

На правах рукописи



Плахтий Евгений Георгиевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Белгород – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

Научный руководитель: **Захвалинский Василий Сергеевич**,
доктор физико-математических наук.

Официальные оппоненты: **Федоров Виктор Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики.

Соболев Валентин Валентинович, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова», профессор кафедры физики и оплотехники, декан факультета математики и естественных наук.

Защита диссертации состоится «13» января 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета БелГУ.01.03 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85, корпус 17, ауд. 3-33.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, д.85 и на сайте <https://www.bsu.edu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета БелГУ.01.03
канд.физ.-мат. наук



М.С. Тихонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Кристаллы сульфида и селенида цинка являются типичными представителями соединений A_2B_6 – одного из наиболее важных как в прикладном, так и в теоретическом отношении классов полупроводниковых материалов. Благодаря целому ряду уникальных свойств они широко используются в твердотельной электронике, оптоэлектронике, акустоэлектронике, технике и др.

Сульфид и селенид цинка, смешиваясь в любых пропорциях, образуют ряд твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} , что дает возможность получить непрерывную смену отдельных физических свойств сульфоселенидов цинка, связанную с изменением ширины запрещенной зоны в зависимости от состава. В последнее время дополнительный интерес к этим соединениям был вызван широким использованием нанокристаллов соединений типа A_2B_6 в различных оптоэлектронных излучающих структурах. Это, в свою очередь, стимулирует разработку эффективных технологий для получения нанокристаллов с воспроизведенными и контролируемыми свойствами.

В перечне различных методов получения нанокристаллов типа A_2B_6 метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выделяется рядом преимуществ. Этот метод характеризуется высокой скоростью получения нанокристаллов, возможностью получения нанокристаллов в больших объемах, низкой себестоимостью и энергопотреблением на единицу продукции, простотой используемого оборудования и его экологической безопасностью. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет получить порошкообразные нанокристаллы ZnS_xSe_{1-x} путем легко реализуемой высокотемпературной реакции смеси мелкодисперсных порошков Zn, S и Se, производить легирование нанокристаллов непосредственно в процессе синтеза путем добавления соответствующих примесей в шихту.

Помимо решения важных практических проблем при изготовлении приборов с заданными характеристиками, твердые растворы позволяют в ряде случаев уточнять природу электронных переходов. Бинарные соединения ZnS и ZnSe, изученные более подробно, можно использовать при этом как «опорные точки».

Сочетание яркой фотолюминесценции твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, высокой фотопроводимости в широкой спектральной области и малой электропроводности с возможностью плавного изменения указанных параметров при изменении соотношения компонент твердого раствора объясняют интерес к этим нанокристаллам. Малая изученность нанокристаллов твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ подтверждает необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

Степень разработанности темы. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были получены кристаллы ZnS и ZnSe размерами около 20 мкм и частично исследованы их физические и оптические свойства С.В. Козицким и соавторами более 20 лет назад. В последнее десятилетие группами возглавляемыми Ю.Ю. Бачериковым и А.А.Марковым методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были получены и изучены некоторые физические и оптические свойства нанокристаллов ZnS с размерами 80-1000 нм. Также в последнее десятилетие G. Liu и соавторами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были получены кристаллы ZnSe размерами 1-100 мкм и частично исследованы физические и оптические свойства. Синтез нанокристаллов ZnS и ZnSe с меньшими размерами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является актуальной задачей. Индивидуальные полосы излучения в спектрах фотолюминесценции нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ были исследованы только для значения параметра $x=1$. Таким образом, полученные данные позволяют существенно обогатить имеющиеся знания об исследуемых материалах и расширить области применения этих соединений в оптоэлектронных приборах, что прямо свидетельствует об актуальности данной работы.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследование процессов сверхбыстрого закаливания из расплава и пары металлических сплавов и диэлектрических соединений (№ 1-337-18, 2018-2020гг. Украина) – (исполнитель).

Целью диссертационной работы является получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ и установление природы особенностей в изменениях оптических и физических свойств полученных нанокристаллов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать нанокристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Усовершенствовать технологические параметры синтеза.
2. Исследовать кристаллическую структуру нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$.
3. Установить оптимальные методы сглаживания экспериментальных спектров излучения ФЛ и ЭПР.
4. Разработать методику разложения экспериментального интегрального спектра ФЛ и спектра ЭПР по одному измерению с помощью метода производной спектроскопии.
5. Разработать методику декомпозиции экспериментального интегрального спектра ФЛ на элементарные составляющие гауссовой формы.
6. Проанализировать влияние изменения состава на положение максимумов индивидуальных полос ФЛ в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$.

Объект исследования – люминесцентные свойства и кристаллическая структура нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Предмет исследования – индивидуальные полосы люминесценции кристаллической структуры и спектров ЭПР в зависимости от соотношения анионов в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Методы исследования. ЭПР спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, рентгено-дифракционный анализ, электронная микроскопия, компьютерное моделирование, адаптация методов сглаживания экспериментальных спектров ФЛ и ЭПР и их разложение на индивидуальные составляющие.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1. Способ получения нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза со средним размером НК 60 ± 5 нм.
2. Результаты влияния состава нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на положение индивидуальных полос излучения спектра ФЛ.
3. Установлено локальное окружение ионов Mn^{2+} в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.
4. Методики разложения единичного экспериментального спектра ФЛ и ЭПР на индивидуальные полосы гауссовой формы.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые получен ряд нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с шагом по составу $x=0.1$; впервые обнаружены индивидуальные полосы излучения и проанализированы изменения их энергетического положения с изменением состава.
2. Впервые в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с $0.2 < x \leq 1$, по данным ЭПР установлено, что локальное окружение ионов Mn^{2+} является не смешанным. Ионы Mn^{2+} в этих нанокристаллах находятся в окружении ионов серы, причем для состава $x \leq 0.2$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов селена. Определены константы сверхтонкой структуры ЭПР ионов Mn^{2+} , полуширины спектров ФЛ, концентрация дислокаций, значение относительного отклонения параметра кристаллической решетки в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$.

3. Определение индивидуальных полос в экспериментальных спектрах ФЛ впервые проведено методом сглаживания производных от спектра ФЛ 1-5 порядка на основе метода Тихонова, что дало возможность адаптировать метод производной спектроскопии для установления индивидуальных полос в экспериментальных спектрах ФЛ и позволило упростить программу вычислений, увеличить быстродействие расчетов и выявить индивидуальные полосы ФЛ малой интенсивности.
4. Впервые на основе обработки экспериментальных спектров ЭПР показано, что применение метода производной спектроскопии дает возможность выявить узкие линии ЭПР, входящие в состав широкой линии, и уточнить значения констант спектра на основании одного экспериментального измерения.
5. Впервые предложен математический способ обработки экспериментальных спектров ФЛ, позволяющий разделить медленно меняющиеся компоненты спектра и узкие спектральные линии и улучшающий качество люминесцентного анализа.
6. Впервые на основании единичного экспериментального измерения предложен метод декомпозиции суммы индивидуальных гауссовых полос, входящих в состав интегрального спектра ФЛ.

Практическое значение полученных результатов. Разработана и отработана методика получения нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Обнаружено движение интегральных спектров ФЛ в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} от содержания Mn и условий изготовления, что позволяет контролировать люминесцентные свойства полупроводников, которые являются материалом для оптоэлектронных приборов с широким интервалом изменения ширины запрещенной зоны (2.6 эВ – кубическая фаза ZnSe, 3.91 эВ – гексагональная фаза ZnS). Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении: светодиодов, полупроводниковых лазеров, электро- и фотолуминофоров, детекторов альфа, гамма и рентгеновского излучения, просветляющих покрытий, солнечных батарей. Разработана методика получения индивидуальных полос излучения из интегрального спектра по единичному экспериментальному спектру на основе метода производной спектроскопии и метода декомпозиции суммы индивидуальных гауссовых полос. Показано, что применение метода производной спектроскопии в экспериментальных спектрах ЭПР дает возможность выявить узкие линии ЭПР, входящие в состав широкой линии, и уточнить значения констант спектра. Разработана методика разложения экспериментального спектра ФЛ на медленно меняющиеся компоненты спектра и узкие спектральные линии, улучшающая качество люминесцентного анализа.

Личный вклад соискателя в проведении исследований и получении результатов является определяющим. Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация результатов диссертации. Основные научные результаты работы были представлены на XX Международной школе-семинаре «Спектроскопия молекул и кристаллов» (с. Береговое, Крым, 2011 г.); XI, XII, XIV, XV конференциях молодых ученых «Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics» (Харьков, 2011, 2012, 2014, 2015 г.); Международных конференциях молодых ученых по физике полупроводников «Лашкарёвские чтения» (Киев, 2010, 2011 г.); I–V Всеукраинских научно-практических конференциях «Перспективные направления современной электроники, информационных и компьютерных систем» (Днепр, 2015 – 2020 г.); XI Международной научной конференции «Кристаллические материалы» ICCM 2010 (Харьков, 2011 г.); VI Международной научной конференции «Релаксационные, нелинейные и акустооптические процессы и материалы» RNAOPM-2012 (Луцк, 2012 г.); V, VII, VIII Международных конференциях «Сенсорная электроника и микросистемные технологии» СЭМСТ (Одесса, 2014, 2016, 2017 г.); VII Всеукраинской научной конференции по физике полупроводников ISP (Днепр, 2016 г.); XVI, XVII Международных конференциях по «Физике и технологии тонких пленок и наносистем»

ICRTTFN (Ивано-Франковск, 2017 г.); X Международной конференции по «Актуальным проблемам полупроводников» (Трускавец, 2018 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 32 научные работы, в том числе 2 – в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 3 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science и 27 – в сборниках трудов конференций и других журналах, и содержат полный объем информации, касающейся темы диссертации.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, научной новизне и содержанию соответствует п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», п.4 «Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ», п.5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы; изложена на 149 страницах, включает 39 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и определены задачи исследования, перечислены методы, основанные для решения задач работы, приведена научная новизна полученных результатов, их практическое значение, личный вклад соискателя, данные об апробации результатов и публикации, а также кратко описана структура диссертации.

В **первой главе** приведен обзор литературных источников о получении различными методами твердых растворов (ТР) нанокристаллов (НК) $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и фотолюминесценции (ФЛ) данных кристаллов и кристаллов, легированных Mn. Приведены данные о практическом использовании кристаллов и НК ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$. Рассмотрены данные о получении НК различных размеров и влияние размеров на ФЛ НК. Показаны основные методы синтеза НК. Приведено получение данными методами синтеза НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$. Приведена сравнительная таблица ФЛ НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных данными методами и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Проанализирован метод СВС, его преимущества и недостатки по сравнению с другими методами синтеза. Приведены данные о практическом использовании кристаллов и НК, полученных методом СВС. Приведены данные о методах сглаживания спектров Савицкого-Голея и скользящего среднего. Приведены методы получения индивидуальных полос ФЛ из интегрального экспериментального спектра ФЛ: метод Аленцева-Фока, метод электромодуляции на основе эффекта Франца-Келдыша, метод λ -модуляции. Приведены математические методы, которые позволяют раскладывать спектр ФЛ на индивидуальные полосы по одному экспериментальному спектру, такие как: генетический алгоритм, симплекс метод, метод Левенберг-Марквардта, метод Фурье деконволюции. Приведены недостатки и преимущества данных методов.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методики экспериментального исследования. В ходе работы методом СВС при комнатной температуре в воздухе были изготовлены наноразмерные образцы ZnS , ZnSe и ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Для спектроскопических

исследований ТР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ было проведено легирование примесью Mn^{2+} , которое осуществлялось путем добавления в исходную шихту соли MnCl_2 в количестве 10^{-2} весов. %. Спектры ФЛ измерялись на оптическом спектральном комплексе, который состоит из системы оптического возбуждения, системы фотоэлектрической регистрации и системы управления. Система оптического возбуждения была представлена лазерами ЛГИ-505 (N, $\lambda_{\text{max}}=337$ нм), ЛГН-517 (He-Cd, $\lambda_{\text{max}}=441$ нм) и полупроводниковым лазером ($\lambda_{\text{max}}=408$ нм). В качестве преобразования световой энергии в электрический сигнал применен ФЭУ-136 в режиме отсчета фотонов, $T=265$ К. Охлаждение производилось разработанным нами охладителем на основе элементов Пельтье. Исследование ЭПР проводились на серийном радиоспектрометре производства РАДИОПАН типа SE/X 2543 (8,6–9,8 ГГц). Использовался разработанный нами блок сопряжения спектрометра с компьютером. Исследование спектров РДА проводили с помощью рентгеновского дифрактометра типа ДРОН-2. Все микрофотографии были получены на модели РЭС-106И. Микроскоп производства ООО «Selmi», г. Сумы, Украина. Съемка проводилась в режиме вторичных электронов.

Третья глава посвящена получению и исследованию НК ТР $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных методом СВС. Полученный в результате СВС $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ – порошок (Рисунок 1а), состоит из слипшихся НК (поликристаллов) со средним размером 1-5 мкм. Данные РДА (Рисунок 1в) позволили оценить размеры НК по методике Шеррера, они находились в пределах 60 ± 5 нм. Минимальные размеры НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ были характерны для параметра $x=0.2$, а максимальные – для состава $x=1$.

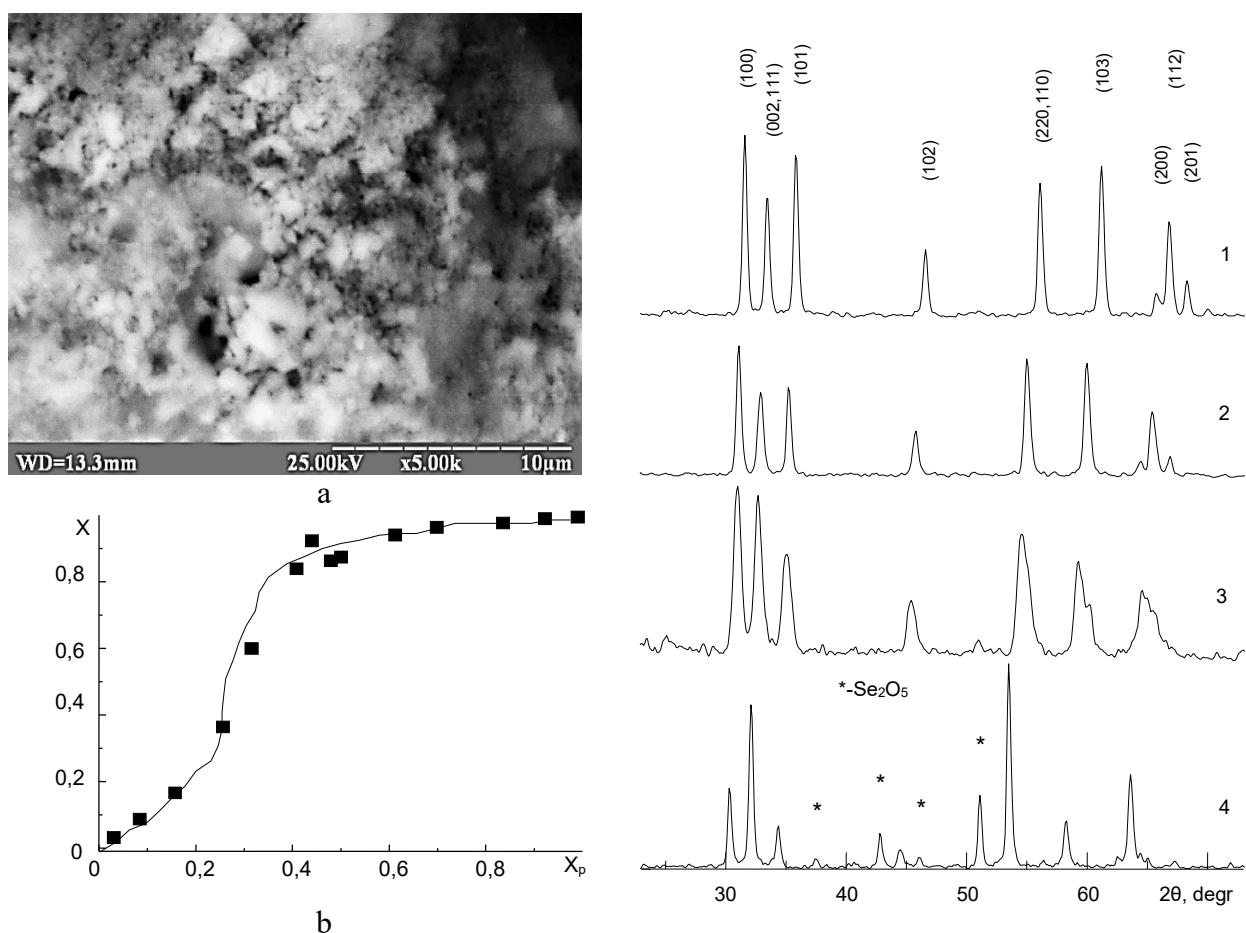


Рисунок 1 – Морфология поверхности НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ при $x=0.8$ (а); зависимость параметра x в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ от параметра x_p (б); данные РДА (с); НК: ZnS (1), $\text{ZnS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ (2), $\text{ZnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ (3), ZnSe (4), на рентгенограммах символом * обозначена фаза Se_2O_5 .

Были определены доли гексагональной и кубической структуры для каждого состава, сделан вывод, что с уменьшением параметра x доля кубической фазы в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ росла.

Параметры кристаллической решетки НК TP $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в кубической фазе находились в пределах от $a=5,386 \text{ \AA}$ (для $x=1$) до $a=5,633 \text{ \AA}$ (для $x=0$). Таким образом, это свидетельствует о деформационном напряжении, характерном для НК. Были определены степени микродеформации и плотности дислокаций. Полученные данные позволяют предположить, что в составе с $x=0.2-0.4$ происходит масштабная перестройка кристаллической решетки НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Полученный по данным РДА параметр x в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ не соответствует параметру x_p , который определял соотношение S и Se в шихте, подготовленной для СВС (Рисунок 1б). Полученные результаты свидетельствуют о том, что величина первоначального температурного импульса при СВС влияет как на размеры НК, так и на их фазовый состав.

Было проведено исследование спектров ЭПР НК TP $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. Во всех составах наблюдается наличие сверхтонкой структуры (СТС), состоящей из шести эквидистантных линий, характерных для парамагнитных центров Mn^{2+} (Рисунок 2а). Были определены константы СТС: $A=7.15 \text{ мТл}$ и $A=6.88 \text{ мТл}$, принадлежащие ионам Mn^{2+} , находящимся в гексагональном и кубическом окружении, соответственно. В составах с $x=1$ и $x=0.9$ наблюдаются запрещенные переходы. Для них изменение спина электронов, как и для разрешенных переходов, $\Delta M=\pm 1$, а изменение ядерного спина $\Delta m=\pm 1$, тогда как для разрешенных переходов $\Delta m=0$. Их появление обусловлено значительной деформацией кристаллической решетки, а также многочисленными оборванными связями на поверхности, характерными для НК. В этих же НК была зарегистрирована одиночная линия ЭПР с $g=1.9998$, связанная с неконтролируемыми примесями, – ионами Cr^+ . Это может косвенно свидетельствовать о том, что НК ZnS и $\text{ZnS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ имеют n-тип проводимости. В составах с $0.2 < x < 0.9$ линия ЭПР с $g=1.9998$ тоже не наблюдалась, интенсивность запрещенных переходов оказалась на уровне шума, а в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} доминировала одна группа из шести линий СТС, которая характерна для кубической локальной симметрии в кристаллах ZnS . Для этих составов константа СТС ЭПР ионов Mn^{2+} меняется незначительно и находится в пределах значений $A=6.88 \div 6.91 \text{ мТл}$. Таким образом, можно утверждать, что в НК указанных составов ионы Mn^{2+} находятся не в смешанной среде, а в окружении ионов серы. В составах с $x < 0.2$ кристаллическая структура НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, по данным РДА, характеризуется максимальной степенью микродеформаций и плотностью дислокаций. По данным ЭПР, именно в этих составах скачком меняется локальное окружение ионов Mn^{2+} – теперь они окружены ионами селена. Константа СТС при этом скачком уменьшается до величины $A=6.55 \text{ мТл}$. Спектры ЭПР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, легированные марганцем, характеризуются интенсивными и широкими линиями СТС ионов Mn^{2+} . Только в составе с $x=1$ эта структура линий является сдвоенной (Рисунок 2б), что доказывает наличие смешанной кристаллической структуры НК ZnS . В этих

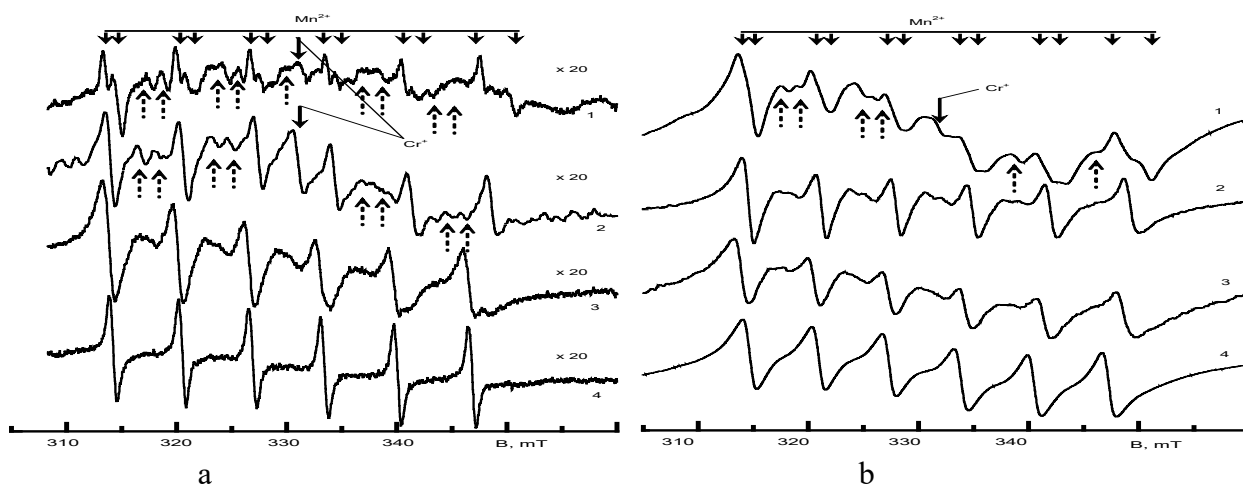


Рисунок 2 – Спектры ЭПР самоактивированных (а) НК: ZnS (1), $\text{ZnS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ (2), $\text{ZnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ (3), ZnSe (4); спектры ЭПР легированных (б) НК: ZnS:Mn (1), $\text{ZnS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}:\text{Mn}$ (2), $\text{ZnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}:\text{Mn}$ (3), ZnSe:Mn (4), пунктирными линиями обозначены запрещенные переходы.

же кристаллах наблюдается и одиночная линия ЭПР, обусловленная ионами Cr^{+} . В составах $0.9 \leq x \leq 1$ можно наблюдать слабые по интенсивности запрещенные переходы. Как и в самоактивированных НК, несмотря на образование смешанных составов по данным РДА, в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ с $0.2 < x \leq 1$ ионы Mn^{2+} находятся не в смешанной среде, а в окружении ионов серы. В составах с $x \leq 0.2$ одновременно с прыжком константы СТС, о котором уже говорилось выше, локальное окружение ионов Mn^{2+} меняется. В этих НК ионы Mn^{2+} окружены ионами селена.

В четвертой главе были рассмотрены вопросы сглаживания экспериментальной зависимости, построения ее гладких производных и удаления узких спектральных линий из экспериментального спектра.

Задача сглаживания обычно сводится к задаче безусловной оптимизации относительно неизвестных коэффициентов аппроксимирующего полинома, примером подобного метода сглаживания может служить метод Савицкого-Голея. Этот подход может эффективно использоваться только в дискретном случае для конечного числа дискретных отсчетов, когда количество возможных подинтервалов интервала наблюдения является конечным.

Математическая постановка задачи сглаживания экспериментальной зависимости $g(x)$ гладкой функцией $f(x)$ может быть сформулирована на основе критерия наименьших квадратов в виде вариационной задачи:

$$\min_{f(x)} \int_X |g(x) - f(x)|^2 dx \quad (1)$$

где X обозначает интервал наблюдения известной зависимости. При этом ограничения на гладкость функции $f(x)$ можно реализовать разными способами, включая даже замену требования глобальной гладкости функции по требованию ее локальной гладкости. Если к задаче (1) добавить регуляризующий член, то получим задачу условной оптимизации и его основой является метод регуляризации Тихонова. Если в качестве ограничения использовать интеграл от квадрата модуля r -й производной искомого решения, то вместо (1) имеем задачу:

$$\min_{f(x)} \int_X |g(x) - f(x)|^2 dx + \alpha \int_X |D_r[f(x)]|^2 dx, \quad (2)$$

где $D_r[f(x)] = \frac{d^r f(x)}{dx^r}$ – оператор дифференцирования r -го порядка. Отметим, что из (2) при $\alpha = 0$ получаем тривиальное решение $f(x) = g(x)$; $x \in X$ (сглаживание не выполняется), а при $\alpha \rightarrow \infty$ и выборе постоянной интегрирования, равной нулю, получаем нулевое решение, так как в этом случае минимизирующий функционал вообще не зависит от $g(x)$. Тогда практически полезное значение α лежит внутри интервала $(0, \infty)$.

Из (3) видно, что решением этой задачи является функция, которая описывает сглаженный спектр ФЛ, тогда как производные спектры получаются путем ее дифференцирования нужное число раз. Можно ожидать, что чем выше в (2) выбран порядок производной r при оптимальном значении параметра регуляризации, тем более гладкими будут производные спектры более низких порядков. Для дискретного случая с (2) получаем задачу:

$$\min_f (\|g - f\|^2 + \alpha \|D_r f\|^2), \quad (3)$$

где векторы g и f соответствуют функциям $g(x)$ и $f(x)$, а матрица D_r соответствует оператору дифференцирования. Легко получить, что задача (3) имеет решение:

$$f = (\mathbf{I} + \alpha \mathbf{D}_r^T \mathbf{D}_r)^{-1} g, \quad (4)$$

где $\mathbf{I}$ – тождественная матрица, а $\mathbf{D}_r^T$ – транспонированная матрица $\mathbf{D}_r$. По формуле (4) отметим следующее: матрица $\mathbf{D}_r^T \mathbf{D}_r$ всегда имеет размер $N \times N$ элементов.

Используя требование ограниченности квадрата нормы искомой первой производной, в этом случае можно поставить задачу:

$$\min_u (\|g - \mathbf{A}u\|^2 + \alpha \|u\|^2), \quad (5)$$

которая с точностью до константы позволяет найти $f(x)$ по полученной из (5) производной $u(x)$. С другой стороны, используя требование гладкости производных до r -го порядка, для дискретного случая можно поставить задачу относительно производных высоких порядков:

$$\min_{u_m} (\|g - \mathbf{A}_q u_q\|^2 + \alpha \|\mathbf{D}_r u_q\|^2), \quad (6)$$

где u_q обозначает вектор, отвечающий непрерывной производной q -го порядка функции $f(x)$, а A_q – оператор антидифференцирования q -го порядка. Решение задачи (6) можно записать в виде:

$$u_q = (A_q^T A_q + \alpha \mathbf{D}_r^T \mathbf{D}_r)^{-1} A_q^T g. \quad (7)$$

Таким образом, соотношение (7) может служить основой как для процедуры сглаживания спектра, так и для процедуры вычисления гладких производных, которые необходимы для анализа спектра в рамках метода производной спектроскопии (МПС). Успех применения этого подхода зависит от уровня шума в исходных данных и используемых значений параметра регуляризации.

Для примера работы данного соотношения было проведено численное моделирование. Результаты сглаживания синтезированного спектра ФЛ и первых двух его производных методами Савицкого-Голея (Рисунок 3) и Тихонова (Рисунок 4). Были получены минимальные суммарные ошибки для сигнала, а также для его производных. Для сглаживания методом Савицкого-Голея оптимально использование полинома седьмой степени. При оптимальном окне длиной 59 дискретных отсчетов минимальная суммарная ошибка равна 16907 пр.е. Первая и вторая производные спектра дали минимальные суммарные ошибки 384 и 15 пр.е. соответственно.

Минимальная суммарная ошибка при коэффициенте регуляризации $\alpha = 7.9 \cdot 10^5$ для сглаживания методом Тихонова равна 15924 пр.е. Первая и вторая производные спектра ФЛ, сглаженные методом Тихонова, при коэффициентах регуляризации $\alpha = 0$ и $\alpha = 0$ дали минимальные суммарные ошибки 295 и 7 пр.е., соответственно. Можно сделать вывод, что метод регуляризации Тихонова является более эффективным, чем метод Савицкого-Голея для решения данного класса задач. Метод регуляризации Тихонова для получения сглаженных производных характеризуется быстроедействием и простой процедурой вычислений.

Общий подход к постановке и решению задачи удаления линейчатых структур с зарегистрированной спектральной зависимостью заключается в построении такой гладкой аппроксимации этой спектральной зависимости, на которой линейчатые структуры будут отсутствовать. Сложность решения этой задачи обусловлена тем, что в общем случае измеренный спектр трудно описать некоторой простой параметрической моделью или аддитивной суперпозицией простых параметрических моделей с их известным количеством в этой суперпозиции. Но даже если для отдельных случаев это можно сделать, то наличие

линейчатых структур в виде коротких и мощных помеховых импульсов может стать причиной существенных ошибок при оценке параметров спектров (Рисунок 5).

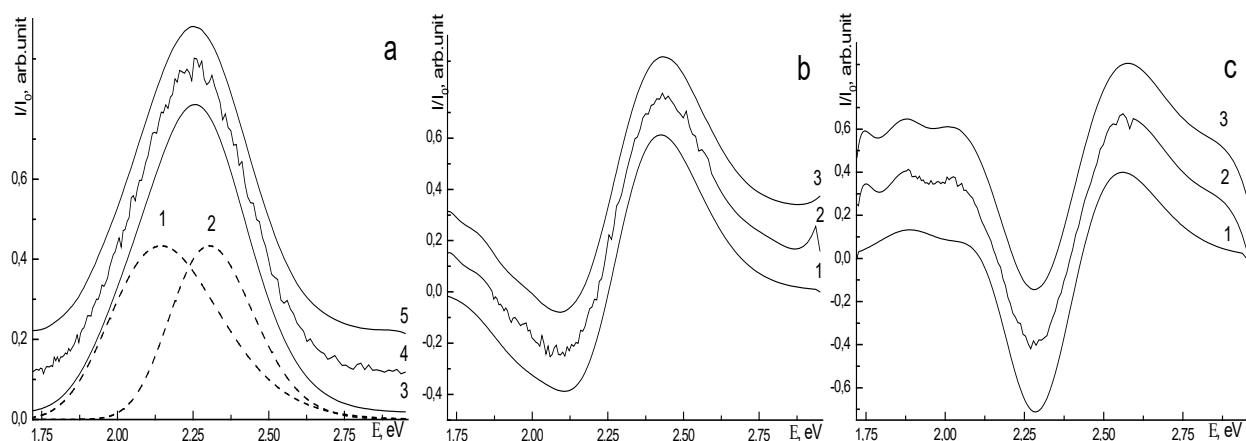


Рисунок 3 – Результаты моделирования и сглаживания спектров ФЛ и их первой и второй производной: а – синтезированный спектр ФЛ (3), состоящий из двух гауссиан (1-2), синтезированный спектр ФЛ с добавлением теплового шума и шума, зависящего от сигнала (4), сглаженный методом Савицкого-Голея с наименьшей суммарной ошибкой (5); б – первая производная от синтезированного спектра ФЛ (1), первая производная от сглаженного спектра ФЛ методом Савицкого-Голея с наименьшей суммарной ошибкой (2), сглаженная первая производная методом Савицкого-Голея (3); в – вторая производная от синтезированного спектра ФЛ (1), вторая производная от сглаженной первой производной спектра ФЛ методом Савицкого-Голея с наименьшей суммарной ошибкой (2), сглаженная вторая производная методом Савицкого-Голея (3); все кривые на представленных рисунках сдвинуты относительно друг друга по вертикальной оси для лучшего представления полученных результатов.

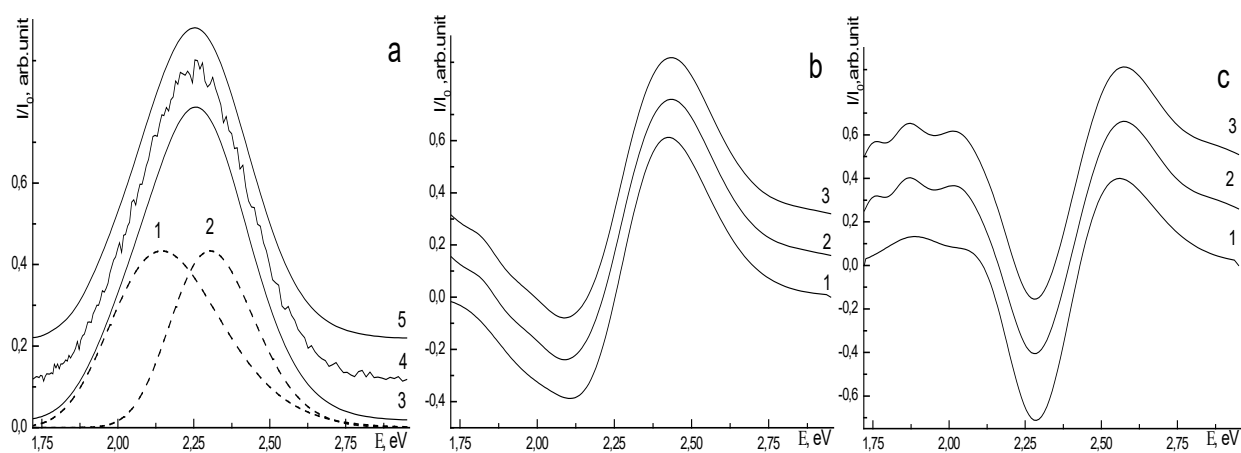


Рисунок 4 – Результаты моделирования и сглаживания спектров ФЛ и их первой и второй производной: а – синтезированный спектр ФЛ (3), состоящий из двух гауссиан (1-2), синтезированный спектр ФЛ с добавлением теплового шума и шума, зависящего от сигнала (4), сглаженный методом Тихонова с наименьшей суммарной ошибкой (5); б – первая производная от синтезированного спектра ФЛ (1), первая производная от сглаженного спектра ФЛ методом Тихонова с наименьшей суммарной ошибкой (2), сглаженная первая производная методом Тихонова (3); в – вторая производная от синтезированного спектра ФЛ (1), вторая производная от сглаженной первой производной спектра ФЛ методом Тихонова с наименьшей суммарной ошибкой (2), сглаженная вторая производная методом Тихонова (3); все кривые на представленных рисунках сдвинуты относительно друг друга по вертикальной оси для лучшего представления полученных результатов.

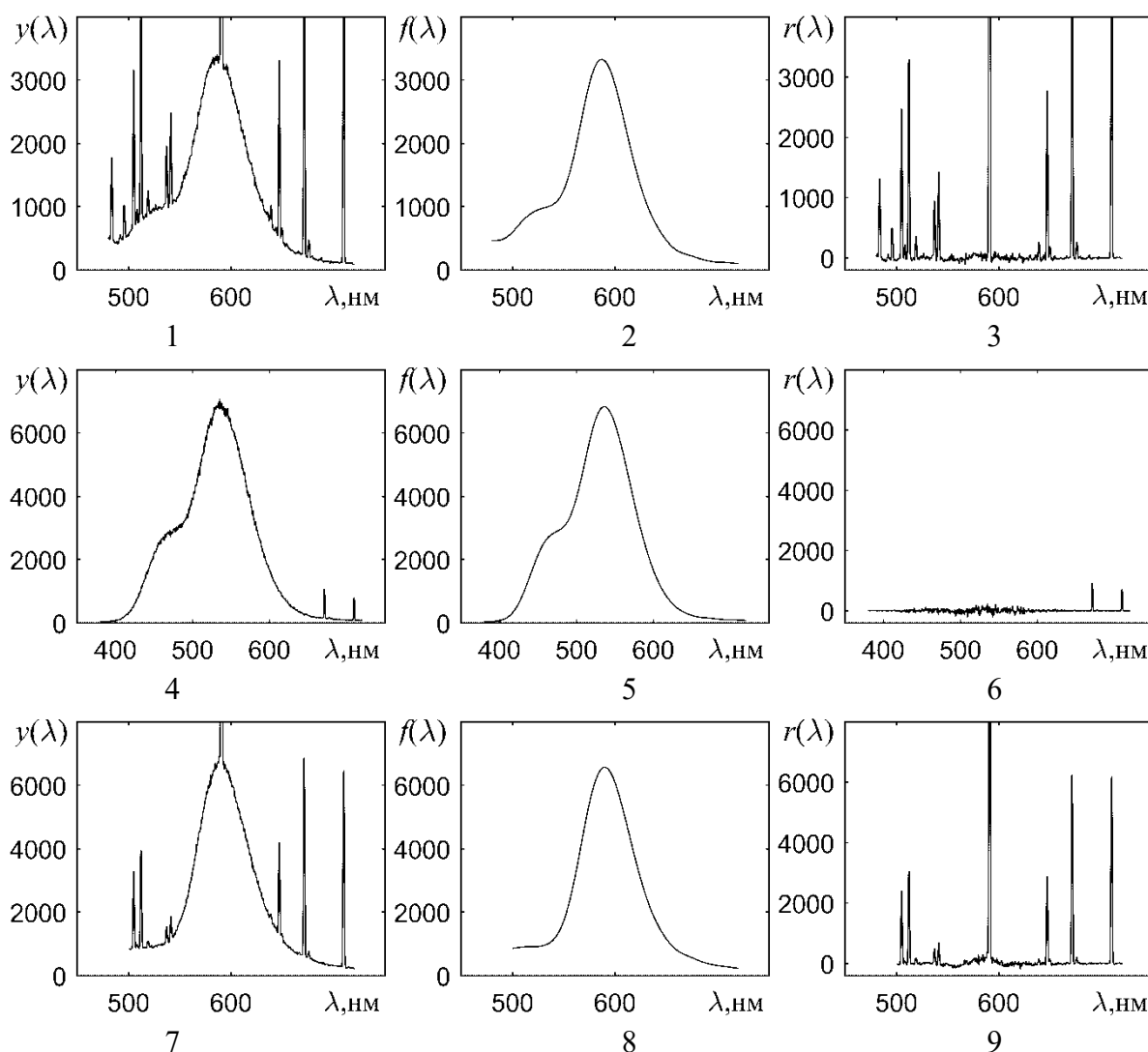


Рисунок 5 – Разделение линейчатых структур и спектров ФЛ на примере НК и объемных кристаллов ZnS:Mn: 1 – измеренный спектр ФЛ НК ZnS:Mn, полученных методом СВС при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны 441,5 нм; 4 – измеренный спектр ФЛ НК ZnS:Mn, полученных методом СВС при возбуждении N лазером с длиной волны 339,5 нм; 7 – измеренный спектр ФЛ объемных кристаллов ZnS:Mn при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны 441.5 нм; 2, 5, 8 – сглаженные спектры; 3, 6, 9 – выделенные линейчатые структуры спектра.

Предлагаемый метод автоматического удаления линейчатых структур из экспериментальных спектров включает в себя два этапа: этап получения гладкой аппроксимации первой производной искомого решения и этап построения искомого решения на основе полученной гладкой аппроксимации первой производной.

Разработанный нами алгоритм был применен для удаления линейчатых структур из спектров ФЛ как объемных кристаллов ZnS:Mn, так и НК ZnS:Mn. НК ZnS:Mn были получены методом СВС. Объемные кристаллы ZnS:Mn были выращены из расплава под давлением аргона. ФЛ НК и объемных кристаллов ZnS:Mn возбуждалась излучением He-Cd лазера ($\lambda_{\text{воз}}=441.5$ нм) и N лазера ($\lambda_{\text{воз}}=337.5$ нм). Спектры ФЛ регистрировались по стандартной методике при $T=300$ К. Непосредственно для обработки экспериментальных данных использовались те зависимости спектров ФЛ, которые независимо от широких составляющих спектра содержали очень узкие и довольно большие по амплитуде составляющие линейного спектра, которые интерпретировались как выбросы значений. Задача обработки заключалась

в получении гладких зависимостей как для исходного спектра ФЛ, так и для его первой производной.

Приведены результаты обработки трех экспериментальных спектров ФЛ НК (Рисунок 5.1, Рисунок 5.4) и объемных кристаллов (Рисунок 5.7) $\text{ZnS:Mn} - y(\lambda)$; сглаженные спектры (Рисунок 5.2, Рисунок 5.5, Рисунок 5.8) – $f(\lambda)$ и выделенные линейчатые структуры (Рисунок 5.3, Рисунок 5.6, Рисунок 5.9) – $r(\lambda) = y(\lambda) - f(\lambda)$.

Следует обратить внимание на то, что выделенные линейчатые структуры (Рисунок 5.3 и 5.9) хорошо совпадают со спектром спонтанного излучения плазмы He-Cd лазера. Линейчатая структура (Рисунок 5.6) совпадает с гармониками излучения N лазера, которые могут проявляться из-за кратности длины волны излучения физическим размерам оптического резонатора. Такая интерпретация возможна в определенных, простых случаях. Когда линейчатая структура в спектрах ФЛ является суперпозицией выбросов, обусловленных различными причинами, математической обработки экспериментальных спектров ФЛ альтернативы нет.

Пятая глава посвящена рассмотрению МПС. Основой МПС является вычисление производных заданных порядков от наблюдаемого спектра ФЛ и установление соответствия между полученными «производными спектрами» и параметрами индивидуальных полос. Следует подчеркнуть, что в рамках предлагаемой методики нахождения параметров индивидуальных полос производится на основании измерения одного спектра ФЛ.

В общем виде предлагаемая методика охватывает следующие этапы:

- 1) измерение спектра ФЛ;
- 2) определение природы и уровня значения шума, сглаживание экспериментального спектра ФЛ;
- 3) вычисление производных спектров ФЛ и получение данных о количестве индивидуальных полос, их интенсивности, положениях максимумов и полуширин;
- 4) интерпретация полученных результатов.

Было произведено математическое моделирование, установлено, что визуально фиксируемое различие этих кривых наступает при условии $\Delta\lambda \geq 2.2\sigma$, где $\Delta\lambda$ – расстояние между максимумами элементарных кривых, σ – стандартное отклонение индивидуальной гауссовой полосы максимальное по значению. МПС, основанный на производных спектра 2, 3 и 4 порядков, обеспечивает решение этой задачи с гораздо лучшим условием, а именно при $\Delta\lambda \geq 1.5\sigma$. Однако элементарные составляющие в спектрах ФЛ обычно имеют еще большую область перекрытия. Повышение порядка производных в МПС улучшает условия различения указанных гауссовых кривых, $\Delta\lambda \geq 1.3\sigma$ (при использовании производных 4-6 порядков), $\Delta\lambda \geq 1.1\sigma$ (при использовании производных 6-8 порядков) и $\Delta\lambda \geq \sigma$ (при использовании производных 8-10 порядков). Здесь следует заметить, что повышение порядка производных ограничено, так как даже при сглаживании данных методом регуляризации Тихонова происходит рост ошибки оценивания положений гауссовых кривых и возникает ошибка определения их количества из-за появления дополнительных ложных максимумов.

По результатам численного моделирования при выполнении условия $\varepsilon = 0.1 \cdot I_{\max}$ было установлено, что приемлемая точность оценки достигается при использовании производных 6, 7 и 8 порядков. В точках максимумов элементарных составляющих спектра должно выполняться соотношение:

$$I(\lambda) > \varepsilon; \quad d^6 I(\lambda)/d\lambda^6 < 0; \quad d^7 I(\lambda)/d\lambda^7 = 0; \quad d^8 I(\lambda)/d\lambda^8 > 0, \quad (8)$$

где, $d^6 I(\lambda)/d\lambda^6$, $d^7 I(\lambda)/d\lambda^7$ и $d^8 I(\lambda)/d\lambda^8$ – шестая, седьмая и восьмая производные от исходного спектра. Соотношение

$$\sigma = \sqrt{-7 \frac{d^6 I(\lambda) / d\lambda^6}{d^8 I(\lambda) / d\lambda^8}}, \quad (9)$$

которое исчисляется в точках максимумов элементарных составляющих, позволяет оценить их стандартное отклонение. Поскольку полученные значения количества и параметров элементарных составляющих спектра обычно содержат ошибки из-за шума измерений и погрешность вычислений, в дальнейшем целесообразно выполнить уточнение полученных результатов. Такое уточнение было выполнено на основе использования метода наименьших квадратов с ограничением на позитивность невязки решения. Был проведен анализ неэлементарного спектра ФЛ, математически синтезированного из пяти гауссовых индивидуальных полос с различными положениями максимумов ($\lambda_{\max}$), стандартными отклонениями (σ) и амплитудами (I). В результате решения обратной задачи – разложения синтезированного спектра ФЛ на индивидуальные составляющие, было найдено, что максимальные ошибки до 10-15% в определении амплитуды индивидуальной полосы происходят на краях спектра. Точность в определении местоположения индивидуальных полос составляет до 4 %, а в определении стандартного отклонения – до 5%.

Было произведено разложение МПС экспериментальных спектров излучения НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ (Рисунок 6). Излучение индивидуальных полос 1-5 в монокристаллах и НК $\text{ZnS}:\text{Mn}$ исследователи связывают с ионами Mn^{2+} , находящимися в разном локальном окружении. Положение максимумов излучения индивидуальных полос 4-5 в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ практически не зависит от значения параметра x , максимумы полос 2-3 монотонно смещаются в коротковолновую область с увеличением параметра x (Рисунок 7). Следует обратить внимание на то, что индивидуальная полоса 1 прослеживается в составах со значением параметра $x=0.4 \div 1$. При меньших значениях x максимум излучения скачком меняется с $\lambda_{\max}=650.5$ нм ($E=1.905$ эВ) на $\lambda_{\max}=673$ нм ($E=1.841$ эВ). В составах со значением параметра $x=0 \div 0.2$ полоса с $\lambda_{\max}=675.5$ нм ($E=1.835$ эВ) стабилизируется. Индивидуальная полоса 1 после скачкообразного изменения положения максимума излучения в составах со значением параметра $x=0 \div 0.4$ обозначена нами как полоса 1*.

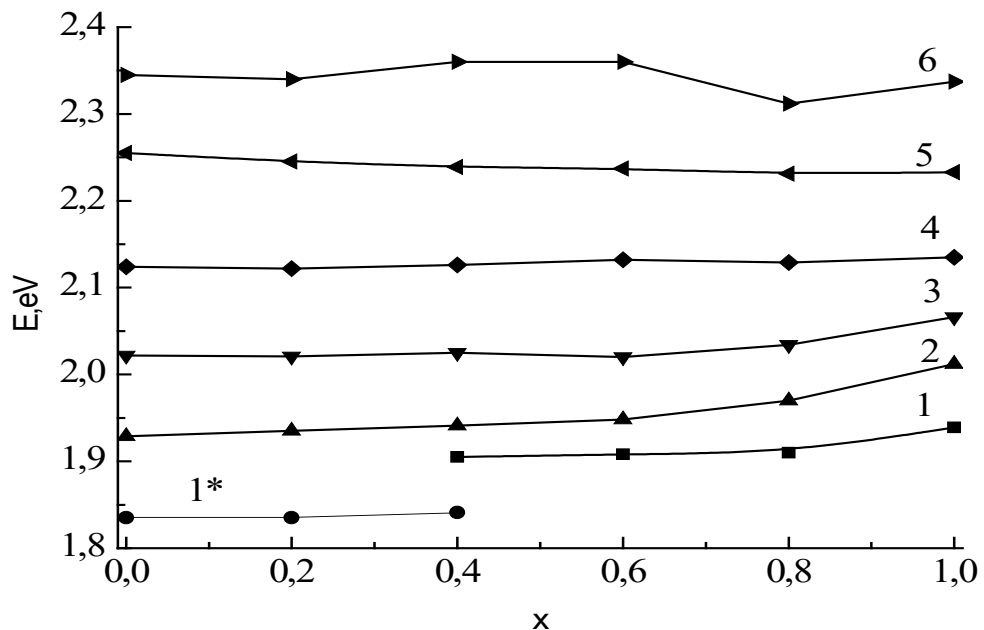


Рисунок 6 – Зависимость положения максимумов индивидуальных полос ФЛ в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ в зависимости от параметра x : $\lambda_{\max}=675.5$ нм ($E=1.835$ эВ) – 1*, $\lambda_{\max}=642.5$ нм ($E=1.929$ эВ) – 2, $\lambda_{\max}=613$ нм ($E=2.022$ эВ) – 3, $\lambda_{\max}=583.5$ нм ($E=2.124$ эВ) – 4, $\lambda_{\max}=550$ нм ($E=2.255$ эВ) – 5, $\lambda_{\max}=528.5$ нм ($E=2.345$ эВ) – 6 для состава с $x=0$, $\lambda_{\max}=639$ нм ($E=1.939$ эВ) – 1 для состава с $x=0.4$, $T=300$ К.

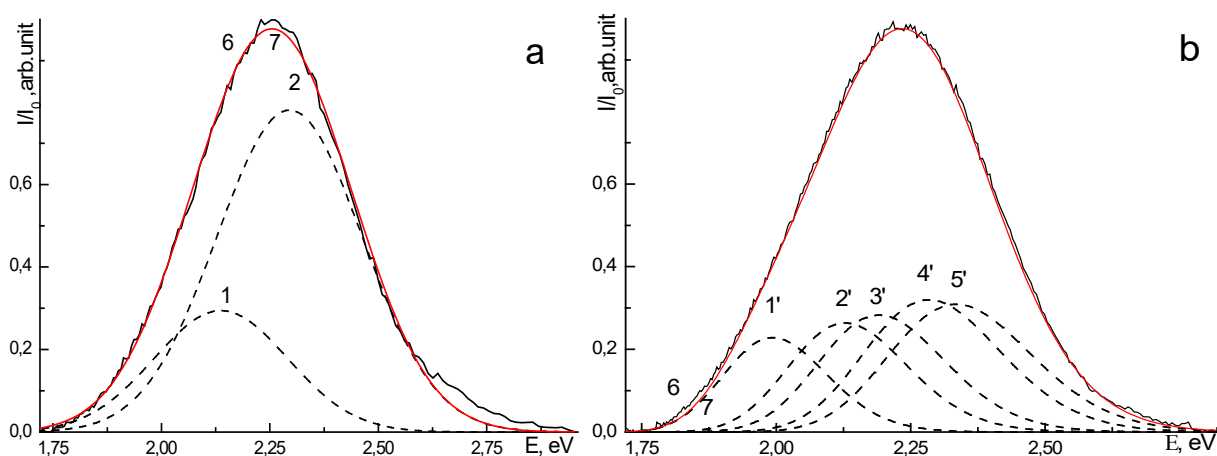


Рисунок 7 – Результаты разложения экспериментальных спектров ФЛ на индивидуальные полосы: а – экспериментальный спектр ФЛ НК ZnO, сглаженный методом Тихонова и обнаруженные в нем МПС индивидуальные полосы: $E_{\max}=2.126$ эВ – 1, $E_{\max}=2.295$ эВ – 2; 6 – экспериментальный спектр ФЛ при $T=300$ К; 7 – интегральный спектр ФЛ (сумма индивидуальных полос); б – экспериментальный спектр ФЛ НК ZnO:Mn, сглаженный методом Тихонова, и обнаруженные в нем МПС индивидуальные полосы: $E_{\max}=1.967$ эВ – 1'; $E_{\max}=2.126$ эВ – 2'; $E_{\max}=2.186$ эВ – 3'; $E_{\max}=2.295$ эВ – 4'; $E_{\max}=2.339$ эВ – 5'; 6 – экспериментальный спектр ФЛ; 7 – интегральный спектр ФЛ при $T=300$ К.

Эта полоса излучения может быть связана с ионами Mn^{2+} в фазе α -MnS. При этом в главе 3, по данным исследования спектров ЭПР ионов Mn^{2+} в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, было показано, что в НК с параметром $x=0.2\div0.9$ ионы Mn^{2+} находятся не в смешанном окружении, а в окружении ионов серы, хотя данные РДА свидетельствуют о наличии в этом диапазоне значений x тройных соединений. В составах с $x<0.2$ кристаллическая структура НК ZnS_xSe_{1-x} характеризуется максимальной степенью микродеформаций и плотностью дислокаций. По данным ЭПР именно в этих составах скачком меняется локальное окружение ионов Mn^{2+} – теперь они окружены ионами селена. Константа СТС в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} при этом скачком уменьшается от величины $A=6.88\div6.91$ мТл до $A=6.55$ мТл. Подобный результат наблюдался и в объемных кристаллах ZnS_xSe_{1-x} . Данное обстоятельство может объяснить скачкообразное изменение положения максимума индивидуальной полосы 1 и трансформацию ее в индивидуальную полосу излучения 1* (Рисунок 6), а также резкое изменение полуширины экспериментальных спектров ФЛ в составах НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ с параметром $x\sim0.2$.

Особое внимание также заслуживает поведение в зависимости от значения параметра x индивидуальной полосы излучения 6. Возможно, эта полоса, в свою очередь, также неэлементарная. Эту индивидуальную полосу излучения можно связать с изолированными вакансиями серы, или неконтролируемыми примесями меди. При этом следует отметить, что получение НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ методом СВС сопровождается образованием анионных вакансий (S, Se) в связи с высокой летучестью анионных компонент. Возможно поэтому положение максимума излучения этой полосы в зависимости от параметра x носит не монотонный, а скачкообразный, сложный характер.

Также было проведено разложение на индивидуальные полосы экспериментальных спектров ФЛ НК ZnO и ZnO:Mn (Рисунок 7). Результаты указывают на то, что индивидуальные полосы с $E_{\max}=2.126$ эВ ($\lambda_{\max}=583$ нм) и $E_{\max}=2.295$ эВ ($\lambda_{\max}=540$ нм) входят в состав экспериментального спектра как НК ZnO, так и ZnO:Mn. Анализ литературных данных указывает на то, что эти индивидуальные полосы ФЛ связаны с дефектами в кристаллической решетке ZnO: полоса $E_{\max}=2.126$ эВ ($\lambda_{\max}=583$ нм) связана с кислородными вакансиями или кислородными междоузлиями, а полоса $E_{\max}=2.295$ эВ ($\lambda_{\max}=540$ нм) связана со структурными дефектами в кристалле, такими как межузловой цинк. Некоторые исследователи наблюдали эти полосы и в объемных кристаллах ZnO.

Спектр ФЛ НК ZnO:Mn характеризуется большей полушириной и большей асимметрией, что свидетельствует о возможном появлении новых индивидуальных полос ФЛ. Действительно, с помощью МПС 4-6 порядка было обнаружено в этих НК пять индивидуальных гауссовых полос. Индивидуальные полосы ФЛ с $E_{\max}=2.339$ эВ ($\lambda_{\max}=530$ нм), $E_{\max}=2.186$ эВ ($\lambda_{\max}=567$ нм) и $E_{\max}=1.967$ эВ ($\lambda_{\max}=630$ нм), обнаруженные в НК ZnO:Mn, связанные с легирующей добавкой Mn, которая могла спровоцировать появление новых дефектов. Анализ литературных источников показывает, что индивидуальная полоса с $E_{\max}=1.967$ эВ ($\lambda_{\max}=630$ нм) связана, скорее всего, с переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} в октаэдрическом окружении. Индивидуальная полоса с $E_{\max}=2.186$ эВ ($\lambda_{\max}=567$ нм) связана с мелкими донорами (вакансиями цинка), появление которых спровоцировано примесью марганца. Индивидуальная полоса с $E_{\max}=2.339$ эВ ($\lambda_{\max}=530$ нм), скорее всего, связана с переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении.

Также МПС был применен для анализа сглаженных спектров ЭПР. Сглаживание проводилось методом Тихонова. В качестве объекта исследования были выбраны НК ZnO:Mn, которые были синтезированы методом криохимического синтеза с концентрацией Mn – 4 ат. % (Рисунок 8), а также методом ультразвукового пиролиза аэрозоля с концентрацией Mn – 2 ат. % (Рисунок 9), в качестве прекурсоров в первом случае выступали ацетаты, а в другом – нитраты цинка и марганца. При криохимическом синтезе спектр ЭПР образца представляет собой широкую линию поглощения (Рисунок 8а), вероятно она является суперпозицией узких линий. Эта широкая линия обусловлена действием водорода на кристаллическую структуру НК ZnO.

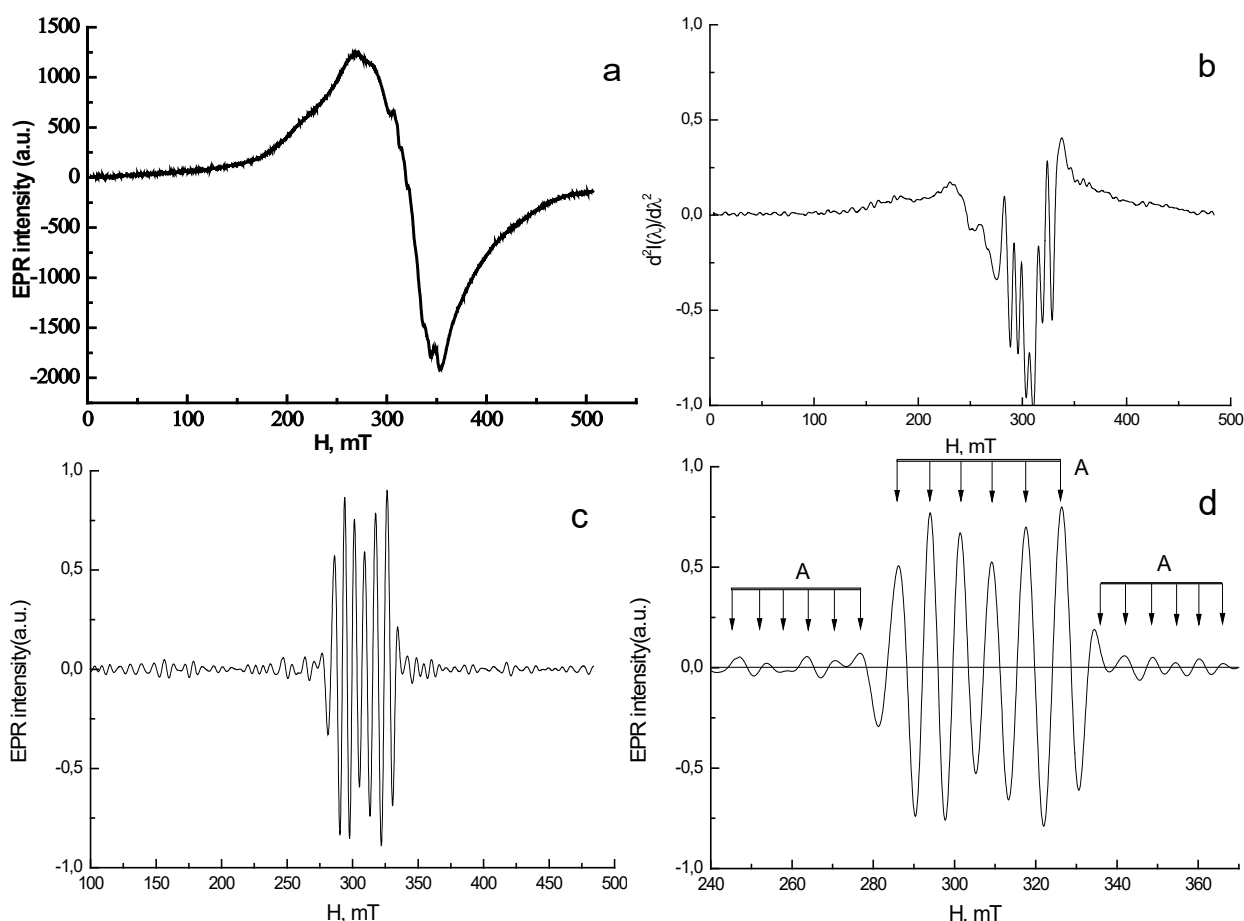


Рисунок 8 – Экспериментальный спектр ЭПР (а), вторая производная (b), четвертая производная (с), расширенная центральная часть спектра четвертой производной (d) от экспериментального спектра НК ZnO:Mn с содержанием марганца 4 ат. %, полученный криохимическим методом при температуре отжига $T=350^{\circ}\text{C}$.

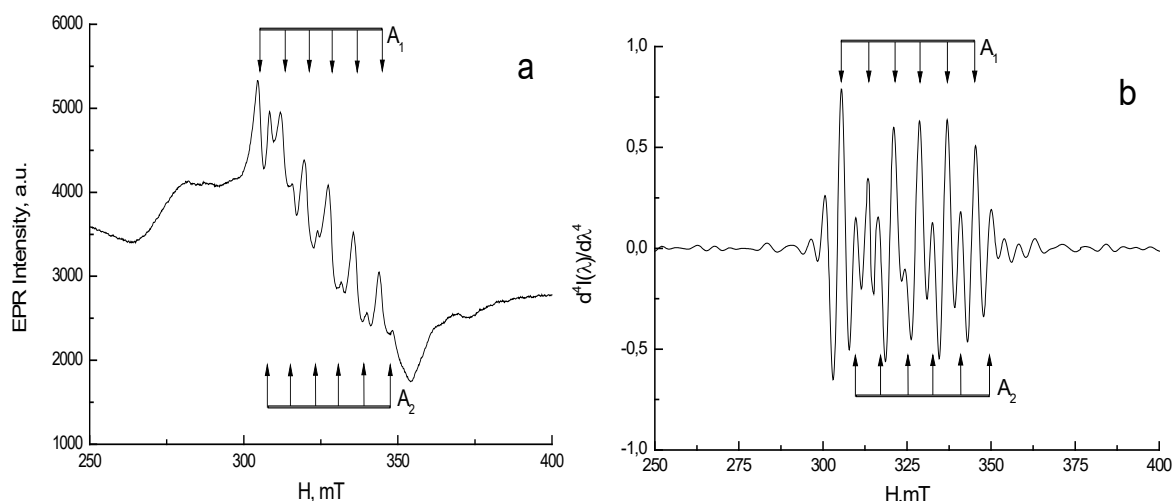


Рисунок 9 – Экспериментальный спектр ЭПР (а) и четвертая производная от экспериментального спектра (б) НК ZnO:Mn, полученные методом ультразвукового пиролиза аэрозоля с содержанием марганца 2 ат. % после отжига при температуре $T=550^{\circ}\text{C}$.

Обработка данного экспериментального спектра МПС позволяет в центральной части спектра ЭПР выявить шесть интенсивных линий СТС ионов Mn^{2+} (на центральной линии тонкой структуры, переход $1/2 \rightarrow -1/2$), а также шесть менее интенсивных линий с правой и с левой стороны центральной части спектра, относящихся к СТС ионов Mn^{2+} (в каком-то ином локальном окружении). Определены константы СТС $A=7.65$ мТл и $g \approx 2.1$. Такое значение g -фактора наблюдалось в спектрах ЭПР НК ZnO при легировании их ионами Mn^{2+} при одновременном действии водорода. Также был проанализирован спектр ЭПР НК ZnO:Mn с содержанием активатора 2 ат. %, полученный методом ультразвукового пиролиза аэрозоля, после отжига при температуре $T=550^{\circ}\text{C}$. Сглаживание выходного спектра ЭПР НК ZnO:Mn было проведено методом Тихонова. Были найдены две группы линий СТС ионов Mn^{2+} с близкими константами $A_1=7.86$ и $A_2=8.05$ мТл, значениями g -факторов $g_1 \approx 1.96$ и $g_2 \approx 2.00$, соответственно. По литературным данным, спектр A_1 обусловлен ионами Mn^{2+} , которые изовалентно замещают ионы Zn^{2+} в узлах гексагональной кристаллической решетки НК ZnO, а спектр A_2 связан с ионами Mn^{2+} , расположенными в деформированной приповерхностной зоне.

В **шестой главе** предлагается метод декомпозиции суммы гауссовых функций (МДСГФ), разделяющих экспериментальный спектр ФЛ на индивидуальные полосы. Расчет параметров гауссиан осуществляется по трем экспериментальным точкам. Разложение спектра ФЛ проводится на основе одного измерения.

В общем случае функция Гаусса задается следующим выражением:

$$f(x) = A e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}, \quad (10)$$

где A – амплитуда, m – положение максимума излучения, σ – полуширина спектра излучения.

Пусть анализируемая экспериментальная зависимость является суперпозицией гауссовых функций:

$$g(x) = f_1(x) + f_2(x) + f_3(x) + \dots + f_n(x), \quad (11)$$

где каждый гауссиан $f_i(x)$ имеет свою амплитуду, положение максимума излучения и свою полуширину, соответственно A_i, m_i, σ_i . Предполагается, что в исходной зависимости $g(x)$ гауссовы функции перекрываются и образуют одну общую широкую интегральную кривую.

При этом, предполагается, что наименьшее расстояние между двумя соседними гауссовыми функциями будет не менее большей из полуширины одной из них. При таких условиях край экспериментального спектра ФЛ будет формироваться только одним гауссианом, а вклад других будет незначительным. Тогда, имея некоторый малый набор экспериментальных точек (такой набор состоит из трех точек), принадлежащих одному гауссиану, необходимо найти методику, позволяющую установить параметры гауссовых функций, определяющих длинноволновый и коротковолновый край экспериментального спектра ФЛ. После определения этих параметров и удаления гауссианов на краях экспериментального спектра ФЛ, предложенную процедуру необходимо будет повторить для полученного остатка с целью выделения следующих гауссианов. Это, в конечном итоге, позволит разложить интегральный экспериментальный спектр на индивидуальные гауссовы полосы.

Формулы для расчета параметров гауссовой функции по трем точкам соответствуют соотношению:

$$\begin{aligned} g_1 &= g(x_1) = A e^{-\frac{(x_1-m)^2}{2\sigma^2}}; \\ g_2 &= g(x_2) = A e^{-\frac{(x_2-m)^2}{2\sigma^2}}; \\ g_3 &= g(x_3) = A e^{-\frac{(x_3-m)^2}{2\sigma^2}}; \end{aligned} \quad (12)$$

После несложных преобразований получаем:

$$m = \frac{1}{2} \frac{\delta(x_3^2 - x_1^2) - (x_2^2 - x_1^2)}{\delta(x_3 - x_1) - (x_2 - x_1)}, \quad \text{где} \quad \delta = \frac{\ln\left(\frac{g_2}{g_1}\right)}{\ln\left(\frac{g_3}{g_1}\right)}. \quad (13)$$

Для нахождения параметров полуширины (σ) и амплитуды (A) используем следующее соотношение:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2\gamma}}; \quad \gamma = \frac{\ln\left(\frac{g_2}{g_1}\right)}{(x_1 - m)^2 - (x_2 - m)^2} = \frac{\ln\left(\frac{g_3}{g_1}\right)}{(x_1 - m)^2 - (x_3 - m)^2}, \quad (14)$$

$$A = g_1 e^{\gamma(x_1-m)^2} = g_2 e^{\gamma(x_2-m)^2} = g_3 e^{\gamma(x_3-m)^2} \quad (15)$$

При вычислениях с использованием формул (13), (14) и (15) для каждой тройки значений могут возникать исключительные ситуации, когда вычисления или не могут быть выполнены (например, деление на ноль), или дают заведомо непригодные значения (например, деление на бесконечно малую величину). В этих ситуациях значения A, m, σ должны быть переведены в категорию случайных значений. В дальнейшем они не будут использованы при построении соответствующих гистограмм.

Для демонстрации возможностей рассматриваемого метода было проведено численное моделирование неэлементарного спектра ФЛ, математически синтезированного из пяти гауссовых индивидуальных полос с различными положениями максимумов (m), одинаковыми полуширинами (σ) и амплитудами (A). Сначала в отсутствии шума, а далее и при наличии шума.

Также МДСГФ был апробирован на примере решения задачи по выявлению индивидуальных полос излучения в спектре ФЛ кристаллов ZnS:Mn, полученных из расплава методом Бриджмена. В результате было установлено, что экспериментальный спектр ФЛ кристаллов ZnS:Mn состоит из пяти индивидуальных полос (Рисунок 10), найдены их параметры (Таблица 1). Данный спектр ФЛ на предмет выявления индивидуальных полос был также проанализирован с помощью МДСГФ (Рисунок 10, Таблица 1).

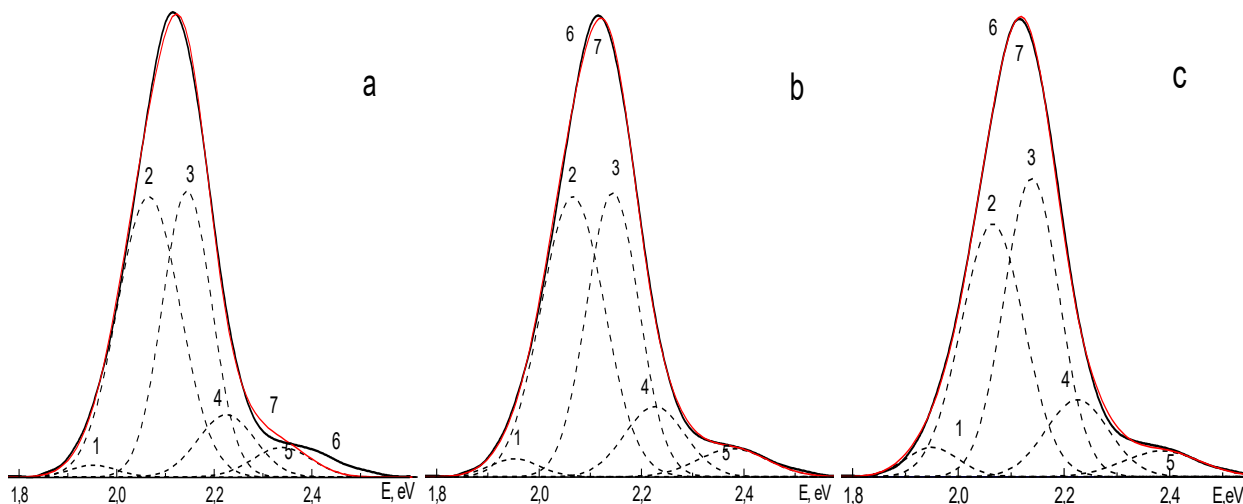


Рисунок 10 – Спектры ФЛ кристаллов ZnS:Mn с индивидуальными полосами, выявленными методом Аленцева-Фока – а, МДСГФ – б и МФС – с; индивидуальные полосы ФЛ (1-5); экспериментальный спектр ФЛ (6); геометрическая сумма индивидуальных полос (7).

Таблица 1 – Параметры индивидуальных полос ФЛ (положения максимумов индивидуальных полос $E_{\max}$, эВ, полуширины спектров индивидуальных полос σ , эВ, нормированные на величину амплитуды экспериментального спектра амплитуды индивидуальных полос излучения I/I_0) в спектре ФЛ монокристаллов ZnS:Mn, полученные методами Аленцева-Фока, МДСГФ, МФС

	Параметры индивидуальных полос ФЛ в кристаллах ZnS:Mn, полученные методом Аленцева-Фока			Параметры индивидуальных полос ФЛ в кристаллах ZnS:Mn, полученные МДСГФ			Параметры индивидуальных полос ФЛ в кристаллах ZnS:Mn, полученные МФС		
	$E_{\max}$, эВ	σ , эВ	I/I_0	$E_{\max}$, эВ	σ , эВ	I/I_0	$E_{\max}$, эВ	σ , эВ	I/I_0
1	1.952	0.114	0.026	1.951	0.115	0.038	1.95	0.117	0.065
2	2.066	0.152	0.603	2.066	0.149	0.607	2.065	0.14	0.555
3	2.145	0.119	0.614	2.144	0.12	0.615	2.139	0.123	0.655
4	2.225	0.138	0.134	2.226	0.136	0.151	2.225	0.14	0.168
5	2.339	0.141	0.064	2.375	0.16	0.061	2.385	0.17	0.056

Как видно из приведенных данных (Рисунок 10, Таблица 1), МДСГФ показал результат довольно близкий к результату, полученному методом Аленцева-Фока. Следует подчеркнуть, что все три метода анализа экспериментального спектра ФЛ монокристаллов ZnS:Mn по

установлению параметров спектров индивидуальных полос излучения дали хорошее совпадение результатов.

В заключении изложены основные результаты исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены нанокристаллы смешанных составов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$. Величина первоначального теплового импульса, задаваемая величиной тока, при методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза твердых растворов нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ влияет как на размеры нанокристаллов, так и на их фазовый состав.
2. Нанокристаллы всех составов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ характеризуются смешанной кристаллической структурой. В составах с $0.2 < x \leq 1$, по данным ЭПР, ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов серы. В составах с $x \leq 0.2$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов селена. Одновременно с изменением локального окружения ионов Mn^{2+} скачком изменяется и константа сверхтонкой структуры ЭПР от величины $A=6.88 \div 6.91$ мТл до величины $A=6.55$ мТл. Значительные изменения полуширины экспериментальных спектров ФЛ происходят в диапазоне значений $x=0.2 \div 0.4$. Одновременно в данном диапазоне зафиксирован самый маленький размер нанокристаллов.
3. Было проведено эффективное сглаживание экспериментальных спектров ФЛ как с помощью предложенного метода, построенного на основе регуляризации Тихонова, так и с помощью метода Савицкого-Голея. Сглаживание экспериментального спектра ФЛ предложенным методом и методом Савицкого-Голея одинаково успешно в координатах $I(\lambda)$ и $I(E)$. При сглаживании рекомендуется выполнять настройку рабочих параметров этих методов как на текущую шумовую обстановку, которая обусловлена шумовыми характеристиками используемого ФЭУ, так и на максимальную величину полезных значений спектра.
4. Предложен математический способ обработки экспериментальных спектров ФЛ, позволяющий разделить медленно изменяющиеся компоненты спектра и узкие спектральные пики, затрудняющие интерпретацию экспериментальных результатов. Эффективность метода была апробирована на обработке экспериментальных данных, которые представляли собой спектры ФЛ нанокристаллов и объемных кристаллов $\text{ZnS}:\text{Mn}$, содержащие узкие спектральные пики. Выделенные линейчатые структуры из экспериментальных спектров ФЛ, которые возбуждались He-Cd лазером, были обусловлены спонтанным излучением He-Cd плазмы. Выделенные линейчатые структуры из экспериментальных спектров ФЛ, которые возбуждались N лазером, вероятно, связаны с гармониками излучения этого лазера.
5. В составе экспериментальных спектров ФЛ методом производной спектроскопии были выявлены индивидуальные полосы малой интенсивности, оценены положения их максимумов, полуширин и амплитуд. Применимость метода производной спектроскопии в экспериментальных спектрах ФЛ апробирована на объемных и нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, а также на нанокристаллах ZnO и $\text{ZnO}:\text{Mn}$.
6. Спектры ФЛ нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ во всем диапазоне значений x при комнатной температуре регистрировались в красно-оранжевой области спектра. Спектры ФЛ нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ – в зелено-оранжевой области спектра. Получены зависимости положений максимумов и полуширин спектров ФЛ в нанокристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ от значения параметра x . С помощью метода производной спектроскопии 4-6 порядков в спектрах ФЛ нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, было выявлено шесть индивидуальных полос.
7. Установлены особенности поведения индивидуальных полос излучения. Причем скачкообразное изменение положения индивидуальной полосы в спектрах ФЛ нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Mn}$ в диапазоне значений $x=0.2 \div 0.4$ связано со скачкообразным изменением локального окружения ионов Mn^{2+} в фазе MnS . Одна из выделенных полос, скорее всего, представляет собой суперпозицию нескольких

индивидуальных полос, что можно объяснить вакансиями серы или неконтролируемыми примесями меди. Поэтому положение максимума излучения этой полосы в зависимости от параметра x носит не монотонный, а скачкообразный характер.

8. Применение метода производной спектроскопии к экспериментальным спектрам ЭПР дало возможность выявить узкие линии ЭПР, входящие в состав широкой линии спектра вышеупомянутых материалов. Удалось определить природу парамагнитного центра широкой линии и константы спектра, разделить спектры ЭПР, наложенные друг на друга, и определить константы спектров. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах применения метода производной спектроскопии при анализе сложных экспериментальных спектров ЭПР.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Коваленко, А.В. Метод удаления узких спектральных линий из экспериментальных спектров фотолюминесценции на основе нанокристаллов ZnS:Mn / А.В. Коваленко, С.М. Вовк, Е.Г. Плахтий // ЖПС. – 2020. – Т. 87, № 6. – С. 861-866.
2. Коваленко, А.В. Метод декомпозиции суммы гауссовых функций, составляющих экспериментальный спектр фотолюминесценции / А.В. Коваленко, С.М. Вовк, Е.Г. Плахтий // ЖПС. – 2021. – Т. 88, № 2. – С. 297-302.

В журналах, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science

3. Kovalenko, A.V. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS:Mn nanocrystals / A.V. Kovalenko, E.G. Plakhtiy, S.M. Vovk // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2018. – Vol.19, N.3. – P. 133-140.
4. Kovalenko, A.V. The peculiarities of obtaining ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals by self-propagating high-temperature synthesis / A.V. Kovalenko, Ye.G. Plakhtii, O.V. Khmelenko // Function material. – 2018. – Vol. 25, N.4. – P. 665-669.
5. Kovalenko, A.V. Research of photoluminescence spectra of ZnS_xSe_{1-x} :Mn nanocrystals obtained by method of self-propagating high-temperature synthesis / A.V. Kovalenko, Ye.G. Plakhtii, O.V. Khmelenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol.11, N.4. – P. 04031-1-04031-5.

В других изданиях

6. Буланий, М.Ф. Розробка та виготовлення пристрою охолодження оптичного детектора / М.Ф. Буланий, О.В. Хмеленко, Є.Г. Плахтій, Н.В. Гаращенко, С.Є. Фесенко // Вісник Національного технічного університету ХПІ. Серія: Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2016. – №. 4. – С. 67-73.
7. Буланий, М.Ф. Пристрій для автоматичного вимірювання спектрів електронного парамагнітного резонансу / М.Ф. Буланий, О.В. Коваленко, О.В. Хмеленко, Є.Г. Плахтій // Системные технологии. – 2016. – №1(102). – С. 101-106.
8. Kovalenko, O.V. Method of smoothing photoluminescence spectra / O.V. Kovalenko, S.M. Vovk, Ye.G. Plakhtii // Journal of physics and electronics. – 2018. – Vol. 26, N. 2. – P. 73-80.
9. Kovalenko, O.V. The analysis of EPR spectra in ZnO:Mn nanocrystals using the derivative spectroscopy method / O.V. Kovalenko, Ye.G. Plakhtii, O.V. Khmelenko, V.Yu. Vorovsky // Journal of Physics and Electronics. – 2019. – Vol. 27. – P. 89-92.

Публикации, свидетельствующие об апробации материалов диссертации

10. Omelchenko, S.A. About localization of manganese centers in ZnS crystals / S.A. Omelchenko, E.G. Plakhtiy, M.F. Bulaniy, A.V. Kovalenko // International Conference ICCM 2010, Kharkiv; 11-th International Young Scientists Conference on Optics and High Technology. – Kharkov. – 2010. – P. A9.

11. Плахтий, Е.Г. Влияние типа структуры и условий возбуждения на спектр фотолюминесценции центров Mn в кристаллах ZnS / Е.Г. Плахтий, С.А. Омельченко, О.В. Хмеленко // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2010». – Київ. – 2010. – С. 120-121.
12. Плахтий, Е.Г. Изменение спектра фотолюминесценции Mn^{2+} при фазовом переходе в кристаллах ZnS / Е.Г. Плахтий, С.А. Омельченко, О.В. Хмеленко // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2011». – Київ. – 2011. – С. 120.
13. Plakhtiy, E.G. The influence of thermal treatment of the hexagonal crystals ZnS on the photoluminescence spectrum of the Mn^{2+} / E.G. Plakhtiy, S.A. Omelchenko, O.V. Khmelenko // 11 Kharkiv Young Scientist Conference on “Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics“. – Kharkiv. – 2011. – P. 1.
14. Плахтий, Е.Г. The influence of conditions of excitation on the spectrum of photoluminescence of the centres Mn^{2+} in the crystals ZnS / Е.Г. Плахтий, С.А. Омельченко, О.В. Хмеленко, А.А. Горбань, В.В. Кулиш // 11 Kharkiv Young Scientist Conference on “Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics“. – Kharkiv. – 2011. – P. 2.
15. Plakhtiy, E.G. The nature of elementary bands of Mn^{2+} luminescences spectrum in ZnS crystals / E.G. Plakhtiy, S.A. Omelchenko, M.F. Bulaniy, A.V. Kovalenko // 11-th International Young Scientists Conference on Optics and High Technology. – Kyiv. – 2010. – P. 120.
16. Omelchenko, S.A. Again about the nature of non-elementary bands of Mn^{2+} luminescences spectrum in ZnS / S.A. Omelchenko, E.G. Plakhtiy, A.V. Kovalenko, M.F. Bulaniy // XX International School-seminar of Galyna Puchkovska, Spectroscopy of molecules and Crystals. – Beregove, Crimea. – 2011. – P. 116.
17. Омельченко, С.А. Действие ультразвуковых колебаний на фотолюминесценцию кристаллов сульфида цинка / С.А. Омельченко, А.А. Горбань, С.И. Гайдай, О.В. Хмеленко, Е.Г. Плахтий // Матеріали VI Міжнародної наукової конференції «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» RNAOPM-2012. – Луцк. – 2012. – С. 127-129.
18. Плахтий, Е.Г. Role in the processes of sensitized luminescence of ZnS:Mn / Е.Г. Плахтий, С.А. Омельченко, О.В. Хмеленко, А.Э. Панасенко // CRYSTALS XII Kharkiv Young Scientist Conference on Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics. – Kharkiv. – 2012. – P.1.
19. Коваленко, А.В. Сравнительный анализ спектральных характеристик оптоэлектронных сенсоров на основе аморфного и моно-кремния / А.В. Коваленко, С.В. Пляксин, Е.Г. Плахтий // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-5). – Одеса. – 2014. – С. 208.
20. Kovalenko, A.V. Influence of locations on photoluminescence of crystals ZnS:Mn on initial stages of plastic deformation / A.V. Kovalenko, M.F. Bulaniy, O.V. Khmelenko, E.G. Plakhtiy // 14th Kharkiv Young Scientists Conference on Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics. – Kharkiv. – 2014. – P.1.
21. Плахтий, Е. Влияние термического отжига на изменение структуры и поведение индивидуальных полос ФЛ ионов Mn^{2+} в кристаллах ZnS / Е. Плахтий, Т. Прокофьев, М. Буланый, А. Коваленко // Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2015. – Дніпро. – 2015. – С.172-173.
22. Плахтий, Е.Г. Влияние отжига на спектры фотолюминесценции в кристаллах ZnSe:Mn / Е.Г. Плахтий, М.Ф. Буланый, О.В. Хмеленко, В.В. Кулиш // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7). – Одеса. – 2016. – С. 136.
23. Плахтий, Е.Г. Влияние отжига на спектры ЭПР в кристаллах ZnSe:Mn / Е.Г. Плахтий, А.Р. Омельчук, Т.А. Прокофьев, О.В. Хмеленко // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, ISP: Дніпро. – 2016. – С. 413-414.
24. Kovalenko, A.V. Synthesis and Characterization ZnO and ZnS_xSe_{1-x} / A.V. Kovalenko, M.F. Bulaniy, V.Yu. Vorovskiy, O.V. Khmelenko, E.G. Plakhtiy // XVI International conference on Physics and Technology of thin films and nanosystems, ICPTTFN-XVI. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 20.

25. Коваленко, А. Применение метода производной спектроскопии для нахождения индивидуальных полос спектра фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS:Mn / А. Коваленко, Е. Плахтий, О. Хмеленко, А. Пономаренко // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2017). – Дніпро. – 2017. – С. 252-253.
26. Коваленко, А. Получение нанокристаллов твердых растворов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А. Коваленко, Е. Плахтий, О. Хмеленко, Н. Кроха // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2017). – Дніпро. – 2017. – С. 258-259.
27. Хмеленко, О.В. Получение нанокристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / О.В. Хмеленко, А.В. Коваленко, Е.Г. Плахтий // Sensors electronics and microsystems technologies SEMST-8. – Odessa. – 2018. – С. 67.
28. Kovalenko, A.V. Investigation of EPR spectra in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals / A.V. Kovalenko, E.G. Plakhtiy, O.V. Khmelenko // Topical problems of semiconductors physics, X international conference. – Truscavets. – 2018. – P. 89-91.
29. Коваленко, А. Метод сглаживания спектров фотолюминесценции / А. Коваленко, С. Вовк, Е. Плахтий // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2018). – Дніпро. – 2018. – С.7-8.
30. Kovalenko, A.V. Exposure of individual Bands of emission in the photoluminescence spectra of ZnO:Mn nanocrystals / A.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovskiy, O.V. Khmelenko, S.M. Vovk, Ye.G. Plakhtii // Physics and Technology of thin films and nanosystems XVII Freik International conference, ICPTTFN-XVII. – Ivano-Frankivsk. – 2019. – P. 105.
31. Kovalenko, A.V. Obtaining of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals by SHS method / A.V. Kovalenko, O.V. Khmelenko, Ye.G. Plakhtii // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2019). – Дніпро. – 2019. – P. 128.
32. Коваленко, А. Метод декомпозиції суми гаусових функцій, які входять до складу експериментального спектру фотолюмінесценції / А. Коваленко, С. Вовк, Е. Плахтий // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (MEICS-2020). – Дніпро. – 2020. – С. 7.