

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19011

研究課題名(和文) 生体分子反応における量子効果の直接観測を可能とする雰囲気制御・時間分解X線分光法

研究課題名(英文) Ambient time-resolved x-ray spectroscopy to directly prove quantum effects on biological reactions

研究代表者

吹留 博一 (Fukidome, Hirokazu)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：10342841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：量子論に基づく分子生物学の実験研究の新たな領域開拓を目的として、雰囲気制御・時間分解オペランド(=動作下)軟X線分光システム構築に不可欠な超極薄窓材としてグラフェンを研究した。その研究を行う過程で、新たな展開が拓け、興味深いキャリア・ダイナミクス、たとえば、グラフェンの各層毎に光励起キャリア密度が変化することが初めて明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、僅かにグラフェンの積層が摂動を受けただけで、層毎にグラフェン中の光励起キャリアの密度が大きく変調されるという初めての研究成果が得られた。このことは、グラフェンの窓材としての量子生物学への応用だけでなく、光デバイス応用においても重要な研究成果になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of exploiting new field of molecular biology based on quantum theory, it is necessary to develop an ultrathin window material, graphene, for time-resolved soft x-ray spectroscopy under ambient pressure. During the research, we fortunately exploited a research deployment on carrier dynamics, such as an observation that photoexcited carrier density is modulated, depending on the layer of graphene.

研究分野：表面科学およびTHzデバイス工学

キーワード：グラフェン 軟X線分光 時間分解

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ秒～マイクロ秒で生体分子が協調的に揺らぐ過程で起こる量子効果が、高効率な生体分子反応に顕著に寄与していることが認識されつつある。高効率な生体反応（酵素反応や光合成）に量子効果が顕著に寄与している。すなわち、分子生物学の中心課題は、従来の静的な構造解析を中心とした研究から、「量子効果に関与する電子状態のダイナミクス」研究へ移行すべきである。生体機能発現に関わる遷移元素（Mnなど）や軽元素（Cなど）の元素選択的な電子状態の観測が可能という利点を持つ軟X線分光は生体分子研究に最適である。しかし、軟X線分光は測定環境として真空を必要とし、生体分子の電子状態の直接観測は困難だった。

2. 研究の目的

当初、研究目的として、量子論に基づく分子生物学の実験研究の新たな領域開拓を目的として、生体分子の電子状態の元素選択的な直接観測を可能とする雰囲気制御・時間分解オペランド（＝動作下）軟X線分光システムを構築することを目指していた。そのために、原子レベルで薄く・化学的機械的に安定なグラフェンを、軟X線分光に必要な「真空」環境と生体分子の機能発現に必要な「溶液」環境を仕切る窓材として採用するとしていた。この分光法を用いて、パルス・レーザー照射によりナノ秒～マイクロ秒で揺らぐ生体分子の電子状態の変化を直接観測することを目指していた。

しかし、下述するように、窓材として用いるグラフェン自体の物性を調べる過程において、時間分解軟X線分光およびレーザー光電子分光による研究を進めた結果、グラフェンが非常に興味深いキャリア・ダイナミクスや電荷移動を示すことがあきらかとなった。そのため、これらグラフェンのキャリア・ダイナミクスを詳細に解明することを本研究の目的として設定するに至った。

3. 研究の方法

代表者らは、グラフェンは、SiC基板の熱昇華法などにより作製するものを基本として、比較のために、劈開・転写法により作製したグラフェンを用いた。このグラフェンを膜の状態のまま、もしくは、代表者の所属部局にある先端クリーンルームを用いて、デバイス化した。このようにして作製することにより、外場印加や界面および照射によりグラフェンがどのような挙動を示すかを明らかにすることで、生物反応の量子効果を観測するために窓材としてグラフェンが適しているかがわかる。また、グラフェン中の照射による高速キャリア・ダイナミクスを解明するために、軟X線もしくは高次高調波レーザーを用いた時間分解光電子分光法により精密な測定を行った。

4. 研究成果

本研究においては、観測系、特に、観測用セルの中でも窓材として重要な役割を果たすグラフェンについて基礎的な研究を行った(図1)(引用文献①~③)。その具体的な研究例を二つ挙げる。

(1) グラフェン上に位置する生体分子がポンプ光により励起された電子状態変化を観測した。その際に、窓材であるグラフェン自体がポンプ光などによる励起でどのような変化を引き起こすのかを調べた(引用文献②)。その結果、時間ドメインによりグラフェンの励起状態のダイナミクスが異なるという新たな研究の萌芽を見つけることができた。窓材としてのグラフェンの有効性を確認できた。それだけでなく、フェムト秒からピコ秒、ナノ秒のスケールにおいて、光励起されたグラフェンのキャリア・ダイナミクスが時間ドメインやそれを取り巻く界面によって大きく異なるようになることを初めて明らかにすることができた。

(2) (1)の研究において、本研究の中核を成す窓材としてのグラフェンについて、その光励起状態ダイナミクスを精密に調べることができた。その結果、窓材としてのグラフェンの有効性を確認できた。それだけでなく、フェムト秒からピコ秒、ナノ秒のスケールにおいて、光励起されたグラフェンのキャリア・ダイナミクスが時間ドメインやそれを取り巻く界面によって大きく異なるようになることを初めて明らかにすることができた。この点は、これまで明らかにされてこなかった点であり、我々独自の研究成果である。新たな研究の萌芽になり得るものと考え、今後大きな研究の萌芽となることを期待して、挑戦的な研究を進めた。

その結果、予想外の研究を、代表者と分担者は得ることができた(引用文献②)。すなわち、グラフェンの積層様式により、光照射のダイナミクスが大きく変化することを明らかにし

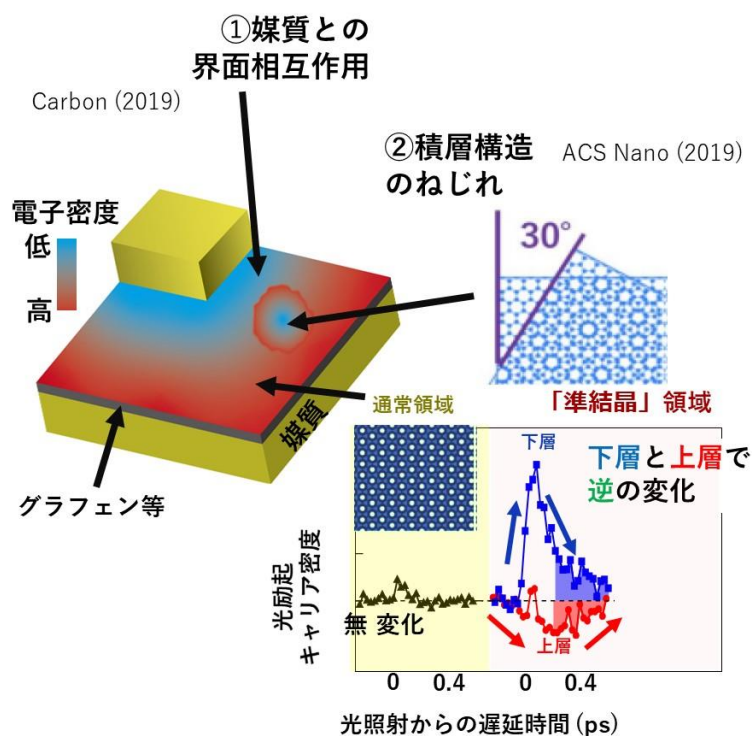


図1 本研究成果の概略

た。通常のBernal積層の場合、一層目と二層目の光励起キャリアのダイナミクスは同じである。しかし、六方晶窒化ホウ素を間に挟みつつ行ったヘテロ・エピタキシャル成長により30度ねじれて積層した二層グラフェンは準結晶となる。このとき、一層目と二層の光励起直後のダイナミクスが大きく異なるようになる。すなわち、一つの層はより負に、もう一つの層はより正に帯電するようになる。しばらく時間が経つと（10 ps程度）、一層目と二層目のグラフェンの光励起キャリアのダイナミクスは同じになる。

以上我々が得た成果から、特に光励起下での生体分子のキャリア・ダイナミクスを調べるときに、摂動を与えることを可能にし、より多様な生体分子の挙動を調べることが可能となることが示唆された。

<引用文献>

- ① N. Nagamura, H. Fukidome, K. Nagashio, K. Horiba, T. Ide, K. Funakubo, K. Tashima, A. Toriumi, M. Suemitsu, and M. Oshima, Influence of interface dipole layers on the performance of graphene field effect transistors, *Carbon*, 152, 2019, 680-687.
- ② T. Someya, H. Fukidome, N. Endo, K. Takahashi, S. Yamamoto, and I. Matsuda, Interfacial carrier dynamics of graphene on SiC, traced by the full-range time-resolved core-level photoemission spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 113, 2018, 051601-1-051601-4
- ③ T. Suzuki, T. Iimori, S.-J. Ahn, Y. Zhao, M. Watanabe, J. Xu, M. Fujisawa, T. Kanai, N. Ishii, J. Itatani, Kento Suwa, H. Fukidome, S. Tanaka, J.-R. Ahn, K. Okazaki, S. Shin, F. Komori, I. Matsuda, Ultrafast Unbalanced Electron Distributions in Quasicrystalline 30° Twisted Bilayer Graphene, *ACS Nano*, 13, 2019, pp.11981-11987.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Someya T., Fukidome H., Endo N., Takahashi K., Yamamoto S., Matsuda I.	4. 巻 113
2. 論文標題 Interfacial carrier dynamics of graphene on SiC, traced by the full-range time-resolved core-level photoemission spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 051601 ~ 051601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5043223	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Susumu, Takeuchi Kaori, Hamamoto Yuji, Liu Ro-Ya, Shiozawa Yuichiro, Koitaya Takanori, Someya Takashi, Tashima Keiichiro, Fukidome Hirokazu, Mukai Kozo, Yoshimoto Shinya, Suemitsu Maki, Morikawa Yoshitada, Yoshinobu Jun, Matsuda Iwao	4. 巻 20
2. 論文標題 Enhancement of CO ₂ adsorption on oxygen-functionalized epitaxial graphene surface under near-ambient conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19532 ~ 19538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP03251C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Omika Keiichi, Tateno Yasunori, Kouchi Tsuyoshi, Komatani Tsutomu, Yaegassi Seiji, Yui Keiichi, Nakata Ken, Nagamura Naoka, Kotsugi Masato, Horiba Koji, Oshima Masaharu, Suemitsu Maki, Fukidome Hirokazu	4. 巻 8
2. 論文標題 Operation Mechanism of GaN-based Transistors Elucidated by Element-Specific X-ray Nanospectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 13268-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-018-31485-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Takeshi, Iimori Takushi, Ahn Sung Joon, Zhao Yuhao, Watanabe Mari, Xu Jiadi, Fujisawa Masami, Kanai Teruto, Ishii Nobuhisa, Itatani Jiro, Suwa Kento, Fukidome Hirokazu, Tanaka Satoru, Ahn Joung Real, Okazaki Kozo, Shin Shik, Komori Fumio, Matsuda Iwao	4. 巻 13
2. 論文標題 Ultrafast Unbalanced Electron Distributions in Quasicrystalline 30° Twisted Bilayer Graphene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11981-11987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b06091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim Kwan-Soo, Fukidome Hirokazu, Suemitsu Maki	4. 巻 31
2. 論文標題 Direct Formation of Solution-based Al ₂ O ₃ on Epitaxial Graphene Surface for Sensor Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 2291-2301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2019.2317	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fukidome Hirokazu, Funakubo Kazutoshi, Nagamura Naoka, Horiba Koji, Tateno Yasunori, Oshima Masaharu, Suemitsu Maki	4. 巻 31
2. 論文標題 Modulation of Electronic States near Electrodes in Graphene Transistors Observed by Operando Photoelectron Nanospectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 2303-2311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2019.2327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagamura Naoka, Fukidome Hirokazu, Nagashio Kosuke, Horiba Koji, Ide Takayuki, Funakubo Kazutoshi, Tashima Keiichiro, Toriumi Akira, Suemitsu Maki, Horn Karsten, Oshima Masaharu	4. 巻 152
2. 論文標題 Influence of interface dipole layers on the performance of graphene field effect transistors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 680-687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.06.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計16件(うち招待講演 13件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 軟X線分光法の基礎から学ぶ次世代放射光利用
3. 学会等名 日産アーク 技術セミナー 第5回放射光利用セミナー(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 Chronology of photoexcited carriers in atomic layers
3. 学会等名 韓国真空学会 真空学会合同国際シンポジウム (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 先端軟X線レーザーで見る 原子層のダイナミクス
3. 学会等名 原子衝突学会 年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 表面超構造で制御する原子層の電子物性
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会 シンポジウム「表面と原子層を融合した新しい2次元物質科学に向けて」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 Evolutions of the Dirac Fermions in Monatomic Layers
3. 学会等名 The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 Upshifts in operando soft X-ray spectroscopies
3. 学会等名 Next Generation Synchrotron Radiation Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 集光軟 X 線で期待する 物質科学の展開
3. 学会等名 X線ナノ集光技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 Evolutions of the Dirac fermions in monatomic layers
3. 学会等名 Graphene Flagship EU-Japan 201 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 Segmented soft X-ray undulator for on-demand polarization controls with the fastest switching
3. 学会等名 IMR+MAX IV (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田巖
2. 発表標題 X-ray Optospintronics at SACLA
3. 学会等名 IRCCS The 3rd Joint International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鴨川貴優、小濱路生、佐々木文憲、渡邊一世、吹留博一
2. 発表標題 酸化イットリウムを用いた高周波エピタキシャルグラフェン・トランジスタの高速キャリア輸送特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吹留博一、鴨川貴優、小濱路生、佐々木文憲、渡邊一世
2. 発表標題 酸化イットリウムを用いた高周波エピタキシャルグラフェン・トランジスタの高速キャリア輸送特性
3. 学会等名 2019年度日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鴨川 貴優、佐々木 文憲、小濱 路生、渡邊 一世、吹留 博一
2. 発表標題 低温水素前処理されたC終端SiC基板上に成長させたグラフェンを用いたトランジスタの高速キャリア輸送特性の評価
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吹留博一
2. 発表標題 動作しているデバイスの表面準位の時空間ダイナミクスの局所電界による制御
3. 学会等名 第36回表面科学会講演大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吹留博一
2. 発表標題 オペランドナノX線分光の利用を特徴とする産官学連携次世代デバイス研究開発
3. 学会等名 東北大学多元物質科学研究所放射光産学連携準備室第1回ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吹留博一
2. 発表標題 実デバイスの産学連携オペランド顕微軟X線分光分光と埋もれた界面の観察に向けて
3. 学会等名 表面科学会 放射光表面科学研究部会・表面科学会 プローブ顕微鏡研究部会合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hriokaz Fukidome (共著)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 232
3. 書名 Monoatomic Two-dimensional Layers	

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究の成果の一部が、日刊工業新聞2019年10月10日23面に新聞掲載された。

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	松田 巖 (Matsuda Iwao) (00343103)	東京大学・物性研究所・准教授 (12601)	