

Т.А. Прокофьев, В.В. Гнатушенко, А.В. Реута
**ПРИМЕНЕНИЕ НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ
АНАЛИЗА ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
КОЛИЧЕСТВА ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ
ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Abstract. In this paper we consider the application of a normal distribution for analyzing the relative changes in the number of luminescence centers under external influences. The photoluminescence spectra of Mn^{2+} ions in ZnS single crystals were used as a model material for the verify of the applicability. The plastic deformation of the crystals was used as an external action.

Key words: normal distribution, photoluminescence spectra, luminescence centers, spectrum decompozition.

Вступление и постановка задачи

Люминесцентный анализ является одним из наиболее удобных средств исследования внутреннего строения самых разнообразных материалов. Основными целями анализа спектров люминесценции (СЛ) являются как выяснение природы центров люминесценции (ЦЛ) разных типов, дающих вклад в излучение общего, экспериментального СЛ, так и получение информации об изменении механизмов возбуждения люминесценции и относительных количественных изменениях для каждого типа ЦЛ в результате разнообразных внешних воздействий. В связи с этим возникает необходимость разложения общего, экспериментального СЛ на индивидуальные полосы, излучение каждой из которых связывается с излучением определенного типа ЦЛ.

В настоящее время существует несколько способов анализа спектров люминесценции, позволяющих произвести подобное разложение [1-4]. Большинство из них основаны на анализе изменений, происходящих с экспериментальными спектрами при изменении условий эксперимента [1, 2]. Применение модуляционных способов [3] позволяет выявить слабую структуру сложных полос. Обработка полученных результатов в [4] в ряде случаев позволяет определить форму

контура индивидуальной полосы, количество индивидуальных полос в интегральном спектре без априорного предположения об их форме. Вместе с тем нельзя не признать, что на сегодняшний день не существует ни одного универсального способа разложения СЛ различной формы, применимого к совершенно разным изменениям условий эксперимента. Более того, из [3, 4] следует, что получение однозначных и достоверных результатов о структуре интегрального спектра ФЛ при разложении практически невозможно. Каждый из перечисленных способов обладает как рядом преимуществ, так и рядом недостатков и может быть корректно применен только в конкретных условиях.

Основная часть

Предлагаемый способ анализа не предполагает создания каких-либо специальных условий проведения эксперимента и основан на использовании нормального распределения для выделения из общего экспериментального СЛ индивидуальных полос по их известным положениям максимумов на этапе обработки полученных экспериментальных результатов, что в свою очередь открывает широкие возможности для автоматизации получения экспериментальных данных о поведении индивидуальных полос люминесценции при изменении условий проведения эксперимента. Использование функции нормального распределения для описания индивидуальных полос люминесценции обосновано, исходя из следствия центральных предельных теорем, утверждающих, что сумма большого количества независимых, случайных величин имеет распределение близкое к нормальному. Система ЦЛ в большинстве исследуемых материалов вполне отвечает данному утверждению.

Из математической статистики [5] известно, что для построения нормального, гауссова распределения вероятности вида:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m} \exp[(x-x_{\max})^2 / 2m^2]}, \quad (1)$$

достаточно знать две константы: координату положения максимума – x_{\max} и величину параметра m . Поскольку требуется информация об относительном вкладе индивидуальных полос в излучение общего экспериментального СЛ и об изменении относительного количества ЦЛ, связываемых с излучением данной индивидуальной полосы при изменении величины внешнего воздействия, необходим анализ поведения третьей величины – амплитуды максимума – A_i . Таким обра-

зом, функция, описывающая изменение интенсивность излучения индивидуальной полосы от длины волны излучаемого света, будет иметь вид подобный рис.1:

$$y_i = y_0 + A_i \exp[-(\lambda - \lambda_{i\max})^2 / 2w_i^2], \quad (2)$$

где y_0 – уровень нуля, $\lambda_{i\max}$ – координата соответствующего максимума, w_i – ширина пика на уровне половины амплитуды максимума, A_i – амплитуда максимума. При этом,

$$A_i = \frac{a_i}{\sqrt{2\pi w_i}}, \quad (3)$$

где a_i – коэффициент пропорциональности между функцией плотности вероятности нормального распределения вида (1) и соответствующей функцией, описывающей изменение интенсивности излучения индивидуальной полос от длины волны. Площадь под кривой –

$$S = \int_{x_1}^{x_2} y(x) dx$$

будет пропорциональна количеству центров свечения, от-

ветственных за излучение индивидуальной полосы СЛ. Пределы интегрирования x_1 и x_2 принадлежат участку, где функция $y(x) \neq 0$. Учитывая, что при анализе спектров ФЛ площадь под кривой между ординатой $y = 0$ и уровнем y_0 характеризует сигнал шума и никакой полезной информации не несет, можем принять $y_0 = 0$.

Любой экспериментальный СЛ с определенной точностью можно разложить на компоненты таким образом, что:

$$y(x) = y_1(x) + y_2(x) + y_3(x) + \dots + y_i(x) + f(x), \quad (4)$$

где $y_1, y_2, y_3, \dots, y_i$ – функции, определяющие отдельные индивидуальные полосы, входящие в состав общего, экспериментального СЛ; $f(x)$ – функция, характеризующая величину отклонения огибающей суммы функций, аппроксимирующих индивидуальные полосы, от значений общего экспериментального СЛ.

Число компонент y_i должно быть ограничено числом индивидуальных полос, максимумы которых известны и найдены другими методами.

В координатах экспериментальных СЛ эта формула примет следующий вид:

$$I(\lambda) = A_1 \exp[-(\lambda - \lambda_{1\max})^2 / 2w_1^2] + A_2 \exp[-(\lambda - \lambda_{2\max})^2 / 2w_2^2] + \\ + A_3 \exp[-(\lambda - \lambda_{3\max})^2 / 2w_3^2] + \dots + A_i \exp[-(\lambda - \lambda_{i\max})^2 / 2w_i^2] + \Delta A(\lambda), \quad (5)$$

где $I(\lambda)$ – значения общего, экспериментального СЛ, A_i – амплитуды, w_i – полуширины, $\lambda_{i\max}$ – абсциссы максимумов спектров индивидуальных полос соответственно, $\Delta A(\lambda)$ – некоторая функция, характеризующая насколько велико отклонение огибающей суммы аппроксимирующих функций от значений общего, экспериментального СЛ.

Таким образом, задача разложения общего, экспериментального СЛ на индивидуальные составляющие сводится к нахождению функций $y_i(\lambda) = A_i \exp[-(\lambda - \lambda_{i\max})^2 / 2w_i^2]$ при минимальных значениях $\Delta A(\lambda)$. Данная задача может быть решена с помощью одного из математических методов минимизирования, например, с помощью метода наименьших квадратов [6]. Суть его заключается в минимизации специальной целевой функции, которая при непосредственном использовании оригинальных обозначений имеет вид:

$$\Phi(A_{ij}, w_{ij}) = \sum_i \sum_j [I_j(\lambda_j) - [y_i(\lambda_j)]]^2 = \min, \quad (6)$$

где i – число индивидуальных полос, j – число экспериментальных точек общего СЛ.

Далее производятся простые и стандартные операции, которые при использовании найденных из (6) значений w_i , A_i и известных положений максимумов индивидуальных полос – $\lambda_{i\max}$, позволяют вычислить значения функций $y_i(\lambda)$ и $S_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} y_i(\lambda) d\lambda$ – пропорциональные количеству центров свечения определенного типа. В качестве модельного материала для проверки применимости нормального распределения для анализа относительных изменений количества центров свечения люминесценции при изменении условий эксперимента были выбраны спектры фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов ZnS:Mn. Ионы Mn^{2+} в кристаллах ZnS обладают яркой ФЛ в желто-оранжевой области спектра с максимумом в районе - $\lambda_{\max} = 585 \pm 2$ нм. Форма общего, экспериментального спектра ФЛ близка к гауссовой. Общий спектр ФЛ содержит несколько индивидуальных полос с $\lambda_{\max} = 557, 578, 600$ и 635 нм. Каждая из индивидуальных полос связываются с определенным типом центров свечения ионов Mn^{2+} в кристаллах ZnS. Достаточно подробно данная информация приведена в работах [7, 8]. В качестве внешнего воздействия использовалась пластическая деформация, вызывающая изменения кристаллической структуры и

анализируемая с помощью анализа изменений в спектрах ФЛ. Применение изложенной методики позволило провести разложение экспериментальных спектров ФЛ на индивидуальные полосы при разных степенях пластической деформации и проследить за относительными изменениями количества центров свечения, сопоставляемых с излучением каждой индивидуальной полосы люминесценции в зависимости от степени пластической деформации. При этом отклонения огибающей суммы функций, аппроксимирующих индивидуальные полосы, от значений общего экспериментального СЛ не превышали нескольких десятых долей процента (рис. 1, 2). На рис.1а показан вид спектра индивидуальной полосы ФЛ с указанными на нем параметрами разложения. На рис1b изображена функция отклонения значений огибающей разложения от значений экспериментальных спектров.

Выводы

Таким образом, применение нормального распределения позволяет выделить в общем экспериментальном СЛ индивидуальные полосы свечения по их известным положениям максимумов и проследить за изменением их интенсивности свечения при влиянии различных внешних воздействий. С учетом связи данных индивидуальных полос свечения с излучением центров люминесценции разных типов, это дает возможность получать информацию об их относительных количественных изменениях при изменении величины внешнего воздействия.

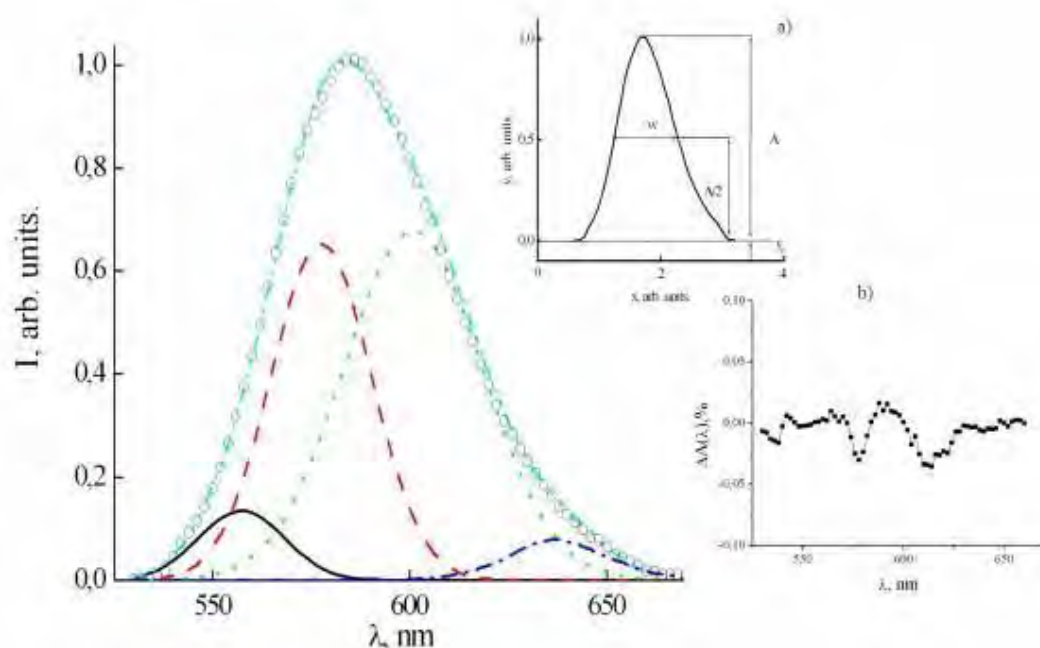


Рисунок 1 – Разложение спектра ФЛ монокристаллов ZnS:Mn на индивидуальные полосы с $\lambda_{\max} = 557, 578, 600$ и 635 нм. Концентрация активатора – $\text{CMn} = 10\text{-}2 \text{ гMnS/гZnS}$, длина волны возбуждающего света – $\lambda_{\text{exit}} = 396$ нм. Точками обозначены экспериментальные значения общего спектра ФЛ

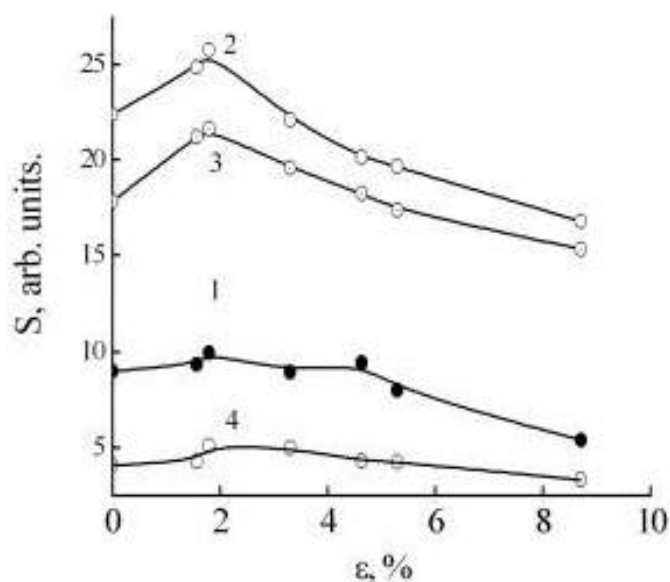


Рисунок 2 – Зависимость величин S_i индивидуальных полос МЦ свечения в кристаллах ZnS:Mn от степени ПД - ε . Длина волны возбуждающего света – $\lambda_{\text{exit}} = 396$ нм, координаты максимумов полос – $\lambda_{\max} = 557$ (1), 578 (2), 600 (3), 635 (4) нм соответственно

ЛИТЕРАТУРА

1. Георгобиани А.Н. Влияние отжига в парах собственных компонентов на желтую полосу свечения кристаллов и пленок ZnS:Mn / А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Сю Сю Юнь, Зидонг Лоу // Неорганические материалы. – Т. 34, № 8. – 1998. – С. 932–935.
2. Vorobkalo F. M. Effect of heat treatment on the 0.93, 1.0 and 1.28 eV luminescence bands in n-GaAs / F. M. Vorobkalo, K. P. Glinchuk, A. V. Prokhorovicjh, G. John // Phys. Stat. Sol. (a).– 1973.– V. 15.- P. 287–293.
3. Будянский В. И. Дифференциальный спектр люминесценции / В. И. Будянский, Д. С. Лепсверидзе, Е. А. Сальков, Г. А. Шепельский // Физика твердого тела. –Т. 15, №5. – 1973. – С. 1620-1621.
4. Фок М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи метода Аленцева / М. В.Фок // Труды ФИАН СССР. – Т. 59. – 1972. – С. 3-24.
5. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения: пер. с англ. 2 изд. М.: Мир, 1984. –Т. 1-2. – 1280 с.
6. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
7. Gumlich H. E. Elektro and photoluminescence propertise of Mn²⁺ in ZnS and ZnCdS / H. E. Gumlich // J. Lumin. – 1981. – V. 23. – P. 73-99.
8. Буланый М. Ф. О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка / М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев, Т. А. Прокофьев // Физика и техника полупроводников. – Т. 32, № 6. –1998. – С. 673-675.