

Методом *DLTS*-спектроскопии показано, что различие в скорости удаления дырок в ОПЗ и квазинейтральной части базы в процессе облучения альфа частицами при обратном смещении  $n^+p$ -структур на основе  $p\text{-Si}_{0,954}\text{Ge}_{0,046}$  связано с инжекционно-стимулированной миграцией собственных междоузельных атомов кремния  $\text{Si}_i^{++}$  и их взаимодействием с другими дефектами решетки в ОПЗ при облучении. Такие же особенности наблюдались ранее в облученных  $n^+p$ -диодах на основе  $p\text{-Si}$  без примеси германия [1–3].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Кучинский, П.В. Инжекционная, электрополевая и термическая перестройка радиационных дефектов в  $p$ -кремнии / П.В. Кучинский, В.М. Ломако, А.П. Петрунин // ФТП. - 1989. – Т. 23, № 9. – С. 1625–742.
2. Огородников, Д.А. Влияние электрического поля на образование радиационно-индуцированных центров в кремнии  $p$ -типа при облучении  $\alpha$ -частицами / Д.А. Огородников и др. // Труды 29-ой Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 8–13 июля 2019 г.), под ред. Бондаренко Г.Г. - Москва, 2019. С. 160-169.
3. Aharodnikau, D.A. The role of Si self-interstitial atoms in the formation of electrically active defects in reverse-biased silicon  $n^+p$  diodes upon irradiation with alpha particles / D.A. Aharodnikau [et al.] / *Physica Status Solidi A*. – 2021. – <https://doi.org/10.1002/pssa.202100104>.

#### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ВАКАНСИЙ В АЛМАЗЕ

Н. М. Казючиц<sup>1</sup>, В. Н. Казючиц<sup>1</sup>, М. С. Русецкий<sup>1</sup>,  
А. В. Мазаник<sup>1</sup>, В. А. Скуратов<sup>2</sup>, А. М. Зайцев<sup>3,4</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: kazuchits@bsu.by*

<sup>2)</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия  
e-mail: skuratov@jinr.ru*

<sup>3)</sup> *The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA  
e-mail: alexander.zaitsev@csi.cuny.edu*

<sup>4)</sup> *Gemological Institute of America, 50 W 47th St #800, New York, NY 10036, USA*

Обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в алмазе, связанная с отрицательно заряженными вакансиями –  $ND1$ -центром. Излучение  $ND1$ -центра состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) на длине волны 393.5 нм (3.150 эВ) и серии линий фононных повторений с энергией квазилокальных колебаний 76 мэВ. Интенсивность ФЛ  $ND1$ -центра линейно связана с флюенсом облучения алмаза высокоэнергетическими ионами Хе и электронами. Спектры ФЛ и поглощения  $ND1$ -центра являются зеркально симметричными. Энергии квазилокальных колебаний  $ND1$ -центра одинаковы как для люминесценции, так и для поглощения.

**Ключевые слова:** алмаз; облучение;  $ND1$ -центр; фотолюминесценция; электронно-колебательное взаимодействие.

## PHOTOLUMINESCENCE OF NEGATIVELY CHARGED VACANCIES IN DIAMOND

N. M. Kazuchits<sup>1</sup>, V. N. Kazuchits<sup>1</sup>, M. S. Rusetsky<sup>1</sup>,  
A. V. Mazanik<sup>1</sup>, V. A. Skuratov<sup>2</sup>, A. M. Zaitsev<sup>3, 4</sup>

---

<sup>1)</sup> Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

<sup>2)</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia

<sup>3)</sup> The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA

<sup>4)</sup> Gemological Institute of America, 50 W 47th St #800, New York, NY 10036, USA

Corresponding author: N. M. Kazuchits (kazuchits@bsu.by)

Photoluminescence (PL) of negatively charged vacancies, the ND1 center, has been found in diamond. The emission from the ND1 center consists of narrow zero-phonon line (ZPL) at a wavelength of 393.5 nm (3.150 eV) and vibrational replicas related to quasilocal vibrations of an energy 76 meV. The PL intensity of the ND1 center is linearly related to the fluence of diamond irradiation by high-energy Xe ions and electrons. PL and absorption spectra of ND1 center exhibit very close mirror symmetry. The energies of the quasilocal vibrations of ND1 center are the same for both luminescence and absorption.

**Key words:** diamond; irradiation; ND1-center; photoluminescence; electron-vibrational interaction.

### ВВЕДЕНИЕ

Находящимся в нейтральном зарядовом состоянии вакансиям в алмазе соответствует характерное ФЛ излучение в ближней инфракрасной области спектра при 741 нм – GR1-центр [1]. Центр GR1 проявляет себя как в поглощении, так и в люминесценции. Вакансии в отрицательном зарядовом состоянии регистрируют как ND1-центр с БФЛ при 393.5 нм. До недавнего времени считалось, что ND1-центр не активен в ФЛ [2, 3]. Его наблюдали методами поглощения, фотопроводимости, электронного парамагнитного резонанса, но не ФЛ. В спектрах ФЛ облученных алмазов иногда регистрировали слабое излучение при 393 нм, но отсутствие четкого спектра электрон-фононной полосы не позволяло идентифицировать это излучение как ND1-центр. Сообщение [4] было, вероятно, первым, в котором ФЛ с БФЛ при 393 нм и её фононное повторение с энергией 80 мэВ была приписана ND1-центру.

Нами проведены эксперименты по обнаружению ФЛ ND1-центра в алмазах. В экспериментах использовали образцы природных алмазов типа Ia и типа IIa, а также образцы синтетических НРНТ алмазов типа Ib. Вакансии в образцах были созданы облучением электронами (0.7–8.3 МэВ) и ионами Хе (167 МэВ) [5] в широком диапазоне флюенсов.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ФЛ регистрировали по схеме обратного рассеяния с использованием микроAMANовского спектрометра Nanofinder HE (LOTIS ТП Japan-Belarus), совмещенного со сканирующим конфокальным микроскопом. Спектральное разрешение спектрометра составляло около 3 см<sup>-1</sup>. Для возбуждения ФЛ использовали излучение лазера с длиной волны 355 нм мощностью 4 мВт. Излучение лазера фокусировали 20<sup>x</sup> объективом с числовой апертурой 0.45 в пятно диаметром около 1 мкм [6]. Время

накопления сигнала охлаждаемой до  $-59^{\circ}\text{C}$  кремниевой CCD-матрицей составляло от 2 до 10 с. Образцы алмазов находились при комнатной температуре (*RT*) или при температуре жидкого азота (*LNT*).

Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 200–1000 нм с разрешением 0.4 нм при *RT* и при *LNT*. В качестве фотоприемника использовали кремниевый фотодиод. Диаметр диафрагмы, ограничивающей область измерения, составлял 0.8 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция спектров ФЛ вдоль облученного ионами *Xe* слоя алмаза показана на рисунке 1, *a* для флюенса  $1.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Структура спектров ФЛ при комнатной температуре образована двумя широкими полосами с максимумами в окрестности 420 нм и 520 нм. До облучения спектры ФЛ содержали только интенсивную узкую линию *R* от комбинационного рассеяния света (КРС). Из рисунка 1, *a* видно, что широкие полосы ФЛ при 420 нм и 520 нм наблюдали только в облученном ионами *Xe* слое. За проективным пробегом (*Rp*) ионов *Xe* интенсивность обеих полос быстро убывала. Из этого следует, что полосы ФЛ при 420 нм и 520 нм имеют радиационную природу.

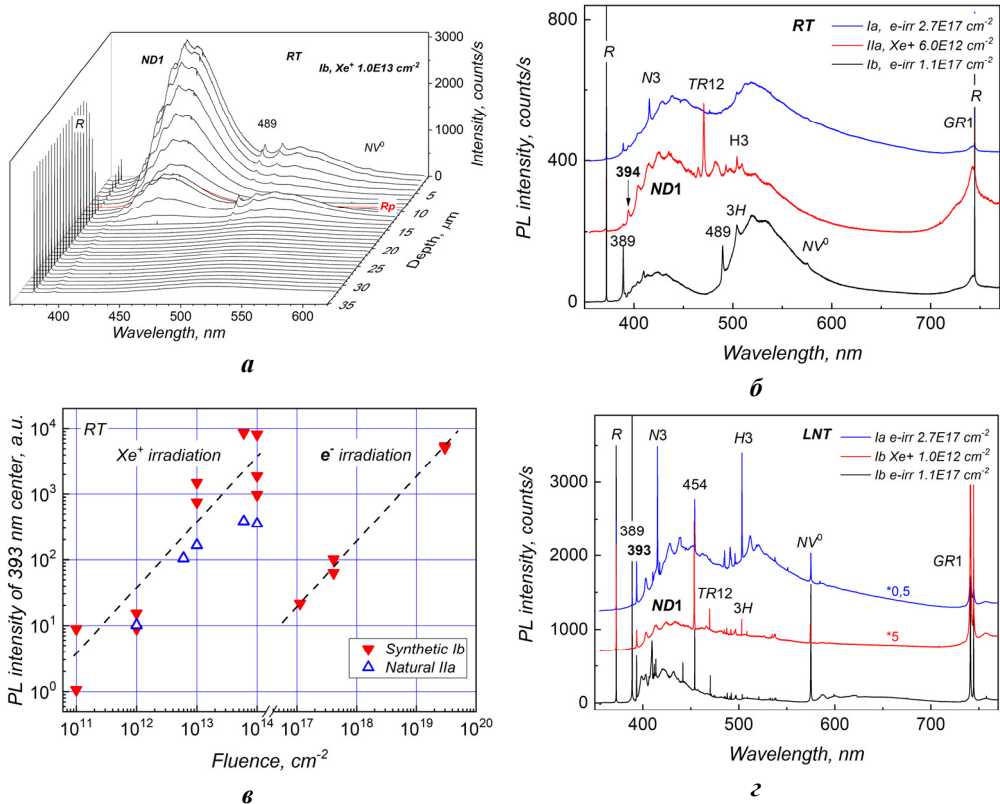


Рисунок 1. Эволюция спектров ФЛ в облученном ионами *Xe* алмазе (*a*), спектры ФЛ алмазов разных типов после облучения электронами или ионами *Xe* при *RT* (*б*) и *LNT* (*г*), зависимость интенсивности центра 393 нм от флюенса облучения (*в*)

Облучение алмазов электронами в диапазоне энергий 0.7–8.3 МэВ формировало такую же структуру спектров ФЛ, как и облучение ионами Хе. Спектры ФЛ от разных типов алмазов после облучения электронами или ионами Хе приведены на рисунках 1б и 1, г для *RT* и *LNT*, соответственно. Как видно, наряду с известными радиационными центрами *GR1*, *3H*, *TR12* и 389 нм [2, 3], все спектры ФЛ содержали излучение в спектральном диапазоне 390–470 нм. Структура этого излучения не зависела от типа алмаза и вида радиационного повреждения. При *RT* и *LNT* она состояла из узкой линии с максимумом при 393 нм и широкой структурированной полосы излучения с отчетливо выраженными максимумами, примыкающими к линии 393 нм с длинноволновой стороны. Такая структура спектра ФЛ является характерной для внутрицентровых излучательных переходов электрона из возбужденного состояния в основное [7]. Она состоит из узкой БФЛ и более широких линий электрон-фононных переходов с участием локальных фононов центра и/или фононов кристаллической решетки.

Интенсивность центра 393 нм относительно интенсивности других центров зависела от концентрации азота. В желтом синтетическом НРНТ алмазе типа *Ib* с высоким содержанием *C*-дефектов интенсивность центра 393 нм превышала интенсивность *GR1* центра в сотни раз, тогда как в бесцветном алмазе типа *Ib* с низким содержанием *C*-дефектов интенсивности обоих центров были сравнимы. В природных алмазах типа *IIa* и типа *Ia* с низкой и высокой концентрацией *A*-дефектов, соответственно, интенсивности центров 393 нм и *GR1* также были сравнимы.

Следует отметить, что нам не удалось обнаружить катодолюминесценцию (КЛ) в спектральном диапазоне 390–470 нм, возбуждая исследуемые алмазы потоком электронов с энергией 10 кэВ.

Объединение данных для всех исследованных образцов, облученных электронами и ионами Хе, позволило обнаружить линейное возрастание интенсивности центра 393 нм с увеличением флюенса облучения (рисунок 1, в). Сильный разброс точек для облучения ионами Хе скорее всего вызван неоднородностью распределения азота в образцах.

Спектральное положение БФЛ при 393 нм в спектрах ФЛ облученных алмазов совпадало с положением БФЛ *ND1*-центра в спектрах поглощения. Структура электронно-колебательного ансамбля этих центров хорошо видна из сравнения спектров ФЛ и спектров поглощения, которые приведены для *RT* и *LNT* на рисунках 2, а и 2, б, соответственно. Для обеих температур спектры ФЛ и спектры поглощения были зеркально симметричными относительно БФЛ. Деконволюция спектров ФЛ и поглощения с использованием функции Лоренца для БФЛ и функции Гаусса для фононных повторений показана на рисунке 2, б штриховой линией. Полученные из аппроксимации спектральное положение и ширина (FWHM) линий сведены в таблицу.

Как видно из рисунка 2, б, электронно-колебательная структура центров *ND1* и 393 нм практически полностью сформирована взаимодействием электрона с локальными фононами этих центров, энергия которых равна 76 мэВ. Высокоэнергетические фононы есть результат суперпозиции 2, 3, и т.д. фононов с энергией 76 мэВ. Фононное крыло почти полностью «заполнено» локальными фононами центра и, следовательно, с фононами решетки центры *ND1* и 393 нм почти не взаимодействует.

Электронно-колебательная структура центров ND1 и 393 нм при LNT

| № | ФЛ (393 нм)    |          |                  |              | Поглощение (ND1) |          |                  |              |
|---|----------------|----------|------------------|--------------|------------------|----------|------------------|--------------|
|   | $\lambda$ , нм | $E$ , эВ | $\Delta E$ , мэВ | $FWHM$ , мэВ | $\lambda$ , нм   | $E$ , эВ | $\Delta E$ , мэВ | $FWHM$ , мэВ |
| 0 | 393.5          | 3.151    | 0                | 3.45         | 393.4            | 3.152    | 0                | 3.18         |
| 1 | 403.2          | 3.075    | 76               | 30.7         | 384.1            | 3.228    | 76               | 41.9         |
| 2 | 413.0          | 3.002    | 149              | 58.0         | 375.3            | 3.304    | 152              | 64.9         |
| 3 | 423.4          | 2.928    | 223              | 60.3         | 366.7            | 3.381    | 229              | 77.2         |
| 4 | 433.8          | 2.858    | 293              | 67.4         | 357.9            | 3.464    | 312              | 105.9        |
| 5 | 444.4          | 2.790    | 361              | 56.2         | 348.5            | 3.558    | 406              | 92.6         |

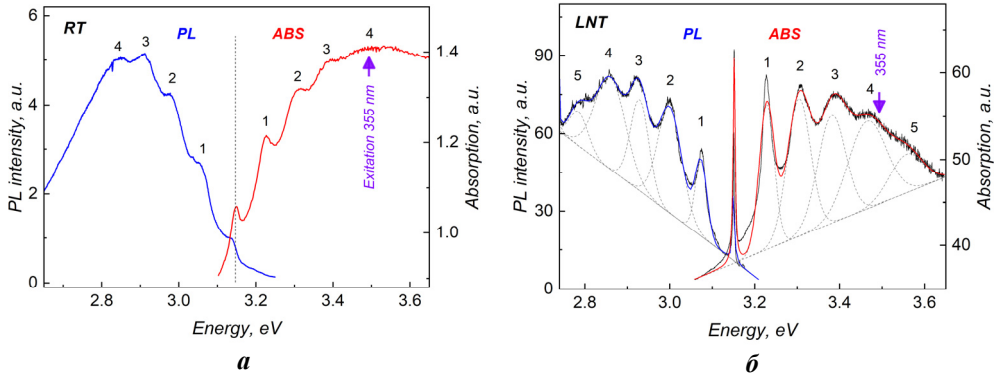


Рисунок 2. Структура спектров поглощения и ФЛ центров ND1 и 394 нм при RT (а) и LNT (б)

Экспериментальные данные наших исследований подтверждают сделанное в [4] предположение о том, что ФЛ в спектральном диапазоне 390–470 нм с БФЛ при 393 нм является ND1-центром [8]. Образование этого центра непосредственно в процессе облучения и линейная зависимость его интенсивности от флюенса облучения (рисунок 1, в) согласуются с отнесением его к простым первичным радиационным дефектам – одиночным вакансиям. Реакция интенсивности ND1-центра на легирование азотом в форме С-дефектов типична для отрицательно заряженных центров. Центр ND1 очень интенсивный в алмазах типа Ib и слабый в алмазах типа IIa.

Сравнивая спектры ФЛ и поглощения ND1-центра, можно видеть их близкую зеркальную симметрию относительно БФЛ (рисунок 2, таблица). В обоих случаях электронно-колебательные полосы образованы квазилокальными колебаниями с энергией 76 мэВ. Практически одинаковые энергии квазилокальных колебаний в ФЛ и поглощении свидетельствуют о том, что положения атомов и сила межатомных связей в отрицательно заряженной вакансии остаются одинаковыми в основном и возбужденном состояниях.

Остается открытым вопрос почему люминесценцию ND1-центра так долго не удавалось обнаружить. Для возбуждения люминесценции алмазов в ультрафиолетовом (УФ) спектральном диапазоне, как правило, использовали потоки электронов. Однако, ND1-центр не возбуждается в КЛ. Попытка возбудить ФЛ ND1-центра УФ излучением ртутной лампы (длина волны 365 нм) также не удалась [9]. Однако ND1-центр эффективно возбуждался излучением лазера с длиной волны 355 нм. Эти дли-

ны волн близки и обе находятся в полосе поглощения  $ND1$ -центра. Существенное различие между этими источниками состоит в плотности мощности возбуждениями, которая для лазера, как минимум, на три порядка больше, чем для ртутной лампы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что обнаруженная в спектральном диапазоне 390–450 нм серия линий ФЛ с узкой БФЛ при 393.5 нм и её фонными повторениями с энергией квазилокальных колебаний 76 мэВ непосредственно связана с излучательной рекомбинаций вакансий в отрицательном зарядовом состоянии.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond / J Walker // Reports on progress in physics. – 1979. – Vol. 42. – №. 10. – P. 1605.
2. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook, 1–3 Springer-Verlag Berlin Heidelberg // New York. – 2001. – 502 p.
3. Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond: volume 1: tables and interpretations. – Springer Science & Business Media, 2012. – 466 p.
4. Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond / J.W. Steeds. [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – №. 3-6. – P. 397 – 403.
5. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions / N.M. Kazuchits [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 472. – P. 19 – 23.
6. Размеры области формирования сигнала в микрорамановском спектрометре «Nanofinder HE» / А.А Борисевич [и др.] // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: материалы шестой Международной научно-практической конференции, г. Минск, 20 – 21 мая 2021 г. / редкол.: В.И. Попечиц (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2021. – С. 10 – 12.
7. Пека Г.П. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. / Г.П. Пека, В.Ф. Коваленко, В.Н. Куценко – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
8. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center / N.M. Kazuchits [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 121. – P. 108741.
9. Davies G. The symmetry properties of the ND1 absorption centre in electron-irradiated diamond / G. Davies, E.C. Lightowers // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – Vol. 3. – №. 3. – P. 638.

### АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТИТАНАТЕ БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОМ ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

Ю. Д. Корнилова<sup>1</sup>, Н. В. Гапоненко<sup>1</sup>, Е. И. Лашковская<sup>1</sup>, Л. В. Судник<sup>2</sup>,  
П. А. Витязь<sup>2</sup>, А. Р. Лученок<sup>2</sup>, В. Д. Живулько<sup>3</sup>, А. В. Мудрый<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: garonenko@bsuir.by*

<sup>2)</sup> *Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа НАН Беларуси, ул. Платонова, 41, 220005 Минск, Беларусь,*

<sup>3)</sup> *ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь*

Проведен анализ ап-конверсионной люминесценции трехвалентных ионов эрбия в пленочных структурах и материалах, сформированных золь-гель методом. Пленочные структуры и мишень, на основе ксерогеля с составом  $Ba_{0.76}Er_{0.04}Yb_{0.20}TiO_3$ , демонстрируют видимую невооруженным глазом ап-конверсионную люминесценцию при возбуждении на длине волны 980 нм с полосами люминесценции 410, 523, 546 и