第46卷第10期 中国科学技术大学学报 Vol. 46, No. 10
2016年10月 JOURNAL OF UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA Oct. 2016

文章编号:0253-2778(2016)10-0803-06

共掺杂(Cr,Cu,Li)调控Co原子在Co掺杂的ZnO磁性半导体中的分布

陈 琳,胡凤春,谈 浩,段恒利,孙治湖,闫文盛

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,安徽合肥 230029)

摘要:利用X射线吸收谱(XAFS)和X射线光电子能谱(XPS)等技术研究了共掺杂原子(Li,Cu,Cr)对Co原子在Co掺杂ZnO薄膜中分布形式的影响.在共掺杂前,Co原子以替代Zn原子的替代位和金属Co团簇两种形式存在.共掺杂Cr原子后,样品中的Co团簇消失,掺杂的Co原子只以替代位的形式分布在ZnO基体中.与之相反,共掺杂Cu(Li)原子后,样品中的Co团簇含量显著增加.进一步分析表明,共掺杂的Cr原子与Cu(Li)对Co原子分布形式具有截然不同的调控作用是与共掺杂原子在ZnO基体中的空间占位特点密切相关.

关键词:X射线吸收谱(XAFS);共掺杂;Co掺杂ZnO

中图分类号:O614.24+1 **文献标识码**:A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.10.002

引用格式:陈琳,胡凤春,谈浩,等. 共掺杂(Cr,Cu,Li)调控Co原子在Co掺杂的ZnO磁性半导体中的分布[J]. 中国科学技术大学学报,2016,46(10):803-808.
CHEN Lin, HU Fengchun, TAN Hao, et al. Codopants (Cu, Li, Cr) mediating distribution of magnetic Co ions in Co-doped ZnO[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016,46(10):803-808.

Codopants (Cu, Li, Cr) mediating distribution of magnetic Co ions in Co-doped ZnO

CHEN Lin, HU Fengchun, TAN Hao, DUAN Hengli, SUN Zhihu, YAN Wensheng

(*National Syncrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei* 230029, *China*)

Abstract: X-ray absorption fine structure (XAFS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were combined to study the effect of (Cr, Cu, Li) codopants on the distribution of magnetic Co atoms in Co-doped ZnO thin films. For the single-doping of Co in ZnO, there are two occupation sites of Co in ZnO: the substitutional sites for Zn and metallic Co clusters. After Cr doping, the metallic Co clusters vanish and all the Co atoms occupy the substitutional sites. On the contrary, Cu(Li)-codoping further increases the content of metallic Co clusters. In-depth analysis suggests that the distinct roles of Cr and Cu(Li) codopants for mediating the distribution of Co atoms in ZnO are intimately related to the occupation sites of codopants.

Key words: X-ray absorption fine structure (XAFS); codoping; Co-codoped ZnO

收稿日期:2016-04-27;**修回日期**:2016-06-07

基金项目:国家自然科学基金(U1332131,11435012)资助.

作者简介:陈琳,女,1989年生,硕士. 研究方向:ZnO基半导体纳米材料. E-mail: chenlina@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:闫文盛,博士/教授. E-mail: ywsh2000@ustc.edu.cn

0 引言

稀磁半导体(DMS)是由磁性过渡族金属离子部分替代半导体中非磁性阳离子所形成的一类具有磁学性质的新型半导体材料. 因其在自旋电子学器件中有着广泛的应用前景而成为物理学家和材料学家的研究热点[1-3]. 由于外来的掺杂磁性离子在半导体中的有限固溶度(通常小于 10%)以及不同的制备条件,其在稀磁半导体中除了以替代位形式存在外,还通常形成与之相关的杂相[4-7]. 这些杂相不仅能引入应力(异质结界面产生的晶格失配),也能改变稀磁半导体的物理性质[8-11]. 因此,如何抑制与掺杂磁性离子相关的杂相的产生对于实现稀磁半导体在未来自旋电子器件中的实际应用至关重要.

在众多稀磁半导体研究体系中,Co 掺杂 ZnO 体系因理论预测具有室温铁磁性而被人们广泛关注[12-19]. 大量研究结果表明,在脉冲激光淀积法(PLD)制备的 Co 掺杂 ZnO 薄膜中,当 Co 的掺杂浓度高于 5%时,样品中就会出现与掺杂 Co 原子相关的杂相(CoZn 金属间化合物[18]或 Co 团簇[8,20]等). 近期,Kuroda 等[6]和 Bonanni 等[7]在 Cr 掺杂 ZnTe 和 Fe 掺杂 GaN 体系中,通过共掺杂 I 和 Mg 原子有效抑制了与 Cr 和 Fe 相关杂相的产生. 尽管在 Co(Mn)掺杂 ZnO 体系中,人们通过各种制备方法实现了 Co(Mn)与 Li[12],Al[21],N[22],等原子共掺杂,但这些工作主要集中于研究共掺杂原子对 Co(Mn)掺杂 ZnO 体系的磁性和电子性质的影响,很少关注共掺杂原子对磁性离子在 ZnO 基体中分布形式的影响. 例如,2012 年 Zhang 等[23]发现通过共掺杂引入间隙位的 H 原子能够有效调控近邻 Co 离子之间的磁相互作用,进而提高 Co 掺杂 ZnO 的磁学性质. 然而,磁性离子掺杂的氧化物稀磁半导体的居里温度、磁相互作用和电子性质敏感依赖于掺杂磁性离子的空间分布特征[10,24]. 因此,实现掺杂磁性离子在氧化物稀磁半导体中分布形式的有效调控有利于人们最终实现剪裁和了解氧化物稀磁半导体的宏观磁学性质.

本文通过 PLD 方法制备了 Co 原子分别与 Cr, Li 和 Cu 共掺杂的 ZnO 基稀磁半导体薄膜. 利用 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术研究了 Co 原子的空间占位特点与共掺杂原子 Cu(Li)之间的内在联系. 结合共掺杂原子的占位特点及价态特征讨论其能够调控 Co 原子在 ZnO 基体中分布形式的内在原因.

1 实验

采用 PLD 方法在 Si(100)面衬底上制备了 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 薄膜样品. 靶材是由高纯度(>99.99%)ZnO, Co_3O_4, Cr_2O_3, Li_2O 和 CuO 为原料按所需比例充分混合后,在 1473 K 下制备而成[25-26]. 所有的薄膜在 650 ℃, 1×10^{-4} Pa 氧气压下进行沉积. 采用的激光器为 KrF 受激准分子激光器,波长为 248 nm,重复频率为 5 Hz. 薄膜的组成成分是通过质子激发 X 射线发射分析仪及电感耦合等离子质谱仪测量得到. XRD 测试是通过飞利浦 X'Pert Pro 超级衍射仪在 Cu 靶 $K\alpha$ 射线照射下测试得到. Co, Cr, Cu 的 K 边 XAFS 谱是利用荧光法在上海国家同步辐射实验室(SSRF)BL14W1 光束线实验站以及北京国家同步辐射实验室(BSRF)的 1W1B 光束线实验站上测得. 北京同步辐射设备光电子能量为 2.5 GeV,最大工作电流为 250 mA,上海同步辐射设备光电子能量为 3.5 GeV,最大工作电流为 210 mA. XAFS 信号是通过 Athena 软件处理得到. XPS 是通过 ESCALAB MKII 用 Mg 靶 $K\alpha$ ($h\nu$=1 253.6 eV)激励源测试得到,获得的结合能通过 XPS C 1s ($h\nu$=1253.6 eV)谱进行过矫正.

2 结果与讨论

图 1 是 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 的 XRD 图. 很显然,在 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ 的 XRD 中只观察到了对应于 ZnO 的(002)和(004)晶面的衍射峰,表明 PLD 制备的 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ 具有纤锌矿结构并且是 C 轴择优取向生长. 当分别共掺杂了 Cr, Li 和 Cu 原子之后,除了(002)衍射峰宽化和强度降低外并没有观察到新的衍射峰,表明在 XRD 技术的探测能力下这些共掺杂原子既没有改变样品的纤锌矿结构,也没产生与 Cr, Li 和 Cu 原子相关的杂相. 值得注意的是,与 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ 相比, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$ 的(002)衍射峰明显向低角度移动,意味着在我们的制备条件下共掺杂的 Li 原子占据了 ZnO 的间隙位,与 Yi 等[27]的实验结果相一致.

众所周知,XRD 技术不能有效探测样品中存在的一些微量和尺寸只有几纳米的杂相. 因此,为了定量获得共掺杂原子对 Co 掺杂 ZnO 晶体结构的影

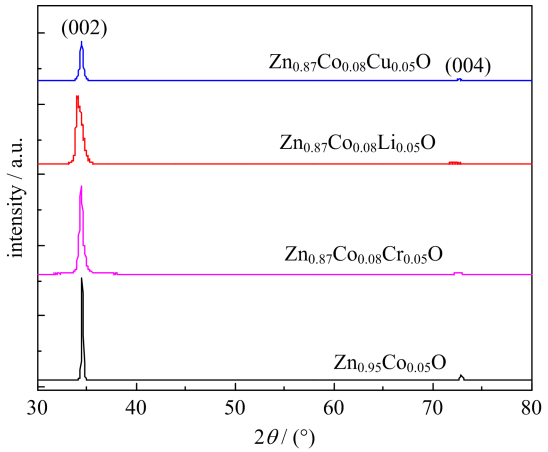


图 1　$Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1　The X-ray diffraction patterns of the $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$ and $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ thin films

响,我们利用具有元素分辨的 XAFS 技术研究了共掺杂 ZnO 样品的局域结构. 图 2 显示了 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$, $Zn_{0.87}Co_{0.08}Li_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$样品的 Co K 边的 $k^2\chi(k)$函数和径向函数(RSF). 为了参比,在图 2 中也给出了 ZnO 中 Zn 的 K 边以及金属 Co 中的 Co K 边 $k^2\chi(k)$函数和径向结构函数. 从图 2(a)中可以看出,随着 Li 和 Cu 的依次共掺杂,在 Co K 边的 $k^2\chi(k)$中出现的对应于金属 Co 的特征峰 b 越来越明显. 与之相反,在共掺杂了 Cr 原子之后,对应于 ZnO 的特征峰 a 更加明显. 图 2(b)的 RSF 进一步表明,共掺杂的 Cr,Li 和 Cu 原子对样品中 Co 原子的局域结构有着截然不同的影响. 在 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$ 的 RSF 中,除了在 1.5 Å(Co—O 配位)和 2.9 Å(Co—Zn 配位)附近出现了对应于 ZnO 的 Zn—O 和 Zn—Zn 两个配位峰外,在 2.2 Å 附近出现了一个对应于金属 Co 团簇的特征峰. 这表明掺杂的 Co 原子在 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$中有两种不同的存在形式:一部分 Co 原子占据 ZnO 中 Zn 的格点位置;另一部分 Co 原子是以金属 Co 团簇的形式存在,与先前很多报道相一致[8,20]. 当共掺杂 Cr 原子之后,对应于替代位 Co 原子的两个配位峰依然存在,但 2.2 Å 处对应于金属 Co 团簇的特征峰消失了. 与之相反,在共掺杂 Cu 和 Li 原子之后,对应于金属 Co 团簇的特征峰显著增强. 这些结果表明,共掺杂 Cr,Cu 和 Li 原子能够有效调控 Co 原子在 ZnO 基体中的分布形式:Cr 原子抑制 Co 团簇的形成,利于更多的 Co 原子替代 ZnO 中的 Zn 原子;Cu 和 Li 原子则促进了 Co 团簇的形成.

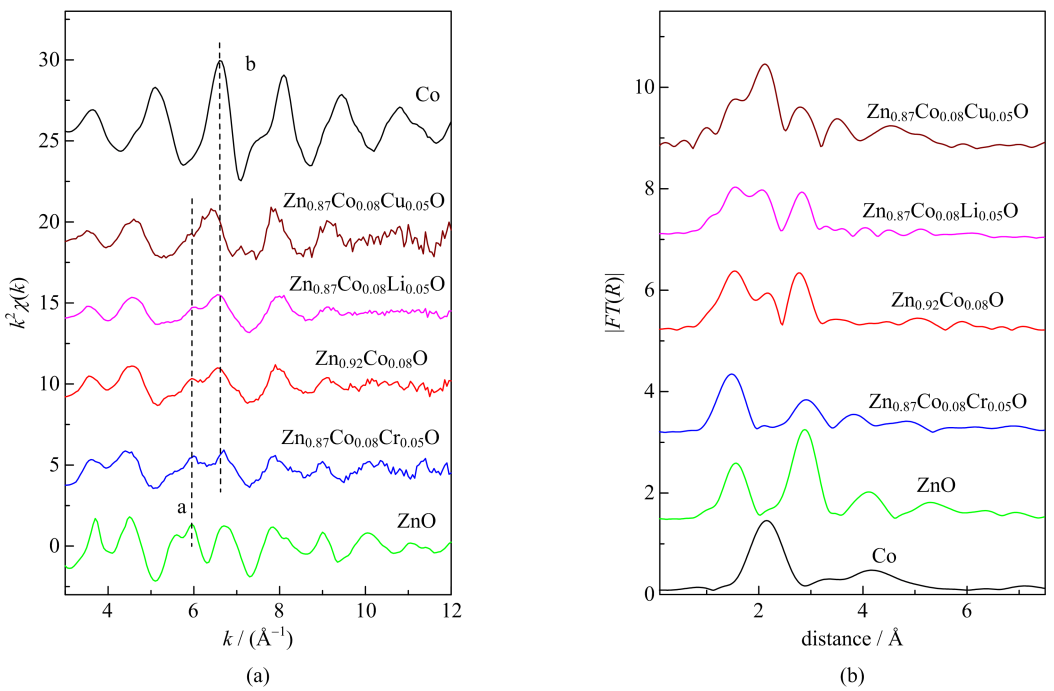
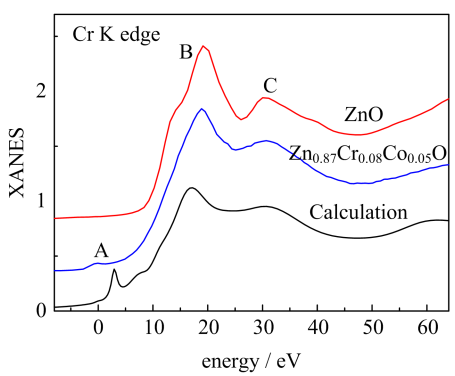


图 2　用 PLD 方法制备的样品、金属 Co 中 Co K 边 $k^2\chi(k)$ 函数和 ZnO 中 Zn 的 K 边 $k^2\chi(k)$ 函数(a)和径向结构函数(b)

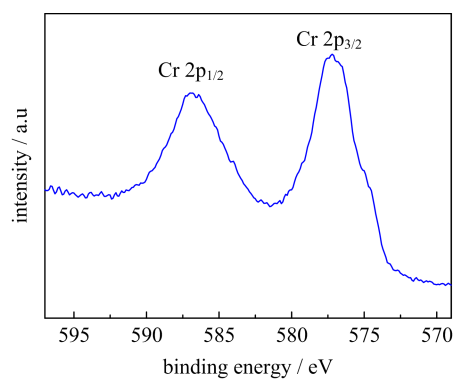
Fig. 2　The Co *K*-edge $k^2\chi(k)$ functions for the samples prepared by PLD, Co mental, the Zn *K*-edge $k^2\chi(k)$ function of ZnO (a), and the radial structure function (b)

为了深入理解共掺杂的 Cr 和 Cu 原子对 Co 在 ZnO 分布形式的调控作用，我们利用 X 射线吸收近边结构(XANES)研究了 Cr 原子和 Cu 原子在 ZnO 中的占位特点. 由图 3(a)可知，除了边前峰 A(归因于电子从 Cr 1s 到 Cr 3d 和 O 2p 杂化能级的未占据态的跃迁)，$Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$ 样品的 Cr K 边 XANES 表现出了与 ZnO 的 Zn K 边 XANES 相似的谱线特征峰(B 和 C)：B 峰对应的是电子从 Cr 1s 到 4p 的能级跃迁；C 是与近邻原子所形成的多重散射峰. 而且，基于 Cr 替代 ZnO 中 Zn 原子的结构模型计算出的理论 Cr K 边 XANES 完全重构出了其实验谱的主要特征峰(A，B 和 C). 这表明在 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$样品中共掺杂的 Cr 原子替代了 ZnO 中的 Zn 原子. 计算所采用的 Cr 掺杂 ZnO 团簇包含 125 个原子. 在计算过程中选择了 Hedin-Lundqvist 模型作为交换作用势，采用了末态定则(考虑了 core-hole 效应). 另外，交换作用势吸收边参数移动了 0.8 eV，并添加了额外的展宽 0.6 eV. 另外，由图 3(c)可知，$Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 样品的 Cu K 边 XANES 明显不同于 ZnO 的 Zn K 边 XANES，表明共掺杂的 Cu 原子没有替代 ZnO 中的 Zn 原子. 通过与金属 Cu 的 Cu K 边 XANES 相比可知，$Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 样品的 Cu K 边 XANES 表现出了与金属 Cu 的 Cu K 边 XANES 相类似的谱线特征峰(A，B，C 和 D). 并且基于 Cu 团簇模型计算出的理论 Cu K 边 XANES 很好地重构这些特征峰. 这些结果表明，共掺杂在 ZnO 中的 Cu 原子是以团簇的形式而不是替代位形式存在. XPS 结果则进一步表明：①占据 Zn 格点位置的 Cr 离子价态是+3 价，归因于在 Cr 2p XPS 的 576.9 eV 和 586.1 eV 附近出现了两个分别对应于 Cr $2p_{3/2}$ 和 Cr $2p_{1/2}$ 的特征峰[28-29]；② 共掺杂的 Cu 原子是 0 价，归因于在 Cu 2p XPS 的 932.3 eV(Cu $2p_{3/2}$)和 952.3 eV (Cu $2p_{1/2}$)附近的两个特征峰与金属 Cu 的 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 峰相匹配[30].

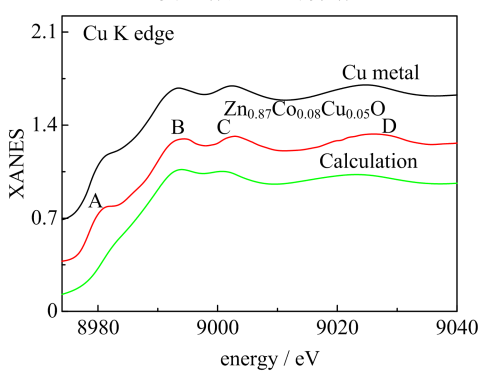
综合上面的实验结果，我们可以知道，通过共掺杂 Cr，Li 和 Cu 原子能有效调控 Co 原子在 ZnO 的分布特征，且其调控效果明显依赖于共掺杂原子在



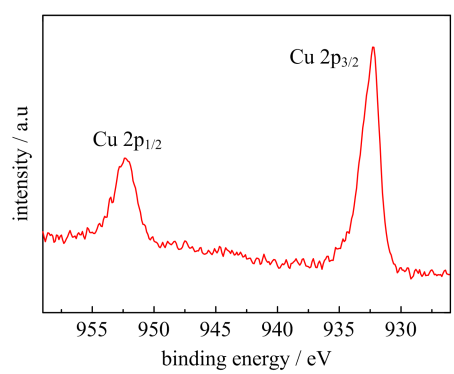
(a) $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$薄膜Cr的K边XANES的实验谱和理论计算谱



(b) $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$薄膜的XPS谱图



(c) $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$薄膜Cu的K边XANES的实验谱和理论计算谱



(d) $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$薄膜的XPS谱图

图 3 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$ 薄膜及 $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ 薄膜的 XANES 及 XPS 谱图

Fig. 3 XANES and XPS spectra for the $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cr_{0.05}O$ and $Zn_{0.87}Co_{0.08}Cu_{0.05}O$ thin films

ZnO 基体中的占位特点：替代位的 3 价 Cr 离子抑制了 Co 团簇的形成，利于更多的 Co 原子替代 Zn 原子；而 Cu 团簇和间隙位的 Li 原子则促进了 Co 团簇的形成，阻碍了 Co 原子对 Zn 原子的有效替代. 众所周知，处于替代位的 Co 离子是＋2 价与 ZnO 中的 Zn 离子价态相一致. 根据自旋化分解效应，这些替代位的 Co 离子在 ZnO 基体中形成了一个局域的 Co 富集区[10,31]. 当富 Co 区域的替代位的 Co 离子浓度超过一个临界值时，替代位的 Co 离子就团聚形成金属 Co 团簇，正如在我们的 $Zn_{0.92}Co_{0.08}O$和 Venkatesan 等的 Co 掺杂 ZnO 样品中所观察到的结果. 形成能计算表明，在 Cr 和 Co 原子共掺杂的样品中，替代位 Cr 离子与替代位 Co 离子易形成 Cr^{3+}—O—Co^{2+} 的复杂体. 而 Co^{2+} 和 Cr^{3+}之间存在着的电子相互作用则阻碍了替代位 Co^{2+}之间的相互靠近，使局域区域的替代位 Co 离子的浓度达不到转变成形成金属 Co 团簇的临界值，进而抑制了 Co 团簇的产生. 与之相反，Cu 团簇或间隙位的 Li 原子存在时，其附近区域的替代位 Co 原子的形成能显著提高，意味着在围绕着 Cu 团簇或间隙位 Li 原子的邻近 ZnO 区域内很难出现替代位的 Co 离子. 换言之，更多替代位的 Co 离子聚集在 Co 的富集区域内，使 Co 富集区的替代位 Co 离子浓度很容易达到转变成形成金属 Co 团簇的临界值，进而在样品中形成了更高含量的 Co 团簇. 值得注意的是，在间隙位 Li 原子的近邻区域中，替代位 Co 原子的形成能低于 Cu 团簇邻近区域内的替代位 Co 原子的形成能. 这意味着在 Co 和 Cu 共掺杂的 ZnO 中，其形成 Co 团簇的相对含量高于 Co 和 Li 共掺杂的 ZnO 样品.

3　结论

利用 XRD 和 XAFS 等技术对比研究了在共掺杂 Cr，Li 和 Cu 前后，Co 原子在 ZnO 基体中的空间分布特点. 在 Co 掺杂的 ZnO 样品中，Co 原子以替代位和金属 Co 团簇的两种形式存在于 ZnO 基体中. 当共掺杂 Cr 原子之后，样品中的 Co 团簇消失，掺杂的 Co 原子只以替代位的形式分布在 ZnO 基体中. 与之相反，当共掺杂了 Cu 原子或 Li 原子之后，样品中的 Co 团簇的相对含量显著增加. 这些结果表明，通过共掺杂 Cr，Li 和 Cu 原子能有效调控 Co 原子在 ZnO 的分布特征. 进一步分析表明，Cr 与 Cu(Li)之所以对 ZnO 中的 Co 原子分布形式具有截然不同的调控作用，可能是归因于它们在 ZnO 基体中的不同占位特点. 这个研究工作为人们有效调控掺杂磁性离子在稀磁半导体中的分布特点提供了新思路.

参考文献(References)

[1] DIETL T, SATO K, FUKUSHIMA T, et al. Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals [J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(4): 1 311-1 377.

[2] OHNO H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. Science, 1998, 281 (5379): 951-956.

[3] SCHIMPF A M, KNOWLES K E, CARROLL G M, et al. Electronic doping and redox-potential tuning in colloidal semiconductor nanocrystals [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(7): 1 929-1 937.

[4] SUN Z H, YAN W S, YAO T, et al. XAFS in dilute magnetic semiconductors [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(38): 13 779-13 801.

[5] LEE S, KIM B S, PARK J H, et al. Study on the formation of magnetic nanoclusters and change in spin ordering in Co-doped ZnO using magnetic susceptibility [J]. RSC Advances, 2015, 5(81): 65 840-65 846.

[6] KURODA S, NISHIZAWA N, TAKITA K, et al. Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors [J]. Nature Materials, 2007, 6(6): 440-446.

[7] BONANNI A, NAVARRO-QUEZADA A, LI T, et al. Controlled aggregation of magnetic ions in a semiconductor: an experimental demonstration [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(13): 135502.

[8] VENKATESAN M, COEY J M D. Magnetic, magnetotransport, and optical properties of Al-doped $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ thin films [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90:242508.

[9] WHITE M A, OCHSENBEIN S T, GAMELIN D R. Colloidal nanocrystals of wurtzite $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0\leqslant x\leqslant 1$): Models of spinodal decomposition in an oxide diluted magnetic semiconductor [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(22): 7 107-7 116.

[10] CHAMBERS S A. Epitaxial growth and properties of doped transition metal and complex oxide films [J]. Advanced Materials, 2010, 22(2): 219-248.

[11] DIETL T. From our readers: Self-organized growth controlled by charge states of magnetic impurities [J]. Nature Materials, 2006, 5(9): 673-673.

[12] AWAN S U, HASANAIN S K, AWAN M S, et al. Raman scattering and interstitial Li defects induced

polarization in co-doped multiferroic $Zn_{0.96-y}Co_{0.04}Li_yO$ ($0.00\leqslant y\leqslant 0.10$) nanoparticles [J]. RSC Advances, 2015, 5(50): 39 828-39 839.

[13] YAN W S, LIU Q H, WANG C, et al. Realizing ferromagnetic coupling in diluted magnetic semiconductor quantum dots [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(3): 1 150-1 155.

[14] WANG C, CAI L, FENG Y J, et al. An electrostatic nanogenerator based on ZnO/ZnS core/shell electrets with stabilized quasi-permanent charge [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(24): 243112.

[15] KITTILSTVED K R, LIU W K, GAMELIN D R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-TC ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors [J]. Nature Materials, 2006, 5(4): 291-297.

[16] SUN Z H, YANG X Y, WANG C, et al. Graphene activating room-temperature ferromagnetic exchange in cobalt-doped ZnO dilute magnetic semiconductor quantum dots [J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10 589-10 596.

[16] NEY A, OLLEFS K, YE S, et al. Absence of intrinsic ferromagnetic interactions of isolated and paired Co dopant atoms in $Zn_{1-x}Co_xO$ with high structural perfection [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(15): 157201.

[18] HEALD S M, KASPAR T, DROUBAY T, et al. X-ray absorption fine structure and magnetization characterization of the metallic Co component in Co-doped ZnO thin films [J]. Physical Review B, 2009, 79(7): 075202.

[19] KITTILSTVED K R, SCHWARTZ D A, TUAN A C, et al. Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in Co^{2+}: ZnO [J]. Physical Review Letters, 2006, 97(3): 037203.

[20] YAO T, YAN W S, SUN Z H, et al. Magnetic property and spatial occupation of Co dopants in $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ nanowires [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(32): 14 114-14 118.

[21] SHARMA V, VARMA G. Effect of Al and Sb doping on the magnetic properties of ZnMnO and ZnCoO [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7): 07C510.

[22] XU H, LIU Y, XU C, et al. Room-temperature ferromagnetism in (Mn, N)-codoped ZnO thin films prepared by reactive magnetron cosputtering [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(24): 2 502.

[23] ZHANG H, CAO Y, YANG Z, et al. Enhanced room temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO mediated by interstitial H [J]. Materials Letters, 2012, 89: 209-211.

[24] PAN F, SONG C, LIU X, et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2008, 62(1): 1-35.

[25] YAN W S, SUN Z H, LIU Q H, et al. Mediating distribution of magnetic Co ions by Cr-codoping in (Co, Cr): ZnO thin films [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(4): 042504.

[26] ZHANG S B, HU F C, HE J F, et al. Interplay between occupation sites of (Co, Cu) codopants and crystal orientation of ZnO matrix [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(47): 24 913-24 919.

[27] YI J B, LIM C C, XING G Z, et al. Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO [J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13): 137201.

[28] YANG Y, ZENG F, PAN F, et al. Room temperature multiferroic behavior of Cr-doped ZnO films [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(6): 064102.

[29] SCHNEIDER L, ZAITSEV S, JIN W, et al. Fabrication and analysis of Cr-doped ZnO nanoparticles from the gas phase [J]. Nanotechnology, 2009, 20(13): 135604.

[30] BIESINGER M C, LAU L W, GERSON A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn [J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 887-898.

[31] SUN Z H, YAN W S, ZHANG G B, et al. Evidence of substitutional Co ion clusters in $Zn_{1-x}Co_xO$ dilute magnetic semiconductors [J]. Physical Review B, 2008, 77(24): 245208.