

## 脉冲激光沉积制备 Co 掺杂 ZnO 薄膜的磁学性质研究

刘雪珍<sup>1</sup>, 鲍善永<sup>1</sup>, 张欢欢<sup>1</sup>, 马春雨<sup>1</sup>, 徐晓明<sup>2</sup>, 张庆瑜<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 清华大学 材料科学与工程学院, 北京 100084)

**摘 要:** 采用脉冲激光沉积的方法, 利用  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  陶瓷靶, 在不同氧气压力下制备  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)、电子探针、吸收光谱对薄膜中 Co 含量、 $\text{Co}^{2+}$  离子比例以及相组成进行了定量分析, 研究了沉积过程中氧气压力对薄膜中 Co 含量的影响, 定量讨论了薄膜中 Co 含量、 $\text{Co}^{2+}$  离子比例以及相组成与薄膜室温磁性之间的关系, 分析了薄膜磁性的起源. 分析结果表明: 薄膜中 Co 含量随氧气压力增大而减少, Co 以替位  $\text{Co}^{2+}$  离子为主. 精细 XRD 分析表明, 薄膜中存在纳米尺度的金属 Co 团簇, 其含量与薄膜室温磁性估计的结果一致,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的室温磁性归因于金属 Co 纳米团簇的超顺磁磁化机制.

**关 键 词:** Co 掺杂 ZnO; 稀磁半导体; 磁学性能; 磁化机制; 定量分析

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Study on the Magnetism of Epitaxial ZnCoO Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

LIU Xue-Zhen<sup>1</sup>, BAO Shan-Yong<sup>1</sup>, ZHANG Huan-Huan<sup>1</sup>, MA Chun-Yu<sup>1</sup>, XU Xiao-Ming<sup>2</sup>, ZHANG Qing-Yu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:**  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films were deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  substrates at different oxygen pressures with  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  ceramic target by using pulsed laser deposition method. With X-ray diffraction (XRD), electron probe microanalysis (EPMA) and transmittance spectra, the contents of Co,  $\text{Co}^{2+}$  ions and phases in the films were quantitatively determined. The pressure dependence of Co contents in the films was given. The correlations between room-temperature magnetism and the Co,  $\text{Co}^{2+}$  ions and phases in the films are discussed quantitatively. It is found that the Co content in the film decreases with the increase of oxygen pressure during the deposition. Most of Co atoms are determined to be  $\text{Co}^{2+}$  ions entered the ZnO lattice to substitute for  $\text{Zn}^{2+}$  ions, but not being responsible for the magnetism of the films at room temperature. The metallic Co nano-clusters are detected by fine XRD analysis in the films deposited at 0.0001 Pa and 5.0 Pa, being consistent with the estimation using the room-temperature magnetism of the films. On the basis of quantitative analysis, a superparamagnetic magnetization mechanism of metallic Co nano-clusters is suggested and is compared with experimental results by quantitative calculation.

**Key words:** Co-doped ZnO; diluted magnetic semiconductors; magnetic property; magnetization mechanism; quantitative analysis

收稿日期: 2011-05-12; 收到修改稿日期: 2011-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(10774018); 国家重点研究计划(2007CB616902)

National Natural Science Foundation of China (10774018); Key Basic Research Project from the Ministry of Science and Technology of China (2007CB616902)

作者简介: 刘雪珍(1983-), 女, 硕士研究生. E-mail: xzliu0130@yahoo.com.cn

通讯作者: 张庆瑜, 教授. E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn

近些年来,随着自旋电子学的发展,稀磁半导体(DMS)受到越来越多的关注.  $\text{ZnO}$  是宽禁带半导体材料,室温带隙宽度约为 3.28 eV.  $\text{ZnO}$  的激子束缚能为 60 meV,可以实现室温激子受激发射,在紫外发光器件、半导体激光等方面有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>. Dietl<sup>[3]</sup>和 Sato<sup>[4]</sup>等理论计算结果表明,  $\text{ZnO}$  基稀磁半导体具有室温铁磁性,是自旋电子学应用最有希望的材料之一.

2001年, Ueda 等<sup>[5]</sup>首先报道了 Co 掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜具有铁磁性,居里温度高达 280 K,使得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜成为 DMS 领域研究的热点. 目前,有关 Co 掺杂  $\text{ZnO}$  的薄膜研究报道很多,但结果差异很大. 例如,在磁性方面,少数学者报道  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜具有室温铁磁性,薄膜的饱和磁极化强度高达  $1\sim 2\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ ; 而大部分学者报道  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜具有弱的磁性,薄膜的饱和磁极化强度小于  $0.1\mu_{\text{B}}/\text{Co}$ . 并且 Co 掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜的磁性起源还存在很大争议. 部分学者认为,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的室温铁磁性是 DMS 的本征属性,至少部分起源于本征属性,铁磁性与载流子之间存在着关联<sup>[6-7]</sup>. 更多学者认为,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜是超顺磁的,所观测到的铁磁性是由薄膜中金属 Co 团簇引起的<sup>[8-16]</sup>.

目前,对薄膜磁性的讨论缺乏定量分析是导致有关 Co 掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜磁性起源争议的一个重要原因. 本工作采用脉冲激光沉积(PLD)的方法,利用  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  陶瓷靶,在不同氧气压力下制备了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)、电子探针(EPMA)、吸收光谱对薄膜中 Co 含量、 $\text{Co}^{2+}$  离子比例以及相组成进行了定量分析,研究了沉积过程中氧气压力对薄膜中 Co 含量的影响,定量讨论了薄膜中 Co 含量、 $\text{Co}^{2+}$  离子比例以及相组成与薄膜磁性之间的关系,并通过定量计算,分析了薄膜室温磁性的起源.

## 1 实验

在 PLD-450b 型 PLD 设备上制备 Co 掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜. 采用 Nd:YAG 脉冲激光器为光源,倍频输出波长为 532 nm,脉冲宽度 27 ns,能量密度约为  $15\text{ J}/\text{cm}^2$ ,脉冲频率 10 Hz. 采用纯度为 99.999% 的  $\text{ZnO}$  粉末和 99.95% 的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末高温烧结成  $\phi 60\text{ mm}$  陶瓷靶. 基片采用  $c$  取向蓝宝石单晶基片. 基片温度为  $750^\circ\text{C}$ ,沉积时间为 2 h,工作气压分别为 0.0001、0.01、0.1、1.0 和 5.0 Pa. 工作气氛由纯度为 99.995% 的高纯氧气控制. 沉积  $\text{ZnCoO}$  薄膜之前,在蓝宝石

衬底上高温( $750^\circ\text{C}$ )沉积膜厚约为 50 nm 的  $\text{ZnO}$  过渡层,并在  $\text{N}_2$  气氛环境下  $900^\circ\text{C}$  退火 30 min.

在 Bruker-D8 型多功能薄膜 X 射线衍射仪上进行  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的结构和结晶质量分析;通过 EPMA-1600 型电子探针(EPMA)测量样品的 Co 原子含量百分比;在 MAYA2000PRO 型光谱仪上测量  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的透射光谱和反射光谱. 在 PPMS-9T 型物理性能测试仪上进行  $M-H$  及  $M-T$  磁性测量,所加外磁场的方向平行于样品表面.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构和成分分析

图 1(a) 是不同氧气压力下沉积薄膜的 XRD 图谱,测量采用常规扫描方式(单次扫描,  $1.2^\circ/\text{min}$ ),从图中可以看出,不同工作气压下沉积的薄膜具有单一的  $c$  轴取向.  $\phi$  扫描进一步证明,薄膜与蓝宝石基片之间存在良好的外延关系,如图 1(b) 所示. 随着工作气压的变化, (002) 衍射峰的峰位略有变化,变化

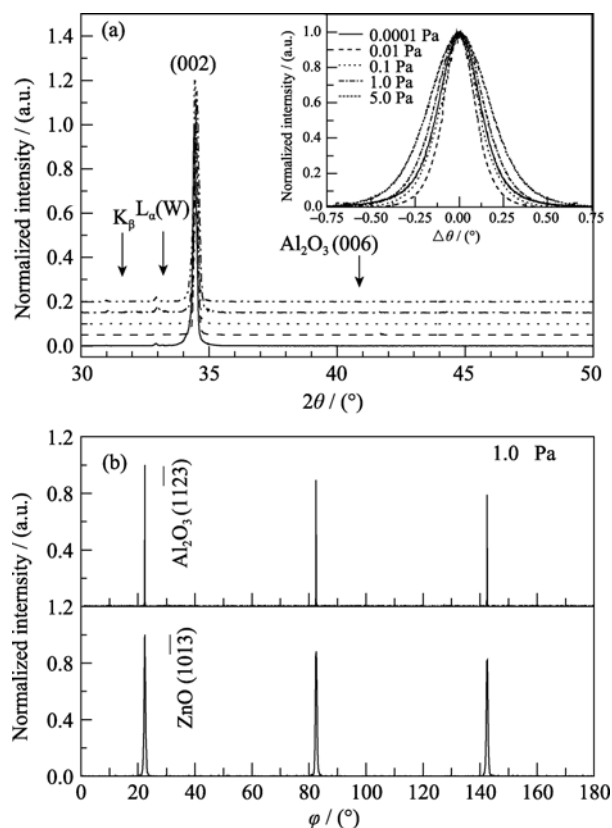


图 1 (a) 不同氧气压力下沉积  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的 XRD 图谱, 插图是 (002) 峰的摇摆曲线; (b)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜与蓝宝石基片的外延关系

Fig. 1 (a) XRD patterns of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films deposited at different oxygen pressures; inset is the rocking curves of (002) diffraction peaks; (b) Epitaxial relationship between  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  film and sapphire substrate

范围在 0.03%~0.2% 之间, 这是由于  $\text{Co}^{2+}$  离子取代晶格中的  $\text{Zn}^{2+}$  离子所致. 摇摆曲线分析(如图 1(a)插图所示)表明, 所有薄膜的半峰宽介于 0.20~0.39 之间, 说明薄膜具有很好的结晶质量. 与大多数文献报道一致, 常规 XRD 分析没有发现薄膜中存在其它结构相, 但不能完全排除薄膜中存在 Co 其它结构相的可能性.

不同氧气压力下沉积的  $\text{ZnCoO}$  薄膜均为透明的, 呈浅绿色. 随着氧气压力的增大, 薄膜的颜色逐渐变浅, 说明薄膜中 Co 的含量随氧气压力的增加而减少<sup>[17]</sup>. EPMA 定量分析结果表明: 在氧气压力为 0.0001、0.01、0.1、1.0 和 5.0 Pa 下沉积的薄膜中, Co/Co+Zn 原子百分比分别为 7.71%、6.46%、5.77%、4.73% 和 3.48%, 即随着氧气压力从 0.0001 增加到 5.0 Pa, 薄膜中 Co 的含量减少约 50%. 这一结果说明, 薄膜中 Co 的含量不仅与陶瓷靶的成分有关, 而且还取决于薄膜的生长环境, 如氧气压力、沉积温度等.

## 2.2 薄膜的磁性和光学性质分析

图 2 是薄膜室温(RT)磁化曲线. 所有 Co 掺杂 ZnO 薄膜均具有超顺磁特征或铁磁特征, 而 ZnO 缓冲层几乎没有磁性, 如插图所示. 不同氧气压力下沉积的薄膜, 饱和磁化强度差异较大. 在 0.0001 和 5.0 Pa 下沉积的薄膜具有相对高的饱和磁矩, 约为  $0.04 \sim 0.05 \mu_B/\text{Co}$ ; 而在 0.01、0.1 和 1.0 Pa 下沉积的薄膜, 饱和磁矩低了约一个数量级, 只有  $\sim 0.006 \mu_B/\text{Co}$ . 可见薄膜的室温磁性与薄膜中 Co 的含量之间没有直接关联. 图 3 是 0.0001 Pa 下沉积的 Co 掺杂 ZnO 薄膜的  $M$ - $T$  曲线. 可以看到, 在温度高达 350 K 时, 仍无明显的相变产生.

图 3 是  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的透射光谱. 除了带边吸收外, 在波长为 568、616 和 658 nm 处存在明显的吸收峰, 对应于  $\text{Co}^{2+}$  离子中 3d 电子的  $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}(\text{G})$ 、 $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$  和  $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(\text{G})$  跃迁, 是  $\text{Co}^{2+}$  离子进入 ZnO 晶格替代  $\text{Zn}^{2+}$  位置的证据<sup>[15]</sup>. 图 4(a) 是根据透射光谱计算的薄膜吸收系数. 与纯 ZnO 薄膜相比, Co 离子掺入导致薄膜的吸收带边出现了显著的红移, 说明  $\text{Co}^{2+}$  离子进入 ZnO 晶格替代  $\text{Zn}^{2+}$  位置导致带隙变窄, 与第一性原理计算结果相吻合<sup>[18]</sup>. 根据  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$  计算薄膜的光学带隙. 在 0.0001、0.01、0.1、1.0 和 5.0 Pa 下沉积的薄膜, 其光学禁带宽度分别为 3.16、3.14、3.18、3.22 和 3.26 eV, 说明  $\text{Co}^{2+}$  离子以替位形式进入了 ZnO 晶格. 但是, 0.0001 Pa 下沉积薄膜的光学禁带宽度比 0.01 Pa 下沉积薄膜小, 与薄膜中 Co/Co+Zn 原子百分比的关

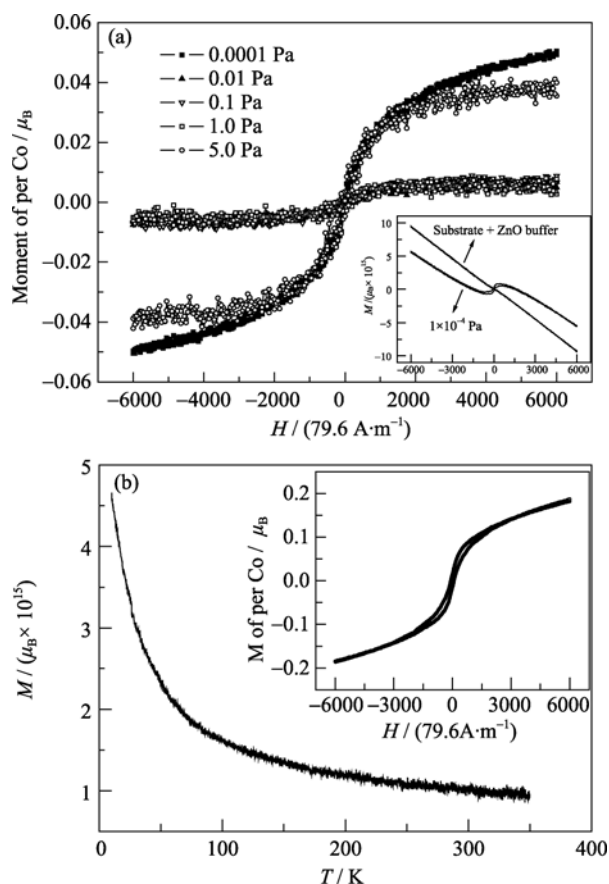


图 2 (a)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的磁化曲线; 插图分别为 ZnO 缓冲层和 0.0001 Pa 下沉积薄膜的原始磁化曲线 (b) 0.0001 Pa 下沉积的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的  $M$ - $T$  曲线,  $H = 39800 \text{ A/m}$ ; 插图为 10 K 下的磁化曲线

Fig. 2 (a) Magnetization curves of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films, the inset is original magnetization curves of ZnO buffer and ZnCoO film deposited at 0.0001 Pa, (b)  $M$ - $T$  curve of Co-doped ZnO film deposited at 0.0001 Pa,  $H = 39800 \text{ A/m}$ ; the inset is magnetization curve of the film at 10 K

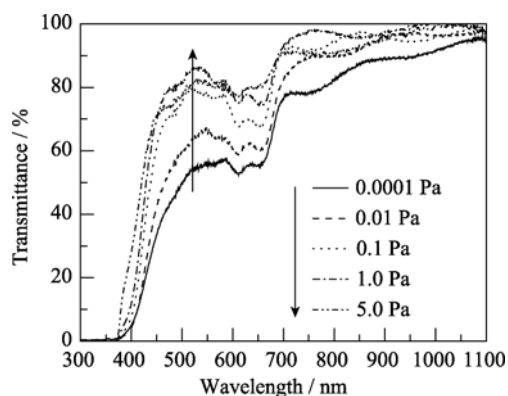


图 3 不同氧气压力下沉积的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectra of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films deposited at different oxygen pressures

系不完全一致, 说明薄膜中  $\text{Co}^{2+}$  离子不是掺杂 Co 原子的唯一存在形式, 因为只有以替位形式进入 ZnO 晶格的  $\text{Co}^{2+}$  离子才对带隙有贡献.

为了证实这种推测,对薄膜中的  $\text{Co}^{2+}$  离子浓度进行了定量估计.从图 4(b)中可以看出,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜中  $\text{Co}^{2+}$  离子的吸收分为吸收峰和背景两个部分,分别对应于可饱和吸收体的吸收和非零不可饱和损耗<sup>[19]</sup>.可饱和吸收体的吸收系数正比于吸收体 ( $\text{Co}^{2+}$  离子)的密度,即

$$\alpha = \sigma_{\text{GSA}} n_{\text{ion}} \quad (1)$$

其中  $\sigma_{\text{GSA}}$  是吸收截面,  $n_{\text{ion}}$  是吸收体的密度.根据 Denisov 等<sup>[20]</sup>对  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  中  $\text{Co}^{2+}$  离子在 1540 nm 处的吸收截面测量结果,我们估算的  $\text{Co}^{2+}$  离子在 568 nm 附近的吸收截面约为  $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ .随着氧气压力的增大,薄膜中  $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+})$  百分比的计算值分别为 4.93%、6.18%、5.59%、5.06% 和 2.08%,变化趋势与带边红移结果相吻合,与 EPMA 测定的  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Zn}$  原子百分比十分接近,但与薄膜磁性无直接关联,说明薄膜中绝大部分的 Co 原子都进入了 ZnO 晶格.氧气压力为 0.0001 Pa 和 5.0 Pa 的薄膜中  $\text{Co}^{2+}$  离子的浓度与 EPMA 测定的  $\text{Co}/\text{Co} + \text{Zn}$  原子百分比相差较大.由此,可以推测薄膜的磁性应该与未进入 ZnO 晶格的其它价态的 Co 原子有关,即薄

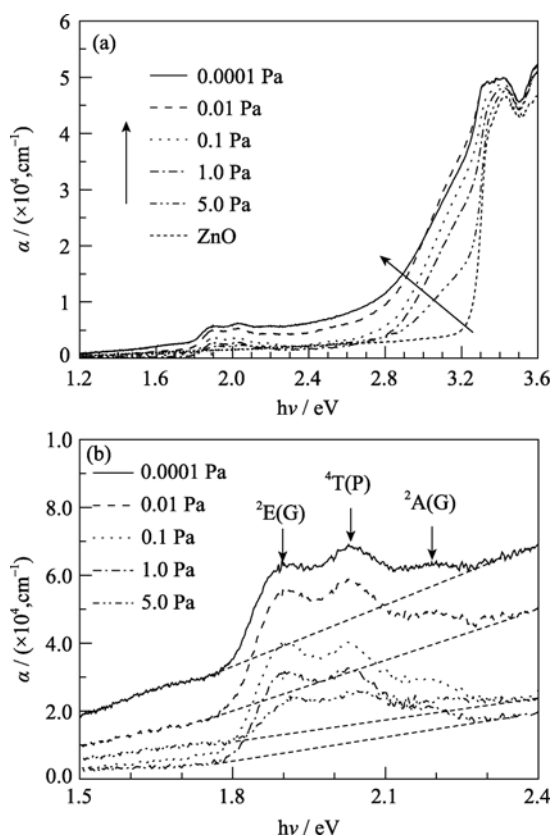


图 4 (a) 不同氧气压力下沉积的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  薄膜的吸收系数, (b)  $\text{Co}^{2+}$  离子的吸收系数

Fig. 4 (a) Absorption coefficients of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films deposited at different oxygen pressures, (b) Absorption coefficients for  $\text{Co}^{2+}$  ions in the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films

膜中应该存在 Co 的其它结构相,如金属 Co 团簇等.

### 2.3 薄膜的相组成及磁性起源

有多种方法可以确定 Co 的化合价态或者局域环境,从而确定 Co 的存在形式,如 XRD、X 射线光电谱、X 射线磁性圆二色性谱<sup>[12]</sup>、X 射线吸收谱<sup>[14]</sup>等,但都存在一个检出极限的限制.假设薄膜的饱和磁矩是由金属 Co 纳米团簇引起的,则根据薄膜的磁化强度和金属 Co 的磁矩 ( $\mu_{\text{Co}} = 1.7 \mu_{\text{B}}$ ),金属 Co 纳米团簇的含量仅为 0.02%~0.2%.图 5 是薄膜精细 XRD 图谱.除了霍尔测量导致的 In 沾污以外,0.0001 和 5.0 Pa 下沉积的薄膜均出现了金属 Co 相.衍射峰的强度与薄膜中的相比比例有关,即<sup>[21]</sup>

$$I \propto \frac{N}{v_c} |F|^2 \quad (2)$$

其中  $N$  是晶胞数量,  $v_c$  是晶胞体积,  $F$  是结构因子.可以估算出 0.0001 和 5.0 Pa 下沉积的薄膜中金属 Co 的比例分别为 0.22% 和 0.17%,与利用薄膜磁化强度估算的结果几乎完全一致.对于 0.01、0.1 和 1.0 Pa 下沉积的薄膜,根据薄膜磁化强度估算的金属 Co 的比例仅为 0.02% 左右,精细 XRD 分析也无法检测到金属 Co 的存在.此外,利用金属 Co 的衍射峰半峰宽估算出晶粒尺寸分别为 7 和 2 nm,也是常规 XRD 分析难以检测到金属 Co 纳米团簇的重要原因.

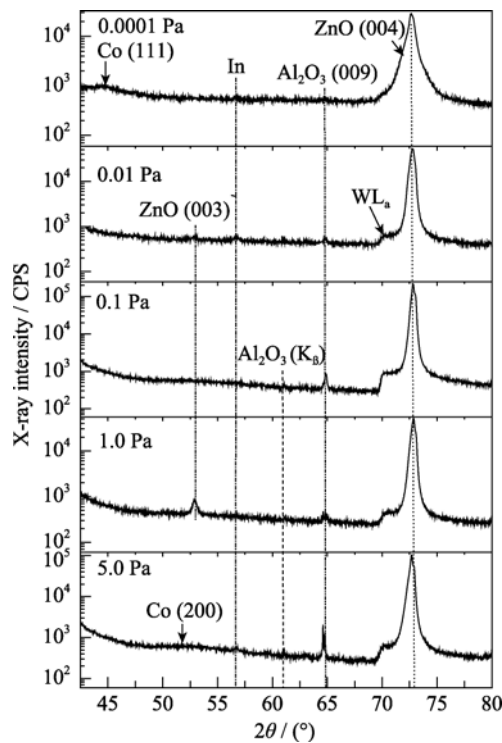


图 5 不同氧气压力下沉积薄膜的精细 XRD 图谱

Fig. 5 Fine XRD patterns of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films deposited at different oxygen pressures

根据实验结果,可以认为Co掺杂ZnO的室温磁性起源应该是金属Co纳米颗粒的贡献,而不是纤锌矿ZnCoO合金相的本征属性.多晶块状样品分析结果证明<sup>[22-23]</sup>,即使在高Co掺杂浓度下,纯的Co掺杂ZnO相不存在铁磁性,晶格中近邻Co<sup>2+</sup>离子之间呈反铁磁耦合.对于Co掺杂ZnO薄膜所呈现的室温超顺磁性,可以通过金属Co纳米颗粒的超顺磁磁化机制给予解释.每个金属Co纳米颗粒可以看成是单畴粒子,薄膜的磁化行为可以等价于顺磁气体.在外磁场作用下,薄膜的磁化过程为金属Co纳米颗粒的磁矩转向磁化,磁化强度满足朗之万函数<sup>[24]</sup>,即

$$\frac{M}{M_s} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) \quad (3)$$

其中, $M$ 是平均磁化强度, $M_s$ 是饱和磁化强度,

$$\alpha = \mu_0 \frac{\nu M_s}{kT} H \quad (4)$$

其中 $\mu_0$ 是真空磁导率, $\nu$ 是金属Co纳米颗粒的平均体积, $k$ 是玻尔兹曼常数, $T$ 是温度.

图6是计算的理论室温磁化曲线,其中金属Co纳米团簇为7 nm,磁矩 $\mu_{Co}=1.7\mu_B$ ,温度为300 K.与图2的实验结果对比发现,二者随磁场的变化趋势基本一致,磁化强度均在 $H=79600$  A/m附近发生转折.所不同的是,在 $H>79600$  A/m以后,磁化强度的实验结果随磁场强度的增加比理论计算大一些,是ZnCoO合金顺磁性所导致的.实际上,由于所有的金属Co纳米团簇不可能都是单畴结构,才导致实际的磁化曲线出现了磁致回线的结构,表现出微弱的铁磁性.而低温下薄膜磁化强度的增加,可能与纤锌矿ZnCoO合金相的反铁磁耦合有关.

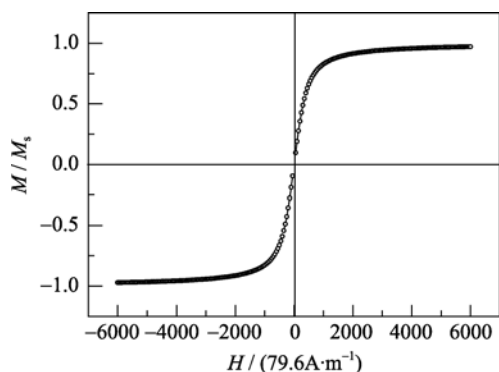


图6 计算的室温磁化曲线

Fig. 6 Calculated RT magnetization curve

### 3 结论

1) 不同氧气压力下沉积的Co掺杂ZnO薄膜,

可以在(001)蓝宝石基片上实现良好的外延生长,且具有很好的结晶质量;随着氧气压力的增加,薄膜中Co的含量逐渐减小;

2) 与纯ZnO薄膜相比,Co离子的掺入导致薄膜的吸收带边出现了显著的红移,薄膜中的Co原子以替代ZnO晶格中Zn<sup>2+</sup>离子位置的Co<sup>2+</sup>离子为主,但Co<sup>2+</sup>离子不是薄膜磁性的起源;

3) 在0.0001和5.0 Pa下沉积的薄膜中存在约0.2%的金属Co纳米颗粒,其晶粒尺寸分别为7和2 nm,与利用薄膜室温磁性估算的结果一致;

4) 薄膜的室温磁化行为可以用金属Co纳米颗粒的超顺磁磁化机制给予解释;定量分析表明,薄膜中金属Co纳米颗粒所导致的超顺磁性是Co掺杂ZnO薄膜的室温磁性起源.

### 参考文献:

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci.*, 2005, **50**(3): 293–340.
- [2] 谷建峰、付伟佳、刘明,等(GU Jian-Feng, *et al.*) 电化学沉积高c轴取向ZnO薄膜及其光学性能分析. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2007, **56**(10): 5979–5985.
- [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, **287**(5455): 1019–1021.
- [4] Sato K, Yoshida H K. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **39**(6B): L555–L558.
- [5] Ueda K, Tabata H, Kawai K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 988–990.
- [6] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tuan A C, *et al.* Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in Co<sup>2+</sup>: ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(3): 037203–1–4.
- [7] Rode K, Anane A, Mattana R, *et al.* Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(10): 7676–7678.
- [8] Kobayashi M, Ishida Y, Hwang J I, *et al.* Antiferromagnetic interaction between paramagnetic Co ions in the diluted magnetic semiconductor Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(7): 075204–1–7.
- [9] Park J H, Kim M G, Jang H M, *et al.* Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(08): 1338–1340.
- [10] Ramachandran S, Tiwari A, Narayan J. Zn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O-based diluted magnetic semiconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(25): 5255–5257.

- [11] Belghazi Y, Schmerber G, Colis S, *et al.* Extrinsic origin of ferromagnetism in ZnO and  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  magnetic semiconductor films prepared by Sol-Gel technique. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(12): 122504-1-3.
- [12] Tietze T, Gacic M, Schütz G, *et al.* XMCD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors. *New J. Phys.*, 2008, **10**: 055009-1-17.
- [13] Opel M, Nielsen K W, Bauer S, *et al.* Nanosized superparamagnetic precipitates in cobalt-doped ZnO. *Eur. Phys. J. B*, 2008, **63**(4): 437-444.
- [14] Rode K, Mattana R, Anane A, *et al.* Magnetism of (Zn, Co)O thin films probed by X-ray absorption spectroscopies. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(1): 012509-1-3.
- [15] Kaspar T C, Droubay T, Heald S M, *et al.* Lack of ferromagnetism in n-type cobalt-doped ZnO epitaxial thin films. *New J. Phys.*, 2008, **10**: 055010-1-18.
- [16] Kim J H, Kim H, Kim D, *et al.* Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  thin films by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(10): 6066-6071.
- [17] Prater J T, Ramachandran S, Tiwari A, *et al.* Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor. *J. Electro. Mater.*, 2006, **35**(5): 852-856.
- [18] Rozale H, Lakdja A, Lazreg A, *et al.* Electronic and magnetic properties of Co-doped ZnO: first principles study. *Phys. Status Solidi B*, 2010, **247**(7): 1641-1644.
- [19] Kuo Y K, Huang M F, Bimbaum M. Tunable  $\text{Cr}^{4+}$ :YSO Q-switched Cr:LiCAF laser. *IEEE J. Quantum Electr.*, 1995, **31**(4): 657-663.
- [20] Denisov I A, Volk Y V, Malyarenvich A M, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of cobalt-doped zinc aluminum glass ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7): 3827-3831.
- [21] 梁敬魁, 编著. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2003: 344.
- [22] Kolesnik S, Dabrowski B, Mais J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(5): 2582-2586.
- [23] Lawes G, Risbud A S, Ramirez A P, *et al.* Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(4): 045201-1-5.
- [24] 冯端, 翟宏如, 著. 金属物理学, 第四卷 超导电性和磁性. 北京: 科学出版社, 1998: 578.