

М.Ф. Буланый, О.В. Коваленко, С.О. Омельченко, А.Р. Омельчук, О.С. Морозов

Марганцеві центри випромінювання в монокристалах сульфїду цинку

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара
пр. Гагаріна 72, м. Дніпропетровськ, 49010, Україна. e-mail: bulanyi@ukr.net

На підставі додаткових досліджень в роботі аналізується вплив різноманітних обробок на спектри фотолюмінесценції кристалів ZnS:Mn, механізми збудження та час життя носіїв заряду у збуджених станах іонів Mn²⁺.

Ключові слова: спектри фотолюмінесценції, домішки, симетрія кристалу, смуги поглинання, центри випромінювання.

Стаття постуила до редакції 10.05.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Відомо, що спектр фотолюмінесценції (ФЛ) іонів Mn²⁺ в кристалах ZnS:Mn неелементарний унаслідок різної локальної симетрії марганцевих центрів (МЦ) випромінювання. Аналізуючи результати робіт [1-5], можна зробити висновок про те, що положення інтегрального максимуму ФЛ МЦ у цих кристалах знаходиться поблизу $\lambda_{\max} = 580 \div 590$ нм і залежить від концентрації активатора, а також від умов збудження. Форма інтегрального спектру ФЛ та положення його максимуму фактично залежать від співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ, пов'язаних з різними МЦ випромінювання.

I. Матеріал і результати досліджень

Узагальнений метод Аленцева [6] та додаткові дослідження дозволили виділити в спектрі випромінювання МЦ п'ять стабільних індивідуальних смуг ФЛ: $\lambda_{\max} = 557 \pm 2$ нм; $\lambda_{\max} = 578 \pm 2$ нм; $\lambda_{\max} = 600 \pm 2$ нм; $\lambda_{\max} = 616 \pm 2$ нм та $\lambda_{\max} = 637 \pm 2$ нм. ФЛ МЦ обумовлена внутрішньо-центровими переходами в іоні Mn²⁺ з першого збудженого стану ⁴T₁(⁴G) в основне ⁶A₁(⁶S), при цьому іони Mn²⁺ характеризуються п'ятьма збудженими станами (рис. 1), що добре узгоджується

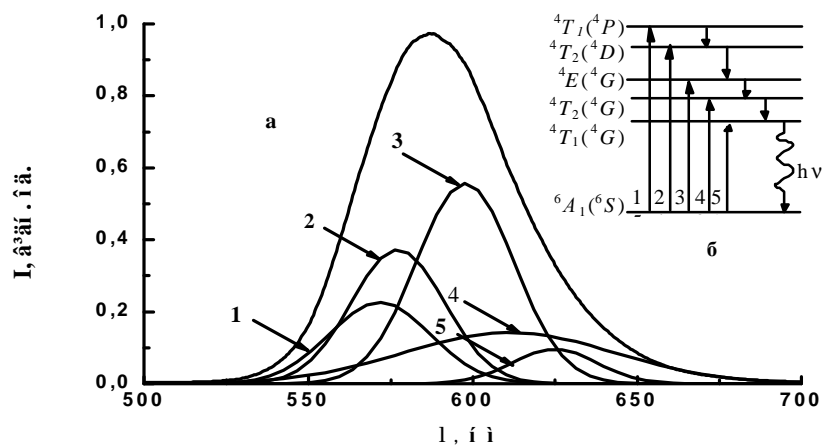


Рис. 1. Спектр ФЛ МЦ, що містить п'ять індивідуальних смуг з максимумами λ_{\max} : 1 – 557; 2 – 578; 3 – 600; 4 – 616; 5 – 637 нм (а) та енергетична діаграма рівнів іона Mn²⁺ в забороненій зоні кристалів ZnS:Mn (б).

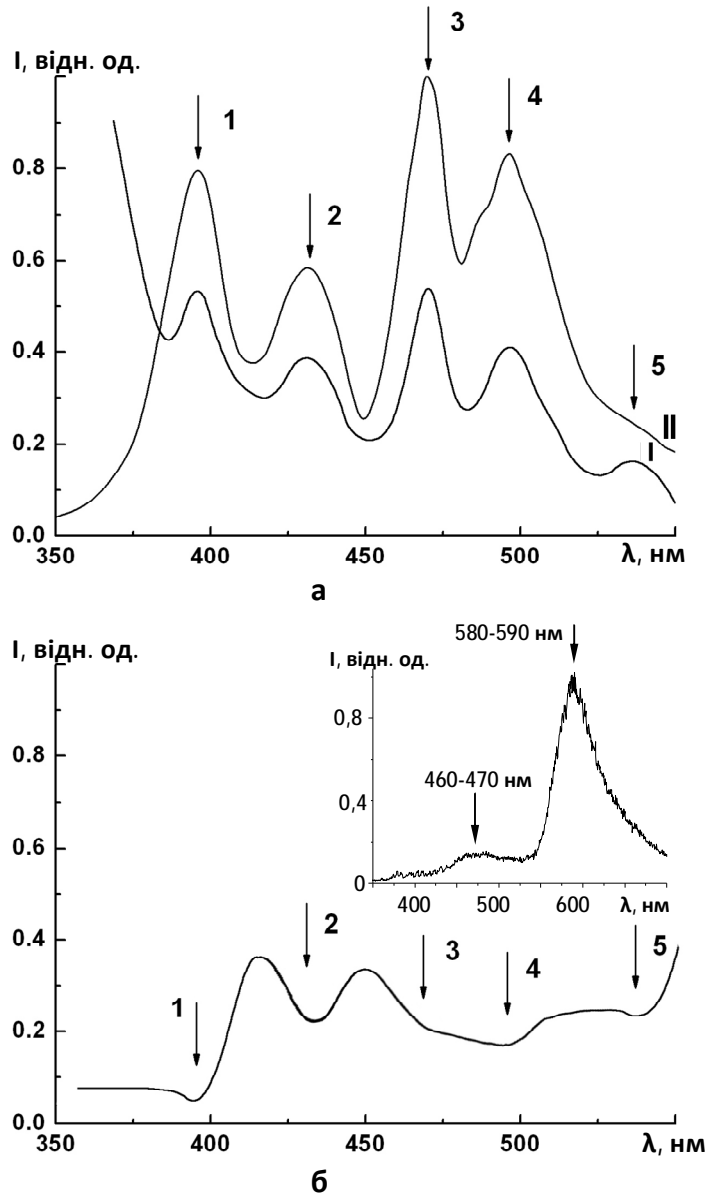


Рис. 2. Спектри поглинання (I) та збудження ФЛ МЦ (II) в кристалах ZnS:Mn ($C_{Mn} = 10^{-2}$ г/г) з максимумами λ_{\max} : 1 – 395; 2 – 430; 3 – 470; 4 – 490; 5 – 530 нм (а); спектр блакитної смуги ФЛ при імпульсному збудженні кристалів ZnS:Mn ($C_{Mn} = 10^{-3}$ г/г) та загальний вид такого спектру ФЛ при постійному збудженні (б).

із спектрами поглинання кристалів ZnS:Mn та збудження ФЛ МЦ випромінювання (рис. 2). Енергія випромінювального переходу залежить від величини Dq (фактора внутрішньокристалічного поля), який, у свою чергу, враховує симетрію поля, специфіку оточення та тип хімічного зв'язку. Нами зроблена оцінка величини параметра Dq [3, 5] для кожної з вказаних індивідуальних смуг ФЛ, а також висловлені певні припущення відносно будови і локальної симетрії МЦ випромінювання. Полоса $\lambda_{\max} = 557$ нм ($Dq = 565$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} у вузлах тетраедрів кубічної ґратки; $\lambda_{\max} = 578$ нм ($Dq = 634$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} поблизу дислокацій чи дефектів структури; $\lambda_{\max} = 600$ нм ($Dq = 700$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} в октаедричних міжвузлях; $\lambda_{\max} = 616$ нм ($Dq = 760$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} , які, можливо, оточені

атомами кисню та $\lambda_{\max} = 637$ нм ($Dq = 800$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} , що знаходяться у фазі α -MnS. Остання індивідуальна смуга ФЛ характеризується мінімальною інтенсивністю випромінювання і більшою мірою формує структуру довгохвильового краю спектру ФЛ, ніж положення його інтегрального максимуму. Виявляється вона лише в кристалах ZnS:Mn з великою концентрацією активатора $C_{Mn} \geq 5 \cdot 10^{-3}$ г MnS / г ZnS (в подальшому г/г). Таким чином, положення інтегрального максимуму ФЛ МЦ випромінювання залежить від співвідношення інтенсивностей довгохвильової смуги з $\lambda_{\max} = 600$ нм (B_{600}) і двох смуг ФЛ, що сильно перекриваються, з $\lambda_{\max} = 557$ нм та $\lambda_{\max} = 578$ нм відповідно (B_{557} , B_{578}), тобто від величини співвідношення $B_{600} / (B_{557} + B_{578})$. Зрозуміло, що дане

співвідношення чутливе до різних зовнішніх впливів на вихідний кристал: відпал в різних середовищах, пластична деформація, гідростатичний тиск, воно також суттєво залежить від міри дефектності кристалів ZnS, виду збудження люмінесценції, концентрації активатора тощо. Все вищесказане передбачає необхідність проведення додаткових досліджень.

Робота виконана на монокристалах ZnS, активованих Mn (у якості легуючої наважки використовувалось з'єднання MnS) і отриманих з розплаву під тиском аргону. Кристалічна структура вихідних кристалів уявляє собою мікродвійники сфалериту з великою кількістю дефектів упакування. На межі двійникування в таких зразках утворюється гексагональний прошарок, доля якого в кубічних кристалах ZnS складає від 5% до 10%. За даними спектрального аналізу в досліджуваних зразках, окрім введеного активатора, були присутні неконтрольовані домішки Cr, Fe, Cu, Mg, Al в концентраціях, що не перевищують 10^{-17} см^{-3} .

Проведені дослідження показали, що МЦ ФЛ можуть збуджуватись не тільки завдяки оптичному поглинанню квантів світла іонами Mn^{2+} , що підтверджено результатами наведеними на рис. 2а, а ще й в наслідок резонансної передачі енергії МЦ ФЛ від центрів, що обумовлюють випромінювання в блакитній смузі ФЛ. Про це свідчить той факт, що при збільшенні концентрації МЦ інтенсивність блакитної смуги ФЛ в кристалах ZnS:Mn зменшується, а в кристалах з $C_{\text{Mn}} \geq 10^{-2} \text{ г/г}$ вона взагалі не реєструється.

При дослідженні структури блакитної смуги ФЛ ($\lambda_{\text{max}} = 460 \div 470 \text{ нм}$), яка має прояв при імпульсному збудженні ФЛ, встановлено, що мінімуми в цій структурі співпадають з максимумами в спектрі збудження ФЛ МЦ та максимумами в спектрі поглинання кристалів ZnS:Mn (рис. 2б). Це прямо свідчить про резонансний механізм передачі енергії від центрів блакитної смуги ФЛ до МЦ ФЛ. Отриманий висновок добре узгоджується з результатами роботи [4], де наявність резонансного

механізму передачі енергії МЦ ФЛ від центрів блакитної смуги ФЛ підтверджено дослідженнями спектрів оптичного детектування магнітного резонансу кристалів ZnS:Mn.

Відпал кристалів ZnS:Mn в цинку та атмосфері, що містить кисень, приводить до зміщення положення максимуму ФЛ МЦ в короткохвильову область. При цьому інтенсивність ФЛ зростає від 2 до 3 порядків. Це пов'язано з тим, що цинк і кисень в процесі відпалу локалізуються переважно поблизу дислокацій і дефектів упаковки, створюючи там центри сенсibilізації для МЦ ФЛ. Зміщення максимуму інтегральної смуги ФЛ пов'язане із зростанням інтенсивності короткохвильових смуг з $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ нм}$, що обумовлює зміну величин відношення $B_{600} / (B_{557} + B_{578})$ з 1.9 у вихідному кристалі до значень 1.52 і 1.63 в відпалених кристалах відповідно (табл. 1). Термообробка кристалів в інертному середовищі викликає зменшення дефектів упакування тобто долі (гексагональної фази), що доведено на підставі аналізу спектрів ЕПР іонів Mn^{2+} . В цьому випадку за рахунок збільшення інтенсивності смуги з $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ по відношенню до інших індивідуальних смуг спостерігається зсув максимуму спектру ФЛ в довгохвильову область. Співвідношення $B_{600} / (B_{557} + B_{578})$ при цьому збільшується до значення 2.7 (табл. 1).

При гідростатичному тиску [7] спостерігається зміщення максимуму ФЛ в довгохвильову область, яке пов'язане зі зміною кристалічної структури обумовлене всебічним стискуванням. При такому впливі в кристалах ZnS спостерігається поступовий перехід від гексагональної структури до кубічної [8]. Величина співвідношення $B_{600} / (B_{557} + B_{578})$ при цьому значно зростає (табл. 1).

При пластичній деформації кристалів, яка здійснювалася напругою, що спрямована під кутом 45° до базисної площини [111], так само як і при гідростатичному тиску, спостерігається зміщення максимуму ФЛ в довгохвильову область [9, 10], що пов'язано з відносним збільшенням інтенсивності

Таблиця 1

Відносна зміна інтенсивності випромінювання МЦ ФЛ в кристалах ZnS:Mn з концентрацією активатора $C_{\text{Mn}} \sim 10^{-2} \text{ г/г}$ при різних впливах на зразок

Тип дії на кристал	Співвідношення інтенсивностей смуг ФЛ: $B_{600} / (B_{557} + B_{578})$
Вихідний кристал	1.93
Відпал у парах цинку: $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ год.}$	1.52
Відпал у середовищі, що містить кисень: $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ год.}$	1.63
Відпал в інертному середовищі (Ar): $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ год.}$	2.7
Дія гідростатичного тиску: $P = 0.5 \text{ ГПа}$ (1); $P = 1.0 \text{ ГПа}$ (2)	4.0 (1); 4.6 (2)
Дія пластичною деформацією: $\epsilon = 6 \%$ (1); $\epsilon = 18 \%$ (2)	1.95 (1); 1.97 (2)

смуги з $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм. Як відомо, при пластичній деформації кристалів ZnS:Mn за рахунок руху часткових дислокацій спостерігається перебудова кристалічної ґратки сульфїду цинку з мікродвійникової в чисто кубічну 3С структуру, яка завершується при деформаціях $\epsilon \cong 18.2\%$ [11]. Проте, не дивлячись на те, що при деформаціях $\epsilon \cong 18.2\%$ структура досліджуваних кристалів має бути чисто кубічною, спектри ФЛ не зазнають великих змін у деформованих кристалах, тому співвідношення $B_{600}/(B_{557} + B_{578})$ суттєво не змінюється (табл. 1).

Введення до кристалічної ґратки сульфїду цинку іонів марганцю викликає зміну структури: поступовий перехід сфалерита у вюрцит. Проаналізовано вплив концентрації марганцю на спектри ФЛ та електролюмінесценції кристалів ZnS:Mn. Дослідження показали, що зі збільшенням C_{Mn} збільшується інтенсивність смуг з $\lambda_{\text{макс}} = 557$ та $\lambda_{\text{макс}} = 578$ нм в порівнянні зі смугою $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм, при цьому спостерігається зменшення напівширини спектру ФЛ. Останнє говорить про те, що іони Mn^{2+} не утворюють комплексних центрів (два або більше іонів Mn^{2+} , розташованих поруч один біля одного), а утворюють лише точкові центри випромінювання, що обумовлені поодинокими іонами, які знаходяться в різних місцях кристалічної ґратки ZnS [12].

Смуґа ФЛ МЦ з $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм зростає при збільшенні в кристалах ZnS долі кубічної фази. При цьому випромінювана енерґія $h\nu = 2.01$ eV та параметр $Dq = 700$ см^{-1} по величинах близькі до значень енерґії переходу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ і параметра Dq для іонів марганцю, які знаходяться в октаедричному полі. Це дозволяє зробити припущення щодо знаходження таких МЦ випромінювання не у вузлі тетраедра, а в октаедричному міжвузлі.

МЦ, який відповідає за смугу ФЛ з $\lambda_{\text{макс}} = 578$ нм, має найбільшу інтенсивність випромінювання. Це може бути пов'язано як з наявністю поблизу нього центрів сенсїбілізації, так і з малою симетрією внутрішньокристалічного поля в місці його розташування (при збільшенні симетрії вірогідність випромінювального переходу зменшується) [13]. Дослідження, проведені в [14] показали, що ці центри знаходяться в сильно спотвореному внутрішньокристалічному полі, на що вказує відсутність на поляризаційній діаграмі кругової симетрії. У зв'язку з цим дуже вірогідно, що такі МЦ знаходяться поблизу дислокацій або дефектів структури.

Смуґа ФЛ з $\lambda_{\text{макс}} = 557$ нм збільшує інтенсивність випромінювання при збільшенні долі гексагональної фази в кристалах ZnS:Mn. Тому цю смугу ФЛ було б природно пов'язати з гексагональним оточенням іонів Mn^{2+} в ґратках ZnS. Величина параметра внутрішньокристалічного поля $Dq = 565$ см^{-1} для цих центрів відрізняється від значення, що характерне для гексагонального ZnS, для якого параметр Dq приймає значення 520 см^{-1} [15]. Відмінність значень Dq в досліджуваних кристалах і в гексагональному

ZnS може свідчити про наявність в зразках поодиноких шарів (дефектів упаковки), що мають аксіальну симетрією за відсутності об'ємної гексагональної фази як такої. Виходячи з такого уявлення, залишається незрозумілим той факт, чому при пластичній деформації ($\epsilon > 18.2\%$) інтенсивність ФЛ цієї смуги не зменшується до нуля, тоді як за даними роботи [16] при таких значеннях пластичної деформації слід чекати повного зникнення дефектів упаковки.

Така розбіжність результатів пов'язана з тим, що смуґа з $\lambda_{\text{макс}} = 557$ нм, можливо, у свою чергу теж неелементарна. Розкласти її на складові, використовуючи відповідний метод, нам не вдалося. Відносно цієї ділянки спектру ФЛ є дані, що при гелієвих температурах і лазерному збудженні [17] у цьому діапазоні виявлено випромінювання, обумовлене чотирма видами МЦ: іон Mn^{2+} в гексагональному полі (PS центр, енерґія випромінювання 18095 см^{-1}), два центри в аксіальному полі (PN і AS з енерґіями випромінювання 18006 і 17980 см^{-1} відповідно) і іон Mn^{2+} в тетраедричних кубічних ґратках (AN центр, енерґія випромінювання 17887 см^{-1}). Такі малі відмінності енерґій, що випромінюються цими МЦ ФЛ, мабуть, пов'язані з тим, що всі іони Mn^{2+} , що відносяться до цих МЦ, розташовані у вузлах ґрат ZnS. Відмінності ж ґрат сфалерита та вюрцита полягає лише в положенні найближчих сусідів третього порядку, що і приводить до малих відмінностей енерґій випромінювання. Наявність структури в смузі з $\lambda_{\text{макс}} = 557$ нм, складовою частиною якої є і смуґа випромінювання "кубічного" центру, пояснює її присутність в спектрах ФЛ кристалів продеформованих до значень з $\epsilon > 18.2\%$. Це узгоджується із зміною інтенсивності випромінювання даної смуги ФЛ при гідростатичному стискуванні кристалів ZnS:Mn. Таким чином, смугу ФЛ з $\lambda_{\text{макс}} = 557$ нм необхідно розглядати як складну, утворену іонами Mn^{2+} , розташованими у вузлах кристалічної ґратки з T_d симетрією.

У зв'язку з тим, що кристали ZnS:Mn знаходять широке застосування в електронних пристроях, що працюють в імпульсному режимі, актуальним питанням є оцінка часу життя збудженого стану МЦ випромінювання. Дослідження показали, що загасання інтенсивності ФЛ (у дослідах фіксувалася довжина хвилі $\lambda_{\text{макс}} = 585$ нм, яка відповідає максимальній інтенсивності в інтегральному спектрі ФЛ) після припинення дії збуджуючого імпульсу добре описується експоненціальним законом, що підтверджує внутрішньоцентровий характер ФЛ. Збудження ФЛ при цьому здійснювалося імпульсами світла тривалістю $\tau \sim 40$ μs з довжинами хвиль, значення яких близькі до смуг поглинання іонів Mn^{2+} в ZnS ($\lambda_{\text{збудж}} = 530; 490; 470; 430$ та 395 нм). Постійна часу загасання ФЛ τ характеризує час життя електронів у збудженому стані іонів Mn^{2+} . Отримані значення τ для зразків з різною концентрацією активатора приведені в табл. 2. Найбільший час

Таблиця 2

Час життя носіїв заряду у збудженому стані іона Mn^{2+} в кристалах $ZnS:Mn$

C_{Mn} , г/г	Час життя τ , мс				
	$\lambda_{збудж} = 530$ нм ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	$\lambda_{збудж} = 490$ нм ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	$\lambda_{збудж} = 470$ нм ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4G)$	$\lambda_{збудж} = 430$ нм ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	$\lambda_{збудж} = 395$ нм ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$
10^{-4}	0,84	1,16	1,11	0,81	1,59
$5 \cdot 10^{-4}$	1,57	1,65	1,26	1,17	1,72
10^{-3}	1,47	1,56	1,17	1,11	1,75
$5 \cdot 10^{-3}$	0,58	0,88	0,79	0,62	0,9
10^{-2}	0,59	0,89	0,81	0,78	0,97
$5 \cdot 10^{-2}$	0,075	0,068	0,07	0,068	0,075

життя у збудженому стані мають носії заряду в МЦ, які знаходяться в кристалах $ZnS:Mn$ з $C_{Mn} \cong 5 \cdot 10^{-4}$ і 10^{-3} г/г. Отримані значення τ для цих кристалів знаходяться у згоді з відомими значеннями [13].

Отримані результати свідчать про те, що іони Mn^{2+} в різних місцях реальних ґраток ZnS характеризуються різним часом життя носіїв заряду у збудженому стані. На жаль, проведені експерименти не дозволили визначити значення τ для кожної елементарної смуги ФЛ. Випромінювання МЦ з $\lambda_{макс} = 590$ нм близько до випромінювання двох елементарних смуг з $\lambda_{макс} = 578$ нм та $\lambda_{макс} = 600$ нм, тому й інтегральне значення τ , в основному, буде визначатися часом життя електронів, характерними для МЦ, що відповідають за ці смуги ФЛ. Зміна концентрації марганцю в кристалах ZnS , як вже аналізувалося раніше, викликає зміну кристалічної структури і дефектності кристалів. Крім того, збільшення C_{Mn} в кристалах викликає відносно збільшення інтенсивності смуги випромінювання з $\lambda_{макс} = 578$ нм і зменшення інтенсивності смуги з $\lambda_{макс} = 600$ нм. Максимальна інтенсивність смуги ФЛ з $\lambda_{макс} = 600$ нм спостерігається в кристалах з концентрацією марганцю, що дорівнює $C_{Mn} \sim 10^{-3}$ г/г. Загасання випромінювання, в основному, визначається часом життя електронів у збудженому стані іонів Mn^{2+} , що відповідають за цю смугу ФЛ. При великих концентраціях марганцю ($C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-3}$ г/г) переважаючою стає смуга ФЛ з $\lambda_{макс} = 578$ нм. Тому в таких зразках ця смуга ФЛ визначає експериментальне значення τ .

Наведені в табл. 2 результати показують, що час життя електронів у збудженому стані залежить не лише від концентрації марганцю, але і від того, в якій смугі поглинання здійснюється збудження ФЛ МЦ. В кристалах з концентрацією марганцю від 10^{-4} до 10^{-3}

г/г величина τ має мінімальне значення при збудженні світлом з $\lambda_{збудж} = 430$ нм, яке відповідає переходу одного з 3d електронів з основного 6A_1 стану в стан збудження на четвертий рівень ${}^4T_2({}^4D)$.

Висновки

Встановлено, що на положення максимуму інтегральної смуги ФЛ кристалів $ZnS:Mn$ впливає кристалічна структура, відпал, гідростатичний тиск, пластична деформація, а також і концентрація МЦ. Збудження МЦ ФЛ здійснюється завдяки оптичному поглинанню квантів світла іонами Mn^{2+} , а також в наслідок резонансної передачі енергії МЦ ФЛ від центрів, що обумовлюють випромінювання в блакитній смугі ФЛ. На залежність часу життя електронів у збудженому стані в іоні Mn^{2+} впливає умова збудження ФЛ та безпосередньо концентрація МЦ.

Буланый М.Ф. – д. ф.-м. н., професор Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара;

Коваленко О.В. – д. ф.-м. н., професор Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара;

Омельченко С.О. – д. ф.-м. н., доцент Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара;

Омельчук А.Р. – старший науковий співробітник Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара;

Морозов О.С. – старший викладач Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара.

- [1] М.Ф. Буланый, В.И. Клименко, Б.А. Полежаев. ЭПР и люминесценция в пластически деформированных кристаллах $ZnS:Mn$ // *Неорган. материалы*, **32** (1), сс. 26-29 (1996).
- [2] R. Parrot, D. Boulanger, M.N. Diarra, U.W. Pohl, B. Litzenburger, H.E. Gumlich. Model for the electronic and vibronic structure of 4T_1 levels of d^5 ions coupled to E vibrational modes: Case of the fluorescent level of Mn^{2+} in ZnS // *Phys. Rev. B*, **54** (3), pp. 1662-1672 (1996).

- [3] М.Ф. Буланий, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка // *ФТП*, **32** (6), сс. 673-675 (1998).
- [4] М.Ф. Буланий, А.Н. Горбань, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев О резонансной передаче энергии в кристаллах ZnS:Mn при фото – и электролюминесценции // *Опт. и спектр.*, **94** (3), сс. 426-430 (2003).
- [5] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланий, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца // *ЖПС*, **55** (3), сс. 452-456 (1991).
- [6] М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // *Труды ФИАН*, **59**, сс. 3-24 (1972).
- [7] Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспиров, Е.Г. Кучуков, Б.А. Полежаев, О.И. Шутко. Природа элементарных полос люминесценции марганцевых центров в сульфиде цинка // *ЖПС*, **15** (6), сс. 1021-1023 (1984).
- [8] *Физика и химия соединений $A^IV B^VI$* / Под ред. М. Авена и Дж. Пренера: Пер. с англ. / Под ред. С.А. Медведева. – М., 1970, с. 624.
- [9] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланий, Б.А. Полежаев. Влияние пластической деформации на спектры фотолюминесценции в монокристаллах ZnS:Mn // *ЖПС*, **50** (5), сс. 847-849 (1989).
- [10] Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланий, Б.А. Полежаев, А.В. Слободянюк. Влияние пластической деформации на электро- и фотолюминесценцию монокристаллов ZnS:Mn // Днепропетровск, 1986, Деп. в ВИНТИ 29.10.86, № 7460-В 86.
- [11] П.А. Берлов, М.Ф. Буланий, С.А. Омельченко. Изменение структуры и локализации центров Mn^{2+} при деформации кристаллов сульфида цинка // *Кристаллография*, **43** (3), сс. 457-462 (1998).
- [12] C. Benecke, W. Busse, H.-E. Gumlish, H.-J. Moros. Time-Resolved Spectroscopy of the Low-Energy Emission Bands of Highly Doped $Zn_{1-x}Mn_xS$ // *Phys. Stat. Sol. (b)*, **142** (1), pp. 301-309 (1987).
- [13] Д. Кюри. *Люминесценция кристаллов*: Пер. с франц. Изддат, М. 199 с. (1961).
- [14] А.И. Вихорев. Двухлучепреломление и дихроизм кристаллофосфоров типа A_2B_6 // *Материалы и приборы радиоэлектроники*, Днепропетровск: ДГУ. - 1982. - сс. 110-123. Днепропетровск, 110 (1982).
- [15] М.Ф. Буланий, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев. Марганцевые центры свечения в сульфиде цинка / В сб. Тез. докл. XXVI Межд. конф. по люминесценции. – Москва. – 2001. - С. 98.
- [16] С.И. Бредихин, С.А. Омельченко, С.З. Шмурак, Н.А. Якунина. ЭПР Mn^{2+} в пластически деформированных кристаллах ZnS // *ФТТ*, **23** (3), сс. 903-905 (1981).
- [17] W. Busse, H.-E. Gumlish, W. Knak, J. Schulze. Analysis of polymorphic properties of ZnS(Mn) by laser spectroscopy // *J. Phys. Soc. Jap.*, **49**, Suppl. A, pp. 581-584 (1980).

M.F. Bulanyi, A.V. Kovalenko, S.A. Omelchenko, A.R. Omelchuk, A.S. Morozov

Manganese Centers of Radiation in Zinc Sulphide Single Crystals

Oles Gonchar Dnepropetrovsk National University, 72 Gagarina Av.,
Dnepropetrovsk, 49010, Ukraine; e-mail: bulanyi@ukr.net

On the based of additional studies analyzed the impact of various assumptions on the photoluminescence of crystals ZnS:Mn, mechanism of investigation and the lifetime of charge carriers in the excited state ions Mn^{2+} .