

Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle büyütülen geçirgen NiO ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Characterization and preparation of transparent NiO thin films growth by electrochemical deposition technique

Kübra ÇINAR DEMİR^{1*} 

¹Maden Mühendisliği Bölümü, Oltu Yerbilimleri Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
kubra.cinar@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 23.08.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 21.11.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.54926

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

ITO altlık üzerine geçirgen NiO (nikel oksit) ince filmler farklı katodik akımlarda elektrokimyasal büyütme tekniği ile büyütülmüştür. Büyütme sonrası filmler 350 °C'de hava ortamında 2 sa. tavlammıştır. X-ışını kırınım (XRD) örnekleri altlık üzerine büyütülen filmlerin (111), (200) ve (222) yönelimlere sahip tek fazlı kübik yapı polikristal olduklarını göstermiştir. Soğurma ölçümleriyle büyütülen NiO filmlerin band aralığı 2.85 eV olarak hesaplanmıştır. 310-800 nm aralığında alınan Fotoluminesans (PL) ölçümlerinden NiO ince filmlerin üç emisyon pikine sahip olduğu görülmüştür. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile büyütülen filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopu (FTIR) analizleriyle filmlerin oluşumunda Ni-O bağların titreşim modlarına sahip olduğu ortaya çıkarılmış ve filmlerin görünür bölgede %50 ile %80 arasında ortalama bir optik geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. XPS ölçümleri Ni/O yönelimi ve farklı büyütme koşullarına bağlı olarak büyütülen NiO filmlerin kimyasal bağlanma durumları gibi kimyasal özelliklerini incelemek için gerçekleştirilmiştir. Raman ölçümleri elektrokimyasal olarak büyütülen NiO filmlerinin stokiometrik olmadığını göstermiştir. Görüldüğü gibi, NiO nanoparçacıkların yoğunluğu ve morfolojisinin optoelektronik aygıtların oluşumunda oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: NiO, XRD, Elektrokimyasal büyütme, SEM

Abstract

Transparent NiO thin films were growth in different cathodic currents by using electrochemical deposition technique on ITO substrates. After deposition, thin films were annealed at 350° for 2 hours in air environment. X-ray diffraction (XRD) patterns indicated that thin films growth on substrates have a single-phased cubic polycrystalline structure with orientations of (111), (200) and (222). Band gap of NiO films growth by using absorption measurements were calculated as 2.85 eV. The data obtained from the measurements of photoluminescence (PL) carried out between 310-800 nm, indicated that NiO thin films have three emission peaks. NiO thin films growth were investigated from the point of surface morphology by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). It has been revealed that there are the vibrational modes of Ni-O bonds in the formation of the films with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis and showed that the films have an average optical transmittance between 50% and 80% in the visible region. XPS measurements were studied to examine the chemical features as chemical bonding states of the NiO films deposited depending on Ni/O orientation and different conditions. Raman measurements displayed that the growth NiO films have not a stoichiometric nature. As seen, it has been understood that the density and morphology of NiO particles are very important in the formation optoelectronic devices.

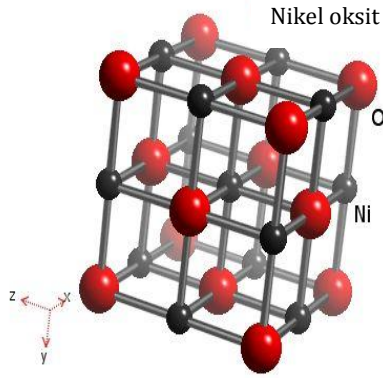
Keywords: NiO, XRD, Electrochemical deposition, SEM

1 Giriş

Stokiometrik yapıya sahip olmayan nano yapı polikristal NiO kimyasal olarak kararlı, zehirli olmayan, doğada bolca mevcut, düşük maliyetli ve üretimi kolay birçok mükemmel özelliğe sahiptir [1]. Bunun yanı sıra geniş band aralıklı p-tipi bir yarıiletken [2] ve yüksek elektrokromik verim gösteren şeffaf (Ni²⁺) ve oksidasyon üzerine koyu kahve renkleri (Ni³⁺) olan anodik elektrokromik malzemedir [3]. İnce film NiO gaz sensörleri [4], antiferromagnetik tabakalar, p-tipi geçirgen yarıiletken filmler, elektrokromik ya da akıllı malzemesi gibi pek çok uygulamalar için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, NiO'in hızlı gelişen araştırma ve uygulama alanı boya-sentezli güneş pilleri üzerine dayalı olan yakıt üretimi ve güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için fotoelektrokimyasal aygıtların yeni çeşitleridir. Görünür ışık bölgesinde optik olarak geçirgen olan NiO filmlerin oluşumu sırasında kusur olarak ortaya çıkan Ni⁺³ iyonları filmin siyah görünmesine sebep olur ve bu filmlerin optiksel geçirgenliği % 40 civarındadır. Fakat filmlere 300 °C'de bir tavlama işlemi uygulanırsa optiksel geçirgenlik %80'lere kadar ulaşır.

Elektriksel özellikleri dikkate alındığında stokiometrik NiO oda sıcaklığında yalıtkan bir maddedir ($\rho=10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$). Fakat ince film şeklinde üretilen NiO'in özdirenci oldukça düşüktür. Ayrıca, yapıya Li gibi farklı katkı maddelerinin katılanması NiO'in özdirencini azaltmaktadır [5]. NiO ince filmler Si, MgO, Al₂O₃, ITO, FTO gibi çeşitli altlıklar üzerine de büyütülmektedir [6]. Şekil 1 NiO ince filminin kristal yapısını göstermektedir. NaCl kristal yapısında kristalleşen ve antiferromanyetik madde (TN= 523 K) olan NiO filmlerin, en önemli özelliği tungsten oksitten sonra bilinen en iyi elektrokromik madde olmasıdır [7].

NiO'in davranışı nikel ve oksijen atomlarının stokiometrik yönelimine güçlü bir şekilde bağlıdır. NiO filmlerin karakteristikleri stokiometrik olmaması nedeniyle değişir ve bu karakteristik değişimler elektrokromik malzeme, ince film transistörler ve kapasitörler güneş pillerinde elektrot, otomobil aynalarında, bina kaplama camlarında, kimyasal gaz sensörlerinde aktif malzeme ve organik ışık yayan diyotlar gibi farklı uygulamalarda farklı etkilere sahiptir [8].



Şekil1: NiO ince filmlerinin kristal yapısı.

NiO ince filmlerin iletkenliği NiO'te Ni boşlukları ve O atomunun yerine geçme gibi mikro yapısal kusurların oluşumuna da bağlıdır. Bu yüzden bu doğal kusurları kontrol ederek NiO ince filmin iletkenliğini kontrol etmek mümkündür. Bununla birlikte bazı metalik iyonlarla (Li, Na gibi) katılanan NiO'in yapısal ve elektriksel özelliklerinin değiştirdiği anlaşılmaktadır. Fakat NiO'e Cu katkılama yaygın bir şekilde çalışılmamıştır ve bununla ilgili çalışmada pek yoktur. Hem Ni²⁺ hem de Cu²⁺'in elektronegatifliği ve iyon yarıçapı aynı değerdedir. Bu bilgi Cu²⁺ iyonlarının NiO'in kristal yapısında Ni²⁺ iyonlarının yerine geçebileceğini ve NiO'in elektriksel özelliğini artırdığını göstermiştir [9].

İkili oksit grubuna ait bileşik NiO katyon açığı sunduğu iyi bilinmektedir. Dahası bu oksitler hem rombohedral hem de kübik gibi yapılar sunar fakat en baskın yapı kübiktir. Son yıllarda, bu ikili oksit ince filmler elektronik aygıtlarda, heteroeklem güneş pillerindeki önemli uygulamaları nedeniyle çok büyük dikkat çekmiştir. Dahası, NiO ince filmler, CO, NO₂, amonyum, benzaldehit, aseton ve etanol gibi çeşitli gazlar için yüksek hassasiyet göstermektedir [10].

Günümüzde, NiO filmleri elde etmek için sol-gel [11], PLD (pulsed laser deposition) [12], buharlaştırma (evaporation) [13], saçtırma (sputtering) [14], SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [15], spray pyrolysis [16] ve elektrodepozisyon [17]-[20] gibi pek çok teknik kullanılmaktadır. Bu teknolojiler arasında elektrokimyasal büyüme tekniğinin pek çok avantajı vardır [21]. Bunlar:

- Kolaylık, düşük-maliyet, ölçeklenebilirlik ve üretimi,
- Kendi kendini saflaştırma ve hidrojen pasivasyonunu oluşturma,
- Dış ve iç katkılama,
- Büyütme koşullarını değiştirerek band aralığını ayarlayabilme.

Bunların yanı sıra yarıiletkenlerin elektrodepozisyonunda diğer avantajları saymakla bitmez. MBE ve MOCVD gibi tekniklerde, doğrudan faz değişimleri malzemeyi büyütmeye süreci boyunca doğrudan gazdan katıya geçişini sağlamaktadır ve elde edilen malzemelerde kusur oranı artmaktadır. Ancak, elektrodepozisyonunda, faz değişimleri sıvıdan katıya oluşur ve yapı bu geçişi tercih eder ve bu yüzden yüksek-kaliteli malzemeler üretilebilir. Ek olarak, katot yüzeyde mevcut elektron kaynağı malzeme büyüme sırasında yük nötrallığı ihtiyaçlarını karşılayan daha iyi büyüme şartları sağlar. Elektrodepozisyonun diğer önemli bir özelliği ıslak kimyasal bir ortamda kusur pasivasyon olasılığıdır. Islak kimyasal

çevrili katot üzerine büyütülen tabakalardaki gibi, istenmeyen kusurlar malzeme tabakasından uzaklaştırılabilir [21].

Elektrodepozisyon genellikle bir vakum sistemine ihtiyaç olmaksızın normal laboratuvar şartlarında yürütülmektedir. Düşük sıcaklıkta büyüme enerjisinin korunmasını sağlar, fakat elektrokimyasal olarak büyütülen malzeme tabakalarının çoğu genellikle yaklaşık 15 dk. ve uygun bir atmosfer ortamında 400 °C civarındaki bir sıcaklıkta büyüme sonrası bir tavlama adımına ihtiyaç duyar. Düşük sıcaklıkta elektrodepozisyon büyüme süresince bu arayüzeylerde ilişkileri en aza indiren beklenmedik eklemlerin oluşumuna izin verir [21]. En etkileyici özellik diğer yarıiletken büyüme teknikleriyle kıyaslandığında düşük maliyetli olmasıdır. Elektrodepozisyon özellikle büyük-yüzeyle aygıtların oluşumu için elektronik malzemelerin gelişimini ve bilimini incelemede mükemmel bir araçtır. Bu metot, farklı şekillerdeki altlık devresi ya da seçilen elektronik aygıt parçaları üzerine malzemeleri büyütmek için de kullanılabilir. Bu tekniğin dezavantajları yalıtkan altlıklar üzerine büyüme yapılamamasıdır ve elektrodepozisyonunda başka bir kaygı ise OH⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ ya da NO₃⁻ gibi iyonik türlerin varlığında katot üzerine büyütülen malzeme tabakalarıdır. Bu iyonlar yararlı ya da zararlı etkiler oluşturarak ince filmlerle de işbirliği içinde olabilirler.

Bu çalışmada farklı katodik akımlar uygulanarak ITO altlık üzerine NiO ince filmler üretilmiştir.

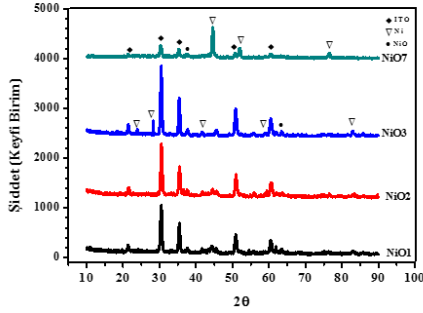
2 Deneysel detaylar

NiO ince filmler elektrokimyasal büyüme tekniği ile ITO (Sn:In₂O₃) altlıklar üzerine büyütülmüştür. Büyütme işlemi Gamry Interface1000E Potentiostat-Galvanostat/ZRA (Zero Resistance Ammeter) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NiO ince filmleri büyütmek için deionize suyla 0.05mol/L Ni(SO₄).6H₂O tuzu kullanılmıştır [22] ve seyreltilmiş HCl solüsyonu yardımıyla çözeltinin pH' 5.6'ya ayarlanmıştır. Büyütmede kullanılan bütün tuzlar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözelti 24 sa. oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Büyütme öncesinde altlık malzemeler triklorür etilen, aseton ve metanolde 5'er dk temizlendikten sonra 300 °C'de yarım sa. azot ortamında tavlansmıştır. Elektrokimyasal büyüme işlemleri karşıt (Pt), referans (Ag/AgCl) ve çalışma elektrotlarına (ITO) sahip üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal büyüme işlemi -0.35, -0.50, -0.65 ve -0.70 mA'lık farklı katodik akımlar uygulanarak hem oda sıcaklığında hem de 55 °C'de farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra büyütülen filmler 350 °C'de hava ortamında 2 sa. tavlama bırakılmıştır. Tavlama sonrası filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerini belirlemek için XRD, Soğurma, PL, XPS, Raman, FTIR, SEM ve AFM ölçüm teknikleri kullanılmıştır.

3 Tartışma ve sonuç

Şekil 2 ITO altlık üzerine elektrokimyasal büyüme tekniği ile katodik olarak büyütülen NiO₁, NiO₂, NiO₃ ve NiO₇ isimleri verilen numunelerinin XRD grafiklerini göstermektedir. Tablo 1'de belirtildiği gibi farklı sürelerde -0.5mA büyüme akımı uygulanarak elde edilen NiO ince filmlerin tüm kırınım pikleri kübik fazlı polikristal yapı göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi sırasıyla 21.36°, 30.46°, 35.55°, 50.78° ve 60.40°'ye (211), (222), (400), (441) ve (622) ITO pikleri karşılık gelmektedir [22] ve ayrıca 37.49°, 43.56°, 63.30° ve 75.95°'ye (111), (200), (220) ve (311) NiO pikleri karşılık gelmekte [23] ve diğer pikler ise metalik Ni piklerine aittir. Fakat bu dört numuneye bakıldığında NiO piklerinin

şiddetlerinin altlığın piklerine ve metalik Ni piklerine oranla çok düşük olduğu hatta bazı numunelerde görülmediği açıktır. NiO pikleri baskın olmadığından altlık üzerine metalik yığın Ni büyümeleri söz konusudur ve büyütülen filmlerin soğurma grafiği istenildiği gibi çıkmayıp filmlerin yasak enerji aralığı değeri de bu dört numunede elde edilememiştir.



Şekil 2: Oda sıcaklığında İTO altlık üzerine -0.50 mA'de elektrokimyasal olarak büyütülen NiO filmlerinin XRD grafiği.

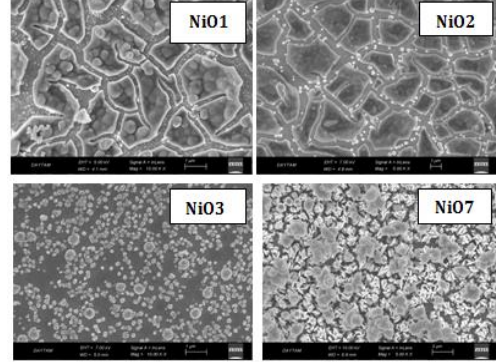
Tablo 1: Elektrokimyasal büyüme tekniği ile İTO üzerine büyütülen NiO ince filmlerinin büyüme parametreleri.

Numune Adı	Büyütme Akımı (mA)	Zaman (sn)	Sıcaklık (°C)
NiO1	-0.50	200	25
NiO2	-0.50	400	25
NiO3	-0.50	100	25
NiO7	-0.50	2600	25
NiO13	-0.35	200	25
NiO17	-0.65	300	25
NiO18	-0.70	300	25
NiO19	-0.50	300	25
NiO21	-0.70	300	55
NiO22	-0.65	300	55
NiO23	-0.35	300	55
NiO24	-0.50	300	55

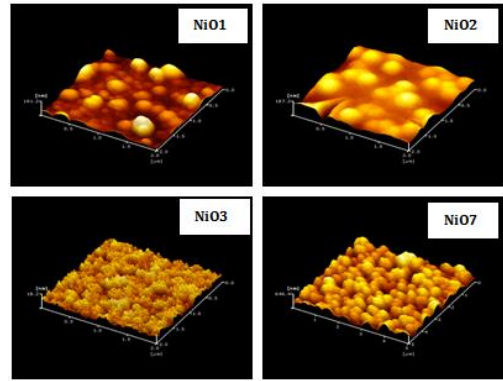
Şekil 3 İTO altlık üzerine elektrokimyasal yöntemle sabit katodik akımda farklı sürelerde büyütülen NiO1, Ni2, NiO3 ve NiO7 numunelerinin SEM grafiklerini göstermektedir. Bütün numunelerde NiO filmlerin morfolojisinin büyüme akımına ve süresine bağlı olduğu görülmektedir. NiO1 ve NiO2 numunelerinde büyümenin yığın ve adacıklar şeklinde olduğu ve NiO3 numunesinde ise altlık üzerine filmin düzenli ve homojen bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. Yine sabit akımda 200 ve 400 sn büyüme sonrasında altlık üzerinde nano yapıda tabakalar meydana geldiği aşıkardır. Fakat NiO3 numunesinde 100 sn. büyüme sonrasında altlık üzerinde filmin yeni yeni oluşmaya başladığı görülmektedir. NiO7 numunesinde ise büyüme süresi arttıkça altlık üzerine filmin bütün yüzeye dağıldığı ve çiçek şeklinde büyümelerin olduğu görülmektedir. Büyütme süresinin filmin yapısında büyük öneme sahip olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Bu nedenle büyüme zamanının nano yapıların morfolojisini kontrol etmede önemli rol oynadığını söyleyebiliriz.

Şekil 4 NiO1, NiO2, NiO3 ve NiO7 numunelerinin üç boyutlu yüzey morfolojik özelliklerini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi büyüme zamanındaki artış filmin parçacık büyüklüğünü ve şeklini etkilediği görülmektedir. Uzun süreli büyütme NiO filmlerinin yoğun bir şekilde yığın ve paketli gibi görüldüğü anlaşılmaktadır. Farklı sürelerde oda sıcaklığında büyütülen numunelerin büyüme şartlarına bağlı olarak pürüzlülüğünün değiştiği anlaşılmaktadır. Bu

muhtemelen NiO ince filmlerde daha pürüzsüz bir yüzey sağlayan katmanlı yapının oluşumuyla ilişkilidir.

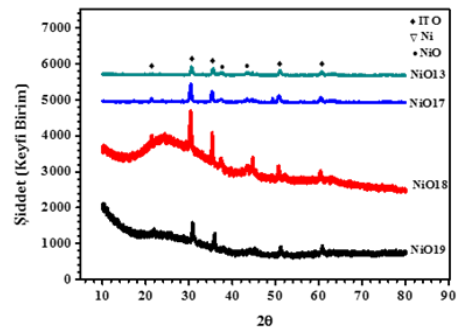


Şekil 3: İTO altlık üzerine oda sıcaklığında -0.5 mA'de sabit katodik akımda büyütülen NiO filmlerinin SEM görüntüleri.



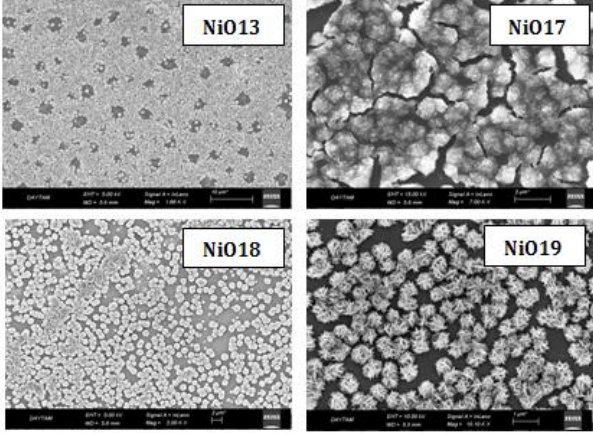
Şekil 4: İTO altlık üzerine -0.5 mA'de katodik akımda oda sıcaklığında büyütülen NiO filmlerinin AFM görüntüleri.

Şekil 5 elektrokimyasal büyüme tekniği ile İTO üzerine büyütülen NiO13, NiO17, NiO18 ve NiO19 numunelerinin XRD grafiğini göstermektedir. Tablo 1'deki büyüme şartlarında belirtildiği gibi NiO13 numunesi -0.35 mA'de 200 sn büyüme şartlarında gerçekleştirilirken NiO17, NiO18 ve NiO19 numuneleri sırasıyla -0.65 mA, -0.70 mA ve -0.50 mA'de 300 sn büyüme şartlarında elde edilmiştir. NiO19 numunesinde hiçbir NiO piki gözlenmezken NiO13, NiO17 ve NiO18'deki numunelerde (111), (200) ve (220) NiO piklerinin yanı sıra altlığın pikleri ve metalik Ni görülmektedir. XRD ölçüleriyle ortaya çıkan örgü genişliği büyütülen NiO filmlerde arayer oksijen atomlarından kaynaklanan yüksek O/Ni yönelimine katkı sağlamaktadır. NiO18 numunesinde yoğun Ni piki nedeniyle malzemede soğurma spektrumu elde edilememiştir.



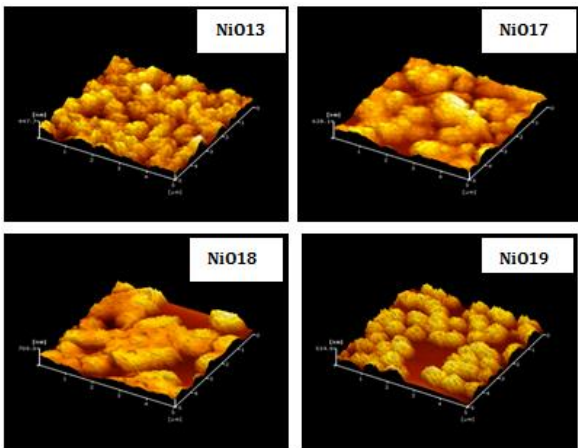
Şekil 5: Farklı katodik akımlarda oda sıcaklığında İTO üzerine büyütülen NiO filmlerinin XRD grafiği.

Şekil 6 oda sıcaklığında ITO altlık üzerine farklı katodik potansiyellerde ve farklı sürelerde büyütülen NiO ince filmlerinin yüzey morfolojisini göstermektedir. NiO13, NiO18 ve NiO19 numunelerinin SEM görüntülerine bakıldığında altlık üzerine filmlerin güle benzer şekilde büyüdüğü açıktır. Fakat NiO17 numunesi üzerine NiO filminin çok kalın büyüme gösterdiği ve yarıkların oluştuğu görülmektedir. NiO ince filmlerin yüzey morfolojileri XRD sonuçlarıyla uyumludur. Daha büyük kalınlığa sahip filmlerde tanecik büyüklüğünün arttığını gözlenmektedir. Daha kalın filmlerde daha fazla yağılma söz konusudur. Bu yüzey morfolojisinin değişimi nedeniyle iyon ekleme/çıkarmanın etkisini artırır.



Şekil 6: Farklı katodik akımlarda oda sıcaklığında ITO üzerine büyütülen NiO filmlerinin SEM grafiği.

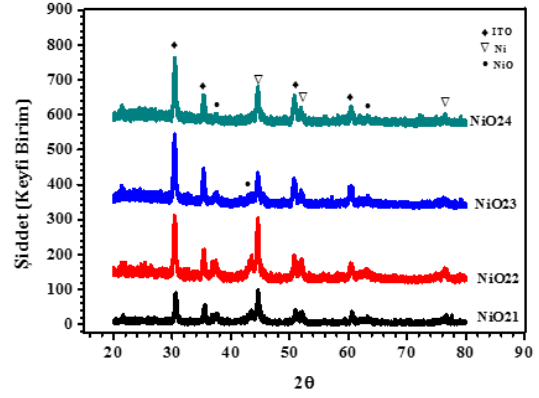
NiO13, NiO17, NiO18 ve NiO19 numunelerinin üç boyutlu yüzey morfolojisi Şekil 7'de görülmektedir. AFM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere NiO13 ve NiO17 ve NiO19 numuneleri üzerine büyüyen filmin gül şeklinde büyüdüğü ve NiO17 numunesinde ise büyümenin gerçekleştiği fakat düzensiz ve yığın birikmenin olduğu gözlenmektedir. NiO17 numunesi üzerine büyüyen filmin üç boyutlu görüntüsüne bakıldığında filmin yüzeyinde yarıkların oluştuğu görülmektedir. Filmin yüzey pürüzlülüğü yüzeydeki ışık saçılımını anlamak için önemli bir parametredir. Tavlanan filmlerde gözlenen yüksek geçirgenlik film yüzeyindeki ışık saçılımının azalmasına katkıda bulunabilir.



Şekil 7: ITO üzerine farklı katodik akımlarda oda sıcaklığında büyütülen NiO filmlerinin üç boyutlu AFM grafiği.

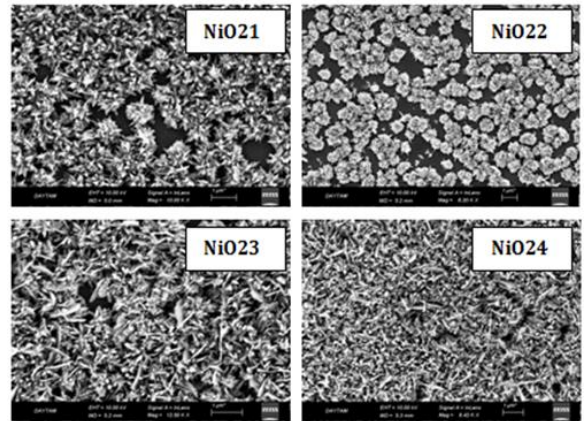
Şekil 8, 55 °C sabit sıcaklık ve 300 sn. sabit büyüme süresinde farklı büyüme akımlarında büyütülen NiO filmlerinin XRD

grafiklerini göstermektedir. NiO21, NiO22, NiO23 ve NiO24 numunelerinin hepsinde 37.49°, 43.56° ve 63.30°'ye (111) ve (200), (220) NiO piklerinin yanı sıra Ni pikleri ve ITO'nun pikleri mevcuttur. Bütün numunelerde altlığın pikleri daha baskın olup yoğun biriken metalik pikleri yine görünür soğurma vermemiştir.



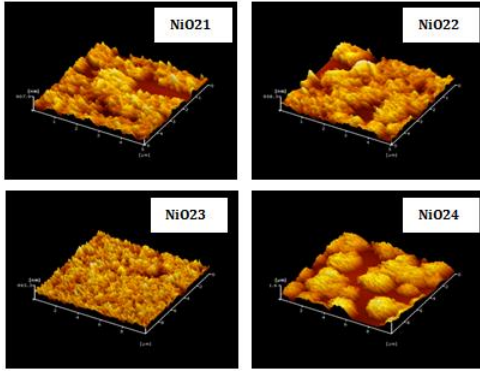
Şekil 8: Elektrokimyasal olarak 55 °C sıcaklıkta ITO altlık üzerine farklı katodik akımlarda büyütülen NiO filmlerinin XRD grafiği.

Şekil 9 ITO altlık üzerine 55 °C sabit sıcaklıkta farklı büyüme akımı uygulanarak 300 sn.'de büyütülen NiO filmlerinin yüzey morfolojisini göstermektedir. NiO21 ve NiO22 numunelerinin görüntüleri incelendiğinde gül şekline benzer yapıların oluştuğu fakat NiO23 ve NiO24 numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında ise filmlerin nano boyutta trombositler şeklinde büyüdüğü anlaşılmaktadır. Daha doğrusu büyüme akımı sifıra yaklaştıkça yapının giderek bozulduğu gözlenmektedir. NiO23 ve NiO24 numunelerinin her ikisinde de filmin altlığın yüzeyine iyi tutunduğu ve oldukça yoğun ve homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Fakat bu büyümenin metalik bir büyüme olduğu XRD grafikleriyle de desteklenmektedir.



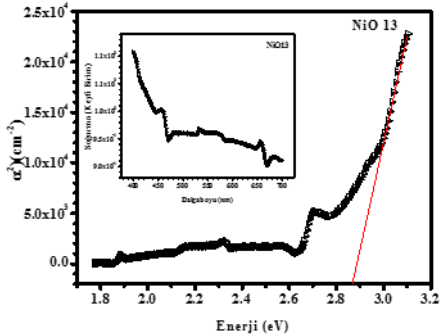
Şekil 9: ITO altlık üzerine farklı katodik akımlarda 55 °C sıcaklıkta büyütülen NiO filmlerinin SEM görüntüleri.

Şekil 10 ITO altlık üzerine 55°C sabit sıcaklıkta ve 300 sn.'de farklı akımlarda büyütülen NiO21, NiO22, NiO23 ve NiO24 numunelerinin üç boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. Görüntülere bakıldığında altlık üzerine NiO23 numunesinde diğer numunelere nazaran daha homojen bir büyüme gözlenirken bütün numunelerde yığın ve kalın bir büyüme söz konusudur.

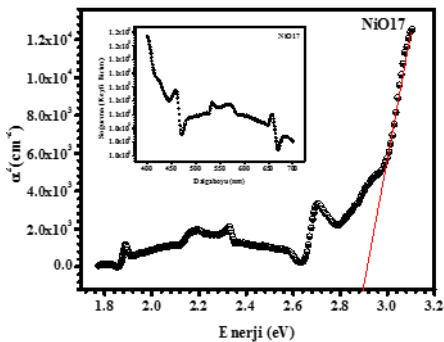


Şekil 10: ITO altlık üzerine farklı katodik akımlarda 55 °C sıcaklıkta büyütülen filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.

Şekil 11 (a) ve (b) oda sıcaklığında ölçülen ve farklı büyüme akımları uygulanarak elde edilmiş NiO13 ve NiO17 ince filmlerinin soğurma katsayısına karşı enerji grafiklerini göstermektedir. Soğurma katsayısının görünür bölgede band kenarına yakın keskin bir azalmaya sahip fotonun enerjisindeki azalmayla azaldığı anlaşılmaktadır. NiO UV bölgede soğurma kenarına sahip olan büyük band aralıklı bir yarıiletkenidir. Oksit örgüdeki Ni³⁺ iyonların varlığı görünür bölgede soğurmaya sahip yük transfer geçişini göstermektedir. Görüldüğü gibi NiO13 ve NiO17 numuneleri de görünür bölgede soğurma göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 11(a): -0.35 mA ve (b): -0.65 mA'de ITO altlık üzerine oda sıcaklığında büyütülen NiO filmlerinin soğurmaya karşı enerji grafikleri.

Altık üzerine NiO ince filmi büyütürken karşılaşılabilecek üç olası durum vardır. Bunlardan ilki, filmin temel stokiometrisinin NiO olmasıdır ve Ni₂O₃, XRD ile tespit

edilemeyen bir azınlık faz olarak mevcuttur. İkinci olasılık, iki bitişik iki değerlikli nikel iyonlarının Ni boşluklarının varlığıyla ortaya çıkan yük geçişi süreci nedeniyle Ni³⁺ iyonlar olmasıdır. Üçüncü ihtimaliyet filmin stokiometrisi NiO'tir fakat filmlerde fazla oksijen hidrojenle birlikte OH grupları oluşturur.

Soğurma katsayıları aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır;

$$T = \left(\frac{I_t}{I_0}\right) = (1 - R)^2 \exp(-ad)[1 - R^2 \exp(-2ad)]^{-1} \quad (1)$$

$$A_b = -\log(T) \quad (2)$$

$$T_m = (1 - R)/(1 + R) \quad (3)$$

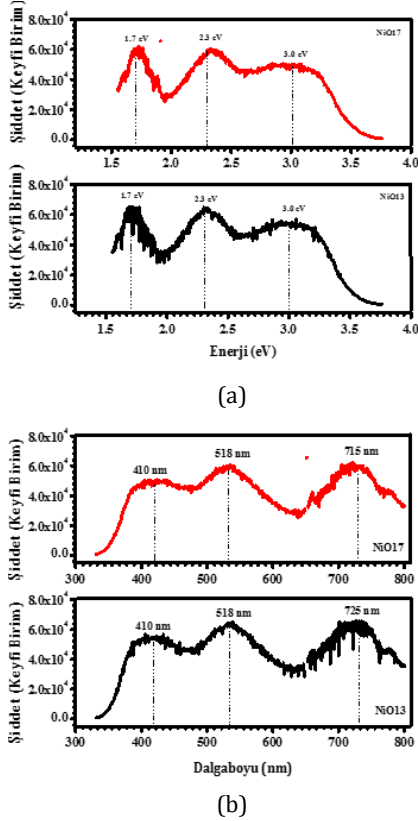
Burada, T , R ve A_b sırasıyla geçirgenlik, yansıma ve soğurma, d kalınlıktır ve T_m ise spectral bölgede elde edilen maksimum geçirgenliktir. Eşitlik (1), (2) ve (3) kullanılarak soğurma katsayıları belirlenmiştir. Elektrokimyasal büyüme tekniği ile farklı büyüme akımlarında elde edilen NiO filmlerinin band aralığı enerjisi yaklaşık olarak 2.85 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuç literatürde farklı tekniklerle büyütülen NiO ince filmlerin band aralığı değerleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir [24]-[26].

Bu çalışmada altlık üzerine farklı sürelerde farklı büyüme akımları uygulanarak film elde edilmeye çalışılmıştır. Büyütme süresinin değişmesi filmin kalınlığını değiştirir ve filmin kalınlığının değişmesi eğrinin eğimini artırıp azaltabilir. Bu da optik band aralığının değerinin daha düşük enerjilere doğru kaymasına neden olmaktadır. Grafiğin eğimi filmin kalınlığı arttıkça azalmaktadır. Literatürdeki pek çok araştırmacı NiO için fotonun enerjisinin soğurmasını çalışmıştır. Bu NiO'teki optik geçişin direkt ve indirekt band geçişleri boyunca oluştuğunu gösterir. Filmin band aralığındaki değişim çözelti molaritesine, büyüme akımına, büyüme süresine çözelti pH'sına ve büyüme sıcaklığı gibi deneysel şartlardaki farklılıklarla ortaya çıkan filmin kristallliği ve homojenliğinde değişimlere neden olduğu düşünülmektedir.

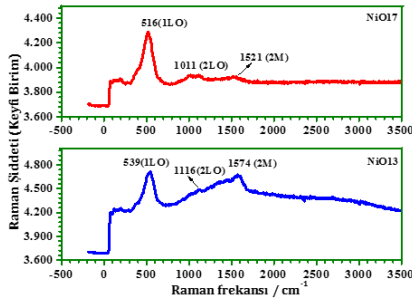
Şekil 12 (a) ve (b) NiO13 ve NiO17 numunelerinin PL sonuçlarını dalgaboyuna ve enerjiye bağlı olarak göstermektedir. PL ölçümlerinde uyarma kaynağı olarak Ksenon (Xe) lamba kullanılmıştır ve ölçümler dalga boyuna bağlı olarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler her bir numune için 325 nm dalga boyunda uyarıcı ışık kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu uyarma dalgaboyu NiO yarıiletkeninin yasak enerji aralığından büyüktür ve elektron-hole çifti oluşturmak için uygundur. Grafiklerden görüldüğü gibi Şekil 12 (a) ve (b)'de üç emisyon piki gözükmektedir. 410, 417 ve 518 nm dalgaboylarında görünür ya da tuzak seviye emisyonları daha düşük enerji emisyonuyla sonuçlanan band aralığındaki derin enerji seviyelerine yerleşen durumlardan elektron-hole çiftinin rekombinasyonuna katkıda bulunmaktadır. NiO'in görünür emisyonu oksijen ya da nikel boşlukları gibi yapısal kusurlar ya da kirliliklerden kaynaklanmaktadır [27].

Şekil 13 elektrokimyasal büyüme tekniği ile oda sıcaklığında büyütülen geçirgen NiO ince filmlerinin 0-3500 cm⁻¹ kadar frekans aralığında Raman görüntüsünü göstermektedir. Raman saçılımı bir, iki ve dört mangan uyarmalarının yanı sıra tek fonon enine-optik ve boyuna-optik modları (TO ve LO) ve iki-fonon uyarmalarının katkılarını göstermektedir. Eğer NiO ince filmler kusurlarca zengin ya da anti-ferromagnetik olarak dizilmişse tek fonon saçılımı artar. Tek fonon TO ve LO modları genellikle yaklaşık 500-570 cm⁻¹ ve iki fonon 2TO modları

yaklaşık olarak 700 cm^{-1} , 2 fonon TO+LO modları yaklaşık olarak 906 cm^{-1} , 2 fonon LO modları yaklaşık olarak 1090 cm^{-1} ve mangon saçılımı da yaklaşık olarak 1550 cm^{-1} 'de oluştuğu gözlenmektedir.



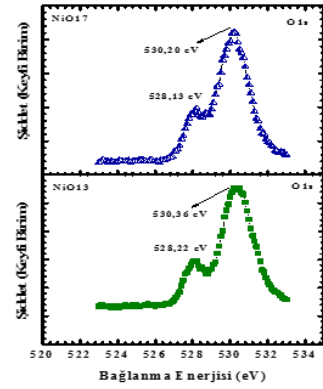
Şekil 12(a): NiO17 ve (b): NiO13 numunelerinin oda sıcaklığında büyütülen NiO filmlerinin dalgaboyu ve enerji grafikleri.



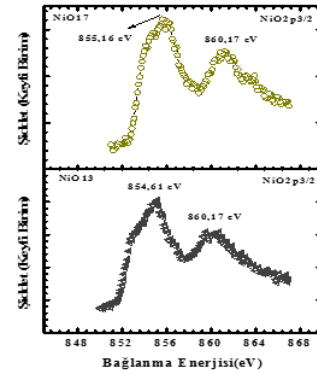
Şekil 13: ITO altlık üzerine oda sıcaklığında büyütülen NiO13 ve NiO17 numunelerinin Raman görüntüleri.

Şekillere baktığımızda yaklaşık 539 ve 516 cm^{-1} 'de merkezlenen tek şiddetli pik 1LO modlarındaki titreşimlere atfedilirken 1116 ve 1011 cm^{-1} 'deki daha az şiddetli pikler iki fonon 2LO modlarındaki titreşimlere karşılık gelmektedir. Yine yaklaşık 1574 ve 1521 cm^{-1} 'deki pikler mangon saçılımının mevcut olduğunu göstermektedir. 1 fonon titreşiminin yüksek şiddeti NiO ince filmlerinin kusurca zengin ya da yüzey etkilerince zengin olduğunu göstermektedir. Oluşan magnon saçılımları büyütülen geçirgen NiO ince filmlerinin anti-ferro magnetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu da elektrokimyasal yöntemle büyütülen geçirgen NiO ince filmlerinin optik özelliklerini etkilemektedir [28].

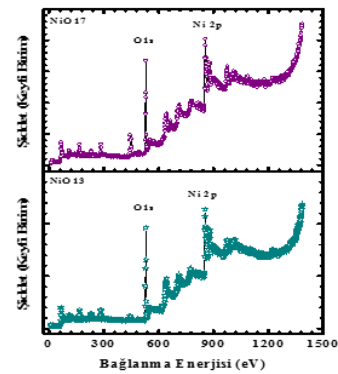
Şekil 14 (a), (b) ve (c) elektrokimyasal büyütme tekniği ile elde edilen geçirgen NiO ince filmlerinin XPS görüntülerini göstermektedir. Bu numuneler literatürde de çok yaygın olarak görülen $500\text{-}550\text{ eV}$ bağlanma enerji aralığında Os1 pikleri ve $850\text{-}870\text{ eV}$ bağlanma enerji aralığında ise Ni2p3/2 pikleri vermektedir. Yine literatürde $870\text{-}890\text{ eV}$ bağlanma enerjilerine karşılık gelen pikler Ni2p1/2'ye atfedilmektedir. Bizim çalışmamızda NiO13 numunesinde Os1 pikleri 528.22 eV ve 530.36 eV bağlanma enerjili piklere karşılık gelmektedir. Bu numunenin Ni2p3/2 pikleri ise 855.16 eV bağlanma enerjili yüksek bir pik ve 860.17 eV bağlanma enerjili daha düşük bir pik gözlenmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 14(a): (b) ve (c): ITO altlık üzerine oda sıcaklığında büyütülen NiO13 ve NiO17 numunelerinin XPS görüntüleri.

NiO17 numunesinde 528.13 eV ve 530.20 eV olmak üzere iki tane Os1 piki gözlenmiştir. Yine bu son numunenin 854.61 eV bağlanma enerjili yüksek piki ve 860.17 eV bağlanma enerjili daha düşük Ni2p3/2 pikleri ortaya çıkmıştır. Bütün bu numunelerde yaklaşık 854 eV Ni²⁺2p3/2 ve 855 eV bağlanma enerjili pikler Ni³⁺2p3/2 karakteristiğine ve yaklaşık 860 eV bağlanma enerjili pikler kendini takip eden farklı piklere sahiptir. 530 eV bağlanma enerjili pikler soğurulmuş oksijene karşılık gelirken yaklaşık 529 eV bağlanma enerjili pikler Ni-O-Ni'in oksijen bağlanmasından kaynaklanmaktadır [29].

Tablo 2'de gösterildiği gibi ITO altlık üzerine farklı tekniklerle büyütülen NiO ince filmlerinin Raman, XPS ve FTIR sonuçlarını göstermektedir. Kimyasal biriktirme tekniğiyle büyütülen filmin spektrumu hidrojenle bağlı olmayan ν (O-H) grubuna karşılık gelen 3580 cm⁻¹'de pik göstermektedir.

3285 cm⁻¹'deki geniş band film yapısı içinde hidrojenle bağlı suyu (OH) ve 1630 cm⁻¹'deki band suyun eğilme titreşiminin

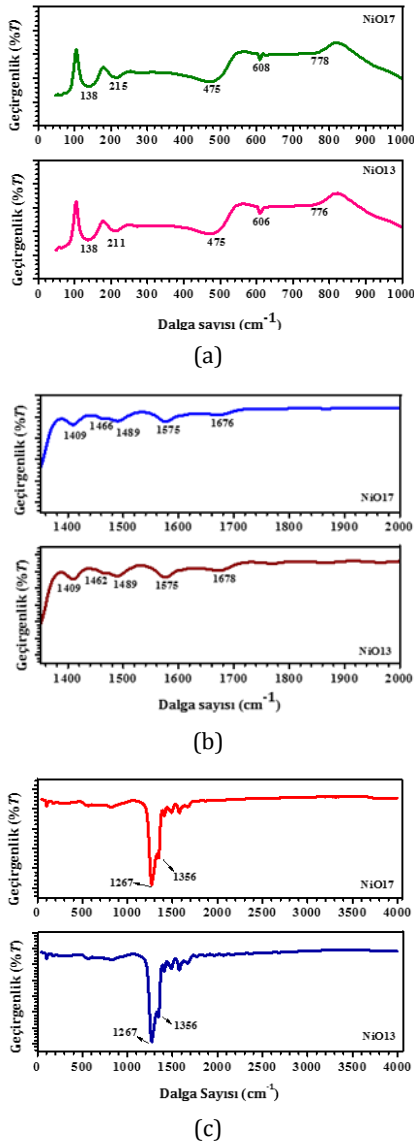
115 cm⁻¹'deki şiddetli pik sülfat iyonlarına karşılık geldiği çalışmada belirtilmiştir. 554 cm⁻¹'deki pik δ (OH)'e ve 470cm⁻¹'deki band Ni-O etkileşimine atfedilir. Tavlamayla işlemiyle NiO'in yapısında bulunan su bir miktar azaltılabilir [30]. Yine elektron demeti buharlaştırma tekniği ile büyütülen NiO ince filmlerin XPS ölçümlerinden 529.7 eV bağlanma enerjisi NiO'in O1s pikine ve 531.5 eV bağlanma enerjisi ise Ni₂O₃'ün O1s pikine karşılık gelmektedir. Bu da filmlerde Ni²⁺ ve Ni³⁺'ün oluşumunu doğrulamaktadır. Farklı kalınlıklı filmlerin kimyasal birikmesinde ve yöneliminde hiç fark olmadığı ortaya çıkmıştır [31]. Reaktif plazma saçırma tekniği ile ITO altlık üzerine büyütülen NiO filmlerde Ni²⁺ oranının (NiO) Li⁺ iyonları ilave edildiğinde arttığı ve Ni₃ oranının (Ni₂O₃) ise Li⁺ iyonları azaldığında arttığı gözlenmektedir [33]. Yine ITO altlık üzerine kimyasal biriktirme tekniği ile büyütülen NiO ince filmlerin FTIR ölçümlerinden bir hidroksil bandı

Tablo2: ITO altlık üzerine farklı tekniklerle büyütülen NiO ince filmlerinin Raman XPS ve FTIR ölçüm sonuçları.

Büyütme tekniği	Raman (dalga sayısı, cm ⁻¹)	XPS (Bağlanma enerjileri, eV)	FTIR (Dalga sayısı-titreşim türü)
Bu çalışma	516 -539 (1LO) 1011-116 (2LO) 1521- 1574 (2M)	530.20; 528.13 (O1s:NiO) 530.36; 528.22 (O1s:NiO) 855.16; 860.17 (NiO2p3/2) 854.61; 860.17 (NiO2p3/2)	400-800 (Ni-O gerilmesi) 900-1150 (SO ₄ ⁻² iyonları) 1200-1400 (OH iyonları) 1400-1700 (H-O-H titreşim modları) 3580 (O-H) 3285 (OH iyonları) 163 (suyun eğilme titreşimi) 1115 (Serbest SO ₄ ⁻² iyonları) 554 (δ (OH)) 470 (Ni-O)
Kimyasal biriktirme [30]	-	-	-
Elektron demeti buharlaştırma [31]	-	529.7 O1s:NiO 531.5 O1s:Ni ₂ O ₃	-
Elektrokimyasal büyütme [32]	392 Ni-O gerilme modu 465 Ni-O bağları ve sitokiyometrik olmayan malzeme 543 ve 587 NiO'in (LO) modu	-	453 Ni-O arasındaki ilişki 663 (OH) fazlarının oluşumu 1000 H-O-H molekülleri ya da (OH) iyonları
Reaktif Plazma Saçırma[33]	-	856.5 Ni ³⁺ 2p3/2 854.6 Ni ²⁺ 2p3/2 531.5 Ni ₂ O ₃ 529.5 NiO	-
Kimyasal biriktirme [34]	-	-	3640 (ν (OH)) 1650 (HOH) 900-1150 (SO ₄ ⁻²) 526 (δ (OH)) 459 (ν (NiO))
Metal oksit buhar biriktirme [35]	-	529.31, 529.07, 531.10, 530.65 O1s 854.48, 856.56, 861.38, 866.94, Ni(2p3/2) 872.46, 874.55, 879.50, Ni(2p1/2) 854.58, 856.50, 861.55, 866.63 Ni(2p3/2) 872.20, 874.20, 879.61 Ni(2p1/2) 531.4 O1s O-Ni(3+) 529.6 O1s O-Ni(2+)	-
DC Magnetron Saçırma [36]	-	854.8±0.2 Ni2p3/2 Ni ²⁺ 856.4±0.2 Ni2p3/2 Ni ³⁺ 873.1±0.2 Ni2p1/2	-
Döndürerek Kaplama[37]	-	531.2 O1s Ni2O3 850-865 Ni2p3/2 870-880 Ni 2p1/2	-

β -Ni(OH)₂ fazının hidrojen bağlarının olmadığı v(OH) karakteristiğine karşılık gelen 3640 cm⁻¹'de oluşmuştur. 3420 cm⁻¹'de geniş bir OH bandı film yapısı içerisinde hidrojenle bağlı suyun olduğunu ve 1650 cm⁻¹'de moleküler suyun açılmal deformasyonuna karşılık geldiğini gösterir. 900-1150 cm⁻¹ arasındaki spektral bölgede 300 °C'de tavlama sonrasında 3640cm⁻¹'deki pik kaybolur ve NiO'nin gerilme titreşim bandına karşılık gelen yeni güçlü bir band 418 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Tavlanan filmlerde 3420, 1650 ve 526 cm⁻¹'deki bandlar serbest hidroksil iyonları ve suyun olduğunu gösterir. Görüldüğü gibi farklı tekniklerle ITO altlık üzerine büyütülen NiO filmlerin ölçüm sonuçları bizim çalışmalarımızla uyum içindedir [34].

Şekil 15 (a), (b) ve (c) sırasıyla 0-1000 cm⁻¹, 1350-2000 cm⁻¹ ve 0-4000 cm⁻¹ aralığında farklı büyütme akımlarında büyütülen ve 350 °C'de hava ortamında 2 sa. tavlanan NiO13 ve NiO17 numunelerinin FTIR grafiğini göstermektedir.



Şekil 15: (a), (b), (c): Elektrokimyasal büyütme tekniği ile ITO altlıklar üzerine büyütülen ve 350 °C'de tavlanan NiO13 ve NiO17 filmlerinin FTIR görüntüleri.

FTIR ölçümleri elde edilen metal oksitlerin yapısı hakkında bilgi sağlamak için kullanılan güçlü bir ölçüm tekniğidir. Genelde metal nano parçacıklarının oksitleri ve hidroksilleri atomlar arası titreşimlerden kaynaklanan 1000 cm⁻¹'in altındaki dalga sayılarında soğurma pikleri vermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi hem NiO13 hem de NiO17 numunelerinde 400 ile 850 cm⁻¹ aralığındaki pikler Ni-O gerilme titreşim bandlarına karşılık gelmektedir. İstenmeyen kirliliklerin O-H gerilme titreşimleri numuneler üzerinde tutunan nemden kaynaklanmaktadır ve tavlama ile kaybolur. 1600-1700 cm⁻¹ aralığındaki bandlar FTIR numune diskleri açık havada hazırlandığında havadaki suyun tutunması nedeniyle H-O-H titreşim modu ile açıklanır. Tavlanan filmlerde serbest hidroksil iyonları ve su moleküllerinin olduğunu gösterir [34], [38]-[40]. Bilindiği gibi yüksek tavlama sıcaklıklarında dehidrasyon daha fazla su kaybına yol açar. 530 eV bağlanma enerjili pikler soğurulmuş oksijene karşılık gelirken yaklaşık 529 eV bağlanma enerjili pikler Ni-O-Ni'in oksijen bağlanmasından kaynaklanmaktadır [38].

Tavlama işlemi hidratlı bir NiO filmi oluşturan ara seviyelerdeki türleri ve suyun çoğunu uzaklaştırır. Bu yüzden NiO13 ve NiO17 numunelerinin FTIR ve XRD sonuçları tamamen uyumludur ve karakteristik NiO ince filminin oluşumunu göstermektedir.

4 Sonuç

Bu çalışmada, elektrokimyasal büyütme tekniği ile ITO altlıklar üzerine büyütülen nanokristal NiO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine farklı büyütme şartlarının etkisi incelenmiştir. XRD ölçümleri filmlerin kübik fazlı polikristal yapıda olduğunu göstermiştir. Optik soğurma çalışmalarından filmlerin band aralığı enerji değeri 2.85 eV olarak hesaplanmıştır. Numunelerin PL sonuçları her iki numunede de 410, 518 ve 725 nm dalgaboylarında üç pikin olduğunu ve görünür ya da tuzak seviye emisyonlarının daha düşük enerji emisyonu ile ortaya çıktığını ve band aralığındaki derin enerji seviyelere yerleşen elektron-hole çiftinin rekombinasyonuna katkıda bulunduğunu göstermiştir. Farklı büyütme şartları altında elde edilen filmlerin Raman sonuçları 539 ve 516 cm⁻¹'de merkezlenen tek şiddetli piki 1LO modlarındaki titreşimlere atfedilirken 1116 ve 1011cm⁻¹'deki daha az şiddetli pikler iki fonon 2LO modlarındaki titreşimlere karşılık gelmektedir. Yine yaklaşık 1574 ve 1521 cm⁻¹'deki pikler mangon saçılımının mevcut olduğunu göstermektedir. XPS spektrumu ITO altlıklar üzerine büyütülen NiO ince filmlerinin varlığını kanıtlamıştır. Ölçümler NiO13 numunesinde Os1 piklerinin 528.22 eV ve 530.36 eV bağlanma enerjili piklerine karşılık geldiğini göstermektedir ve aynı numune üzerinde 860.17 eV bağlanma enerjili daha düşük bir pik gözlenmektedir. NiO17 numunesinin 528.13 eV ve 530.20 eV olmak üzere iki tane Os1 piki gözlenmiştir. Yine bu numunenin 854.61 eV bağlanma enerjili yüksek piki ve 860.17 eV bağlanma enerjili daha düşük Ni2p3/2 pikleri ortaya çıkmıştır. Bütün bu numunelerde yaklaşık 854 eV Ni²⁺2p3/2 ve 855 eV bağlanma enerjili pikler Ni³⁺2p3/2 karakteristiğine ve yaklaşık 860 eV bağlanma enerjili pikler kendini takip eden farklı piklere sahiptir. Numuneler üzerinde görülen 530 eV bağlanma enerjili pikler soğurulmuş oksijene karşılık gelirken yaklaşık 529 eV bağlanma enerjili pikler Ni-O-Ni'in oksijen bağlanmasından kaynaklanmaktadır. FTIR analizleriyle de NiO'teki mevcut kimyasal bağların olduğu gözlenmiştir. NiO ince filmlerin FTIR analizleri 400 ile 850 cm⁻¹ aralığındaki pikleri Ni-O gerilme titreşim bandlarına, 900 cm⁻¹ ve 1150 cm⁻¹

aralığındaki bandlar SO_4^{2-} gruplarına ve 1600-1700 cm^{-1} aralığındaki bandlar havadaki suyun tutunması nedeniyle H-O-H titreşimlerine karşılık gelmektedir. 475 cm^{-1} , 606 cm^{-1} ve 778 cm^{-1} 'deki pikler spinel bileşiğin metal-oksijen (Ni-O) titreşim modlarına karşılık gelmektedir. Ni-O bağlarının varlığı OH grupları NiO ince filminin oluşumunun kanıtıdır. Bütün bu sonuçların hepsi elektrokimyasal olarak büyütülen NiO ince filmlerinin optoelektronik aygıtlarda kullanmak için iyi bir aday olacağını göstermektedir.

5 Kaynaklar

- [1] Cerc Korosec R, Felicijan M, Zener B, Pompe M, Drazic G, Padeznic Gomilsek J, Pihlar B, Bukovec P. "The role of thermal analysis in optimization of electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by sol-gel method: Part III". *Thermochimica Acta*, 655, 344-350, 2017.
- [2] Gowthami V, Perumal P, Sivakumar R, Sanjeeviraja C. "Structural and optical studies on nickel oxide thin films prepared by nebulizer spray technique". *Physica B*, 452, 1-6, 2014.
- [3] Zhou K, Qi Z, Zhao B, Lu S, Wang H, Liu J, Yan H. "The influence of crystallinity on the electrochromic properties and durability of NiO thin films". *Surfaces and Interfaces*, 6, 91-97, 2017.
- [4] Yong Z, Long-Zhen X, Hai-Rong L, Peng W, Su L, Ying-Quan P, Miao Z. "Facile synthesis of rose-like nio nanoparticles and their ethanol gas-sensing property". *Chinese Physics Letters*, 32(9), 098103-4, 2012.
- [5] Jang WL, Lu YM, Hwang WS, Chien W. "Electrical properties of Li-doped NiO films". *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2), 503-508, 2010.
- [6] Singh SD, Das A, Ajimsha RS, Singh MN, Upadhyay A, Kamparath R, Mukherjee C, Misra P, Rai SK, Sinha AK, Ganguli T. "Studies on structural and optical properties of pulsed laser deposited NiO thin films under varying deposition parameters". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 186-190, 2017.
- [7] Sakata O, Yi MS, Matsuda A, Liu J, Sato S, Akiba S, Sasaki A, Yoshimoto M. "Structural analysis of NiO ultra-thin films epitaxially grown on ultra-smooth sapphire substrates by synchrotron X-ray diffraction measurements". *Applied Surface Science*, 221(1-4), 450-454, 2004.
- [8] Gomma MM, Boshta M, Farag BS, Osman MBS. "Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and by spray pyrolysis techniques". *Journal Materials Science: Mater Electron*, 27(1), 711-717, 2016.
- [9] Das MR, Mukherjee A, Mitra P. "Structural, optical and ac electrical characterization of CBD synthesized NiO thin films: Influence of thickness". *Physica E*, 93, 243-251, 2017.
- [10] Ben Amor M, Boukhachem A, Labidi A, Boubaker K, Amlouk M. "Physical investigations on Cd doped NiO thin films along with ethanol sensing at relatively low temperature". *Journal of Alloys and Compounds*, 693(5), 490-499, 2017.
- [11] Abdullah MAR, Mamat MH, Ismail AS, Malek MF, Alrokayan SAH, Khan HA, Rusop M. "Preparation of nickel oxide thin films at different annealing temperature by sol-gel spin coating method". *AIP Conference Proceedings*, 1733, 020013-020017, 2016.
- [12] Preziosi D, Sander A, Barthélémy A, Bibes M. "Reproducibility and off-stoichiometry issues in nickelate thin films grown by pulsed laser deposition". *AIP Advances*, 7(1), 015210-10, 2017.
- [13] Pereira S, Gonçalves A, Correia N, Pinto J, Pereira L. "Electrochromic behavior of NiO thin films deposited by e-beam evaporation at room temperature". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120, 109-115, 2014.
- [14] Sun H, Chen SC, Hsu SW, Wen CK, Chuang TH, Wang X. "Microstructures and optoelectronic properties of nickel oxide films deposited by reactive magnetron sputtering at various working pressures of pure oxygen environment". *Ceramics International*, 43(1), S369-S375, 2017.
- [15] Taşköprü T, Bayansal F, Şahin B, Zor M. "Structural and optical properties of Co-doped NiO films prepared by SILAR method". *Philosophical Magazine*, 95(1), 32-40, 2014.
- [16] Desai JD. "Nickel oxide thin films by spray pyrolysis". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(12), 12329-12334, 2016.
- [17] Wu MS, Huang YA, Yang CH, Jow JJ. "Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors". *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4153-4159, 2007.
- [18] Paulose R, Mohan R, Parihar V. "Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour-A brief review". *Nano-Structures & Nano-Objects*, 11, 102-111, 2017.
- [19] Zeng Z, Xiao B, Zhu X, Zhu J, Xiao D, Zhu J. "Flower-like binary cobalt-nickel oxide with high performance for supercapacitor electrode via cathodic electrodeposition". *Ceramics International*, 43(1), 633-638, 2017.
- [20] Navale ST, Mali VV, Pawar SA, Mane RS, Naushad M, Stadler FJ, Patil VB. "Electrochemical supercapacitor development based on electrodeposited nickel oxide film". *Royal Society of Chemistry*, 5, 51961-51965, 2015.
- [21] Dharmadasa IM. *Advances in Thin-Film Solar Cells*. Boca Raton, Florida Taylor & Francis Group, 2012 (e-book).
- [22] Zhang Y, Xie LZ, Yuan CX, Zhang CL, Liu S, Peng YQ, Li HR, Zhang M. "Preparation of 3D rose-like nickel oxide nanoparticles by electrodeposition method and application in gas sensors". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(2), 1817-1827, 2016.
- [23] Sagadevana S, Rajesh S, Das I. "Studies on nanocrystalline nickel oxide thin films for potential applications". *Materials Today: Proceedings*, 4, 4123-4129, 2016.
- [24] Kate RS, Khalate SA, Deokate RJ. "Synthesis and characterization of nickel oxide (NiO) thin films". *AIP Conference Proceedings*, 1832(1), 080048-080050, 2017.
- [25] Kondalkar VV, Patil PB, Mane RM, Patil PS, Choudhury S, Bhosal PN. "Electrochromic performance of nickel oxide thin film: synthesis via electrodeposition technique". *Macromolecular Symposia*, 361, 47-50, 2016.
- [26] Dalavi DS, Suryavanshi MJ, Mali SS, Patil DS, Patil PS. "Efficient maximization of coloration by modification in morphology of electrodeposited NiO thin films prepared with different surfactants". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 253-263, 2012.

- [27] Ezhilarasi AA, Vijaya JJ, Kaviyarasu K, Maaza M, Ayeshamariam A, Kennedy LJ. "Green synthesis of NiO nanoparticles using Moringa oleifera extract and their biomedical applications: Cytotoxicity effect of nanoparticles against HT-29 cancer cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology*, 164, 352-360, 2016.
- [28] Koussi -Daoud S, Majerus O, Schaming D, Pauporté T. "Electrodeposition of NiO films and inverse opal organized layers from polar aprotic solvent-based electrolyte". *Electrochimica Acta*, 219(20), 638-646, 2016.
- [29] Azaceta E, Chavhan S, Rossi P, Paderi M, Fantini S, Ungureanu M, Miguel O, Grande HJ, Zaera RT. "NiO cathodic electrochemical deposition from an aprotic ionic liquid: Building metal oxide n-p heterojunctions". *Electrochimica Acta*, 71, 39-43, 2012.
- [30] Dalavi DS, Suryavanshi MJ, Patil DS, Mali SS, Moholkar AV, Kalagi SS, Vanalkar SA, Kang SR, Kim JH, Patil PS. "Nanoporous nickel oxide thin films and its improved electrochromic performance: effect of thickness". *Applied Surface Science*, 257(7), 2647-2656, 2011.
- [31] Sahu DR, Wu TJ, Wang SC, Huang JL. "Electrochromic behavior of NiO film prepared by e-beam evaporation". *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(2), 225-232, 2017.
- [32] Bodurov G, Stefchev P, Ivanova T, Gesheva K. "Investigation of electrodeposited NiO films as electrochromic material for counter electrodes in "Smart Windows" ". *Materials Letter*, 117(15), 270-272, 2014.
- [33] Lin YS, Chen PW, Lin DJ, Chuang PY, Tsai TH, Shiah YC, Yu YC. "Electrochromic performance of reactive plasma-sputtered NiOx thin films on flexible PET/ITO substrates for flexible electrochromic devices". *Surface and Coatings Technology*, 205(1), 216-221, 2010.
- [34] Xia XH, Tu JP, Zhang J, Wang XL, Zhang WK, Huang H. "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6), 628-633, 2008.
- [35] Patil RA, Chang CP, Devan RS, Liou Y, Ma YR. "Impact of nanosize on supercapacitance: study of 1D nanorods and 2D thin-films of nickel oxide". *Applied Materials and Interface*, 8(15), 9872-9880, 2016.
- [36] Liu Q, Dong G, Xiao Y, Ogletree MPD, Reniers F, Diao X. "Electrolytes-relevant cyclic durability of nickel oxide thin films as an ion-storage layer in an all-solid-state complementary electrochromic device". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 844-852, 2016.
- [37] Wei Y, Yao K, Wang X, Jiang Y, Liu X, Zhou N. "Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer". *Applied Surface Science*, 427(1), 782-790, 2018.
- [38] Rashvand S, Hojabri A. "Structural, morphological and optical properties of nanostructure nickel oxide thin films on quartz substrates grown by plasma oxidation". *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, 27(2), 503-509, 2017.
- [39] Benhamida S, Benhaoua B, Barir R, Rahal A, Benhaoua A. "Effect of sprayed solution volume on structural and optical properties of nickel oxide thin films". *Journal of Nano and Electronic Physics*, 9(3), 3004-3008, 2017.
- [40] Barir R, Benhaoua B, Benhamida S, Rahal A, Sahraoui T, Gheriani R. "Effect of precursor concentration on structural optical and electrical properties of nio thin films prepared by spray pyrolysis". *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-10, 2017.