

国立台湾大学における電子エネルギー損失分光の最近の進展： ナノ材料におけるプラズモニクスと表面共鳴現象への応用

Current Progresses of Electron Energy-Loss Spectroscopy in National Taiwan University: Applications in Plasmonics and Surface Resonances in Nanomaterials

朱 明文, 陳 正 弦
Ming-Wen Chu and Cheng Hsusan Chen

Scanning Transmission Electron Microscopy Laboratory, Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University

要 旨 国立台湾大学における走査透過電子顕微鏡 (STEM) 研究室は台湾における最初の電子エネルギー損失分光 (EELS) を専門とする代表的機関である。我々の過去五年間の多くの努力の結果、STEM と EELS の併用、STEM-EELS 法の発展をもたらし、ナノメートルスケールの空間分解能を持つ電子状態分析が可能となった。この STEM-EELS の組み合わせを用いて、プラズモニクスとしてよく知られている表面プラズモンの極めて興味深い性質を、金ナノ粒子一個一個を区別して明らかにし、更に過去あまり取り上げられることの無かった一種の表面励起である表面励起子ポラリトンを再検討した。この記事で議論するように、STEM-EELS はナノ分析において不可欠だけでなく、まだ予期せぬ物理現象に遭遇することのできる道でもある。

キーワード：走査透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、表面プラズモン、表面励起子ポラリトン、金ナノ粒子

1. 緒 言

我が国における STEM 研究所は、2004 年末に台湾で最初の高分解能 EELS の設置と共に設立されたといつて良からう。この EELS 分光器は、当時既に所有していた電子顕微鏡に電子銃モノクロメータを搭載して設置したものである (2 節：実験参照)。モノクロメータ稼働時には約 0.2 eV のエネルギー分解能 (1 秒露光時) が常に得られ、ゼロロスピーク強度の 1000 分の一となる ($I_{ZLP}/1000$) エネルギー損失値はおおよそ 1 eV である。このエネルギーは、この装置で測定できる最小の電子励起エネルギーに大体対応し^{1,2)}、極めて興味深い現象の集中している近赤外スペクトル領域に当たる。このことから我々の EELS は、特に近赤外から紫外領域にわたる様々な表面プラズモンモードによって特徴づけられる貴金属ナノ粒子の光学特性を調べるのに理想的であると言えよう^{2,3)}。モノクロメータ off 時では、通常約 0.6 eV のエネルギー分解能で、上記 1000 分の一強度は約 2.4 eV の位置となり、複雑な集団電子励起または一電子励起によって支配されるおおよそ 50 eV 以下のいわゆる価電子帯 EELS (VEELS) の分析^{2~5)} にとっては依然十分な値であり、これらが本稿で扱う主要な興味内容となっている。

この顕微鏡において高分解能 EELS と STEM 機能を結合させることで、ナノメートルスケールという高空間分解能での電子状態分析が可能となり^{2~5)}、ナノ物質個々を区別して

物性を調べるために最も強力な武器となる。本稿では STEM-EELS による金ナノ粒子における表面プラズモンの分析/マッピング²⁾ と、この系を例として表面励起子ポラリトンの存在について再検討を行った最近の進展⁴⁾ を概観する。表面プラズモン励起は集団励起の性質をもつ一方^{2,3)}、表面励起子ポラリトンは集団的性質と一粒子的性質が絡み合った性質を呈する^{4,5)}。分光と結像を同時に行うことのできるテクニックは、特に最近の分光技術発展の枠組みを形成するものであるが、この点においても STEM-EELS が重要な結果を生み出しつづける手段の一つであることは歴然としている。

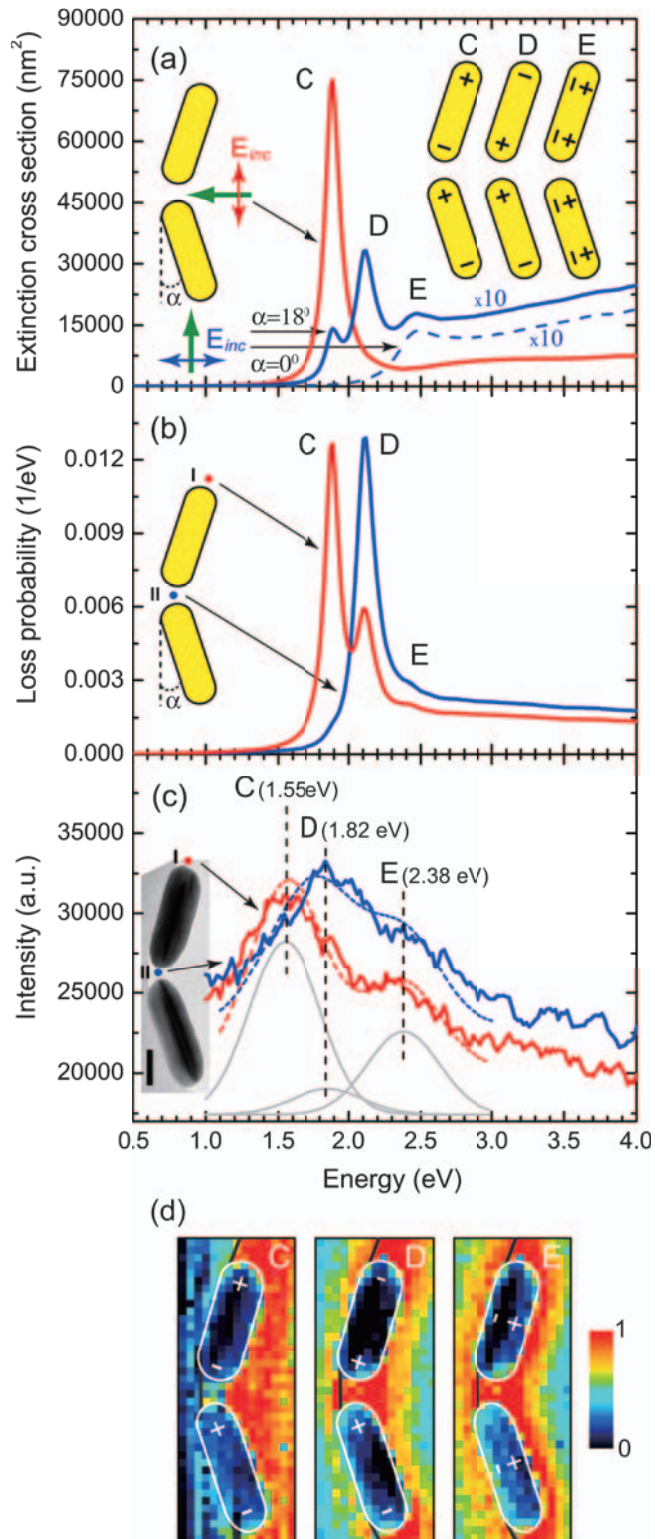
2. 実験手法

我々の顕微鏡は電界放出型電子銃を搭載した走査/透過電子顕微鏡 FEI Tecnai F20 (加速電圧 200 kV) であり、Gatan Tridiem-865 エネルギーフィルター分光器 (GIF) を備えている。電子銃モノクロメータは電磁ウィーンフィルターで、励起時の線焦点光学系によって特徴づけられる。この光学系のために STEM 電子プローブは正方形の形状になりモノクロメータ off 時の 0.2 nm に比べ STEM-EELS 時に空間分解能が約 2 nm まで劣化する。金ナノ粒子作製の詳細は我々のこれまでの報告に詳しく記述されているが^{2,4)}、すべての試料は表面清浄化のために STEM-EELS 観察のたびに繰り返しプラズマクリーニングを必要とした。

Taipei 106, Taiwan
2009 年 11 月 30 日受付

3. 金ナノ粒子1個ごとの表面プラズモン STEM-EELS 測定/マッピング

表面プラズモンとは金属表面を伝播する伝導電子の集団的プラズマ振動が量子化されたものである^{2,3)}。可視光の双極子電場による表面プラズモンの励起が貴金属の色の由来である⁶⁾。



数十または数百ナノメートルの金や銀の貴金属ナノ粒子では、表面プラズモンは、近赤外から可視光領域にわたっての光学特性を決める粒子の大きさ、形状、近接電場とのカップリングに応じて様々に作成される。そのような例は、ナノプリズム⁷⁾、ナノリング⁸⁾、ナノスター⁹⁾、(幾つかが結合した)ナノロッド^{10,11)}、(結合、あるいは配列した)ナノ球^{12~14)}などによって実際に示されている。指定された幾何学的拘束を課すことにより、個別のあるいは結合した微粒子において、表面プラズモンのエネルギーを通常のレーザーの波長近辺に調整することができる¹⁵⁾。このような励起は、表面増強ラマン散乱¹⁶⁾による分子センシングのような魅力あるかつ広範にわたる応用を開くことも示されている。なぜなら、表面増強ラマン散乱は hot spot^{2,17)} と呼ばれる二つまたはそれ以上の隣接する微粒子間 (通常 10 nm 以下の間隔) で増強された近接電場によって媒介されているからである。従って、結合したナノ材料における近接場分布に関する分析、すなわち表面プラズモンマッピングはますます重要性を増している^{2,17)}。このような分析は、従来の光学的なアプローチはもとより、たとえ先端ナノプローブに基づいた走査近接場光学顕微鏡¹⁸⁾を用いたとしても、その空間分解能の限界 (>10 nm) のために困難である。

実際、電子線の電磁場と表面プラズモンのエヴァネッセント場をカップリングさせることで、光と同様に電子によって表面プラズモンを励起することは可能であり、このような電子励起は表面プラズモンの固有振動数に対応する電子エネルギー損失として観測される^{2~7)}。従って、電子構造の分析においてナノメートルスケールの分解能を持つ STEM-EELS 法は上記の表面プラズモンマッピングを行うための理想的なシステムである。

図 1a にある角度 (傾き角 α) をなして隣接した金ナノ粒子ダイマーに対する光学励起スペクトル (理論計算) を示す。

図 1 (a) 近接した金ナノ粒子ダイマー (上下のダイマー直径/長さはそれぞれ 27/76 及び 27/81 nm) に対する理論吸光断面積。各ナノ粒子はダイマー軸に対して角度 α で傾いており、対応する TEM 像は (c) に挿入図として示す (スケールバーは 25 nm)。赤 (青) 線はダイマー軸に対して入射光の偏光が平行 (垂直) な場合に対する散乱断面積を表す。青い実線と破線はそれぞれ $\alpha=18^\circ$ 及び 0° で計算されたものである。右上挿入図: モード C, D, E の電荷振動パターン の模式図。モード D が「暗い」縦カップル表面プラズモンであることに注意。(b) 場所 I (赤実線) 及び場所 II (青実線) で $\alpha=18^\circ$ の場合の理論 STEM-EELS 損失確率。損失確率は損失エネルギーに対して入射電子 1 個当たり、1 eV 当たりで与えられる。(c) 図に対応する実験結果。STEM-EELS スペクトルはまずゼロロスピーク (ZLP) について規格化され、その後 ZLP を差し引いており、見易くするために縦にずらしている。各表面プラズモンモードのスペクトル位置を決めるためにガウス関数によるフィッティング (灰色実線、青及び赤波線) がなされている。(d) モード C, D, E に対する STEM-EELS 励起強度マップで、灰色実線は非晶質カーボンの膜境界を示しており、その右側は真空である。画素サイズは 4×4 nm で、色のスケールバーは像強度を線形に規格化して表現している。

ここで各微粒子は直径約 25 nm, 長さ約 80 nm, 間隔約 8 nm で並んでいる. 光学計算においてこのような幾何学条件を設定したのは, 図 1c に挿入した実際の実験配置 (左下: TEM 像: $\alpha = 18^\circ$) を調べるためである. 計算はダイマー軸に平行 (図 1a 赤線) と垂直 (青線) の二つの偏光条件に対して行った. ナノ粒子間ギャップの近接場カップリングは様々な表面プラズモンモード C, D, E を誘起する (図 1a または文献²) 参照). ここで対応する電荷対称性パターンを右上に挿入した.

まずギャップに反対称な電荷振動パターンによって特徴付けられるモード C (図 1a 右上図) に着目しよう. このモードは縦方向の正味の双極子モーメントを有し, これはダイマー主軸に平行な光双極子電場に一致するので, これに対応する光照射によって励起されることが期待される (図 1a 赤線). この型の表面プラズモンモードはその「見え方 (visibility)」によって「明るい (bright)」縦カップリング表面プラズモンモードとして理解されており, 粒子間ギャップ領域内の hot spot を特徴づけるものとして^{2,17)} 表面プラズモンマッピングの分野では最も関心が高いので, この後で議論する. これに対し, ギャップを介して対称的に結合しているモード D (図 1a 右上) は正味の双極子モーメントを持たず, ダイマー主軸に平行な波動場でも垂直な波動場による光学励起でも「暗く (dark)」なっている (図 1a の赤線及び青破線). このような暗い結合表面プラズモンの存在は Maxwell 方程式に基づく巨視的な物理によって排除されないが, 光による励起では殆ど見えないためにこれまで一般には無視されてきた. このダイマーを構成するナノ粒子をそこで示すように少し ($\alpha \approx 18^\circ$) 傾けると, 実質的にこのモード D に対する横双極子モーメントが生じる. 従ってこのモードが横照射によって顕在化する (青実線図 1a). ダイマーを横切る反対称双極子電荷パターンを持つモード E はそれ自身光学的に可視であり, ゆえに「明るい」横結合表面プラズモンモードである.

さて電子線を場所 I に置く (すれすれ入射) と入射エバネッセント電場と表面プラズモン近接場間のカップリングによって STEM-EELS 励起によるモード C, D, E を生じる (計算: 図 1b 赤線, 実験: 図 1c 赤線). 実際電子線は光と同様に表面プラズモンモード, 特にここで言うモード C, E のような明るい表面プラズモンモードを選択的に励起することができる. 更に電子線と表面プラズモン近接場間の電磁気的カップリングによって暗い表面プラズモンモード D を検出することも可能となる. 図 1b と 1c における計算と実験との大まかな一致 (赤線) を見て欲しい.

更に電子線をギャップ領域中心 (場所 II ; 図 1b 及び 1c の青線) に置くと, モード C の消滅が起こることは全く予期しないものであった. なぜならモード C に対してこのギャップ領域は hot spot を表し, そこでは表面プラズモン近接場と入射電子間の顕著なカップリング (すなわち強い STEM-EELS 励起) がもっとも起りやすいからである. 実

際, モード D と E はそこでは効率よく励起されている (図 1b, c 青線). ギャップ周縁でのモード D, E の電荷対称性 (図 1a 右上) をそれぞれ考慮に入れると, 電子入射方向に対する局所的な電荷対称性条件を満たさないと STEM-EELS 励起が起らないことは明白である. 静電限界において, 位置 II に入射した電子線は, ギャップ横切るモード C の反対称電荷振動パターンを励起しにくい, その局所領域で対称パターンのモード D, E の励起は許される^{2,17)}. この単純な静電場的な考察によって, 場所 II でのモード C の励起の消滅とモード D, E の共鳴を説明することができる. 従って, カップリングしたどんな明るい表面プラズモンモードの hot spot に対しても, STEM-EELS 法では信頼できるマッピングができるわけではない^{2,17)} という興味深い結果に達するが, ナノ粒子のプラズモニクス分野ではそのようなマッピングこそこのテクニックに当初から求められていたものであったはずである^{2,7,17)}. このため, このように互いに密接にカップリングしたギャップ領域のモード C, D, E の STEM-EELS による強度マップは注意深く解釈されなければならないが, これらのモードがダイマー表面のこれ以外の部分での表面プラズモン近接場と強い相関を持つことが示されてきた^{2,17)}. もしそうでないなら例えば図 1d のモード C のマッピングはこの hot spot で増強された近接場に対して期待されるように, ダイマーギャップ内で強い強度を示すはずである¹⁷⁾. またモード D, E に対して図 1d では, ギャップ周辺の実際の表面プラズモンの分布は, それぞれの電荷対称性によって課されるクーロン反発を考えると, STEM-EELS で可視化された強度よりは弱いはずである (図 1a 右上).

要約すると, 電子線があるモードに対して強い電磁カップリングを与える領域, すなわちプラズモニクス hot spot では, 予期しない表面プラズモンの励起強度を与えることがあり, これらの正しい解釈には注意を要する^{2,17)}. ナノスケールの分解能を持つ STEM-EELS はナノ物体個々の電子状態のキャラクターゼーションに有用であるが, 電子ビームと材料間の微妙な電子間相互作用は, まさしくすべてを捧げて調べる価値のある, しかも予期し得ない, かつ興味深い物理をもたらす可能性を持つ. 図 1c と 1d に示した表面プラズモンの特徴すべては, 電子モノクロメータ無しでは強い弾性散乱ピークの裾に隠されてしまい見ることができなかったものであることをここで喚起したい²⁾. 本節で我々が指摘した物理的事実は, 初めて実験的に詳しく調べられたものである²⁾.

4. 金ナノ粒子における表面励起子ポラリトン (SEP) の STEM-EELS 検出

表面共鳴現象に関する従来の考え方によると, 材料の複素誘電関数 $\epsilon_{r2} + i\epsilon_{i2}$ において負の実部 ($\epsilon_{r2} < 0$) と無限小の虚部 ($\epsilon_{i2} \rightarrow 0$) によって特徴付けられる光学的に金属的でかつ吸収の無いスペクトル領域の存在が必要である^{4,5)}. この誘電的性質は通常 Drude モデルによって記述され, この種の典型的な表面励起は前節の表面プラズモン共鳴であった^{2,3)}.

無視できない大きさの ϵ_{i2} はこれらの表面共鳴を強く減衰させる。絶縁体または金属の絶縁スペクトル領域では、 ϵ_{r2} がかなり大きく、また ϵ_{r2} も正であるためそのような表面共鳴の存在は期待できない^{4,5)}。

物質の励起子のな一粒子吸収（すなわちゼロでない ϵ_{i2} ；Drude-Lorentz モデルでうまく記述される⁴⁾）によって生じるもう一つ別のクラスの表面共鳴が ϵ_{r2} の符号にかかわらず実質的に存在し、表面励起子ポラリトンとして知られている^{4,5)}。表面プラズモンに比べ表面励起子ポラリトンに対する ϵ_{r2} と ϵ_{i2} の直感に反するこの条件によって、関連する研究がこれまでなかったことはうなずけるが、その存在自体を改めて調べ直すことが我々の主な動機付けである^{4,5)}。

図 2a に Drude-Lorentz モデルの枠組みによる誘電関数の計算結果を示す。この関数の特徴は、振動数 ω_T で鋭い一粒子振動子強度を示す点にある。図 2b にはこの誘電関数を基に計算した表面損失関数を示すが、誘電関数と相関のある表面共鳴が生じていることがわかる。一粒子励起子吸収 ω_T によって、物質のバルク内において非局在化した緩く束縛された励起子が生成し、そしてより高い振動数 ω_p でそれに関連

した集団的バルクモードが立ち上がることはこれまで理解されてきた（図 2a）⁴⁾ 及びその中の参考文献。一方、図 2b のピークのように、 ω_T と ω_p の間のギャップ領域に存在する表面共鳴現象は、非局在化した励起子による集団表面電磁波であり、表面励起子ポラリトン（SEP）と呼ばれ、一粒子的かつ集団的な（mixed）特徴を呈する。図 2c には ω_T に対してもっと弱い一粒子振動子強度でモデル化した誘電関数を示し、実際対応する表面損失関数は、図 2b と同様の SEP の特徴を示しているが、よりブロードでピーク強度も弱い。したがって SEP 励起のためには誘電関数において励起子吸収が存在することが本質的に重要であり、このことはたとえば半導体、絶縁体や金属の絶縁体的スペクトル領域にわたる広いタイプの物質に見られる^{4,5)}。我々はこの議論を 5 eV 以上の紫外スペクトル領域（モノクロメータは従って不要である）において金ナノ粒子個々の STEM-EELS 分析に沿って適用してみた。このスペクトル領域では金は絶縁体的スペクトル領域 ($\epsilon_{r2} > 0$, ゼロでない ϵ_{i2}) にあたり、SEP 共鳴がこれまでここで議論されることは無かった⁴⁾。

図 3a に 13 nm の金ナノ粒子を [110] 晶帯方向から見た TEM 像を示す。我々は他に 18 nm および 55 nm のナノ粒子に対しても STEM-EELS 分析を行い、すべて同様の特徴を示すことがわかった⁴⁾。まず個々のナノ粒子の真ん中にビーム径 2 Å の電子線を置いて得た STEM-EELS スペクトルを示す（模式図図 3c, $b \approx 0$ ； b ：衝突係数）。これはバルク励起を主に示している。そして 13 nm ナノ粒子の表面から 1 nm 離れた位置に電子ビームを置いた結果も示す（ $b - a = 1$ nm； a ：ナノ粒子の半径）（いわゆるすれすれ入射 STEM-EELS 配置（*aloof* STEM-EELS setup））。

55 nm ナノ粒子に対する $b \approx 0$ 配置において、スペクトル（図 3b 黒実線）は 5.9, 12.0, 16.0, 24.7, 33.0 eV の位置に特徴的なバルク集団励起および 2.4 eV の位置によく知られた表面プラズモンが現れている。13 nm, 18 nm のナノ粒子の集団的バルク損失スペクトル（図 3b 緑および赤線）は 55 nm 粒子に見られたものと同じであるが、2.4 eV の表面プラズモンは強い弾性ピークの裾で隠されてしまっている（矢印参照）。55 nm 粒子（ $b \approx 0$ ）の比較的厚い試料では強いゼロロスピーク強度が弱くなり、3節で示したように、通常モノクロメータを必要とする可視光領域の 2.4 eV 表面プラズモン（図 3b 挿入図）が観測されている。

13 nm 粒子に対するすれすれ入射 STEM-EELS スペクトルは、13 nm, 18 nm, 55 nm ナノ粒子におけるバルク励起スペクトル（ $b \approx 0$ ）に比べかなり異なった特徴、特に 10 eV 付近に際だった強度と 15.0, 23.0 及び 31.5 eV の高エネルギー側ピークが赤方偏移を示す。18 nm 及び 55 nm 粒子のすれすれ入射 STEM-EELS（ $b - a = 1$ nm）スペクトルもこれらと同じ形状、半値幅、位置を示す。

図 3d を更によく見ると 10.0, 15.0, 23.0 及び 31.5 eV におけるピーク立ち上がり（赤線）はおおよそ 8, 14.5, 22 及び 31 eV におけるブロードな ϵ_{i2} の極大とそれに対応する ϵ_{r2} の

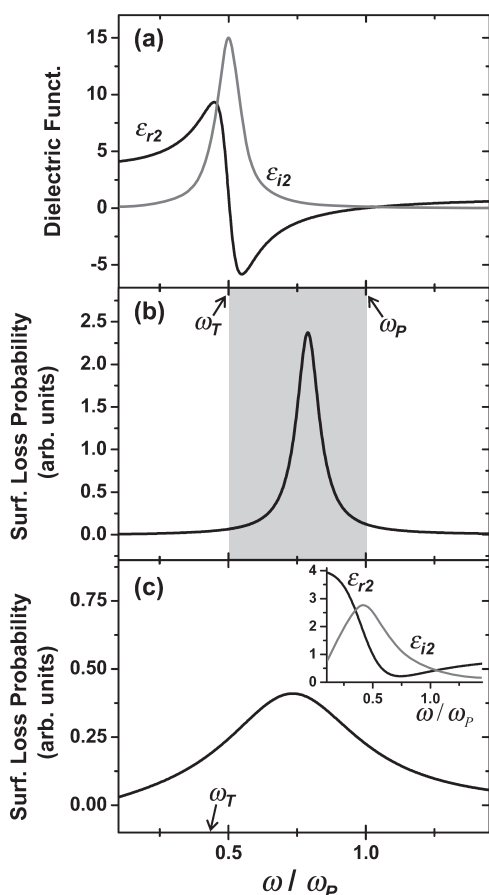


図 2 (a) Drude-Lorentz モデルの枠組みで計算された、 ω_T 位置で鋭い励起子吸収を伴う複素誘電関数 $\epsilon_{r2} + i\epsilon_{i2}$ 。(b) (a) の誘電関数を基に計算した表面損失関数。灰色の影をつけた部分はギャップ的な $\omega_T - \omega_p$ 領域を表す。(c) ω_T 位置で弱く拡がった励起子振動子強度（挿入図参照）によって特徴付けられる誘電関数に対する理論表面損失関数。

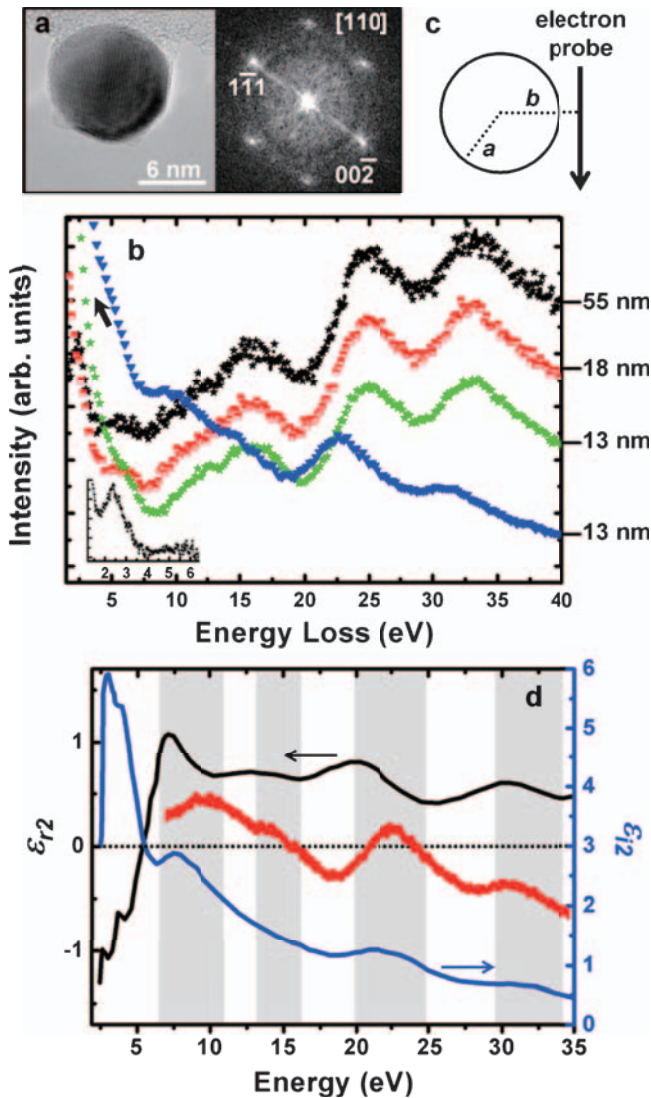


図3 (a) 直径 13 nm の金微粒子の TEM 像；FFT パワースペクトルは [110] 入射であることを示している。(b) $b \approx 0$ 及び $b - a = 1$ nm 位置で測定した金ナノ粒子の STEM-EELS スペクトル。黒 (~ 55 nm)、赤 (~ 18 nm) 及び緑 (~ 13 nm) 線は $b \approx 0$ 条件で記録したスペクトルを、青線は 13 nm 粒子で $b - a = 1$ nm 条件で記録したものを表す。矢印は強い ZLP の裾を示し、スペクトルの特徴の一部を隠してしまっている。挿入図は $b \approx 0$ 配置での 55 nm ナノ粒子から記録したスペクトルの一部を拡大したもので、2.4 eV に表面プラズモンが存在することを示している。すべてのスペクトルは見易くするために、 $b \approx 0$ 配置での 55 nm ナノ粒子の 33 eV ピークで規格化し、縦にずらしている。(c) b (ナノ粒子中心に対する電子軌道の衝突係数) 及び a (ナノ粒子半径) の幾何学配置を示すための模式図。(d) バルク金の誘電関数の実部 ϵ_2 と虚部 ϵ_1 。赤線は $b - a = 1$ nm 位置で測定したバックグラウンドを差し引いたスペクトルで、ピーク立ち上がりと誘電的構造 (影をつけた部分) の間の対応を示すために重ねて示した。

変調構造 (影をつけた部分) と強い相関を持っている。これらの ϵ_2 の極大は、Au の深い 5d バンド及び 6sp バンドからの一粒子バンド間遷移のブロードな振動子強度すなわち ω_T のしるしであり⁴⁾、12.0、16.0、24.7 及び 33.0 eV での集団的バルク励起 ω_p (図 3b 黒、赤、及び緑線) をそれぞれ生じている。すれすれ入射 STEM-EELS 法で観察される 10.0、15.0、23.0 及び 31.5 eV の四つのピーク (図 3b 及び 3d) はそれぞれ金のギャップ的な $\omega_T - \omega_p$ 間の領域にまさしく存在しており、SEP の励起と非常によく似ている。

実際図 2c の誘電関数モデルは Au の 6.5 ~ 12 eV での典型的な誘電関数である (図 3d)。図 2c で示したような SEP 立ち上がりの存在は、10 eV 位置で実験的に観察されるピーク (図 3b 青線) が SEP 表面近接場とすれすれ入射 STEM-EELS の電子線によるエバネッセント波動場とのカップリングを通して SEP 励起から生じることを直接示すものである。15.0、23.0、31.5 eV にあるピークはやはり SEP に由来するものであるが⁴⁾、これらについての理論・実験の詳細はこの紹介記事の範囲を超えるので読者は文献 4) を参照していただきたい。しかし尚これらの SEP は金ナノ粒子に特有のものではなくバルクの金に固有のものであることをここで強調しておきたい。これらの SEP の弱くブロードなスペクトルの特徴 (図 3b 青線) は通常バルク様の薄膜を用いた STEM-EELS では観察することは難しい。なぜなら表面共鳴励起を優先的に拾い上げるすれすれ入射配置は薄膜の幾何学的拘束条件下では実現が難しいからである。ナノ粒子を使うと、電子ビームを任意の興味ある微小位置に置くことによって容易にすれすれ入射 STEM-EELS を実施することができ、その結果として初めて金における SEP を観測することができた。

5. まとめと今後の展望

金の研究は中世初期にまで遡ることができる。しかしながらここで示したように、STEM-EELS を使って可視から紫外領域にわたって調べることによって、この古い物質から予期しない物理を掘り出すことができる。STEM-EELS 法の特有の能力は、そのすばらしいナノメートルスケールの空間分解能によってもたらされるだけではなく、近赤外から軟 X 線領域にわたる広い分析可能スペクトル領域にある。3 節で示した金ナノ粒子の興味深い光学的性質は STEM-EELS 無しには場所を特定して分析できないことは明白であり、さらに金が 5 eV 以上の領域で適当な SEP 励起を別に生じさせ、絶縁体的であるということはこれまで提唱されていない。これまでの所、我々は STEM-EELS の高い空間分解能を利用した分析能力について詳しく述べてきたが、STEM にとって特徴的な運動量空間にわたる積分のために、運動量分解能を利用した EELS による分析を脇に置き去りにしていた。将来的には STEM-EELS による、未だ肥沃で未開拓の大地が残されている運動量チャンネルを拓く実験的可能性を追求することは興味深い。

謝 辞

本稿の仕事は台湾国家科学委員会と国立台湾大学優秀プロジェクトおよび理論研究国家センターの援助を受けた。

文 献

- 1) Kimoto, K., Kothleitner, G., Grogger, W., Matsui, Y. and Hofer, F.: *Micron*, **36**, 185–189 (2005)
- 2) Chu, M.-W., Myroshnychenko, V., Chen, C.H., Deng, J.-P., Mou, C.-Y. and García de Abajo, F.J.: *Nano Lett.*, **9**, 399–404 (2009)
- 3) Chu, M.-W., Sharma, P., Chang, C.-P., Liou, S.C., Tsai, K.-T., Wang, J.-K., Wang, Y.-L. and Chen, C.H.: *Nanotechnology*, **20**, 235705 (2009)
- 4) Chu, M.-W., Chen, C.H., García de Abajo, F.J., Deng, J.-P. and Mou, C.-Y.: *Phys. Rev. B*, **77**, 45402 (2008)
- 5) Liou, S.C., Chu, M.-W., Lee, Y.J., Hong, M., Kwo, J. and Chen, C.H.: *New J. Phys.*, **11**, 103009 (2009)
- 6) Myroshnychenko, V., Rodríguez-Fernández, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A.M., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzán, L.M. and García de Abajo, F.J.: *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1792 (2008)
- 7) Nelayah, J., Kociak, M., Stéphan, O., García de Abajo, F.J., Tencé, M., Henrard, L., Taverna, D., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L.M. and Colliex, C.: *Nature Physics*, **3**, 348–353 (2007)
- 8) Aizpurua, J., Hanarp, P., Sutherland, D.S., Käll, M., Bryant, G.W. and García de Abajo, F.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 057401 (2003)
- 9) Hao, F., Nehl, C.L., Hafner, J.H. and Nordlander, P.: *Nano Lett.*, **7**, 729–732 (2007)
- 10) Aizpurua, J., Bryant, G.W., Richter, L.J. and García de Abajo, F.J.: *Phys. Rev. B*, **71**, 235420 (2005)
- 11) Canfield, B.K., Husu, H., Laukkanen, J., Bai, B., Kuittinen, M., Turunen, J. and Kauranen, M.: *Nano Lett.*, **7**, 1251–1255 (2007)
- 12) Romero, I., Aizpurua, J., Bryant, G.W. and García de Abajo, F.J.: *Optics Express*, **14**, 9988–9999 (2006)
- 13) Klar, T., Perner, M., Grosse, S., von Plessen, G., Spirkl, W. and Feldmann, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 42494252 (1998)
- 14) Danckwerts, M. and Novotny, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 026104 (2007)
- 15) Biring, S., Wang, H.-H., Wang, J.-K. and Wang, Y.-L.: *Opt. Express*, **16**, 15312–15324 (2008)
- 16) Kneip, K., Moskovits, M. and Kneipp, H.: *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, Springer, Berlin (2006)
- 17) Hohenester, U., Ditzbacher, H. and Krenn, J.R.: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 106801 (2009)
- 18) Chu, J.-Y., Wang, T.-J., Chang, Y.-C., Lu, Y.-J., Lin, M.-W., Yeh, J.-T. and Wang, J.-K.: *Ultramicroscopy*, **108**, 314–319 (2008)