

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（S）

研究期間：2008～2012

課題番号：20671002

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Architectonics of metallic nano-materials and infrared plasmons

研究代表者

長尾 忠昭（NAGAO TADAAKI）

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：40267456

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子スケールからナノスケールの金属構造物の構造制御を行うことで、赤外帯域を中心としたプラズモン共鳴周波数と電磁場増強効果を制御する方法論を確立し、その知見を発展させ高感度な溶液中生体分子の検出法、水環境汚染物質の検出法、エネルギー変換用の広帯域な光吸収・増強材料の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：In this project, we investigated the plasmonic properties of the metallic objects from the nanoscale down to the atom-scale mainly in the infrared region, and then applied its strong field-enhancing properties for the realization of high-sensitivity biomolecule sensing in solution and environmental monitoring of lacustrine water as well as energy conversion materials with plasmonic enhancements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,400,000	7,020,000	30,420,000
2009年度	39,900,000	11,970,000	51,870,000
2010年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2012年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
総計	88,900,000	26,670,000	115,570,000

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、バイオ・環境センシング

1. 研究開始当初の背景

金属材料のサイズ、形状、次元性、配列構造を変えると、それに伴いプラズモンも変化し、その共鳴周波数を柔軟に変化させることができる。金属材料におけるプラズモンの伝搬波長は自由空間の電磁波に比べて一桁から二桁小さい。このため微細加工技術やナノ粒子技術を用いて光をその波長以下の材料を用いて制御できる。このように金属材料のナノ構造制御によって様々な機能を発現させることができ、プラズモニクスと呼ばれ、

様々な分野での応用が期待されている。バルク金属や金属ナノ粒子では近赤外から可視・紫外帯域のプラズマ周波数に留まるが、我々は金属構造物をナノスケールから原子スケールにまで薄く・細長くする、あるいは、さらにそれら低次元金属構造物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、原子スケール材料を

中心に我々が解明してきた上記赤外プラズモン現象の学理研究を一層進め、さらに、実用材料としての応用を視野に入れ、様々な材料や加工法を探索し範囲を広げたシーズ開拓研究へと展開することを目指した。電子線リソグラフィと化学的手法によるナノ加工、また、低速電子線分光と赤外吸収分光やラマン散乱分光法などのナノ分析法を相補的に組合せ、研究開始時には殆ど未開拓であった中・遠赤外帯域のプラズモン現象を中心に、アンテナ共鳴やナノスケール電磁場増強効果の解明を目指した。また、その知見を応用・発展させ、溶液中生体分子の高感度・高速なセンシング法、水環境からの汚染物質の高感度検出法、あるいは太陽光エネルギーの効率的な利用につながる、広帯域な光吸収材料、電場増強材料の開発につなげることを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 赤外プラズモン構造物、光学ナノアンテナの製作：

①分子線エピタキシーによるナノ構造制御、固液界面コロイドプロセス、ゾルゲル法などのボトムアップ法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種類のアプローチを相補的に用い、様々な金属ナノ構造を製作した。また、電磁場計算を行い、発現させる機能を予測しつつ材料製作を多角的、探索的に進めた。

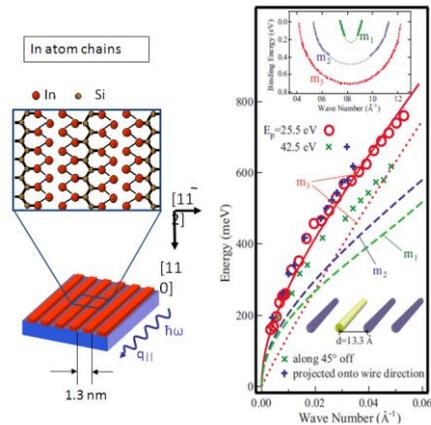
(2) 製作した材料の評価・解析と応用：

製作した金属ナノ構造のプラズモン特性や光学特性を、低速電子エネルギー損失分光、赤外吸収分光、顕微ラマン散乱分光、暗視野顕微分光などのナノ分光法を用いて周波数空間、実空間、逆空間の各側面から多角的に評価した。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、その実証を行った。例えば、プラズモン増強赤外吸収分光法、プラズモン増強ラマン散乱分光法を用い、タンパク質や病原酵素の検出の高感度化、水環境からの環境汚染物質の高感度・高速検出などの実証を行った。また、太陽光エネルギー利用に向け、酸化物-金属複合材料による光触媒の製作、金属-酸化物ヘテロ材料の試作と性能評価を進めた。

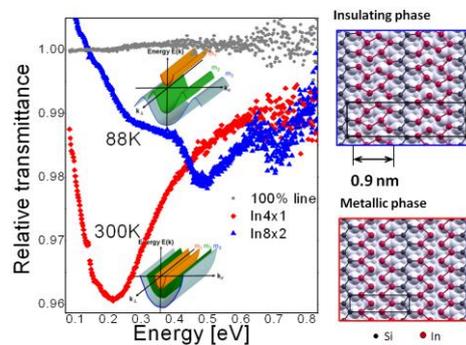
4. 研究成果

(1) 本研究独自のアプローチである超高真空高波数分解低速電子エネルギー損失分光法を用いて、エネルギー-波数空間における原子スケールプラズモン現象を解明した。

金、銀以外の原子スケールプラズモンの計測を行い、低次元プラズモンが発生し得ること、そのバンド構造の詳細を明らかにした。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行い、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ている。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現象などについて、プラズモン分散がどのように表れるのかを、実験的・理論的に明らかにした。



(左) 4原子列の幅を持った原子ワイヤー構造の構造と(右) EELSで測定した伝搬型のプラズモン分散関係。【雑誌論文 19: 図書 3】

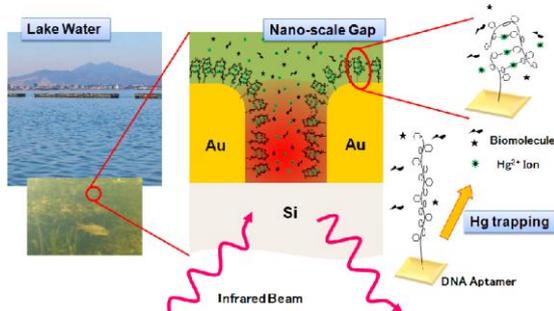


世界初、原子ワイヤーによるアンテナ共鳴の測定。(左) 88Kで絶縁体となった原子ワイヤーと室温で金属となった原子ワイヤーの光学スペクトル。室温ではアンテナ共鳴が生じている。(右) 各相の原子配列構造のモデル。【雑誌論文 11,12: 図書 1,3】

(2) 上記研究により、プラズモンバンド構造に関する詳細を解明することに成功したが、しかし、その一方で、この研究のみでは光物性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際の知見が欠落していた。そこで、電子線分光と相補的な超高真空赤外吸収分光装置を立ち上げ、原子ワイヤー、原子シートの中の局在型プラズモン(プラズモン

ポラリトンの定在波、原子スケールプラズモンアンテナ)の計測を試みた。その結果、原子スケール赤外アンテナ現象の計測に世界で初めて成功し、伝搬型プラズモンとアンテナ共鳴との関連性を明らかにできた。

(3) 続いて、水中の生体分子や環境汚染物質の高感度検出を目標とし、全反射赤外分光装置、顕微ラマン分光装置、暗視野顕微分光装置、可視・近赤外近接場顕微分光装置を導入・改良し実験を行った。まず、赤外・近赤外帯域を中心に広帯域な電場増強効果を持つ金ナノギャップ構造などを提案し、ホットスポットを高密度に製作できる化学的製法を確立し、その広帯域な赤外応答特性と赤外電場増強効果を、電磁場シミュレーションにより解析した。製作した構造を用いて病原酵素検出を試み、血液凝固反応活性化をもたらす酵素(トロンビン)を、プラズモン増強を用いることで簡便・高感度に検出できることを明らかにした。通常の赤外吸収分光法では、(溶媒である水のシグナルが強すぎて)水中の微量検体の検出は不可能である。しかし、赤外プラズモンによる分子振動シグナルの増強効果を利用することで、トロンビンを1ナノモラー(1 nM)以下で、またDNAはアトモラーレベルまで検出できることを見出し、水中バイオセンシングにおけるプラズモン増強の有用性を実証した。

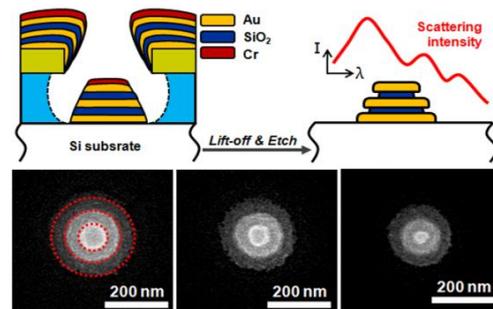


霞ヶ浦の水に微量混入させた水銀イオンの赤外吸収分光による検出。未処理の環境水から ppt レベルで Hg^{2+} を直接検出できる可能性を実証した【雑誌論文 1】。

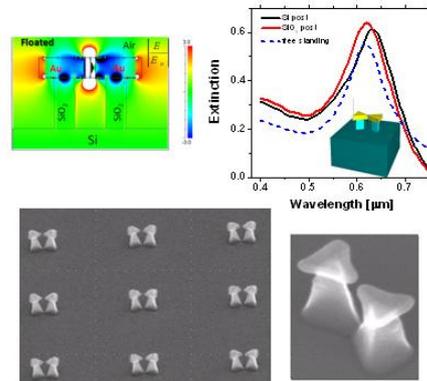
引き続き、大気拡散による汚染が問題化されている水銀をターゲットとし、霞ヶ浦から採取した水に混入させた微量水銀イオンの検出を試みた。その結果、0.2 nM 以下の濃度の水銀イオンを赤外吸収分光で検出できることを見出した。適切なアプタマーを利用することで、赤外吸収分光により湖沼の水に溶け込んだ無機汚染物質を簡便に検出できること実証できた。

(4) 電子線リソグラフィにより赤外・近赤外帯域にアンテナ共鳴を持つ Au ナノ構造を製作し、赤外顕微分光及び赤外近接場顕微鏡を用いて計測を行った。Au ナノロッドアンテナの共鳴周波数が、その長さだけでな

く、アンテナ間の距離にも依存することを見だし、電磁場解析によりそのメカニズムを検証した。また、アンテナ直下に接する下地基板の酸化シリコン膜(3 nm)のフォノンポラリトンとアンテナ共鳴との混成モードを観測し、電磁場計算によりスペクトル形状を解析した。これらの系は、原子スケールプラズモン構造物とは異なり、マクロ電磁気学を用いた数値計算で十分な高精度の設計が可能であることが分かった。さらに、太陽電池応用を意図して、広帯域なアンテナ共鳴を持つ3次元積層型アンテナ構造やリソグラフィと無電解メッキを合わせたナノ構造形成法を開発した【雑誌論文 3-5】。



太陽電池応用を意図した、広帯域なアンテナ共鳴を持つ3次元積層型アンテナ構造の製作。【雑誌論文 5】



アンテナ-下地間の距離、アンテナ間の距離を変えたボウタイ型ナノアンテナ。下地から離すことで、電場増強度が格段に向上する。

(5) 本プロジェクト終了直前に、(4)において製作したアンテナと酸化物薄膜とを組み合わせ、光励起電荷分離の励起エネルギーとアンテナ共鳴の周波数を整合させたデバイス等の製作を検討し、設計を行った。このテーマを、引き続き競争的研究資金を得て継続してゆく予定である。

以上の内(1)-(4)の成果が認められ、平成23年度に年内藤泰春記念賞及びイギリス物理学会フェロー称号を授与された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

- (1) Chung V. Hoang, Makiko Oyama, Osamu Saito, Masakazu Aono, **Tadaaki Nagao**, “Monitoring the Presence of Ionic Mercury in Environmental Water by Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy,” *Scientific Reports* **3**, Art. No.: 1175 (2013), doi:10.1038/srep01175, 査読有.
- (2) J. Bochterle, F. Neubrech, **T. Nagao**, and A. Pucci, “Angstrom-Scale Distance Dependence of Antenna-Enhanced Vibrational Signals” *ACS Nano* **6**, 10917-10923 (2012), 査読有.
- (3) J.-S. Wi, S. Tominaka, K. Uosaki, and **T. Nagao**, “Porous gold nanodisks with multiple internal hot spots,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 9131-9136 (2012), 査読有.
- (4) J.-S. Wi, L.-K. Shrestha, and **T. Nagao**, “Topographically controlled growth of silver nanoparticle clusters,” *Phys. Status Solidi RRL* **6**, 202-204 (2012), 査読有. (*Front cover picture*)
- (5) J.-S. Wi, M. Rana, and **T. Nagao**, “Three-tiered Au nano-disk array for broadband interaction with light,” *Nanoscale* **4**, 2847-2850 (2012). 査読有
- (6) C. V. Hoang and **T. Nagao**, “Optically monitored Growth of Plasmonic Silver Nano-disks,” *e-J. Surface Science and Nanotechnology* **10** 239-242(2012), 査読有 (*Invited paper*)
- (7) V. M. Silkin, **T. Nagao**, V. Despoja, J. P. Echeverry, S. V. Ereemeev, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, “Low-energy plasmons in quantum-well and surface states of metallic thin films,” *Physical Review B* **84**, 165416-1 -9 (2011), 査読有. doi: 10.1103/PhysRevB.84.165416
- (8) D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, **T. Nagao**, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, and A. Pucci, “Longitudinal and transverse coupling in infrared gold nanoantenna arrays: long range versus short range interaction regimes,” *Optic Express* **19**, 15047-15061(2011), 査読有. doi.org/10.1364/OE.19.015047
- (9) 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* **22**, 275202- 1 -7(2011), 査読有. doi:10.1088/0957-4484/22/27/275202
- (10) D. Enders, **T. Nagao**, A. Pucci, T. Nakayama, M. Aono, “Surface-enhanced ATR-IR spectroscopy with interface-grown plasmonic gold-island films near the percolation threshold,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 4935–4941(2011), 査読有.
- (11) **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), 査読有. doi:10.1088/1468-6996/11/5/054506 (*invited review, front cover picture*).
- (12) 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), 査読有.
- (13) E. P. Rugeramigabo, C. Tegenkamp, and H. Pfnür, T. Inaoka, and **T. Nagao**, “One-dimensional plasmons in ultrathin metallic silicide wires of finite width,” *Physical Review B* **81**, 165407-1 -5(2010), 査読有.
- (14) **T. Nagao**, “Low-dimensional plasmons in atom-scale metallic objects,” proceedings of SPIE **7600**, 76001Q 1-8 (2010), 査読有. doi:10.1117/12.841191 (*invited paper*)
- (15) **T. Nagao**, “Characterization of atomic-level plasmonic structures by low-energy EELS,” *Surface and Interface Analysis* **40**, 1764-1767 (2008), 査読有.
- (16) E. P. Rugeramigabo, **T. Nagao**, H. Pfnuer, “Experimental investigation of two-dimensional plasmons in a DySi₂ monolayer on Si(111),” *Physical Review B* **78**, 155402-1 -6 (2008), 査読有.
- (17) 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.
- (18) **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), 査読有.
- (19) 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**,

[学会発表] (計 61 件、内 50 件招待講演)

- (1) **T. Nagao**, C. V. HOANG, J.-S. Wi, N. Arai, T. D. Dao, "Plasmons and their resonators in nanoscale and atomic-scale objects," 6th International Conference of Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-6) (University of Auckland) Feb. 13 (2013).
- (2) **T. Nagao**, "Optical Antennas, Physics and Applications," Second Canada – Japan Nanotechnology Workshop (Tokyo Big sight) January 29, 2013.
- (3) **T. Nagao**, "Electromagnetic standing waves in low-dimensional nano objects: complementary approach by electron energy loss and optical spectroscopies," Symposium on Surface and Nano Science 2013(SSNS'13) (Zao) January 15, 2013.
- (4) **長尾忠昭**, "シート型プラズモンの局在化と電場増強," プラズモニク化学研究会 (日本化学会, お茶の水) 2012年11月9日.
- (5) **T. Nagao**, "Plasmons and their resonators in nanoscale and atomic-scale objects," The 6th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY 2012, IMS VAST (Ha Long City, Vietnam) October 31, 2012.
- (6) **T. Nagao**, "Nanoantennas for ppt-level biosensing and environmental monitoring," International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012 (Univ. Queensland) October 23th, 2012.
- (7) **T. Nagao**, "Plasmons in Atomic-scale/Nanoscale objects and Their Applications," Physics and Astronomy Department Seminar (Univ Canterbury) October 19th, 2012.
- (8) **T. Nagao**, C.V. Hoang, and M. Oyama, "Random Nano-gap Architecture for label-free in situ Broad-band Antenna Sensing," The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), (Funabori, Tokyo), Dec. 11-15(2011).
- (9) **T. Nagao**, "Plasmons in reduced dimensions and on atomic scale," The 95th Annual Meeting of Optical Society of America, Frontiers in Optics 2011/Laser Science XXVII (San Jose, California), October 16-20, 2011.
- (10) **長尾忠昭**, "原子スケール・ナノスケール構造の伝搬型プラズモンと定在波プラズモン," 第30回 ナノフォトニクスオープンセミナー, 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻, 2011年6月2日.
- (11) **T. Nagao**, "Low-dimensional plasmons and their resonators in atomic-scale objects" European Union project summer school "Nanoantenna," (Kirchhoff Institute for Physics, University of Heidelberg) April 25-30, 2011
- (12) **長尾忠昭**, "金属ナノ構造・原子スケール構造のプラズモン," 日本分光学会 高感度表面・界面部会 第3回シンポジウム(産業技術総合研究所つくばセンター, つくば市), 2010年12月3日.
- (13) **長尾忠昭**, "原子スケール及びメゾスケール構造におけるプラズモンの計測、制御とその応用," 新世代研究所・バイオSPM研究会(財団法人新世代研究所, 東京神田), 2010年12月1日.
- (14) **T. Nagao**, "Plasmon propagation and confinement in atom-scale chains and sheets," Passion for knowledge (Kursaal Conference Center, Donostia-San Sebastian) September 29, 2010.
- (15) **T. Nagao**, "Low-dimensional plasmons in metallic atom sheets, atom chains, and nano-sheets," The International Conference on Nanophotonics 2010 (Tsukuba International Congress Center, Tsukuba) May 30- June 3 2010.
- (16) **T. Nagao**, "Low-dimensional plasmons in metallic atom sheets, atom chains, and nano-sheets," SPIE Photonics West (Moscone Center, San Francisco), January 27, 2010.
- (17) **T. Nagao**, and A. Pucci, "Electromagnetic Wave Controlling by Atomic-Scale and Nanoscale Plasmonic Materials," JST-DFG Workshop on Nanoelectronics (Physikzentrum Bad Honnef) January 18-20, 2010.
- (18) **長尾忠昭**, "シリコン表面上の原子スケール及びメゾスケール構造におけるプラズモン," 拡がりを見せるシリコンフォトニクスとフォトニクス集積技術(電子情報通信学会 シリコン・フォトニクス研究会主催) (東京工業大学, 大岡山), 2009年7月9日.
- (19) **T. Nagao**, "Atom-scale and mesoscale infrared plasmonic structures at the metal-Si interfaces," The 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12) (Weimar, Germany) July 05 – 10, 2009.
- (20) **長尾忠昭**, "ナノスケール赤外プラズモンの基礎物性、設計、応用," サーモフイッシャーサイエンティフィック ユーザーズフォーラム 2009 (ホテルラフォーレ東京, 品川), 2009年6月12日.

- (21) **T. Nagao**, “Atom-scale and mesoscale infrared plasmonic materials,”
The 36th Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces, (Santa Barbara, CA) January 11-15, 2009.
- (22) **T. Nagao**, “Atom-scale plasmonic materials: plasmons in ultimately tiny systems,” RIKEN Symposium, The 7th International Symposium on Nanophotonics and Metamaterials (Wako-city, Japan) November 7th, 2008.
- (23) **T. Nagao**, “Atom-Scale Plasmonic Wires,” Gordon Research Conferences on Plasmonics (Tilton School, Tilton NH) July 28, 2008.
- (24) **T. Nagao**, “Atom-scale plasmonics: molding plasmons into atom chains and sheets,” UltraFast 2008 - Electron Dynamics and Electron Mediated Phenomena at Surfaces: Femto-chemistry and Atto-physics- (Donostia International Physics Center, San Sebastian, Spain) May 7-8, 2008.

[図書] (計 4 件)

- (1) **T. Nagao**, “Chapter V. 1 Propagating and standing-wave plasmonic modes in low-dimensional atomic-scale objects,” in Nanoantenna, Edited by. M.Lamy de la Chapelle, A. Pucci (Pan Stanford Publishing), pp151-173 (2012).
- (2) **長尾忠昭**, “第 6 章: 表面の素励起”, “7 章: 非弾性トンネル分光,” 現代表面科学シリーズ第 3 巻, 近藤寛監修 (共立出版) p214-p256 (2012).
- (3) **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
- (4) **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).

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

名称: Vertically Stacked Plasmonic Metal Disk Array for Trapping Broadband Light
発明者: ジュン スブ ウィ, マスッド ラナ、**長尾忠昭**
権利者: 独立行政法人 物質・材料研究機構

種類: 特許
番号: 特願 2011-279027
出願年月日: 2011 年 12 月 20 日
国内外の別: 国内

名称: ファイバークローブ及びその製作方法
発明者: **長尾忠昭**、ドミニク エンダース
権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2011-152786
出願年月日: 2011 年 7 月 11 日
国内外の別: 国内

名称: 表面増強赤外吸収センサーとその製造方法
発明者: **長尾忠昭**、ドミニク エンダース、中山知信、青野正和
権利者: 独立行政法人 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 国際出願, PCT/JP2008/66107
出願年月日: 2008 年 9 月 5 日
国内外の別: 国際

○取得状況 (計 2 件)

名称: 表面増強赤外吸収センサーとその製造方法
発明者: **長尾忠昭**、ドミニクエンダース、中山知信、青野正和
権利者: 独立行政法人 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 米国特許登録第 8193499 号:
取得年月日: 2012 年 6 月 5 日。
国内外の別: 国際

[その他]
ホームページ等
http://samurai.nims.go.jp/NAGAO_Tadaaki-j.html
<http://www.nims.go.jp/group/nsp/>
<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/02/p201302060.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者
長尾 忠昭 (NAGAO TADAAKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・グループリーダー
研究者番号: 40267456

(2)研究分担者 なし
(3)連携研究者 なし