

Porous Sn-incorporated Ga₂O₃ nanowires synthesized by a combined process of powder sputtering and post thermal annealing

Haram Lee and Hyon Chol Kang[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

(Received October 26, 2019)

(Revised November 15, 2019)

(Accepted November 18, 2019)

Abstract We investigated the post-annealing effect of Sn-incorporated β -Ga₂O₃ (β -Ga₂O₃:Sn) nanowires (NWs) grown on sapphire (0001) substrates using radio-frequency powder sputtering. The β -Ga₂O₃:Sn NWs were converted to a porous structure during the vacuum annealing process at 800°C. Host non-stoichiometric Ga₂O_{3-x} is transformed into stoichiometric Ga₂O₃, where Sn atoms separate and form Sn nano-clusters that gradually evaporate in a vacuum atmosphere. As a result, the amount of Sn atoms was reduced from 1.31 to 0.27 at%. Pores formed on the sides of β -Ga₂O₃:Sn NWs were observed. This increases the ratio of the surface to the volume of β -Ga₂O₃:Sn NWs.

Key words Sn-incorporated Ga₂O₃, Nanowires, Porous structure, Powder sputtering, Annealing

분말 스퍼터링과 후열처리 복합 공정으로 제조한 주석 함유 갈륨 산화물 다공성 나노와이어

이하람, 강현철[†]

조선대학교 재료공학과, 광주, 61452

(2019년 10월 26일 접수)

(2019년 11월 15일 심사완료)

(2019년 11월 18일 게재확정)

요약 라디오파주 분말 스퍼터링 방법으로 sapphire (0001) 기판 위에 Sn을 함유한 β -Ga₂O₃(β -Ga₂O₃:Sn) 나노와이어를 증착하였다. 후열처리 공정의 가스 분위기가 나노와이어 형상의 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 800°C에서 진공 중 열처리 과정에서, as-grown 나노와이어는 다공성 구조로 전이하였다. 비화학양론 Ga₂O_{3-x}는 화학양론 Ga₂O₃로 바뀌고, Sn원자는 응집하여 나노클러스터를 형성한다. Sn 나노클러스터는 증발하여 Sn 원자의 함량은 1.31에서 0.27 at%로 감소하였다. Sn원자의 증발로 인하여 나노와이어 표면에 다수의 기공이 형성되고, 이는 β -Ga₂O₃:Sn 나노와이어의 체적대비 표면적 비율을 증가시킨다.

1. 서론

최근, 나노로드, 나노와이어, 나노벽의 형태를 가진 나노소재의 제조법이 획기적으로 발전하면서, 이를 활용한 다양한 응용 연구가 활성화되었다. 단사정계 구조를 갖는 베타상 갈륨 산화물(β -Ga₂O₃)은 4.9 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 반도체로서[1] metal-insulator-transition (MIT) 현상[2], metal-oxide-semiconductor-field-effect-transistor (MOSFET) 소자로 제작했을 때 우수한 특성으로 각광받

고 있다[3]. MIT 현상은 비화학양론 Ga₂O_{2.2} 정도의 조성비를 가질 때 전도대와 가전대의 중첩이 일어나 전기 전도도가 약 10⁷배 향상되는 것이다[2]. 산소공공이 전자 및 이온에 의한 전기전도를 촉진하는 요인으로 알려져 있다[2,4,5]. MOSFET소자는 기존 Si, SiC, GaN 계열의 고출력 반도체 소자를 대체할 수 있을 것으로 기대된다 [3,6]. 또한 β -Ga₂O₃ 나노와이어는 자외선 및 고감도 가스 센서 소재로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다[7,8]. Tb, Si, Fe, Al, Sn 등의 원소를 도핑하여 전자밀도, 전자이동도 향상 및 감도의 획기적인 증가를 기대할 수 있다[9-13]. 특히 Sn 원소의 도핑은 $\sim 10^{19}$ cm⁻³ 이상의 전자 농도를 갖는 n-형 반도체를 형성하여 MOSFET 소자

[†]Corresponding author
E-mail: kanghc@chosun.ac.kr

를 구현하였다[3,13].

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노와이어는 열화학증기상증착법 및 증기상 전달법으로 제조할 수 있다[7,8,14,15]. 지름과 길이의 종횡비가 매우 큰 나노와이어를 제조하는데 장점이 있지만, 도핑 원소를 첨가할 때 서로 다른 증발 온도로 인하여 한계가 있다. 본 연구진은 라디오주파수(radio frequency) 분말 스퍼터법을 이용하여 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 나노와이어를 제조하는 연구를 시연하였다[16-19]. 비평형상태인 비화학양론 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ 박막의 표면에서 $\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 로의 화학적 재배열이 일어나고, 국부적으로 Ga 나노클러스터가 씨앗이 되어 vapor-liquid-solid(VLS) 방법으로 나노와이어가 성장하는 메커니즘을 규명하였다. 본 연구에서는 분말 스퍼터링 방법으로 Sn을 함유한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn})$ 나노와이어를 제조하고, 후열처리 공정에서 다공성(porous sponge) 구조로 전이하는 현상을 연구하였다. 방사광 X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), transmission electron diffraction(TEM) 결과 분석을 통하여, 첨가된 Sn 원자의 거동이 다공성 구조 형성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 후열처리 공정 과정의 가스분위기에 따른 영향을 규명하였다.

2. 실험 방법

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어는 라디오주파수 분말 스퍼터링 방법으로 제조하였다. $\text{SnO}_2(3 \text{ wt}\%)$ 분말을 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(97 \text{ wt}\%)$ 분말과 혼합하여 스퍼터 타겟으로 사용하였다. 분말 스퍼터링 방법의 장점은 첨가원소의 함량을 자유롭게 조절할 수 있고, 소결된 타겟 대비 비용이 저렴하다는 것이다. 나노와이어의 제조는 스퍼터 가스 환경이 매우 중요하다. 가스유량계(mass flow controller)를 이용하여 순수한 아르곤 가스(순도 = 99.999 %) 20 sccm 주입하고, 증착 도중 5×10^{-3} torr 압력을 일정하게 유지하였다. 입력 라디오주파수 파워는 100 W이고, 기판온도 600°C 를 유지하면서 2시간 동안 증착하였다[19].

As-grown $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어 시편은 후열처리 공정을 수행하였다. 급속열처리 장치를 이용하여 800°C 에서 40분 동안 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 800°C 공정온도에서 질소, 산소, 아르곤 가스를 주입하거나 진공상태를 유지하여 후열처리 공정을 진행함으로써, 가스 분위기와 나노와이어 형상 변화의 상관 관계를 조사하였다. 질소, 산소, 아르곤 가스를 주입한 후 공정 압력은 10 torr이다. 진공상태의 압력은 1×10^{-3} torr이다.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어의 구조를 분석하기 위하여 포항방사광가속기 5D 빔라인에서 방사광 XRD 실험을 수행하였다. 입사 X-선 에너지는 10 keV(파장 = 1.24 Å)으

로 설정하였다. 통상적인 XRD θ -2 θ scan을 측정하여 as-grown 시편 및 후열처리 공정 후 나노와이어 시편의 전체적인 결정구조 변화를 분석하였다. 나노와이어 형상의 변화는 표면 SEM 이미지를 측정하여 고찰하였다. 단면 SEM 측정은 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어 성장과정의 구체적인 실마리를 제공하였다. SEM 측정 도중 EDX 결과로부터 후열처리 공정 전후의 화학조성 변화를 분석하였다. 특히 Sn 원자의 함량 변화는 다공성 구조로의 전이를 유추할 수 있는 실마리를 제공한다. 마지막으로 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어의 원자구조 및 다공성 구조는 고분해능 TEM 사진을 측정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어 합성 결과를 설명한다. Figure 1은 as-grown $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어의 특성 분석 결과이다. Fig. 1(a)는 XRD θ -2 θ scan 결과로서 다수의 브래그 피크가 검출되었는데, 모든 피크는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 원자면으로 특정할 수 있다. $Q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰된 강한 피크는 기판인 sapphire (0006) 브래그 피크에 해당한다. Fig. 1(b)는 단면 SEM 사진으로서 as-grown $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어의 성장기구를 이해할 수 있다. 크게 세 영역으로 구분되는데, 맨 아래의 sapphire 기판과 $1.5 \mu\text{m}$ 두께의 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 박막, 마지막으로 표면 근처에는 약 $4 \mu\text{m}$ 정도의 영역에 걸쳐 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어가 형성되었다. Fig. 1(c)는 표면 SEM 사진이다. 이를 통하여 처음에는 박막으로 성장하다가 이후 나노와이어 성장모드로 전이한다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(d)는 TEM 사진으로서 나노와이어는 첨단 부분과 줄기 부분으로 나뉘어 있고, 줄기 부분은 넝쿨로 뒤덮여 있는 것을 확인할 수 있다. 첨단 부분은 순수한 Ga으로 구성되어 있고, 줄기 부분은 경사면을 지닌 원뿔 형태임을 확인할 수 있다[19]. 박막이 성장하는 단계에서는, 산소결핍에 의해 비화학양론 $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x} : \text{Sn}$ 이 성장하고 국부적으로 평형상태인 화학양론 Ga_2O_3 와 Ga 나노클러스터로 분해된다. 이때 Ga 나노클러스터가 씨앗(seed)으로 작용하여 자기조립(self-assembly) VLS 성장모드로 나노와이어가 성장한다. 구체적인 $\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ 나노와이어 성장 모드 분석은 참고문헌에 자세히 설명하였다[16,18,19].

Figure 2는 진공, 산소, 질소, 그리고 아르곤 분위기에서 후열처리 공정을 진행한 시편의 방사광 XRD 결과이다. 비교를 위하여 as-grown 나노와이어 시편의 XRD 결과도 함께 나타내었다. 모든 브래그 피크는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 결정의 원자면으로 규정할 수 있다. 특히 (-201), (-402), (-603), 그리고 (-804) 브래그 피크는 sapphire (0006) 기판과 격차 불일치가 작은 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 결정의 (-201) 원자면 그룹으로

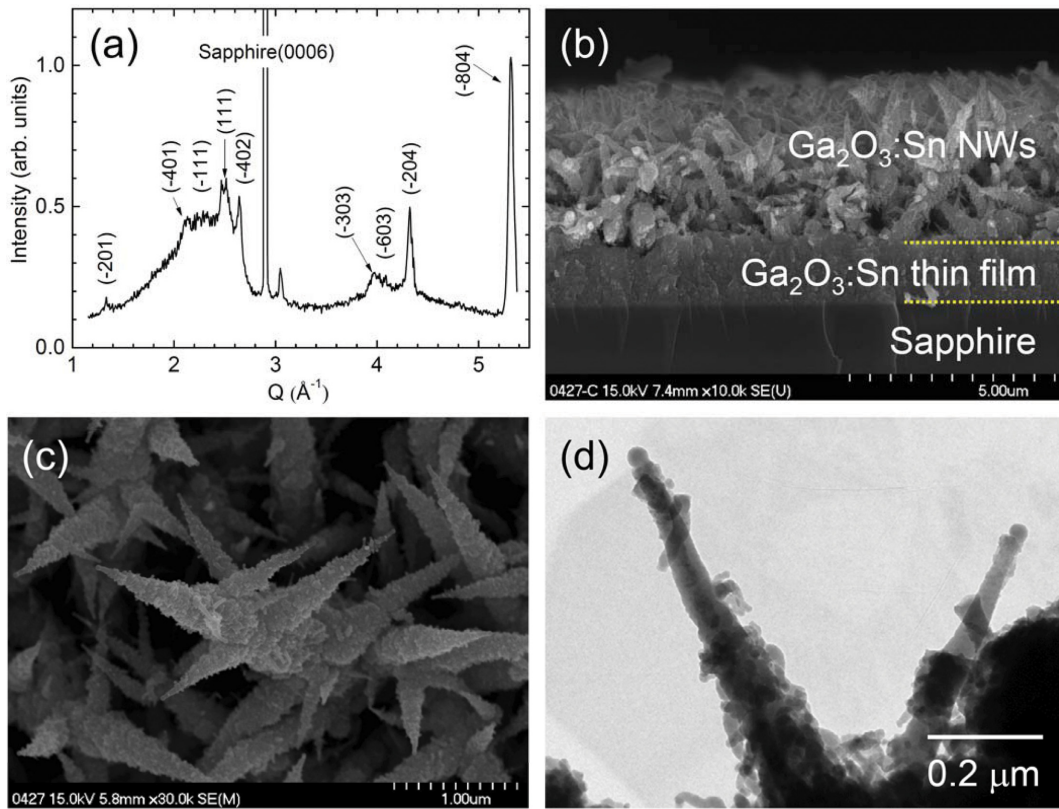


Fig. 1. (a) XRD profile, (b) Cross-sectional SEM image, and (c) Top-view SEM image of as-grown β -Ga₂O₃:Sn NW sample. NWs are formed on the thin films and have a conical shape. (d) TEM image shows the β -Ga₂O₃:Sn NWs with a round tip and stem structure that is evidence of the VLS growth mode.

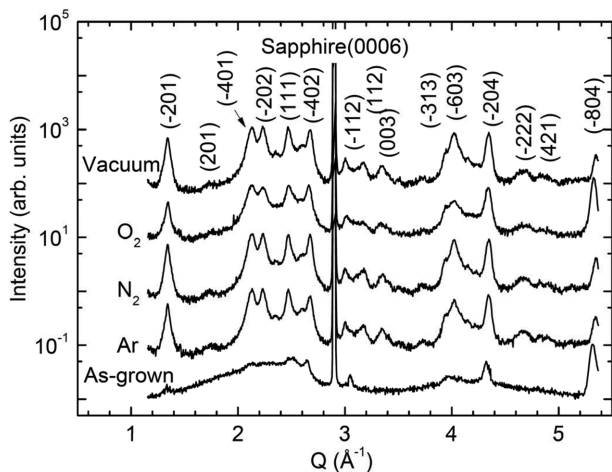


Fig. 2. XRD profiles of β -Ga₂O₃:Sn NW samples annealed in vacuum, O₂, N₂, and Ar atmospheres. For comparison, the XRD profile of as-grown NW sample was also displayed. All peaks can be indexed as Bragg peaks of β -Ga₂O₃ crystal.

서 박막의 수직방향 및 나노와이어의 성장방향이다. XRD 결과로부터 Ga₂O_{3-x}:Sn 나노와이어의 결정구조는 후열처리 가스 분위기와 상관없이 다른 상(α 상, ϵ 상, γ 상 등)으로 상전이 되지 않고 가장 안정한 β -Ga₂O₃ 결정을 유지한다[1,20]. 다만, 후열처리 공정을 통하여 폭이 넓은

피크가 매우 뚜렷하고, 브래그 피크의 산란강도가 증가하였다. 이는 열처리 과정에서 불균일한 격자의 양이 감소하고 결정립의 성장과 재배열이 이루어졌기 때문이다.

Figure 3은 β -Ga₂O₃:Sn 나노와이어를 후열처리 공정한 후 측정된 SEM 사진이다. As-grown 나노와이어 시편을 800°C에서 진공(a), 산소(b), 질소(c), 그리고 아르곤(d) 가스를 주입하여 40분 동안 후열처리 공정을 진행하였다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 진공 분위기에서 후열처리한 시편의 경우 나노와이어 표면에 수많은 기공이 형성되어 표면이 불균일한 다공성 구조로 바뀌었다. 또한 나노와이어 첨단 모양이 뚜렷하지 않고 줄기와 경계가 불분명하다. 반면 산소, 질소, 아르곤 가스를 주입한 경우에는 as-grown 나노와이어 형상과 거의 비슷하다. 이는 구성 원소의 증발 및 포화증기압과 관련이 있음을 유추할 수 있다[16,21,22].

β -Ga₂O₃:Sn 나노와이어의 화학 조성 변화를 규명하기 위하여 SEM 측정 도중 EDX 스펙트럼을 측정하였다. Sapphire 기판의 영향을 최소화하기 위하여 전자의 에너지를 8 keV로 설정하였다. Figure 4(a)와 4(b)는 as-grown 나노와이어 및 진공 후열처리 공정 후의 나노와이어를 측정된 EDX 스펙트럼이다. 피크는 0.525, 1.099, 3.443 keV에서 검출되었는데 각각 O_K, Ga_L, Sn_L의 특성 방출

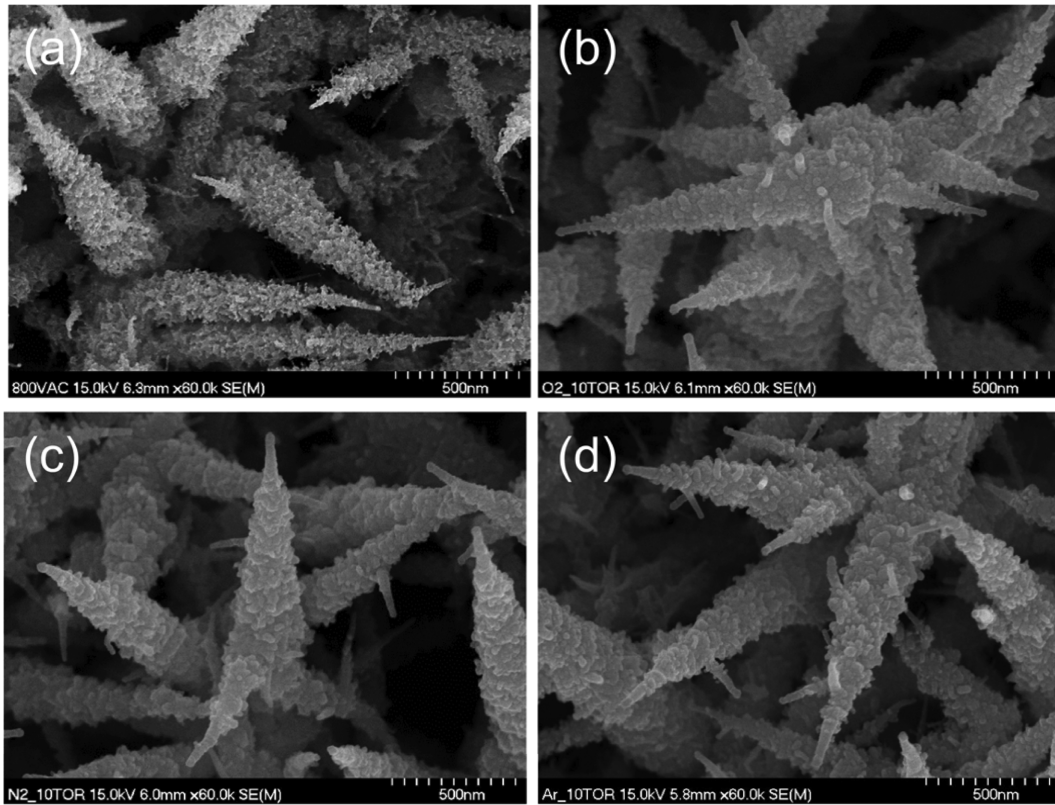


Fig. 3. SEM images of β -Ga₂O₃:Sn NW samples annealed in (a) vacuum, (b) O₂, (c) N₂, and (d) Ar atmospheres. Porous NWs were observed in sample annealed in a vacuum atmosphere.

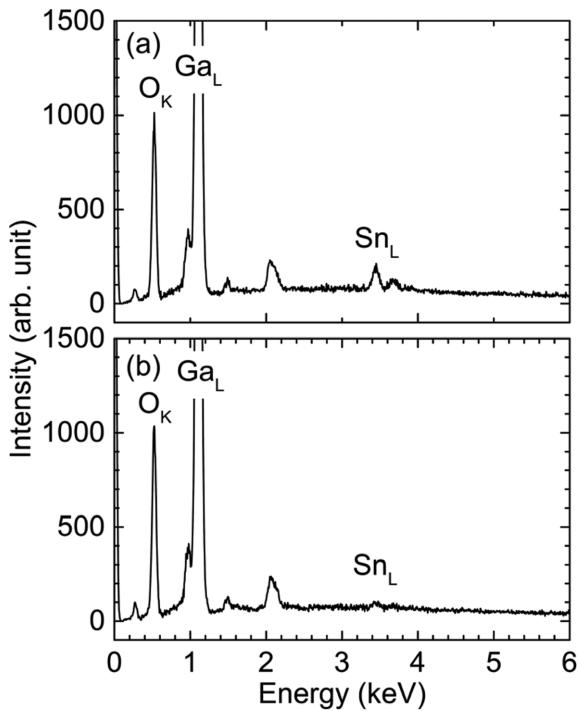


Fig. 4. EDX profiles of (a) as-grown and (b) annealed NW samples. The intensity of the Sn_L peak is reduced by annealing in a vacuum atmosphere. This means that the amount of Sn atoms in the β -Ga₂O₃:Sn NWs is reduced.

선에 해당한다. 참고로 sapphire 기판으로부터 검출된 Al_K 특성 방출선은 1.49 keV에서 약하게 검출되었다. 또한, 2.075 keV에서 검출된 peak는 Pt_M 특성 방출선으로서 SEM 측정 시 전기전도도 향상을 위해 표면에 증착한 Pt 층에 기인한다.

Ga_L, O_K, Sn_L 특성 방출선의 유효적분강도를 비교하여 Ga, O, Sn의 성분비를 계산하였다. 세 군데 다른 영역에서 측정 후 평균하였다. As-grown 나노와이어는 43.65, 55.04, 1.31 원자분율(at%)의 조성비를 갖는다. 진공 중 후 열처리 공정 후 나노와이어는 44.20, 55.53, 0.27 at%의 조성비를 갖는다. 이를 Ga 원자 기준 화학양론으로 환산하면 Ga₂O_{2.53}:Sn_{0.06}과 Ga₂O_{2.51}:Sn_{0.01}이다. 진공 중 후 열처리 공정에서 Sn 원자의 조성비가 크게 감소하는데, 이는 다공성 구조 형성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 후열처리 공정에서 SnO₂는 산소공공이 많은 비화학양론 Ga₂O_{3-x}에 산소를 공급하여 평형상태인 Ga₂O₃로 전이하도록 도와준다[19]. 반면 자신은 환원반응하여 Sn 나노클러스터 형태로 존재하고 800°C 진공(1 × 10⁻³ torr)에서 쉽게 증발한다. 참고로, 증기압 1 × 10⁻³ torr에서 Sn의 증발온도는 약 1100°C인데 반하여 나노클러스터는 800°C에서 쉽게 증발한다(Sn의 녹는점 = 232°C). β -Ga₂O₃:Sn 나노와이어의 Sn이 증발한 곳이 다공성 구조의 기공

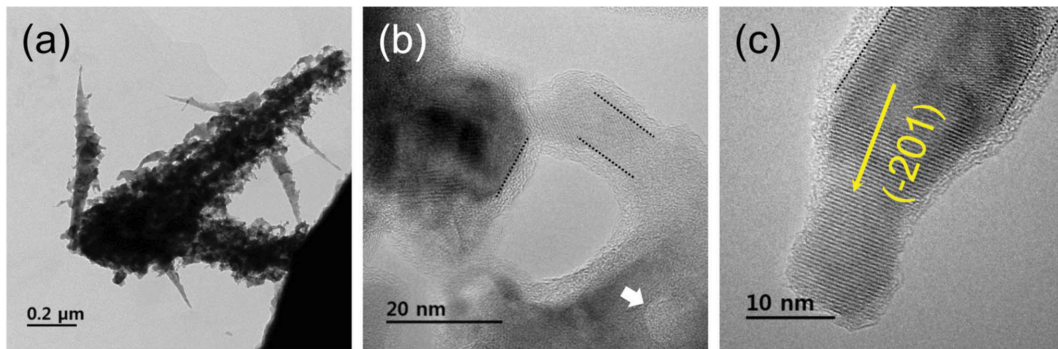


Fig. 5. (a) Low-magnification TEM image of NWs to show the overall shape of NWs after annealing in a vacuum atmosphere. High-magnification TEM images taken (b) near the pores and (c) near the tip of NWs. White arrow in (b) indicates a 5-nm-diameter pore. The dashed lines in (b) and (c) are the boundary between the amorphous skin layer and the crystalline region.

으로 바뀌는 것으로 이해할 수 있다. 이때 진공 분위기가 아닌 가스를 주입하였을 경우에는 증발이 제한된다. SnO₂로부터 Sn 나노클러스터로의 환원과정이 가스 분위기에 영향을 받는다. 잔류한 Sn 나노클러스터의 양은 매우 적어서 XRD 결과에서 Sn의 브래그 피크는 관찰되지 않았다. 결과적으로 다공성 β-Ga₂O₃:Sn 나노와이어 형성에서 Sn 원자의 증발이 가장 중요한 요소이다. 유사한 사례로, ZnO:Sn 박막이 진공 열처리 과정에서 Sn 원자/나노클러스터의 증발로 인하여 다공성 박막으로 전이되는 연구 결과가 보고되었다[23]. 다공성 β-Ga₂O₃:Sn 나노와이어는 체적대비 표면적이 커서 가스센서로 응용가능성이 매우 높다[1,8]. 또한 광반응성이 향상되기 때문에 solar-blind photodetector로서 활용할 수 있다[1,7].

다공성 나노와이어의 극미세 원자구조 변화를 관찰하기 위하여 TEM 사진을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 저배율 TEM 사진으로서 전체적인 나노와이어의 형상을 보여준다. 큰 가지 형태의 줄기에 다수의 작은 가지(branched) 나노와이어가 존재한다. 후열처리 공정으로 나노와이어의 모양, 특히 줄기의 경계 및 표면 형상이 불규칙하게 변하였다. 기공이 형성된 부분의 고분해능 TEM 사진은 Fig. 5(b)에 나타내었다. 사진의 가운데에 약 20 nm 정도 크기의 기공이 관찰된다. 또한 흰색 화살표로 표기한 부분은 나노와이어 줄기 내부에 형성된 약 5 nm 크기의 기공이다. 한가지 특징적인 것은 검은 점선으로 표시한 경계면으로, 나노와이어의 가장자리에 결정과 비정질 형태의 영역이 뚜렷이 구분된다. Figure 5(c)에 나타난 나노와이어의 끝부분에서도 표면은 비정질 구조의 영역이 관찰되고, 결정 부분을 둘러싸고 있다. 거의 모든 나노와이어에서 비정질 구조의 영역이 발견된다. 이는 Sn 나노클러스터의 형성과 증발이 나노와이어 표면을 비정질화(amorphization)한 것으로 이해할 수 있다. As-grown 나노와이어에서도 1 nm 이하의 매우 얇은 비정질 피막이 관찰되었으나 열처리 공정 후 영역이 더욱 확대되었다. 따라서 비정질화는 Sn 원자의

영향으로 판단된다. Ti, W과 같은 첨가원소가 β-Ga₂O₃를 비정질화한다는 연구결과가 보고되었다[24,25]. 이때 첨가원소의 농도는 1.5~5 wt%로서 본 연구에서 수행한 3 wt%과 비슷한 범위이다. Figure 5(c)의 TEM 사진에서 나노와이어는 잘 정렬된 원자면이 관찰된다. 결정의 면간 거리는 약 4.68 Å이고 β-Ga₂O₃ (-201) 원자면에 해당한다. 참고로 대부분의 as-grown 나노와이어는 (-201) 성장방향으로 단결정이었으나[16-18], 진공 중 후열처리 공정 후에는 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 다결정 형태로 바뀌었고, 결정립의 뒤틀림도 관찰된다.

4. 결 론

라디오주파수 분말 스퍼터링 방법으로 sapphire (0001) 기판에 증착한 β-Ga₂O₃:Sn 나노와이어를 후열처리하여 다공성 나노와이어로 전이되는 현상을 고찰하였다. 후열처리 공정에서 가스 분위기 조건이 나노와이어 형상의 변화에 미치는 효과에 대하여 보고하였다. 진공 중 800°C에서 열처리시, Sn 나노클러스터가 나노와이어 표면에 형성되고 증발하면서 β-Ga₂O₃:Sn 나노와이어는 다공성 구조로 전이하였다. 또한 Sn 나노클러스터의 증발은 나노와이어 표면에 비정질 Ga₂O₃ 피막을 형성하고, 대부분 단결정이었던 as-grown 나노와이어가 후열처리 공정으로 다공성 나노와이어로 전이하면서 다결정 형태로 바뀌었다. 체적대비 표면적 비율이 큰 다공성 β-Ga₂O₃:Sn 나노와이어는 감도가 우수한 가스센서 및 광센서로 활용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

References

[1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer and M.A. Mastro, "A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices", Appl. Phys. Rev. 5 (2018)

- 011301.
- [2] L. Nagarajan, R.A. de Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Borger, J. Janek, K.-D. Becker, P.C. Schmidt and M. Martin, "A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide", *Nature Mater.* 7 (2008) 391.
- [3] M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M.H. Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 123511.
- [4] A. Petitmangin, C. Hébert, J. Perrière, B. Gallas, L. Binet, P. Barboux and P. Vermaut, "Metallic clusters in nonstoichiometric gallium oxide films", *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 013711.
- [5] Y. Aoki, C. Wiemann, V. Feyer, H.-S. Kim, C.M. Schneider, H.I. Yoo and M. Martin, "Bulk mixed ion electron conduction in amorphous gallium oxide causes memristive behaviour", *Nature Commun.* 5 (2014) 3473.
- [6] K.D. Chabak, N. Moser, A.J. Green, D.E. Walker Jr., S.E. Tetlak, E. Heller, A. Crespo, R. Fitch, J.P. McCandless, K. Leedy, M. Baldini, G. Wagner, Z. Galazka, X. Li and G. Jessen, "Enhancement-mode Ga₂O₃ wrap-gate fin field-effect transistors on native (100) β -Ga₂O₃ substrate with high breakdown voltage", *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 213501.
- [7] W. Tian, C. Zhi, T. Zhai, S. Chen, X. Wang, M. Liao, D. Golberg and Y. Bando, "In-doped Ga₂O₃ nanobelt based photodetector with high sensitivity and wide-range photoresponse", *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17984.
- [8] L. Mazeina, Y.N. Picard, S.I. Maximenko, F.K. Perkins, E.R. Glaser, M.E. Twigg, J.A. Freitas Jr. and S.M. Prokes, "Growth of Sn-doped β -Ga₂O₃ nanowires and Ga₂O₃-SnO₂ heterostructures for gas sensing applications", *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4471.
- [9] G. Cabello, L. Lillo, C. Caro, M.A. Soto-Arriaza, B. Chornik and G.E. Buono-Core, "Evaluation on the optical properties of Ga₂O_{3-x} thin films co-doped with Tb³⁺ and transition metals (Mn²⁺, Cr³⁺) prepared by a photochemical route", *Ceram. Int.* 39 (2013) 2443.
- [10] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Si-ion implantation doping in β -Ga₂O₃ and its application to fabrication of low-resistance Ohmic contacts", *Appl. Phys. Exp.* 6 (2013) 086502.
- [11] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui and S. Yamakoshi, "Recent progress in Ga₂O₃ power devices", *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 034001.
- [12] A.T. Neal, S. Mou, S. Rafique, H. Zhao, E. Ahmadi, J.S. Speck, K.T. Stevens, J.D. Blevins, D.B. Thomson, N. Moser, K.D. Chabak and G.H. Jessen, "Donors and deep acceptors in β -Ga₂O₃", *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018) 062101.
- [13] K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino and S. Fujita, "Conductivity control of Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films grown on sapphire substrates", *Jap. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BA.
- [14] I. López, A.D. Utrilla, E. Nogales, B. Méndez and J. Piqueras, "In-doped gallium oxide micro- and nanostructures: morphology, structure, and luminescence properties", *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 3935.
- [15] S.I. Maximenko, L. Mazeina, Y.N. Picard, J.A. Freitas, Jr., V.M. Bermudez and S.M. Prokes, "Cathodoluminescence studies of the inhomogeneities in Sn-doped Ga₂O₃ nanowires", *Nano. Lett.* 9 (2009) 3245.
- [16] S.Y. Park, S.Y. Lee, S.H. Seo, D.Y. Noh and H.C. Kang, "Self-catalytic growth of β -Ga₂O₃ nanowires deposited by radio-frequency magnetron sputtering", *Appl. Phys. Exp.* 6 (2013) 105001.
- [17] S.Y. Lee, K.H. Choi and H.C. Kang, "Growth mechanism of In-doped β -Ga₂O₃ nanowires deposited by radio frequency powder sputtering", *Mater. Lett.* 176 (2016) 213.
- [18] S.Y. Lee and H.C. Kang, "Synthesis and characterization of β -Ga₂O₃ nanowires on amorphous substrates using radio-frequency powder sputtering", *J. Cryst. Growth* 412 (2015) 25.
- [19] S.Y. Lee and H.C. Kang, "Sn-doped β -Ga₂O₃ nanowires deposited by radio frequency powder sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 01AE02.
- [20] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃-H₂O", *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
- [21] S. Zhang, P. Kang and T.J. Meyer, "Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to Formate", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1734.
- [22] N. Chiodini, F. Meinardi, F. Morazzoni, J. Padovani, A. Paleari, R. Scotti and G. Spinolo, "Thermally induced segregation of SnO₂ nanoclusters in Sn-doped silica glasses from oversaturated Sn-doped silica xerogels", *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 926.
- [23] H. Lee, B.E. Jeong, M.H. Yang, J.K. Lee, Y.B. Choi and H.C. Kang, "Annealing of Sn doped ZnO thin films grown by radio frequency powder sputtering", *J. Korean Soc. Heat Treat.* 31 (2018) 111.
- [24] A. Battu, S. Manandhar and C. Ramana, "Nanomechanical characterization of titanium incorporated gallium oxide nanocrystalline thin films", *Mater. Today Nano* 2 (2018) 7.
- [25] E.J. Rubio, T.E. Mates, S. Manandhar, M. Nandasiri, V. Shutthanandan and C.V. Ramana, "Tungsten incorporation into gallium oxide: Crystal structure, surface and interface chemistry, thermal stability, and interdiffusion", *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26720.