

第四章結果與討論

本實驗以矽(Si)為基質，利用鐵(Fe)為催化劑，以甲烷(CH₄)與氫氣(H₂)為反應氣源，在同一試片成長奈米碳材，背面為多壁奈米碳管(MW-CNTs)與正面海藻狀片狀結構(nano-flake, CNFs)，並將此兩結構濺鍍銀的奈米顆粒，以相同的氣體流速，並調整不同的濺鍍時間來控制其顆粒的大小；以這些奈米尺寸的銀顆粒來當表面增強拉曼散射光譜的活化因子(SERS-active)。最後以拉曼光譜觀察本身鍵結微弱的生物單染料分子 Rhodamine 6G，測試表面增強的效應是否有表現出來。

4.1 多壁奈米碳管(MW-CNTs)之合成

4.1.1 成長參數



表 4-1 合成多壁奈米碳管與海草狀奈米碳片的氫前處理條件參數

條件參數/組別		(A)	(B)	(C)
H ₂ 電漿前處理	催化劑(厚度)	Fe (10nm)	Fe (10nm)	Fe (10nm)
	微波功率(W)	400	400	400
	壓力(torr)	10	10	10
	H ₂ 流量(sccm)	100	100	100
	反應時間(min)	5	5	10

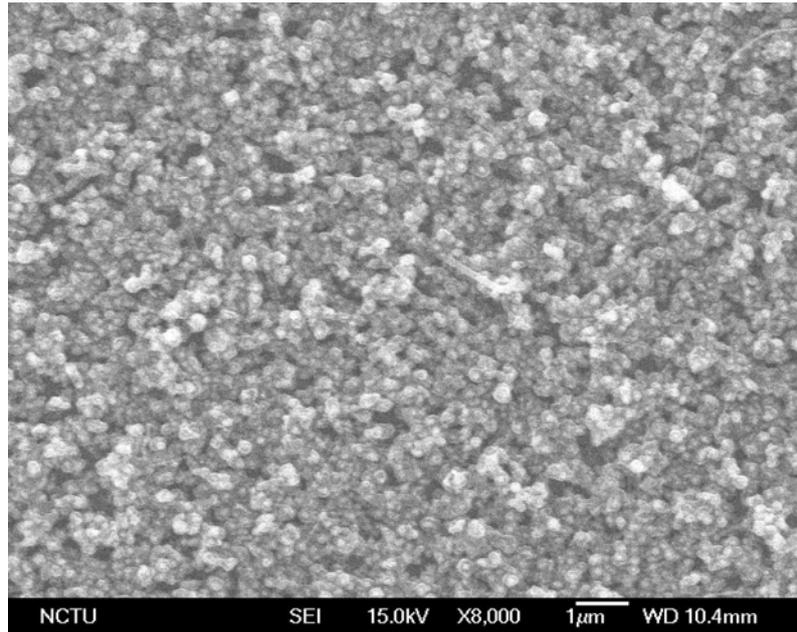
表 4-2 合成多壁奈米碳管與海草狀奈米碳片的成長條件條件參數

奈米碳材 成長階段	微波功率(W)	400	400	400
	壓力(torr)	10	10	10
	氣體流量比 (sccm/sccm)	CH ₄ /H ₂ =25/70	CH ₄ /H ₂ =25/70	CH ₄ /H ₂ =25/70
	偏壓(bias)	-100	-100	0
	反應時間(min)	10	20	20
	奈米碳管 (MW-CNTs) 成長情形	碳源包 覆著催 化劑 鐵(Fe)形 成碳球 的結 構，如圖 4-1	有稀少的 管出現，但 碳球依然 存在，其結 構，如圖 4-2	產生多壁 且糾結彎 曲的一維 多壁奈米 碳管，如圖 4-3
奈米碳片 (Nano-flake, CNFs) 成長情形	片狀碳源 包 覆著催 化劑(Fe)鐵 顆粒，且有 非常稀疏 碳管如圖 4-11	片狀結構 加明顯，且 長出如荊 棘般的藤 蔓形狀碳 管，如圖 4-12	碳源傾向 成長片狀 的結構，形 成了海草 狀的奈米 碳片，如圖 4-13	

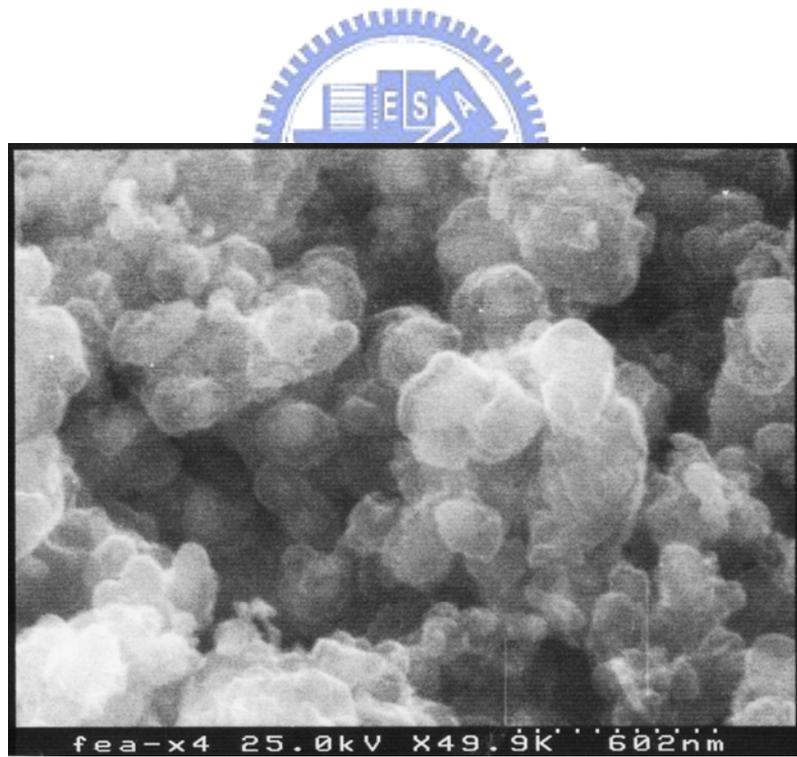
4.1.2 多壁奈米碳管的 HR-SEM 形貌觀察

由圖 4-1 可以看出在組別(A)的條件下，形成了包覆鐵(Fe)催化劑顆粒的碳球，圖(A-2)為圖(A-1)的放大，圖中並未發現碳管，可能原因是供給的碳源時間太短，於是增加了氣源的反應時間，即組別(B)的條件，發現有少數碳管形成，如圖 4-2，圖(B-2)為圖(B-1)的放大但是碳管仍非常稀少。猜測可能是氫電漿處理時間不夠使得催化劑鐵(Fe)薄膜，被氫分解的時間太少，而形成較大的鐵(Fe)顆粒，表面積不夠大，活性不夠，無法形成碳管，於是增加氫電漿處理時間，且不加偏壓，即組別(C)的成長條件，其成長的情形如圖 4-3 圖，(C-2)為圖(C-1)的放大，為預期的一維彎曲且糾結的多壁奈米碳管結構。



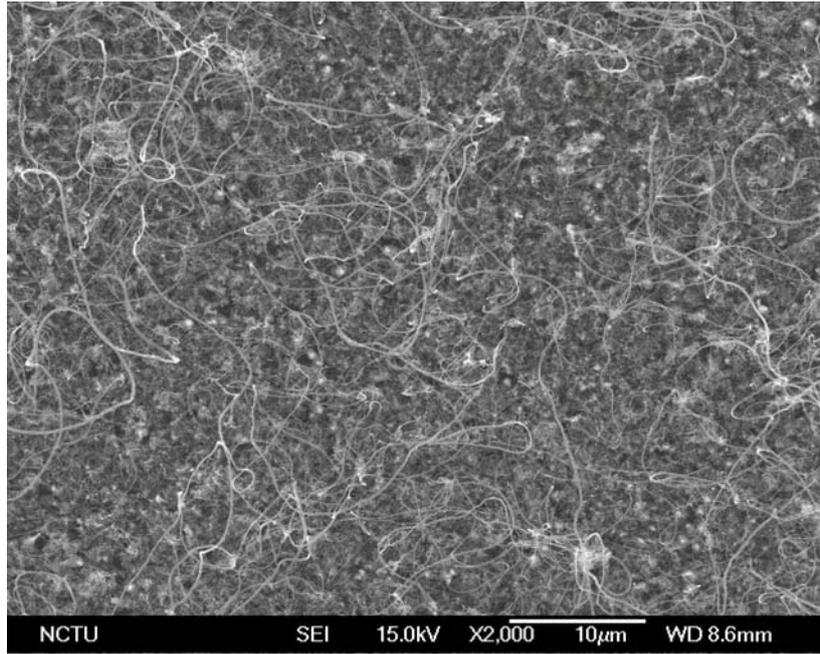


(A-1)

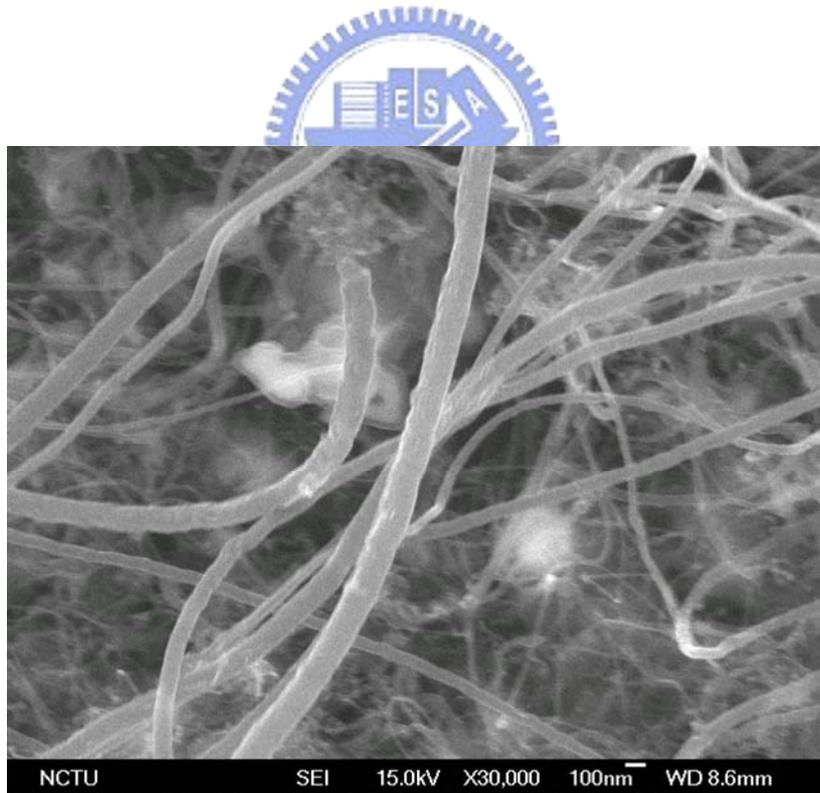


(A-2)

圖 4-1 組別(A)之成長情形

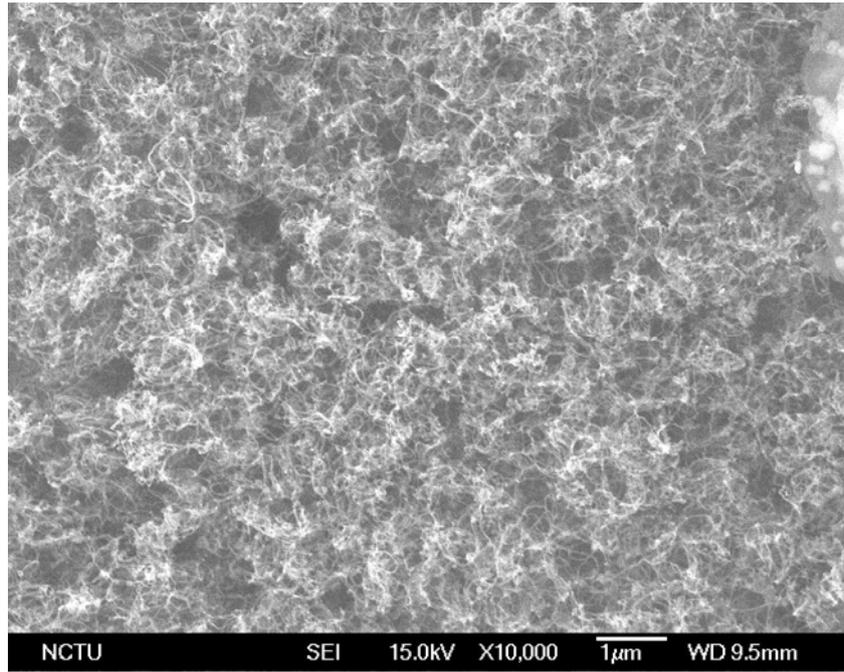


(B-1)

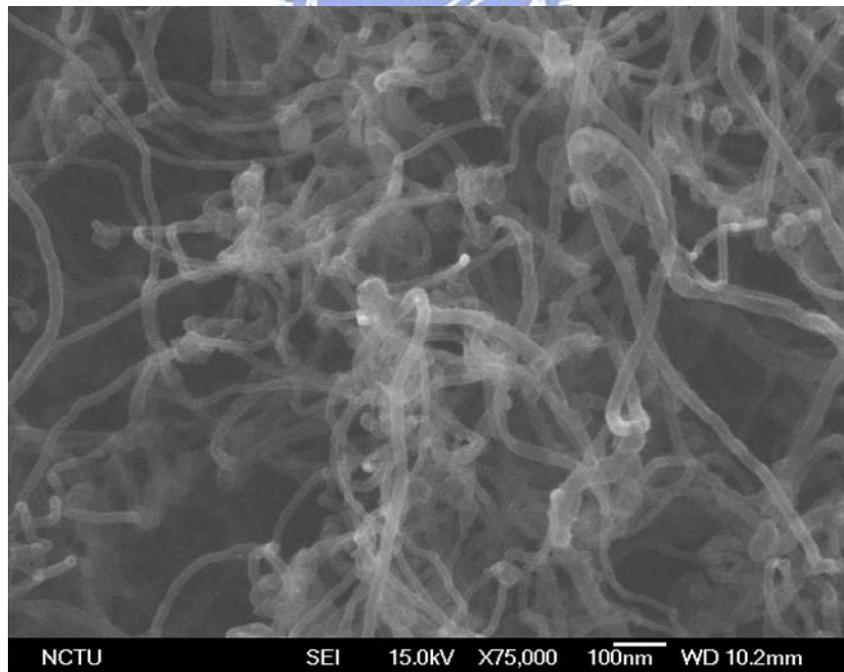


(B-2)

圖 4-2 組別(B)之成長情形



(C-1)



(C-2)

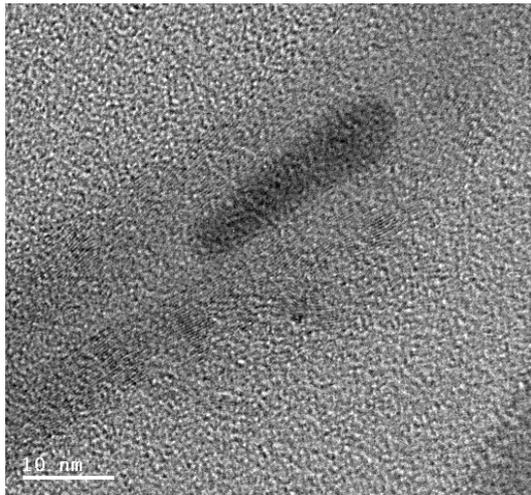
圖 4-3 組別(C)之成長情形

4.1.3 多壁奈米碳管的 HR-TEM 分析

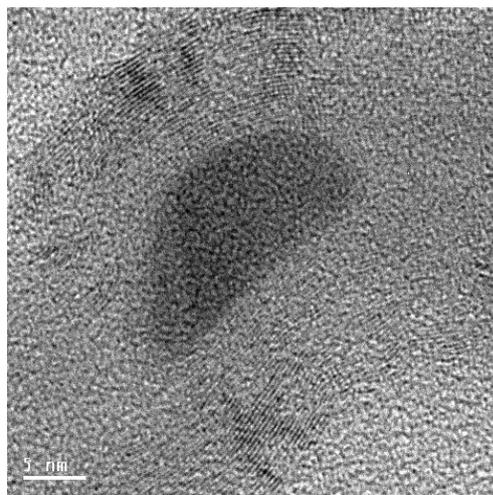
取組別(C)所形成的多壁奈米碳管，以 HR-TEM 的分析，並觀察其內部的結構，發現碳管的頂端會有顏色較黑的物質，如圖 4-4(1~2)所示，推斷其應為催化劑鐵。一般認為以催化劑成長的奈米碳管，其成長時，碳氫化合物經過反應腔內所提供的能量與金屬催化劑表面接觸後即斷鍵脫氫，此時碳原子便向金屬催化劑顆粒內部擴散，為了達到最低自由能，擴散進入金屬催化劑的碳原子若達到過飽和狀態，碳原子便會在表面析出，形成一層層的石墨烯，約 20~30 層，如圖 4-4(3~4)所示，且管壁外均有較無序的雜質存在，也就是石墨烯晶格較不完整所形成，為非晶質碳(amorphous carbon)，如圖 4-4(4)箭頭所示。



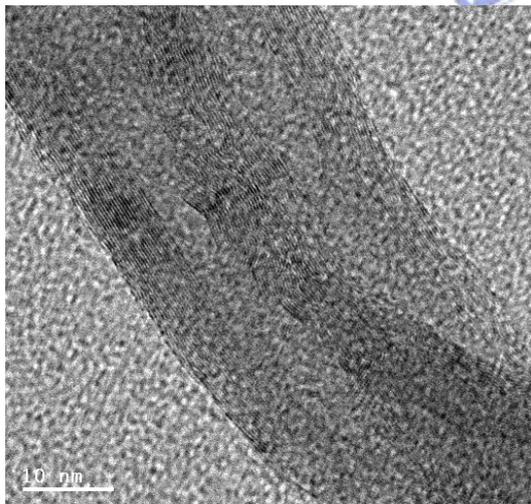
(1)



(2)



(3)



(4)

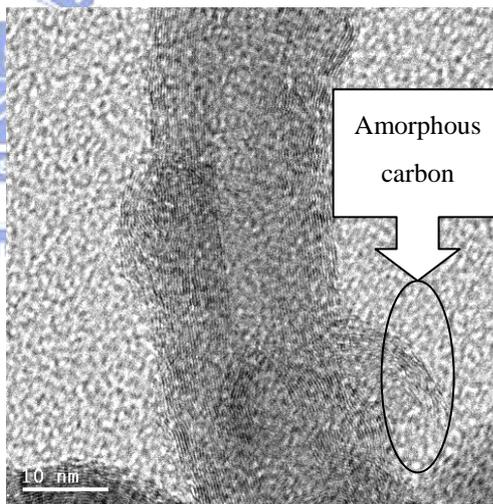


圖 4-4 組別(C)之多壁碳管 HR-TEM 影像

4.1.4 多壁奈米碳管的拉曼光譜分析

使用機型為 HORIBA JOBIN YVON HR800 的拉曼光譜儀，波長為 514.5nm 的氬離子雷射光源，分析多壁奈米碳管，發現在 1352cm^{-1} (D 峰) 與 1584cm^{-1} (G 峰) 附近有兩根明顯的波峰。由文獻中^[66, 39]得知多壁奈米碳的強峰出現於 1584cm^{-1} (G 峰)，這是 E_{2g} 的拉曼活性振動模式 (Raman-active vibration model) 與多壁奈米碳管中的無序結構所出現的 1350cm^{-1} (D 峰)。由圖 4-5 可以觀察到 D 峰的強度大於 G 峰的強度，可以知道此多壁奈米碳管的無序結構多，應含許多 SP^3 線性缺陷，這些結構可以幫助奈米碳管與金屬原子、高分子或官能基進行一些管外化學的改性^[66]。

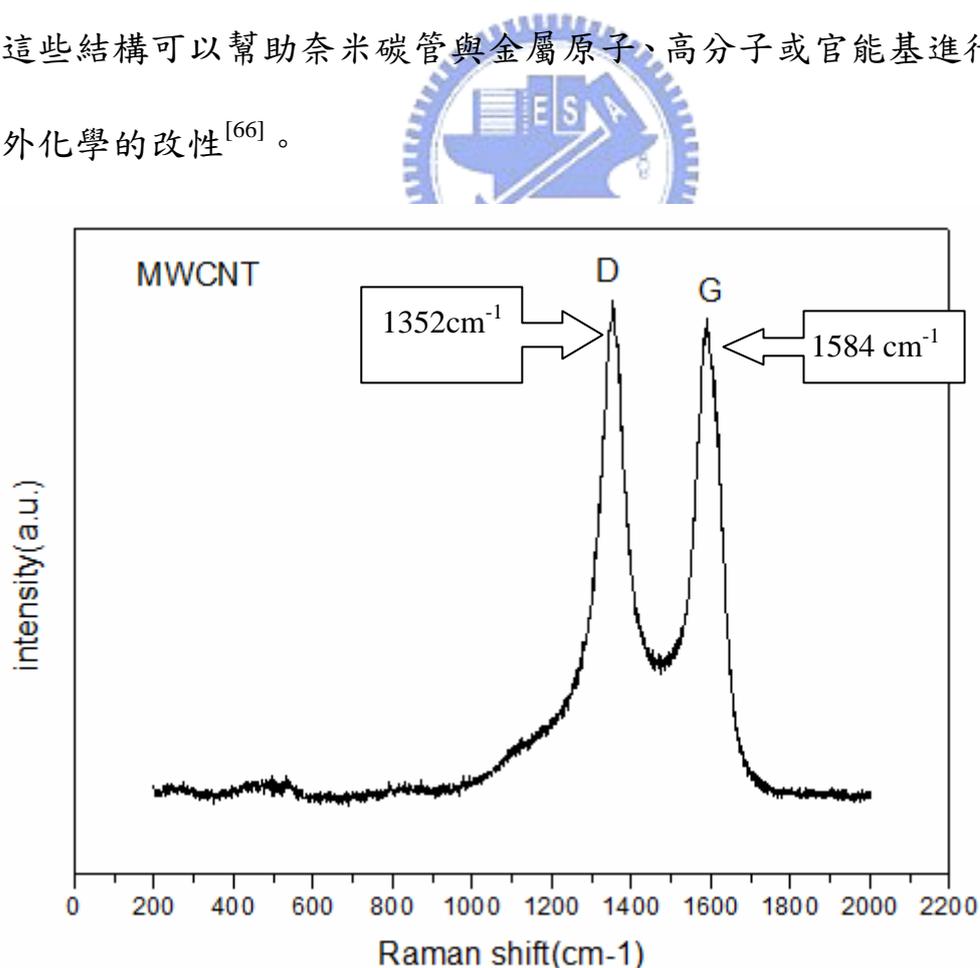
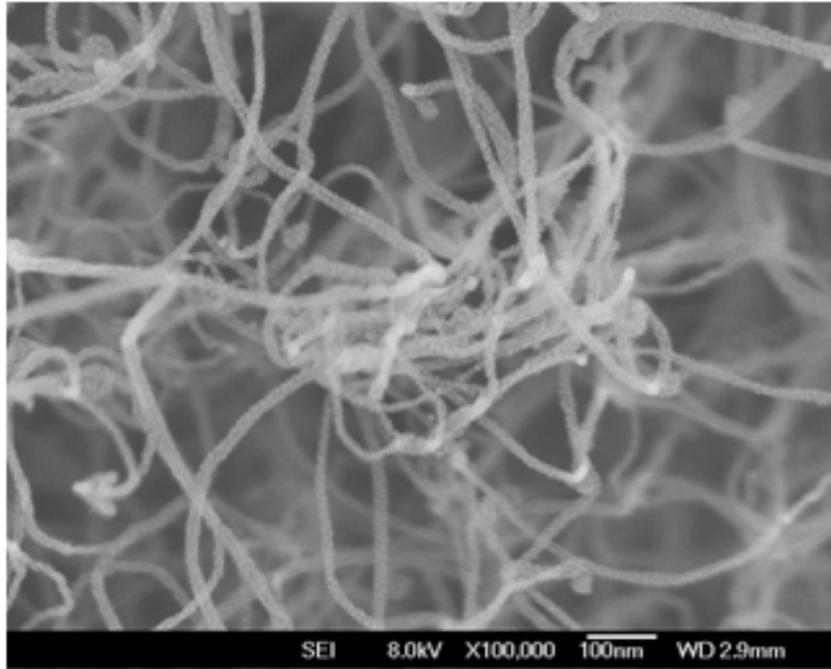


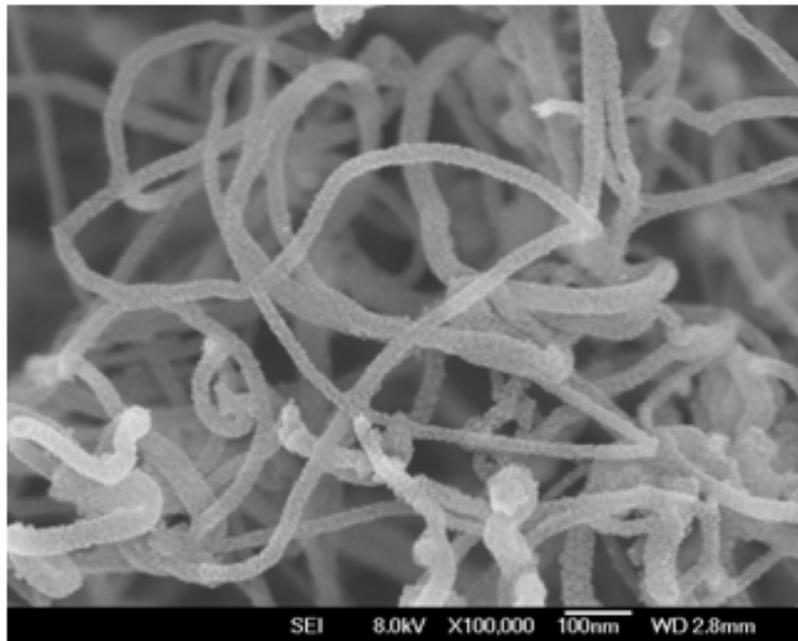
圖 4-5 多壁奈米碳管的拉曼光譜

4.1.5 多壁奈米碳管上之奈米銀顆粒的 HR- SEM 形貌

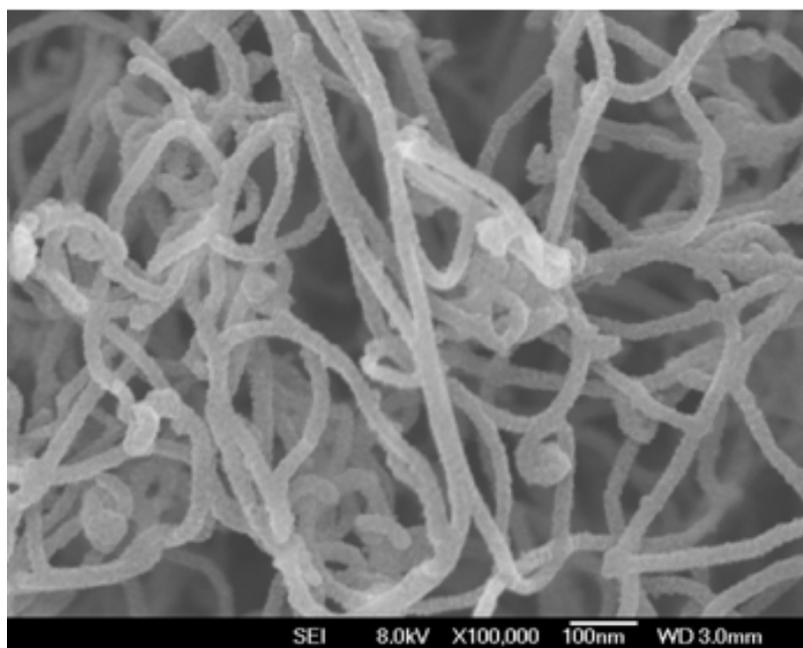
以離子束濺鍍機用相同的流量的氬氣(Ar)，撞擊銀鈮材，產生銀離子 (Ag^+) 沉積於多壁奈米碳管的試片上，因無法真正控制奈米顆粒的大小，所以利用不同的時間來區別。下圖 4-6(a~d)與圖 4-7(a~d)分別為濺鍍 (a) 3 分鐘、(b)5 分鐘、(c) 8 分鐘、(d)10 分鐘的放大 100000 倍與 300000 倍，由圖中(a)可以發現鍍銀 3 分鐘在碳管上可以看出獨立分散的奈米銀顆粒吸附在碳管上，而銀顆粒與銀顆粒之間還有空隙存在；而鍍銀 5 分鐘圖(b)可發現碳管上依然還有獨立分散的銀顆粒，只是顆粒與顆粒之間幾乎沒有空隙，但是仍然可以看出其表面粗糙度；從圖(c)鍍銀 8 分鐘可以發現其表面的粗糙度降低，且幾乎快成銀的薄膜；而圖(d) 鍍銀 10 分鐘發現碳管表面不止覆蓋了銀膜，且上面的銀顆粒還結聚成塊。



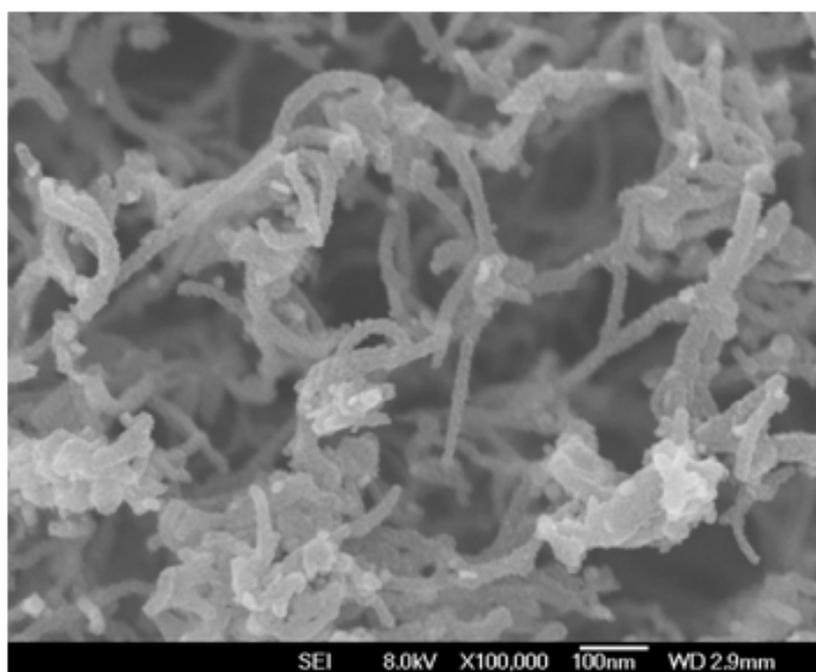
(a)3mins



(b)5mins

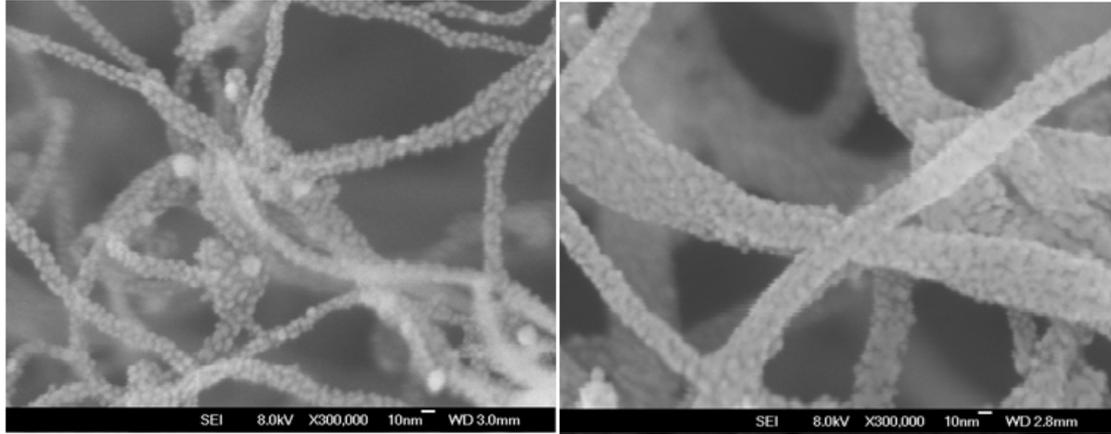


(c)8mins



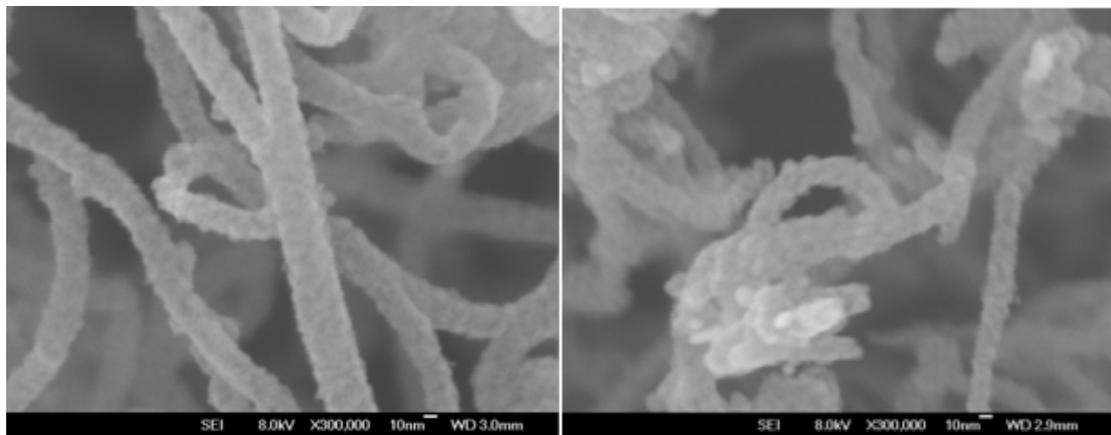
(d)10mins

圖 4-6 (a~d) 分別為濺鍍銀奈米顆粒 (a) 3 分鐘(b)5 分鐘(c) 8 分鐘(d)10 分鐘的放大 100000 倍



(a)3mins

(b)5mins



(c)8mins

(d)10mins

圖 4-7(a~d) 分別為濺鍍銀奈米顆粒 (a) 3 分鐘 (b)5 分鐘 (c) 8 分鐘 (d)10 分鐘的放大 300000 倍

4.1.6 多壁奈米碳管上之奈米銀顆粒的 EDX 分析

為了更確定濺鍍的成分為銀的成份於是取其中一片濺鍍奈米銀顆粒 8 分鐘進行 EDX 分析，所得之元素成份如下表 4-3，由表得知除了基質碳(C)、矽(Si)元素，其餘的為銀元素，證實濺鍍於多壁奈米碳管上的物質為奈米銀顆粒。

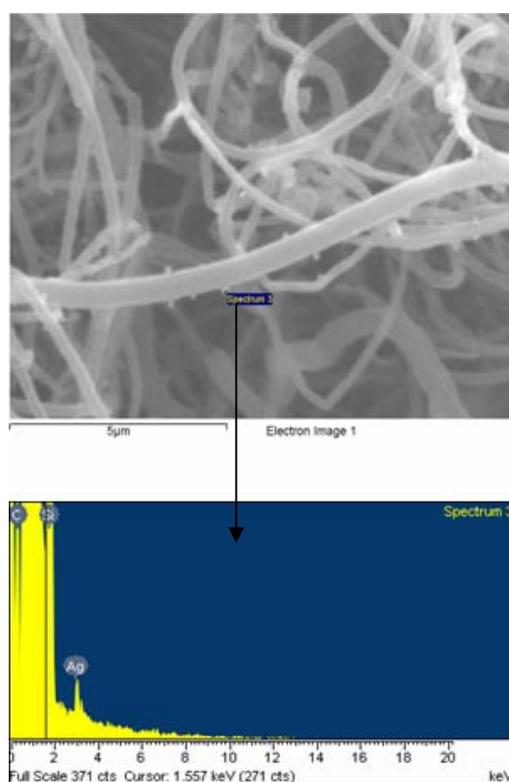


表 4-3 在多壁碳管上濺鍍奈米銀顆粒 8 分鐘所含元素成份

Element	Weight%	Atomic%
C K	40.50	62.31
Si K	56.48	37.17
Ag L	3.02	0.52
Total	100.00	

4.1.7 生物單染色分子-Rhodamine 6G 在鍍上奈米銀顆粒之多壁奈米碳管上的表面增強拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering ,SERS)分析

下圖 4-8 為矽與多壁奈米碳管均鍍奈米銀顆粒 5 分鐘後，浸置濃度 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Rhodamine 6G，在拉曼光譜下的分析結果。由圖可得知少了多壁奈米碳管，表面增強效應(SERS-effect)便無法表現出來。應該是多壁奈米碳管增加了其表面積使得可以吸附更多的銀奈米顆粒所造成。

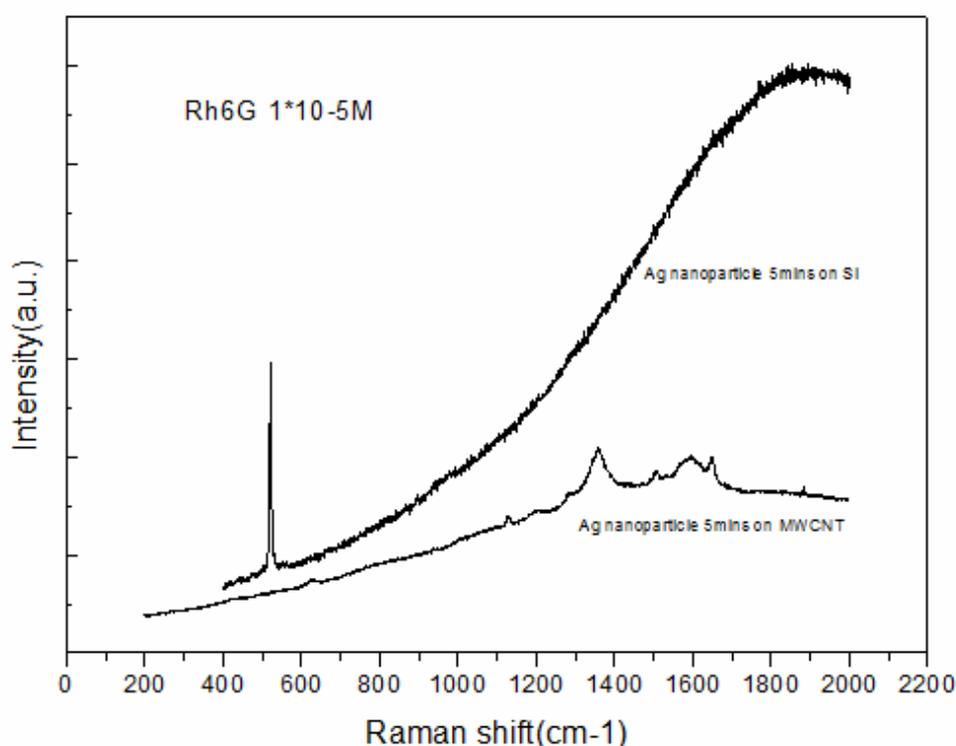


圖 4-8 矽與多壁奈米碳管均鍍奈米銀顆粒 5 分鐘後，濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Rhodamine 6G，在拉曼光譜下的分析

以下為將鍍上不同時間的奈米銀顆粒之多壁碳管，浸泡於不同濃度的 Rhodamine 6G)，觀察其在拉曼光譜的分析下，是否出現表面增強的效應(SERS-effect)，並觀察其偵測濃度的極限。

4.1.7.1 固定 Rhodamine 6G 濃度，比較其在多壁碳管上鍍奈

米銀顆粒不同時間的分析結果

由圖 4-9(a)可以看出固定 Rhodamine 6G 的濃度為 1×10^{-5} M 時，鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘、5 分鐘、8 分鐘、10 分鐘，除了在 1350cm^{-1} 附近與 1580cm^{-1} 附近為多壁奈米碳管的基質(substrate)訊號峰外，其餘的波峰均為單染色分子 Rhodamine 6G 的訊號峰。由圖中可以看出在此濃度下，鍍上銀奈米顆粒 5 分鐘、8 分鐘、10 分鐘的 Rhodamine 6G 的訊號峰均皆非常明顯;然而鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘，有許多波峰已無法顯現出來，除了在 1350cm^{-1} 附近與 1580cm^{-1} 附近為基質訊號峰外，其餘的只剩 600cm^{-1} 、 1200cm^{-1} 與 1650cm^{-1} 附近有三個訊號峰，由此組實驗資料顯示在鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘，其表面增強效應(SERS-effect)較不明顯。

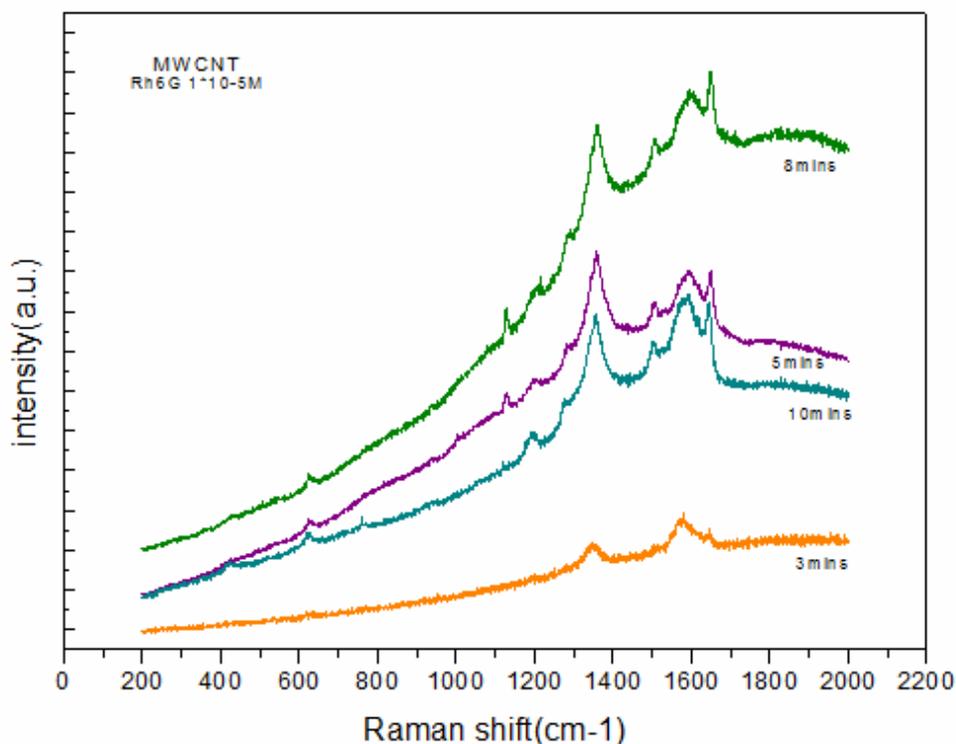


圖 4-9(a) 在多壁碳管上 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$

而由圖 4-9(b)為在多壁碳管上鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘、5 分鐘、8 分鐘、10 分鐘後將其浸置於 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 後取出用拉曼散射光譜分析的情形，由圖可以看出除了 1350 cm^{-1} 附近與 1580 cm^{-1} 附近為基質訊號峰外，鍍上銀奈米顆粒 5 分鐘與 8 分 Rhodamine 6G 的訊號強度皆非常明顯；尤其是 8 分鐘，其表面增強效應(SERS-effect)使得在濃度為 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，如此低濃度的 Rhodamine 6G 附著其上，其 Rhodamine 6G 的訊號峰卻可以和結構堅強的多壁奈米碳管之石墨烯結構訊號峰(1580 cm^{-1} 附近)，其波峰的強度不分軒輊；雖然，鍍上銀奈米顆粒 5 分鐘其訊號也非常明顯，但由圖中仍可以看出其基

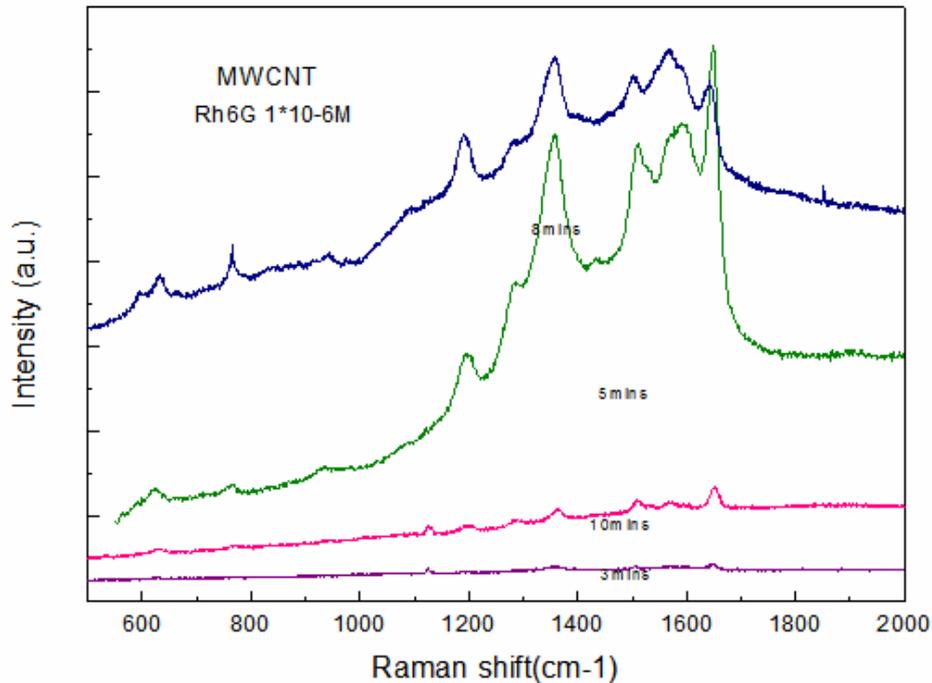


圖 4-9(b)在多壁碳管上 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$

質(1350 cm^{-1} 與 1580 cm^{-1} 附近)的波峰強度依然很強。而 10 分鐘，雖然其相對強度較低,不過依舊可以看出 Rhodamine 6G 的大部分訊號峰，如此情形可以與前圖 4-7(b~d)相對映，只要是表面粗具糙度，且奈米銀顆粒與奈米銀顆粒之間幾乎沒有空隙就會有較明顯的表面增強效應(SERS -effect)。而鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘，雖然還是有少數波峰出現但較不明顯，由此可看前圖 4-7(a)，可能是因為顆粒與顆粒之間的空隙較大使電磁效應較不明顯的關係。

而由下圖 4-9(c)可看出在 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 時,除了基質有波峰訊號波峰外，並沒有其他的 Rhodamine 6G 訊號峰出現,經過幾次測試依然如此，所以推斷其，偵測的極限只到濃度 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。

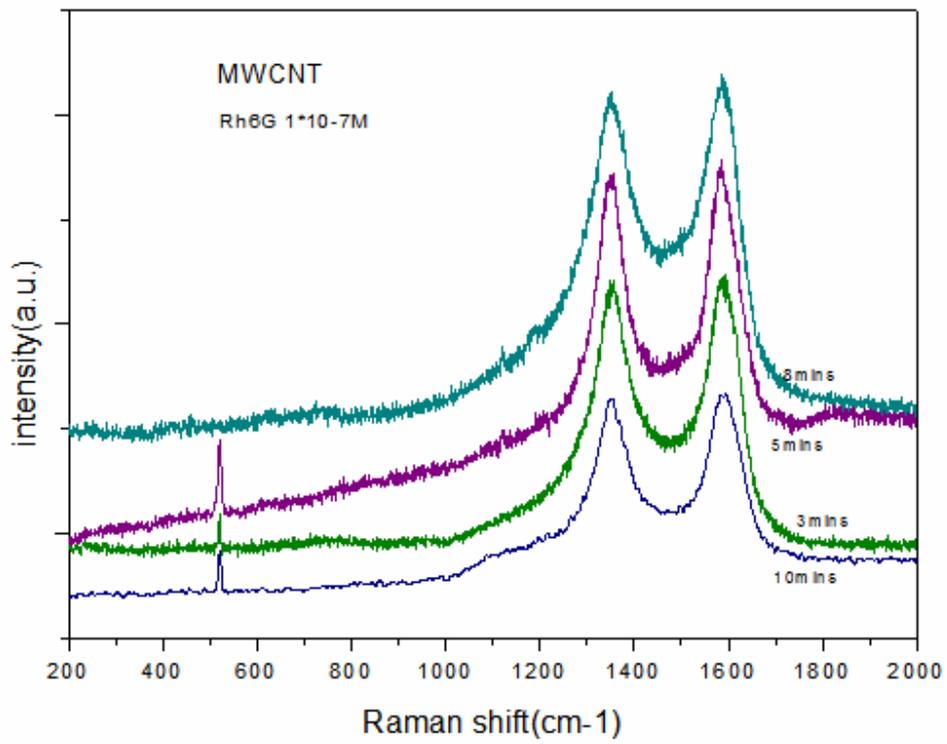


圖 4-9(c)在多壁碳管上 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-7} \text{M}$



4.1.7.2 固定濺鍍奈米銀顆粒的時間，比較其不同濃度的差異

由 4.1.7.1 的分析結果發現濺鍍奈米銀顆粒的時間 5 分鐘或 8 分鐘，會有較佳的表現。所以，固定此兩組時間，來區別不同 Rhodamine 6G 濃度所造成的影響。圖 4-10(a) 鍍奈米銀顆粒 5 分鐘，在 Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-7} M 時已無法出現其訊號峰；而濃度為 1×10^{-6} M 的訊號強度卻比濃度為 1×10^{-5} M 還強，這種現象似乎無法解釋，只能說表面增強效應(SERS-effect)可能不見得適用於高濃度的被偵測物質，反而一些濃度稀的生物分子亦適用於此效應^[41]。

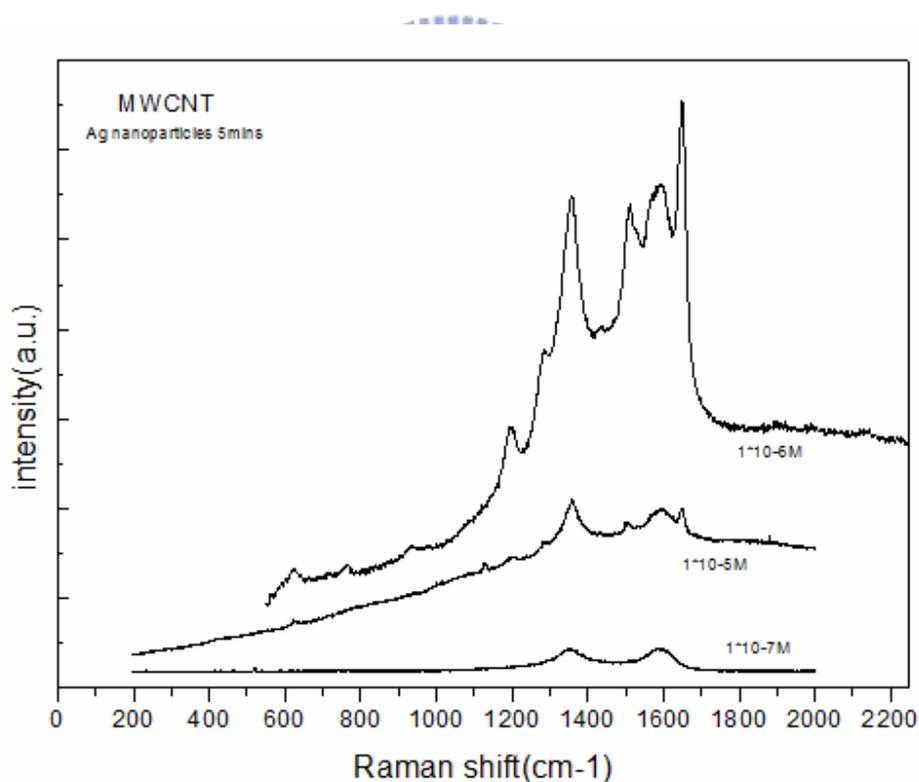


圖 4-10(a) 在多壁碳管上，固定為鍍銀奈米顆粒 5 分鐘

由圖 4-10(b)可看出在多壁碳管上鍍上奈米銀顆粒 8 分鐘，Rhodamine 6G 之訊號峰強度與鍍上奈米銀顆粒 5 分鐘的分析結果是相似的，同樣濃度為 1×10^{-6} M 時，每個訊號峰皆很清楚，且強度亦是最強地。相同地在濃度為 1×10^{-7} M 時，Rhodamine 6G 之訊號峰幾乎都已不見只剩下基質的訊號。

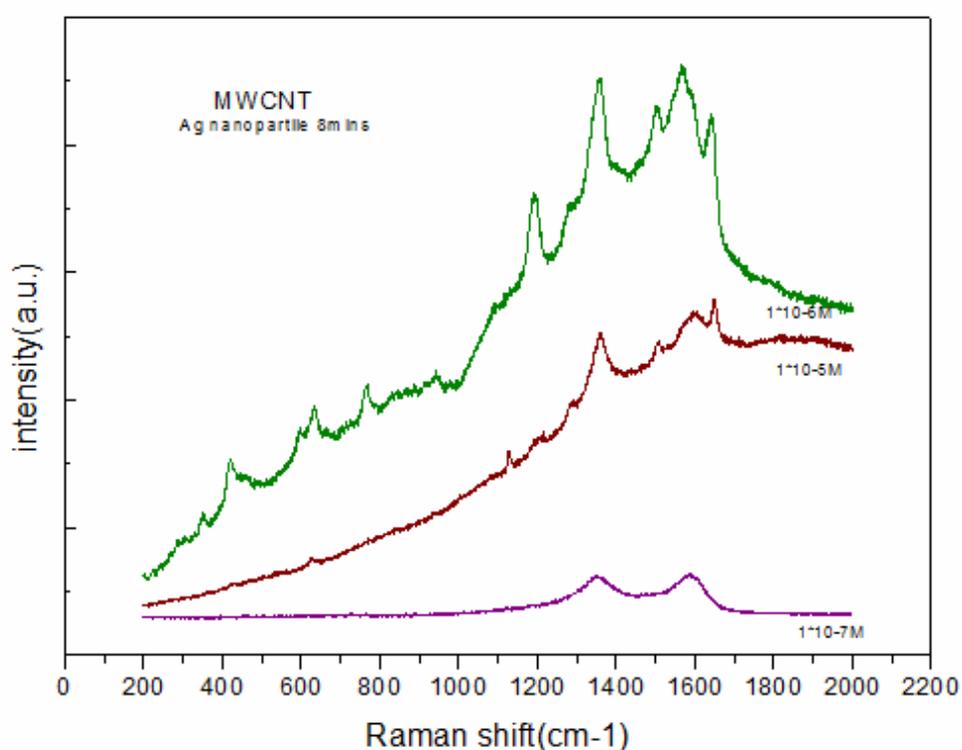


圖 4-10(b) 在多壁碳管上，固定為鍍銀奈米顆粒 8 分鐘

4.1.7.3 lifetime measurement-將樣品放置 40 天後的量測

圖 4-11(a~b)均是將已量測的樣品擺放 40 天後再進行量測，發現 Rhodamine 6G 之每個訊號峰依然清楚；雖然強度均變弱了，但是這種生物檢測強調在其定性的功能，也就是其辨識性地精準，亦是注重每個波峰的準確性。許多應用於生藥方面之檢測器最在乎的便是其檢測能力會因久置而退化；但是由圖 4-11(a~b)可以看出此實驗結果較沒有此問題。

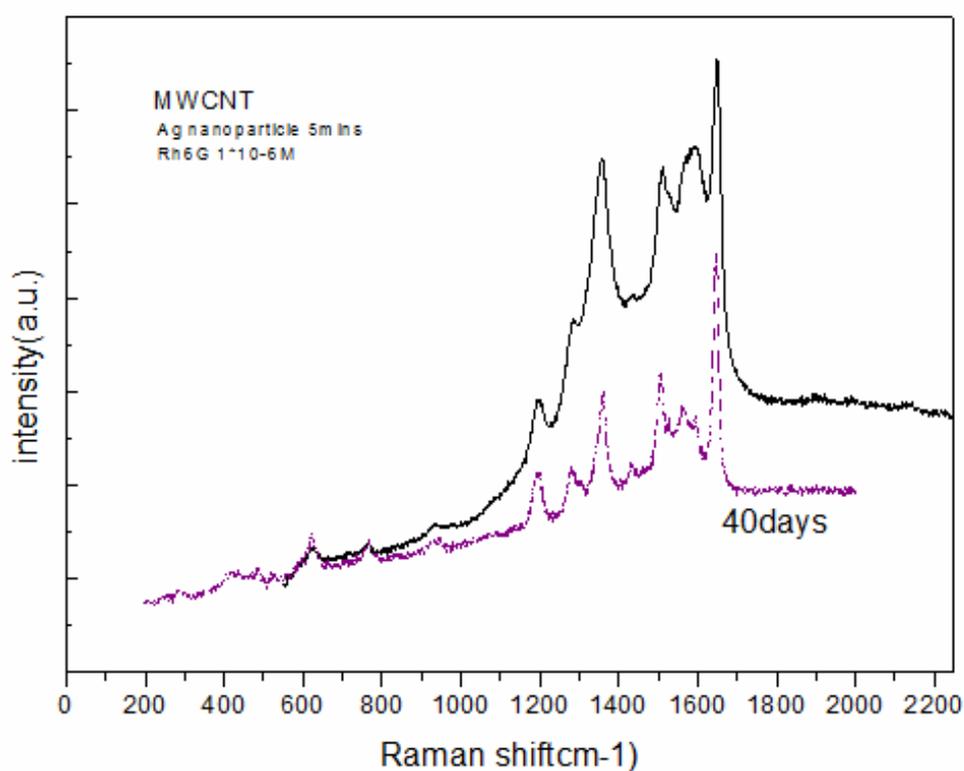


圖 4-11(a) 在多壁碳管上，鍍上鍍銀奈米顆粒 5 分鐘，吸附 Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} M$ ，40 天後

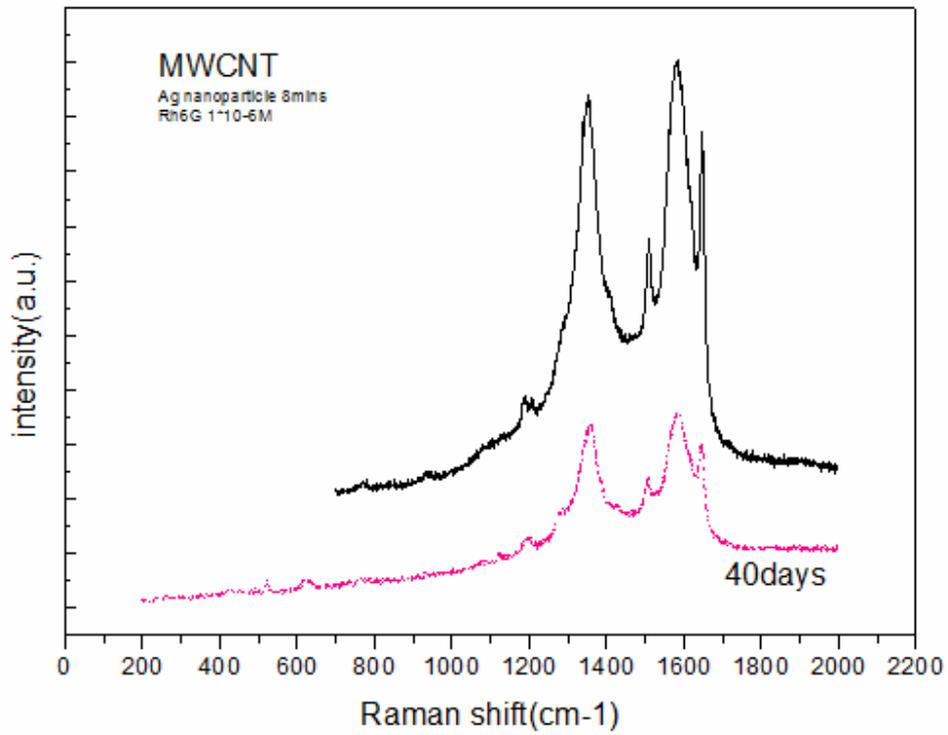


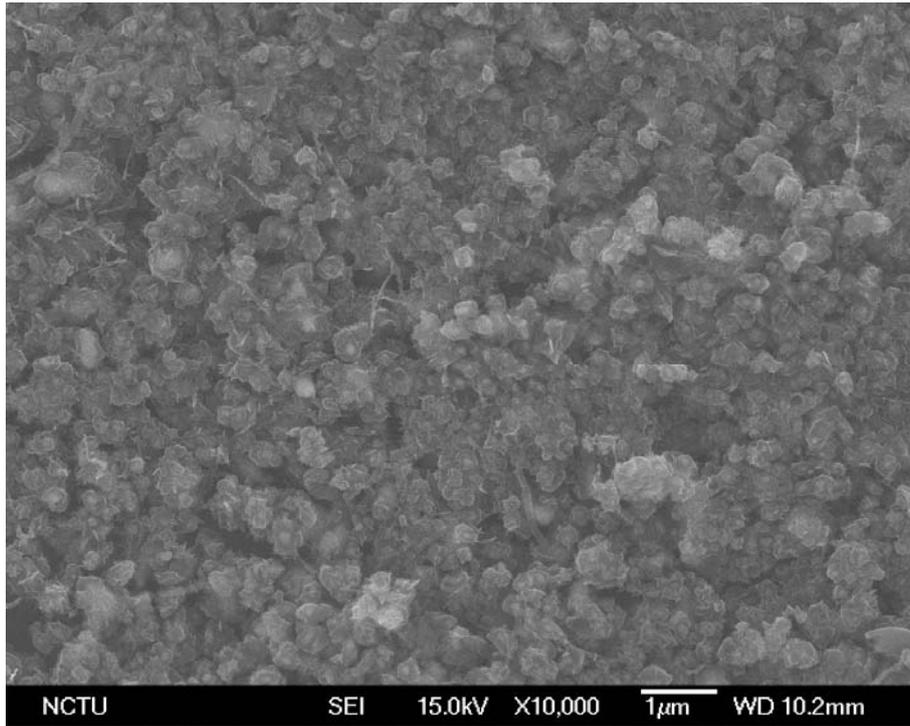
圖 4-11(b) 在多壁碳管上，鍍上鍍銀奈米顆粒 8 分鐘，吸附 Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ，40 天後

4.2 海草狀奈米碳片(nano-flake,CNFs)之合成

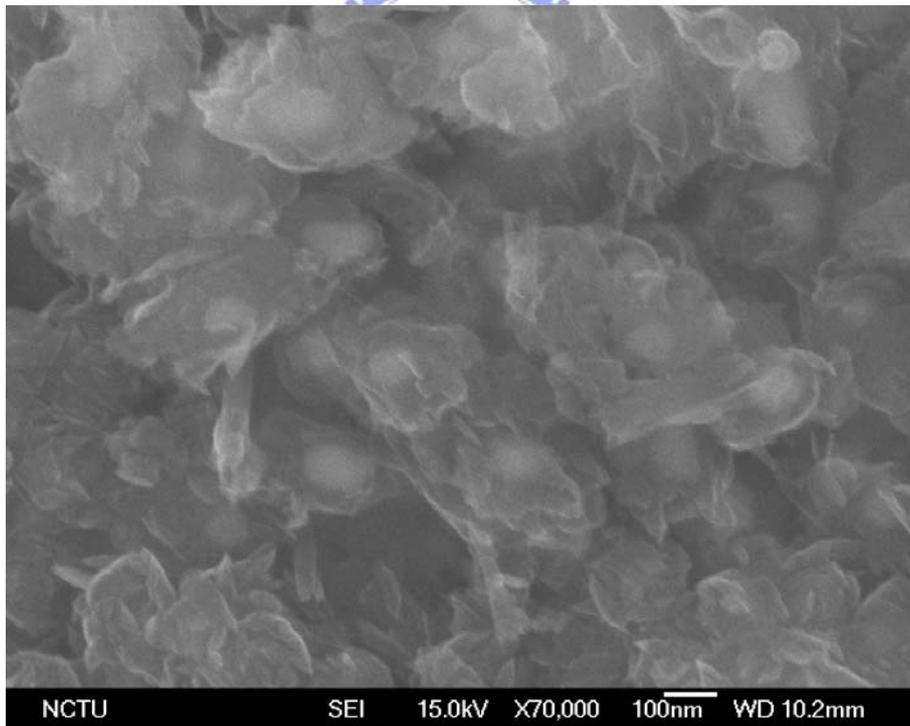
4.2.1 海草狀奈米碳片(nano-flake, CNFs)成長之 SEM 的形貌

觀察

在第四章的最前面有提到多壁奈米碳管是成長於試片的背面，而海草狀奈米碳片是成長在再同一試片的正面，所以其成長參數為表 4-2，而其成長的 HR-SEM 形貌如同下圖所示。圖 4-12 為組別(A)所成長的情形，(A-2)為(A-1)的放大形貌，由圖 4-12 (A-2)中可以發現碳源已稍形成片狀包覆著催化劑鐵 (Fe) 顆粒，且有非常稀疏的碳管成長出來。隨著成長條件的改變，如組別(B)，其成長情形如圖 4-13，(B-2)為(B-1)的放大形貌，因為供給的碳源時間增長，發現其片狀的結構更加明顯，且還長出如荊棘般的藤蔓形狀碳管，連碳管也形成了片狀的結構。改變成長條件如組別(C)，其成長的形貌如圖 4-14，(C-2)為(C-1)的放大形貌，將氫(H₂)前處理的時間增長，且不加偏壓，於是碳源傾向成長片狀的結構，形成了海草狀的奈米碳片。

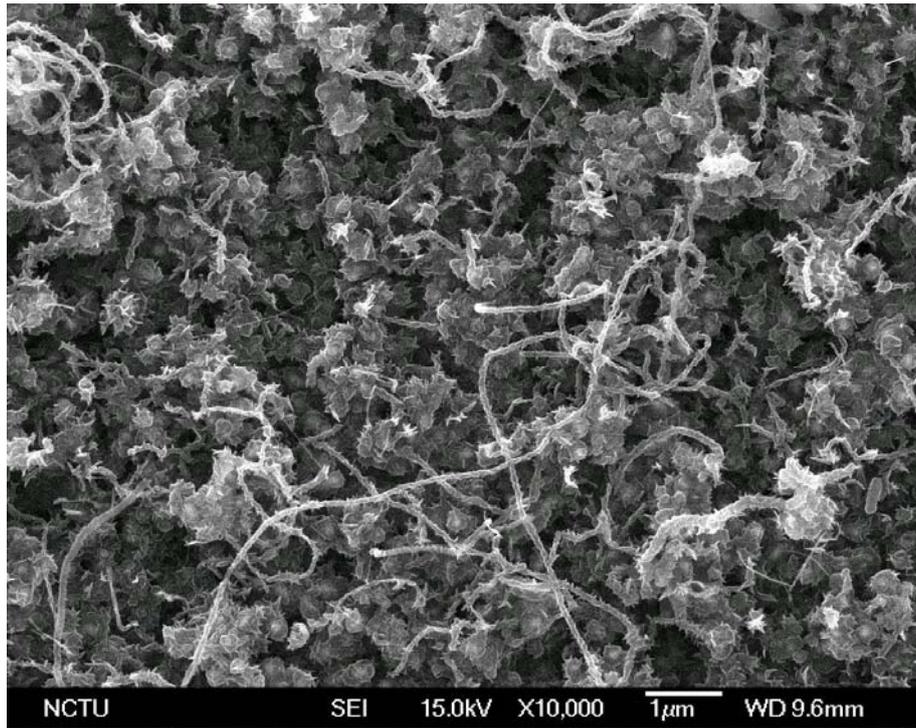


(A-1)

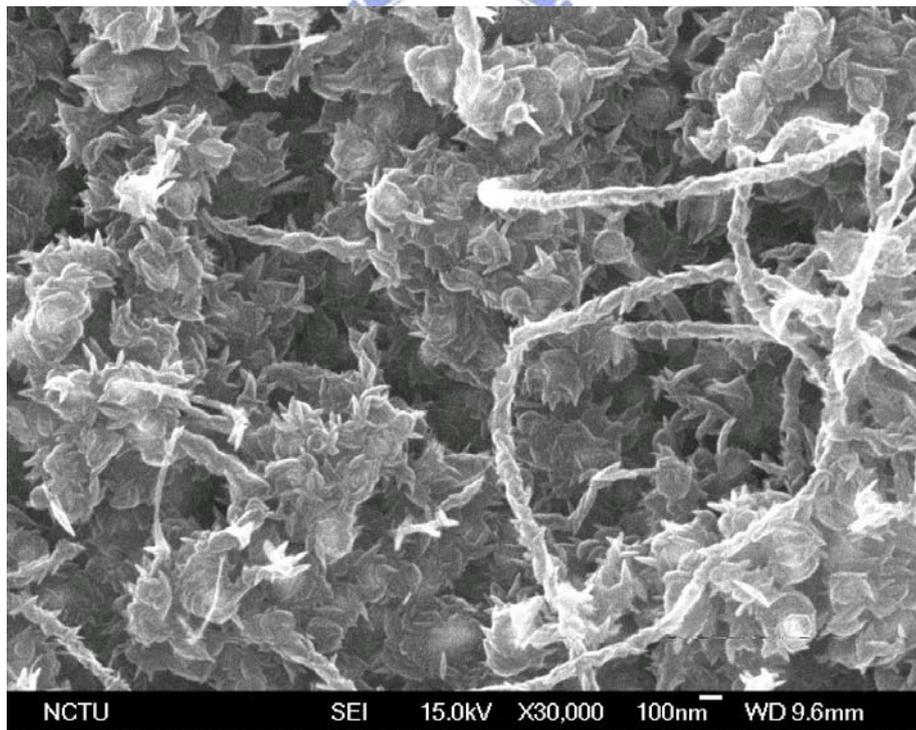


(A-2)

圖 4-12 組別(A)之成長情形

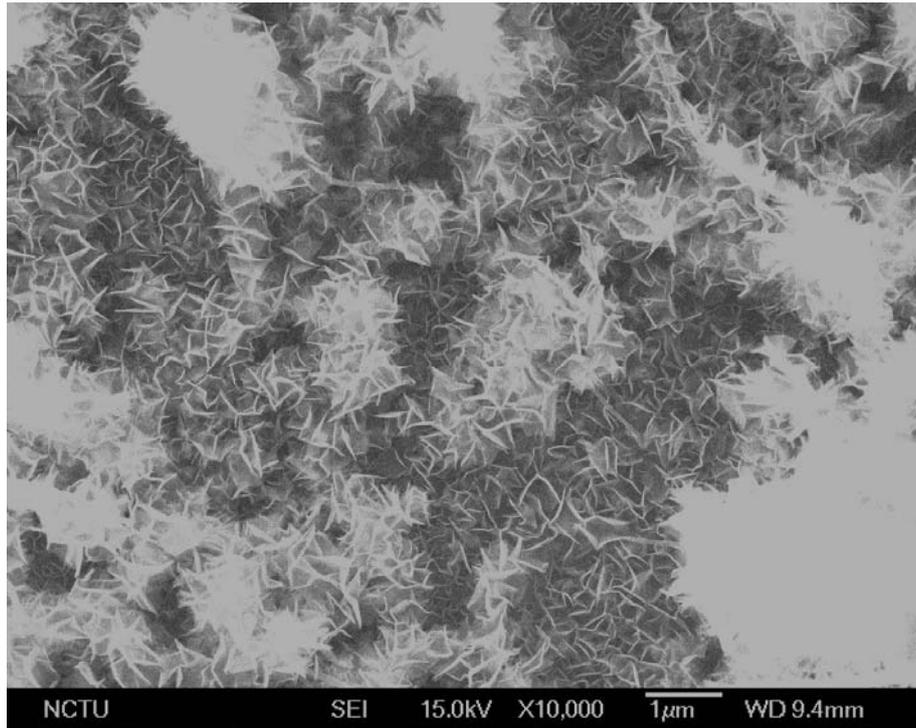


(B-1)

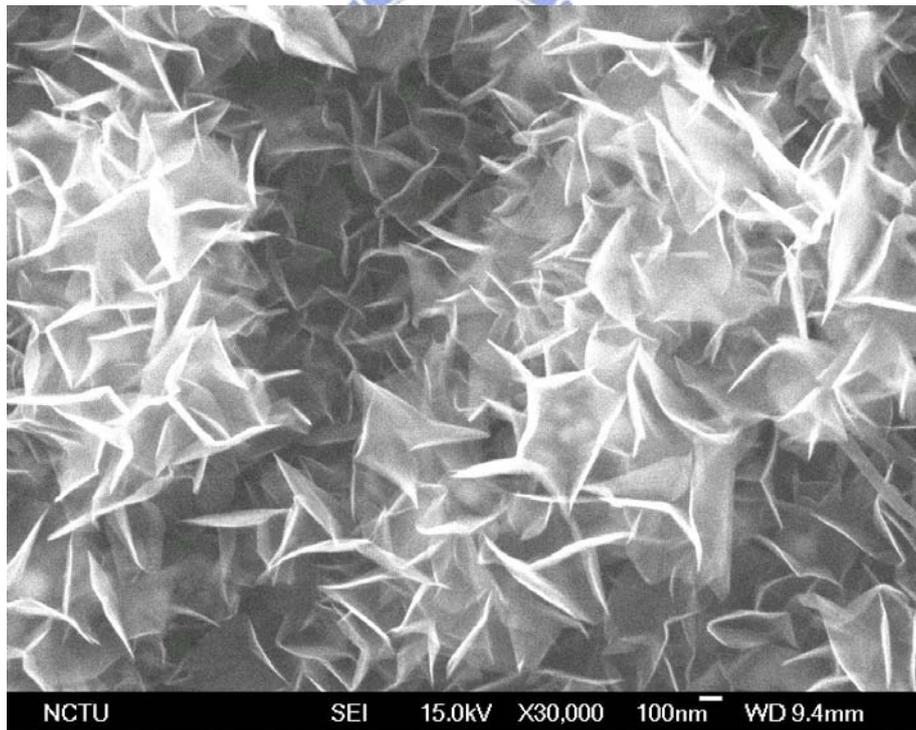


(B-2)

圖 4-13 組別(B)之成長情形



(C-1)



(C-2)

圖 4-14 組別(C)之成長情形

4.2.2 海草狀奈米碳片(nano-flake,CNFs)的拉曼光譜的分析

使用機型為 HORIBA JOBIN YVON HR800 的拉曼光譜儀,波長為 514.5nm 的氬離子雷射入射光源,分析海草狀奈米碳片(nano-flake,CNFs),結果為在 1355cm^{-1} 附近(D 峰)與 1586cm^{-1} 附近(G 峰)附近有兩根明顯的波峰;另外,在 1614cm^{-1} 附近還有一根較小的波峰。由文獻中得知在 1350cm^{-1} 附近的波峰為石墨晶格不完整所出現的振動模式;而 1580cm^{-1} 附近是屬於石墨烯片的振動模式^[39]。由圖 4-15 可以看出在 1355cm^{-1} (D 峰)有一強峰,可見此奈米碳片的石墨晶格較不完整,且同時在 1614cm^{-1} 亦有 D'峰更確定了此結構具有較多的無序結構;而 1586cm^{-1} 這個屬於石墨烯片的波峰強度很明顯的弱了許多,由此可以看出來海草狀奈米碳片(nano-flake)是屬於無序結構較多的碳材,其機械強度應比多壁奈米碳管還弱。

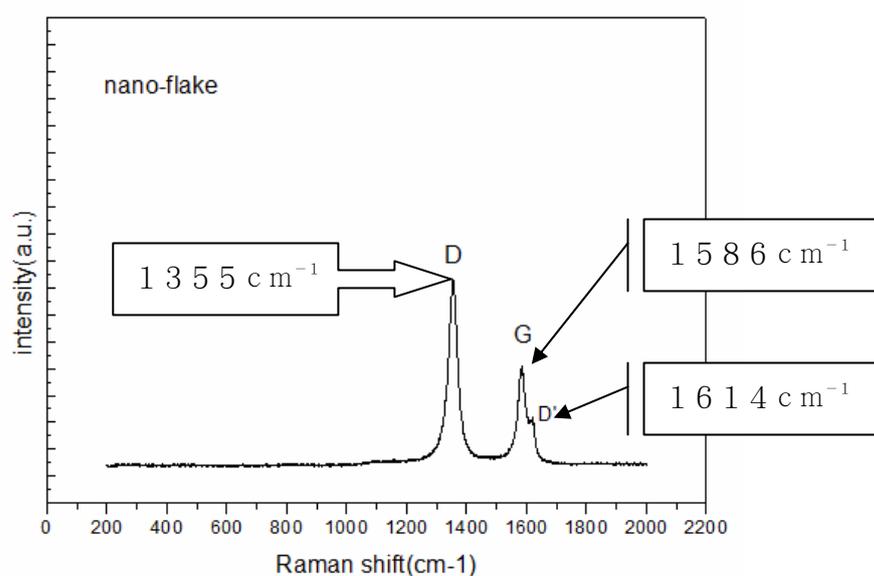
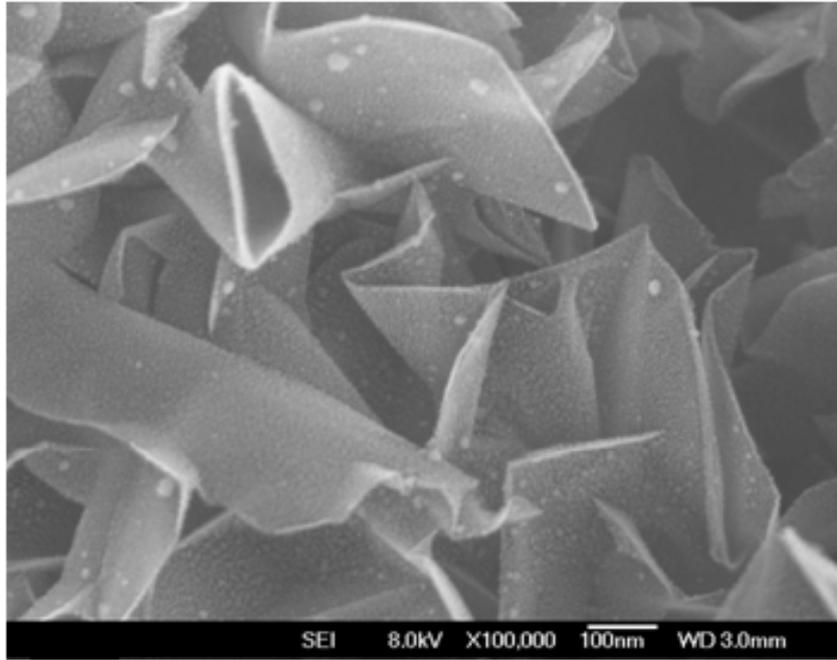


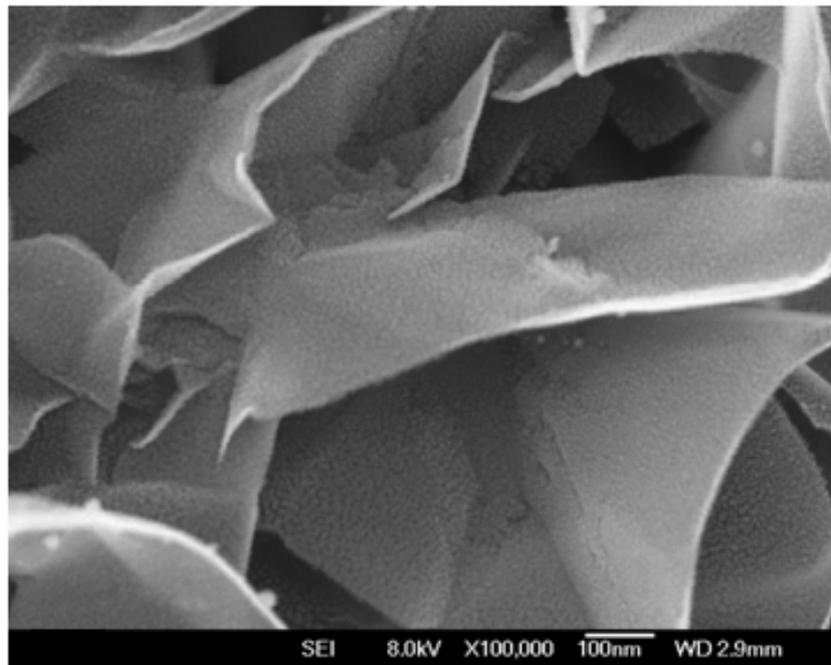
圖 4-15 海草狀奈米碳片(nano-flake)的拉曼光譜

4.2.3 海草狀奈米碳片(nano-flake,CNFs)上之奈米銀顆粒的 HR-SEM 的形貌

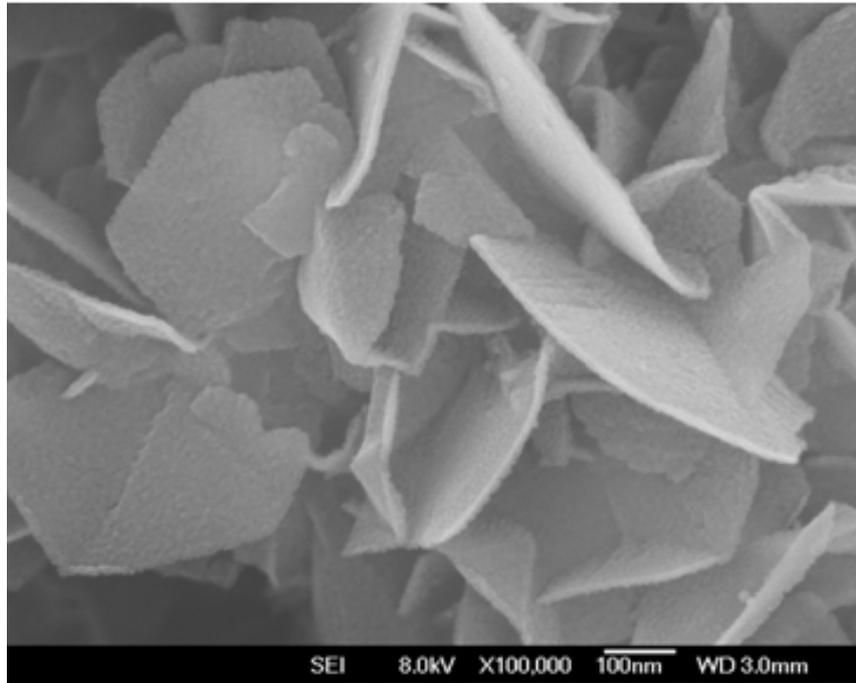
以離子束濺鍍機用相同的流量的氬氣(Ar)，撞擊銀鈮材，產生銀離子(Ag^+)沉積於海草狀奈米碳片的試片上，因無法真正控制奈米顆粒的大小，所以利用不同的時間來區別。下圖 4-16 (a~d)與圖 4-17 (a~d)分別為濺鍍 (a) 3 分鐘、(b)5 分鐘、(c) 8 分鐘、(d)10 分鐘的放大 100000 倍與 300000 倍，由圖中(a)可以發現鍍銀 3 分鐘在奈米碳片上可以看出獨立分佈的奈米銀顆粒吸附其上，而銀顆粒與銀顆粒之間還有空隙存在；而鍍銀 5 分鐘圖(b)可發現奈米碳片上依然還有獨立分佈的銀顆粒，只是顆粒與顆粒之間空隙變小了，但是仍然可以看出其表面粗糙度；從圖(c)鍍銀 8 分鐘可以發現其表面的粗糙度降低，且幾乎快成銀的薄膜，且因覆蓋滿了銀碳片之厚度亦變厚了；而圖(d)鍍銀 10 分鐘後發現碳片厚度又增加了，比鍍銀 8 分鐘的厚度還厚，似乎被幾層銀膜給包覆了且表面依然可看出奈米銀顆粒所形成的表面粗糙度。



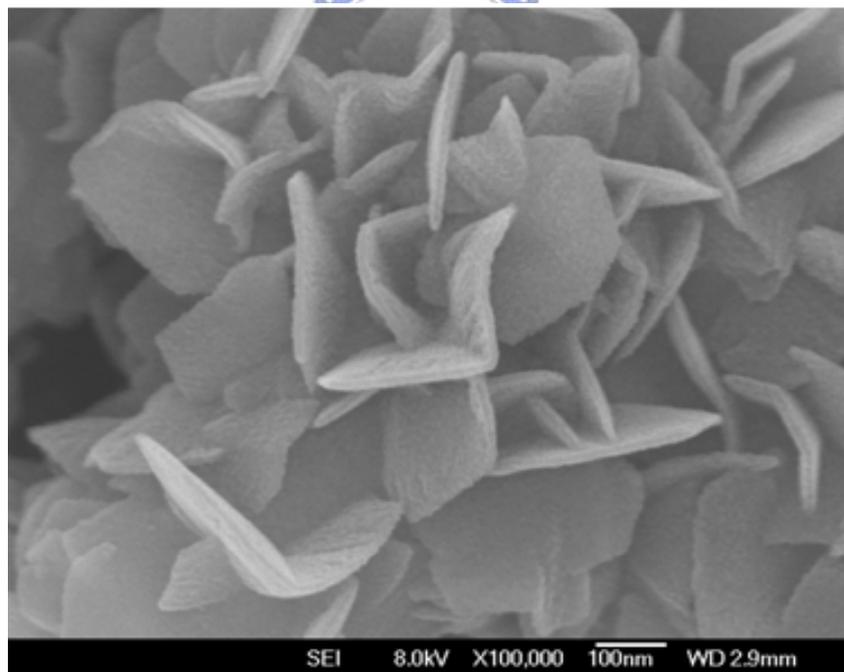
(a)3 分鐘



(b)5 分鐘



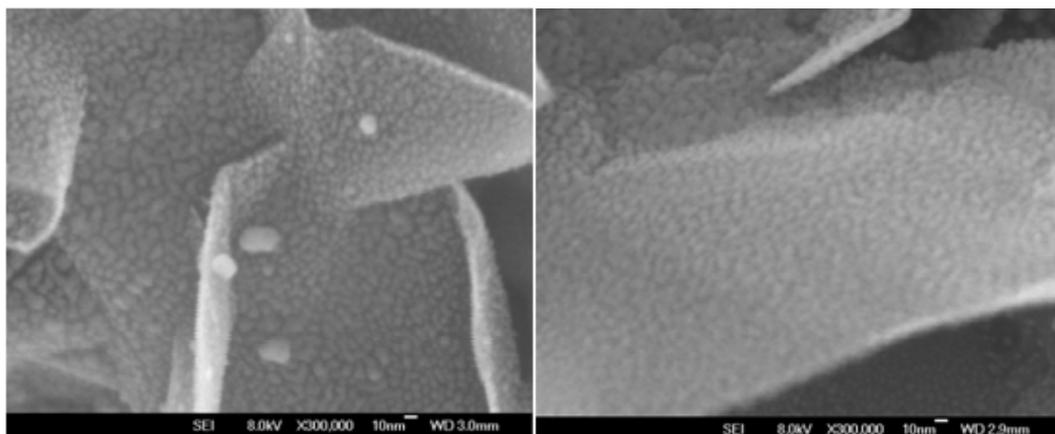
(b)8 分鐘



(d)10 分鐘

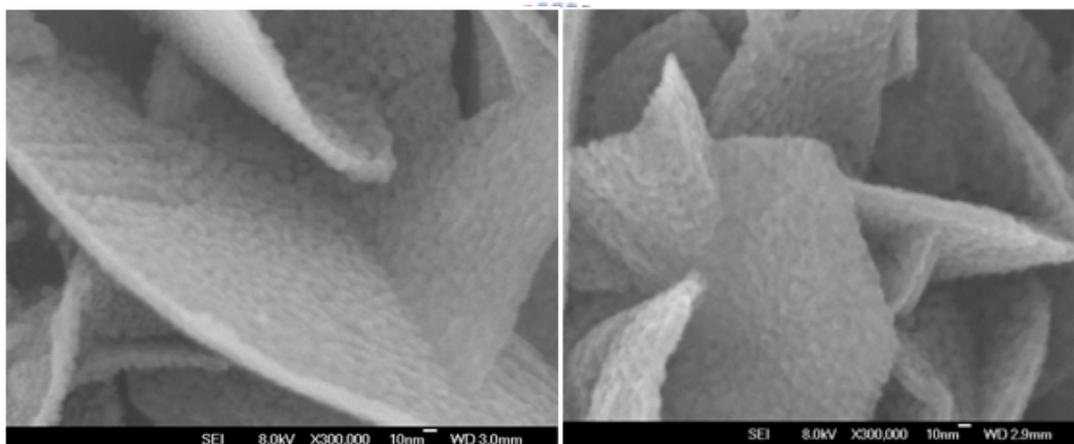
圖 4-16 (a~d) 分別為濺鍍銀奈米顆粒(a) 3 分鐘 (b)5 分鐘 (c) 8 分鐘

(d)10 分鐘的放大 100000 倍



(a)3 分鐘

(b)5 分鐘



(c)8 分鐘

(d)10 分鐘

圖 4-17 (a~d) 分別為濺鍍銀奈米顆粒 (a) 3 分鐘 (b)5 分鐘 (c) 8 分鐘

(d)10 分鐘的放大 300000 倍

4.2.4 生物單染色分子-Rhodamine 6G 在鍍上奈米銀顆粒之海草狀奈米碳片上的表面增強拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering ,SERS)分析

下圖 4-18 為矽與海草狀奈米片均鍍奈米銀顆粒 5 分鐘後，浸置濃度 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Rhodamine 6G,在拉曼光譜下的分析結果。由圖可得知少了海草狀奈米碳片 (nano-flake,CNF)，表面增強效應(SERS - effect)便無法表現出來。應該是奈米碳片增加了其表面積使得更多的銀奈米顆粒可以吸附在它的上面所致。

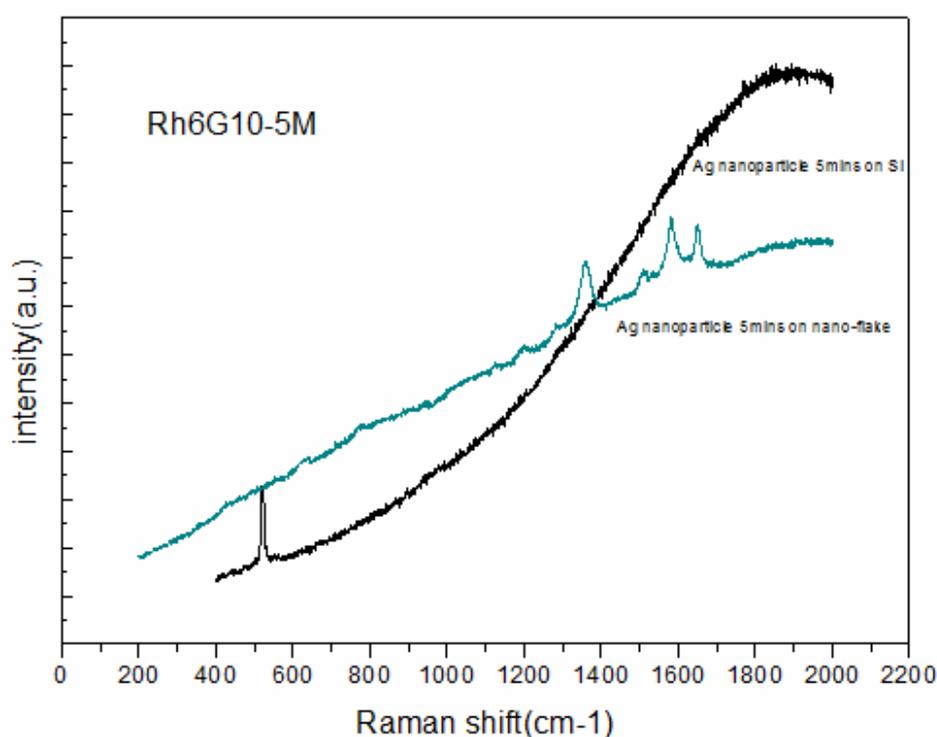


圖 4-18 矽與海草狀奈米碳片均鍍奈米銀顆粒 5 分鐘後，浸置濃度 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Rhodamine 6G，在拉曼光譜下的分析結果

以下為將鍍上不同時間的奈米銀顆粒之奈米碳片，浸泡於不同濃度的 Rhodamine 6G, 觀察其在拉曼光譜的分析下，是否出現表面增強的效應(SERS-effect)，並觀察其偵測濃度的極限。

4.2.4.1 固定 Rhodamine 6G 濃度，比較其在海草狀奈米碳片上鍍奈米銀顆粒不同時間的分析結果

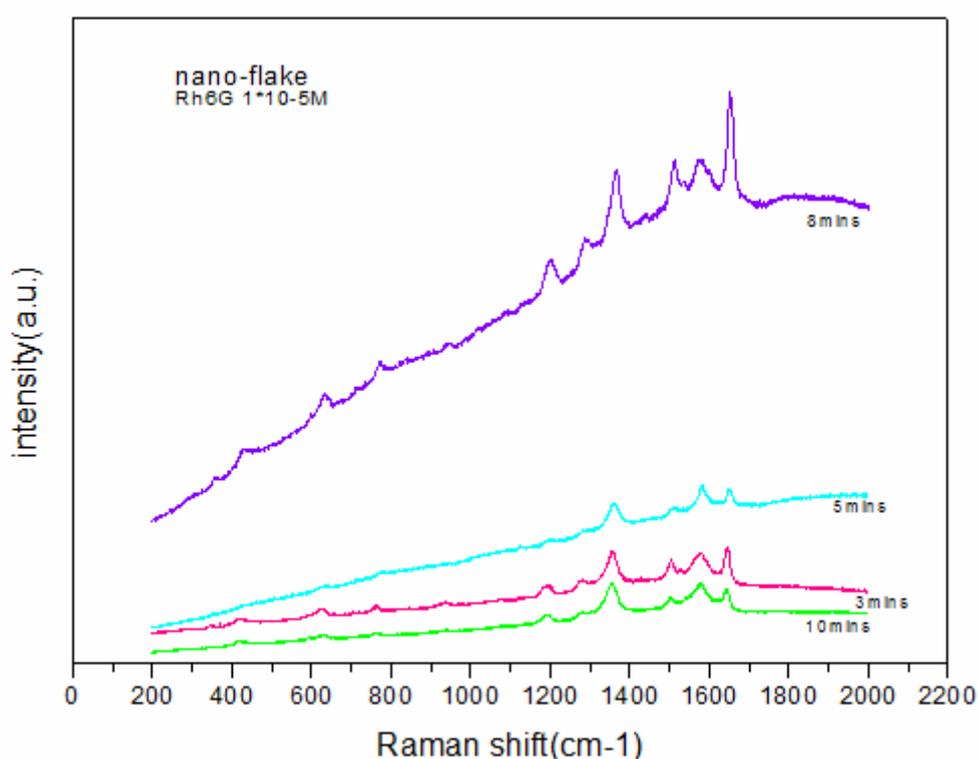


圖 4-19(a) 在海草狀奈米碳片上 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$

由上圖 4-19(a)可以看出固定 Rhodamine 6G 的濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 時，鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘、5 分鐘、8 分鐘、10 分鐘,除了在 1350 cm^{-1} 附近與 1580 cm^{-1} 附近為奈米碳片的基質(substrate)訊號峰外，其餘的波峰均為單染色分子 Rhodamine 6G 的訊號峰。由圖中可以看出在此

濃度下，鍍上銀奈米顆粒 3 分鐘、5 分鐘、8 分鐘、10 分鐘的 Rhodamine 6G 的訊號峰均皆非常明顯；尤其是，鍍上銀奈米顆粒 8 分鐘，其訊號特別強，每個峰亦最清晰明顯，所以在此濃度下以 8 分鐘的表面增強效應 (SERS-effect) 最佳。

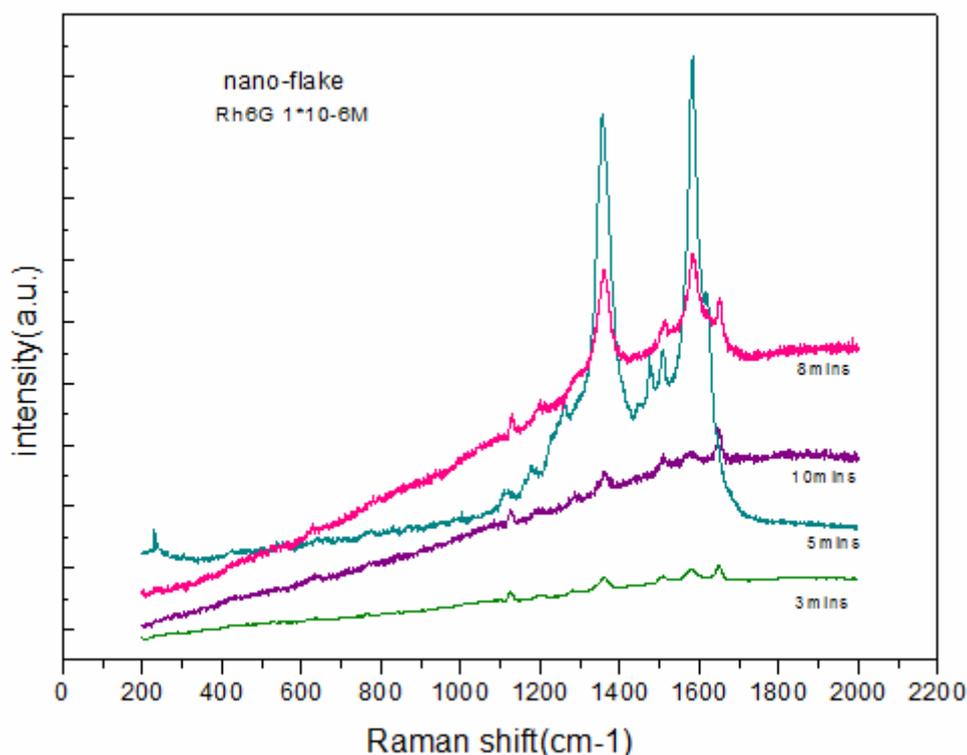


圖 4-19(b)在海草狀奈米碳片上 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$

在 Rhodamine 6G 濃度為 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 時，由圖 4-19(b)可以看出 5 分鐘的表面增強效應(SERS-effect)最佳，每個峰的訊號皆極為顯。而 8 分鐘與 10 分鐘，依然可以看主要的訊號峰，只是強度相對比較下，顯得較弱。而 3 分鐘，除了基質的訊號(1350 cm^{-1} 附近與 1580 cm^{-1} 附近)外，其餘只剩幾根波峰，可能是顆粒與顆粒間間距較大使得表面增

強效應(SERS-effect)較無法發生所致。

由下圖 4-19(c) Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-7} M 時，發現在此低濃度下，鍍銀奈米顆粒 5 分鐘與 8 分鐘的每個信號峰皆非常清楚，表現了在此條件下此兩組的表面增強效應(SERS-effect)是如此的明顯；而 10 分鐘應該是因為表面粗糙度降低導致電磁效應不強無法偵測出分析物；3 分鐘應為顆粒與顆粒間的空隙大使得表面增強效應(SERS-effect)較無法發生所致。

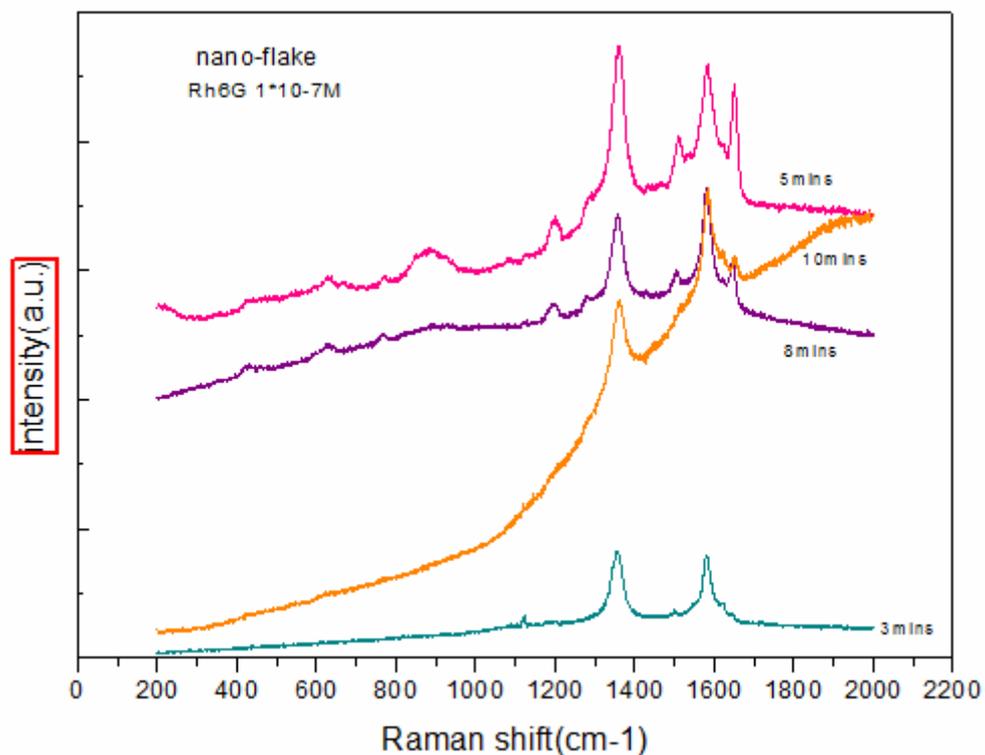


圖 4-19(c) 在海草狀奈米碳片上 Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-7} M

而當濃度降到 1×10^{-8} M 時，由圖 4-19(d)發現只剩鍍銀奈米顆粒 5 分鐘 $200 \sim 800 \text{cm}^{-1}$ 之間與鍍銀奈米顆粒 8 分鐘 850cm^{-1} 附近有訊號峰，其餘皆只剩下海草狀奈米碳片的基質訊號，發現在如此低的濃度下，表面增強效應(SERS-effect)已沒有出現，因其強度已比基質弱得太多，無法依靠表面增強效應(SERS-effect)將濃度如此低的 Rhodamine 6G 訊號峰表現出來。

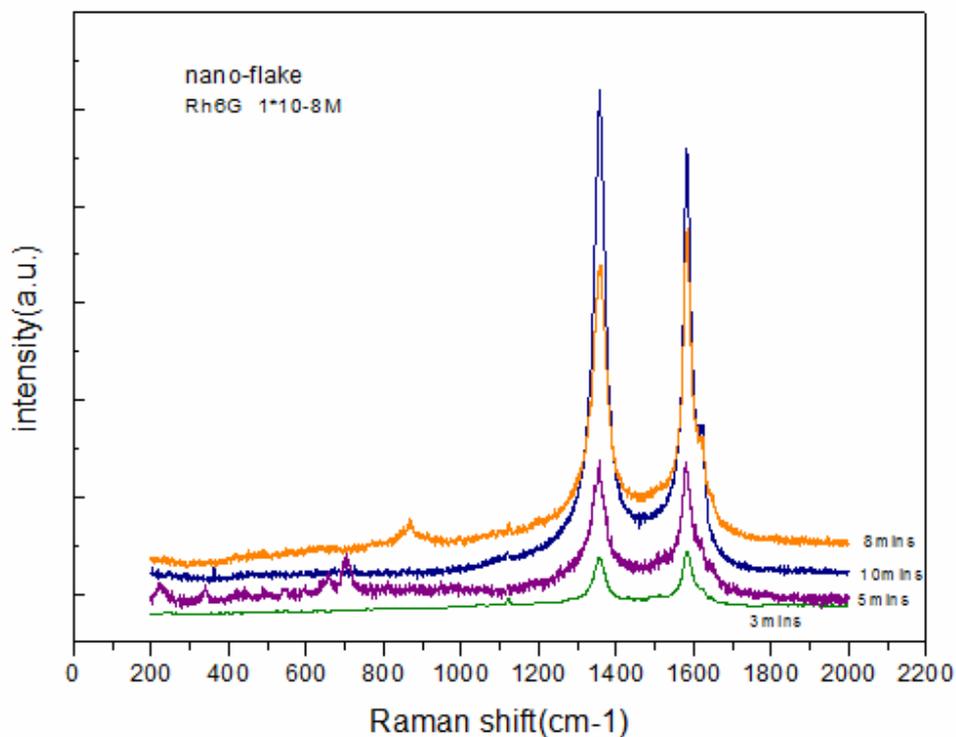


圖 4-19(d) 在海草狀奈米碳片上 Rhodamine 6G 濃度為

$$1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

4.2.4.2 固定濺鍍奈米銀顆粒的時間，比較其不同濃度的差異

由 4.2.4.1 的分析結果發現濺鍍奈米銀顆粒的時間 5 分鐘或 8 分鐘，會有較佳的表現，所以固定此兩組時間，來區別不同 Rhodamine 6G 濃度的影響。其由下圖 4-20(a)固定濺鍍奈米銀顆粒的時間為 5 分鐘，比較其不同濃度的差異時發現，Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-7} M 時其訊號峰的強度與清晰度均比 Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-5} M 與 1×10^{-6} M 還要佳，所以推斷海草狀奈米碳片這個結構應為濺鍍奈米銀顆粒的時間為 5 分鐘有最好的表面增強效應 (SERS-

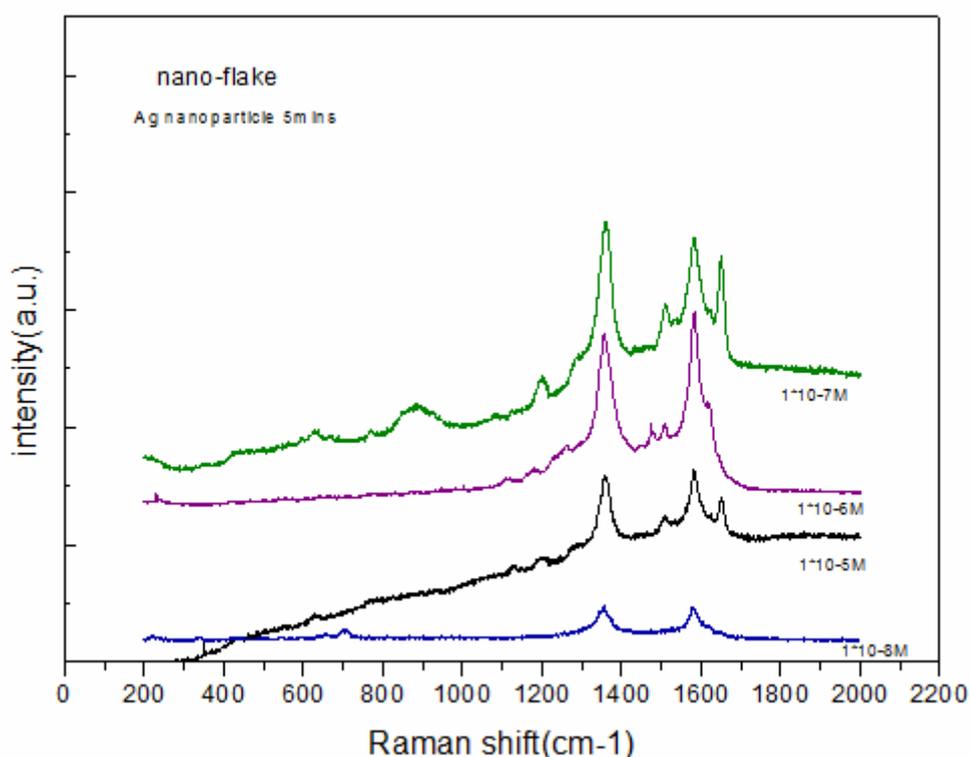


圖 4-20(a)在海草狀奈米碳片上，固定為鍍銀奈米顆粒 5 分鐘 effect)。而在 Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-8} M 時，其只剩 200~800 cm⁻¹ 有訊號峰，所以推測此濃度應為濃度極限。

由下圖 4-20(b)固定澱鍍奈米銀顆粒的時間為 8 分鐘,觀察其不同濃度的差異時,發現只剩 Rhodamine 6G 濃度為 1×10^{-5} M 時其訊號峰的強度與清晰度比較明顯,其他濃度的訊號與強度均不明顯,雖然在 1×10^{-6} M 與 1×10^{-7} M 之濃度下,還是可看出 Rhodamine 6G 的訊號峰,但在相對強度的影響下,其有些訊號峰已被模糊掉,所以鍍奈米銀顆粒 8 分鐘不是最佳的表面增強效應(SERS-effect)的實驗條件。

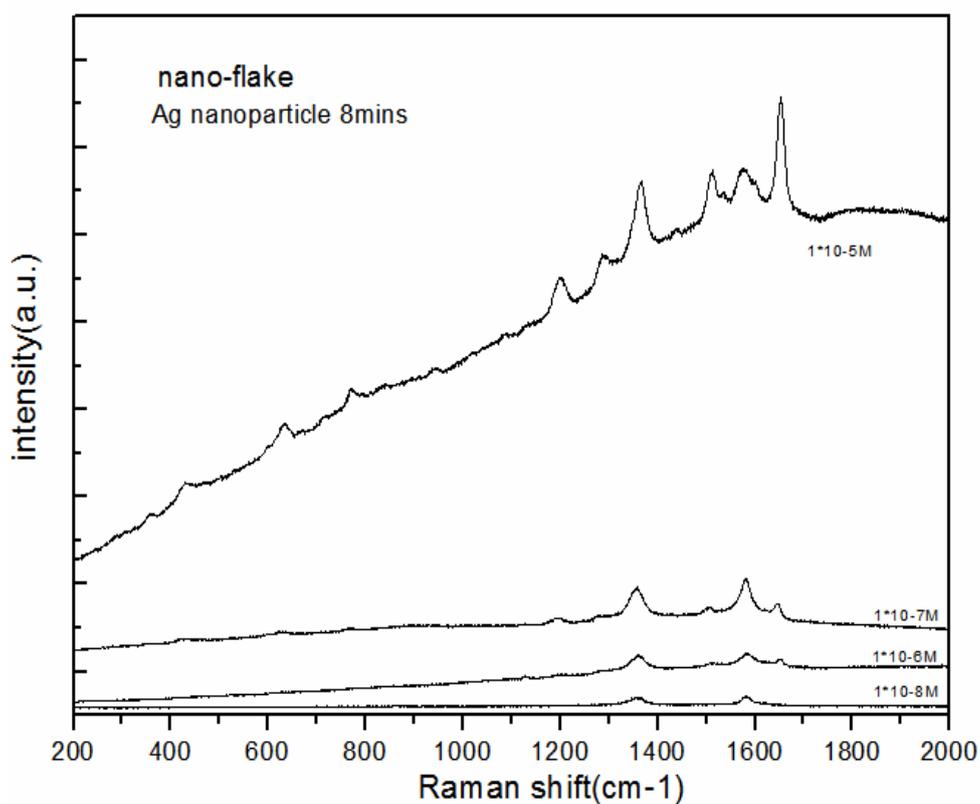


圖 4-20(b) 在海草狀奈米碳片上,固定為鍍銀奈米顆粒 8 分鐘

4.2.4.3 lifetime measurement-將樣品放置 40 天後的量測

圖 4-21(a~b)，將已量測的樣品擺放 40 天後再進行量測，發現 Rhodamine 6G 之每個訊號峰依然清楚；雖然強度均變弱了，但是這種生物檢測強調在其定性的能力，也就是其辨識性的精準度，亦是注重每個波峰的準確性。許多應用於生藥方面之檢測器最在乎的便是其檢測能力會因久置而退化；但是由圖 4-21(a~b)可以看出此實驗結果較沒有此問題。

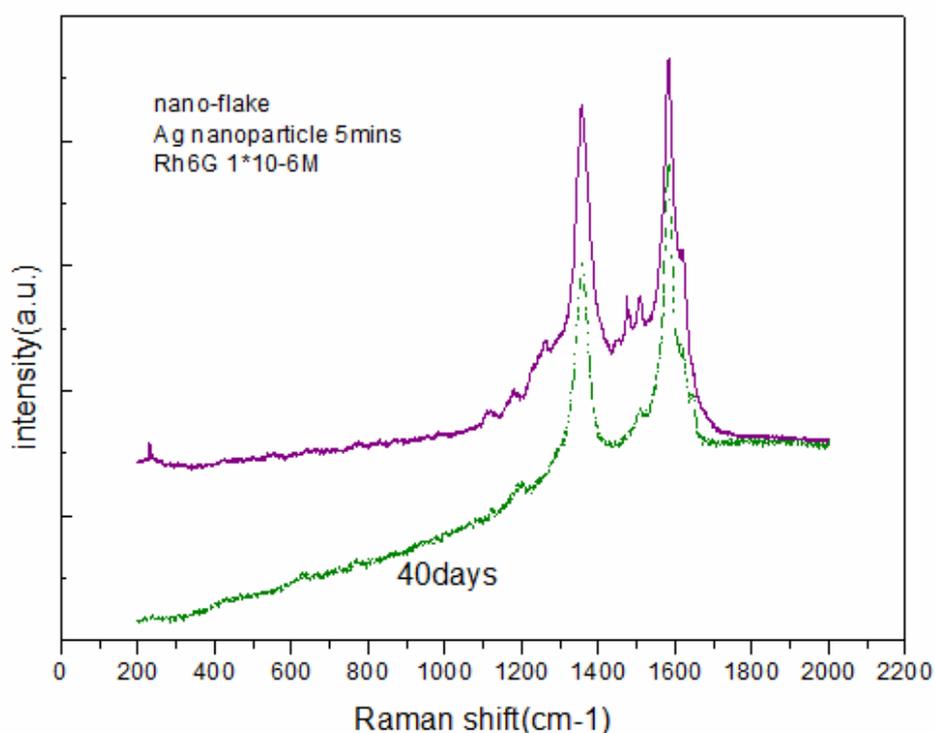


圖 4-21(a) 在海草狀奈米碳片上，鍍上鍍銀奈米顆粒 5 分鐘，吸附 Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ，40 天後

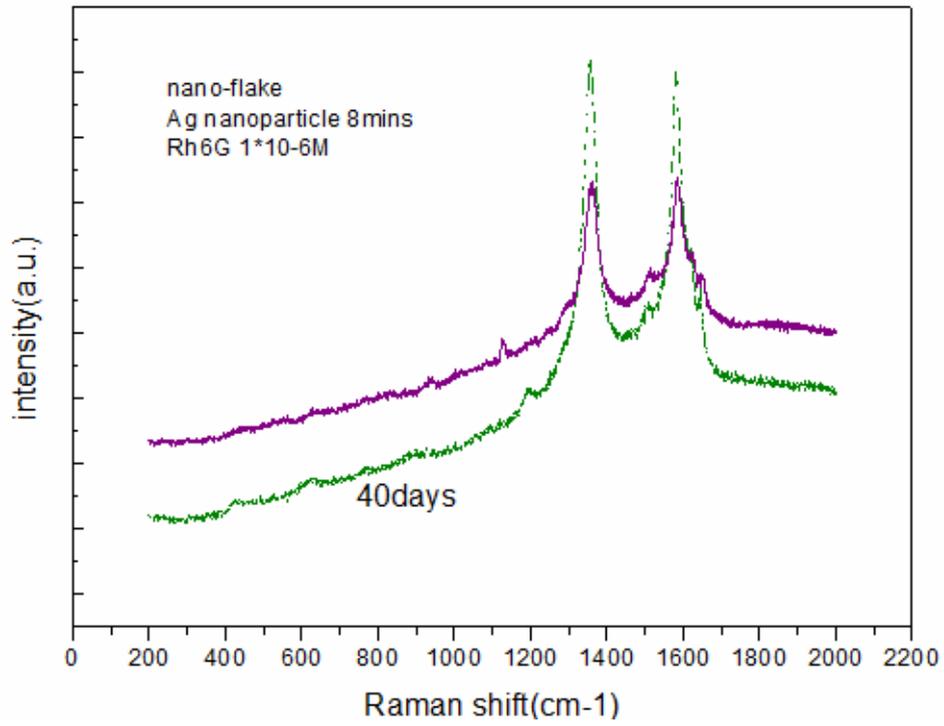


圖 4-21(b)在海草狀奈米碳片上，鍍上鍍銀奈米顆粒 8 分鐘，吸附

Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ，40 天後



4.3 多壁奈米碳管 (MWCNT) 與海草狀奈米碳片 (nano-flake,CNFs)表面增強拉曼散射(SERS)的差異

由下圖 4-22 可知因為海草狀奈米碳片是片狀結構，銀奈米顆粒分散性與均勻性較佳更易產生表面增強效應，且基質波峰(1350cm^{-1} 與 1580cm^{-1} 附近)較弱，在基質附近的被偵測出的波峰較不會被掩蓋住；不過，多壁奈米碳管雖然基質波峰(1350cm^{-1} 與 1580cm^{-1} 附近)較強易掩蓋基質附近被偵測出的波峰，但是它的優點有偵測出的波峰強度較強，只要是遠離基質附近， $400\text{cm}^{-1}\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之間的波峰訊號均清晰且強度高。所以，正反兩面可互相作為對照互補。

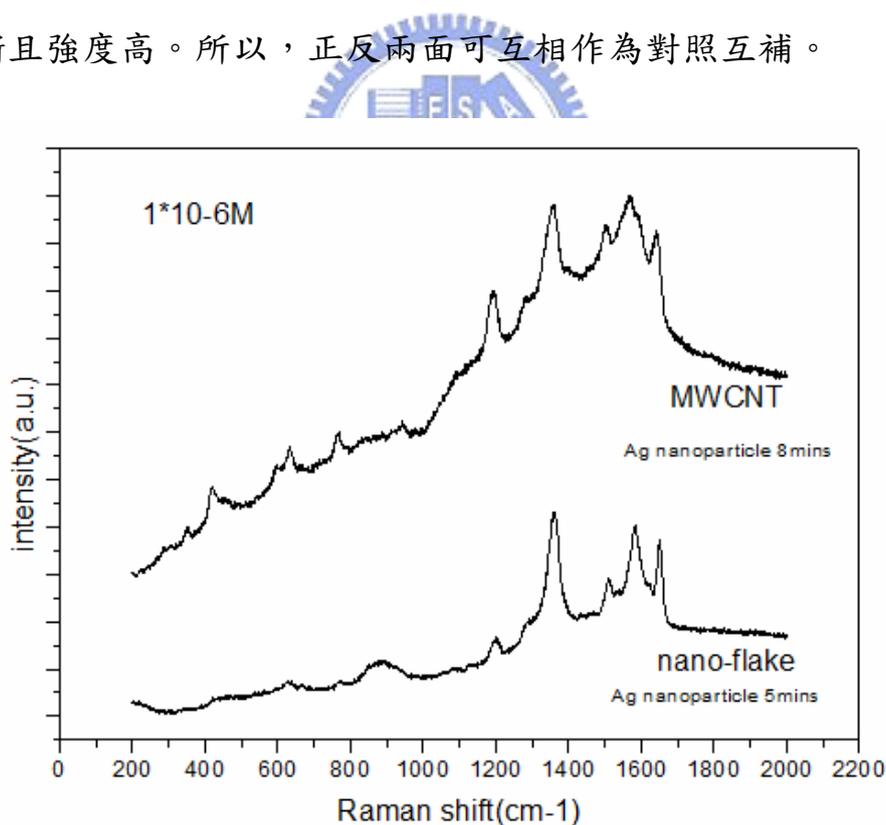


圖 4-22 多壁奈米碳管(MW-CNTs) 與海草狀奈米碳片 (nano-flake,CNF)表面增強拉曼散射(SERS)的差異

4.4 表面增強拉曼散射光譜儀(Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS);傅立葉紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 與螢光光譜儀(Fluorescence, FL)的光譜比較

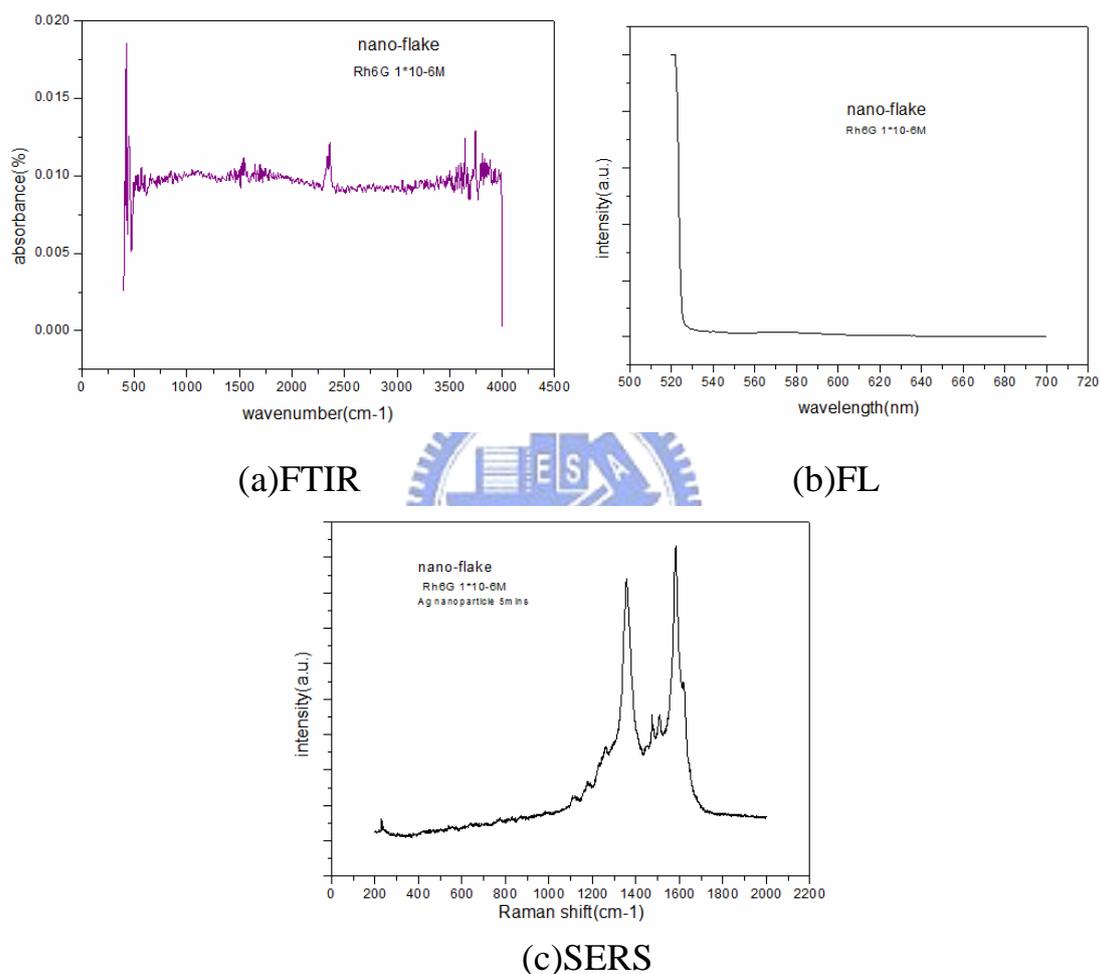


圖 4-23 在海草狀奈米碳片上，鍍上鍍銀奈米顆粒 5 分鐘，吸附 Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ ，(a)傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)分析之結果(b)螢光光譜儀(FL)分析之結果(c)表面增強拉曼散射光譜儀 SERS 分析之結果

為了更確認表面增強拉曼散射光譜儀(SERS)的分析能力，將同一試片去做不同的光譜量測，包括傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)及螢光光譜儀(FL)，觀察其差異性，如上頁圖 4-23(a)為傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)的分析結果由圖我們可以發現在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 與 2250 cm^{-1} 附近有兩根圖譜參考文獻在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 應為苯環上的 C=C 鍵，而 2250 cm^{-1} 附近應為 $\text{C}\equiv\text{N}$ 鍵^[82]，這樣的分析結果似乎無法透過指紋辨識(fingerprint)辨別出被偵測物結構^[82]。而圖 4-23(b)為螢光光譜儀(FL)的量測結果，若被偵測的 Rhodamine 6G 濃度較高約 $1\times 10^{-3}\text{ M}$ 時，參考其他文獻可發現在波長 $540\sim 560\text{ nm}$ 應有一寬帶(broad)的波峰^[13]，而我們偵測的樣品濃度為 $1\times 10^{-6}\text{ M}$ 時，在波長 $540\sim 560\text{ nm}$ 時幾乎沒有波峰，由於螢光光譜儀(FL)是用來定量的，偵測被偵測物具螢光的吸收量，由分析結果得知 Rhodamine 6G 的量非常稀少。而圖 4-23(c)是我們的表面增強拉曼散射光譜儀(SERS)分析結果由圖譜可得知其有將被偵測物 Rhodamine 6G 的主要訊號峰讀出來，可透過拉曼有機物指紋辨識(fingerprint)圖譜來判別其結構的組成。而下一節便是各波峰的解讀。

4.5 表面增強拉曼散射光譜儀(SERS) 的圖譜

圖 4-24 為 Rhodamine 6G 的化學分子結構，將其透過表面增強拉曼散射光譜儀(SERS)分析，得到圖 4-25 的分析圖譜。透過文獻與表 4-5 整理得到了表 4-4，為各波峰的在 Rhodamine 6G 的化學分子結構中代表的意義^[80,81]。由表 4-4 得知波峰 350cm^{-1} 、 418cm^{-1} 、 454cm^{-1} 表示苯環的芳香環的扭轉或彎曲；而 614cm^{-1} 表 C-C-C 環的向平面內彎曲； 766cm^{-1} 表 C-H 鍵向平面外的彎曲； 937cm^{-1} 表 C-C-C 環在平面上的彎曲； 1118cm^{-1} 表 C-H 鍵向平面內的彎曲； 1269cm^{-1} 表 C-O-C 鍵的伸張；而 1503cm^{-1} 、 1649cm^{-1} 均表示芳香環上 C-C 鍵的伸張，而其餘的光譜雖沒特別的代表意義，但是由文獻均看得到 Rhodamine 6G 的化學分子結構在表面增強拉曼散射光譜儀(SERS)分析下均含有這些波峰。

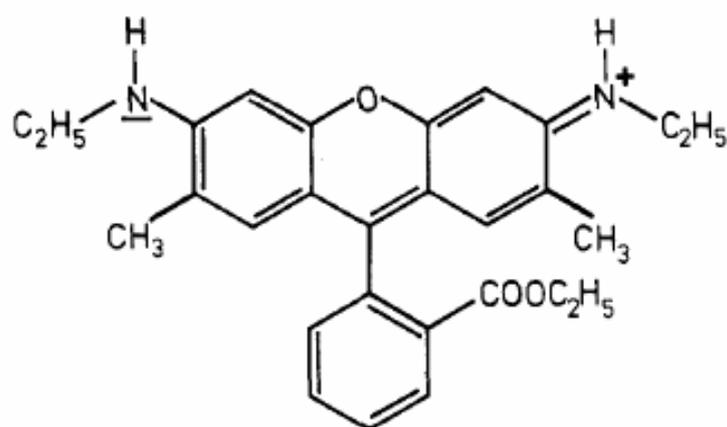


圖 4-24 Rhodamine 6G 的化學分子結構

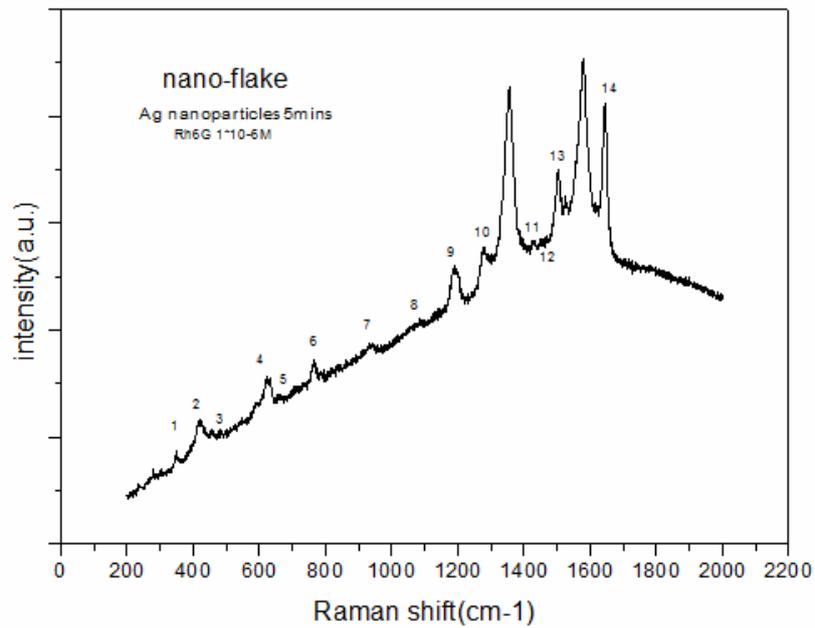


圖 4-25 在海草狀奈米碳片上，鍍上鍍銀奈米顆粒 5 分鐘，吸附

Rhodamine 6G 濃度 $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 的分析圖譜

表 4-4 為圖 4-24 的各波峰(1~14)的指定意義(assignment)

Raman shift(cm^{-1})	assignment	
1	350	tor and/or bend (ring)
2	418	tor and/or bend (ring)
3	454	tor and/or bend (ring)
4	614	C-C-C ring ip bend
5	662	
6	766	C-H op bend
7	937	C-C-C bend
8	1118	C-H ip bend
9	1193	
10	1269	C-O-C str
11	1432	
12	1469	
13	1503	Arom C-C str
14	1649	Arom C-C str

tor:torsional (扭轉的);str:stretching (伸張);

bend:bending (彎曲);ip:in-of-plane(在平面內);op:out-of-plane(在平面外)

表 4-5 Rhodamine 6G 的 SERS 拉曼

頻帶的圖譜意義^[80,81]

frequency, cm ⁻¹			
RR (aq soln)	SERR		assignment ^b
	R6G/Ag	R6G/Cl ⁻ /Ag	
	146		
166	164	166	
	235	232	Ag-N str
246	244	240 (?)	} tors and/or bend (ring)
272	268	265	
	313	313	
	361	356	
371	370		
388	380	382	
405	405	405	
459	457	459	
522	522	522	
569	569	569	
614	614	614	C-C-C ring
630	638	638	ip bend
662	662	662	
	704	704	
776	774	773	C-H op bend
937	931	932	
1096	1088	1087	
1131	1129	1127	C-H ip bend
1187	1183	1181	(+C-C str ?)
1204	1200	1200	
1271	1268	1276	C-O-C str
		1294	
1312	1310	1310	
1365	1363	1363	arom C-C str
		1382	C-N str (?)
1419	1419	1419	
	1433	1434	
1446	1445	1446	
	1472	1471	
1509	1509	1509	arom C-C str
		1532	
		1550	
1575	1572	1575	arom C-C str
1600	1597	1598	
1652	1650	1650	arom C-C str

tor :torsional;str:stretching;

bend:bending ;ip:in-of-plane;op:out-of-plane

