

Growth and thermal annealing of polycrystalline Ga₂O₃/diamond thin films on Si substrates

Ji-Yeon Seo^{*,**}, Tae-Gyu Kim^{***}, Yun-Ji Shin^{*}, Seong-Min Jeong^{*} and Si-Young Bae^{*,†}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Energy and Environmental Division, Jinju 52851, Korea

^{**}School of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea

^{***}School of Mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received November 23, 2021)

(Revised December 6, 2021)

(Accepted December 6, 2021)

Abstract In this study, Ga₂O₃/diamond layers were grown on Si substrates to improve the thermal characteristics of Ga₂O₃ materials. Firstly, diamond thin film was grown on Si substrates by hot-filament chemical vapor deposition. Afterward, Ga₂O₃ layer was grown in the growth temperature range of from 450~600°C by mist chemical vapor deposition. We found that layer separation happens at the Ga₂O₃/diamond interface at the growth temperature of 500°C. This is attributed to the different thermal expansion coefficient of the mixture of amorphous and crystalline structures during cooling process. Therefore, this study might contribute to the heat-sink-layer bonded power semiconductor applications by stabilizing the thermal properties at Ga₂O₃/diamond interface.

Key words Ga₂O₃, Diamond, Annealing, Phase transition, Hetero structure

다결정 산화갈륨/다이아몬드 이중 박막 성장 및 열처리 효과 연구

서지연^{***}, 김태규^{***}, 신윤지^{*}, 정성민^{*}, 배시영^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 에너지환경본부, 진주, 52851

^{**}부산대학교 나노융합기술학과, 부산, 46241

^{***}부산대학교 메카트로닉스공학과, 부산, 46241

(2021년 11월 23일 접수)

(2021년 12월 6일 심사완료)

(2021년 12월 6일 게재확정)

요약 본 연구에서는 산화갈륨의 방열 특성 향상을 위해 산화갈륨/다이아몬드 이중 박막 성장을 진행하였다. 먼저, 핫 필라멘트 화학기상증착법을 이용하여 다결정 다이아몬드를 증착시킨 후, 미스트 화학기상증착법을 통해 450~600°C 사이의 온도구간에서 산화갈륨 박막을 성장시켰다. 열처리 전후 비교를 통해 500°C에서 산화갈륨/다이아몬드 계면 분리 현상이 발생함을 확인하였다. 이는 비정질과 결정질이 혼재된 산화갈륨 박막이 성장된 후, 냉각 과정에서 열팽창계수의 차이로 인해 계면이 분리된 것으로 판단하였다. 따라서, 본 연구를 통한 산화갈륨/다이아몬드 계면의 물리적 안정성을 통해 산화갈륨의 열물성 보완 및 고전력 반도체로의 활용이 기대된다.

1. 서론

산화갈륨(Ga₂O₃)은 충분한 와이드 밴드갭(4.5~5.3 eV)과 높은 항복전압(약 8 MV/cm) 특성으로 인해 고내압, 저손실 전력 반도체 응용 분야에 최근 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 산화갈륨의 결정상은 알파, 베타, 감마,

델타, 엡실론(α , β , γ , δ , ϵ) 상으로 분류될 수 있고, 이중 베타상은 열역학적으로 가장 안정하면서도 용액성장법을 기반으로 한 상용 단결정 기판이 보급되고 있다[2]. 또한, 다양한 이중 기판(Al₂O₃, MgO, STO 등) 위에 에피성장(Heteroepitaxy)이 가능하므로 다양하게 결정상을 제어하여 박막을 성장시키는 것이 가능하다[3-5]. 그러나, 산화갈륨의 열전도도(Thermal conductivity)는 SiC(170 W/m·k), GaN(130 W/m·k), Diamond(2200 W/m·k) 등 다른 와이드 밴드갭 전력 반도체 소재들에 비해 β -Ga₂O₃

[†]Corresponding author
E-mail: sybae@kicet.re.kr

기준 13.6~22.8 W/m·k 수준으로 열특성이 좋지 않다. 이는 산화갈륨 전력반도체의 인가 전류가 높아짐에 따른 소자의 발열로 인해 신뢰성을 더욱 악화시킨다[6,7]. 산화갈륨의 열특성을 극복하기 위한 방법으로서 마그네슘을 도핑을 통한 산화갈륨 열물성 개선[8], 탄화규소와 같은 고열전도 기관 접합 등의 방식이 제시되어 오고 있다[9]. 특히, 다이아몬드를 이용한 박막접합 방식은 열전도율을 획기적으로 개선시킬 수 있다고 보고되었다[10]. 퍼듀 대학의 Noh 연구팀은 다이아몬드 방열판이 적용된 베타 산화갈륨 기반 전계 효과 트랜지스터를 이용하여 980 mA/mm의 높은 드레인 전류를 달성하는 연구 성과를 발표하였다[11]. 현재까지 대면적 단결정 다이아몬드 기관은 2인치 직경으로 기술개발에 한계가 있어왔으나, 다결정 다이아몬드의 경우 화학기상증착법을 이용한 제조 공정이 가능하여 전력반도체를 위한 방열 소재로서 활용될 수 있다[12]. 다이아몬드 박막 성장을 위해서는 성장 주입 가스의 sp³ 결합을 유도하기 위한 높은 이온화 에너지가 필요하여, 이를 위해 플라즈마를 이용한 성장법이 유리하다[13]. 대표적인 방식으로는 고주파 플라즈마 화학기상증착(RF plasma CVD), 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착(Microwave plasma CVD), 물리 이온 스퍼터링(Physical ion sputtering), 핫 필라멘트 화학기상증착(Hot filament CVD) 등이 활용된다[14]. 본 연구에서는 증착 면적, 경제성, 박막품질에서 우수한 특성을 갖는 핫 필라멘트 화학기상증착법을 통해 실리콘 기관상에 다이아몬드 박막을 증착 한 후 그 위에 미스트 화학기상증착법(Mist CVD)을 이용하여 온도별로 산화갈륨 박막을 성장하였다. 성장 온도에 따른 산화갈륨 박막과 이를 열처리시킨 후 결정상의 변화 및 계면 형태를 관찰하였다. 이를 통해 산화갈륨/다이아몬드 박막성장 과정에서 열로 인해 발생할 수 있는 물성 변화를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

Figure 1(a)는 다이아몬드 박막 성장을 성장시키기 위한 핫 필라멘트 플라즈마 화학기상증착 시스템의 개략도이다. 시료가 놓여있는 스테이지 상부에 텅스텐 필라멘트가 위치해 있고 균일한 간격을 통해 시료 전면으로 고르게 성장온도를 조절한다. 가스는 MFC(mass flow controller)를 통해 챔버로 CH₄와 H₂를 유입시킨다. Figure 1(b)는 산화갈륨/다이아몬드 이중 박막 성장 공정을 보여준다. 먼저, 다이아몬드 증착을 위한 선행단계로서 마이크로 다이아몬드 파우더가 희석된 에탄올 용액에 실리콘 기관을 담그고 초음파 처리하여 시딩을 하였다. 스테이지와 필라멘트는 25~30 mm의 높이를 두고 설치하였다. 65 V의 전압을 가하여 필라멘트 온도를 1900~2200°C까지 상승

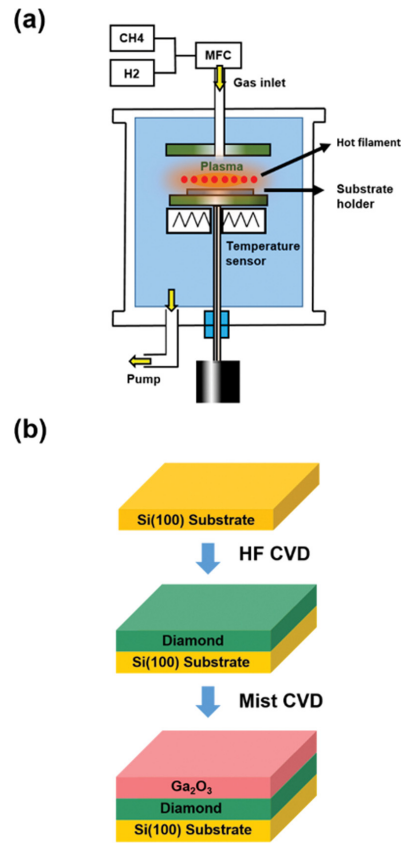


Fig. 1. (a) Schematic of hot filament CVD system to grow a diamond thin film and (b) growth procedure of Ga₂O₃/diamond templates.

시켰고, 기관 온도는 900~1000°C로 유지시켰다. 반응 챔버 내의 압력을 30 torr로 유지시킨 후 CH₄ 125 sccm과 H₂ 4975 sccm(CH₄ 2.5 %)의 비율을 유지하며 5시간 동안 다이아몬드 기관의 성장을 진행하였다. 성장된 다이아몬드 기관 위에는 미스트화학기상증착법을 이용하여 산화갈륨 박막을 성장시켰다. 이때, 전구체로 갈륨 에세틸아세토네이트 용액을 사용하였으며 2.4 MHz 초음파 진동자를 사용하여 미스트를 생성시킨 뒤 공기를 분당 5 ml씩 흘려 주었다. 성장 온도는 450~600°C까지 50°C

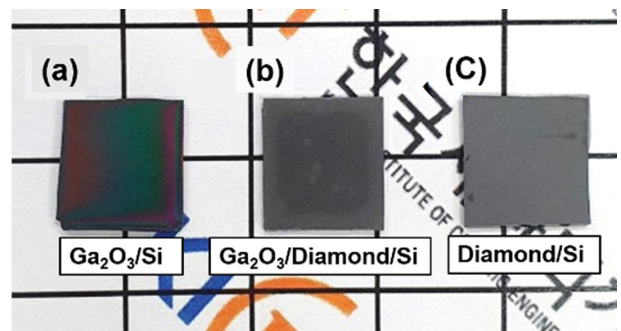


Fig. 2. Camera image of the grown diamond and Ga₂O₃ templates: (a) Ga₂O₃/Si, (b) Ga₂O₃/diamond/Si, and (c) diamond/Si.

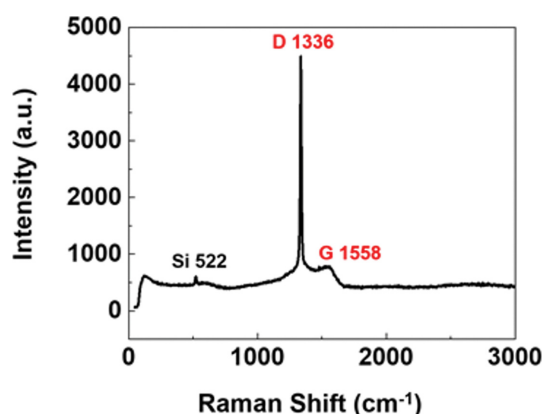


Fig. 3. Raman spectra of polycrystalline diamond thin film grown by HFCVD.

씩 구간을 나누어 2시간 동안 성장시켰다. Figure 2는 실리콘 기판 위에 성장된 산화갈륨(Fig. 2(a)), 산화갈륨/다이아몬드(Fig. 2(b)), 다이아몬드(Fig. 2(c)) 층의 외형 사진이다. 산화갈륨/다이아몬드/실리콘 시료는 공기 분위기에서 800°C까지 승온하여 열처리를 진행하였다. 다이아몬드를 성장시킨 시료는 적절한 성장 여부를 판단하기 위하여 라만(Raman spectroscopy) 분광 분석을 진행하였다. 산화갈륨과 다이아몬드 박막의 표면 형상과 성장 두께 및 계면은 FE-SEM(Field-emission microscopy)을 통해 관찰하였다. 성장시킨 박막의 결정 구조 및 결정상은 XRD(X-ray diffraction)를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Diamond 박막 성장

Figure 3은 실리콘 기판 위에 성장시킨 다이아몬드 박막의 라만 분광 분석 그래프이다. 산화갈륨 박막 성장 전 다이아몬드의 결정 특성을 확인했을 때, 1334 cm⁻¹와 1580 cm⁻¹에서 피크가 관찰되었으며, 이는 전형적인 다

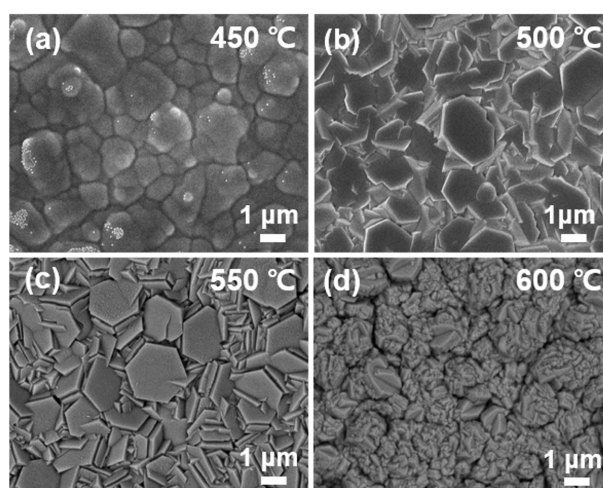


Fig. 5. Top-view SEM images of Ga₂O₃/diamond thin films grown at the temperature of (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

결정 다이아몬드 피크인 D(1333 cm⁻¹) 및 G(1580 cm⁻¹) 피크와 유사하게 나타났다. 따라서, 실리콘 기판위에 다결정 다이아몬드 박막이 정상적으로 증착되었음을 확인하였다. Figure 4는 실리콘 기판 위에 성장시킨 다이아몬드 표면과 단면을 SEM을 통해 촬영한 이미지이다. Figure 4(a)와 같이 SEM 표면 관찰 결과 1~3 μm 범위로 결정립이 구분되는 다결정 다이아몬드가 형성되었고, 이 때 성장된 다이아몬드의 두께는 Fig. 4(b)의 단면 이미지에서 확인되는 바와 같이 약 2.4 μm로서 시간당 0.48 μm 수준의 성장률을 보였다. 성장률은 성장조건 및 변수(성장 온도, 시간 또는 CH₄ 가스의 분율 등)에 따라 차이를 보인다.

3.2. Ga₂O₃/diamond 박막 성장

Figure 5는 다이아몬드 박막 위에 온도별로 성장시킨 산화갈륨의 SEM 표면 이미지이다. 산화갈륨 성장을 위한 미스트 화학기상증착은 공기 분위기에서 진행되는데

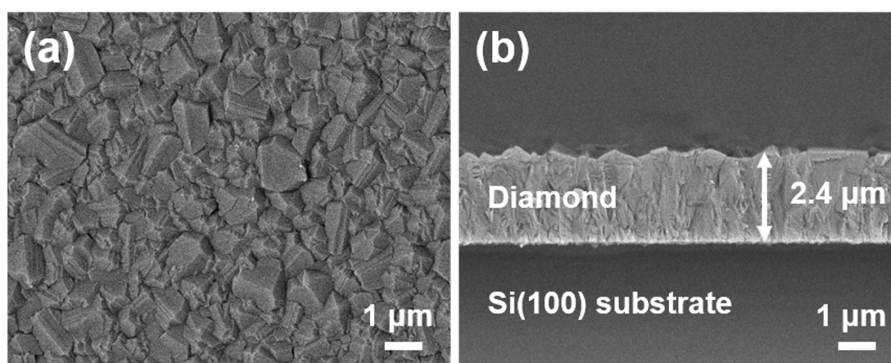


Fig. 4. (a) Top view and (b) cross-sectional view of SEM image of diamond on Si(100) substrates.

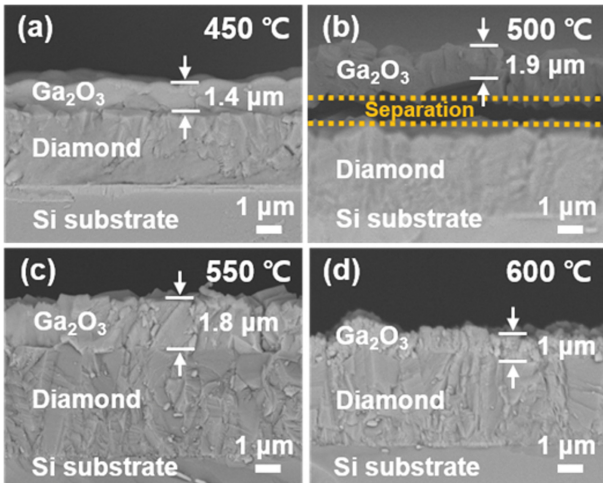


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of Ga₂O₃/diamond/Si structures grown at the temperature of (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

다이아몬드 박막의 경우 약 720°C 이상의 온도에서 산소와 다이아몬드의 탄소가 결합하여 이산화탄소가 되어 산화가 일어나므로[15] 이를 최대한 억제하기 위해 600°C 까지 성장 온도를 설정하였다. 450°C에서 성장된 산화갈륨 표면은 등근 결정립 형태로 성장되었다(Fig. 5(a)). 450~500°C 구간에서 성장한 산화갈륨 결정은 육각형의 결정립을 보였으며(Fig. 5(b, c)), 이는 육방정의 결정상을 갖는 엡실론 상이 구성된 영향으로 보인다. 600°C에서 성장한 산화갈륨은 육각형 결정립이 관찰되지 않는

것으로 미루어 볼 때, 베타상 안정화가 진행되었음을 예상할 수 있다.

Figure 6은 다이아몬드 박막 위에 온도별로 성장시킨 산화갈륨의 SEM 단면 이미지이다. 다이아몬드 박막 위에 성장온도에 따라 1.0~1.9 μm 두께의 산화갈륨 박막이 성장되었다. 450°C, 550°C, 600°C에서 형성된 산화갈륨 박막은 계면 분리 없이 안정적으로 성장되었지만, 500°C에서 성장한 산화갈륨 박막은 다이아몬드 박막과 분리가 발생하였다. 박막 분리의 요인에는 결정화와 열팽창 계수의 차이가 큰 요인이 된다. 텍사스 대학교의 S. Sampath Kumar 팀에 따르면 500°C는 산화갈륨의 결정화 시작 온도이며 이보다 낮은 온도에서는 비정질 박막이 성장됨을 보고하였다[16]. 500°C에서는 비정질과 결정질이 혼재된 박막이 형성되고, 특히 결정질 산화갈륨들은 다이아몬드 표면부터 생성되기 쉽다[17]. 비정질과 결정질이 혼재되어 성장된 산화갈륨 박막 상부에는 비정질의 비율이 높은 박막이 존재 하고, 하부에는 주로 결정질을 포함한 박막이 포함될 가능성이 높다. 따라서, 성장공정 종료 후 냉각 과정에서 비정질과 결정질의 영역의 열팽창 계수 차이로 인해 수축 또는 팽창되어 다이아몬드 계면과의 결합이 분리된 것으로 예상된다. 본 실험의 온도 기준으로 판단했을 때, 500°C 이하 온도에서 성장된 박막은 비정질이며 500°C보다 높은 온도에서 성장된 박막은 결정질로 대부분이 구성되어 박막 내부 영역의 열팽창 계수 편차가 크지 않으므로 기관과의 박막 분리가 일어나지 않은 것으로 보인다.

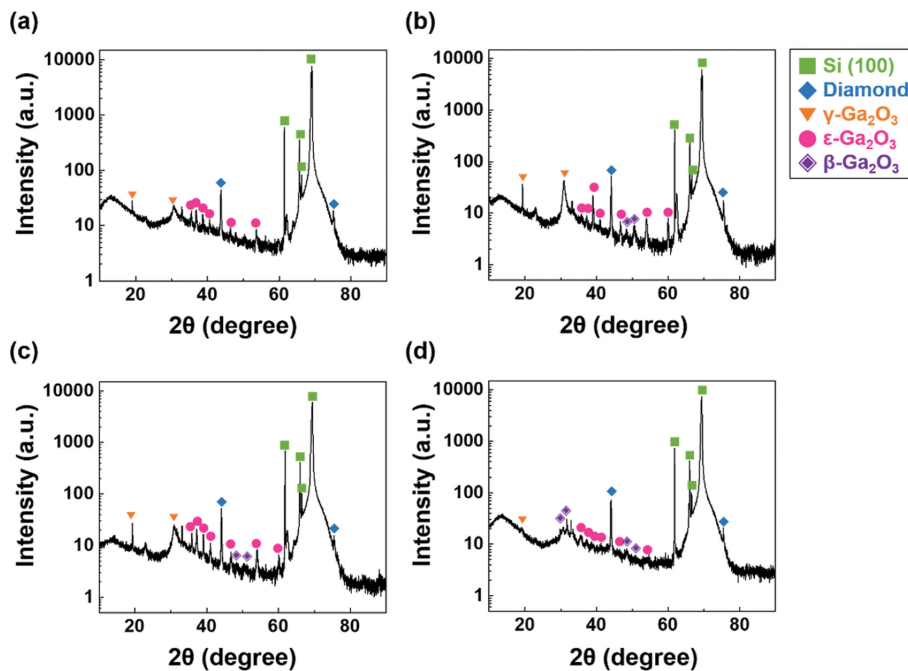


Fig. 7. 2theta XRD spectra of the grown Ga₂O₃ thin films on diamond layer at the growth temperature of (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

성장 온도별 산화갈륨 박막의 결정상 관찰을 위해 XRD 2theta scan을 실시하여 Fig. 7에 나타내었다. 성장된 산화갈륨 박막은 다이아몬드와의 일정한 격자관계를 갖지 못하므로 다결정으로 성장되었다. Figure 7(a)에서 확인되는 바와 같이 450°C에서 형성된 산화갈륨 박막은 감마상과 엡실론상이 주요 결정상을 확인하였다. 이중 기판위에 성장되는 산화갈륨 박막의 결정상은 아래 기판의 격자에 영향을 크게 의존한다[18]. 본 연구에서 증착된 다이아몬드는 입방 결정구조이며 다결정으로 성장 하였으므로, 이에 따라 다양한 산화갈륨 결정상이 혼재되어 성장된 것으로 예상된다. 엡실론 산화갈륨은 500°C 이상의 온도에서부터 베타상으로 상변이가 일어날 수 있는 것으로 보고되고 있다[19]. 따라서, 본 연구에서 확인된 500°C에서 발생하는 박막분리 현상은 엡실론상에서 베타상으로 상변이되는 과정에서 발생했을 것이다. 이에 대한 실험적 근거로서 Fig. 7(b), (c)의 성장온도(500~550°C) 조건에서는 감마, 엡실론, 베타상이 혼재된 형태로 나타났으나, Fig. 7(d)와 같이 600°C에서 성장한 산화갈륨 박막은 감마상의 비율이 줄고 베타상의 비율이 증가한 것을 확인하였다.

3.3. 후 열처리에 따른 특성 변화

다결정 다이아몬드는 공기중에서 약 720°C 이상 온도에서 산소와 결합으로 인해 질량 감소가 발생할 수 있으므로 불활성 가스인 Ar를 이용하여 열처리를 진행하였다. 이때, 열팽창 계수가 다른 두 물질(다이아몬드: $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 베타 산화갈륨 기준 a축: $1.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, b축: $3.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c축: $3.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)[20]의 특성을 고려하여 두 박막간의 분리를 방지하기 위해 분당 1°C 씩 천천히 온도를 인가하였고 상변이에 충분한 시간을 두기 위해 800°C에서 3시간 동안 온도를 유지 하였다. Figure 8은 열처리한 산화갈륨/다이아몬드/실리콘 시료의 SEM 표면 및 단면 형상 이미지이다. 450°C 및 500°C 온도에서 성장시킨 산화갈륨 박막은 앞서 언급한 박막 균열 및 분리

Annealed at 800 °C

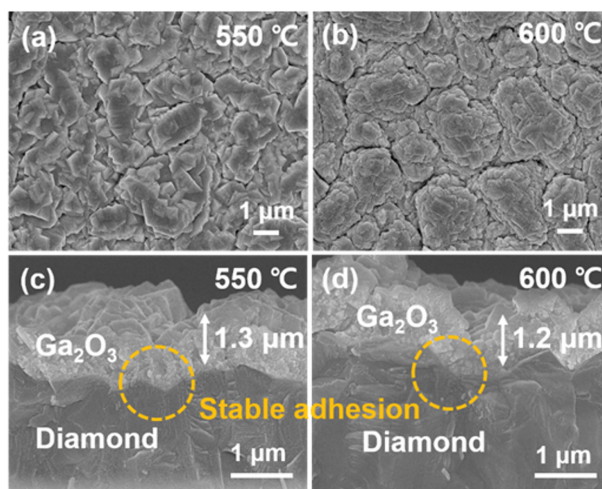


Fig. 8. Surface and cross-sectional SEM images of the samples grown at 550°C (a, c) and 600°C (b, d), respectively, after heat treatment at 800°C for 3 h.

현상으로 인해 SEM 관찰하지 못했다. Figure 8(a)는 550°C에서 성장된 샘플의 표면 이미지로서 결정립의 크기는 약 2 μm 내외로 형성되어 고르게 분포하였다. Figure 8(b)는 600°C에서 성장된 박막의 표면을 관찰한 이미지이며 5 μm 내외의 둥근 결정립으로 구성되었다. 따라서, 성장 온도가 증가할수록 산화갈륨 박막 결정립들의 크기가 증가하였다. SEM 단면 이미지 관찰시 Fig. 8(c) 550°C와 Fig. 8(d) 600°C에서 각각 1.3 μm와 1 μm 두께로 산화갈륨이 성장되었다. 산화갈륨/다이아몬드 박막 간의 계면을 관찰하였을 때 두 조건 모두 고온에서 박리가 일어나지 않고 안정적으로 결합하였다. Figure 9는 열처리 후에 산화갈륨 박막의 상변화를 XRD 2theta scan으로 측정된 결과이다. 열처리 이전에 산화갈륨 박막에 존재하였던 준 안정상인 감마상과 엡실론상이 열처리 후에는 베타상으로 모두 상변이 되었다. 또한 다이아몬드 박막 역시 결정상이 유지되고 있음을 확인하였다. 따라서, 산화갈륨/다이아몬드 박막의 열처리를 통해 계면

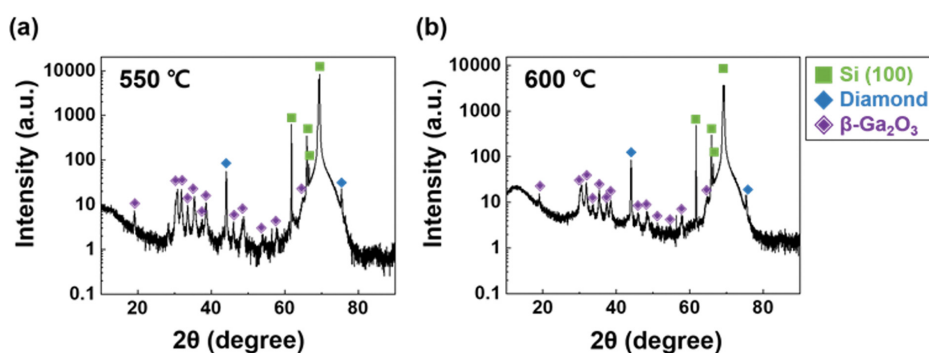


Fig. 9. 2theta XRD spectra of the Ga₂O₃ on diamond layers grown at (a) 550°C and (b) 600°C after heat treatment at 800°C for 3 h.

에서 물리적 박리 없이 안정적으로 베타상을 유지시켜 전력반도체 소자의 열물성 개선에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화갈륨의 방열을 위해 열특성이 우수한 다이아몬드와 함께 산화갈륨/다이아몬드 이중 박막 성장을 진행하였다. 핫 필라멘트 화학기상증착법으로 성장한 다이아몬드 박막 위에 미스트 화학기상증착법으로 산화갈륨 박막을 성장시켜 열처리 효과를 확인하였다. 열처리 이전 산화갈륨 박막은 500°C에서만 계면 분리 현상이 관찰되었다. 또한, 열처리 이전 모든 성장조건에서 산화갈륨은 감마, 엡실론, 베타 상이 혼재된 형태로 존재하였다. 450°C에서 성장한 산화갈륨 박막은 열처리 전에는 계면 분리 현상이 발생하지 않았으나, 열처리 후에 박막의 균열 및 분리 현상을 확인하였다. 550°C 및 600°C에서 성장한 산화갈륨 박막은 성장과정에서 이미 베타상으로 상변이가 일어났으므로, 열처리 후에도 안정하게 베타상 및 계면 접착성을 유지하였다. 따라서, 본 연구를 통한 산화갈륨/다이아몬드 계면의 물리적 안정성을 통해 산화갈륨의 열물성 보완 및 고전력 반도체로의 활용이 기대된다.

감사의 글

이 연구는 교육부가 지원하는 한국연구재단 연구사업(NRF-2021M3H4A3A01061782) 및 산업통상자원부(MOTIE) 세라믹전력연구사업(KPP20001)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] J.Y. Tsao, S. Chowdhury, M.A. Hollis, D. Jena, N.M. Johnson, K.A. Jones, R.J. Kaplar, S. Rajan, C.G. Van de Walle, E. Bellotti, C.L. Chua, R. Collazo, M.E. Coltrin, J.A. Cooper, K.R. Evans, S. Graham, T.A. Grotjohn, E.R. Heller, M. Higashiwaki, M.S. Islam, P.W. Juodawlkis, M.A. Khan, A.D. Koehler, J.H. Leach, U.K. Mishra, R.J. Nemanich, R.C.N. Pilawa-Podgurski, J.B. Shealy, Z. Sitar, M.J. Tadjer, A.F. Witulski, M. Wraback and J.A. Simmons, "Ultrawide-bandgap semiconductors: Research opportunities and challenges", *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1600501.
- [2] R. Roy, V.G. Hill and E.F. Osborn, "Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $Ga_2O_3-H_2O$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 719.
- [3] D. Shinohara and S. Fujita, "Heteroepitaxy of corundum-structured $\alpha-Ga_2O_3$ thin films on $\alpha-Al_2O_3$ substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 7311.
- [4] L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi and Y. Lv, "Structural and optical properties of heteroepitaxial beta Ga_2O_3 films grown on MgO (100) substrates", *Thin Solid Films* 520 (2012) 4270.
- [5] H. Nishinaka, H. Komai, D. Tahara, Y. Arata and M. Yoshimoto, "Microstructures and rotational domains in orthorhombic $\epsilon-Ga_2O_3$ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 115601.
- [6] Y.J. Heo, H.T. Kim, K.J. Kim, S. Nahm, Y.J. Yoon and J. Kim, "Enhanced heat transfer by room temperature deposition of AlN film on aluminum for a light emitting diode package", *Appl. Therm. Eng.* 50 (2013) 799.
- [7] L. Yin, L. Yang, W. Yang, Y. Guo, K. Ma, S. Li and J. Zhang, "Thermal design and analysis of multi-chip LED module with ceramic substrate", *Solid State Electron.* 54 (2010) 1520.
- [8] M. Handwerg, R. Mitdank, Z. Galazka and S.F. Fischer, "Temperature-dependent thermal conductivity in Mg-doped and undoped $\beta-Ga_2O_3$ bulk-crystals", *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 024006.
- [9] Z. Cheng, F. Mu, T. You, W. Xu, J. Shi, M.E. Liao, Y. Wang, K. Huynh, T. Suga, M.S. Goorsky, X. Ou and S. Graham, "Thermal transport across ion-cut monocrystalline $\beta-Ga_2O_3$ thin films and bonded $\beta-Ga_2O_3-SiC$ interfaces", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 44943.
- [10] Z. Cheng, L. Yates, J. Shi, M.J. Tadjer, K.D. Hobart and S. Graham, "Thermal conductance across $\beta-Ga_2O_3$ -diamond van der Waals heterogeneous interfaces", *APL Mater.* 7 (2019) 031118.
- [11] J. Noh, M. Si, H. Zhou, M.J. Tadjer and P.D. Ye, "The impact of substrates on the performance of top-gate $\beta-Ga_2O_3$ field-effect transistors: record high drain current of 980 mA/mm on diamond", 76th Device Research Conference (DRC) (2018) 1.
- [12] K. Jagannadham, "Multilayer diamond heat spreaders for electronic power devices", *Solid State Electron.* 42 (1998) 2199.
- [13] M.N.R. Ashfold, P.W. May, C.A. Rego and N.M. Everitt, "Thin film diamond by chemical vapour deposition methods", *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 21.
- [14] J.J. Gracio, Q.H. Fan and J.C. Madaleno, "Diamond growth by chemical vapour deposition", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 374017.
- [15] A.K. Mallik, "Some aspects of diamonds in scientific research and high technology", E. Lipatov (IntechOpen, London, 2020) p. 677.
- [16] Kumar, S. Sampath, E.J. Rubio, M. Noor-A-Alam, G. Martinez, S. Manandhar, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan and C.V. Ramana "Structure, morphology, and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films", *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 4194.
- [17] P.G. Evans, Y. Chen, J.A. Tilka, S.E. Babcock and T.F. Kuech, "Crystallization of amorphous complex oxides: new geometries and new compositions via solid phase epitaxy", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22 (2018) 229.
- [18] Y. Oshima, E.G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto

- and K. Shimamura, "Epitaxial growth of phase-pure ϵ -Ga₂O₃ by halide vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 085301.
- [19] 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.
- [20] F. Orlandi, F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi and R. Fornari, "Thermal expansion coefficients of β -Ga₂O₃ single crystals", *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 111101.