



اثر دمای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل بر ویژگی ساختاری و نوری لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش افشانه گرمایی

عباس جوادیان، محمد رضا فدوی اسلام*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۱۲، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۱۶)

چکیده: لایه‌های نازک اکسید نیکل با موفقیت در دماهای بستر ۴۴۰، ۴۶۰، ۴۸۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، نرخ‌های پاشش ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم‌های محلول پاشش ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر و غلظت‌های نیکل در محلول پاشش ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد اتمی بر بسترهای شیشه‌ای با استفاده از پیش ماده کلرید نیکل شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به روش افشانه گرمایی لایه نشانی شدند. ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌های نازک بررسی شدند. آنها ماهیتی بس بلوری با ساختار تک فاز مکعبی NiO و با قله‌های مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) با جهت گیری ترجیحی در راستای (۱۱۱) را نشان می‌دهند. ریختار لایه‌های نازک شامل دانه‌های کروی در کل سطح و زبری متوسط در گستره ۲۸/۷۱ تا ۱۰۵/۶۳ نانومتر تابع شرایط لایه نشانی است. گاف نوری انرژی اورباخ نمونه‌ها به ترتیب در گستره‌های ۲/۵۵ تا ۲/۴۹ eV و ۰/۴۱ تا ۰/۵۵ eV برآورد شدند.

واژه‌های کلیدی: اکسید نیکل؛ لایه نازک؛ افشانه گرمایی؛ شرایط لایه نشانی.

مقدمه

شکل‌پذیری و پایداری شیمیایی بالا، دوام عالی و هزینه مواد اولیه کم است [۷]. بر این اساس اکسید نیکل ویژگی نوری، الکتریکی، ترموالکتریک و کاتالیزوری خوبی دارد [۸]. در اصل ویژگی اکسید نیکل به نسبت اتم‌های نیکل به اکسیژن آن بستگی دارد [۹]. ویژگی‌های اکسید نیکل آن را به یک نامزد امیدوارکننده برای کاربردهای متعددی چون الکترودهای دستگاه‌های حافظه [۱۰]، پیل سوختی [۱۱]، ابرخازن‌ها [۱۲]، دستگاه‌های حافظه [۱۰]، پوشش‌های ضد بازتاب [۱۳]، جاذب گرمایی خورشیدی [۱۴]، کاتالیزور [۱۵]، حسگرهای گاز [۱۶]، الکترودهای پیل سوختی [۱۱]، پنجره‌های هوشمند [۱۷]، دستگاه‌های حافظه [۱۰]، دیودهای نور گسیل آلی [۵]، دستگاه‌های الکتروکرومیک [۱۸]، آشکارسازهای نور فرابنفش [۱۹] و دستگاه‌های ترموالکتریک [۲۰] تبدیل کرده است. لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش‌های تبخیر گرمایی [۲۱]،

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) دارای عبور نوری بالا و مقاومت الکتریکی کم هستند که بر این اساس به طور گسترده در صنعت اپتوالکترونیک استفاده می‌شوند [۲۱]. بیشتر آنها نیمرسانای نوع n هستند [۳]. با این حال، اکسید نیکل که از اکسیدهای رسانای شفاف است، رسانایی نوع p را از خود نشان می‌دهد [۴]. اکسید نیکل با تناسب عنصری کامل یک عایق با مقاومت حدود $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ در دمای اتاق است، ولی در حالت تناسب عنصری ناکامل به دلیل وجود یون‌های Ni^{3+} ناشی از تهیج‌های Ni^{2+} و یا اکسیژن بینابینی در ساختار بلوری رسانایی نوع p را نشان می‌دهد [۵]. به بیان دیگر، تهیج‌های نیکل به آسانی شکل گرفته و به عنوان پذیرنده عمل می‌کند [۶]. از جمله ویژگی‌های دیگر اکسید نیکل پهنای زیاد گاف نواری در گستره ۳/۶ تا ۴ الکترون‌ولت، ساختار بلوری NaCl،

لایه نشانی شامل دمای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول و غلظت محلول پاشش چهار انتخاب در نظر گرفته شده بود، نمونه‌ها ۲۵۶ تا می‌شدند. که در عمل بررسی آنها ممکن نبود. بنابراین با توجه به ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها، تعداد محدودی از آنها در نظر گرفته شدند، بطوریکه دمای بستر در گستره ۴۴۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد با گام ۲۰ درجه سانتیگراد و دقت ۲ درجه سانتیگراد برای بررسی اثر دمای بستر تغییر داده شد. بررسی اثر نرخ پاشش با نرخ‌های ۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵ میلی لیتر در دقیقه انجام شد. اثر حجم محلول بر ویژگی فیزیکی لایه‌های نازک با انتخاب حجم‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی لیتر بررسی گردید. بررسی اثر غلظت نیکل با تهیه محلول‌های پاشش با غلظت‌های مولی نیکل در محلول برابر با ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ انجام شد. پیش از تهیه هر لایه، بسترهای شیشه‌ای با اتانول در حمام فراصوتی به مدت ۱۵ دقیقه تمیز شده و روی صفحه داغ قرار گرفتند. پس از هر لایه نشانی به لایه‌ها فرصت داده شد تا در طی حدود ۸۰ دقیقه در دمای اتاق خنک شوند.

مشخصه‌یابی

برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8 ADVANCE-BRUKER استفاده شد. ریختار سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) مدل MIRA3 TESCAN بررسی شد. ضخامت لایه‌ها براساس تصویر برش عرضی نمونه‌ها برآورد شد. ریختار سه بعدی لایه‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل آریا 0201A بررسی گردید. ویژگی‌های نوری با نور سنج فرابنفش-مرئی (UV-vis) مدل Shimadzo-1800 در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر بررسی شدند.

پرتو الکترونی [۲۲]، لیزر تپی [۲۳]، کندوپاش [۲۴]، الکتروشیمیایی [۲۵]، چرخشی [۲۶]، غوطه وری [۲۷]، بخار شیمیایی [۲۸]، حمام شیمیایی [۲۹] و افشانه گرمایی [۳۰] تهیه شده‌اند. افشانه گرمایی یک فرآیند ساده، سریع و ارزان برای تولید لایه‌های نازک با قابلیت پوشش یکنواخت سطح بزرگ است [۳۱]. دمای بستر، نرخ پاشش، حجم و غلظت محلول پاشش عواملی هستند که در روش افشانه گرمایی می‌توانند بر تناسب عنصری اتم‌های نیکل به اکسیژن اثر بگذارند و ویژگی‌های لایه‌های اکسید نیکل را با آنها می‌توان کنترل کرد [۵]. اثر دمای بستر [۱۵، ۳۲]، نرخ پاشش [۳۳]، حجم پاشش [۳۴، ۳۵] و غلظت محلول پاشش [۱۸، ۳۶] بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس تهیه شده به روش افشانه گرمایی بطور جداگانه بررسی شده‌اند. با این وجود، بررسی اصولی همه عوامل یاد شده بر ویژگی‌های لایه‌های نازک اکسید نیکل گزارش نشده است. بنابراین، در این پژوهش لایه‌های نازک اکسید نیکل به روش افشانه گرمایی تهیه شده و ویژگی ساختاری و نوری آنها بصورت تابعی از دمای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل بررسی شدند.

روش تجربی

محلول پاشش از حل پیش ماده کلرید نیکل شش آب ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) در آب یونزدایی شده گردید. هر محلول به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به خوبی هم زده شد. محلول‌ها در شرایط مشابه فاصله ۳۰ سانتی متری بین نازل و بستر، نرخ چرخش ۳۰ دور در دقیقه صفحه داغ و فشار ۳ اتمسفر گاز حامل هوا در دماهای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول و غلظت نیکل متفاوت (جدول ۱) بر بستر شیشه‌ای پاشش شدند. از آنجا که در این پژوهش برای هر یک از عوامل

جدول ۱ شرایط تهیه لایه‌های نازک اکسید نیکل.

اثر دمای بستر	اثر نرخ پاشش	اثر حجم محلول پاشش	اثر غلظت نیکل	
۴۴۰، ۴۶۰، ۴۸۰ و ۵۰۰	۴۶۰	۴۶۰	۴۶۰	دمای بستر ($^{\circ}\text{C}$)
۲/۵	۱، ۲/۵، ۵ و ۷/۵	۲/۵	۲/۵	نرخ پاشش (ml/min)
۱۰۰	۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰	۱۰۰	۱۰۰	حجم محلول پاشش (ml)
۱۰	۱۰	۱۰	۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰	غلظت نیکل (% at)

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

شکل‌های ۱ تا ۴ بترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده در مقادیر مختلف دمای زیر لایه، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل را نشان می‌دهند. وجود قله‌ای مختلف در الگوهای پراش نشان دهنده ماهیت بس بلوری با فاز مکعبی و جهت‌گیری ترجیحی در راستای (۱۱۱) فاز NiO خالص در نمونه‌هاست و افزون بر آن‌ها قله مربوط به فاز دیگری دیده نمی‌شود [۳۷-۳۹]. قله‌ها با شدت کمتر در راستاهای (۲۰۰) و (۲۲۰) نمونه‌ها مشاهده می‌شوند که به علت تبلور ضعیف در این راستاهای بلوری است [۳۸]. همه نمونه‌ها الگوی ساختاری یکسان ولی با شدت‌های مختلف دارند که نشان می‌دهد که فاز NiO پایدار بوده و تشکیل آن مستقل از شرایط لایه نشانی است [۴۰]. قله‌های پراشی نمونه‌ها بخوبی با کارت JCPDS بشماره ۰۴۸-۱۴ همخوانی دارند [۹].

مقایسه طیف‌های XRD لایه‌های تهیه شده در دمای بستر ۴۴۰، ۴۶۰، ۴۸۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۱ نشان می‌دهد که شدت قله‌های پراش با افزایش دمای بستر کاهش می‌یابد [۹]. این به احتمال بسیار به این دلیل است که در دمای پایین‌تر، واکنش شیمیایی مناسب برای تشکیل لایه نازک NiO روی بستر رخ می‌دهد. افزون بر این، در دمای بستر ۴۴۰ درجه سانتیگراد بزرگ شدن و متراکم شدن دانه‌ها رخ می‌دهد [۹]. در مقابل، افزایش دمای بستر به بیش از ۴۴۰ درجه سانتیگراد باعث می‌شود که محلول پاشش انرژی گرمایی بیشتر از مقدار مورد نیاز برای تشکیل ساختار بلوری فاز اکسید نیکل

دریافت کند که می‌تواند منجر به تجزیه گرمایی ناقص و کاهش بلورینگی لایه‌ها شود [۹]. کاهش قابل توجه در شدت قله‌های پراش در دماهای بالاتر نیز به کاهش شدید بلورینگی و کرنش تولید شده در شبکه بلوری نسبت داده می‌شود [۴۱]. شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش نرخ پاشش شدت قله‌ها کاهش می‌یابد، زیرا در نرخ پاشش کمتر دانه‌ها تحرک کمتری دارند و لایه فرصت بهبود ساختار بلوری خود را دارد. شکل ۳ طیف‌های XRD لایه‌های نازک تهیه شده با حجم محلول ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی لیتر را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که شدت قله (۱۱۱) با افزایش حجم محلول پاشش افزایش می‌یابد و بنابراین حجم محلول پاشش نقش مهمی در تبلور لایه اکسید نیکل دارد [۳۰، ۴۲]. شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش غلظت نیکل در محلول پاشش باعث افزایش شدت قله‌های پراشی می‌شود [۱۸، ۳۶].

فاصله صفحه‌های بلوری (d) با استفاده از رابطه براگ و ثابت شبکه (a) برای راستای (۱۱۱) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۴۳]:

$$\frac{1}{d_{111}^2} = \frac{a^2}{a^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

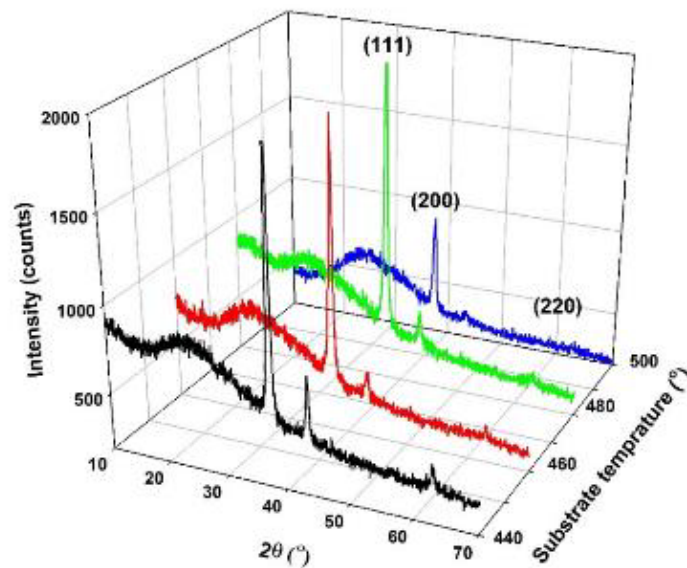
متوسط اندازه نانوبلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه شرر برآورد شد [۴۴]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

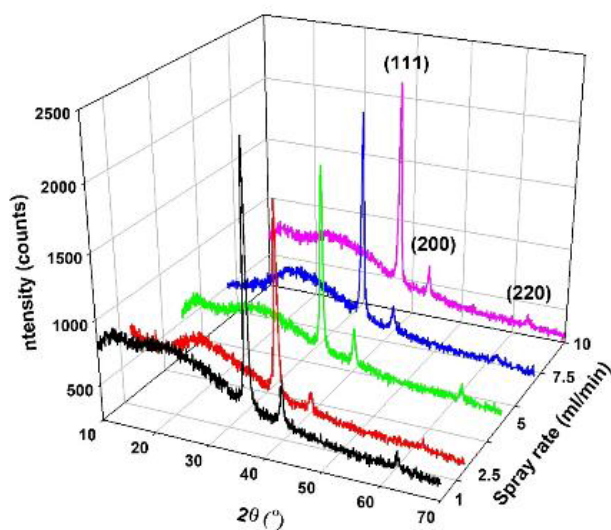
چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ε) با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند [۴۵]

$$\delta = \frac{1}{4} \frac{\Delta d}{d} \quad (3)$$

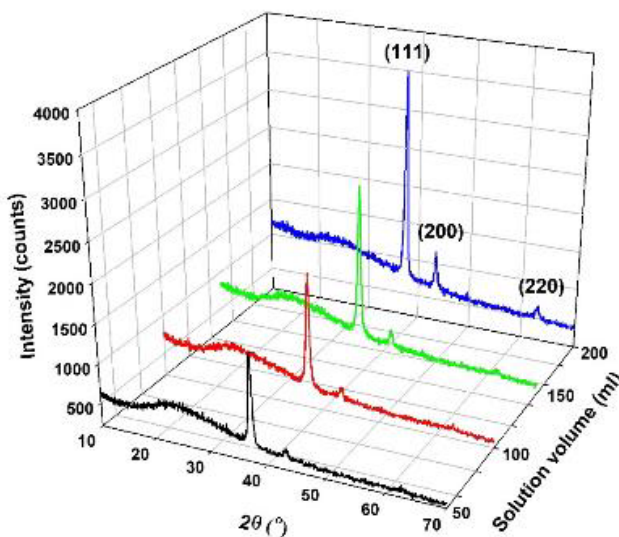
$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (4)$$



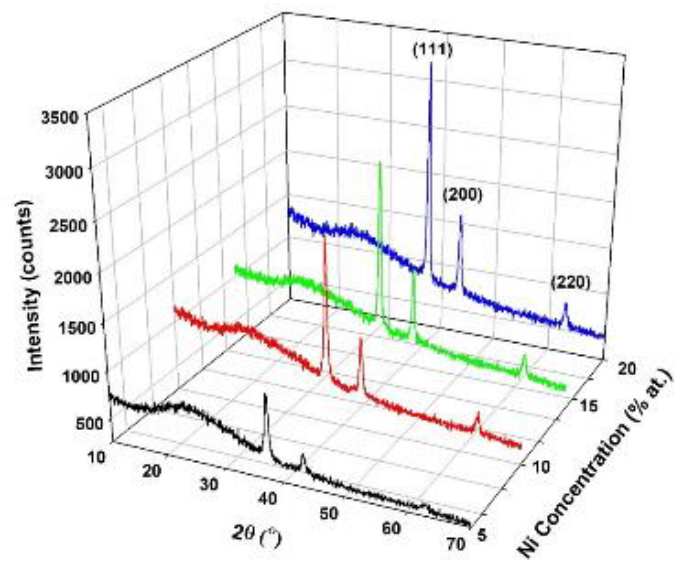
شکل ۱ الگوهای XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با دماهای بستر متفاوت.



شکل ۲ الگوهای XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با نرخ‌های پاشش متفاوت.



شکل ۳ الگوهای XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با حجم محلول‌های پاشش متفاوت.



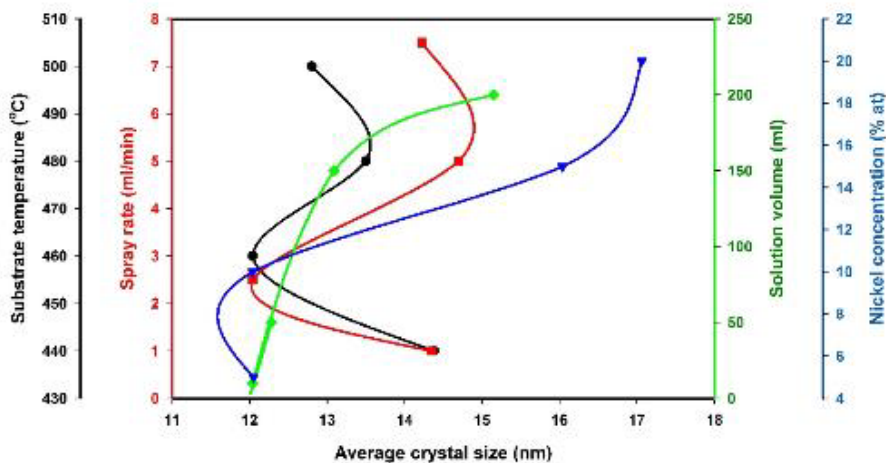
شکل ۴ الگوهای XRD لایه‌های اکسید نیکل تهیه شده با غلظت‌های نیکل متفاوت.

نخست کاهش می‌یابد و سپس تقریباً بدون تغییر است. همچنین با افزایش حجم محلول پاشش، متوسط اندازه نانوبلورک‌ها نخست کمی کاهش و سپس افزایش می‌یابد. بر این اساس، افزایش حجم محلول باعث بهبود بلورینگی و به احتمالاً بسیار باز توزیع اتم‌ها می‌شود [۴۲]. افزایش غلظت نیکل باعث افزایش اندازه نانوبلورک‌ها می‌گردد [۱۸].

که در آنها θ زاویه پراش و β پهنا در نصف شدت بیشینه قله پراشی است. مشخصه‌های ساختاری برای راستای بلوری (۱۱۱) لایه‌های نازک NiO در جدول ۲ ارائه شده است. شکل ۵ تغییرات متوسط اندازه نانوبلورک‌ها را به صورت تابعی از دمای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل نشان می‌دهد. دیده می‌شود که بطور کلی متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با افزایش دمای بستر کاهش یافته و با افزایش نرخ پاشش

جدول ۲ مشخصه‌های ساختاری به دست آمده از داده‌های XRD و AFM نمونه‌ها.

نمونه	2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)		$\delta \times 10^{-15}$ (lines/m ²)	$\epsilon \times 10^{-3}$	متوسط زبری (nm)
			a (Å)	d (Å)			
دمای بستر (C°)							
۴۴۰	۳۷٫۲	۰٫۶۰۹	۲٫۴۰۹۰۵	۴٫۱۷۲۶	۱۴٫۳۸	۴٫۸۴	۲٫۵۲
۴۶۰	۳۷٫۲۶	۰٫۷۷۲	۲٫۴۱۱۱۷	۴٫۱۷۶۲۷	۱۲٫۰۴	۶٫۹	۳٫۰۱
۴۸۰	۳۷٫۲۶	۰٫۶۵۶	۲٫۴۱۱۴۲	۴٫۱۷۶۷	۱۳٫۳۵	۵٫۶۱	۲٫۷۱
۵۰۰	۳۷٫۲۳	۰٫۶۸	۲٫۴۰۶۷۴	۴٫۱۶۸۶	۱۲٫۸۸	۶٫۰۳	۲٫۸۱
نرخ پاشش (ml/min)							
۱	۳۷٫۲۶	۰٫۶۱	۲٫۴۱۱۱	۴٫۱۷۶۱۵	۱۴٫۳۵	۴٫۸۶	۲٫۵۲
۲٫۵	۳۷٫۲۶	۰٫۷۷۲	۲٫۴۱۱۱۷	۴٫۱۷۶۲۷	۱۲٫۰۴	۶٫۹	۳٫۰۱
۵	۳۷٫۲۸	۰٫۵۹۲	۲٫۴۱۰۱	۴٫۱۷۴۴۲	۱۴٫۷۹	۴٫۵۷	۲٫۴۵
۷٫۵	۳۷٫۲۶	۰٫۶۱۶	۲٫۴۰۹۷	۴٫۱۷۳۶۲	۱۴٫۲۲	۴٫۹۵	۲٫۵۵
حجم محلول پاشش (ml)							
۵۰	۳۷٫۲۳	۰٫۷۱۳	۲٫۴۱۳۳۵	۴٫۱۸۰۰۴	۱۲٫۲۸	۶٫۶۳	۲٫۹۵
۱۰۰	۳۷٫۲۶	۰٫۷۷۲	۲٫۴۱۱۱۷	۴٫۱۷۶۲۷	۱۲٫۰۴	۶٫۹	۳٫۰۱
۱۵۰	۳۷٫۲۷	۰٫۶۶۹	۲٫۴۱۰۴۲	۴٫۱۷۴۹۷	۱۳٫۰۹	۵٫۸۴	۲٫۷۷
۲۰۰	۳۷٫۲۲	۰٫۵۷۸	۲٫۴۰۷۳	۴٫۱۶۹۵۷	۱۵٫۱۵	۴٫۳۶	۲٫۳۹
غلظت نیکل (% at)							
۵	۳۷٫۲۶	۰٫۷۲۵	۲٫۴۱۱۱	۴٫۱۷۶۱۵	۱۲٫۰۵	۶٫۸۹	۳
۱۰	۳۷٫۲۶	۰٫۷۷۲	۲٫۴۱۱۱۷	۴٫۱۷۶۲۷	۱۲٫۰۴	۶٫۹	۳٫۰۱
۱۵	۳۷٫۲۴	۰٫۵۴۶	۲٫۴۱۲۷۳	۴٫۱۷۸۹۷	۱۶٫۰۴	۳٫۸۹	۲٫۲۱
۲۰	۳۷٫۲۵	۰٫۵۱۳	۲٫۴۱۱۶۶	۴٫۱۷۷۱۲	۱۷٫۰۶	۱۷٫۰۶	۲٫۱۲

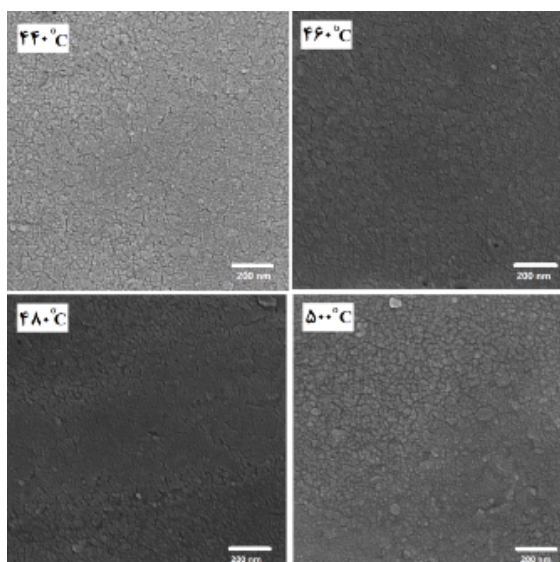


شکل ۵ تغییرات متوسط اندازه نانوبلورک با دمای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل در نمونه‌ها.

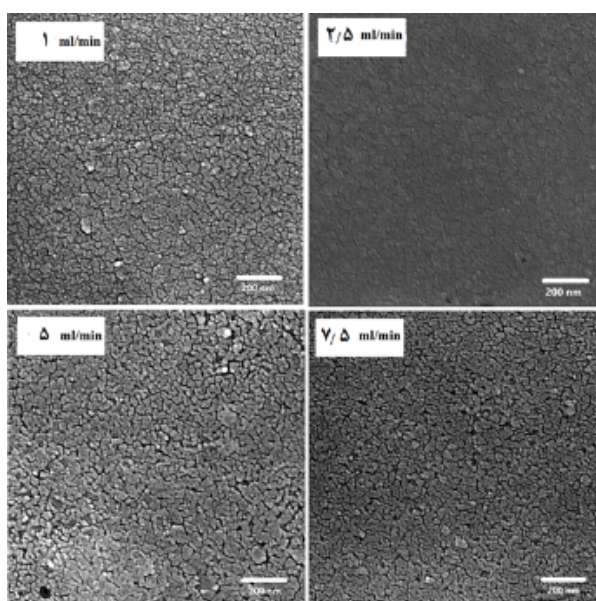
ویژگی‌های ریز ساختاری

برای بررسی شکل، اندازه و سازوکار رشد دانه‌ها تصاویر FE-SEM از سطح لایه‌های نازک NiO تهیه شده با مقادیر مختلف دمای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل به ترتیب در شکل‌های ۶ تا ۸ آورده شده‌اند. دیده می‌شود که بطور کلی ریختار لایه‌ها شبیه هستند و سطح آنها تقریباً صاف و یکنواخت با چسبندگی عالی با دانه‌های کروی فشرده و بدون سوراخ و ترک است. شبیه این ریختار برای لایه-های نازک NiO دیگران نیز گزارش شده است [۴۶-۴۸]. افزون بر این، سطح لایه‌های نازک با ذرات خوشه‌ای ناهمگن با

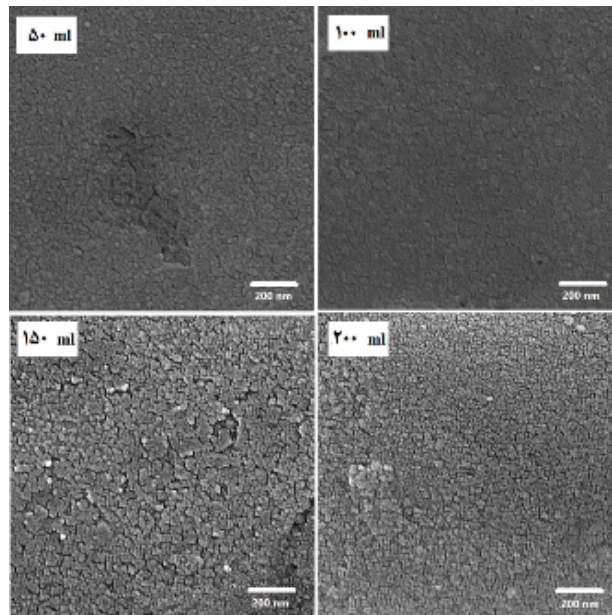
جهت‌گیری تصادفی پوشیده شده است. با این حال، ریختار لایه‌ها به شرایط لایه نشانی بستگی دارد. شکل ۶ نشان می‌دهد که دانه‌ها مترکم و بزرگ هستند و یکنواختی با افزایش دمای بستر از ۴۴۰ به ۵۰۰ درجه سانتیگراد بهبود می‌یابد [۳۲، ۹]. شکل‌های ۷ و ۹ نشان می‌دهند که لایه‌ها به نسبت متخلخل هستند و افزایش نرخ پاشش و غلظت نیکل تغییر قابل توجهی در ریختار آنها ایجاد نمی‌کند. براساس شکل ۸، ریختار سطح لایه‌های نازک با افزایش حجم محلول پاشش بهبود می‌یابد. گفتنی است که لایه صاف یک نیاز اساسی برای کاربردهای الکترونیک، اپتوالکترونیک و الکتروکرومیک است [۹، ۴۷].



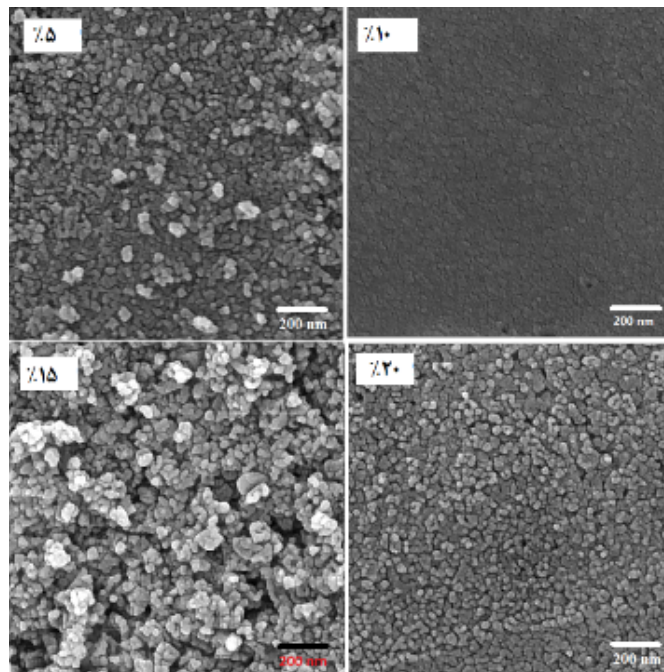
شکل ۶ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با دمای بستر مختلف.



شکل ۷ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با نرخ پاشش مختلف.



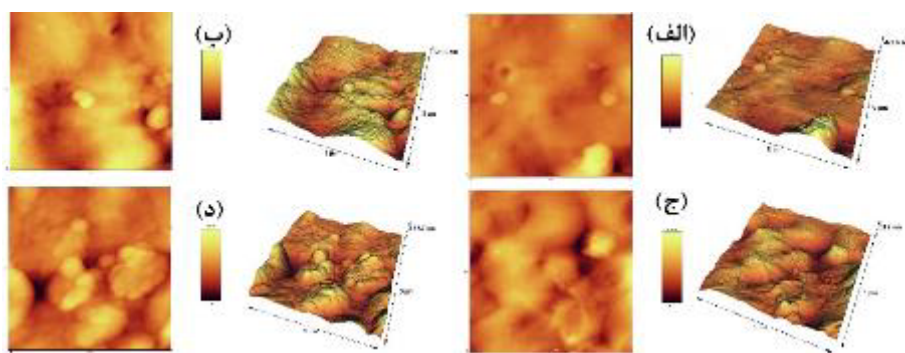
شکل ۸ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با حجم‌های محلول پاشش مختلف.



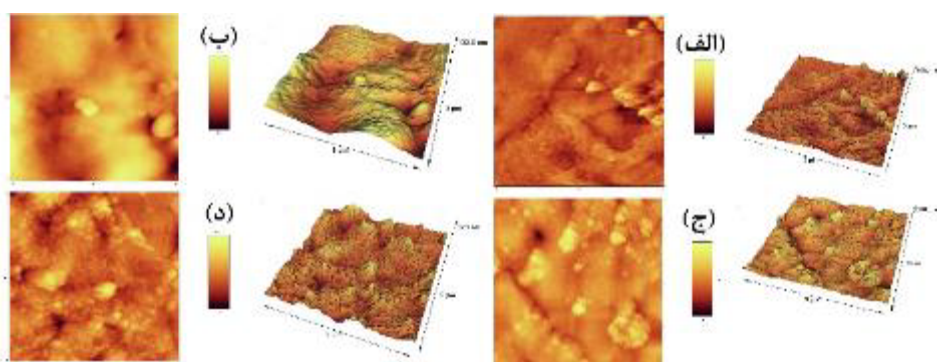
شکل ۹ تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های نیکل مختلف.

دمای بستر منجر به کاهش متوسط زبری لایه‌های نازک می‌شود. افزایش نرخ پاشش از یک میلی لیتر در دقیقه به هفت و نیم میلی لیتر در دقیقه موجب کاهش و سپس افزایش مقادیر زبری لایه‌های نازک می‌شود. در مقابل، افزایش حجم محلول پاشش منجر به افزایش متوسط زبری آنها می‌شود. بطور کلی، زبری لایه‌ها با افزایش غلظت نیکل افزایش می‌یابد.

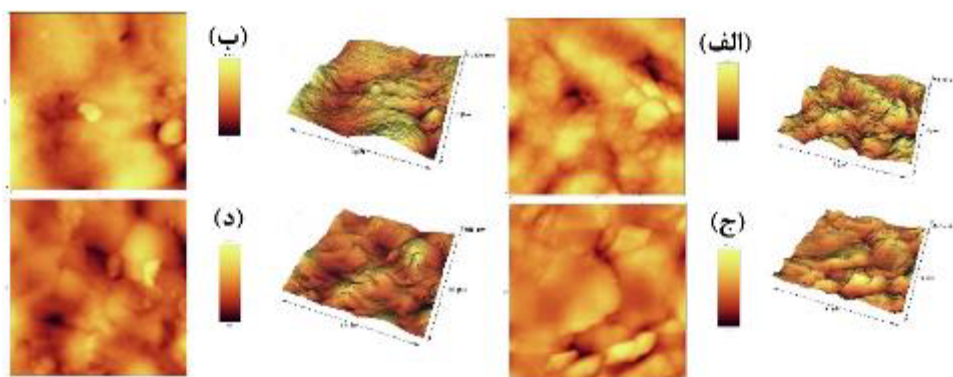
تصاویر دو و سه بعدی میکروسکپ نیروی اتمی از لایه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف دمای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل به ترتیب در شکل‌های ۱۰ تا ۱۳ ارائه شده است. نتایج برآورد زبری سطح لایه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. تصاویر AFM نشان می‌دهند که ریختار لایه‌های نازک تابعی از شرایط لایه نشانی است، بطوری که افزایش



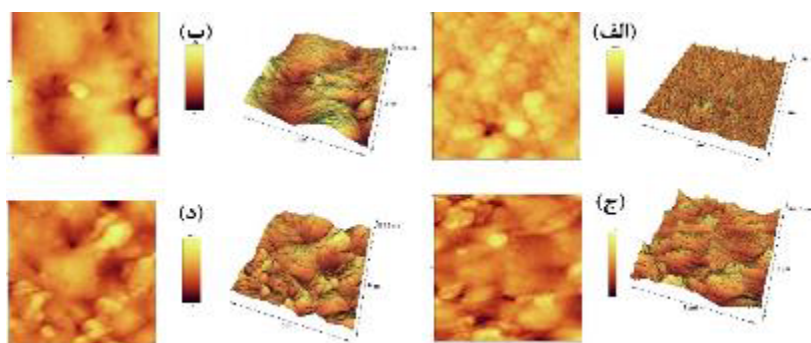
شکل ۱۰ تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه های تهیه شده با دمای بستر (الف) ۴۰°C، (ب) ۴۶°C، (پ) ۴۸°C و (ت) ۵۰°C.



شکل ۱۱ تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه های تهیه شده با نرخ پاشش (الف) ۱ ml/min، (ب) ۲٫۵ ml/min، (پ) ۵ ml/min و (ت) ۱۰ ml/min



شکل ۱۲ تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه های تهیه شده با حجم محلول پاشش (الف) ۵۰ ml، (ب) ۱۰۰ ml، (پ) ۱۵۰ ml و (ت) ۲۰۰ ml.

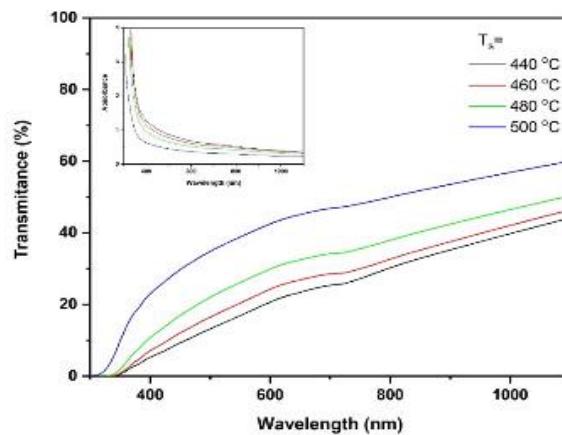


شکل ۱۳ تصاویر دو و سه بعدی AFM نمونه های تهیه شده با غلظت نیکل (الف) ۵٪ at.، (ب) ۱۰٪ at.، (پ) ۱۵٪ at. و (ت) ۲۰٪ at.

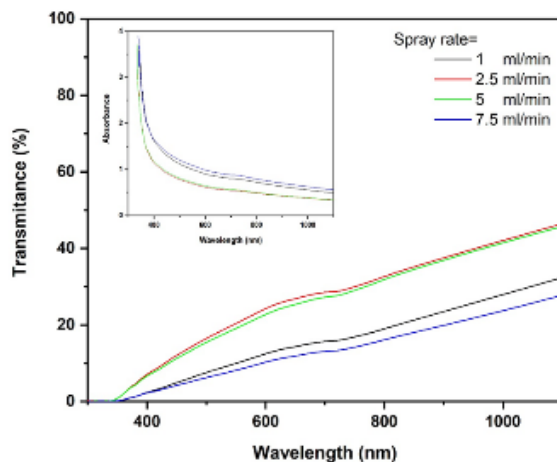
ویژگی‌های نوری

ویژگی نوری بی‌مانند لایه‌های نازک اکسید نیکل آنها را برای انواع کاربردهای الکترونیک نوری مناسب می‌کند. بسیاری از این کاربردها به شفافیت بالا در ناحیه UV-vis نیاز دارند. این ویژگی که مربوط به تهیج‌های اکسیژن، زبری سطح، ساختار، کیفیت بلوری، اندازه دانه‌ها و ضخامت لایه‌های نازک است [۹، ۱۴، ۴۹، ۵۰] را می‌توان با بهینه‌سازی شرایط لایه‌نشانی بدست آورد. شکل‌های ۱۴ تا ۱۷ طیف‌های عبور جذب نور و لایه‌های نازک NiO را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل متفاوت تهیه شده‌اند. مشخصه‌یابی نوری لایه‌ها در گستره طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر و در دمای اتاق انجام شد. بررسی طیف‌های عبور نشان می‌دهد که لایه‌ها دارای شفافیت خوبی در ناحیه مرئی و نزدیک به فرورسرخ هستند، بطوریکه متوسط شفافیت آنها در ناحیه مرئی ۸ تا ۴۰ درصد است. همچنین نمونه‌ها دارای جذب بالا در گستره فرا بنفش در حدود ۳۸۰ نانومتر هستند [۳۳]. در طول موج‌های کمتر از ۳۸۰ نانومتر، همه نمونه‌ها به دلیل

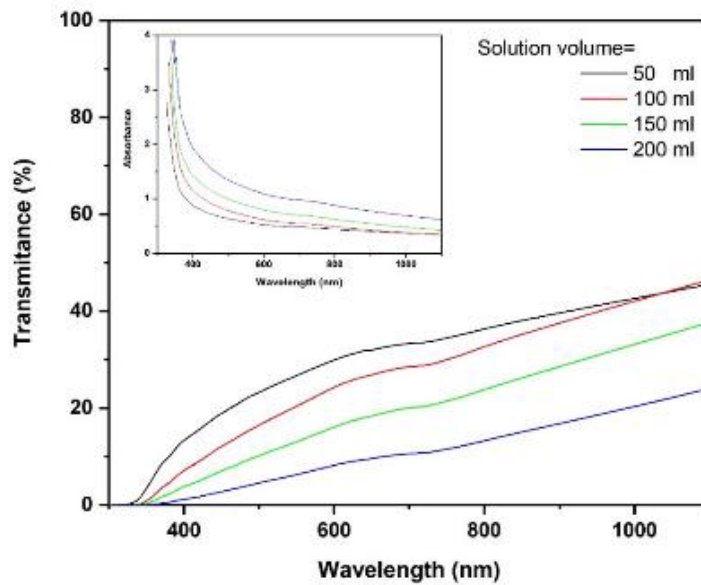
انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش جذب اساسی را نشان می‌دهند [۹، ۳۶، ۵۱]. با توجه به شکل ۱۴، عبور نوری لایه‌های نازک با افزایش دمای بستر افزایش می‌یابد [۴۳، ۵۲]. افزایش عبور بدلیل کاهش ضخامت (جدول ۳) و زبری سطح، لایه‌های نازک با افزایش دمای بستر است [۱۷، ۳۳]. زیرا با کاهش ضخامت و زبری سطح پراکندگی نور کمتر و در نتیجه عبور بیشتر می‌شود [۷، ۳۳، ۳۴]. شکل ۱۶ نشان می‌دهد که با افزایش حجم محلول، لبه جذب جابجایی قرمز دارد که می‌توان آنرا به تحریک نوری از نوار ظرفیت به نوار رسانش نسبت داد. افزایش حجم محلول پاشش منجر به افزایش ضخامت لایه می‌شود (جدول ۳) که در اثر آن، اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. بر این اساس، پراکندگی نور در لایه‌های ضخیم‌تر بیشتر است که منجر به کاهش عبور نور می‌شود [۳۳]. همچنین، افزایش زبری سطح با افزایش حجم محلول موجب کاهش عبور می‌شود. در شکل ۲۰ دیده می‌شود که افزایش غلظت نیکل به دلیل افزایش ضخامت (جدول ۳) و زبری لایه‌ها باعث کاهش عبور نوری می‌شود.



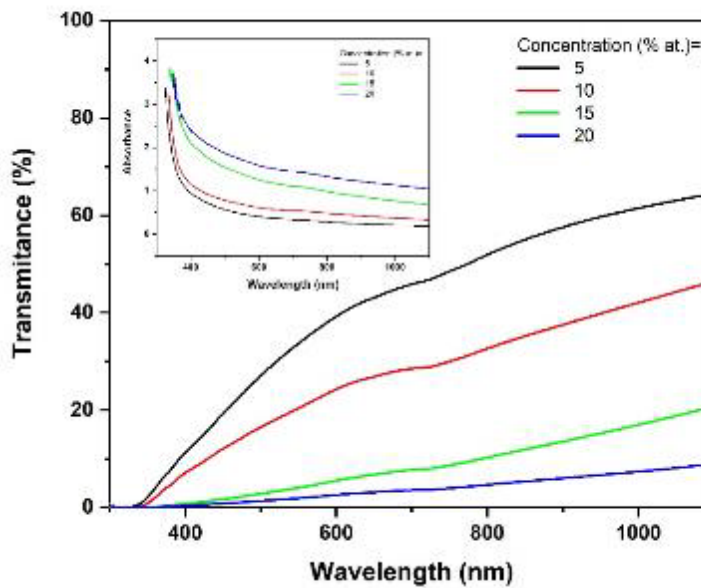
شکل ۱۴ طیف‌های عبور و جذب نوری نمونه‌های تهیه شده با دمای بستر مختلف.



شکل ۱۵ طیف‌های عبور و جذب نوری نمونه‌های تهیه شده با نرخ پاشش مختلف.



شکل ۱۶ طیف‌های عبور و جذب نوری نمونه‌های تهیه شده با حجم محلول پاشش مختلف.



شکل ۱۷ طیف‌های عبور و جذب نوری نمونه‌های تهیه شده با غلظت نیکل مختلف.

فرودی $h\nu$ و برون‌یابی بخش خطی آن به ازای $h\nu = 0$ تعیین کرد [۵۴]:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \quad (7)$$

E_g و β به ترتیب یک مقدار ثابت و گاف نوری مستقیم هستند. نمودارهای تاؤک برای لایه‌های نازک تهیه شده با مقادیر مختلف دمای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل بترتیب در شکل‌های ۱۸ تا ۲۱ آورده شده‌اند. مقادیر گاف نوری نمونه‌ها در گستره ۲٫۵۵ تا ۳٫۴۸ الکترون ولت برآورد شد. این مقادیر با داده‌های پژوهش‌های انجام شده

جذب لایه نازک در طول موج‌های بالاتر میل به کاهش دارد. در طیف جذبی همه نمونه‌ها، لبه جذب در گستره فرابنفش در طول موج حدود ۳۸۰ نانومتر دیده می‌شود.

ضریب جذب نوری (α) از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵۳]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (8)$$

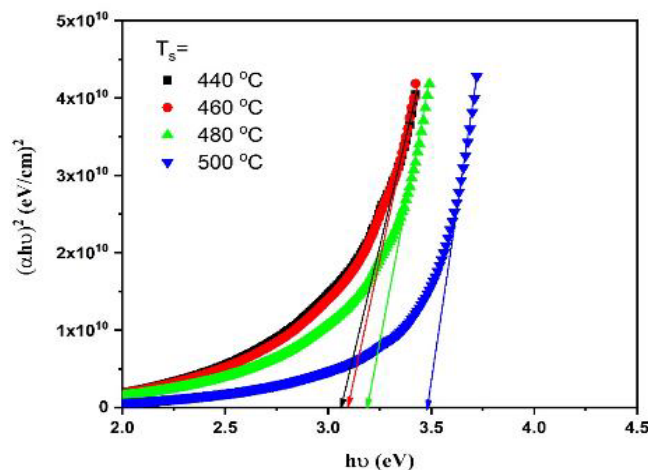
که در آن d ، R و T بترتیب ضخامت، بازتاب و عبور لایه‌های نازک هستند.

گاف نوری مستقیم را می‌توان بر پایه اندازه‌گیری‌های جذب نوری رابطه تاوک با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به انرژی تابش

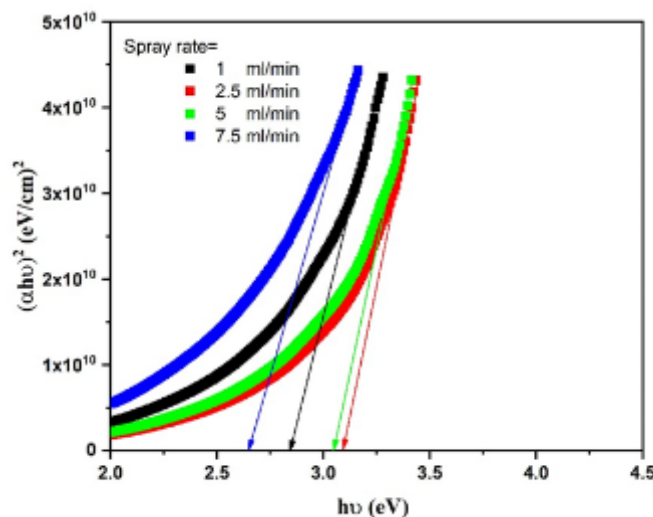
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad (8)$$

که در آن α_0 یک ثابت و E_0 انرژی اورباخ است. انرژی اورباخ بی نظمی و پهنای حالت‌های انرژی موضعی در گاف نواری ماده را مشخص می‌کند [۵۲، ۵۱]. آخر نمودار اورباخ در مواد بلوری ضعیف، بی‌نظم و بی‌شکل ظاهر می‌شود که دلیل آن حالت‌های موضعی در این مواد است که شکاف نواری را پهن یا باریک می‌کند [۵۲]. افزون بر این، برهمکنش بین حامل‌های بار و فونون‌ها در مواد نیم‌رسانا مسؤول ایجاد بخش پایانی نمودار اورباخ هستند [۵۸]. شکل‌های ۲۲ تا ۲۵ نمودارهای $\ln(\alpha)$ نسبت به انرژی فوتون $h\nu$ برای لایه نازک تهیه شده به ترتیب در دماهای زیرلایه، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل متفاوت را نشان می‌دهند. انرژی اورباخ نمونه‌ها از شیب این نمودار برآورد و در جدول ۳ ارائه شده‌اند. دیده می‌شود که به طور کلی انرژی گاف نواری با انرژی اورباخ رابطه عکس دارد [۸].

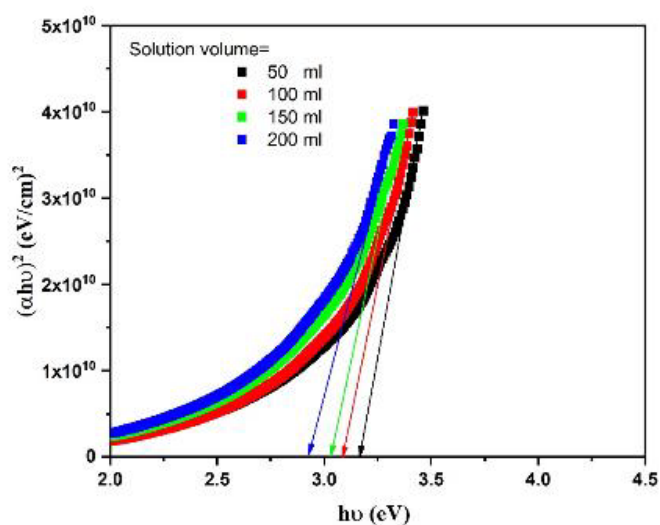
همخوانی دارند [۹، ۱۱، ۳۳، ۵۵]. اندازه گاف نوری لایه نازک اکسید نیکل به ماده اولیه و غلظت آن، شرایط تهیه لایه، ساختار لایه و تناسب عنصری اکسیژن و نیکل در لایه بستگی دارد [۹، ۳۴، ۵۶]. بر اساس طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، افزایش ضخامت لایه منجر به بهبود ساختار آن می‌شود که این می‌تواند باعث کاهش گاف نوری شود [۱۸، ۱۹، ۲۹]. افزون بر این، افزایش اندازه نانوبلورک‌ها می‌تواند گاف نوری لایه‌ها را به دلیل اثر محدودیت کوانتومی کاهش دهد [۱۹، ۲۹]. افزایش حجم محلول پاشش و غلظت نیکل و همچنین کاهش دمای بستر موجب بهبود ساختار نمونه‌ها شدند (افزایش شدت قله‌های پراشی)، که می‌تواند منجر به کاهش گاف نوری شود (شکل‌های ۱۸، ۲۰ و ۲۱). بی‌نظمی لایه‌های نازک را می‌توان براساس تغییرات ضرایب جذب بررسی کرد [۵۷]. تغییرات ضریب جذب با انرژی فوتون با رابطه اورباخ بیان می‌شود [۵۸]:



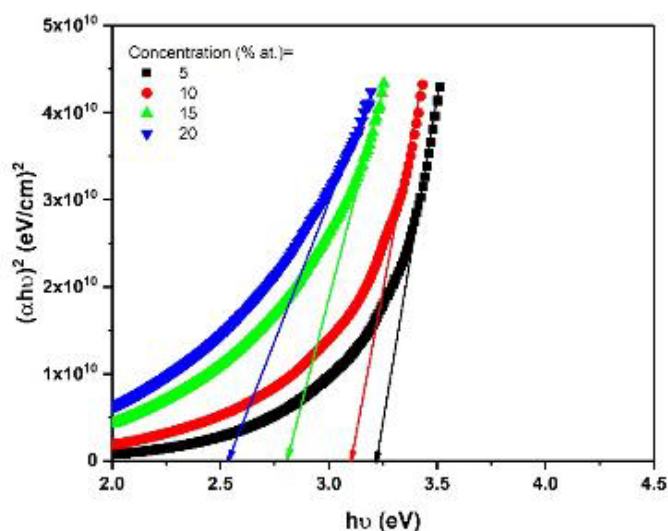
شکل ۱۸ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای محاسبه گاف نوری نمونه‌های تهیه شده با دمای بستر مختلف.



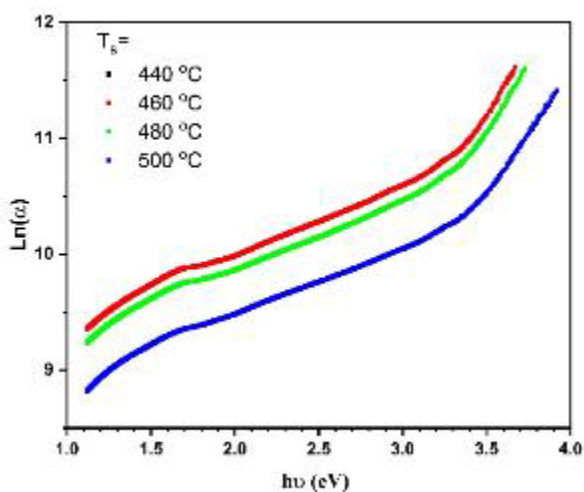
شکل ۱۹ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای محاسبه گاف نوری نمونه‌های تهیه شده با نرخ پاشش مختلف.



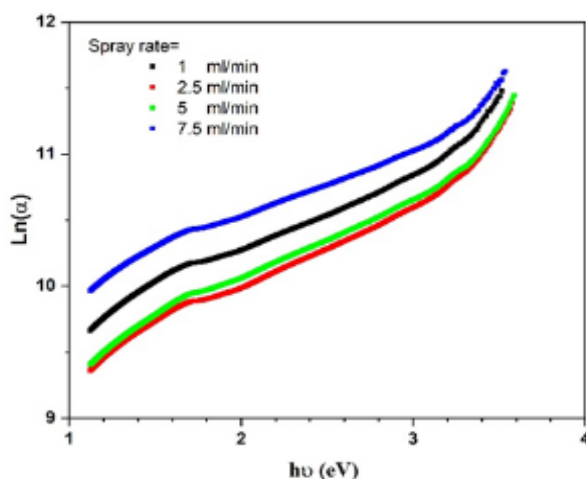
شکل ۲۰ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای محاسبه گاف نوری نمونه‌های تهیه شده با حجم محلول پاشش مختلف.



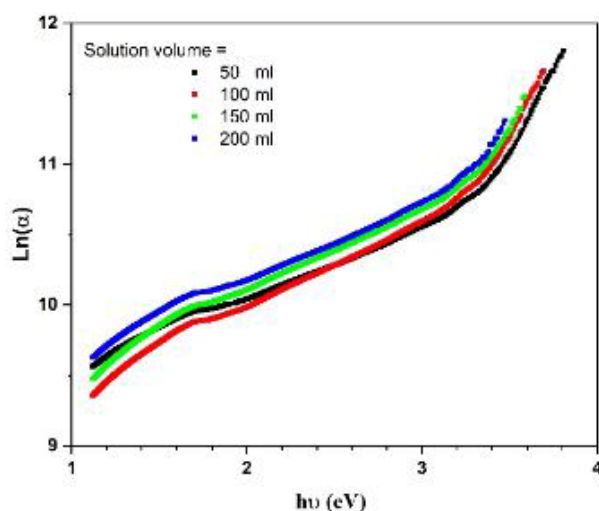
شکل ۲۱ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای محاسبه گاف نوری نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های نیکل مختلف.



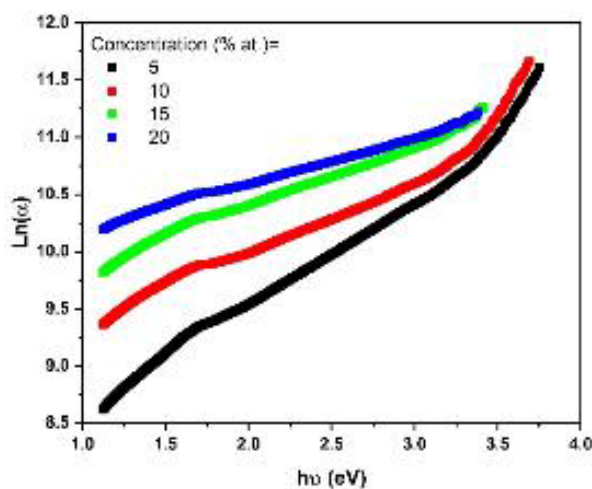
شکل ۲۲ نمودارهای $Ln(\alpha)$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های تهیه شده با دمای بستر مختلف.



شکل ۲۳ نمودارهای $Ln(\alpha)$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های تهیه شده با نرخ پاشش مختلف.



شکل ۲۴ نمودارهای $Ln(\alpha)$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های تهیه شده با حجم محلول پاشش مختلف.



شکل ۲۵ نمودارهای $Ln(\alpha)$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت نیکل مختلف.

جدول ۳ مقادیر ضخامت، گاف نوری و انرژی اورباخ.

نمونه	t (nm)	Eg (eV)	Urbach energy (eV)
دمای بستر (C°)			
۴۴۰	۶۸۰	۳٫۰۶	۰٫۵۴
۴۶۰	۵۹۰	۳٫۱	۰٫۴۶
۴۸۰	۵۸۰	۳٫۱۹	۰٫۴۵
۵۰۰	۶۲۰	۳٫۴۹	۰٫۴۶
نرخ پاشش (ml/min)			
۱	۶۹۰	۲٫۸۴	۰٫۵۵
۲٫۵	۵۹۰	۳٫۱	۰٫۴۶
۵	۶۰۰	۳٫۰۵	۰٫۵۱
۷٫۵	۵۹۰	۲٫۶۶	۰٫۶
حجم محلول پاشش (ml)			
۵۰	۴۹۰	۳٫۱۶	۰٫۴۱
۱۰۰	۵۹۰	۳٫۱	۰٫۴۶
۱۵۰	۶۲۰	۳٫۰۳	۰٫۴۷
۲۰۰	۸۲۰	۲٫۹۲	۰٫۴۵
غلظت نیکل (% at.)			
۵	۵۶۰	۳٫۲۲	۰٫۵۱
۱۰	۵۹۰	۳٫۱	۰٫۴۶
۱۵	۶۲۰	۲٫۸۲	-
۲۰	۶۶۰	۲٫۵۵	-

برداشت

در این پژوهش، لایه‌های نازک NiO به روش افشانه گرمایی بر لایه‌های شیشه‌ای با شرایط لایه نشانی متفاوت تهیه شدند. اثر دمای بستر، نرخ پاشش، حجم محلول پاشش و غلظت نیکل بر ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌ها با XRD، FE-SEM، AFM و نورسنج فرابنفش- مرئی بررسی شد. تحلیل ساختاری نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار مکعبی هستند. افزایش دمای بستر از یک سو باعث کاهش متوسط زبری و انرژی اورباخ و از سوی دیگر، موجب افزایش گاف نوری شد. به طور کلی، افزایش نرخ پاشش باعث کاهش متوسط زبری و گاف نوری و افزایش انرژی اورباخ شد. افزایش حجم محلول از یک سو باعث افزایش متوسط زبری و انرژی اورباخ و از سوی دیگر باعث کاهش گاف

نوری شد. با افزایش غلظت نیکل گاف انرژی کاهش و زبری سطح افزایش یافت.

قدردانی

نویسندگان از عوامل اجرایی مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] Ganesh V., "Effect of Bi doping on the structural and optical properties of NiO thin films", *Optics & Laser Technology*, 146 (2022) 107579.
- [2] Fadavieslam, "Deposition and characterization of SnO₂:Sb thin films fabricated by the spray pyrolysis method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27 (2019) 739-746.

- [12] Hotovy I., Rehacek V., Kemeny M., Ondrejka P., Kostic I., Mikolasek I., Spiess L., "Preparation and gas-sensing properties of very thin sputtered NiO films", *Journal of Electrical Engineering*, 72 (2021) 61-65.
- [13] Parkhomenko H.P., Solovan M.N., Mostovoi A.I., Orletskii I.G., Parfenyuk O.A., Maryanchuk P.D., "Optical and electrical properties of thin NiO films deposited by reactive magnetron sputtering and spray pyrolysis", *Optics and Spectroscopy*, 122 (2017) 944-948.
- [14] Sharma R., Acharya A.D., Shrivastava S.B., Patidar M.M., Gangrade M., Shripathi T., Ganesan V., "Studies on the structure optical and electrical properties of Zn-doped NiO thin films grown by spray pyrolysis", *Optik*, 127 (2016) 4661-4668.
- [15] Akl A.A., Mahmoud S.A., "Effect of growth temperatures on the surface morphology", optical analysis, dielectric constants, electric susceptibility, Urbach and bandgap energy of sprayed NiO thin films, *Optik*, 172 (2018) 783-793.
- [16] Ahmed A.A., Afzal A.A., Devarajan A.A., Subramani S., "Structural, morphological, optical and electrical properties of NiO films prepared on Si (100) and glass substrates at different thicknesses", *Materials Research Express*, 3 (2016) 116405.
- [17] Sharma R., Acharya A.D., Shrivastava S.B., Shripathi T., Ganesan V., "Preparation and characterization of transparent NiO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Optik*, 125 (2014) 6751-6756.
- [18] Menaka S.M., Umadevi G., "Concentration Dependent Structural, Morphological, Spectral, Optical and Electrical Properties of Spray Pyrolyzed NiO thin films", *Silicon*, 10 (2018) 2023-2029.
- [19] Balakarthikeyan R., Santhanam A., Anandhi R., Vinoth S., Al-Baradi A.M., Alrowaili Z.A., Al-Buriah M.S., Deva Arun Kumar K., "Fabrication of nanostructured NiO and NiO:Cu thin films for high-performance ultraviolet photodetector", *Optical Materials*, 120 (2021) 111387.
- [3] Cheemadan S., Kumar M.S., "Effect of substrate temperature and oxygen partial pressure on RF sputtered NiO thin films", *Materials Research Express*, 5 (2018) 046401.
- [4] Usha K., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Ichimura M., "Physical properties of rf magnetron sputter deposited NiO: WO₃ thin films", *Materials Research Express*, 2 (2014) 016401.
- [5] Gomaa M.M., Yazdi G.R., Schmidt S., Boshta M., Khranovskyy V., Eriksson F., Farag B.S., Osman M.B.S., Yakimova R., "Effect of precursor solutions on the structural and optical properties of sprayed NiO thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 64 (2017) 32-38.
- [6] Lin Y.-J., Su T.-H., Kuo P.-C., Chang H.-C., "A source of free holes in NiO thin films with different nickel content that are prepared using the sol-gel method", *Materials Chemistry and Physics*, 276 (2022) 125345.
- [7] Ganesh V., Kumar B.R., Bitla Y., Yahia I.S., AlFaify S., "Structural, Optical and Dielectric Properties of Nd Doped NiO Thin Films Deposited with a Spray Pyrolysis Method", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31 (2021) 2691-2699.
- [8] Aftab M., Butt M.Z., Ali D., Bashir F., Khan T.M., "Optical and electrical properties of NiO and Cu-doped NiO thin films synthesized by spray pyrolysis", *Optical Materials*, 119 (2021) 111369.
- [9] Visweswaran S., Venkatachalapathy R., Haris M., Murugesan M., "Structural, morphological, optical and magnetic properties of sprayed NiO thin films by perfume atomizer", *Applied Physics A*, 126 (2020) 524.
- [10] Mrabet C., Ben Amor M., Boukhachem M., Amlouk M., Manoubi T., "Physical properties of La-doped NiO sprayed thin films for optoelectronic and sensor applications", *Ceramics International*, 42 (2016) 5963-5978.
- [11] Shajudheen V.P.M., Kumar V.S., Maheswari A.U., Sivakumar M., Kumar S.S., Rani K.A., "Characterization and anticorrosion studies of spray coated nickel oxide (NiO) thin films", *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 8577-8586.

- [30] Sajjal K., Moses Ezhil Raj A., "Effect of thickness on physico-chemical properties of p-NiO (bunsenite) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis (CSP) technique", *Optik*, 127 (2016) 1442-1449.
- [31] Pakniyat, Motevalizadeh, Jami, "The effect of Ga-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27 (2019) 747-752.
- [32] Kate R.S., Bulakhe S.C., Deokate R.J., "Effect of substrate temperature on properties of nickel oxide (NiO) thin films by spray pyrolysis", *Journal of Electronic Materials*, 48 (2019) 3220-3228.
- [33] Gomaa M.M., Sayed M.H., Patil V.L., Boshta M., Patil P.S., "Gas sensing performance of sprayed NiO thin films toward NO₂ gas", *Journal of Alloys and Compounds*, 885 (2021) 160908.
- [34] Hakkoum H., Tibermacine T., Sengouga N., Belahssen O., Ghougali M., Benhaya M., Moumen A., Comini E., "Effect of the source solution quantity on optical characteristics of ZnO and NiO thin films grown by spray pyrolysis for the design NiO/ZnO photodetectors", *Optical Materials*, 108 (2020) 110434.
- [35] Qin Y., Song Y., Qiu Q., Liu Q., Zhao Y., Zhu L., Qiang L., "High-quality NiO thin film by low-temperature spray combustion method for perovskite solar cells", *Journal of Alloys and Compounds*, 810 (2019) 15197.
- [36] Barir L., Benhaoua B., Benhamid S., Rahal A., Sahraoui A., Gheriani R., "Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis", *Journal of Nanomaterials*, 2017 .
- [37] Ukoba K., Eloka-Eboka A., Inambao F., "Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 2900-2915.
- [38] Kate F., Khalate S., Deokate R., "Electrochemical properties of spray deposited nickel oxide (NiO) thin films for energy storage systems", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125 (2017) 289-295.
- [20] Aoun Y., Marrakchi M., Benramache S., Benhaoua B., Lakel S., Cheraf A., "Preparation and characterizations of monocrystalline Na doped NiO thin films", *Materials Research*, 21 (2018).
- [21] Kaya D., Aydınoğlu H.S., Şenadım Tüzemen E., Ekicibil E., "Investigation of optical, electronic, and magnetic properties of p-type NiO thin film on different substrates", *Thin Solid Films*, 732 (2021) 138800.
- [22] Nongjai R., Asokan R., "Structural and optical properties of Ni implanted NiO thin films", *AIP Conference Proceedings*, 2265 (2020) 030321.
- [23] Qu K., Ding Z., Wu M., Liu M., Chen M., Zhu R., Han B., Ma X., Gao P., Li P., "Unraveling atomic-scale lithiation mechanisms in a NiO thin film electrode", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 25198-25207.
- [24] Manouchehri I., Mehrparvar D., Moradian R., Gholami K., Osati T., "Investigation of structural and optical properties of copper doped NiO thin films deposited by RF magnetron reactive sputtering", *Optik*, 127 (2016) 812-8129-4.
- [25] Perumal R., Thanikaikarasan S., "Thickness, structural and optical properties of electrodeposited NiO thin films", *Materials Today: Proceedings*, 33 (2020) 3989-3992.
- [26] Arunodaya J., Sahoo T., "Effect of Li doping on conductivity and band gap of nickel oxide thin film deposited by spin coating technique", *Materials Research Express*, 7 (2019) 016405.
- [27] Li Y., Zhao G.Y., Kou Z.B., Liu J.C., Zhu R., "Study on Resistive Switching Property of Ti Doped Novel NiO Thin Films, IOP Conference Series", *Materials Science and Engineering*, 303 (2018) 012007.
- [28] Roffi T.M., Nozaki S., Uchida K., "Growth mechanism of single-crystalline NiO thin films grown by metal organic chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, 451 (2016) 57-64.
- [29] Das M.R., Mukherjee A., Mitra P., "Structural, optical and ac electrical characterization of CBD synthesized NiO thin films", *Influence of thickness, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 93 (2017) 243-251.

- [48] Dong S., Djaoued H., Vienneau G., Robichaud J., Brown D., Brüning R., Djaoued Y., "Electrochromic and colorimetric properties of anodic NiO thin films: Uncovering electrochromic mechanism of NiO", *Electrochimica Acta*, 335 (2020) 135648.
- [49] Atak G., Coşkun Ö.D., "Annealing effects of NiO thin films for all-solid-state electrochromic devices", *Solid State Ionics*, 305 (2017) 43-51.
- [50] Shkir M., Ganesh V., AlFaify S., Yahia I., Zahran H., "Tailoring the linear and nonlinear optical properties of NiO thin films through Cr 3+ doping", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 6446-6457.
- [51] Maaoui B., Aoun Y., Benramache S., Nid A., Far A., Touati A., "Synthesis and characterization of physical properties of the NiO thin films by various concentrations", *Advances in Materials Science*, 20 (2020) 79-87.
- [52] Jamal M., Shahahmadi S., Chelvanathan P., Alharbi H.F., Karim M.R., Dar M.A., Luqman M.A., Alharthi N.H., Al-Harthi N.H., Aminuzzaman M., "Effects of growth temperature on the photovoltaic properties of RF sputtered undoped NiO thin films", *Results in Physics*, 14 (2019) 102360.
- [53] Asadpour Arzefooni, Izadifard, Ghazi, "Investigation of structural and optical properties of CH₃NH₃SnI₃ Perovskite layers synthesized by one-step thermal evaporation technique", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 28 (2020) 1037-1050.
- [54] Ghazkob, Zargar shoshtari, Kazeminejad, Lari baghal, "Synthesis of BiVO₄ nanoparticles by the co-precipitation method and study the crystal structure, optical and photocatalytic properties of them", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 28 (2020) 797-806.
- [55] Alshahrie A., Yahia I.S., Alghamdi A., Al Hassan P.Z., "Morphological, structural and optical dispersion parameters of Cd-doped NiO nanostructure thin film", *Optik*, 127 (2016) 5105-5109.
- [56] Chtouki T., Soumahoro T., Kulyk T., Bougharraf T., Kabouchi T., Erguig T., Sahraoui B., "Comparison of structural, morphological,
- [39] Kate R., Khalate S., Deokate R., "Synthesis and characterization of nickel oxide (NiO) thin films, in: *AIP Conference Proceedings*", AIP Publishing LLC, 2017, pp. 080048.
- [40] Patil P., Kadam P., "Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films", *Applied surface science*, 199 (2002) 211-221.
- [41] Sivaranjani V., Philominathan P., "Influence of substrate temperature on physical properties of nanostructured ti doped In₂O₃ thin films by a simplified perfume atomizer technique", *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec*, 4 (2015) 219-225.
- [42] Sajjal K., Ezhil Raj A.M., "Effect of thickness on structural and magnetic properties of NiO thin films prepared by chemical spray pyrolysis (CSP) technique", *Materials Letters*, 164 (2016) 547-550.
- [43] Boukhachem A., Boughalmi R., Karyaoui M., Mhamdi A., Chtourou R., Boubaker R., Amlouk M., "Study of substrate temperature effects on structural, optical, mechanical and opto-thermal properties of NiO sprayed semiconductor thin films", *Materials Science and Engineering: B*, 188 (2014) 72-77.
- [44] Pilevar Shahri R., Shafei S., Tabatabai Yazdi S., "Structural and electrical properties of In-doped vanadium oxide thin films prepared by spray pyrolysis", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 28 (2020) 259-266.
- [45] Asadpour Arzefooni, Izadifard, Ghazi, Arab Pour, "Study of Structural, Optical and Electrical Properties of MA(FA)SnCl₂ Perovskite Thin Films Synthesized by One-Step Spin Coating", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 29 (2021) 919-932.
- [46] Menaka S.M., Umadevi G., Manickam M., "Effect of copper concentration on the physical properties of copper doped NiO thin films deposited by spray pyrolysis", *Materials Chemistry and Physics*, 191 (2017) 181-187.
- [47] Özütok F., Demiri S., Özbek S., "Electrochromic NiO thin films prepared by spin coating, in: *AIP Conference Proceedings*", AIP Publishing LLC, 2017 050011.

[58] Chandoul F., Moussa H., Jouini K., Boukhachem A., Hosni F., Fayache M.S., Schneider R., "Investigation of the properties of nanostructured nickel oxide NiO thin films irradiated at different γ -doses", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) 348-358.

linear and nonlinear optical properties of NiO thin films elaborated by Spin-Coating and Spray Pyrolysis", Optik. 13-8 (2017)128.

[57] Khalidi Z.E., Fadili S., Hartiti B., Lfakir A., Thevenin P., Siadat M., "Behavior of NiO thin films sprayed at different annealing time, Optical and Quantum Electronics, 48 (2016) 427.