

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ  $Mn^{2+}$  С РАЗНЫМ ЛОКАЛЬНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnS**

Т. А. Прокофьев\*, А. В. Иванченко

УДК 535.37;548.0

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
49010, Днепр, Украина; e-mail: tichonprok@yahoo.de

(Поступила 29 апреля 2020)

Зарегистрированы спектры фотолюминесценции ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS в интервале температур 77—623 K при разных концентрациях активатора и длинах волн возбуждающего излучения. Проведено разложение спектров на индивидуальные полосы, каждая из которых соответствует излучению марганцевых центров с определенным типом локальной симметрии. Полученные результаты позволяют оценить влияние концентрации активатора и температуры на изменения количества излучающих марганцевых центров с разным типом локальной симметрии относительно всех люминесцирующих ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS при разных длинах волн возбуждающего излучения. Результаты объяснены с точки зрения перераспределения прямого оптического и резонансного механизмов передачи энергии возбуждающего излучения ионам  $Mn^{2+}$  с учетом потерь на безызлучательное взаимодействие с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, механизм передачи энергии возбуждающего света, температурная зависимость ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, разложение спектров люминесценции на индивидуальные полосы.

*Photoluminescence spectra of  $Mn^{2+}$  ions in ZnS single crystals were obtained in the temperature range 77—623 K at different activator concentrations and wavelengths of the exciting radiation. The spectra were decomposed into individual bands, each of which corresponds to the radiation of manganese centers with a certain type of local symmetry. The results obtained made it possible to estimate the effect of activator concentration and temperature on changes in the number of radiating manganese centers with different types of local symmetry relative to all luminescent  $Mn^{2+}$  ions in ZnS single crystals under different excitation wavelengths. The results are explained in terms of the redistribution of the direct optical and resonant mechanisms of energy transfer of the exciting light to  $Mn^{2+}$  ions, taking into account losses due to nonradiative interaction with the crystal lattice of ZnS single crystals.*

**Keywords:** photoluminescence, mechanism of energy transfer of exciting light, temperature dependence of  $Mn^{2+}$  ions in ZnS single crystals, decomposition of luminescence spectra into individual bands.

**Введение.** Спектр фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов ZnS с примесью ионов  $Mn^{2+}$  неоднороден и состоит из нескольких перекрывающихся индивидуальных полос. Каждую из полос ФЛ связывают с излучением марганцевых центров (МЦ) с определенным типом локального окружения в кристаллической решетке ZnS [1—6]. Так, индивидуальную полосу ФЛ с максимумом  $\lambda_{max} = 557$  нм связывают с излучением ионов  $Mn^{2+}$ , расположенных в дефектах упаковки с локальной симметрией  $C_{3v}$  (узлы типа AS и PN) и в поле с кубической локальной симметрией  $T_d$  (узлы типа AN) [1—3]. Индивидуальную полосу с  $\lambda_{max} = 578$  нм — с излучением МЦ, находящихся вблизи дислокаций и точечных дефектов [1, 4]. Полоса с  $\lambda_{max} = 600$  нм сопоставляется с излучением МЦ, находящихся в кубическом локальном окружении в октаэдрических междоузлиях [1, 4, 5]. Индивидуальная полоса с  $\lambda_{max} = 635$  нм, по данным [6], связана с излучением образованной в ZnS вкрапленной фазы  $\alpha$ -MnS.

**TEMPERATURE DEPENDENCES OF  $Mn^{2+}$  IONS PHOTOLUMINESCENCE WITH DIFFERENT LOCAL SURROUNDINGS IN ZnS SINGLE CRYSTALS**

T. A. Prokofiev\*, A. V. Ivanchenko (Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 49010, Ukraine; e-mail: tichonprok@yahoo.de)

Согласно классическим представлениям [7], изменение температуры влияет на взаимодействие соседних атомов кристаллической решетки и усиливает или ослабляет взаимодействие МЦ со своим локальным окружением, в результате чего изменяется вероятность излучательных переходов в ионах  $Mn^{2+}$ , находящихся в разных местах кристаллической решетки монокристаллов ZnS. Вследствие этого изменяются как общее количество МЦ, дающих вклад в ФЛ, так и количественные соотношения между МЦ, сопоставляемыми с излучением разных индивидуальных полос ФЛ и изменяющих спектр ФЛ изучаемых монокристаллов. Поскольку интегральная интенсивность (площадь под кривой) каждой индивидуальной полосы ФЛ пропорциональна количеству связанных с ней МЦ [8], исследование температурных зависимостей индивидуальных полос ФЛ позволяет изучить данные количественные изменения излучающих МЦ с разным локальным окружением. Получение подобной информации вызывает необходимость выделения из экспериментальных спектров ФЛ ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS индивидуальных полос, связанных с определенным типом локального окружения излучающего МЦ, что и выполнено в настоящей работе.

**Образцы и методика эксперимента.** Исследованы образцы монокристаллов ZnS с разной концентрацией исходной примеси ионов  $Mn^{2+}$  в шихте ( $C_{Mn}$ ). При  $C_{Mn} = 10^{-3}—5 \cdot 10^{-2}$  гMnS/гZnS (далее г/г) в спектрах ФЛ исследуемых монокристаллов самоактивированное излучение практически полностью отсутствует. Спектры содержат широкую полосу, связанную с МЦ, что облегчает их обработку и разложение на индивидуальные составляющие. Образцы монокристаллов получены путем скола от крупных блоков с последующей механической обработкой для придания им одинаковой формы и размеров. Каждый образец строго позиционируется относительно источника возбуждения и входной щели монохроматора, что позволяет оценить влияние  $C_{Mn}$  на ход температурных зависимостей всех исследуемых величин. Для реализации двух возможных механизмов передачи энергии возбуждающего света излучающим МЦ в качестве источников возбуждения использованы лазеры с  $\lambda_{ex} = 441$  нм, соответствующей одной из полос возбуждения ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, и  $\lambda_{ex} = 337$  нм, соответствующей краю собственного поглощения монокристаллов ZnS. В первом случае реализуется как прямой оптический механизм возбуждения ФЛ МЦ, так и резонансный, где в качестве центров сенсбилизации также выступают МЦ. Во втором реализуется только резонансный механизм, где в качестве сенсбилизаторов выступают центры самоактивированного свечения монокристаллов ZnS [9]. Выходная мощность лазерных источников возбуждения  $\sim 8$  мВт.

Спектры ФЛ ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, полученные в интервале  $T = 77—623$  К с разными  $C_{Mn}$  и  $\lambda_{ex}$ , раскладывались на индивидуальные составляющие по методу [8, 10]. Для получения информации о количественных изменениях излучающих МЦ разных типов строились температурные зависимости интегральной интенсивности каждой индивидуальной полосы ФЛ  $S_i$  ( $i = 1—4$  — номер полосы с максимумами 557, 578, 600, 635 нм соответственно). При этом учитывалось, что площадь под кривой каждой индивидуальной полосы ФЛ пропорциональна количеству люминесцирующих центров, связанных с ее излучением, а площадь под кривой общего экспериментального спектра ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, пропорциональна количеству всех люминесцирующих МЦ, представляет собой сумму площадей индивидуальных полос ФЛ  $S_{exp} = \sum_i S_i$ . Ввиду того что значе-

ния  $S_{exp}$  и  $S_i$  различаются более чем на порядок,  $S_{exp}$  не представлены, что позволило увеличить масштаб и улучшить информативность представления температурных зависимостей  $S_i$ .

Строго говоря, если отсутствуют дополнительные сведения о форме индивидуальных полос, то неизвестно, в каких координатах следует представлять спектры люминесценции для их разложения на гауссовы составляющие [11]. При использовании способа [8, 10], если излучающие центры находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях (5—7 постоянных решетки), так что их взаимодействием можно пренебречь, но при этом они могут быть подвержены влиянию большого количества случайных факторов, следует ожидать нормального распределения по шкале энергий переходов, а не длин волн. Переход к длинам волн при этом дает асимметричную, негауссову форму полосы. При наличии нескольких перекрывающихся полос их аппроксимация с помощью нормального распределения может привести к ошибкам неверного определения соотношения интенсивностей полос либо в дополнение к этому к неверному определению их количества, если оно неизвестно (асимметричную негауссову полосу можно успешно аппроксимировать двумя гауссианами). При этом при переходе от шкалы длин волн к шкале энергий фотонов с учетом фононных или иных эффектов, изменяющих итоговую форму индивидуальной полосы, изначально при использовании гауссовой формы в данной шкале также заложена неточность в выборе формы индивидуальной полосы. К такому

выводу можно прийти с учетом модели простейшей потенциальной диаграммы центра люминесценции [11]. С учетом кривизны парабол основного и возбужденного состояний в шкале энергий фотонов для каждой полосы получается асимметричная, негауссова форма. Погрешность при переходе от шкалы энергии фотонов к шкале длин волн сравнительно невелика и не играет большой роли при относительных сопоставлениях полос. Гораздо большую ошибку дает неправильное определение формы каждой из полос. С учетом этого, возможно, наилучшая аппроксимация и наилучшие результаты могут получаться именно в шкале длин волн.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1—3 показаны различия  $S_i(T)$  индивидуальных полос ФЛ в зависимости от  $\lambda_{ex}$  и  $C_{Mn}$ , определяющих тип механизма возбуждения излучающих МЦ. Так, при  $\lambda_{ex} = 337$  нм (рис. 1, 2, а—в, рис. 3, а—з) температурные зависимости интегральной интенсивности индивидуальных полос ФЛ с  $\lambda_{max} = 578, 600$  и  $635$  нм для  $C_{Mn} = 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  г/г соответствуют закону [7]:

$$S_i(T) = S_{i0} \left[ 1 + \frac{W_0}{W_i} \exp \left[ -\frac{E_a}{kT} \right] \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $S_i(T)$  — интегральные интенсивности индивидуальных полос, зависящие от температуры,  $T$  — температура;  $S_{i0}$  — начальные значения  $S_i$  при температуре, близкой к абсолютному нулю;  $E_a$  — энергия активации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $W_i$  и  $W_0$  — вероятности излучательного и безызлучательного переходов. Этому же закону отвечают температурные зависимости указанных полос для  $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-2}$  г/г при  $\lambda_{ex} = 441$  нм (рис. 1, 2, е, рис. 3, д—з).

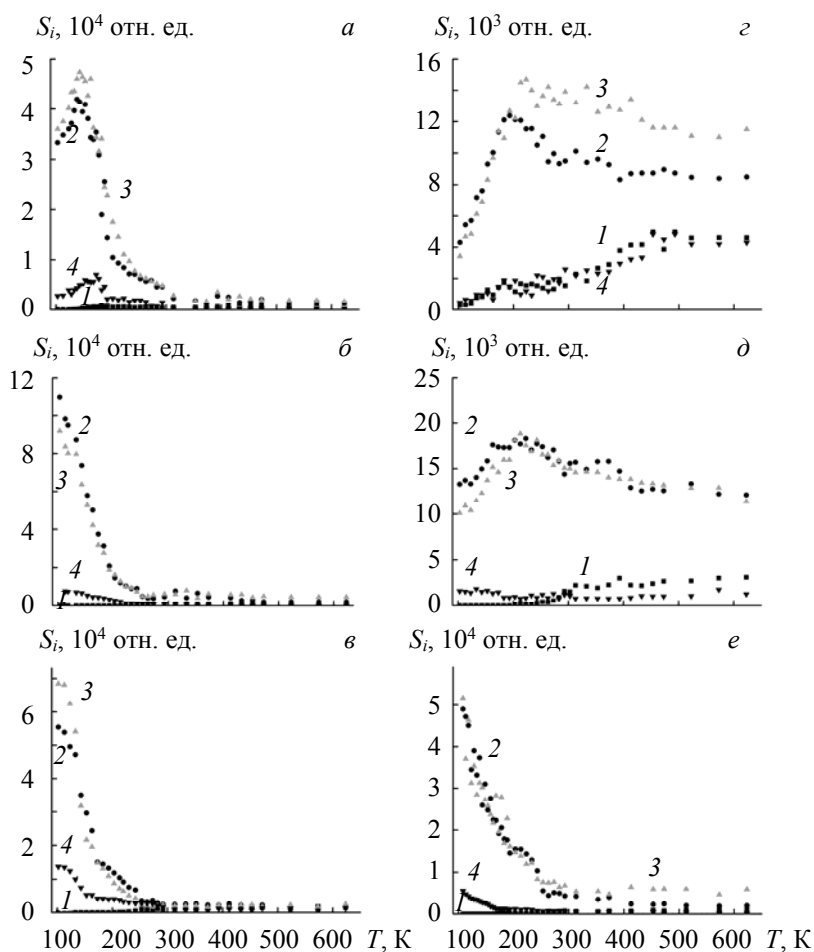


Рис. 1. Температурные зависимости интегральной интенсивности  $S_i$  индивидуальных полос излучающих ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS;  $\lambda_{ex} = 337$  (а—в) и  $441$  нм (д—е);  $C_{Mn} = 10^{-3}$  (а, з),  $10^{-2}$  (б, д) и  $5 \cdot 10^{-2}$  гMnS/гZnS (в, е);  $\lambda_{max} = 578$  (1),  $578$  (2),  $600$  (3) и  $635$  нм (4)

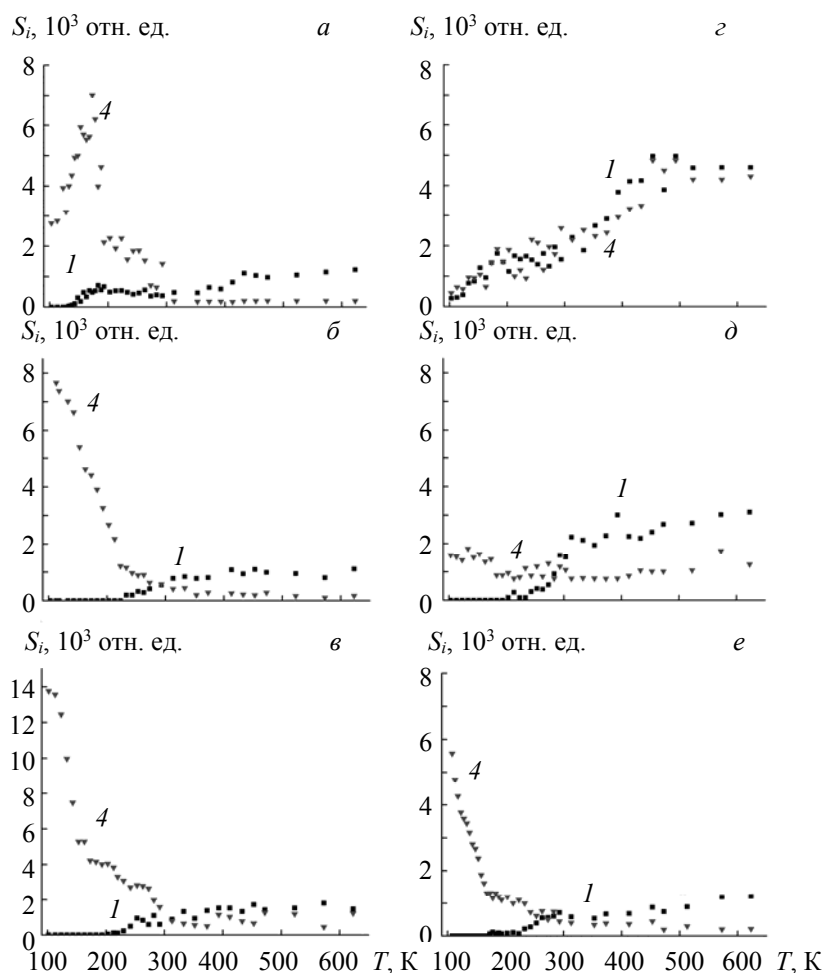


Рис. 2. Температурные зависимости интегральной интенсивности  $S_i$  индивидуальных полос с  $\lambda_{\max} = 557$  (1) и 635 нм (4), представленных на рис. 1, в увеличенном масштабе

Для  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г при  $\lambda_{ex} = 337$  нм в температурных зависимостях  $S_i$  всех индивидуальных полос ФЛ наблюдается четко выраженный максимум в области  $T = 140\text{—}150$  К (рис. 1, 2, а, 3), что позволяет применять формулу (1) для описания ФЛ индивидуальных полос с  $\lambda_{\max} = 578, 600$  и 635 нм только в случае изменения с температурой отношения вероятностей излучательного и безызлучательного переходов  $W_0/W_i$ .

При  $\lambda_{ex} = 441$  нм указанный максимум имеет место в более высокотемпературной области при  $T = 200\text{—}210$  К. При этом если в случае  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г максимум выражен достаточно четко для всех исследуемых индивидуальных полос ФЛ, то при увеличении  $C_{Mn}$  до  $10^{-2}$  г/г он более размыт и прослеживается только для индивидуальных полос ФЛ с  $\lambda_{\max} = 578$  и 600 нм (рис. 1, 2, з, д, рис. 3, е, ж). Общий интервал изменения  $S_i$  указанных полос при данном возбуждении меньше в 5—7 раз для образцов с  $C_{Mn} = 10^{-3}\text{—}10^{-2}$  г/г по сравнению с возбуждением при  $\lambda_{ex} = 337$  нм.

Совершенно по-другому изменяются температурные зависимости  $S_i(T)$  для индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{\max} = 557$  нм. В исследуемых образцах при любых  $C_{Mn}$  и  $\lambda_{ex}$  значения  $S_1$  данной полосы ФЛ уменьшаются практически до нуля со снижением температуры. При этом с увеличением  $C_{Mn}$  возрастает крутизна зависимости  $S_1(T)$  при уменьшении температуры ( $\Delta S_1/\Delta T$ ). Это приводит к тому, что  $S_1$  достигает нуля при более высоких  $T$ . Наибольшее значение  $S_1$  данная полоса ФЛ имеет при  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г и  $\lambda_{ex} = 441$  нм. Увеличение  $C_{Mn}$  при данном возбуждении снижает  $S_1$  и приводит к возрастанию  $\Delta S_1/\Delta T$ . Изменение  $\lambda_{ex}$  до 337 нм практически в 2—3 раза уменьшает  $S_1$  при тех же  $T$  (рис. 2, 3, а, д).

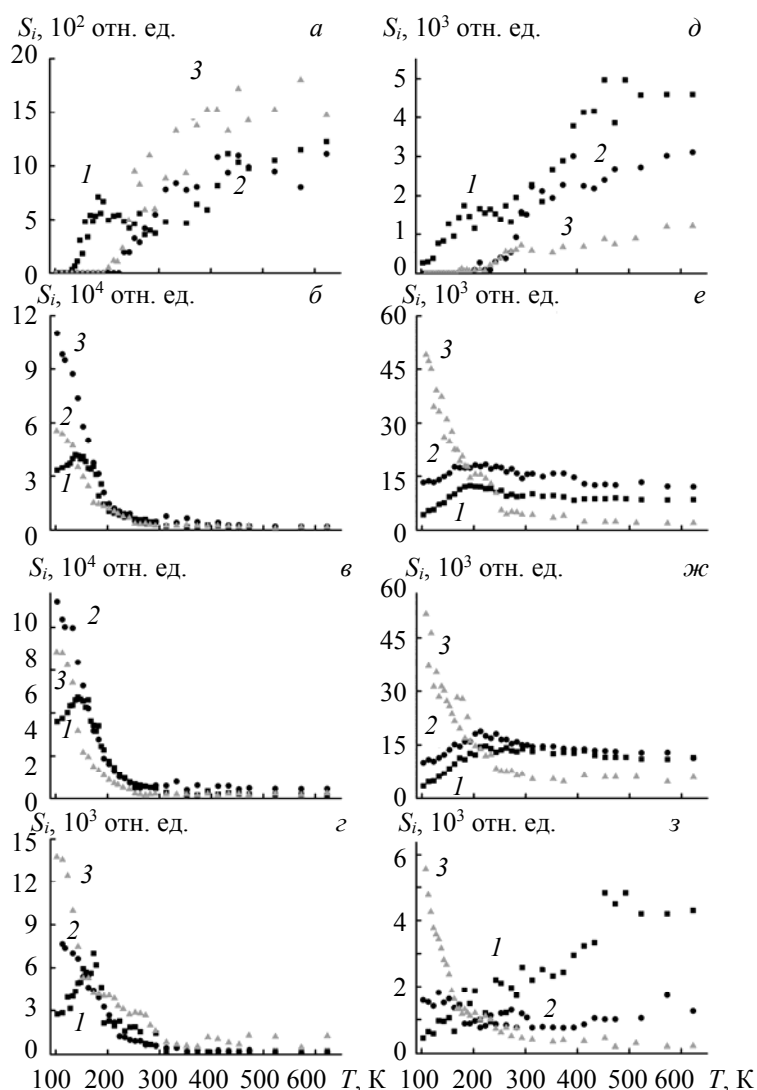


Рис. 3. Температурные зависимости интегральной интенсивности  $S_i$  индивидуальных полос излучающих ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS;  $\lambda_{ex} = 337$  (а—г), 441 нм (д—з);  $C_{Mn} = 10^{-3}$  (1),  $10^{-2}$  (2) и  $5 \cdot 10^{-2}$  гMnS/гZnS (3);  $\lambda_{max} = 557$  (а, д), 578 (б, е), 600 (в, ж) и 635 нм (г, з) соответственно

Для температурной зависимости индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 635$  нм ( $S_4$ ) отметим, что при всех исследуемых  $C_{Mn}$  и возбуждении  $\lambda_{ex} = 337$  нм ее вид подобен зависимостям для полос с  $\lambda_{max} = 578, 600$  нм при меньших интервалах изменения  $S_2, S_3$ . В случае  $\lambda_{ex} = 441$  нм при малых  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г температурная зависимость данной полосы практически совпадает с аналогичной зависимостью полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  нм. При более высоких  $C_{Mn}$  вид температурной зависимости индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 635$  нм практически такой же, как и у полос с  $\lambda_{max} = 578$  и 600 нм (рис. 2, и, рис. 3, г, и).

Полученные результаты указывают на неоднородность МЦ, вносящих вклад в сигнал ФЛ, и их разное взаимодействие с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS в зависимости от их ближайшего окружения. Для объяснения этого явно недостаточно использования общих усредненных моделей излучающих МЦ. Несмотря на то что электронные состояния центра мономолекулярной или внутрицентральной люминесценции, какими являются излучающие ионы  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, согласно [7], слабо подвержены влиянию кристаллической решетки и излучение ФЛ происходит без обмена с решеткой электронами, это не означает отсутствия между ними квантово-механического взаимодействия. При этом характер такого взаимодействия между системой излучающего МЦ со своим локальным окружением и кристаллической решеткой ZnS в основном определяется типом со-

ответствующего локального окружения МЦ. В связи с этим необходимо дополнить существующие модели излучающих МЦ в монокристаллах ZnS по составу и структуре [12, 13].

В качестве моделей состава и структуры чаще всего рассматривают МЦ свечения, получающие энергию возбуждающего света через центры сенсбилизации, в качестве которых могут выступать как сами ионы  $Mn^{2+}$ , так и центры самоактивированного свечения [9]. Получение энергии возбуждающего света возможно также в результате прямого оптического поглощения непосредственно МЦ [14]. При этом потерям части энергии возбуждающего света на безызлучательное взаимодействие с кристаллической решеткой, на наш взгляд, внимания уделяется недостаточно. Излучающие МЦ, как и сенсбилизаторы, не существуют независимо от кристаллической решетки исследуемых монокристаллов, а являются ее неотъемлемой взаимодействующей частью. В связи с этим предлагаем использовать синтетический подход [13] к построению моделей излучающих МЦ. При моделировании необходимо учитывать, что системы излучающих МЦ с разной локальной симметрией являются частями большой системы — кристаллическая решетка монокристаллов ZnS с примесью ионов  $Mn^{2+}$ . Тип локального окружения излучающего МЦ, определяющий характер его квантово-механического взаимодействия с кристаллической решеткой ZnS, также определяет и потери части энергии возбуждающего света на безызлучательное взаимодействие. С этой точки зрения энергия возбуждения ФЛ, получаемая электроном, находящимся в основном состоянии  ${}^6S({}^6A_1)$  иона  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, в результате действия возбуждающего света ( $E_{tr}$ ), представляет собой разность между частью энергии, поступающей к МЦ от сенсбилизатора либо в результате прямого оптического поглощения ( $E_{ex}$ ), и энергией, расходуемой на взаимодействие с кристаллической решеткой ( $E_{ls}$ ) (рис. 4):

$$E_{tr} = E_{ex} - E_{ls}, \quad (2)$$

$$E_{ex} = h\nu_{ex} + E_s, \quad (3)$$

где  $E_{ex}$  — энергия возбуждающего света, получаемая как в результате непосредственного оптического поглощения самим ионом  $Mn^{2+}$  ( $h\nu_{ex}$ ), так и от центров сенсбилизации ( $E_s$ );  $E_{ls}$  — энергия, расходуемая на безызлучательное взаимодействие с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS. Эти же рассуждения можно применить к центрам сенсбилизации, а именно: энергия возбуждения ФЛ, передаваемая от сенсбилизатора к излучающему МЦ ( $E_s$ ), представляет собой разность частей энергии возбуждающего света — поглощаемой сенсбилизатором от источника возбуждения ФЛ и расходуемой на взаимодействие с кристаллической решеткой ZnS.

Изменение температуры влияет на изменение квантово-механического взаимодействия всех основных составляющих модели ФЛ ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, а именно сенсбилизаторов, излучающих МЦ и их ближайшего окружения. В результате изменяется соотношение между  $E_{ls}$  и  $E_{ex}$  в (2). Если разность указанных величин ( $E_{tr}$ ) больше либо равна  $E_b$  в модели конфигурационных координат (рис. 4), то происходит возбуждение соответствующего МЦ из основного энергетического состояния  ${}^6S({}^6A_1)$  на одно из возбужденных состояний  ${}^4T_1({}^4G)$  с последующим излучательным переходом. В противном случае полученная часть энергии возбуждающего излучения  $E_{tr}$  недостаточна для возбуждения ФЛ МЦ и постепенно расходуется на безызлучательное взаимодействие с кристаллической решеткой. С этой точки зрения наличие максимума на температурных зависимостях индивидуальных полос ФЛ с  $\lambda_{max} = 578, 600$  и  $635$  нм изучаемых монокристаллов можно объяснить следующим образом. Сначала при уменьшении температуры более интенсивно снижаются потери энергии возбуждающего света на безызлучательное фоновое взаимодействия МЦ и центров сенсбилизации с кристаллической решеткой. При этом процесс обмена энергией возбуждающего света между МЦ и центрами сенсбилизации, несмотря на уменьшение взаимодействия между ними, еще достаточно интенсивен. Это проявляется в резком возрастании  $S_i$  при  $\lambda_{ex} = 337$  нм и более плавном увеличении  $S_i$  при  $\lambda_{ex} = 441$  нм за счет исключения из числа центров сенсбилизации при таком возбуждении центров самоактивированной ФЛ (рис. 1, а, з, д). В момент уравнивания этих процессов появляется максимум. Затем за счет уменьшения взаимодействия между МЦ и сенсбилизаторами снижается количество излучающих МЦ. Это проявляется в уменьшении  $S_i$  при более низких температурах на рис. 1. При  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г [15] исследуемые монокристаллы обладают минимальной дефектностью кристаллической решетки, что также влияет на снижение количества излучающих МЦ. Изменение  $C_{Mn}$  до  $10^{-2}$  г/г вызывает увеличение количества как излучающих МЦ, так и МЦ-сенсбилизаторов. При этом возрастает и дефектность монокристаллов, что также вносит вклад в увеличение общего количества излучающих МЦ. В результате при  $\lambda_{ex} = 441$  нм температурный максимум индивидуальных полос ФЛ  $\lambda_{max} = 578, 600$  и  $635$  нм менее выражен, а при  $\lambda_{ex} = 337$  нм практи-

чески полностью исчезает. Значения  $S_i$  полос ФЛ с  $\lambda_{\max} = 578$  и  $600$  нм в этом же интервале температур возрастают более чем на порядок (рис. 1, 3). При увеличении  $C_{Mn}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  г/г количество МЦ-сенситизаторов сравнимо с количеством сенситизаторов-центров самоактивированного свечения. Это выражается в практически одинаковом характере изменения температурных зависимостей при  $\lambda_{\text{ex}} = 337$  и  $441$  нм (рис. 1, 3).

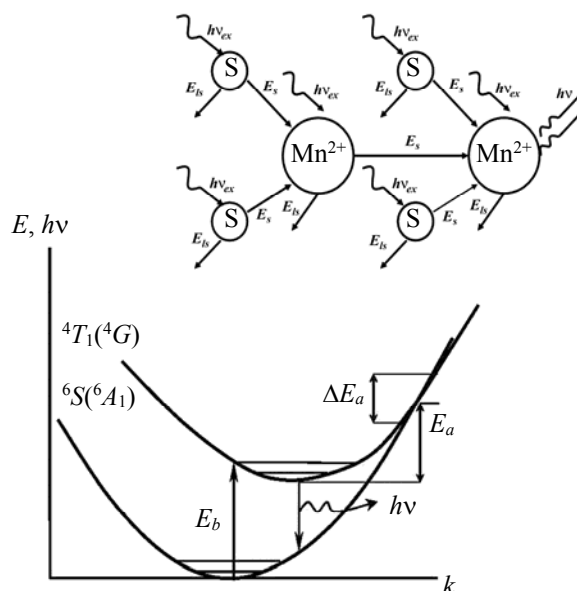


Рис. 4. Модель конфигурационных координат излучающего иона  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS,  $E_a$  — мономолекулярная или внутрицентровая энергия активации МЦ [9];  $E_b$  — энергия перехода из основного в возбужденное состояние;  $k$  — конфигурационная координата; на вставке — многоступенчатая модель передачи энергии возбуждающего света излучающим МЦ;  $E_{\text{ex}}$  — энергия возбуждающего света, получаемая как в результате непосредственного оптического поглощения самим ионом  $Mn^{2+}$  ( $h\nu_{\text{ex}}$ ), так и от центров сенситизации ( $E_s$ );  $E_{\text{ls}}$  — энергия, расходуемая на взаимодействие с кристаллической решеткой;  $h\nu_{\text{ex}}$  — энергия возбуждающего фотона;  $h\nu$  — энергия излучаемого фотона;  $S$  — сенситизатор

Отличие поведения температурной зависимости индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{\max} = 557$  нм связано с несколько иной моделью МЦ, составляющих излучение данной полосы. По данным [3], с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружено, что ионы  $Mn^{2+}$  образуют три вида парамагнитных центров. Один из них связан с расположением МЦ в центрах тетраэдров кубической решетки, два других — вблизи дефектов упаковки. С такими же МЦ связывают индивидуальную полосу ФЛ с  $\lambda_{\max} = 557$  нм. При этом количество излучающих МЦ, связанных с этой полосой, по данным [8], не превышает десятых долей процента от общего количества ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS, регистрируемых с помощью ЭПР. Возникает некоторая неопределенность, почему МЦ с одинаковым типом локальной симметрии, регистрируемые с помощью метода ЭПР, в одном случае являются излучающими, а в другом нет. Эту двойственность можно объяснить. В обоих случаях МЦ, как связанные с излучением индивидуальной полосой ФЛ с  $\lambda_{\max} = 557$  нм, так и не фотолюминесцирующие, имеют более высокий тип локальной симметрии по сравнению с МЦ, ассоциируемыми с остальными индивидуальными полосами ФЛ. Согласно классическим представлениям [14], они должны иметь самую низкую вероятность излучательных переходов среди всех исследуемых типов излучающих МЦ в монокристаллах ZnS. Если около ближайшего окружения такого МЦ симметричность кристаллической решетки ничем не нарушена, то большая часть получаемой как МЦ, так и его ближайшим окружением энергии возбуждающего света расходуется на безизлучательное, фонное взаимодействие с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS. В результате условие (2) не выполняется и излучения не происходит. Если в указанном месте симметричность кри-

сталлической решетки нарушается, например, при наличии какого-либо точечного дефекта, то безызлучательное фонное взаимодействие как самого МЦ, так и его ближайшего окружения с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS затруднено. Это делает возможным выполнение (2) и появление излучения у соответствующего МЦ.

Поскольку три остальные индивидуальные полосы ФЛ, связанные с ионами  $Mn^{2+}$  в изучаемых монокристаллах, фактически находятся в дефектных местах кристаллической решетки или непосредственно около них, то именно дефекты — одно из необходимых условий возникновения ФЛ. В случае с индивидуальными полосами с  $\lambda_{max} = 578, 600$  и  $635$  нм подобные дефекты являются непосредственными участниками ближайшего окружения самого излучающего МЦ и их влияние на уменьшение безызлучательного обмена энергией возбуждающего света с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS сравнимо как для МЦ, так и для его ближайшего окружения. В случае с индивидуальной полосой ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  нм дефекты расположены несколько дальше от МЦ. При этом эффект их влияния на уменьшение безызлучательного обмена энергией возбуждающего света с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS выше для ближайшего окружения МЦ по сравнению с самим ионом  $Mn^{2+}$ . Увеличение  $C_{Mn}$  приводит к росту как количества излучающих МЦ, так и общего числа дефектов кристаллической решетки [15]. Поскольку при  $\lambda_{ex} = 337$  нм передача энергии возбуждающего света происходит в основном через центры самоактивированного свечения, то для данной полосы  $S_i$  увеличивается. При  $\lambda_{ex} = 441$  нм, когда в качестве сенсibilизаторов для излучающих МЦ выступают сами ионы  $Mn^{2+}$  и возможно также прямое оптическое возбуждение МЦ, площади  $S_i$  уменьшаются. Понижение температуры при используемых  $\lambda_{ex}$  уменьшает  $S_i$  за счет снижения резонансного взаимодействия между МЦ и их ближайшим окружением (рис. 3, а, д).

Аналогично объясняется схожий характер изменения температурных зависимостей  $S_i$  индивидуальных полос с  $\lambda_{max} = 557$  и  $635$  нм,  $\lambda_{ex} = 441$  нм и  $C_{Mn} = 10^{-3}$  г/г (рис. 2, з). Из-за низкой дефектности и малого количества МЦ-сенсibilизаторов в исследуемых монокристаллах при таких  $\lambda_{ex}$  и  $C_{Mn}$  преобладает прямой оптический механизм возбуждения ФЛ ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS. По мере увеличения  $C_{Mn}$  для индивидуальной полосы ФЛ с  $\lambda_{max} = 557$  нм происходит снижение  $\Delta S_i/\Delta T$  при уменьшении  $T$  за счет роста интенсивности безызлучательного взаимодействия с кристаллической решеткой через МЦ-сенсibilизаторы. Для индивидуальной полосы с  $\lambda_{max} = 635$  нм величина  $\Delta S_i/\Delta T$  при уменьшении  $T$ , наоборот, возрастает за счет усиления влияния резонансного механизма передачи энергии возбуждающего света излучающим ионам  $Mn^{2+}$  через МЦ-сенсibilизаторы (рис. 2, д, е).

**Закключение.** В результате применения способа разложения экспериментальных спектров фотolumинесценции на индивидуальные составляющие с использованием нормального распределения [8, 10] получены температурные зависимости интегральных интенсивностей индивидуальных полос фотolumинесценции ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS в интервале температур 77—623 К при разных значениях  $C_{Mn}$  и  $\lambda_{ex}$ , определяющих количество излучающих марганцевых центров и механизм возбуждения их фотolumинесценции. С учетом связи индивидуальных полос фотolumинесценции с излучением марганцевых центров с определенным типом локального окружения полученные температурные зависимости позволяют оценить количественные изменения между излучающими марганцевыми центрами с разным типом локальной симметрии относительно всех люминесцирующих ионов  $Mn^{2+}$  в монокристаллах ZnS при разных длинах волн возбуждающего излучения. Результаты объяснены с точки зрения неоднородности излучающих марганцевых центров и перераспределения механизмов передачи энергии возбуждающего света марганцевым центрам с учетом потерь на безызлучательное взаимодействие с кристаллической решеткой монокристаллов ZnS для каждой индивидуальной полосы. Полученные результаты и их объяснение дополняют информацию о механизмах возбуждения излучающих марганцевых центров и согласуются с общепринятыми представлениями о фотolumинесценции ионов  $Mn^{2+}$  с разным локальным окружением в монокристаллах ZnS.

[1] Н. Е. Gumlich. J. Lumin., **23**, N 1 (1981) 73—99

[2] Н. Д. Борисенко, Ф. Ф. Коджеспиrow, Е. Г. Кучуков, Б.А. Полежаев, О. И. Шутко. Журн. прикл. спектр., **40**, № 6 (1984) 1021—1023

[3] Н. Д. Борисенко, М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев. Журн. прикл. спектр., **50**, № 5 (1989) 847—849

[4] Г. Е. Архангельский, Н. Н. Григорьев, М. В. Фок, Н. А. Якунина. Тр. ФИАН, **164** (1985) 43—102



- [5] **М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев, Т. А. Прокофьев.** ФТП, **32**, № 6 (1998) 673—675
- [6] **Н. Д. Борисенко, М. Ф. Буланый, Ф. Ф. Коджеспиров, Б. А. Полежаев.** Журн. прикл. спектр., **55**, № 3 (1991) 452—455 [**N. D. Borisenko, M. F. Bulanyi, F. F. Kodzhespirov, B. A. Polezhaev.** J. Appl. Spectr., **55** (1991) 911—914]
- [7] **В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман.** Люминесценция полупроводников, Киев, Вища школа (1988) 22, 27, 45
- [8] **Т. А. Прокофьев, А. В. Иванченко, В. В. Гнатушенко.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 2 (2019) 195—202 [**T. A. Prokofiev, A. V. Ivanchenko, V. V. Gnatushenko.** J. Appl. Spectr., **86** (2019) 213—219]
- [9] **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) 865—871]
- [10] **Т. А. Прокофьев, В. В. Гнатушенко.** Фотолюминесцентний спосіб аналізу зміни структури монокристалів ZnS:Mn в процесі пластичної деформації, патент на корисну модель № 125082 бюл. № 8 від 25.04.2018 (2018)
- [11] **М. В. Фок.** Тр. ФИАН СССР, **59** (1972) 3—24
- [12] **В. Коротков, Р. Соболевская, Л. Брук, К. Сушкевич.** In: Studia Universitatis (Seria tiinte Reale si ale Naturii), N 1 (2007) 286—290; [https://ibn.idsi.md/ru/vizualizare\\_articol/8707](https://ibn.idsi.md/ru/vizualizare_articol/8707)
- [13] **Ф. П. Тарасенко.** Прикладной системный анализ, Москва, КноРус (2010) 35—38, 59—61
- [14] Физика и химия соединений  $A_2B_6$ , под ред. С. А. Медведева, Москва, Мир (1970) 363, 364
- [15] **М. Ф. Буланый, В. И. Клименко, А. В. Коваленко, Б. А. Полежаев.** Неорг. матер., **39**, № 5 (2003) 529—533