

## МЕТОД УДАЛЕНИЯ УЗКИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ZnS:Mn

А. В. Коваленко, С. М. Вовк, Е. Г. Плахтий\*

УДК 535.37;620.3

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,  
49010, Днепр, Украина; e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

(Поступила 22 июля 2020)

Предлагается метод сглаживания зашумленных экспериментальных спектров фотолюминесценции, искаженных узкими спектральными пиками и наблюдаемых в объемных кристаллах и нанокристаллах ZnS:Mn. Применение данного метода позволяет разделить медленно изменяющиеся компоненты спектра фотолюминесценции и узкие спектральные пики, обусловленные излучением плазмы He–Cd-лазера или гармониками излучения N<sub>2</sub>-лазера, возбуждающих фотолюминесценцию.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, кристалл, нанокристалл, сульфид цинка, сглаживание, линейчатые структуры, параметр регуляризации.

*A smoothing method for noisy experimental photoluminescence spectra distorted by narrow spectral peaks and observed in bulk crystals and ZnS:Mn nanocrystals is proposed. The use of this method makes it possible to separate slowly varying components of the photoluminescence spectrum and narrow spectral peaks caused by the radiation of the He–Cd laser plasma or harmonics of the N<sub>2</sub>-laser radiation that excite photoluminescence.*

**Keywords:** photoluminescence, crystal, nanocrystal, zinc sulfide, smoothing, narrow spectral peaks, regularization parameter.

**Введение.** Оптические методы исследования давно применяются в медицине, астрофизике, археологии, биологии, химии, физике [1–3]. Анализ спектров люминесценции, поглощения, отражения, пропускания позволяет получить уникальную информацию о физических свойствах различных материалов. В оптических методах исследования актуальна задача получения достоверных первичных экспериментальных результатов с малым уровнем теплового шума, отсутствием наводок и помех. Эти требования стимулируют, с одной стороны, постоянное совершенствование экспериментального оборудования, а с другой — развитие математических методов обработки полученных результатов.

В последнее время требования к оптическим измерениям существенно возросли в связи с их применением при изучении свойств сложных микроскопических объектов: биологических материалов, тонких квантовых пленок, нанокристаллов (НК) и т. д. [4–6]. В таких случаях приходится регистрировать сигналы малой интенсивности, часто в режиме счета фотонов. При изучении физических свойств объектов помимо классических причин, искажающих первичную информацию, возникают дополнительные. Речь идет о появлении в экспериментальных оптических спектрах линейчатых структур, которые могут быть связаны с лазерными гармониками, излучением плазмы газовых и молекулярных лазеров, применяемых при возбуждении спектров фотолюминесценции (ФЛ), импульсными помехами в измерительной аппаратуре. Накладываясь на медленно изменяющиеся компоненты

---

## REMOVAL OF NARROW SPECTRAL LINES FROM EXPERIMENTAL PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF ZnS:Mn NANOCRYSTALS

A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Ye. G. Plakhtii\* (Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 49010, Ukraine; e-mail: plakhtii.ev@gmail.com)

---

Автор, с которым следует вести переписку.

оптических характеристик, которые являются основным интересом при проведении исследований, линейчатые структуры существенно затрудняют интерпретацию полученных результатов. Удаление линейчатых структур позволяет повысить качество первичной экспериментальной информации, уменьшить количество измерений в случаях, когда подобные структуры возникают, улучшить возможности эффективного анализа полученных результатов. Проблемы удаления линейчатых помех из оптических экспериментальных спектров приобретают особую актуальность, когда проведение повторных измерений затруднительно или вообще невозможно, например во время протекания химических реакций, при воздействии на уникальные объекты исследования внешних факторов и т. д.

На сегодняшний день имеется ряд работ, связанных с решением задачи удаления помех из экспериментальных спектров. Основной акцент в них сделан на подавление фонового медленно меняющегося сигнала с целью выделения линейчатого спектра, который представляет интерес. Например, в [7] предложена итерационная процедура подгонки полинома низкого порядка на основе метода наименьших квадратов. Однако при применении этого метода происходит удаление определенной части полезных данных, которые выпадают из процедуры анализа, в результате чего наблюдается несоответствие полученных и ожидаемых результатов. В [8] описан метод дифрактографии, основанный на отделении фонового сигнала от полезного. Метод требует знания модели фона и правильного задания параметров этой модели, что может обеспечить только квалифицированный исследователь, обладающий соответствующим опытом. Работа [9] посвящена вопросу извлечения линейчатого спектра на основе применения производных низких порядков, однако полученные в ней результаты очень чувствительны к наличию шума. Тем не менее ясно, что без процедуры сглаживания шум в сигнале может быть воспринят как полезная часть сигнала. В [10] описан метод удаления фона из экспериментальных спектров, основанный на фильтрации Фурье. Однако при выполнении такой фильтрации также необходимо присутствие квалифицированного исследователя, который может провести настройку необходимых параметров этой процедуры. В рентгенографии применяется метод удаления фона и определения параметров пиков на основе генетического алгоритма [11]. Однако в этом методе не учитываются экспериментальные данные на краях спектра, а для его реализации требуется большое количество исходных экспериментальных точек. Как видно, процедура разделения линейчатого спектра и медленно меняющегося фонового сигнала требует дальнейшего совершенствования.

Цель данной работы — разработка метода разделения медленно изменяющегося сигнала и линейчатого спектра, образованного узкими спектральными линиями. В общем случае обе эти составляющие спектра могут содержать полезную информацию и в дальнейшем анализироваться в отдельности. Постановка задачи заключается в минимизации сглаживающего функционала, состоящего из основной и стабилизирующей частей, вклад которых регулируется с помощью параметра регуляризации. При этом основная часть функционала построена на базе критерия минимума протяженности [12], который применяется к невязке решения соответствующего интегрального уравнения Вольтерры [13]. Стабилизирующая часть функционала построена на основе квадрата евклидовой нормы второй производной искомого гладкого решения. Приводятся математическая постановка задачи как в общем, так и в развернутом виде, а также численный метод ее решения на основе метода сопряженных градиентов [14]. Анализируются результаты численного моделирования и обработки экспериментальных данных по удалению линейчатых структур из спектров ФЛ кристаллов и НК ZnS:Mn.

**Материалы и методы.** Общий подход к постановке и решению задачи удаления линейчатых структур из зарегистрированной спектральной зависимости заключается в построении гладкой аппроксимации этой спектральной зависимости, на которой линейчатые структуры будут отсутствовать. Сложность решения задачи обусловлена тем, что в общем случае измеренный спектр затруднительно описать некоторой простой параметрической моделью или аддитивной суперпозицией простых параметрических моделей с их известным количеством в этой суперпозиции. Даже если для отдельных случаев это можно сделать, то наличие линейчатых структур в виде узких спектральных пиков может стать причиной существенных ошибок при оценивании параметров спектров. В этих условиях для практической работы по удалению линейчатых структур спектра можно привлечь опытного исследователя, который в состоянии выполнить “интеллектуальное” сглаживание спектров и устранить мешающие линейчатые структуры. Как альтернатива человеку-машинному методу обработки спектральных зависимостей предлагается метод автоматического удаления линейчатых структур из экспериментальных спектров, в котором используется вполне естественное требование гладкости

первой производной искомого решения и предполагается участие человека только на этапе настройки метода на текущую шумовую обстановку.

Предлагаемый метод автоматического удаления линейчатых структур из экспериментальных спектров включает в себя получение гладкой аппроксимации первой производной искомого решения и построение искомого решения на основе полученной гладкой аппроксимации первой производной.

Пусть функция  $g(x)$  описывает измеренный экспериментальный спектр в интервале  $[a, b]$ , который представляет собой суперпозицию медленно меняющегося фона, узких спектральных линий и шума. Пусть функция  $f(x)$ , имеющая второй порядок гладкости, описывает медленно меняющийся фон, а ее первая производная

$$u(x) = f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \mathbf{D}[f(x)], \quad x \in [a, b], \quad (1)$$

также является гладкой функцией, где  $\mathbf{D}$  — оператор дифференцирования. Из (1) следует, что если  $u(x)$  известна, то можно получить:

$$f(x) = A[u(x)] = f(a) + \int_a^x u(z) dz, \quad (2)$$

где  $A$  — оператор антидифференцирования;  $f(a)$ , вообще говоря, подлежит определению. В частности, если значение  $g(a)$  не искажено, то можно взять  $f(a) = g(a)$ .

Рассмотрим дискретный случай, когда значения  $g(x)$  заданы в  $N$  дискретных точках  $a \leq x_1 \leq \dots \leq x_N \leq b$ , образуя числовой вектор исходных данных  $\mathbf{g} = g(x_i); i = 1, \dots, N$ . Сформулируем постановку задачи аппроксимации:

$$\min_u \{ \Psi[Au - \mathbf{g}] + \gamma \|u'\|^2 \}, \quad (3)$$

где  $u' = \mathbf{D}u$  — первая производная искомого первой производной гладкой функции  $f(x)$ , а неквадратичный функционал  $\Psi$  реализует концепцию “протяженность функции” на основе стоимостной функции [12]

$$\psi^{(\alpha, \beta, q)}(x) = k^{(\alpha, \beta, q)} [(1 + |x|^q / \alpha^q)^{\beta/q} - 1], \quad |x| < \infty, \quad (4)$$

где  $\alpha > 0; -\infty < \beta \leq 1; 0 < q < \infty; \beta < q; k^{(\alpha, \beta, q)} = 1 / [(1 + |x_0|^q / \alpha^q)^{\beta/q} - 1]; \psi^{(\alpha, \beta, q)}(x_0) = 1; x_0 \neq 0$ .

Для дискретного случая  $\Psi[e] = \sum_j \psi^{(\alpha, \beta, q)}(e_j)$ , где  $e_j$  —  $j$ -й элемент вектора  $\mathbf{e}$ , линейные операторы  $A$  и  $D$  задаются с помощью матриц:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad D = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -1 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Отметим, что матрица  $A$  имеет размер  $N \times N$ , матрица  $D$  —  $N \times (N-1)$ , тогда как матрицы  $A^T A$  и  $D^T D$  —  $N \times N$ .

Подставляя в (3) выражение для  $\Psi[e]$  вместе с (4) и задавая линейные операторы  $A$  и  $D$  с помощью матриц (5), получаем постановку задачи (3) в развернутом виде:

$$\min_{u_1, \dots, u_n} \left\{ k^{(\alpha, \beta, q)} \sum_{j=1}^N \left[ \left( 1 + \left| \sum_{n=1}^N a_{jn} u_n - y_j \right|^q / \alpha^q \right)^{\beta/q} - 1 \right] + \gamma \sum_{j=1}^N \left| \sum_{n=1}^N d_{jn} u_n \right|^2 \right\}, \quad (6)$$

где  $a_{jn}$  и  $d_{jn}$  — элементы матриц  $A$  и  $D$ . Используем значение  $\beta = 0$ , для которого из (6) путем предельного перехода по  $\beta \rightarrow 0$  получаем задачу:

$$\min_{u_1, \dots, u_n} \left\{ \sum_{j=1}^N \ln \left[ 1 + \left| \sum_{n=1}^N a_{jn} u_n - y_j \right|^q / \alpha^q \right] + \gamma_2 \sum_{j=1}^N \left| \sum_{n=1}^N d_{jn} u_n \right|^2 \right\}, \quad (7)$$

где  $\gamma_2 = \gamma \ln(1 + |x_0|^q / \alpha^q)$ . В общем случае задача (7) имеет только численное решение. Для его получения используем метод сопряженных градиентов, который задан с помощью вычислительной схемы:

$$\begin{aligned}
 u^{(t+1)} &= u^{(t)} + h^{(t)} p^{(t)}, \quad t \geq 0; \\
 p^{(0)} &= -\text{grad}^{(0)}, \quad t = 0; \\
 p^{(t)} &= -\text{grad}^{(t)} + b^{(t-1)} p^{(t-1)}, \quad t \geq 1; \\
 b^{(t-1)} &= \left\| \text{grad}^{(t)} \right\|^2 / \left\| \text{grad}^{(t-1)} \right\|^2; \\
 h^{(t)} &= \arg \min_{h \geq 0} \Phi(u^{(t)} + h^{(t)} p^{(t)}),
 \end{aligned} \tag{8}$$

где  $t$  — номер итерации;  $u^{(t)}$  — вектор решения на  $t$ -й итерации;  $h^{(t)}$  — шаг вдоль направления спуска  $p^{(t)}$  на  $t$ -й итерации;  $\text{grad}^{(t)}$  — вектор градиента на  $t$ -й итерации;  $\Phi(u^{(t)} + hp^{(t)})$  — одномерная целевая функция, которая зависит от  $h$  и получается подстановкой элементов вектора  $u^{(t)} + hp^{(t)}$  в выражение, записанное в фигурных скобках задачи (7).

Когда решение  $u$  получено, можно построить вектор  $f$  с элементами  $f_i = f(a) + \sum_{k=1}^i u_k$ , который аппроксимирует вектор исходных данных  $g$ . Так как значение  $f(a)$  в общем случае неизвестно, для его определения используем следующий эвристический алгоритм. Изменим направление следования дискретных отсчетов исходных данных  $g_i$  на противоположное и решим задачу аппроксимации (3), т. е. задачу построения гладкой производной  $-u$ . После получения результата аппроксимации функции  $g(x)$  заменим значение  $g(a)$  полученным последним значением, а затем решим задачу (3) при естественном порядке следования дискретных отсчетов исходных данных  $g_i$ , т. е. задачу построения гладкой производной  $u$  с исправленным значением  $g(a)$ .

Такой алгоритм применен для удаления линейчатых структур из спектров ФЛ как объемных кристаллов ZnS:Mn, так и НК ZnS:Mn. НК ZnS:Mn получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по технологии [15]. Объемные кристаллы ZnS:Mn выращены из расплава под давлением аргона. ФЛ НК и объемных кристаллов ZnS:Mn возбуждалась излучением He-Cd-лазера ( $\lambda_{\text{возб}} = 441.5$  нм) и N<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda_{\text{возб}} = 337.5$  нм). Спектры ФЛ зарегистрированы по стандартной методике при  $T = 300$  К, в качестве приемника излучения использован ФЭУ-136.

**Результаты и их обсуждение.** Для демонстрации возможностей предлагаемого метода выполнены численное моделирование задачи, которое позволило настроить параметры метода, а также обработка экспериментальных спектров ФЛ на основе настроенных параметров метода. Модельные эксперименты по настройке параметров метода имитировали стандартное поведение экспериментальных спектров ФЛ, регистрируемых с помощью ФЭУ-136, и позволили установить рабочие параметры  $\alpha = 10000$ ,  $\beta = 0$ ,  $q = 2$  и  $\gamma = 10000$ . Эти значения имели смысл для случаев, когда экспериментальные данные регистрировались с помощью 16-разрядного аналого-цифрового преобразователя, причем их аддитивная шумовая компонента (тепловой шум) занимала диапазон  $\sim 1$ —4 разрядов, полезная компонента  $\sim 1$ —13 разрядов, аддитивная шумовая компонента ФЭУ (шум, зависящий от сигнала)  $\sim 1$ —6 разрядов, помеховая компонента 1—16 разрядов. Полученные рабочие значения параметров практически приемлемы, поскольку они обеспечивали субъективно ожидаемое решение для любого из 27 спектров ФЛ, зарегистрированных с помощью одной и той же экспериментальной установки, как для НК, так и для объемных кристаллов ZnS:Mn.

Непосредственно для обработки экспериментальных данных использованы спектры ФЛ, которые помимо широких составляющих содержат очень узкие и достаточно большие по амплитуде линейчатые структуры, интерпретированные как выбросы значений. Задача обработки — получение гладких зависимостей для исходного спектра ФЛ.

На рис. 1 приведены результаты обработки трех экспериментальных спектров ФЛ НК (рис. 1, а, з) и объемных кристаллов (рис. 1, жс) ZnS:Mn —  $y(\lambda)$ ; сглаженные спектры (рис. 1, б, д, з) —  $f(\lambda)$ , и удаленные линейчатые структуры (рис. 1, в, е, и) —  $r(\lambda) = y(\lambda) - f(\lambda)$ . Выделенные линейчатые структуры на рис. 1, в, и хорошо совпадают со спектром спонтанного излучения плазмы He-Cd-лазера по данным [16]. Линейчатая структура на рис. 1, е совпадает с гармониками излучения N<sub>2</sub>-лазера [17], которые могут проявляться из-за кратности длины волны излучения физическим размерам оптического резонатора. Такая интерпретация возможна в определенных и относительно простых случаях. Когда линейчатая структура в спектрах ФЛ является суперпозицией выбросов, обусловленных различными причинами, математической обработке экспериментальных спектров ФЛ альтернативы нет.

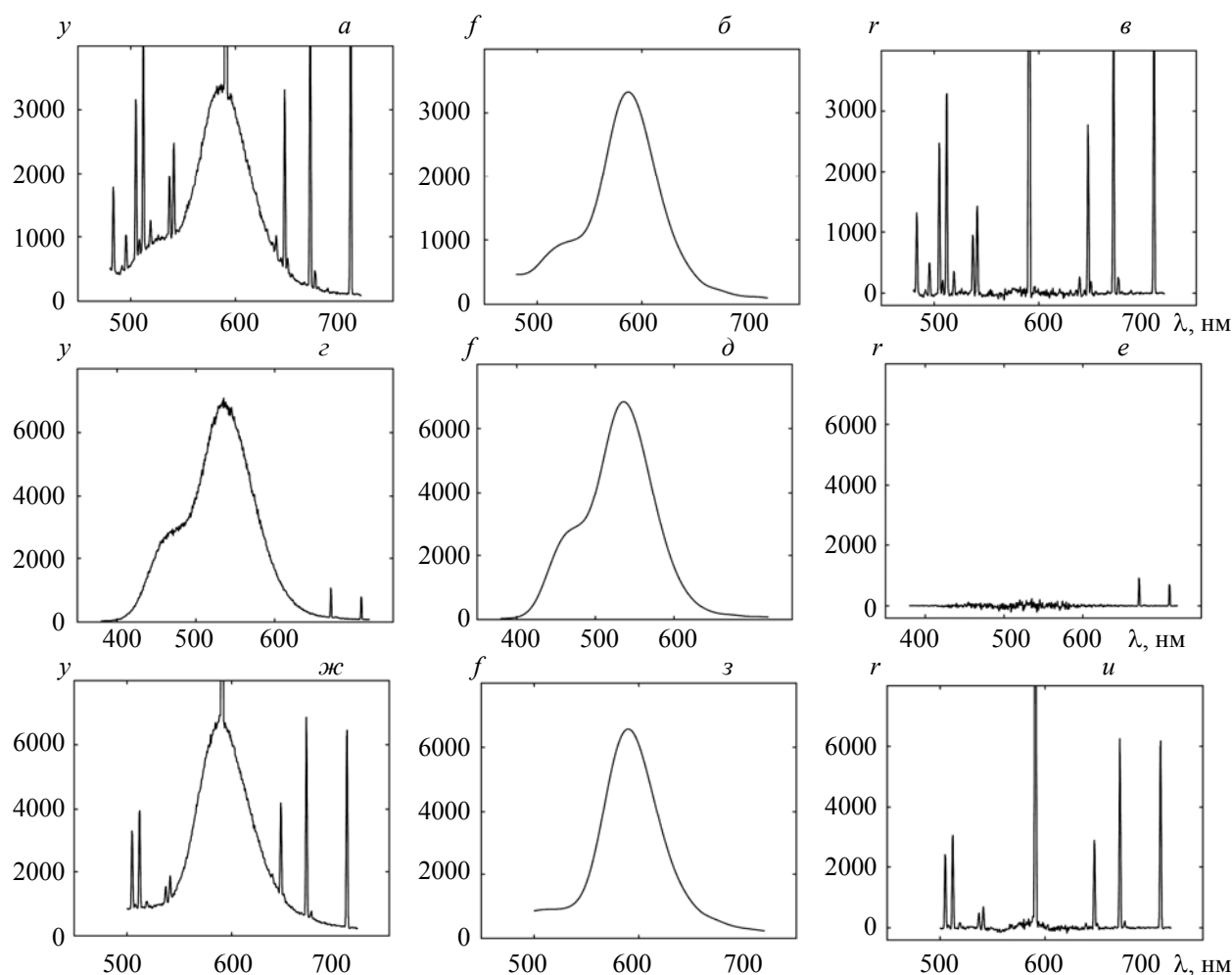


Рис. 1. Разделение линейчатых структур и спектров ФЛ для НК и объемных кристаллов ZnS:Mn: *a* — измеренный спектр ФЛ НК ZnS:Mn, полученных методом СВС при возбуждении излучением He–Cd-лазера с  $\lambda = 441.5$  нм; *г* — измеренный спектр ФЛ НК ZnS:Mn, полученных методом СВС при возбуждении излучением N<sub>2</sub>-лазера с  $\lambda = 339.5$  нм; *ж* — измеренный спектр ФЛ объемных кристаллов ZnS:Mn при возбуждении излучением He–Cd-лазера с  $\lambda = 441.5$  нм; *б*, *д*, *з* — сглаженные спектры; *в*, *е*, *и* — удаленные линейчатые структуры спектра

**Заключение.** Предлагается способ обработки экспериментальных спектров фотолюминесценции, позволяющий разделить медленно изменяющиеся компоненты спектра и линейчатые структуры. Достоинства данного метода — разделение экспериментального спектра на несколько компонент, что позволяет анализировать каждую компоненту спектра отдельно (это важно в случае, когда обе компоненты содержат полезную информацию), а также высокая скорость получения результата, что связано с решением задачи относительно первой производной сглаживаемой функции, а не относительно сглаживаемой функции.

Эффективность метода апробирована на обработке экспериментальных данных, которые представляют собой спектры фотолюминесценции нанокристаллов и объемных кристаллов ZnS:Mn, содержащие линейчатые структуры. Выделенные линейчатые структуры из экспериментальных спектров фотолюминесценции, возбуждаемой излучением He–Cd-лазера, обусловлены спонтанным излучением He–Cd-плазмы. Выделенные линейчатые структуры из экспериментальных спектров фотолюминесценции, возбуждаемой с помощью N<sub>2</sub>-лазера, вероятно, связаны с гармониками излучения этого лазера. Предлагаемый метод может быть использован для обработки экспериментальных “зашумленных” данных с выбросами различной природы.

- 
- [1] **K. Tanha, A. M. Pashazadeh, B. W. Pogue.** *Biomed. Opt. Express*, **8** (2015) 3053—3065, <https://doi.org/10.1364/BOE.6.003053>
- [2] **I. Liritzis, A. K. Singhvi, J. K. Feathers, G. A. Wagner, A. Kadereit, N. Zacharias, S. H. Li.** *Luminescence Dating in Archaeology, Anthropology, and Geoarchaeology: Overview*, Heidelberg, Springer (2013)
- [3] **D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch.** *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage learning, USA (2017)
- [4] **S. Yi. Lim, W. Shen, Zh. Gao.** *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015) 362—381, <https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>
- [5] **N. Pradhan, S. D. Adhikari, A. Nag, D. D. Sarma.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 7038—7054, <https://doi.org/10.1002/anie.201611526>
- [6] **P. Mishra, K. S. Ojha, A. J. Khare.** *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 4 (2018) 681 [P. Mishra, K. S. Ojha, A. J. Khare. *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 743—748, <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0714-5>]
- [7] **S. Steenstrup.** *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981) 226—229
- [8] **W. I. F. David, D. S. Sivia.** *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, N 3 (2001) 318—324
- [9] **Leonid A. Solovyov.** *J. Appl. Crystallogr.*, **37**, N 5 (2004) 743—749
- [10] **N. Kourkoumelis.** *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. A*, **691** (2012) 1—4
- [11] **A. Brunetti.** *Comput. Phys. Commun.*, **184**, N 3 (2013) 573—578
- [12] **S. M. Vovk.** *Radio Electron. Commun. Sys.*, **59** (2016) 281—292, <https://doi.org/10.3103/S0735272716070013>
- [13] **H. Brunne.** *Volterra Integral Equations*, Cambridge Monographs on Applied and Computational Mathematics, Cambridge University Press, Cambridge (2017)
- [14] **M. Fatemi.** *J. Computat. Appl. Math.*, **300** (2016) 207—216, <https://doi.org/10.1016/j.cam.2015.12.035>
- [15] **A. V. Kovalenko, Ye. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko.** *Funct. Mater.*, **25** (2018) 665—669, <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
- [16] **A. S. Kiselev, E. A. Smirnov.** *J. Phys. Conf. Ser.*, **872** (2017) 1—4, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/872/1/012053>
- [17] **A. M. Razhev, D. S. Churkin, A. A. Zhupikov.** *Quantum Electron.*, **39** (2009) 901—905, <https://doi.org/10.1070/QE2009v039n10ABEH014068>