

材料科学与技术学院

上

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
1	李斌斌 沈鸿烈 张 荣 修向前 谢 治	讲师 教授 教授 副教授 工程师	061 061 外单位 外单位 外单位	Structural and Magnetic Properties of Co-doped ZnO based Diluted Magnetic Semiconductors	Chinese Physical Letters	2007.24.12	
2	韩艳春 傅仁利 何 洪 宋秀峰 沈 源	硕士 正高 博士 博士 硕士	061 061 061 061 061	复合陶瓷颗粒/环氧模塑料的制备与性能	电子与封装	2007.7.1	
3	宋秀峰 傅仁利 何 洪 沈 源 韩艳春	博士 正高 博士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	氧化铝陶瓷表面化学镀铜金属化及镀层结构	电子元件与材料	2007.26.2	
4	何 洪 傅仁利 沈 源 韩艳春 宋秀峰	博士 正高 硕士 硕士 博士	061 061 061 061 061	高热导聚合物基复合封装材料及在微电子封装中的应用	电子与封装	2007.7.2	
5	沈 源 傅仁利 何 洪 韩艳春	硕士 正高 博士 硕士	061 061 061 061	氮化硅/环氧复合电子基板材料制备及其性能	热固性树脂	2007.22.1	
6	何 洪 傅仁利 王德刘 宋秀峰 井 敏	博士 正高 硕士 博士 硕士	061 061 061 061 061	A new method for preparation of direct bonding copper substrate on Al_2O_3	Materials Letter	2007.61 4131-4133	
7	何 洪 傅仁利 沈 源 韩艳春	博士 正高 硕士 硕士	061 061 061 061	氮化硅/聚苯乙烯复合电子基板材料制备及其性能	高分子材料与工程	2007.23.2.	
8	何 洪 傅仁利 韩艳春 沈 源 王德刘	博士 正高 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	High thermal conductive Si_3N_4 particle filled epoxy composite with a novel structure	Journal Electronic Packaging	2007.129.12 469-472	
9	杨克涛 傅仁利	硕士 正高	061 061	氮化铝薄膜的制备及介电性能研究	山东陶瓷	2007.30.3	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
10	何 洪 傅仁利 沈 源 韩艳春 宋秀峰	博士 正高 硕士 硕士 博士	061 061 061 061 061	Preparation and properties of Si ₃ N ₄ /PS composites used for electronic packaging	Composite Science & Technology	2007.67 2493-2499	
11	傅仁利 陈克新 唐 津 沈 源 何 洪	正高 正高 硕士 硕士 博士	061 外单位 外单位 061 061	The Preparation and Properties of Si ₃ N ₄ -filled Epoxy Resin Composites for Electronic Packaging 板材料	Key Engineering Materials	2007.336-338:1 346-1349	
12	何 洪 傅仁利 韩艳春 沈 源 宋秀峰	博士 正高 硕士 硕士 博士	061 061 061 061 061	Thermal conductivity of ceramic particle filled polymer composites and theoretical predictions	Journal of Materials Science	2007.42 6749-6754	
13	王德刘 傅仁利 何 洪 宋秀峰 沈 源	硕士 正高 博士 博士 硕士	061 061 061 061 061	白光 LED 用光转换材料的研究与发展	材料导报	2007.21. 111-115	
14	祝 渊 陈克新 金海波 傅仁利	硕士 正高 正高 正高	外单位 外单位 外单位 061	β-Si ₃ N ₄ /环氧树脂电子模塑料的导热性能研究	无机材料学报	2007.22.6 1201-1205	
15	温建萍 甄明辉 沈 洲	副教授 硕士生 本科生	061 061 061	偶联修饰纳米蒙脱土/超分子量聚乙烯复合材料的摩擦磨损性能	硅酸盐学报	2007.35.8	
16	王 芹 陶 杰 汪 涛 王美玲	博士 教授 教授 高工	061 061 061 061	水热法合成羟基磷灰石晶须的工艺研究	功能材料	2007.38.增刊	
17	王 远 王美玲 周 飞 丁燕红 戴振东	硕士 高工 教授 副教授 教授	061 061 050 050 050	不同环境条件下铝合金微弧氧化陶瓷膜的摩擦磨损性能	中国有色金属学报	2007.17.8	
18	缪 强 崔彩娥 潘俊德	教授 教授 教授	061 外单位 外单位	CrN-TiN multilayer coating on magnesium alloy AZ91 by arc-glow plasma depositing process	Surface and Coatings Technology	2007.201 .5077-5080	
19	陶 杰 刘子利	教授 副教授	061 061	欧美消失模铸造技术的现状及发展趋势	特种铸造及有色合金	2007.27.2.	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
20	缪 强 崔彩娥 潘俊德 张平则 段良辉 刘亚萍	教授 教授 教授 副教授 硕士 硕士	061 外单位 外单位 061 外单位 外单位	温度对镁合金 AZ91D 表面弧 辉等离子沉积 TiN 薄膜的影 响	稀有金属材料 与工程	2007.34.6	
21	缪 强 崔彩娥 潘俊德 张平则	教授 教授 教授 副教授	061 外单位 外单位 061	CrN coating on magnesium alloy AZ91 by arc-glow plasma depositing process	Key Engineering Materials	2007.9 1789-1792	
22	崔彩娥 缪 强 潘俊德	教授 教授 教授	外单位 061 外单位	Ti/Cr Multi-layer Coating on Magnesium Alloy AZ91 by Arc-added Glow Plasma Depositing Technique	Surface and Coatings Technology	2007.1	
23	梁文萍 徐 重 缪 强 刘小萍 贺志勇	高工 教授 教授 教授 教授	061 061 061 外单位 外单位	Double Glow Plasma Surface Molybdenizing of Ti2AlNb Orthorhombic Alloy	Surface and Coatings Technology	2007.201 5068-5071	
24	梁文萍 徐 重 缪 强 刘小萍 贺志勇	高工 教授 教授 教授 教授	061 061 061 外单位 外单位	Ti2AlNb 双层辉光等离子渗 Cr 的摩擦性能研究	摩擦学学报	2007.27.2	
25	梁文萍 徐 重 缪 强 刘小萍 贺志勇	高工 教授 教授 教授 教授	061 061 061 外单位 外单位	Electrochemical Corrosion Behaviors of Ti2AlNb with Doubale Glow Plasma Surface Chromized	Material Science Forum	2007.546-549 1753-1758	
26	梁文萍 徐 重 缪 强 贺志勇	高工 教授 教授 教授	061 061 061 外单位	Electrochemical Corrosion Behaviors of Ti2AlNb with Doubale Glow Plasma Surface Molybdenized	Key Engineering Materials	2007.11 1793-1797	
27	庞迎春 陶 杰 张 舒 王 玲 陶海军	硕士 教授 硕士 高工 博士	061 061 061 061 061	纯钛基材上环氧基涂层界面 结合强度的研究	兵器材料科学 与工程	2007.30.1	
28	王月勤 陶 杰 何娉婷	博士 教授 讲师	061 061 061	二氧化钛纳米管上电沉积羟 基磷灰石	材料科学与工程 学报	2007.25.2	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
29	陶 杰 崔益华 季学来 马 莉 沃丁柱	教授 副教授 硕士 硕士 教授	061 061 061 061 061	Properties of Biodegradable thermoplastic Starch/Ethyl Cellulose Composite	Key Engineering Materials	2007.3 .345-348	
30	陶 杰 周 慧 秦 琦 崔益华	教授 硕士 博士 副教授	061 061 061 061	Dielectric Property of Cyanate Ester/Nano-TiO ₂ Particles or TiO ₂ Whiskers Encapsulated by Polyaniline	Key Engineering Materials	2007.3 .845-848	
31	陶 杰 董 祥 汪 涛 崔益华	教授 博士 教授 副教授	061 061 061 061	Crystallization Behaviour of Nano-ZnO/PET and Nano-ZnO/Polyethylene Glycol (PEG)/PET Composites by In Situ Polymerization	Key Engineering Materials	2007.3 .853-856	
32	张 凤 陶 杰 董 祥	硕士 教授 博士	061 061 061	柔性透明导电薄膜及其制备技术	材料导报	2007.22.3	
33	黄镇东 陶 杰 汪 涛 陶海军 秦 亮	硕士 教授 教授 博士 硕士	061 061 061 061 061	氢和氘同位素渗透壁垒层的研究进展	金属热处理	2007.32.3	
34	王 炜 陶 杰 汪 涛 王 玲	博士 教授 教授 高工	061 061 061 061	Photocatalytic activity of porous TiO ₂ films prepared by anodic oxidation	Rare metals	2007.26.2	
35	陶海军 秦 亮 王 玲 陶 杰	博士 硕士 高工 教授	061 061 061 061	TiO ₂ 纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能	中国有色金属学报	2007.17.5	
36	徐璐璐 王 玲 陶海军 陶 杰	硕士 高工 博士 教授	061 061 061 061	不同电解液组成对 TiO ₂ 纳米管形成的影响	材料科学与工程学报	2007.25.3	
37	王月勤 陶 杰 王 玲 何娉婷 孙 涛	博士 教授 高工 讲师 本科	061 061 061 061 061	钛基材上羟基磷灰石生物活性研究	南京航空航天大学学报	2007.39.5	
38	倪晓燕 陶 杰 陈光辉	硕士 教授 硕士	061 061 061	纳米 CaCO ₃ / POE / PP 三元复合材料成型收缩率的预测	塑料工业	2007.35. 增刊	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	
39	刘红兵	博士	061	316L 不锈钢基材防氟渗透 Al ₂ O ₃ 涂层残余热应力分析	核科学与工程	2007.27.2	
	陶杰	教授	061				
	张平则	副教授	061				
	常华	硕士	061				
40	秦亮	硕士	061	Ti/TiO ₂ -Pt 修饰电极的制备及 电催化性能研究	稀有金属材料 与工程	2007.36.10	
	陶杰	教授	061				
	王玲	高工	061				
	陶海军	博士	061				
41	庞迎春	硕士	061	钛合金表面多孔 TiO ₂ 制备及 涂层结合强度改进	南京航空航天 大学学报	2007.39.5	
	陶杰	教授	061				
	张艳	本科	061				
	王炜	博士	061				
42	刘红兵	博士	061	Modeling of Residual Stresses in Functionally Gradient Al ₂ O ₃ Coating on 316L Substrate	第五届材料与 热加工物理模 拟及数值模拟 国际学术会议	2007.10.	
	陶杰	教授	061				
	张平则	副教授	061				
	徐江	副教授	061				
43	黄镇东	硕士	061	搪瓷涂层对 316L 不锈钢表面 润湿性的研究	功能材料	2007.38. 增刊	
	陶杰	教授	061				
	汪涛	教授	061				
44	张凤	硕士	061	柔性 TiO ₂ 薄膜电极的制备方法 及其对光电性能的影响	功能材料	2007.38. 增刊	
	陶杰	教授	061				
	董祥	博士	061				
45	马莉	硕士	061	PVDF-PMMA 聚合物薄膜电 解质的制备和性能研究	功能材料	2007.11.	
	陶杰	教授	061				
	杨艳	博士	061				
46	张舒	硕士	061	纯钛基板上 TiO ₂ 纳米管阵列 形成过程研究	第十四次全国 电化学会议	2007.11.	
	陶杰	教授	061				
	王玲	高工	061				
	陶海军	博士	061				
47	顾冬冬	讲师	061	Effect of rare earth oxide addition on microstructures of ultra-fine WC-Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by direct laser sintering	Materials Science and Engineering A	2007, 445-446; 316-322	
	沈以赴	教授	061				
	赵龙	学士	061				
	肖军	教授	061				
	吴鹏	硕士	061				
	朱永兵	硕士	061				
48	顾冬冬	讲师	061	添加 La ₂ O ₃ 对激光烧结 (WC-Co) _p /Cu 金属基复合材料 组织和成形性能的影响	金属学报	2007.43.9	
	沈以赴	教授	061				
49	顾冬冬	讲师	061	Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder	Journal of Alloys and Compounds	2007.432 163-166	
	沈以赴	教授	061				

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
50	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	Influence of reinforcement weight fraction on microstructure and properties of submicron WC-Co _p /Cu bulk MMCs prepared by direct laser sintering	Journal of Alloys and Compounds	2007.431: 112-120	
51	顾冬冬 沈以赴 赵 龙 肖 军 吴 鹏 朱永兵	讲师 教授 学士 教授 硕士 硕士	061 061 061 061 061 061	Effect of rare earth oxide addition on microstructures of ultra-fine WC-Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by direct laser sintering	Materials Science and Engineering A	2007, 445-446: 316-322	
52	顾冬冬 沈以赴 方尚庆 肖 军	讲师 教授 学士 教授	061 061 061 061	Metallurgical mechanisms in direct laser sintering of Cu-CuSn-CuP mixed powder	Journal of Alloys and Compounds	2007.438: 184-189	
53	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	Effects of dispersion technique and component ratio on densification and microstructure of multi-component Cu-based metal powder in direct laser sintering	Journal of Materials Processing Technology	2007.182: 564-573	
54	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	颗粒增强铜基复合材料的选区激光烧结制备	复合材料学报	2007.24.1	
55	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	粉体特性对铜基金属粉末选区激光烧结的影响	航空学报	2007.28.1	
56	楼晓波 沈鸿烈 张 惠 李斌斌	硕士 教授 硕士 讲师	061 061 061 061	ZnO 薄膜的结构与光学性能研究	电子元件与材料	2007.26.10	
57	楼晓波 沈鸿烈 张 惠 李斌斌	硕士 教授 硕士 讲师	061 061 061 061	Optical properties of nanosized ZnO films prepared by sol-gel process S	Transactions of Nonferrous Metals Society of China	2007.17.专刊	
58	楼晓波 沈鸿烈 张 惠	硕士 教授 硕士	061 061 061	Mn 掺杂 ZnO 纳米材料的制备与性能研究	《功能材料》	2007.38.增刊	
59	邱 玥 沈鸿烈 尹玉刚 吴开华	硕士 教授 硕士 学士	061 061 061 061	Fabrication and thermoelectric properties of β -FeSi ₂ prepared by mechanical alloying	Transactions of Nonferrous Metals Society of China	2007.17.专刊 I 618-621	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
60	沈鸿烈 高超 黄海宾	教授 硕士 博士	061 061 061	真空热处理制备 β -FeSi ₂ 光电薄膜的研究	《功能材料》	2007.38.增刊	
61	沈鸿烈 鲁林峰 周丽华	教授 博士 学士	061 061 061	A novel β -FeSi ₂ thin film prepared by sputtering for solar cell application	ISES Solar World Congress 2007	2007	
62	刘仁培 魏艳红 陈文华	正高 正高 副高	061 061 061	Thermal Fatigue Mechanism of welding Deposited Metal of Die Steels	Key Engineering Materials	2007.353-358 353-358	
63	魏艳红 董志波 占小红	正高 讲师 博士生	061 外单位 外单位	基于网络共享的焊接数据库系统研制现状	计算机与现代焊接会议	2007.9	
64	魏艳红 梁 宁 徐振亮 李 航	正高 正高 硕士 硕士	061 外单位 061 061	我国焊接共享数据库的现状与未来	先进制造与数据共享国际研讨会	2007.11	
65	刘新波 刘子利	硕士 副教授	061 061	镁基储氢合金的研究进展	金属功能材料	2007.14.3	
66	杨淑启 郭华明 刘子利	副教授 硕士 副教授	外单位 061 061	稀土钇对镁锌合金组织和性能的影响	机械工程材料	2007.31.8	
67	刘子利 刘希琴 徐 江 郭华明 潘青林 周海涛	副教授 副教授 副教授 硕士 教授 教授	061 063 061 061 外单位 外单位	Effect of vacuum on the solidification process and microstructure of LFC magnesium alloy	Trans. Nonferrous Met.Soc.China	2006.16.. 1685-1689	
68	陈建康	高工	061	集装箱角铸钢件简化热处理工艺研究	热处理	2007.22.5	
69	刘红霞 王少刚 季小辉	硕士 副教授 硕士	061 061 061	碳化硅颗粒增强铝基复合材料的钎焊连接研究进展	热加工工艺	2007.36.7	
70	王少刚	副教授	061	课程设计是培养学生创新能力的重要途径	中国大学教学	2007. 8	
71	徐凤林 王少刚 景建龙 俞 青 朱伟进 韩志诚	硕士 副教授 技师 副主任医师 学士 硕士	061 061 外单位 外单位 061 061	激光焊接参数对齿科钛金属接头组织与性能的影响	应用激光	2007.27.1	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
72	吴红艳 张平则 马士剑 徐 重	博士 副教授 硕士 教授	061 061 061 061	Ti ₂ AlNb 基合金等离子表面渗铬层组织结构对耐磨性能的影响	润滑与密封	2007.32.6	
73	吴红艳 张平则 李建亮 马士剑 徐 重	博士 副教授 硕士 硕士 教授	061 061 外单位 061 061	Ti ₂ AlNb 基合金表面渗铬层结构及其摩擦学性能	中国有色金属学报	2007.17.10	
74	吴红艳 张平则	博士 副教授	061 061	W 替代对 Ti ₂ AlNb 基合金电子结构与性能的影响	稀有金属材料与工程	2007.36.5	
75	徐 重 刘小平 张平则 张艳梅 张高会 贺志勇	教授 教授 副教授 副教授 教授 教授	061 外单位 061 外单位 外单位 外单位	Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding	Surface and Coatings Technology	2007.201 4822-4825	
76	张平则 徐 重 张高会 贺志勇 吴红艳 姚正军	副教授 教授 教授 教授 博士 教授	061 061 外单位 外单位 061 061	Surface plasma chromized burn-resistant titanium alloy	Surface and Coatings Technology	2007.201 4884-4887	
77	张平则 徐 重 张高会 贺志勇 吴红艳 姚正军	副教授 教授 教授 教授 博士 教授	061 061 外单位 外单位 061 061	Surface plasma molybdenized burn-resistant titanium alloy	Key Engineering Materials	2007.353-358 1837-1841	
78	朱永兵 沈以赴 顾冬冬 吴 鹏 黄 真	硕士 教授 讲师 硕士 硕士	061 061 061 061 061	Microstructural studies of W-Cu nanostructured precursor composite powders prepared by mechanical alloying	Powder Metallurgy	2007, 50(3): 223-227	
79	吴 鹏 沈以赴	硕士 教授	061 061	316 不锈钢藕状多孔结构的选区激光烧结制备	稀有金属材料与工程	2007.36.6	
80	朱永兵 沈以赴	硕士 教授	061 061	W-Cu 纳米复合前驱体粉末的机械合金化制备	稀有金属材料与工程	2007.36.6	
81	沈以赴 吴 鹏 顾冬冬 李玉芳	教授 硕士 讲师 副教授	061 061 061 061	激光烧结制备藕状 316 不锈钢多孔材料的微孔结构特征	航空学报	2007.28.5	

Structural and Magnetic Properties of Codoped ZnO based Diluted Magnetic Semiconductors *

LI Bin-Bin(李斌斌)^{1*}, SHEN Hong-Lie(沈鸿烈)¹, ZHANG Rong(张荣)², XIU Xiang-Qiang(修向前)², XIE Zhi(谢治)³

¹College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016

²Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093

³National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029

(Received 12 June 2007)

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20) diluted magnetic semiconductors are prepared by the sol-gel method. The structural and magnetic properties of the samples are studied using x-ray diffraction (XRD), extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) and superconducting quantum interference device (SQUID). The XRD patterns does not show any signal of precipitates that are different from wurtzite type ZnO when Co content is lower than $x = 0.10$. An EXAFS technique for the Co K-edge has been employed to probe the local structures around Co atoms doped in ZnO powders by fluorescence mode. The simulation results for the first shell EXAFS signals indicate that Zn sites can be substituted by Co atoms when Co content is lower than $x = 0.05$. The SQUID results show that the samples ($x < 0.05$) exhibit clear hysteresis loops at 300 K, and magnetization versus temperature from 5 K to 350 K at $H = 100$ Oe for the sample $x = 0.02$ shows that the samples have ferromagnetism above room temperature. A double-exchange mechanism is proposed to explain the ferromagnetic properties of the samples.

PACS: 61.10.-i, 61.10.Ht, 85.25.Dq

ZnO has attracted a great deal of attention very interesting because of its optical properties and photonic applications due to its wide band gap. ZnO has been studied widely for high Curie temperature T_C diluted magnetic semiconductors (DMSs) since Dietl *et al.*^[1] predicted that p-type ZnO based DMSs could exhibit ferromagnetism above room temperature by doping with transition metals. In addition, Sato *et al.*^[2] theoretically suggested that the ferromagnetic state in Mn-, Fe-, Co- and Ni-doped n-type ZnO DMSs can be stable. There have been a range of experiments carried out on the Co-doped ZnO system. Several experimental results^[3-7] were reported such that Co-doped ZnO systems exhibit high temperature ferromagnetic behaviour, while other results^[8-10] showed no ferromagnetic behaviour and it is thought that the Co metal clusters are responsible for the observed ferromagnetic behaviour.^[11,12] There is a clear need for further research in this field. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) study can probe the local structures of the doped transition elements on an atomic scale. Kunisu *et al.*^[13] reported the local environment of Mn dopants in ZnO by NEXAFS at Mn K-edge. The experimental result was reproduced well by the first principles calculation, which confirmed that Zn sites were substituted by Mn atoms. We also reported the local environment of Ni doped ZnO based DMSs by EXAFS at Ni K-edge, and the results indicated that Zn sites were substituted by Ni atoms.^[14]

In this Letter, Co-doped ZnO nanoparticles with the Co content from $x = 0.01$ to 0.20 are prepared

by the sol-gel method. The structural properties of the samples is tested by using an x-ray diffractometer (XRD) and extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) measurements. The Co-doped ZnO samples are performed with EXAFS measurements at Co K-edge by fluorescence mode in the National Synchrotron Radiation Laboratory of University of Science and Technology of China. The background absorption features are removed by linear extrapolation ($\mu(E) = aE^{-3} + bE^{-4} + c$) of the pre-edge. Fourier transformations are performed in the k range from 3 Å to 12 Å with a k^2 weighting. The magnetic behaviour of Co-doped ZnO samples is measured by superconducting quantum interference device (SQUID).

The XRD patterns of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ samples with the Co content $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20 are presented in Fig. 1. For the Co content lower than $x = 0.10$, none of the samples shows any signal of impurity phases and the doping does not change the wurtzite structure of ZnO. As the Co content increases up to $x = 0.20$, some peaks of impurity phase (Co_3O_4) appear in the XRD patterns. The XRD measurement may not be sensitive enough to detect a very small amount of impurity phase for the low Co content samples, so we also perform the EXAFS measurement at Co K-edge by fluorescence mode for the samples.

Figure 2 is the EXAFS spectra at Co K-edge for the samples with Co content $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20. Co_3O_4 powders prepared by the sol-gel method are also performed at Co K-edge for analysis. The line shapes almost exhibit the same features

*Supported by the Indraght Personnel Research Fund of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (S0733-061)

** Email: bbl@nuaa.edu.cn

© 2007 Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd

for the Co content from $x = 0.01$ to 0.05 , suggesting that Co dopants have the almost same environments in ZnO, which are consistent with the results of XRD patterns. However, there has a few change in the line shape of NEXAFS for $x = 0.10$, whereas no second phase is observed in the XRD patterns. It is suggested that a very small amount of Co_3O_4 phase exists in the $x = 0.10$ sample, though it is not found by the XRD measurement. The change in near edge shape for $x = 0.20$ is clearly recognized, so the line shapes for $x = 0.10$ and 0.20 can be described by the sum of the spectra of Co_3O_4 phase and ZnO:Co phase with different contents.

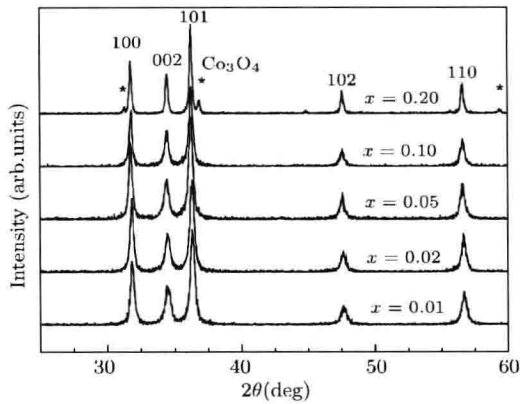


Fig. 1. XRD patterns for the samples with Co content $x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20 .

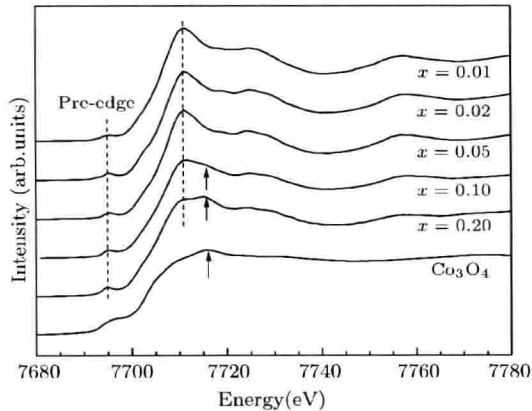


Fig. 2. EXAFS spectra at Co K-edge for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20) and Co_3O_4 samples.

Figure 3 shows the radial distribution functions (RDF) for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20) and Co_3O_4 samples. Several peaks are clearly observed at a longer radial distance, indicating that the local structures around Co atoms are well ordered with respect to short-range ordering. It can be seen that the interatomic distances for the three major peaks of the samples with Co content $x = 0.01, 0.02$ and 0.05 are almost the same, indicating that Zn sites are substituted by Co atoms for the Co content

lower than $x = 0.05$. The first main peak is located at about $1.45 \text{ \AA}$, which is corresponding to an oxygen peak. The second main peak is about $2.80 \text{ \AA}$ for a Zn peak. However, for the $x = 0.10$ and 0.20 samples, the first major peak is consistent with that of lower Co content but the others are change to those of Co_3O_4 phase, which suggests that most of Co atoms are in the substitution sites, but some of them have formed the Co_3O_4 phase. It is also confirmed that a very small of Co_3O_4 phase has been formed in the $x = 0.10$ sample, whereas it is not found in the XRD patterns.

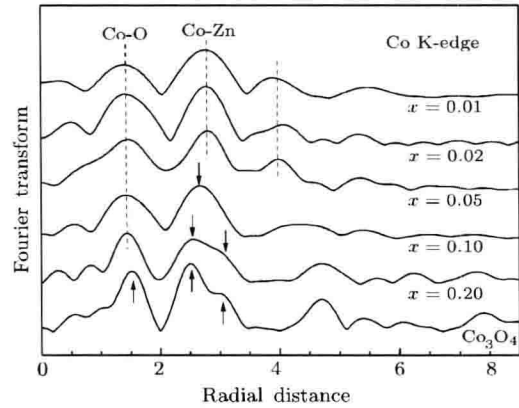


Fig. 3. Radial distribution functions (RDF) for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ and 0.20) and Co_3O_4 samples.

In order to analyse the details of local structures around Co atoms in the ZnO samples with Co concentration $x = 0.01, 0.02$ and 0.05 , the first neighbouring atoms and coordination numbers N were simulated in the National Synchrotron Radiation Laboratory, as listed in Table 1.

Table 1. Structural parameters for the first shell of the samples $x = 0.01, 0.02$ and 0.05 .

Content	Bond pair	$R \text{ (\AA)}$	N
1 at. %	Co-O	1.99 ± 0.02	3.8 ± 0.5
2 at. %	Co-O	2.01 ± 0.02	3.7 ± 0.5
5 at. %	Co-O	2.02 ± 0.02	3.6 ± 0.5
$\text{ZnO}^{[15]}$	Zn-O	1.99	4

Figure 4 shows the qualities of the simulation of $\chi(k)k^2$ from 2 to $12 \text{ \AA}^{-1}$ for the samples. The solid line is the experimental result, and the dashed line is the fitting result. It can be seen that the simulation is excellent. For the reference of $\text{ZnO}^{[15]}$ the first shell of Zn-O bond lengths is $1.99 \text{ \AA}$ for Zn K-edge, and in our samples, the first shell of bond lengths ($R_{\text{Co-O}}$) are determined to be $1.99\text{--}2.02 \text{ \AA}$ for Co K-edge, as shown in Table 1. The first shell of Co-O coordination numbers ($N_{\text{Co-O}}$) in the ZnO samples were $3.6\text{--}3.8$, which is slightly smaller than that of the reference ZnO. The similitude of $R_{\text{Co-O}}$ and $N_{\text{Co-O}}$ in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ samples and ZnO reference means that the local structure of Co in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ is similar to that of Zn atoms in the ZnO powder, which indi-

cates that Co ions occupy the Zn sites in ZnO at low Co dopant concentrations.

The magnetic properties of the samples have been measured by SQUID. The magnetization versus magnetic field measured at 300 K for the samples with Co content $x = 0.01$, 0.02, and 0.05 are shown in Figs. 4(a), 4(b) and 4(c), respectively. All the samples exhibit distinctly hysteresis loops at room temperature, and the coercive force H_C is about 60 Oe, 165 Oe and 155 Oe, respectively, which indicate that all the samples exhibit ferromagnetic behaviour at room temperature. Figure 5 shows the magnetization versus temperature from 5 K to 350 K measured at the magnetic field 100 Oe for the sample $x = 0.02$. With the temperature increases from 5 K to 30 K, the magnetization drops quickly first, and then changes gradually from 30 K to 350 K. At 350 K, the magnetization still has 0.014 emu/g, indicating the Curie temperature T_C of the sample is above 350 K.

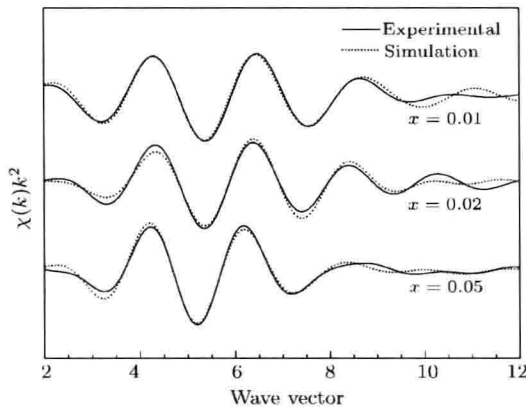


Fig. 4. Simulation results for the first shell EXAFS signals. Solid lines: experiment; dotted lines: fittings.

The results of XRD and EXAFS confirm that Zn sites are substituted by Co ions and do not form any precipitates when Co concentration lower than $x = 0.05$. The magnetic properties measured by SQUID show that all the samples exhibit ferromagnetic behaviour at room temperature. In Ni-doped ZnO based DMSs,^[15] we have used a double-exchange mechanism^[16–18] to explain the ferromagnetic properties. ZnO is formed by tetrahedral sp^3 , so the Co contributes its $4s^2$ electrons to the $s-p^3$ bonding and forms a Co^{2+} charge state when it occupies the Zn sites. The five-fold degenerate d -states of Co are split into threefold degenerate t -states and doubly degenerate e -states in the tetrahedral coordination. Co^{2+} ion has a d^7 electronic configuration, so the e -states are full occupied with four electrons and the t states are partially filled with three electrons. According to the double-exchange mechanism, magnetic ions in different charge states couple with each other by virtual hopping of the electrons from one ion to another.^[19] When electrons hop into the Co $3d$ state,

it will lower the kinetic energy of ferromagnetic state, so the double-exchange interaction is ferromagnetic.

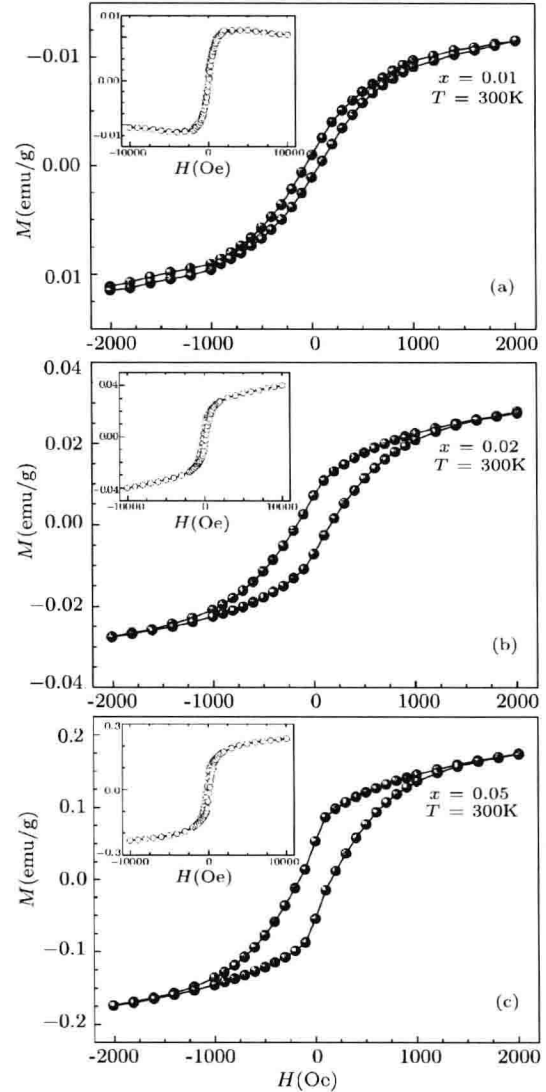


Fig. 5. Magnetization versus magnetic field measured at 300 K for the samples with different Co contents: (a) $x = 0.01$, (b) $x = 0.02$, and (c) $x = 0.05$.

In summary, Co-doped ZnO nanoparticles have been prepared by the sol-gel method. We have studied the structural and magnetic properties of the samples. The XRD patterns do not show any signal of precipitates that are different from wurtzite-type ZnO when Co content is lower than $x = 0.10$, while some peaks for impurity phases appear in the XRD patterns for the $x = 0.20$ sample. We also use the EXAFS measurements at Co K-edge to probe the local structures of the Co atoms in ZnO. The simulation results for the first shell EXAFS signals indicate that Zn sites are substituted by Co atoms when Co content is lower than $x = 0.05$. However, a very small amount of Co_3O_4 phase has been found in the

$x = 0.10$ sample, whereas it is not found in the XRD patterns. The SQUID results show that the samples ($x < 0.05$) exhibit clear hysteresis loops at 300 K, and magnetization versus temperature from 5 K to 350 K at $H = 100$ Oe for the sample $x = 0.02$ shows that the samples have ferromagnetism above room temperature. A double-exchange mechanism is proposed to explain the ferromagnetic properties of the Co-doped ZnO samples.

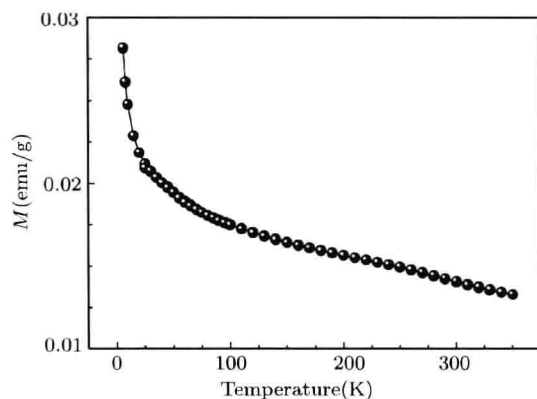


Fig. 6. Magnetization versus temperature from 5 K to 350 K at $H = 100$ Oe for the sample $x = 0.02$.

References

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsuoka F, Cibert J and Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Sato K and Katayama-Yoshida H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334.
- [3] Ueda K, Tabata H and Kawai A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988.
- [4] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R and Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020.
- [5] Tuan A C, Bryan J D, Pakhomov A B, Shutthanandan V, Thevuthasan S, McCready D E and Gaspar D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 054424.
- [6] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, Theodoropoulou N, Boatner L A and Wilson R G. 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 239
- [7] Cho Y M, Choo W K, Kim H, Kim D and Ihmet Y E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3358
- [8] Fukumura T, Jin Z W, Kawasaki M, Shono T, Hasegawa T, Koshihara S and Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 958
- [9] Jin Z W, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T and Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824
- [10] Ando K, Saito H, Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, Matsumoto Y and Koinuma H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7284
- [11] Park J H, Kim M G, Jang H M and Ryu S W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [12] Kim J H, Kim H, Kim D, Ihm Y E and Chooet W K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6066
- [13] Kunisu M, Oba F, Ikeno H, Tanaka I, and Yamamoto T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 121902.
- [14] Li B B, Xiu X Q, Zhang R, Tao Z K, Chen L, Xie Z L and Zheng Y D 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 907
- [15] Mokili B, Charreire Y, Cortes R and Lincot D 1996 *Thin Solid Films* **288** 21
- [16] Sato K and Yoshida H K 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [17] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [18] Sato K and Yoshida H K 2001 *Physica B* **308** 904
- [19] Daghofer M, Koller W, Evertz H G and Linder W 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 5469

封装、组装与测试

复合陶瓷颗粒/环氧模塑料的制备与性能*

韩艳春, 傅仁利, 何洪, 沈源, 宋秀峰

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 选用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 三种陶瓷颗粒的复合填充环氧模塑料 (EMC), 研究了不同填料种类、含量对 EMC 导热系数、热膨胀系数 (CTE)、介电常数等性能的影响。随着填料百分含量的增加, EMC 的热导率、介电常数也随之增加, 而其热膨胀系数显著下降。相同体积百分含量下, Al_2O_3 、 Si_3N_4 复合体系 EMC 热导率和介电常数高于 SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系, 而其热膨胀系数比后者低。百分含量为 60% 时, 前者热导率达到 $2.254 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 、后者达到 $2.04 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。百分含量为 65% 时, 其 CTE 分别为 $1.493 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $1.643 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 同时两体系复合材料的介电常数可以维持在较低水平。

关键词: 环氧模塑料; 复合陶瓷; 热性能; 电性能

中图分类号: TN305.94

文献标识码: A

文章编号: 1681-1070 (2007) 01-0004-04

The Preparation and Properties of Epoxy Molding Compounds Filled with Multiple Ceramic Particles

HAN Yan-chun, FU Ren-li, HE Hong, SHEN Yuan, SONG Xiu-feng

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: A kind of epoxy molding compounds (EMC) filled with silicon dioxide, alumina and silicon nitride powder was obtained. The influence of the species and fraction of the filler on its thermal conductivity, coefficient of thermal expansion (CTE) and dielectric constant were investigated respectively. The thermal conductivity and dielectric constant of EMC improves obviously with the filler content increasing. But CTE descends sharply. At the same volume fraction, the thermal conductivity and dielectric constant of EMC filled with alumina and silicon nitride are higher than that's of the other one. But its CTE is lower than the latter. The thermal conductivity of the former reaches $2.254 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ and the latter reaches $2.04 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ at 60% volume fraction. And the CTE reaches $1.493 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $1.643 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ respectively at 65% volume fraction. At the same time, the dielectric constant of this EMC can remain at a relative low level.

Key words: epoxy molding compounds; multiple ceramic; thermal properties; dielectric properties

1 引言

电子材料是微电子工业的发展基础, 随着芯片技术的发展, 环氧模塑料 (Epoxy Molding Compounds,

EMC) 作为生产集成电路的主要结构材料也正飞速发展。它比陶瓷及金属封装工艺简单、成本低、重量轻。环氧模塑料是由邻甲酚醛环氧树脂与填充剂、固化剂等其他微量组分复配而成, 为半导体芯片提供机械支撑和散热通道^[1,2]。

收稿日期: 2006-08-21

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50472019)

目前集成电路日趋高速化、高密度化,特别是大功率电子元件工作时将伴随大量的热量产生,如无法及时排除,会造成电子信号失真、降低可靠性,甚至将导致元件损坏,所以必然要求封装材料具有良好的导热性能和与芯片接近的热膨胀系数。由于环氧树脂热导率比较低,为 $0.15 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ~ $0.25 \text{ W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ [3,4],而无机填料的热导率远远大于树脂基体,而其热膨胀系数远小于树脂,所以陶瓷/聚合物基复合材料的热导率和热膨胀系数主要由无机填料决定。传统的EMC以单一的硅微粉作填料,其优点是价格低廉,但是模塑料的导热率较低,为获得较高的导热系数值,主要通过控制硅微粉颗粒的形态来提高其填充量。一些高导热的陶瓷通常是人工合成的氮化物,如氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)、氮化硅(Si_3N_4)等,它们的化学稳定性较差,单一成分作填料制备塑封材料时,导热系数得到提高,但价格较高。如果采用部分硅微粉或氧化铝陶瓷颗粒替代高热导人工合成的氮化物陶瓷颗粒复合填充,一方面可以降低填料的成本,另一方面还可以保持一定的高热导等优点。为此本文选用二氧化硅、氧化铝、氮化硅三种陶瓷颗粒复合填充环氧树脂,制备环氧模塑料,研究其热性能、电性能等。

2 实验样品的组成和制备

2.1 样品组成设计和实验用原材料

本文将 Al_2O_3 、 Si_3N_4 及晶态 SiO_2 三种陶瓷粉体复合添加到环氧树脂中制备塑封料,即 Al_2O_3 与 Si_3N_4 组合, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 为 1:1 (体积比), SiO_2 与 Si_3N_4 组合, $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 为 1:1 (体积比)。两种体系环氧模塑料试样的基本组成如表 1 所示。

表 1 复合陶瓷颗粒填充材料体系的基本组成

组分	SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系 /wt%	Al_2O_3 、 Si_3N_4 复合体系 /wt%
环氧树脂	7.4~46.5	11~44
固化剂	4.5~28	6.5~26
填料	28~81	22.6~76
促进剂	<1	<1

实验所用的基体树脂为由蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂提供的环氧树脂,环氧当量为 200~238,软化点为 55°C ~ 65°C ,具有良好的耐热性和电绝缘性;线性酚醛树脂做固化剂,填料为

Al_2O_3 、 Si_3N_4 及晶态 SiO_2 三种陶瓷粉体;另外其他微量组分有硅烷类偶联剂、咪唑类促进剂等等。

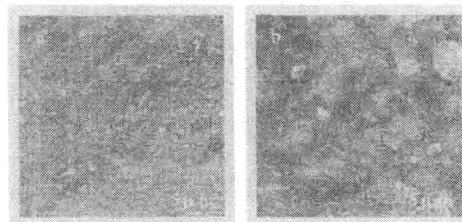
2.2 样品的制备和性能测试

三种陶瓷填料经偶联剂处理,按表 1 配比称取各组分,在球磨机上进行湿球磨混合,球磨介质为无水乙醇,球磨速度为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。混合均匀的料浆在干燥箱干燥后得到复合陶瓷颗粒/环氧模塑粉。将模塑粉分别放入 $\phi 50 \text{ mm}$ 和 $\phi 30 \text{ mm}$ 模具中,在 160°C 、48MPa 条件下热压成型。

模压成型样品采用稳态法测量样品的导热系数,采用热膨胀仪测量样品的热膨胀系数,采用变频法测量样品的介电常数,最后在扫描电子显微镜下观察样品的微观结构。

3 实验结果与讨论

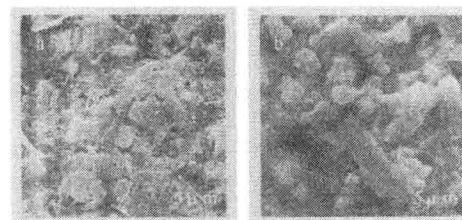
3.1 制备样品的微观结构



(a) SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系 (b) Al_2O_3 、 Si_3N_4 复合体系

图 1 复合陶瓷颗粒填充 EMC 的微观结构

(体积百分含量 20%)



(a) SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系 (b) Al_2O_3 、 Si_3N_4 复合体系

图 2 复合陶瓷颗粒填充 EMC 的微观结构

(体积百分含量 60%)

由图 1 和图 2 可以看出,低填充量时,陶瓷颗粒与环氧树脂基体结合较紧密,虽有少量团聚陶瓷颗粒存在,但其周围被大量树脂基体紧紧包覆,缺陷较少,如图 1 (a)、(b) 所示。这是因为低填充量的试样在热压成型时,树脂流动性较好,减少了气孔形成的几率。在复合陶瓷颗粒填充量达到 60% 时,由图 2 (a) 可以看到, SiO_2 、 Si_3N_4 颗粒在树

脂基体中随机分布,球形的 SiO_2 更容易分散,因而形成了一个复杂的、较为均匀的颗粒网络。图2(b),长棒状的 Si_3N_4 和类似球形的 Al_2O_3 与树脂结合较好,但是由于填充量较高,气孔形成的几率增大。

3.2 复合添加材料体系对 EMC 导热性能的影响

复合材料的热导率可以用很多包含体积分数的公式来估算。由于它与组成各相的导热系数、各相的相对含量、形态、分布以及相互作用等多个因素相关,所以精确的热导率需要用实验方法来测定。本实验两种体系的测试结果如图3所示。

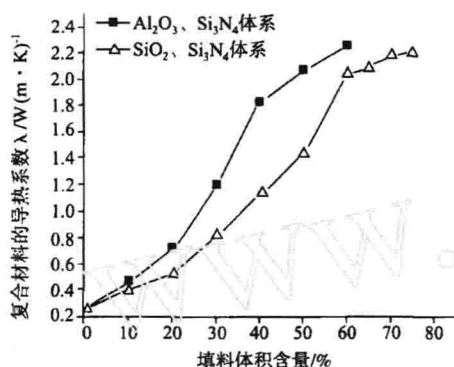


图3 复合陶瓷颗粒填充 EMC 的导热系数随填料体积分数的变化曲线

由图3可知随着填料含量的增加,复合材料的热导率明显增加。这是因为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 三种陶瓷粉体具有高导热系数,分别约为 $14 \text{ W} (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 、 $36 \text{ W} (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 、 $155 \text{ W} (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ [5-7], 远远高于环氧树脂的导热系数 [3,4]。图中当两种体系填料的体积含量均为 10% 时,其导热系数约为树脂基体的两倍,且两体系相差很小,这是因为在高导热的陶瓷颗粒含量较低时,环氧树脂对复合材料的性能起主导作用,由其微观结构图(图1)也可以看出,陶瓷颗粒与颗粒之间被大量环氧树脂层所隔开,树脂层是热流通过的障碍,此时填料的高导热性得不到充分发挥,所以低含量时,所加填料的种类对材料的热导率影响不是很明显。随着填料含量的进一步增加,复合材料的热导率增长较快。由微观结构图(图2)可以看出,高填充量的陶瓷颗粒在树脂中已经形成了稳定的导热网络,陶瓷的高导热性得到了充分发挥,此时它对复合材料的导热性能起着主要的作用。对于 SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系,在体积含量大于 60% 时,复合材料的热导率上升幅度较小,这是由高填充量的复合材料内部结构因素造成的,在样品成型工艺条件不变的情况

下,高填充量的样品成型流动性变差,试样内部气孔较多,致密度较低,因而对材料热导率影响变得较明显。

对于此两种体系的复合材料而言,由图3可知,相同体积含量时, Al_2O_3 、 Si_3N_4 复合体系的热导率比 SiO_2 、 Si_3N_4 复合体系大,而且前者热导率随体积百分含量的变化比后者略快,这是因为 Al_2O_3 陶瓷颗粒本身热导率高于 SiO_2 。当两种体系的体积百分含量达到 60% 时,复合材料的热导率分别达到 $2.254 \text{ W} (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 、 $2.04 \text{ W} (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 近似为树脂基体的 10 倍。

3.3 复合添加材料体系对 EMC 热膨胀系数的影响

固体物质的热膨胀系数取决于原子间作用力的大小,聚合物链间力很小,结合很弱,所以热膨胀系数比较大,约在 10^{-5} K^{-1} 数量级。聚合物基复合材料的热膨胀系数与两相材料的线膨胀系数以及它们的体积百分含量有关,可以用式(1)表示:

$$\alpha_c = \alpha_m + (\alpha_f - \alpha_m) V_f^{[9,10]} \quad (1)$$

这里 α_c 为复合材料的线膨胀系数, α_m 为聚合物的线膨胀系数, α_f 为添加剂材料的线膨胀系数, V_f 为添加剂的体积百分数。由此式可知,低膨胀系数的添加剂体积含量越高,复合材料的热膨胀系数越小。对于环氧模塑料而言,要求其热膨胀系数接近硅芯片的热膨胀系数(约为 $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [10,11], 以免二者热膨胀系数差异过大产生应力,造成布线破坏。其应力近似可表示为:

$$\sigma = KE \alpha \Delta T^{[12,13]} \quad (2)$$

这里 K 是常数, E 是封装材料的弹性模量, α 是线膨胀系数, ΔT 是 T_g 与常温的温度差。因此本体系就是加入了高填充量的、低膨胀系数的陶瓷粉末来达到此目的。

两种体系复合材料的热膨胀系数随填料体积百分含量变化的曲线如图4所示。

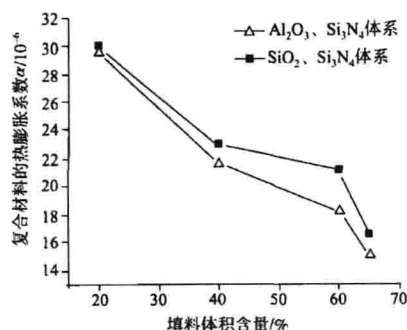


图4 复合陶瓷颗粒填充 EMC 的热膨胀系数 (CTE) 随体积含量的变化曲线