій здійснюється зміна кристалічної структури та зменшується дефектність монокристалів, що деформуються [23–25]. Відбувається перебудова кристалічної структури з мікродвійникової і політипів в одноорієнтовану кубічну структуру сфалериту. Процес ПД супроводжується зменшенням кількості дефектів упаковки практично до нуля при значенні ступеня деформації ПД – $\varepsilon \approx 18,2\%$ [26, 27]. При цьому,

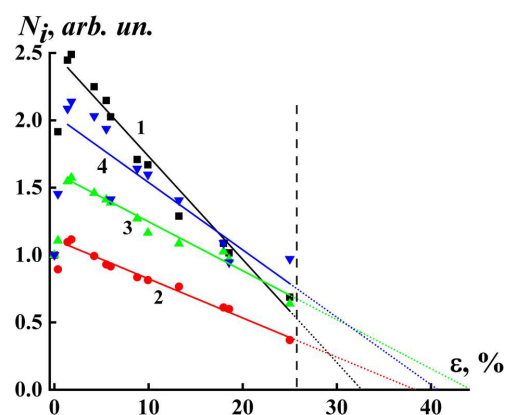


Рис. 5. Залежність відносної кількості Mn^{2+} центрів люмінесценції в монокристалах ZnS – N_i , які зіставляються з випромінюванням певних індивідуальних смуг від ступеню ПД ε при розкладанні експериментальних спектрів ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 557$ (1), 578 (2), 600 (3), 635 нм (4); $E_{\text{ex.}} = 2,55$ еВ ($\lambda_{\text{ex.}} = 408$ нм), $C_{\text{Mn}} = 10^{-2}$ gMnS/gZnS вертикальна пунктирна лінія – приблизне значення ПД руйнування зразків; лінійні спадаючі ділянки S_i – апроксимація при значеннях ПД до (суцільна лінія) та після руйнування зразків (пунктир)

при малих значеннях ПД лінії ЕПР ведуть себе аномально, що пов'язувалось авторами з виникненням деякої неупорядкованої структури при початковому зсуві дислокацій зі своїх позицій [26].

Все це можна простежити і у результатах наших досліджень. Так, незвичайна поведінка форми і ширини ліній ЕПР на початкових етапах ПД, яка пов'язувалась авторами з виникненням деякої неупорядкованої структури, відображається і у спектрах ФЛ індивідуальних смуг у вигляді стрибка інтенсивності (рис. 2) та інтегральної яскравості (рис. 4) у цієї ж області малих значень ПД. Лінійне зменшення інтенсивності ліній ЕПР, пов'язаних з гексагональним оточенням іонів Mn^{2+} в кристалічній ґратки ZnS та кількості дефектів упаковки [26] відображається у вигляді подібного зменшення величин S_i та N_i усіх індивідуальних смуг.

Можна проаналізувати і поведінку окремих індивідуальних смуг. Наприклад, індивідуальна смуга з $\lambda_{\text{max}} = 557$ нм ($E_{h\nu \text{ max}} = 2,23$ еВ) пов'язується з випромінюванням іонів Mn^{2+} розташованими у дефектах упаковки. Кількість таких центрів випромінювання під час ПД буде зменшуватись за рахунок зменшення загальної дефектності зразків та зменшення кількості центрів сенсibiliзації поблизу марганцевих центрів, що знижує

імовірність випромінювальних переходів у самих іонах Mn^{2+} .

Індивідуальну смугу з $\lambda_{\max} = 578$ нм ($E_{h\nu \max} = 2,15$ еВ) пов'язують з випромінюванням іонів Mn^{2+} , що знаходяться поблизу дислокацій і точкових дефектів. У процесі ПД у результаті руху часткових дислокацій відбувається їх вихід з об'єму на поверхню зразків, що деформуються. Це призводить до зменшення випромінюючих марганцевих центрів, які утворюють випромінювання цієї індивідуальної смуги.

Ненульове значення величин S_i та N_i усіх індивідуальних смуг при $\varepsilon \approx 18,2\%$ можна пояснити різницею у дослідженнях ЕПР та фотолюмінесценції. Згідно з даними ЕПР іони Mn^{2+} , розподілені у кристалічній ґратки ZnS, рівноважні [17]. Близько 90 % від їх загальної кількості розташовуються в тетраедричному оточенні та близько 10% розташовані у дефектах пакування з гексагональним та тригональним оточенням у кристалічній ґратки ZnS. Як раз з цими іонами марганцю пов'язують випромінювання індивідуальної смуги з $\lambda_{\max} = 557$ нм ($E_{h\nu \max} = 2,23$ еВ) [7, 8, 13]. Ця смуга має найменші величини S_i та N_i та зменшується у процесі ПД найбільш суттєво у порівнянні з всіма іншими смугами. На частку випромінювання найбільш інтенсивних індивідуальних смуг, між тим, відносять менше 1% від загальної кількості іонів Mn^{2+} в ZnS [28]. Як раз ці індивідуальні смуги мають найбільші значення величин S_i та N_i та вносять основний внесок у випромінювання інтегрального спектра ФЛ.

Внесок до сигналу ЕПР дають всі іони Mn^{2+} , як випромінюючі, так і не випромінюючі, і твердження про те, що: "Процес ПД супроводжується зменшенням кількості дефектів упаковки практично до нуля при значенні ступеня деформації ПД – $\varepsilon \approx 18,2\%$ " – у випадку сигналу ЕПР [26,27], це зовсім не нуль у випадку сигналу ФЛ. До того ж, не всі часткові дислокації у процесі руху виходять на поверхню при ПД. Частка з них залишається в об'ємі унаслідок різних причин (наприклад, за рахунок гальмування та зупинки [10]), що зумовлює не нульове значення величин S_i та N_i при $\varepsilon \approx 18,2\%$.

4. Висновок

Таким чином, у результаті проведених досліджень, за допомогою моделі конфігураційних координат

показано доцільність використання нормального розподілу для опису форми індивідуальних смуг при розкладанні спектрів люмінесценції на індивідуальні складові. Нормальний розподіл в координатах енергій фотонів по осі абсцис є близьким до теоретичних уявлень про форму смуги люмінесценції і дозволяє з певною точністю проводити таке розкладання. При цьому, з урахуванням того, що завжди є деяка кількість фононних або інших ефектів, які складно врахувати в моделі і які також впливають на форму індивідуальної смуги, остаточна відповідь про форму кривої для опису індивідуальних смуг є предметом подальших досліджень. Отримані результати поведінки індивідуальних смуг фотолюмінесценції монокристалів ZnS з домішкою іонів Mn^{2+} дозволяють простежити за поведінкою індивідуальних смуг і певним чином простежити за зміною відносних кількісних характеристик випромінюючих марганцевих центрів з різним локальним оточенням у процесі ПД. Результати корелюють з результатами досліджень ЕПР у процесі ПД, доповнюють інформацію про методи розкладання експериментальних спектрів люмінесценції на індивідуальні складові та не суперечать загальноприйнятим уявленням про механізми фотолюмінесценції монокристалічних матеріалів типу A_2B_6 .

1. В.И. Будянский, Д.С. Лепсверидзе, Е.А. Сальков, Г.А. Шенельский. Дифференциальный спектр люминесценции. *ФТТ* **15**, 1620 (1973).
2. М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи метода Алленцева. *Труды ФИАН СССР*. **59**, 3 (1972).
3. A.V. Kovalenko, E.G. Plakhtiy, S.M. Vovk. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS:Mn nanocrystals. *Ukr. J. Phys. Opt.* **19**, 133 (2018).
4. А.В. Коваленко, С.М. Вовк, Е.Г. Плахтий. Метод декомпозиции суммы гауссовых функций, составляющих экспериментальный спектр фотолюминесценции. *Журн. прикл. спект.* **88**, 297 (2021).
5. B.V. Shulgin, A.N. Tcherepanov, V.Yu. Ivanov, T.S. Korableva, M.M. Kidibaev, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin. Luminescence spectroscopy of NaF:U bulk and fiber crystals. *J. Lumin.* **125** 259 (2007).
6. А.С. Бабкин, Е.А. Серегина, А.А. Серегин, Г.В. Тихонов. Спектрально-люминесцентные свойства Yb^{3+} в апротонных неорганических жидкостях $POCl_3-ZrCl_4$. *Оптика и спектроскопия* **125** (4), 507 (2018).
7. С.С. Новосад, И.С. Новосад, Б.М. Каливошка. Люминесцентные и фотохимические процессы в кристаллах $CdBr_2: AgCl$. *ФТТ* **53**, 1548 (2011).

8. Т.А. Прокофьев, А.В. Иванченко, В.В. Гнатушенко. Люминесцентный анализ изменений кристаллической решетки монокристаллов ZnS с примесью ионов Mn^{2+} в процессе пластической деформации. *Журн. прикл. спектр.* **86**, 195 (2019).
9. Т.А. Прокофьев, А.В. Иванченко. Температурные зависимости фотолюминесценции ионов Mn^{2+} с разным локальным окружением в монокристаллах ZnS. *Журн. прикл. спектр.* **87**, 561 (2020).
10. Т.А. Прокоф'єв, О.В. Иванченко. Вплив гальмування дислокацій у процесі пластичної деформації на фотолюмінесценцію іонів Mn^{2+} в монокристаллах ZnS. *Укр. фіз. журн.* **67**, 202 (2022).
11. Е.С. Вентцель. *Теория вероятностей* (Наука, 1969).
12. J.H. Williams. *Quantifying Measurement: The Tyranny of Numbers* (Morgan & Claypool Publishers, 2016).
13. Y. Bard. *Nonlinear parameter estimation* (Academic Press, 1974).
14. H.E. Gumlich. Electro- and photoluminescence properties of Mn^{2+} in ZnS and ZnCdS. *J. Lumin.* **23**, 73 (1981).
15. Г.Е. Архангельский, Н.Н. Григорьев, М.В. Фок, Н.А. Якунина. Влияние пластической деформации на люминесценцию и электронный парамагнитный резонанс кристаллов ZnS-Eu. *Тр. ФИАН* **164**, 43 (1985).
16. М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка. *ФТП* **32**, 673 (1998).
17. Г.Е. Архангельский, Е.Е. Букке, Т.И. Вознесенская, Н.Н. Григорьев, М.В. Фок. Визуализация структурных нарушений в кристаллах типа ZnS методом декорирования антрахиноном. *Методы визуализации изображений* (Наука, 1981), с. 66.
18. А.Я. Якунин, И.В. Штамбур, А.С. Кушнир, А.С. Омельченко. Спектры ЭПР Mn^{2+} в нормальных и дефектных местах кристаллической решетки ZnS. *Изв. Вузов. Физика*. **10**, 44 (1973).
19. W. Busse, H.E. Gumlich, R.O. Tornqvist, V.P. Tanninan. Zero-phonon lines in electroluminescence and photoluminescence of ZnS: Mn thin films grown by atomic layer epitaxy. *Phys. Status Solidi A* **76**, 553 (1983).
20. Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца. *Журн. прикл. спектр.* **55**, 452 (1991).
21. М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев. Спектры марганцевых центров свечения в сульфиде цинка. *Журн. прикл. спектр.* **69**, 747 (2002).
22. Т.А. Прокофьев, Б.А. Полежаев, А.В. Коваленко. Механизмы возбуждения фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в кристаллах ZnS. *Журн. прикл. спектр.* **72**, 788 (2005).
23. *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках* Ред. Ю.А. Осипьяна (Эдиториал УРСС, 2000).
24. Б.А. Абдикамалов, С.И. Бредихин, М.П. Кулаков, В.Ш. Шехтман, С.З. Шмурак. Фазовый переход при пластической деформации кристаллов сернистого цинка. *ФТТ* **18**, 2463 (1976).
25. С.И. Бредихин, С.З. Шмурак. Люминесценция пластически деформируемых кристаллов ZnS. *ЖЭТФ* **73**, 1460 (1977).
26. С.И. Бредихин, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак, Н.А. Якунина. ЭПР Mn^{2+} в пластически деформированных монокристаллах ZnS. *ФТТ* **23**, 903 (1981).
27. С.А. Омельченко, С.И. Бредихин, П.А. Берлов, М.Ф. Буланый, С.З. Шмурак, А.Я. Якунин. Кинетика деформационной переориентации структуры кристаллов сульфида и селенида цинка. *ФТТ* **24**, 2803 (1982).
28. Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев. Влияние пластической деформации на фотолюминесценцию кристаллов ZnS:Mn. *Журн. прикл. спектр.* **50**, 847 (1989).

Одержано 10.03.25

T.A. Prokofiev, A.V. Ivanchenko

RESOLUTION OF LUMINESCENCE SPECTRA INTO SEPARATE COMPONENTS: THE CURVE SHAPE AND THE COORDINATE CHOICE

Based on the configuration coordinate model, the possibility of using individual bands of normal distribution in the photon-energy coordinates to approximate luminescence spectra has been analyzed. The practical application of this approach to ZnS single crystals doped with Mn^{2+} ions made it possible to obtain photoluminescence spectra of individual bands at various plastic deformations. Taking into account the dependence of the area under the individual band's curve on the number of luminescence centers allowed us to trace, in a certain way, the change in the relative quantitative characteristics of radiating manganese centers with various local environments during the plastic deformation process. The obtained results correlate with the results of electron paramagnetic resonance studies, supplement information on the methods for resolving experimental luminescence spectra into individual components, and do not contradict generally accepted ideas about the photoluminescence mechanisms in single-crystalline materials of the A_2B_6 -type.

Keywords: luminescence spectra, luminescence bands, configurational coordinate model, resolution of luminescence spectra into separate components, resolution error of experimental luminescence spectra, plastic deformation.