

低次元金属ナノ材料のアーキテクニクスと赤外プラズモン

Architectonics of metallic nano-materials and
infra red plasmons

長尾 忠昭 (NAGAO TADAAKI)

物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・グループ長



研究の概要

電磁波は、電子の疎密波であるプラズモンを利用すると原子レベルの材料にも閉じ込める事ができ、ナノ材料の形状、配列構造を工夫することで、性質を柔軟に変化させることができます。本研究では、この原子・ナノスケールの電磁気現象の物理を明らかにし、主に赤外帯域で高い性能もつセンシング法やエネルギー・環境材料の創生を目指します。

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ機能材料、赤外プラズモン、ナノバイオ

1. 研究開始当初の背景

金属材料のサイズ、形状、次元性、配列構造などを変えると、それに伴いプラズモンも変化し、光学的性質を柔軟に変化させることができる。また、金属中では伝搬波長が小さいため、デバイス微細化など、ナノサイエンスの発展に伴って、様々な分野での応用が期待される。このため、ナノ領域での光の伝搬、散乱、集中を制御する研究が世界的に盛んになっている。通常バルクや球形微粒子では可視から紫外帯域のプラズマ周波数を持つが、我々は金属材料をフェルミ波長程度に薄く・細長くする、或いは、さらにそれら低次元金属構造体を集積化することで、赤外帯域以下の広帯域に強いプラズモン共鳴を生じることを見出した。

2. 研究の目的

本プロジェクトでは、原子スケール材料において我々が解明してきた上記現象を、物理現象としての理解を一層進め、さらに、実用材料としての応用を視野に入れたシーズ開拓研究へと展開することを目指す。これまで、プラズモニクス、ナノフォトニクスの分野において微視的観点からの研究が手薄であった赤外帯域の現象を中心に、基礎物性及び、高感度バイオセンシング、エネルギー、環境分野における光スペクトラム資源の効果的な活用につながる材料開発研究のスキームを確立したい。

3. 研究の方法

1) エピタクシャル成長によるナノ構造制御、固液界面コロイドプロセスなどのボトム

アッププロセスによる、ナノ構造制御。

2) 電子線リソグラフィ、集束イオンビーム加工によるトップダウンプロセスによるナノ構造制御。

上記2つの手法を効果的に使い分け、あるいは相補的に組み併せることにより、様々な金属ナノ構造を製作する。そして、製作した金属ナノ構造のプラズモン特性や光学特性を、電子エネルギー損失分光、光による分光法を用いて周波数空間-逆空間-実空間の各側面から多角的に評価する。その結果をフィードバックしながら、高性能な赤外光学材料の実現と応用につなげる方法論を提案し、その実証を行う。

4. これまでの成果

低速電子エネルギー損失分光を用いて、金、銀以外の様々な原子スケールプラズモンの計測を進め、明らかにした。複合低次元プラズモンや音響表面プラズモンを持つナノ材料の探索研究を開始し、希土類シリサイドやIII族元素など貴金属以外から成る低次元ナノ構造のプラズモン計測に成功した。また、金属絶縁体転移、多成分低次元プラズマのスクリーニングなどについて、プラズモン分散がどのように表れるのかを、実験的に明らかにした。

これまで我々は、エネルギー-波数空間の原子スケールプラズモン現象を解明してきた。しかし、その一方で、光学機能とプラズモンとの関係を明確にするには不十分であり、現象をナノフォトニクスの視点から見る際の知見が欠落していた。そこで、電子線と光を用いた分光法とを組み合わせ、原子ワイ

ヤーの中の局在プラズモンポラリトン（原子スケール赤外アンテナ）計測に初めて成功し、その伝搬型プラズモンとアンテナ共鳴との関連性や、表面プラズモンポラリトンによるアンテナ共鳴との違いを明らかにした。

様々な赤外アンテナ構造をボトムアップ、トップダウン手法とで製作し、個々のナノ構造物のアンテナ共鳴と、それらの間の相互作用が電磁場増強効果に及ぼす影響などを評価した。また、超薄膜酸化物のフォノンポラリトンとナノアンテナとの相互作用についても、明らかにした。

赤外 - 近赤外帯域を中心にブロードバンドな電場増強効果を持つ金ナノギャップ構造を提案し、精度良く製作できる方法を開発した。それを用いて、DNAアプタセンシングへの応用を試みた。DNAそのものとタンパク質の吸着が高感度に検出できること、また、たとえば、血液凝固反応活性化をもたらす疾病の原因酵素を振動分光的手法で直接高感度に検出できることを明らかにした。さらに、同じ材料を環境汚染物質の検出などに応用できる可能性も見出している。

5. 今後の計画

高感度を実証したバイオセンシングの手法をより実用化に近づくよう改良を進めたい。一方で、ナノアンテナに関してこれまでに得た知識・技術を用い、low-E 窓材などの省エネルギー環境材料やエネルギー変換材料の提案と試作性能評価を行う。

6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

T. Nagao, “Chapter III. 1 Propagating and standing-wave plasmonic modes in low-dimensional atomic-scale objects,” in *Nanoantenna*, Edited by. M.Lamy de la Chapelle, and A. Pucci (Pan Stanford Publishing), 19 pages (2011). 印刷中

G. Han, D. Weber, F. Neubrech, I. Yamada, M. Mitome, Y. Bando, A. Pucci and **T. Nagao**, “Infrared spectroscopic and electron microscopic characterization of gold nanogap structure fabricated by focused ion beam,” *Nanotechnology*, 5 pages (2011). 印刷中

D. Enders, **T. Nagao**, A. Pucci, T. Nakayama, M. Aono, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 4935–4941(2011).

T. Nagao, G. Han, C. V. Hoang, J.-S. Wi, A. Pucci, D. Weber, F. Neubrech, V. M. Silkin, D. Enders, O. Saito and M. Rana, “Plasmons in nanoscale and atomic-scale systems,” *Science and Technology of Advanced Materials* **11**, 054506-1 -12 (2010).

H. V. Chung, C. J. Kubber, G. Han, S. Rigamonti, D. Sanchez-Portal, D. Enders, A. Pucci, and **T. Nagao**, “Optical detection of plasmonic and electronic excitations in 1 nm-wide indium atomic wires,” *Applied Physics Letters* **96**, 243101-1 -3 (2010).

T. Nagao, “Low-dimensional plasmons in atom-scale metallic objects,” proceedings of SPIE **7600**, 76001Q 1-8 (2010), (*invited paper*).

F. Neubrech, D. Weber, D. Enders, **T. Nagao**, A. Pucci, “Antenna sensing of surface polaritons,” *J. Physical Chemistry C*, **114** (16), pp 7299–7301(2010).

T. Nagao, “Chapter 9: Low-dimensional plasmons in atom sheets and atom chains,” in *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces, Volume I*, Edited by. U. Bovensiepen, H. Petek, M. Wolf (Wiley VCH), pp189-211(2010). ISBN: 978-3-527-40937-2

長尾忠昭, “第2章 原子スケール・ナノスケール金属材料のプラズモン,” 金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術, (CMC出版), pp10-28(2009).

T. Nagao, “Characterization of atomic-level plasmonic structures by low-energy EELS,” *Surface and Interface Analysis* **40**, 1764-1767 (2008).

C. Liu, T. Inaoka, S. Yaginuma, T. Nakayama, M. Aono, and **T. Nagao**, “Excitation of one-dimensional plasmons in Si and Au-Si complex atom wires,” *Nanotechnology* **19**, 355204-1 -5(2008). 査読有

長尾忠昭, D. Enders, “表面増強赤外吸収センサー材料の高感度化技術,” 技術総合誌 *OHM* **95** 巻6号, HEADLINE Review, pp 8-9 (2008).

C. Liu, T. Inaoka, S. Yaginuma, T. Nakayama, M. Aono, and **T. Nagao**, “Disappearance of the quasi-one-dimensional plasmon at the metal-insulator phase transition of indium atomic wires,” *Physical Review B* **77**, 205415-1 -5(2008).

他 12 報発表

招待講演

T. Nagao, “Low-dimensional plasmons in metallic atom sheets, atom chains, and nano-sheets,” SPIE Photonics West (Moscone Center, San Francisco), January 27, 2010.

T. Nagao, “Atom-Scale Plasmonic Wires,” Gordon Research Conferences on Plasmonics (Tilton School, Tilton NH) July 28, 2008.

他 19 件発表

受賞

平成 22 年度「内藤泰春記念賞」

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/mana/jp/research/achievement/201101111.html>