

## สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก

## Dilute Magnetic Oxides

ขวัญฤทัย วงศาพรม<sup>1</sup>Kwanruthai Wongsaprom<sup>1</sup>

Received : 5 June 2012 ; Accepted : 15 October 2012

## บทคัดย่อ

สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเป็นวัสดุโปร่งแสง และมีช่องว่างพลังงานกว้างซึ่งสามารถทำให้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ได้โดยการเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d เพียง 2-3 เปอร์เซ็นต์อะตอม สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กนี้ได้รับความสนใจเนื่องจากมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์สปินทรอนิกส์ นอกจากนี้สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเหล่านี้ยังครอบคลุมสภาพนำไฟฟ้าพร้อมทั้งแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ และมีความโปร่งแสงทำให้มีความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อื่นๆ อีกมากมาย เมื่อเร็วๆ นี้ได้มีรายงานเกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ที่อุณหภูมิห้องและสูงกว่าอุณหภูมิห้อง เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และ ทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เจือด้วย Co หรือ Fe บทความนี้ได้นำเสนอความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กและกลไกที่ใช้อธิบายพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กนี้ รวมถึงทบทวนผลการทดลองของ ZnO และ SnO<sub>2</sub>

**คำสำคัญ :** สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก แม่เหล็กเฟอร์ไรต์ ความเป็นแม่เหล็ก

## Abstract

Dilute magnetic oxides (DMO) are transparent, wide-bandgap materials which can be induced to ferromagnetic behavior after doping with a few atomic percent of 3d transition metals. DMO are of interest for potential applications in spintronic devices. In addition, these materials combine their electrical conductivity with ferromagnetism and optical transparency, thereby opening up the possibility of other device applications. Recently, room and above room temperature ferromagnetism have been reported in several oxides such as ZnO and SnO<sub>2</sub> with Co or Fe doping. In this article, the basic knowledge and magnetic exchange mechanism as well as the review of recent results on ZnO and SnO<sub>2</sub>-based systems are presented.

**Keyword:** dilute magnetic oxides, ferromagnetism, magnetism

## บทนำ

สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก (dilute magnetic oxides) เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และ ทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d (Fe Co และ Ni) กำลังได้รับความสนใจในการศึกษาและวิจัยเป็นอย่างมากในปัจจุบันและอาจถือได้ว่าสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเป็นการค้นพบทางแม่เหล็กที่นำตื่นเต้นและมีความสำคัญอย่างยิ่งยวดแห่งศตวรรษที่ 21 นี้ สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเหล่านี้ นอกจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำและมีความโปร่งแสงแล้วยังแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไรต์ที่อุณหภูมิห้อง (room

temperature ferromagnetism) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้อง การมีสมบัติเหล่านี้ในวัสดุเดียวกันทำให้มีศักยภาพในการนำไปพัฒนาและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์รูปแบบใหม่ที่เรียกว่าสปินทรอนิกส์ (spintronics) ซึ่งอาศัยการใช้ทั้งการพาประจุ (electron charge) และสปินของอิเล็กตรอน (electron spin) ในเวลาเดียวกัน ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมคอมพิวเตอร์ต่อไปในอนาคตอันใกล้นี้ เมื่อเร็วๆ นี้บริษัทโมโตโรล่าเริ่มโครงการผลิตชิปหน่วยความจำแบบสปินทรอนิกส์ (spintronic memory chips) หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า MRAM (magnetic random-access memory) โดย

<sup>1</sup> อาจารย์, คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

<sup>1</sup> Lecturer, Faculty of Science, Mahasarakham University, Kantharawichai District, Maha Sarakham, 44150, Thailand.

ชิป MRAM จะไม่สูญเสียข้อมูลถึงแม้กระแสไฟฟ้าจะขาดหายไปกะทันหันเพราะอิเล็กตรอนจะยังคงมีสปินอยู่ในทิศทางเดิม จนกว่าจะรับกระแสไฟฟ้าอีกครั้ง และชิปสปินทรอนิกส์นี้ยังใช้พลังงานน้อย และคายความร้อนออกมาน้อยมากเนื่องจากการเปลี่ยนทิศทางของสปินไม่ก่อให้เกิดพลังงานจลน์ซึ่งแตกต่างจากหน่วยความจำแบบเดิมที่มีคายความร้อนออกมาค่อนข้างมากเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและก่อให้เกิดพลังงานจลน์ที่แผ่ออกมาในรูปของความร้อน

จากความโดดเด่นของคุณสมบัติและความเป็นไปได้ที่จะสามารถนำไปพัฒนาเพื่อประยุกต์ใช้งานที่ได้กล่าวมาข้างต้นนั้นทำให้สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กได้รับความสนใจในกลุ่มนักวิจัยที่จะพยายามพัฒนาเทคนิคในการสังเคราะห์และประดิษฐ์สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กให้สามารถตอบสนองความต้องการของวงการอุตสาหกรรม ดังนั้นบทความนี้จะได้นำเสนอความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก งานวิจัยต่างๆ รวมถึงกลไกที่ใช้อธิบายพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 1. สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก

โดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์มีสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าและมีความโปร่งแสง แต่เมื่อใดก็ตามถ้าเกิดความบกพร่องขึ้นในโครงสร้าง (defect) สารประกอบออกไซด์เหล่านี้จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ และเมื่อถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของโมเมนต์แม่เหล็กแล้วจะมีผลทำให้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรเกิดขึ้น เรียกสารประกอบออกไซด์เหล่านี้ว่า สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก การมีสมบัติเหล่านี้ในวัสดุเดียวกัน ทำให้สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กมีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์แมกนีโต-อิเล็กทรอนิกส์ (magneto-electronic device) และเทคโนโลยีสมัยใหม่ซึ่งอาศัยการใช้ทั้งการพาประจุ และสปินของอิเล็กตรอนได้ในเวลาเดียวกัน โดยอุปกรณ์ที่ใช้หลักการนี้เป็นที่รู้จักในชื่อ อุปกรณ์แบบสปินทรอนิกส์<sup>1</sup> Figure 1 แสดงการแทนที่ของไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน 3d ในสารประกอบออกไซด์แล้วทำให้ได้สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก โดยสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กมีสูตรทั่วไป<sup>2</sup> คือ

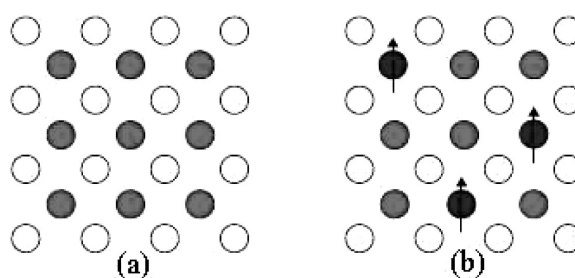
$$(M_{1-x}T_x)O_n$$

โดยที่  $M$  คือ ไอออนบวกของโลหะที่ไม่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก  
 $T$  คือ ไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน 3d

$x$  คือ ปริมาณการเจือด้วยไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน 3d

$n$  คือ จำนวนเต็มหรือเศษส่วน

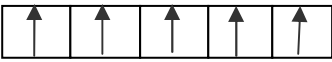
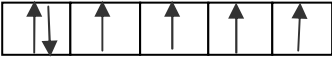
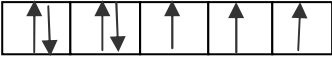
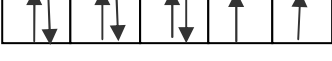
ปริมาณการเจือด้วยโลหะทรานซิชันที่มีผลต่อพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของสาร ประกอบออกไซด์นั้นขึ้นอยู่กับค่าคงที่ค่าหนึ่ง คือ percolation threshold ( $x_p$ ) โดยค่าคงที่นี้สามารถประมาณได้จาก  $x_p = 2/Z$  โดยที่  $Z$  คือ จำนวนไอออนลบที่ล้อมรอบด้วยไอออนบวกในโครงสร้างผลึก (coordination number) จะมีจำนวนตั้งแต่ 6-12 ดังนั้นค่า  $x_p$  ที่คำนวณได้จะอยู่ในช่วง 16-33 เปอร์เซ็นต์ นั่นคือถ้าปริมาณการเจือ ( $x$ ) มีค่าต่ำกว่า  $x_p$  แล้วจะไม่ส่งผลต่อการเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนระหว่างไอออนที่อยู่ใกล้ชิดกัน แต่ถ้าปริมาณการเจือมากกว่า  $x_p$  จะส่งผลให้เกิดเฟสสเปกตรัมขึ้นได้ มีงานวิจัยรายงานว่าสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กที่ปริมาณการเจือน้อยกว่า  $x_p$  แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรขึ้นนั้นน่าจะมีสาเหตุมาจากการเกิดอันตรกิริยาของไอออนหรืออิเล็กตรอนผ่านช่องว่างของออกซิเจนหรือความบกพร่องอื่นๆที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง<sup>3-4</sup>



**Figure 1** Schematic representation of (a) a non-magnetic oxide, which contains no magnetic ions; and (b) a dilute magnetic oxide, an alloy between nonmagnetic oxide and magnetic element.  $\bigcirc$  and  $\bullet$  are an alloy of nonmagnetic oxide such as Zn and O,  $\bullet \uparrow$  is magnetic element such as Co.<sup>5</sup>

สำหรับไอออนบวกของโลหะทรานซิชันที่นิยมเจือในสารประกอบออกไซด์ได้แก่ ไอออนบวกของเหล็ก ( $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$ ) ไอออนบวกของโคบอล ( $Co^{2+}$  และ  $Co^{3+}$ ) หรือไอออนบวกของนิกเกิล ( $Ni^{2+}$  และ  $Ni^{3+}$ ) เนื่องจากไอออนบวกเหล่านี้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร โดยมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลดังแสดงใน Table 1 และ Table 2 ซึ่งแสดงรายงานการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์

**Table 1** The arrangement of the valence electrons among the 3d orbitals for Fe, Co and Ni ions<sup>6</sup>

| ion                                | configuration   | arrangement of the valence electrons among the 3d orbitals                         | total spin |
|------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Fe <sup>3+</sup>                   | 3d <sup>5</sup> |  | 5 / 2      |
| Fe <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup> | 3d <sup>6</sup> |  | 2          |
| Co <sup>2+</sup> /Ni <sup>3+</sup> | 3d <sup>7</sup> |  | 3 / 2      |
| Ni <sup>2+</sup>                   | 3d <sup>8</sup> |  | 1          |

**Table 2** Lists of early reports for dilute magnetic oxides

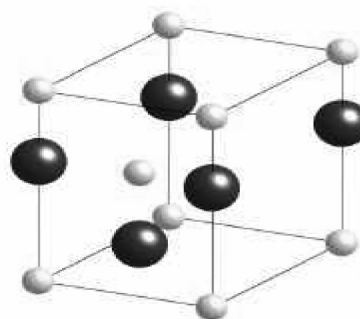
| Material         | E <sub>g</sub> (eV) | Doping  | Moment (m <sub>B</sub> ) | T <sub>c</sub> (K) | References |
|------------------|---------------------|---------|--------------------------|--------------------|------------|
| ZnO              | 3.3                 | Fe-3.0% | 0.1                      | >300               | 3          |
|                  |                     | V-15%   | 0.5                      | >350               | 7          |
|                  |                     | Ni-0.9% | 0.06                     | >300               | 8          |
|                  |                     | Co-10%  | 0.3                      | >350               | 9          |
| SnO <sub>2</sub> | 3.5                 | Fe-5%   | 1.8                      | 610                | 4          |
|                  |                     | Co-5%   | 7.5                      | 650                | 10         |
|                  |                     | Cr-1.8% | 0.15                     | >300               | 11         |

### 1.1 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

ซิงค์ออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง (wide band gap) ประมาณ 3.35 eV และเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n เมื่อขาดออกซิเจนในโครงสร้าง (oxygen vacancies) แต่สามารถเหนี่ยวนำให้แสดงพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p ได้เมื่อเจือร่วมด้วยไนโตรเจน (nitrogen co-doping technique)<sup>12</sup> ซิงค์ออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลดังแสดงใน Figure 2 และมีค่าคงที่แลตทิซ a เท่ากับ 3.25 Å และ c เท่ากับ 5.12 Å มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 81.37 g mol<sup>-1</sup> ความหนาแน่นเท่ากับ 5.61 g cm<sup>-3</sup> และมีจุดหลอมเหลว 1975°C

Katayama-Yosshida (2001)<sup>13</sup> ได้ศึกษาวิจัยทางด้านทฤษฎีของซิงค์ออกไซด์พบว่า ZnO ที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d เช่น V Cr Fe Co หรือ Ni แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรขณะที่ ZnO ที่เจือด้วย Ti หรือ Cu ได้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบพารา ในกรณีที่เกิดด้วย Mn

ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าสถานะความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรถูกทำให้เกิดขึ้นได้โดยการเหนี่ยวนำของโฮลที่ถูกเจือ (hole doping) การศึกษาและวิจัยในระบบของ ZnO ส่วนมากเริ่มต้นจากฟิล์มบาง (thin films) และ วัสดุนาโนโดยเจือ ZnO ด้วยโลหะทรานซิชัน 3d

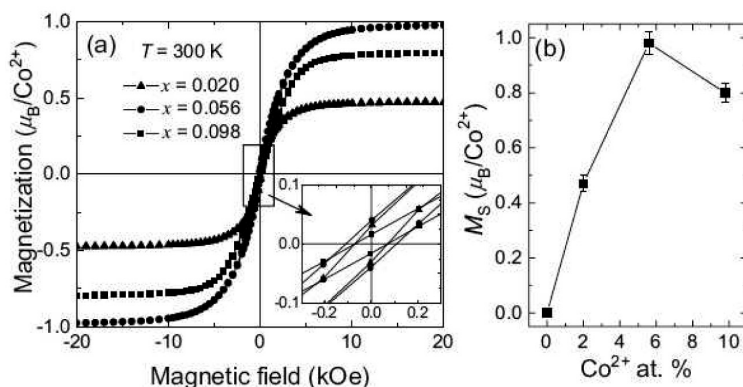
**Figure 2** The wurzite crystal structure of ZnO, with Zn atoms in gray (small) and O atoms in black.<sup>14</sup>

ในรูปฟิล์มบาง ZnO ที่เจือด้วยสารแม่เหล็กส่วนมาก ถูกเตรียมด้วยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD)<sup>15-16</sup> laser molecular beam epitaxy (LMBE) radio frequency (rf) และ วิธี ion implantation<sup>17</sup> และวัสดุรองรับส่วนมากที่ใช้คือ sapphire เนื่องจากมีความเข้ากันได้ทางโครงสร้าง และยังพบว่าพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของ ZnO ยังขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุรองรับด้วย นั่นคือฟิล์มที่ปลูกบน sapphire และ MgO แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแต่สำหรับฟิล์มที่ปลูกบน Si แสดงพฤติกรรมแบบแม่เหล็กพารา นอกจากนี้ยังพบว่าเงื่อนไขระหว่างการปลูก เช่น อุณหภูมิระหว่างขั้นตอนการปลูก และความดันบรรยากาศก็ส่งผลต่อความเป็นแม่เหล็กของ ZnO<sup>17-18</sup>

นอกจากในรูปของฟิล์มบางแล้วยังมีการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กของ ZnO เจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d ในระดับนาโนเมตรที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย เช่น วิธี vaporization-condensation<sup>19</sup> thermal hydrolysis<sup>20</sup> wet chemical reaction<sup>21</sup> และ polymerized complex<sup>22</sup> เป็นต้น กลุ่มของ Gamelin<sup>8-9, 23</sup> ได้รายงานพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรด้วยอุณหภูมิคูรีมากกว่าอุณหภูมิห้องของผลึกนาโน  $\text{Co}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{2+}$  เจือใน ZnO โดยพบความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในตัวอย่างที่มีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคนาโน (aggregated nanoparticles) แต่สำหรับตัวอย่างที่อนุภาคนาโนไม่เกาะกัน (free-standing) พบว่าไม่แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรโดยกลุ่มของ Gamelin ได้แนะนำว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่ปรากฏนี้ขึ้นอยู่กับสองปัจจัย ปัจจัยแรกคือ ความบกพร่อง (interface defect) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเกาะกันของอนุภาคนาโนส่งผลให้เกิดการคู่ควบกันระหว่างไอออนขึ้น ปัจจัยที่สองคือ การเกาะกันของอนุภาคนาโนทำให้นาโนของโดเมนแม่เหล็กนั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้โมเมนต์แม่เหล็กสุทธิมีค่ามากขึ้นตามไปด้วย Figure 3 แสดงถึงค่า

แมกนีไทเซชัน ( $M_s$ ) ที่เป็นฟังก์ชันของปริมาณของ Co มีค่าเพิ่มขึ้นและพบว่าค่าของ  $M_s$  ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ Co ถึง 9.8 at.% การลดลงของ  $M_s$  ที่  $x = 0.098$  นี้ชี้ให้เห็นว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรของสารตัวอย่างไม่ได้มีผลมาจาก Co ที่เป็นเฟสปลอมปน แสดงว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องนั้นเป็นคุณสมบัติในตัว (intrinsic property) ซึ่งความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรแบบในตัวนี้สามารถอธิบายได้โดยแบบจำลอง spin split donor impurity band ด้วยการซ้อนทับของชั้น 3d ของ Co กับ impurity band ซึ่งเกิดจากความบกพร่องใน ZnO ทำให้สปินของ 3d<sup>-</sup> ของ Co บางส่วนถูกครอบครอง ส่งผลทำให้สปินของ Co ในชั้น 3d อยู่แบบเดี่ยวๆ เพิ่มขึ้น

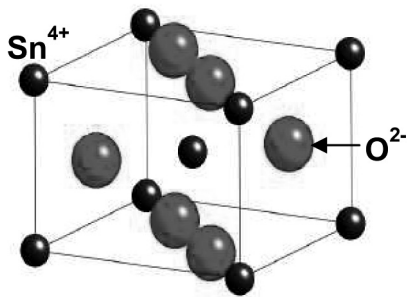
ในกรณีของผลึกนาโน ZnO เจือด้วย Ni หรือ Cu จากการศึกษาของ Perales-Perez และคณะ (2007)<sup>24</sup> พบว่าผลึกนาโน ZnO เจือด้วย Ni แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องด้วยค่าของโมเมนต์แม่เหล็ก  $10^{-3}$  emu/g ขณะที่ Radovanovic และคณะ (2003)<sup>8</sup> และ Schwartz และคณะ (2003)<sup>9</sup> ไม่พบพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในผลึกนาโนที่ไม่เกาะกัน (as-standing nanocrystals) ของ Ni เจือใน ZnO สำหรับผลึกนาโนของ ZnO เจือด้วย Cu พบว่าแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง Perales-Perez และคณะ (2007)<sup>24</sup> ได้อธิบายว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่เกิดขึ้นสำหรับ ZnO เจือด้วย Cu มีสาเหตุมาจากความบิดเบี้ยว (distortion) ในโครงสร้างของ ZnO ที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ของ Cu แม้ว่าจะมีนักวิจัยจำนวนมากได้พยายามอธิบายกลไกและที่มาของความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่ปรากฏขึ้นเมื่อ ZnO ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d ไม่ว่าจะเป็นการทำนายโดยทฤษฎี หรือ แบบจำลองต่างๆ แต่ยังไม่สามารถอธิบายกลไกและที่มาของความเป็นแม่เหล็กได้อย่างชัดเจน ไม่ว่าจะเป็นระบบของฟิล์มบางหรือแบบผลึกนาโน



**Figure 3** (a) and (b) are magnetic hysteresis loops measured at 300 K as a function of Co concentration. The inset shows the enlargement of the hysteresis loops near the origin.<sup>18</sup>

## 1.2 ทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>)

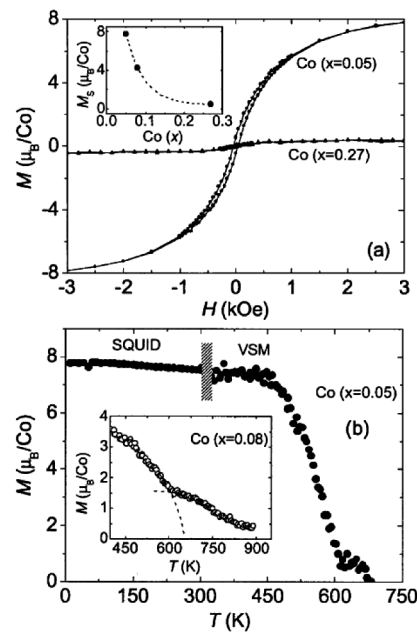
ทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เป็นออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำชนิด n โดยมีแถบช่องว่างพลังงาน 3.97 eV สมบัติที่น่าสนใจของ SnO<sub>2</sub> ได้แก่ มีความโปร่งแสง สามารถนำไฟฟ้าได้ และมีความไวเชิงเคมี (chemical sensibility) เป็นต้น ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงทำให้ SnO<sub>2</sub> เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจสำหรับการนำไปใช้เป็น เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell) กระจกให้ความร้อน (heat mirror) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysis) และวัสดุตรวจจับแก๊ส (gas sensor)<sup>25</sup> SnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างแบบ rutile (a=4.74 Å และ c=3.19 Å) ดัง Figure 4 รัศมีไอออนของ Sn<sup>4+</sup> เท่ากับ 0.74 Å และ O<sup>2-</sup> เท่ากับ 1.35 Å มีน้ำหนักโมเลกุล 150.71 g mol<sup>-1</sup> ผงของ SnO<sub>2</sub> มีสีขาวส่วนฟิล์มมีลักษณะโปร่งแสง



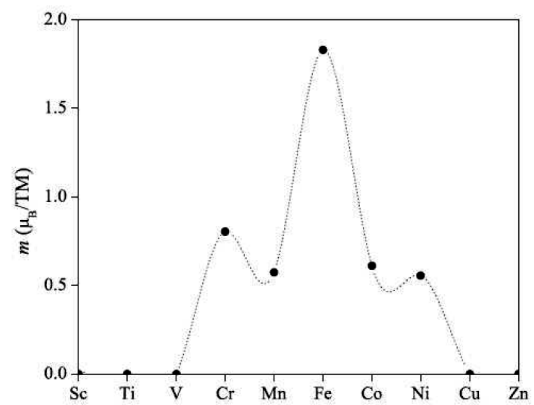
**Figure 4** The rutile SnO<sub>2</sub> crystal structure with Sn atoms in smaller circle.<sup>14</sup>

Ogale และคณะ (2003)<sup>9</sup> เป็นกลุ่มแรกที่รายงานถึงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิสูงของฟิล์มบาง 5 at.% Co เจือใน SnO<sub>2</sub> ด้วยโมเมนต์แม่เหล็กสูงถึง 7.5±0.5 m<sub>B</sub>/Co แสดงดัง Figure 5 ต่อมา Hong และ Sakai (2005)<sup>26</sup> ได้พบว่าฟิล์มบางของ V เจือใน SnO<sub>2</sub> ปลูกบน LaAlO<sub>3</sub> เป็นแม่เหล็กเฟอร์โรด้วยค่าโมเมนต์แม่เหล็กประมาณ 3 m<sub>B</sub>/V

เมื่อเปลี่ยนวัสดุรองรับเป็น Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กลับพบว่าไม่ปรากฏความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร จากการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรขึ้นกับชนิดของวัสดุรองรับ สำหรับ SnO<sub>2</sub> ที่เจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d อื่นๆ มีการรายงานโดย Coey และคณะ (2004)<sup>4</sup> และ Fitzgerald และคณะ (2006)<sup>27</sup> ฟิล์มบางโปร่งแสงของ Sn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> เตรียมโดยเทคนิค PLD แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิสูงถึง 610 K และให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิเท่ากับ 1.8 m<sub>B</sub>/Fe Coey (2004)<sup>4</sup> พบว่าความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่ปรากฏขึ้นเนื่องมาจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancies) ซึ่งได้อธิบายในรายละเอียดไว้แล้วในหัวข้อที่ 2 ฟิล์มบางของ SnO<sub>2</sub> ที่เจือด้วย Cr Mn Fe Co หรือ Ni พบว่าแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง โดยฟิล์มบางที่เจือด้วย Fe ให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กสูงสุดดัง Figure 6



**Figure 5** (a) Magnetization for Sn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> and Sn<sub>0.73</sub>Co<sub>0.27</sub>O<sub>2</sub> films measured at 300 K. The inset shows the dependence of saturation moment on Co concentration x. (b) Magnetization as a function of temperature for the Sn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> film measured by SQUID and VSM. The inset shows the VSM data for the Sn<sub>0.92</sub>Co<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> film.<sup>10</sup>



**Figure 6** Magnetic moment of Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films, M = Sc to Zn measured at room temperature with the field applied perpendicular to the film plane.<sup>27</sup>

จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เจือด้วย Fe พบว่าเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง<sup>28-29</sup> มีรายงานว่า Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยวิธี hydrothermal แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่า M<sub>s</sub> เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Fe เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าไอออนของ Fe แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่แตก

ต่างกัน 3 แบบ เมื่อเจือใน  $\text{SnO}_2$  นั่นคือ แสดงพฤติกรรมแบบแม่เหล็กพารา แม่เหล็กเฟอร์โร และแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร ซึ่งสามารถสังเกตได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง M-H และ M-T และความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรแบบอ่อนที่ปรากฏขึ้นในตัวอย่างของอนุภาคนาโนนี้เนื่องจากบางส่วนของไอออน Fe เกิดการคู่ควบซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากช่องว่างของออกซิเจน

## 2. สมบัติทางแม่เหล็กและกลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์

การแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เมื่อเจือด้วยโลหะทรานซิชันโดยการสมมติว่าไอออนของโลหะทรานซิชันมีการกระจายตัวแบบสุ่ม (random) ในสารประกอบออกไซด์ และแบ่งไอออนของโลหะทรานซิชันออกเป็น 3 ส่วนย่อย ส่วนแรกเป็นส่วนที่ไอออนแยกออกมาไกลมากจากส่วนอื่น ดังนั้นสปินของไอออนจึงเป็นอิสระต่อกันโดยสิ้นเชิง จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวทำให้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบพารา (paramagnetism) ส่วนที่สองไอออนจะแยกออกมาจากไอออนตัวอื่นด้วยระยะที่น้อยกว่า ประกอบกับเกิดความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้าง เช่นการเกิดช่องว่างของออกซิเจน เนื่องจากกระบวนการทางความร้อน

และบรรยากาศที่ใช้ในการเผา ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP)<sup>30</sup> ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติกโดยเฉพาะสารประกอบออกไซด์เมื่ออยู่ในสภาวะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ดังนั้นช่องว่างของออกซิเจนจึงมีบทบาทที่สำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้

ถ้าช่องว่างของออกซิเจนมีปริมาณที่มากกว่า percolation threshold จะเกิดการซ้อนเหลื่อมกันระหว่างไอออนของตัวเจือ (dopant) ที่อยู่ใกล้กันและถ้าสปินมีทิศทางเดียวกัน โดยผ่านช่องว่างของออกซิเจน แล้วเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติกส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรออกมา และส่วนที่สามไอออนของโลหะทรานซิชันบางไอออนที่อยู่ใกล้กันที่สุด เกิดการแลกเปลี่ยนกันของอิเล็กตรอนระหว่างคู่ของไอออน โดยผ่านทางไอออนของออกซิเจน เรียกอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบนี้ว่า superexchange ทำให้สารแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร แสดง

Figure 7

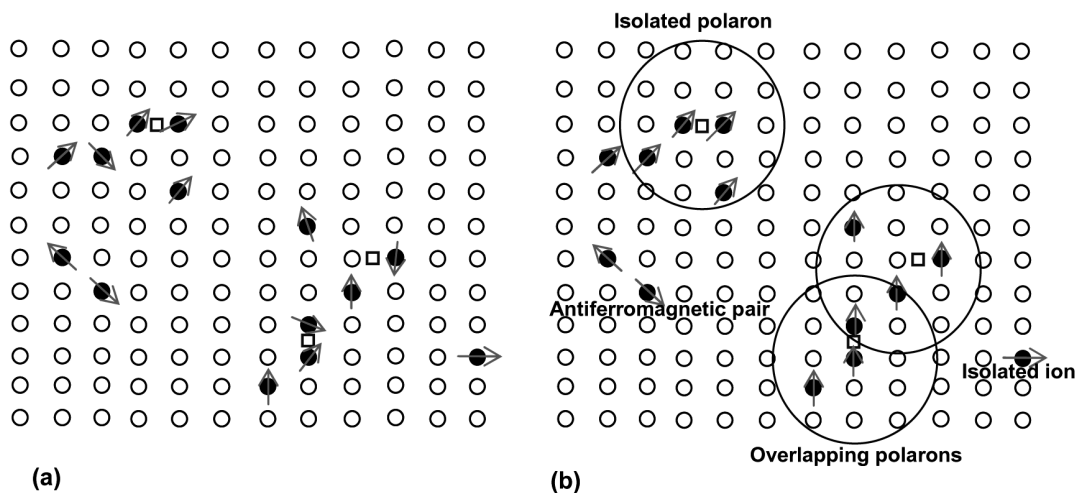


Figure 7 (a) Schematic representation of the distribution of dopant ions in the dilute magnetic semiconductor and dilute magnetic oxide.

(b) The same, but with donor defects which create magnetic polarons where the dopant ions are coupled ferromagnetically.<sup>2, 30</sup>

### 2.1 อันตรกิริยาแบบ Superexchange และ Double exchange

ในบางสภาวะของสารประกอบออกไซด์จะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร (antiferromagnetism) ด้วยกลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เรียกว่า

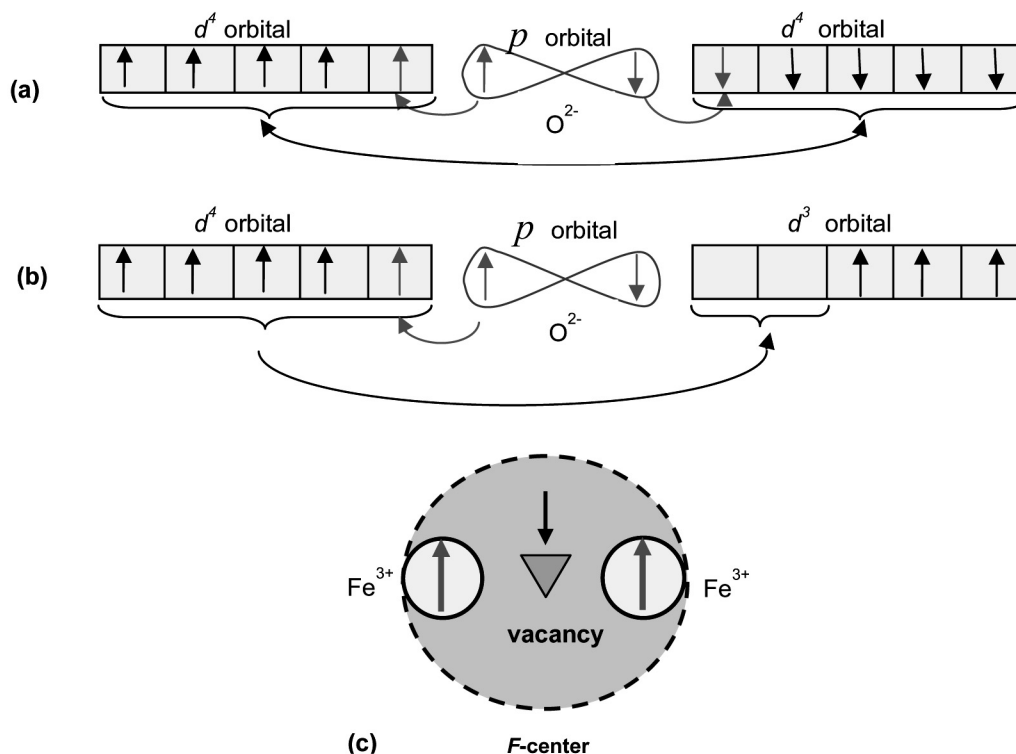
superexchange เกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กและอยู่ใกล้กันที่สุดโดยมีไอออนของสารที่ไม่เป็นแม่เหล็กในกรณีนี้คือออกซิเจนสร้างพันธะเชื่อมโยงไอออนของโลหะทั้งสองไว้ โดยไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากัน ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อไอออนโลหะ

ทรานซิชันสองไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยผ่านออกซิเจน ในกรณีเช่นนี้ โดยทั่วไปจะพบว่าสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเกิดเนื่องจากการมีอันตรกิริยาทางแม่เหล็ก (magnetic interactions) เกิดขึ้นระหว่างไอออน ถ้าพิจารณากรณีที่มีการเกิดพันธะระหว่าง  $d$  ออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวกับ  $p$  ออร์บิทัลของออกซิเจน เริ่มต้นพิจารณาที่ด้านซ้ายของ Figure 8 (a) อิเล็กตรอนของไอออนโลหะจะมีสปินชี้ขึ้น ถึงแม้  $p$  ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  โดยปกติแล้วมีอิเล็กตรอนสองอนุภาคก็สามารถเกิดพันธะกับออร์บิทัลของโลหะได้ ซึ่งเป็นพันธะที่ทำให้เกิดการเข้าคู่กันระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวของโลหะและอิเล็กตรอนจาก  $p$  ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  ซึ่งมีสปินตรงกันข้าม ทำให้อิเล็กตรอนที่เหลือใน  $p$  ออร์บิทัลมีสปินเหมือนกับสปินของอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d$  ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย ซึ่งจะเข้าคู่กันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d$  ออร์บิทัลของโลหะด้านขวา โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ (Hund's rule) และหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) ที่กล่าวว่า “ในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากัน การจัดเรียงอิเล็กตรอนจะต้องบรรจุอิเล็กตรอนที่มีสปินในทิศเดียวกันให้เต็มขึ้นก่อนจึงจะอนุญาตให้อิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามไปอยู่ได้” ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d$  ออร์บิทัลของโลหะด้านขวามีสปินตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d$  ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย กล่าวคือ ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ในตัวอย่างนี้ไอออนโลหะทั้งสองเหมือนกัน กลไกโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับออร์บิทัลของออกซิเจน ที่เป็นตัวกลางในการคู่ควบระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะจะเรียกว่า เป็นการเกิด superexchange และทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กที่เป็นแบบแอนติเฟอร์โร

กรณีที่ไอออนโลหะทั้งสองไม่เหมือนกัน พิจารณา  $d$  ออร์บิทัลทางซ้ายของไอออน  $Mn^{3+}$  จะเกิดการเข้าคู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังที่กล่าวข้างต้นทำให้  $d$  ออร์บิทัลทางขวาไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ  $p$  ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  อิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น ดังนั้นจาก Figure 8 (b) อิเล็กตรอนใน  $d$  ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกันกับอิเล็กตรอนใน  $d$  ออร์บิทัลทางซ้าย หรือกล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ทำให้เกิด double exchange ที่ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetism) ขึ้น

## 2.2 อันตรกิริยาแบบ F-center

เมื่อสารประกอบออกไซด์อยู่ในสภาวะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ซึ่งช่องว่างของออกซิเจนมีบทบาทสำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้ และทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange (FCE)<sup>4</sup> ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยมีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก และไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากัน ในกรณีนี้ขอยกตัวอย่างสารประกอบฟิล์มบาง  $SnO_2$  เจือด้วย Fe ซึ่งการเจือไอออนบวกของ Fe เข้าไปในตำแหน่งของ Sn เป็นสาเหตุทำให้เกิดไอออนของ  $Fe^{2+}$  และไอออน  $Fe^{3+}$  ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนตามธรรมชาติเพื่อที่จะปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ดังนั้นช่องว่างของออกซิเจนใน  $SnO_2$  จะทำหน้าที่เหมือนที่เก็บอิเล็กตรอนจาก F-center จะเกิดพันธะของ  $Fe^{3+} - \nabla - Fe^{3+}$  เมื่อ  $\nabla$  แทนช่องว่างของออกซิเจน โดยอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างของออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัล แล้วจะเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน (overlap) กับชั้นออร์บิทัล  $d$  ในไอออนของ  $Fe^{3+}$  ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีของออร์บิทัลของออกซิเจนที่ถูกเก็บในช่องว่าง จะประมาณ  $a_0 \epsilon$  เมื่อ  $a_0$  คือรัศมีของบอร์และ  $\epsilon$  เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ  $SnO_2$  (~13) ซึ่งกว้างพอที่จะเป็นตัวกลางสำหรับการคู่ควบกันระหว่างไอออน  $Fe^{3+}$  เนื่องจาก  $Fe^{3+}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $3d^5$  ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวไม่มีคู่จึงง่ายต่อการเข้าคู่ และแลกเปลี่ยนกับสปินของอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างของออกซิเจน ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางตรงข้ามกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน Fe โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ และหลักการกีดกันของเพาลี จึงเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรแสดงดัง Figure 8 (c)



**Figure 8** The mechanisms of the dilute magnetic oxides

- (a) Schematic of the superexchange mechanism<sup>6</sup>  
 (b) Schematic of the double exchange mechanism<sup>6</sup>  
 (c) Schematic of the *F*-center exchange (FCE) mechanism<sup>4</sup>

## สรุป

การแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องในสารประกอบออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d นั้นนำไปสู่การพัฒนาเทคโนโลยีสมัยใหม่ที่อาศัยทั้งการพาประจุและสปินของอิเล็กตรอนในเวลาเดียวกัน ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้หลักการนี้ถูกเรียกว่า สปินทรอนิกส์ การสังเคราะห์และประดิษฐ์สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานนั้น จะต้องทำการศึกษาวิจัยเพื่อสร้างองค์ความรู้และอธิบายกลไกของพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อนเมื่อเจือด้วยโลหะทรานซิชัน 3d นี้คือประเด็นที่นักวิจัยต้องให้ความสำคัญในการทำวิจัยเพื่ออธิบายพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กที่ปรากฏขึ้น ถึงแม้ว่าในปัจจุบันจะมีการนำเสนอทฤษฎีที่สำคัญหลายทฤษฎีมาอธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้น แต่ยังไม่สามารถอธิบายได้ชัดเจนและถูกต้อง และยังเป็นที่ยกเถียงในหมู่นักวิชาการและนักวิจัยด้านนี้ทั่วโลก

## เอกสารอ้างอิง

1. Pearton SJ, Norton DP, Frazier R, Han SY, Abernathy CR, Zavada JM. Spintronics device concepts. IEE Proc.-Circuits Devices Syst. 2005 Aug;152 (4):312-322
2. Kronmuller H, Parkin S. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. England: John Wiley & Son; 2007. P. 2107-2120(Novel Materials; vol.4)
3. Limaye MV, Singh SB, Das R, Poddar P, Kulkarni SK. Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis. J.Solid state Chem. 2011 Dec 2;184:391-400
4. Coey JMD, Douvalis AP, Fitzgerald CB, Venkatesan M. Ferromagnetism in Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films. Appl. Phys. Lett. 2004 Feb 23;84:1332-1334



5. Ohno H. Making nonmagnetic semiconductor ferromagnetic. *Science*. 1998 Aug 14;281:951-955
6. Spaldin, N. A. *Magnetic materials fundamentals and device applications*. United Kingdom: The Press Syndicate of the University of Cambridge; 2003.
7. Saeki H, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films. *Solid State Commun.* 2001 Sep 11;120:439-443
8. Radovanovic PV, Gamelin DR. High-temperature ferromagnetism in  $\text{Ni}^{2+}$ -doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* 2003 Oct 10;91:157202(1-4)
9. Schwartz DA, Norberg NS, Nguyen QP, Parker JM, Gamelin DR. Magnetic Quantum Dots: Synthesis, Spectroscopy and Magnetism of  $\text{Co}^{2+}$ - and  $\text{Ni}^{2+}$ -doped ZnO nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2003 Jun 20;125:13205-13218
10. Ogale SB, Choudhary RJ, Buban JP, Loftland SE, Shinde SR, Kale SN, Kulkarni VN, Higgins J, Lanci C, Simpson JR, Browning ND, Das Sarma S, Drew HD, Greene RL, Venkatesan T. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped  $\text{SnO}_{2-d}$ . *Phys. Rev. Lett.* 2003 Aug 15;91(7):077205 (1-4)
11. Zhang L, Ge S, Zuo Y, Wang J, Qi J. Ferromagnetic properties in undoped and Cr-doped  $\text{SnO}_2$  nanowires. *Scripta Mater.* 2010 Jun 19;63:953-956
12. Xu HY, Liu YC, Xu CS, Liu YX, Shao CL, Mu R. Room temperature ferromagnetism in (Mn, N)-codoped ZnO thin films prepared by reactive magnetron cosputtering. *Appl. Phys. Lett.* 2006 Jun 12;88(24):242502(1-3)
13. Katoyama-Yoshida H, Sato K. Spin and charge control method of ternary II-VI and III-V magnetic semiconductors for spintronics : theory Vs experiment. *J. Phys. Chem.* 2003 Sep;64(9-10):1447-1452
14. Fitzgerald, C. B. *Novel magnetic materials for spin electronic applications*. Ph.D. Dissertation, School of Physics, Trinity College Dublin, Ireland; 2003.
15. Fukumura T, Jin Z, Kawasaki M. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2001 Feb 12;78(7): 958-960
16. Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electronic properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl. Phys. Lett.* 2001 Aug 13;79(7):988-990
17. Heo YW, Ivill MP, Ip K, Norton DP, Pearton SJ, Kelly JG, Rairigh R, Hebard AF, Steiner T. Effects of high-dose Mn implantation into ZnO grown on sapphire. *Appl. Phys. Lett.* 2004 Mar 29;84(13):2292-2294
18. Kim YM, Yoon M, Park YJ, Lyou JH. Synthesis and magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  films prepared by sol-gel method. *Solid State Commun.* 2004 Jan;129(3):175-178
19. Wang XF, Wang HB, Yang FJ, Chen Y, Zhang C, Yang CP, Li Q, Wong SP. Signature of intrinsic high-temperature ferromagnetism in cobalt-doped zinc oxide nanocrystals. *Adv. Mater.* 2006 Aug 8;18:2476-2480
20. Liao Y-F, Huang T-W, Lin M-Z, Yu K-L, Hsu H-S, Lee T-H, Lee C-H, Huang JCA. X-ray study of structure and magnetic property of the Co-doped ZnO nanoparticles prepared by thermal hydrolysis. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007;310(2):e818-e820
21. Wang, H, Wang HB, Yang FJ, Chen Y, Zhang CP, Li Q, Wong SP. Structure and magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  single-crystalline nanorods synthesized by wet chemical method. *Nanotechnology.* 2006 Aug 8;17;4312-4316
22. Maensiri S, Sreesongmuang J, Thomas C, Klinkaewnarong J. Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerization precursor method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006 Aug 18;301: 422-432
23. Radovanovic PV, Norberg NS, McNally KE, Gamelin DR. Colloidal transition-metal-doped ZnO Quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.* 2002 Sep 4;124(51):15192-15193
24. Perales-Perez O, Parra-Palomino A, Singhal R, Voyles PM, Zhu Y, Jia W, Tomar MS. Evidence of ferromagnetism in  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) nanocrystals for spintronics. *Nanotechnology.* 2007 Jul 6;18: 315606(1-5)

25. Hays J, Punnoose A, Baldner R, Engelhard MH, Peloquin J, Reddy KM. Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Phys. Rev. B*. 2005 Aug 5;72:075203(1-7)
26. Hong NH, Sakai J. Ferromagnetic V-doped  $\text{SnO}_2$  thin films. *Physica B*. 2005 Jan 14;358:265-268
27. Fitzgerald, CB, Venkatesan M, Dorneles LS, Gunning R, Stamenov P, Coey JMD, Stampe PA, Kennedy RJ, Moreira EC, Sias US. Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on  $\text{SnO}_2$ . *Phys. Rev. B*. 2006 Sep12 ;74:115307(1-10)
28. Cabrera AF, Mudarra Navarro AM, Rodriguez Torres CE, Sanchez FH. Mechano-synthesis of Fe-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Physica B*. 2007 Apr 19;398:215-218
29. Liu, JF, Lu MF, Chai P, Fu L, Wang ZL, Cao XQ, Meng J. The magnetic and structural properties of hydrothermal-synthesized single-crystal  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  nanograins. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007 Apr 11;317:1-7
30. Coey JMD, Venkatesan M, Fitzgerald CB. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Mater.* 2005 Jan 16;4:173-179