



UNIwersytet
WARSAWSKI
Wydział Chemii



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 4 maja, 2026

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Ephraima T. Mathew

pt. „*Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy*”

przygotowanej pod opieką promotora pracy prof. UAM dr. hab. Macieja Wiesnera i
współpromotora dr. Jacka Jencyka

w Centrum Nanobiomedycznym na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu

Cele i pytania badawcze

Praca doktorska mgr. Ephraima T. Mathew poświęcona jest badaniu właściwości plazmonicznych anizotropowych, ultracienkich warstw złota, osadzonych na pofałdowanych podłożach dielektrycznych z szafiru. Struktury te, ze względu na zdolność do wzbudzania plazmonów-polarytonów i silnego wzmocnienia pól elektromagnetycznych bliskiego zasięgu, dodatkowo wzmacnianych przez efekt rezonansowy, badane są pod kątem zastosowania jako podłoża w powierzchniowo-wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS). Głównym celem Autora było wykazanie, w jaki sposób kontrolowana anizotropia strukturalna podłoża wpływa na właściwości plazmoniczne i efektywność wzmocnienia ramanowskiego, a także scharakteryzowanie odpowiedzi tych systemów na światło o różnej polaryzacji i długości fali. We wstępie pracy Autor postawił szereg pytań badawczych, mających na celu zrozumienie mechanizmu działania oraz weryfikację potencjału aplikacyjnego badanych podłoży SERS. Pytania te dotyczyły: wpływu anizotropii i grubości warstw Au (poniżej i powyżej progu perkolacji) na charakter wzbudzanych modów plazmonicznych (zlokalizowanych i propagujących), optymalizacji parametrów wzbudzenia w celu maksymalizacji wzmocnienia sygnału, dynamiki relaksacji nośników ładunku, a także możliwości wykorzystania anizotropii do badania reguł wyboru w SERS i orientacji zaadsorbowanych cząsteczek na powierzchni. Rozważania te miały na celu nie tylko zrozumienie fundamentalnych procesów fizycznych w nanoskali, ale również praktyczną ocenę opracowanych podłoży jako wydajnych, stabilnych i wielkoobszarowych czujników SERS pozwalających na szybką i czułą detekcję analitów do potencjalnych zastosowań w diagnostyce biomedycznej czy monitoringu środowiska. Centralnym punktem pracy jest analiza korelacji między precyzyjnie kontrolowaną nanostrukturą podłoża a ich odpowiedzią optyczną i spektroskopową. Pracę kończy



analiza bezwzględnych współczynników wzmocnienia SERS oraz demonstracja dichroicznej odpowiedzi ramanowskiej, co dostarcza kluczowych informacji dla dalszego projektowania zaawansowanych podłoży plazmonicznych.

Układ i treść pracy

Praca składa się z 6 głównych rozdziałów, a jej struktura jest klarowna i logiczna. Po gruntownym wprowadzeniu teoretycznym (Rozdział 1) i szczegółowym opisie metodologii (Rozdział 2), Autor prezentuje wyniki badań w trzech kolejnych, tematycznie powiązanych rozdziałach (3, 4 i 5), a całość zamyka podsumowaniem (Rozdział 6). Taki klasyczny układ pozwala czytelnikowi na płynne przejście od podstaw teoretycznych, przez opis technik eksperymentalnych, po analizę wyników własnych.

Rozdział 1 stanowi wyczerpujące wprowadzenie teoretyczne, wykraczające poza standardowy wstęp wprowadzający w historyczny i naukowy kontekst pracy. Zaczyna od podstaw spektroskopii, koncentrując się na spektroskopii Ramana i jej rozwinięciu, czyli SERS. Autor szczegółowo omawia w nim zarówno teorię otrzymywania ultracienkich warstw metalicznych (poniżej i poniżej progu perkolacji powierzchniowej warstwy metalu), jak i ich właściwości optyczne, odwołując się do równań Maxwella oraz modelu Drudego-Lorentza. Opisuje zjawisko plazmonów powierzchniowych- zlokalizowanych i propagujących, w tym dynamikę ich relaksacji i zjawisko rezonansu sieciowego. Osobna sekcja poświęcona jest teoretycznym podstawom spektroskopii SERS. Tak solidne fundamenty teoretyczne są niewątpliwym atutem pracy, dostarczając czytelnikowi pełnego kontekstu niezbędnego do zrozumienia dalszych części rozprawy.

Rozdział 2 przedstawia aparaturę pomiarową i metody eksperymentalne. Autor opisuje proces wytwarzania anizotropowych (pod względem chropowatości) podłoży, wykorzystujący wysokotemperaturową rekonstrukcję powierzchni uciętego wzdłuż odpowiedniej płaszczyzny krystalograficznej szafiru ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) prowadzącą do powstania periodycznych pofałdowanych korugacji o przekroju zębów piły. Następnie precyzyjne osadzenie na nich ultracienkich warstw złota za pomocą naparowywania próżniowego oraz chemisorpcję cząsteczek modelowego analitu (tiofenol). W dalszej części zaprezentowano zastosowane techniki charakterystyczne, takie jak mikroskopia sił atomowych (AFM), spektroskopia optyczna (UV-Vis, elipsometria spektralna - VASE), przejściowa spektroskopia absorpcyjna (TAS) do badania dynamiki oraz spektroskopia Ramana do analizy efektu SERS, uzupełnione o metody symulacyjne FDTD.

Rozdziały 3, 4 i 5 stanowią trzon badawczy pracy. Opisywane zjawiska zostały podzielone i przedstawione w kolejności podyktowanej morfologią podłoży SERS.



Rozdział 3 koncentruje się na właściwościach plazmonicznych nieciągłych warstw złota, analizując ich strukturę, odpowiedź optyczną oraz anizotropię w pomiarach stacjonarnych i przejściowych. Autor pokazuje, w jaki sposób te nanocząstki układają się w uporządkowane, anizotropowe łańcuchy na pofałdowanych podłożach. Główną część rozdziału stanowi analiza właściwości optycznych tych układów, które wykazują silną anizotropię i zależne od orientacji nanostruktury oddziaływanie ze światłem spolaryzowanym liniowo. Zjawisko to jest wyjaśnione poprzez koncepcję hybrydyzacji leżących w rzędach indywidualnych plazmonów.

Rozdział 4 poświęcony jest ciągłym warstwom metalu tj. o grubości większej niż próg perkolacji, w których badane jest wzbudzenie propagujących powierzchniowo modów plazmon-polaryton. (SPP) – kolektywnych oscylacji elektronów, które przemieszczają się wzdłuż powierzchni metalu. Rozdział wyjaśnia, w jaki sposób periodyczna korugowana struktura podłoża umożliwia wzbudzenie tych modów, co również prowadzi do silnej anizotropii optycznej.

Rozdział 5 jest kulminacją poprzednich badań, w którym Autor skupia się na kluczowym, z punktu widzenia wykorzystanego silnie anizotropowego podłoża SERS - dichroicznym efekcie SERS. Analizuje w nim anizotropową odpowiedź SERS dla obu typów warstw, weryfikuje elektromagnetyczny mechanizm wzmocnienia oraz bada eksperymentalnie powierzchniowe reguły wyboru, dzięki którym można otrzymać informację o orientacji cząsteczek na powierzchni. Rozdział potwierdza również wysoką jednorodność i powtarzalność wytworzonych podłoży, co nie tylko pozwala na dogłębne zbadanie mechanizmu wzmocnienia sygnału SERS, ale otwiera perspektywy aplikacyjne.

Ostatni rozdział syntetyzuje najważniejsze wyniki i wnioski z całej pracy. Autor podsumowuje zakończone sukcesem prace, których celem było kontrolowane wytwarzanie dwóch typów anizotropowych nanostruktur plazmonicznych oraz ich szczegółowa charakterystykę optyczną i aplikacyjną jako sensorów SERS. Ponownie podkreśla kluczowe odkrycia dotyczące hybrydyzacji plazmonów, wzbudzenia modów SPP oraz dichroicznego efektu SERS. Na koniec Autor omawia potencjalne zastosowania oraz wady i zalety opracowanych podłoży, a także nakreśla możliwe kierunki dalszych badań.

Cytowane pozycje literaturowe. Bibliografia obejmuje łącznie 218 pozycji literaturowych i charakteryzuje się dobrym zrównoważeniem między klasycznymi pracami a nowoczesnymi badaniami. Około 90 cytowanych publikacji pochodzi z ostatnich 10 lat (2016–2025), co wskazuje na wysoki stopień aktualności i uwzględnienie najnowszych osiągnięć, szczególnie w obszarach takich jak nanofotonika, plazmonika i spektroskopia Ramanowska. Rozszerzając zakres do 20 lat liczba ta wzrasta do około 155 pozycji, co potwierdza, że większość cytowanej literatury jest stosunkowo współczesna. Pozostałe ok. 63 prace to publikacje starsze, często o charakterze fundamentalnym, obejmujące kluczowe odkrycia i teorie rozwijane m.in. przez takich naukowców jak Newton, Maxwell czy Planck.



Ocena merytoryczna najważniejszych wyników przedstawionych w rozprawie

Wyniki własne Doktoranta koncentrują się na osiągnięciach związanych z opracowaniem podłoży SERS wykorzystujących rekonstruowane korugowane powierzchnie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o periodycznościach od ok. 30 do 450 nm, na których osadzono ultra cienkie warstwy Au ($t \leq 10$ nm). Ustalono, że warstwy Au poniżej progu perkolacji tworzyły dwuwymiarowe układy nanocząsteczek metalowych ze znacznymi odstępami między nanocząstkami osiągając optymalne uporządkowanie MNP dzięki kontrolowanym szybkościom osadzania w warunkach ultra wysokiej próżni. Analizowano właściwości plazmonowe uporządkowanych układów Au za pomocą spektroskopii SERS w świetle spolaryzowanym, wykazując, że zachowanie plazmonowe zależało od kąta azymutalnego (kąta pomiędzy orientacją podłoża a płaszczyzną polaryzacji wiązki wzbudzającej), co prowadziło do wzbudzenia hybrydowych kolektywnych modów plazmonowych. W badaniach SERS stwierdzono, że wzmocnienia były głównie uzależnione od odstępów między nanocząstkami, a nie od ich ułożenia. Dodatkowo przeprowadzono pomiary spektroskopii absorpcyjnej, które potwierdziły anizotropowość plazmonową. Wyniki te potwierdziły teoretyczne modele interakcji plazmonowych, podkreślając znaczenie odstępów i orientacji MNP dla skutecznych aplikacji SERS. Uzyskano powtarzalne podłoża SERS ze wzmocnieniami sięgającymi 10^6 .

Autor doktoratu opublikował, jako pierwszy autor, dwie istotne prace ściśle związane z tematyką rozprawy. Pierwsza z nich: „*Raman Scattering Enhancements Due to Super- and Subradiant Collective Plasmon Modes on Large-Area 2D-Au Arrays*”, została opublikowana w prestiżowym *ACS Applied Materials Interfaces*. Wykazano w niej, że wzmocnienie SERS w uporządkowanych układach nanocząstek Au jest przede wszystkim determinowane przez układy AuNPs z bardzo małymi odległościami między wyspami metalicznymi ($S \leq r$), generującymi silne *hotspoty* pola elektromagnetycznego. Jednocześnie uporządkowanie struktur wpływa na właściwości dalekiego pola, prowadząc do anizotropii i efektu dichroizmu SERS zależnego od polaryzacji oraz długości fali wzbudzenia. Druga praca, „*Polarized-SERS of Non-Isotropic Molecules on Thermally-Induced Corrugated Plasmonic Surface Supporting a NIR-SPP Mode*”, opublikowana równie dobrze, w *Applied Surface Science*, szczegółowo opisuje proces wytwarzania trwałych, podłoży szafirowych do osadzania ultracienkich metali oraz dichroiczne wzbudzenie powierzchniowych plazmonów polarytonowych w zakresie bliskiej podczerwieni.

Wykorzystanie rekonstruowanych podłoży szafirowych do przygotowania anizotropowych powłok metalicznych do SERS jest nowym podejściem eksperymentalnym. Przedstawione wyniki badań stanowią znaczący krok w rozwoju technologii SERS i wypełniają lukę między badaniami podstawowymi a potencjalnymi zastosowaniami praktycznymi. Kluczowym osiągnięciem pracy jest opracowanie powtarzalnej metody otrzymywania jednorodnych podłoży o stosunkowo dużej powierzchni, co rozwiązuje jeden z problemów ograniczających komercjalizację tej czułej techniki analitycznej związanej z powtarzalnością pomiarów na różnych typach a nawet partiach podłoży.



Należy jednak zastrzec, że otrzymane przez Autora współczynniki wzmocnienia sygnału SERS na tych podłożach są o 1-2 rzędy wielkości niższe niż rekordowe podawane w literaturze. Na poziomie fundamentalnym, praca przybliży zrozumienie mechanizmów wzmocnienia sygnału zależne od morfologii nanomateriału. Autor wykazał, że to przede wszystkim ogniska związane z przestrzeniami o najmniejsze odległości między nanocząstkami złota, a niekoniecznie ich idealne uporządkowanie, odpowiadają za generowanie "gorących punktów" (*hotspots*) wzmocnienia sygnału Ramana. Ta wiedza pozwala na świadome projektowanie substratów SERS o zoptymalizowanej wydajności, dostosowanych do konkretnych potrzeb. Co więcej, badania Autora zademonstrowały możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości optycznych podłoży (m.in. precyzyjna kontrola periodyczności korugacji), w tym ich efektywność w zakresie bliskiej podczerwieni, co jest kluczowe dla analizy próbek biologicznych bez silnego tła fluorescencyjnego w przypadku wzbudzenia w zakresie widzialnym. Wykorzystanie anizotropii, czyli zależności sygnału od kierunku polaryzacji światła, otwiera również możliwości pozwalając w przyszłości nie tylko wykrywać substancje, ale również precyzyjnie określać ich orientację przestrzenną na powierzchni, co ma ogromne znaczenie m.in. w katalizie.

Uwagi merytoryczne i edycyjne

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na kwestie merytoryczne i techniczne, które moim zdaniem mogłyby zostać szerzej opisane i wyjaśnione w pracy. Pierwszym z nich jest pytanie dotyczące metody określenia progu perkolacji cienkich warstw złota, kluczowe z punktu widzenia interpretacji wyników i przyjętej osi narracyjnej pracy.

W rozdziale wstępnym (s. 24) Autor podaje, że wartość ta wynosi od 4 do 12 nm i zależna jest od warunków depozycji, nie przytacza jednak źródła tej informacji. Następnie, na stronie 27 podaje, że wartość ta wynosi dla „*just percolated Au films*” 10-12 nm cytując Hedl et al. Jak rozumiem, raportowane wartości grubości Au odnoszą się do warstw zdeponowanych na podłożach płaskich. Czy można oczekiwać, że próg perkolacji będzie taki sam dla podłoży korugowanych, szczególnie tych o niskich periodach i małych grubościach, i czy wartość ta nie będzie miała charakteru kierunkowego (anizotropia w płaszczyźnie)?

Czy Autor podjął samodzielne próby wyznaczenia progu perkolacji za pomocą pomiarów przewodnictwa na przygotowywanych przez siebie podłożach? Powiązaniem pytaniem jest to, w jaki sposób Autor kontrolował i weryfikował grubość osadzanych powłok złota?

Zastanowiło mnie również zdanie ze strony 19, w którym Autor tłumacząc wybór techniki osadzania warstw Au, stwierdza, że pozwolił on wyeliminować złożoną technikę naparowywania pod kątem poślizgowym (GAD). Uważam, że wykorzystanie GAD do depozycji na rekonstruowanych podłożach szafirowych stanowiłoby ciekawe rozwinięcie opisanych badań i



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



być może pozwoliłoby na otrzymanie podłoży SERS o dużo wyższej anizotropii niż opisywane w pracy.

W opisach właściwości optycznych (np. widma odbiciowe, s. 65) zabrakło informacji o kącie padania wiązki. Domyśliłem się (opis VASE), że było to 50° . Kąt ten jest o ok. 10 stopni mniejszy niż kąt Brewstera dla szafiru. Dlaczego wybrano taki kąt i czy maksymalizował on dichroizm wszystkich podłoży?

Miejscami niejasne są opisy technik eksperymentalnych – przykładowo: czy SiN₃ jest oznaczeniem producenta dźwigni AFM, czy błędnie oznaczonego materiału, z którego dźwignie są wykonane (Si₃N₄)? W przypadku zdania: „The fabricated samples were immersed in a solution of 99.8 % thiophenol (purchased from Alfa Aesar) and dissolved in 99.8 % ethanol (POCH) (1:50 vol).” domyślałam się, że chodziło o rozcieńczenie tiofenolu a nie rozpuszczenie próbki.

Nie znalazłem w pracy znaczących i częstych błędów stylistycznych lub językowych (choć zaskoczyły mnie nieco formy „in-elastic”, „in-elastically”, „mediums” i brak konsekwentnego zapisu tego wyrażenia typu near-field w funkcji przydawki). W większości jednak język pracy jest klarowny a jej strona graficzna starannie z czytelnymi ilustracjami przygotowanymi w ujednoliconym formacie.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr. Ephraima T. Mathew pt. „*Plasmonic properties of anisotropic, ultra-thin Au films and its resulting dichroic Raman effect towards the development of surface enhanced Raman spectroscopy*” w pełni spełnia wymogi zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauk fizycznych. Doktorant wykazał się świetną umiejętnością planowania i przeprowadzenia prac eksperymentalnych oraz biegłością analizy i syntezy zgromadzonych danych. Dlatego wnoszę do Rady Naukowej Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam również, że z uwagi na wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres przeprowadzonych prac jak i czytelny sposób prezentacji wyników a także wykazanie przez Autora potencjału aplikacyjnego opisanych badań rozprawa zasługuje na wyróżnienie, o które niniejszym wnioskuje.

Paweł Majewski

Paweł W. Majewski