

О.М. Бордун, Б.О. Бордун, І.І. Медвідь, І.Й. Кухарський, Д.М. Максимчук,  
І.М. Кофлюк

## Дисперсійні властивості тонких плівок $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна, [oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

Досліджено дисперсію показника заломлення тонких плівок  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , одержаних методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Встановлено, що плівки мають полікристалічну структуру, яка відповідає моноклінній структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Показано, що для свіжонанесених плівок характерна аномальна дисперсія, а після відпалу в аргоні спостерігається нормальна дисперсія показника заломлення. Встановлено, що при нормальній дисперсії спектральна залежність показника заломлення у видимій області спектру в основному визначається електронними переходами із зони 2р-станів кисню, які формують верхній заповнений рівень валентної зони у дно зони провідності, утворене гібридизованими 2р-станами кисню і 4s-станами галію. Для плівок, відпалених у аргоні проведено аналіз та порівняння двох одноосциляторних апроксимаційних моделей, визначено параметри апроксимації, дисперсійну енергію, ступінь іонності хімічного зв'язку, координаційне число, статичний показник заломлення.

**Ключові слова:** тонка плівка, оксид лантану і галію, показник заломлення, дисперсія.

Подано до редакції 17.11.2023; прийнято до друку 22.02.2024.

### Вступ

Завдяки можливостям практичного використання в сучасній оптоелектроніці та приладобудуванні на даний час зумовлений широкий інтерес дослідників до металооксидних матеріалів. Велика ширина забороненої зони, великі значення діелектричної проникливості, прозорість для власного свічення зумовлюють їх затребуваність при розробці повноколірних екранів, відбиваючих покриттів, газових сенсорів, детекторів ультрафіолетового діапазону [1–3]. Серед таких сполук дослідження останніх років виявили ряд цікавих властивостей у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отриманих різними способами [4–7]. Чисті або леговані плівки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  використовуються як прозорі провідні електроди [8], люмінофори, у яких спостерігається фотолюмінесценція [9–11], катодолюмінесценція або електролюмінесценція [12–14] залежно від способу одержання та типу легуючої домішки. Оптичні та електричні характеристики плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  визначаються методами приготування, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні

цілеспрямовано змінювати властивості тонких плівок оксидів. З цією метою нами були досліджені тонкі плівки  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , у яких частина іонів  $\text{Ga}^{3+}$  була замінена на іони  $\text{La}^{3+}$ , що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Це зумовлене тим, що люмінесцентні процеси у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  значною мірою визначаються локальними енергетичними рівнями у межах забороненої зони [15–17]. Крім того, введення активатора  $\text{Eu}^{3+}$  створює можливість реалізувати червоний колір свічення даних плівок, які можуть бути використані як червона компонента повноколірного люмінесцентного екрану [18–20].

Вивчення оптичних властивостей таких плівок, зокрема дисперсійних властивостей та їх зв'язку з енергетичною структурою і кристалохімічними властивостями видаються достатньо актуальними: при створенні оптичних світлофільтрів, просвітлених оптичних деталей або створенні люмінесцентного екрану показник заломлення визначає відбиваючі властивості плівок, а дисперсійні властивості – їх спектральний розподіл. Це і зумовило проведення даних досліджень.

## I. Методика експерименту

Тонкі плівки  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  товщиною 0.3 – 1.0 мкм отримувались височастотним (ВЧ) іонно-плазмовим розпиленням на аморфних підкладках з плавненого кварцу  $\nu-SiO_2$ . ВЧ розпилення проводилось у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Концентрація активатора  $Eu^{3+}$  становила 1 мас. %. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка в атмосфері аргону при 1000–1100 °С.

Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної будови отриманих плівок, а самі дифрактограми близькі до дифрактограм тонких плівок  $\beta-Ga_2O_3$ , які описані нами у [21]. Отримані результати свідчать, що після термообробки в аргоні структура тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  відповідає моноклінній кристалічній структурі  $\beta-Ga_2O_3$  з переважаючою орієнтацією у площинах (002) і (111).

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 проведено елементний аналіз зразків у низці точок на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів та активатора в отриманих плівках їх процентному вмісту у сполуці  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$ .

Для визначення показника заломлення  $n$ , коефіцієнта поглинання  $\alpha$  та товщини плівок  $h$  у напівпровідникових та діелектричних плівках найбільш поширеними є спектрофотометричні методики. Суть більшості з них полягає в аналізі спектрів пропускання. Хоча всі ці методики базуються на загальних теоретичних передумовах, їх використання до реальних експериментальних даних дає дещо різні результати для одного і того ж зразка. На основі порівняльного аналізу низки таких методів, проведеного у [22], встановлено, що серед розглянутих спектрофотометричних методик оптимальною є методика Валєєва [23], яка і була використана нами для визначення оптичних постійних тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  за інтерференційною картиною у спектрі пропускання. Спектри пропускання вимірювались на спектрофлуориметрі CM 2203 з вимірювальною головкою Hamamatsu R928.

## II. Результати і обговорення

Характерні спектри пропускання  $T(\lambda)$  для невідпалених (I) та відпалених у атмосфері аргону (II) тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  наведені на рис. 1. Як видно з рис. 1 у спектрах пропускання чітко видно інтерференційну картину, що дає можливість провести розрахунок оптичних постійних за інтерференційною методикою.

Дисперсійні залежності  $n(\lambda)$  для отриманих плівок наведено на рис. 2. При використанні методики [23] похибка визначення  $n$ , зумовлена спрощеннями, згідно з [22], не перевищує 0.1%.

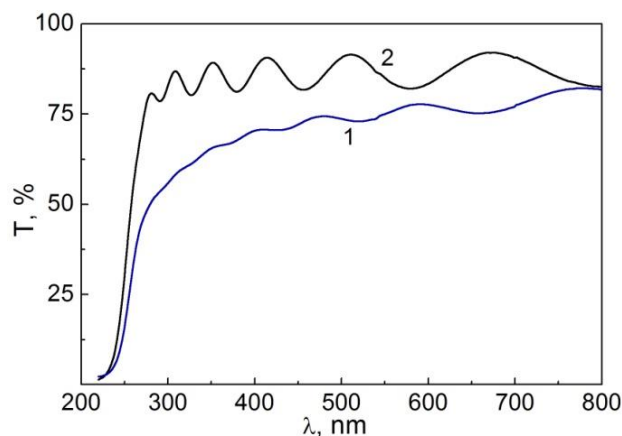


Рис. 1. Спектри пропускання тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  I (1) і II (2) на підкладках з плавненого кварцу,  $T = 295$  К.

В [22] вказується, що використовувати цей метод потрібно переважно на ділянках спектру із слабкою зміною середнього пропускання, що і спостерігається на вимірених нами спектрах пропускання тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$ . На ділянках із крутою зміною середнього пропускання  $T$  похибка методу [23] зростає до 3 %. Зазначимо, що в області прозорості плівки II характеризуються вищим значенням показника заломлення  $n$  ніж плівки I і для них характерна суттєва нормальна дисперсія, особливо в УФ області біля краю поглинання. Для плівок I характерна аномальна дисперсія (рис. 2).

Для опису нормальної дисперсії показника заломлення плівок II в досліджуваному спектральному діапазоні нами використано одно-осциляторну трипараметричну модель [24], яка певною мірою є дещо видозміненою зельмєєрівською апроксимацією:

$$n^2 - A = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}, \quad (1)$$

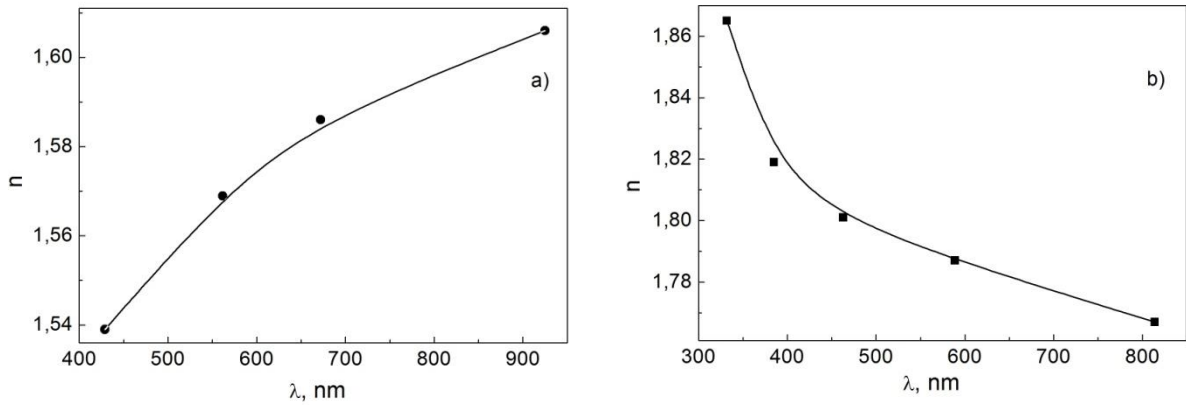
де  $A$  – коефіцієнт апроксимації;  $E_0$  – енергія максимуму смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення;  $E_d$  – дисперсійна енергія (сила осцилятора). Дисперсійна енергія є мірою середньої сили міжзонних оптичних переходів і визначається [24]:

$$E_d = \beta N_C Z_a n_e, \quad (2)$$

де  $N_C$  – координаційне число;  $Z_a$  – валентність аніона;  $n_e$  – число валентних електронів на одну формульну одиницю. Параметр  $\beta$  залежить від ступеня іонності хімічного зв'язку:  $\beta = 0.26$  для іонних сполук і  $\beta = 0.37$  для ковалентних.

Розрахунки за допомогою регресивного аналізу дали можливість визначити для досліджуваних плівок параметри апроксимації в рівнянні (1), які наведені в табл. 1. Для порівняння в табл. 1 також наведено аналогічні параметри апроксимації, одержані нами раніше для плівок  $\beta-Ga_2O_3$  [25] та  $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$  [26] відпалених в аргоні.

Відмінність коефіцієнта  $A$  від одиниці свідчить про наявність інших смуг поглинання крім смуги з



**Рис. 2.** Дисперсія показника заломлення тонких плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  I (а) і II (в): точки – розрахунок за методикою [23], лінія – апроксимація за формулою (1) (в).

**Таблиця 1.**

Кристалохімічні та енергетичні параметри дисперсійної кривої тонких плівок, відпалених в аргоні у співвідношеннях (1) і (4)

Плівка	$A$	$E_0$ , eВ	$E_d$ , eВ	$f_i$	$N_C$	$n_0$	$E_{01}$ , eВ
$(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$	1.98	7.18	7.78	0.96	2.40	1.665	5.91
$\beta-Ga_2O_3$ [25]	1.48	6.98	10.01	0.83	3.21	1.718	7.28
$(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ [26]	1.63	6.28	8.47	0.86	2.82	1.727	6.17

максимумом  $E_0$ , які впливають на хід дисперсійної кривої. Ці смуги можуть бути як в УФ так і в ІЧ області спектру. Порівняння коефіцієнта  $A$  для плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  і  $\beta-Ga_2O_3$  чи  $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$  свідчить про те, що серед проаналізованих плівок у плівках  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  дисперсійна крива найменше визначається смугою поглинання з максимумом  $E_0$  і на її хід більш суттєво впливають інші смуги поглинання. Така ситуація виглядає цілком природною, оскільки такі плівки відповідають найбільш розупорядкованій сполуці.

Якщо проаналізувати розрахунок електронної структури вихідної сполуки  $\beta-Ga_2O_3$  [27, 28], то верх валентної зони у даній сполуці формується 2p-орбітальми кисню. Дно зони провідності формується гібридизованими 2p-станами кисню і 4s4p-станами галію. При цьому основний вклад у дно зони провідності вносять 4s-стани Ga ( $\approx 60\%$ ) [27–29]. В [30] встановлено сильну гібридизацію станів 2p (O) і 4s (Ga). Згідно з розрахунками електронної енергетичної структури  $\beta-Ga_2O_3$  [29], електронні переходи з верху валентної зони у дно зони провідності перебувають в області 5–8 eВ. При цьому максимум електронної густини припадає на  $\sim 6.5$  eВ. Одержані нами значення для плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  попадають в область вказаних густин міжзонних переходів. При цьому отримана величина  $E_0$  є дещо вищою ніж для порівнюваних плівок  $\beta-Ga_2O_3$  та  $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ . Така ситуація може бути зумовлена різницею у гібридизації 2p-станів O і 4s-станів Ga, що формують дно зони провідності, внаслідок домішки електронних станів іонів  $La^{3+}$  і  $Eu^{3+}$ , які характерні для сполуки  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$ . На основі отриманих величин  $E_0$  для плівок, показаних у табл. 1 можна стверджувати, що спектральна залежність показника заломлення у видимій області в тонких плівках  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  в

основному визначається переходами із зони 2p-станів кисню, що формують верхній заповнений рівень валентної зони, у дно зони провідності, утворене гібридизованими 2p-станами O і 4s-станами Ga з домішкою електронних рівнів іонів  $La^{3+}$  і  $Eu^{3+}$ .

Згідно з результатами роботи Губбса [31] ступінь іонності хімічного зв'язку визначається як  $f_i = \sqrt{E_0/E_d}$ . Його значення для плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  також наведені у табл. 1. Як видно, отримані нами плівки характеризуються досить високим значенням  $f_i$ , яке переважає це значення в тонких плівках  $\beta-Ga_2O_3$  та  $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$  [25, 26].

Виходячи із співвідношення (2) і приймаючи до уваги, що валентність аніона  $Z_a = 2$ , визначимо координаційне число першої координаційної сфери катіона. При цьому, не враховуючи незначний процент домішки (1 мас. %), для визначення  $n_e$  будемо виходити з того, що  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3 = (La_{0.06}Ga_{0.94}O_{1.5})(La_{0.06}Ga_{0.94}O_{1.5})$  і в одній формульній одиниці  $La_{0.06}Ga_{0.94}O_{1.5}$  величина  $n_e = 6$ .

Враховуючи змішаний іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку в  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$  величину  $\beta$  визначаємо із співвідношення

$$\beta = 0.26f_i + 0.37(1 - f_i). \quad (3)$$

В результаті для плівок  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$  при визначенні координаційного числа отримуємо  $N_C = 2.40$ .

При розгляді кристалічної структури плівок  $\beta-Ga_2O_3$ , у якій формуються і отримані нами плівки  $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3:Eu$ , необхідно враховувати, що в ній іони  $Ga^{3+}$  займають дві нееквівалентні кристалографічні позиції – одну з тетраедричним і другу з октаедричним кисневим оточенням іонів  $Ga^{3+}$

[32]. Крім цього, у структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  шість комплексів з тетраедричним оточенням атомів галію ( $\text{GaO}_4$ ) оточують кожну спарену подвійну комірку з октаедричним кисневим оточенням атомів галію ( $\text{GaO}_6$ ) [28]. Виходячи з цього, в середньому, на 8 атомів Ga в ідеальній ґратці  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  припадає 36 атомів O, або на кожен атом Ga в середньому припадає 4.5 атоми O. Одержане нами значення  $N_C$  дещо менше від вказаної величини і дане відхилення в сторону зменшення, найбільш імовірно, зумовлені аніонними вакансіями як невід'ємним елементом структури реальних оксидних кристалічних ґраток [33]. Подібна ситуація спостерігається і у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  [25, 26]. При цьому відпал даних плівок у кисневій атмосфері приводить до деякого збільшення координаційного числа катіона.

Для більшості напівпровідникових та діелектричних матеріалів властиве характеристичне поглинання в УФ області спектру. Характеристичні довжини хвиль ультрафіолетового поглинання або середня міжзонна довжина хвилі осцилятора  $\lambda_0$  може бути визначена з формули для опису дисперсії в одноосциляторній моделі Зельмеєра [34],

$$\frac{(n_0^2-1)}{(n^2-A)} = 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \quad (4)$$

яка є дещо видозміненою моделлю порівняно зі співвідношенням (1). У співвідношенні (4)  $n_0$  – це статичний показник заломлення, який дає деяку уяву про структуру і густину матеріалу. Величини  $n_0$  і  $\lambda_0$  визначаються за залежністю  $(n^2-A)^{-1}$  від  $\lambda^{-2}$ . Одержані значення  $n_0$  і енергії осцилятора  $E_{01}$ , яка визначалась через  $\lambda_0$ , також наведені в табл. 1. Як видно з таблиці, значення  $n_0$  у тонких плівках  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$  є дещо меншими ніж у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ . Така ситуація імовірно зумовлена більшим порушенням структури ґратки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при заміні частини іонів  $\text{Ga}^{3+}$  з іонним радіусом 0.62 Å на іони  $\text{La}^{3+}$  з більшим іонним радіусом 1.04 Å та  $\text{Eu}^{3+}$  з іонним радіусом 1.09 Å [35]. Заміна частини іонів  $\text{Ga}^{3+}$  в кристалічній ґратці  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  на іони  $\text{Y}^{3+}$  з іонним радіусом 0.93 Å, зумовлює менші деформації кристалічної ґратки, що і зумовлює ближчі статичні показники заломлення у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ . Імовірно, також, що більша різниця в іонних радіусах катіонів і відповідно більша деформація кристалічної ґратки зумовлює більшу розбіжність між величинами  $E_0$  та  $E_d$  для плівок  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$  порівняно із двома іншими плівками, наведеними у табл. 1.

Згідно з [36], середнє значення енергії осцилятора  $E_{01}$  пов'язане зі статичним показником заломлення  $n_0$  співвідношенням:

$$n_0^2 = 1 + C \frac{(h\nu_p)^2}{E_{01}^2} \quad (5)$$

де  $h\nu_p$  – енергія плазмових коливань для валентних електронів і  $C$  – параметр, що залежить від матричних елементів. Як видно з виразу (5), існує обернено пропорційна залежність між статичним показником заломлення та середнім значенням енергії осцилятора і прямо пропорційна залежність між статичним показником заломлення і матричними елементами та енергією плазмових коливань. Враховуючи, що у плівках  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , порівняно із двома іншими плівками у табл. 1 ми спостерігаємо одночасне зменшення  $n_0$  та  $E_{01}$ , можна зробити висновок, що у плівках  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$  на форму дисперсійної кривої порівняно з середньою енергією осцилятора  $E_{01}$  більший вплив має величина матричного елемента  $C$  і енергія плазмових коливань ансамблю валентних електронів.

## Висновки

Проведені дослідження показують, що тонкі плівки  $(\text{La}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , одержані високочастотним іонно-плазмовим розпиленням формуються в моноклінній кристалічній структурі, яка відповідає структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Встановлено, що для свіжо нанесених плівок характерна аномальна дисперсія, а після відпалу в атмосфері аргону у плівках спостерігається нормальна дисперсія показника заломлення, яка визначається в основному переходами із зони 2p-станів кисню, що формують верхній заповнений рівень валентної зони, у дно зони провідності, утворене гібридизованими 2p-станами кисню і 4s-станами галію. Дисперсія показника заломлення таких плівок визначається особливостями їх енергетичної будови, кристалохімічними властивостями та енергією плазмових коливань ансамблю валентних електронів.

**Бордун О. М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

**Бордун Б. О.** – аспірант кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій;

**Медвідь І. І.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

**Кухарський І. Й.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

**Максимчук Д. М.** – асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

**Кофлюк І. М.** – асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки.

[1] Yu. Qin, Zh. Wang, K. Sasaki, J. Ye and Yu. Zhang, *Recent progress of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> power technology: large-area devices, packaging and applications*, Jpn. J. Appl. Physics 62, SF0801 (2023); <https://doi.org/10.35848/1347-4065/acb3d3>.

[2] L. K. Ping, D. D. Berhanuddin, A. K. Mondal, P. S. Menon and M. A. Mohamed, *Properties and perspectives of ultrawide bandgap Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in optoelectronic applications*, Chinese J. of Physics 73, 195 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.06.015>.

- [3] F. Shi and H. Qiao, *Preparations, properties and applications of gallium oxide nanomaterials – A review*, Nano Select 3, 348 (2022); <https://doi.org/10.1002/nano.202100149>.
- [4] F.B. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio and Q.X. Guo, *Structural and optical properties of  $Ga_2O_3$  films on sapphire substrates by pulsed laser deposition*, J. Cryst. Growth 387, 96 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.022>.
- [5] T. Miyata, T. Nakatani and T. Minami, *Manganese-activated gallium oxide electroluminescent phosphor thin films prepared using various deposition methods*, Thin Sol. Films 373, 145 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01123-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01123-8).
- [6] Yu Lv, J. Ma, W. Mi, C. Luan, Zh. Zhu and H. Xiao, *Characterization of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  thin films on sapphire (0001) using metal-organic chemical vapor deposition technique*, Vacuum 86 (12), 1850 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.019>.
- [7] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt and J.F. Muth, *A visible transparent electroluminescent europium doped gallium oxide device*, Mater. Sci. Eng. B 146 (1–3), 252 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.060>.
- [8] J.-T. Yan and Ch.-T. Lee, *Improved detection sensitivity of Pt/ $\beta$ - $Ga_2O_3$ /GaN hydrogen sensor diode*, Sensors and Actuators B 143 (1), 192 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.040>.
- [9] M. Passlack, M. Hong, E.F. Schubert, J.R. Kwo, J.P. Mannaerts, S.N.G. Chu, N. Moriya and F.A. Thiel, *In situ fabricated  $Ga_2O_3$ -GaAs structures with low interface recombination velocity*, Appl. Phys. Lett. 66 (5), 625 (1995); <https://doi.org/10.1063/1.114034>.
- [10] V. Vasylytsiv, A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, L. Kostyk, R. Lys, D. Slobodzyan, R. Jakiela, B. Pavlyk and A. Suchocki, *Correlation between electrical conductivity and luminescence properties in  $\beta$ - $Ga_2O_3:Cr^{3+}$  and  $\beta$ - $Ga_2O_3:Cr,Mg$  single crystals*, J. Vacuum Science & Technol. A. 39 (3), 033201 (2021); <https://doi.org/10.1116/6.0000859>.
- [11] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharsky, D.M. Maksymchuk and I.I. Medvid, *Luminescence of Cr-doped  $\beta$ - $Ga_2O_3$  thin films*, Phys. and Chem. of Sol. State, 24 (3), 490 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.490-494>.
- [12] L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi and Yu Lv, *Structural and optical properties of heteroepitaxial beta  $Ga_2O_3$  films grown on MgO (100) substrates*, Thin Sol. Films 520 (13), 4270 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.027>.
- [13] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo and Sh. Nakagomi, *Sol-gel prepared  $\beta$ - $Ga_2O_3$  thin films for ultraviolet photodetectors*, Appl. Phys. Lett. 90 (3), 031912 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2432946>.
- [14] K. Shimamura, E.G. Villora, T. Ujiie and K. Aoki, *Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped  $\beta$ - $Ga_2O_3$  single crystals*, Appl. Phys. Lett. 92 (20), 201914 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2910768>.
- [15] N. Majewska, A. Muñoz, Ru-Shi Liu and S. Mahlik, *Influence of Chemical and Mechanical Pressure on the Luminescence Properties of Near-Infrared Phosphors*, Chem. Mater. 35, 4680 (2023); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00203>.
- [16] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Y. Kukharsky and I.I. Medvid, *Photoluminescence Properties of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  Thin Films Produced by Ion-Plasma Sputtering*, J. Appl. Spectrosc. 84 (1), 46 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>.
- [17] C. Remple, L. M. Barmore, J. Jesenovc, J. S. McCloy and M. D. McCluskey, *Photoluminescence spectroscopy of  $Cr^{3+}$  in  $\beta$ - $Ga_2O_3$  and  $(Al_{0.1}Ga_{0.9})_2O_3$* , J. Vac. Sci. Technol. A 41, 022702 (2023); <https://doi.org/10.1116/6.0002340>.
- [18] N. Pushpa, M.K. Kokila and K.R. Nagabhushana, *Red luminescence from  $La_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphor prepared by Sol-Gel method*, Materials Letters: X 18, 100205 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2023.100205>.
- [19] I.O. Bordun, O.M. Bordun, I.Yo. Kukharsky and Zh.Ya. Tsapovska, *Structure and Cathodoluminescence of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films obtained at Different Conditions*, Acta Physica Polonica A 133 (4), 914 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.914>.
- [20] B. N. Rao, P. T. Rao, Sk. E. Basha, D. S. L. Prasanna, K. Samatha and R. K. Ramachandra, *Optical response of  $Eu^{3+}$ -activated  $MgAl_2O_4$  nanophosphors for Red emissive. LED Applications*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 34, 955 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10341-w>.
- [21] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.I. Medvid and I.Yo. Kukharsky, *Microstructure and Thermally Stimulated Luminescence of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  Thin Films*, Acta Physica Polonica A 133 (4), 910 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.910>.
- [22] Б.Ф. Биленький, Р.Я. Волощук и Ю.В. Данилюк, *О применимости методик расчета оптических параметров тонких полупроводниковых пленок на прозрачных подложках*, Опт. и спектр. 67 (5), 1150 (1989).
- [23] А.С. Валеєв, *Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев*, Опт. и спектр. 15 (4), 500 (1963).
- [24] S.H. Wemple and M. Di Domenico, *Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials*, Phys. Rev. B. 3, 1338 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1338>.
- [25] O.M. Bordun, I.Y. Kukharsky, B.O. Bordun and V. B. Lushchanets, *Dispersion of Refractive Index of  $\beta$ - $Ga_2O_3$  Thin Films*, J. Appl. Spectrosc. 81 (5), 771 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10812-014-0004-9>.
- [26] O.M. Bordun, I.Y. Kukharsky and I.I. Medvid, *Dispersion Properties of  $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$  Thin Films*, J. Appl. Spectrosc. 83 (1), 141 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0257-6>.

- [27] S.K. Sampath and J.F. Cordaro, *Optical Properties of Zinc Aluminate, Zinc Gallate, and Zinc Aluminogallate Spinels*, J. Am. Ceram. Soc. 81 (3), 649 (1998); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>.
- [28] Sh. Ono, J. P. Brodholt and G. D. Price, *First-principles simulation of high-pressure polymorphs in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Phys. Chem. Miner. 35 (7), 381 (2008); <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0231-9>.
- [29] F. Litimein, D. Rached, R. Khenata and H. Baltache, *FPLAPW study of the structural, electronic, and optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Monoclinic and hexagonal phases*, J. Alloys Comp. 488 (1), 148 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.092>.
- [30] M. Michling and D. Schmeißer, *Resonant Photoemission at the O1s threshold to characterize β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals*, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 34, 012002 (2012); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/34/1/012002>.
- [31] M.R. Tubbs, *A Spectroscopic Interpretation of Crystalline Ionicity*, Phys. Stat. Sol. B 41 (1), K61 (1970); <https://doi.org/10.1002/pssb.19700410164>.
- [32] J. Ahman, G. Svensson and J. Albertsson, *A Reinvestigation of β-Gallium Oxide*, Acta Cryst. C 52 (6), 1336 (1996); <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>.
- [33] M. A. Blanco, M. B. Sahariah, H. Jiang, A. Costales and R. Pandey, *Energetics and migration of point defects in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B 72 (18), 184103 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.184103>.
- [34] M. Abdel-Baki, F. A. Abdel Wahab and F. El-Diasty, *Optical characterization of xTiO<sub>2</sub>-(60-x)SiO<sub>2</sub>-40Na<sub>2</sub>O glasses: I. Linear and nonlinear dispersion properties*, Mater. Chem. Phys. 96 (2-3), 201 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.022>.
- [35] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, Acta Cryst. B25 (5), 925 (1969); <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.
- [36] D. R. Penn, *Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors*, Phys. Rev. 128, 2093 (1962); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093>.

О.М. Bordun, B.O. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky, D.M. Maksymchuk,  
I.M. Kofliuk

## Dispersion properties of thin films of (La<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, [oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

Refractive index dispersion of (La<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu thin films prepared by radio-frequency ion-plasma sputtering was investigated. It was found that the films have a polycrystalline structure corresponding to the monoclinic structure of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is shown that the freshly deposited films are characterised by an abnormal dispersion, and after annealing in argon, a normal dispersion of the refractive index is observed. It was found that at normal dispersion, the spectral dependence of the index of refraction in the visible spectrum is mainly a function of electronic transitions from the 2p-state oxygen band, forming the upper filled level of the valence band to the lower level of conduction band, which is formed by hybridized 2p states of oxygen and 4s states of gallium. Two single-oscillator approximation models were analysed and compared for the films annealed in argon, and the approximating parameters, scattering energy, ionicity of the chemical bond, coordination number, and static refractive index were determined.

**Keywords:** thin film, lanthanum and gallium oxide, refractive index, dispersion.