


미스트화학기상증착시스템의 전구체 수용액 혼합비 조절을 통한 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 에피박막의 밴드갭 특성 제어 연구

김경호^{1,2}, 신윤지¹, 정성민¹, 배시영¹ 

¹ 한국세라믹기술원 에너지환경본부

² 부산대학교 재료공학과

Bandgap Control of $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ Epilayers by Controlling Aqueous Precursor Mixing Ratio in Mist Chemical Vapor Deposition System

Kyung-Ho Kim^{1,2}, Yun-Ji Shin¹, Seong-Min Jeong¹, and Si-Young Bae¹

¹ Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

² Department of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received September 21, 2019; Revised October 8, 2019; Accepted October 11, 2019)

Abstract: We investigated the growth of $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films on c-plane sapphire substrates that were grown by mist chemical vapor deposition (mist CVD). The precursor solution was prepared by mixing and dissolving source materials such as gallium acetylacetonate and aluminum acetylacetonate in deionized water. The [Al]/[Ga] mixing ratio (MR) of the precursor solution was adjusted in the range of 0~4.0. The Al contents of $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films were increased from 8 to 13% with the increase of the MR of Al. As a result, the optical bandgap of the grown thin films changed from 5.18 to 5.38 eV. Therefore, it was determined that the optical bandgap of grown $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films could be effectively engineered by controlling Al content.

Keywords: Ga_2O_3 , $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$, Alloy, Ultrawide bandgap, Mist CVD

1. 서론

산화갈륨(Ga_2O_3)은 넓은 밴드갭(4.5~5.3 eV)과 Si 대비 매우 우수한 Baliga 성능지수(figure of merit (~3444) 특성으로 인해 차세대 고전압 전력반도체 소재로서 각광받고 있다 [1]. 특히, 산화갈륨은 현재까지 연구되고 있는 Ultrawide bandgap (UWBG) 소재[질화알루미늄(AlN), 다이아몬드, 산화갈륨 등] 중에서 유일하게 2인치급 이상의 상용 단결정 벌크 기판을 제공

하고 있다 [2]. 일반적으로 Ga_2O_3 은 5개(α , β , γ , ϵ 그리고 δ)의 결정상(crystal phase)이 존재하는 것으로 알려져 있다 [3]. 그중에서 열역학적 안정성이 가장 우수한 것은 단사정계(monoclinic) β 상 구조이며, 따라서 현재 판매되는 단결정 기판은 전부 β - Ga_2O_3 이다.

한편, 능면체(rhombohedral) 강옥(corundum) 구조인 α - Ga_2O_3 은 열역학적으로 준안정한 특성을 띠지만, 다른 결정상에 비해 가장 넓은 밴드갭(5.3 eV)을 갖는다. 결정의 유사성(α 구조)로 인해 c-면 사파이어 기판(c-plane sapphire substrate)과는 a축과 c축 방향으로 약 3.3%와 4.5%의 작은 격자상수 차이를 갖기 때문에 이 종에피성장(heteroepitaxy)이 가능하다 [4]. 기판과 에피층 사이의 격자상수에 의한 스트레인(strain)을 줄일 수 있는 방법 중의 하나는 삼성분계 조성층인 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$

✉ Si-Young Bae; siyoubae@gmail.com

을 성장시키는 것이다. $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 버퍼층의 삽입하면 기판($\alpha-Al_2O_3$)과 에피층(Ga_2O_3) 사이에서 견고한 강옥구조 유지 및 결정성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다 [5]. 또한, $(Al_xGa_{1-x})_2O_3/Ga_2O_3$ 계면을 형성할 경우, 2차원 전자가스(two dimensional electron gas)를 형성시켜서 전자소자의 이동도를 향상시킬 수 있고, 밴드갭을 확장시켜서 솔라블라인드(solar blind) 센서 등의 다양한 광소자 응용을 기대할 수 있다 [6].

삼성분계 조성층인 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 박막 성장법에는 분자선에피택시(molecular beam epitaxy, MBE), 할로겐화물기상에피택시(halide vapor phase epitaxy, HVPE), 유기금속화학기상증착(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD), 그리고 미스트화학기상증착(mist chemical vapor deposition, mist CVD)이 있다 [7-10]. 그중 미스트화학기상증착시스템은 무진공 상압에서 수용액을 분무화시켜 기판과 반응시키는 시스템으로 저가의 공정비용으로 높은 양산성을 기대할 수 있다 [10].

일본 교토대학교의 후지타 교수팀에서는 사파이어 기판 위에서 Al의 조성비가 0~77%까지 제어되는 $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 에피층을 성장시켜 보고한 바 있다 [11]. 그러나 미스트화학기상증착에서 Al의 함량을 높이기 위한 성장 변수 영향은 보고되지 않아 고함량 Al을 성장시키기 위한 핵심 변수를 모두 파악하기는 어려웠다. 따라서 본 연구는 $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 에피층에 있어서 Al의 조성을 제어하기 위한 일환으로 전구체 수용액의 [Al]/[Ga] 혼합비(mixing ratio, MR)를 조절한 후 이에 대한 에피층 물성과 밴드갭 제어 특성에 대해 보고한다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험에 사용한 미스트화학증착시스템의 개략도이다. 별도의 캐리어 가스 주입 없이 에어갭(air gap)을 통하여 공기와 함께 전구체를 주입하는 소스유닛(source unit)과, 열을 가하여 기판 위에 박막을 증착하는 반응유닛(reaction unit), 팬을 통해 반응한 가스를 배출시키는 배기유닛(exhaust unit) 구조를 채택하였다. 소스 유닛에서 용액을 미스트로 분무화시키기 위해 2.4 MHz 초음파 진동자를 사용하였다. 반응유닛에서는 서셉터 위에 2인치 c-면 사파이어 기판을 로딩하였다. 모든 박막층에 대해 성장온도 500°C에서 1시간 동안 성장시켰다.

표 1은 $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 박막을 성장시키기 위해 사용한 실험조건이다. 미스트 발생을 위한 Ga와 Al의 소

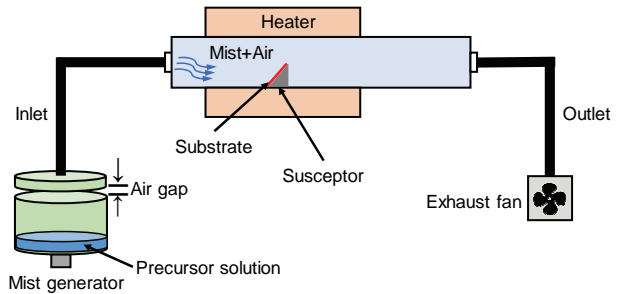


Fig. 1. Schematic of horizontal hot-wall type mist CVD to grow $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films.

Table 1. Growth condition of $\alpha-Ga_2O_3$ and $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films.

Classification	Growth condition
Precursor	$Ga(C_5H_8O_2)_3$, $Al(C_5H_7O_2)_3$
Solvent	Deionized water
Substrate	C-plane $\alpha-Al_2O_3$
Total amount of solution	100 mL
Precursor mixing ratio	[Al]/[Ga] = 0 (ref), 2.5, 3.5, 4.0
Growth temperature	500°C
Growth time	1 hour
Carrier gas	Air

스는 각각 $Ga(C_5H_8O_2)_3$ 와 $Al(C_5H_7O_2)_3$ 를 약간의 HCl과 함께 증류수에 용해시켜 준비하였다. 전구체 수용액의 혼합비는 [Al]:[Ga]의 비율을 0, 2.5, 3.5, 4.0으로 각각 조절하였다.

성장한 박막의 결정성은 X-선 회절분석법(X-ray diffraction, Dmax2500, Rigaku, Japan)으로 측정하였다. 박막의 밴드갭은 UV-VIS 분광광도계(V-570, JASCO, UK)를 이용하여 투과율 측정 후 Tauc plot을 통해 도출하였다. 성장된 에피의 박막 두께는 박막 분석기(F20-UV, FILMETRICS, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

약 45° 기울어진 서셉터에 놓인 2인치 극성 사파이어 기판 위에서 성장시킨 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 박막은 대체로 거울면처럼 매끄럽고 투명했으나, 상/하부 영역의 박막 두께 차이에 의해 무지갯빛 색상 변화를 보였다. 따라서 광학적 반사법을 이용한 박막 두께 측정이 가능하였다. 그림 2는 2인치 기판의 13개 지점에서 광학

적으로 측정된 박막두께를 맵핑(mapping)한 것이다. 4개의 시료에 대해 성장 중 기판의 하부에 해당하는 부분이 대체로 두꺼운 경향을 보였다. 이러한 특성은 리액터(reactor) 내부의 뜨거운 온도에 비해 유입되는 미스트의 온도가 차가워 높은 밀도에 의해 아래쪽으로 미스트가 흘러가는 현상에서 기인한다 [12]. 따라서 박막이 성장될 때 히터에 가까운 기판 아래쪽이 온도가 높고, 유속이 느려서 아래쪽이 두꺼워지게 된다 [12]. 특히, 전구체 수용액의 Al 혼합 비율을 높일수록 성장된 박막의 상/하부 두께 상대 격차가 더욱 커지는 것이 확인되었다.

그림 3은 전구체 수용액 혼합비 조절에 따라 성장된 박막의 평균두께와 편차를 보여주는 그래프이다. 동일한 성장 시간에 대하여 성장된 박막의 평균두께는 [Al]/[Ga] 혼합비를 증가시키기에 따라 188 nm (MR = 0, ref), 123 nm (MR = 2.5), 82 nm (MR = 3.5), 36 nm (MR = 4.0)로 평균두께가 감소하는 경향을 보였다. 또한, 기준시료(ref)를 제외한 나머지 시료에서 수용액의 Al 혼합비가 증가됨에 따라, 두께의 편차가 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Al 원소의 표면 확산 거리가 Ga에 비하여 상대적으로 낮기 때문에, 나타나는 현상으로 판단된다 [13].

그림 4는 Al이 혼합된 전구체 수용액을 사용하여 성장시킨 에피 박막의 단면 및 표면 전자현미경 사진을 보여준다. 서로 다른 [Al]/[Ga] 혼합비 2.5, 3.5, 4.0에 대하여 각각 105 nm, 22.5 nm, 33.8 nm의 두께가 확인되었다. 이는 광학적으로 측정된 박막 두께 수치에 상당히 근접한 결과이다. 다만, 전자현미경을 통해 측

정된 MR = 3.5 시료의 두께(22.5 nm)는 Al 혼합비가 더 높은 MR = 4.0 시료의 두께(33.8 nm)에 비해 더 낮은 결과를 보였다. 이에 대한 첫 번째 요인은 Al 혼합비가 높은 시료(MR ≥ 3.5)의 균일도 저하에 따른 측정 위치 영향이 될 수 있다. 두 번째 요인은 MR = 3.5와 MR = 4.0의 용액 농도비(concentration ratio)가 각각 78%와 80%로 나타남에 따라, 2% 수준의 매우 작은 오차 범위에서 성장 반복(run-to-run)에 따른 오차로 판단될 수 있다. 그림 4(b), 4(d), 4(f)는 각각 혼합비가 2.5, 3.5, 4.0으로 성장된 시료의 표면 전자현미경 사진을 보여준다. Al 혼합비가 증가됨에 따라 표면에서의 결정 핵생성(nucleation) 크기가 커지는 것이 관찰되었다. 이를 통해 볼 때, 3차원 고립 성장(island growth)이 주로 성장 모드로 작용하는 것으로 보인다.

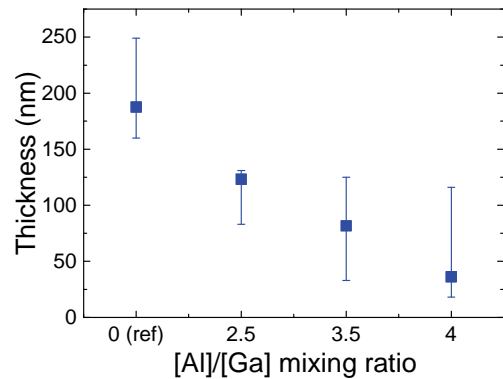


Fig. 3. Average thickness and deviation of grown $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films.

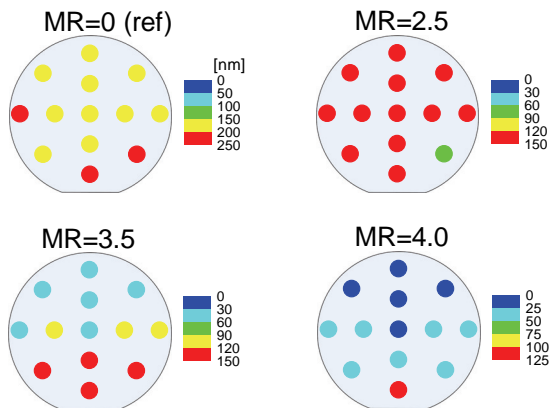


Fig. 2. Thickness mapping of grown $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films on 2-inch *c*-plane sapphire substrate for various mixing ratio of 0 (ref), 2.5, 3.5, and 4.0.

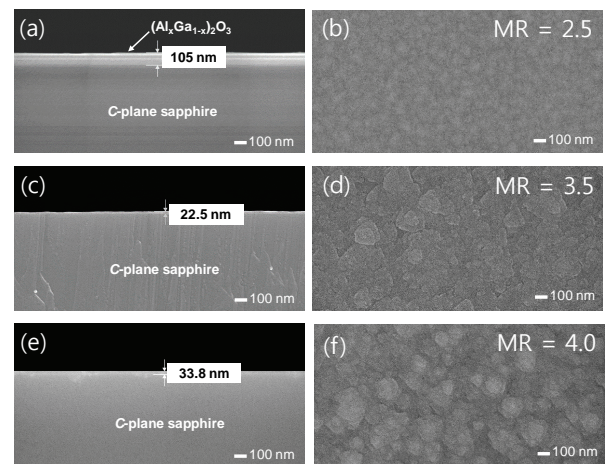


Fig. 4. Cross-sectional and top view of SEM images of grown thin films with a growth condition of (a, b) MR = 2.5, (c, d) MR = 3.5, and (e, f) MR = 4.0.

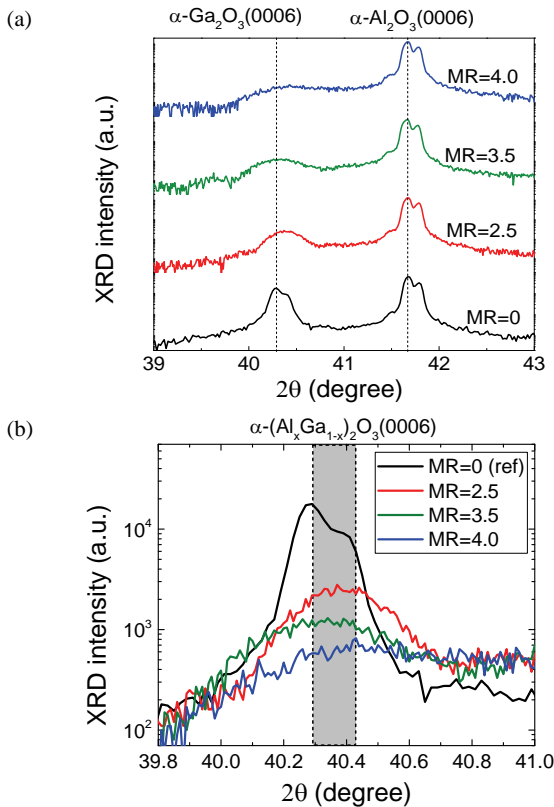


Fig. 5. (a) XRD 2theta scan of grown $(Al_{1-x}Ga_x)_2O_3$ thin films depending on various $[Al]/[Ga]$ mixing ratio and (b) enlarged 2theta scan area of $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$.

이는 표면 전자현미경 사진에서 보이는 것과 같이 표면 거칠기가 증가되는 결과를 초래한다.

그림 5는 전구체 수용액 혼합비에 따라 측정된 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 XRD 2theta 측정 결과이다. 성장된 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 피크(peak) 변화를 확인하기 위해서 $\alpha-Ga_2O_3(0006)$ 의 각도(40.265° , PDF#00-006-0503)와 기판인 $\alpha-Al_2O_3(0006)$ 의 각도(41.676° , PDF#00-046-1212)를 수직 점선으로 그림 5(a)에 표시하였다. 전구체 수용액의 Al 혼합비를 증가시킴에 따라 기판인 $\alpha-Al_2O_3$ 의 피크 변화는 없었으며, $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 피크 변화는 확인할 수 있었다. 이를 더욱 자세히 살펴보기 위하여 혼합비 조절에 따른 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 2theta 그래프를 그림 5(b)에 확대하여 나타내었다. 혼합비가 0인 시료, 즉, $\alpha-Ga_2O_3$ 은 가장 강한 피크강도(intensity)를 나타내었으며, 수용액의 Al 혼합비가 높아짐에 따라 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 피크강도는 점차 감소하는 경향을 보였다. 한편, 전구체 수용액의 Al 혼합비를 높임에 따라 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 박막의 피크는 $\alpha-Ga_2O_3$ 의 피크보다 오른쪽으로 이동하는

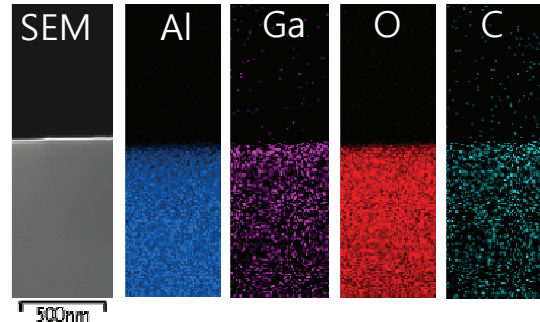


Fig. 6. SEM and EDX mapping image of grown $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin films for MR = 4.0.

것이 확인되었다. 이러한 $\alpha-Ga_2O_3$ 를 중심으로 한 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 피크의 단조이동(monotonic shift) 현상은 $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 가 상변이(phase transition) 없이 corundum 구조를 유지하기 때문인 것으로 보인다 [9].

일반적으로, $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 박막의 Al 함량이 많아지면 XRD 피크도 오른쪽으로 이동하는 결과를 보인다. 이를 통해 XRD 분석에서 $\alpha-(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 의 2theta 피크가 $\alpha-Ga_2O_3$ 피크로부터 얼마나 이동하였는가에 따라 Vegard법을 이용하여 조성비를 계산할 수 있다 [10].

$$a_{A_{(1-x)}B_x} = (1-x)a_A + xa_B \quad (1)$$

위 식에서, $a_{A_{(1-x)}B_x}$ 는 고용체의 격자상수이며, a_A 와 a_B 는 각각 A와 B 성분의 격자상수, x 는 B의 몰분율이다. 문헌을 통해 알려진 $\alpha-Ga_2O_3$ 및 $\alpha-Al_2O_3$ 의 격자상수는 각각 $a = 4.98 \text{ \AA}$, $c = 13.433 \text{ \AA}$ 그리고 $a = 4.76 \text{ \AA}$, $c = 12.99 \text{ \AA}$ 이다. Vegard법에 의해 계산된 Al/Ga 비율 2.5~4.0 시료는 약 8~13% 범위 내에서 Al의 함량을 갖는 것으로 계산되었다.

그림 6은 실제 성장된 박막의 Al 및 Ga 존재 여부를 확인하기 위하여 측정한 EDX 원소 맵핑 이미지이다. 측정되는 영역의 대부분을 차지하는 사파이어 기판의 영향으로 인해 Al과 O원소에 해당하는 영역은 높은 밀도로 나타났다. 반면, Ga와 C에 해당하는 영역은 밀도가 낮고, $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 에 해당하는 표면 부근에서만 상대적으로 밀도가 높은 것이 확인되었다.

이를 조금 더 정량적으로 확인하기 위하여 각각 다른 Al 혼합비로 성장된 시료의 표면에서 약 $1 \mu m$ 아래 떨어진 영역에서 점측정(point measurement)을 실시하여 그림 7에 도시하였다. 앞서 맵핑 이미지에서 보여주는 경향과 유사하게 대부분의 측정 영역을 차지하

는 사파이어 기판으로 인해 O와 Al의 비율이 각각 ~55%, ~30%로 나타났다. C조성은 약 11% 수준으로 측정되었다. 이러한 높은 C함량은 실질적인 조성에 의한 영향이 아니라 전자현미경 측정을 위한 시료를 준비하는 과정에서 탄소테이프를 사용했기 때문에 배경잡음

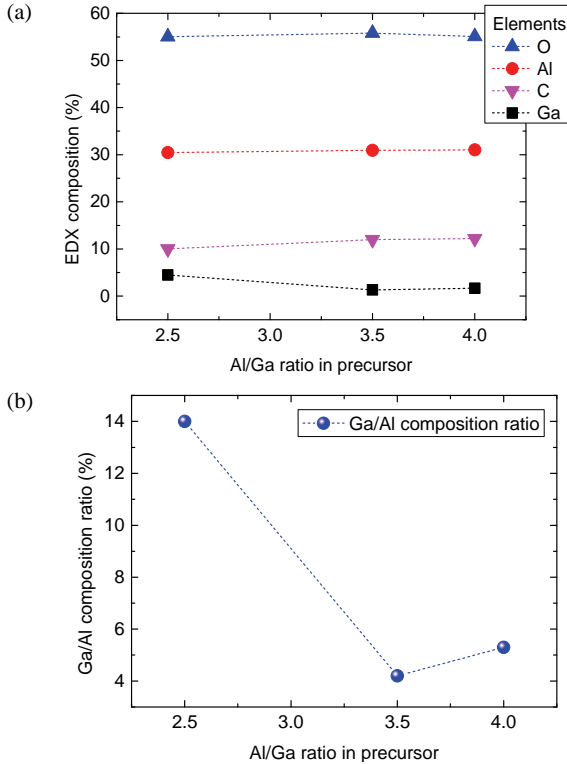


Fig. 7. (a) EDX composition of $\alpha-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ for MR = 4.0, (b) relative Ga/Al EDX composition ratio for various MR.

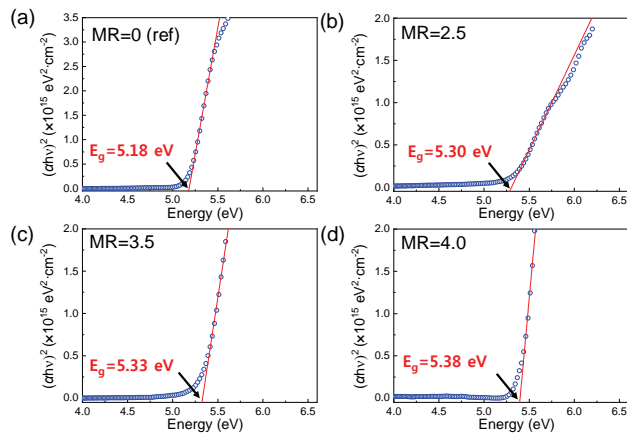


Fig. 8. Tauc plots of measured transmittance for $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films with a precursor mixing ratio of (a) MR = 0 (ref), (b) MR = 2.5, (c) MR = 3.5, and (d) MR = 4.0.

(background noise)이 관측되었기 때문이다. EDX 측정에서 확인된 Ga의 조성 범위는 1.6~4.8%였다. 그림 7(b)는 EDX에서 측정된 조성을 바탕으로 성장시킨 시료의 $[\text{Ga}]/[\text{Al}]$ 비율을 보여주는 그래프이다. Al 혼합비가 낮은 MR = 2.5시료는 상대적으로 높은 Ga 비율을 보여주고 있는데, 이는 이보다 높은 Al 혼합비 시료에 비해 시료에 비해 박막 두께가 두껍기 때문이다. 이러한, 두께와 기판의 Al에 의한 측정 왜곡에서 불구하고 $[\text{Ga}]/[\text{Al}]$ 이 4~14%의 원소비를 가지면서 Ga이 포함된 화학조성층이 성장된 것을 뚜렷하게 확인할 수 있었다.

그림 8은 전구체 수용액의 Al 혼합비에 따라 성장된 $\alpha-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 박막층의 Tauc 플롯(plot)을 보여준다. 그래프에서 외삽된 선분과 x축과의 절편을 성장된 박막의 밴드갭(bandgap)을 구할 수 있다 [11]. Tauc 플롯은 성장된 박막의 투과도를 측정 후 아래 수식을 이용하여 그래프로 나타낸다.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

위 식에서 α 는 흡수 계수, $h\nu$ 는 입사광의 에너지, B 는 band tailing parameter의 상수, E_g 는 밴드갭이다. 성장시킨 $\alpha-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 박막의 밴드갭 값은 각각 5.18 eV (MR = 0, ref), 5.30 eV (MR = 2.5), 5.33 eV (MR = 3.5), 5.38 eV (MR = 4.0)으로 확인되었다. 문헌에 보고된 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 밴드갭(5.3 eV)에 비해 0.12 eV 낮은 값은 산화갈륨 박막의 탄소 등의 불순물에 의한 깊은 준위 결함(deep level)에 기인하는 것으로 보인다 [14]. 따라서 광학적 방법을 통한 밴드갭 계산 결과는 XRD 측정을 통해 측정된 $\alpha-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 박막의 Al 조성변화 특성과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 미스트화학기상증착시스템을 이용한 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 박막을 사파이어 기판 위에 성장시키고, Al 함량을 조절하였다. Ga과 Al 전구체를 포함하는 수용액의 혼합비를 0~4.0까지 혼합하여 이에 대한 물성을 측정하였다. 전구체 수용액의 혼합비를 증가시킴에 따라 성장물이 크게 감소하는 반면, 표면은 3차원 성장모드가 진행되었다. XRD 측정 결과 성장된 박막은 $\alpha-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 였고, 함량은 Vegard법에 의해 8~13%에서 분포하고 있음을 확인하였다. 성장된 박막의 Ga

조성층 여부는 EDX 측정을 통해 증명하였다. 투과도 측정을 통한 밴드갭 측정에서 Al 조성비를 증가시키기에 따라 에너지 밴드갭이 5.18 eV에서 5.38 eV까지 점차 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 Al 혼합비 조절을 통한 밴드갭 조절 특성을 확인하였다. 추후에는, 성장되는 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 박막의 Al 조성을 증가시키기 위한 성장조건 개선과 Al 함량에 대한 세밀한 조성 측정이 진행될 예정이다.

ORCID

Si-Young Bae

<https://orcid.org/0000-0002-8284-0649>

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No.2018R1D1A1B07050880)으로 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. Juodawlakis, 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, *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1600501 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>]
- [2] Tamura Corporation, *Standard Specifications of Gallium Oxide Substrates*, <https://www.tamura-ss.co.jp/file.jsp?id=13281> (accessed: September 2019).
- [3] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01123a039>]
- [4] S. Fujita, M. Oda, K. Kaneko, and T. Hitora, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202A3 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A3>]
- [5] M. Oda, K. Kaneko, S. Fujita, and T. Hitora, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1202B4 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202B4>]
- [6] Q. Feng, X. Li, G. Han, L. Huang, F. Li, W. Tang, J. Zhang, and Y. Hao, *Opt. Mater. Express*, **7**, 1240 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.7.001240>]
- [7] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 070202 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.070202>]
- [8] Y. Oshima, E. G. Villora, and K. Shimamura, *Appl. Phys. Express*, **8**, 055501 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.8.055501>]
- [9] F. Mezzadri, G. Calestani, F. Boschi, D. Delmonte, M. Bosi, and R. Fornari, *Inorg. Chem.*, **55**, 12079 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02244>]
- [10] K. Kaneko, T. Nomura, and S. Fujita, *Physica Status Solidi C*, **7**, 2467 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.200983896>]
- [11] K. Kaneko, K. Suzuki, Y. Ito, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, **436**, 150 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.013>]
- [12] M. T. Ha, K. H. Kim, Y. J. Kwon, C. J. Kim, S. M. Jeong, and S. Y. Bae, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8**, Q3206 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0381907jss>]
- [13] H. Yan and P. Wang, *Adv. Mater. Res.*, **1015**, 598 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1015.598>]
- [14] S. Lany, *APL Mater.*, **6**, 046103 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5019938>]