

О.М. Бордун, Б.О. Бордун, І.Й. Кухарський, Д.М. Максимчук, І.І. Медвідь  
**Люмінесценція тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легованих хромом**

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,  
[oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

Наведено результати досліджень спектрів оптичного збудження та свічення фотолюмінесценції (ФЛ) і катодолюмінесценції (КЛ) в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легованих хромом. У спектрах фотозбудження спостерігаються широкі смуги, зумовлені генерацією електронно-діркових пар та переходами з основного рівня <sup>4</sup>A<sub>2</sub> на збуджені стани <sup>4</sup>T<sub>1</sub> та <sup>4</sup>T<sub>2</sub> в іонах Cr<sup>3+</sup>. На спектрах люмінесценції на фоні широкої безструктурної смуги з максимумом в околі 700 нм, зумовленої переходами <sup>4</sup>T<sub>2</sub> – <sup>4</sup>A<sub>2</sub> в іонах Cr<sup>3+</sup>, спостерігаються R-лінії та фононні повторення R-ліній. Проведено визначення сили кристалічного поля D<sub>q</sub> та інтерпретацію стоксових та антистоксових повторень R-ліній.

**Ключові слова:** оксид галію, активатор, тонка плівка, фотолюмінесценція, катодолюмінесценція.

Подано до редакції 05.03.2023; прийнято до друку 07.09.2023.

## Вступ

Вивчення оптичних властивостей центрів свічення, створених іонами Cr<sup>3+</sup> при фото- і катодному збудженні, викликає безумовний інтерес дослідників, оскільки ціла низка кристалофосфорів з цим активатором використовується на практиці. Серед них важливе місце посідає  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> як у монокристалічному [1–3], так і тонкоплівковому чи нанокристалічному [4–6] станах. Інтерес до цих сполук не зменшується у зв'язку з розширенням областей їх практичного застосування, де висуваються нові вимоги до властивостей люмінофорів. Такою областю, наприклад, є дослідження плоских екранів PDP (plasma, display, panel), які активно розвиваються [7].

Крім цього,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є практично ідеальною матрицею для введення іонів Cr<sup>3+</sup>, оскільки останній має іонний радіус 0,62 Å, який майже ідентичний до радіуса іона Ga<sup>3+</sup> в октаедричній координації [8]. Однак, незважаючи на велику кількість робіт, залишається не до кінця вивченим питання про природу таких центрів свічення і впливу на них реальних структурних параметрів ґратки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Властивості реальних кристалічних ґраток визначаються як методом так і умовами одержання

досліджуваних зразків. У зв'язку з цим, у роботі досліджуються спектри збудження та люмінесценції тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового наплення. Даний метод вважається оптимальним для одержання багатокомпонентних діелектричних і напівпровідникових плівок [9].

## I. Методика експерименту

Тонкі плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> товщиною 0.3–0.8 мкм одержано ВЧ іонно-плазмовим напленням на підкладках з плавненого кварцу (*v*-SiO<sub>2</sub>). ВЧ розплення проводилось в атмосфері аргону у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Сировиною для виготовлення мішені був  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки ОСЧ (чистота 99,99%). До матеріалу мішені додавалась легуюча домішка у вигляді оксиду Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 мас.%. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка на повітрі при 1000–1100 °С. Дифракційні дослідження отриманих плівок з використанням Х-променів показали, як і для нелегованих плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наявність полікристалічної структури з

переважною орієнтацією у площинах (400), (002), (111) і (512). Більш детально дифрактограми для плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  описані нами раніше в [10].

Дослідження спектрів збудження люмінесценції і фотолюмінесценції (ФЛ) проводилось на спектрофлуориметрі CM-2203 з реєструючою головкою Hamamatsu R928 у спектральній області 220–800 нм.

Дослідження катодолюмінесцентних (КЛ) властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження ( $\tau = 3$  мкс,  $f = 20$  Гц). Вимірювання спектрів свічення проводилось на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А. Спектри вимірювались за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався міліамперметром, а також передавався через аналогово-цифровий перетворювач інтерфейсу на комп'ютер ІВМ/РС для запису спектру люмінесцентного свічення. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок керування. Дослідження спектрів люмінесценції проводилось в діапазоні довжин хвиль 300–800 нм при температурі 295 К.

## II. Результати і обговорення

Проведені нами дослідження показують, що для невідпалених плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  характерне слабке люмінесцентне свічення і фотозбудження як власної, так і домішкової люмінесценції. Тому дослідження проводились на тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , відпалених на повітрі.

Виявлений вплив наявності та складу атмосфери термообробки на вихід власної і домішкової люмінесценції показує важливу роль дефектів кристалічної ґратки у процесах захоплення і рекомбінації носіїв заряду у плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ . Зокрема, проведені дослідження електропровідності тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  [11] показують вплив умов одержання на концентрацію мілких донорних рівнів, зумовлених міжвузловими атомами галію та глибоких донорних рівнів, зумовлених кисневими вакансіями. Виходячи з цього, імовірно  $\text{Cr}^{3+}$ -центри з найближчим оточенням збуджуються, в основному, за рахунок міграційного механізму від точкових дефектів, які виконують роль центрів сенсibilізації. Такі центри свічення можуть розташовуватись в місцях скупчення точкових дефектів, наприклад, біля дислокацій, границь зерен або поверхні.

Характерні спектри ФЛ та КЛ тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  наведено на рис. 1. Як видно з отриманих результатів, спектри ФЛ і КЛ отриманих плівок, відпалених на повітрі, складаються з власного свічення матриці  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , яке проявляється в широкій смузі з максимумами в області 400 нм (3,10 еВ) і активаторного свічення  $\text{Cr}^{3+}$ , яке проявляється у смузі свічення в червоній області спектру з максимумом біля 700 нм (1,77 еВ). Характерно, що у спектрах ФЛ домінує власна люмінесценція, а у спектрах КЛ – домішкова люмінесценція  $\text{Cr}^{3+}$  в “червоній” області

спектру (рис. 1). Раніше [12–14], було показано, що смуга власної люмінесценції в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , є складною і містить дві смуги свічення з максимумами в області 395 та 415 нм (3,15 та 3,00 еВ).

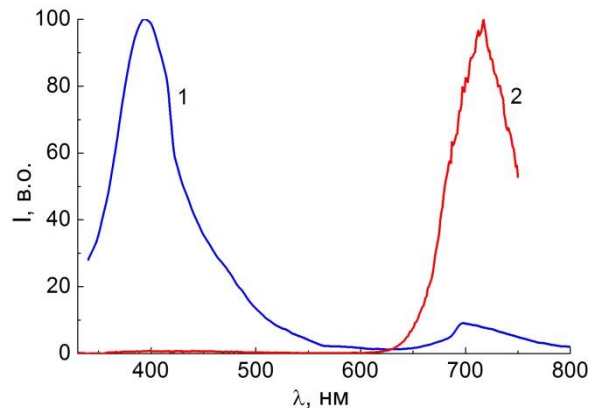
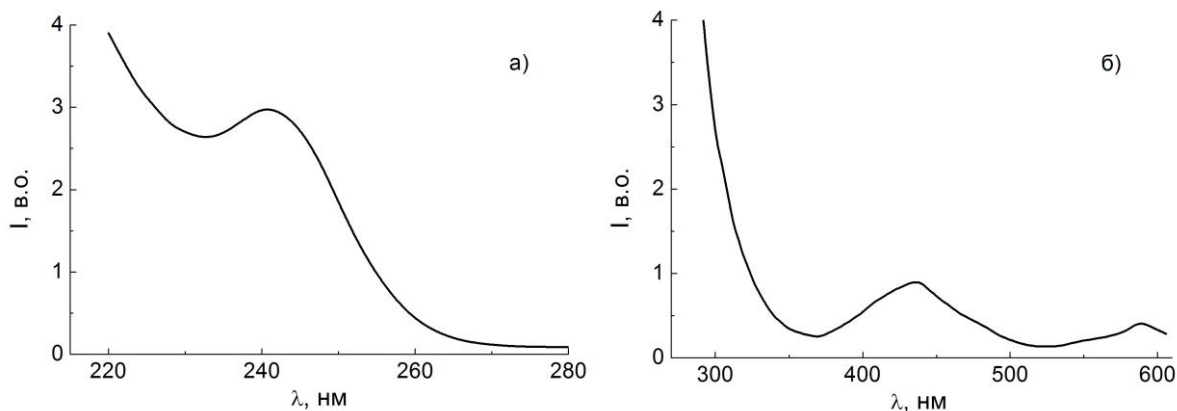


Рис. 1. Спектр ФЛ ( $\lambda_{\text{ex}} = 240$  нм) (1) та КЛ (2) тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  після термообробки на повітрі,  $T=295$  К.

Характерні спектри збудження власної та домішкової люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  наведено на рис. 2. Зазначимо, що для обох видів свічення домінує смуга збудження з максимумом в області 240 нм (5,15 еВ) і спостерігається ще більш інтенсивне збудження в короткохвильовій області. Крім того, у спектрах фотозбудження домішкової люмінесценції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  проявляються дві слабші смуги збудження з максимумами в області 440 нм (2,82 еВ) та 600 нм (2,07 еВ). Найінтенсивніша смуга збудження люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  з максимумом в області 240 нм зумовлена поглинанням ґраткою основи з генерацією електронно-діркових пар [14–16]. Слабші смуги збудження люмінесценції не спостерігаються при збудженні чистих плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [14–16] і пов'язуються з активаторним свіченням. Основним термом іона  $\text{Cr}^{3+}$  є орбітальний синглет  $4A_2 (t_2^3)$ . Переходи  $4A_2 \rightarrow 4T_2 (t_2^2 3T_1, e)$  (U),  $4A_2 \rightarrow 4T_1 (t_2^2 3T_1, e)$  (Y) і  $4A_2 \rightarrow 4T_1 (t_2, e^2 3A_2)$  (V) в іоні  $\text{Cr}^{3+}$  дають у спектрах поглинання три широкі смуги: відповідно U, Y- і V-смуги. У багатьох кристалах, у тому числі з октаедричним оточенням іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , характерним для плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  [17], третя смуга V попадає в область власного поглинання і не спостерігається [18, 19]. Виходячи з цього, виявлені нами дві смуги фото збудження у спектрах тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  можна пов'язати з U-смугою (з максимумом в області 600 нм) та Y-смугою (з максимумом в області 440 нм).

Різниця енергій рівнів  $4T_2 (t_2^2 e)$  і  $4A_2 (t_2^3)$  рівна  $10 D_q$  [20]. У зв'язку з цим на основі першої широкої смуги збудження люмінесценції  $4A_2 (t_2^3) \rightarrow 4T_2 (t_2^2 e)$  (U-смуга) визначалась сила кристалічного поля  $D_q$ . Проведені розрахунки для плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , відпалених на повітрі дають  $D_q = 1667 \text{ cm}^{-1}$ . Відзначимо, що проведені розрахунки величини  $D_q$  в монокристалічних зразках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  [21] дають величину  $D_q = 1680,7 \text{ cm}^{-1}$ . Як бачимо, отримані результати досить близькі між собою, а незначне послаблення кристалічного поля в тонких плівках

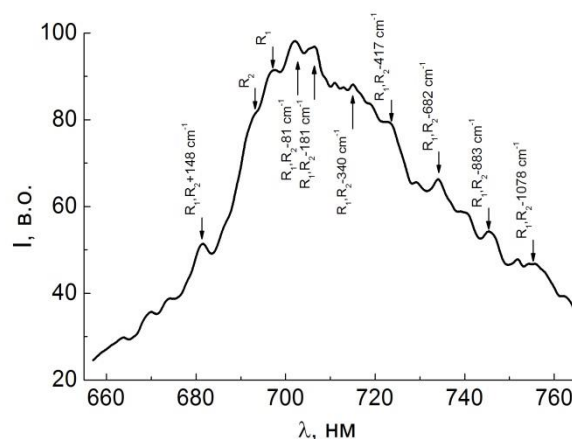


**Рис. 2.** Спектр збудження люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  для світіння 400 нм (а) та 700 нм (б),  $T=295\text{ K}$ .

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  відносно монокристалічних зразків, можна пояснити наявністю у плівках більшого числа кисневих вакансій та меншою густиною пакування плівок відносно монокристалічних зразків. Така ситуація є типовою для плівок, які одержуються в умовах низького тиску, зокрема і при ВЧ-напиленні [9].

Оксид галію має моноклінну структуру і іони  $\text{Cr}^{3+}$  в структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  перебувають в октаедричному кисневому оточенні [17]. В такому оточенні з центром інверсії електродипольні переходи заборонені за парністю. Тому люмінесцентний спектр може бути зумовленим або зміщенням іонів хрому з центру інверсії, або взаємодією з коливаннями кристалічної ґратки. Як видно з рис. 3, спектр люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  складається з низки ліній і смуг різної інтенсивності, які накладаються на широку безструктурну смугу, що виникає внаслідок випромінювального переходу  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  [18]. Ці лінії і смуги зумовлені різними електронними переходами в іонах  $\text{Cr}^{3+}$ . Згідно з [22, 23] у спектрах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  при 689,7 нм і 696,6 нм спостерігається дві R-лінії різної інтенсивності, зумовлені електронними переходами в основний стан  ${}^4\text{A}_2$  з двох підрівнів розщепленого в кристалічному полі  ${}^2\text{E}$ -стану ( $\bar{\text{E}}$  і  $2\bar{\text{A}}$ ) (так звані безфононні (БФЛ) або нуль-фононні переходи). На отриманих спектрах КЛ тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  (рис. 3) дані смуги проявляються у вигляді локальних максимумів на фоні безструктурної широкої смуги, зумовленої переходом  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ . У більш довгохвильовій області від R-ліній на фоні цієї смуги проявляється декілька слабких ліній, зумовлених фонними повторами цих же безфононних переходів (коливні або вібронні смуги), які зміщені відносно R-ліній у довгохвильову область спектру (стоксові смуги). У плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  такі бокові фононні смуги проявляються при 703, 708, 716, 720, 734, 745 і 756 нм. Якщо врахувати, що стоксові смуги виникають внаслідок розміну частини енергії переходів  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  на теплові коливання кристалічної ґратки, то внаслідок суперпозиції енергії електронних переходів  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  з енергією атомних коливань виникають антистоксові фононні супутники R-ліній, які у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  проявляються при 683 нм. Характерні смуги випромінювання у спектрах люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  та їх

інтерпретація наведені у табл. 1. Зазначимо, що одержані результати добре узгоджуються з дослідженням коливних спектрів монокристалів і тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ , проведених в [24 – 27].



**Рис. 3.** Спектр КЛ активаторного світіння тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  і характерні смуги випромінювання.

**Таблиця 1.**

Смуги у спектрі люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  ( $T = 295\text{ K}$ )

Максимум смуги випромінювання, нм	Інтерпретація
683	$R_1, R_2 + 148\text{ cm}^{-1}$
690	$R_2$
699	$R_1$
703	$R_1, R_2 - 81\text{ cm}^{-1}$
708	$R_1, R_2 - 181\text{ cm}^{-1}$
716	$R_1, R_2 - 340\text{ cm}^{-1}$
720	$R_1, R_2 - 417\text{ cm}^{-1}$
734	$R_1, R_2 - 682\text{ cm}^{-1}$
745	$R_1, R_2 - 883\text{ cm}^{-1}$
756	$R_1, R_2 - 1078\text{ cm}^{-1}$

Зазначимо також, що для R-ліній у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ , максимуми яких розташовані при 690 і 699 нм, спостерігається незначний довгохвильовий зсув відносно максимумів 689,7 та 696,6 нм, характерних для монокристалічних зразків. Згідно з діаграмою Танабе-Сугано [18], така ситуація свідчить

про послаблення сили локального кристалічного поля і добре узгоджується із визначеною нами вище силою кристалічного поля  $D_q$ . Разом з тим, більше розширення цих ліній у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  відносно монокристалічних зразків свідчить про зростання діапазону зміни такої сили. Реалізацію зменшення сили локального кристалічного поля логічно очікувати при зростанні числа вакансій атомів лігандів навколо атомів хрому та зменшення густини пакування плівок відносно монокристалічних зразків. Крім того, внаслідок нерівномірного розподілу таких вакансій по об'єму зразка, у плівках і спостерігається збільшення діапазону зміни сили локального кристалічного поля.

## Висновки

Проведені дослідження показують, що тонкі плівки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  можуть бути використані як люмінофори з червоним кольором свічення при електронному збудженні. На основі спектрів фотозбудження визначено силу кристалічного поля  $D_q$  та показано, що вона дещо менша ніж у монокристалічних зразках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ . Така ситуація пов'язується з більшою кількістю кисневих вакансій у плівках відносно монокристалічних зразків. У спектрах КЛ тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  спостерігаємо широку безструктурну смугу люмінесценції з максимумом в околі 700 нм, яка відповідає електронно-коливним переходам

${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ . На фоні цієї смуги проаналізовано як R-ліній (перехід  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ), так і фононні повторення R-ліній (стоксові та антистоксові). Проаналізовано отримані спектри у зв'язку із силою кристалічного поля.

**Бордун О. М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Бордун Б. О.** – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Кухарський І. Й.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Максимчук Д. М.** – асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Медвідь І. І.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка

- [1] Z. Galazka, S. Ganschow, A. Fiedler, R. Bertram, D. Klimm, K. Irmscher, R. Schewski, M. Pietsch, M. Albrecht and M. Bickermann, *Doping of Czochralski-grown bulk  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals with Cr, Ce and Al*, J. Cryst. Growth 486, 82 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.022>.
- [2] 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  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr,Mg}$  single crystals*, J. Vacuum Science & Technol. A., 39 (3), 033201 (2021); <https://doi.org/10.1116/6.0000859>.
- [3] C. Remple, L. M. Barmore, J. Jesenovec, J. S. McCloy, and M. D. McCluskey, *Photoluminescence spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$* , J. Vac. Sci. Technol. A 41, 022702 (2023); <https://doi.org/10.1116/6.0002340>.
- [4] E. Nogales, J. A. Garcia, B. Méndez and J. Piqueras, *Red luminescence of Cr in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanowires*, J. Appl. Phys. 101 (3), 033517 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2434834>.
- [5] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharsky and I.I. Medvid, *X-Ray Luminescence of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Thin Films*, J. Appl. Spectrosc. 86 (6), 1010 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00932-4>.
- [6] M. Xu, W. Ge, X. Zhang, P. Zhang and Y. Li, *Novel one-dimensional  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  nanofibers with broadband emission for near infrared LED sources*, J. of Luminescence 246, 118831 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118831>.
- [7] J. H. Cha, K. H. Kim, Y. S. Park, S. J. Kwon and H. W. Choi, *Luminescence Characteristics of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Thick Film Doped with  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  at Various Sintering Temperatures*, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (10R), 6702 (2007); <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.6702>.
- [8] 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>.
- [9] K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, Thin Film Materials Technology. Sputtering of Compound Materials. (William Andrew Inc., Springer-Verlag GmbH & Co. KG, 2004).
- [10] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.J. Kukharsky, I.I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska and D. S. Leonov, *Structure and Electrical Conductivity of the Thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Films*, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 15 (2), 299 (2017).
- [11] O.M. Bordun, I.Yo. Kukharsky, I.I. Medvid, D.M. Maksymchuk, F.O. Ivashchyshyn, D. Calus, and D.S. Leonov, *Electrical Conductivity of Pure and  $\text{Cr}^{3+}$ -Doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Thin Films*, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 20 (2), 321 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.321>.

- [12] K. Shimamura, E.G. Villora, T. Ujiie and K. Aoki, *Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals*, Appl. Phys. Lett. 92 (20), 201914 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2910768>.
- [13] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt and J.F. Muth, Mater. Sci. Eng. B 146, 252 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.07.060>.
- [14] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharsky and I.I. Medvid, *Photoluminescence Properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Produced by Ion-Plasma Sputtering*, J. Appl. Spectrosc. 84 (1), 46 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>.
- [15] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo and E.-Q. Xie, *Structural and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibres Fabricated by Electrospinning Method*, Chinese Phys. Lett. 25 (10), 3787 (2008); <https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/10/073>.
- [16] 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GaAs structures with low interface recombination velocity*, Appl. Phys. Lett. 66 (5), 625 (1995); <https://doi.org/10.1063/1.114034>.
- [17] R. Rao, A.M. Rao, B.Xu, J. Dong, S. Sharma and M.K. Sunkara, *Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires*, J. Appl. Phys. 98 (9), 094312 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.2128044>.
- [18] D.T. Svyrydov, R.K. Svyrydova, Y.P. Smyrnov, *Optical spectra of transition metal ions in crystals*, Nauka, (1976).
- [19] O. M. Bordun, V. G. Bihday and I. Yo. Kukharsky, *Photo- and Cathodoluminescence of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr Thin Films*, J. Appl. Spectrosc. 81 (1), 43 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9884-y>.
- [20] N.O. Gopal, K.V. Narasimhulu, C.S. Sunandana, J. Lakshmana Rao, *EPR and optical absorption spectral studies of Cr<sup>3+</sup> ions doped in nickel maleate tetrahydrate single crystal*, Physica B:Cond. Matter 348 (1–4), 335 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.12.008>.
- [21] J.G. Zhang, B. Li, C.T. Xia, J. Xu, Q. Deng, X.D. Xu, F. Wu, W.S. Xu, H.S. Shi, G. Q. Pei and Y.Q. Wu, *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.* 50 (1), 51 (2007); <https://doi.org/10.1007/s11431-007-2026-5>.
- [22] Y. Tokida and S. Adachi, *Photoluminescence spectroscopy and energy-level analysis of metal-organic-deposited Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> films*, J. Appl. Phys. 112 (6), 063522 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4754517>.
- [23] A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. V. Tsvetkova and B. V. Pavlyk, *Luminescence OF  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals doped with chromium*, J. Phys. Stud. 23 (3), 3301 (2019); <https://doi.org/10.30970/jps.23.3301>.
- [24] D. Dohy and G. Lucazeau, *Valence force field and raman spectra of  $\beta$  Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Mol. Struct. 79, 419 (1982); [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(82\)85094-1](https://doi.org/10.1016/0022-2860(82)85094-1).
- [25] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky, V.V. Ptashnyk, M.V. Partyka, *Structure and Vibrational Spectra of thin Films  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, 17 (4), 515 (2016); <https://doi.org/10.15330/pcss.17.4.515-519>.
- [26] M. Alonso-Orts, E. Nogales, J. M. San Juan, M. L. N6, J. Piqueras and B. Mendez, *Modal Analysis of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr Widely Tunable Luminescent Optical Microcavities*, Phys. Rev. Appl. 9, 064004 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.064004>.
- [27] G. Naresh-Kumar, H. Macintyre, S. Shanthi, P. R. Edwards, R.W. Martin, D. Krishnamurthy, K. Sasaki and A. Kuramata, *Origin of Red Emission in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Analyzed by Cathodoluminescence and Photoluminescence Spectroscopy*, Phys. Status Solidi (b) 258 (2), 2000465 (2021); <https://doi.org/10.1002/pssb.202000465>.

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

## Luminescence of Cr-doped $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films

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

The results of investigation of optical excitation, photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) spectra in Cr-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films are presented. The broad bands due to the generation of electron-hole pairs and transitions from the <sup>4</sup>A<sub>2</sub> ground level to the <sup>4</sup>T<sub>1</sub> and <sup>4</sup>T<sub>2</sub> excited states in Cr<sup>3+</sup> ions are observed in the photoexcitation spectra. The R-lines and phonon repetitions of R-lines are observed on the luminescence spectra against the background of a broad structureless band with a maximum around 700 nm, caused by the <sup>4</sup>T<sub>2</sub> – <sup>4</sup>A<sub>2</sub> transitions in Cr<sup>3+</sup> ions. The crystal field force Dq was determined and the Stokes and anti-Stokes repetitions of R-lines were interpreted.

**Key words:** gallium oxide, activator, thin films, photoluminescence, cathodoluminescence.