研究課題評価

1. 研究課題名：低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン

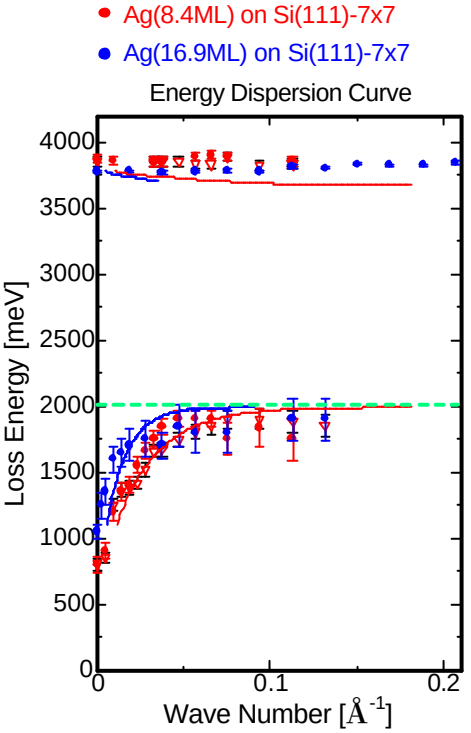
2. 研究者氏名：長尾　忠昭

3. 研究の狙い：

1次元や2次元空間におけるプラズモンは通常の3次元空間内のプラズマ振動であるバルクプラズモンや表面プラズモンとは全く異なった性質を持つ。本プロジェクトでは、低次元型のプラズモン測定に最も敏感・直接的な手法である高波数分解型電子エネルギー損失分光装置を製作・高性能化し、プラズモンのエネルギー分散関係を中心に低次元空間でのプラズモンの挙動を詳細に研究する。プラズモンのエネルギー分散関係や寿命には、次元性の違い、閉じ込め効果、電子間の相互作用、統計性に関する情報、などが含まれており"波数-エネルギー空間"における低次元プラズマの挙動を詳細に追跡することにより、実験的には未開拓の原子レベルの電子ダイナミクス情報を得てゆく。このような研究によって物質中の原子層レベルの誘電応答を制御した半導体ヘテロ構造、金属-半導体ヘテロ層、半導体－低次元有機導体ハイブリッド人工格子などによる新しい動作原理の電子素子、光学素子開発の基礎を築く上での基礎的知見を蓄積してゆく。

4. 研究結果：

低次元導電性物質中を伝播するプラズモンは、通常の3次元空間内のバルクプラズモンや表面プラズモンとは全く異なり、ゼロエネルギーから急峻に立ち上がる特異な波数依存性を持つ。そのため、通常の電子分光・回折実験に比べ高い角度分解能が必要とされる。まず、本プロジェクトでは、波数分解能 0.005Å^{-1}(FWHM)の高波数分解型電子エネルギー損失分光装置を製作し、研究基盤を整えることから開始した。装置の自動制御化、分光器本体内の電子軌道の安定性を改良することにより、研究終了時には低速電子エネルギー損失分光装置としては世界最高の波数分解能である 0.005Å^{-1}(FWHM)程度の性能で安定して稼動させることができるようになった。

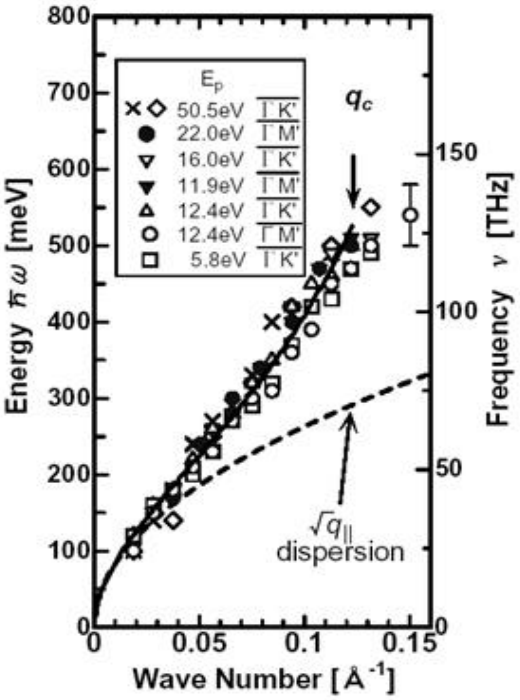


Plasmon dispersion curve of 8.4 and 16.9 monolayers of Ag nanofilm. Solid curves are simulated curves for each thickness.

測定対象としては、古くからプラズモン研究のパラダイムシステムとして研究されてきた Ag を測定対象に選び、次元性を変化させながらプラズモンにおける次元性変化の影響を調べた。まず、低温蒸着法により、Ag 超薄膜の厚さを17層から1層まで変化させながら次元性を擬2次元から2次元へと変化させ EELS測定を行った。本研究で新たに観測した 2.0eV 以下の低エネルギー側の強く分散する分枝は、薄膜の2次元性を反映した擬2次元的なモードであり、かつ Si－Ag 界面に誘起電荷が集中した「界面プラズモン」でもあることを明らかにした。局所応答理論による解析において、バルクの Ag と Si の誘電関数と厚さのみを代入することで観測した分散関係が非常によく再現できることが判った。このことは、例えば、Ag とシリコンを用いたフォトニックデバイス構築の際、バルクAgの誘電定数とデバイスのサイズ効果を考慮することで、そのパフォーマンスがかなりの精度で事前評価できることを意味している。このような知見は Si テ

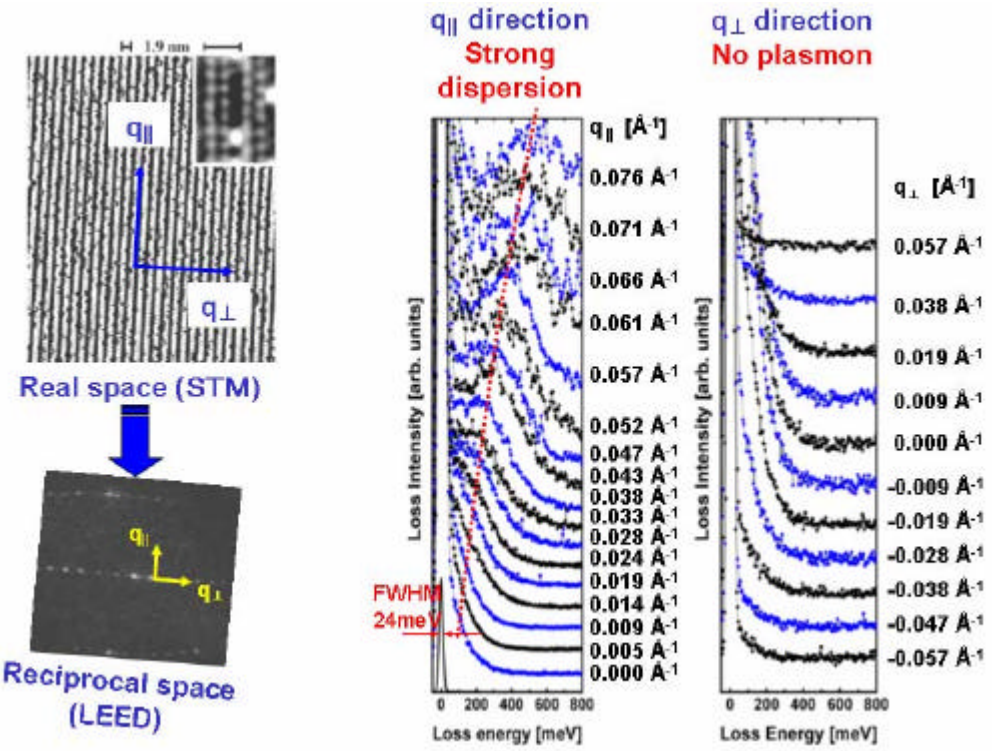
クノロジにおいて金属超薄膜のプラズモンを利用したオプトエレクトロニクスデバイス創製に関連して有益な知見となりうると考えている。さらに、Ag 以上にシリコンテクノロジとの融合性の高い Au の平坦ナノ薄膜も Si 上に製作し、同様の界面モードを観測し、同様の解釈が可能であることを見出した。

上記の結果はナノスケールの厚さを持つ金属超薄膜のシートプラズモン分散を世界で初めて観測した例であった。一方、単原子層程度の厚さをもつ金属膜にも理想的な2次元縮退電子系のシートプラズモンが存在することが予想できた。Ag 単原子層を吸着させたシリコン表面（Si(111)- √3×√3-Ag 構造）の表面電子バンドは典型的な金属電子バンドであることが知られており、この電子系の純粋な2次元集団運動であるートプラズモンを世界で初めて観測することに成功した。プラズモン振動振幅の深さ方向依存性、分散曲線の形状、理論解析による電荷密度と有効質量などの情報を詳細に調べた結果、観測したプラズモンは、その電子系の密度の高さから予想されるように自由電子プラズモンに非常に近いことが明らかになった。本実験で検出された表面電子バンド中のプラズモンは表面最外層にのみ存在する電子系のプラズマ振動であり、理論解析の結果から表面電子バンドの電子密度、有効質量など最外原子層の性質が選択的に強く反映されることを実際に明らかにした。そのため、これまでの 3次元型プラズモンである表面プラズモンの実験とは一線を画した、より微視的な低次元電子ダイナミクスに関する新しい物性研究ができたと考えている。一方、プラズモンの寿命については、既存の理論の範囲内では説明できない挙動を検出したため、これについて、理論家との議論を繰り返し、問題解決のための実験を幾つか示唆いただいた。また、電子相関効果については、その効果は無視できるとする私自身の解析・解釈の結果とは異なり、少なからず含まれるはずである、との理論が研究機関後半に発表され、この点についても今後より精度を上げた実験を行い詳細な議論を進めてゆく必要性が明らかとなった。



Dispersion curve of the sheet plasmon at the Si(111)- v3×v3-Ag surface

最終年度には、ナノ構造を制御した低次元伝導構造を製作し、それらの構造物性とプラズモン物性との対応関係の研究に着手した。例えば Si、高指数表面やステップ表面 Au、Ag を蒸着させた1次元ナノワイヤー構造に対する1次元プラズモン（ワイヤープラズモン）の測定を試み、試験的データを取り始め、現在解析と論文作成を進めている。また、ステップ表面にテラスサイズで決まる有限幅をもつ変調 2次元電子系を構築することに成功し、シートプラズモンの閉じ込め効果を調べる上での有望な測定対象を幾つか見出した。また、有機低次元伝導性固体のエピタキシャル成長にもトライし、例えば Si(111)-7x7 表面上に成長した Bi 超薄膜をサーファクタント層とした、結晶性の高いアセン系有機半導体超薄膜の成長にも成功した。閉じ込め効果に関しては、特に、プラズモンとナノ構造との相互作用が電気特性や光学特性に及ぼす影響について興味があり、欠陥構造・ナノ構造を制御することによる低次元キャリアダイナミクス制御と物性探索の研究へと準備を進めている。例えば、今後はその場光学反射率測定などと相補的に組み合わせ、ナノ薄膜のプラズモンと光学特性・電気特性などの巨視的物性との対応関係を解明してゆき、本研究を自然な形で発展させてゆきたいと考えている。



Angle-resolved EELS from the array of Au nanowires self-assembled on Si high-index surface. Strong dispersion along the wire-parallel direction indicates that plasmon can only propagate along the nanowires and not across the wires.

5. 自己評価：

これまでの材料科学では空間分解能・エネルギー分解能に関心が偏り、波数空間(運動量空間)における高分解能化は立ち遅れていた。しかし、プラズモンや光学応答など電荷の集団運動が関る物理現象では、小波数領域の電子ダイナミクスが重要であり、また原子スケールよりはむしろ数十ナノメータースケールの中距離構造が物性を大きく左右する場合が多い。本研究では、現在流行の光プローブを主に用いるプラズモン研究の盲点を突き、電子線分光・回折の波数空間における高分解能化を集中して推進し、低次元物質におけるキャリアダイナミクスを調べ、低次元物性の制御に向けた新たな研究領域を開拓してゆくことを目指した。このテーマは、じっくりと研究を行う 仕事の遅い？！)タイプの自分にはマッチしたようで、忙しい研究室に所属しながらも、領域から多大なサポートを頂いた結果、3年間で何とか今後の研究の礎となる装置作りやアイデアの基礎の確立が出来たことには大変満足している。目標とした課題のうち、プラズモンにおける次元性や閉じ込め効果に関しては、1次元、2次元、擬2次元の各次元について、さきがけ研究の申請時に思い描いていた通りの明快なデータが得られた。この結果は、原子層レベルの極微空間における高密度電子系のプラズモンについてのプロトタイプ的な実験結果となりうるものと考えている。一方、所属大学の移動やそれに伴う装置再立ち上げ、磁場環境などの問題で計画が大幅に遅れ、ELS-LEED 装置関連の実験で手一杯となり、発展研究として予定していた電気伝導度や光学伝

導度とプラズモンの関連研究付けに関しては、研究期間内に成果を示すことが出来ず残念である。また、測定対象に関しては、装置製作と並行して新しい物質の探索も試みたが、3年間では足りなく、未消化に終わった部分が多い。また、興味深い物質を持つ研究者からの共同研究の申し込みもあったが、時間的な問題もあり冒険をすることが出来ず、手持ちの試料での実験に終始したことは、少し心残りであり今後の可能性に期待したい。

装置開発中心の基礎物性志向の課題にもかかわらず本領域に採択頂いたこと、また、計画・装置設計製作・実験を殆ど全てを自力で遂行しえたことは、自分の研究のアイデンティ確立や今後の研究を展開する上での大きな自信となった。また、研究材料購入において多大な支援と柔軟な対応を頂いたことなど、本プログラムの支援（特に領域事務所の方々）には深く感謝している。研究期間中に上記結果の発表を通して国内外の興味を同じくする理論研究者と意見交換や共同研究する機会に恵まれ、このテーマの実験面での発展が望まれていることを知り、今後の大きな励みとなった。今後の夢としては、数十ナノメータースケールの中距離構造と低次元型プラズモンとの相互作用に起因するフォトニック効果や光制御の研究を進め、「ナノ構造」と「低次元プラズモン」をキーワードに、極微空間の光物性の研究にも展開してゆきたい。幸い、このテーマに関しては、走査プローブ顕微鏡と組み合わせた実験遂行のチャンスを別予算で得ているので、今後も夢を持ち続けて研究を進めてゆきたい。

6. 研究総括の見解：

ナノ薄膜のプラズモンを利用したオプトエレクトロニクスデバイス創製には、高性能の装置開発と次元性を考慮したプラズモンの挙動の追求と物性との対応が欠かせない。所属大学の移動やそれに伴う装置再立ち上げなどの問題があったにもかかわらず、不休の努力でナノスケール厚さの金属超薄膜のシートプラズモン分散を世界で初めて観測できる低速電子エネルギー損失分光装置を立ち上げ、目標とした課題のうち、プラズモンにおける次元性や閉じ込め効果ではナノ構造を制御した貴金属系の多原子層ナノシートや単原子層シート、1次元ナノワイヤーなどで大きな成果を挙げることができたが、電気伝導度や光学伝導度とプラズモンの関連付けについては研究期間内に取り組む余裕がなかったのは残念である。今後世界最高性能の装置を駆使し、これにチャレンジすることで新しい動作原理の素子開発の基礎を築くことを期待している。

7. 主な論文等

原著論文による発表

1. S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, A. Pucci, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, "Surface pre-melting and surface flattening of Bi," Surface Science, in press.
2. K.H. Wu, Y. Fujikawa, T. Nagao et al., "Na Adsorption on the Si(111)-(7×7) Surface: From a Two Dimensional Gas to Magic Clusters", Physical Review Letters, in press.
3. T. Sekiguchi, T. Nagao and S. Hasegawa, "Transformation dynamics in Ca-induced reconstructions on Si(111) surface", e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 1, p.26-32 (2003).

4. T. Inaoka, T. Nagao, S. Hasegawa, T. Hildebrandt, and M. Henzler, "Two-dimensional plasmon in a metallic monolayer on a semiconductor surface", Exchange-correlation effects", Physivcal ReviewB 66 (24), art. no. 245320 (2002).
5. V.U. Nazarov, S. Nishigaki, and T. Nagao, "Nonlinear mechanism of plasmon damping in electron gas", Physical Review B 66 (9), art. no. 092301 (2002).
6. Y. Fujikawa , K. Akiyama, T. Nagao, T. Sakurai, M.G. Lagally, T. Hashimoto, Y. Morikawa, and K. Terakura, "Origin of the stability of Ge(105) on Si: A new structure model and surface strain relaxation", Physical Review Letters, 88, art. no. 176101 (2002)
7. Y. Fujikawa, J.T. Sadowski, K.F. Kelly, K.S. Nakayama, T. Nagao, and T. Sakurai, "Fluorine etching on the Si(111)-7x7 surfaces using fluorinated fullerene", Surf Sci. 521 (1-2), 43-48 (2002).
8. X. Tong, S. Ohuchi, N. Sato, T. Tanikawa, T. Nagao, I. Matsuda, Y. Aoyagi, and S. Hasegawa, "Electronic structure of Ag-induced root 3x root 3 and root 21x root 21 superstructures on the Si(111) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and scanning tunneling microscopy", Physical Review B 64 (20): art. no. 205316 (2001).
9. F.X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Electromigration and phase transformation of Ag on a Cu-precovered Si(111) surface," Surface Science 493 (1-3), 331-337 (2001).
10. T. Sekiguchi, F. Shimokoshi, T. Nagao, and S. Hasegawa, "A series of Ca-induced reconstructions on Si(111) surface," Surface Science 493 (1-3), 148-156 (2001).
11. Tanikawa, I. Matsuda, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Growth mode and electrical conductance of Ag atomic layers on Si(001) surface," Surface Science 493 (1-3), 389-398 (2001).
12. S. V. Ryjkov, T. Nagao, V.G. Lifshits, and S. Hasegawa, "Surface roughness and electrical resistance on Si(100)2 x 3-Na surface," Surface Science 493 (1-3), 619-625 (2001).
13. I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum," Surface Science 493 (1-3), 633-643 (2001).
14. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, "Two-dimensional plasmon in a surface-state band", Surface Science 493/1-3, 680-686 (2001).
15. S. V. Ryjkov, T. Nagao, V. Lifshits, and S. Hasegawa, "Phase transition and stability of Si(111)-8x 2 '-In surface phase at low temperatures," Surface Science 488, 15-22 (2001).
16. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, "Dispersion and damping of a two-dimensional plasmon in a surface-state band", Physical Review Letters 86, 5747-5750 (2001).
17. I. Matsuda, H.W. Yeom, T. Tanikawa, K. Tono, T. Nagao, S. Hasegawa, and T. Ohta, "Growth and electron quantization of metastable silver films on Si(001)," Physical Review B 63, 125325-(1-9) (2001)
18. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa,"Observation of two-dimensional plasmon in a metallic monolayer on silicon surface", Proceedings of 25th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS25), 875-876 (2000).

19. I. Shiraki, T. Nagao, S. Hasegawa, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, and F. Grey, "Micro-Four-Point Probes in a UHV-Scanning Electron Microscope for In-Situ Surface Conductivity Measurements," Surface Review and Letters 7 (Nos. 5&6) 533-537 (2000).
20. T. Nagao, T. Doi, T. Sekiguchi, and S. Hasegawa, "Epitaxial growth of single-crystal ultrathin films of bismuth on Si(111)," Japanese Journal of Applied Physics 39, 4567-4580 (2000).
21. T. Nagao, and S. Hasegawa, "Construction of an ELS-LEED: an electron energy loss spectrometer with elelectrostatic two-dimensional angular scanning," Surface and Interface Analysis 30, 488-492 (2000).
22. F.X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Diffusion anisotropy of Ag and In on Si(111) surface studied by UHV-SEM," Ultramicroscopy, 85 (1), 23-33, (2000).
23. F. X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Substrate-structure dependence of Ag electromigration on Au-precovered Si(111) surfaces," Japanese Journal of Applied Physics 39, 4438-4442 (2000).
24. S. Hasegawa, K. Tsuchie, K. Toriyama, X. Tong, and T. Nagao, "Surface electronic transport on silicon; Donor- and acceptor-type adsorbates on Si(111)-√3x√3-Ag substrate," Applied Surface Science 162/163, 42-47 (2000).
25. S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, and F. Grey, "Surface-State Bands on Silicon - Si(111)-√3x√3-Ag Surface superstructure," Japanese Journal of Applied Physics 39, 3815-3822 (2000).

原著論文以外による発表（レビュー等）

1. 長尾忠昭, "高波数分解 LEED・EELS 法と低次元ナノ物性計測", 電子顕微鏡 Vol 37, No.2 103-108(2002).

招待講演等

1. 長尾忠昭, 「無機材料に関する最近の研究成果発表会」, 東京, 蔵前工業会館, 2001 年 1 月 18 日.
2. 長尾忠昭, 「Dynamics of atoms and electrons in 2D metallic systems on silicon surface superstructures」, Juelich 研究所, 薄膜・界面科学研究グループセミナー, 2001 年 3 月 8 日.
3. 長尾忠昭, 「Dynamics of atoms and electrons in 2D metallic systems probed by highly collimated slow electrons」, イリノイ大学工学部 材料マイクロアナリシスセンター 招待講演会, 2001 年 6 月 18 日.
4. 長尾忠昭, 「高波数分解型低速電子回折/分光法による単一金属原子層の原子ダイナミクス、電子ダイナミクスの研究」, ナノテクノロジー研究会第二回講演会 （播磨：SPring-8）, 2001 年 8 月 16 日.
5. 長尾忠昭, 「高波数分解 LEED・EELS による表面電子バンド中のプラズモン測定」、金属材料研究所第１０２回秋季講演会（東北大学 金属材料研究所）, 2001 年 11 月 30 日.
6. 長尾忠昭, 「高波数分解 LEED−ELS」, 立命館大学草津キャンパス, 日本物理学会 春季講演会 シンポジウム 電子回折の新展開」, 2002 年 3 月 24 日.

7. 長尾忠昭, 「Collective motion of atoms and electrons in reduced-dimensional metals probed by highly collimated slow electron beams」, ハーバード大学、工学部セミナー(Cambridge, USA), 2003 年 3 月 11 日; IBM ワトソン研究所 物理学セミナー
8. 長尾忠昭, 「Growth mechanism and properties of atomically flat metallic nanofilms」, 東京大学山上会館, 研究会 表面低次元ナノ構造機能物質の創製と物性, 2003 年 7 月 8 日.
9. 長尾忠昭, 「低速電子でプローブするナノ薄膜の成長ダイナミクスと物性」, KKRホテル金沢, 分子工学若手夏の学校, 2003 年 8 月 8 日.
10. 長尾忠昭, 柳沼晋, 桜井利夫, 「Plasmons in Quantum Nanofilms Detected by Highly Collimated Slow Electron Beam」The 23rd Werner Brandt Workshop on Electronic Excitations of Solids, 2003 年 6 月 5 日, Playa del Carmen, Cancun, Mexico.

特許等出願等

1. 平成, 「低次元プラズモン発光装置」, 長尾忠昭, 科学技術振興事業団, 特開 2002-270891

その他

1. 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター発行 Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 「低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン」, 2001 年 5 月 27 日.
2. 東北大学学報、 東北大学情報科学推進部情報課発行, 「表面界面の低次元ナノ構造とその物性」, 2003 年 7 月1日.
3. IMR ニュース KINKEN, 「表面・界面ナノ構造の評価・構造制御と物性探索」, 2002 年 5 月 31 日.