# 東海大學電機工程學系

## 碩士論文

鈦酸鋇和氧化鐵以及氧化鋁多層摻雜巴克 紙其微波吸收特性研究

The Study of Microwave Absorption Properties of BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped

Multilayer Buckypaper

## 研究生:劉易昇

指導教授:劉日新博士

中華民國 105 年 11 月

## 致謝

首先要先感謝系上眾多老師以及學長們在長久努力下,使得系上 有許多儀器和資源可以運用,相較於過去就學期間大部分多在課本上 學理論,對實作方面就難以有連貫性的接觸,因此有幸能加入我們奈 米實驗室真的是一件物超所值的學習經驗。

再來感謝<u>小哲瑋</u>學長在我剛進實驗室時都會主動邀請我在旁學 習,讓我可以順利接續著做我的實驗;在實驗量測時也多虧有<u>大哲瑋</u> 學長和<u>元程</u>同學的幫助與意見,才可以度過重重難關;以及學弟<u>冠宇</u>、 <u>慶銘、宸瑋、彥霖</u>一年來的陪伴和口試階段的幫忙;也感謝我的指導 教授能夠不斷給予專業和方向明確的指點,使我的論文更加完整;最 後非常感恩家人在求學路上的各種支持與幫忙,謝謝。

## 摘要

吸波材料源自第二次世界大戰所研發的匿蹤技術,被廣泛大量地 使用與研究,隨著科技日新月異下,電器設備所散發出的電磁波涉及 到輻射和訊號間的干擾,使得人們不得不重視其所造成的影響。

而由於奈米碳管自 1991 年被發現後,其優異的力學、電學、熱學、磁學、化學等眾多優點集其一身的情況下,吸引眾多目光成為最 新熱門的研究焦點。

但因奈米碳管極其微小,為了能夠方便於實驗下研究與應用,將 奈米碳管製成懸浮液,並以真空過濾方法將懸浮液過濾成一片黑色薄 膜塊材,稱之巴克紙(Buckypaper, BP)。

本實驗利用氧化鋁、氧化鐵、鈦酸鋇粉體以不同重量百分比例和 奈米碳管混合並製作成不同材料層狀排列之吸波材之巴克紙,待量測 吸波特性後,再選擇效果較好的重量百分比,製作原濃度之三倍及五 倍濃度之巴克紙,,並以同軸量測法觀察不同材料和不同分層結構的 損耗特性來達到微波吸收或屏蔽效果。

量測結果發現,三種不同材料夾心式之吸收效果最佳樣品,其反 射訊號、傳輸訊號、吸收損耗皆優於純巴克紙,並在G樣品以外層為 鈦酸鋇,中間層為氧化鋁作導波材之混入奈米碳紙之吸波基礎材料時, 可得到吸收效益最佳之結果。

關鍵字:奈米碳管、巴克紙、同軸電纜線、微波吸收、吸波材料



## Abstract

Absorbing material was developed from stealth technology in the Second World War and that is widely used and gets a lot of research. With the advancement of technology, the electrical devices emit electromagnetic radiation and involve interference between the signals so that people pay lots of attention to the impact they have caused.

And carbon nanotubes were discovered since 1991. Many advantages for example, excellent mechanical, electrical, thermal, magnetic, chemical properties, etc. They attract attention as the newest hot research focus. But the carbon nanotubes are too tiny to use it, so that we developed a solution of carbon nanotubes to prepare a suspension by a vacuum filtration method. The suspension is then filtered into a black film bulk, called buckypaper, BP.

In this study, alumina, iron oxide, barium titanate powders in different weight percentage of cases and they were mixed with nanotubes and made into absorbing material of different materials layered arrangement of Buck paper. Then we measured absorbing characteristics, and choose better weight percentage, making three times and five times the concentration of the original concentration of Buck paper. Finally the coaxial measurements were observed loss characteristics of different materials and different hierarchical structure to achieve the microwave absorbing or shielding effect. Measurement results showed that doping three different materials into BP will get a best absorption. The reflected signal, transmission signal, absorption losses are better than pure buckypaper. And the sample G which outside layer is a barium titanate doping, the intermediate layer is made of alumina and nanotubes. This structure creates the best of the experimental results.

Keywords : Multi-walled carbon nanotubes, Buckypaper, Coaxial measurement, Microwave absorption, Absorption material



# 總目錄

致謝I
摘要II
AbstractIV
總目錄VI
圖目錄 IX
表目錄XIV
第一章 緒論
1.1 前言
1.2 研究動機及目的3
第二章 文獻回顧 4
2.1 奈米碳管簡介 4
2.2 奈米碳管之電磁特性8
2.3 巴克紙(Bucky Paper, BP)簡介9
2.4 電磁波簡介9
2.5 吸波材料簡介14
2.6 材料簡介17
2.7 同軸電纜線簡介18

第三章 實驗架構與量測儀器介紹	20
3.1 實驗架構	20
3.2 實驗樣本製備	21
3.2.1 巴克紙製作	21
3.2.2 四氧化三鐵製備	24
3.3 量測模具簡介	25
3.4 實驗儀器介紹	26
3.4.1 X 光繞射儀	26
3.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	31
3.4.3 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer	r,
EDS)	33
3.4.4 低溫四點探針(Four Point Probe)系統	34
3.4.5 網路分析儀(Network Analyzer)	36
第四章 實驗結果與討論	39
4.1 X 光繞射分析	39
4.2 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之微波量測	40
4.3 掺雜鈦酸鋇粉體巴克紙之微波量測	45
4.4 摻雜氧化鐵粉體巴克紙之微波量測	49
4.5 以氧化鋁粉體作夾心式巴克紙之微波量測	53

4.6 以摻雜鈦酸鋇粉體作夾心	式巴克紙之微波量測58
4.7 以摻雜氧化鐵粉體作夾心	式巴克紙之微波量測62
4.8 三種夾心式微波量測最佳	樣品之比較67
第五章 結論	
5.1 結論	
5.2 未來展望	
參考文獻	

## 圖目錄

	圖 2-1 奈米碳管示意圖	. 4
	圖 2-2 巴克球	. 6
	圖 2-3 圓頂建築物	. 7
	圖 2-4 電磁波示意圖	10
	圖 2-5 電磁波譜	12
	圖 2-6 市售吸波材料 Reflection Loss	16
- 7	圖 2-7 市售吸波材料 Power Loss	16
	圖 2-8 同軸電纜線示意圖	19
	圖 3-1 實驗架構流程	21
	圖 3-2 奈米碳管懸浮液	22
	圖 3-3 巴克紙	22
	圖 3- 4 夾心式之巴克紙,(綠色(━):CNT,黃色	
	():Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +CNT,藍色():Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CNT,灰色	
	$(\blacksquare):BaTiO_3+CNT) \dots \dots$	23
	圖 3- 5 結構型之巴克紙,(綠色(━):CNT,黃色	
	(━━):Fe₃O₄+CNT,藍色(━━):A1₂O₃+CNT,灰色	

$(\blacksquare):BaTiO_3+CNT) \dots 23$
圖 3-6 四氧化三鐵成品圖24
圖 3-7 量測模具示意圖 2
圖 3-8 模擬與未放樣品之傳輸線夾具實際量測 S21 比較圖 2
圖 3-9 倫琴妻的手骨 X 光照片 2'
圖 3-10 X 光繞射峰寬化機制 2
圖 3-11 X 光繞射峰形與應變之關係圖 3
圖 3-12 高速電子入射薄膜試樣所產生之訊號 35
圖 3-13 等間距之四點探針示意圖 34
圖 3-14 低溫電性量測系統 3
圖 3-15 網路分析儀 3
圖 3-16 S 參數示意圖 38

圖	4-	1 Fe <sub>3</sub> 0 <sub>4</sub> 粉體之 X-ray 分析	39
圖	4-	2 掺雜氧化鋁粉體巴克紙之反射訊號 S11	42
圖	4-	3 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之穿透訊號 S21	42
圖	4-	4 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之吸收損耗	43
圖	4-	5 掺雜 10%氧化鋁之 EDS 分析	43
圖	4-	6 掺雜 30%氧化鋁之 EDS 分析	43

	圖 4-7 摻雜 50%氧化鋁之 EDS 分析	43
	圖 4-8 摻雜 10%增量加厚 3 倍氧化鋁之 EDS 分析	44
	圖 4-9 摻雜 10%增量加厚 5 倍氧化鋁之 EDS 分析	44
	圖 4-10 摻雜鈦酸鋇粉體巴克紙之反射訊號 S11	46
	圖 4- 11 掺雜鈦酸鋇粉體巴克紙之穿透訊號 S21	46
	圖 4-12 掺雜鈦酸鋇粉體巴克紙之吸收損耗	47
	圖 4-13 摻雜 10%鈦酸鋇之 EDS 分析	47
	圖 4-14 摻雜 30%鈦酸鋇之 EDS 分析	48
- Y	圖 4-15 摻雜 50%鈦酸鋇之 EDS 分析	48
	圖 4-16 摻雜 50%增量加厚 3 倍鈦酸鋇之 EDS 分析	48
	圖 4-17 摻雜 50%增量加厚 5 倍鈦酸鋇之 EDS 分析	49
	圖 4-18 摻雜氧化鐵粉體巴克紙之反射訊號 S11	50
	圖 4-19 摻雜氧化鐵粉體巴克紙之穿透訊號 S21	50
	圖 4-20 摻雜氧化鐵粉體巴克紙之吸收損耗	51
	圖 4- 21 摻雜 10%氧化鐵之 EDS 分析	51
	圖 4- 22 摻雜 30%氧化鐵之 EDS 分析	52
	圖 4- 23 摻雜 50%氧化鐵之 EDS 分析	52
	圖 4- 24 摻雜 50%增量加厚 3 倍氧化鐵之 EDS 分析	52
	圖 4-25 摻雜 50%增量加厚 5 倍氧化鐵之 EDS 分析	53

	圖 4-26 氧化鋁粉體夾心式巴克紙 5	53
	圖 4- 27 夾心式 A、B、C、D 之反射訊號 5	54
	圖 4- 28 夾心式 A、B、C、D 之穿透訊號 5	55
	圖 4- 29 夾心式 A、B、C、D 之吸收損耗 5	55
	圖 4- 30 A 樣品 SEM 與 EDS 分析 5	56
	圖 4-31 B 樣品 SEM 與 EDS 分析5	56
	圖 4- 32 C 樣品 SEM 與 EDS 分析5	57
	圖 4-33 D 樣品 SEM 與 EDS 分析5	57
- Y	圖 4-34 鈦酸銀粉體夾心式巴克紙5	58
	圖 4-35 夾心式 E、F、G、H之反射訊號5	59
	圖 4- 36 夾心式 E、F、G、H之穿透訊號 5	59
	圖 4- 37 夾心式 E、F、G、Ⅱ之吸收損耗6	30
	圖 4-38 E 樣品 SEM 與 EDS 分析 6	30
	圖 4-39 F 樣品 SEM 與 EDS 分析 6	31
	圖 4- 40 G 樣品 SEM 與 EDS 分析 6	31
	圖 4- 41 H 樣品 SEM 與 EDS 分析 6	32
	圖 4-42 氧化鐵粉體夾心式巴克紙6	32
	圖 4- 43 夾心式 I、J、K、L 之反射訊號6	33
	圖 4- 44 夾心式 I、J、K、L 之穿透訊號 6	34

	圖 4-	45	夾心式	I、J、	K • L	之吸	收損耗	毛			64
	圖 4-	46	I 樣品	SEM 與	EDS	分析		••••			65
	圖 4-	47	J樣品	SEM 與	EDS	分析		••••			65
	圖 4-	48	K 樣品	SEM 與	EDS	分析		••••			66
	圖 4-	49	L樣品	SEM 與	EDS	分析		••••			66
	圖 4-	50	各夾心	式吸收	效果	最佳:	之樣品				67
	圖 4-	51	夾心式	A、G、	K之	反射	訊號.				68
	圖 4-	52	夾心式	A、G、	K 之	穿透	訊號.		·		68
- Y	圖 4-	53	夾心式	A、G、	K 之	吸收。	損耗.		•••		69
	圖 4-	54	多層結	構型巴	克紙	~					69
- X	圖 4-	55	多層結	構型之	反射	訊號	,				70
	圖 4-	56	多層結	構型之	穿透	訊號					71
	圖 4-	57	多層結	構型之	吸收:	損耗					71
	圖 4-	58	A樣品	SEM 與	EDS	分析					72
	圖 4-	59	B 様 品	SEM 與	EDS	分析	••••		••••		72
	圖 4-	60	C樣品	SEM 與	EDS	分析		••••	••••		73
	圖 4-	61	D樣品	SEM 與	EDS	分析				••••	73
	圖 4-	62	E樣品	SEM 與	EDS	分析	••••			••••	74
	圖 4-	63	F樣品	SEM 與	EDS	分析					74

# 表目錄

表	1-	1	電磁波類型	••••	•••	•••	••	•••	•••	••	••	••	••	••	•••	••	. 2
表	1-	2	各項設備產	生電	磁波	皮绸-	段										. 2

表 2-	1 純碳組成的物質比較	 7
表 2-	2 電磁波分類	 13

表 3-	1各種顯微技術比較	 . 31
_		

表	4-	1	掺雜重量百分比之巴克紙厚度(單位mm)4	0
表	4-	2	摻雜重量百分比巴克紙之四點量測(單位 $\Omega$ -cm).4	0
表	4-	3	常用頻段反射訊號 Sn 比較7	5
表	4-	4	常用頻段穿透訊號 S21 比較 7	5
表	4-	5	常用頻段吸收損耗效果比較 7	5

# 第一章 緒論

### 1.1 前言

第二次世界大戰為歷史上最大規模戰爭,因此在第二次世界大戰 爆發後,促使許多新興軍事科技快速發展,其中匿蹤技術為當時最先 進科技代表,而用途則是提高任務的達成率,並且成為在戰爭中大量 消耗的軍事武器下,增加戰場存活率和武器使用次數的一大關鍵,吸 波材料即是在此時被大量應用。現今伴隨著科技蓬勃發展,生活周遭 的電器越來越多,而電器在運作過程中所產生之電磁波造成輻射與訊 號干擾等問題,甚至危害健康,讓人不免重視其所造成的影響,如表 1.1 及表 1.2。為了抑制或隔離這些電磁波,研發出輕薄且具有可撓 性之吸波材料是最具潛力效用的解決方式。

電磁波經過鐵磁性介質時,會受到介電與磁導率及磁矩的影響, 因此本實驗選擇在具有半導體性質的巴克紙中,利用高磁導率的四氧 化三鐵奈米粉體摻雜於樣品中以增加電磁波經過塊材時,透過高磁導 率的四氧化三鐵,引導電磁波產生微小渦電流而造成損耗,並大量吸 收電磁波的輻射能量,再利用耦合將電磁波的能量轉變成熱能消耗 掉。

	頻率	單位	舉例
高頻輻射	3k~300MHz	w/m²(瓦特/每	基地台、無線網
		平方公尺)	路、手機、針孔
			攝影等
低頻輻射	30~300Hz	1T=10000G	電磁爐、吹風
		1G=1000mG	機、電視等一般
	心了	(T=特士拉,G=	家電
		高斯)	

表 1-1 電磁波類型



### 表 1-2 各項設備產生電磁波頻段

2

#### 1.2 研究動機及目的

日本物理學家飯島澄男(S. Iijima) [1]博士在 1991 年發現奈米碳 管(Carbon Nanotube, CNT),因其管子半徑只有奈米尺度等級,上萬 個奈米碳管加起來也相當於一根頭髮的寬度,所以命名為奈米碳管。 由於其分子結構決定了它一些卓越的特性,像是優異的電學、力學、 化學、熱學等特性,加上體積小、質量輕的優點,吸引許多材料界人 士的關注,按照碳管層數不同又可分為單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon nanotubes, SWNT)和多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon nanotubes, MWNT)。

但其本身尺度微小情況下,為了方便在大尺度的實驗下研究,將奈米碳管製成奈米碳管懸浮液,再以抽氣過濾的方式製成一片黑色薄膜塊材,稱之巴克紙(Bucky Paper,BP),本實驗將摻雜改質巴克紙,並觀察其對電磁波吸收及屏蔽之效益。

# 第二章 文獻回顧

### 2.1 奈米碳管簡介

日本(Nippon Electric Company,NEC)公司的飯島澄男(S.Iijima)於 1991年在進行電弧放電實驗後,在石墨陰極的沉積物中,發現其中 有一針狀物體,透過高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)觀察發現, 此針狀物是由碳元素所構成之中空管狀物,直徑約4~30 奈米,長度 約1微米,以及2~50個同心管組成,也因其尺寸為奈米等級大小, 將此針狀物命名為奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs),如圖2-1所 示,在電性方面具有金屬導體與半導體的特性。



圖 2-1 奈米碳管示意圖 [2]

為了使奈米碳管能夠量產,隔年 1992 年時 T.W.Ebbesen 與 P.M.Ajayan 等人[3],在進行電弧放電實驗時嘗試加入了氦氣,結果 成功順利地提高奈米碳管的產量,為奈米碳管研究之路,開啟了一扇 大門。

奈米碳管被發現兩年後即 1993 年,飯島澄男博士團隊與 IBM 公司 D.S. Bethune 團隊[4]合作,在石墨電極中混進鐵(Fe)和鈷(Co)成功製成出單壁奈米碳管(Single-wall Carbon Nanotube, SWCNTs), 是由單一層石墨管構成,管徑約 0.7~2nm,長度約數微米,是一典型的一維奈米材料。

同年1993年, M. J. Yacaman 等人使用乙炔當作碳源、鐵為催化劑, 以及首次利用化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Depositon, CVD)成 功合成出多壁奈米碳管。

後續也有不同的奈米碳管製程方法陸續出現,但某些奈米碳管的 研究,挑戰在於無法精準控制其品質結構,造成製程中所生產的奈米 碳管混合了不同長度、直徑、捲曲型的奈米碳管,甚至有其他型態的 碳混入其中。話雖如此,仍可藉由純化或退火來改善其品質。

提到奈米碳管,不得不順帶提到" 奈米碳球",因為不管是碳球、 碳管、鑽石(最硬的物質)、石墨(會導電的非金屬)皆是純碳組成,差 別只是構造形狀不同,這些物質被稱為碳的同素異形體。奈米碳球為 在太空中所發現的物質,一般稱為C60,由 60 個碳原子所組合而成, 是在1985 年英國化學家柯洛托(Sir Harold W. Kroto)為了探索可見光 與紫外光之間,是否有屬於微小石墨碳粒的星際塵埃光譜,與史莫利 (Richard E. Smalley)、柯爾(Robert F. Curl)以聚焦雷射方法蒸發 石墨,並以鈍氣加以混合,以便得到含有偶數個碳原子的碳簇(Carbon cluster),再經由噴嘴噴出冷卻,最後以質譜儀分析、記錄所產生的 碳原子簇分子量。

同年,柯洛托在加拿大的蒙特婁世界博覽會中,看到由巴克明斯 特·富勒(R. Buckminster Fuller)所設計的圖 2-3 圓頂建築物,因 而啟發他的靈感並推演出類似足球般的空心籠狀結構的 C60,並將它 命名為 Buckminsterfullerene,簡稱巴克球(Bucky Ball),如圖 2-2 所示,又稱富勒烯(fullerene),是繼石墨(graphite)和鑽石(diamond) 之後,第三種以純碳形式存在之同素異形體(allotropic form),外 形結構是由 20 個六角形和 12 個五角形所圍成(共有 60 個頂點、90 個邊、32 個面),直徑約 7.1 埃(10<sup>10</sup>公尺),密度為 1.68 克/毫升, 在室溫下呈紫紅色固態分子晶體。此偉大成就也使柯洛特、柯爾、史 莫利三人獲得 1996 年的諾貝爾化學獎殊榮。



圖 2-2 巴克球[5]



圖 2-3 圓頂建築物[6]

	石墨	鑽石	奈米碳球	奈米碳管
結		TITIN	AL	
構				
說	由碳的六角	由碳的正四面	最對稱的分子,	捲成管狀的石
明	型平面重疊	體形狀綿延堆	由 60 個碳原子	墨外加兩顆作
	排列組成的	積而成	組成,共有20	為封蓋的半球
	巨大分子	- H	個六角形,12個	狀碳簇
			五角形	

表 2-1 純碳組成的物質比較

### 2.2 奈米碳管之電磁特性

由上所述, 奈米碳管是由石墨(graphite)捲曲而成, 而石墨具有 各向異性(anisotropy), 即代表其物體的全部或部分物理、化學等性 質, 隨方向不同而有所變化的特性, 因此其電子特性也屬於各向異性。 但由於相鄰原子中的電子π軌道相互重疊後會形成更大的π鍵, 所以 電子主要在石墨層中移動, 而在室溫下的石墨層的片電阻率 (resistivity)為0.44μΩ·m, 因此在較大的電阻下, 電子在各層中 幾乎不能運動, 此外電阻也會因碳材料石墨化程度的不同造成差異, 像是碳材料透過石墨化處理後, 其電阻會隨溫度增加而升高。

因秦米碳管尺寸相當微小以致於難於分散,欲研究其單根之電學 性質較為困難。通常藉由微影照相技術(photolithography)[7]產生 一層二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)薄膜,然後再把奈米碳管分散在薄膜表面並將其 定位,最後使用原子力顯微鏡(AFM)進行電性量測,證明奈米碳管為 一量子導線,即發現單電子運輸過程(single electron transport process)和由量子限域(quantum confinement)造成離散能階的共振 穿隧效應(resonant tunneling effect)。

8

### 2.3 巴克紙(Bucky Paper, BP) 簡介

巴克紙是由僅人類頭髮五萬分之一大小的筒狀碳分子製造而成, 但若把它疊壓成複合材料,硬度卻比鋼強500倍,重量則只有鋼的十 分之一,且同時擁有像矽和銅般良好的導電性以及鋼和黃銅般的迅速 散熱效益,是一種革命性的奈米材料。在1998年Smalley團隊[8]成功 製作出第一張巴克紙,其方法是先將單壁奈米碳管經過純化,接著採 取堆疊過濾方法,使碳管存留於濾紙上,最後再從濾紙上取出一片黑 色薄膜之塊材,即是巴克紙。

製程中,因奈米碳管之間具有凡德瓦力(vander Waals force) 作用造成彼此間團聚的現象,會使得奈米碳管易形成管束狀而糾纏在 一起,為了消除凡德瓦力,於奈米碳管之懸浮液中,需加入界面活性 劑如 polymer wrapping[9], solvent effect[10],以達到分散效果。

2.4 電磁波簡介

電磁波之傳播方向,與電場和磁場相互垂直構成的平面垂直,以 波的形式傳遞能量和動量,如圖 2-4 所示。真空中的電磁波會近似於 光速的方式前進 c=3×10<sup>8</sup>(m/s)。因電流會產生磁場,變動的磁場則 會產生電流,而交流變化電場會感應出交流變化磁場,交流變化磁場 感應出交流變化電場,形成不可分離的"電磁場",變化的電磁場 在空間的傳播就形成電磁波。



圖 2-4 電磁波示意圖[11]

此外電磁波有以下幾個特性:

(1) 於低頻時,僅能藉由有形的導體傳遞,高頻時即可以在自由空間 內傳遞,也可以束縛在有形的導體內傳遞。 (2) 電磁波為橫波,即振幅沿傳播方向的垂直方向做週期性交變,其 強度與距離平方成反比, $E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Q}{d^2}$ , E=電場強度,單位:牛頓

/庫倫(N/C),ε:介電係數,Q:電荷,d:距離,因此只要距離越遠, 電磁波強度將大幅減弱。

(3) 力學中波的能量為介質震盪的動能,在力學波的位移為 y(x,t)=A sin(kx-wt),速度為 v<sub>y</sub>(x,t)= dy/dt= -Aw cos(kx-wt),因此動能  $k=\frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}m A^2 \omega^2 cos^2 (kx - \omega t), \omega = 2\pi f,所以能量與振幅$ 和頻率的平方成正比。

(4) 距離最近的電場(磁場)強度方向相同,其量值最大兩點之間的距

離,就是波長,電磁每秒鐘變動的次數為頻率f,三者之間的關 係為C=λ×f。

- (5)所有的波都具有波粒雨象性,即在量子力學中,微觀粒子有時會 顯現出波動性(此時粒子性較不顯著),有時又會顯現出粒子性 (此時波動性較不顯著),在不同條件下會分別表現出不同的波動 或粒子性質,是專門針對古典概念無法完整描述量子物體內的物 理行為而提出的假說。而通過不同介質時,會發生折射、反射、 繞射、散射、吸收等等,折射和反射屬於粒子性,衍射和干涉則 屬於波動性。
- (6) 電磁波的能量大小由坡印庭向量決定,S=E×H,S為坡印庭向量 單位是瓦特/每平方公尺(W/m<sup>2</sup>),E為電場強度,H為磁場強度, 係以發現者約翰·坡印庭(John Henry Poynting)來命名。

電磁波又可分為「游離輻射」與「非游離輻射」,游離輻射指的 是頻率大於 3×10<sup>15</sup>Hz 的電磁波,一般稱呼此類為輻射線或放射線,最 為人知的游離輻射就是 X 光,其光子能量強到足以藉由打斷細胞內各 種分子的原子鍵結而產生游離化,此類輻射必須嚴格防護,像是醫院 的 X 光室內都有鉛板作屏蔽,避免輻射外洩。非游離輻射則指的是小 於 3×10<sup>15</sup>Hz 的電磁波,俗稱的電磁波皆屬於此類,它的能量較弱,無 法打斷原子的鍵結產生游離化,依頻率高至低不同又可分為紫外線 (UV)、可見光、紅外線(IR)、微波(MW)、射頻(RF)、極低頻(ELF)、 靜電場、靜磁場,其中極低頻由於其波長較長,可達約5K公里,因 此通常稱為電磁場。

Short wavelength	$\langle \wedge \rangle$	$\wedge \wedge$	Long wavelength
10 <sup>-5</sup> nm 10 <sup>-3</sup> nm 1 nm	10 <sup>3</sup> nm	10 <sup>6</sup> nm	1 m 10 <sup>3</sup> m
Gamma rays X rays Ultraviolet	Infrared 10 <sup>12</sup> Hz	Microwaves I I 10 <sup>10</sup> Hz 10 <sup>8</sup> Hz	Radio waves 1 1 1 10 <sup>6</sup> Hz 10 <sup>4</sup> Hz 10 <sup>2</sup> Hz Low frequency
Visible	light	4 × 10 <sup>14</sup> Hz	
圖 2-5	<b>电</b> 磁波譜[1	2]	1
		10	
		81	
	NIV	//	
19	55		

頻率	3×10 <sup>15</sup> Hz 以	1MHz 至	1MHz 以下	300Hz 以下
	上	3×10 <sup>15</sup> Hz		(極低頻)
名稱	游離輻射	非游離輻射	非游離輻射	非游離輻射
	(能量最強)			
特性	可以破壞生	不會破壞生	不會破壞生	不會破壞生
	物細胞分	物細胞分	物細胞分	物細胞分
	子。	子。	子。	子。
反應	會有累積效	會有熱效應	不會產生溫	觸碰發射源
<b>У</b> (	應。	造成接觸部	度變化,亦	會對生物體
		位表面溫度	不會在人體	產生電擊刺
		上昇。	或生物體產	激。
	G		生累積效	
	$\langle \langle A \rangle$	LIMIN	應。	
舉例	伽瑪射線、X	可見光、紅	無線電波、	電力輸送的
	光線等。	外線等。	電力磁場	設備、電器
			等。	用品。

表 2-2 電磁波分類

#### 2.5 吸波材料簡介

由於科技日新月異,要減少 EMI 的頻率範圍已高達 GHz 領域,因 此已無法利用傳統的方法加裝電感、電容、電阻來濾除並傳導電磁波, 必須用吸波材料來抑制 EMI 的影響,吸波材料一般是由基體材料和吸 收介質複合而成的複合材料。

吸波材料之原理主要是利用在基礎介質中,添加電磁損耗性的物 質,藉由電磁波進入吸波材料內部時,進而造成材料分子內的離子、 電子運動或是電子能階間的躍遷,產生電導損耗、高頻介質損耗、磁 滯損耗等等,使得電磁能轉變成熱能或是其他形式發散到空間消失掉, 從而產生吸收作用,並避免反射造成二次影響。

可依損耗機制可分為以下三種:

- (1)電阻型損耗:此類吸收機制與材料的導電率有關,即導電率越大, 電流載子引起的宏觀電流(包括電場變化引起的電流和磁場變化 引起的渦流)越大,再將電磁能轉化成熱能。
- (2)電介質損耗:此類吸收機制與材料的電極有關,透過介質反覆極 化產生的摩擦作用,再將電磁能轉化成熱能,通常具有高介電常 數和介電損耗的特點。電介質極化的方法有電子雲位移極化、極 性介質電矩轉向極化等。

(3) 磁損耗:此類吸收機制與鐵磁性材料的動態磁化過程有關,主要

透過鐵磁共振來損耗吸收的電磁波。磁極化的方法有磁滯損耗、 共振等。

吸波材料的基本條件則須具有阻抗匹配和電磁損耗,因為吸波材 料即是希望能將所有入射電磁波全部吸收,避免產生反射造成更多影 響,此法可利用高電導或高磁導的吸波材料,盡可能地使電磁波能從 表面進入介質內部;而電磁損耗指的是進入材料內部的電磁波因介質 損耗而被吸收,要提高介質吸波性能可透過提高介質電導率來增加極 化的摩擦或是磁化的摩擦,並同時滿足阻抗匹配達到吸波效果,因此 可採用具有高電磁損耗性的介質,可使電磁波能在介質中被最大限度 的吸收。在應用上,會要求吸波材料具有耐溫、耐濕、抗腐蝕等性能, 加上現今電子零件日趨微小的情況下,吸波材料朝材料薄、重量輕、 頻段寬、效率高等優點的方向研究和發展。

圖 2-6、2-7為市售吸波材料微波量測特性,其吸波方法係藉由 離子、電子運動或電子能級間反應,產生能量損耗,致使電磁波能量 轉變成微量熱能,進而達到防護及阻擋干擾的吸波材料效能;此系列 吸波材料也可看到在頻率 10MHz~2GHz 的範圍有較好的吸收效果,或 者可依設計及干擾的狀況選擇不同厚度的材料滿足其相關需求。



圖 2-7 市售吸波材料 Power Loss[13]

2.6 材料简介

氧化鋁是氧和鋁的化合物,化學式為Al2O3,又稱三氧化二鋁或剛 玉,呈白色固體狀,不溶於水,易溶於酸和鹼。鋁為電和熱的良導體, 而氧化鋁則是電和熱的絕緣體,特性具有高熔點、硬度高可做研磨材 料或切割工具、多孔洞及高比表面積的氧化鋁又稱活性氧化鋁,可做 催化劑、吸附劑、脫水劑。

四氧化三鐵是鐵和氧的化合物,化學式為Fe3O4,又稱氧化鐵或磁 鐵礦,呈黑色粉末狀,不溶於水、鹼,但是溶於酸液。因Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup> 在八晶體位置上是無序排列的,因此電子可在鐵的兩種氧化態中迅速 轉移,使得四氧化三鐵具有優良的導電性,其也具有優異的磁性特 質。

17

### 2.7 同軸電纜線簡介

同軸電纜線(Coaxial Cable)係因其纜線內兩種導體共用一個中 心軸而命名。是一種訊號傳輸的纜線,一般由四層物料所組成,最內 層是一條導電銅線,再往外是一層塑膠(作為絕緣體、電介質)包住, 接著是網狀導電體(一般為銅或合金),最外層則是使用絕緣物作為外 皮,同軸電纜線直徑有1/8英吋到9英吋不等,不過同樣線徑下的同 軸電纜,在外觀下看起來差不多,但因結構的線材不同,其抗氧化、 介電係數、纜線張力、防水性、耐溫、使用壽命等特性皆會不同。

同軸電纜線的斷面為同心圓,構造在電磁訊號傳輸上具有屏蔽作 用,較不受外界雜訊干擾,其訊號衰減與頻率和距離有關,即訊號頻 率越高,衰減越大,影像品質越差,電磁阻抗也會因介質材料不同而 有所差異。在佈線時,要避免彎曲及兩端點須加裝專用接頭才能與設 備相互連接,接頭處也要注意防水、高溫、日曬問題。同軸電纜線的 優點有抗干擾能力強、屏蔽性能好、傳輸數據穩定、價格便宜、可直 接於集線器或交換器上使用,常用於傳送影音、網路等高頻訊號的傳 輸。

電線和電纜的不同差別在於應用場所和保護層級。電線為單層絕緣、單層包覆,即由一層 PVC 膜包覆稱為電線,電纜則為雙層絕緣、 雙層包覆,由兩層 PVC 膜包覆,一般電線用於管路內被保護的空間, 電纜用於外部開放式的空間,如圖 2-6。



## 第三章 實驗架構與量測儀器介紹

#### 3.1 實驗架構

本實驗大致分為三個階段,第一階段為樣品製作,亦即製作含有 掺雜奈米粉材之巴克紙,第二階段為量測樣品之微波吸收特性,最後第 三階段為材料成份檢測,亦即利用 SEM 和 EDS 證明樣品是否確實依表 訂掺雜比例增加,而有較多摻雜粉體於巴克紙上,以及觀察摻雜分層結 構巴克紙之側向剖面形貌及材料成份層狀分佈。

本實驗係以自製之固定模具將樣品固定於其中,並以高頻同軸傳 輸線與網路分析儀(Network Analyzer)做連接,藉此量測樣品之微波 吸收特性,因網路分析儀可量測到S參數得到S11(反射訊號)和 S21(穿透訊號),而根據吸波原理" R(反射率)+A(吸收率)+T(穿透 率)=1(入射之完整訊號),即可利用網路分析儀量測得之S參數穿透 訊號反射訊號,算出吸收損耗(吸收率)=1-[S11(反射訊號)+S21(穿透 訊號)],並觀察樣品之微波吸收特性。最後使用四點量測求得樣本之 電阻率,證實巴克紙經過摻雜後導電性質之改變,以及和其和電磁吸收 的關係。

20



因單壁奈米碳管製程條件較為嚴苛且困難,加上價格昂貴,於是 本實驗採用多壁奈米碳管粉末製作巴克紙並對其做實驗。而奈米碳管 間凡德瓦力的影響,會造成碳管彼此有團聚的現象,因此需加入適當 比例之介面活性劑以分散奈米碳管粉末。巴克紙製程步驟為先調配出 固定比例之奈米碳管粉末和介面活性劑,並加入適當去離子水,形成 一杯奈米碳管懸浮液,接著放入超音波震碎機中,將奈米碳管粉體均 勻打散於液體中,再以真空過濾系統製作出隨機排列的巴克紙,而後
利用異丙醇去除於實驗中加入之介面活性劑,最後再以去離子水去除 異丙醇,並適當陰乾後從濾紙上取出黑色薄膜,放入烘箱內烘烤以進 一步去除水分及雜質。

若是製作掺雜之巴克紙,則以掺雜的粉體分別占整體巴克紙重量 之10%、30%、50%的重量百分比方式與奈米碳管重量做調配,再依 照上述製作巴克紙步驟,即可得到掺雜之巴克紙,實驗中之分層結構 與增量加厚之樣品,皆係以挑選重量百分比損耗特性較佳的百分比做 掺雜與分層,而分層結構之排列設計,則是以氧化鋁、氧化鐵、鈦酸 鋇以不同交互堆疊的方式做區分,如圖 3-4 及 3-5 所示。



圖 3-2 奈米碳管懸浮液



圖 3-3 巴克紙



圖 3-5 結構型之巴克紙,(綠色(■):CNT,黃色(■):Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+CNT,

藍色(□): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CNT,灰色(□):BaTiO<sub>3</sub>+CNT)

### 3.2.2 四氧化三鐵製備

本實驗自製之四氧化三鐵奈米粉體係以化學合成法製備,按照Fe<sup>2+</sup> 和Fe<sup>3+</sup>的鹽類在鹼性的條件下,反應式為:Fe<sup>2+</sup>+2Fe<sup>3+</sup>+80H→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, 將氯化鹽和氯化亞鹽以1:2的比例加入燒杯,並加入50毫升氨水, 然後置於加熱攪拌器上,在溫度70度C下攪拌30分鐘,等待化學反 應完成後,取出燒杯沉積物並反覆使用酒精及去離子水洗滌和過濾雜 質,最後放入烘箱內進一步烘乾,接著對粉末加以研磨,即為成品, 如圖3-6所示,最後將粉體利用XRD驗證是否為四氧化三鐵並計算其 粒徑大小,得知粒徑約為10奈米之四氧化三鐵奈米粉體。



圖 3-6 四氧化三鐵成品圖

## 3.3 量測模具簡介

因巴克紙之導電性為導體,故在量測時,若待測樣品直接由兩端 同軸接頭平面夾住量測,則樣品會直接與外圍金屬接地連結,將造成 電場向外發散,因而 TEM 電磁波將無法穿透已接地之樣品。也因此為 了避免待測物與地直接接觸,本實驗中使用 PVC 薄膜絕緣並包覆樣品, 以確保傳輸電場無向外發散之疑慮以及保護樣品不被破壞。



圖 3-7 量測模具示意圖

此外,假設中心傳輸銅線與樣品直接接觸,也會有額外之穿透訊 號的產生,為了保持 TEM 電磁波能完全穿透樣品及確認實驗的量測準 確性,本實驗在銅線中端也會塗上一段 PVA後,等其乾燥並使其絕緣 以確保樣品與傳輸線之間無直接接觸後,將銅線穿過樣品與兩端探頭 結合形成傳輸線,最後將固定模具鎖上螺絲,即可進行微波吸收量 測。 在將各組件組合並實際量測在只有傳輸線結構而無放入樣品之 背景穿透訊號,量測結果如圖 3-8 所示,整體而言未加樣品前的穿透 訊號皆在 3dB 以內,對於觀察樣品放入夾具中之後的吸收損耗效果而 言,實驗中使用之量測模具背景值皆為可接受範圍。



3.4 實驗儀器介紹

3.4.1 X 光繞射儀

X 光是由德國物理學家倫琴(Wilhelm Röntgen)於 1895 年進行陰 極管實驗時所發現的射線。陰極射線是由電子流所構成,而電子流是 透過將近真空環境下玻璃管兩端的電極,由加高電壓所產生的。倫琴 在實驗中使用黑色的厚紙將電極管嚴密的包裹起來,當他通電後發現 除了電極管發出的微光外,旁邊塗著鉑氰酸鋇的紙屏上出現螢光,但 由於當時常見的光線不可能穿透黑紙,於是倫琴意識到有一種肉眼看 不見的光從真空管中放射出來,並發現此光線可穿透人體肌肉看見骨 頭與金屬,後來此光線也因此常應用在骨折與槍傷醫療方面,在當時, 因為不知道此為何物,於是倫琴就用未知數 X 來命名此光線,即為 X 光。而倫琴也由於此重大發現,使他獲得 1901 年第一屆諾貝爾物理 學獎。



圖 3-9 倫琴妻的手骨 X 光照片 [14]

X 光的產生是當帶電粒子在加速或減速的過程中,會釋放出電磁 波,而在過程中所放出之電磁波具有高能量,其波長在 10<sup>-8</sup>~10<sup>-12</sup>m, 則稱為 X 光。當 X 光通過整齊並重複排列的分子時,就會產生繞射現 象。進一步,繞射光源彼此間又會形成干涉,因此我們便可利用干涉 所產生的干涉點來分析分子的排列方式。由於一般分子間原子的距離 近似於 1Å,恰好接近於 X 光的波長,所以結晶學家便選用 X-ray 來 當繞射光源。產生干涉的原因是 X 光進入晶體後, X 光被各層原子反 射出來的路徑不一樣,造成了光程差所致。若晶格面間的的距離為d, 入射光的入射角為  $\theta$  時,則光程差的距離為 2d sin $\theta$ ,當光程差非 波長的整數倍時,即發生相消性干射  $(\frac{1}{2}n\lambda = 2d \sin\theta)$ ;當光程差 為波長的整數倍時,即發生建設性干射  $(n\lambda = 2d \sin\theta)$ ,這也就是 布拉格繞射原理: $n\lambda = 2d \sin\theta$  的由來。

而 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)主要是用在各種物像 組成的分析和微觀結構的觀察,像是結晶狀態、結晶度、結晶分析、 晶胞常數、平均粒徑等。因此本實驗為了求出製備的奈米金屬粉體之 平均粒徑,使用 X 光繞射儀檢驗其粉體粒徑大小。其方法係經由高壓 加速之電子撞擊陽極靶標,高速電子受到靶標原子的阻擋,急遽停止 下來,其部分動能以 X 光的形式釋放出來,接著透過一系列的單晶體 透鏡將光聚焦在待測物上,用以分析材料之構造與晶型。

# 3.4.1.1 X 光繞射峰寬化機制

X 光繞射的繞射峰波形會受到晶粒大小、不規則應變及儀器本身 所影響,如公式所示:  $B_{exp}^2 = B_{size}^2 + B_{strain}^2 + B_{inst}^2$ ,  $B_{size}$ 為受晶粒 大小影響的寬化效應,  $B_{strain}$ 為受到應變影響的寬化效應,  $B_{inst}$ 為儀 器影響(包括光源及分光裝置)的寬化效應, 圖 3-10 的(a)為理想狀態, (b)為儀器效應(c)為儀器與晶粒的加成效應(d)為儀器、晶粒與應變 的加成效應對繞射波形所造成的寬化影響。



圖 3-10 X 光繞射峰寬化機制[15]

#### 3.4.1.2 晶粒寬化效應

材料的晶體晶粒度會影響到材料本身的特性,如多晶金屬之晶粒 度減少時,其強度及硬度均會增加,故量測並控制晶粒度的大小是金 屬材料在成形過程中一項很重要的工作。而X光繞射的繞射峰強度及 波形會受到晶粒大小所影響,因此可以透過X光繞射波形分析及反推 材料之晶粒度,所以對任一完美晶體進行X光繞射實驗時,繞射峰會 呈現 delta function 的分布,但由於實際的樣品晶體厚度並不是無 窮大,以致繞射光干涉無法完全抵消,因而產生繞射波形寬化的現象, 此一寬化效應與晶粒度可用 Scherrer 方程式表示: $B_{size} = \frac{0.9\lambda}{t\cos\theta}$ ,  $B_{size}$ 為晶粒大小所造成的波形半高寬寬化值,t為晶粒直徑,  $\theta$ 為繞射角。

#### 3.4.1.3 應變寬化效應

若樣品在加工的過程中受到應力影響,則晶體的晶格常數會產生 拉伸或壓縮變形,如圖 3-11 所示,(a)為未受應力影響的晶格常數及 其繞射圖形(b)描述樣品受到一均勻拉應力後晶格常數增加,繞射峰 位置往低角度方向移動之情形(c)顯示非一均勻的應變,樣品的上方 呈現拉應力,而下方則出現壓應力的狀態,繞射圖形有明顯寬化的現 象。



若將布拉格定律微分可得到應變值與 $B_{strain}$ 的關係:  $B_{strain} = \Delta 2\theta = -2\varepsilon \tan \theta = -2\frac{\Delta a}{a} \tan \theta$ ,綜合上述之晶粒寬化效應與應變寬 化效應,若樣品受到晶粒與應變的影響,則X光繞射波形半高寬計算 公式為:  $\sqrt{B_{exp}^2 - B_{inst}^2} \cos \theta = B\cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta$ ,接著將實驗所 得到的繞射峰波形半高寬減去儀器系統的影響,再對Bcos θ及sin θ分 別作圖,即可完成Williamson-Hall圖,其曲線斜率為樣品的應變值, 由應變值與Bcos θ 軸的截距即可計算出晶粒的大小。

#### 3.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

電子顯微鏡的演進從光學顯微鏡(Light Microscopes)開始,但因 光學顯微鏡受限於波長繞射的限制,因此解析度只能到 300nm 左右。 由公式:d≥ 0.61λ/nsin αn, n為介質之折射率,λ為波長,α為透鏡半角, 得知欲提高解析度,則必須朝向單一波長,且採用短波長光源,與增 大透鏡折射率等方法。為突破對物體微觀世界之觀察,開始有電子顯 微鏡(Electron Microscopes)的發展。自 1897 年英國科學家湯姆森(J.J. Thomson)發現電子後,在做陰極射線管實驗時,觀察到電場及磁場可 偏折電子束,而後的科學家就藉由電磁場聚焦電子產生放大的作用。 而電磁場對電子之作用與光學透鏡對光波之作用非常相似,進而發展 出電磁透鏡。

	光學顯微技	掃描式電子	穿透式電子	掃瞄探針顯
	術	顯微技術	顯微技術	微技術
最高解析度	300nm	lnm	原子等級	原子等級
成像環境	無限制	真空	真空	無限制
樣品製備	無	觀察樣品表	手續複雜	無
		面需導電		
成分分析	有	有	有	無

#### 表 3-1 各種顯微技術比較

而 SEM 的工作原理為利用加熱燈絲(鷂絲)所發射出來之電子槍 透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束,經過電磁透鏡組後,可 以將電子束聚焦至試片上,利用掃瞄線圈偏折電子束,在試片表面上 做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時,會產生各種不同的訊號, 如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光...等, 如圖 3-12。 在一般掃瞄式電子顯微鏡偵測系統上,主要為偵測二次 電子及背向散射電子成像,這些訊號經過放大處理後即可透過成像觀 察,所以 SEM 主要是用來觀察樣品表面及剖面微結構,如在設備上 加裝能量分散 X 光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)時,可 對樣品表面同時進行微區之材料分析,包括定性、半定量之元素分析 以及特定區域之 Point、Line Scan、Mapping 分析。



圖 3-12 高速電子入射薄膜試樣所產生之訊號

3.4.3 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

可以偵測特徵 X 光作為材料元素的成分分析。而主要是由擴散鋰 原子的矽晶接收器為核心的固態偵測器,其中的鋰是為了中和矽晶接 收器中可能存在的其它雜質,減少電子電洞對再結合中心使得偵測的 效率準確,由於能量分散光譜儀必須要在低溫下操作,傳統機型係利 用液態氮冷卻。被電子束激發而放射出來之 X 光,穿過薄的鈹窗或超 薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中,激發矽晶接收器產生電子 電洞對,再轉換成電流,經放大器及脈衝處理器的處理後,送至能量 數位轉化器處理,接著由多頻道分析儀將 X 光能量信號存入其對應之 頻道位置。

簡單來說,當高能量電子撞擊不同元素材料時會放出不同能量 (波長)的X光,其波長與原子的原子序有關並且也會隨著不同電子軌 道之間的躍遷而放出不同能量(波長)的X光。而由於不同元素會產 生不同能量(波長)的X光,所以可以定性與定量分析材料的成分。

定性分析:定性分析的主要任務是確定物質(化合物)的組成, 只有確定物質的組成後,才能選擇適當的分析方法進行定量分析。

定量分析 :需要测定物質(化合物)中各組分的相對含量的分 析方法為定量分析。一般需要先進行定性分析,確定物質組分後,再 選擇合適的分析方法進行定量分析,因為對不同的組分元素或離子, 有不同的有效的分析方法,樣品中是否含有干擾離子或元素,也是選擇分析方法需要考慮的因素。由於定量分析可以確定組分的含量,所以有非常大的實際應用意義。

3.4.4 低溫四點探針(Four Point Probe)系統

四點探針原理是利用四支等間距探針接觸樣品量測,而探針通常 是以collinear形式用等間距的方式排列在一直線上放置材料表面, 由外側兩個探針加上固定電流並同時測量內側兩個探針間之電壓差 值。如圖 3-13 所示。



圖 3-13 等間距之四點探針示意圖[16]

通常量測試片在非無限大平面之樣品時,此時則需在計算公式上 乘上一修正因子F,以修正樣品形狀的限制,並可用下式表示電阻率:

$$\rho = 2 \pi \mathrm{sF}\left(\frac{V}{I}\right)$$

修正因子F表示式分別如下:

$$F11 = \frac{t/s}{2 \ln\{[\sinh(t/s)]/[\sinh(t/2s)]\}}$$

$$F2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\{[(D/s)^2 + 3]/[(D/s)^2 - 3]\}}$$
  
F11=1/(1 + ( $\frac{1}{1+(2d/s)}$ )-( $\frac{1}{2+(2d/s)}$ )-( $\frac{1}{4+(2d/s)}$ )+( $\frac{1}{5+(2d/s)}$ ))  
F32=1/(1 + ( $\frac{2}{(1+(2d/s)^2)^{t/2}}$ )-( $\frac{1}{(1+(d/s)^2)^{t/2}}$ ))

 $F = F_1F_2F_3$ ,其中 $F_1$ 為試片的修正因子, $F_2$ 為測向修正因子, $F_3$ 為 探針相對於試片邊界距離修正因子。且當試片為一薄膜且厚度遠小於 探針間距時t  $\leq \frac{s}{2}$ 時,則修正因子可簡化成

$$F1 = \frac{t/2}{2 \lambda n2}$$

將此式代入電阻表示式後可得

$$o = \frac{\pi t}{\lambda n^2} \frac{V}{I} = 4.532 \frac{V}{I}$$

由以上推導可得,已知各探針為等間距後,並加以固定電流便可

得電壓結果。再經過計算後就可以得到該試片之電阻率



圖 3-14 低溫電性量測系統

35

3.4.5 網路分析儀(Network Analyzer)

網路分析儀是一種廣泛應用在微波工業上的儀器,主要用以量測 線性微波網路的特性。一般而言,網路分析儀可分為純量(scalar network analyzer, SNA)和向量 (vector network analyzer, VNA)兩 類。純量網路分析儀只能量測信號的大小(magnitude),所以它僅能 量測如:反射係數的絕對值、VSWR...等只具有"信號電壓及功率大 小的物理量"。向量網路分析儀則可以同時量測信號的大小及相位 (phase),所以它不僅可以量測具有大小的物理量,它還可以量測例 如:輸入阻抗Zin、反射係數、頻率響應…等具有大小及"相位"的 物理量。



圖 3-15 網路分析儀

而在使用網路分析儀之前必須進行誤差校正,而誤差校正包括: 系統誤差、亂數誤差、飄移誤差。系統誤差主要來自量測儀器本身的 電路設計,可藉由校正來去除誤差。亂數誤差主要來自系統本身的雜 訊,以及儀器中元件的可靠性,此部分無法以校正的方式去除。而飄 移誤差主要因為系統在不同時間不同狀況下性能並不相同,主要原因 為環境溫度的改變,此類誤差可以利用重複校正的方式來去除。一般 校正後盡量使系統誤差減少至負 50 分貝以下,以減少量測上的錯 誤。

測試訊號經過待測元件(DUT; device under test)後而會有不同 之反射與穿透功率,因此還需要利用耦合器將反射與穿透訊號中的高 頻訊號偶和取出,也就是 Port1 得到的 S11 測試訊號,和 Port2 得到 之 S21 測試訊號,即 S11 與 S21 參數。同理,也可得到 S22 與 S12 參 數,並且根據所得之參數來了解衰減常數與能量損耗之結果。



表 3-2 S 參數之定義與其代表意義

# 第四章 實驗結果與討論

# 4.1 X 光繞射分析

利用 X 光繞射儀對本實驗製備的奈米粉體進行分析,鑑定材料的 粒徑與性質,接著將量測結果利用 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)資料庫進行比對後,證實本實驗製備的 奈米粉體確實符合實驗需求,經過粒徑計算之後,可得到使用化學合 成法製備 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒徑平均大小為 10nm。



RBP=0.069	A12O3	BaTiO <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
10%	0.066	0.066	0.078
30%	0.061	0.057	0.062
50%	0.054	0.04	0.054
增量加厚3倍	0.12	0.124	0.144
增量加厚5倍	0.188	0.204	0.214

表 4-1 摻雜重量百分比之巴克紙厚度(單位 mm)

RBP=0.061	A1203	BaTiO₃	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
10%	0.047	0.043_	0.052
30%	0.071	0.049	0.061
50%	0.097	0.074	0.084
增量加厚3倍	0.051	0.05	0.066
增量加厚5倍	0.043	0.048	0.064

表 4-2 掺雜重量百分比巴克紙之四點量測(單位 Ω-cm)

# 4.2 掺雜氧化鋁粉體巴克紙之微波量測

觀察巴克紙在摻雜粒徑為10nm 的氧化鋁粉體的情況下,反射訊號 S11 如圖 4-2,重量百分比隨著摻雜比例增加反射訊號隨之升高,但變化不會太大,,但隨著濃度增加反射訊號也隨之顯著升高,約在

15GHz 時有最大反射訊號-3dB,此項說明了增加氧化鋁粉體對於電磁 波進入空氣和材料介面時,電磁波會因阻抗匹配變化太大而導致反射 值增加。穿透訊號 S21 如圖 4-3,重量百分比隨著摻雜比例升高而降 低,在摻雜 50%時有最小穿透訊號,而隨著濃度增加穿透訊號更小, 此項說明了氧化鋁介電材質的透波性,在增量加厚 5 倍時約 14.7GHz 有最小穿透訊號-14dB。計算後之吸收損耗則如圖 4-4,因氧化鋁具 有透波性能,在少量摻雜時,便能使電磁波順利進入樣品中,又可利 用奈米碳管粉體造成較好之吸收損耗效果,因此在摻雜重量比 10%時 有最好之吸收損耗效果,而樣品濃度增加則因波無法有效進入樣品內 消耗,使得大部分能量只能於樣品表面進行反射。







圖 4-4 摻雜氧化鋁粉體巴克紙之吸收損耗







圖 4-6 摻雜 30%氧化鋁之 EDS 分析



圖 4-7 掺雜 50%氧化鋁之 EDS 分析

Element#	C K↔	O K₽	Al Ke	<u>Ti</u> K↔	Total.₽		
Weight‰	73.83¢	<mark>9.76</mark> ₽	3.99+	12. <mark>42</mark> @	10043		
Atomic%	85.800	<mark>8.51</mark> ₽	2.07₽	3.62+	100+3	2	1
0 6			<b>0</b>				
0 1 full Scale 9939 cte (	2 3	4	5	6	7 8	60um	Electron Image 1





圖 4-9 摻雜 10%增量加厚 5 倍氧化鋁之 EDS 分析

## 4.3 掺雜鈦酸鋇粉體巴克紙之微波量測

在摻雜粒徑為6µm的鈦酸鋇粉體之巴克紙其微波量測結果發現, 反射訊號如圖 4-10 所示,反射訊號隨摻雜比例升高而增加,而隨著 濃度增加反射訊號越大,在濃度增加5倍約2.5GHz時有最大反射訊 號-2.5dB,此項說明了增加鈦酸鋇粉體對於電磁波進入空氣和材料介 面時,電磁波會因阻抗匹配變化太大而導致反射值增加。穿透訊號 S21 如圖 4-11 可得知,增加摻雜比例和濃度增加皆使得穿透訊號有 越小之趨勢,對照反射訊號最大為增量加厚五倍之樣品,因此穿透訊 號最小也為五倍之樣品,反映出摻雜太多鈦酸鋇粉體或太厚時,電磁 波有不小的比例都在空氣和材料的介面就反射回 Port1,在 20GHz 時 有最小穿透訊號-21dB。吸收損耗方面如圖 4-12, 藉由鈦酸鋇本身介 電常數高,使其能夠透過介質極化產生的摩擦作用衰減電磁波的能量 達到損耗之效益,因此摻雜越多鈦酸鋇粉體之巴克紙造成吸收損耗的 效益越佳,在摻雜重量百分比 50% 鈦酸鋇粉體約 12.5 GHz 時有達到將 近70%之最大吸收損耗。

45



圖 4-11 摻雜鈦酸鋇粉體巴克紙之穿透訊號 S21



圖 4-13 掺雜 10%鈦酸鋇之 EDS 分析

Element.	C Ke	O Ke	Ti Ke	Ba L#	Total	
Weight%~	7 <mark>5.67</mark> ₽	<mark>3.84</mark> ₽	<mark>8.46</mark> ∉	<b>12.03</b> ¢	1000	
Atomic‰	<mark>92.58</mark> ₽	3. <mark>53</mark> ₽	<mark>2.60</mark> ₽	<mark>1.29</mark> ₽	1000	
0		69		<b>@</b>		





圖 4-16 摻雜 50%增量加厚 3 倍鈦酸鋇之 EDS 分析



圖 4-17 摻雜 50%增量加厚 5 倍鈦酸鋇之 EDS 分析

## 4.4 掺雜氧化鐵粉體巴克紙之微波量測

巴克紙在掺雜氧化鐵粉體後,可看出反射訊號如圖 4-17 所示, 當掺雜重量百分比增加時反射訊號也越大,隨著濃度增加反射訊號也 越大,在掺雜增量加厚 5 倍之樣品約 15GHz 有最大反射訊號-3dB。穿 透訊號方面如圖 4-18 所示,皆會隨掺雜重量比例和濃度增加時越大, 而在增量加厚五倍時有最小穿透訊號,約在 20GHz 達到-15dB。氧化 鐵本身具有高磁導特性,因此使得氧化鐵材料能夠增強磁通量的變化 而產生渦電流,因而可大量吸收電磁波,所以從吸收損耗圖 4-19 來 看,吸收損耗隨掺雜比例越高可得到越佳效果,在掺雜 50%時約 15GHz 有 60%的吸收損耗效益,而同樣因樣品濃度增加,電磁波會無法順利 進入樣品內造成損耗,使得大部分的能量也在反射訊號有較高之趨勢。



圖 4-19 摻雜氧化鐵粉體巴克紙之穿透訊號 S21



圖 4-21 摻雜 10%氧化鐵之 EDS 分析

Atomic‰	<mark>8</mark> 5.23₽	<u>10.45</u> ₽	4.32¢	<u>100</u> ₽	Spectrum 5		
0				ę	ē		.0
0 1	2	3 4	5	6	7 8	60um	Electron Image 1





圖 4-23 掺雜 50%氧化鐵之 EDS 分析



圖 4-24 摻雜 50%增量加厚 3 倍氧化鐵之 EDS 分析

Element.	C Ke	O Ke	Fe K₽	Total		
Weight%	51.224	<mark>18.83</mark> ₽	<mark>29.96</mark> ₽	100¢		
Atomic%	71.34÷	<mark>19.68</mark> ₽	8.97	<mark>100</mark> ₽	•	
¢ P		· · · · · · · · · · ·	·	•	Spectrum 4	
0 1 Full Scale 10360 cts	2 Cursor: 0.0	3 4	5	6	7 8	60µm Electron Image 1

圖 4-25 摻雜 50% 增量加厚 5 倍氧化鐵之 EDS 分析

4.5 以氧化鋁粉體作夾心式巴克紙之微波量測



圖 4-26 氧化鋁粉體夾心式巴克紙

如圖 4-28 穿透訊號所示, B和D 樣品雖有較多氧化鋁作 為透波層, 能使波大量穿透樣品,但因中間損耗層較薄無法 降低太多能量消耗,如圖 4-29 吸收損耗。再來看 A 和 C 樣 品利用外層氧化鋁先引導波進入樣品並透過中間較厚之損 耗層損耗能量,可得到較好吸收損耗之效果,而A 樣品因為 中間損耗層為鈦酸鋇,而鈦酸鋇屬於介電質特性能讓能量比 氧化鐵更順利在損耗層中消耗能量,因此A樣品在此類夾心 式吸收損耗顯示有最好之吸收效益,也是唯一吸收損耗效果 比純巴克紙來得好之樣品。





圖 4-29 夾心式 A、B、C、D 之吸收損耗



圖 4-31 B 樣品 SEM 與 EDS 分析










## 4.6 以掺雜鈦酸鋇粉體作夾心式巴克紙之微波量測



圖 4-34 鈦酸鋇粉體夾心式巴克紙

此類樣品係以摻雜 50%鈦酸鋇作為導波層,因此有較多 介電質粉體能使波導入樣品內,如圖 4-36 所示,此類樣品 穿透訊號皆低於純巴克紙,最小穿透訊號可在 20GHz 的樣品 時有-11dB。而較多介電質粉體也利於波損耗達到吸波能量 效果,相較於其他兩種材料夾心式巴克紙,此類夾心式樣品 吸收損耗效果皆優於其效益,如圖 4-37,綜合穿透訊號和吸 收損耗圖可證實鈦酸鋇能有利於波進行吸波損耗作為吸波 材料。G 樣品則透過外層鈦酸鋇和中間損耗層氧化鋁皆屬於 介電質之特性,使得波能順利在樣品中大量損耗其能量。



圖 4-36 夾心式 E、F、G、H之穿透訊號



圖 4-38 E 樣品 SEM 與 EDS 分析

![](_page_75_Figure_0.jpeg)

圖 4-40 G 樣品 SEM 與 EDS 分析

![](_page_76_Figure_0.jpeg)

圖 4-42 氧化鐵粉體夾心式巴克紙

此類以摻雜氧化鐵粉體作夾心式巴克紙之損耗係,利用 波進入樣品後,藉由氧化鐵的金屬特性,使波進入樣品後在 兩側氧化鐵中來回反彈增加波的損耗達到降低波的能量效 果。I和J樣品由於中間層為氧化鋁能使波更容易穿透,如 圖 4-44,其穿透訊號效果也可優於純巴克紙。K樣品則因中 間損耗層有較厚之鈦酸鋇可以消耗較多能量,所以吸收損耗 能力整體表現優於L樣品,如圖 4-45 所示;所以相較於 I 和J樣品中間損耗層為氧化鋁,鈦酸鋇作為損耗層能有較好 之吸收損耗。

![](_page_77_Figure_1.jpeg)

圖 4-43 夾心式 I、J、K、L 之反射訊號

![](_page_78_Figure_0.jpeg)

圖 4-45 夾心式 I、J、K、L 之吸收損耗

![](_page_79_Figure_0.jpeg)

圖 4-47 J 樣品 SEM 與 EDS 分析

![](_page_80_Figure_0.jpeg)

圖 4-49 L 樣品 SEM 與 EDS 分析

4.8 三種夾心式微波量測最佳樣品之比較

![](_page_81_Figure_1.jpeg)

圖 4-50 各夾心式吸收效果最佳之樣品

由圖 4-52 穿透訊號可再次證實,A 樣品和 G 樣品透過氧 化鋁搭配鈦酸鋇的結合,可比 K 樣品使波更有效進入樣品內; 但因 G 樣品外層的鈦酸鋇能先極化損耗能量,再利用中間少 量氧化鋁幫助量較多的奈米碳管進行消耗能量,因此 G 樣品 之吸收損耗效益較優於 A 樣品。而 K 樣品雖在穿透訊號效能 方面表現不佳,但經由氧化鐵在兩側讓波來回反彈逐漸降低 波的能量,以及利用中間大量損耗層鈦酸鋇的高介電質特性 極化再次損耗剩餘電磁波,達到比 A 樣品更好之吸收電磁波 效果。總體比較來說,G 樣品的吸收損耗效果最高能達到 70% 左右之效果,是夾心式裡最有效作為吸波損耗之樣品。

![](_page_82_Figure_0.jpeg)

圖 4-52 夾心式 A、G、K 之穿透訊號

![](_page_83_Figure_0.jpeg)

圖 4-54 多層結構型巴克紙

如圖 4-54 此類樣品製作時係由上往下,微波量測時由 下往上,圖 4-55 反射訊號,所有多層型樣品的反射訊號皆 高於純巴克紙,可作為反射電磁波之功用。穿透訊號如圖 4-56,因F和D樣品第一層為鈦酸鋇,而如前面實驗可知, 鈦酸鋇作為導波層可得到有效吸收效果,因此最小穿透訊號 的F樣品在 20GHz 有-11dB。吸收損耗如圖 4-57,A 樣品利 用氧化鋁的介電質特性,使波更容易穿透樣品,但因中間層 為氧化鐵,其具有的金屬特性讓波無法順利穿透樣品,造成 波的反彈可在樣品內多次損耗能量,達到大幅衰減電磁波之 性能。

![](_page_84_Figure_1.jpeg)

圖 4-55 多層結構型之反射訊號

![](_page_85_Figure_0.jpeg)

圖 4-57 多層結構型之吸收損耗

![](_page_86_Figure_0.jpeg)

圖 4-59 B 樣品 SEM 與 EDS 分析

![](_page_87_Figure_0.jpeg)

![](_page_87_Figure_1.jpeg)

![](_page_88_Figure_0.jpeg)

![](_page_88_Figure_1.jpeg)

4.10 總結各類最佳樣品在常用頻段比較

	氧化鋁	鈦酸鋇	氧化鐵	夾心式	多層型
	10%	50%	50%	G樣品	A樣品
RFID	-12.9dB	-16.9 dB	-11.3 dB	-19.5 dB	-15 dB
915MHz					
千 城 西 印	-9.7 dB	-14.5 dB	-9.16 dB	-13 dB	-11.1 dB
于微頻投					
2.4GHz					

表 4-3 常用頻段反射訊號 S11 比較

	氧化鋁	鈦酸鋇	氧化鐵	夾心式	多層型
	10%	50%	50%	G樣品	A 様品
RFID 015MHz	-1.99 dB	-1.65 dB	-2.43 dB	-2.08 dB	-1.26 dB
手機頻段	-4.54 dB	-3.34 dB	-4.2 dB	-3.38 dB	-2 dB
2.4GHz	162			5	

表 4-4 常用頻段穿透訊號 S21 比較

	氧化鋁	鈦酸鋇	氧化鐵	夾心式	多層型
	10%	50%	50%	G樣品	A 様品
RFID	31.7%	29.64%	41.21%	31.48%	22.04%
915MHz					
手機頻段	54.13%	50.06%	50.96%	43.12%	29.12%
2.4GHz					

表 4-5 常用頻段吸收損耗效果比較

## 第五章 結論

## 5.1 結論

- 因氧化鋁具有透波性能,在少量掺雜時,便能使電磁波順利進入 樣品中,且可利用奈米碳管粉體造成較好之吸收損耗效果。
- 參雜氧化鐵之巴克紙,氧化鐵具有高磁導率優點,可透過渦電流 損耗或鐵磁共振大量吸收電磁波的能量,在經由耦合將能量減少, 因此隨著摻雜氧化鐵比例越高,吸收損耗效果也越好。
- 夾心式巴克紙,G樣品可先利用兩側鈦酸鋇高介電極化能力先耗 損電磁波,接著因中間少量摻雜的氧化鋁引導比例較多的奈米碳 管粉體消耗電磁波的能量,此材料排例方式其吸波效果最高可達 70%,可當作最有效之吸波材料樣品。
- 5. 多層型巴克紙,A樣品可採用氧化鋁作為透波層進入吸波材料內部,而進入結構層後被氧化鐵金屬特性來回多次反射後,使其能量大幅減少,得到最佳之吸收損耗性能。
- 6. 往後實驗可針對常用頻段作吸波材料樣品,較可得到貼近日常生
   活之研究,也可與市售吸波材料比較其吸收電磁波之效益。

5.2 未來展望

由於電磁輻射會透過熱效應、非熱效應、累積效應等直接或間接 影響周遭環境,因此質量輕薄、體積小、具可饒性、吸收效果佳是未 來吸波材料的發展趨勢,而奈米碳管材料的優點即是集此類眾多優勢 於一身,可望往後能夠更方便地使用在逐漸微小化的元件上,以及可 有效地減少在未來逐日增加的電器所產生之電磁波造成的影響。

![](_page_91_Picture_2.jpeg)

參考文獻

- Iijima S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol.354,pp.56-58.
- [2] http://pansci.asia/archives/18590
- [3] T.W.Ebbesen and P.M.Ajayen,"Large-scale synthesis of carbon nanotubes,"Nature,vol.358,pp.220-222,1992
- [4] D.S.Bethune, C.H.Klang, M.S.deVries, G.Gorman, R.Savory, J.Vazquez and R.Beyers, "Cobalt—catalysed growth of carbonnanotubes with single-atomic-layer walls," Nature, vol.363, pp.605-607, 1993.
- [5] http://blog.xuite.net/freedr/twblog/165807575-%E5%B7%B4%E5%85%8B%E7
   %90%83(+%E7%A2%B3%E5%85%AD%E5%8D%81,C60+)
- [6] http://www.mr-wang.idv.tw/science/see.asp?oneid=517
- [7] http://case.ntu.edu.tw/hs/wordpress/?p=1655
- [8] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. R.Macias, P. J.Boul1, A. H. Lu1, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S.Lee, J. E. Fischer, A. M.Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wallcarbon nanotubes: process, product, and characterization," Applied Physics A:Materials Science & Processing, vol. 67, pp. 29-37, 1998.
- [9] M. Hajian, K. T. Mathew and L. P. Ligthart, "Measurements of complex permittivity with waveguide resonator using perturbation technique, "Microwave and Optical Technology Letters, vol. 21, pp. 269-272, 1999
- [10] R.G.Carter, "Accuracy of microwave cavity perturbation measurements", Microwave theory and techniques, IEEE Transactions on, vol.49, pp.918-923, 2001
- [11] http://www.pcpop.com/doc/0/390/390018\_all.shtml
- [12] http://www.astron.ac.cn/bencandy-3-12034-1.htm
- [13] http://www.ccec.com.tw/product\_615224.html
- [14] https://www.google.com.tw/search?q=%E5%90%8C%E8%BB%B8%E9%9B% BB%E7%BA%9C%E7%B7%9A&espv=2&biw=1366&bih=638&source=lnms &tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiB\_9yUquvPAhUUXWMKHWy1BIAQ\_AU IBigB#imgrc=\_
- [15] http://chuansong.me/n/1811998
- [16] http://www.lcis.com.tw/paper\_store/paper\_store/CH3-2015517201832562.pdf
- [17] 陳睿瀚, "以傳輸線法量測氧化鋁改質奈米碳紙之微波吸收," 東海大學電 機工程學系, 2013
- [18] 施敏, "半導體元件物理與製作技術, "國立交通大學出版社

- [19] 黄進芳, "微波工程, "五南圖書出版公司
- [20] David M. Pozar, 郭仁財譯, "Microwave engineering 3/e 微波工程,"高立 圖書有限公司
- [21] S. R. Pennock, P. R. Shepherd, 李世鴻譯, "Microwave engineering with wireless application 微波工程, "五南圖書出版公司
- [22] Carl T. A. Johnk, 劉建君譯, "Microwave Electromagnetic Fileds and Waves 微波工程, "五南圖書出版公司
- [23] 曹哲瑋,"以多層介質微帶線探討摻雜鐵磁性奈米粉體之奈米碳管紙之微波 吸收特性,"東海大學電機工程學系,2012
- [24] 江哲瑋, "鈷和氧化銅多層摻雜以及單層氧化鐵摻雜奈米碳紙其微波吸收研究,"東海大學電機工程學系,2015
- [25] 劉順華,劉軍民,董星龍, "電磁波屏蔽及吸波材料," 化學工業出版社

![](_page_93_Picture_7.jpeg)