

東海大學電機工程學系
碩士論文

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

**The study of microwave absorption
properties of Co/CuO doped multilayer
buckypaper and Fe₃O₄ doped buckypaper**

研究生:江哲瑋

指導教授:劉日新博士

中華民國 104 年 7 月

致謝

時間過得飛快，兩年一下就過了，回想起當初剛到實驗室的時候，對於半導體的知識完全是零，經過兩年之後，雖然不敢說是精通，但是比起兩年前充實許多。

在這兩年學習過程中，受到許多人的幫助，感謝 David 學長在我做實驗的過程中給了很多的教導和實驗的方向，也感謝我的同學們的幫忙，沒有你們的幫忙，才能完成很多實驗，也謝謝幫助過我的元程、易昇學弟。

最後要感謝劉老師及苗老師，在課業上及實驗上給予我許多的指導，讓我能夠順利的完成學業。

摘要

自 1991 年奈米碳管被發現後，其力學、光學、電學及磁特性優異的特性使得近年來成為很熱門的研究方向，由於奈米碳管體積極小，因此在現實生活中很少被實際應用。

為了使我們能夠在巨觀下研究奈米碳管，本實驗利用真空過濾法將奈米碳管製作成水溶液，之後過濾成一片奈米碳管紙，稱巴克紙 (buckypaper, BP)。

本實驗使用鈷、氧化銅、氧化鐵等奈米粉體以摻雜比例 10%、30%、50%改質巴克紙，並使用鈷及氧化銅摻雜製作分層巴克紙，最後利用同軸量測法測量不同摻雜比例及不同分層之巴克紙之微波特性，同時測量磁滯曲線觀察巴克紙在經過改質後磁性的變化。

實驗結果可以看出巴克紙在經過摻雜之後會出現傳輸損耗降低及反射損耗下降的趨勢，但是在摻雜氧化鐵時則是在摻雜超過 30%後，傳輸損耗及反射損耗出現上升的趨勢，傳輸損耗最大達-11.21dB，同時吸收損耗出現寬頻吸收的特性；在分層巴克紙量測結果可看出，分層排列不同可以改變微波特性，如分層 E 在 16GHz 頻率時會產生共振使吸收損耗增加，改變分層排列也能增加吸收頻寬。

實驗最後將純巴克紙製作簡易吸波貼片覆蓋於天線上，進行天線

場型量測，量測結果可由場型圖看出，在未放上巴克紙時場型圖呈現出完整圓形，放上巴克紙後場型圖出現明顯凹陷，由此證明巴克紙在吸波貼片應用是可行的，未來可藉此發展輕薄具可撓性之吸波貼片。

關鍵字：奈米碳管、奈米碳管紙、同軸量測、微波吸收



Abstract

Since carbon nanotubes were discovered in 1991, its mechanical, optical, electrical and magnetic properties of excellent features that make in recent years become a very popular research direction, due to the small volume of carbon nanotubes, it is rarely a practical application in real life.

To enable us study the nanotubes at the macroscopic level, the sample was made by the aqueous solution of CNTs and the filtration method to make it into a paper like structure called as Bucky paper (BP).

In this investigation, we first mixed nano cobalt (Co), or copper oxide (CuO) or iron oxide (Fe_3O_4) powders in different weighting percentage into BP and then we make multilayer BP by mixing it with cobalt and copper oxide powers alternately. Finally we use the coaxial method to measure the RF absorption characteristics in different percentage and different layer configuration of doped Bucky papers. At the same time the hysteresis curves were also observed after the changes of magnetic behavior.

The results show that Bucky paper reduce transmission loss and return loss after a downward trend in doped samples, but when doping iron oxide was more than 30%, the transmission loss and return loss got upward trend, the transmission loss of went upward -11.21dB, and found the absorption loss had broadband absorption characteristic. In multilayer Bucky paper measurement results demonstrate that you can change the layered arrangement to make different microwave characteristics. For example the sample E will resonate so as to increase absorption loss at 16GHz. To change layered arrangement can also increase the absorption bandwidth.

Finally, we used Bucky paper to make a simple absorbing patch. The samples were covered on an antenna and to measure antenna field chart. The measurement results can be seen in antenna field chart, the field chart diagram showed a perfect circle without covering an absorbing material. But the EM field became suppression with a magnetic doped BP patch. Thus this proved that a Bucky paper absorbing patch is feasible, thereby to make a light and flexible absorbing material by modified BP will be

applicable in the future.

Keywords: carbon nanotubes, carbon nanotube paper, coaxial measurement, microwave absorption



總目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	IV
總目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機與目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 奈米碳管簡介.....	3
2.2 奈米碳管之電磁特性.....	5
2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介.....	5
2.4 磁性原理簡介.....	6
2.4.1 順磁性[13].....	7
2.4.2 鐵磁性[14].....	7
2.4.3 反磁性[13].....	8
2.4.4 亞鐵磁性[12].....	9

2.2.5 反鐵磁性[14]	9
2.5 同軸電纜線簡介[15]	10
2.6 吸波材料簡介[16]	13
2.7 四氧化三鐵簡介	15
第三章 實驗架構與量測儀器介紹	16
3.1 實驗架構	16
3.2 實驗樣本製備	17
3.2.1 巴克紙製作	17
3.2.2 四氧化三鐵製備[18]	20
3.2.2 Co 及 CuO 奈米粉體製作	21
3.3 量測夾具介紹[17]	23
3.4 實驗儀器介紹	24
3.4.1 X 光繞射儀[19]	24
3.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	26
3.4.3 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	27
3.4.4 低溫四點探針(Four Point Probe)系統[21-24]	28
3.4.5 網路分析儀(Network Analyzer)	30
第四章 實驗結果與討論	33

4.1 X 光繞射分析	33
4.2 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之微波量測	35
4.3 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之微波量測	39
4.4 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之微波量測	43
4.5 摻雜鈷及氧化銅分層巴克紙之微波量測	45
4.5.1 分層 A 之微波量測	46
4.5.2 分層 B、E 之微波量測	49
4.5.3 分層 B、C、D 之微波量測	55
4.5.4 分層 F、I 之微波量測	61
4.5.5 分層 G、H 之微波量測	68
4.6 巴克紙之吸波貼片實驗	74
第五章 結論	77
5.1 結論	77
5.2 未來展望	78
參考文獻	79

圖目錄

圖 2-1 奈米碳管示意圖	3
圖 2-3 奈米碳管晶格圖	4
圖 2-4 順磁性材料示意圖	7
圖 2-5 反磁性材料示意圖	8
圖 2-6 反鐵磁性材料示意圖	9
圖 2-7 同軸電纜(傳輸線)架構	10
圖 2-8 高頻傳輸線無損失之等效電路.....	11
圖 2-9 高頻傳輸線有損失之等效電路.....	11
圖 2-10 吸波材料結構示意圖	13
圖 2-11 四氧化三鐵奈米粉體圖	15
圖 3-1 實驗架構圖	17
圖 3-2 真空過濾法示意圖	18
圖 3-3 巴克紙成品圖	19
圖 3-4 分層巴克紙(綠色(■):Co+Cu+CNT, 黃色(■):Cu+CNT, 藍色(■):Co+CNT, 白色:CNT).....	19
圖 3-5 四氧化三鐵成品圖	20

圖 3-6 粉體製作流程	22
圖 3-7 奈米粉體製造系統	22
圖 3-8 CuO 奈米粉體	22
圖 3-9 Co 奈米粉體	23
圖 3-10 量測夾具示意圖	23
圖 3-11 模擬與實際量測 S21 比較圖	24
圖 3-12 PHILIPS X' PERT X 光繞射儀	26
圖 3-13 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM	27
圖 3-14 等間距之四點探針示意圖	28
圖 3-15 低溫電性量測系統	29
圖 3-16 網路分析儀示意圖	30
圖 3-17 S 參數	31
圖 3-18 HP 8722D Network Analyzer	32
圖 4-1 Fe ₃ O ₄ 粉體之 X-ray 分析	33
圖 4-2 Co 粉體之 X-ray 分析	34
圖 4-3 CuO 粉體之 X-ray 分析	34
圖 4-4 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21	36
圖 4-5 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11	36

圖 4-6 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之吸收損耗	37
圖 4-7 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導率	37
圖 4-8 參雜 Co 巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍	38
圖 4-9 參雜 Co 巴克紙之 SEM 圖 50000 倍	38
圖 4-10 摻雜 Co 巴克紙之 EDS 分析	38
圖 4-11 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21	40
圖 4-12 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11	40
圖 4-13 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之吸收損耗	41
圖 4-14 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導率 ..	41
圖 4-15 摻雜 CuO 巴克紙之 SEM 圖 10000 倍與 30000 倍 ...	42
圖 4-16 摻雜 CuO 巴克紙之 SEM 圖 50000 倍	42
圖 4-17 摻雜 CuO 之 EDS 分析	42
圖 4-18 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21 ...	43
圖 4-19 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11 ...	44
圖 4-20 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之吸收損耗	44
圖 4-21 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導 率	45
圖 4-22 分層 A 之傳輸損耗 S21	47
圖 4-23 分層 A 之傳輸損耗 S11	47

圖 4-24 分層 A 之吸收損耗	48
圖 4-25 分層 A 之磁滯曲線及磁導率	48
圖 4-26 分層 A 片之斜切面 SEM 圖 10000 倍與 30000 倍	49
圖 4-27 分層 A 之 EDS 分析	49
圖 4-28 分層 B、E 之傳輸損耗 S21	50
圖 4-29 分層 B、E 之傳輸損耗 S11	51
圖 4-30 分層 B、E 之吸收損耗	52
圖 4-31 分層 B、E 之磁滯曲線及磁導率	52
圖 4-32 分層 B 之斜切面 SEM 圖 2000 倍	52
圖 4-33 分層 B 之斜切面 SEM 圖 30000 倍	53
圖 4-34 分層 B 之斜切面 Co 層 EDS 分析	53
圖 4-35 分層 E 之斜切面 SEM 圖 1000 倍	54
圖 4-36 分層 E 之斜切面 SEM 圖 30000 倍	54
圖 4-37 分層 E 之斜切面 CuO 層 EDS 分析	54
圖 4-38 分層 E 之斜切面 Co 層 EDS 分析	55
圖 4-39 分層 B、C、D 之傳輸損耗 S21	56
圖 4-40 分層 B、C、D 之傳輸損耗 S11 圖 4-41 分層 B、C、D 之吸收損耗	56
圖 4-42 分層 B、C、D 之磁滯曲線及磁導率	57

圖 4-43 分層 C 之斜切面 SEM 圖 5000 倍與 30000 倍.....	58
圖 4-44 分層 C 之斜切面 CNT 層 EDS 分析.....	58
圖 4-45 分層 C 之斜切面 Co 層 EDS 分析.....	59
圖 4-46 分層 C 之斜切面 CuO 層 EDS 分析.....	59
圖 4-47 分層 D 之斜切面 SEM 圖 3000 倍.....	60
圖 4-48 分層 D 之斜切面 SEM 圖 10000 倍.....	60
圖 4-49 分層 D 之斜切面 CNT 層 EDS 分析.....	60
圖 4-50 分層 D 之斜切面 Co 層 EDS 分析.....	61
圖 4-51 分層 D 之斜切面 CuO 層 EDS 分析.....	61
圖 4-52 分層 F、I 之傳輸損耗 S21.....	63
圖 4-53 分層 F、I 之反射損耗 S11.....	63
圖 4-54 分層 F、I 之吸收損耗.....	64
圖 4-55 分層 F、I 之傳輸損耗 S21.....	64
圖 4-56 分層 F 之斜切面 SEM 圖 2000 倍.....	65
圖 4-57 分層 F 之斜切面 SEM 圖 20000 倍.....	65
圖 4-58 分層 F 之斜切面 CNT 層 EDS 分析.....	65
圖 4-59 分層 F 之斜切面 Co 層 EDS 分析.....	66
圖 4-60 分層 F 之斜切面 CuO 層 EDS 分析.....	66
圖 4-61 分層 I 之斜切面 SEM 圖 700 倍.....	66

圖 4- 62 分層 I 之斜切面 CNT 層 EDS 分析	67
圖 4- 63 分層 I 之斜切面 CuO 層 EDS 分析	68
圖 4- 64 分層 G、H 之傳輸損耗 S21.....	69
圖 4- 65 分層 G、H 之反射損耗 S11 圖 4- 66 分層 G、H 之吸收 損耗.....	69
圖 4- 67 分層 G、H 之磁滯曲線及磁導率	71
圖 4- 68 分層 G 之斜切面 SEM 圖 1000 倍與 20000 倍	71
圖 4- 69 分層 G 之斜切面 CNT 層 EDS 分析.....	71
圖 4- 70 分層 G 之斜切面 Co 層 EDS 分析.....	72
圖 4- 71 分層 G 之斜切面 CuO 層 EDS 分析	72
圖 4- 72 分層 H 之斜切面 SEM 圖 1000 倍	73
圖 4- 73 分層 H 之斜切面 SEM 圖 10000 倍	73
圖 4- 74 分層 H 之斜切面 Co 層 EDS 分析.....	73
圖 4- 75 分層 H 之斜切面 CNT 層 EDS 分析.....	74
圖 4- 76 分層 H 之斜切面 CuO 層 EDS 分析	74
圖 4- 77 天線場型圖	75
圖 4- 78 覆蓋巴克紙之天線場形圖.....	76

表目錄

表 1-1 雷達頻段和頻率之對應關係.....1

表 1-2 常見電器之電磁波頻段.....2



第一章 緒論

1.1 前言

吸波材料的研究起源於二次大戰期間，為了開發出隱形戰機及隱形軍艦，使得能避免雷達偵測的吸波材料受到多方重視，在現代科技的發展下，各式各樣的電器設備大幅增加生活便利，但同時也使得人們生活的環境中充斥著許多電磁波，其頻率如表 1-1，這些電磁波可能會干擾收訊，甚至會危害健康，為了抑制這些電磁波，開發出輕薄具可撓性之吸波材料是最具效益的。

頻段名稱	頻率	國際電信聯盟分配之雷達頻段
UHF	300~1000MHz	420~450MHz, 890~940MHz
L	1000~2000MHz	1215~1400MHz
S	2000~4000MHz	2300~2500MHz, 2700~3700MHz
C	4000~8000MHz	5250~5925MHz
X	8000~12500MHz	8500~10680MHz
Ku	12.5~18GHz	13.4~14GHz, 15.7~17GHz
K	18~26.5GHz	24.05~24.25GHz
Ka	26.5~40GHz	33.4~36GHz
mm	40~300GHz	

表 1- 1 雷達頻段和頻率之對應關係

由於電磁波經過塊材時會受到介電與磁導率及磁矩影響，在真導體性質的巴克紙中，本實驗摻雜氧化亞鐵奈米粉體於樣品以增加電磁

波經過材料時，受到材料磁矩異相性影響因而產生的屏蔽損耗效應。

頻段	電器
50Hz 至 5KHz	電力線、電磁爐、吹風機、 電腦
5KHz 至 500MHz	廣播電台、無線電
500MHz 至 50GHz	雷達、微波爐
50GHz 至 2.4×10^{15} Hz	可見光：加熱鎢絲 紅外線：電燈泡、烤箱

表 1-2 常見電器之電磁波頻段

1.2 研究動機與目的

1991 年，物理學家飯島澄男博士(Dr. S. Iijima)發現了奈米碳管，因其具有優良的電學、力學和磁性等特質，加上其體積小、質量輕的特性，吸引到外界眾多關注。

為了能夠在宏觀下研究，嘗試以抽氣過濾的方式將奈米碳管懸浮液過濾成一片塊材，稱之為巴克紙(Bucky Paper, BP)，本實驗將摻雜改質巴克紙，並觀察其對電磁波吸收或屏蔽之效果。

第二章 文獻回顧

2.1 奈米碳管簡介

1991 年日本電氣公司(NEC)飯島澄男(S.Iijima) [1] 博士在進行電弧放電實驗之後，在石墨陰極的沉積物發現中有針狀物的存在，透過高解析度穿透式電子顯微鏡(HRTEM)觀察發現此針狀物為由碳元素組成長度約 1 微米，直徑約 4~30 奈米的中空管狀物，並將其命名為“奈米碳管”(Carbon Nanotubes, CNTs)如圖 2-1 所示。

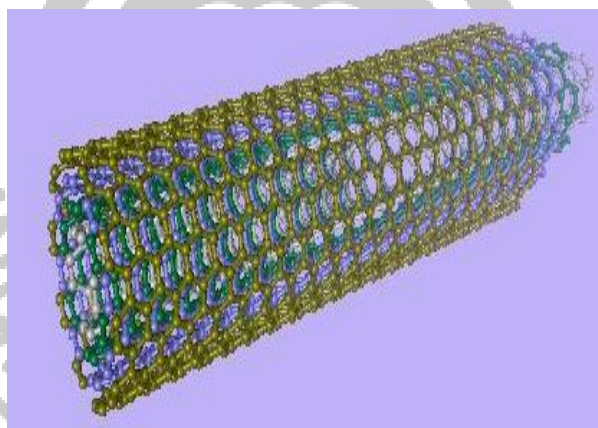


圖 2- 1 奈米碳管示意圖

接著在 1992 年時 T.W.Ebbesen 與 P.M.Ajayan 等人[2]，在進行電弧放電實驗中加入了氬氣，成功增加奈米碳管的產量。

到了 1993 年，S.Iijima 博士團隊[3]與 D. S. Bethune 團隊[4]合作，在石墨電極中混入鐵(Fe)和鈷(Co)成功合成出單壁奈米碳管 (Single-wall Carbon Nanotube, SWCNTs)。

奈米碳管的多層結構可視為由一片片石墨稀捲曲成無縫而中空的管狀物，以捲曲類型可分出不同型態的奈米碳管，不同構造也可區分為金屬性或半導體性。

1992 年 Hamada[5]、Mintmaire[6]指出，以螺旋向量來表示 $(Ch) = na_1 + ma_2$ (chiral vector)[7]，其中 a_1 、 a_2 為石墨稀的單位向量， n 、 m 則用來表示捲曲之方向如圖 2-2 所示。

根據奈米碳管中碳六邊形延管軸的偏向(orientation)可區分為下列三種：

- (a) 若 $m=n$ ，則捲曲方向為 (n,n) 稱為扶椅型 (armchair) 奈米碳管
- (b) 若 $m=0$ ，則捲曲方向為 $(n,0)$ 稱為鋸齒 (zigzag) 奈米碳管
- (c) 其它 (n,m) 則為螺旋 (chiral/helix) 奈米碳管

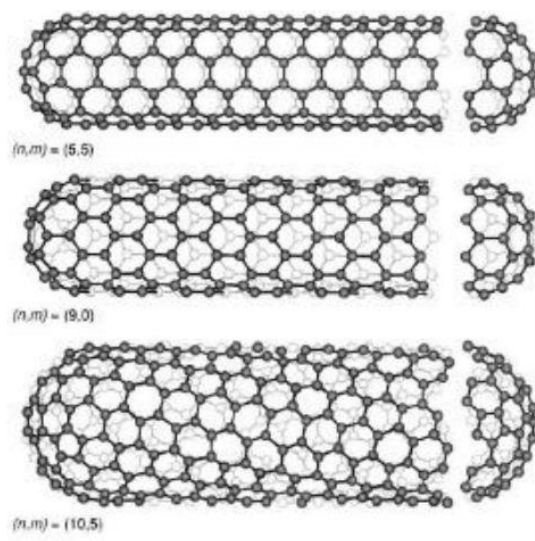


圖 2-2 奈米碳管晶格圖 [8]

2.2 奈米碳管之電磁特性

奈米碳管為石墨(graphite)組成，而石墨具有各向異性(anisotropy)。其電子特性也是各向異性。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片電阻率(resistivity)為 $0.44 \mu \Omega \cdot m$ 。因此在較大的電阻下，電子在各層中幾乎不能運動。由於各種炭材料石墨化程度不同，所對應到的電阻也會有差異，是故均勻石墨化後處理可以大幅降低電阻。

在使用微影照相技術(photolithography)[9]，將奈米碳管分散在薄膜表面並以原子力顯微鏡(AFM)進行電學量測。可以證實奈米碳管為一量子導線，所以在運輸過程中會發生有限電子態及輸運具有彈道傳輸之特點。而電子彈道指的是電子在通過一導體，不與雜質與聲子(phonon)發生散射，而達到電子在運動過程中不會有能量散耗。

2.3 巴克紙(Buckypaper)簡介

在上述中，奈米碳管有不少優異的材料特性，但要這些特性僅限於單根CNTs或CNTs Bundle。如何從奈米碳管本身微尺度材料發展研

究以放大至巨觀角度探討。終於在1998年Smalley團隊率先成功製作了第一張巴克紙(Buckypaper, BP), 首先先將單壁奈米碳管經過純化, 進一步堆疊過濾在濾紙上, 最後再從濾紙上取出薄片黑色之塊材, 即是Buckypaper。

因奈米碳管之間具有叢聚現象, 而具有很強的凡德瓦力(van der Waals)作用, 會使得容易形成管束狀而糾纏在一起, 為了達到消除凡德瓦力, 再製作巴克紙時, 需加入界面活性劑利用 polymer wrapping[10]及solvent effect[11], 以達到分散效果。

2.4 磁性原理簡介

磁性來自於構成物質的原子內的電子, 電子帶有負電荷, 當電子自轉時, 會產生自旋磁矩, 因電子有兩種自轉方向, 所以自旋磁矩也會出現兩種方向, 自轉方向不同其磁矩會互相抵消, 當方向相反的電子數量不同, 在磁矩相互抵消之後, 剩下一些電子之磁矩沒被抵消, 使得整個原子帶有磁矩, 在相互作用的機制之下, 原子磁矩會整齊排列, 最後整個物質會帶有磁性。

磁性物質依照其磁化率的差異, 可以分為下列幾種:

2.4.1 順磁性[13]

順磁性材料的磁化率約為 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 間，對順磁性材料外加磁場時，

順磁性材料之磁化方向會與外加磁場方向相同。

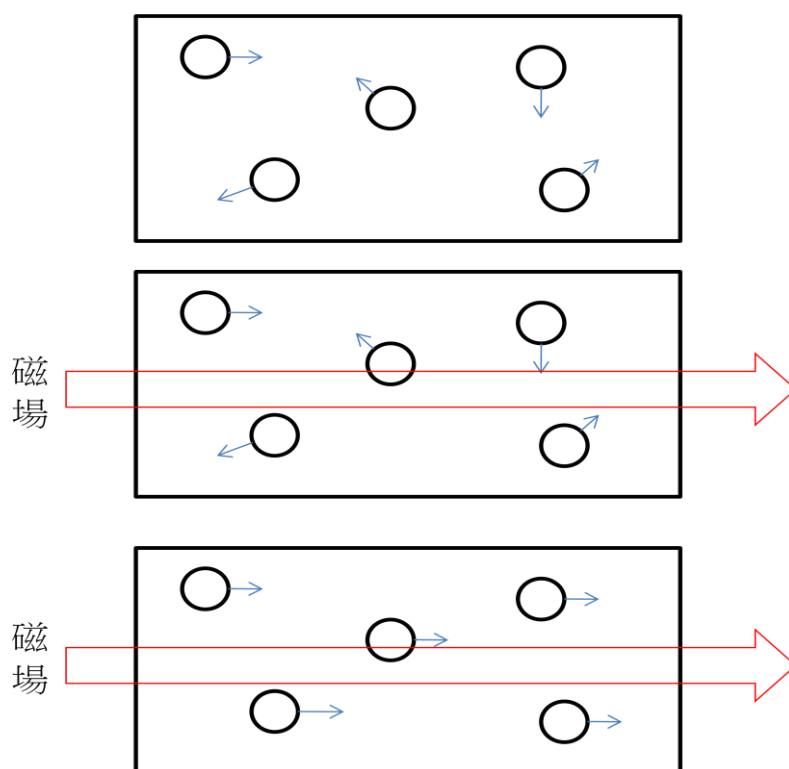


圖 2-3 順磁性材料示意圖

2.4.2 鐵磁性[14]

鐵磁性材料通常具有很大的磁化率，在藉由外加磁場磁化之後，即使外加磁場消失，依舊能夠保有磁性。

2.4.3 反磁性[13]

反磁性材料的磁化率約為 -10^{-5} ，其磁化方向會與外加磁場相反，所有物質都有反磁性，只是程度大小不同，在擁有其它磁特性的材料，反磁性可忽略不計，反磁性程度較大者一般被歸類為非磁性物質。

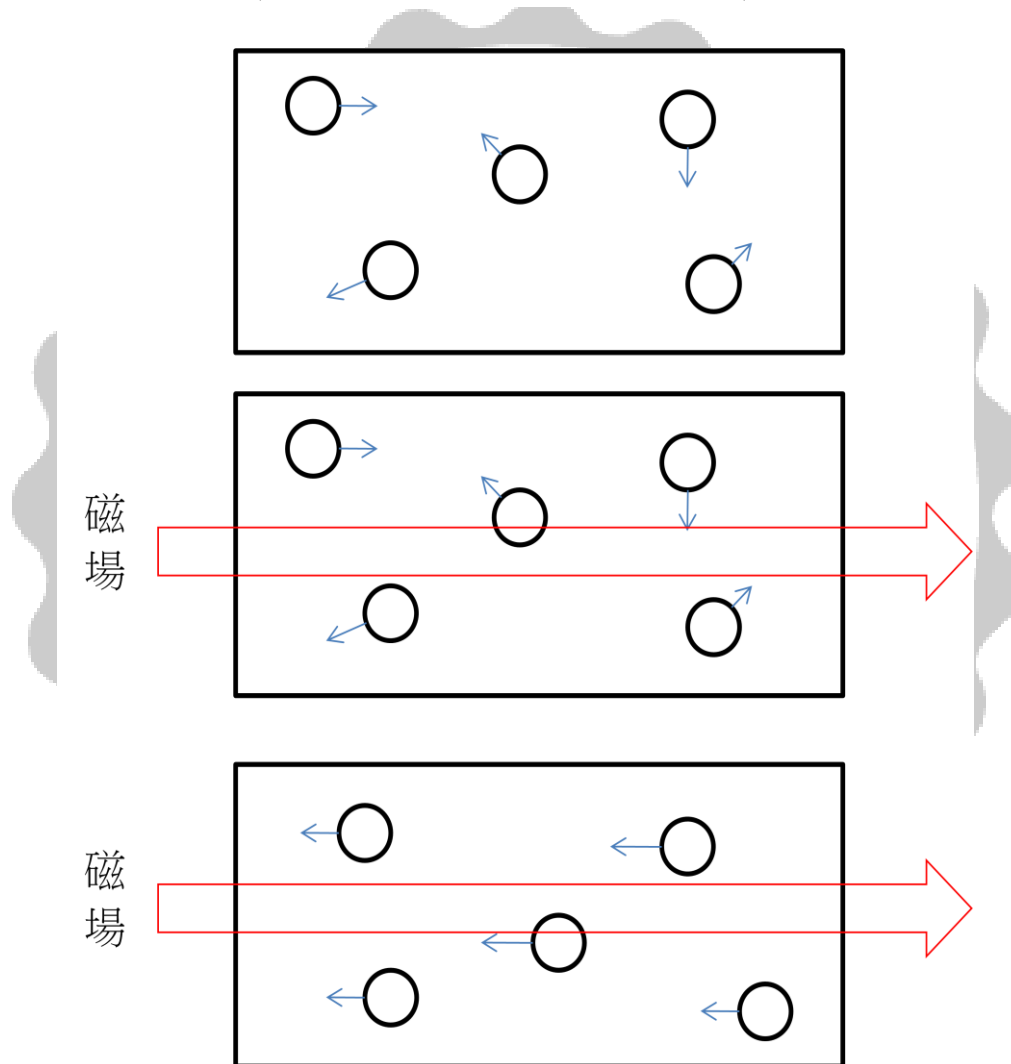


圖 2-4 反磁性材料示意圖

2.4.4 亞鐵磁性[12]

亞鐵磁性材料大致上與鐵磁性相同，只是磁化率較小，不過以微觀的角度，亞磁性材料有兩種晶格，一個磁矩方向為正向，一個為負向，而磁矩之間正負交互排列，由於正負磁矩的大小不同，因此有規矩的排列而產生淨磁化，而淨磁化屬於自發磁化(spontaneous magnetization)，不需要外加磁場。

2.2.5 反鐵磁性[14]

反鐵磁性和順磁性相同，磁化率極小為弱磁性物質，其磁矩方向相反之電子會呈現平行排列並相互抵消導致磁化率極小。

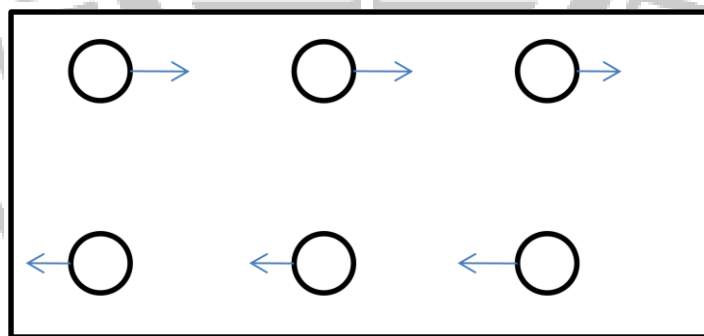


圖 2-5 反鐵磁性材料示意圖

2.5 同軸電纜線簡介[15]

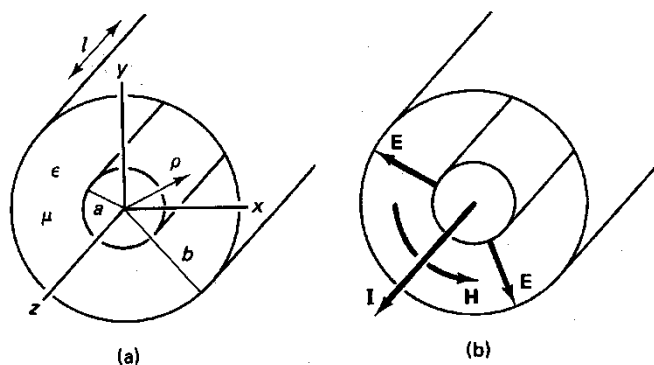


圖 2-6 同軸電纜(傳輸線)架構

同軸電纜線(Coaxial cable)由中心導體(傳輸線)與外部披覆層導體(地線)，中間則以絕緣介質隔絕，此形式可稱為雙導體傳輸線。而信號須經由傳輸線，從發射端傳送到終端而形成迴路，圖2-6為同軸傳輸線架構圖。

傳輸線由導線，地線和絕緣體所組成，實際上導體間絕緣介質非絕對完美，所以亦會產生迴路電阻、電感，並在導體的介質間有電容與漏電電阻。

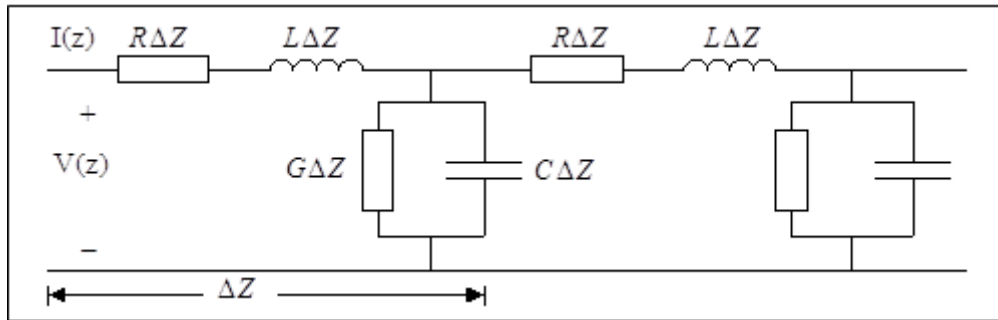


圖 2-7 高頻傳輸線有損失之等效電路

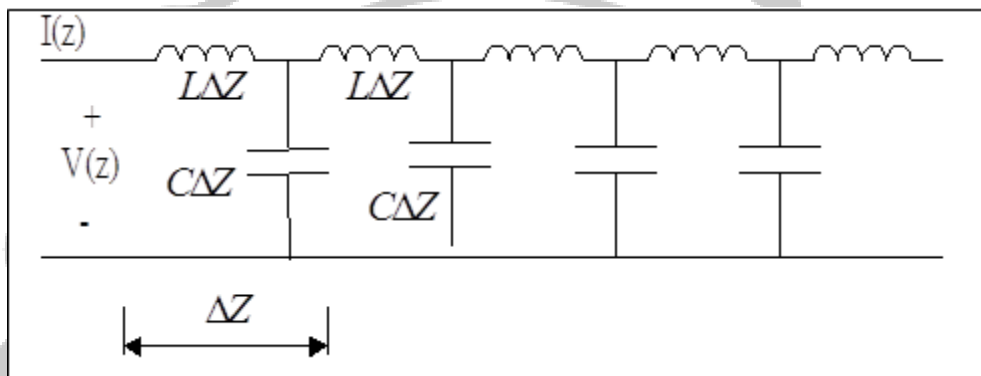


圖 2-8 高頻傳輸線無損失之等效電路

其中 $C(F)$ 為單位長度的電容、 $R(\Omega)$ 為單位長度的電阻、 $L(H)$ 為單位長度的電感、 $G(S)$ 單位長度電導，若工作使用頻率不高，而導線長度又不長時， R 與 G 幾乎可忽略不計，在此情況下，電纜線之等效電路可簡化成為如圖2-7所示，分佈式的電容與電感等效電路圖。

由圖2-8和2-9 可知，特性阻抗(Characteristic impedance)由該傳輸線尺寸、導體間的絕緣介質材料等因素決定。包括了以下重要參數特性阻抗 Z_0 ，相位速度 V_p 與傳播係數 γ 。分別表示如下：

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (2.1a)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (2.1b)$$

$$\gamma = j\sqrt{LC} = j\beta \quad (2.1c)$$

而上式僅適用於沒有損耗之傳輸線，若頻率較高或傳輸線較長時，則需要考慮傳輸線損耗R與G，假設信號頻率在 $\omega = 2\pi f$ 時，則傳輸線方程式修正為：

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R+j\omega L}{G+j\omega C}} \quad (2.2)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{\omega}{\beta}} = \frac{2\pi f}{\beta} \quad (2.3)$$

$$\gamma = \sqrt{(R+j\omega L)(G+j\omega C)} = \alpha + j\beta \quad (2.4)$$

其中 β 為傳輸線的相位常數， ω 為信號的角頻率(Angular Frequency)， $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ ， λ 為信號在傳輸線內的波長， α 為傳輸線單位長度的衰減係數。

從式(2.2)至(2.4)可得知，特性阻抗 Z_0 與傳輸線尺寸、導體和絕緣材料有關。而同軸傳輸線之特性阻抗 Z_0 亦可以由下式表示

$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln\left(\frac{D}{d}\right) (\Omega)$$

則： D =導線內導體的直徑(mm)

d =導線內導體的直徑(mm)

ϵ_r =導線內兩導體絕緣材料之介電常數

2.6 吸波材料簡介[16]

吸波材料以廣義來說，能將投射在表面的電磁波吸收損耗就可稱為吸波材料，從定理 $A+R+T=1$ 中， A 為吸收率， R 為反射率以及 T 為穿透率，可以從中判斷出材料吸波性能的優劣，通常反射率越小可視為吸波性能優良，一般以反射率小於 -20dB 為基準。

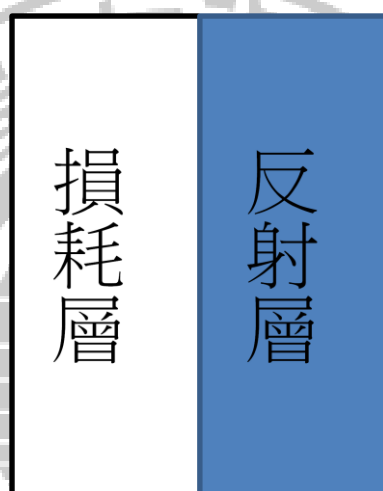


圖 2-9 吸波材料結構示意圖

吸波材料通常需要具備兩個特點：阻抗匹配在加上電磁損耗，如果阻抗不匹配會導致電磁波在材料表面反射，無法進入材料內部，因此為了讓電磁波能完全進入材料內部，阻抗的匹配是一個重要的關鍵，一但成功使電磁波進入材料內部之後，材料本身的電磁損耗特性會消耗電磁波的能量以弱化電磁波的強度而達到吸波的目的。

根據電磁波傳輸線理論，當頻率為 f 的電磁波垂直入射底層為金屬的單層吸波塗層時，塗層對電磁波的功率反射率 R 為：

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (2.1)$$

(2.1)式中 Z_0 為空氣阻抗, $Z_0 = (u_0/\epsilon_0)^{1/2} = 120\pi$, Z 為材料的輸入阻抗, 在有限厚度的單層吸波介質時, 材料的輸入阻抗可表示為:

$$Z = Z_c \cdot \tan(\gamma \cdot d) \quad (2.2)$$

$$Z = Z_0 \cdot \tan h(j \cdot 2\pi f \cdot \sqrt{u_0 \cdot \epsilon_0 \cdot u_r \cdot \epsilon_r} \cdot d) \quad (2.3)$$

(2.2)式中, u_r 為相對磁導率, u_0 為真空下之磁導率; ϵ_r 為相對介電常數, ϵ_0 為真空下之介電常數, Z_c 為材料的特徵阻抗, d 為材料厚度。

依據材料性質的差異, 可區分為三種不同類型的損耗:

- (1) 電阻型: 自由電子受到電磁場作用, 加速運動和材料產生碰撞, 碰撞產生之熱能會造成電磁波損耗現象。
- (2) 介電型: 與電磁波作用時, 會使材料內部反覆極化進而造成電磁波之損耗。介電常數可以複數形式表示為 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, 其中虛部的 ϵ'' 值越大, 代表損耗越大。
- (3) 磁損耗型: 當電磁波磁場隨著頻率進行轉換時, 會因為磁區的變化產生磁矯頑力, 造成磁滯現象, 進而損耗電磁波。磁導率可以複數形式表示為 $u = u' - ju''$, 其中虛部的 u'' 值越大, 代表損耗越大。

2.7 四氧化三鐵簡介

四氧化三鐵又稱磁性氧化鐵，為黑色固體如圖 2-10 所示，是氧和鐵之化合物，化學式為 Fe_3O_4 。具有優良導電性及磁性，不溶於水，在自然界中常以磁鐵礦的狀態被發現，現在主要以化學合成法製備。

四氧化三鐵在一般尺寸下具有鐵磁性，在將其製備成奈米粒子時則變為超順磁性，因四氧化三鐵磁性的特性，常使用於吸波材料上。



圖 2-10 四氧化三鐵奈米粉體圖

第三章 實驗架構與量測儀器介紹

3.1 實驗架構

本實驗旨在於利用同軸傳輸線法量測樣本的微波特性，實驗中使用之同軸傳輸量測夾具[17]，其輸入、輸出端採用 Anritsu 生產之低損耗微波探頭，並使用銅線作為傳輸線連接輸入與輸出端，使兩邊探頭連結而形成實驗需要的量測夾具。

量測時，為了確保電磁場能夠完整穿透樣本並且量測樣本之微波吸收特性，因此樣本面積必須確保能涵蓋傳輸線之截面積。為方便量測時，樣本能夠固定於夾具內並且能達到波阻抗匹配，因此以自製固定模具加以固定，同時也能確保傳輸線不受樣本影響而產生誤差。

本實驗使用之樣本為巴克紙，實驗中利用不同種類之奈米粉體，例如鐵磁性及氧化物奈米粉，並以不同比例的變化摻雜加入巴克紙中，討論各樣本之間的差異對於微波吸收特性的影響及改變。將上述固定模具將樣本固定後放入量測夾具中，使用網路分析儀(network analyzer)量測反射損耗 S_{11} 和傳輸損耗 S_{21} ，根據吸波原理公式" $A+R+T=1$ "可推導出" $A=1-(R+T)$ "即"吸收損耗= $1-(S_{11}+S_{21})$ "。

最後使用四點量測及磁滯量測求得樣本之電阻率以及磁導率，並驗證巴克紙經過改質後之電性及磁性改變。

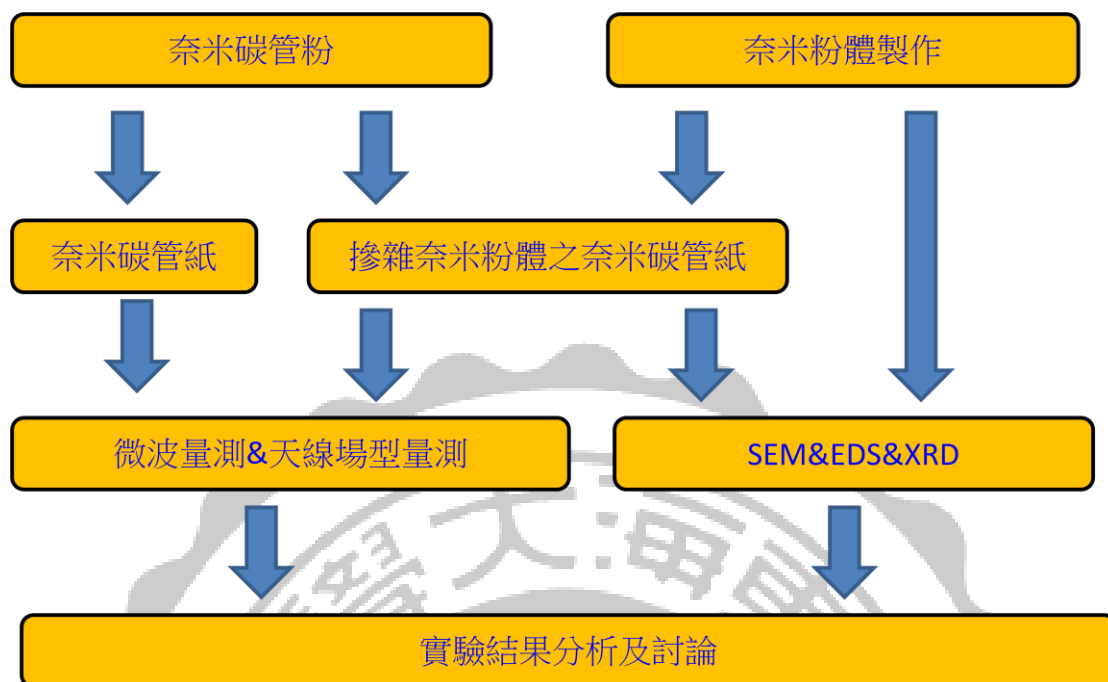


圖 3-1 實驗架構圖

3.2 實驗樣本製備

3.2.1 巴克紙製作

本實驗製備巴克紙採用多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)，將奈米碳管懸浮液經過真空過濾之後即為巴克紙，但是碳管之間因凡德瓦力的影響造成碳管間具有叢聚現象，在加上碳管本身為疏水性的因素，因此實驗中必須加入介面活性劑以分散各奈米碳管，同時再加入水溶液後，最後將調配好之奈米碳管水溶液於超音波破碎機將碳管均勻打散，最後製成碳管均勻分散之懸浮液。

將調配好的奈米碳管懸浮液經過真空過濾後，碳管會隨機排列堆

積於濾紙上即為隨機排列的巴克紙(random bucky paper)，之後泡入異丙醇溶液中藉以去除介面活性劑，接著再泡入純水中去除異丙醇後取出陰乾，將巴克紙從濾紙上取下並放入真空烘箱烘烤去除水分及雜質。

另一方面，欲是製作摻雜之奈米碳管紙，則以重量百分比的方式將奈米碳管及欲摻雜之粉體混合後，依照上述步驟即可得到摻雜之奈米碳管紙，實驗中以粉體占整體重量 10%、30%、50% 摻雜改質奈米碳管紙，製作分層巴克紙如圖 3-11 時，在不同時間分別混合 Co/Cu 水溶液。

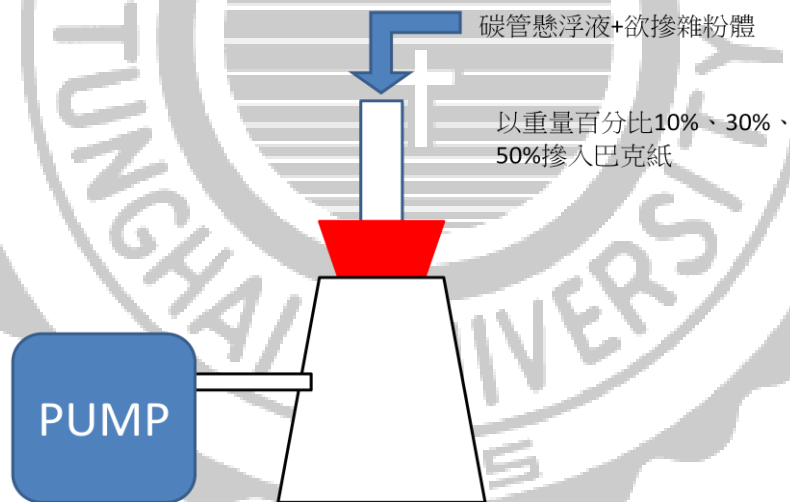


圖 3-2 真空過濾法示意圖



圖 3-3 巴克紙成品圖

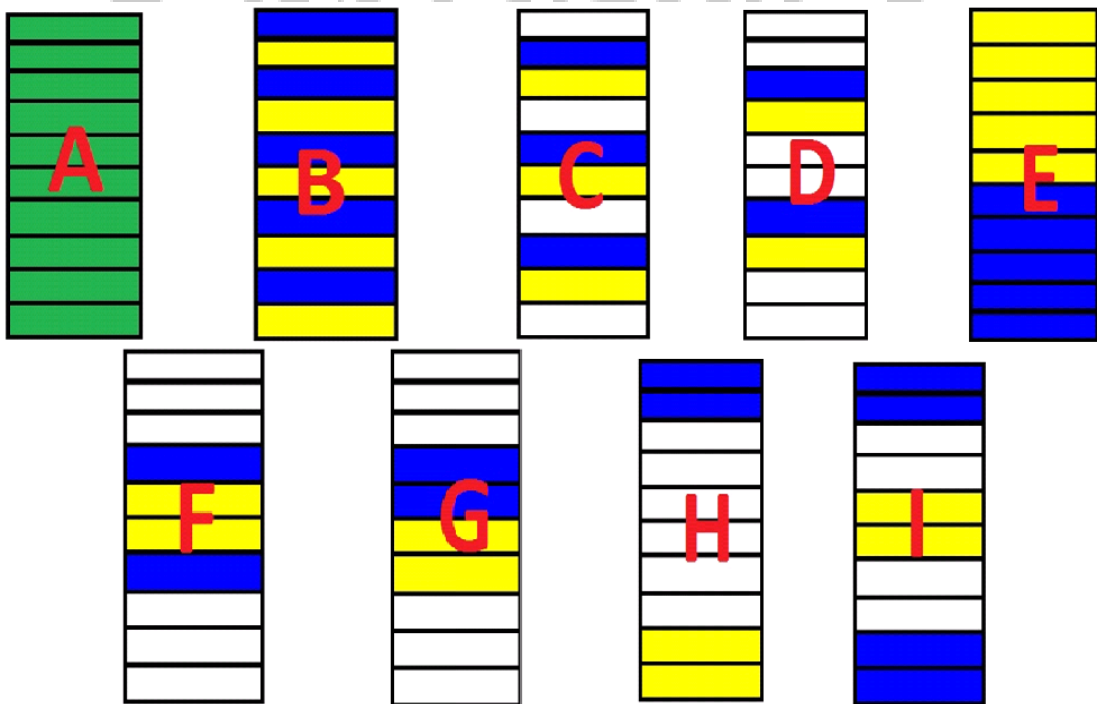


圖 3-4 分層巴克紙(綠色(■):Co+Cu+CNT, 黃色(■):Cu+CNT,

藍色(■):Co+CNT, 白色:CNT)

3.2.2 四氧化三鐵製備[18]

本實驗製作之四氧化三鐵奈米粉體是以化學合成法製備，本實驗使用化學合成法制備四氧化三鐵，四氧化三鐵的製備通常是由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的鹽類在鹼性的條件下反應而成，其反應式為：



本實驗使用氯化鹽以及氯化亞鹽，並根據反應式 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例 1:2 將氯化鹽及氯化亞鹽放入燒杯後加入氨水約 50ml，以攝氏 70 度攪拌 30 分鐘，等待化學反應完成後，取出燒杯沉積物後經過酒精及去離子水多次清洗去除雜質後，放入真空烘箱加以烘乾研磨後即為成品如圖 3-3 所示，接著將粉體以 XRD 驗證並計算其粒徑大小，確定其粉體為粒徑 10 奈米之四氧化三鐵奈米粉體。



圖 3-5 四氧化三鐵成品圖

3.2.2 Co 及 CuO 奈米粉體製作

本實驗使用熱蒸鍍法製作 Co 及 CuO 奈米粉體，首先將欲製備粉體之塊材置於鎢舟上，並且將清潔過的不鏽鋼蒐集板放入腔體周圍，之後將鎢舟放置電極上。將腔體關閉後使用機械式真空幫浦抽真空至 1.0×10^{-3} torr，接著啟動渦輪式真空幫浦抽真空至 5×10^{-5} torr，打開氬氣氣瓶 3-5 秒，把腔體內部殘留的雜質和空氣由氣體管線的氣壓閥排出提昇純度。

之後微調抽氣孔的氣壓調節閥並且導入氬氣進入腔體，使腔體內的氣壓值達到實驗所需，開始通電流加熱電極上的鎢舟，使鎢舟上的金屬塊材融化並且蒸發。

當蒸發的金屬蒸氣與氬氣產生碰撞，使得金屬原子形成薄膜所需要的動能不足，而會在蒐集板以粉體的狀態附著。氬氣量的多寡與粉體形成大小有關，如果通入的氬量越大，金屬原子所損失的動能就越多，形成的粉體顆粒也就越小。蒸鍍完成之後關閉渦輪式真空幫浦靜置 45 分鐘，再關閉機械幫浦腔體使腔體回升到大氣壓力，取出蒐集板並且刮下金屬粉體於儲存盒之中。

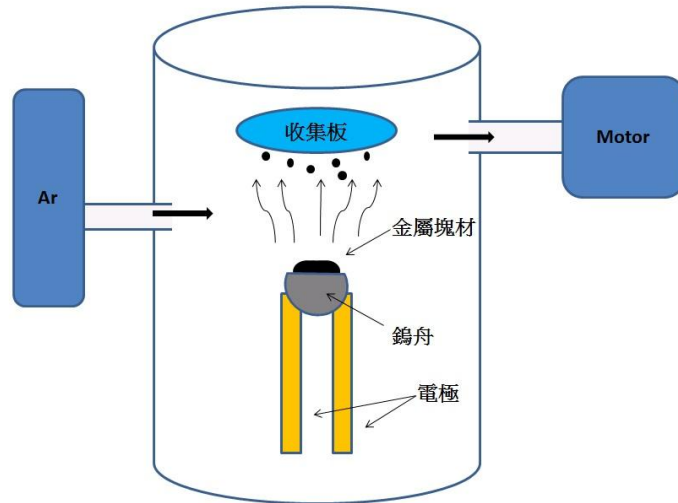


圖 3-6 奈米粉體製作流程



圖 3-7 奈米粉體製造系統



圖 3-8 CuO 奈米粉體



圖 3-9 Co 奈米粉體

3.3 量測夾具介紹[17]

巴克紙本身為導體，因此在量測時若樣本直接接觸 ground 將會導致電場向外發散而不受傳輸線電場影響，為了避免樣本與 ground 之間的接觸，因此實驗中使用 PVC 絕緣保護確保傳輸電場無向外發散之疑慮。



圖 3-10 量測夾具示意圖

接著將樣本穿洞便於傳輸線通過，但為了防止傳輸線直接與樣本接觸進而導致傳輸損耗，因此實驗中將傳輸線中端塗上 PVA 塗層後乾

燥使其絕緣並且確保樣本與傳輸線之間無直接接觸，穿透樣本後的銅線與另一端探頭結合形成傳輸線，最後鎖上螺絲固定進行微波吸收量測。

將上述各組件組合並實際量測在只有傳輸線的狀態之傳輸損耗，量測結果如圖 3-11 所示，整體而言傳輸損耗皆低於 3dB 以內對於觀察吸收波效果而言，實驗中使用之量測夾具背景損耗值皆為可接受範圍。

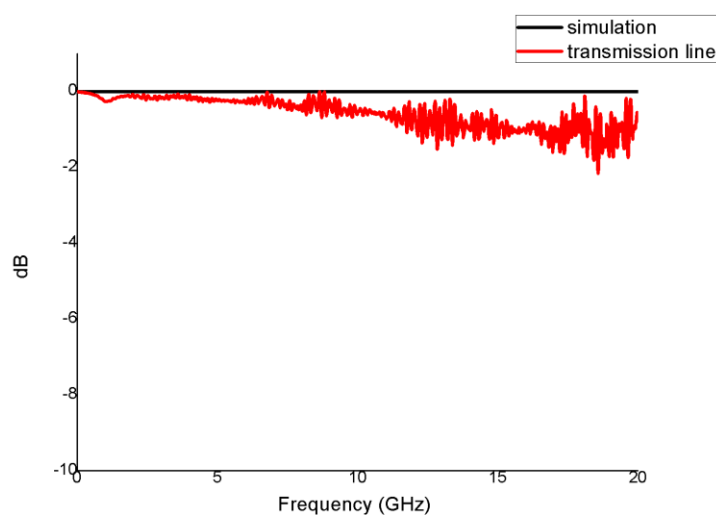


圖 3- 11 無放置樣品之傳輸線夾具其模擬與實際量測 S21 比較圖

3.4 實驗儀器介紹

3.4.1 X 光繞射儀[19]

為了求出備製的奈米金屬粉體之平均粒徑，使用 X 光繞射儀。而

該儀器是利用通過高電流經高電壓加速的電子束，以撞擊方式將 X 光釋放，在經過連續系列的單晶體透鏡將光聚焦在待測物上，加以分析材料之構造及晶型。而 X 光繞射原理為，在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波，彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉。滿足此條件便會產生繞射，也可稱為布拉格定律(Bragg's law) [20]

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

其中 d 為晶格面間之距離， λ 為入射 X 光之波長， 2θ 為散射角 (scattering angle)。

對於結晶材料特性與內部晶粒大小有密切的關係，因此如何決定晶粒粒徑是一個重要的問題。一般在 X 光中，繞射峰的波形、強度會受該晶粒數和粒徑大小而影響，通常晶粒在 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，峰形輪廓對粒徑大小的變化並不明顯，但晶粒小於 $0.1 \mu\text{m}$ 以下，會有明顯的寬化 (peak Broaden) 效應，粒徑越小、繞射峰越寬。因此繞射峰的寬廣就能決定晶體內繞射單元數目。

而寬化效應與晶粒大小的關係可用 Scherrer 方程式來表示：

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

而其中 D 為晶粒大小， λ 為 X 光波長， β 為繞射峰半高寬， θ 為繞射角， K 為常數約為 0.94 來計算其晶粒大小，使其檢驗材料中化

合物或金屬。



圖 3- 12 PHILIPS X' PERT X 光繞射儀

3.4.2 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

SEM的主要工作原理為利用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，將電子束一層層的聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二維的掃描。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。在一般掃描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，即可成像觀察表面形貌。而為了增加二次電子的收集量使得訊號得以提升，在量測前會在樣品表面以濺鍍方式鍍上一層白金

(Pt)，其厚度為數個 nm 不等。



圖 3-13 JEOL- JSM-7000F 之 FE-SEM

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

其原理是以高能 X 射線（一次 X 射線）衝擊樣品，將待測元素原子內之內層電子逐出，使原子處於激發後可以得到混合的 X 射線螢光。接著依據分光裝置將混合的波長順序和光子能量大小進行分離。

而分離的 X 射線螢光光譜儀由 X 射線管、樣品室、探測器及記錄系統等組合而成，探測器將接收到的訊號，以脈高區分器將不同高度之脈衝分離出並將待測元素的測量譜線的強度轉化後即可求得材料內各的含量。

3.4.4 低溫四點探針(Four Point Probe)系統[21-24]

其原理是利用四支等間距探針，放置材料表面。由兩探針加電流另外兩探針量測電壓的方式進行量測。而探針通常是 collinear 形式，以等間距的方式排列在一直線上如下圖所示。

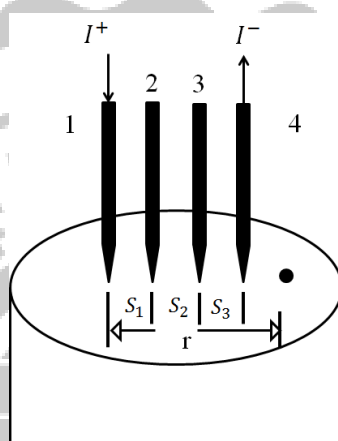


圖 3-14 等間距之四點探針示意圖

通常量測試片在側向或縱向時並非 semi-infinite，此時則需在計算上乘上一修正係數 F 來修正樣品形狀的限制，並可用下式表示電阻率：

$$\rho = 2 \pi s F \left(\frac{V}{I} \right)$$

修正參數 F 表示式分別如下：

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

$$F2 = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\{[(D/s)^2 + 3]/[(D/s)^2 - 3]\}}$$

$$F11 = 1 / \left(1 + \left(\frac{1}{1+(2d/s)} \right) - \left(\frac{1}{2+(2d/s)} \right) - \left(\frac{1}{4+(2d/s)} \right) + \left(\frac{1}{5+(2d/s)} \right) \right)$$

$$F_3 = 1 / \left(1 + \left(\frac{2}{(1+(2d/s)^2)t/2} \right) - \left(\frac{1}{(1+(d/s)^2)t/2} \right) \right)$$

$F = F_1 F_2 F_3$ ，其中 F_1 為試片的修正參數， F_2 為測向修正參數， F_3 為探針相對於試片邊界距離修正參數。且當試片為一薄膜且厚度遠小於探針間距時 $t \leq s/2$ 時，則修正係數可簡化成

$$F_1 = \frac{t/2}{2 \ln 2}$$

將此式代入電阻表示式後可得

$$\rho = \frac{\pi t V}{\ln 2 I} = 4.532 \frac{V}{I} * t$$

由以上推導可得，已知探針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- 15 低溫電性量測系統

3.4.5 網路分析儀(Network Analyzer)

本實驗所使用的網路分析儀為 HP 惠普所生產的 8722D，其掃描頻率範圍可從 50MHz-40GHz。其解析點最大可達到 1601 點。而網路分析儀可用於單埠或雙埠電路的 S 參數量測，我們可以得到高頻微波訊號之相位及大小。S 參數主要是藉由入射、反射及穿透訊號量測所推導得到的。

網路分析儀主要由三個部分組成：

1. 分析儀：將參考訊號和測試訊號比較，並轉為 S 參數呈現該頻率的函數。
2. 測試機組：包括了衰減器、方向性耦合器、開關...等等以得到測試訊號及參考訊號。
3. 功率源：單一頻率、掃描源頭(頻率的類比上升)、合成器(在每個頻率點進行相位鎖定)。

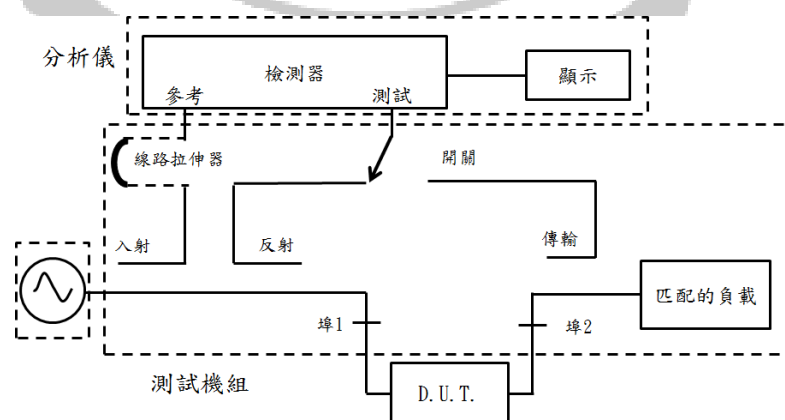


圖 3- 16 網路分析儀示意圖

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，因此還需要再利用耦合器將反射與穿透訊號中的高頻訊號耦合取出。就是埠 1 得到的 S11 測試訊號，和埠 2 得到之 S21 測試訊號，就是 S11 與 S21 參數。同理，也可得到 S22 與 S12 參數，並且根據所得的參數來了解衰減常數與能量損耗之結果。

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2=0} = \Gamma_1 = \text{reflection coefficient at port 1 with } a_2=0$$

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0} = T_{21} = \text{transmission coefficient from port 1 to port 2 with } a_2=0$$

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2} \Big|_{a_1=0} = T_{12} = \text{transmission coefficient from port 2 to port 1 with } a_1=0$$

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2} \Big|_{a_1=0} = \Gamma_2 = \text{reflection coefficient at port 2 with } a_1=0$$

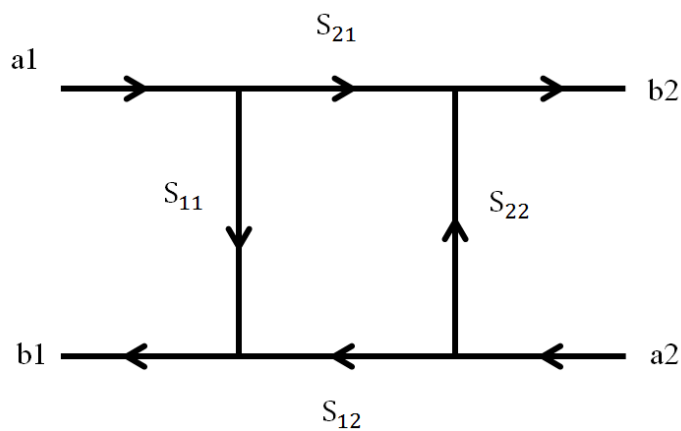


圖 3- 17 S 參數[25]



圖 3-18 HP 8722D Network Analyzer



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使用化學合成法製備 Fe_3O_4 粒徑平均為 10nm，而使用熱蒸鍍法製備 Co 及 CuO 粒徑平均分別為 51nm 及 33nm，如下圖 4-1 到 4-3。

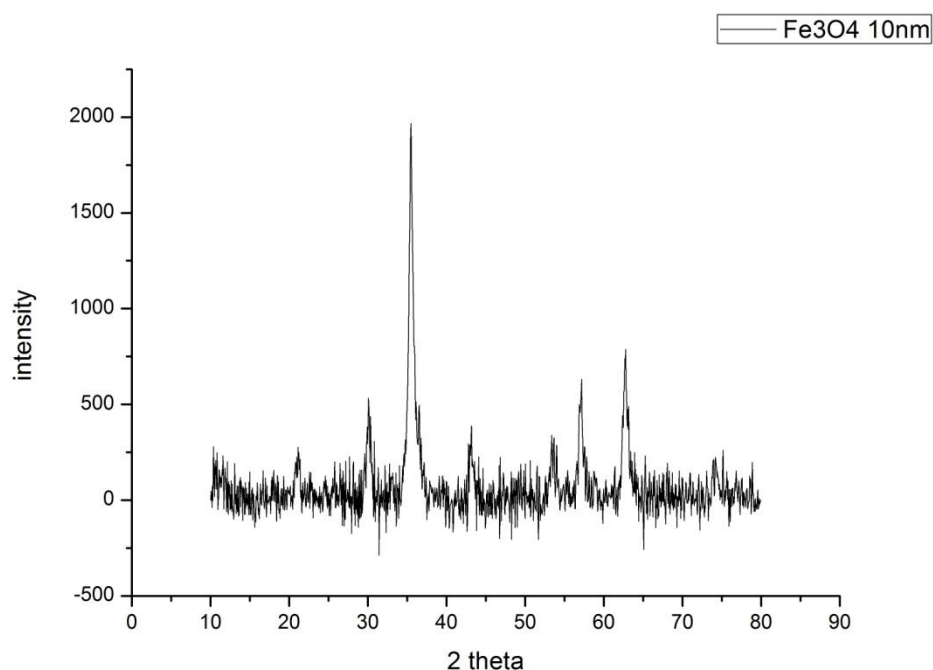


圖 4- 1 Fe_3O_4 粉體之 X-ray 分析

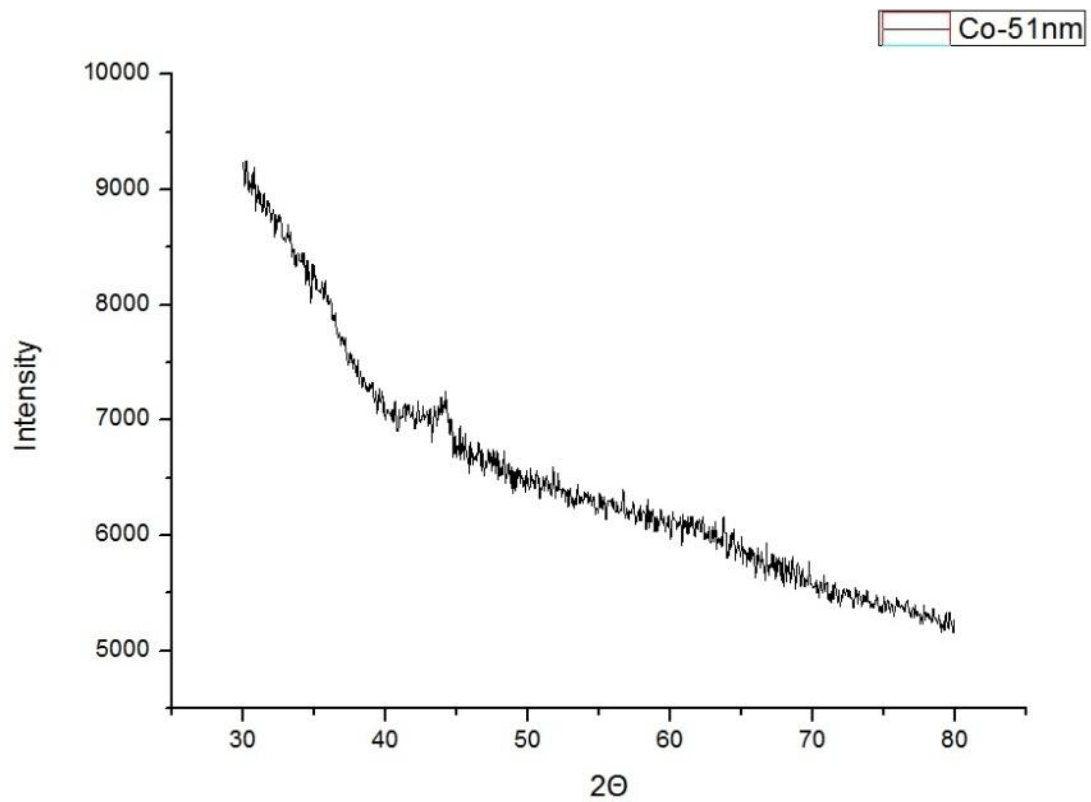


圖 4- 2 Co 粉體之 X-ray 分析

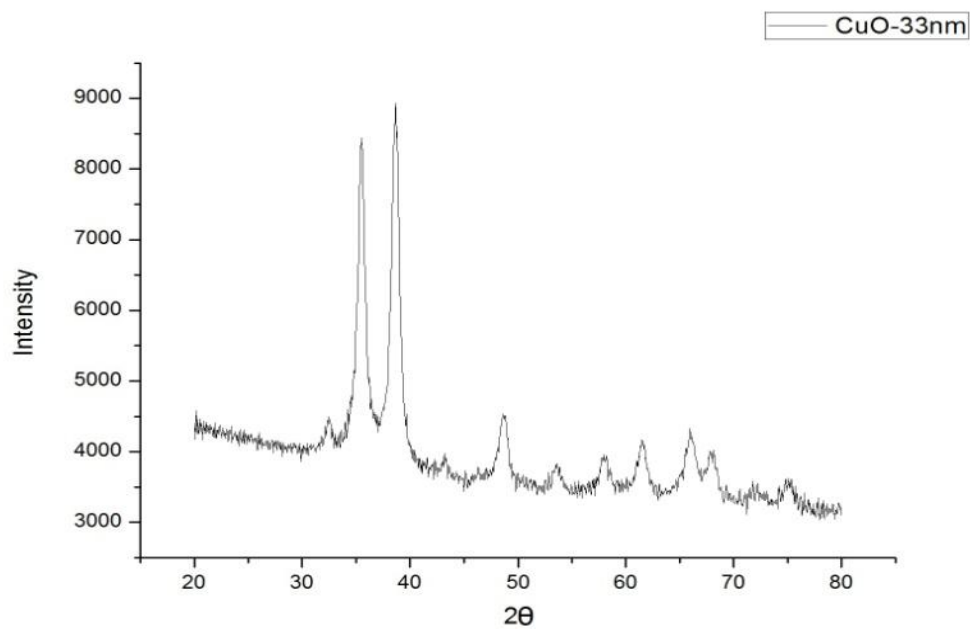


圖 4- 3 CuO 粉體之 X-ray 分析

4.2 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之微波量測

首先觀察巴克紙在摻雜鈷奈米粉體前後之變化，可以看到巴克紙在摻雜鈷奈米粉體之後因為碳管損耗體減少而使傳輸損耗如圖 4-4 大幅降低，在反射損耗上也同樣有降低損耗的趨勢如圖 4-5，接著從傳輸損耗及反射損耗推算樣本之吸收損耗如圖 4-6，可以發現巴克紙在摻雜鈷奈米粉體之後其吸波性能明顯低於摻雜前的巴克紙，從 4-7 圖可看出巴克紙在摻雜鈷奈米粉體後因為鈷奈米粉體本身磁導率約 250 明顯低於巴克紙的磁導率 367.6 而使得磁導率及磁滯變差，導致磁損耗效果不佳進而影響了吸波能力。

接著觀察摻雜比例的變化對微波吸收之影響，可以發現傳輸損耗會隨著摻雜比例的上升而增加，在反射損耗則是會隨著比例的增加而降低，在吸波性能上會隨著摻雜比例越大而越好，在少量摻雜時因磁區分佈較為鬆散，對微波吸收較不明顯，隨著摻雜比例的提升，磁區分佈變得密集，因而提升了磁滯現象進而產生較好的吸波性能。

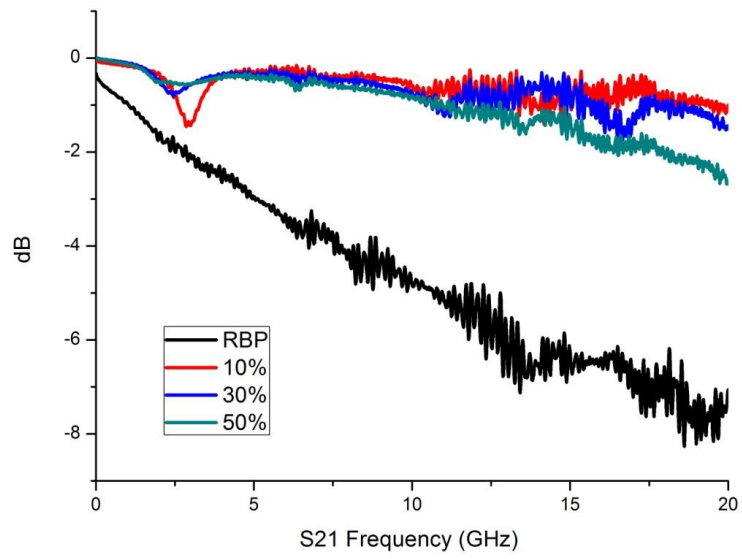


圖 4-4 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21

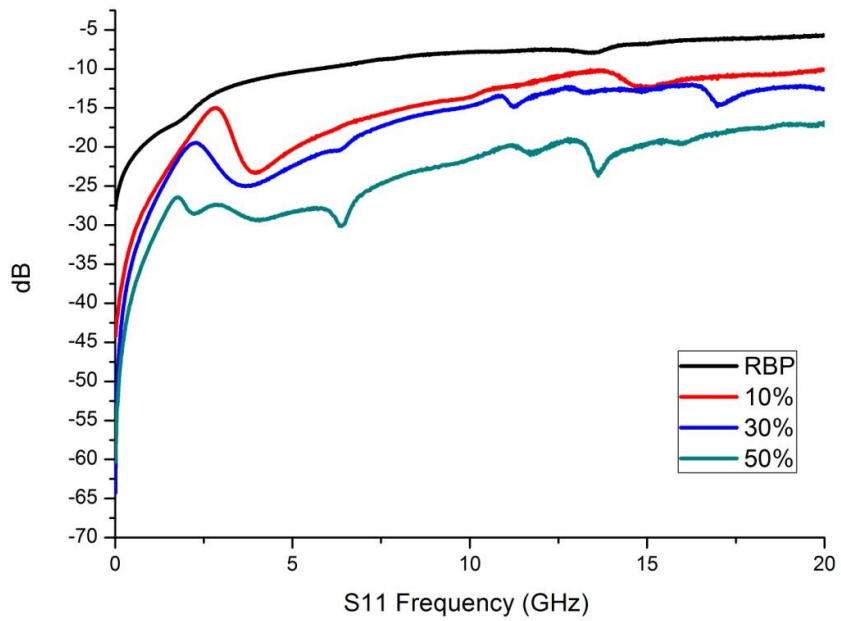


圖 4-5 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11

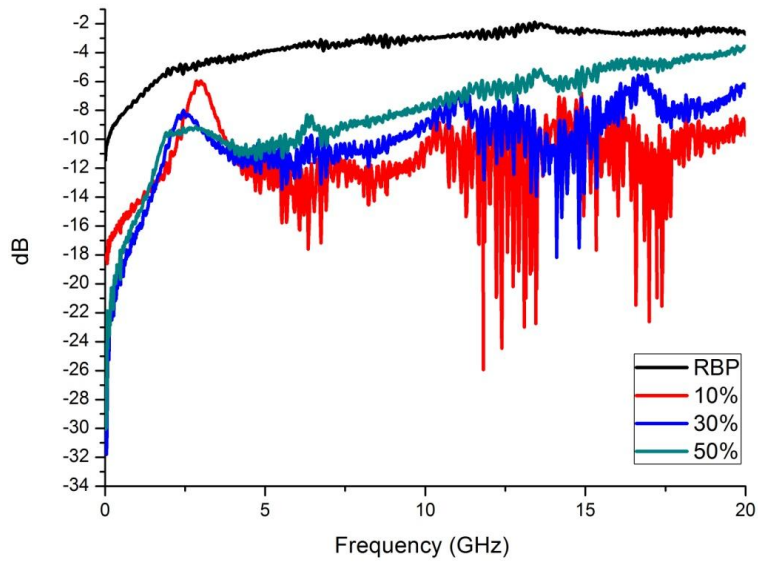
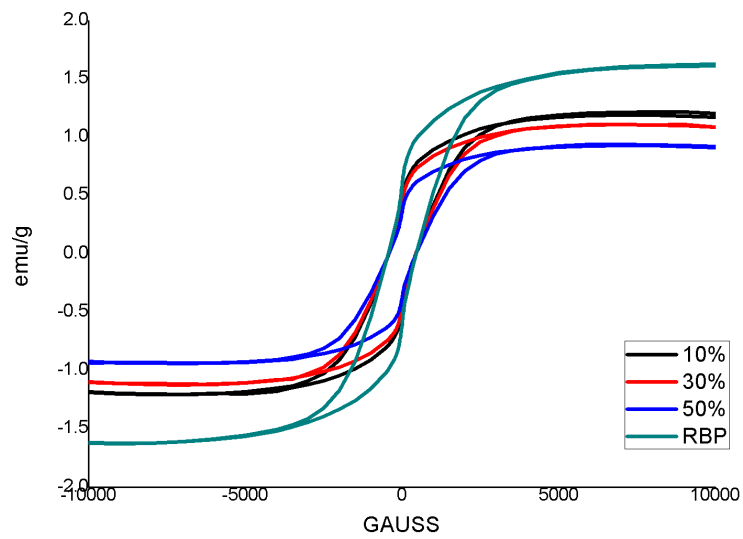


圖 4-6 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之吸收損耗



	RBP	10%	30%	50%
磁導率	367.6	263.2	260.4	246.3

圖 4-7 摻雜鈷奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導率

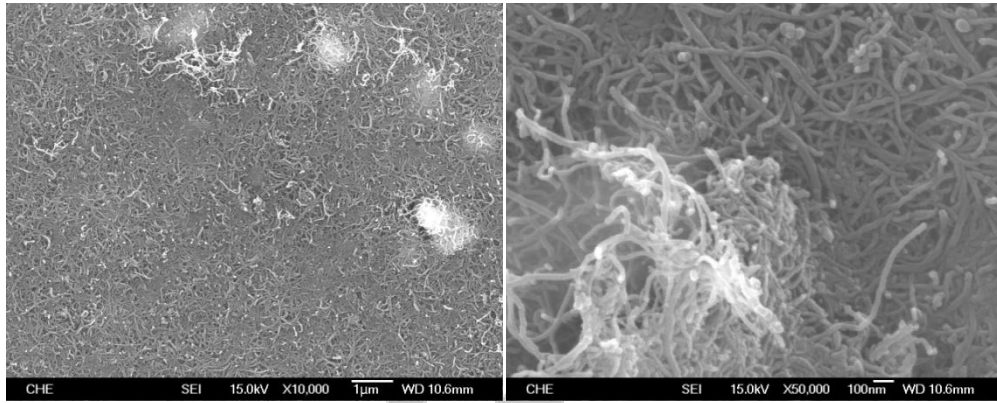


圖 4-8 參雜 Co 巴克紙之 SEM 圖 10000 與 30000 倍

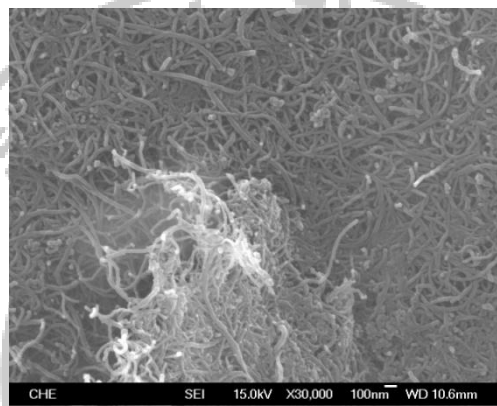


圖 4-9 參雜 Co 巴克紙之 SEM 圖 50000 倍

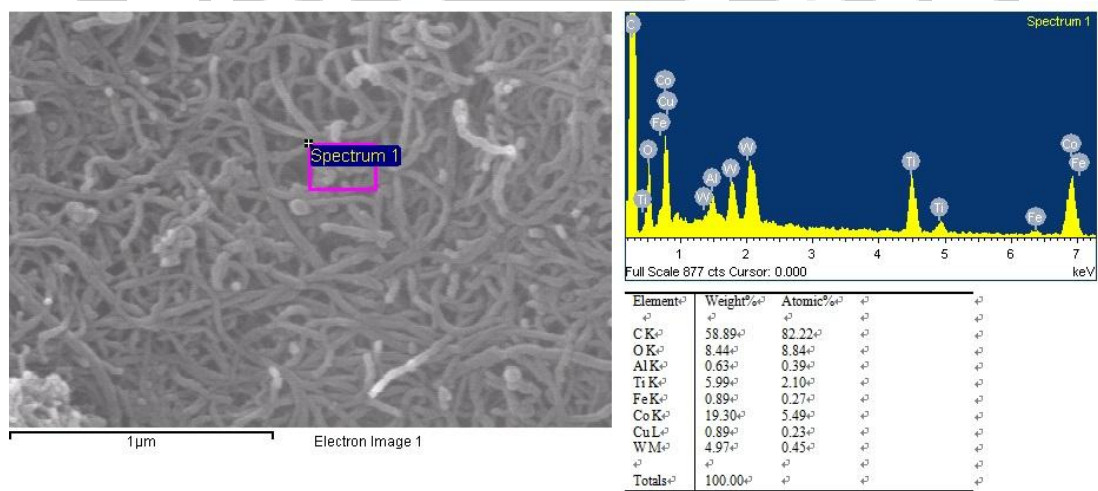


圖 4-10 參雜 Co 巴克紙之 EDS 分析

4.3 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之微波量測

首先觀察巴克紙在摻雜氧化銅奈米粉體前後之變化，可以看到巴克紙在摻雜氧化銅奈米粉體之後會大幅降低傳輸損耗如圖 4-11，在反射損耗上也同樣有降低損耗的趨勢如圖 4-12，接著從吸收損耗如圖 4-13 可以發現巴克紙在摻雜氧化銅奈米粉體之後其吸波性能略低於摻雜前的巴克紙，從圖 4-14 可看出巴克紙在摻雜無磁性的氧化銅奈米粉體後降低了磁導率，且磁導率隨著摻雜比例越大而呈現出變小的趨勢。

接著看摻雜比例的變化對微波吸收之影響，在摻雜 10%時因介電質透波性的影響使得反射損耗大幅減少在 2.6GHz 有最小反射 -49.7dB，但隨著摻雜比例增加至 50%時反射損耗反增加為-13.8dB，這是因為出現阻抗的不匹配導致波無法順利進入碳管消耗體中，同時因摻雜的緣故使得磁導率下降導致最後吸收損耗還是不如純巴克紙。

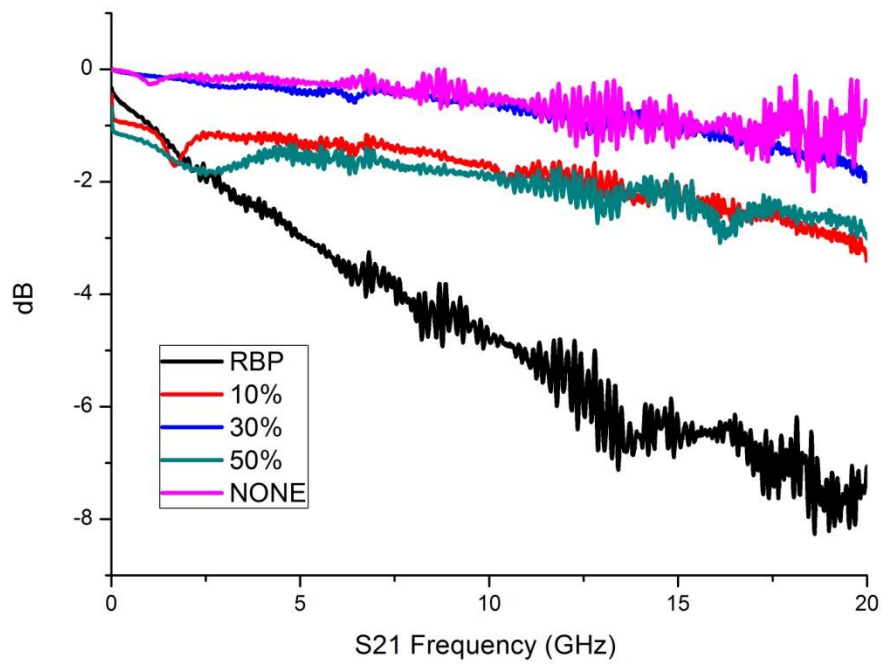


圖 4-11 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21

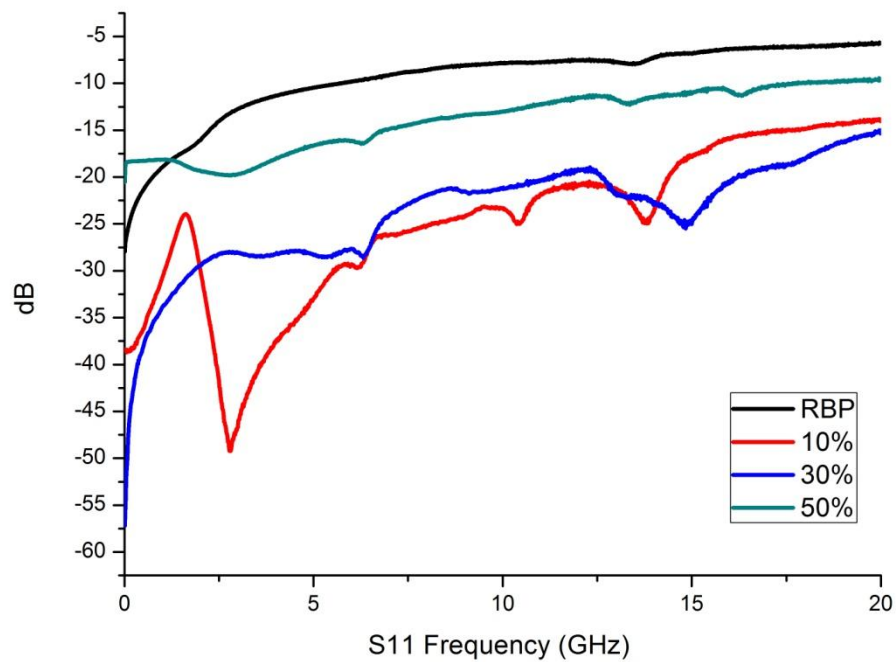


圖 4-12 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11

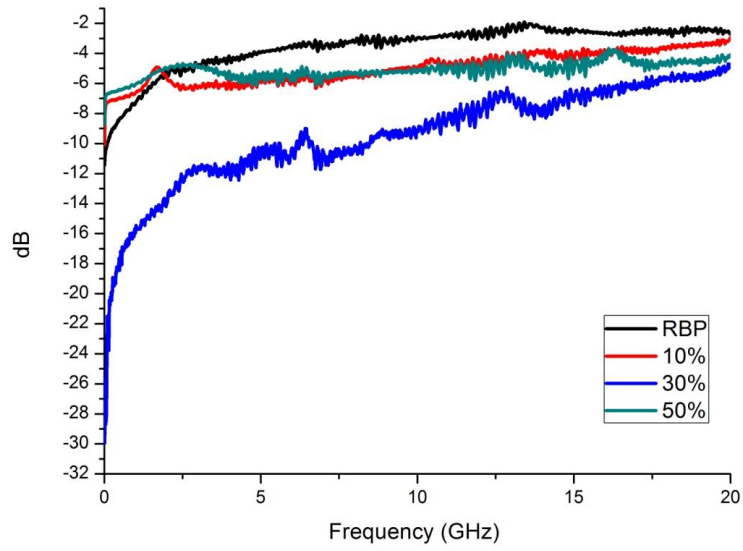
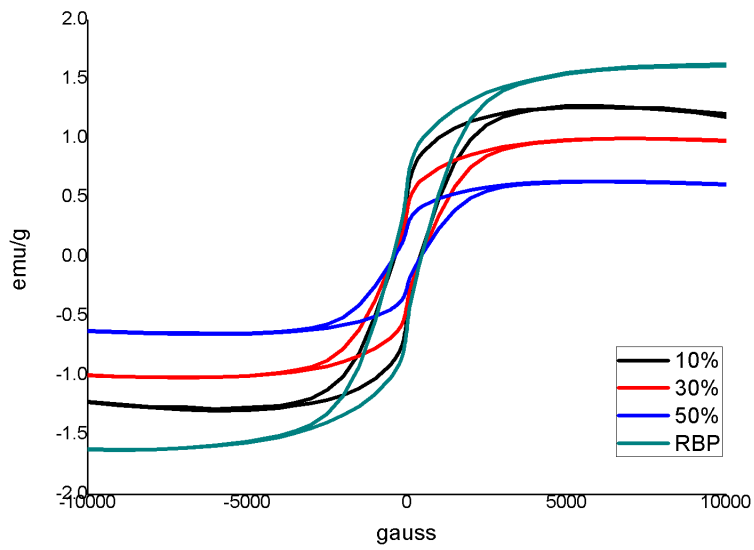


圖 4- 13 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之吸收損耗



	RBP	10%	30%	50%
磁導率	367.6	293.4	257.7	183.4

圖 4- 14 摻雜氧化銅奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導率

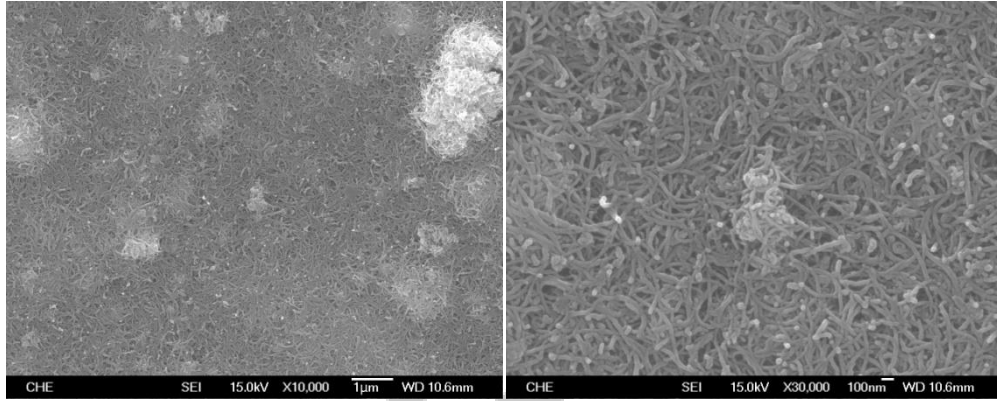


圖 4-15 摻雜 CuO 巴克紙之 SEM 圖 10000 倍與 30000 倍

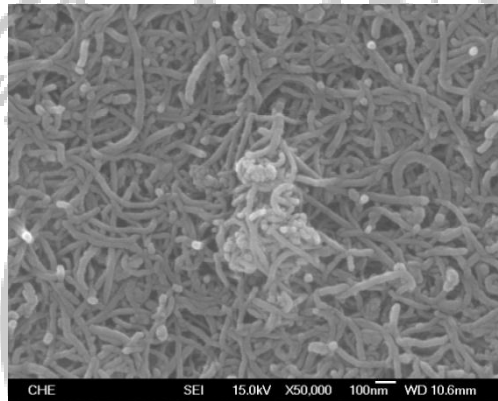


圖 4-16 摻雜 CuO 巴克紙之 SEM 圖 50000 倍

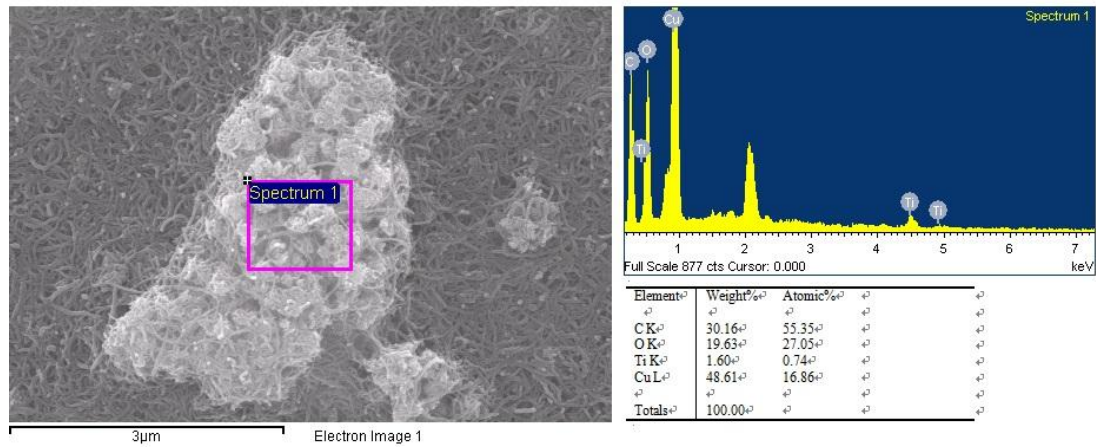


圖 4-17 摻雜 CuO 之 EDS 分析

4.4 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之微波量測

巴克紙在摻雜四氧化三鐵奈米粉體後，可以看到巴克紙的傳輸損耗如圖 4-18 在摻雜 10%時減少至-4dB 之內，但是在摻雜 30%及 50%時反而大於純巴克紙，從吸收損耗如圖 4-20 來看，除了輕摻雜 10%時吸波性能較差之外，在加重摻雜到 30%及 50%後，雖然巴克紙的磁導率如圖 4-21 受到影響而降低，但因為四氧化三鐵奈米粉體本身即帶有磁性彌補了磁導率下降的缺陷，使得微波吸收能力皆大幅提升，在吸波性能上與純巴克紙幾乎是並駕齊驅，特別是摻雜 50%的樣本從低頻段開始即有達到-3dB 以上的高吸收且一直到 20GHz 仍保有不錯的微波吸收。

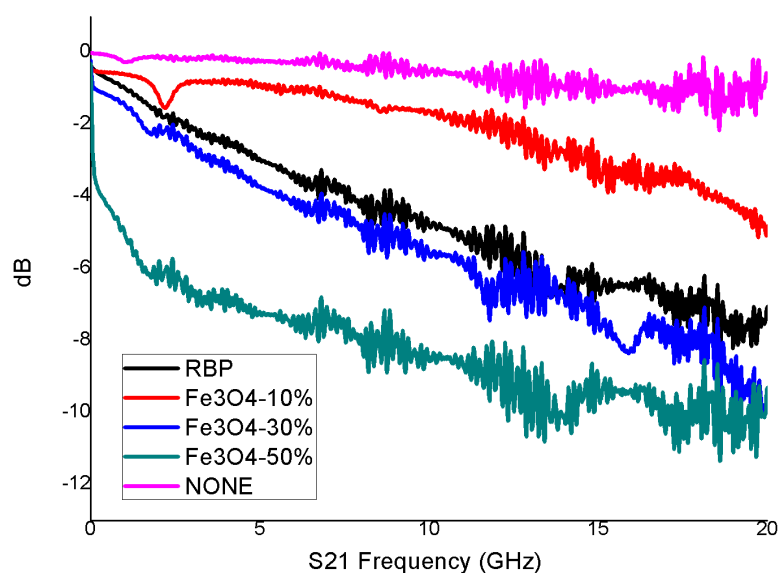


圖 4-18 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之傳輸損耗 S21

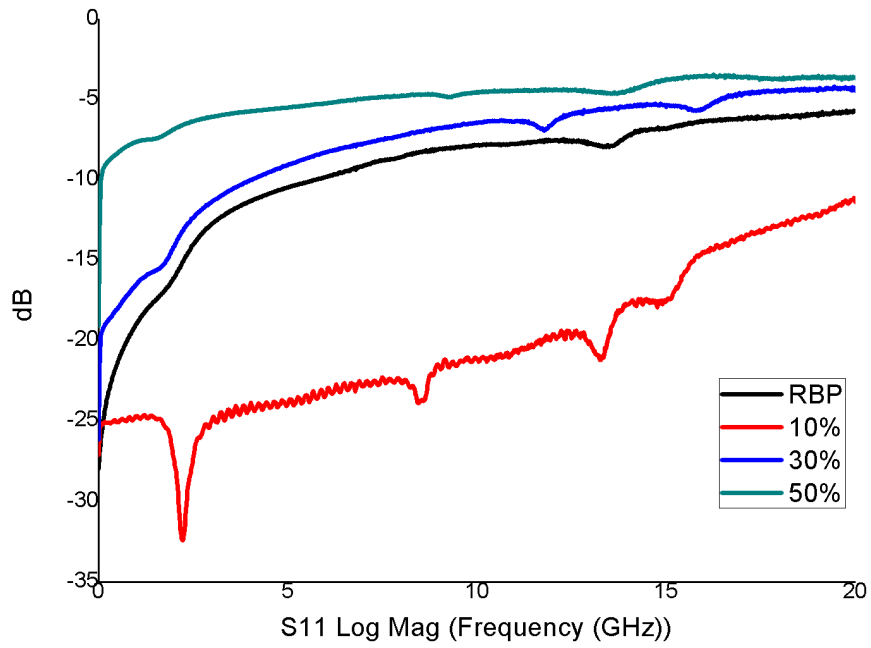


圖 4- 19 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之反射損耗 S11

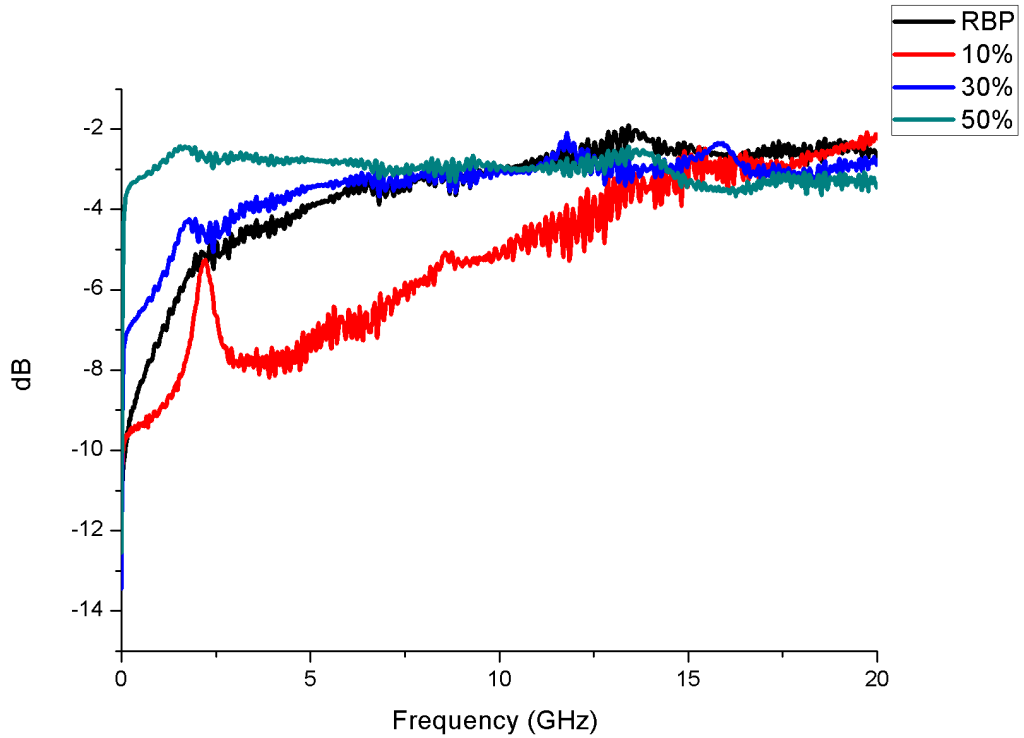
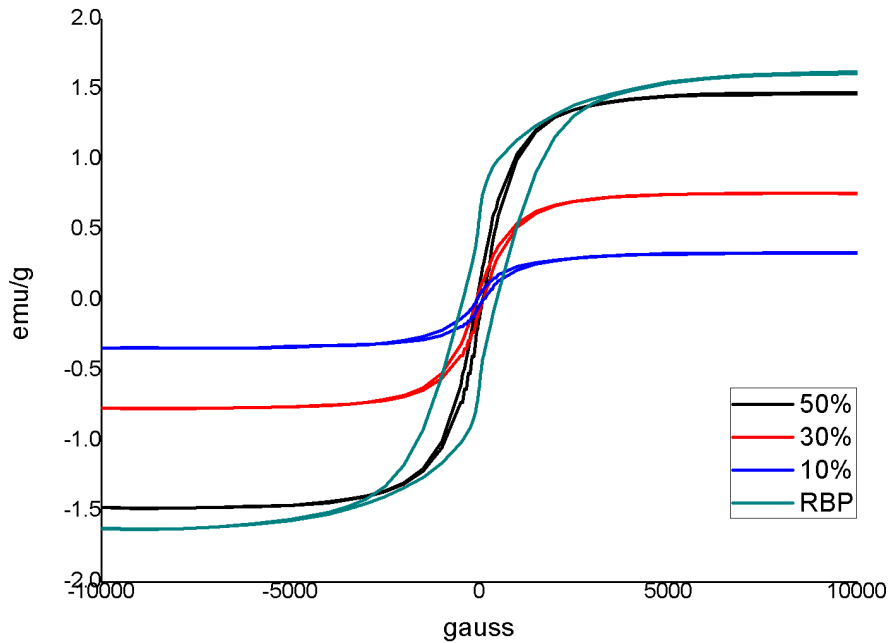


圖 4- 20 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之吸收損耗



	RBP	10%	30%	50%
磁導率	367.6	169.5	215.7	342.8

圖 4- 21 摻雜四氧化三鐵奈米粉體巴克紙之磁滯曲線及磁導率

4.5 摻雜鈷及氧化銅分層巴克紙之微波量測

由於分層巴克紙的樣本數較多，為了方便數據比較及討論而將樣本依照不同比較條件分為五組如下：

第一組：分層 A，比較鈷與氧化銅在混合摻雜和單一粉體摻雜後對微波吸收之比較。

第二組：分層 B、E，比較鈷與氧化銅在交錯摻雜及上下摻雜結構對微

波吸收的影響。

第三組:分層 B、C、D，比較在鈷與氧化銅的混和摻雜下加入純碳管分層對微波吸收的影響。

第四組:分層 F、I，比較鈷的分層在直接包住樣本整體和僅包住氧化銅分層兩種情況對微波吸收的影響。

第五組:分層 G、H，比較鈷分層和氧化銅分層在直接接觸和中間隔著純碳管分層兩種情況對微波吸收的影響。

4.5.1 分層 A 之微波量測

從前述可知，巴克紙在摻雜單一粉體之後，普遍有降低反射損耗及吸收損耗的現象，在混和摻雜時反而是提高了反射損耗如圖 4-23 及吸收損耗如圖 4-24 的效果，反射損耗因為阻抗的不匹配而提高至-10dB，同時又受到鈷奈米粉體造成的磁損耗影響使得吸收損耗在 2.6GHz 有最大吸收達-2.19dB，從磁導率如圖 4-25 的變化來看，樣本 A 因為同時摻雜了鈷及氧化銅，因此樣本 A 的磁導率介於純摻雜鈷和純摻雜氧化銅的樣本。

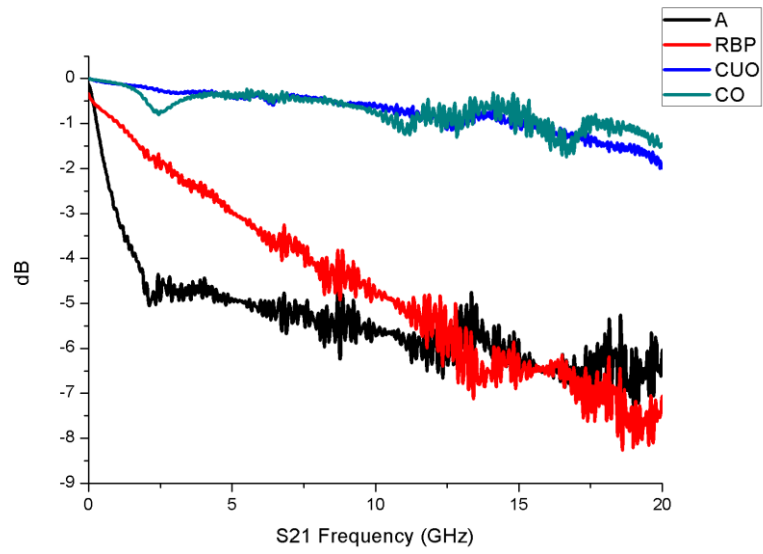


圖 4- 22 分層 A 之傳輸損耗 S21

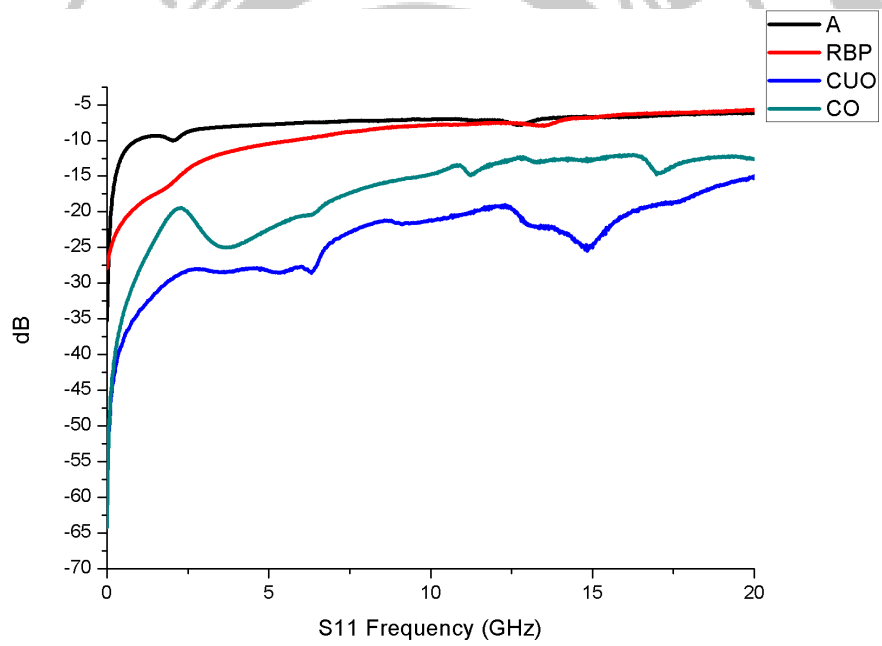


圖 4- 23 分層 A 之傳輸損耗 S11

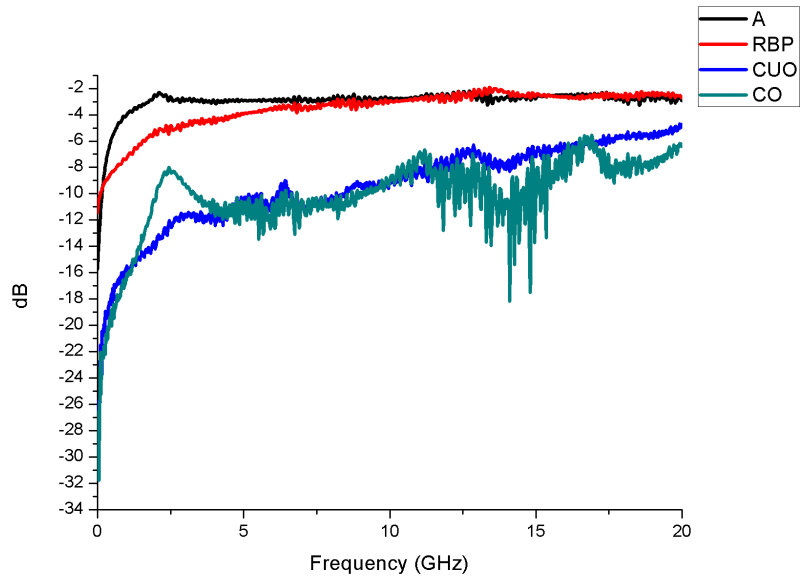
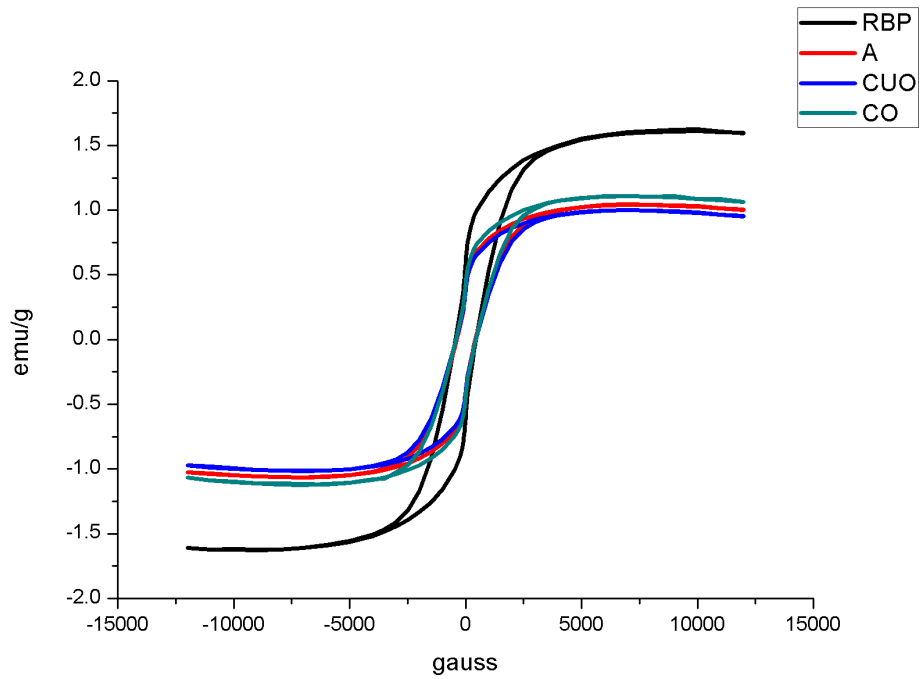


圖 4- 24 分層 A 之吸收損耗



	RBP	A	CuO	Co
磁導率	367.6	259.6	257.7	260.4

圖 4- 25 分層 A 之磁滯曲線及磁導率

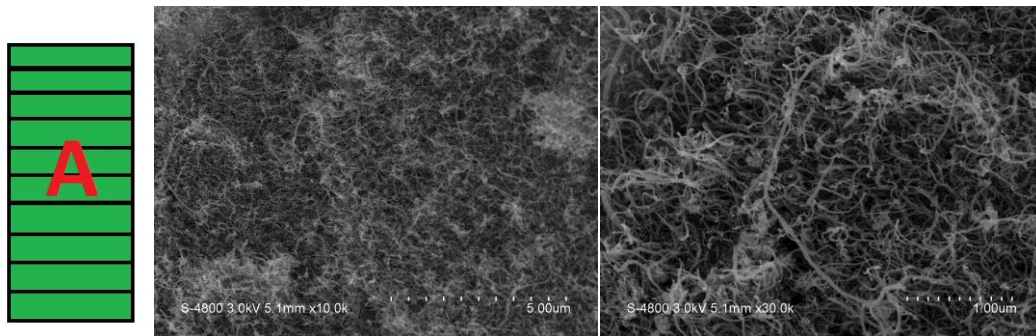


圖 4-26 分層 A 片之斜切面 SEM 圖 10000 倍與 30000 倍

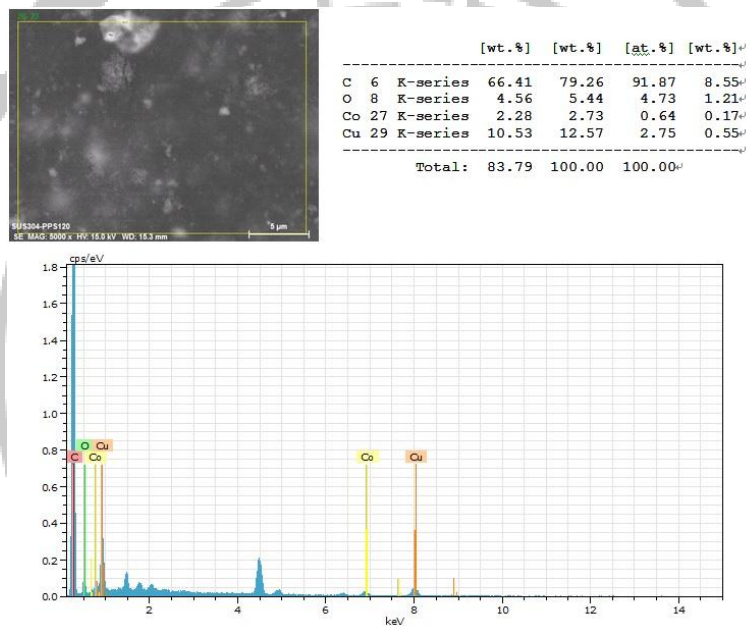


圖 4-27 分層 A 之 EDS 分析

4.5.2 分層 B、E 之微波量測

首先從磁導率如圖 4-31 的變化來看，可以發現同樣是五層鈷分層加上五層氧化銅分層時，不論是交錯摻雜或是分上下層摻雜對於磁導率的影響可說是微乎其微。

從傳輸損耗如圖 4-28 來看，在 10GHz 之前分層 B 和分層 E 幾乎無明顯差距，最大損耗僅有-1dB 幾乎可視為無損耗狀態，當頻率超過 10GHz 之後，分層 E 開始出現損耗增加的趨勢，最大損耗在 16.02GHz 處達-4.76dB，從吸收損耗如圖 4-30 來看，也能看到分層 E 在 16.15GHz 有最大吸收達-3.1dB，

會出現這樣的現象是因為分層 E 的結構內部產生介面，在 16GHz 頻率時會與厚度震盪產生共振導致微波損耗，而分層 B 因為分層交錯的關係使得每一層分層內的鈷或是氧化銅粉末含量稀少無法產生明顯介面，因此無法產生介面效應。

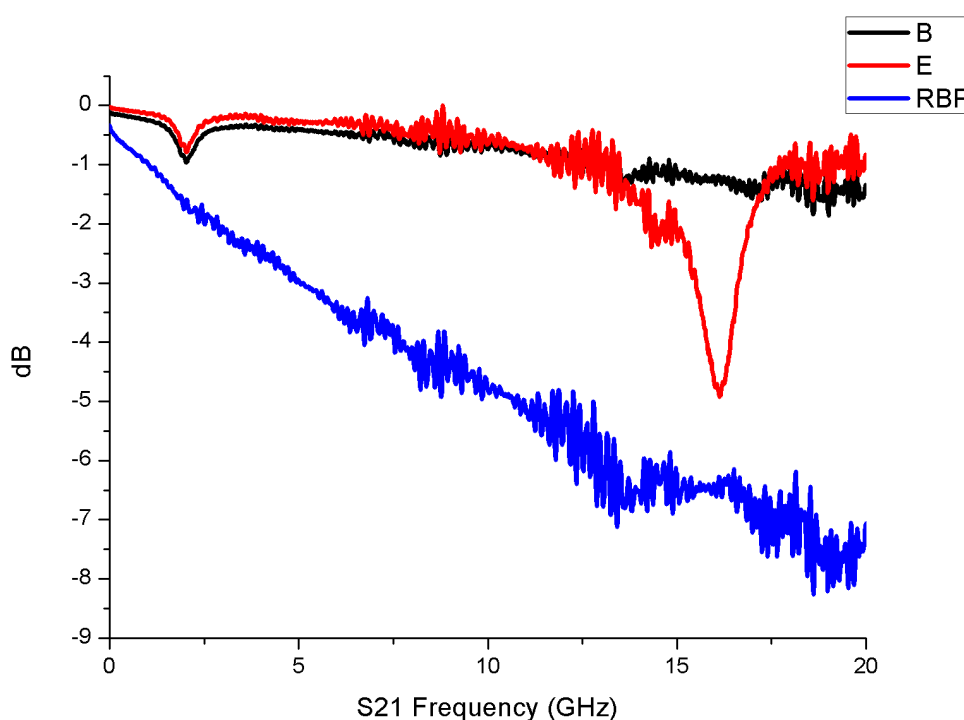


圖 4- 28 分層 B、E 之傳輸損耗 S21

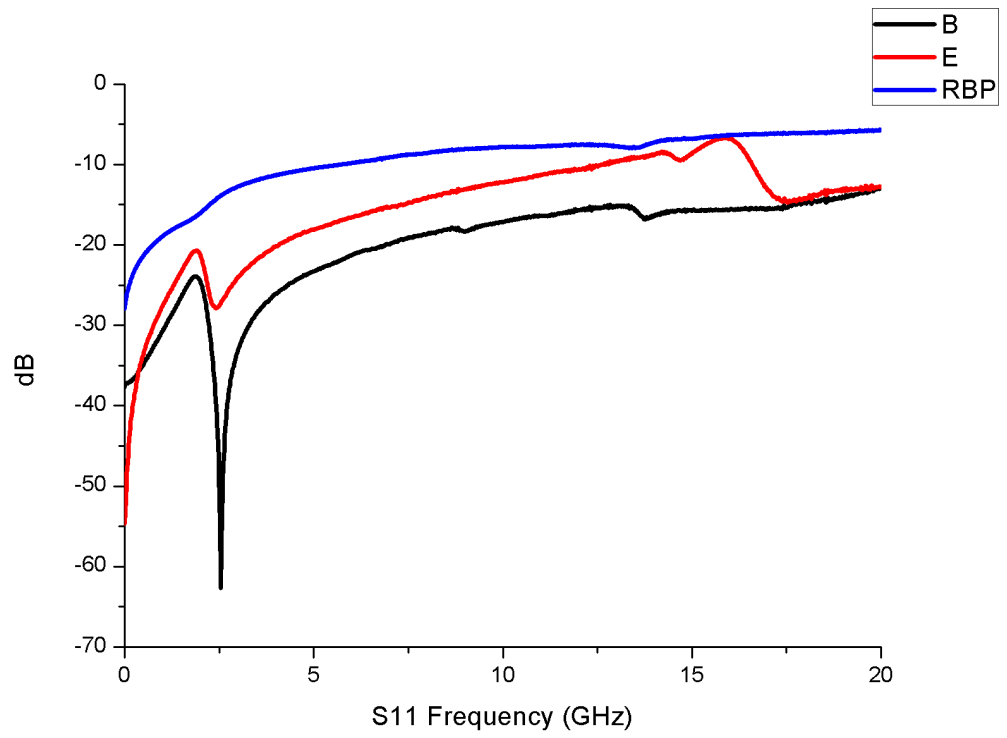


圖 4- 29 分層 B、E 之傳輸損耗 S11

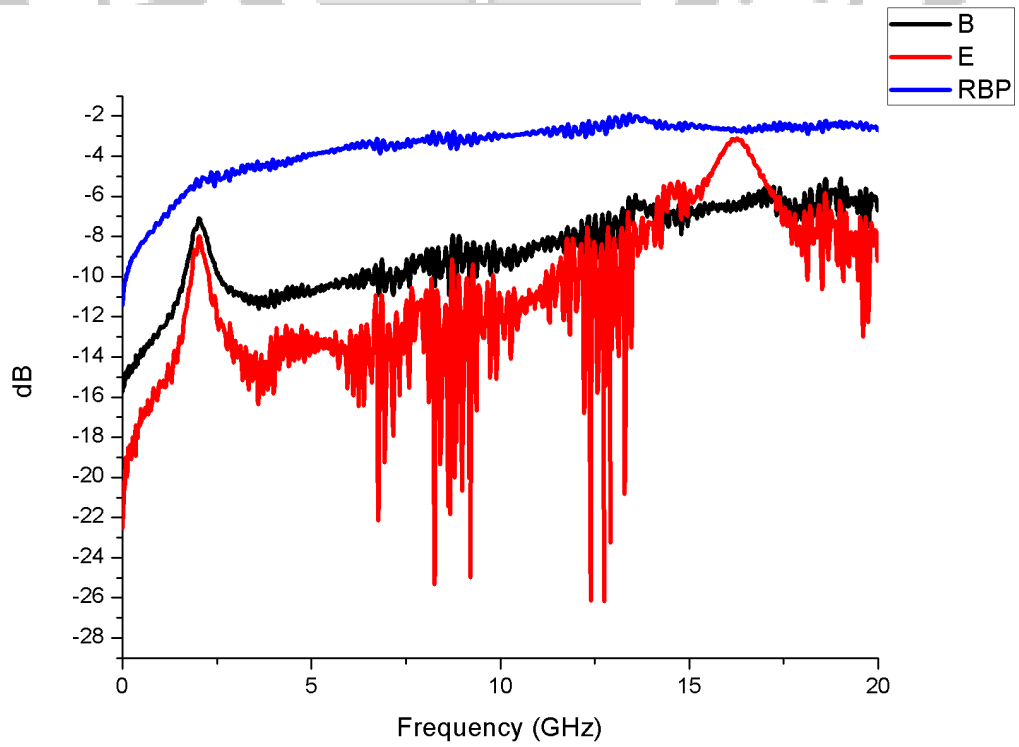
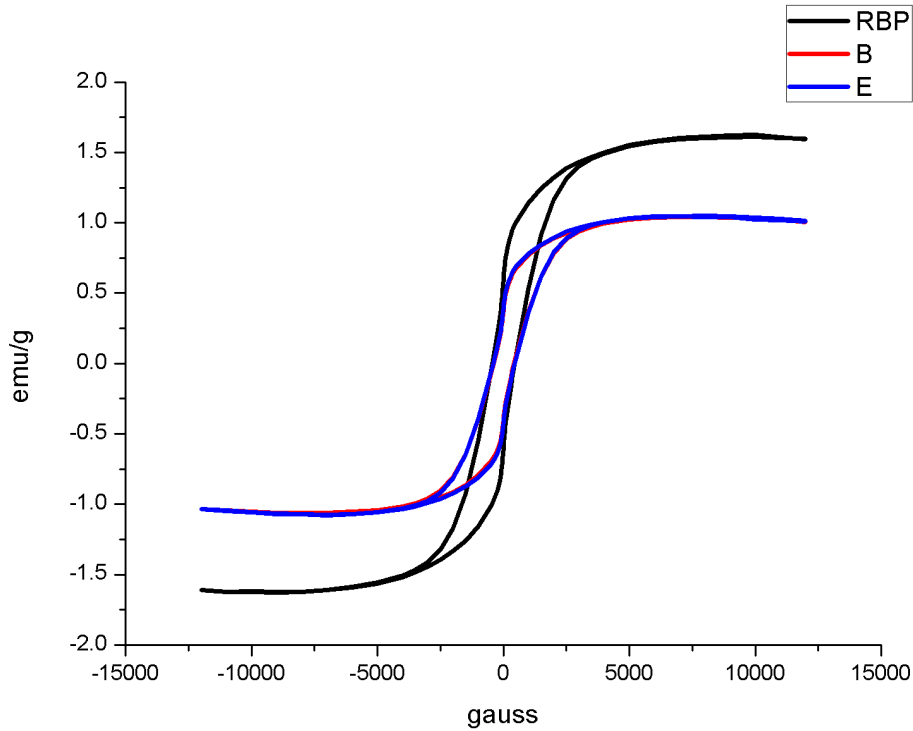


圖 4-30 分層 B、E 之吸收損耗



	RBP	B	E
磁導率	367.6	261.7	261.3

圖 4-31 分層 B、E 之磁滯曲線及磁導率

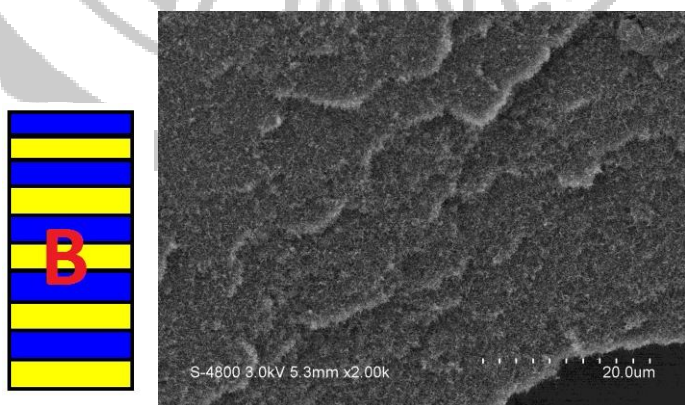


圖 4-32 分層 B 之斜切面 SEM 圖 2000 倍

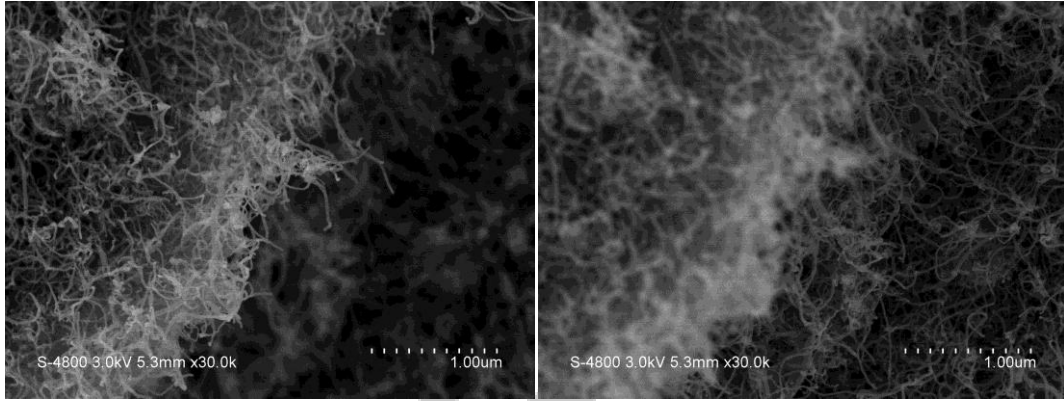


圖 4-33 分層 B 之斜切面 SEM 圖 30000 倍

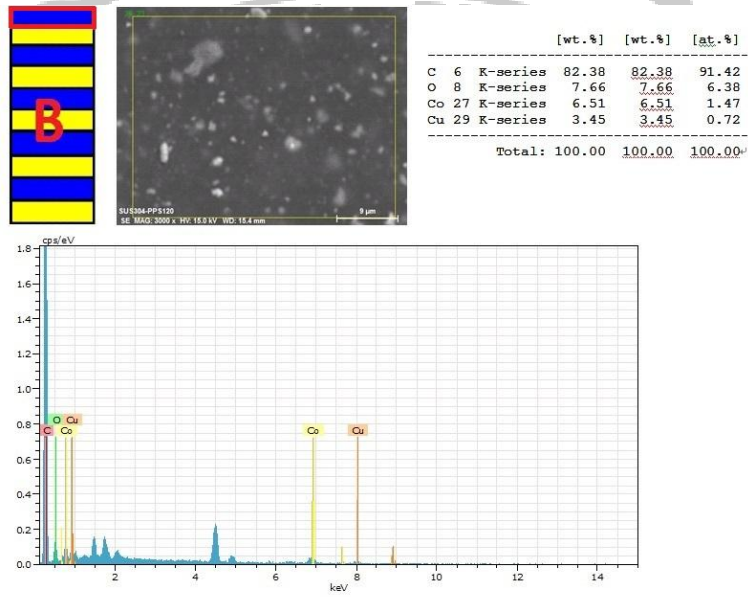


圖 4-34 分層 B 之斜切面 Co 層 EDS 分析

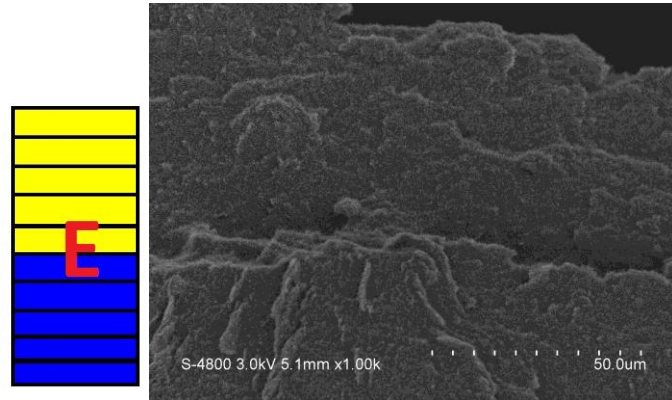


圖 4- 35 分層 E 之斜切面 SEM 圖 1000 倍

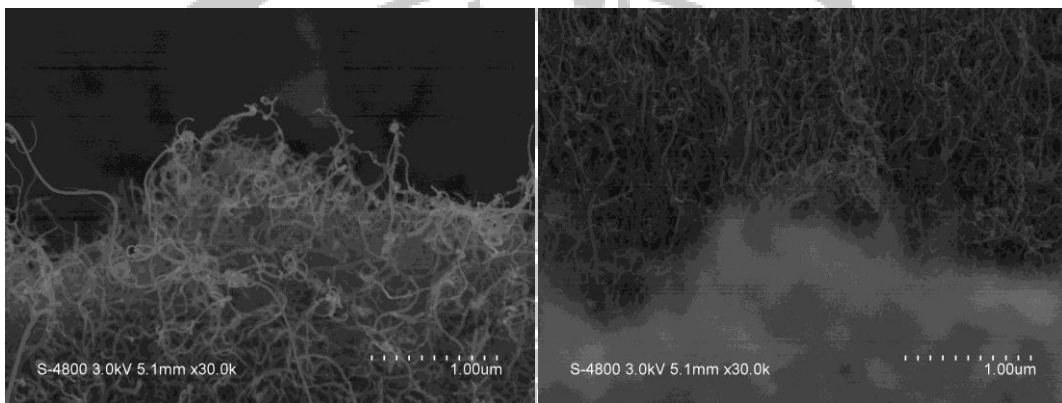


圖 4- 36 分層 E 之斜切面 SEM 圖 30000 倍

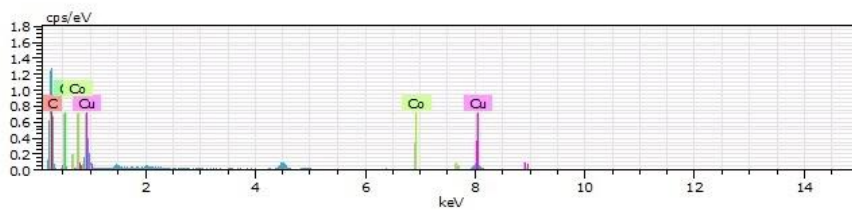
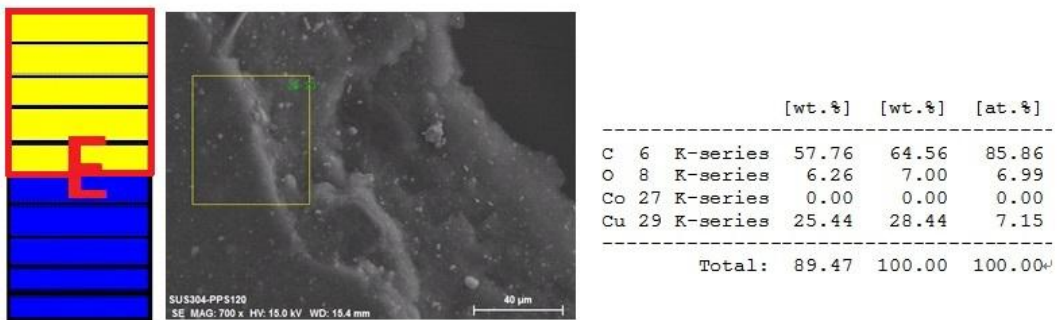


圖 4- 37 分層 E 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

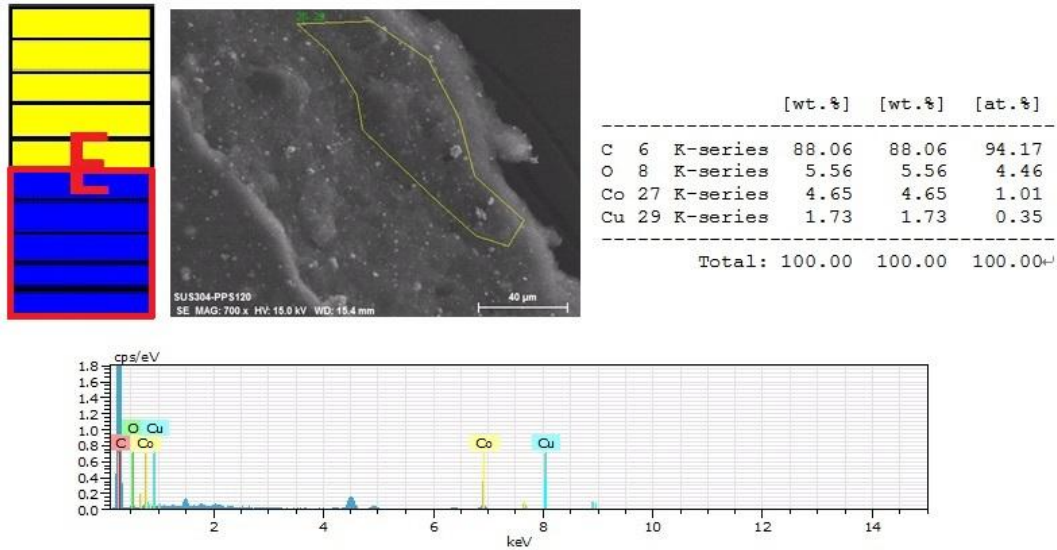


圖 4-38 分層 E 之斜切面 Co 層 EDS 分析

4.5.3 分層 B、C、D 之微波量測

從傳輸損耗如圖 4-38 可以看到，分層 B、C 皆小於 -3dB，傳輸損耗極小，而分層 D 大於 -3dB，在 19GHz 達到最大損耗 -6.7dB，從吸收損耗如圖 4-40 也可看到分層 D 的吸波性能明顯大於分層 B、C，從上述現象皆顯示出在交錯分層中加入兩層純碳管分層可增加吸收。

在交錯分層中加入兩層純碳管分層能夠增加吸波性能原因可從磁導率如圖 4-41 的變化中看出分層 D 之磁導率大過分層 B、C，這是因為交錯分層在加入純碳管層之後會使鈷分層內鈷奈米粉體的密度增加，鈷奈米粉體的密度增加表示磁區的集中造成磁導率變大吸波性

能增加。

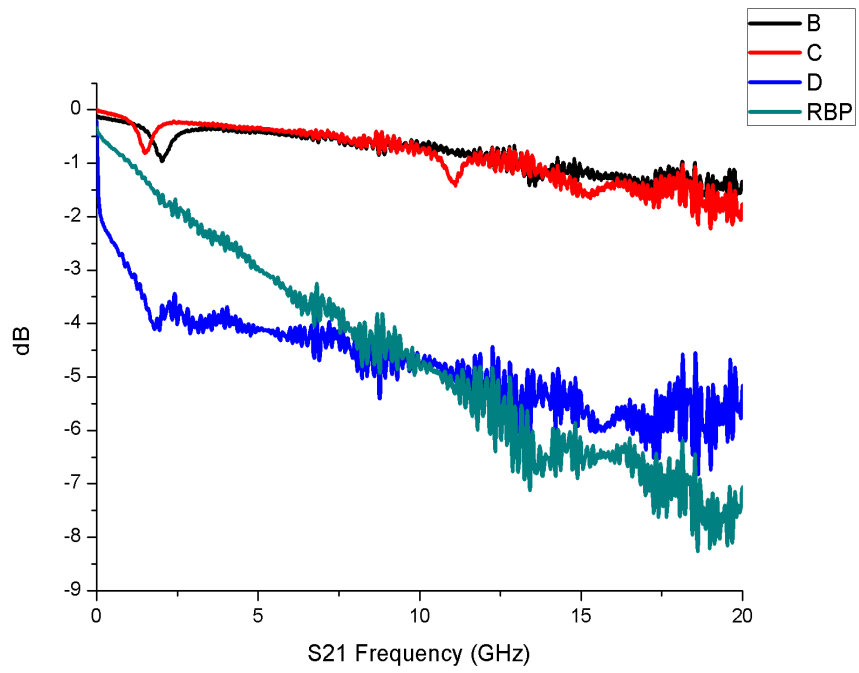


圖 4-

39 分層 B、C、D 之傳輸損耗 S21

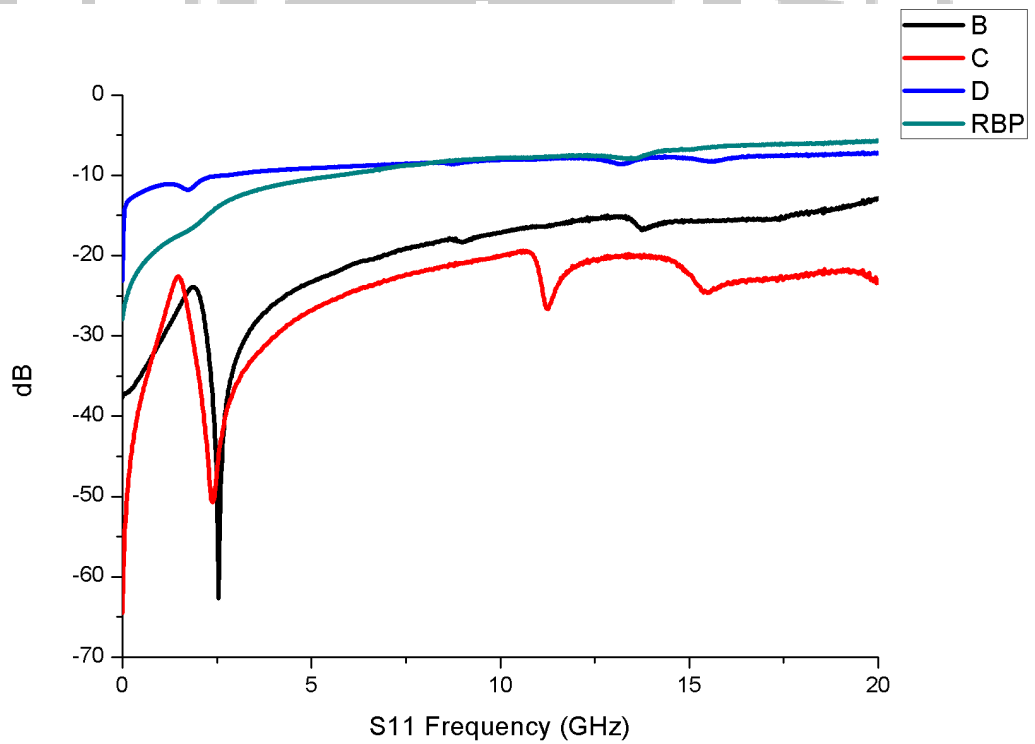


圖 4- 40 分層 B、C、D 之傳輸損耗 S11

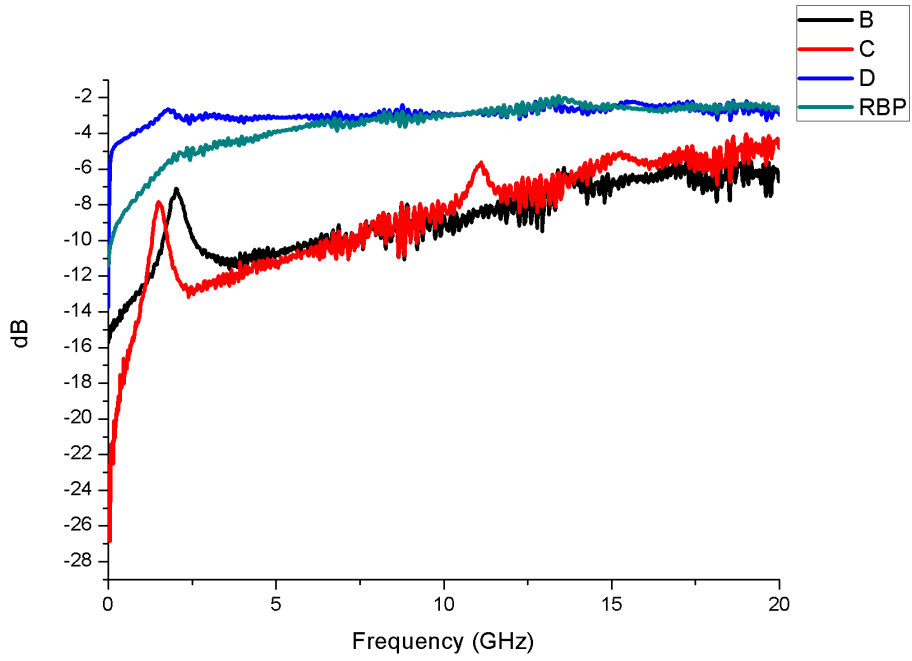
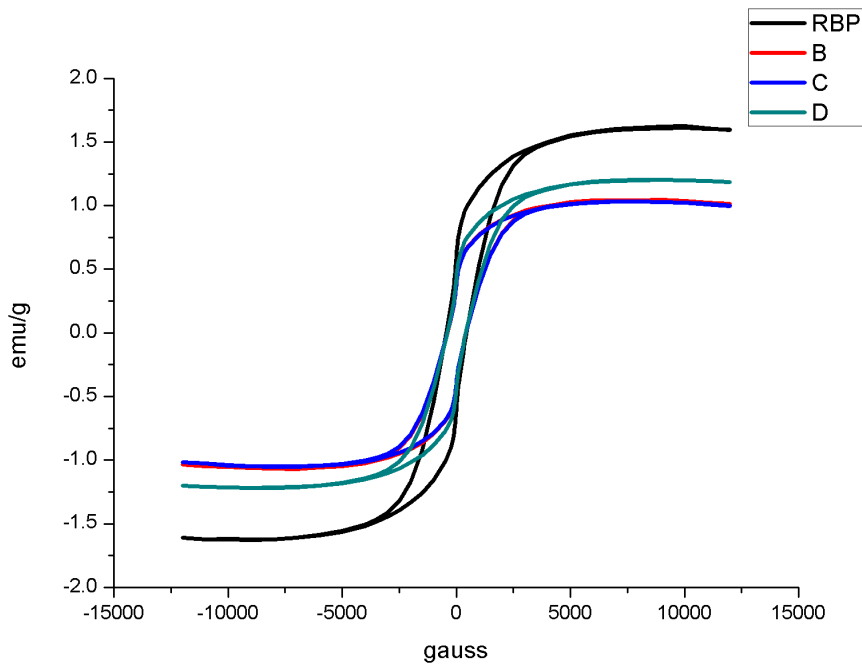


圖 4- 41 分層 B、C、D 之吸收損耗



	RBP	B	C	D
磁導率	367.6	261.7	258.3	284.5

圖 4- 42 分層 B、C、D 之磁滯曲線及磁導率

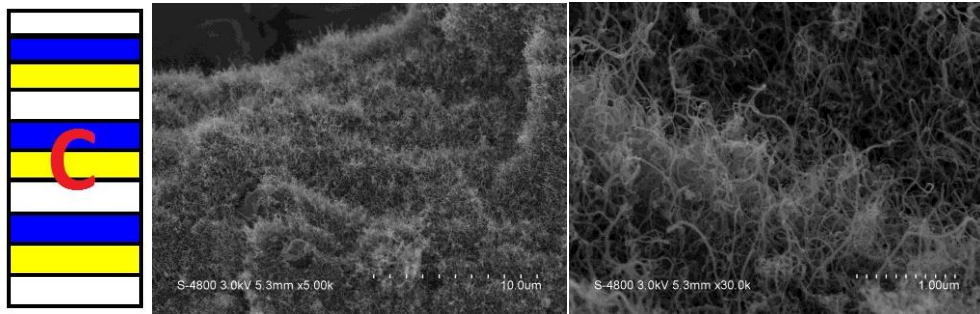


圖 4-43 分層 C 之斜切面 SEM 圖 5000 倍與 30000 倍

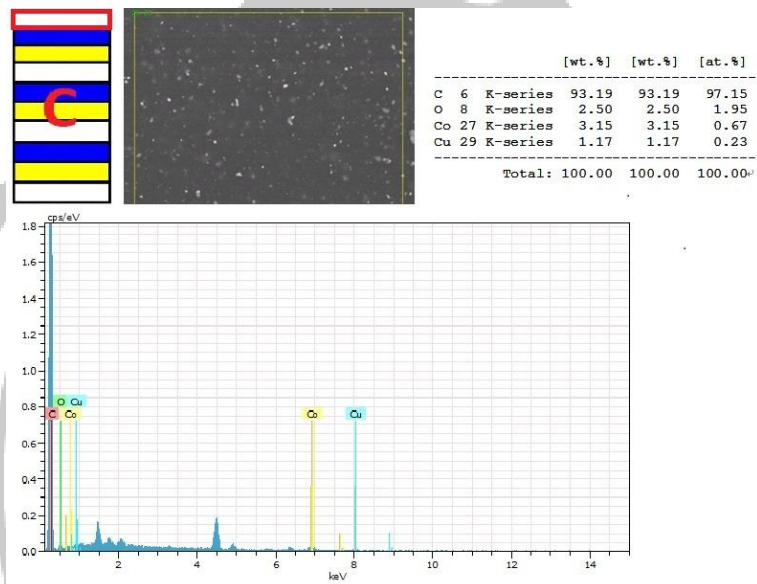


圖 4-44 分層 C 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

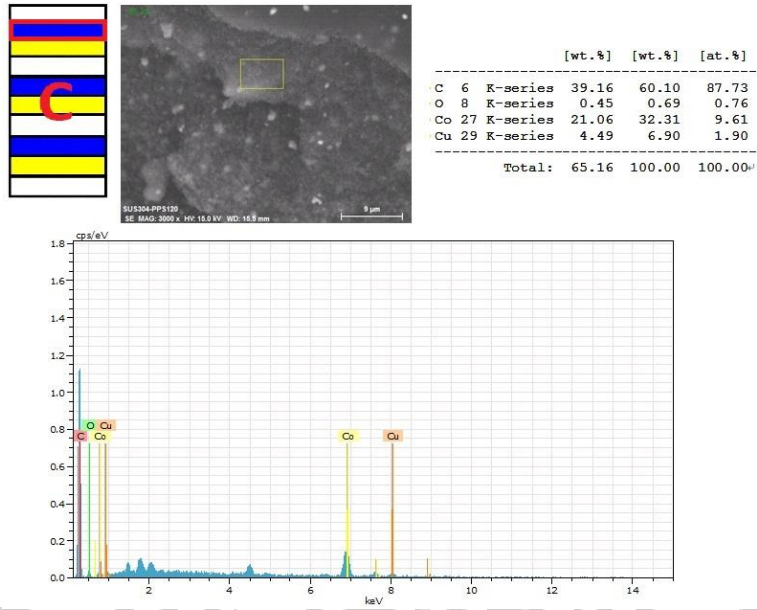


圖 4-45 分層 C 之斜切面 Co 層 EDS 分析

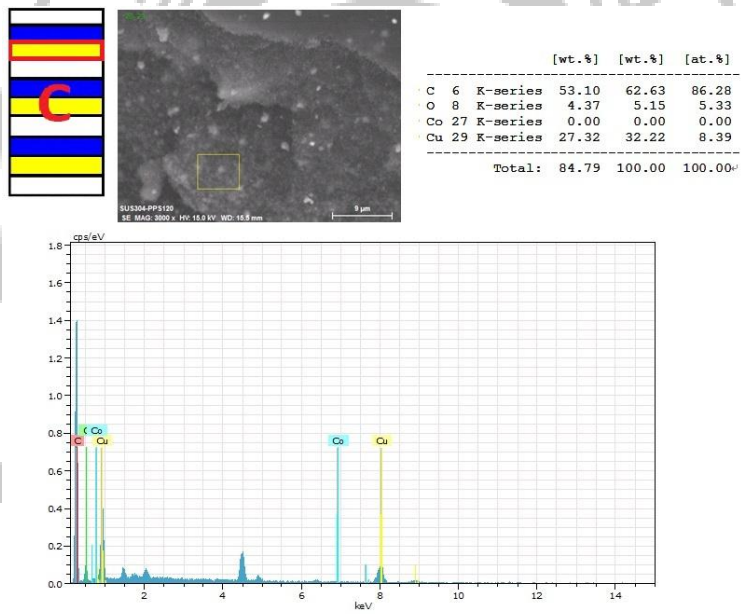


圖 4-46 分層 C 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

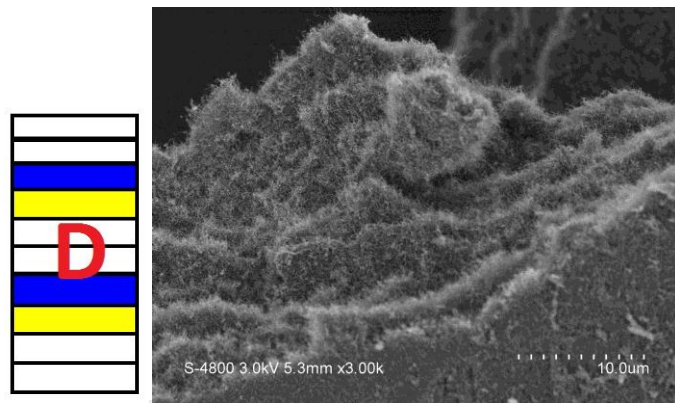


圖 4-47 分層 D 之斜切面 SEM 圖 3000 倍

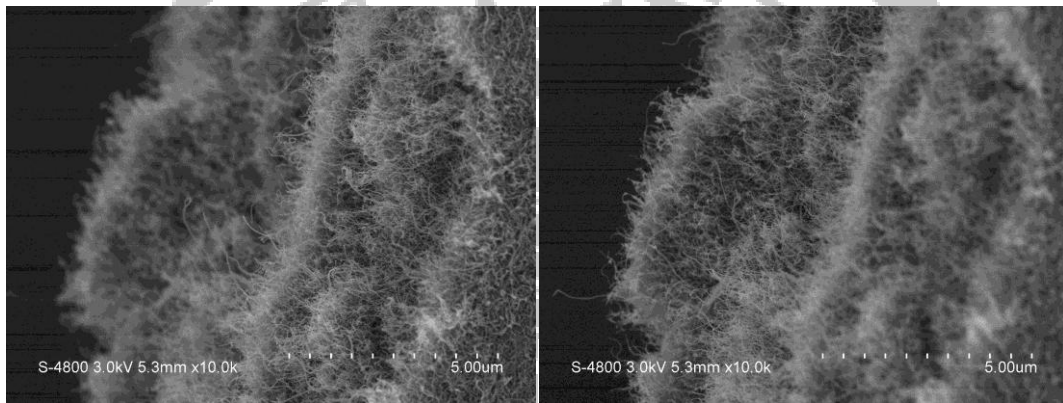


圖 4-48 分層 D 之斜切面 SEM 圖 10000 倍

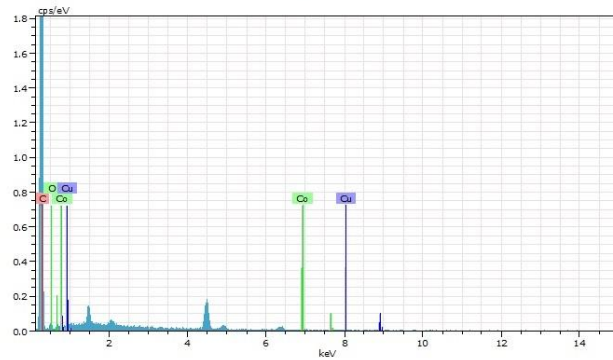
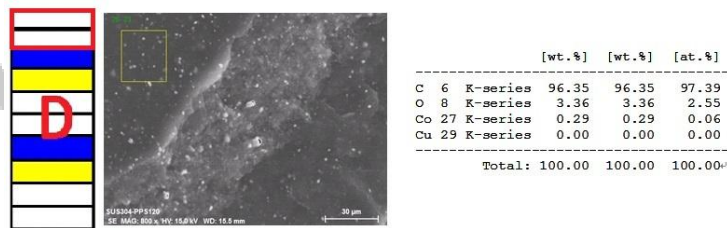


圖 4-49 分層 D 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

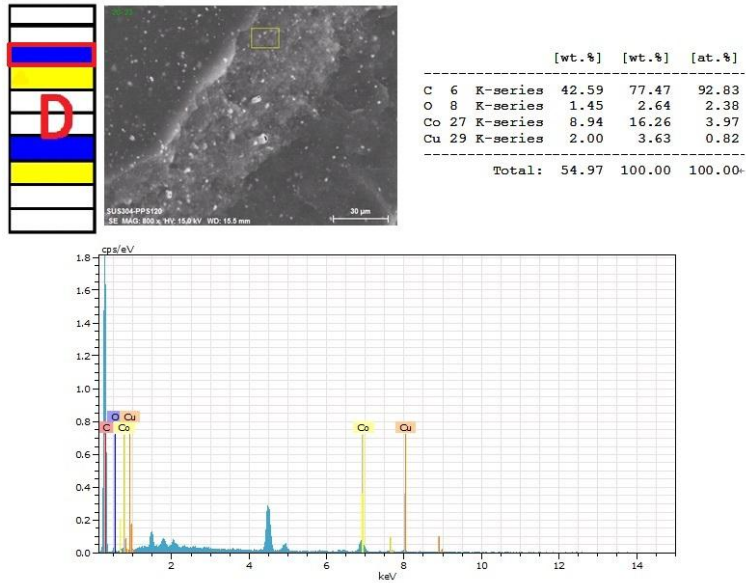


圖 4-50 分層 D 之斜切面 Co 層 EDS 分析

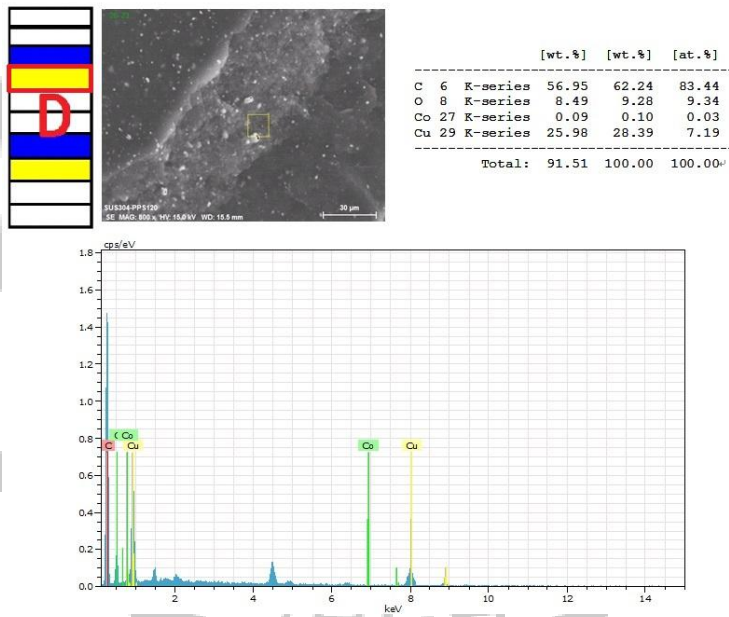


圖 4-51 分層 D 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

4.5.4 分層 F、I 之微波量測

首先看到傳輸損耗如圖 4-50，可以看到分層 F 的傳輸損耗明顯較

分層 I 大最大損耗達-11.1dB，分層 I 則可以觀察到與分層 E 相近的介面特性，在 16.02GHz 有最大損耗-4.76dB。

儘管分層 I 藉由介面效應增加吸波性能，但是吸收損耗如圖 4-52 仍然不如分層 F，原因可由兩方面探討，首先從磁導率如圖 4-53 來看，分層 F 因為鈷分層數較少使得鈷奈米粉體分佈較密集磁區集中，因此磁導率較大吸波性能較好，再來可從結構探討，分層 F 中央有氧化銅分層，同樣的因為分層數較少使得氧化銅奈米粉體分佈密集，因此與前述摻雜 50%氧化銅之巴克紙相同有明顯反射，因此當波進入分層 F 後，首先通過碳管損耗體，接著受到鈷分層磁性影響，使得波受到一些損耗，再來接觸到氧化銅層反射，反射後的波再度經由鈷分層、純碳管層回到材料表面並且再度反射，在多次來回後使波的損耗越來越大，增加分層 F 的吸波性能。

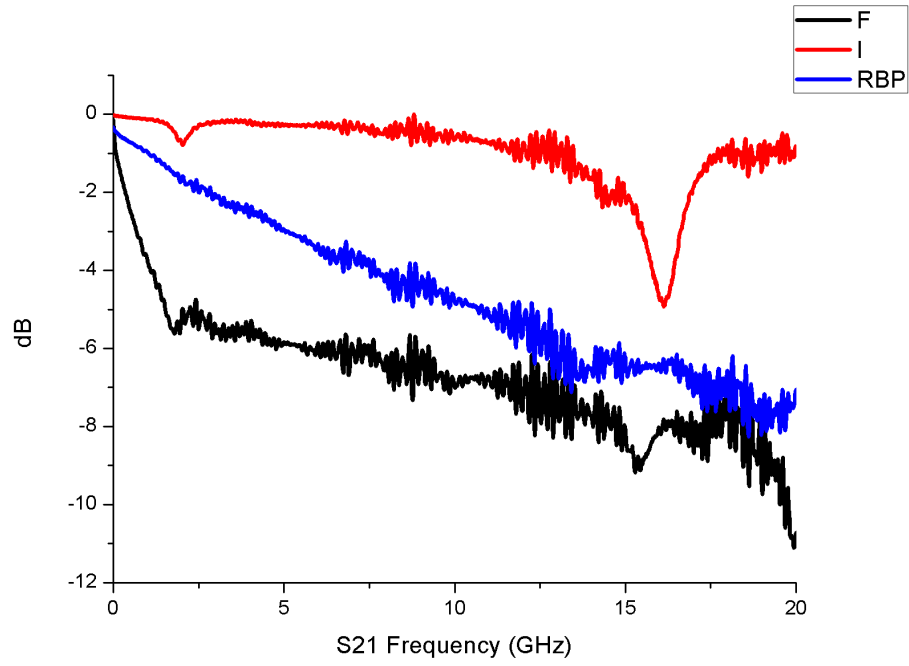


圖 4- 52 分層 F、I 之傳輸損耗 S21

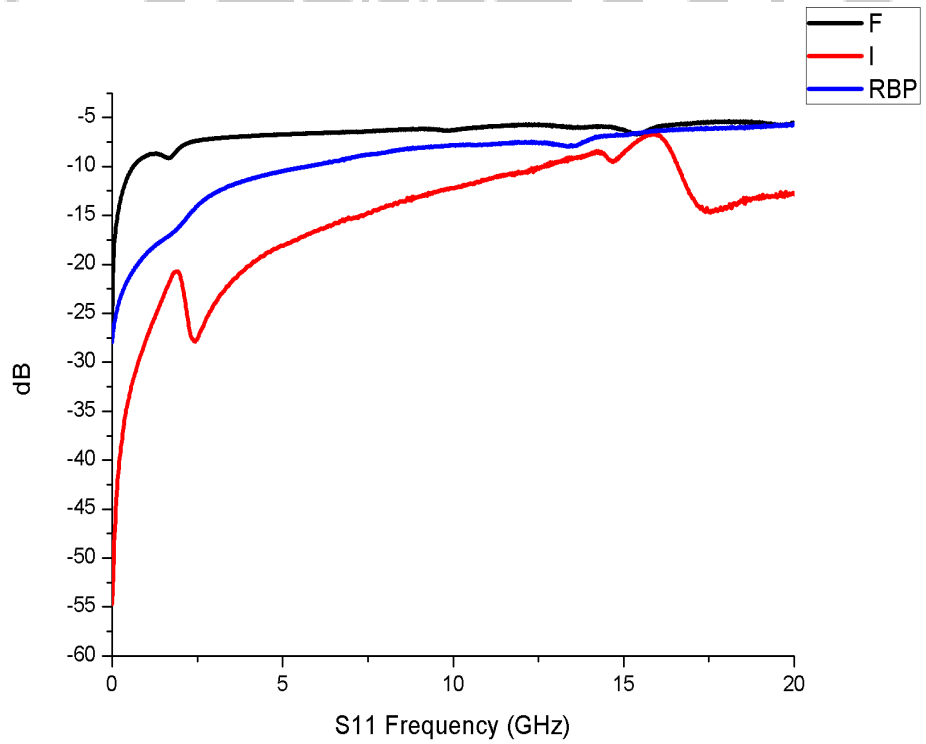


圖 4- 53 分層 F、I 之反射損耗 S11

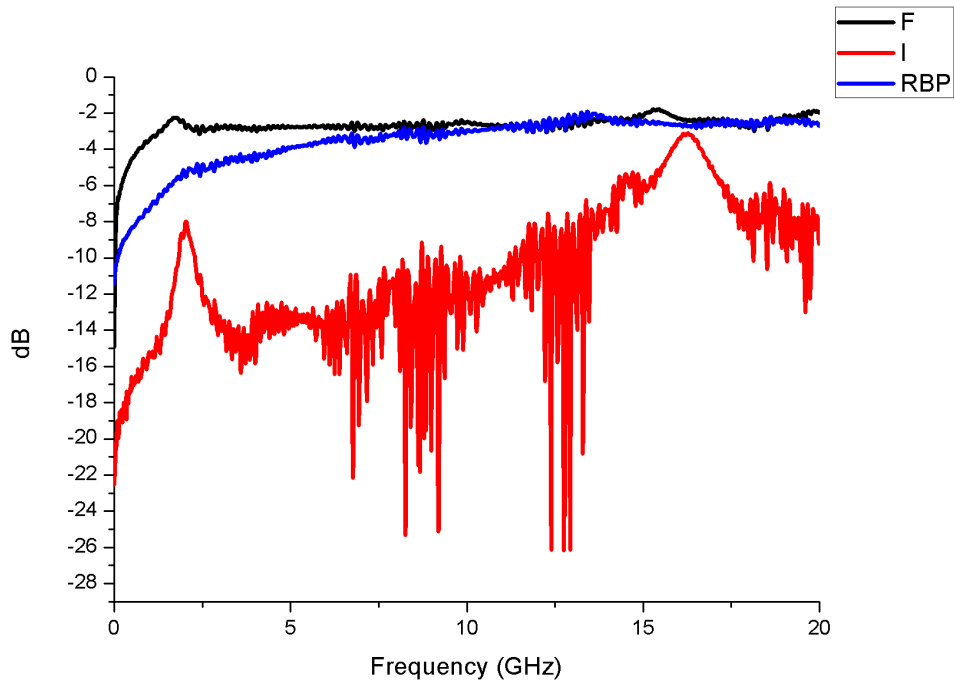
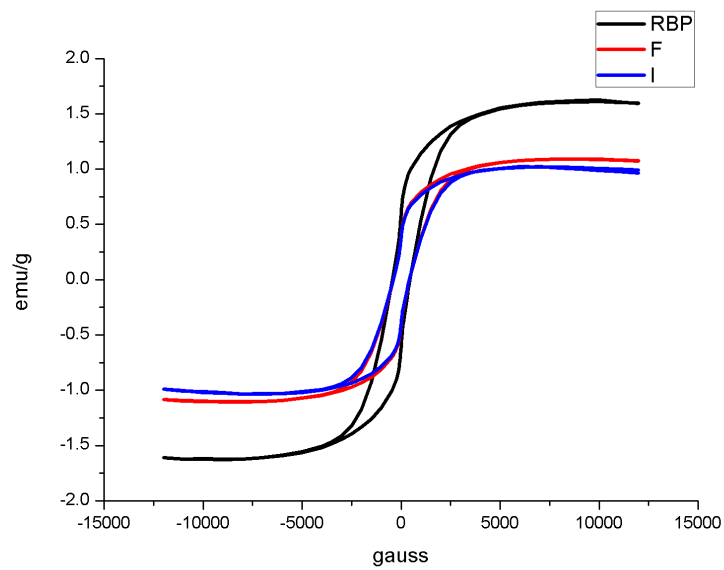


圖 4-54 分層 F、I 之吸收損耗



	RBP	F	I
磁導率	367.6	262.1	261.2

圖 4-55 分層 F、I 之傳輸損耗 S21

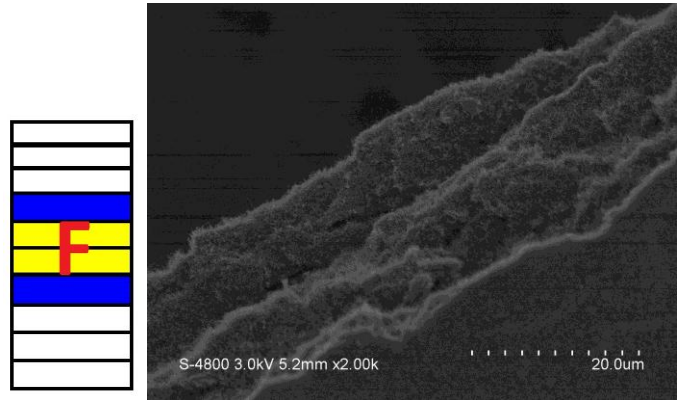


圖 4-56 分層 F 之斜切面 SEM 圖 2000 倍

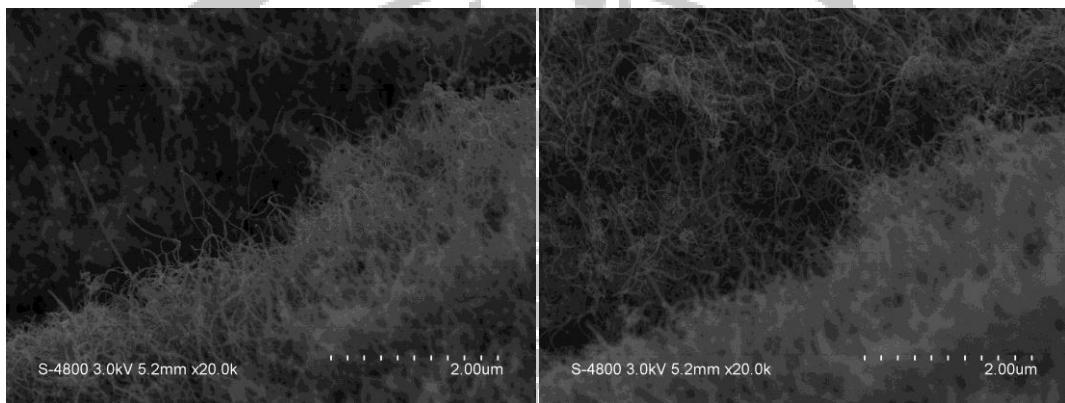


圖 4-57 分層 F 之斜切面 SEM 圖 20000 倍

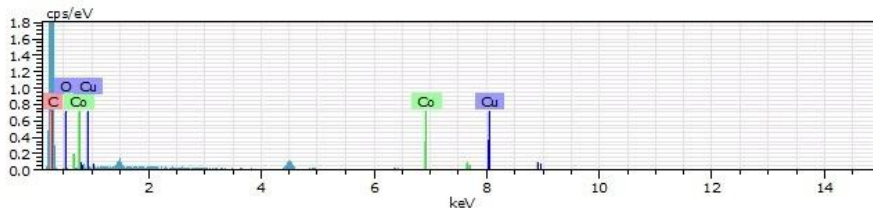
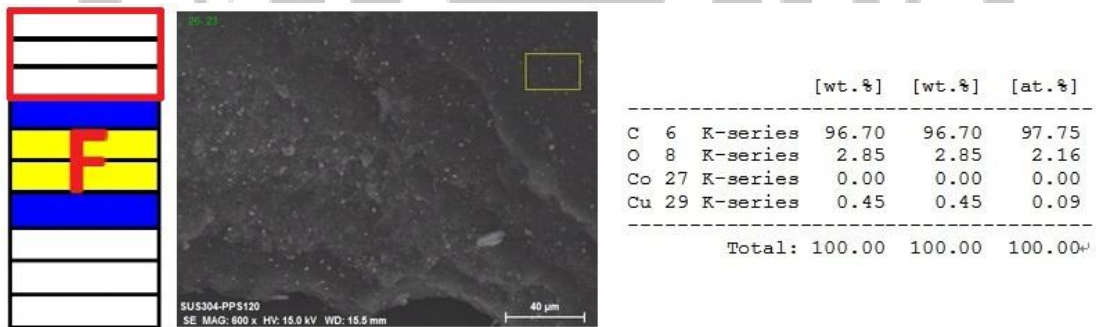


圖 4-58 分層 F 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

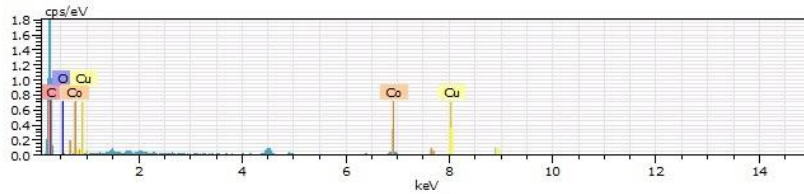
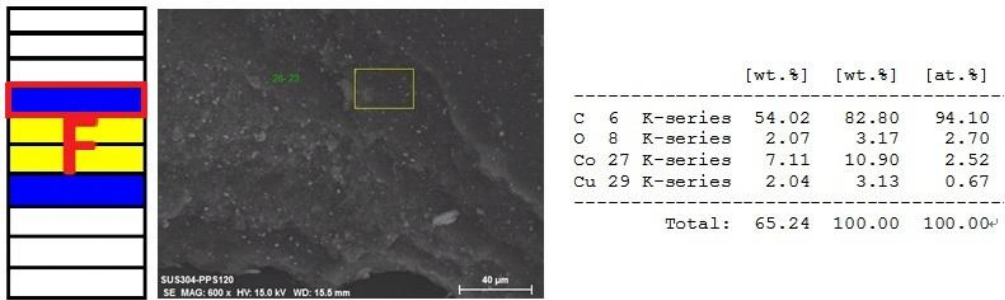


圖 4-59 分層 F 之斜切面 Co 層 EDS 分析

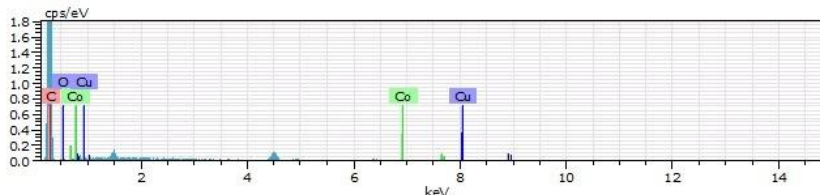
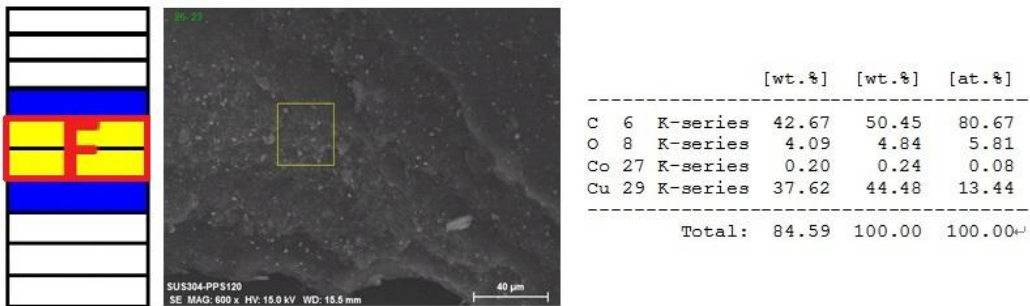


圖 4-60 分層 F 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

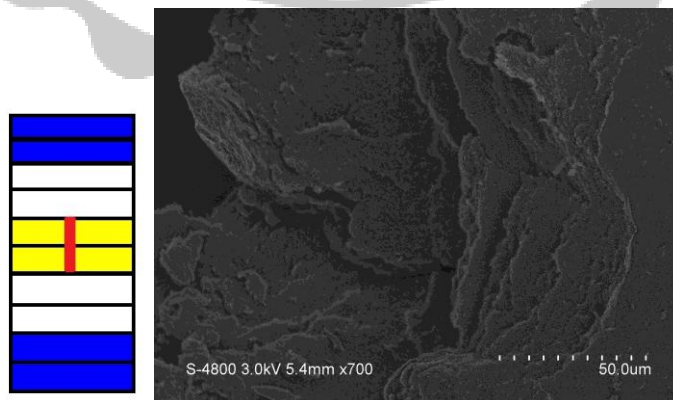


圖 4-61 分層 I 之斜切面 SEM 圖 700 倍

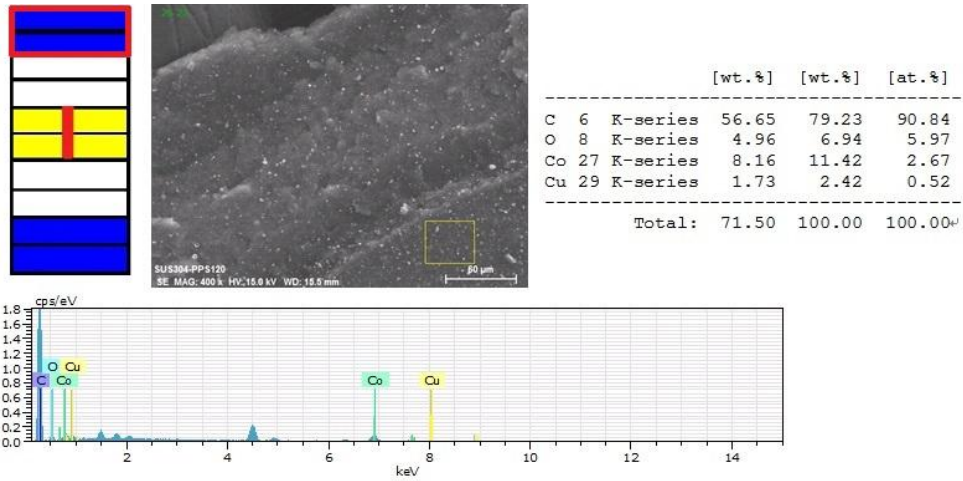


圖 4- 60 分層 I 之斜切面 Co 層 EDS 分析

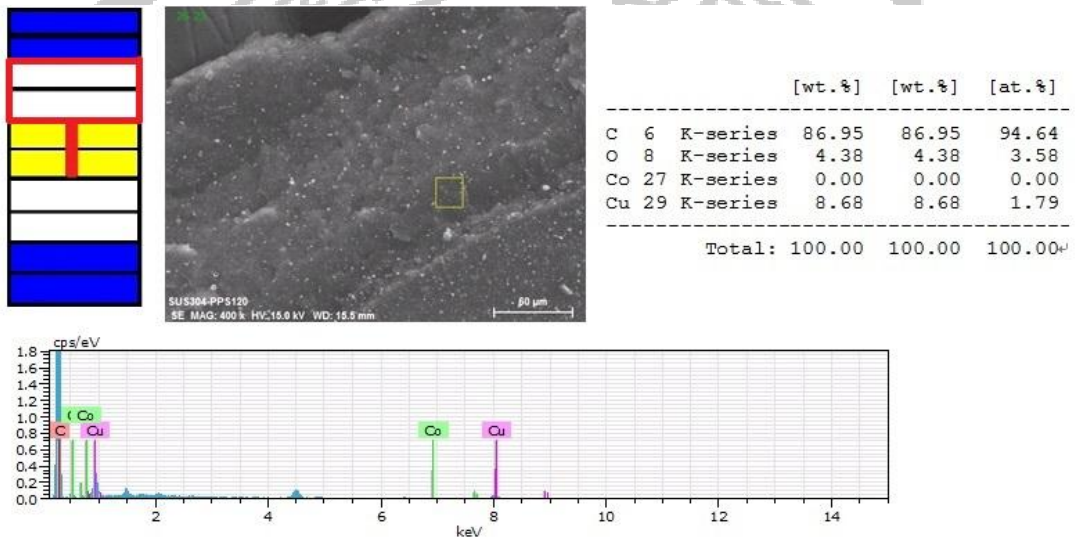


圖 4- 62 分層 I 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

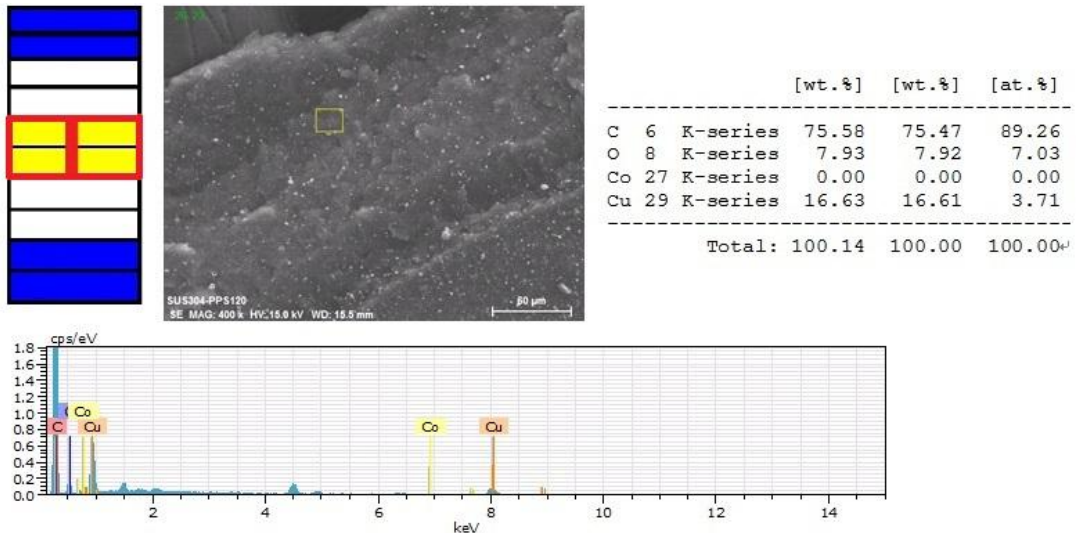


圖 4-63 分層 I 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

4.5.5 分層 G、H 之微波量測

首先看到傳輸損耗如圖 4-63，可以看到分層 G 的傳輸較損耗分層 H 大，在 18.6GHz 達最大損耗-9.3dB，而反射損耗如圖 4-64 也是分層 G 大於分層 H，從吸收損耗如圖 4-65 來看分層 G 及分層 H 則是無明顯差距皆在-3dB 左右，由此可知，在鈷分層及氧化銅分層數量相同的情況下，無論純碳管層是包覆鈷分層及氧化銅或是介於鈷分層及氧化銅之間，對於吸波性能的影響可說是微乎其微。

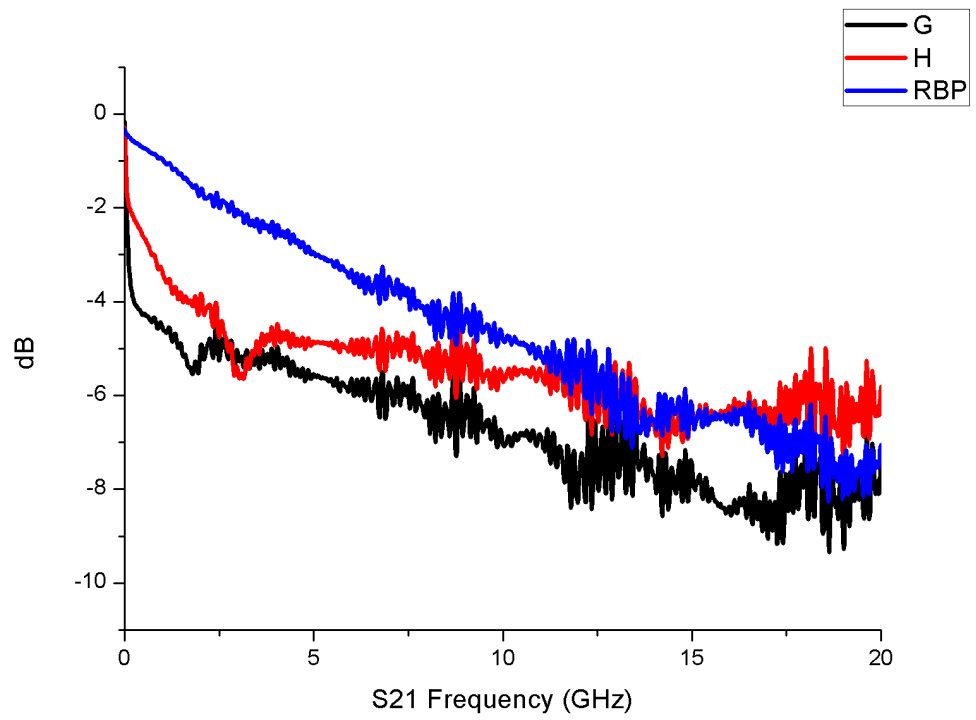


圖 4- 64 分層 G、H 之傳輸損耗 S21

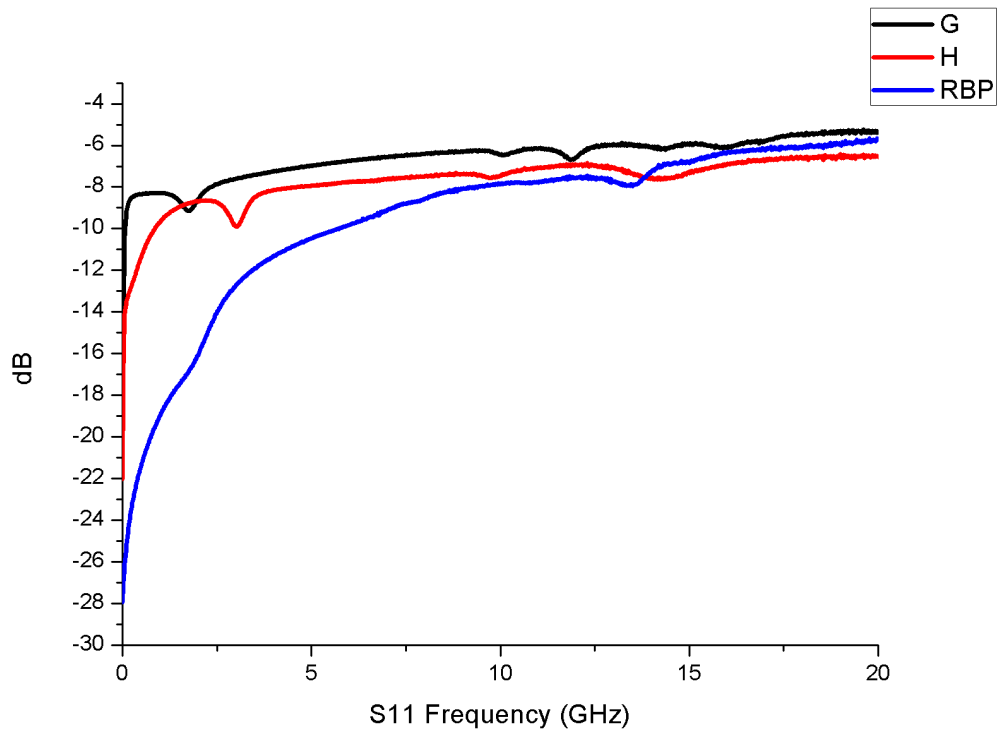


圖 4- 65 分層 G、H 之反射損耗 S11

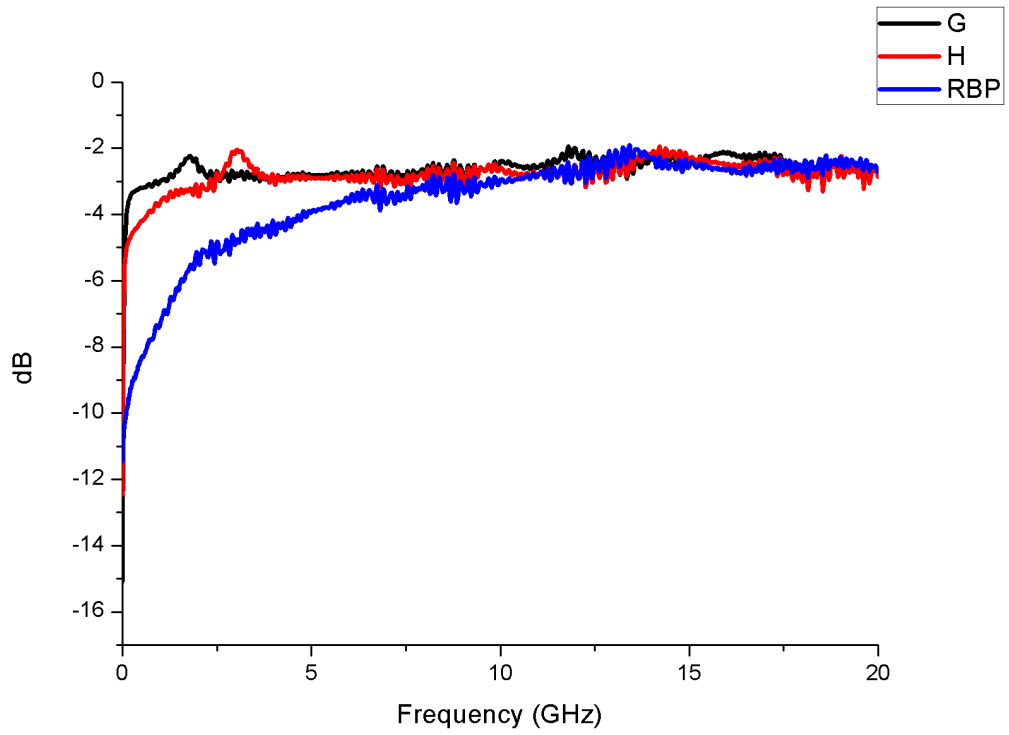
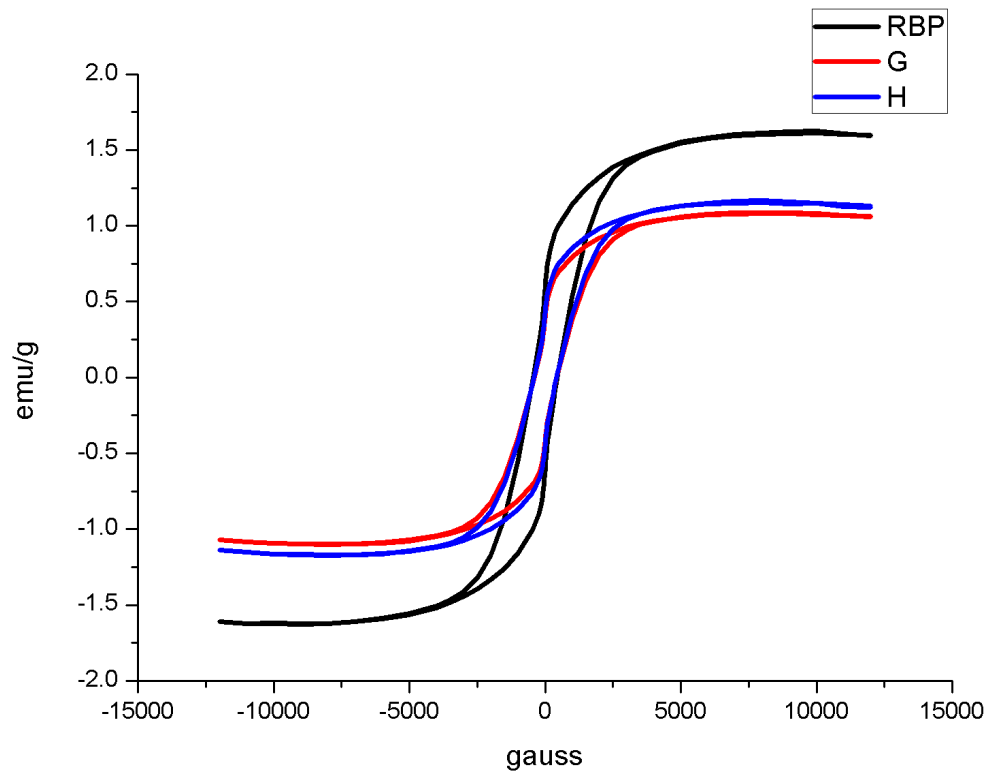


圖 4- 66 分層 G、H 之吸收損耗



	RBP	G	H
磁導率	367.6	261.7	263.9

圖 4- 67 分層 G、H 之磁滯曲線及磁導率

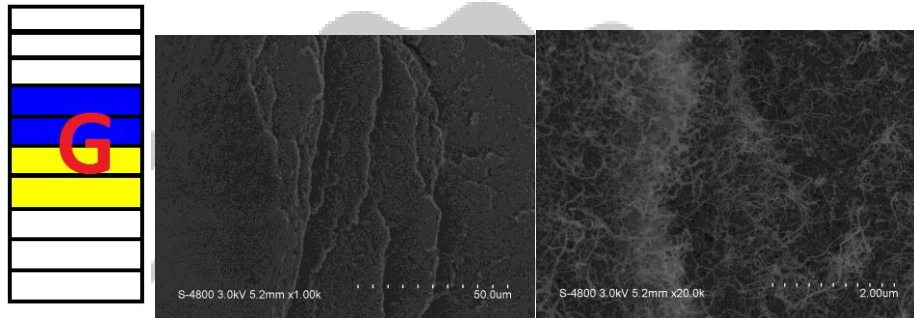


圖 4- 68 分層 G 之斜切面 SEM 圖 1000 倍與 20000 倍

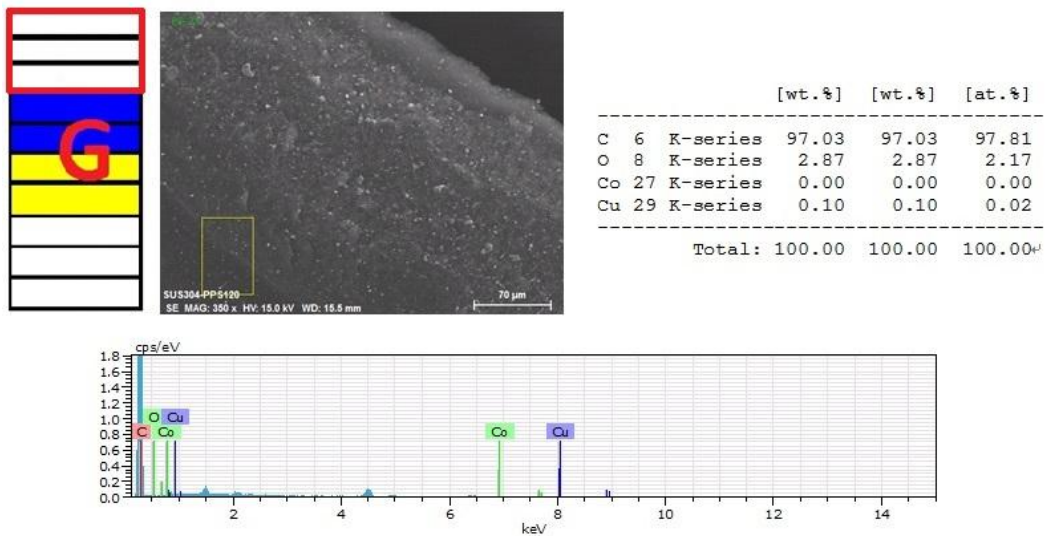


圖 4- 69 分層 G 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

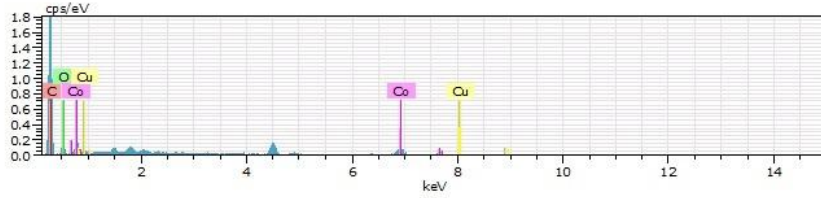
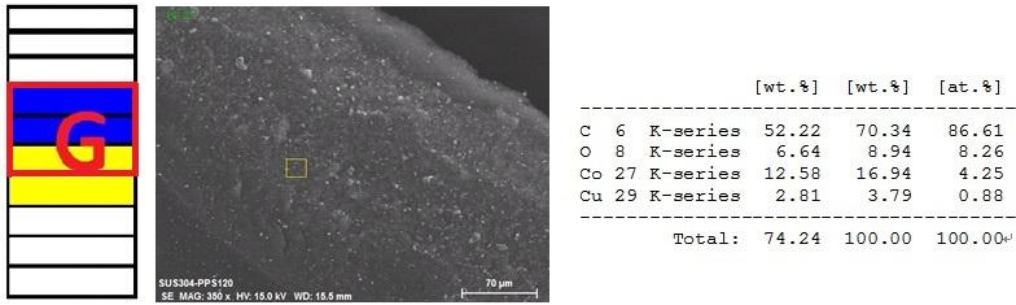


圖 4-70 分層 G 之斜切面 Co 層 EDS 分析

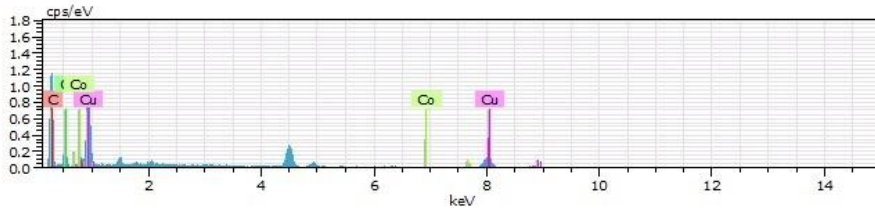
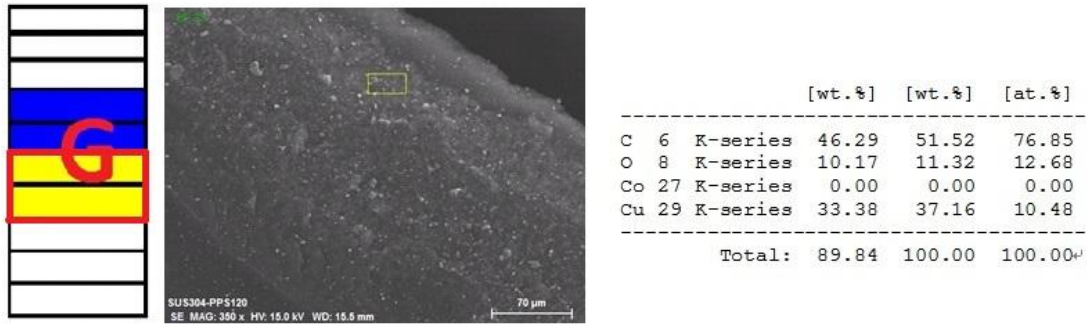


圖 4-71 分層 G 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

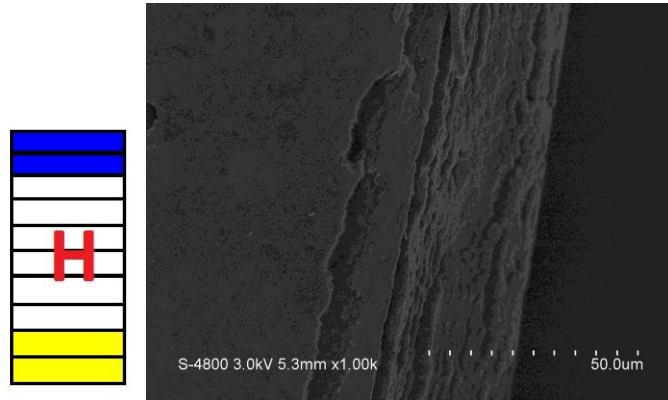


圖 4- 72 分層 H 之斜切面 SEM 圖 1000 倍

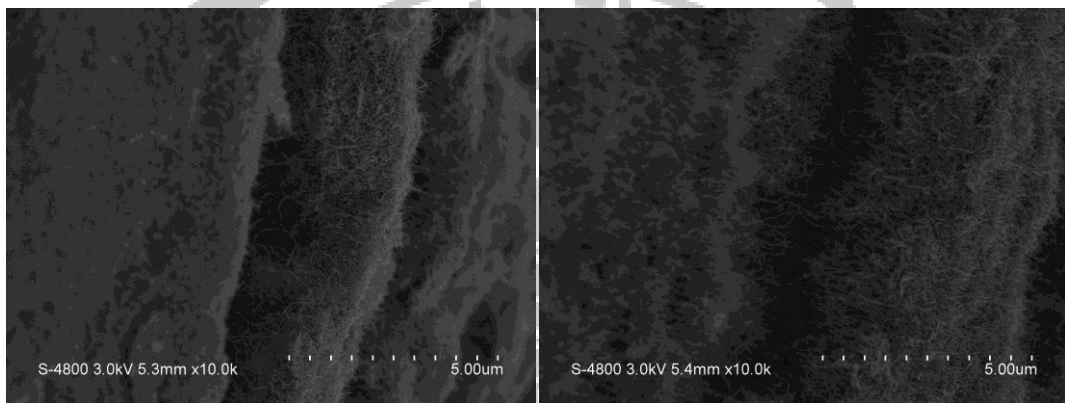


圖 4- 73 分層 H 之斜切面 SEM 圖 10000 倍

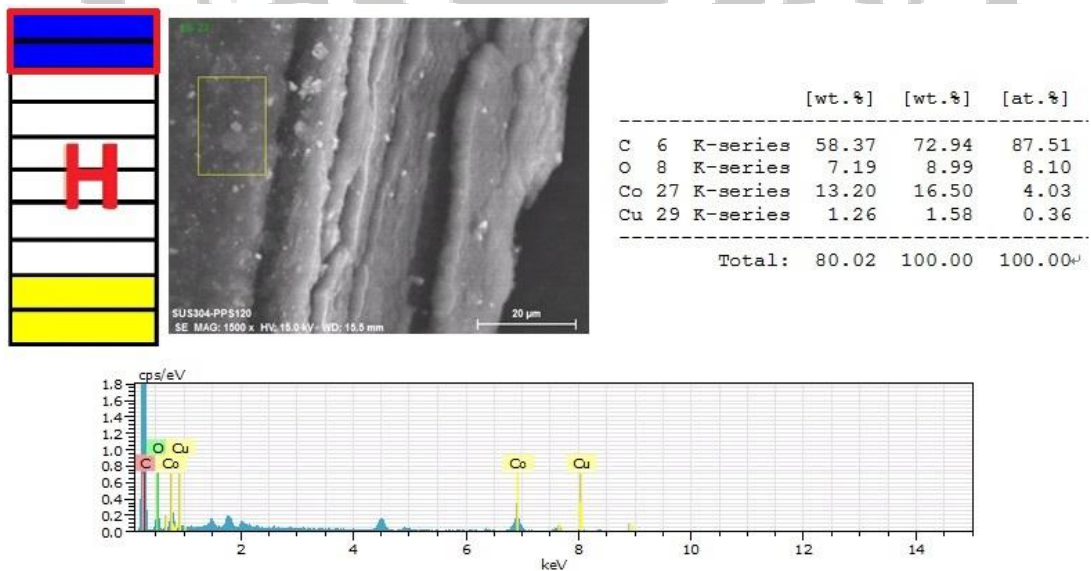


圖 4- 74 分層 H 之斜切面 Co 層 EDS 分析

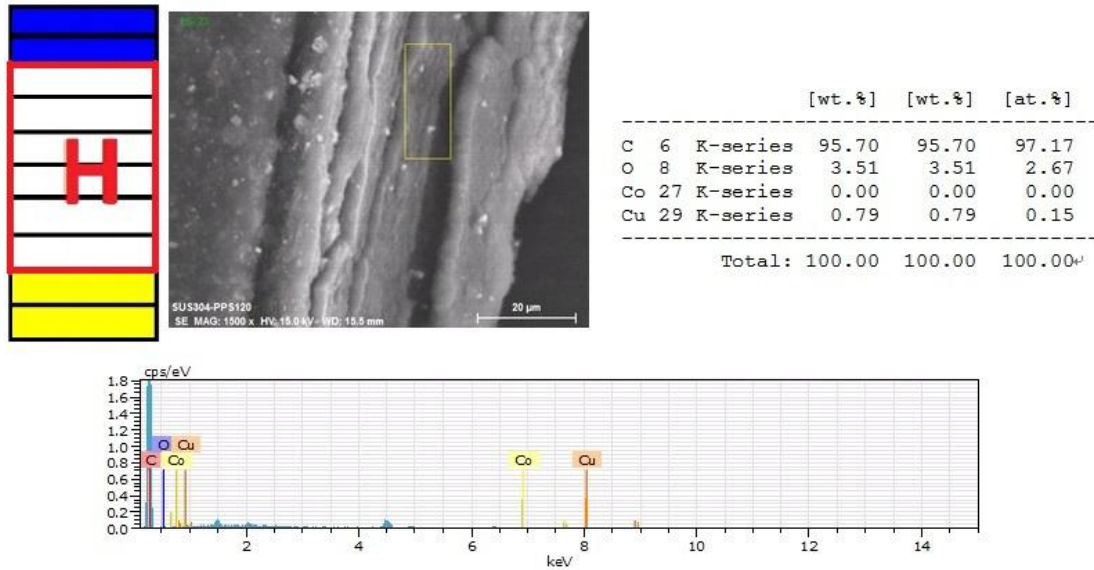


圖 4-75 分層 H 之斜切面 CNT 層 EDS 分析

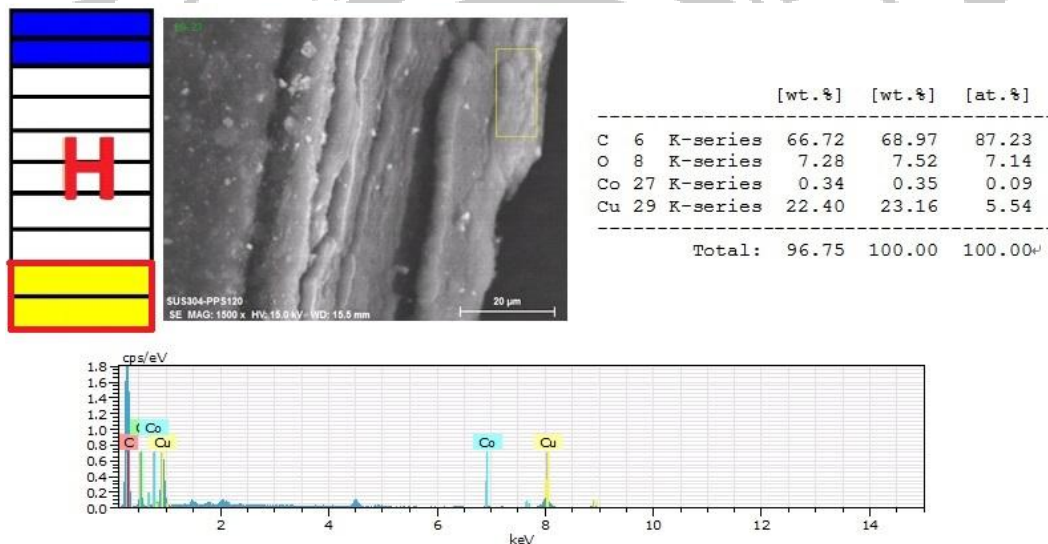


圖 4-76 分層 H 之斜切面 CuO 層 EDS 分析

4.6 巴克紙之吸波貼片實驗

本實驗的主題為微波吸收，目的是希望能藉由奈米碳管紙的輕、薄加上可撓性的特性加上微波吸收的特性，開發出輕薄具可撓性的吸

波貼片，因此在結束微波吸收量測後，設計了一個小實驗驗證巴克紙做為吸波貼片的可行性。

實驗中使用巴克紙將天線覆蓋住，接著利用電波暗室量測比較巴克紙覆蓋前後的天線場型圖，實驗中因天線的頻段限制，所以量測頻段設定於 6800MHz，同時為了避免巴克紙與天線直接接觸，因此在巴克紙與天線之間增加一層絕緣薄膜。

從量測結果可以發現在巴克紙覆蓋過後場型圖明顯從飽滿的圓形變為表面向內萎縮的不規則形狀，且顏色也從訊號強的紅色轉變為訊號弱的綠色，表示巴克紙在覆蓋天線之後，對於波的傳遞有明顯的損耗，由此來看使用巴克紙做為吸波貼片是可行的。

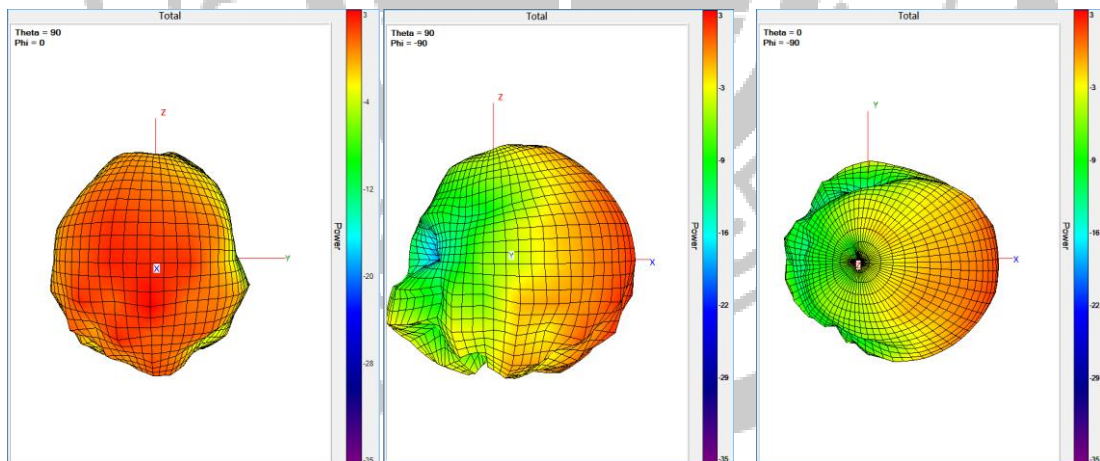


圖 4- 77 天線場型圖

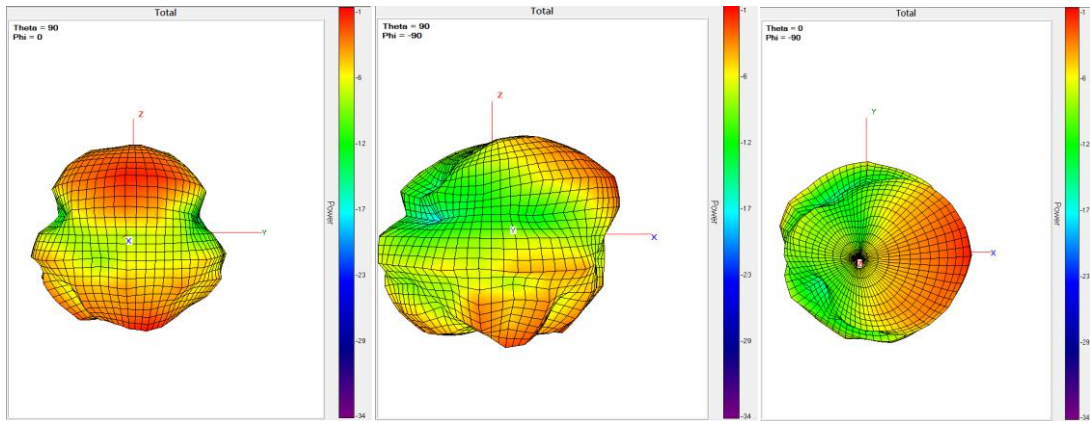


圖 4-78 覆蓋巴克紙之天線場形圖



圖 4-79 天線實驗樣本實體圖

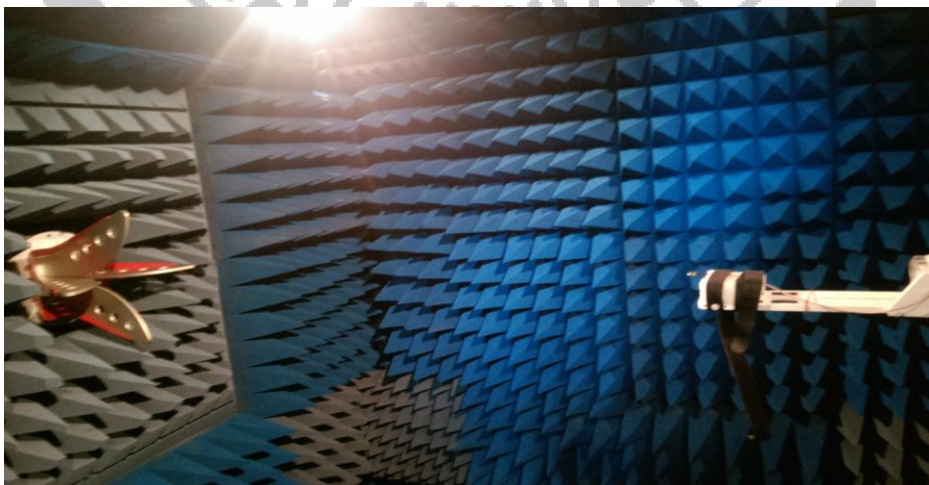


圖 4-80 電波暗室實體圖

第五章 結論

5.1 結論

1. 奈米碳管紙在摻雜奈米粉體之後，因本身碳管數量的減少造成磁導率的下降，反而會導致吸波性能的下降。
2. 摻雜鈷粉體時，因為鈷粉體本身帶有磁性的緣故，因此隨著摻雜比例的提升，磁區分佈變得密集而提升了磁滯現象進一步而產生較好的吸波性能。
3. 氧化銅粉體在摻雜 10% 時因介電質透波性的影響使得反射損耗大幅減少。在頻率 2.6GHz 有最小反射-49.7dB，但隨著摻雜比例增加至 50%，因為出現阻抗的不匹配，導致波無法順利進入碳管消耗體而產生反射損耗，同時因摻雜的緣故，使得磁導率下降，導致最後吸收損耗還是不如純巴克紙。
4. 摻雜四氧化三鐵到 30% 以上時，磁性損耗效果明顯增加，其吸波性能不僅超越未摻雜之 RBP，且有寬頻段吸波的效果。

5. 不同的分層排列結構，可改變材料吸波的性能，當鈷粉體在分層分佈越密集，會使得磁區集中而提升磁導率，且當磁導率越大時，吸波性能越好。

5.2 未來展望

未來可利用摻雜改質、退火的方式增加巴克紙的吸波性能，並且利用多層結構的方式製作吸波貼片，未來可望使用於常用電器，藉以抑制過多的電磁波干擾，同時避免電磁波對人體的危害。



參考文獻

- [1] Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp.56-58., 1991.
- [2] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes", Nature, vol.358, pp.220-222, 1992.
- [3] Iijima S., Ichihashi T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, vol. 363, PP.603-605,1993.
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J.Vazquez and R.Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", Nature, vol. 363, pp.605-607, 1993.
- [5] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Physical Review Letters, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992
- [6] J. W. Mintmire. et al., Physical Review Letters, vol.68, 631-634,1992.
- [7] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim & Charles M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes", Nature, vol.391 pp.62-64, 1998
- [8] 成會名,張勁燕,"奈米碳管",五南圖書出版股份有限公司,2004
- [9] <http://case.ntu.edu.tw/hs/wordpress/?p=1655>
- [10] M. Hajian, K. T. Mathew and L. P. Lighthart, "Measurements of complex permittivity with waveguide resonator using perturbation technique", Microwave and Optical Technology Letters, vol. 21, pp. 269-272,1999.
- [11] R. G. Carter, "Accuracy of microwave cavity perturbation measurements", Microwave theory and techniques, IEEE Transactions on, vol. 49, pp. 918-923, 2001
- [12] <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=1629>
- [13] <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=22512>
- [14] <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=22506>
- [15] 黃進芳, "微波工程",五南圖書出版股份有限公司,2005.
- [16] Zhao Ling zhi ,HUShe jun ,LI Wei shan ,HE Qin yu ,CHEN Jun fang," Absorbing Mechanism and Progress of Wave absorbing Materials" Modern Defence Technology, Vol.35, Feb, 2007。
- [17] 陳睿瀚, "以傳輸線法量測氧化鋁改質奈米碳紙之微波量測", 翁海大學電機工程學系, 2013。
- [18] O.Karaagac "A Simple Way to Synthesize Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles in Air Atmosphere: Iron Ion Concentration Effect" IEEE Transactions on Magnetics, VOL. 46, NO. 12, DECEMBER 2010。
- [19] 林麗娟, 工業材料86期, p100~109, 1994

- [20] Kittle, Introduction to Solid State Physics, Chapter 2, 31, (1988)
- [21] <http://www.mast-tech.com.tw/Resistivity%20Measurement.pdf>
- [22] 張俊彥, 施敏, "半導體元件物理與製作技術", 高立, pp. 40-44, 1996.
- [23] Dieter K. Schroder, "SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION", Wiley, pp. 1-17, 1998.
- [24] J. W. Mayer and S. S. Lau, "ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE", Macmillian, pp. 34-35, 1990.
- [25] 劉日新, "鋁膜微波微帶之製作及其電導之頻率溫度響應", 國立清華大學物理學系, 1998

