

# Co Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Olca GENÇYILMAZ<sup>1,2,\*</sup>, Seniye KARAKAYA<sup>1</sup>, Ferhunde ATAY<sup>1</sup> ve İdris AKYÜZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 26480, ESKİŞEHİR  
<sup>2</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 18100, ÇANKIRI

## Özet

Son yıllarda, ZnO saydam iletken oksit ince filmlerinin Mn, Fe, Ir ve Co gibi geçiş metal oksitleri ile katkılı olduğunda ilginç özelliklere sahip olması dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, katkısız ve Co katkılı (% 12 ) ZnO filmleri  $320 \pm 5$  °C taban sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği (UKP) kullanılarak depolanmıştır. Co katkısının ZnO ince filmlerinin optik, elektrik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** ZnO, UKP, SE, dört-uç tekniği, AKM.

## Production and Characterization of Co-doped ZnO Thin Films

### Abstract

Recently, ZnO transparent conductive oxide films have been noticed that these films may possess interesting properties when doped by transition metal such as Mn, Fe, Ir and Co. In this study, undoped and Co-doped (at. 12 %) ZnO films have been produced on the glass substrates at  $320 \pm 5$  °C by ultrasonic chemical spray pyrolysis (UCPS) technique. The effect of Co-doping on structural, optical, electrical and surface properties of ZnO films has been investigated.

**Keywords:** ZnO, UCSP, SE, four probe technique, AFM.

### 1. Giriş

ZnO ince filmleri oda sıcaklığında geniş bant aralıklı (~3.3 eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip n-tipi bir yarıiletkenidir [1]. ZnO yüksek elektriksel

\* Olca GENÇYILMAZ, ogencyilmaz@ogu.edu.tr, Tel: (222) 239 37 50.

iletkenlikleri ve geçirgenliklerinden dolayı pek çok teknolojik alanda kullanılmaktadır. Bu alanlarının başında güneş pili aygıtları ve optoelektronikte kullanılan elektrotlar [2, 3], ışık emici diyotlar [4], lazer diyotlar [5], gaz sensörleri [6] gelmektedir. ZnO yarıiletken ince filmleri, kimyasal buhar depolama [7], sol-gel tekniği [8], manyetik saçtırma [9], kimyasal püskürtme tekniği [10, 11] gibi pek çok üretim tekniği ile üretilebilmektedir. Bu teknikler arasında bulunan kimyasal püskürtme tekniği, ekonomik ve güvenilir olması, tekrarlanabilmesi, oda sıcaklığında vakum gerektirmemesi gibi özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır.

Bu üretim teknikleri ile ZnO filmlerinin elde edilmesi ve karakterizasyonu üzerine yapılmış pek çok çalışma vardır. Literatür incelemelerine göre, son yıllarda ZnO filmlerinin fiziksel özelliklerini değiştirmek amacı ile katkı elementi olarak Al, Co, Fe, In, Ir ve Mn kullanılmıştır [12-18].

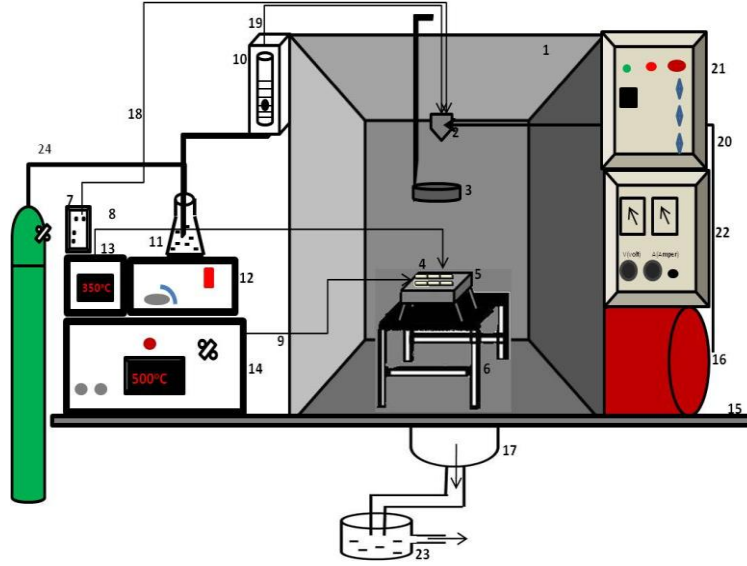
Bu çalışmada, katkısız ve Co katkılı ZnO (% 12) ince filmleri, cam tabanlar üzerine ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen ZnO ince filmlerinin optik, elektrik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine Co katkısının etkisi araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Katkısız ve Co katkılı ZnO (% 12) filmleri ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği kullanılarak  $320 \pm 5$  °C taban sıcaklığındaki cam tabanlar ( $1\text{cm}^2$ ) üzerine püskürtülerek elde edilmiştir. Zn ve O kaynağı olarak molekül ağırlığı 219.49 g/mol olan % 98 saflıkta  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (Merck) kimyasal tuzu kullanılmıştır. 0.1 M konsantrasyonunda ve 1000 ml'lik deiyonize suda 21.94 g Zn  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kimyasal tuzu çözülerek başlangıç çözeltisi hazırlanmıştır.

Co kaynağı olarak molekül ağırlığı 237.96 g/mol olan  $[(\text{CoCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (Merck) kimyasal tuzu kullanılmıştır. 0.01 M olarak 100 ml'lik deiyonize su içerisinde 2.37 g  $(\text{CoCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu çözülüp Co kaynağının sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltinin daha iyi çözünmesi için 3 damla hidroklorik asit damlatılmıştır. Başlangıç püskürtme çözeltisi içerisine % 12 oranında  $(\text{CoCl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi eklenerek de Co katkılı ZnO filmleri üretilmiştir. Her iki çözeltide toplam 100 ml çözelti 5 cc/dk hızla 20 dk süreyle cam tabanlar üzerine püskürtülmüştür. Püskürtme hızı akış ölçer yardımıyla ayarlanmış ve taşıyıcı gaz olarak da hava (1 bar) kullanılmıştır.

Elde edilen katkısız filmler ZnO, Co katkılı filmler ise ZnO:Co olarak adlandırılmıştır. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 1. Ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik gösterimi.

Yukarıdaki gösterilen ultrasonik kimyasal püskürtme tekniğinin şematik diyagramında; (1) Püskürtme odacığı, (2) Ultrasonik püskürtme başlığı, (3) hareketli tava, (4) cam tabanlar, (5) gömme rezistanslı bronz blok (500-600 Watt), (6) Hareketli taban, (7) Osilatör, (8) 1. Termočift, (9) 2. Termočift, (10) Akış hızı ölçer (11) Çözelti kabı, (12) Isıtıcı manyetik karıştırıcı, (13) Yüzey sıcaklık göstergesi, (14) Gömme rezistanslı bronz bloğun ısı kontrol edici düzeneği, (15) Masa, (16) Azot tüpü, (17) Fan, (18) Osilatör kablosu, (19) Çözelit akış hortumu, (20) Hava hortumu, (21) ac ampermetre, (22) ac voltmetre, (23) İçerisi bir miktra su dolu kap (24) Hava tüpünü göstermektedir. Ayrıca elde edilen ZnO ve ZnO:Co filmlerinin resimleri Şekil 2’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi Co katkısı ZnO filmlerinin renginin yeşilimsi bir renk almasını sağlamıştır. Bu renk oluşumun sonuçları incelenen optik özelliklerde de desteklemektedir.



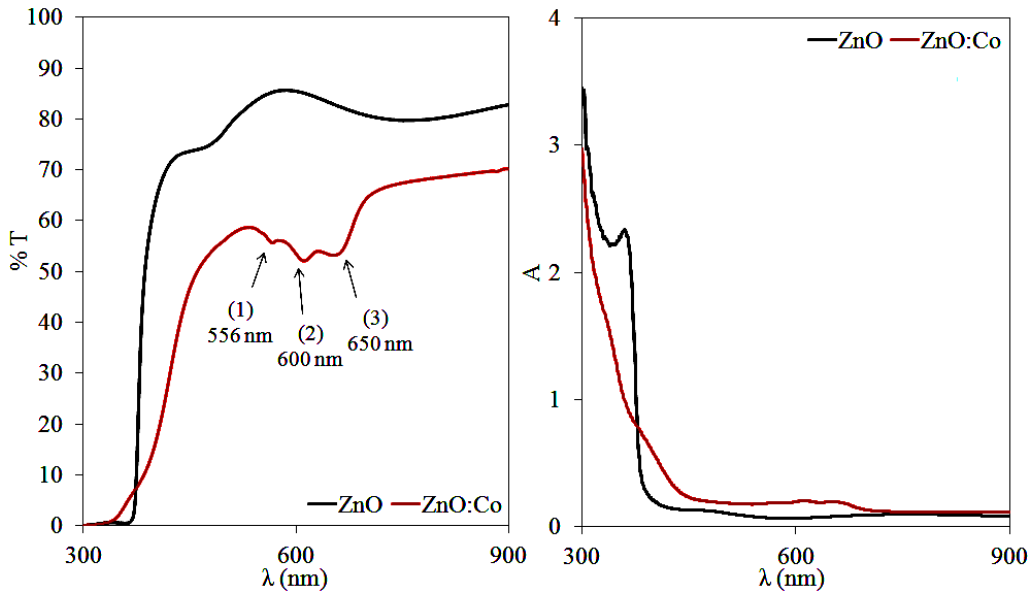
Şekil 2. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin resimleri.

Üretilen filmlerin optik, elektrik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenerek, Co katkı elementinin ZnO filmleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Filmlerin optik özellikleri *Shimadzu-SolidSpec-3700 UV-VIS-NIR Spektrofotometre* cihazı ile incelenmiştir. Filmlerin kalınlık, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri *PHE 102 Spektroskopik Elipsometre* ile belirlenmiştir. Yapısal analizleri Rigaku Rint 220 Model X-ışını difaktometresi ( $\text{CuK}_\alpha$  ışınması,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) cihazı ile incelenmiştir. Ayrıca yüzey özellikleri *Park Sistem XE 70 model* atomik kuvvet mikroskobu ve elektriksel özdirençleri de *Keithley 2601A System SourceMeter* dört-uç tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlar, üretilen ZnO ince filmlerinin teknolojiye kullanılabilirliği açısından değerlendirilmiş ve Co katkısının her bir fiziksel özellik üzerinde önemli bir etki yarattığı belirlenmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Optik özellikler

ZnO ve ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumları 300-900 nm dalga boyu aralığında UV spektrofotometre ile alınmıştır. Şekil 3’de filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumları verilmektedir. Her iki filmde de uzun dalga boylarında geçirgenlik değerlerinin yüksek olduğu ve saydam malzemeler olarak davranış sergilediği görülmektedir. % 12 Co katkılı ZnO filmlerinde geçirgenlik değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca ZnO filmlerinin Co elementi ile katkılanması sonucu Co elementine ait tipik bir soğurma karakteristiği olup belirli dalga boylarında (556 nm, 600 nm ve 650 nm) saçakların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu saçaklar  $\text{Co}^{+2}$  iyonların  $\text{Zn}^{+2}$  iyon sitelerinin yerini işgal ettiğinin bir göstergesidir.

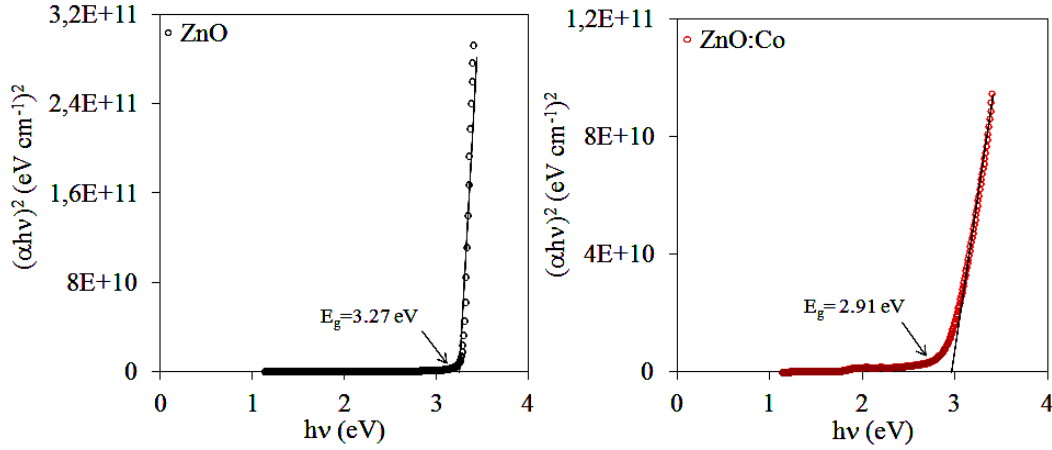


Şekil 3. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin geçirgenlik ve soğurma spektrumları.

Üretilen filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde ilk dikkati çeken Co elementinin yapıya girmesiyle birlikte bant kenarının biraz bozulması, yayvanlaşması ve bant kenarının da büyük dalga boylarına doğru az da olsa bir kayma olmasıdır.

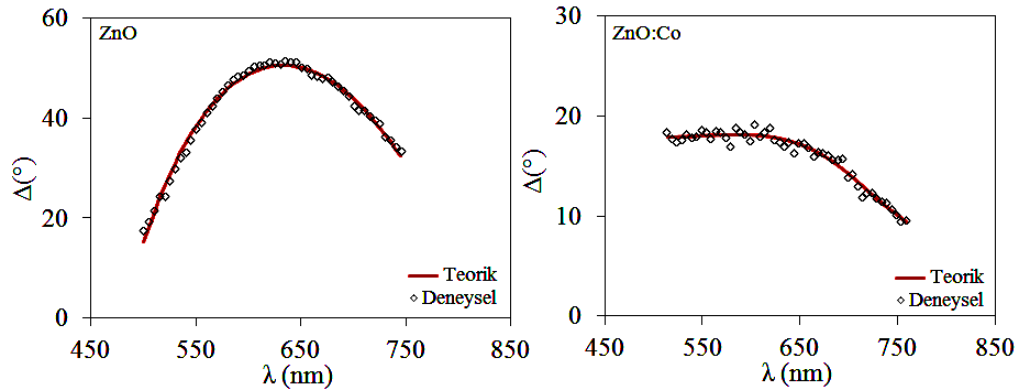
Bu durum yapıya girmeye çalışan Co elementinin örgüde deformasyonlar yaratmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu durum bant sarkmalarına neden olacak ve bant kenarlarının keskin olmasını engelleyecektir.

Filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için optik metot kullanılmıştır. Bunun için soğurma spektrumlarından faydalanarak  $\alpha=A/d$  ifadesinden her bir film için lineer soğurma katsayıları hesaplanıp,  $(\alpha h\nu)^2=0$ ’da kestiği noktaların enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak belirlenmiştir. Şekil 4’de filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri verilmektedir. Bu grafiklerden ZnO ve ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3.27 eV ve 2.91 eV olduğu ve Co katkısı ile filmlerin yasak enerji aralıklarının azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin direk bant aralıklı malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır. Bu özellik fotovoltaik güneş pili uygulamalarında istenen bir özelliktir.



Şekil 4. ZnO ve ZnO:Co filmlerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri.

ZnO ve ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları belirlemek amacıyla spektroskopik elipsometre cihazı kullanılmıştır. Filmlerin 500-750 nm dalgaboyu aralığında  $70^\circ$  gelme açısında ölçümleri alınmıştır. Daha sonra deneysel olarak ölçülen spektroskopik  $\Delta$  verilerinin Cauchy-Urbach modeli kullanılarak teorik olarak belirlenen  $\Delta$  değerleri ile en iyi uyumu sağlanarak filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir. Filmlerin spektrumları  $\Delta$  Şekil 5’de verilmektedir.



Şekil 5. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin  $\Delta$  spektrumları.

Filmlerin  $\Delta$  spektrumlarına bakıldığında teorik model ile deneysel verilerin uyum içinde oldukları görülmektedir. Özellikle ZnO:Co filmlerinin  $\Delta$  spektrumunda deneysel ve teorik veriler arasında az da olsa bir sapma olduğu görülmektedir. UKP tekniği ile elde edilen filmler homojen yapıya sahip olmadıklarından ve yüzeylerinin pürüzlü olmasından dolayı  $\Delta$  spektrumlarındaki bu sapmaların filmlerin elde edilmesinde kullanılan üretim tekniğinden ve yüzey pürüzlülüklerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Kırılma indisi için Cauchy modeli;

$$n(\lambda) = A_n + B_n / \lambda^2 + C_n / \lambda^4 \quad (1)$$

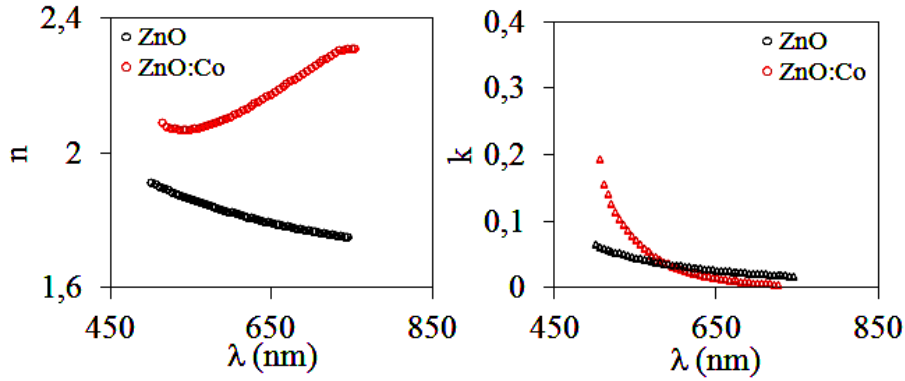
bağıntısı ile verilir. Burada  $A_n$ ,  $B_n$  ve  $C_n$  Cauchy parametreleridir. Sönüm katsayısı sıfır olduğu bölgelerde Cauchy modelinin kullanımı uygundur. Ancak spektrumda sönüm

katsayısının sıfır olmadığı ve az da olsa soğurmanın olduğu bölgelerde bulunabilir. Bu durumda Cauchy modeline sönüm katsayısını tanımlayan Urbach denklemini de eklemek gerekir. Urbach denklemini malzemenin soğurmaya sahip olduğu bölgelerde sönüm katsayısını temsil eder ve

$$k(\lambda) = A_k B_k^{(E-E_b)} \quad (2)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $A_k$  ve  $B_k$  ise Urbach parametreleridir.

ZnO ve ZnO:Co filmlerinin kırılma indisi ve sönüm katsayısı spektrumları Şekil 6'da verilmektedir. ZnO filmlerinin kırılma indisi değerleri Co katkısıyla birlikte arttığı, sönüm katsayısı değerlerinin de azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun deformasyon içerdiğini düşündüğümüz bu filmlerdeki saçılma yollu kayıplardan kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 6. ZnO ve ZnO:Co filmlerin kırılma indisi ve sönüm katsayısı grafikleri.

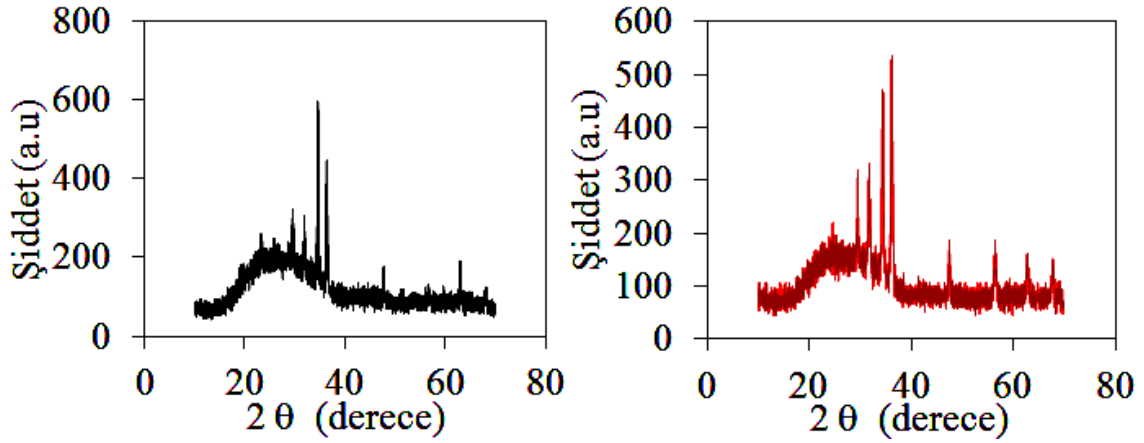
Filmlerin kalınlıkları ve modelleme parametreleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin kalınlıkları ve modelleme parametreleri.

Malzeme	Kalınlık (nm)	$A_n$	$B_n$ (nm) <sup>2</sup>	$C_n$ (nm) <sup>4</sup>	$A_k$	$B_k$ (eV) <sup>-1</sup>	MS E
ZnO	141	1.606	0.083	0.0015	0.144	1.51	0.81
ZnO:Co	100	3.140	0.703	0.107	3.53	4.71	0.56

### 3.2. Yapısal özellikler

ZnO ve ZnO:Co filmlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 7'de verilmektedir. Bu desenler incelendiğinde kristalleşme seviyelerinin iyi olduğu, farklı genişlik ve şiddetlere sahip piklerin varlığı filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. Bu piklere ait kırınım açıları ( $2\theta$ ), düzlemler arası uzaklık ( $d$ ), şiddet oranları ( $I/I_0$ ), miller indisleri ve kristal sistemleri Tablo 2'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO ve ZnO:Co filmlerinin hekzagonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Yapıya Co elementinin girmesiyle pik şiddetleri azalmıştır.



Şekil 7. ZnO ve ZnO:Co filmlerini X-ışını kırınım desenleri.

Tablo 2. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen veriler.

	2θ (°)	d (Å)	(hkl)	I/I <sub>0</sub>	Kristal sistemi
ZnO	31.879	2.8049	(100)	23.4	Hekzagonal ZnO
	34.520	2.5962	(002)	100	Hekzagonal ZnO
	36.340	2.4702	(101)	68.6	Hekzagonal ZnO
	47.620	1.9081	(102)	19.9	Hekzagonal ZnO
	56.541	1.6263	(110)	9.1	Hekzagonal ZnO
	62.920	1.4759	(103)	23.6	Hekzagonal ZnO
	67.957	1.3783	(112)	7.4	Hekzagonal ZnO
	Zno:Co	31.759	2.8152	(100)	41.2
34.420		2.6035	(002)	79.3	Hekzagonal ZnO
36.220		2.4781	(101)	100	Hekzagonal ZnO
47.322		1.9194	(101)	10.3	Hekzagonal Co
47.462		1.9140	(102)	19.5	Hekzagonal ZnO
56.539		1.6264	(110)	22.5	Hekzagonal ZnO
62.760		1.4793	(102)	16.6	Hekzagonal Co
62.9		1.4764	(103)	17.5	Hekzagonal ZnO
67.880		1.3797	(112)	16.6	Hekzagonal ZnO
68.922		1.3613	(201)	9.3	Hekzagonal ZnO

Filmlerin tercihli yönelimlerini belirlemek için X-ışını kırınım desenlerinde görülen her pik için  $TC(hkl)$  yapılanma katsayıları hesaplanmıştır. Filmlerin yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için filmlerin X-ışını kırınım deseni verileri kullanılarak filmlerin Tane boyutları ( $D$ ), dislokasyon yoğunlukları ( $\delta$ ) ve makro gerilmeler ( $\langle e \rangle$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Tablo 3'de verilmektedir. ZnO:Co filmleri için tane boyutunun azalması yüzeysel kusur olarak davranan tane sınırlarının artmasına neden olacağından bu katkı oranında üretilen filmlerin kristalleşme seviyelerinin bozulduğunu söyleyebiliriz. Bu durum Şekil 7'de de açıkça görülmektedir. Kristalin birim hacimdeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil

eden dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) değerine bakılarak da kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi elde edilebilir.

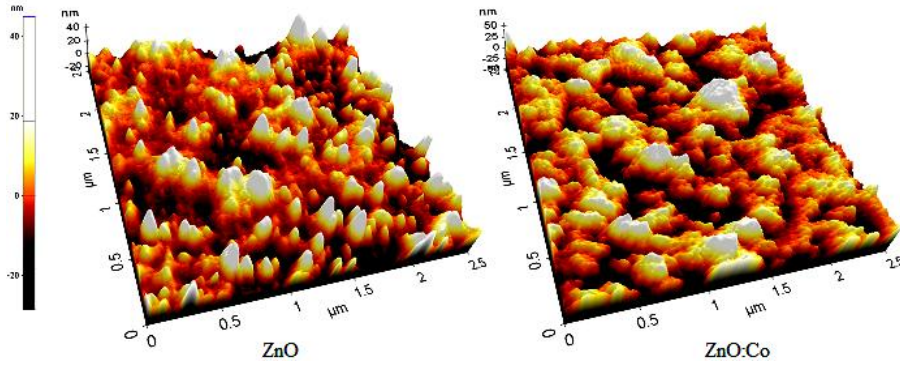
Küçük  $\delta$  değeri kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelir. Ayrıca kristaldeki piklerin pozisyonlarındaki kaymalarda kristal yapıdaki deformasyonun bir göstergesidir. Tablo 3’de görüldüğü gibi ZnO filmlerinin makro gerilme değerleri eksi çıkmıştır. Bu durum filmde sıkışma olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. ZnO ve ZnO:CO filmlerinin bazı yapısal parametreleri.

Malzeme	(hkl)	TC	D (nm)	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )	<e>
ZnO	(002)	2.22	33.4	$8.92 \times 10^{-6}$	$-2.72 \times 10^{-3}$
ZnO:Co	(002)	2.12	31.7	$8.92 \times 10^{-6}$	$7.68 \times 10^{-5}$
	(101)	1.17	23.7	$1.77 \times 10^{-5}$	$8.88 \times 10^{-4}$

### 3.3. Yüzeysel özellikler

Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak elde edilen ZnO ve ZnO:Co filmlerine ait üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 8’de verilmektedir. Yüzey görüntülerine göre, ZnO filmleri çok fazla boşluk içermeyen sıkı bir yüzeye sahiptir. Yüzeyde yer yer yığılma şeklinde oluşumlar mevcuttur. Yüzeyde görülen beyaz bölgeler film oluşumu sırasında atomların üst üste yığılması sonucunda oluşan kümeleri göstermektedir. Aynı zamanda yüzeyde görülen siyah bölgelerde atomların tercih etmedikleri bölgeler olup boşlukların varlığını göstermektedir. Her iki filmin yüzeyi de irili ufaklı ada tipinde taneciklerden oluşmaktadır. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin ortalama pürüzlülük değerleri  $R_a$  sırasıyla 7.17 ve 10.23 olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin AKM görüntüleri.

### 3.4. Elektriksel özellikler

ZnO ve ZnO:Co filmlerinin teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelini belirleyen diğer bir özellik malzemelerin elektriksel iletkenliğidir. Dört-uç tekniği yarıiletken malzemelerin elektriksel öz dirençlerini belirlemede sıkça kullanılan bir tekniktir. UKP tekniği kullanılarak üretilen filmlerin elektriksel öz dirençleri dört-uç tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Her bir film için belirlenen elektriksel öz direnç ve iletkenlik değerleri Tablo 4’de verilmektedir. Tablo 4 incelendiğinde, Co katkısıyla birlikte filmlerin elektriksel öz direnç değerleri ~10 kat arttığı görülmektedir. Bu durumun ada tipi yüzey oluşumu sergileyen bu filmlerde yüzey mobilitesinin azalmasında ve bu katkı



oranında Co elementinin yapıya tam olarak girmeyip deformasyona sebep olmasından kaynaklandığının düşünmekteyiz.

Tablo 4. ZnO ve ZnO:Co filmlerinin özdirenç ve iletkenlik değerleri.

Film	Özdirenç ( $\Omega.cm$ )	İletkenlik ( $\Omega.cm^{-1}$ )
ZnO	$8.20 \times 10^3$	$1.21 \times 10^{-4}$
ZnO:Co	$6.51 \times 10^2$	$1.53 \times 10^{-3}$

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada ZnO ve ZnO filmleri UKP tekniği ile  $320 \pm 5$  °C taban sıcaklığındaki cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Filmlerin optik, elektrik, yapısal ve yüzeysel özellikleri incelenmiş ve Co katkısının filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu malzemelerin geçirgenlik spektrumlarından Co katkısının geçirgenlik değerlerinde azalmaya sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca % 12 Co katkısı ile Co elementine ait tipik soğurma saçakları oluşmuştur. Filmlerin soğurma grafiklerinden yararlanılarak yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. ZnO:Co filmlerinin yasak enerji aralıklarının daha küçük olduğu saptanmıştır. Spektroskopik elipsometri tekniği ile filmlerin kalınlıkları, kırılma indisleri ve sönüm katsayıları belirlenmiştir. Co katkısı ile birlikte ZnO filmlerinin kırılma indisi değerlerinde artış olmuştur.

Filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım desenlerinde yararlanılarak incelenmiş ve tüm filmlerin polikristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Co elementinin % 12 katkı oranında katkılı olduğunda ZnO yapısını fazla bozmadan yapıya girdiği görülmüştür. Dört-üç tekniği ile filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiş ve Co katkılı ZnO filmlerinin elektriksel iletkenliğinin ZnO filmlerinin elektriksel iletkenliğine göre daha iyi olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, % 12 Co katkısının ZnO filmlerinin optik, elektrik ve yüzey özellikleri üzerine belirgin etkileri olduğu tespit edilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Thomas, D. G., **Journal Physics Chemical Solid**, 15, 86, (1960).
- [2] Pauporte, T., Lincot, D., **Electrochim. Acta** 45:20, 3345, 2000.
- [3] Gal, D., Hodes, G., Lincot, D., Schock, H. W., **Thin Solid Films**, 79, 361-362, (2000)
- [4] Nayak, P., Yang, J., Kim, J., Chung, S., Jeong, J., Lee, C., Yong, Y., **Applied Physics**, 42, (2009).
- [5] Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., **Solid State Commun.**, 1999, 99, 145.
- [6] Roy, S., Basu, S., **Bull Material Science**, 2002, 25 (6), 513.
- [7] Ataev, B.N., Bagamadova, A. M., Mamedov, V. V., Omaev A. K., Rabadanov, M. R., **J. Cryst. Growth**, 1222, 198-199, (1999).
- [8] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, A.G. Aberle, **Sol. Energ. Mater Sol. Cells**, 73, 1, (2002).
- [9] Krunk, M., Melikov, E., **Thin Solid Films**, 1995, 33, 270.
- [10] Paraguay, F., Estrada, D. W., Acosta, L.D.R., Antrade, N.E, Yoshida, M.M., **Thin Solid Films**, 350, 192, (1999).

- [11] Yoshoni, K., Oyama, S., YonetA, M., Taniyama, T., 2008, Stuructural and magnetic charactreization of Mn-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method, **Material Science and Engineering**, B, 148, 1-3, 234-236.
- [12] Singh, P., Kaushal, A., Kaur, D., 2009, Mn-doped ZnO nanocrystalline thin film prepared by ultrasonic spray pyrolysis, **Journal of Alloys and Compounds**, 471, 1-2, 11-15.
- [13] Wienke, J. And Booiij, A. S., 2008, ZnO:In deposition by spray pyrolysis influence of the growth conditions on the electrical and optical properties, **Thin Solid Films**, 516, 14, 4508-4512.
- [14] Belghazi, Y., Aouaj, M. A., Yadari, M. El, Schmerber, G., Boullet, C. U., Leuvrey, C., Colis, S., Abd-Lefdil, M., Berrada, A., Dinia, A., 2009, Elaboration and characterization of Co doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, **Microelectronics Journal**, 40, 265-267.
- [15] Bacaksiz, E., Aksu, S., Yılmaz, S., Parlak, M., Altunbaş, M., 2010, Structural, optical na electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis, **Thin Solid Films**, 518, 15, 4076-4080.
- [16] Sournahoro, L., Moubah, R., Schmerber, G., Colis, S., Aouaj, M. A., Abd-Lefdil, M., Hassanain, N., Berrada, A., Dinia, A., 2010, Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis method, **Thin Solid Films**, 518, 4593-4596, 113.
- [17] Prasada Rao, T. and Santhosh Kumar, M. C., 2010, Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, **Journal of Alloys and Compounds**, 506, 788-793.