

Diss. ETH 7816

Oberflächenverstärkung auf wechselwirkenden
Metallteilchen

Beitrag zur theoretischen Beschreibung
und empfindlichen Messung
der verstärkten Ramanstreuung

ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
MARKUS SIEGFRIED MEIER
dipl. Physiker ETH
geboren am 23. Januar 1953
von Leibstadt AG

Angenommen auf Antrag von
PD Dr. A. Wokaun, Referent
Prof. Dr. U. P. Wild, Korreferent

1985

8. Zusammenfassung

Theorie

Die Verstärkung der Oberflächenfelder auf endlich grossen Teilchen ($2\pi a/\lambda < 0.7$, λ = Wellenlänge des Lichts, a = typischer Teilchenradius) wird berechnet. Für das einzelne Teilchen ist die Feldverstärkung durch die Form und die Grösse bestimmt. Durch ein einfaches physikalisches Modell können diese Effekte durch die Depolarisierungskonstante, die Strahlungsämpfung und die 'dynamische Depolarisierung' erklärt werden.

Für die Beschreibung von Oberflächen wird eine zweidimensionale Verteilung von Teilchen betrachtet, die regulär (auf einem Gitter) oder stochastisch (z.B. in einem Inselfilm) angeordnet sind. Die retardierte Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird berücksichtigt. Die Berechnung erfolgt mit Hertzvektoren, durch Fouriertransformation erhält man eine Darstellung der Felder in ebenen und quergedämpften Wellen.

Der Hertzvektor der Oberfläche wird durch Superposition aller Einzelteilchen-Hertzvektoren erhalten. Im Falle von Teilchen in einem Gitter führt dies zur Faltung des Einzelteilchen-Hertzvektors mit der das Gitter beschreibenden 2-dimensionalen Shahfunktion, im Falle von stochastischen Teilchen mit der Autokorrelationsfunktion der Teilchenverteilung auf der Oberfläche. Die Faltung wird im Fourierraum zu einer einfachen Multiplikation.

Die Dipolwechselwirkung unter den Teilchen führt zu Dämpfung und Verschiebung der Einzelteilchenresonanzen. Es werden universelle Wechselwirkungskonstanten für Teilchen in einem Gitter erhalten, mit denen die Dämpfung und Verschiebung für alle Teilchenformen und Grössen berechnet werden können. Durch die Fourierdarstellung der Hertzvektoren ist eine einfache Interpretation der Resultate möglich: Eine starke Wechselwirkung tritt immer dann auf, wenn eine strahlende Beugungsordnung über den streifenden Austritt in eine quergedämpfte Welle übergeht.

Resultate für die Ramanverstärkung an Teilchen in einem Gitter werden diskutiert. Für die auftretenden Gitterresonanzen werden Dispersionsrelationen angegeben. Reflexion und Beugung können durch verallgemeinerte Fresnelkoeffizienten beschrieben werden.

Für die Verwendung in der Oberflächenramanspektroskopie wird ein neuer Substrattyp vorgestellt. Durch Variation der Teilchenform- und Grösse konnte eine Verbesserung des Streusignals um eine Grössenordnung gegenüber den bisher bekannten Substraten erreicht werden.

Mehrkanaldetektor

Ein empfindlicher optischer Mehrkanaldetektor für die Verwendung in der Ramanspektroskopie wird beschrieben. Seine wesentlichsten Komponenten sind ein Diodenarray und ein vorgeschalteter Bildverstärker. Das Spektrum am Ausgang eines Spektrographen wird im Bildverstärker verstärkt und auf den 1024 Photodioden während der Messzeit aufintegriert. Die Rauschquellen, welche die Empfindlichkeit des Detektors beeinträchtigen, werden diskutiert. Zur Verminderung des Rauschens wird im realisierten Detektor der Bildverstärker auf -30°C , der Diodenarray auf -40°C gekühlt. Messungen des Rauschens zeigen, dass bei kurzen Messzeiten (<10 s) die Empfindlichkeit hauptsächlich durch die Elektronik, bei langen Messzeiten (>100 s) aber durch den Dunkelstrom des Bildverstärkers limitiert wird. Die Steuerung des Detektors erfolgt mit einem PDP 11/23 Rechner. Dazu wurde ein Interface aufgebaut, welches die Signale des Detektors digitalisiert und den Datenaustausch mit dem Computer abwickelt. Der Betrieb mit einem Rechner erlaubt die Korrektur von Detektorfehlern (Dunkelstrom, 'fixed-pattern noise', 'odd-even' Signal des Diodenarrays; Verstärkungsvariation des Bildverstärkers). Die Empfindlichkeit der Kamera wird aus den technischen Daten der Komponenten und durch Messungen bestimmt. Die Resultate erlauben die Angabe des Signal-Rauschverhältnisses als Funktion der Messdauer.

9. Summary

Theory

The enhancement of electromagnetic fields on the surface of finite sized particles ($2\pi a/\lambda < 0.7$, a : radius of the particle, λ : optical wavelength) is calculated. For a single particle the amplification depends on the size and shape of the particle. These effects are explained in a simple physical model in terms of the depolarization constant, radiation damping, and 'dynamic depolarization'.

The surfaces are characterized by a two dimensional distribution of particles. Regular arrays of particles (e.g. on a grating) or stochastic particle distributions (e.g. in island films) are discussed. The retarded dipolar interaction among the particles are explicitly taken into account. The mathematical description uses Hertz vector potentials, which are expanded into plane and evanescent waves by Fourier integral representation. The surface Hertz vector is obtained as a superposition of all the single particle Hertz vectors. For regular particle arrays this superposition is described by a convolution of the single particle Hertz vector with a two-dimensional Shah function, for stochastic particle arrangements with the autocorrelation of the particle distribution.

Dipolar interactions result in shifts and broadening of the single particle plasmon resonances. A set of universal curves is given from which shift and broadening can be calculated for particles of all sizes and shapes. The Fourier representation of the Hertz vectors allows a simple physical explanation of the results: A strong dipolar interaction arises when a grating order changes from radiative to evanescent character.

Results for the Raman enhancement on particles in a grating are discussed. The dispersion relationships for the grating resonances are given. Reflection and diffraction are described by generalized Fresnel coefficients.

A new substrate type with stochastic particle distribution for the use in surface Raman spectroscopy is presented. The Raman signal is optimized by the variation of the particle parameters (size and shape). The obtained signal is an order of magnitude stronger compared to island films and crossed grating structures.

Multichannel detector

A sensitive optical multichannel detector for the use in Raman spectroscopy is described. The main components are a second generation image inverter tube and a linear diode array. The spectrally dispersed light at the exit of a spectrograph is amplified by the intensifier and integrated on the 1024 photodiodes of the array during the measuring time.

The noise sources which determine the sensitivity of the detector are discussed. In order to reduce the noise in the present construction the image intensifier is cooled to -30°C , and the diode array to -40°C . Noise measurements show that the sensitivity is limited for short integration times (< 10 s) mainly by the readout electronics, and for long integration times (> 100 s) by the cathode dark current of the image intensifier.

The detector is controlled by a PDP 11/23 computer. For this purpose an interface was constructed which digitizes the video signals of the detector and controls data exchange with the computer. The digital data acquisition allows the correction of several detector imperfections (dark current, fixed pattern noise, 'odd even' signal, gain variation over the cross section of the image intensifier). The sensitivity of the detector is determined from the manufacturer's technical data and from measurements. Expressions are given from which the signal to noise ratio can be calculated as a function of the measuring time.