



An Overview of Atomic Layer Deposition Technique: Synthesis of ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ Films

Meryem POLAT GÖNÜLLÜ¹, Hakan ATEŞ¹

¹ Gazi University Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Received:17/07/2019

Revision:06/08/2019

Accepted:06/08/2019

Highlights

- ALD
- ZnO, TiO₂, Al₂O₃
- X-Ray Diffraction

Keywords

ALD
Thin Films
Coating
Nanotechnology

In this study, Atomic Layer Deposition (ALD) technique which has technological importance to produce thin films angstrom to higher scales and various surfaces were evaluated. To exemplify, ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ films on Si wafer were growth by ALD technique until the optimum growth conditions are achieved. Characterizations were made by X-Ray diffraction and spectroscopic ellipsometry techniques and film properties were discussed in terms of technological applications.

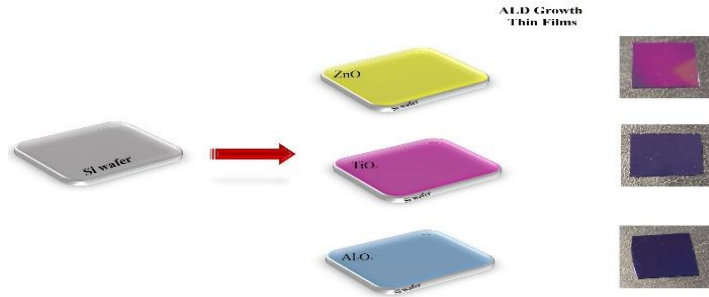


Figure A. Schematic illustration of ALD thin films and pictures of growth films.

Purpose: In the current work, the main purpose is transfer to knowledge about the ALD technique, process and important parameters. However, it is aimed to produce and evaluate ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ films in order to observe the functionality of this process.

Theory and Methods: Different recipes were implemented to growth thin films by ALD method. Thicknesses and the crystallographic properties were investigated by spectroscopic ellipsometry and X-ray diffraction technique.

Results: In this study, ALD technique was considered theoretically in many respects. To explain, thicknesses of growth films using this technique determined by spectroscopic ellipsometry investigations showed various values for different recipes. The most appropriate recipe was found and given in this study by evaluating the thicknesses of the films according to homogeneity. The thicknesses results which showed homogeneity also evaluated by crystallographic structures. XRD results showed that the crystallization only for ZnO films at growth conditions.

Conclusion: The basics of the ALD technique were given in this study. Additionally, ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ films were growth by this ALD technique and characterized for various recipes in order to be a case study. Most homogeneous film surfaces were determined according to film thicknesses. It was shown that films with homogeneous surfaces can be growth with this technique. Also, it is determined that the some films have amorphous crystal structures while the other has crystalline under growth conditions. All data were evaluated in point of the technological applications.

GU J Sci, Part C, 7(3): 649-660 (2019)

Gazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

PART C: TASARIM VE TEKNOLOJİ

<http://dergipark.gov.tr/gujsc>

Atomik Katman Biriktirme Tekniğine Genel Bakış: ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ Filmlerin Üretimi

Meryem POLAT GÖNÜLLÜ¹, Hakan ATEŞ¹¹Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Öz

Gelişmekte olan teknoloji ile birlikte optoelektronik, enerji çevrimi, nanomedikal uygulamaları ve katalizör malzemeler gibi pek çok alanda teknolojinin minyatürleşmesi sebebiyle nano-boyutta malzeme üretiminin gerekliliği önem kazanmıştır. Bu sebeple son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalar atomik-boyutta ince film kaplama ve büyütme teknolojilerine odaklanılmışlardır. Tam da bu noktada, atomik-boyutta üstün kaliteli kaplamalar yapmaya imkân sağlayan atomik katman biriktirme (ALD) ince film üretim tekniği devreye girmektedir. Bu çalışmada, ALD tekniği hakkında temel bilgi verilmiş, ALD kullanılarak 200 °C taban sıcaklığında silisyum yongalar üzerine ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmler kaplanmıştır. Homojen yüzeyli ince film kaplamaların yapılabilmesi için öncelikle deneysel parametreler değiştirilerek farklı tekrarlar da üretimler gerçekleştirilmiştir ve en uygun deney koşulları belirlenmiştir. Detaylı karakterizasyon işlemleri en uygun üretim koşulları altında kaplama homojenliği sağlayabilmiş ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmler için yapılmıştır. Üretilen filmlerin homojen bir yapıya sahip olup olmadığını belirlemek için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak çeşitli noktalarından kalınlıkları saptanmıştır. Ayrıca kristal yapıları hakkında bilgi edinmek adına X-ışını kırınım desenleri incelenmiştir.

Makale Bilgisi

Başvuru: 17/07/2019

Düzeltilme: 06/08/2019

Kabul: 06/08/2019

Anahtar Kelimeler

ALD

İnce Filmler

Kaplama

Nanoteknoloji

Keywords

ALD

Thin Films

Coating

Nanotechnology

An Overview of Atomic Layer Deposition Technique: Synthesis of ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ Films

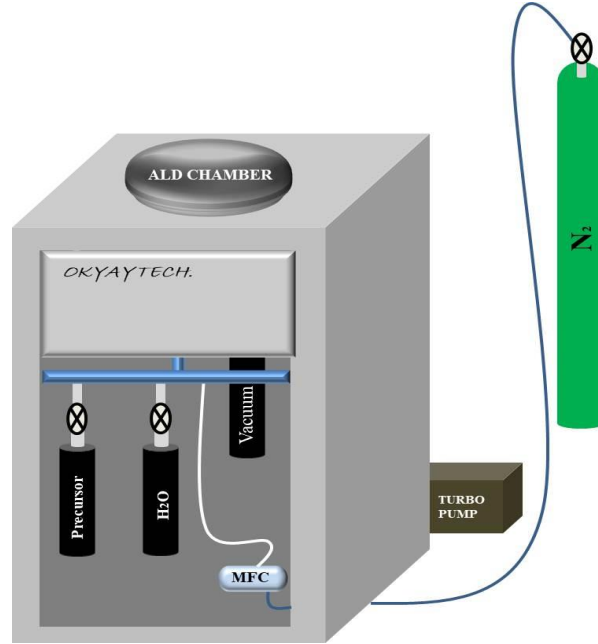
Abstract

Technological products in the fields of optoelectronic, energy conversion, nano-medical applications and catalysis etc. need to produce nano-sized materials production due to the technologies miniaturization together with developing technologies. For this purpose, scientific studies are focus on the atomic scale thin film coating technologies. At this point, atomic layer deposition (ALD) thin film growth technology comes into play with its capability of greater film quality at the atomic scale. In the present study, fundamental knowledge were explained, and ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ thin films were grown by atomic layer deposition (ALD) technique on silicon substrates at 200 °C. Firstly, thin film production processes were repeated different times for the production of homogeneous film structure changing different experimental parameters and most effective conditions were determined. After the determination of the process parameters, characterization of the ZnO, TiO₂ and Al₂O₃ thin films were made for most homogeneous films. The thicknesses of the films were measured with a spectroscopic ellipsometer to determine whether they were homogeneous or not. XRD pattern of thin film was investigated to determine crystal structures and homogeneities of the films.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalar ve teknolojik ürünler değerlendirildiğinde, optoelektronik, enerji dönüşümü, nano-boyutlu medikal malzemeler ve katalizör malzemeler gibi uygulama alanlarındaki teknolojilerin nano-boyutlu malzeme üretimine ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Bu alanlarda üretilen yüksek dielektrik sabitli transistörler [1-5], bellek aygıtları [6-8], gaz difüzyon bariyerleri [9-11], organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) [12-14], esnek elektronik aygıtlar [15], yakıt hücreleri [16-18], sensörler [19-21], güneş panelleri [22-25], biyoelektronik cihazlar, implantlar, ilaç sistemleri [26-29], su ayrıştırma [30-33] gibi pek çok teknoloji ince film üretim tekniklerinin kullanmasını gerektirmektedir. Magnetron sputtering [34-36], moleküler ışın epitaksi (MBE) [37], Spray-pyrolysis [38], sol-gel [39,40], kimyasal

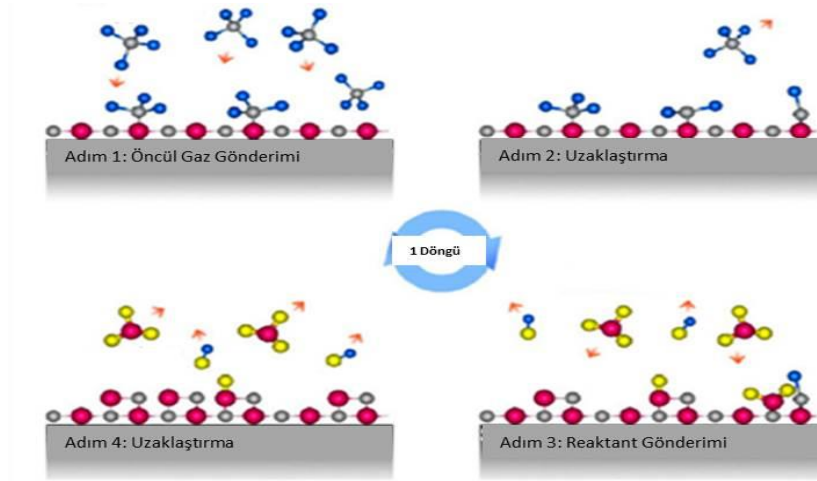
buhar biriktirme (CVD) [41,42] ve atomik katman biriktirme (ALD) [43-45] gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler de dâhil olmak üzere hali hazırda pek çok ince film kaplama ve büyütme teknikleri mevcuttur. Bu üretim teknikleri arasından, atomik katman biriktirme (ALD) tekniği atomik ölçekte yüksek kalitede film kalitesi sağlayabilmesi bakımından diğerlerine göre daha öndedir. ALD tekniği, düşük sıcaklıklarda, 1 Torr'un altındaki vakum değerlerinde ve buhar fazında ince film üretimi yapabilen bir tekniktir. 1950'li yılların sonuna doğru Rusya ve 1970'lerdeki Finlandiya'daki çalışmalar ALD yönteminin başlangıcına ve gelişimine temel oluşturmaktadır. Suntola ve Antson 1970'lerde düz panel görüntülemelerinde gelişmiş ince film ve yapıların üretimine olan ihtiyaç nedeniyle 1977'de patentini aldıkları cam üzerinde ZnS büyütülmesi çalışmasında kullandıkları yeni ince film biriktirme yöntemini "bir altlık üzerinde başka bir kristal katman oluşturma temeline oturduğundan atomik katman epitaksi (ALE)" olarak tanımlamışlardır. Bu tabir zamanla atomik katman biriktirme (ALD) halini almıştır [46,47]. Yarıiletken endüstrisinde CVD yöntemiyle üretilen filmlere alternatif olarak yüksek dielektrik dayanımlı oksitlere olan ihtiyaç, düşük sıcaklıklarda homojen kalınlıkta filmlerin büyütülmesine imkân sağlayan ALD'nin gelişim sebebi olarak görülmektedir. Bu gelişmeyi takiben yapılan çalışmalar ALD tekniğinin ince film büyütmeleri için gerekliliğini ve günümüze kadar gelişmesini sağlamıştır [48,49]. Şekil 1'de bu çalışmada örnek bir gösterim olması amacıyla OKYAY R&D firmasına ait ALD reaktörünün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1. OKYAY R&D firmasına ait ALD reaktörünün şematik gösterimi.

Atomik katman biriktirme (ALD) tekniği ile ince film üretimi yapılmaya başlamadan önce uygun deneysel koşulların denenerak bulunması ve ardından üretim yapılması gibi süreçler takip edilmelidir. Bu şekilde başlayan bir süreç içerisinde başlangıç kimyasal buharlarının, reaktantların ve taşıyıcı gazın sıralı olarak sisteme gönderilmesi ile ALD tekniğinin evreleri film üretimini mümkün hale getirmektedir. Bu sıralı gönderim sayesinde CVD'den farklı olarak reaktantlar birbirleri ile etkileşime girmeden sıralı üretim/kaplamayı meydana getirmektedir. Fazlalık reaktantlar ve metan gibi yan ürünler ise sisteme azot gönderilmesi ile hazneden dışarı atılırlar. ALD ile film üretiminde su, ozon, oksijen ve bazı alkoller oksijen kaynağı olarak kullanılırken azot gazı ise taşıyıcı-dışarı atıcı gaz olarak kullanılmaktadır. ALD ile film üretim/kaplama sürecine ait adımlar sırasıyla aşağıda verilmiştir ve Şekil 2'de şematik olarak sunulmuştur[50,51]:

- 1) Başlangıç kimyasal buharının sisteme gönderilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girmesi
- 2) Kimyasal reaksiyonlar sonucunda reaksiyona girmemiş reaktifler ve gaz halindeki reaksiyon ürünlerinin sistemden uzaklaştırılması
- 3) Reaktantların sisteme gönderilmesi
- 4) Reaktantların ve yan ürünlerin sistemden uzaklaştırılması



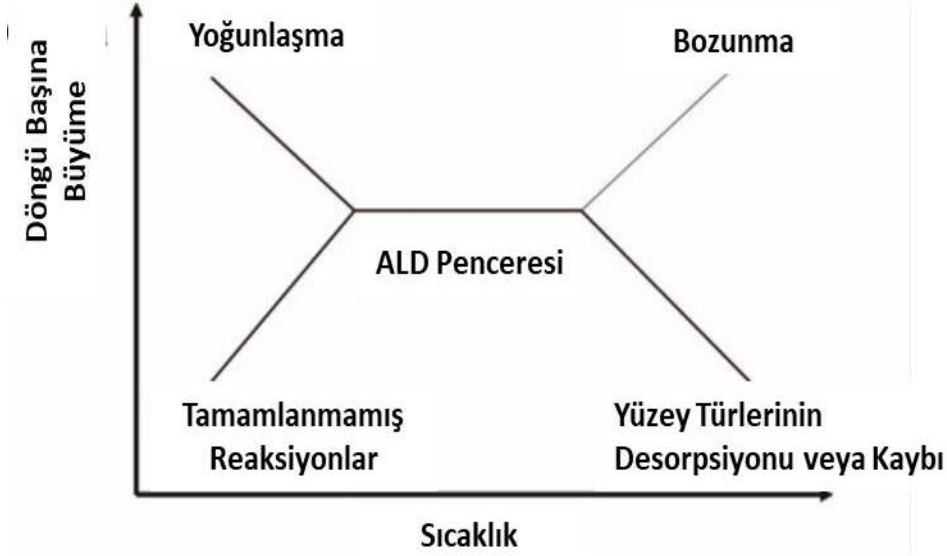
Şekil 2. ALD ile film üretim/kaplama sürecine ait adımları gösterir şema.

ALD ince film üretim sisteminde bu adım tek bir döngü olarak adlandırılır ve döngü başına büyütme olarak adlandırılan ilk tekli katmanı meydana getirir. Bu şekilde kontrollü gaz fazı reaksiyonu ile sisteme sıralı gaz gönderilerek kimyasallar birbiri ile reaksiyona girmeden homojen, pürüzsüz ve konformal kaplamaları karmaşık şekilli geniş alt taşlar üzerine büyütme imkân sağlanmaktadır [51].

ALD tekniği ile ince film üretiminde TiN, TaN, WN, NbN gibi nitritler, Al₂O₃, ZnO, HfO₂, Fe₂O₃, Cu₂O, TiO₂ gibi oksitler, Pt, Ir gibi metaller, ZnS, CdS, CdSe gibi kalkojenitler, ZnF₂, CaF₂, SrF₂ gibi floridler, W_xC gibi karbitler ve organik malzemelerin öncül gazları kullanılarak pek çok uygulama çalışma yapılmasına olanak sağlanmaktadır. Bu tip kaplamalara örnek olarak ALD de uygun şartlarda büyütülmüş yüksek dielektrik özelliğe sahip Al₂O₃ ve HfO₂ filmler verilebilir [52].

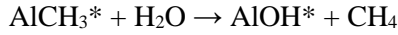
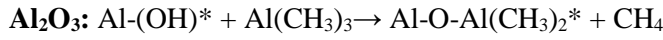
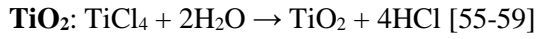
Öncül kimyasallar, basınç, gaz gönderim süresi, fazlalık kimyasalların dışarı atılma süresi ve film üretim sürecindeki sıcaklık değerleri ALD tekniğindeki deneysel parametrelerdir. Bu parametrelerin en uygun film üretim şartları için ayarlanması reçete adını alır ve her bir malzeme için farklılık gösterir. ALD tekniği ile ince film üretirken öncül gazların reaksiyonunu sağlayabilmek adına en uygun bir sıcaklık aralığı belirleyip bu değerlere sadık kalmak büyük önem arz etmektedir. Bu bilgiler ışığında öncül kimyasallarının ve işlem sıcaklığının ALD ile ince film kaplama tekniğinde en önemli parametreler olduğu söylenebilir. Bu nedenle, öncül kimyasalların işlem sıcaklığında yeterli uçuculuğa sahip olması, diğer öncülerle reaksiyona girebilmesi, yüzey aktif bölgeleri tarafından adsorbe edilmesi veya reaksiyona girmesi, yüzeyde aşındırmaya sebep olmaması ve düşük toksisiteye sahip olması önemli hususlardır [52]. Ayrıca, işlem sıcaklığının ALD tekniğindeki etkisinin daha iyi anlaşılması için ALD penceresinin anlaşılması gerekir.

ALD ile ince film kaplama tekniğinde reaksiyonlar genellikle 200 °C ile 400°C aralığında meydana gelmektedir. Bu sıcaklık aralığı düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinin arasına tekabül etmektedir. Şekil 3'de gösterilen bu aralık dışında kalan sıcaklık değerleri ideal olmayan film üretiminin gerçekleştiği bölgelerdir. Bu ideal olmayan sıcaklık bölgeleri düşük kaliteli film üretimine ve ALD tipi olmayan gaz fazı reaksiyonlara sebep olmaktadır. ALD tipi olmayan bu tip gaz fazı reaksiyonlar yüzey reaksiyonlarını aktive etmek için yeterli enerjinin olmayışı ve/ya da kendi kendini sınırlayan reaksiyonlar yerine fiziksel soğurma olmasıyla ilişkili olarak hızlı film üretiminin gerçekleşmesine sebebiyet verebilir. Ayrıca, öncül gazın yüksek yüzey sıcaklıklarında termal bozunumu da yüksek oranda film büyümesine sebep olabilmektedir ve bu durum CVD benzeri reaksiyonlar olarak kendini gösterir. Bunlarla birlikte, şayet kimyasal olarak soğurulmuş türler daha yüksek sıcaklıklar nedeniyle ısıl bozunmaya maruz kalırsa, film büyüme hızı düşer. Bu sebeplerden ötürü yüksek kaliteli filmler elde edebilmek adına "ALD pencere aralığı" olarak adlandırılan en uygun üretim sıcaklık aralığında çalışmak büyük önem arz etmektedir [53].



Şekil 3. ALD penceresini gösteren sıcaklığa karşı döngü başına ALD büyümesi için olası davranışın şematik gösterimi [54]

Film büyütme sürecinde ALD penceresi aralığında meydana gelen örnek bazı reaksiyonlar aşağıda listelenmektedir:



ALD ile Al_2O_3 ince film- kaplama sürecine ait genel reaksiyon ise,



şeklinde. Burada * yüzey türlerini simgelemektedir.

ALD tekniği ile film üretiminin avantajları içerisinde yüksek konformal özellikler, tekrarlanabilirlik, ölçeklenebilirlik, gözeneksiz (pin-hole free) yapı, aşırı incelik, yoğunluk ve homojenlik, yapay malzemelere uygulanabilirlik ve kalınlık kontrolü gibi pek çok özellik sıralanabilir. Bu avantajlar yüzey kontrollü kendi kendini besleyen film büyütme prensibine dayanmaktadır. Sonuç olarak, ALD tekniğinin tüm bu özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, bu tekniğin ince film üretimi/kaplama teknolojisinin her alanında gerekliliğini ortaya koyduğu söylenebilir [63].

Bu çalışmada, ALD tekniği hakkında temel bilgiler verilmiş, ALD ile silisyum yongalar üzerine Diethylzinc, DZE/ H_2O , Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDMAT) / H_2O ve TMA/ H_2O başlangıç öncülleri kullanılarak ZnO, TiO_2 ve Al_2O_3 ince film kaplamaların yapımı gerçekleştirilmiştir. Farklı işlem şartları/reçeteler denenmesi yoluyla en uygun süreçlerin tayini sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra en uygun üretim sürecinde elde edilen ZnO, TiO_2 ve Al_2O_3 ince filmlerin Spektroskopik elipsometre ölçüm sonuçlarının modellenmesi ile kalınlıkları ve X-ışını kırınımı ölçümleri ile kırınım desenleri elde edilerek karakterizasyonları gerçekleştirildi.

2. MALZEME VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

Bu çalışma kapsamında ZnO, TiO_2 ve Al_2O_3 ince filmleri Okyay teknoloji R&D ALD reaktörü ile silisyum yongalar üzerine üretildi. Film üretiminden önce silisyum yongalar temizlenerek yüzeyin iyileştirilmesi sağlandı. ZnO, TiO_2 ve Al_2O_3 ince filmlerin üretilmesi amacıyla öncül gaz kaynağı olarak sırasıyla

Diethylzinc (DEZ), Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) (TDMAT) ve Trimethylaluminum (TMA), reaktant olarak su ve taşıyıcı gaz olarak azot (% 99,999) kullanıldı. En uygun film üretim reçetesini bulmak adına 3 farklı süreç uygulanarak optimizasyon sağlandıktan sonra en iyi film kalitesini veren şartlarda üretim gerçekleştirildi. ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmler için en uygun reçeteler Tablo 1’de verildi. Tüm filmlerin üretimi için işlem sıcaklığı 200°C ve azot gazı akışı 20 standart santimetreküp/dk (sccm) olarak belirlendi. Döngü başına film üretim oranları ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ için sırasıyla 0,43 Å/döngü, 1,24 Å/döngü ve 1,29 Å/döngü olarak belirlendi.

Tablo 1. ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmler için en uygun reçeteler

Numune	Reçete			
	Öncül Gönderimi (ms)	Uzaklaştırma (s)	Reaktant Gönderimi (ms)	Uzaklaştırma (s)
ZnO	10	10	30	10
TiO ₂	15	30	15	30
Al ₂ O ₃	15	10	15	10

ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ filmlerin Spektroskopik Elipsometre ölçümleri UVISEL Jobin Yvon marka Spektroskopik Elipsometre cihazı kullanılarak gerçek zamanlı 464,44; 523,56; 599,12 ve 637,29 nm dalgaboyunda merkezlenmiş LED ışık kaynakları kullanılarak FS-1 MWE ünitesi ile 70°’lik gelme açısında oda sıcaklığında yapıldı. Filmlerin yapısal analizleri Bruker D8 Discover yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı cihazı (CuK_α) kullanılarak gerçekleştirildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Spektroskopik Elipsometre ölçümlerinde film kalınlıkları ve optik sabitler gibi değerleri belirlemek için modellemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ filmlerin kalınlıkları Delta ve Psi yazılımı ile modelleme yapılarak belirlendi. Tablo 2’de ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ filmlerinin 9 farklı bölgesinden alınan ölçümlerin modellenmesi sonucunda elde edilen kaplama kalınlığı değerleri verildi. Elde edilen veriler ışığında, ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ filmlere ait ortalama kaplama kalınlıklarının sırasıyla yaklaşık 12.89 nm, 50.29 nm ve 12.93 nm civarında olduğu görüldü.

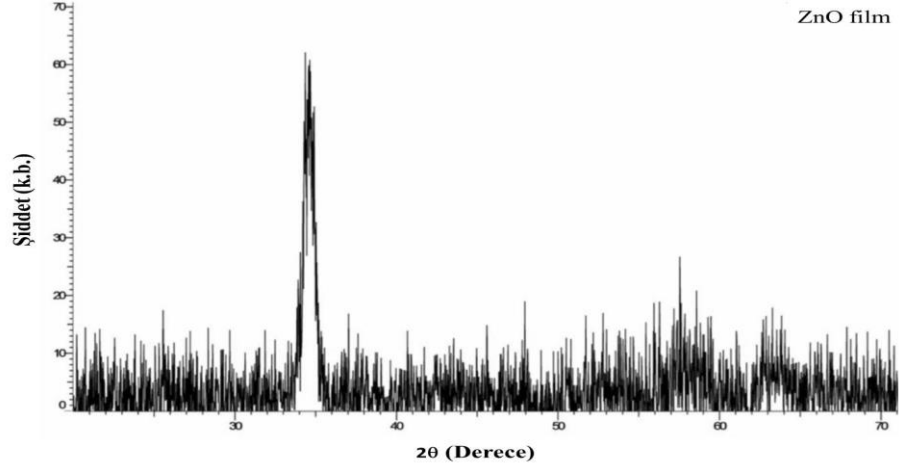
Tablo 2. ALD ile kaplanan ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmlerinin 9 farklı bölgesi için modelleme sonucu elde edilen nanometre (nm) biriminde kalınlık değerleri.

Numune	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
ZnO	13,40	12,46	12,57	12,88	13,12	13,18	12,40	13,27	12,70
TiO ₂	50,25	48,62	49,23	51,10	51,82	50,17	51,05	50,33	50,07
Al ₂ O ₃	12,84	13,68	13,00	12,21	13,78	12,11	13,91	12,82	12,06

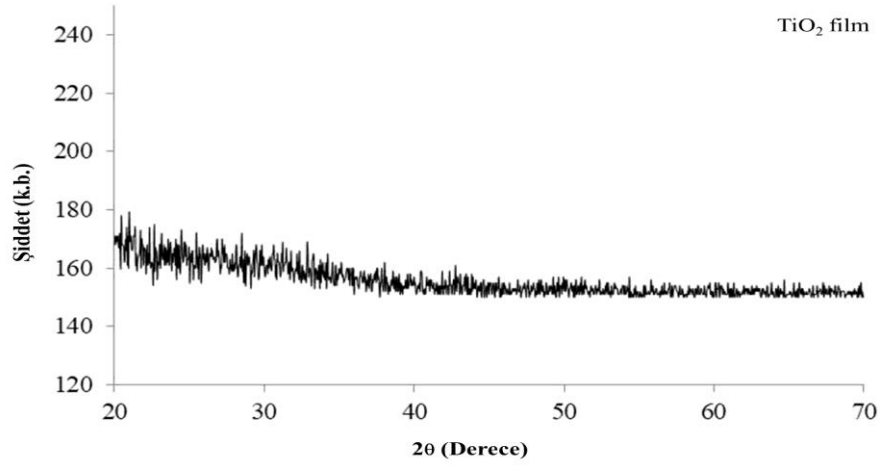
ALD tekniği ile kaplanan ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmlerinin yapısal özelliklerini tayin etmek için X-ışını kırınım cihazı ile ölçüm alındı. Şekil 4’de ZnO filmine ait X-ışını kırınım deseni verildi. Desen incelendiğinde yaklaşık 35°’de gözlenen pikin (002) düzlemine ait wurtzite ZnO piki olduğu [64] ve yapının kristalleştiği görüldü.

Şekil 5 ve Şekil 6’de verilen TiO₂ ve Al₂O₃ filmlerine ait X-ışını desenlerinden bu filmlerin üretim koşulları altında amorf yapıya sahip oldukları görülmektedir. Al₂O₃ filminin XRD deseninde yaklaşık 70°’de görülen şiddetli pik Si yongaya aittir. Bu şiddetli pikin daha düşük yansıma açılarını örtmesi sebebiyle 25-40° aralığında yeni bir grafik ana grafiğin içinde gösterildi. İç grafikte görülen yayvan yapıyı pikin literatürde de belirtildiği üzere amorf alüminaya ait olduğu tahmin edilmektedir[65-71]. Bu amorf pik aynı zamanda kaplamanın varlığını da teyit etmektedir. Tüm filmlere ait analizler birlikte değerlendirildiğinde, sadece

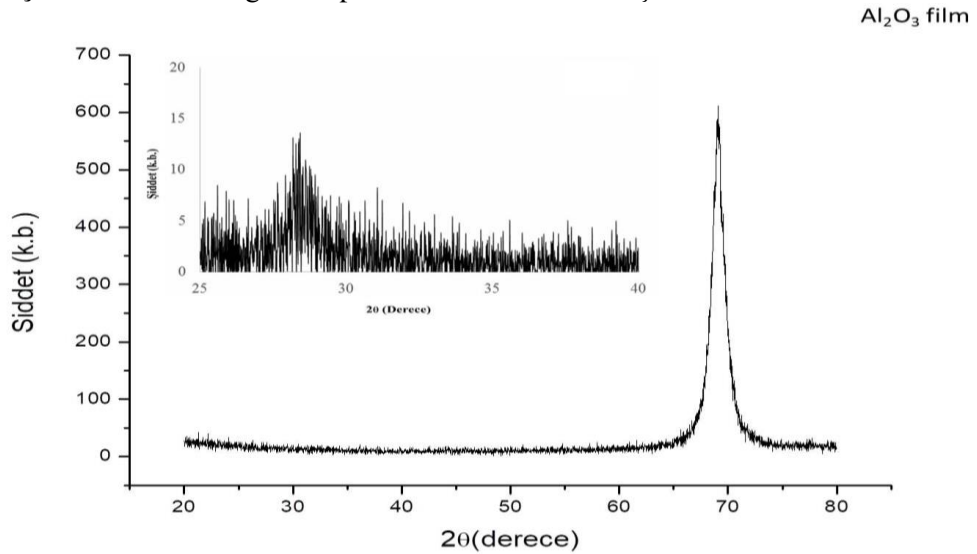
ZnO'in 200°C'lik işlem sıcaklığında kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. TiO₂ ve Al₂O₃ filmlerinin kristal yapı sergilemesi için ısı işlemlere maruz bırakılmaya ihtiyaçları vardır.



Şekil 4. ALD tekniği ile kaplanan ZnO filme ait X-ışını kırınım deseni



Şekil 5. ALD tekniği ile kaplanan TiO₂ filme ait X-ışını kırınım deseni



Şekil 6. ALD tekniği ile kaplanan Al₂O₃ filme ait X-ışını kırınım deseni

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada; Atomik Katman Biriktirme yönteminin temelleri verildi. Örnek bir çalışma olması amacıyla bu teknik ile ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmlerinin büyütülmeleri, reçetelerinin hazırlanması ve karakterizasyonları gerçekleştirildi. Spektroskopik elipsometre verilerinin modellenmesi sonucu elde edilen kalınlık değerlerinden, üretilen ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ ince filmlerin Si yonga üzerinde homojen bir birikim sergilediği belirlendi. XRD analizleri sonucunda ZnO filmlerin TiO₂ ve Al₂O₃ filmlere göre üretim işlemi sıcaklığında kristal yapıya sahip olduğu görüldü. ALD ile ince film üretiminde birbirinden farklı malzemeler için oldukça homojen yüzeyli kaplamalar yapılabildiği ortaya koyuldu. Elden edilen sonuçlar ışığında, homojen kaplamaya sahip ZnO, amorf Al₂O₃ ve TiO₂ filmlerin sırasıyla pasivasyon, gaz sensörleri ve fotokatalizör özelliğe sahip malzemelerde[72-74] kullanılabilmesinin yanı sıra üretim özelliklerinden başlayıp kristalleşmelerini tamamladıkları fazlara ve yapısal özelliklerine göre literatür ile uyumlu olarak optoelektronik, enerji çevrimi, nanomedikal uygulamaları gibi pek çok alanda teknolojinin hizmetine sunulabileceği görüldü.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma, 07/2015-08 ve 07/2016-11 numaralı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ve Okuy Technology R&D tarafından desteklendi.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Lin, Y, S., Cheng, P, H., Huang, K, W., Lin, H, C., Chen, M, J, Atomic layer deposition of sub-10 nm high-K gate dielectrics on top-gated MoS₂ transistors without surface functionalization, *Appl, Surf, Sci*, 443(421-428), (2018).
- [2] Kim, H., Park, T., Park, S., Leem, M., Ahn, W., Lee, H., Kim, Y, Ultrathin monolithic HfO₂ formed by Hf-seeded atomic layer deposition on MoS₂: Film characteristics and its transistor application, *Thin Solid Films*, 673(112–118), (2019).
- [3] Walker, B., Pradhan, A, K., Xiao, B, Low temperature fabrication of high performance ZnO thin film transistors with high-k dielectrics, *Solid-State Electron*, 111(58-61), (2015).
- [4] Groner, M, D., and George, S, M, (2003). High-k dielectrics grown by atomic layer deposition: Capacitor and gate applications, *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*, Academic Press (327-348).
- [5] Jakschik, S., Schroeder, U., Hecht, T., Krueger, D., Dollinger, D., Bergmaier, A., Luhmann, C., Bartha, J,W, Physical characterization of thin ALD–Al₂O₃ films, *Appl, Surf, Sci.*, 211(1-4) (352-359), (2003).
- [6] Yu, Y., Yang, F., Mao, S., Zhu, S., Jia, Y., Yuan, L., Salmen, M., Sun, B, Effect of anodic oxidation time on resistive switching memory behavior based on amorphous TiO₂ thin films device, *Chem, Phys, Lett.*, 706(477–482), (2018).
- [7] Mroczynski, R., Taube, A., Gieraltowska, S., Guzewicz, E., Godlewski, M, Application of deposited by ALD HfO₂ and Al₂O₃ layers in double-gate dielectric stacks for non-volatile semiconductor memory (NVSM) device, *Appl, Surf, Sci.*, 258(8366–8370), (2012).
- [8] Kameshwar K, Yadavallia, Alexei O, Orlova, Gregory L, Snidera, Jeffrey Elam, Aluminum oxide tunnel barriers for single electron memory devices, *Microelectron, J.*, 36(272–276), (2005),
- [9] Choi, D, W., Park, H., Lim, J, H., Han, T, H., Park, J, S, Three-dimensionally stacked Al₂O₃/graphene oxide for gas barrier applications, *Carbon* 125(464–471), (2017).
- [10] Heidary,D, S, B., and Randall, C, A, Evaluation of Atomic Layer Deposition coating as gas barrier against hydrogen gas and humidity, *Scripta Mater*, 107(30–33), (2015).
- [11] Yu, C,C., Tsai, M, Y., Hsiao,C, N, Conductive Gas Barriers Prepared by Using Atomic Layer Deposition Technique, *Procedia Engineer*, 36(562–570), (2012).

- [12] Seo, S. W., Jung, E., Chae, H., Cho, S. M., Optimization of Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminate structure for thin-film encapsulation of OLEDs, *Org, Electron*, 13(2436–2441), (2012).
- [13] Kim, E., Han, Y., Kim, W., Choi, K. C., Im, H. G., Bae, B. S., Thin film encapsulation for organic light emitting diodes using a multi-barrier composed of MgO prepared by atomic layer deposition and hybrid materials”, *Org, Electron*, 14(1737–1743), (2013).
- [14] Tsai, Y. S., Chittawanij, A., Juang, F. S., Lin, P. C., Hong, L. A., Tsai, F. Y., Tseng, M. H., Wang, C. C., Chen, C. C., Lin, K. L., Chen, S. H., Flexible fluorescent white organic light emitting diodes with ALD encapsulation, *J, Phys, Chem Solids*, 83(135–139), (2015).
- [15] Zhanga, Y., Meia, Z., Wanga, T., Huo, W., Cuia, S., Liang, H., Du, X., Flexible transparent high-voltage diodes for energy management in wearable electronics, *Nano Energy*, 40(289–299), (2017).
- [16] Cheng, N., Shaob, Y., Liub, J., Sun, X., Electrocatalysts by atomic layer deposition for fuel cell applications, *Nano Energy*, 29(220–242), (2016).
- [17] Lim, D. K., Liu, J., Pandey, S. A., Paik, H., Chisholm, C. R., Hupp, J. T., Haile, S. M., Atomic layer deposition of Pt@CsH₂PO₄ for the cathodes of solid acid fuel cells, *Electrochim, Acta*, 288(12–19), (2018).
- [18] Liu, Y. R., Hsueh, Y. C., Perng, T. P., Fabrication of TiN inverse opal structure and Pt nanoparticles by atomic layer deposition for proton exchange membrane fuel cell, *Int, J, Hydrogen Energy*, 42(10175 – 10183), (2017).
- [19] Kosiel, K., Koba, M., Masiewicz, M., Śmietana, M., Tailoring properties of lossy-mode resonance optical fiber sensors with atomic layer deposition technique, *Opt, Laser Technol*, 102(13–221), (2018).
- [20] Lupan, O., Postica, V., Ababii, N., Reimer, T., Shree, S., Hoppe, M., Polonskyi, O., Sontea, V., Chemnitz, S., Faupel, F., Adelung, R., Ultra-thin TiO₂ films by atomic layer deposition and surface functionalization with Au nanodots for sensing applications, *Mater, Sci, Semicond, Process* 87(44–53), (2018).
- [21] Melo, L., Burton, G., Kubik, P., Wild, P., Refractive index sensor based on inline Mach-Zehnder interferometer coated with hafnium oxide by atomic layer deposition, *Sens, Actuators, B*, 236(537–545), (2016).
- [22] Alnuaimi, A., Almansouri, I., Saadat, I., Nayfeh, A., High performance graphene-silicon Schottky junction solar cells with HfO₂ interfacial layer grown by atomic layer deposition, *Sol, Energy*, 164(174–179), (2018).
- [23] Choi, E. Y., Kim, J., Lim, S., Han, E., Ho-Baillie, A. W., Park, N., Enhancing stability for organic-inorganic perovskite solar cells by atomic layer deposited Al₂O₃ encapsulation, *Sol, Energy Mater, Sol, Cells* 188(37–45), (2018).
- [24] Zardetto, V., Di Giacomo, F., Lucarelli, G., Kessels, W. M. M., Brown, T. M., Creatore, M., Plasma-assisted atomic layer deposition of TiO₂ compact layers for flexible mesostructured perovskite solar cells, *Sol, Energy*, 150(447–453), (2017).
- [25] Frankenstein, H., Leng, C. Z., Losego, M. D., Frey, G. L., Atomic layer deposition of ZnO electron transporting layers directly onto the active layer of organic solar cells, *Org, Electron*, 64(37–46), (2019).
- [26] Graniel, O., Weber, M., Balme, S., Mielea, P., Bechelany, M., Atomic layer deposition for biosensing applications, *Biosens, Bioelectron*, 122(147–159), (2018).
- [27] Skoog, S. A., Elam, J. W., Narayan, R. J., Atomic layer deposition: medical and biological applications, *Int, Mater, Rev*, 58(2) (113-129), (2013).
- [28] Narayan, R. J., Adiga, S. P., Pellin, M. J., Curtiss, L. A., Hryn, A. J., Stafslie, S., Chisholm, B., Shih, C. C., Shih, C. M., Lin, S. J., Su, Jin, C., Zhang, J., Monteiro-Riviere, N. A., Elam, J. W., Atomic layer

- deposition-based functionalization of materials for medical and environmental health applications, *Phil, Trans, R, Soc, A* 368(2033–2064), (2010).
- [29] Morales, J, M, H, Evaluating biocompatible barrier films as encapsulants of medical micro devices, Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes, (2015).
- [30] Wang, C, C., Chou, P, H., Yu, Y, H., Kei, C, C., Deposition of Ni nanoparticles on black TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting by atomic layer deposition, *Electrochim, Acta*, 284(211 – 219), (2018).
- [31] Tang-Kong, R., Winter, R., Brock, R., Tracy, J., Eizenberg, M., Dauskardt, R, H., McIntyre, P, C, The Role of Catalyst Adhesion in ALD-TiO₂ Protection of Water Splitting Silicon Anodes, *ACS Appl, Mater, Interfaces*, 10 (37103–37109), (2018).
- [32] Moehl, T., Suh, J., Sévery, L., Wick-Joliat, R., & Tilley, S, D, Investigation of (Leaky) ALD TiO₂ Protection Layers for Water-Splitting Photoelectrodes, *ACS Appl, Mater, Interfaces*, 9(43614–43622), (2017).
- [33] Pickrahn, K, L., Gorlin, Y., Seitz, L, C., Garg, A., Nordlund, D., Jaramillo, T, F., & Bent, S, F, Applications of ALD MnO to electrochemical water splitting, *Phys, Chem, Chem, Phys*, 17(14003-14011), (2015).
- [34] Zhu, H., Niu, X., Wan, M., & Mai, Y, A study of ZnO:Al thin films reactively sputtered under the control of target voltage for application in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, *Vacuum* 161(297–305), (2019).
- [35] Efker, H,I., Tataroglu, A., Cetin, S,S., Topaloglu, N., Gonullu, M, P., Ates, H., The effect of thickness on the optical, structural and electrical properties of ZnO thin film deposited on n-type Si, *J, Mol, Struct*, 1165(376-380), (2018).
- [36] Shen, H., Wei, B., Zhang, D., Qi, Z., Wang, Z, Magnetron sputtered NbN thin film electrodes for supercapacitors, *Mater, Lett*, 229(17–20), (2018).
- [37] Popp, A., and Pettenkofer, C., Epitaxial growth of CuGaSe₂ thin-films by MBE—Influence of the Cu/Ga ratio, *Appl, Surf, Sci*, 416(815–823), (2017).
- [38] Shrotriya, V., Zaman, M, B., Poolla, R, Low cost sprayed CuIn(SxSe1-x)₂ thin films for photovoltaic applications, *Mater, Lett*, 236(428–431), (2019).
- [39] Menga, L., Yanga, X., Chai, H., Lv, Z., Yang, T, Sol-gel derived Zn_{1-x}Mg_xO:Al transparent conductive thin film and its application to thin film solar cells, *Thin Solid Films* 672(186–191), (2019).
- [40] Yildirim, S, Sol-Gel Döner Kaplama Yöntemiyle Oluşturulmuş Ta₂O₅ İnce Film Kondansatörün Düşük Sıcaklık Bölgesi Dielektrik Özellikleri ve AC İletkenlik Davranış, *GU J Sci, Part C*, 6(4) (851-861), (2018).
- [41] Astinchap, B., and Laelabadi, K, G, effects of substrate temperature and precursor amount on optical properties and microstructure of CVD deposited amorphous TiO₂ thin films, *J, Phys, Chem, Solids*, 129(217–226), (2019).
- [42] Kaushik, V, K., Mukherjee, C., Ganguli, T., Sen, P,K, Electrical and optical characteristics of aerosol assisted CVD grown ZnO based thin film diode and transistor, *J,Alloys Compd*, 696(727-735), (2017).
- [43] Kotilainen, M., Krumpolec, R., Franta, D., Souček, P., Homola, T., Cameron, D, C., Vuoristo, P, Hafnium oxide thin films as a barrier against copper diffusion in solar absorbers, *Sol, Energy Mater, Sol, Cells*, 166(140–146), (2017).
- [44] Boyadjieva, S,I., Georgieva, V., Yordanov, R., Raicheva, Z., I,M, Szilágy, Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors, *Appl, Surf, Sci*, 387(1230–1235), (2016).

- [45] DeCoster, M. E., Meyer, K. E., Piercy, B. D., Gaskins, J. T., Donovan, B. F., Giri, A., Strnad, N. A., Potrepka, D. M., Wilson, A. A., Losego, M. D., Hopkins, P. E, Density and size effects on the thermal conductivity of atomic layer deposited TiO₂ and Al₂O₃ thin films, *Thin Solid Films*, 650(71–77), (2018).
- [46] George, S. M, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem, Rev*, 110(111–131), (2010).
- [47] Puurunen, R. L, A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy, *Chem, Vap, Deposition* 20(332–344), (2014).
- [48] Prakash, J., Swart, H. C., Zhanga G., Sun, S, Emerging applications of atomic layer deposition for the rational design of novel nanostructures for surface-enhanced Raman scattering, *J, Mater, Chem, C*, 7(1447-1471), (2019).
- [49] Lu, W., Liang, L., Sun, X., Sun, X., Wu, C., Hou, L., Sun, J., Yuan, C, Recent Progresses and Development of Advanced Atomic Layer Deposition towards High-Performance Li-Ion Batteries, *Nanomater*, 7(10) (325), (2017).
- [50] Johnson, R. W., Hultqvist, A., & Bent, S. F, A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Mater, Today*, 17(5) (236-246), (2014).
- [51] Kim, H., & Maeng, W. J, Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *Thin Solid Films* 517(2563–2580), (2009).
- [52] Ponraj, J. S., Attolini, G., Bosi, M, Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films, *Crit, Rev,s Solid State Mater, Sci*, 38(3) (203-233), (2013).
- [53] Knoops, H. C. M., Potts, S. E., Bol, A. A., & Kessels, W. M. M, (2015), Atomic layer deposition, In T. Kuech (Ed.), *Handbook of crystal growth: thin films and epitaxy* (second edition) Elsevier, 1101,1134.
- [54] Suntola, T, Atomic Layer Epitaxy, In *Handbook of Crystal Growth, Vol, 3, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics*; Hurler, D. T. J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1994; Chapter 14.
- [55] Warner, E. J., Cramer, C. J., Gladfelter, W. L, Atomic layer deposition of zinc oxide: Understanding the reactions of ozone with diethylzinc, *J, Vac, Sci, Technol., A*, 31(4) (041504), (2013).
- [56] Ritala, M., Leskelä, M., Johansson, L. S., Niinistö, L, Atomic force microscopy study of titanium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, 228(1-2) (32-35) (1993).
- [57] Lakomaa, E. L., Haukka, S., Suntola, T, Atomic layer growth of TiO₂ on silica, *Appl, Surf, Sci*, 60 (742-748), (1992).
- [58] Ritala, M., Leskelä, M., Nykänen, E., Soininen, P., & Niinistö, L, Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, 225(1-2) (288-295), (1993).
- [59] Haukka, S., Lakomaa, E. L., & Suntola, T, Analytical and chemical techniques in the study of surface species in atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films*, 225(1-2) (280-283), (1993).
- [60] George, S. M., Ott, A. W., Klaus, J. W, Surface chemistry for atomic layer growth, *The J, Phys, Chem*, 100(31) (13121-13131), (1996).
- [61] Ott, A. W., Klaus, J. W., Johnson, J. M., George, S. M, Al₂O₃ thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry, *Thin Solid Films* 292(1-2) (135-144), (1997).
- [62] Dillon, A. C., Ott, A. W., Way, J. D., & George, S. M, Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence, *Surf, Sci*, 322(1-3) (230-242), (1995).
- [63] Knez, M., Nielsch, K., Niinistö, L, Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition, *Adv, Mater*, 19(21) (3425-3438), (2007).

- [64] Singh, T., Lehnen, T., Leuning, T., Sahu, D., Mathur, S., Thickness dependence of optoelectronic properties in ALD grown ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 289, 27-32, (2014).
- [65] Musil, J., Blažek, J., Zeman, P., Prokšová, Š., Šašek, M., Čerstvý, R., Thermal stability of alumina thin films containing γ -Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 257(3), 1058-1062, (2010).
- [66] Dhonge, B. P., Mathews, T., Sundari, S. T., Kamruddin, M., Dash, S., Tyagi, A. K., Combustion chemical vapour deposition of Al₂O₃ films: Effect of temperature on structure, morphology and adhesion, *Surf. Coat. Tech.* 205(7), 1838-1842, (2010).
- [67] Kumar, P., Wiedmann, M. K., Winter, C. H., Avrutsky, I., Optical properties of Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition, *Appl. Opt.* 48(28), 5407-5412, (2009).
- [68] Barbos, C., Blanc-Pelissier, D., Fave, A., Blanquet, E., Crisci, A., Fourmond, E., Albertini, D., Sabac, A., Ayadi, K., Girard P., Lemiti, M., Characterization of Al₂O₃ thin films prepared by thermal ALD, *Energy Procedia*, 77, 558-564, (2015).
- [69] Afanas' Ev, V. V., Stesmans, A., Mrstik, B. J., Zhao, C., Impact of annealing-induced compaction on electronic properties of atomic-layer-deposited Al₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 81(9), 1678-1680, (2002).
- [70] Aarik, L., Arroval, T., Rammula, R., Mändar, H., Sammelselg, V., Aarik, J., Atomic layer deposition of TiO₂ from TiCl₄ and O₃, *Thin Solid Films*, 542, 100-107, (2013).
- [71] Pore, V., Kivelä, T., Ritala, M., Leskelä, M., Atomic layer deposition of photocatalytic TiO₂ thin films from TiF₄ and H₂O, *Dalton Trans.* (45), 6467-6474, (2008).
- [72] Albadri, M. A., Characterization of Al₂O₃ surface passivation of silicon solar cells, *Thin Solid Films*, 562, 451-455, (2014).
- [73] Boyadjiev, S. I., Georgieva, V., Yordanov, R., Raicheva, Z., Szilágyi, I. M., Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors, *Appl. Surf. Sci.* 1230-1235, (2016).
- [74] Justh, N., Firkala, T., László, K., Lábár, J., Szilágyi, I. M., Photocatalytic C60-amorphous TiO₂ composites prepared by atomic layer deposition, *Appl. Surf. Sci.* 419, 497-502, (2017).