



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510020557.2

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345935C

[22] 申请日 2005.3.22

[21] 申请号 200510020557.2

[73] 专利权人 电子科技大学

地址 610054 四川省成都市建设北路二段
4 号电子科技大学科技处

[72] 发明人 祖小涛 向霞

[56] 参考文献

CN1332478A 2002.1.23

离子注入工艺及其应用 林永申, 兵器材料
科学与工程, 第 7 期 1990

离子注入制备纳米晶研究进展 封向东、
王治国、祖小涛、霍永忠、林理彬, 材料导报,
第 16 卷第 9 期 2002

审查员 秦艳

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

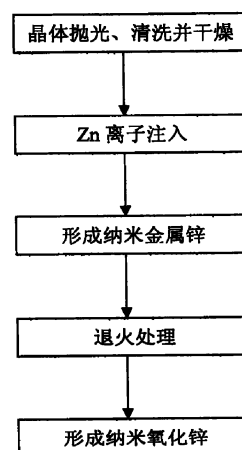
[54] 发明名称

一种在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌发光材料的方法

[57] 摘要

本发明提供一种在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌发光材料的方法, 属于纳米复合光学材料技术领域, 特别涉及一种纳米氧化锌发光材料的制备方法。其技术方案实质是采用离子注入法和控制退火法制备纳米氧化锌光致发光材料的方法。在常温环境下, 将 30~100keV 的 Zn 离子注入单晶 α - Al_2O_3 中, 注入离子的剂量在 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ 离子/平方厘米范围内, 在注入区形成纳米金属锌; 然后在流动的氧气气氛中于 500~900℃、氧气流量为 0.1~1 升/分钟, 时间为 0.5~1 小时的条件下进行退火处理, 使纳米金属锌转变为纳米氧化锌。经过本发明方法制备的纳米氧化锌具有较强的发绿光现象, 这种发光特性在制备绿光或绿/蓝光光电子设备, 例如, 发光二极管和二极管激光器等方面具有

应用前景。本发明提供的制备纳米氧化锌发光材料的方法, 工艺简单, 成本较低且性能稳定。



-
1. 一种在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌发光材料的方法，至少包括离子注入和热退火处理两个步骤，其特征在于所述离子注入步骤为：常温下将能量范围为 30~100 千电子伏特的 Zn 离子注入单晶 α - Al_2O_3 中，在注入区形成纳米金属锌，注入时，控制离子束流密度在 10 微安/平方厘米以下，离子注入剂量范围为 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ 离子/平方厘米；所述热退火处理步骤为：在氧气流量为 0.1~1 升/分钟的氧气氛中进行退火处理，退火温度范围为 500~900℃，退火时间为 0.5~1 小时，使纳米金属锌转变为纳米氧化锌。

一种在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌发光材料的方法

技术领域

本发明属于纳米复合光学材料技术领域，它特别涉及一种纳米氧化锌发光材料的制备方法。

背景技术

氧化锌 (ZnO) 是一种宽禁带 (禁带宽度为 3.37eV) 半导体化合物，与 ZnSe、ZnS 和 GaN 相比，氧化锌的激子束缚能为 60meV，比室温离化能 26meV 大很多，因此氧化锌更适合于在室温或更高温度下实现高功率的激光发射，氧化锌的发光性能一直是研究的热点。

目前制备高强度发光纳米氧化锌薄膜的方法主要是分子束外延、金属有机化学气相沉积、脉冲激光沉积、射频磁控溅射以及反应直流溅射等方法。近年来，离子注入法制备纳米晶已经成为一种行之有效的技术，与其它制备纳米晶的方法相比它具有独特的优点，例如，由于纳米晶形成于基体材料的近表面，成为基体材料的一部分，受到基体保护，离子注入形成的纳米晶稳定性好，并且不会被环境污染；离子注入可以很容易地与其它技术相结合而生成新奇的相结构；纳米晶的空间分布可以通过控制注入参数进行一定程度的控制；材料的一些重要物理性质可以通过控制纳米晶析出相的浓度和尺寸进行优化等。

迄今为止，美国物理学会杂志《Applied Physics Letters》等公开了采用离子注入方式在 CaF_2 单晶和石英玻璃两种基体中制备具有发光性能的纳米氧化锌的方法[Y. C. Liu et al., Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 1210; Y X Liu et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 3025]。单晶 α - Al_2O_3 是一种非常重要的光学晶体，与 CaF_2 单晶相比价格便宜 20 倍左右，与石英玻璃相比熔点、硬度等物化性能更稳定，也是制备蓝、紫、白光发光二极管和蓝光激光器的优良基材。

目前尚未见采用离子注入方式在单晶 α - Al_2O_3 上制备纳米氧化锌发光材料的相关报道。

发明内容

本发明的目的是提出一种制备工艺简单，可控性强，成本较低且性能稳定的在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌发光材料的方法，制备的纳米氧化锌具有较强的发绿光现象。

本发明具体技术方案是提供一种通过离子注入在单晶 α - Al_2O_3 中制备纳米氧化锌 (ZnO) 发光材料的方法，其制备工艺流程为：首先对表面光学抛光的单晶 α - Al_2O_3 晶体进行清洗并干燥处理 (或自然晾干)；然后利用离子注入机在常温下进行 30~100 千电子伏特的 Zn 离子注入，注入过程中离子束流密度控制在 10 微安/平方厘米以下，注入离子的剂量在 $1 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17}$ 离子/平方厘米范围内；最后将注入 Zn 离子后的晶体在流动的氧气气氛中于 500~900

°C进行退火处理，氧气流量为0.1~1升/分钟，时间0.5~1小时。

本发明的实质是在常温环境下使用离子注入和热退火方法，在单晶 α - Al_2O_3 中制备了发绿光的植入型氧化锌纳米晶。

本发明的有益效果

Zn离子注入单晶 α - Al_2O_3 后直接形成了金属锌纳米晶，这可以从图2中的曲线1中晶体在280 nm产生的金属纳米晶特有的表面等离子共振（SPR）吸收峰来证实；在氧气中退火处理后，纳米金属锌转变为纳米氧化锌，这可以从图2中的曲线2在360 nm出现了氧化锌的特征激子吸收峰来证实。退火后晶体的光致发光特性可以从图3中的曲线3看出，纳米氧化锌分别在紫外和绿光区产生了两个发光峰，其中位于绿光区的发光强度较强。这种光致发光特性在制备绿光或绿/蓝光光电子设备，例如，发光二极管和二极管激光器等具有应用前景。

本发明提供的制备纳米氧化锌发光材料的方法，制备工艺简单，可控性强，成本较低且性能稳定。

附图说明

图1为本发明所用离子注入和退火制备纳米氧化锌发光材料的制作工艺流程图；

图2为Zn离子注入单晶 α - Al_2O_3 后在600°C退火前后的紫外-可见吸收光谱；

图3为Zn离子注入单晶 α - Al_2O_3 后在600°C退火后的光致发光谱；

图中，1为退火前吸收光谱，在280 nm有一纳米金属锌的表面等离子共振吸收峰；2为退火后吸收光谱，在360 nm出现了氧化锌的激子吸收峰；3为退火后发光光谱，分别在375 nm和500 nm位置产生了两个发光峰，其中位于绿光区（500 nm）的发光强度较强。

具体实施方式

将光学抛光的单晶 α - Al_2O_3 尺寸为10×10毫米，厚度为0.5毫米，用中性清洗剂、去离子水和无水乙醇清洗并干燥（晾干）后备用；将准备好的晶体放入离子注入机靶室中，抽真空至 1.8×10^{-3} 帕斯卡，在常温下进行Zn离子注入，注入离子能量为48千电子伏特、注（剂）量为 1×10^{17} 离子/平方厘米，离子束流密度为5微安/平方厘米；将注入Zn离子后的样品在流动的氧气气氛中于600°C温度条件下退火1小时，氧气流量为0.5升/分钟，所用设备为石英管式炉。

经过以上步骤制得的纳米氧化锌膜层厚度约为50 nm。退火前后样品的吸收光谱和光致发光谱分别在常温下采用SHIMADZU UV-2550紫外-可见分光光度计和SPEX1403双光栅单色仪（激发光源为Kimmon He-Cd激光器的325 nm线）进行测试。通过测试可知，Zn离子

注入单晶 α - Al_2O_3 后直接形成了金属锌纳米晶，并在 280 nm 产生了表面等离子共振（SPR）吸收峰（曲线 1）。氧气中退火后，纳米金属锌转变为纳米氧化锌，在 360 nm 出现了氧化锌的特征激子吸收峰（曲线 2）。退火后晶体的光致发光谱（曲线 3）表明纳米氧化锌分别在紫外和绿光区产生了两个发光峰，其中位于绿光区的发光强度较强。

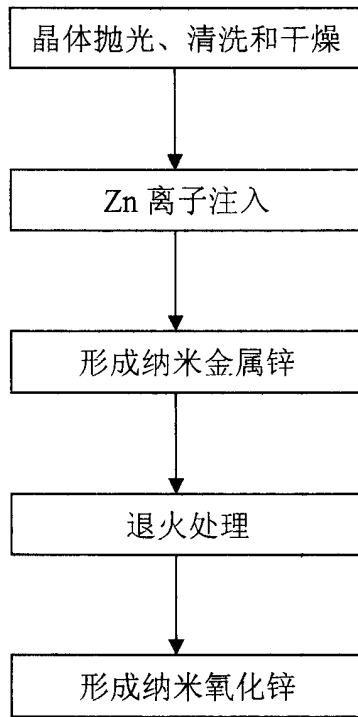


图 1

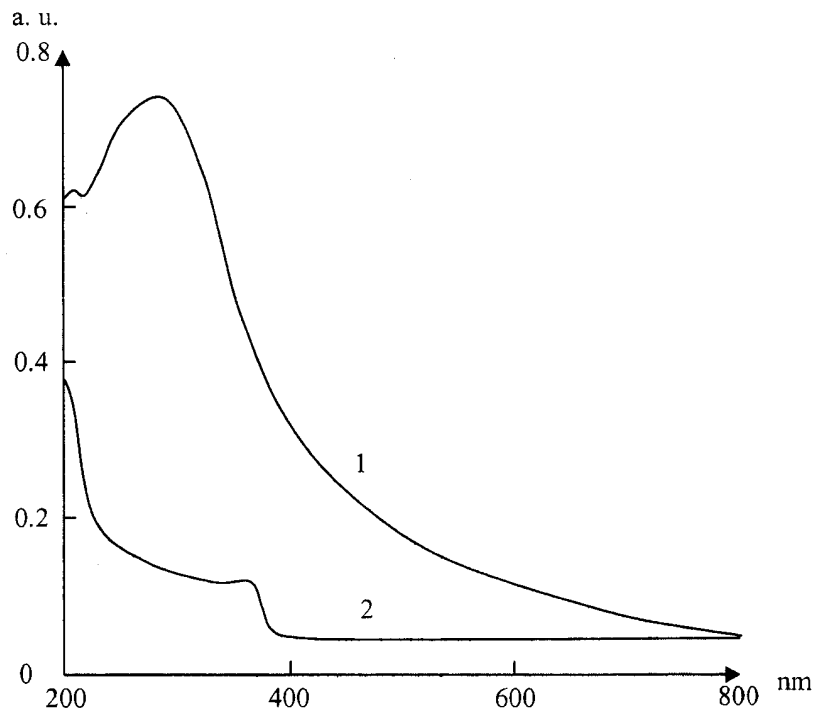


图 2

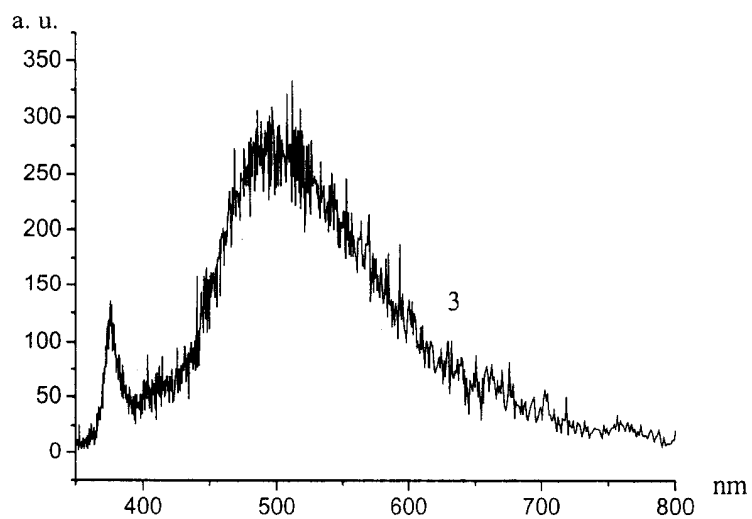


图 3