

隐身材料专题

## 掺锰氧化锌的制备及其吸波性能的研究

赵伟<sup>1</sup>, 吴起白<sup>1</sup>, 曾国勋<sup>1,2</sup>, 张海燕<sup>1,2</sup>, 陈易明<sup>1</sup>, 王佳<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2. 国家毫米波实验室, 南京 210096)

**[摘要]** 采用水浴法制备了掺锰氧化锌, 通过改变反应液中锰离子的浓度获得不同锰含量的氧化锌样品。采用 SEM, EDS 和 XRD 对样品的形貌、成分和结构进行了分析, 利用矢量网络分析仪 AV3618 测试了试样在 2~16 GHz 范围的电磁参数。结果显示掺锰氧化锌是单相结构, 外形呈棒状, 直径为 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ , 长度为 5~6  $\mu\text{m}$ 。掺锰氧化锌的介电谱在 5~8 GHz 存在一个介电损耗峰, 该损耗峰随着锰掺杂量的提高, 有分裂成双峰的趋势。随着掺锰量的提高, 反射率低于 -10 dB 的频宽有逐渐向高频移动并逐渐变宽的趋势。

**[关键词]** 氧化锌; 掺杂; 电磁参数; 微波吸收

**[中图分类号]** TM25

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0055-03

## Preparation and Microwave Absorption Properties of Mn-doped Zinc Oxide

ZHAO Wei<sup>1</sup>, WU Qi-bai<sup>1</sup>, ZENG Guo-xun<sup>1,2</sup>, ZHANG Hai-yan<sup>1,2</sup>, CHEN Yi-ming<sup>1</sup>, WANG Jia<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. State Key Laboratory of Millimeter Waves, Nanjing 210096, China)

**[Abstract]** Mn-doped zinc oxides were prepared through water bath method. By changing the concentration of manganese ions in the reaction solution, zinc oxides with different amount of manganese were obtained. The morphologies, chemical composition and the structures of the samples were investigated by SEM, EDX and XRD respectively. AV3618 vector network analyzer was employed to analyze the electromagnetic parameters of the doped samples in the frequency range of 2~16 GHz. The results indicate that Mn-doped ZnO is of single-phase structure and a rod-like outline with 0.3~0.5  $\mu\text{m}$  in diameter and 5~6  $\mu\text{m}$  in length. There is a dielectric loss peak located at 5~8 GHz in the dielectric spectrum and it has a trend of splitting into two peaks as Mn dopant increase. The frequency bandwidth which less than -10 dB shifts to high frequency and becomes broad with the increase of Mn concentration.

**[Key words]** zinc oxides; doped; electromagnetic parameters; microwave absorption

当前,随着电子工业的发展,各种电子设备日益增多,电磁波污染也日益增加,电磁波吸收材料的研究已日益受到人们的重视。其中氧化锌不仅对电磁波具有吸收能力,还能吸收可见光和红外线,用它作隐身材料,不但能在很宽的频带范围内逃避雷达的侦察,而且能起到红外隐身作用<sup>[1-2]</sup>。吸收剂颗粒中含有一定数量的针状结构能够提高吸波性能<sup>[3]</sup>,研究发现四针状氧化锌晶须在 2~18 GHz 频率范围内对微波有良好

的吸收作用,发射损耗可以达到 -45 dB<sup>[4]</sup>。不过目前对于掺杂氧化锌的研究主要集中在磁性能、光学性能及红外性能<sup>[5-7]</sup>,有关过渡金属掺杂对氧化锌电磁参数及微波吸收性能的影响的报道还很少。另一方面, Bhat<sup>[8]</sup>使用水浴法成功制备了掺锰氧化锌,发现掺锰改变了氧化锌的禁带宽度。因此尝试使用水浴法合成棒状掺锰氧化锌,测试其在 2~16 GHz 频率范围内的电磁参数,研究锰掺杂对氧化锌吸波性能的影响。

**[收稿日期]** 2010-05-17; **[修回日期]** 2010-06-21

**[基金项目]** 国家自然科学基金 (20971027); 广东省自然科学基金资助项目 (070122); 广东省高校优秀青年创新人才培养项目 (LYM08049); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20094420110005)

**[作者简介]** 赵伟 (1984-), 女, 山东人, 硕士生, 主攻新型半导体材料与元器件。

**[通讯作者]** 吴起白 (1968-), 女, 江苏人, 副教授, 主要从事金属氧化物纳米线的教学和研究。

## 1 实验

采用水浴法制备掺锰氧化锌。将乙酸锌、乙酸锰按一定比例与六次甲基四胺和去离子水混合形成反应溶液,其中锰的添加量以锰离子占反应液中总金属离子(锌+锰)的摩尔分数表示,分别设为 0%,5%,10%和 15%。溶液在 100 °C 恒温反应 10 h 后,将沉淀物在氩气保护下 600 °C 退火处理 3 h,即获得含有不同锰掺杂比例的棒状氧化锌粉末。

采用 S3400N 扫描电子显微镜及 7021H 能谱仪表征和分析掺锰氧化锌粉末的形貌和成分;利用 D/max2200 vpc 日本理学全自动 X 射线衍射仪研究掺杂氧化锌粉末的物相结构。电磁参数的测量在 AV3618 网络矢量分析仪上完成。将试样与石蜡以 7:3 质量比混合,在模具中压成外径 7 mm,内径 3 mm 的圆环,测定在 2~16 GHz 频率范围内的电磁参数,并由此计算材料的反射率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 棒状掺锰氧化锌的制备

图 1 是纯氧化锌和掺锰氧化锌的 SEM 形貌图。从图 1a 可见水浴法制备的氧化锌样品呈一维棒状结构,直径约为 300~500 nm,长度约为 5~6  $\mu\text{m}$ 。棒表面干净,没有发现附着物。掺锰样品的形貌和尺寸与纯氧化锌基本一致,见图 1b,不过在粗棒之间还夹杂一些更为细小的棒,直径约 50~100 nm,长度约为 3~5  $\mu\text{m}$ 。扫描电子显微镜观察发现,不同掺杂比例条件下所获得的样品形貌没有显著变化,表明掺杂浓度对样品的形貌没有明显影响。

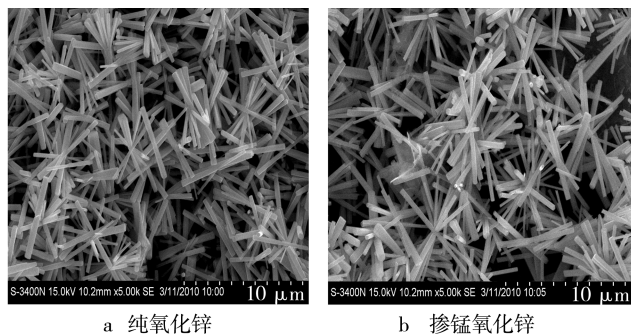


图 1 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM images

掺锰氧化锌样品的能谱分析结果显示,掺杂样品含有锌、氧以及锰元素,说明通过在反应液中添加锰离子,能够利用水浴法制备出亚微米尺寸的棒状掺锰氧化锌。不过测试结果同时表明,样品的实际锰含量相

比原掺杂含量有明显的降低,对应于水浴反应液中所添加的锰离子摩尔分数 5%,10%和 15%,通过能谱测得的样品中的锰含量(原子数分数)仅分别约为 0.5%,2%和 4%。估计这是由于所收集的样品是经过化学反应生成的沉淀物,而绝大部分锰离子仍残留在反应溶液中,并未随氧化锌的形成而一起参与反应,从而造成样品中实际锰含量远低于原始反应液中的浓度。在后文的讨论中,以能谱测量的结果作为参考。

纯氧化锌和掺锰氧化锌样品的 X 射线衍射(XRD)结果如图 2 所示,从图 2 可知,不同锰含量的氧化锌的 XRD 结果与纯氧化锌一致,没有其它杂质衍射峰出现,所有衍射峰均能被归属为六方相 ZnO,与 JCPDS 卡片 01-1136 相符。峰形尖锐,显示掺杂氧化锌的晶体结构完整,可见少量掺锰没有改变氧化锌的晶体结构。

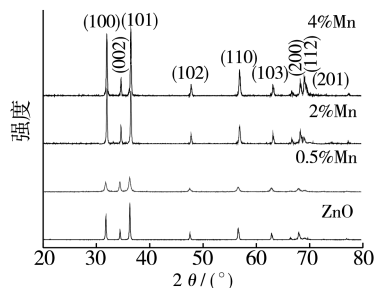


图 2 纯氧化锌和掺锰氧化锌的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of zinc oxides and Mn-doped zinc oxides

### 2.2 掺锰氧化锌介电谱分析

图 3 是掺锰氧化锌和纯氧化锌的介电常数实部及虚部谱图。对比图 3 中 4 种样品的电磁参数测试结果可以发现,掺锰能够显著改变氧化锌的介电常数,实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  都明显随掺锰量的增加而下降。从图 3a 中可以看出纯 ZnO 的介电常数实部位于 2~5 GHz 频率区间内,介电常数较高,但随着频率  $f$  的升高,其介电常数出现了一个急剧降低的过程,到 8 GHz 时衰减到最低,可能是由于弛豫共振致使介电常数实部出现骤降。而掺锰氧化锌样品的波形则随掺杂浓度的增加,整体向高频方向移动,介电常数实部第 1 个峰的最大值有随掺杂浓度的增加而减小的趋势,估计是由于锰与氧化锌中的氧空位结合,降低氧空位浓度的结果。从图 3b 中可以看出,介电常数虚部随频率  $f$  的升高出现了 2 个大的谐振峰,随着掺杂浓度的增加,整体波形向高频移动,第 1 个极值峰的相对高度下降,并有逐渐分裂为 2 个小峰的趋势。由于本征 ZnO 半导体中的施主点缺陷主要包括氧空位和间隙锌<sup>[9]</sup>,根据 T. Os-hio<sup>[10]</sup> 的研究,当锰的摩尔分数小于 2% 时,影响损耗的重要因素是氧空位;大于 4% 时主要是锌氧原子位

置的替换作用;而介于 2% 和 4% 之间时,影响损耗的重要因素是锌间隙。可认为,锰与氧空位结合导致介电损耗逐渐降低,影响氧化锌介电损耗的因素由氧空位过渡到间隙锌,致使介电损耗峰出现分裂。

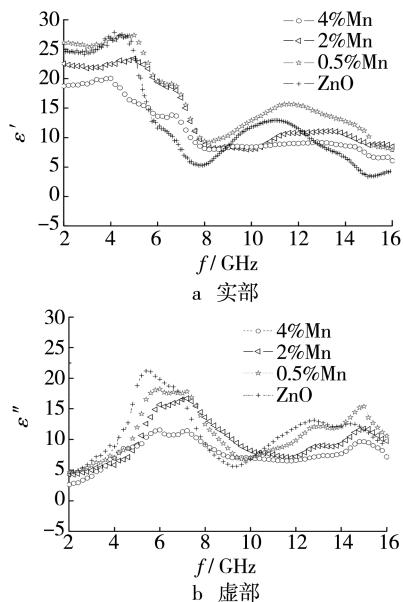


图 3 掺锰氧化锌和纯氧化锌的介电常数

Fig. 3 dielectric constant of zinc oxide and Mn-doped zinc oxides

## 2.3 掺锰氧化锌吸波性能分析

将所测的电磁参数和设定材料厚度( $d=2\text{ mm}$ )代入反射率计算公式(1)和(2),计算得到掺锰氧化锌的反射率曲线,如图 4 所示。

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{\frac{1}{2}} \tanh [j(2\pi f d / c) (\mu_r \epsilon_r)^{\frac{1}{2}}] \quad (1)$$

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

式中: $Z_{in}$ 为吸波体的微波入射阻抗; $Z_0$ 为自由空间阻抗; $\mu_r$ , $\epsilon_r$ 为材料的相对复磁导率和相对复介电常数; $f$ 为微波频率; $d$ 为吸波体厚度; $c$ 为自由空间光速; $R$ 为反射损失。

从图 4 可知,纯 ZnO 在 9.2 GHz 处存在 -21 dB 的反射峰,小于 -10 dB 的频宽为 2 GHz;而掺锰氧化锌的反射率则随着样品中锰含量的增加,分别位于 8.8

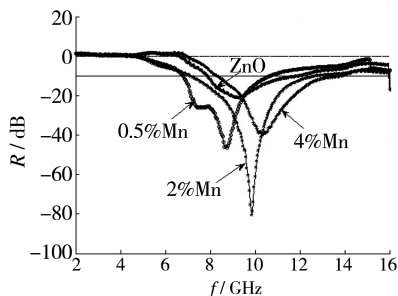


图 4 掺锰氧化锌和纯氧化锌的反射率曲线

Fig. 4 Reflectivity curve of zinc oxide and Mn-doped zinc oxides

GHz, 9.8 GHz 和 10.2 GHz 处,产生 -47.1, -80.7, -40 dB 的反射峰;小于 -10 dB 的频宽分别为 2.4 GHz (6.7~9.1 GHz), 4.9 GHz (7.3~12.2 GHz), 5.8 GHz (8.1~13.9 GHz)。可见通过掺杂锰可以明显提高氧化锌的反射损耗,拓宽它的 -10 dB 的频宽。随着锰掺杂浓度的提高,反射率低于 -10 dB 的频宽有向高频移动的趋势。

## 3 结论

1) 通过在反应液中添加锰离子,利用水浴法可制备出直径为 0.3~0.5  $\mu\text{m}$ ,长度为 5~6  $\mu\text{m}$  的棒状掺锰氧化锌。

2) 掺锰氧化锌的介电谱在 5~8 GHz 存在一个介电损耗峰,损耗峰随锰掺杂浓度的提高,逐渐下降,且有分裂成双峰的趋势。通过控制锰的掺杂量,可实现对氧化锌电磁参数的调整。

3) 反射率计算曲线表明,掺锰能够明显提高氧化锌的吸波性能。随着锰掺杂量的提高,反射率低于 -10 dB 的频宽有逐渐向高频移动,并逐渐变宽的趋势。

## [参 考 文 献]

- [1] Zhou Zuo-wan, Chu Long-sheng, Hu Shu-chun. Microwave Absorption Behaviors of Tetra-needle-like ZnO Whiskers[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 126: 93-96.
- [2] Carcia P F, McLean R S, Reilly M H, et al. Transparent ZnO Thin-film Transistor Fabricated by Rf magnetron Sputtering[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 1117-1119.
- [3] 葛副鼎,朱静,等.吸收剂颗粒形状对吸波材料性能的影响[J].宇航材料工艺,1996(5):42-49.
- [4] 郭岚,傅敏恭,等.四针状氧化锌晶须的制备及其吸波性能的研究[J].无机化学学报,2007,23(7):1251-1254.
- [5] 李云龙,王永强,周志明.共沉淀法制备的 Cu 掺杂 ZnO 体系的磁性[J].磁性材料及器件,2008(6):31-33.
- [6] 曹志峰,张娟,等.  $\text{Co}^{2+}$  掺杂 ZnO 纳米线的制备与光学特性的研究[J].功能材料,2008,2(39):305-307.
- [7] 付恩刚,庄大明,张弓.掺铝氧化锌薄膜的红外性能及机制[J].金属学报,2005,41(3):333-336.
- [8] Bhat Venkataprasad S, Deepak F L. Tuning the Bandgap of ZnO by Substitution with  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  [J]. Solid State Communications, 2005, 135: 345-347.
- [9] 贺永宁,武明堂,朱长纯. ZnO 本征半导体的点缺陷机制分析[J].人工晶体学报,2007,36(6):1416-1421.
- [10] Oshio T, Masuko K, Ashida A, et al. Effect of Mn Doping on the Electric and Dielectric Properties of ZnO Epitaxial Films[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103: 093717-093720.