



Wroclaw, 27.04.2026 r.

Dr hab. inż. Joanna Olesiak-Bańska, prof. PWr  
Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wroclaw  
joanna.olesiak@pwr.edu.pl  
+48 071 320 2436

**Recenzja rozprawy doktorskiej Ephraima T. MATHEW  
zatytułowanej: „ 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 Dr. hab. Macieja Wiesnera  
i promotora pomocniczego dr. Jacka Jencyka**

Postęp w zastosowaniu powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS) w detekcji biologicznej i chemicznej motywuje do badania złożonych podłoży i systemów optycznych w celu uzyskania wyższych wzmocnień sygnału w szerszym zakresie długości fal. Rozprawa pana Mathew stanowi istotny wkład w te poszukiwania.

Praca doktorska pana Mathew jest dokumentem liczącym 156 stron, składającym się z pięciu głównych sekcji: Wstępu, Metod eksperymentalnych oraz trzech rozdziałów dotyczących wyników badań: „Właściwości plazmoneczne nieciągłych, anizotropowych warstw złota”, „Właściwości plazmoneczne ciągłych, anizotropowych warstw złota” oraz „Dichroiczny efekt SERS na anizotropowych, ultracienkich warstwach złota”, a także spisu literatury i osiągnięć naukowych autora. Temat i zakres rozprawy doktorskiej (podsumowane w streszczeniu) zostały sformułowane poprawnie i są zgodne z wymogami strukturalnymi rozprawy doktorskiej.

Pierwsza część: „Wstęp” stanowi przegląd zagadnień związanych ze spektroskopią Ramana oraz powierzchniowo wzmocnioną spektroskopią Ramana (SERS). Autor opisał rozwój spektroskopii Ramana od jej pierwszego opisu teoretycznego aż po współczesne platformy SERS, opierając się na ponad 60 pozycjach literatury i książkach w tej tematyce.



Akapit ten stanowi dobre wprowadzenie do dalszych opisów i zapewnia szerszy kontekst dla badań przedstawionych w kolejnych rozdziałach. Na osi czasu mogłaby znaleźć się informacja o Grigoriju Landsbergu i Leonidzie Mandelsztamie (badaczach, którzy również w 1928 roku donieśli o nieelastycznym rozpraszaniu światła w kryształach). Ponadto, w dalszych paragrafach (dotyczących SERS oraz znaczenia i zakresu pracy), informacje o SERS i opis zawartości pracy są ze sobą wymieszane. Bardziej przejrzyste byłoby zachowanie pierwszego z akapitów jako opisu stanu wiedzy (state-of-the-art) w dziedzinie SERS, a kolejnego akapitu jako wyjaśnienia wyzwań i sposobu ich rozwiązania w niniejszej rozprawie doktorskiej. W obecnej formie nie jest do końca jasne, co stanowi aktualnie wyzwanie w spektroskopii rozpraszania ramanowskiego i SERS oraz dlaczego system plazmoniczny  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$  jest obiecującym rozwiązaniem.

Rozdział nr 1 zawiera „Teorię i podstawy” dotyczące ultracienkich warstw metali: ich wytwarzania i właściwości optycznych. Rozdział jasno przedstawia wymagania dotyczące przygotowania nieperkolowanych i perkolowanych ultracienkich warstw Au oraz uzasadnia wybór podłoża i metod osadzania zastosowanych przez autora. Opis właściwości optycznych ultracienkich warstw metali zawiera wszystkie niezbędne pojęcia i równania: zaczynając od równań fal elektromagnetycznych Maxwella i modelu elektronów Drudego-Lorentza w metalach, autor wprowadza pojęcie zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) i polarytony plazmonu powierzchniowego (SPP) propagujących na granicy faz metal-dielektryk, a także hybrydyzowanych SPP, które pojawiają się w ultracienkich warstwach metali (gdy grubość warstwy jest mniejsza niż głębokość wnikania). Na koniec wprowadzono dynamikę ultraszybką relaksacji w układach plazmonicznych. Rozdział ten jest dobrze poparty literaturą i może służyć jako wprowadzenie do właściwości plazmonicznych cienkich warstw złota dla osób rozpoczynających pracę w tej dziedzinie. W kolejnym rozdziale wprowadzono SERS, skupiając się na równaniach określających współczynnik wzmocnienia ramanowskiego dla cząsteczki znajdującej się w pobliżu nanocząstki plazmonicznej. Akapit ten wsparto symulacją FDTD przykładowej matrycy ziaren Au, gdzie wprowadzono również termin „plasmonic hotspot”. Rozdział wprowadzający jest dobrze skonstruowany i zawiera wszystkie kluczowe informacje na temat fizyki zjawisk badanych w rozprawie. Jednak celem przeglądu literatury w pracy doktorskiej jest nie tylko przedstawienie tła, ale także zidentyfikowanie braków w wiedzy w wybranej dziedzinie.



Informacja ta jest jednak rozproszona w tekście i chciałbym, aby autor sformułował wniosek – jakie wyzwania i braki w wiedzy zidentyfikował w dziedzinie SERS oraz na czym polega nowość podjętych przez niego badań.

Rozdział 2 poświęcony jest metodom eksperymentalnym. Autor opisuje wytwarzanie matrycy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz osadzanie warstw Au (nieciągłych i ciągłych), a następnie chemisorpcję cząsteczek tiofenolu. Następnie przedstawia techniki mikroskopowe i spektroskopowe: mikroskopię sił atomowych (AFM), spektroskopię UV-Vis (z obrotowym polaryzatorem), elipsometrię, absorpcję przejściową (transient absorption), symulacje i wreszcie pomiary rozpraszania ramanowskiego. Doceniam fakt, że w rozprawie można znaleźć oświadczenia o wkładzie autorskim związanym z pracami badawczymi przedstawionymi w dwóch publikacjach opartych na wynikach rozprawy (Mathew i in., 2024 w Applied Surface Science oraz Mathew i in., 2025 w ACS Applied Mater Interfaces). Dzięki tym oświadczeniom można wyraźnie zidentyfikować wkład pana Mathew i rozróżnić, które techniki zostały zastosowane przez samego autora, a które pomiary zostały wykonane przez jego współpracowników.

Rozdziały 3, 4 i 5 zawierają wyniki badań autora. W pierwszej kolejności scharakteryzowano właściwości plazmoneczne nieciągłych, anizotropowych warstw złota. Autor zidentyfikował, że w przypadku próbek o średnicy złotych wysp,  $d$ , porównywalnej z okresem modulacji podłoża  $P$  ( $d \approx P$ ), odległość między cząstkami  $S$  jest różna w kierunkach równoległym i prostopadłym do modulacji podłoża, podczas gdy dla  $P \gg d$  orientacja wysp złota była losowa. Próbki różniły się także kształtem złotych wysp (sferyczne vs. wydłużone). Różnice w morfologii wpływały na właściwości optyczne próbek: próbki z  $d \approx P$  wykazywały dużą anizotropię położenia SPR mierzoną w kierunku równoległym i prostopadłym do pofalowania. Wyniki eksperymentalne zostały poparte symulacjami, które potwierdziły anizotropię w widmach polaryzacyjnego odbicia oraz zależne od polaryzacji zmiany siły wzmocnienia bliskiego pola, czułego jednocześnie na długość fali padającego światła. Rozdział ten zawiera obszerną analizę właściwości plazmonecznych próbek, kluczową dla dalszych badań SERS. Szczególnie interesujące są porównania widm stacjonarnych i widm absorpcji przejściowej dla próbek o anizotropowych właściwościach plazmonecznych (Sa3) oraz próbek izotropowych w stanie stacjonarnym, ale wykazujących anizotropię odpowiedzi plazmonecznej w pomiarach absorpcji przejściowej.



W kolejnym rozdziale autor przedstawia właściwości ciągłych, anizotropowych warstw złota i potwierdza obecność zdelokalizowanych modów SPP w zakresie bliskiej podczerwieni. Płaskie warstwy plazmoneiczne o grubości 10 nm porównano z pofalowanymi strukturami o różnym okresie modulacji. Eksperymenty, jak również symulacje potwierdzają, że dzięki pofalowanemu podłożu światło ulega dyfrakcji ze zwiększonym wektorem falowym i mody SPP mogą być wzbudzone bez dodatkowych elementów, które są wymagane w przypadku płaskich warstw plazmoneicznych. Na Ryc. 4.6 przedstawiono zależność współczynnika odbicia od okresu pofalowania (dla długości fal  $< 895$  nm) i wyciągnięto wniosek o silniejszym sprzężeniu plazmonowym przy krótszym okresie pofalowania. Czy wniosek ten jest ogólny i słuszny również dla dłuższych fal? Jak dobrać optymalny okres pofalowania dla eksperymentów SERS? Ponadto na Ryc. 4.2 proces wygrzewania jest monitorowany za pomocą obrazów mikroskopii sił atomowych morfologii próbki dla płaskiej warstwy plazmoneicznej. Interesujące byłoby zobaczyć podobną charakteryzację AFM dla próbki pofalowanej.

W ostatnim rozdziale przedstawiono zastosowanie nieciągłych i ciągłych warstw złota w SERS. Dla warstw nieciągłej autor przeprowadził analizę intensywności SERS i anizotropii dla różnych długości fal wzbudzenia (633 nm i 785 nm) oraz kątów polaryzacji (0 i 90°). W układach, w których przerwa między cząstkami jest znacznie mniejsza niż promień nanocząstki ( $S \ll r$ ), stwierdzono, że odległość między cząstkami jest dominującą przyczyną wzmocnienia SERS przy wzbudzeniu w pobliżu subradiacyjnego kolektywnego modu plazmonowego (przy 633 nm). Z kolei przy częstotliwościach wzbudzenia odpowiadających modowi dipolowemu (antenowemu), stopień dalekozasięgowego uporządkowania w matrycach nanocząstek staje się równie krytyczny, prowadząc do znacznego dichroizmu SERS przy oświetleniu polaryzacją 0 i 90°. Inne zachowanie zaobserwowano dla próbki z uporządkowanymi eliptycznymi złotymi wyspami, gdzie dichroizm był widoczny przy 633 nm i zebrano przeciwne, zależne od kąta profile intensywności SERS dla różnych ramanowskich przejść stokesowskich. Autor skorelował te obserwacje z różnymi wartościami współczynników wzmocnienia światła padającego i rozproszonego. Ostatecznie eksperymenty mapowania SERS potwierdziły zdolność próbek do detekcji na dużych powierzchniach, a obliczenia wzmocnienia SERS szacują  $10^6$ -krotne wzmocnienie rozpraszania ramanowskiego w przypadku próbek o średnicy ziarna odpowiadającej okresowości pofalowania. Praca ta zawiera dogłębną analizę pochodzenia wzmocnień SERS w nieciągłych warstwach Au na pofalowanych,



przezroczystych, szafirowych matrycach dielektrycznych i stanowi przekonujący dowód na to, że takie platformy mogą zapewniać powtarzalne i wzmocnione sygnały SERS. Ponieważ wyniki te są obiecujące dla dalszych zastosowań w czujnikach – czy autor przeprowadził detekcję przy zmiennym stężeniu tiofenolu w celu określenia granicy wykrywalności najlepiej sprawujących się podłoży?

W ostatniej części rozprawy autor prezentuje pomiary SERS wykonane na ciągłych warstwach metalicznych Au, mające na celu określenie orientacji cząsteczek tiofenolu na powierzchni złota. Wzmocnienie sygnału SERS wyniosło  $10^3$ , czyli znacznie mniej niż w przypadku próbek nieciągłych, a maksymalny około 40-krotny wzrost zaobserwowano przy porównaniu próbek pofalowanych i płaskich. Analiza SERS zależna od polaryzacji ujawniła dichroizm, ale był on zdeterminowany głównie przez wzbudzenie SPP wzdłuż wektora falowego związanego z kierunkiem pofalowania i nie różnicował orientacji analitu na powierzchni dla modów  $a_1$ ,  $b_1$  i  $b_2$ . W ostatnim zdaniu autor sugeruje, że platformy z ciągłą warstwą złota są użyteczne w określaniu orientacji molekularnej wysoko zorganizowanych próbek (kryształu, polimeru, cieczy polarnych). Biorąc pod uwagę, że SPP na pofalowanej powierzchni plazmonicznej wzmacnia zarówno diagonalne, jak i pozadiagonalne składowe tensora polaryzowalności cząsteczek, dla którego układu możliwe byłoby wykrycie orientacji molekularnej za pomocą takich ciągłych warstw Au?

Podsumowując, wyniki prac badawczych pana Mathew stanowią ważny wkład w dziedzinę SERS i projektowanie powtarzalnych platform dla SERS o dobrych parametrach. Autor wykorzystał wiele technik badawczych w celu potwierdzenia właściwości próbek ciągłych i nieciągłych (topografia AFM, spektroskopia odbiciowa, TA, mapowanie SERS i symulacje numeryczne). Tym samym jego praca dostarcza obszernego opisu właściwości spektroskopowych w powiązaniu z morfologią, rzetelnie wspierając wnioski wyciągnięte z wyników pomiarów.

Z edytorskiego punktu widzenia rozprawa jest przejrzysta i zawiera wszystkie wymagane rozdziały. Doceniam liczne schematy i rysunki, które pomagają wyjaśnić zjawiska opisane w pracy. Autor nie ustrzegł się jednak przed błędami stylistycznymi i gramatycznymi:

- istnieją dwa rozdziały 1.4, a numeracja rozdziałów we „Wstępie” nie zgadza się z numeracją w „Spisie treści”;



- w równaniu 40 brakuje części zapisu;
- w wielu zdaniach kropka pojawia się w środku wypowiedzi (np. str. 26, str. 37);
- użycie słowa „Although” w niektórych zdaniach jest mylące (np. str. 34);
- niektóre długości fal i inne wartości przedstawione na rysunku różnią się od tych w podpisach i na wykresach (np. Ryc. 4.3, 5.5), niektóre podpisy są błędne (np. Ryc. 5.12 b).

Wymienione uchybienia nie umniejszają jednak znaczenia badań zaprezentowanych w pracy.

Podsumowując, rozprawa stanowi oryginalny wkład w wiedzę na temat platform plazmonicznych dla powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana. Przedstawione prace badawcze są wysokiej jakości. Wyniki są znaczące i interesujące dla szerokiego grona badaczy: inżynierów materiałowych, fizyków i chemików pracujących w dziedzinie detekcji z wykorzystaniem plazmonów powierzchniowych. Większość wyników niniejszej pracy została już opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych (Applied Surface Science, ACS Applied Mater Interfaces), w rozprawie pojawia się również informacja o dwóch kolejnych przygotowywanych artykułach, w których pan Mathew będzie pierwszym autorem. Ten zestaw prac, wraz z licznymi prezentacjami konferencyjnymi, stanowi bardzo dobry dorobek naukowy kandydata do stopnia doktora i solidny punkt wyjścia do dalszej kariery naukowej.

Uważam rozprawę za interesującą i komunikującą oryginalne odkrycia w aktywnie badanym temacie plazmonicznych platform SERS. Pan Mathew udowodnił, że potrafi przyjąć odpowiednie metody badawcze i wyciągnąć znaczące wnioski w celu odpowiedzi na pytania naukowe. Osiągnięte wyniki poszerzają wiedzę w zakresie podstawowych zjawisk, ale też technologii w dziedzinie spektroskopii ramanowskiej. W związku z tym stwierdzam, że rozprawa przedstawiona przez pana Mathew spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i rekomenduję dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Bazując na wysokiej jakości przedstawionych badań (wykorzystanie wielu technik, zaawansowana analiza wyników) oraz znaczących wnioskach zaprezentowanych w rozprawie, wnioskuję także o wyróżnienie pracy.

Joanna Olesiak-Bańska