МЕТОД ДЕКОМПОЗИЦИИ СУММЫ ГАУССОВЫХ ФУНКЦИЙ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СПЕКТР ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

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

УДК 535.37

*Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара,
49000, Днепр, Украина; e-mail: kovalenko.dnu@gmail.com*

(Поступила 3 ноября 2020)

Предложен метод декомпозиции суммы гауссовых функций, позволяющий разложить экспериментальный спектр фотолюминесценции на индивидуальные полосы гауссовой формы. Процесс разложения осуществляется на основе одного экспериментального измерения, при этом расчет параметров гауссиана (амплитуды, положения максимума и полуширины спектра) проводится по трем экспериментальным точкам. Метод апробирован при анализе спектров фотолюминесценции кристаллов ZnS:Mn, в которых индивидуальные полосы выявлялись предложенным методом, а также методами Аленцева—Фока и производной спектроскопии.

Ключевые слова: *фотолюминесценция, кристалл сульфида цинка, индивидуальные полосы излучения, метод декомпозиции гауссовых функций, метод производной спектроскопии, метод Аленцева—Фока.*

We propose a method of the sum decomposition for Gaussian functions which allows expanding of the experimental photoluminescence spectrum into individual Gaussian emission bands. The decomposition process is carried out on the basis of a single experimental measurement. Meanwhile, the calculation of the Gaussian parameters (amplitude, maximum location, and half-width of the spectrum) is performed using three experimental points. The method was tested in the analysis of the photoluminescence spectra of ZnS:Mn crystals where individual emission bands were revealed by the proposed method as well as by the Alentsev–Fock and derivative spectroscopy methods.

Keywords: *photoluminescence, zinc sulfide crystals, individual emission bands, decomposition method of Gaussian functions, derivative spectroscopy method, Alentsev–Fock method.*

Введение. Одна из основных проблем качественного фотолюминесцентного анализа — разделение широкого экспериментального спектра на элементарные полосы и установление параметров индивидуальных полос излучения [1—4]. Для этого в основном используются такие методы разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции (ФЛ) на индивидуальные полосы, как метод Аленцева—Фока [5, 6], λ-модуляции [7], производной спектроскопии (МПС) [8, 9].

Существуют также методы аппроксимации экспериментальных данных, позволяющие использовать программные пакеты для выявления индивидуальных полос ФЛ, например ORIGIN [10], генетический алгоритм [11, 12], симплекс-метод [13, 14], методы Левенберга—Марквардта [15, 16], Фурье-деконволюции [17, 18], восстановления гауссиана по участкам спектральной кривой [19] и т. д. При этом каждый из методов имеет свои ограничения. Метод Аленцева—Фока требует существенных различий спектров ФЛ при сохранении неизменной формы индивидуальных полос в спектрах. Недостаток метода λ-модуляции заключается в его низкой помехоустойчивости. В МПС недостаточна точность определения полуширины спектра и порядка производной. Компьютерное моделирование оторвано от реальных физических процессов, и найденные индивидуальные полосы затруднительно связать с реальными центрами ФЛ. Генетический алгоритм, симплекс-метод и метод Левен-

---

THE SUM DECOMPOSITION METHOD FOR THE GAUSSIAN FUNCTIONS COMPRISING THE EXPERIMENTAL PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM

A. V. Kovalenko*, S. M. Vovk, Ye. G. Plakhtii (*Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, 49000, Ukraine; e-mail: kovalenko.dnu@gmail.com*)

берга—Марквардта требуют априорной информации о положении максимума, ширине полос, максимально возможной амплитуде. Метод Фурье-деконволюции очень критичен к наличию шума и требует слабого перекрытия исходных гауссовых функций. Метод восстановления гауссиана по участкам спектральной кривой хорош только в случае, если участок принадлежит одному гауссиану. Если такой участок является суперпозицией перекрывающихся гауссианов, применение данного метода затруднено.

В данной работе предлагается метод декомпозиции суммы гауссовых функций (МДСГФ), составляющих экспериментальный спектр ФЛ, на индивидуальные полосы. Расчет параметров гауссианов осуществляется по трем экспериментальным точкам. Разложение спектра ФЛ проводится на основе одного измерения.

Материалы и методы. В общем случае гауссова функция задается выражением:

$$f(x) = A\exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где A — амплитуда; m — положение максимума излучения; σ — стандартное отклонение, связанное с полушириной спектра излучения $2\sqrt{2\ln(2)}\sigma \approx 2.355\sigma$. Далее под полушириной понимаем σ.

Пусть анализируемая экспериментальная зависимость является суперпозицией гауссовых функций:

$$g(x) = f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \ldots + f_n(x), \quad (2)$$

где каждый гауссиан $f_i(x)$ имеет амплитуду A_i, положение максимума излучения m_i и полуширину σ_i. Предполагается, что в исходной зависимости $g(x)$ гауссовы функции перекрываются и образуют одну общую широкую интегральную кривую. При этом наименьшее расстояние между двумя соседними гауссовыми функциями не меньше большей из полуширин одной из них. При таких условиях края экспериментального спектра ФЛ формируются только одним гауссианом, а вклад остальных незначителен. Тогда, обладая некоторым малым набором экспериментальных точек (из трех точек), принадлежащих одному гауссиану, необходимо найти методику, позволяющую установить параметры гауссовых функций, определяющих длинноволновый и коротковолновый край экспериментального спектра ФЛ. Наборы из трех точек можно получать различными способами, например, перебором всего массива данных от края спектра до его середины; перебором массива, состоящего из нечетных значений функции; перебором массива, состоящего из четных значений функции и т. д. Чем больше наборов, тем более точно определяются параметры индивидуальной полосы. Апробация предлагаемого метода основана на переборе позиций из трех точек в двух случаях: при наличии шума и в его отсутствие. После определения этих параметров и удаления гауссианов по краям экспериментального спектра ФЛ предложенную процедуру необходимо повторить для полученного остатка с целью выделения следующих гауссианов. В конечном итоге это позволит разложить интегральный экспериментальный спектр на индивидуальные гауссовы полосы. Последовательность операций следующая:

1. Для наборов из трех точек исходной зависимости выполнить расчет параметров гауссовой функции и получить множества значений местоположения максимума m, полуширины σ и амплитуды A. Множество наборов из трех экспериментальных точек выбрать отдельно в областях коротковолнового и длинноволнового крыла экспериментального спектра ФЛ, когда исходная зависимость затухает. В этом случае можно получить параметры гауссианов, определяющих форму коротковолнового и длинноволнового крыла спектра ФЛ.

2. В полученном множестве местоположений максимума индивидуальной гауссовой полосы m выбрать одно значение, вероятность появления которого наибольшая. Для численного решения соответствующей дискретной задачи построить гистограмму с единичной шириной колодцев и найти ее максимум.

3. Для идентификации σ и A при выбранном m текущей гауссовой функции задать полосу шириной $\pm 0.5\Delta x$, где Δx — шаг дискретного отсчета, и проверить попадание рассчитанного значения местоположения точки исходной зависимости в полосу максимума $m \pm 0.5\Delta x$. Если оно не попадает в эту полосу, сделать случайными значения σ и A, которые соответствуют этой точке. Далее эти случайные значения не влияют на расчет параметров гауссиана.

4. Построить гистограммы для множеств значений σ и A, найти положения их максимумов m. После этого шага получить значения A, m, σ для текущей гауссовой функции.

5. Вычесть поочередно из исходной экспериментальной зависимости гауссовы функции, определяющие форму коротковолнового и длинноволнового края спектра ФЛ, с полученными параметрами A, m, σ. Если остаток содержит другие гауссовы функции, повторить указанную процедуру, пока в остатке не останется последний гауссиан.

Для расчета параметров гауссовой функции по трем точкам использованы соотношения:

$$g_1 = g(x_1) = A\exp\left(-\frac{(x_1-m)^2}{2\sigma^2}\right),$$

$$g_2 = g(x_2) = A\exp\left(-\frac{(x_2-m)^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (3)$$

$$g_3 = g(x_3) = A\exp\left(-\frac{(x_3-m)^2}{2\sigma^2}\right).$$

После несложных преобразований получаем:

$$m = \frac{1}{2}\frac{\delta(x_3^2-x_1^2)-(x_2^2-x_1^2)}{\delta(x_3-x_1)-(x_2-x_1)}, \quad \text{где } \delta = \ln\left(g_2/g_1\right)/\ln\left(g_3/g_1\right). \qquad (4)$$

Для нахождения σ и A используем выражения

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2\gamma}}; \quad \gamma = \frac{\ln\left(g_2/g_1\right)}{(x_1-m)^2-(x_2-m)^2} = \frac{\ln\left(g_3/g_1\right)}{(x_1-m)^2-(x_3-m)^2}, \qquad (5)$$

$$A = g_1\exp\left(\gamma(x_1-m)^2\right) = g_2\exp\left(\gamma(x_2-m)^2\right) = g_3\exp\left(\gamma(x_3-m)^2\right). \qquad (6)$$

При вычислениях по формулам (3)—(5) для каждой тройки значений могут возникать исключительные ситуации, когда вычисления либо не могут быть выполнены (например, деление на ноль), либо дают заведомо непригодные значения (например, деление на бесконечно малую величину). В этих случаях A, m, σ должны быть переведены в категорию случайных значений. В дальнейшем они не используются при построении соответствующих гистограмм.

Результаты и их обсуждение. Для демонстрации возможностей рассматриваемого метода проведено численное моделирование неэлементарного спектра ФЛ, математически синтезированного из пяти гауссовых элементарных полос с разными положениями максимумов (m) и одинаковыми полуширинами (σ) и амплитудами (A), в отсутствие шума, а далее и при его наличии.

Спектр ФЛ моделировался в диапазоне 1.722—2.682 эВ с шагом $\Delta E = 0.002$ эВ, что отвечает $N = 481$ дискретным отсчетам. Модель спектра предназначена для имитации реального спектра ФЛ кристалла ZnS:Mn [20] и задана суммой пяти гауссовых функций с параметрами $A_1 = 600$, $m_1 = 90\Delta E$; $\sigma_1 = 25\Delta E$, $A_2 = 900$, $m_2 = 116\Delta E$; $\sigma_2 = 16\Delta E$, $A_3 = 2400$, $m_3 = 140\Delta E$; $\sigma_3 = 20\Delta E$, $A_4 = 1000$, $m_4 = 177\Delta E$; $\sigma_4 = 22\Delta E$, $A_5 = 500$, $m_5 = 215\Delta E$; $\sigma_5 = 25\Delta E$. К сумме гауссовых функций добавлялся постоянный фон амплитуды $A_0 = 50$ и шум, который имитировал шум фотоэлектронного умножителя в виде суммы шума, зависящего от амплитуды сигнала, и теплового шума. Этот шум моделировался соотношением $\xi_i = \left|g(x_i)\right|^{1/2}\eta_i + 15\varsigma_i$, где η_i и ς_i — гауссовы случайные величины с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией. Подобная модель использована в [21].

На рис. 1 приведен сглаженный синтезированный спектр ФЛ. Сглаживание проводилось методом Тихонова [22, 23]. Для получения достоверной картины при наличии шума использовано не менее 10000 наборов из трех точек, для увеличения быстродействия в отсутствие шума — 240 наборов из трех точек. В табл. 1 приведены параметры индивидуальных полос синтезированного спектра и индивидуальных полос, полученных в результате решения обратной задачи МДСГФ. Как видно, ошибка определения амплитуды 0.3—0.5 % (для индивидуальных полос № 2 и 3), остальные параметры определены с точностью до целого числа. МДСГФ, как и любой другой, обладает недостатками. Во-первых, для достоверного получения параметров индивидуальных полос необходимо большое количество исходных точек реального спектра. Во-вторых, метод критичен к наличию шума, уже при соотношении сигнал/шум $S/N = 1000$ ошибка в определении параметров индивидуальных полос близка к 2—3 %, а при $S/N = 100$ ошибка близка к 15—20 %. В-третьих, данный метод с ошибкой ~1 % разделяет разные по полуширине индивидуальные полосы при различии их местоположений $\geq 1.2\sigma$. Если индивидуальные полосы имеют одинаковую (близкую) полуширину, то минималь-

ное расстояние между положениями их максимумов 2σ. Применение метода возможно в случае, если индивидуальные полосы имеют гауссову форму. Других сведений об индивидуальных полосах данный метод не требует.

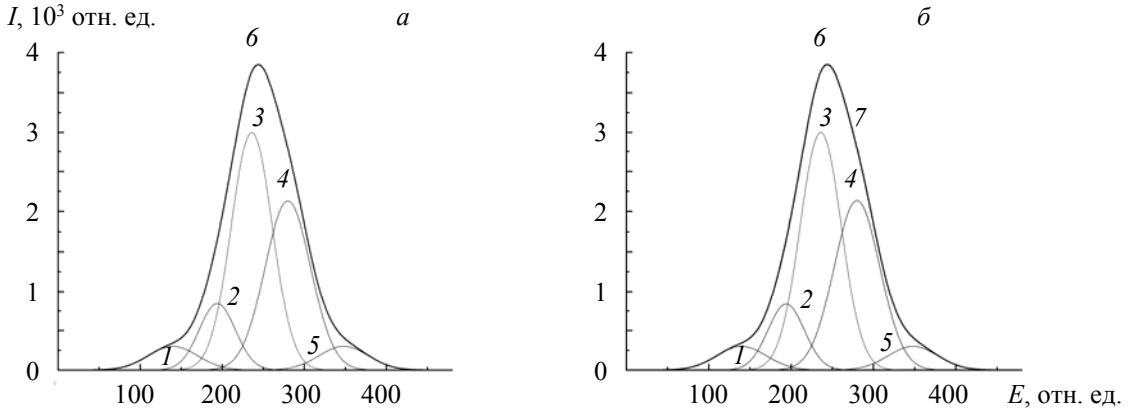


Рис. 1. Синтезированный спектр ФЛ (*6*), состоящий из пяти (*1—5*) элементарных полос гауссовой формы (*а*); результат разложения синтезированного спектра ФЛ (*6*) МДСГФ на индивидуальные полосы (*1—5*), геометрическая сумма (*7*) найденных элементарных полос (*б*)

Т а б л и ц а 1. Параметры (отн. ед.) гауссианов в синтезированном спектре ФЛ и полученные при решении обратной задачи по разложению синтезированного спектра ФЛ на индивидуальные полосы

m		σ		*A*	
I	II	I	II	I	II
140	140	30	30	300	300
194	194	22	22	842	845
236	236	25	25	3000	2998
280	280	28	28	2130	2130
348	348	30	30	300	300

П р и м е ч а н и е: I — синтезированный спектр ФЛ, II — расчет МДСГФ.

Т а б л и ц а 2. Параметры индивидуальных полос ФЛ в спектре ФЛ монокристаллов ZnS:Mn, полученные методами Аленцева—Фока, МДСГФ, МПС

Метод Аленцева—Фока			МДСГФ			МПС		
E_{max}, эВ	σ, эВ	I/I_0	E_{max}, эВ	σ, эВ	I/I_0	E_{max}, эВ	σ, эВ	I/I_0
1.952	0.114	0.026	1.951	0.115	0.038	1.95	0.117	0.065
2.066	0.152	0.603	2.066	0.149	0.607	2.065	0.14	0.555
2.145	0.119	0.614	2.144	0.12	0.615	2.139	0.123	0.655
2.225	0.138	0.134	2.226	0.136	0.151	2.225	0.14	0.168
2.339	0.141	0.064	2.375	0.16	0.061	2.385	0.17	0.056

П р и м е ч а н и е: E_{max} — положение максимумов индивидуальных полос; σ — полуширина спектров индивидуальных полос; I/I_0 — амплитуда индивидуальной полосы излучения, нормированная на амплитуду экспериментального спектра, отн. ед.

МДСГФ апробирован на примере решения задачи по выявлению индивидуальных полос излучения в спектре ФЛ кристаллов ZnS:Mn, полученных из расплава методом Бриджмена. Спектр индивидуальных полос ФЛ в таких кристаллах ранее подробно проанализирован с помощью метода Аленцева—Фока и МПС [8, 20] и установлено, что он состоит из пяти элементарных полос (рис. 2), пара-

метры которых приведены в табл. 2. Данный спектр ФЛ на предмет выявления индивидуальных полос также проанализирован с помощью МДСГФ (рис. 2, табл. 2). Как видно, МДСГФ показывает результат, близкий к полученному методом Аленцева—Фока. Подчеркнем, что все три метода анализа экспериментального спектра ФЛ монокристаллов ZnS:Mn по установлению параметров спектров индивидуальных полос излучения дают хорошее совпадение результатов.

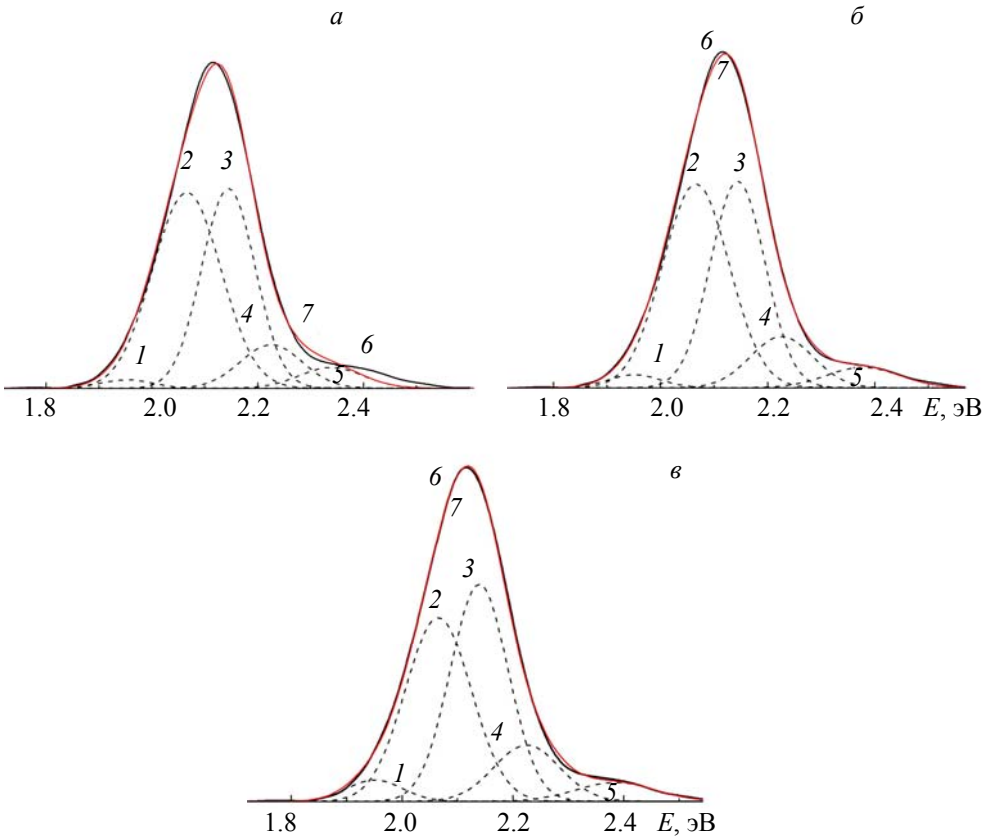


Рис. 2. Спектры ФЛ кристаллов ZnS:Mn с элементарными полосами, выявленными методами Аленцева—Фока (*а*), МДСГФ (*б*) и МПС (*в*); *1*—*5* — элементарные полосы ФЛ; *6* — экспериментальный спектр ФЛ, *7* — геометрическая сумма элементарных полос

Заключение. Метод декомпозиции суммы индивидуальных полос излучения гауссовой формы, составляющих экспериментальный спектр фотолюминесценции, реализуется на основе простых математических действий. Процесс разложения экспериментального спектра на индивидуальные составляющие осуществляется на основе одного измерения, при этом расчет параметров индивидуальных полос (амплитуды, положения максимума и полуширины) проводится по трем экспериментальным точкам. Для корректной работы метода необходимо большое количество исходных точек по краям экспериментального спектра и различие между местоположениями максимумов индивидуальных полос на $\geq 1.2\sigma$ максимальной полуширины индивидуальной полосы. Математическое моделирование показывает, что данный метод критичен к наличию шумов. Минимальная ошибка в определении параметров индивидуальных полос 0.3—0.5 % при соотношении сигнал/шум=10000, ошибка возрастает до 2—3 % при соотношении сигнал/шум=1000. Метод декомпозиции суммы гауссовых функций апробирован на примере решения задачи по выявлению параметров индивидуальных полос в спектре фотолюминесценции монокристаллов ZnS:Mn, выращенных из расплава методом Бриджмена. Параметры индивидуальных полос близки к полученным методами Аленцева—Фока и производной спектроскопии.

[1] **Z. Wang, H. Zeng, L. Sun.** J. Mater. Chem. C, **6** (2015) 1157—1165, https://doi.org/10.1039/C4TC02536A
[2] **D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch.** Principles of Instrumental Analysis, Cengage learning, USA (2017)
[3] **K. Y. Zhang, Q. Yu, H. Wei, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang.** Chem. Rev., **118** (2018) 1770—1839, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00425
[4] **L. V. Bel'Skaya.** Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 165—187 [**L. V. Bel'Skaya.** J. Appl. Spectr., **86** (2019) 187—205], https://doi.org/10.1007/s10812-019-00800-w
[5] **M. V. Fock.** Lumin. Linear Opt. (Russ.), **59** (1972) 3—24
[6] **A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov.** Electrochim. Acta, **46** (2001) 4051—4056, https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00693-4
[7] **M. M. Slyotov, O. S. Gavaleshko, O. V. Kinzerska.** J. Nano Electron. Phys., **9** (2017) 5046(1—3), https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05046
[8] **A. V. Kovalenko, E. G. Plakhtiy, S. M. Vovk.** Ukr. J. Phys. Opt. **19** (2018) 133—140, https://doi.org/10.3116/16091833/19/2/133/2018
[9] **G. Talsky.** Derivative Spectroscopy: Low and Higher Order, VCH Publishers, Wiley (1994)
[10] OriginPro 9.1. OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, suite 303, Northampton, MA 37 01060, USA 1800-969-7720
[11] **D. E. Goldberg.** Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning. Addison-Wesley (1989)
[12] **P. Adamek, O. Renner, L. Drska, F. B. Rosmej, J. F. Wyart.** Laser Part. Beams, **24** (2006) 511—518, https://doi.org/10.1017/S0263034606060678
[13] **J. A. Nelder, R. A. Mead.** Comput. J., **7** (1965) 308—313, https://doi.org/ 10.1093/comjnl/7.4.308
[14] **S. A. Burikov, T. A. Dolenko, I. S. Kurchatov, S. V. Patsaeva, Y. V. Starokurov.** Russ. Phys. J., **55** (2012) 383—388, https://doi.org/10.1007/s11182-012-9823-4
[15] **D. W. Marquardt.** J. Soc. Ind. and Appl. Math., **11** (1963) 431—441, https://doi.org/10.1137/0111030
[16] **B. Zhang, H. Yu, L. Sun, Y. Xin, Z. Cong.** Appl. Spectrosc., **67** (2013) 1087—1097, https://doi.org/10.1366/12-06822
[17] **J. K. Kauppinen, D. J. Moffatt, H. H. Mantsch, D. G. Cameron.** Appl. Spectrosc., **35** (1981) 271—276, https://doi.org/10.1366/0003702814732634
[18] **V. S. Sizikov, A. V. Lavrov.** Opt. Spectrosc., **124** (2018) 753—762, https://doi.org/10.1134/S0030400X1806022X
[19] **T. H. Yang, H. Y. Huang, C. C. Sun, B. Glorieux, X.-H. Lee, Y.-W. Yu, T.-Y. Chung.** Sci. Rep., **8** (2018) 2916—2923, https://doi.org/10.1038/s41598-017-18686-z
[20] **Т. А. Прокофьев, А. В. Иванченко, В. В. Гнатушенко.** Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 195—202 [**T. A. Prokofiev, A. V. Ivanchenko, V. V. Gnatushenko.** J. Appl. Spectr., **86** (2019) 213—219], https://doi.org/10.1007/s10812-019-00802-8
[21] **O. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Ye. G. Plakhtii.** J. Phys. Electron., **26** (2018) 73—80, https://doi.org/10.15421/331828
[22] **A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, A. G. Yagola.** Springer Science & Business Media, **328** (2013)
[23] **A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Ye. G. Plakhtii.** Funct. Mater., **27** (2020) 424—433, https://doi.org/10.15407/fm27.02.424