

金属原子ワイヤーの中の電子が引き起こす音響波的な波： 究極のワイヤーに生ずる低次元プラズモンの物性を解明

平成18年 9月13日

独立行政法人 物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）ナノシステム機能センター（センター長：青野正和）のナノ機能集積グループ（グループリーダー：中山知信）の長尾忠昭 主幹研究員は、岩手大学工学研究科（研究科長 馬場 守）の稲岡毅助教授と共同で人工的に制御された金属原子ワイヤーに発生する赤外帯域に周波数を持つプラズモン¹⁾の発見とその物性の解明に成功した。赤外帯域はバイオセンサーなどへの応用が最適な周波数帯域である。
2. 金属ナノ粒子やナノロッドの「プラズモン」と光との相互作用が光科学技術の分野で注目され、その設計・制御・応用技術が世界中で研究されている。デバイス構造が伝導電子間距離と同程度に超微細化した場合には、電子系の強い閉じ込め効果のため、プラズモン周波数帯の変化や、電子同士の避け合いの効果（量子力学的多体効果）が問題となり、これらに関する理論・実験両側面からの解明が待ち望まれていた。特に1次元電子系²⁾のプラズモンは表面プラズモンの発見以前に朝永振一郎氏がその理論の中でいち早く注目したことで知られる多電子系の音響波的な集団運動であり、金属原子ワイヤーの中にも存在することが予想されていたが、その性質に関しては全く未解明であった。
3. 特殊な結晶方位で切り出したシリコン表面に、金原子を吸着させて温度処理を施すことにより、金原子ワイヤーを約2ナノメートル（1ナノメートルは10億分の1メートル）の間隔で周期的に並ぶ配列を作製した(Nature **402**, 504 (1999))。これを、独自に開発した世界最高の角度分解能を持つ低速電子分光装置³⁾を用い、原子ワイヤーからの信号を高感度に検出した。その結果、予想通り赤外領域で音響波的に振舞う1次元プラズモンの測定に成功した。さらに、量子力学的多体効果を取り入れた理論を用いて定量的な解析を行った結果、この電子系は自由電子的⁴⁾な振る舞いが期待されたにもかかわらず、強い1次元閉じ込め効果のため、電子間の交換・相関効果と呼ばれる量子力学的多体相互作用がプラズモンの周波数に影響を及ぼしていることが明らかになった。
4. 今回の研究では究極の原子サイズの金属ワイヤーを用い、それに特有な赤外領域のプラズモン物性を初めて明らかにしている。この研究を契機として、低次元金属物質の物性研究、あるいは、プラズモン研究の多様性が格段に広がり、光学素子の微細化やバイオ応用に適した赤外プラズモンセンサーなどへと新規な光学機能・デバイス応用研究への展開が期待できる。
5. この研究は科学研究費補助金（基盤研究B）および科学技術振興機構 I C O R P プロジェクト（ナノ量子導体アレー）などの助成を現在受けており、この研究成果の第一報が、9月15日に、Physical Review Letters 誌に掲載される。

研究の背景

プラズモンは電場を伴って伝播する電子密度の疎密波であり、金属の内部や表面では超高速の波動として伝播する。近年金属ナノ粒子やナノロッドなどと光との相互作用が光科学技術の分野で注目され、「表面プラズモン」の設計・制御・応用技術が世界中で研究されているが、その設計指針の適用範囲は、電子の間隔に比べて十分大きなサイズの物体を用いる場合に制限される。また、可視帯域近傍の研究がこれまで多かった。デバイス構造が電子間距離と同程度に超微細化した場合には、上記表面プラズモンの概念とは大きく異なり、電子系の閉じ込め効果によるプラズモン周波数帯の変化や、電子同士の避け合いの効果（量子力学的多体効果）が問題となり、これらに関する理論・実験両側面からの解明が待ち望まれていた。特に1次元のプラズモンは表面プラズモンの発見以前に朝永振一郎氏がその理論の中でいち早く注目したことでも知られる多電子系の音響波的な集団運動であり、金属原子ワイヤーの中にも存在することが予想されていたが、その性質に関しては全く未解明であった。

成果の内容

原子スケールのステップ（階段構造）が表面に並ぶよう、特殊な結晶方位で切り出したシリコン表面に、金原子を吸着させて温度処理を施すことにより、金原子ワイヤーが約2 ナノメートル（1 ナノメートルは10億分の1メートル）の間隔で周期的に並ぶ配列を作成した。この金ワイヤーの中を電子が自由に動くことができ、「究極の1次元電子系」を形成する。

当機構では、細い原子ワイヤーからの信号でも高感度に検出可能な、世界最高の角度分解能を持つ低速電子分光装置を独自に開発し、予想されていたとおりの赤外領域で音響波的に振舞う1次元プラズモンの測定に成功した。また岩手大学工学部の稲岡氏は、原子ワイヤー内の電子系の「交換・相関」とばれる量子力学的多体相互作用とワイヤー間の相互作用の両方を考慮する新しい理論を開発し、これらの効果がプラズモンに及ぼす効果について定量的な解析を行った。この研究の結果、この1次元電子系は自由電子的な振る舞いが期待される密度の高い電子系であるにもかかわらず、プラズモンの波長（疎密波の波長）が小さくなると、電子間の量子力学的多体相互作用（交換・相関効果）がプラズモンの周波数を下げる方向にはたらくことが分かった。これは強い1次元閉じ込め効果のためである。また、波長が大きくなると、ワイヤー間の相互作用がプラズモンの周波数を上げ、さらに1次元プラズモンから2次元プラズモン⁵⁾へと変貌することなど、様々な特徴が明らかになった。このように、物質のサイズ・次元が小さくなると共に、プラズモンの周波数帯域がより赤外域へと下がり、また、多体相互作用を増大させることが明らかになる等、原子スケール金属物質の光学応答特性の理解・制御に有益な新たな知見が得られた。

波及効果と今後の展開

近年、ナノスケール金属構造物表面のプラズモンの局在電界を、バイオセンサーや光素子へと応用する研究（表面プラズモン工学）が加速している。これまでの研究は、数十から数百ナノメートルサイズの金属ナノ材料を用いた紫外・可視光領域の研究が殆どであるが、今回の研究では究極ワイヤーである原子サイズの金属ワイヤーを用い、それに特有な赤外領域のプラズモン物性を初めて明らかにしている。稲岡、長尾両氏

は、この研究を契機として、プラズモン研究の多様性が格段に広がり、フォトニック素子の微細化やバイオ応用に適した赤外プラズモンセンサーなどへと新規な光学機能・デバイス応用研究への展開が期待できると述べている。

この研究成果の第一報が、9月15日のPhysical Review Letters 誌に掲載される。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構

国際・広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノシステム機能センターナノ機能集積グループ

長尾 忠昭 (ながお ただあき)

TEL : 029-860-4746

FAX : 029-860-4793

E-mail: NAGA0.Tadaaki@nims.go.jp

用語解説

1) プラズモン：

物質の伝導電子が集団的に振動する現象。振動する電子系の疎密波が物質中を伝播する。金属表面ではプラズモンの疎密波が表面に局在することになるので、表面プラズモンとも呼ばれる。また、金属ナノ粒子、金属ナノロッドでは可視～近赤外域の光電場と表面プラズモンがカップリングして光吸収が起こり、鮮やかな色調を呈したり、同時に局所的に著しく増強された電場も発生する。これらの性質は色ガラス、塗料、化学・バイオセンサーなどに応用されている。光エネルギーが表面プラズモンに変換されることにより、金属ナノ粒子表面に光のエネルギーが蓄えられるばかりでなく、光の回折限界より小さな領域での光制御が可能となり、表面プラズモン工学（プラズモニクス）として近年研究が盛んである。しかし、赤外領域以下に周波数を持つ金属ナノ物質のプラズモン研究の報告は殆どない。

2) 究極の1次元電子系

1次元電子系とは、1次元空間に置かれた多数の電子の集まりのこと。実験的には、電子同士の平均間隔程度の幅を持った狭い空間に電子が閉じ込められた場合がこれに対応する。電気伝導度の量子化、原子配列構造の歪を伴った金属絶縁体転移（パイエルズ転移）、など1次元特有の現象が強く現れる。本研究で用いた試料は、電子の間隔が原子間隔程度に密に詰まった金属の一次元電子系であり、ワイヤー幅が原子1個分程度しかない究極の1次元電子系（1次元金属）である。

3) 低速電子分光装置

電子ビームの速度を数〜数十電子ボルトに揃え、試料に照射した後に、跳ね返ってきた電子ビームの速度分布を跳ね返った方向別に測定する装置。本成果で使用した装置は、エネルギー（電子の運動エネルギー）の分解能が10ミリ電子ボルト程度、角度分解能が 0.05° 以上であり、低速電子線を用いる分光器としては世界最高の角度分解能を持つ分光器である。角度はプラズモンの疎密波の波長に対応する。本研究では低速電子を用い、試料を透過させず表面に形成されたワイヤーと相互作用し跳ね返ってくる電子のみを測定した。このため、原子ワイヤーからの微弱なシグナルでも選択的かつ高感度に検出できた。

4) 自由電子

束縛を受けず自由に動き回っている状態の電子のこと。電子密度が高ければ高いほど電子の平均速度は高くなり、この状態に近くなる。そのため金属中の電子を記述するモデルとして使用される。このようなモデルを自由電子モデル (Free electron model) と言い、通常は電子同士の多体相互作用を無視できるとされている。本研究の一次元電子系も高密度な1次元金属であり、自由電子に近いと期待された。しかしワイヤー幅が原子一個分程度しかないため、電子の間の多体相互作用である（交換相関効果）の効果が予想に反して大きく現れた。

5) 低次元プラズモン

バルクプラズモンや金属表面、金属ナノ粒子の表面プラズモンは3次元型のプラズモンであり、可視〜紫外域の領域に周波数を持つ。一方1次元や2次元のプラズモンは波数の増大と共に、遠赤外から近赤外領域まで連続的に大きく変化する。特に1次元プラズモンはワイヤー並行方向以外には振動・伝播しないため、ワイヤー垂直方向には周波数がゼロとなる。

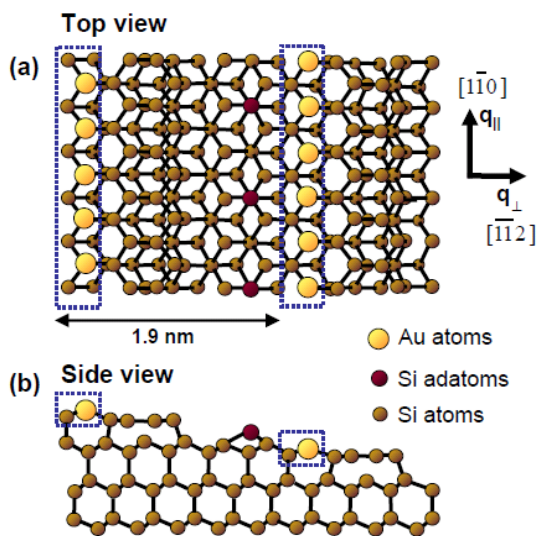


図1 作製した金属原子ワイヤーの構造模式図. 青い点線で囲った金-シリコンのジグザグ鎖の部分が高密度1次元電子系となる. 理論解析から、電子の波であるプラズモンは、金原子ワイヤーの付近、幅0.4nmの範囲で発生していることが分かった.

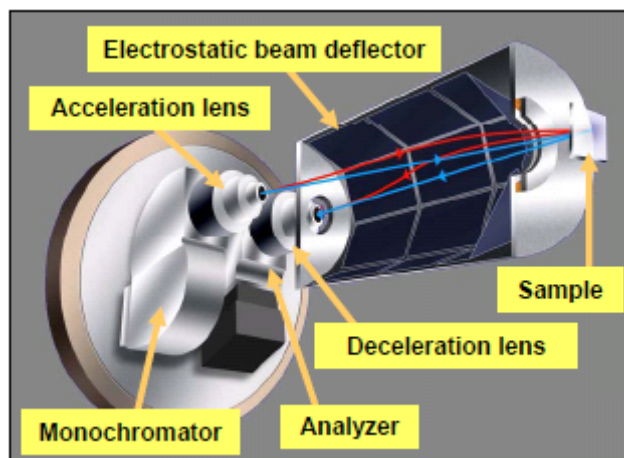


図2 測定に使用した低速電子分光装置.

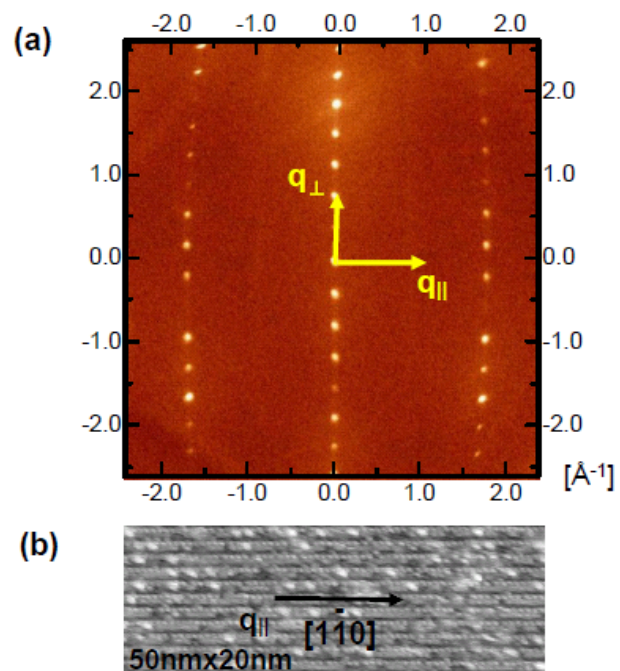


図3 作製した原子ワイヤーからの
 (a) 電子回折パターン(図2の装置を用いて測定) .
 (b) 走査トンネル電子顕微鏡像.

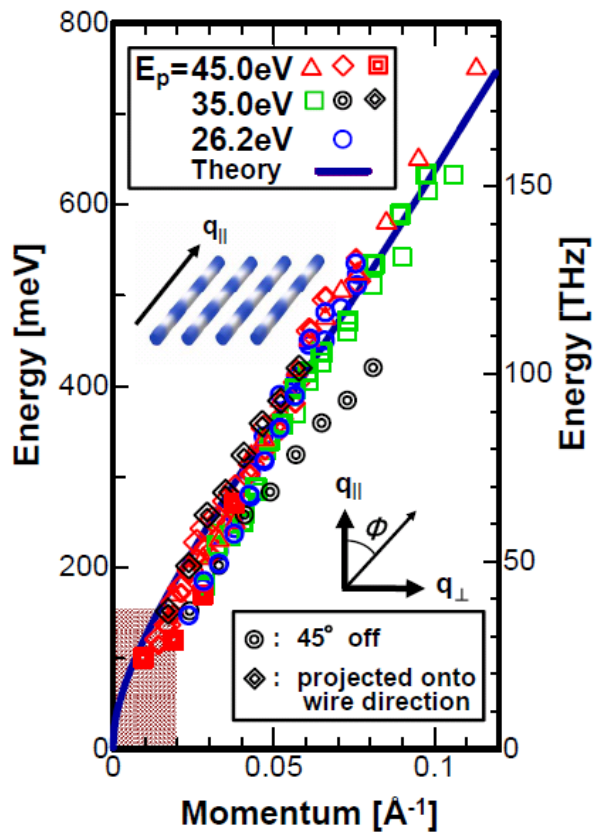


図4 赤外領域で音響波的に振舞う1次元プラズモン. 運動量(波動の伝播ベクトル)が小さくなるにつれて、プラズモン振動エネルギーが小さくなる. 実線は交換・相関効果を取り入れた理論計算の結果.