Co 掺杂 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒的制备与光学性质

武晓娟[1]，魏智强[1,2]，陈秀娟[1,3]，冯旺军[2]，杨 华[1,2]，姜金龙[1,2]，元丽华[2]

(1. 兰州理工大学 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 理学院，甘肃 兰州 730050)

(3. 兰州理工大学 机电工程学院，甘肃 兰州 730050)

摘 要：以十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）为表面活性剂，采用水热法成功制备了不同掺杂比例的 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$（x=0，0.20，0.40 和 0.60）纳米晶。并对样品的晶体结构、形貌、化学成分、价态和光学性能进行表征。实验结果表明，本方法所制备的不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 纳米颗粒为尖晶石结构，晶化程度良好。根据 XRD 数据计算了晶胞参数 a、晶格间距 d_{hkl}、晶粒尺寸 D，随着掺杂 Co 离子浓度的增加，均表现为减小趋势。XPS 能谱显示大多数 Co 离子占据四面体中心位置，但有少量的 Co 离子占据八面体中心位置。随着掺杂 Co 离子浓度的增加，紫外吸收光的强度逐渐增加。

关键词：掺杂；$ZnAl_2O_4$；水热法；晶体结构；光学性能

中图法分类号：$O472^+.3$；$O472^+.5$ **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)04-1302-06

锌铝尖晶石（$ZnAl_2O_4$）是二元过渡金属氧化物，属于尖晶石结构，其通式为 AB_2O_4。其中 A 位代表二价金属离子（Zn^{2+}）占据的四面体位置，由 4 个氧离子包围形成的四面体空隙；B 位表示三价金属离子（Al^{3+}）占据的八面体位置，由 6 个氧离子包围形成的八面体空隙。尖晶石结构 $ZnAl_2O_4$ 的化学式为（$Zn_{1-c}Al_c$）$[Zn_cAl_{2-c}]O_4$，其中圆括号和方括号分别表示四面体（A）和八面体（B）间隙，c 是倒反系数。当倒反系数 c=0 时，$ZnAl_2O_4$ 为正尖晶石结构；当 c=1 时，为反尖晶石结构；当 0<c<1 时，为混合尖晶石结构。尖晶石中晶体格子中 A 位和 B 位金属离子可以相互替换，结果导致其性质具有多变性，同时在尖晶石结构中，八面体子格子的数目为四面体格子的两倍，有许多过渡金属离子能够填充到该结构中，因此可以方便地调节材料的物理性能。因此，铝酸锌具有独特的性能如高机械强度、高温稳定性、低温烧结可能性、低表面酸性、比较好的阳离子扩散性等等受到人们广泛关注。目前，$ZnAl_2O_4$ 在催化剂、催化载体[1,2]、高温陶瓷[3]、光学材料[4]、传感器[5]和电介质材料[6]等方面有很大的应用价值及应用前景。

近年来，人们通过控制制备工艺、改变掺杂元素种类以及掺杂量来调整半导体的晶体结构和能带结构，掺杂元素作为受主或者施主来提供空穴或者电子载流子来调整载流子类型、浓度及局部的载流子状况，从而达到有效控制新型半导体的电学、磁学和光学性能[7-11]。

尽管目前有关纳米结构纯 $ZnAl_2O_4$ 及过渡金属掺杂 $ZnAl_2O_4$ 的制备，人们已经发展了多种制备技术，主要有共沉淀法[12]、溶胶凝胶法[13]、水热法[14]、燃烧法[15]、高温固相法[16]等。但是关于过渡金属掺杂 $ZnAl_2O_4$ 半导体材料的研究仍十分有限。为了获得具有磁光性能的自旋纳米材料，掌握 $ZnAl_2O_4$ 半导体的磁性和光学性质及其起源与机理，探索纳米结构的潜在应用和提高 $ZnAl_2O_4$ 纳米器件的性能，需要进一步进行深入研究。

本研究利用水热法合成不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$（x=0、0.20、0.40 和 0.60，质量分数）半导体材料，并通过 X 射线衍射（XRD）、高分辨透射电子显微镜（HRTEM）和选区电子衍射（SAED）、X 射线能量色散分析谱仪（EDS）、傅里叶变换红外光谱（FT-IR）、X 射线光电子能谱（XPS）和紫外可见吸收光谱（UV-Vis）对样品的晶体结构、形貌、化学成分、价态和光学性能进行表征。

1 实 验

主要试剂有硝酸锌（$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$）、硝酸铝

收稿日期：2017-04-17

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：武晓娟，女，1985 年生，博士生，兰州理工大学材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050，电话：0931-2973780，E-mail: xjwu201011@126.com

（$Al(NO_3)_3·9H_2O$）、氢氧化钠（NaOH）、硝酸钴（$Co(NO_3)_2·6H_2O$）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）、无水乙醇和去离子水等，以上原料均为分析纯。$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品通过水热法制备，制备过程如下：根据化学量配比（x=0，0.20，0.40 和 0.60）分别称取 $Zn(NO_3)_2·6H_2O$、$Al(NO_3)_3·9H_2O$ 和 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ 完全溶于 60.0 mL 的蒸馏水中配制溶液 A。同时称取 40 mmol 的 NaOH 完全溶于 40.0 mL 的蒸馏水中，配置成溶液 B，并将溶液 A 和溶液 B 分别置于磁力加热搅拌器上进行充分搅拌至完全溶解。待溶液 A 和溶液 B 完全均匀溶解后，在磁力搅拌作用下将两种溶液混合均匀制成溶液 C。再称取 1 g 的 CTAB 缓慢地倒入溶液 C 中，继续搅拌至完全混合均匀。然后将所得混合溶液转移至 100 mL 的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 250 ℃恒定温度下加热 24 h，待反应结束后，关闭电源，自然冷却至室温。对所得沉淀分别用去离子水和乙醇反复多次交替离心洗涤，以清除多余的表面活性剂及杂质，并将样品置于真空干燥器中在 60 ℃下干燥，即可得到试样。

采用日本理学 Rigaku 公司的 D/Max-2400X 型射线衍射仪（XRD）对样品的晶体结构进行分析；采用日本电子公司（JEOL）的 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对样品的形貌和结构进行表征；采用日本电子光学公司 KEVEX 型 X 射线能量色散分析谱仪（EDS）分析样品所含的元素；采用傅里叶红外光谱（Nexus 670 FT-IR）对样品结构晶型进行分析；采用 X 射线电子能谱（XPS，PHI-5702，Al 靶）对样品的成分与价态分析；采用紫外可见（UV-Vis）分光光度计对样品的光谱进行研究。

2　结果与分析

2.1　XRD 分析

图 1 为不同含量 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$（x=0，0.20，0.40 和 0.60，质量分数）样品的 X 射线衍射图。纯 $ZnAl_2O_4$ 样品在 2θ 为 31.5°、36.8°、44.9°、47.3°、56.2°、58.1°、65.3°、73.6°和 77.3°的位置出现了 9 个明显的特征衍射峰，分别与 $ZnAl_2O_4$ 的（220）、（311）、（400）、（331）、（422）、（511）、（440）、（620）和（533） 晶面一一对应，同时发现各主要衍射峰的位置和相对强度与 $ZnAl_2O_4$ 的 JCPDS 卡片（No. 00-005-0669）基本一致，说明本方法所制备的 $ZnAl_2O_4$ 样品为立方尖晶石结构。当样品中掺杂 Co 离子时，各个衍射峰相对于无掺杂样品的衍射峰略有宽化的趋势，但由图谱中可以明显看出，各样品的衍射峰还是较尖锐，峰宽较窄，说明样品结晶性较好。此外掺杂量从 0%到 40%样品的 XRD 图谱中并未发现其它杂质相（如 ZnO，Al_2O_3，CoO 和 Co_2O_3）的衍射峰，直到 Co 掺杂量为 60%的样品出现了少量的 Al_2O_3 的衍射峰。结果说明随着 Co 浓度的提高，并不会引起 $ZnAl_2O_4$ 的晶体结构的变化，这使得 Co 离子在 $ZnAl_2O_4$ 晶体中均匀分散，形成代位式固溶体成为可能。

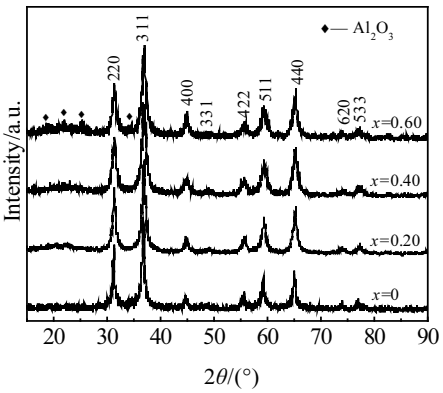


图 1　$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品的 XRD 图谱

Fig.1　XRD patterns of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

通过布拉格公式 $2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$ 和晶面间距公式：$d_{hkl}^2=a^2/(h^2+k^2+l^2)$（式中 d_{hkl} 为晶面间距，h、k、l 为晶面指数，θ 为衍射角，λ=0.154056 nm，a 为晶格常数）计算了晶面间距和晶格常数。通过谢乐公式 $D=\frac{K\lambda}{B\cos\theta}$（式中 D 为晶粒尺寸，K 为常数，用铜靶时近似为 0.89，Cu 靶 Kα 辐射 X 射线波长为 λ=0.154056 nm，θ 为衍射角，B 为主峰半峰宽所对应的弧度值，B 为实测宽化 B_m 与仪器宽化 B_s 之差）计算样品的晶粒尺寸。

不同掺杂浓度 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品（311）面对应的 X 射线衍射峰 2θ 值、晶面间距 d_{hkl}、晶格常数 a、晶粒尺寸 D 和 a 的相对误差测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出，样品（311）晶面衍射峰的 2θ 值、晶面间距 d_{hkl} 和晶格常数 a 的值均与标准的 $ZnAl_2O_4$ 的 JCPDS 卡片（No. 00-005-0669）的值（2θ=36.836°，

表 1　$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品的 XRD 测试结果

Table 1　XRD results of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

Sample	2θ/(°)	d_{hkl}/nm	a/nm	D/nm	$(a-a_0)/a_0$
x=0	36.704	0.24464	0.81145	17.829	0.37%
x=0.20	36.803	0.24401	0.80929	11.766	0.10%
x=0.40	36.823	0.24388	0.80886	10.713	0.05%
x=0.60	36.892	0.24344	0.80740	9.136	–0.13%

d_{hkl}=0.24380 nm 和 a=0.80848 nm）符合得很好，并且都具有规律性的变化。随着 Co 离子浓度的增加，2θ 值呈增大趋势，d_{hkl} 和 a 呈减小趋势。同时晶粒尺寸随着掺杂 Co 离子浓度的增加呈减小趋势，这一结果表明 Co 离子的掺杂抑制了晶粒的生长，因此可以通过适当调整掺杂 Co 离子的比例，进一步来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 2 为 $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ 样品的 TEM 图和相应选区电子衍射图，从图 2a 中可以明显看出纳米微晶的平均尺寸约 11 nm，分散性良好，这与 XRD 数据计算出的平均晶粒尺寸保持一致。图 2b 为样品局部的高倍放大的 HRTEM 图像，由图可以看出清晰整齐的晶格条纹，无明显缺陷，说明纳米微晶结晶化程度良好。我们选择晶格条纹比较清晰的颗粒，计算了晶面间距为 0.2435 nm，对应于典型 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石结构的（311）晶面。图 2c 是样品的选区电子衍射图样，图中可以观察到一系列规则的不同半径的同心圆环，这些同心衍射圆环的晶面指数由内到外分别依次对应于 $ZnAl_2O_4$ 的（220）、（311）、（400）、（422）、（511）、（440）晶面。SAED 和 HRTEM 的研究结果进一步表明所得样品为尖晶石型结构，与 XRD 分析结果相一致。

2.3　EDS 分析

图 3 是 $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ 样品的 EDS 图谱，确定所制样品的组成元素。由图可以看出，样品中主要含有 Zn、Al、Co 和 O 4 种元素，除了 Zn、Al、Co 和 O 4 种元素的特征峰外，还出现了 Cu 的特征峰，Cu 主要来源于测试过程中承载样品的微栅。其次还有 C 元素的特征峰位，主要来自于微栅上的碳膜。EDS 的测试结果表明本实验采用合成的 Co 含量为 20%的样品中含有 Zn、Al、Co 和 O 元素。

2.4　FT-IR 分析

图 4 是不同掺杂浓度比例 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品的红外光谱。从图中可看出所有样品在 3466 cm^{-1} 附近存在一个很明显的宽而圆滑的强吸收峰，这是由于样品表面的化学吸附水而造成的，分子间氢键结合后 O-H 基团的伸缩振动产生的。在 1649 cm^{-1} 处的吸收峰为游离水中的 H-O-H 弯曲振动所致。在 1410 和 1568 cm^{-1} 处

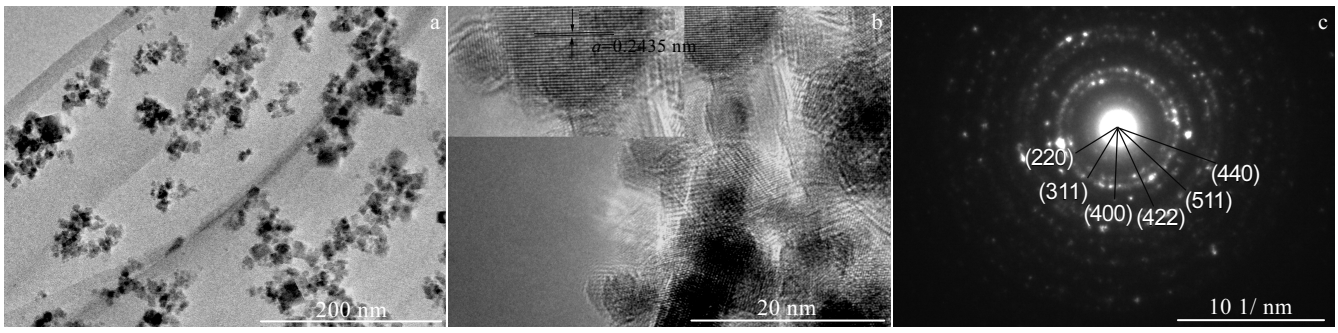


图 2　$Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ 样品的 TEM 形貌图，高分辨图和选区电子衍射图

Fig.2　TEM image (a), HRTEM image (b) and SAED pattern (c) of $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ sample

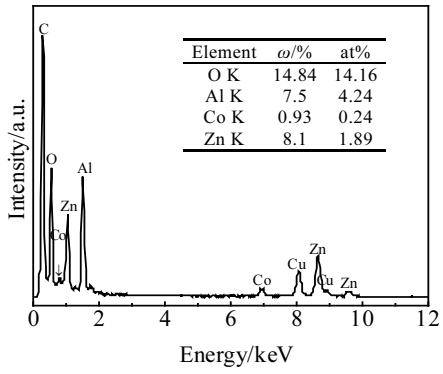


图 3　$Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ 样品的 EDS 图谱

Fig.3　EDS spectrum of $Zn_{0.8}Co_{0.2}Al_2O_4$ sample

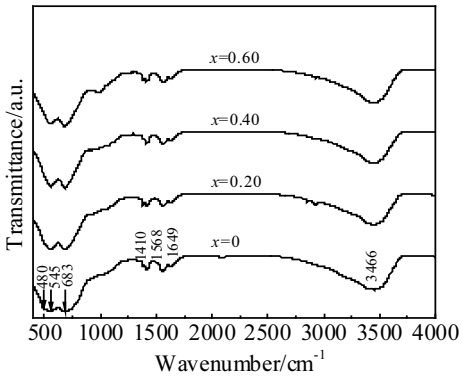


图 4　$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品的红外光谱

Fig.4　FT-IR spectra of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ samples

的吸收峰为有机化合物的吸收峰，可能是来自实验制备和后续洗涤处理样品过程中引入的一些有机物杂质所导致。在波数为 683 和 545 cm^{-1} 位置出现了两个尖锐的吸收峰，在 480 cm^{-1} 出现弱的吸收峰。这主要是由于四面体间隙和八面体间隙共振产生 Zn–O 和 Al–O 伸缩振动所引起的，两个振动模式对应的是尖晶石结构 $ZnAl_2O_4$ 的特征峰[17-19]。因此，从红外光谱可以看出，在 Co 离子浓度达到 60%时候，尖晶石结构的特征峰依然没有变化，样品的晶体结构依然为尖晶石结构。

2.5　XPS 分析

图 5a~5d 为 Zn、Al、O、Co 的 XPS 高分辨图谱。所有测试数据都利用标准的 C 1s（284.8 eV）峰进行校正。在图 5a Zn 2p 的 XPS 谱中，Zn $2p_{1/2}$ 电子的发射峰出现在 1044.52 eV 处，Zn$2p_{3/2}$ 电子的发射峰在 1021.44 eV 处，能量差为 23.08 eV。图 5b 为 Al 2p 的 XPS 谱。样品对应的发射峰位于 73.76 eV。图 5c 为样品的 O 1s 的 XPS 图谱。从图中可以看出，根据形状特征将其拟合成 3 个不同的峰，分别位于 530.7、532.3、533.4 eV。根据文献报道[20,21]，530.7 eV 左右的峰属于 $ZnAl_2O_4$ 中的 Zn-O 和 Al-O 键的能谱峰，532.3 eV 处的峰属于 $ZnAl_2O_4$ 晶格中氧空位的能谱峰，533.4 eV 处的峰则是由于样品表面吸附的水分子或是-CO_3 等表面污染物中的氧分子引起的。

图 5d 为 Co 掺杂浓度为 20%与 40%样品的 Co 元素 XPS 能谱峰。2 个样品分别在 781.0 和 786.0 eV 左右出现了两个峰，分别对应 Co 的 $2p_{3/2}$ 与其卫星峰的结合能[22,23]。根据峰的形状特征将 Co 的 $2p_{3/2}$ 拟合成两个峰。从图中可以看出，Co 含量为 20%的样品的结合能分别位于 780.0 和 781.1 eV。与之相同，40%掺杂的样品的结合能分别位于 780.1 和 781.2 eV。因为四面体位置的 Co 离子的结合能比八面体位置的 Co 离子的结合能高 1.1 eV[24]，所以，两样品的图中位于 781.1 与 781.2 eV 归属于四面体位置的 Co 的结合能。780.0 和 780.1 eV 归属于八面体位置 Co 的结合能。由 Co 2p 的 XPS 数据分析得出，样品中大多数 Co 离子位于四面体，少量 Co 离子位于八面体位置。

由以上分析可得，XPS 的结果表明样品与纯相的 $ZnAl_2O_4$ 符合得很好，没有 ZnO 或是 Al_2O_3 的能谱峰。而且，大多数 Co 离子替代 Zn^{2+}进入到 $ZnAl_2O_4$ 晶格里，只有少量 Co 替代 Al 位，没有影响 $ZnAl_2O_4$ 结构。这一结果与 XRD 结果一致。

2.6　UV-Vis 分析

图 6 是不同含量的 Co 掺杂的 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒的吸收光谱。由图可以看出，在 548、587、630 nm 左右

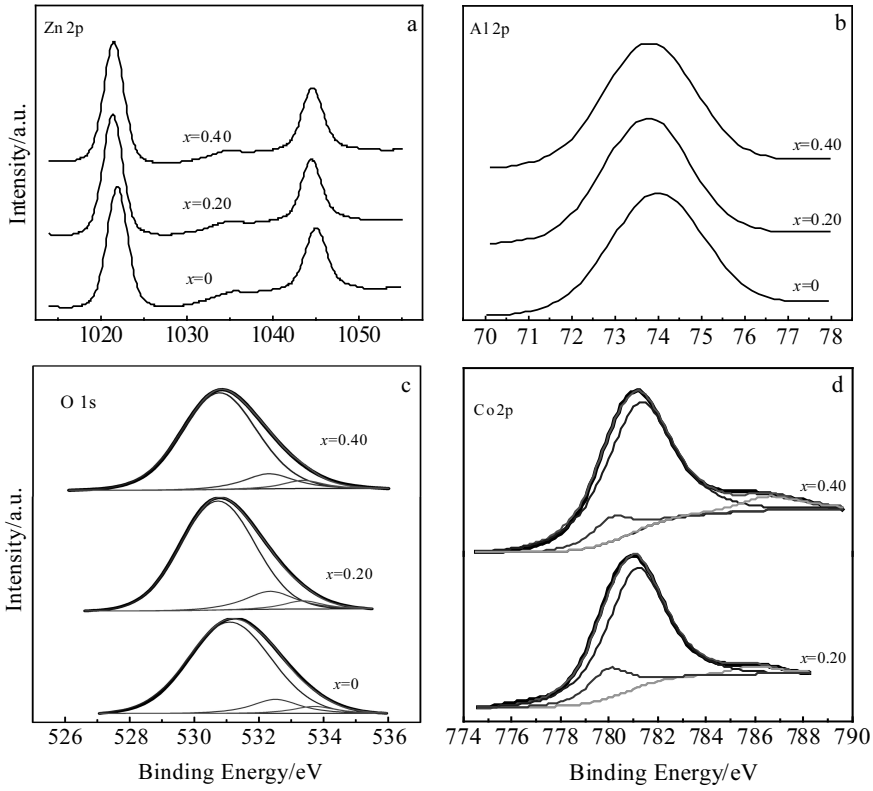


图 5　$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品 Zn 2p, Al 2p, O 1s 和 Co 2p 的 XPS 图谱

Fig.5　XPS spectra of Zn 2p (a), Al 2p (b), O 1s (c) and Co 2p (d) of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$

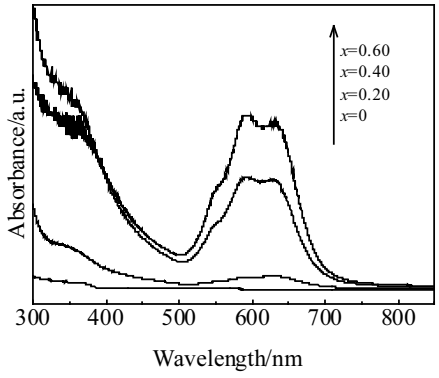


图 6　$Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品的吸收光谱

Fig.6　UV-Vis absorption spectra of $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ samples

出现一组吸收峰。根据晶体场理论，它们对应于四配位体晶体场中 Co 离子的 3d 电子的跃迁：$^4A_2$（F）→^{2}A（G）、$^4A_2$（F）→$^2T_1$（P）和 $^4A_2$（F）→^{2}E（G）[25]。因此，紫外吸收光谱的结果说明 Co 替代的是四面体中心的 Zn^{2+}，而不是八面体中心的 Al^{3+}。并且，三个吸收峰随着 Co 浓度的增加逐渐增强，表明更多的 Co 替代了尖晶石结构中的四面体配位中心的 Zn^{2+}。

3　结　论

1) 不同掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$（x=0，0.20，0.40 和 0.60）纳米半导体材料通过水热法成功制备。样品均为纳米颗粒，且分散性与结晶性良好。

2) 样品中全部的 Co 离子进入 $ZnAl_2O_4$ 晶格并没有改变样品的结构，基本保持尖晶石型结构。同时，Co 离子的掺杂抑制了晶粒的生长，因此可以通过适当调整掺杂 Co 离子的比例，进一步来控制样品的晶粒尺寸，从而改变样品的微观结构。

3) 掺杂 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品中大多数 Co 离子替代 Zn^{2+}进入到 $ZnAl_2O_4$ 晶格里，少量 Co 替代 Al 位，没有影响 $ZnAl_2O_4$ 结构。

4) 掺杂 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 样品具有较强的可见光吸收能力，随着 Co 掺杂浓度的增加，代表四面体 Co 离子的吸收光的强度逐渐增加。表明更多的 Co 离子替代了尖晶石结构中的四面体配位中心的 Zn^{2+}。

参考文献　References

[1] Joo O S, Jung K D. *B Kor Chem Soc*[J], 2003, 24(1): 86

[2] Ballarini A D, Bocanegra S A, Castro A A *et al. Catal Lett*[J], 2009, 129(3): 293

[3] Tzing W S, Tuan W H. *J Mater Sci Lett*[J], 1996, 15(16): 1395

[4] Denisov I A, Volk Y V, Malyarevich A M *et al. J Appl Phys* [J], 2003, 93(7): 3827

[5] Cornu L, Gaudon M, Jubera V. *J Mater Chem C*[J], 2013, 1(34): 5419

[6] Wan Jalal W N, Abdullah H, Zulfakar M S *et al. Trans Indian Ceram Soc*[J], 2013, 72(4): 215

[7] Song X, Ru Q, Mo Y D *et al. J Power Sources*[J], 2014, 269: 795

[8] Dubal D P, Lokhande C D. *Ceram Int*[J], 2013, 39(1): 415

[9] Zhang D, Yin Y L, Liu Y L *et al. J Phys Chem Solids*[J], 2013, 74(8): 1131

[10] Cornu L, Duttine M, Gaudon M *et al. J Mater Chem C*[J], 2014, 2(44): 9512

[11] Han Dongmei(韩冬梅), Song Chunfeng(宋春风), Li Xiaoyu (李效玉). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2010, 30(9): 2331

[12] Liu Bo(刘 波), Lv Weizhong(吕维忠), Luo Zhongkuan(罗仲宽) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S2): 480

[13] Duan X L, Yuan D R, Sun Z H *et al. J Alloys Compd*[J], 2005, 386(1-2): 311

[14] Lanh P T, Long N N, Loan T T *et al. J Phys*[J], 2009, 187(1): 1

[15] Singh V, Chakradhar R P S, Rao J L *et al. J Lumin*[J], 2008, 128(3): 394

[16] Chou Y H, Chau J L H, Wang W L *et al. Bull Mater Sci*[J], 2011, 34(3): 477

[17] Ianoş R, Lazău R, Lazău I *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2012, 32(8): 1605

[18] Kapse S D, Raghuwanshi F C, Kapse V D *et al. Curr Appl Phys*[J], 2012, 12(1): 307

[19] Anand G T, Kennedy L J, Vijaya J J. *J Alloys Compd*[J], 2013, 581: 558

[20] Wang W P, Yang H, Xian T *et al. Mater Trans*[J], 2012, 53(9): 1586

[21] Kumar V, Swart H C, Ntwaeaborwa O M *et al*. *Mater Lett*[J], 2013, 101: 57

[22] Salavati-Niasari M, Farhadi-Khouzani M, Davar F. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2009, 52(3): 321

[23] Kartawidjaja F C, Lim Z Y, Ng S L G. *J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(11): 3798

[24] Altavilla C, Ciliberto E. *Appl Phys A*[J], 2004, 79(2): 309

[25] Liu Xuechao(刘学超), Shi Erwei(施尔畏), Song Lixin(宋力昕) *et al*. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2006, 55(5): 2557

Preparation and Optical Properties of Co Doped $ZnAl_2O_4$ Nanoparticles

Wu Xiaojuan[1], Wei Zhiqiang[1,2], Chen Xiujuan[1,3], Feng Wangjun[2], Yang Hua[1,2], Jiang Jinlong[1,2], Yuan Lihua[2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

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

(3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ (x=0, 0.20, 0.40 and 0.60) nanocrystals were prepared via a hydrothermal method using CTAB as surface active agent. The crystal structure, morphology, chemical composition, valence state and optical properties of the samples were investigated. The results show that the samples are of single phase spinel structure with good crystallization. According to the XRD data, the value of the crystal cell parameters, lattice spacing d_{hkl} and grain size D were calculated, which indicate a decrease trend with the increase of doping concentration of Co ions. The XPS results clearly show that the Co ions mainly occupy the tetrahedral site and a small amount of Co ions occupy octahedral center position. With the increasing of Co ions concentration, the ultraviolet absorption intensity gradually increases.

Key words: doping; $ZnAl_2O_4$; hydrothermal method; crystal structure; optical properties

---

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