ゾル-ゲル成膜貴金属ナノ粒子分散 MgF₂ 複合膜の SERS 特性 保田 一成^{*1},若木 守明^{*2}, 渋谷 猛久^{*3}

SERS Properties of MgF₂ Composite Films Dispersed with Noble Metal Nanoparticles Deposited by the Sol-Gel Method

by

Kazunari YASUDA^{*1}, Moriaki WAKAKI^{*2} and Takehisa SHIBUYA^{*3} (Received on Mar. 31, 2016 and accepted on May. 12, 2016)

Abstract

Porous MgF₂ films synthesized by the sol-gel method exhibit the lowest refractive index among dielectric optical materials and are the most useful materials for anti-reflection coatings. On the other hand, surface plasmon resonance (SPR) absorption of noble metal nanoparticles in various solid matrices has been extensively studied. New functional materials like Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) tips are expected to be developed by synthesizing composite materials between porous MgF₂ films featured by the network of MgF₂ nanoparticles and noble metal nanoparticles introduced within the network. In this study, composite materials of MgF₂ films dispersed with noble metal (Ag, Au) nanoparticles were prepared using the solgel technique at different sintering temperatures. The structure and morphology of the films were analyzed by an X-ray diffractometer (XRD) and a scanning electron microscope (SEM). The optical properties of fabricated composite films were characterized by an UV-Vis-NIR spectrophotometer. The Raman scattering spectra were studied to characterize the enhancement effect of the specimen dropped onto the MgF₂: Ag and Au nano-composite films deposited on an Si substrate. Water solutions of pyridine, benzoic acid and 4-4' bipyridine were used as specimens for SERS experiments. Enhancement of the Raman intensity of these specimens was observed and calibration curves for the Raman intensities vs concentrations of the specimen were obtained. Enhancement of the detection limit down to about 10 μ M for pyridine solution was obtained in MgF₂: Ag composite films. The selectivity of the excitation laser wavelength for each SERS tip was also discussed.

Keywords: Raman spectroscopy, SERS, SPR, Noble metal nanoparticle, MgF2, Sol-gel method, Composite film

1. 緒言

ラマン散乱は 1928 年に C. V. Raman が発見して以来¹⁾, 多くの分野で構造および物性解析に用いられてきた. ラ マン散乱を用いた分光の特徴として,赤外分光法では測 定困難な相補的な関係の振動モードが測定可能であるこ と,微量の水溶液の定性定量分析が可能であることが挙 げられる.また,ラマン分光を用いることで高真空を必 要とせずに固相と液体界面を in-situ で計測が可能であり, 表面の環境を変化させることなく測定が可能である.し かし,ラマン散乱は散乱断面積が小さく,散乱強度が微 弱である等の欠点もある.ラマン分光測定の応用への展 開には測定感度向上が必須である.1977年に銀電極表面 におけるピリジンの表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)が発見されて以来^{2,3)}, SERS は高感度計測法として大きな注目を集めてきた⁴⁻⁷⁾. ラマン分光測定に SERS 現象を用いるとラマン散乱強度 は最大 10⁶ 倍にもなるとの報告がされている²⁾. これら を基に SERS の実用化を目指した研究が、医療診断, 医 薬品分析,環境分析,考古学,法科学,薬品検査,食品 検査などの分野で進められている.

本研究室では、ゾル-ゲル法により誘電材料と貴金属ナ ノ粒子を組み合わせた複合膜を成膜し、機能性光学材料 への応用を目指し研究を進めてきた⁸⁻¹²⁾. MgF₂膜は作製 手法により膜形状が変化するといった特性を持っている. 蒸着法による成膜では均一な膜が作製可能であるが、ゾ ル-ゲル法による作製では MgF₂超微粒子が堆積する形で 成膜が行われる.それにより、空孔を有した多孔質構造 の膜が成膜され、低屈折率を示す.ゾル-ゲル法で作製し た膜表面の SEM 画像を Fig. 1 に示す.表面に多数の空孔 を有する多孔質な構造が見られる.このような特性を有 する MgF₂ と貴金属ナノ粒子との光機能性複合膜をゾル-ゲル法を用いて成膜することで、拡大した表面積を有す る MgF₂ の多孔質構造に貴金属ナノ粒子が分散し、塗布 した検体溶液の SERS の高効率化が期待される.

本研究では貴金属ナノ粒子分散 MgF2 複合膜を Si 基板

^{*1} 工学研究科光工学専攻修士課程

^{*2} 工学部光・画像工学科名誉教授

^{*3} 工学部光・画像工学科教授

上に形成し、各種の検体水溶液を塗布し、そのラマン特 性を評価した.貴金属ナノ粒子により引き起こされる表 面プラズモンにより増強された検体のラマン信号を評価 し、SERS 特性の発現を検討する.その際、SERS 特性の Raman 励起波長依存を SPR との相関で検討を行い、高効 率 SERS チップの可能性を探ることを目的とした.

2. 実験方法

MgF2膜のゾル-ゲル合成の出発材料は、酢酸マグネシ ウム四水和物、2-プロパノール、トリフルオロ酢酸より 調合した.銀の前駆体は酢酸銀とピリジンより調合し, 金の前駆体には塩化金酸(Ⅲ)を用いて調合した. Ag, Au の Mg に対するモル濃度は 20%とした. 成膜は Si 基板 にディップコーティング法を用い,100℃で乾燥した後に 100℃から 500℃までの温度で 30 分間焼成処理を行った. 作製した膜のモルフォロジーおよび構造評価として走査 型顕微鏡(SEM), X線回折(MRD)を用いた.光学物性は, 分光光度計を用いて評価を行った. SERS 実験として, MgF₂:Ag および Au の複合膜上に塗布する検体として安 息香酸, ピリジンまたは 4.4'ビピリジルを蒸留水で希釈 した溶液を用いた.それら検体を塗布した基板について, 励起波長 A ex=532nm, 励起パワー8.13mW および励起波 長 A ex=785nm において 2 種類の励起パワー(ハイパワー モード HP:56.8mW, ローパワーモード LP:3.4mW)の条件 においてラマン分光測定を行った.また,SERS 特性の市



Fig. 1 SEM image of MgF₂ film deposited by sol-gel method.



Fig. 2 X-ray diffraction patterns of MgF₂: Ag composite films sintered at the temperatures of 100, 200, and 300° C.

販品との比較のために,浜松ホトニクス社製の SERS チ ップ(Model: J12853SERS)を用いて比較を行った.

3. 貴金属ナノ粒子分散 MgF₂複合膜の構造 および光学特性評価

ゾル-ゲル法で作製した MgF2 膜は多孔質構造を有する ことを Fig. 1 に示す.本節ではベースとなる MgF2 に貴金 属ナノ粒子を添加した複合膜の構造,モルフォロジーお よび光学特性を示す.

3.1 XRD による構造解析

薄膜の基本特性として、XRDによる構造解析を行った. Ag を添加した複合膜を種々の温度で焼成した場合の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す.同様に、Au を添加した 場合の X線回折パターンを Fig. 3 に示す.金および銀の 貴金属からの回折ピークが見られた.マトリックスとな る MgF₂の明確なピークは見られない.ゾル-ゲル法で MgF₂薄膜を作製した場合ルチル型に対応した回折ピー クが観測されるが、金属からの回折ピークの強度と比べ ると信号が弱いため観察出来ていないものと考えられる. 観測された貴金属の回折ピークに対し Scherrer の式を適 応し、貴金属ナノ粒子の粒径を算出した.MgF₂膜に Ag を添加した結果を Table 1, Au を添加した結果を Table 2 に示す.



Fig. 3 X-ray diffraction patterns of MgF₂: Au composite films sintered at the temperature of 300, 400, and 500° C.

Table 1 Average particle size of Ag nanoparticles dispersed within MgF_2 films derived by Scherrer's equation.

Sintering temperature [$^{\circ}$ C]	Average particle size[nm]
100	13
200	39
300	49

Sintering temperature [$^{\circ}$ C]	Average particle size[nm]
300	39
400	37
500	47

Table 2 Average particle size of Au nanoparticles dispersed within MgF_2 films derived by Scherrer's equation.





Fig. 4 SPR absorption spectra of MgF_2 films dispersed with Ag (a) and Au (b) sintered at different temperatures.

焼成温度の上昇により,銀ナノ粒子が成長し,各強度 ピークが増強していると考えられる.従って,焼成温度 を変化させることによって銀ナノ粒子の粒径を制御でき ると考えられる.しかしながら金ナノ粒子に関しては焼 成温度による粒径制御は出来ていない.

3.2 分光光度測定による SPR 吸収特性の評価

貴金属ナノ粒子の SPR 吸収特性を示す.一般に貴金属 ナノ粒子のプラズモン吸収は紫外一可視領域に発現する ため、下地基板にはガラスを使用した.分光透過率の測 定から Lambert-Beer の式より吸収係数αを算出した.





(c)

Fig. 5 SEM images of MgF_2 composite films dispersed with Ag (a), (b) and Au (c) synthesized by sol-gel method.

Ag を添加した MgF₂ 複合膜の吸収スペクトルを Fig. 4(a), Au を添加した MgF₂ 複合膜のスペクトルを Fig. 4(b) に示す. Ag, Au それぞれのナノ粒子が示す局在表面プラ ズモン吸収ピークが Ag は 421nm, Au は 532nm 付近に 見られる¹²).

3.3 SEM によるモルフォロジー観察

Ag および Au を添加した複合膜について SEM による 表面観察を行った結果を Fig. 5(a)~(c)に示す.

貴金属を添加していない MgF₂膜の場合¹³⁾とは大きく 異なり,貴金属を添加した膜のモルフォロジーは多孔質 の空孔サイズが拡大している.貴金属を添加した MgF₂ 多孔質膜の表面には数+ nm オーダーのナノ粒子が多数 形成されていることが観測された.これらのナノ粒子は 添加した貴金属ナノ粒子と考えられるが,元素の同定を するためにはナノ領域での元素分析を行う必要がある.

Ag を添加した複合膜に形成された空孔内にもナノ粒 子が分散していることが Fig. 5(b)より観測される. この ように空孔を有する多孔質膜が生成されることに加え、 空孔部内部の表面にもナノ粒子が多く分布している. こ れらのナノ粒子が添加した貴金属元素であれば, SERS ス ペクトルが観測される可能性が高い. このような表面状 態の膜においては検体分子と貴金属ナノ粒子の接触面積 の増加によりさらに SERS 特性の向上が期待される.

4. 貴金属ナノ粒子分散 MgF₂複合膜の SERS 特性

貴金属ナノ粒子分散 MgF₂ 複合膜基板において各種検体を塗布した場合のラマン散乱スペクトルの測定結果を示す.ベースとなる,Si 基板とゾルゲル法で作製した貴金属ナノ粒子分散 MgF₂複合膜のラマンスペクトルをFig.6に示す.この際,励起条件は波長 532nm,パワー8mWの条件で行った.その結果,この波数領域では基板に用いた Si のラマンピーク以外は観測されなかった.

この膜の上に種々の濃度に希釈した検体溶液を滴下し、 ラマン分光測定を行う事で SERS 現象を観察した.次節 では各検体溶液を滴下した際の SERS スペクトルを示す.

4.1 MgF₂:Ag 複合膜を用いた安息香酸検体の SERS スペクトル

MgF₂:Ag 複合膜に濃度 2.5×10⁻³M の安息香酸検体溶液 (BA)を滴下した時のラマンスペクトルを Fig. 7 に示す.



Fig. 6 Raman spectra of MgF_2 composite films dispersed with Ag and Au nanoparticles. Raman spectrum of MgF_2 films deposited on Si substrate is also shown for reference.



Fig. 7 Raman spectra of porous MgF_2 films dispersed with and without Ag nanoparticles coated with $10^{-4}M$ of benzoic acid.

増強されたピークが複数存在する安息香酸のラマンスペクトルを得た. Ag を添加していない Si 基板上の MgF₂ 膜では検体溶液を滴下してもラマンスペクトルの増強が観測できなかった. MgF₂と貴金属ナノ粒子の組み合わせにより SERS が発現したと考えられる. 増強が見られた安息香酸の 1003 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹の SERS スペクトルに注目し、滴下する検体溶液の濃度を変化し検量線を作成した結果を Fig. 8, Fig. 9 にそれぞれ示す. 検量線を作成した結果, どちらのピークでも検出限界が 10 μ M まで拡大した. しかし, MgF₂基板のみでは高濃度の安息香酸検体溶液を滴下しても Raman ピークは観測されなかった.

4.2 MgF₂:Ag 複合膜を用いたピリジン検体の SERS スペクトル

MgF₂:Ag 複合膜に濃度 1.1×10⁻³M のピリジン検体溶液 (Py)を滴下した時のラマンスペクトルを Fig. 10 に示す.



Fig. 8 Calibration curve for benzoic acid solutions using Raman intensity observed at 1003 cm^{-1} for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.



Fig. 9 Calibration curve for benzoic acid solutions using Raman intensity observed at 1600 cm^{-1} for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.



Fig. 10 Raman spectra of porous MgF_2 films dispersed with and without Ag nanoparticles coated with 1.1×10^{-3} M of pyridine.



Fig. 11 Calibration curve for pyridine solutions using Raman intensity observed at 1006 cm⁻¹ for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.

1006 および 1031cm⁻¹ に増強されたピリジンのラマン ピークを得た. 安息香酸検体溶液では Ag ナノ粒子を添 加していない MgF₂ 膜基板ではラマンピークが全く検出 されなかったが, ピリジンを用いた実験では観測されて いる. Ag ナノ粒子を添加した複合基板では同様に増強さ れたラマンピークが観測された. 安息香酸検体溶液と同 様にピリジンでも 1006 cm⁻¹, 1031cm⁻¹ ピークに注目し, 濃度を変化し検量線を作成した. その結果を Fig. 11 およ び Fig. 12 にそれぞれ示す.

検量線を作製した結果,どちらのピークでも検出限界が 10 μ M まで拡大したことがわかる.

4.3 MgF₂:Ag 複合膜を用いた 4-4' ビピリジル検体の SERS スペクトル

MgF₂およびMgF₂:Ag複合膜に濃度 1.1×10⁻³Mの検体溶 液 4-4'ビピリジル(BP)を滴下した時のラマンスペクト ルを Fig. 13 に示す. 1016cm⁻¹, 1290cm⁻¹, 1607cm⁻¹に 4-4'ビピリジルの増強された Raman ピークが観測された. これら各種ピークに対して溶液濃度を変化し検量線を作 成した結果を Fig.14, 15, 16 に示す.



Fig. 12 Calibration curve for benzoic acid solutions using Raman intensity observed at 1031 cm^{-1} for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.



Fig. 13 Raman spectra of porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles coated with 1.1×10^{-3} M of 4-4' bipyridine solutions.



Fig. 14 Calibration curve for 4-4' bipyridine solutions using Raman intensity observed at 1016 cm⁻¹ for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.

MgF₂:Ag 複合膜を用いることで検体からのラマンス ペクトルを観測することが出来,微量検体溶液は検出出 来るが,検体の濃度を特定出来るほどラマンスペクトル の強度は大きく変化しなかった.

4.4 励起波長を変化させた際の MgF₂: Au 複合膜の SERS 特性

Au を分散させた MgF_2 複合膜でピリジンの SERS 測定 を行った場合,励起波長 532nm では SERS スペクトルが 観測されなかった.しかし,励起条件を 785nm に変更し た場合には SERS スペクトルが観測された.それら励起 波長依存性を Fig. 17 に示す.

前述したように 532nm の励起では SERS スペクトルは 観測することが出来なかったが、785nm の励起では、滴 下された検体の SERS スペクトルが観測された. これら の結果を検討するために SPR の吸収スペクトルと SERS 測定の励起波長の関係を Fig. 18 に示す.

Fig. 18 に見られるように、Au ナノ粒子を分散した複 合膜の SPR 吸収ピークと励起波長 532nm はほぼ一致し ているのにもかかわらず SERS ピークが現れず、ピーク から長波長側に外れた 785nm の励起によって SERS ピ ークが現れた.また、Ag ナノ粒子を分散した複合膜の 場合でも SPR 吸収ピークより長波長の 532nm での励起 で SERS 信号が得られている.これらのことから平均化 された SPR のスペクトルから導き出されるピークで励 起することで高効率に SERS 現象が発現するわけでな く、そこから多少外れた波長での励起が有効と思われ る.ナノ粒子単体のプラズモン共鳴より、ナノ粒子間に 挟まれた領域(ホットスポット)でのプラズモン共鳴が SERS 発現には有効であるとの報告もあり¹⁴⁻¹⁵⁾、今後検 討する必要がある.最適な励起波長を探るには、より多 くの励起波長での結果を調べる必要がある.



Fig. 15 Calibration curve for 4-4' bipyridine solutions using Raman intensity observed at 1290 cm^{-1} for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.



Fig. 16 Calibration curve for 4-4' bipyridine solutions using Raman intensity observed at 1607cm^{-1} for porous MgF₂ films dispersed with and without Ag nanoparticles.



Fig. 17 SERS spectra of pyridine solution coated on MgF_2 : Au composite films excited at 532nm and 785nm.



Fig. 18 Relation between SPR absorption peaks and excitation wavelengths of SERS.



Fig. 19 Raman spectra of MgF_2 composite films with Au and Ag nanoparticles coated with pyridine excited at the laser power of 56.4mW. Raman spectrum of SERS tip (HAMAMATSU Photonics model J12853SERS) coated with pyridine excited at the power of 3.4mW is also shown.

4.5 励起波長 785nm における種々の SERS チップの特 性比較

前節までは MgF_2 膜に Ag および Au を分散させた複合 膜の SERS 特性を調べた.本節では本研究で試作した SERS チップと市販の SERS チップ(浜松ホトニクス社 製 Model: J12853SERS)と比較した.励起波長 785nm で の SERS スペクトルを Fig. 19 に示す.ここで MgF_2 複合 膜系の励起パワーは 56.4mW, J12853SERS チップは 3.4mW である.

ピリジン溶液を用いた市販の SERS チップとの比較で は, 我々の複合膜は, 約 10 倍の励起光パワーが必要なた め励起効率においてまだ差がみられた.市販システムは, 785nm での励起に対して最適化された設計となっており, それが違いに現れていると思われる. 我々の MgF₂ 複合 膜は Ag ナノ粒子分散系で最適化されており, 励起波長 においても 532nm で良い結果が得られている. 市販のチ ップでの 532nm での比較は出来ておらず, 総合的な比較 はこれからの課題である.

5. 結言

本研究で試作した貴金属ナノ粒子分散 MgF₂ 複合膜 SERS 基板の各種検体に対する結果は次のようになった. [1] MgF₃:Ag 複合膜の SERS 特性(励起波長 532nm)

- 1.1) 安息香酸は Ag ナノ粒子を添加しない基板ではラマンピークが出現しなかった. Ag ナノ粒子を添加するこ
- とによって安息香酸の増強ラマンピークが観測され, 感度向上が得られることがわかった.
- ピリジンは Ag ナノ粒子を添加していない基板でも ラマンピークが観測されたが、Ag ナノ粒子を添加する ことによってより、より低濃度の溶液(約 10 μ M)ま で検出することが可能になり高感度化に成功したと言 える.
- 1.3) 4-4'ビピリジルは Ag ナノ粒子を添加していない基板

Table 3 Efficiencies of SERS effect of MgF₂ composite films dispersed with Ag or Au metal nanoparticles relating with different laser excitation wavelengths.

	532nm	785nm
Ag	Ø	\bigtriangleup
Au	×	0

 \bigcirc High, \bigcirc Normal, \triangle Poor, \times No effect

ではラマンピークが観測されない. Ag ナノ粒子を添加 することによって増強ラマンピークが観測され,感度 が向上することがわかった.

- [2] MgF₂:Ag 複合膜の SERS 特性(励起波長 785nm)
 Ag ナノ粒子を添加した系では SERS を観測することが 出来たが,検体溶液の濃度は高濃度のもののみであり,
 SERS 特性は励起波長 532nm の条件下の結果と比べる と感度が格段に劣ることがわかった.
- [3] MgF₂:Au 複合膜の SERS 特性(励起波長 532nm) Au ナノ粒子を添加した基板については励起波長 532nm の条件下では蛍光スペクトルが非常に強く検体 溶液や基板のラマンスペクトルを観測することが困難 であった。
- [4] MgF₂:Au 複合膜の SERS 特性(励起波長 785nm)

Au ナノ粒子を添加した基板では励起波長 785nm で SERS ピークを観測することができた. この基板は Ag ナノ粒子を添加した場合よりもピリジンのスペクトル は強く現れる傾向にあった. また,比較のため Au ナノ 粒子を用いている浜松ホトニクス社製の SERS チップ J12853SERS を用いて SERS 測定を行った.

市販のラマンレーザーチップと比較すると約 10 倍 の励起光パワーが必要ではあるが検体を検出すること ができた.

以上のことより、貴金属ナノ粒子分散 MgF₂ 複合膜の SERS 効果について励起波長の依存性を Table 3 に簡易的 にまとめた.

これらの結果より、SERS 効果を測定する際は励起波 長が強く影響すると考えられる. SERS は貴金属ナノ粒 子の局在表面プラズモン (LSPR)の共鳴波長で励起する ことで得られる現象であるため、ホットスポットを直接 励起できるような条件の波長を見つけることにより、高 効率な SERS 効果を得られると考えられる. そのために は多くの波長で励起し、SERS を測定することが重要で あると考えられる.

また, SERS を高効率で利用するための波長帯が限ら れることから,それぞれの励起光源に対応した SERS チ ップの開発が不可欠であると言える.

謝辞

本研究の遂行にあたり、ラマン分光装置をお借りしま した東海大学理学部化学科准教授、冨田恒之先生、浜松 ホトニクス株式会社、丸山芳弘氏に深謝致します.

参考文献

- C.V. Raman and S.K. Kariamanikkam, "A new type of secondary radiation", Nature, Vol. 121, pp. 501-502 (1928).
- M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode", Chemical Physics Letters, Vol. 26, No. 2, pp. 163-166 (1974).
- M.G. Albrecht and J.A. Creighton. "Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode", J. American Chemical Society, Vol. 99, No. 15, pp. 5215-5217 (1977).
- K. Kneipp, Y. Wang, Harald, et al. "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)", Physical Review Letters, Vol. 78, No. 9, pp. 1667-1670 (1997).
- S. Nie and S.R. Emory. "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering", Science, Vol. 275, No. 5303, pp. 1102-1106 1997).
- W. Holzer, W.F. Murphy, and H. J. Bernstein. "Resonance Raman effect and resonance fluorescence in halogen gases", J. Chemical Physics, Vol. 52, No. 1, pp. 399-407 (1970).
- M. Moskovits, "Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals", J. Chemical Physics, Vol. 69, No. 9 pp. 4159-4161 (1978).
- E. Yokoyama, H. Sakata, and M. Wakaki, "Sol-gel synthesis and characterization of Ag nanoparticles in ZrO 2 thin films", J. Materials Research, Vol. 24, No. 2541, pp.

2541-2546 (2009).

- M. Wakaki and E. Yokoyama, "Dielectric analysis on optical properties of ZrO₂ thin films dispersed with silver nanoparticles", J. Nonlinear Optical Physics & Materials, Vol. 19, No. 4, pp. 835-847 (2010).
- 10) M. Wakaki and E. Yokoyama, "Optical properties of dielectric films dispersed with metal nanoparticles and applications to optically functional materials", Proc. of SPIE, Vol. 8173, p. 81731G (2011).
- 11) M. Wakaki and E. Yokoyama: Optical Properties of Oxides Films Dispersed with Nanometal Particles (C.R. Kumar Ed. "UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", Springer-Verlag GmbH (2012)),
- 12) M. Wakaki, N. Sojima, and T. Shibuya, "UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", Proc. of SPIE, Vol. 9359, p. 93590A (2015).
- 13) T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama, and A. Tanaka, "Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols", Appl. Opt. Vol.45, No.7, pp.1465-1468 (2006).
- 14) A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, U. Ertürk, and C. Pettenkofer, "The "adatom model" of SERS (surface enhanced Raman scattering): the present status", Surface Science, Vol. 138, No. 2, pp. 319-338 (1984).
- 15) D. Roy and T.E. Furtak, "Evidence for Ag cluster vibrations in enhanced Raman scattering from the Ag/electrolyte interface", Chemical Physics Letters, Vol. 124, No. 4, pp. 299-303 (1986).