

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnS С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ Mn²⁺ В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Т. А. Прокофьев*, А. В. Иванченко, В. В. Гнатушенко

УДК 535.37;548.0

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
49050, Днепр, просп. Гагарина, 72, Украина; e-mail: tichonprok@yahoo.de

(Поступила 1 октября 2018)

На примере монокристаллов ZnS исследована возможность применения разложения спектров люминесценции ионов Mn²⁺ на индивидуальные составляющие с использованием нормального распределения для анализа изменений кристаллической решетки в процессе пластической деформации. Получены данные об относительных изменениях количества марганцевых центров свечения с разным локальным окружением в процессе пластической деформации, а с учетом равномерного распределения ионов Mn²⁺ по объему исследуемых образцов — об изменениях кристаллической решетки монокристаллов ZnS, частью которой они являются.

Ключевые слова: фотолюминесценция, марганцевый центр свечения, пластическая деформация, монокристалл ZnS.

ZnS single crystals were used to investigate the possibility of applying the luminescence spectra decomposition of Mn²⁺ ions into individual components. We employed the normal distribution for analyzing changes of the crystal lattice during plastic deformation. Relative quantitative changes of manganese luminescence centers with different local surroundings during the plastic deformation were obtained. The uniform distribution of Mn²⁺ ions over the sample volume was taken into account. Thus, the changes in the crystal lattice of ZnS single crystals with the addition of Mn²⁺ ions were shown.

Keywords: photoluminescence, manganese luminescence center, plastic deformation, ZnS single crystal.

Введение. Поскольку пластическая деформация (ПД) представляет собой совокупность нескольких процессов, вызывающих структурные изменения кристаллической решетки деформируемых кристаллов, ее влияние на их электрические и оптические свойства трудно переоценить. Для детального выяснения механизмов этих процессов необходимы инструменты, обладающие достаточной универсальностью для исследования общих деформационных изменений, происходящих в различных материалах, и учитывающие конкретные особенности ПД каждого из них в отдельности. Один из таких инструментов — метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), с помощью которого получено большое количество достаточно важных экспериментальных результатов. Показано, что ПД в соединениях A^{II}B^{VI} происходит в результате движения дислокаций, изменяющих структуру кристаллической решетки и ее дефектность [1—3]. В частности, при исследовании ЭПР монокристаллов ZnS с примесью ионов Mn²⁺ получены данные о том, что ПД вызывает перестройку кристаллической структуры из микродвойниковой и политипов в одноориентированную кубическую структуру сфалерита в результате движения частичных дислокаций. Процесс ПД сопровождается уменьшением количества дефектов упаковки практически до нуля при степени ПД $\varepsilon \approx 18.2\%$ [4, 5].

Другим важным инструментом исследования, несомненно, является люминесценция кристаллов, с помощью которой можно выявлять изменения количества центров свечения, их ближайшего окружения и структурные изменения кристаллической решетки в процессе ПД. Однако получение данной

LUMINESCENT ANALYSIS OF ZnS:Mn SINGLE CRYSTAL LATTICE CHANGES IN THE PROCESS OF PLASTIC DEFORMATION

T. A. Prokofiev*, A. V. Ivanchenko, V. V. Gnatushenko (Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Prosp., Dnipro, 49050, Ukraine; e-mail: tichonprok@yahoo.de)

информации затруднено в силу целого ряда обстоятельств. Например, вид возбуждения, энергия возбуждения и концентрация примесей по-разному влияют на ширину, форму и интенсивность спектров люминесценции. Кроме того, в одном и том же материале могут реализовываться различные типы люминесценции. В частности, для монокристаллов ZnS в зависимости от концентрации ионов Mn^{2+} проявляются несколько полос самоактивированной люминесценции [6], имеющей рекомбинационный характер, и полоса, связанная с излучением ионов Mn^{2+} , где поглощение энергии возбуждения и излучение кванта света осуществляются внутри марганцевого центра (МЦ) свечения без обмена электронами с кристаллической решеткой ZnS. Кроме того, полоса люминесценции, связанная с ионами Mn^{2+} , является неоднородной и состоит из нескольких, перекрывающихся индивидуальных полос. Каждая из них связывается с излучением ионов Mn^{2+} , имеющих разное локальное окружение [7—10], и по-разному реагирует на изменение условий проведения эксперимента.

К настоящему моменту состав парамагнитных центров и центров свечения Mn^{2+} в монокристаллах ZnS, различие их локального окружения, а также их сопоставление с индивидуальными полосами излучения достаточно хорошо изучены. Согласно данным ЭПР, ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке ZnS распределены равномерно [11] и образуют три вида парамагнитных центров [12]: ~90 % общего количества ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS располагаются в тетраэдрическом окружении кубической решетки, ~10 % — в дефектах упаковки с гексагональным и тригональным ближайшим окружением. С этими ионами Mn^{2+} в монокристаллах ZnS связывают индивидуальную полосу люминесценции с $\lambda_{max} = 557$ нм [7, 8, 13]. При этом, как показано в [14], данная полоса состоит из более слабых полос, различаемых при $T = 4.2$ К и обусловленных ионами, находящимися в кубическом ($\lambda_{max} = 559.1$ нм), почти гексагональном ($\lambda_{max} = 552.5$ нм) и двух аксиальных ($\lambda_{max} = 555.4$ и 556.2 нм) окружениях дефектами кристаллической решетки; <1 % общего количества приходится на ионы Mn^{2+} с индивидуальными полосами с $\lambda_{max} = 578$ и 600 нм [13]. При этом индивидуальную полосу с $\lambda_{max} = 578$ нм связывают с излучением МЦ, находящихся вблизи дислокаций и точечных дефектов [7, 9, 10], а индивидуальную полосу с $\lambda_{max} = 600$ нм — с излучением МЦ, находящихся в кубическом окружении в октаэдрических междоузлиях [7, 9, 15]. Индивидуальную полосу с $\lambda_{max} = 635$ нм связывают с образованием в ZnS вкрапленной фазы λ -MnS [15].

Таким образом, разное локальное окружение МЦ свечения, их равномерное распределение по объему образца, а также связь с индивидуальными полосами люминесценции и получение информации о поведении каждой из них в процессе ПД позволяют не только проследить относительные количественные изменения МЦ с определенным локальным окружением, но и дополнить результаты исследований ЭПР об изменении кристаллической структуры изучаемых кристаллов. Поскольку спектры ЭПР и люминесценции ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS реагируют на изменение степени ПД ϵ , на наш взгляд, полезно рассмотреть возможную корреляцию результатов этих экспериментов.

Цель данной работы — выяснение возможности оценки изменений кристаллической решетки в процессе ПД по изменениям интенсивности и формы спектров люминесценции на примере монокристаллов ZnS с примесью ионов Mn^{2+} .

Материалы и методика эксперимента. Исследованы монокристаллы ZnS с примесью ионов Mn^{2+} , выращенные из расплава под давлением аргона 150 атм, обладающие микродвойниковой структурой. В отличие от других видов возбуждения при фотолюминесценции (ФЛ) светится весь объем образца, а не отдельные его части [11], что предполагает относительно равномерное возбуждение МЦ по всему объему исследуемых монокристаллов. Поэтому для достижения поставленной цели данный вид возбуждения наиболее удобный. Длина волны возбуждающего света λ_{ex} и концентрация активатора C_{Mn} выбирались с учетом реализации как прямого оптического, так и резонансного механизма возбуждения центров свечения ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS. В случае реализации прямого оптического механизма возбуждения поглощение энергии возбуждающего света и излучение ФЛ происходят непосредственно внутри центра свечения иона Mn^{2+} . При резонансном механизме возбуждения ФЛ энергия возбуждающего света передается МЦ свечения через центры сенсibilизации, в качестве которых могут выступать примесные центры в ZnS, излучение которых совпадает с поглощением ионов Mn^{2+} , расположенных на расстояниях, достаточных для резонансного взаимодействия (~1 нм) [13].

В наших экспериментах $\lambda_{ex} = 408$ нм соответствует одной из полос возбуждения ФЛ ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS и, с одной стороны, позволяет реализовать прямой оптический механизм возбуждения ФЛ ионов Mn^{2+} в монокристаллах, а с другой — при $C_{Mn} = 10^{-3}$ — 10^{-2} гMnS/гZnS (концентрация исходных примесей в шихте) расстояния между МЦ достаточны для их резонансного взаимодей-

ствия и реализация резонансного механизма возбуждения также возможна, но при этом эффект концентрационного тушения ФЛ практически отсутствует [16].

Отполированные деформируемые образцы изначально имели размеры $1.8 \times 1.8 \times 3.6$ мм. Деформирующее напряжение прикладывалось под углом 45° к плоскости скольжения (111). ПД проведена при $T = 423$ К со скоростью $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ м/с. Интенсивность ФЛ измерена в режиме счета фотонов и представлена в виде набора экспериментальных точек, характеризующих интенсивности ФЛ для длин волн излучения ФЛ, отсчитанных через 0.5 нм.

При исследовании индивидуальных полос ФЛ возникает необходимость разложения экспериментального спектра люминесценции на индивидуальные составляющие. В настоящее время существует несколько способов, позволяющих выполнить подобное разложение. Наиболее эффективные из них выделяют из экспериментального спектра индивидуальные полосы в процессе изменения условий эксперимента: интенсивности [17] или длины волны возбуждения [17, 18], концентрации центров свечения [19], дополнительной подсветки из области тушения одной из полос [20]. Применение модуляционных способов [21, 22] выявляет слабую структуру сложных полос. Обработка полученных результатов в ряде случаев дает возможность определить форму контура индивидуальной полосы и количество индивидуальных полос в экспериментальном спектре [23]. Каждый из способов обладает рядом преимуществ и недостатков и может быть корректно применен только в конкретных условиях. Одни способы не чувствительны к наличию очень слабых и узких полос, находящихся внутри широких интенсивных индивидуальных полос [18—20, 23], другие (см., например, [21, 22]), наоборот, являясь “сверхчувствительными”, выявляют даже фоновые повторения, при этом число особенностей в дифференциальном спектре люминесценции может превосходить количество независимых центров свечения [20], что требует проведения дополнительных экспериментов. Кроме того, способ Аленцева—Фока [23] сложен в практическом применении, так как требует многократной регистрации значительных изменений формы экспериментальных спектров люминесценции, которые часто невозможны без существенных изменений условий эксперимента. Очень трудоемким является определение горизонтальных участков, связанных с коэффициентами разложения, при большом числе индивидуальных полос в промежуточных спектрах.

В работах [24, 25] для выделения индивидуальных полос люминесценции с четко проявляющимися положениями максимумов в экспериментальных спектрах применены аппроксимационные способы, позволившие уточнить характеристики локальных центров, сопоставляемых с соответствующими индивидуальными полосами.

Методика разложения экспериментальных спектров люминесценции на индивидуальные полосы, предложенная в настоящей работе, не предполагает создания каких-либо специальных условий проведения эксперимента. Она основана на использовании нормального распределения для выделения из экспериментального спектра люминесценции индивидуальных полос по известным положениям их максимумов на этапе обработки экспериментальных результатов. Использование функции нормального распределения для описания индивидуальных полос люминесценции обосновано исходя из следствия центральных предельных теорем — класса теорем теории вероятностей, утверждающих, что в результате влияния большого количества независимых, случайных факторов (влияние каждого из которых можно считать малым) возникает близкое к нормальному распределение. Система МЦ свечения в монокристаллах ZnS, на наш взгляд, вполне отвечает данному утверждению. Разработанная методика предполагает получение информации не только о параметрах индивидуальных полос и сопоставляемых с ними соответствующих МЦ свечения, но и об изменении их поведения при приложении какого-либо внешнего воздействия, в данном случае ПД. Необходимо учесть, что в экспериментальных спектрах ФЛ МЦ в монокристаллах ZnS положения максимумов индивидуальных полос практически никак не проявляются [8, 13, 16], что усложняло задачу, но не являлось непреодолимым условием ее решения.

Основной критерий, характеризующий точность разложения, — отклонение экспериментального спектра люминесценции от суммы функций индивидуальных полос.

Из математической статистики [26] известно, что для построения нормального гауссова распределения вероятности вида

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

достаточно знать две константы — координату положения максимума x_{\max} и параметр m . Для данной функции составлены обширные таблицы [27]. В случае изменения только константы x_{\max} функция смещается вдоль оси абсцисс на некоторую величину без изменения формы. Параметр m характери-

зует рассеяние. Поскольку требуется информация об относительном вкладе индивидуальных полос в общий экспериментальный спектр люминесценции и об изменении относительного количества МЦ свечения, связываемых с излучением данной индивидуальной полосы при изменении внешнего воздействия, необходим анализ поведения амплитуды максимума A_i . Функция, описывающая зависимость интенсивности индивидуальной полосы излучения от длины волны излучаемого света:

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

Здесь y_0 — уровень нуля; $\lambda_{i\max}$ — координата соответствующего максимума; w_i — ширина пика на уровне половины амплитуды максимума; A_i — амплитуда максимума:

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

где a_i — коэффициент пропорциональности между функцией плотности вероятности нормального распределения вида (1) и соответствующей функцией, описывающей изменение интенсивности индивидуальной полосы излучения от длины волны. Площадь под кривой, пропорциональная количеству центров свечения, ответственных за излучение индивидуальной полосы $y_i(x)$:

$$S = \int_{x_1}^{x_2} y(x) dx. \quad (4)$$

Пределы интегрирования x_1 и x_2 принадлежат участку, где $y(x) \neq 0$. Учитывая, что при анализе спектров люминесценции значение y_0 характеризует шум и никакой полезной информации не несет, в (2) примем $y_0 = 0$.

Любой экспериментальный спектр люминесценции с определенной точностью можно разложить на компоненты:

$$y(x) = y_1 + y_2(x) + y_3(x) + \dots + y_i(x) + f(x), \quad (5)$$

где $y_1, y_2, y_3, \dots, y_i$ — функции, определяющие отдельные индивидуальные полосы, входящие в состав общего, экспериментального спектра люминесценции; $f(x)$ — функция, характеризующая отклонение огибающей суммы функций, аппроксимирующих индивидуальные полосы, от общего экспериментального спектра люминесценции. Число компонент y_i должно быть ограничено числом индивидуальных полос, максимумы которых известны и найдены другими методами.

В координатах экспериментальных спектров люминесценции формула (5) примет вид:

$$I(\lambda_j) = A_1 \exp\left[\frac{-(\lambda_j - \lambda_{1\max})^2}{2w_1^2}\right] + A_2 \exp\left[\frac{-(\lambda_j - \lambda_{2\max})^2}{2w_2^2}\right] + \quad (6)$$

$$+ A_3 \exp\left[\frac{-(\lambda_j - \lambda_{3\max})^2}{2w_3^2}\right] + A_4 \exp\left[\frac{-(\lambda_j - \lambda_{4\max})^2}{2w_4^2}\right] + \Delta A(\lambda_j),$$

где $I(\lambda_j)$ — интенсивность общего экспериментального спектра люминесценции в точках измерения λ_j ; A_i, w_i и $\lambda_{i\max}$ — амплитуды, полуширины и длины волн максимумов индивидуальных полос; $\Delta A(\lambda_j)$ — некоторая функция, характеризующая отклонение огибающей суммы аппроксимирующих функций от экспериментального спектра люминесценции в каждой экспериментальной точке. Таким образом, задача разложения экспериментального спектра люминесценции на индивидуальные составляющие сводится к нахождению функций $y_i(\lambda_j) = A_i \exp[-(\lambda - \lambda_{i\max})^2 / 2w_i^2]$ при минимальных значениях $\Delta A(\lambda_j)$. Данная задача может быть решена с помощью одного из математических методов минимизирования, например метода наименьших квадратов [28, 29]. Суть его заключается в минимизации специальной целевой функции, которая при непосредственном использовании оригинальных обозначений имеет вид:

$$\Phi(A_i, w_i) = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^m [I_j(\lambda_j) - y_i(\lambda_j)]^2 = \min, \quad (7)$$

где i — число индивидуальных полос; j — число точек общего экспериментального спектра люминесценции m .

Далее проводятся простые и стандартные операции, которые при использовании найденных из (7) 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.

Результаты и их обсуждение. Получен набор спектров ФЛ монокристаллов ZnS с примесью ионов Mn^{2+} при разных ε (рис. 1). Применяя невысокую скорость ПД, удалось до разрушения образцов вследствие растрескивания достичь $\varepsilon \approx 26$ —27 %.

С использованием изложенной методики каждый экспериментальный спектр ФЛ раскладывался на индивидуальные полосы. При разных ε определялась площадь под функцией каждой индивидуальной полосы ФЛ (интегральная интенсивность S_i), соответствующая количеству МЦ свечения с определенным локальным окружением, которые связывались с определенной индивидуальной полосой. Отклонения суммы функций, аппроксимирующих индивидуальные полосы, от общего экспериментального спектра ФЛ не превышали 2 % максимальной интенсивности ФЛ (рис. 2).

В результате получены интегральные интенсивности (S_i) и изменения относительного количества (N_i) центров свечения ионов Mn^{2+} с разным локальным окружением в кристаллической решетке ZnS при разных ε . При этом за единицу принято относительное количество соответствующих центров свечения N_i в недеформированных монокристаллах (рис. 3, 4).

Анализ полученных результатов показывает, что на начальных этапах при $\varepsilon \approx 3$ —5 % увеличивается интегральная интенсивность как общего экспериментального спектра ФЛ, так и всех индивидуальных полос. При этом, если увеличение интегральной интенсивности общего спектра ФЛ ≤ 40 %, то

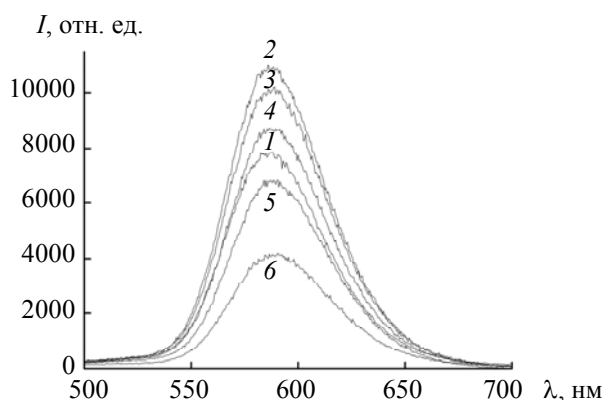


Рис. 1. Экспериментальные спектры ФЛ ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS при степени ПД $\varepsilon = 0$ (1), 1.4 (2), 4.22 (3), 8.8 (4), 17.96 (5) и 25 % (6)

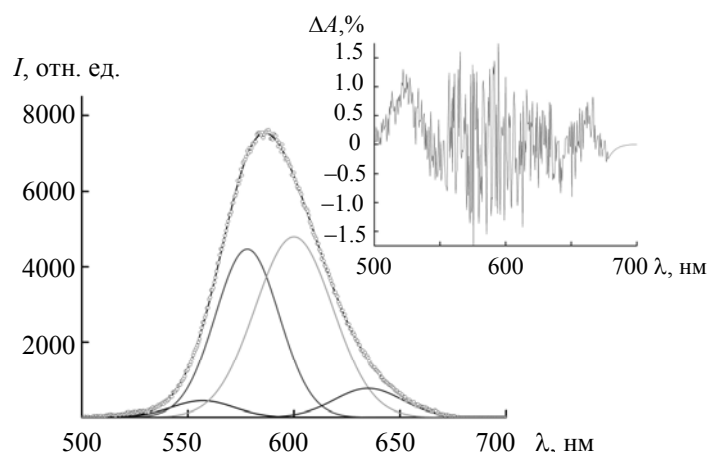


Рис. 2. Разложение спектра ФЛ монокристаллов ZnS:Mn на индивидуальные полосы с $\lambda_{\max} = 557, 578, 600$ и 635 нм; $C_{Mn} = 10^{-2}$ гMnS/гZnS, $\lambda_{ex} = 408$ нм, $\varepsilon = 0$ %; точки — экспериментальный общий спектр ФЛ; линии — расчетные функции интенсивностей индивидуальных полос ФЛ и их сумма; на вставке — функция отклонения огибающей разложения ΔA от экспериментальных спектров

интегральная интенсивность наиболее интенсивных индивидуальных полос ФЛ с $\lambda_{\max} = 578$ и 600 нм увеличивается на 20—50 %, а “крайних” индивидуальных полос с $\lambda_{\max} = 557$ и 635 нм — в 1.8—2.4 раза. Как показывает проведенная аппроксимация, интегральная интенсивность всех индивидуальных полос уменьшается практически по линейному закону непосредственно до разрушения образцов подобно поведению линий ЭПР, связываемых с ионами Mn^{2+} в гексагональном окружении кристаллической решетки ZnS [4]. При этом скорость уменьшения ($\Delta S_i/\Delta \epsilon$) зависит от типа индивидуальной полосы ФЛ. Экстраполяция линейного уменьшения интегральной интенсивности в областях деформаций, превышающих границу разрушения образца, позволяет прогнозировать поведение индивидуальных полос ФЛ в данной области деформаций (рис. 3).

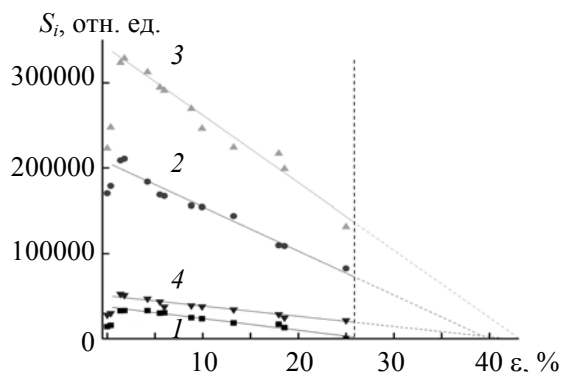


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности S_i индивидуальных полос МЦ свечения в кристаллах ZnS:Mn от степени ПД ϵ ; $\lambda_{\text{ex}} = 408$ нм, $C_{Mn} = 10^{-2}$ гMnS/гZnS; $\lambda_{\max} = 557$ (1), 578 (2), 600 (3), 635 нм (4); вертикальная штриховая линия — примерное значение ПД разрушения образцов; аппроксимация линейно уменьшающихся участков S_i при значениях ПД до (сплошные линии) и после разрушения образцов (пунктир)

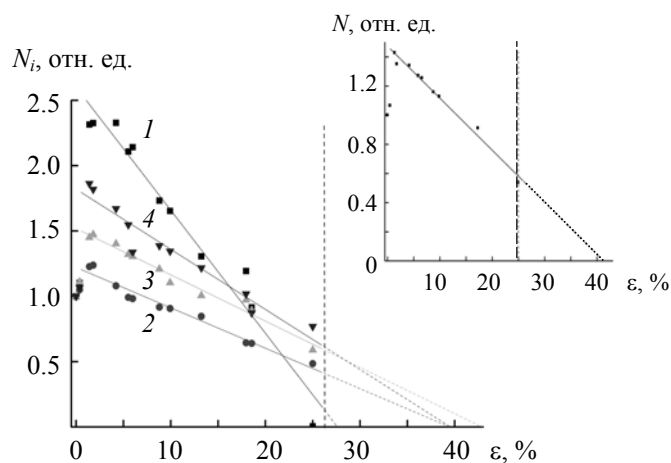


Рис. 4. Зависимость относительного количества центров свечения ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS N_i , сопоставляемых с индивидуальными полосами с $\lambda_{\max} = 557$ (1), 578 (2), 600 (3), 635 нм (4), от степени ПД ϵ ; $\lambda_{\text{ex}} = 408$ нм, $C_{Mn} = 10^{-2}$ гMnS/гZnS; на вставке — зависимость общего количества МЦ свечения N от величины ПД, полученная в результате анализа общих экспериментальных спектров ФЛ при разных ϵ ; за единицу принято значение N_i при $\epsilon = 0$ %; вертикальная штриховая линия — примерное значение ПД разрушения образцов; аппроксимация линейно уменьшающихся участков N_i при значениях ПД до (сплошная линия) и после разрушения образцов (пунктир)

Прослеживается определенная корреляция между полученными результатами и изменениями в спектрах ЭПР, полученными в [4, 5]. Так, anomalous поведение формы и ширины линий ЭПР на начальных этапах ПД, связанное с возникновением некоторой неупорядоченной структуры, отобра-

жается для индивидуальных полос ФЛ в виде скачка интенсивности и роста интегральной интенсивности в той же области значений ПД. Линейное уменьшение интенсивности линий ЭПР, связываемых с ионами Mn^{2+} в гексагональном окружении кристаллической решетки ZnS, и количества дефектов упаковки отображается в спектрах ФЛ в виде линейного уменьшения интегральной интенсивности всех индивидуальных полос, в частности с $\lambda_{max} = 557$ нм, в излучении которой наряду с другими участвуют центры свечения ионов Mn^{2+} , расположенные в дефектах упаковки. Ненулевое значение интегральной интенсивности этой индивидуальной полосы ФЛ при $\epsilon \approx 18.2\%$ связано с тем, что в составе МЦ, сопоставляемых с ее излучением, присутствуют центры с кубическим окружением. Количество МЦ свечения с таким ближайшим окружением уменьшается по мере снижения общей дефектности деформируемых образцов, центров сенсibilизации вблизи МЦ свечения и, следовательно, вероятности излучательных переходов в МЦ при дальнейшем увеличении ϵ . С учетом результатов [4] интегральная интенсивность данной полосы ФЛ при $\epsilon \approx 18.2\%$ фактически определяется количеством таких МЦ при данной ПД. Экстраполяция линейного уменьшения интегральной интенсивности данной полосы ФЛ в область деформаций, превышающих границу разрушения образца, показывает вероятное уменьшение их относительного количества и значение ПД, при котором МЦ свечения с таким локальным окружением полностью исчезают.

Дальнейший анализ экспериментальных результатов позволил оценить количество МЦ свечения, имеющих тетраэдрическое окружение кубической решетки ZnS. В исходных экспериментальных спектрах ФЛ недеформированных монокристаллов индивидуальная полоса $\lambda_{max} = 557$ нм наименее интенсивная. Ее интегральная интенсивность более чем на порядок меньше интегральной интенсивности наиболее сильных индивидуальных полос с $\lambda_{max} = 578$ и 600 нм. Поскольку количество МЦ, сопоставляемых с данными индивидуальными полосами ФЛ, $<1\%$ общего количества МЦ в монокристаллах ZnS, а МЦ с тетраэдрическим локальным окружением кубической решетки участвуют в излучении только индивидуальной полосы ФЛ с $\lambda_{max} = 557$ нм, есть основание считать, что количество МЦ свечения с таким локальным окружением в монокристаллах ZnS в недеформированных образцах не превышает десятых долей процента от общего количества ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS.

Сопоставление полученных результатов с данными ЭПР [4, 5] подтверждает это предположение. Так, увеличение интенсивности линий ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении с локальной симметрией T_d , в спектрах ЭПР не отражается в спектрах ФЛ и совершенно противоположно по характеру уменьшению интенсивности и интегральной интенсивности всех индивидуальных полос ФЛ при увеличении степени ПД ϵ . Следовательно, участие ионов Mn^{2+} с кубическим локальным окружением в качестве МЦ свечения ФЛ незначительно по сравнению с остальными типами МЦ.

Заключение. Проведенные эксперименты позволили получить информацию об изменении интенсивности и формы индивидуальных полос фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в монокристаллах ZnS в процессе пластической деформации. Анализ изменения интегральной интенсивности индивидуальных полос фотолюминесценции S_i , полученных с помощью разложения экспериментальных спектров, дает возможность проследить относительные изменения количества марганцевых центров свечения с разным локальным окружением при пластической деформации. С учетом равномерного распределения ионов Mn^{2+} по объему монокристаллов ZnS изменение относительного количества марганцевых центров свечения с разным локальным окружением позволяет анализировать изменения соответствующих участков кристаллической решетки монокристаллов ZnS в процессе пластической деформации. При этом результаты исследований ЭПР [4, 5] и фотолюминесценции, полученные нами, взаимно дополняют друг друга, а именно: по анализу изменений индивидуальной полосы фотолюминесценции с $\lambda_{max} = 557$ нм можно получать альтернативную информацию об относительных изменениях количества дефектов упаковки в процессе пластической деформации, а также выделять из общего количества марганцевых центров с кубическим локальным окружением центры свечения фотолюминесценции. В то же время анализ изменений индивидуальных полос фотолюминесценции с $\lambda_{max} = 578$ и 600 нм позволяет оценивать количество марганцевых центров свечения, сопоставляемых с данными полосами фотолюминесценции, и получать информацию об относительных изменениях количества дислокаций и дефектности кристаллической решетки ZnS в процессе пластической деформации.

Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями о составе марганцевых центров свечения с разным локальным окружением и их вкладе в излучение фотолюминесценции, связанной с ионами Mn^{2+} в монокристаллах ZnS. Исследование спектров люминесценции с учетом особенностей материала и применением разложения экспериментальных спектров люминесценции

на индивидуальные составляющие является достаточно информативным инструментом для оценки изменений кристаллической решетки в процессе пластической деформации, дополняющим результаты, полученные другими способами и методами исследования.

- [1] Электронные свойства дислокаций в полупроводниках, под ред. Ю. А. Осипьяна, Москва, Эдиториал УРСС (2000) 152—310
- [2] **Б. А. Абдикамалов, С. И. Бредихин, М. П. Кулаков, В. Ш. Шехтман, С. З. Шмурак.** ФТТ, **18**, № 8 (1976) 2463—2466
- [3] **С. И. Бредихин, С. З. Шмурак.** ЖЭТФ, **73**, № 4 (1977) 1460—1469
- [4] **С. И. Бредихин, С. А. Омельченко, С. З. Шмурак, Н. А. Якунина.** ФТТ, **23**, № 3 (1981) 903—905
- [5] **А. Омельченко, С. И. Бредихин, П. А. Берлов, М. Ф. Буланый, С. З. Шмурак, А. Я. Якунин.** ФТТ, **24**, № 9 (1982) 2803—2808
- [6] Физика и химия соединений A_2B_6 , под ред. С. А. Медведева, Москва, Мир (1970) 334—371
- [7] **Н. Е. Gumlich.** J. Lumin., **23**, N 1 (1981) 73—99
- [8] **Н. Д. Борисенко, Ф. Ф. Коджеспиров, Е. Г. Кучуков, Б. А. Полежаев, О. И. Шутко.** Журн. прикл. спектр, **45**, № 6 (1984) 1021—1023
- [9] **Г. Е. Архангельский, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок, Н. А. Якунина.** Тр. ФИАН, **164** (1985) 43—102
- [10] **М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев, Т. А. Прокофьев.** ФТП, **32**, № 6 (1998) 673—675
- [11] **Г. Е. Архангельский, Е. Е. Букке, Т. И. Вознесенская, Н.А. Горбачева, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок.** Тр. ФИАН, **129** (1981) 66—128
- [12] **А. Я. Якунин, И. В. Штамбур, А. С. Кушнир, С. А. Омельченко.** Изв. вузов. Физика, № 10 (1973) 44—49
- [13] **Н. Д. Борисенко, М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев.** Журн. прикл. спектр, **50**, № 5 (1989) 847—849
- [14] **W. Busse, Н. Е. Gumlich, R. O. Tornqvist, V. P. Tanninan.** Phys. Status Solidi (a), **76**, N 2 (1983) 553—558
- [15] **Н. Д. Борисенко, М. Ф. Буланый, Ф. Ф. Коджеспиров, Б. А. Полежаев.** Журн. прикл. спектр., **55**, № 3 (1991) 452—457 [N. D. Borisenko, M. F. Bulanyi, F. F. Kodzhesprirov, B. A. Polezhaev. J. Appl. Spectr., **55** (1991) 911—914]
- [16] **Т. А. Прокофьев, Б. А. Полежаев, А. В. Коваленко.** Журн. прикл. спектр., **72**, № 6 (2005) 788—793 [T. A. Prokof'ev, B. A. Polezhaev, A. V. Kovalenko. J. Appl. Spectr., **72** (2005) 911—914]
- [17] **А. Н. Георгобиани, А. Н. Грузинцев, В. Т. Волков, Сю Сю Юнь, Зидонг Лоу.** Неорг. матер., **34**, № 8 (1998) 932—935
- [18] **Е. Е. Букке, Т. И. Вознесенская, Н. И. Голубева, Н. А. Горбачева, З. П. Илюхина, Е. Н. Панасюк, М. В. Фок.** Тр. ФИАН, **59** (1972) 25—37
- [19] **А. Н. Георгобиани, А. И. Блажевич, Ю. В. Озеров, Е. И. Панасюк, П. А. Тодуа, Х. Фридрих.** Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, № 2 (1973) 415—418
- [20] **В. Ф. Туницкая.** Журн. прикл. спектр., **10**, № 6 (1969) 1004—1007
- [21] **А. В. Бобыль, В. И. Будянский, А. И. Федоров, М. К. Шейкман.** В сб. “Люминесцентные и особо чистые вещества”, **2**, Ставрополь (1974) 82—85
- [22] **В. И. Будянский, Д. С. Лепсверидзе, Е. А. Сальков, Г. А. Шепельский.** ФТТ, **15**, № 5 (1973) 1620—1621
- [23] **М. В. Фок.** Тр. ФИАН СССР, **59** (1972) 3—24
- [24] **B. V. Shulgin, A. N. Tcherepanov, V. Yu. Ivanov, T. S. Koroleva, M. M. Kidibaev, Ch. Pedrini, Ch. Dujardin.** J. Lumin., **125**, N 1–2 (2007) 259—265
- [25] **А. С. Бабкин, Е. А. Серёгина, А. А. Серёгин, Г. В. Тихонов.** Опт. и спектр., **125**, № 4 (2018) 507—515
- [26] **Е. С. Вентцель.** Теория вероятностей, Москва, Наука (1969) 116—120
- [27] **Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов.** Таблицы математической статистики, 2-е изд., Москва, Наука (1983) 9—14
- [28] **Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер.** Машинные методы математических вычислений, пер. с англ., Москва, Мир (1980) 210—259
- [29] **Й. Бард.** Нелинейное оценивание параметров, Москва, Статистика (1979) 59—65