

Warszawa, 26.09.2022

Mgr Robert Ambroziak

Pracownia Spektroskopii i Oddziaływań Międzymolekularnych

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

Nanocząstki metali plazmonicznych na podłożach tlenkowych – synteza i charakterystyka nowych kompozytowych materiałów do pomiarów powierzchniowo wzmocnionych widm ramanowskich.

Promotorzy: prof. dr hab. Andrzej Kudelski, dr hab. Marcin Pisarek, prof. IChF

Nanostruktury oparte o metale szlachetne wykazują interesujące właściwości optyczne, co wykazał w swoich pracach Faraday w 1856 roku. Jego badania nad koloidami złota potwierdziły, że cienkie warstwy takiego materiału pochłaniają lub przepuszczają konkretne barwy światła. Już wtedy podejrzewał, że za te niezwykle właściwości odpowiedzialne są niewielkie cząstki, których oddziaływania wpływają na makroskopowe właściwości optyczne metalu. Dopiero w połowie XX wieku zobrazowano otrzymane nanostruktury za pomocą mikroskopii elektronowej.

Spektroskopia ramanowska zaczęła być popularna po wprowadzeniu do użycia urządzeń emitujących promieniowanie elektromagnetyczne o różnej długości fali, czyli laserów. Dzięki nim możliwe było oświetlanie próbki spójnym, monochromatycznym i koherentnym światłem. Pomimo tego intensywność widm Ramana dalej była znacznie mniejsza niż widm w komplementarnej spektroskopii – IR. Niemniej jednak udowodniono, że nanostruktury niektórych metali pozwalają na wzmocnienie efektu Ramana, co dało impuls do rozwoju metody SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy – powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana). Wówczas rozpoczęto poszukiwania struktur, które będą wzmacniać widma Ramana w najbardziej efektywny sposób. Zaobserwowano, że za określone wzmocnienie odpowiadają przede wszystkim dwa mechanizmy: elektromagnetyczny i chemiczny. Głównie odpowiedzialny za wzmocnienie widm SERS jest mechanizm elektromagnetyczny związany z rezonansem plazmonów powierzchniowych, gdzie najsilniej wzmacniane są drgania normalne prostopadłe do powierzchni. W związku z tym najlepszą morfologią dla wystąpienia powierzchniowego rezonansu plazmowego są małe cząsteczki (<100 nm) o atomowo nierównej powierzchni. Mechanizm chemiczny opiera się na analogicznym do standardowego rezonansowego efektu ramanowskiego przeniesieniu elektronu z nanocząstki do zaadsorbowanej molekuly-sondy lub odwrotnie. Skutkuje to znacznym zwiększeniem prawdopodobieństwa zajęcia rozproszenia ramanowskiego, co powoduje iż widmo SERS staje się bardziej intensywne.

Poznanie opisanych powyżej mechanizmów ułatwiło świadome tworzenie bardziej efektywnych podłoży do pomiarów SERS poprzez zaprojektowanie nanostruktur o konkretnej

morfologii i właściwościach. W związku z tym moje badania w trakcie studiów doktoranckich skupiły się na poszukiwaniu nowego rodzaju materiałów kompozytowych/hybrydowych do pomiarów SERS, które miały charakteryzować się odpowiednio dużym wzmocnieniem widm Ramana, powtarzalnością pomiarów na ich powierzchni oraz łatwością wytwarzania. W pierwszej kolejności wytworzono kompozyty magnetyczno-plazmoneczne. Częścią magnetyczną były nanocząstki Fe_2O_3 do których, poprzez aminopropylotrimetoksylian, dołączono nanocząstki plazmoneczne: dziesięciościanny i sześcianny srebra. Przeprowadzone badania mikroskopowe (TEM) oraz spektroskopowe (UV-Vis) potwierdziły zakładane właściwości plazmoneczne oraz geometrię nanostruktur. Tego rodzaju koloid składający się z osnowy nanocząstek Fe_2O_3 i nanocząstek plazmonecznych Ag wykorzystano do pomiarów SERS, gdzie jako molekuly-sondy wykorzystano rodaminę 6G oraz zieleń malachitową. Wykazano, że otrzymany materiał kompozytowy generował bardzo intensywne widma SERS oraz charakteryzował się bardzo dobrą powtarzalnością intensywności widm uzyskiwanych w różnych pomiarach. Ponadto zastosowanie magnezu w trakcie preparatyki filmu do pomiarów SERS pozwoliło na ograniczenie niepożądanego efektu „coffee ring”, czyli gromadzenia się zbyt dużej ilości nanocząstek materiału na krawędziach wysychającej kropli. Dzięki temu materiał aktywny SERS był równomiernie rozmieszczony pod wpływem pola magnetycznego w całej objętości wysychającej kropli.

Jeżeli nanocząstki srebra znajdują w niewielkiej odległości od siebie możliwe jest wygenerowanie jeszcze większych wzmocnień widma SERS. W celu zwiększenia prawdopodobieństwa powstania takich struktur wykorzystano jako podłoża nanorurki TiO_2 otrzymane metodami elektrochemicznymi na drodze utleniania anodowego powierzchni Ti, które obrobiono termicznie w temperaturze 450°C . Na takie podłoże naniesiono koloid sześciennych nanocząstek srebra, a następnie scharakteryzowano metodami mikroskopowymi (SEM, STEM) oraz spektroskopowymi (UV-Vis, XPS). W tym przypadku do pomiarów SERS jako molekuly próbnej wybrano pirydynę. Wykazano, iż zastosowane podłoże wzmacnia widma SERS ($\text{EF}=3,7 \cdot 10^6$) niemal 10 razy lepiej niż elektrochemicznie chropowata elektroda srebrna ($\text{EF} = 4,6 \cdot 10^5$). Dodatkowo intensywność rejestrowanych widm SERS niezależnie od miejsca pomiaru na powierzchni nanorurek z depozytem srebra była bardzo podobna. Zauważono również, że możliwe było usunięcie pirydyny z powierzchni podłoża SERS poprzez odmywanie wodą i ponowne użycie kompozytu do pomiarów. Istotnym elementem tych badań było wykazanie, że zastosowanie nanorurek zapobiegało efektowi „coffee ring”, ponieważ sześciennie nanocząstki srebra blokowały się w porach rurek tlenku tytanu. Dalsze badania pokazały, że nawet krótkie wygrzewanie nanocząstek srebrnych poniżej temperatury topnienia Ag na podłożu TiO_2 ustabilizowanym termicznie prowadzi do niekorzystnej i nieodwracalnej zmiany ich kształtów, co prowadzi do drastycznego spadku wzmocnienia sygnału SERS.

W pracy sprawdzono także możliwość wykorzystania drukowanego 3D tytanu metodą PBF-LB (Powder Bed Fusion using a Laser Beam – stapianie złoża proszkowego za pomocą wiązki laserowej) w kształcie krążków do wytworzenia aktywnych podłoży SERS. Dla tak przygotowanego podłoża tytanowego zastosowano tą samą metodę nanostrukturyzacji jego powierzchni poprzez formowanie nanorurek tlenku tytanu. Uzyskany materiał pokryto nanocząstkami srebra w wyniku rozpylania magnetronowego. Okazało się, że tak przygotowane podłoże nieznacznie odbiegało swoimi właściwościami od nanorurek TiO_2 formowanych na powierzchni folii Ti z naniesionymi anizotropowymi nanocząstkami srebra przy zastosowaniu tej samej molekuly sondy (pirydyny) o tym samym stężeniu. Tak duże i

powtarzalne wzmocnienie ($EF = 1,3 \cdot 10^6$) udało uzyskać się nie tylko poprzez nanostrukturyzację powierzchni Ti, ale także dzięki nietypowej morfologii otrzymanej po procesie drukowania 3D, gdzie zaobserwowano różne nieregularne formy przetopionego laserem Ti. Ta nietypowa nieregularna morfologia miała swój dalszy wpływ na rozwój powierzchni w mikroskali, a następnie w nanoskali po procesie nanostrukturyzacji.

Ostatnim typem badanego podłoża były nanorurki ZrO_2 formowane metodą utleniania anodowego Zr pokryte warstwą Au. Warstwy Au o różnej grubości otrzymano w wyniku procesu napyłania w standardowej napyłarce próżniowej. Tak przygotowane podłoża charakteryzowały się dużą odpornością chemiczną oraz mniejszym rozmiarem nanoporów w stosunku do nanorurek TiO_2 . Po osadzeniu i scharakteryzowaniu morfologii i „chemii powierzchni” metodami SEM i XPS wykonano pomiary SERS. W tym przypadku zastosowano jako molekułę próbną kwas para-merkaptobenzoesowy. Dzięki pomiarom SERS wybrano optymalną grubość napyłonej warstwy Au, która pozwalała na uzyskanie największej intensywności sygnału SERS zaadsorbowanego kwasu. W dalszym kroku wykazano, że tego rodzaju podłoża eksponowane w środowisku o bardzo niskim lub bardzo wysokim pH nie podlegają znaczącym zmianom morfologicznym, czyli zachowują dużą stabilność chemiczną w szerokim zakresie pH, co nie wpływa znacząco na uzyskiwany sygnał SERS. Dla podłoża ZrO_2/Au zaobserwowano również proces samooczyszczenia platform SERS z badanych analitów wykorzystując procesy fotochemiczne, które w tym przypadku okazały się niezwykle efektywne. Dzięki takiemu zabiegowi podłoża można było wykorzystywać wielokrotnie do pomiarów SERS.

Podsumowując, otrzymano szereg podłoży stosując różne założenia przy ich projektowaniu, co determinowało sposób ich wytwarzania. Dzięki takiemu podejściu udało się uzyskać podłoża o odmiennych właściwościach do pomiarów SERS. Te odmienne właściwości można było kontrolować poprzez wielkość i kształt nanocząstek metali plazmowych lub sposób formowania osnowy lub ich nośnika (nanorurki). Przeprowadzone wielostronne badania pozwoliły na wytypowanie tych parametrów morfologicznych i chemicznych, które mają bezpośredni wpływ na wzmocnienie mierzonych widm Ramana zastosowanych molekuł-sond. Badania te stanowią istotny wkład w poszukiwaniu różnych rozwiązań materiałowych w pomiarach SERS. Dzięki takim badaniom zastosowanie metody SERS może stać się jeszcze bardziej popularne w analizie chemicznej, gdzie barierą są nadal ograniczenia materiałowe oraz wszędzie tam, gdzie istotne będzie uzyskanie intensywnych widm ramanowskich w szczególności dla analitów o niskim stężeniu.