

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Roberta Ambroziaka

pt.

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

wykonanej pod opieką naukową prof. dr hab. Andrzeja Kudelskiego i dr hab. inż. Marcina Pisarka

Uwagi ogólne o tematyce rozprawy

Spektroskopia ramanowska służy do identyfikacji budowy chemicznej substancji, jednak jej wadą jest mała intensywność sygnału, zwłaszcza dla niskich stężeń. Zaobserwowano jednak, że sygnał może ulec znaczącej intensyfikacji w przypadku zaadsorbowania cząsteczek na odpowiednio przygotowanej powierzchni, po raz pierwszy zjawisko to zaobserwowano dla elektrochemicznie chropowatej powierzchni srebra 1974 roku. A sama technika nosi nazwę powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana, w skrócie SERS. Zaczęto więc poszukiwać nowych podłoży, które w jeszcze większy sposób będą powodować wzrost intensywności widm Ramana. Recenzowana rozprawa doktorska wpisuje się właśnie w ten wątek, a doktorant postawił sobie za cel wytworzenie i scharakteryzowanie nowych rodzajów podłoży do pomiarów SERS. Bazą do tych prac był fakt, że jeszcze lepsze efekty w zakresie wzmocnienia widm ramanowskich można uzyskać, wykorzystując nanocząstki metali. Tematyka rozprawy doktorskiej odnosi się więc do aktualnych zagadnień, ma także walory użytkowe. Opracowane podłoża mogą znacząco poprawić czułość metody SERS.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Recenzowana rozprawa ma układ klasyczny charakterystyczny dla rozpraw doktorskich. Część eksperymentalna poprzedzona jest Wprowadzeniem, w którym doktorant omawia zagadnienia istotne z punktu widzenia tematyki rozprawy. Są to: wybrane metody syntezy nanocząstek metalicznych, oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z

nanocząstkami metalicznymi, efekt Ramana, podłoża do pomiarów SERS, efekt „coffee ring” w pomiarach SERS oraz wykorzystywane techniki badawcze. Jest to dość obszerna część (liczy ok. 50 stron) i w mojej ocenie bardzo dobrze przedstawia aktualny stan zagadnienia, wykorzystując aktualne pozycje literaturowe w liczbie 120. Doktorant wykazał się znajomością tematyki rozprawy doktorskiej oraz umiejętnością syntetycznego przedstawiania dość rozległych informacji. Jedyne, czego tutaj brakuje, to wyeksponowanie istniejących luk w wiedzy, które zwykle stają się motywacją do podjęcia konkretnego zagadnienia. Po przeczytaniu tej części pracy, ja miałam wrażenie, że wszystko już wiadomo w tematyce rozprawy, co oczywiście prawdą nie jest.

Część eksperymentalna pracy obejmuje syntezę różnych podłoży do badań SERS oraz ich szczegółową charakterystykę pod względem mikrostruktury (metody SEM i STEM), składu i stanu chemicznego (metody XPS i AES), właściwości optycznych (spektroskopia UV-Vis), zwilżalności (pomiar kąta zwilżania) oraz przydatności wytworzonych układów do badań SERS. Doktorant dokonał syntezy 4 rodzajów podłoży: (1) kompozytu magnetyczno-plazmowego składającego się z nanocząstek Fe_2O_3 i Ag (w takim układzie w łatwy sposób można uniknąć efektu ‘coffee ring’), (2) podłoża składającego się z nanorurek TiO_2 na powierzchni folii tytanowej z naniesionymi nanosześcianami Ag, (3) podłoża składającego się z nanorurek TiO_2 na powierzchni tytanu drukowanego metodą SLM z napyloną warstwą srebra oraz (4) podłoża składającego się z nanorurek ZrO_2 z napyloną warstwą złota. Nanorurki TiO_2 i ZrO_2 wytworzono w wyniku utleniania anodowego odpowiednio Ti i Zr, a następnie sfunkcjonalizowano poprzez naniesienie zolu nanocząstek Ag lub napylenie warstwy złota. W przypadku układu nanorurki TiO_2 – nanocząstki Ag udało się uniknąć efektu ‘coffee ring’, bowiem nanocząstki były immobilizowane na powierzchni nanorurek. Układ ten charakteryzował się także dużą stabilnością, tj. jest odporny na odmywanie nanocząstek. Jednak ich stabilność cieplna jest ograniczona i już po wyżarzaniu w temperaturze 450°C przez 1 minutę prowadzi do znaczących zmian w morfologii układu związanych ze zjawiskiem obniżenia temperatury topnienia w nanoskali. Dla odmiany układ nanorurki ZrO_2 z napyloną warstwą złota badano pod kątem odporności chemicznej na działanie silnych kwasów i zasad. Wykazano, że mogą być one wielokrotnie używane bez utraty swoich właściwości. Ciekawym wątkiem było wykorzystanie drukowanego metodą SLM tytanu jako podłoża SERS. Tytan ten pokryto warstwą nanorurek TiO_2 , a następnie napyłono warstwą srebra. Zaproponowany program badawczy niewątpliwie pozwolił w pełni zrealizować cel pracy. Wytworzono podłoża, dla których zaobserwowano znaczące wzmocnienie sygnału SERS w porównaniu do klasycznej elektrochemicznie chropowatej elektrody srebrnej.

Po lekturze pracy nasunęły mi się pewne pytania czy uwagi o charakterze dyskusyjnym i prosiłabym doktoranta o odniesienie się do nich:

1. Wiadomo, że w procesie utleniania anodowego można uzyskać nanorurki o różnej średnicy w zależności od zastosowanego napięcia. Czym kierowano się przy doborze parametrów ich wytwarzania dla potrzeb niniejszej pracy? Czy średnica

nanorurek będzie miała bezpośrednie lub pośrednie znaczenie dla efektywności otrzymanych podłoży.

2. Funkcjonalizacja nanorurek polegała albo na naniesieniu zolu z nanocząstkami (nanorurki TiO_2 na folii tytanowej) albo na napyleniu srebra (dla nanorurek TiO_2 na tytanie drukowanym 3D) lub złota (dla nanorurek ZrO_2). W tym ostatnim przypadku tworzyła się powłoka. Czy to było celowy zabieg, aby wytworzyć zwartą powłokę? Jak fakt utworzenia powłoki, a nie nanocząstek wpływa na efektywność podłoża w zakresie wzmocnienia sygnału SERS?
3. W pracy zabrakło mi porównania otrzymanych podłoży pod względem efektywności wzmocniania sygnału SERS. Które z nich są najlepsze, a które mniej obiecujące?
4. Mam świadomość, że przeanalizowano jedynie mały wycinek możliwych technik wytwarzania podłoży SERS. Jednak brakuje mi jakiejś próby uogólnienia, stworzenia wytycznych do projektowania takich struktur. W którą stronę należy iść, chcąc dalej rozwijać tego typu podłoża?
5. Zabrakło mi także porównania wyników badań własnych z danymi literaturowymi dla innych podłoży. Ciekawi mnie, czy te podłoża są lepsze, porównywalne czy gorsze z rozwiązaniami proponowanymi przez inne grupy badawcze? Takie porównanie mogłoby być także pomocne w zaproponowaniu pewnych wytycznych do projektowania tego typu układów.

Uwagi te w żaden sposób nie obniżają wartości całej rozprawy, a mają jedynie na celu wymianę spostrzeżeń.

Formalna strona pracy

Recenzowana rozprawa ma układ typowy dla rozpraw doktorskich i obejmuje stan zagadnienia, materiał i metodykę badań, cel i tezę pracy, wyniki badań wraz z dyskusją oraz wnioski. Praca jest napisana z staraniem, poprawnym językiem polskim i czyta się ją przyjemnie. Ale doktorant nie przywiązuje wagi do stawiania przecinków (w wielu miejscach ich bardzo brakuje).

Praca jest dobrze opracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta i czytelna), na pochwałę zasługuje materiał ilustracyjny w postaci zdjęć mikroskopowych, które są bardzo dobrej jakości, a wykresy są czytelne. Zauważyłam jedynie pewne niedociągnięcie związane z Rys. 59. W tekście doktorant powołuje się zdjęcia na Rys. 59 e i f, natomiast sam rysunek zawiera tylko 4 zdjęcia a-d.

W tym miejscu warto także odnieść się do całościowego dorobku naukowego doktoranta. Jest on współautorem 9 artykułów opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o IF w zakresie 3-7. Osiem z nich dotyczy tematyki rozprawy doktorskiej, w dwóch z nich doktorant jest pierwszym autorem. Taki dorobek świadczy o dużej aktywności

naukowej doktoranta, znacznie przewyższającej przeciętną (przynajmniej jak na moje doświadczenia).

Opinia końcowa

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich (niewielu) uwag uważam recenzowaną pracę za bardzo wartościową pod względem naukowym, podejmującą nowe wyzwania i odkrywającą nowe fakty naukowe i je interpretującą. Doktorant przedstawił oryginalne rozwiązania problemów badawczych i wniósł wkład w rozwój nanostrukturalnych podłoży do badań SERS. Opanował także metody syntezy nanokompozytowych podłoży oraz wykazał się znajomością wielu metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. **„Nanocząstki metali plazmonicznych na podłożach tlenkowych – synteza i charakterystyka nowych kompozytowych nanomateriałów do pomiarów powierzchniowo wzmocnionych widm ramanowskich”** spełnia wszystkie ustawowe warunki kwalifikujące ją jako rozprawę doktorską, a mgr inż. Robert Ambroziak zasługuje na stopień doktora. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

