

水热法合成 $Zn_{1-x}Co_xS$ 纳米棒的光学性能

赵文华^{1,2}, 魏智强^{1,2}, 朱学良², 张旭东², 冯旺军², 姜金龙²

(1. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以乙二胺为修饰剂, 采用水热法合成了不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米棒, 并通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线能量色散分析谱仪(EDS)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、光致发光光谱(PL) 和傅里叶红外光谱(FT-IR)对样品的晶体结构、形貌和光学性能进行表征。结果表明, 所有样品都具有结晶良好的六方纤锌矿结构, 样品中掺杂的 Co^{2+} 以替代 Zn^{2+} 的形式进入到 ZnS 晶格中。形貌为一维的纳米棒状, 分散性良好。随着 Co 掺杂量的增加, 晶胞体积逐渐减小, 晶粒尺寸增大, 晶格常数发生收缩。UV-vis 光谱发现掺杂样品的光学带隙发生了红移现象。PL 谱图表明样品存在紫光(402 nm)、蓝光(470 nm)、黄光(600 nm)和红外光(826 nm) 4 个明显的发光峰, 随着 Co 掺杂浓度的增加, 发光强度呈减小趋势。红外光谱的吸收峰位并没有随着掺杂浓度的增加而发生变化。

关键词: Co 掺杂; ZnS; 水热法; 微观结构; 光学性能

中图分类号: O472⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3148-07

随着科学技术的飞速发展, 纳米半导体材料表现出独特的物理和化学特性, 为人们设计新的产品以及传统产品的升级换代提供了良好机遇。稀磁半导体是利用 3d 族过渡金属或 4f 族稀土金属的磁性离子替代 II-VI 族、IV-VI 族、II-V 族或 III-V 族等化合物半导体中的部分非磁性阳离子而形成的三元或者多元的新型半导体材料^[1-3], 能够同时利用电子的电荷和自旋特性, 在自旋场效应晶体管、逻辑器件、自旋极化的发光二极管、磁感应器、光隔离器、半导体激光器集成电路和量子计算机等领域有着广阔的应用前景^[4-8]。ZnS 是一种 II-VI 族化合物直接带隙半导体材料, 禁带宽度为 3.68 eV, 是良好的掺杂基质。相对于体相材料, 当纳米晶 ZnS 的颗粒尺寸小于激子玻尔半径时, 具有表面效应和量子限域效应, 使其呈现独特的发光性能和电磁性能^[7,8]。因此, 可以通过控制制备工艺、改变掺杂元素种类以及掺杂量来调整 ZnS 的晶体结构和能带结构, 进而有效改善 ZnS 的电学、磁学和光学性能^[9-11]。

近年来, 人们通过掺杂方式对 ZnS 基质进行改性, 调节 ZnS 中的载流子与硫空位和锌填隙等缺陷浓度和结晶质量, 或改变载流子的类型和浓度或者局部的载流子状况, 制备出均匀替代掺杂均相的本征稀磁半导

体, 从而改善其物理性能。结果发现, 通过钕(Nd)^[12]、铬(Cr)^[13]、铕(Eu)^[14]和镍(Ni)^[15]等元素掺杂的硫化锌稀磁半导体, 可以有效控制其光学和磁学性能, 而目前有关钴(Co)掺杂硫化锌(ZnS)纳米稀磁半导体对其光学性能的影响研究却鲜有报道。本实验以乙二胺为修饰剂, 采用水热法合成不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米棒, 并通过 XRD、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线能量色散分析谱仪(EDS)、紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、光致发光光谱(PL) 和傅里叶红外光谱(FT-IR)对样品的晶体结构、形貌、光学性能进行表征。

1 实验

本实验中使用的原料都为分析纯。在合成过程中, 主要试剂有醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)、硫脲($(NH_2)_2CS$)、氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)、乙二胺($C_2H_8N_2$)、无水乙醇和去离子水等。样品通过水热法制备: 根据 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 的化学摩尔比, 按金属阳离子 $Co:Zn=x:(1-x)$ 的摩尔比配制原料, 锌源和硫源均按照 1:5 摩尔比配置。分别称取 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $(NH_2)_2CS$ 和 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 并将其溶解

收稿日期: 2017-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51261015); 甘肃省自然科学基金(1308RJZA238)

作者简介: 赵文华, 女, 1991 年生, 硕士生, 兰州理工大学理学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973780, E-mail: zqwei7411@163.com

在乙二醇和蒸馏水按照 1:1 配置好的溶剂当中，得到混合金属盐溶液。再将所得溶液用磁力搅拌器进行充分搅拌至完全溶解，形成均匀稳定的混合溶液。然后将所得混合溶液转移至 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的反应釜中，填充度为 80%。最后封闭反应釜并将其放进电热恒温干燥箱中，使其在 200 °C 恒定温度下加热 12 h。待反应结束后，自然冷却至室温，取出反应釜。去除上层清液，对所得沉淀分别用去离子水和无水乙醇反复多次交替离心清洗，以清除多余的表面活性剂及杂质，即可得到 Zn_{1-x}Co_xS 样品。将样品置于真空干燥器中在 60 °C 下干燥备用。

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K α 辐射，波长为 0.154 056 nm，扫描步长为 0.02°，扫描范围为 10°~90°，扫描速度 0.005°/s) 对样品进行物相分析和晶体结构分析，用 XRD 峰位中的半高宽值，通过谢乐公式求得平均晶粒尺寸；采用 Quanta 200FEG 型场发射扫描电子显微镜和 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对样品进行形貌、粒径及其分布等分析；采用 TEM 中的 X 射线能量色散分析谱仪(EDS) 来确定其化学成分；采用紫外-可见近红外光谱仪(Lambert 950)对样品的吸收光谱进行测定；利用荧光发光光度计 PerkinElmer 以波长为 300 nm 的激发波对样品进行光致发光光谱的测量；使用红外光谱仪(Nexus 670)对样品的傅里叶红外变换光谱进行测量。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

不同掺杂浓度的 Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。从图中明显观察到，纯 ZnS 样品在 2 θ 在 26.91°, 28.50°, 30.53°, 39.61°, 47.56°, 51.78° 和 56.39° 的位置出现了 7 个明显的特征衍射峰，分别与 ZnS 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面相互对应。当样品中掺杂 Co 元素时，所有样品衍射峰的位置和相对强度与 ZnS 标准卡片基本一致，表明本方法所制备的 ZnS 样品属于六方纤锌矿晶体结构。随着样品中 Co 掺杂量的增加，各个衍射峰相对于纯样品的衍射峰略有宽化的趋势。同时从图谱中可以明显看出，各样品的衍射峰比较尖锐，峰宽较窄，说明晶体质量良好。XRD 图谱中并没有 Co 的金属团簇以及其它硫化物杂质相的衍射峰，表明样品为纯相，没有第二相存在，这也能说明金属离子 Co²⁺ 以替代 Zn²⁺ 的形式掺杂进入到 ZnS 晶格中。

Zn_{1-x}Co_xS 样品的平均晶粒尺寸、晶面间距和晶格常数分别通过谢乐公式、布拉格公式和晶体学公式

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + l^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}$$

来计算。六方纤锌矿结构的单位晶胞体积使用 $V = 0.866a^2c$ 来计算。不同掺杂浓度的 Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) 样品(002)面对应的 X 射线衍射峰 2 θ 值、半高宽 (FWHM)、晶粒尺寸、晶胞体积、晶面间距(d_{hkl})和晶格常数(a 和 c) 如表 1 所示。从表中可以明显看出，Zn_{1-x}Co_xS 样品(002)晶面衍射峰的 2 θ 值、晶面间距和晶格常数呈现规律性的变化。与纯 ZnS 相比，掺杂样品的衍射角明显小于纯样品，且随着钴掺杂浓度的增加，衍射角向着高角度方向移动。与之相对应的晶面间距变小，晶格常数、半高宽也随之减小。这是由于掺杂引起 ZnS 主晶格纤锌矿结构中 Zn²⁺ 部分被 Co²⁺ 取代，且 Co²⁺ 的半径 (0.072 nm) 小于 Zn²⁺ 的半径 (0.074 nm)，从而引起了晶格畸变。随着掺杂浓度增加，掺杂样品的晶格收缩，但相比纯 ZnS 样品，晶格常数呈现增大趋势。同时，Zn_{1-x}Co_xS 样品的晶胞体积和晶粒尺寸随掺杂 Co 离子浓度的变化关系如图 2 所示。可见掺杂样品的单位晶胞体积大于纯样品。随着掺杂 Co 离子浓度的增加，样品晶胞体积逐渐减小，晶粒尺寸呈增大趋势。这一结果表明 Co²⁺ 掺杂并进入 ZnS 晶格，成功替代部分 Zn²⁺ 位置。与此同时，可以通过适当调整 Co 的掺杂

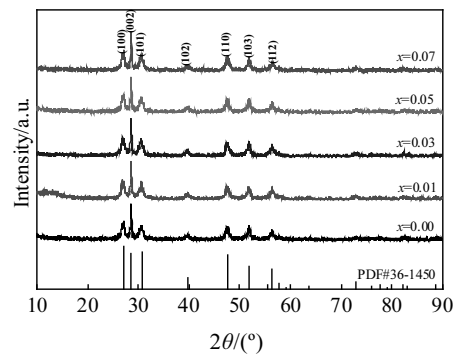


图 1 Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) 纳米棒的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) nanorods

表 1 Zn_{1-x}Co_xS 样品的 XRD 测试结果

Table 1 XRD results of Zn_{1-x}Co_xS samples

x	2 θ (°)	FWHM/(°)	d_{hkl} /nm	a /nm	c /nm	Cell volume/ $\times 10^{-3}$ nm ³	D /nm
0.00	28.521	0.246	0.3127	0.3815	0.6254	78.83	31
0.01	28.481	0.240	0.3131	0.3833	0.6263	79.71	32
0.03	28.499	0.236	0.3130	0.3829	0.6261	79.52	33
0.05	28.508	0.230	0.3129	0.3824	0.6257	79.27	34
0.07	28.519	0.224	0.3128	0.3818	0.6255	78.96	35

比例, 进一步控制样品的晶粒尺寸, 从而改变样品的微观结构。

2.2 形貌分析

图 3 为纯 ZnS 和 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 样品的 FESEM 图。由图 3a 可以看到, 纯 ZnS 样品的形貌全部为一维纳米棒状结构, 纳米棒的直径在 30~40 nm 之间, 平均直径约为 35 nm, 棒的长度主要分布在 100~300 nm 范围内, 棒状结构笔直, 粗细比较均匀, 分散性较好。图 3b 是掺杂后 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 样品的 FESEM 图。由图可见, 掺杂后样品的棒状结构没有改变, 与纯 ZnS 样品相比, Co 掺杂样品的表面比较光滑, 棒状结构变得粗短, 即长/径比变低, 有一定的团聚现象。

图 4 为 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 样品的 HRTEM 图像。从图中可以看到, 样品的形貌与 FESEM 图所观察到的一致, 是直径约为 35 nm、笔直光滑的一维纳米棒, 长度主要分布在 100~300 nm 之间。图 4a 是整体的 HRTEM 图像, 可以看出纳米棒分散性良好, 表面光滑。图 4b 为 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 样品局部的高倍放大 HRTEM 图像, 显现出清晰的晶格条纹且排列整齐, 无结构缺陷, 说明纳米棒结晶程度良好。计算得到晶面间距为 0.312 nm, 与典型 ZnS 纤锌矿型结构的(002)晶面基本对应, 说明 ZnS 纳米棒沿着(002)晶面择优生长。HRTEM 的研究结果进一步表明, 本方法所制备样品为六方纤锌矿晶体结构, 与 XRD 的结果相吻合。

2.3 元素分析

图 5 展示了纯 ZnS 和 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 纳米棒的 EDS 能谱。从图 5a 可以看出, 纯硫化锌纳米棒主要包含 C、O、S 以及 Zn 4 种元素, 没有发现 Co 元素。C、O 元素主要来源于在水热反应过程中的有机化合物, 也可能是用去离子水和无水乙醇对样品进行洗涤过程中引

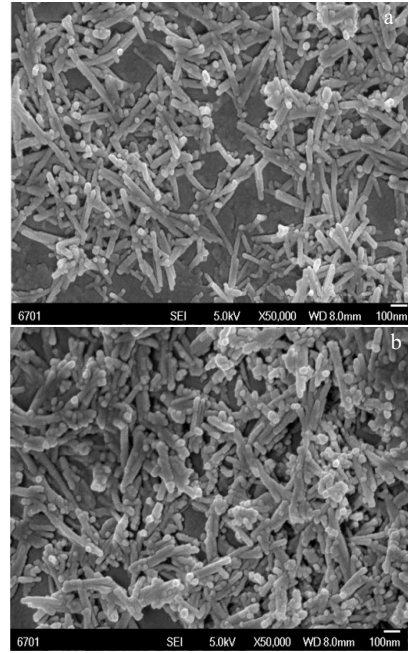


图 3 纯 ZnS 和 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 样品的 FESEM 图

Fig.3 FESEM micrographs of pure ZnS (a) and Zn_{0.95}Co_{0.05}S (b)

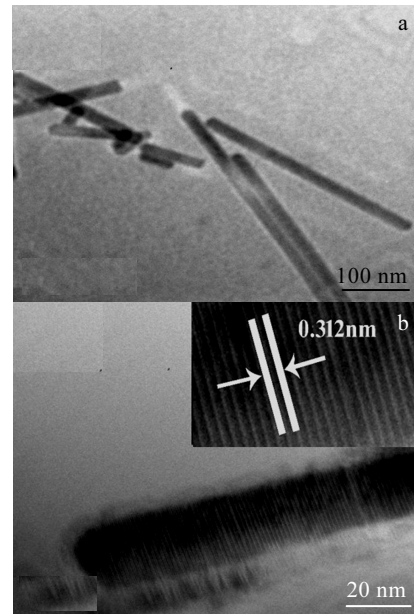


图 4 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 纳米棒的 HRTEM 图

Fig.4 HRTEM micrographs of Zn_{0.95}Co_{0.05}S nanorods (a) and partial enlargement (b)

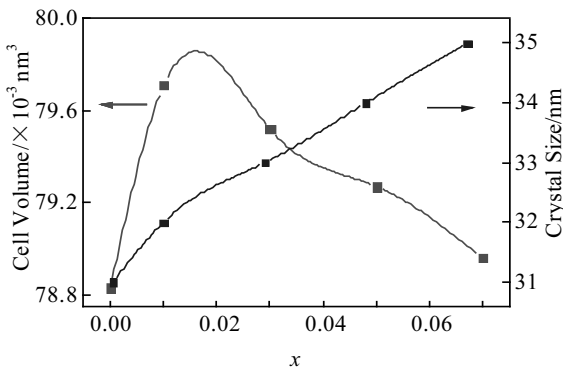


图 2 Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) 纳米棒的晶胞体积和晶粒尺寸随 x 的变化

Fig.2 Cell volume and crystal size varying with x of Zn_{1-x}Co_xS (x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07) nanorods

入的。图 5b 鲜明地展示出了除了以上元素以外, 还存在 Co 的特征峰, 说明掺杂样品中存在 Co 元素。定量分析表明, 在实验误差的范围内, 质量分数和原子分数与化学计量比近乎相等。这进一步验证了 XRD 分析结果,

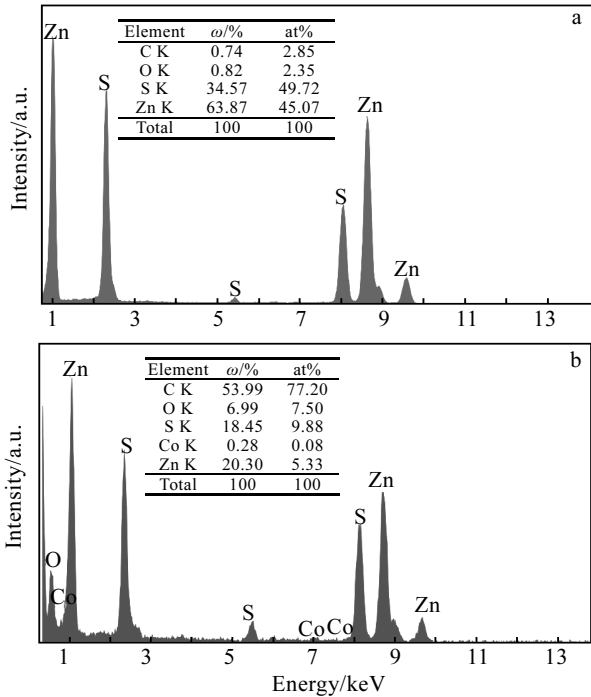


图 5 纯 ZnS 和 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 的 X 射线能量色散分析谱
Fig.5 EDS spectra of pure ZnS (a) and Zn_{0.95}Co_{0.05}S (b)

表明水热法成功制备了 Co 掺杂 ZnS 稀磁半导体，同时 Co²⁺成功进入并替代了 ZnS 晶格中 Zn²⁺的位置。

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

图 6 为样品的紫外-可见吸收光谱。如图 6a 所示，不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$)样品的紫外-可见吸收区主要分为 3 部分：200~300 nm 范围的光强恒定吸收区、300~330 nm 范围的光吸收跃迁区和 330 nm 之后的光弱吸收区。随着入射光波长的增加，掺杂样品的吸收能力逐渐减弱。这表明 ZnS 具备价电子在吸收一定光能量后向导带跃迁的半导体特性。此外，在 732、710 和 670 nm 位置出现了比较弱的吸收峰（图 6a 插图）。而且随着钴掺杂浓度的增加，这些吸收峰的强度呈现出明显的增强趋势。这些吸收峰是由于 Co²⁺进入并替代四面体 Zn²⁺的位置，引起高自旋态 Co²⁺离子的能级之间的跃迁吸收所产生的，分别对应 Co²⁺的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2F(G)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(P)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(G)$ 能级，这也进一步证实了实验所制备的样品中确实掺杂有 Co²⁺的成分^[16]。

对于直接带隙 ZnS 半导体材料，样品的光学带隙可利用漫反射光谱进行分析。反射系数(R)存在 Kubelka-Munk 相关函数 $F(R)$ 的关系： $F(R)=(1-R)^2/2R$ 。 $Zn_{1-x}Co_xS$ 纳米棒的带隙可以通过图 6b~6f 中 $[F(R)hv]^2-hv$ 的关系曲线求出，曲线的横坐标为 hv ，纵坐标为 $[F(R)hv]^2$ ，带隙 E_g 是将 $[F(R)hv]^2$ 与 hv 曲线的线性部分延长至 $F(R)=0$ 时在 hv 轴上截距得到的。通过图中数据计算得到纯 ZnS、Zn_{0.99}Co_{0.01}S、Zn_{0.97}Co_{0.03}S、Zn_{0.95}Co_{0.05}S 和 Zn_{0.93}Co_{0.07}S 样品的光学带隙宽度分别为 3.73、3.72、3.64、3.59 和 3.58 eV。由此可见，与纯 ZnS 样品相比，

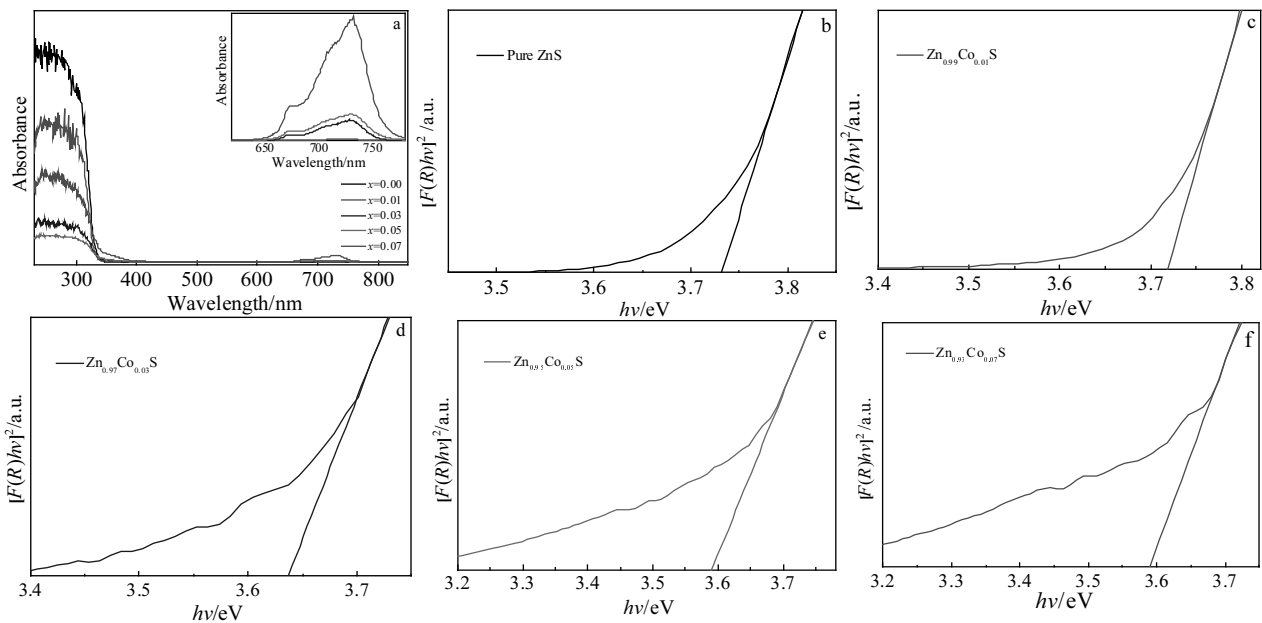


图 6 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$)纳米棒的 UV-vis 吸收光谱和 $[F(R)hv]^2-hv$ 曲线

Fig.6 UV-vis absorption spectrum (a) and $[F(R)hv]^2$ versus hv curves (b~f) of $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) nanorods

随着钴掺杂浓度的增加, 光学带隙呈减小的趋势, 掺杂样品出现红移现象。纯 ZnS 和掺杂 ZnS 样品带隙的微小变化表明有半导体激发态和 Co^{2+} 的 3d 能级之间能量的直接转移。红移现象是由于纳米晶粒的量子尺寸效应和表面效应, 随着 Co^{2+} 掺杂量的增加, 能带电子与主晶格 Zn 位的 Co^{2+} 局域 d 壳层电子之间的 sp-d 自旋交互作用所致。这也证明了主晶格中 Zn^{2+} 被 Co^{2+} 取代, 并且由于 Co^{2+} 的半径 (0.072 nm) 小于 Zn^{2+} 的半径 (0.074 nm), 从而导致了主晶格收缩使得导带电位变小, 价带电位变大, 能带减小^[17]。

2.5 光致发光光谱分析

图 7 为不同掺杂浓度 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米棒在室温下激发波长为 320 nm 的光致发光光谱图。由图可见, 纯 ZnS 样品主要有以 402 nm 为中心的紫光发光带、以 470 nm 为中心的蓝光发光带、以 600 nm 为中心的黄光发光带和以 826 nm 为中心的红外光发光带。掺杂 ZnS 样品相对于纯 ZnS 样品, 由于掺杂离子进入晶格影响 ZnS 中的缺陷, 改变了激子浓度, 最终导致样品的发光位置发生相应的变化。由于 Co 掺杂引起的量子限制效应, 各个发光带的位置轻微偏向长波方向, 发生了红移现象, 因此可以通过调节掺杂量来有效控制掺杂 ZnS 样品的发光特性。

在 PL 谱中, 由于导带下面存在浅深、深陷阱, 从而导致纳米晶表面缺陷、硫空位和 ZnS 晶格间隙缺陷发光, 因此在 402 nm 处出现紫光发光带^[18]。位于 470 nm 中心处的蓝光可归因于晶格内锌空位形成的自激活中心或是能带电子在硫空位与硫间隙之间的能量转移^[19]。位于 600 nm 中心处的黄光属于缺陷相关的发光, 主要源于在低的形成能处与氧相关的缺陷 (O^+)^[20]。在 ZnS 生长过程中, 氧杂质可能夹杂在硫脲或其他来源中, 在洗涤样品时未洗涤干净, 进而这些氧的点缺陷进入 ZnS 并替代了硫空位, 引起深层黄光的发光。类似与缺陷相关的黄光现象也在 GaN、 Zn_3N_2 中有解释。对于不同的掺杂浓度, 不同的缺陷中心作为辐射和非辐射中心。由于高的表面体积比, 很容易形成氧空位, 从而在 826 nm 附近出现红外发光峰^[21]。同时发现, 随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增加, 掺杂 ZnS 样品相对于纯 ZnS 样品, PL 谱图的发光强度呈现明显的减小趋势, 出现了猝灭迹象。这归因于掺杂的过渡金属作为电子俘获中心, 成为非辐射复合。由于过渡金属 Co 掺杂浓度的增加, 建立了更多的电子俘获中心, 从而导致发光强度的降低^[22]。这个现象也从侧面进一步证明了 Co^{2+} 已成功进入 ZnS 主晶格并取代 Zn^{2+} 的位置。

2.6 傅里叶红外光谱分析

采用 FT-IR 对不同掺杂浓度 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00,$

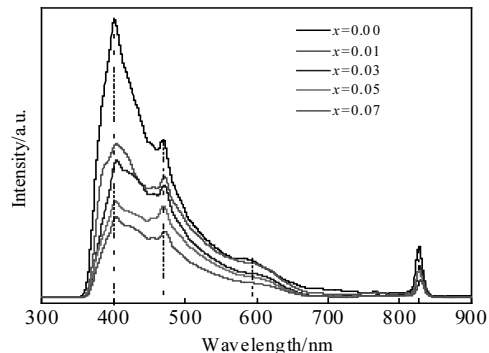


图 7 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米棒的光致发光光谱

Fig.7 PL spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) nanorods

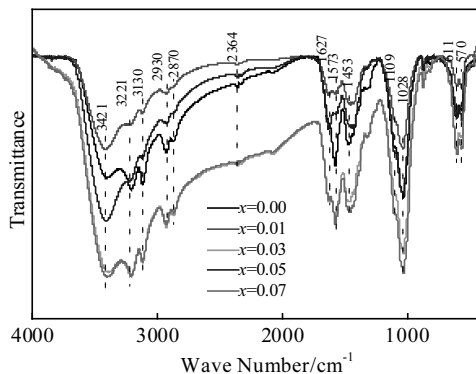


图 8 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米棒的傅里叶红外光谱

Fig.8 FT-IR spectra of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) nanorods

0.01, 0.03, 0.05, 0.07) 纳米棒样品进行化学键和元素成分分析, 测试结果如图 8 所示。在 1627 和 3421 cm^{-1} 处出现 2 个较明显的特征峰, 对应于水分子(毛细孔水, 表面吸附水、结构水)的吸收峰,前者是 H-O-H 的弯曲振动, 与游离水(毛细孔水, 表面吸附水)有关, 后者是反对称的 O-H 的伸缩振动, 与结构水和游离水有关, 这主要是由于在傅里叶红外光谱测试准备过程中, 使用吸水的 KBr 导致的。除水的吸收峰外, 在 3220、3130 cm^{-1} 处的峰是由于 N-H 键(制备过程中硫脲、乙二醇引入的)的伸缩, 在 2930 cm^{-1} 处的峰是由于 C-H 键的对称或不对称的伸缩, 在 2364 cm^{-1} 处的小峰则是氨基酸两性离子相关的 N-H_3^+ 的伸缩振动, 在 1627、1573 cm^{-1} 处微弱的峰是由于不对称的 NH_3^+ 的变形振

动, 在 1453 cm^{-1} 处对应的振动峰是羧酸盐中 $C=O$ 键的对称伸缩振动或不对称伸缩振动的吸收特征峰, 而在 1109 、 1028 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 $C-H$ 键的振动吸收峰。这表明样品中仍有少量的有机物未被完全洗涤掉, 因此最终产物中存在微量的有机物成分。在 $550\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 在 570 和 611 cm^{-1} 处出现的 2 个比较明显的特征峰, 则是 $Zn-S$ 伸缩振动表现出来的^[23]。随着 Co 掺杂浓度的增加, 样品的傅里叶红外谱图对应的峰位并没有明显的改变, 说明 Co^{2+} 成功进入 ZnS 晶格, 并替代 Zn^{2+} 的位置, 且没有改变其晶格结构, 这与 XRD 的结果也是一致的。

3 结 论

1) 采用水热法可以制备不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) 纳米材料, 样品呈一维纳米棒状形貌, 具有六方纤锌矿结构。其中的 Co^{2+} 以替代 Zn^{2+} 的形式掺杂进入到 ZnS 晶格中, 随着 Co 掺杂量的增加, 晶格常数和晶胞体积逐渐减小, 晶粒尺寸呈增大趋势。

2) 样品的 PL 谱图存在明显的紫光发光峰、蓝光发光峰、黄橙光发光峰和红外发光峰, 随着 Co 掺杂量的增加, 发光强度呈现减小趋势, 具有猝灭迹象。由于量子尺寸效应和表面效应, UV-vis 光谱发现掺杂样品的光学带隙增大, 发生红移现象。

3) 不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Co_xS$ 样品的红外光谱的吸收峰位并没有随着掺杂 Co 离子浓度变化而发生变化, 表明 Co^{2+} 成功取代 Zn^{2+} 格位进入 ZnS 晶格且不改变晶体结构。

参考文献 References

- [1] Bui D, Phan V N. *Annals of Physics*[J], 2016, 375: 313
- [2] Köseoğlu Y. *Ceramics International*[J], 2016, 42(7): 9190
- [3] Güney H, Coşkun C, Meral K *et al.* *Superlattices and Microstructures*[J], 2016, 94: 178
- [4] Chang C J, Chu K W, Hsu M H *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2015, 40(42): 14 498
- [5] Cao J, Liu Q Y, Han D L *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(58): 30 798
- [6] Kim J Y, Kim H, Shang H P *et al.* *Organic Electronics*[J], 2012, 13(12): 2959
- [7] Iqbal M J, Iqbal S. *Journal of Luminescence*[J], 2013, 134: 739
- [8] Tang J S, Wang K L. *Nanoscale*[J], 2015, 7(10): 4325
- [9] Nasser R, Elhouichet H, Férid M. *Applied Surface Science*[J], 2015, 351: 1122
- [10] Saikia D, Raland R D, Borah J P. *Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures*[J], 2016, 83: 56
- [11] Maheshwari R C, Tripathi R K. *Bulletin of Materials Science* [J], 1983, 5(5): 405
- [12] Poornaprakash B, Ramu S, Park S H *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 164: 104
- [13] Poornaprakash B, Naveen Kumar K N, Chalapathi U *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27(6): 6474
- [14] Poornaprakash B, Poojitha P T, Chalapathi U *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 181: 227
- [15] Yang P, Lü M, Xü D *et al.* *Applied Physics A: Materials Science & Processing*[J], 2002, 74(2): 257
- [16] Patel S P, Pivin J C, Patel M K *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [J], 2012, 324(13): 2136
- [17] Priyadharsini N, Elango M, Vairam S *et al.* *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2016, 49: 68
- [18] Kar S, Chaudhuri S. *Chemical Physics Letters*[J], 2005, 414(1-3): 40
- [19] Biswas S, Kar S, Chaudhuri S. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(37): 17 526
- [20] Khan W S, Cao C B, Ali Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2011, 65(14): 2127
- [21] Zhao J G, Jia C W, Duan H G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 461(1-2): 447
- [22] Kumar S, Verma N K. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2014, 25(2): 785
- [23] Reddy D A, Murali G, Poornaprakash B *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(13): 5206

Optical Properties of $Zn_{1-x}Co_xS$ Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method

Zhao Wenhua^{1,2}, Wei Zhiqiang^{1,2}, Zhu Xueliang², Zhang Xudong², Feng Wangjun², Jiang Jinlong²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling Nonferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Co-doped $Zn_{1-x}Co_xS$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) nanorods were synthesized by a hydrothermal method using ethylenediamine as a modifier. The crystal microstructure, morphology and optical properties of the sample were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray energy dispersive spectrometry (EDS), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), photoluminescence spectra (PL) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that all the samples synthesized by this method possess wurtzite structure with good crystallization, which indicates that all Co^{2+} successfully replaces the lattice sites of Zn^{2+} to generate single-phase $Zn_{1-x}Co_xS$. The morphology is one-dimensional rod-like shape with good dispersion. The grain size increases, the cell volume decreases and the lattice constant shrinks with the increase of Co content. The UV-vis spectra reveal that the red shift of band gap occurs in the doped $Zn_{1-x}Co_xS$ nanorods compared with the pure ZnS. The PL spectra show that the samples have obvious violet (402 nm), blue (470 nm), yellow (600 nm) and infrared (826 nm) emission peaks, and the luminescence intensity decreases with the increase of the Co doping concentration. The FT-IR spectrum shows that the absorption peak position does not change with the increase of the Co doping concentration.

Key words: Co-doped; ZnS; hydrothermal; microstructure; optical property

Corresponding author: Wei Zhiqiang, Ph. D., Professor, School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973780, E-mail: zqwei7411@163.com