近接場光学顕微鏡を用いたナノイメージング

齊藤 結花¹・馬越 貴之²¹学習院大学理学部 ☎ 171-0031 東京都豊島区目白 1-5-1²金沢大学工学部 ☎ 920-1192 石川県金沢市角間町

(2016 年 7 月 25 日受付; 2016 年 8 月 10 日掲載決定)

Nano-imaging with Near-field Optical Microscope

Yuika SAITO¹ and Takayuki UMAKOSHI²¹Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima, Tokyo 171-0031²Kanazawa University, Kakumamachi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192

(Received July 25, 2016; Accepted August 10, 2016)

Using near-field microscope, one can realize optical nano-imaging beyond the diffraction limit of incident light. The characteristic of this microscope is to combine variety of spectroscopic technique e. g. linear and non-linear vibrational spectroscopy, IR absorption, light scattering spectroscopy, fluorescence and photoluminescence. In this article, we will provide the basics of near-field microscope as well as reviewing recent 2-3 year's publications related to this technique.

KEYWORDS : near-field, tip-enhanced raman spectroscopy, nano-imaging

1. は じ め に

ナノスケールの空間分解能で試料表面の化学イメージングが可能となれば、微細構造が物性を決定する光電子変換材料や、多数の分子が関与する生物試料の観察に大きな威力を発揮すると考えられる。近接場光学顕微鏡は、波としての光の回折限界に制限されていた空間分解能の制限をとりのぞき、 ~ 10 nm オーダーの空間分解能を実現することのできる画期的な顕微分光技術である。赤外～可視光を光源としているために、常温常圧下で試料に負荷をかけずに測定を行うことができる。同時に様々な分光技術と組み合わせることができるのが、この顕微分光の魅力でもある。ここでは近接場光学顕微鏡の多様な測定方法の中でも、近接場ラマン顕微鏡 (Tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS) を中心に、測定原理と最新の研究成果について解説する。引用文献について、完全に網羅すると相当数にのぼるため 2013 年以降の論文を優先してとりあげた。近接場光学顕微鏡の基礎

については、たとえば参考文献¹⁾に詳細な記述がある。

2. 近接場光学顕微鏡の測定方法

近接場光学顕微鏡は Fig. 1 に示すように、顕微分光光学系と操作プローブ顕微鏡の両者を組み合わせたシステムである。空間分解能は対物レンズによる集光点のサイズではなくプローブ先端の大きさで決まるため、原理的にどこまでも空間分解能を高めることができるが、プローブ先端の加工精度と感度による制限から 20～30 nm が一般的である。プローブの種類によって二つのカテゴリーが存在し、光ファイバーに光をとおして微小開口から照射検出する開口型と、先鋭な先端を持つ針をプローブとする非開口型である。開口型プローブは光のスルーブットを大きくすることが難しいので、発光を伴う明るい分光：蛍光やフォトルミネッセンス (PL) 測定に用いられる。一方で非開口型は微弱光測光：線形および非線形ラマン分光、光散乱、赤外 (IR) 吸収散乱分光などに用いられることが多い。最初に商品化された近接場光学顕微鏡は開口型であるが、ここ 2～3 年非開口型も一般ユーザー向けの商品として販売が開始されている。

Fig. 1. (color online). Schematic view of near-field microscope: The system consists of scanning probe microscope and optical microscope. Near-field probe approached to the sample works as a nano-light source. The sample stage scans in x and y directions synchronized with the optical measurements.

2.1 走査プローブ顕微鏡

プローブ顕微鏡として原子間力顕微鏡 (AFM) または走査トンネル顕微鏡 (STM) のどちらを用いても、近接場光学顕微鏡を構築することができる。しかし、分光測定と同時に観測したい物性がある場合や、試料をのせるための基板が限定される場合にはどちらかに決まることになる。STM のトンネル電流がラマン分光に与える影響について通常は問題にされないが、空間分解能が高まるにつれて議論の対象になることもある^{2,3)}。

実験配置には、Fig. 2 に示す複数の型が存在する。(a) 配置は最も測定しやすい実験配置で、透明基板上にのせられた試料に対して下方から光を照射し信号光を検出している。近接場プローブは上方からアプローチするために両者が干渉することなく、高い開口数 (NA) で効率的な測光をすることができる。一方で試料をのせている基板が不透明なものであれば、必然的に (a) の配置を諦めることになり、(b) または (c) 配置を用いる。(b) 配置の場合近接場プローブと対物レンズの配置に空間的な制限があって、NA $\sim$ 0.7 程度が限界となっている。また光の照射を妨げないように使用する近接場プローブにも制限がある。しかし半導体表面や、特殊な基板上に作成した試料の観察が可能であるため、近年報告が増えているのは (b) 配置である。(b) と同様に (c) 配置も基板の上半分のみを利用する形である。AFM の設計自体も考慮する必要があるため報告例は多くないが、いくつかのグループによって開発がすすめられている。

近接場光学顕微鏡で試料に印加される偏光は、プローブが偏光状態をかく乱するために入射偏光と同じにはならないことが知られている。非開口型プローブの場合、先端付近の一個の金属ナノ粒子の影響が支配的であると

Fig. 2. (color online). Typical layouts of near-field microscope. (a) Transmission mode: the light pass through a transparent substrate. (b) Reflection mode: both probe and objective lens are placed above the sample. (c) Parabolic mirror type.

すると、このナノ粒子のつくるダイポールの向きを決定することで近接場光の偏光を議論することができる⁴⁾。ダイポールの極付近に近接した場所における電気力線の向きを考えると、近接場偏光を単一成分にすることは難しく必ずいくつかの偏光成分の混合状態となる。プローブの形状が理想的な球形に近いほど、入射偏光によって自在に近接場プローブ先端に形成されるダイポールの向きを制御することもできる。

2.2 分光

近接場光学顕微鏡は、様々な分光法と組み合わせることが可能だが、中でもラマン分光を用いた Tip-enhanced Raman Spectroscopy: TERS とよばれる手法が頻繁に用いられる。振動分光の一種であるラマン分光は、分子の指紋というほど分子構造に敏感で、分析化学には大きな威力を発揮する。また可視光域の単色連続レーザーを光源としているため、比較的安価で装置にも導入しやすい。TERS の報告は 400 $\sim$ 800 nm 領域の可視光によるものが多いが、紫外光を用いた場合には、共鳴ラマン効果により特定の分子や電子状態を、選択的に高い感度で観察することができて興味深い⁵⁾。

波長の短い紫外光を用いると原理的に顕微分光の空間分解能は高くなるが、対物レンズなどの光学機器を作製する材料の吸収や分散特性に問題が生じ、期待していたほどの改善が見込めないため、空間分解能がレンズに依存しない紫外 TERS には期待が寄せられている。

ラマン散乱と同等の分子振動スペクトル情報を、IR 光の吸収を測定することで得ることができる。この原理を利用して、IR 領域の光散乱効率を測定することで、試料の持つ振動モードからの IR 散乱光をイメージング

する方法が開発され、Nano-IR と呼ばれている⁶⁾。ラマン散乱という励起光源とは異なる波長を測定する TERS とは異なり、nano-IR では光源と同じ波長の散乱光が信号光となるため、ロックイン検出によって SN を改善し測定の信頼性を高めている⁷⁾。広帯域 IR 光源とフーリエ変換を同期させれば、スペクトル測定も可能である⁸⁾。

3. ナノ光源の形成

ナノスケールの空間分解能を実現するためには、近接場光を利用して照度が強く微小空間に局在化したナノ光源を形成することが重要である。以下にナノ光源を作製するいくつかの方法を示す。

3.1 プラズモン-ポラリトン

光と金属中の自由電子の固有振動が結合（プラズモン-ポラリトン）すると、光の電場を局在化させ増強することができる。ここで得られる光電場の増強度は $10^3 \sim 10^{20}$ という値が報告されており、微弱なラマン分光の感度を高めるために用いられている。TERS は照度の強いナノ光源を形成する必要から、プローブを自由電子金属である金または銀でコーティングする。市販のシリコン製のプローブに金属コーティングする場合は、真空中で抵抗加熱による蒸着で行うのが一般的だが、蒸着面はしばしば平滑にならずに粒子状になる。蒸着速度を高め同時に蒸着の立体的配置をかえたり、板表面を改質したりすると、より平滑な金属面を作製することもできる⁹⁾。化学エッチングで先鋭化した金属製の針を、近接場プローブとして用いることもできる。

効率的なプラズモン共鳴を得るためには、入射レーザー光の周波数と自由電子の固有振動が一致する必要がある。具体的にはレーザーの波長に対して共鳴条件を満たすように、金属ナノ構造を変化させることになるが、近接場光学顕微鏡の場合には空間分解能を保持したいので、プローブ先端のサイズを大きく変化させることは望ましくない。そのため、先端径を変えずに感度を改善するためのプローブデザインが提案されている。具体的にはプローブ全体を金属コーティングせずに先端から ~ 100 nm 程度まで金属のキャップをすると、プラズモン共鳴波長をチューニングさせることができる^{10,11)}。また間隔を制御したナノ構造をプローブ先端に作製すると、可視域にチューナブルな強い共鳴を得ることができる^{12,13)}。計算機上でデザインされたプローブを実際に作製するには、精度の高い収束イオンビーム装置等を用いることになり、加工精度は最大 5 nm 程度に制限される。紫外光を用いた TERS では、金や銀にかわってインジウムやアルミニウムが用いられる。

プラズモン共鳴周波数が、物質の種類によってどのように変化するかを議論するために、バルク金属中の自由電子の固有振動であるプラズマ周波数 ω_p を考える。実際の金属ナノ構造におけるプラズモン共鳴周波数は、 ω_p よりも長波長側に現れ、形状に依存して複雑に変化する¹⁴⁾。ここでは ω_p をプラズモン共鳴周波数の一つの目安と考える。 ω_p は以下の式で与えられる¹⁴⁾。

$$\omega_p^2 = ne^2/m\epsilon_0$$

ここで n は電子密度、 m は電子の有効質量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。この式からわかるように電子密度と ω_p の間には比例関係があるので、可視域では共鳴周波数を持たない物質がテラヘルツ領域でプラズモン特性を示すことが考えられる。実際に、ドーピング密度を上げたグラフェンのプラズモン特性が研究されている。グラフェンはバンドギャップゼロの半導体または準金属であり、化学的方法やゲート電極からの電荷注入によりドーピングレベルをあげることで、プラズマ周波数をギガヘルツ帯まで近づけることができる¹⁵⁾。チューニングレンジはいまのところテラヘルツ領域であるが、減衰が小さく長距離伝搬させることができるうえ加工しやすく、デバイスやセンサーへの応用が期待されている。またグラフェンを幅数十ナノメートル程度のリボン状にした物質であるグラフェンナノリボンについても、幅を変化させることによってプラズモン共鳴周波数を変調できることが報告されている¹⁶⁾。

3.2 フォノン-ポラリトン

可視光が自由電子の固有振動と結合するように、エネルギーの低い赤外光は結晶中のフォノンと結合して、フォノン-ポラリトンを形成する。結晶の格子振動が起きる波長付近で、誘電関数が分散型の曲線を示して誘電率が負の値をとる波長域がある。この波長域では結晶の光学特性が金属と類似の振る舞いを見せて入射光を強く反射するので、フォノン-ポラリトンを誘起することができる。ここで議論している誘電関数の分散は、特定のフォノンモードに依存した現象であるから、結晶軸によって誘電率に大きな異方性が生じることがある。たとえば原子層化合物のような擬二次元構造を有する場合、面内方向に沿った誘電率の値が正で面外方向が負となることがあり、このような条件下ではフォノン-ポラリトンの強い局在効果が観測される。フォノン-ポラリトンはプラズモン-ポラリトンより伝搬長が長くシャープな波長依存性と高い電場局在効果を示すのが特徴で、中赤外光域において、データストレージ、コヒーレントな熱放射、波長可変光源、メタマテリアルなどへの応用が期待されている¹⁷⁾。Raschke らは原子層物質 hexagonal boron nitride : hBN について、シンクロトロン放射 700 $\sim$ 5000

m^{-1} を光源とした nano-IR の振幅位相解析を用いて、フォノンポラリトンの観察を行い、面内振動が面外振動フォノンにくらべて強いフォノン-ポラリトン結合を示すこと、また hBN の厚みを変えることでリニアに共鳴波長を変調することも示した¹⁸⁾。この実験結果は近接場光学顕微鏡の一測定例ともいえるが、同時にナノ構造化したこれらの物質群と光の相互作用をうまく組み合わせれば、近接場光学顕微鏡のナノ光源としてフォノン-ポラリトンを利用できることを示唆している。

3.3 プラズモン・ナノフォーカス

非開口型プローブはスルーホットの点で開口型のプローブに対して勝っており、様々な微弱光測光に利用できるが、本質的にバックグラウンドの問題を抱えている。試料が密集して存在している場合や、十分に明るいナノ光源が形成できない場合には、測定の各点においてバックグラウンド信号を測定して混成信号から差し引く必要がある。もし離れた場所で光励起を行ってこの励起を試料との接点に誘導することができれば、バックグラウンドフリーの分光を実現することができる。プラズモン-ポラリトンを空間的に数ミクロン程度伝搬させて近接場光学に利用する方法、すなわち“プラズモンナノフォーカス”が近年開発されている¹⁹⁾。プラズモン・ナノフォーカスを実現するためには、光と自由電子を効率的に結合させるための微細構造（プラズモンカプラー）と、励起を伝達し微小空間へ誘導する導波路としての平滑な金属表面が必要である。Umakoshi らは Fig. 3 に示すように、プローブ先端から数ミクロンの位置にグレーティング構造

を施してプラズモンカプラーとし、先端に 642 nm のレーザー光を 30 nm ナノ光源に集光した。入射レーザーの偏光がこのグレーティングエッジに垂直な場合にプラズモン-ポラリトンが励起される。このナノ光源を用いて、実際にカーボンナノチューブについてバックグラウンドフリーのレーリー散乱光のイメージングを行った⁹⁾。Fig. 3 (a) は励起偏光がグレーティングエッジに垂直、(b) は平行な場合である。(a) の場合には明瞭なナノチューブのコントラストが得られ、ナノ光源が形成されていることが確認された一方で、(b) については光と電子の結合がおこらず光源が形成されなかったことを示している。このことは、Fig. 3 (a) のコントラストの由来が、プラズモン・ナノフォーカスに由来することを示唆している。

グレーティングを用いたプラズモンカプラーは最も基本的な構造だが、ほかに可変ピッチ螺旋形の微小円錐型プローブ²⁰⁾先端まで金をコーティングした光ファイバー²¹⁾などもプラズモン・ナノフォーカスに利用されている。プラズモン・ナノフォーカスは、吸収ロスによる伝搬効率低下を防ぐために 600 nm 以上の長波長を用いることが多い。

4. 近接場光学顕微鏡から見えるもの

分析手法にはそれぞれ、測定対象に関して得意分野がある。TERS は走査プローブ顕微鏡に依存しているので表面分析を基本とし、ラマン分光が得意とする試料に関する報告が多い。計測手法として近接場光学顕微鏡が未熟であった 2000 年代はナノカーボンに関する報告が圧倒多数であったが、ここ最近は半導体、ポリマー材料、生物試料など多種多様である。

新素材としてまた次世代ナノ・エレクトロニクス材料の候補として注目を集めているナノカーボン系材料は強いラマン信号光を発するため、TERS の開発当初から多くの研究があった。最近でもカーボンナノチューブ、グラフェン、酸化グラフェン、フラーレンの混合試料について、同じカーボン素材でありながら TERS を用いて分子識別が容易であることが示され、多数の研究者人口のあるナノカーボンの分野に、解析手段としての TERS の有用性がアピールされている²²⁾。分子識別のみならず、有機物残基や格子欠陥の分布の総合的なイメージングとなっていることも注目に値する。

グラフェンからはじまった原子層からなる物質群は、平面六回対称性に起因する特異的な電子構造を利用した高速電子デバイスの候補であり、同時に二次元構造に特有の物性研究の対象として、近年大きな注目を集めている。hBN や二硫化モリブデン (MoS_2)、二硫化タングス

Fig. 3. (color online). (a) Near-field Rayleigh scattering image of carbon nanotubes by plasmon nano-focusing. (b) Plasmon coupling is off by changing the incident polarization. (c) SEM image of a near-field probe with grating coupler.

テン (WS_2), チタンセレン (TiSe_2) などの MX_2 (M = 遷移金属 X = 6B 族) 物質について, TERS によるエッジの構造などの局所的な物性評価に期待がもたれている^{23, 24)}。

結晶のフォノン振動数は格子に印加されたひずみの影響を受けて変化するが, この変化はラマン分光を用いると高感度に検出することができる。結晶中に離散的に分布する欠陥分布も, ラマンスペクトルに現れる。格子歪みや欠陥は電子移動度に直接的な影響を与えるため, デバイス設計の現場で強いニーズがある。代表的な半導体材料であるひずみシリコンはこれまで TERS によるひずみ分布評価が多数なされている。最近では化学エッチングで作製したナノワイヤ・シリコンの歪曲ひずみの観測が報告されている²⁵⁾。半導体光電子変換材料についても, ナノ構造が変換効率に大きく関与してくる。固体面発光デバイスとして開発されている InGaN/BaN 垂直ナノロッド量子井戸構造において, 構成要素の片析や境界面での電荷の蓄積, 局所的なひずみの評価が TERS で分析され, 作製過程の改善から最終的にはデバイス性能向上に貢献することが示された²⁶⁾。半導体ナノ材料は光励起による電子ホールの再結合による PL も物性の評価に利用できるため, 開口型プローブによるナノイメージングも報告されている。 MoS_2 の PL ナノイメージングでは, 境界から 150 nm 程度の領域において, エキシトン消光が観察され, キャリアの移動度と再結合効率がエッジや欠陥の存在によって減衰していることが明らかになった²⁷⁾。

生体分子系のように, 試料表面を構成している分子の空間分布や分子間相互作用が複雑である場合は, ナノスケールの空間分解能を持った分光手法が有効である²⁸⁾。最もシンプルな生細胞モデルとして水中に置かれた脂質膜に関する研究が報告されてきた。水中 TERS は技術的には十分に可能になっているが, 報告例としては未だ少

数にとどまっており, むしろ空気中におけるバイオイメージングが精力的に行われている。**Fig. 4** は Zenobi らのグループによって取得されたアミロイド・ナノテープの TERS イメージングである²⁹⁾。本来は微弱な有機分子からのラマン散乱光を, 金基板と銀プローブの構成するギャップモードを利用して増強している。左は試料の形状に対応した STM 画像, 右は 632 nm のレーザーを用いた TERS 測定の結果からナノテープを構成するペプチド由来の芳香族環 (1004 cm^{-1}) の強度を抽出してイメージングした。両者は類似の空間分布を示しているが, よく見ると光学像はやや細く真っすぐ繋がっているが, STM 像では明瞭にあらわれていない箇所がある。このことはナノテープが, すぐには特定できないが何らかの未知の素材で覆われていることを示唆している。この成果は現段階では一測定例にとどまっているが, プローブ顕微鏡による形状像からは得ることのできないスペクトル情報が空間の各点について格納されていることを考慮すると, 近い将来バイオテクノロジーの強力なツールとなることが予想できる。

nano-IR によるナノイメージングの報告例は近年, 増加しつつある。ナノイメージングにとどまらず, フェムトポンプ・プローブ時間分解測定を同時に実現し, 100 フェムト~1 ピコ秒の時間スケールで 100 nm 以下の微小領域で二酸化バナジウムのマイクロ・クリスタルの相転移の観察³⁰⁾, 結晶性の異なる高分子試料ポリ-テトラフルオロエチレンについて局所的な振動緩和の測定の結果が報告されている³¹⁾。

5. 最 後 に

本稿は, 近接場光学顕微鏡の基礎を解説すると同時に, 最近 2~3 年のナノイメージング技術の動向がわかるように作成した。近接場光学顕微鏡はこれまでプラズモニクスの研究と歩調をあわせ, 可視光を用いた分光法の役割が大きかったが, 最近ではナノ光源の形成方法が多岐にわたっており, 波長域が拡大しつつある。今後は表面科学のための重要な分光技術として, ますます応用研究が広がっていくことが期待される。

謝 辞

本稿の作成に関し石川篤博士に助言を頂きました。また, 執筆に誘って下さった青柳里果先生に感謝申し上げます。

文 献

- 1) S. Kawata (Ed.): "Topics in Applied Physics 81, Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons" (Springer,

Fig. 4. (color online). TERS imaging of amyloid nanotape. Left: STM topographic image. Right: TERS imaged, the contrast is obtained by aromatic vibration. From Ref. 29) ©2013 American Chemical Society.

- 2001).
- 2) R. Zhang, Y. Zhang, Z.C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L.G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J.L. Yang and J.G. Hou : *Nature* **498**, 82 (2013).
- 3) C. Chen, N. Hayazawa and S. Kawata : *Nat. Commun.* **5**, 3312 (2014).
- 4) T. Mino, Y. Saito and P. Verma : *ACS Nano* **8**, 10187 (2014).
- 5) A. Taguchi, N. Hayazawa, K. Furusawa, H. Ishitobi and S. Kawata : *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1324 (2009).
- 6) E.A. Muller, B. Pollard and M.B. Raschke : *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1275 (2015).
- 7) O. Khatib, J.D. Wood, A.S. McLeod, M.D. Goldflam, M. Wagner, G.L. Damhorst, J.C. Koepke, G.P. Doidge, A. Rangarajan, R. Bashir, E. Pop, J.W. Lyding, M.H. Thiemens, F. Keilmann and D.N. Basov : *ACS Nano* **9**, 7968 (2015).
- 8) L. Wang and X.G. Xu : *Nat. Commun.* **6**, 8973 (2015).
- 9) T. Umakoshi, Y. Saito and P. Verma : *Nanoscale* **8**, 5634 (2016).
- 10) T.L. Vasconcelos, B.S. Archanjo, B. Fragneaud, B.S. Oliveira, J. Riikonen, C. Li, D.S. Ribeiro, C. Rabelo, W.N. Rodrigues, A. Jorio, C.A. Achete and L.G. Cancado : *ACS Nano* **9**, 6297 (2015).
- 11) I. Maouli, A. Taguchi, Y. Saito, S. Kawata and P. Verma : *Appl. Phys. Express* **8** 032401 (2015).
- 12) T. Kim, K-S. Jeon, K. Heo, H.M. Kim, J. Park, Y.D. Suh and S. Hong : *Analyst* **138**, 5588 (2013).
- 13) A. Taguchi, Jun Yu, P. Verma and S. Kawata : *Nanoscale* **7**, 17424 (2015).
- 14) C.F. Bhren and D.R. Hoffman : "Absorption and scattering of light by small particles" (Wily, 1983).
- 15) S. Xiao, X. Zhu, B-H. Li and N.A. Mortensen : *Front. Phys.* **11**, 117801 (2016).
- 16) I. Silveiro, J.M.P. Ortega and F.J.G. Abajo : *Light : Science & Applications* **4**, 241 (2015).
- 17) A.Y. Nikitin, E. Yoxall, M. Schnell, S. Vélez, I. Dolado, P. Alonso-Gonzalez, F. Casanova, L.E. Hueso and R. Hillenbrand : *ACS Photo.* **3**, 924 (2016).
- 18) Z. Shi, H.A. Bechtel, S. Berweger, Y. Sun, Bo Zeng, C. Jin, H. Chang, M.C. Martin, M.B. Raschke and F. Wang : *ACS Photo.* **2**, 790 (2015).
- 19) B.N. Tugchin, N. Janunts, A.E. Klein, M. Steinert, S. Fasold, S. Diziain, M. Sison, E.-B. Kley, A. Tünnermann and T. Pertsch : *ACS Photo.* **2**, 1468 (2015).
- 20) D. Kuang, L. Dong and Y. Cao : *Plasmonics* **126**, 185 (2016).
- 21) B.N. Tugchin, N. Janunts, A.E. Klein, M. Steinert, Stefan Fasold, S. Diziain, M. Sison, E.-B. Kley, A. Tünnermann and T. Pertsch : *ACS Photo.* **2**, 1468 (2015).
- 22) E. Sheremet, R.D. Rodriguez, A.L. Agapov, A.P. Sokolov, M. Hietschold and D.R.T. Zahn : *Carbon* **96**, 588 (2016).
- 23) S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutiérrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V.V. Plashnitsa, R.D. Robinson, R.S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M.G. Spencer, M. Terrones, W. Windl and J.E. Goldberger : *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
- 24) D-S. Kim, H. Kwon, A. Yu. Nikitin, S. Ahn, L. M-Moreno, F.J.G. Vidal, S. Ryu, H. Min and Z.H. Kim : *ACS Nano* **9**, 6765 (2015).
- 25) N. Kazemi-Zanjani, E. Kergrene, L. Liu, T-K Sham and F. Lagugné-Labarthe : *Sensors* **13**, 12744 (2013).
- 26) E. Poliani, M.R. Wagner, S. Reparaz, M. Mandl, M. Strassburg, X. Kong, A. Trampert, C.M. Sotomayor, Torres, A. Hoffmann and J. Maultzsch : *Nano Lett.* **13**, 3205 (2013).
- 27) W. Bao, N.J. Borys, C. Ko, J. Suh, W. Fan, A. Thron, Y. Zhang, A. Buyanin, J. Zhang, S. Cabrini, P.D. Ashby, A. Weber-Bargioni, S. Tongay, S. Aloni, D.F. Ogletree, J. Wu, M.B. Salmeron and P.J. Schuck : *Nat. Commun.* **6**, 7993 (2015).
- 28) E.A. Pozzi, M.D. Sonntag, N. Jiang, J.M. Klingsporn, M.C. Hersam and R.P. Van Duyne : *ACS Nano* **7**, 885 (2013).
- 29) M. Paulite, C. Blum, T. Schmid, L. Opilik, K. Eyer, G.C. Walker and R. Zenobi : *ACS Nano* **7**, 911 (2013).
- 30) S.A. Dönges, O. Khatib, B.T. O'Callahan, J.M. Atkin, J.H. Park, D. Cobden and M.B. Raschke : *Nano Lett.* **16**, 3029 (2016).
- 31) J.M. Atkin, P.M. Sass, P.E. Teichen, J.D. Eaves and M.B. Raschke : *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4616 (2015).