

## 共同利用研究ハイライト

## 二次元層状物質のモアレポテンシャルの観察： 高分解能透過電子顕微鏡観察と大規模量子化学計算

三嶋 里奈 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 大学院生（修士）（現 TOPPAN株式会社）

長井 拓郎 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 材料創製・評価プラットフォーム 電子顕微鏡ユニット 主幹エンジニア

内野 隆司 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 教授

2018年に回転積層グラフェン (twisted bilayer graphene, TBG) 系において超伝導<sup>[1]</sup>が報告されて以来、関連する二次元層状物質の構造、物性、電子状態に大きな関心が寄せられている<sup>[2]</sup>。グラフェンのような二次元レイヤーどうしを、ある回転角 $\theta$ で積層させると、モアレ (moiré) 構造と呼ばれる特異な長周期構造が現れる。TBGの超伝導はマジックアングル ( $\theta_M$ ) と呼ばれる特定の回転角で現れる。 $\theta_M$ におけるTBG超伝導発現機構の詳細はまだ完全には明らかになっていないが、フェルミ準位付近のバンド変調（フラットバンドの形成）と、モアレ構造が生み出す長周期の層間ポテンシャルが寄与していると考えられている。しかし、層間に誘起されるモアレポテンシャルの直接観察は容易ではなく、それが、モアレポテンシャルと物性の関係、およびその発現機構の解明を困難にしている。

以上の研究背景を鑑み、我々は、代表的な二次元層状物質である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) 観察により、回転積層に由来するモアレポテンシャルの直接観察を試みた<sup>[3]</sup>。さらに、実験によって得られたモアレポテンシャル像の妥当性を検証するため、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターにて大規模量

子化学計算を行った。

硫酸分子をh-BN層間に挿入したh-BN/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>層間化合物を塩基によって中和することで、h-BNナノシートの剥離が自発的に生じる<sup>[4]</sup>。このようにして得たh-BN剥離膜は、歪みが少なく、有機物のコンタミネーションの影響を受けにくい。広範囲にわたって格子歪みや欠陥のないHR-TEM像を得ることができる。さらに、h-BN剥離膜をTEMグリッドの転写する際に、様々な回転積層角を有するh-BN膜が生じるため、広範囲で鮮明かつ歪みの少ないHR-TEM像が取得可能となる。

図1(a)に回転積層角 $\theta = 24.0^\circ$ のh-BNナノシートのHR-TEM画像、図1(b)にその高速フーリエ変換 (FTT) 像を示す。図1(a)では、回転積層膜に特有のモアレ模様を確認できる。さらに、図1(b)では、六方晶格子に由来する100回折スポットの内側に、モアレ

長周期に由来すると考えられる複数の回折スポットが現れていることがわかる。TEM観察では、試料が十分に薄い場合、入射電子は試料剥片中の原子核（正電荷）と電子雲（負電荷）が作る二次元静電ポテンシャル（投影ポテンシャルと呼ばれる）を反映したTEM像が像面に投影される（弱位相物体近似）。この近似のもとでは、TEM像のFFT像は、試料の投影ポテンシャルによって変調された入射電子の波動関数のフーリエ変換とみなすことができる。したがって、図1(b)のFFT像の六方晶格子に由来する100スポットのみを逆フーリエ変換すると、h-BN中のBとNの周期的原子配列を反映した実像が得られる。一方、六方晶格子の100スポットを除外して得た逆フーリエ変換 (IFFT) 像 (図1(c)) は、モアレ構造に由来する長周期静電ポテンシャルの実像であると推察される。図1(c)のIFFT像が、実際に

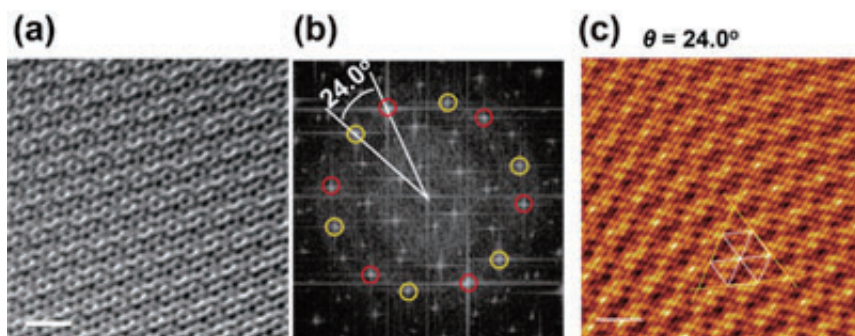


図1 (a) 回転積層h-BNナノシートのHR-TEM像。スケールバーは1 nm。(b) (a)のFFT像。黄色と赤色の丸はそれぞれのh-BN層の100回折スポットを示す。(c) (b)のFFT像のうち、100スポットを除いた回折スポットのみを用いて作成したIFFT像。スケールバーは1 nm。

層間の静電ポテンシャルを表しているかどうかを検証するため、2層のh-BN層を $\theta = 24.0^\circ$ で回転積層させた水素終端クラスター $((B_{111}N_{111}H_{42})_2)$ を用いて、 $\omega$ B97XD/6-31G(d)レベルで量子化学計算を行った。構造最適化に関しては、積層回転角は $\theta = 24.0^\circ$ で固定し、かつ、各h-BN層中の原子は同一平面上に存在するという拘束条件を課した。

図2(a)にモデルクラスターの最適化構造、図2(b)に層間の静電ポテンシャルの等高線図を示す。図2より、上面

と下面のN原子が重なり合っている部分に負のポテンシャル、B原子が重なり合っている部分に正のポテンシャル密度の高い部分があることがわかる。また、図2(c)に示すように、実験から求めたIFFT像と計算から得た静電ポテンシャルの等高線図は良い一致を示していることがわかる。以上の結果は、図1(c)のIFFT像が、層間モアレポテンシャルの空間分布を表したものであることを強く示唆している。

本手法は、h-BNナノシートのみならず、グラフェンナノシートにも原理的

には適用可能である。現在、原子レベルで清浄な回転積層グラフェンの作製とそのモアレポテンシャルの観察を行うべく研究を進めている。

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、大規模量子化学計算および計算結果に関する有益な議論をしていただきました、分子科学研究所計算科学研究センターの江原正博教授に心より感謝の意を表します。

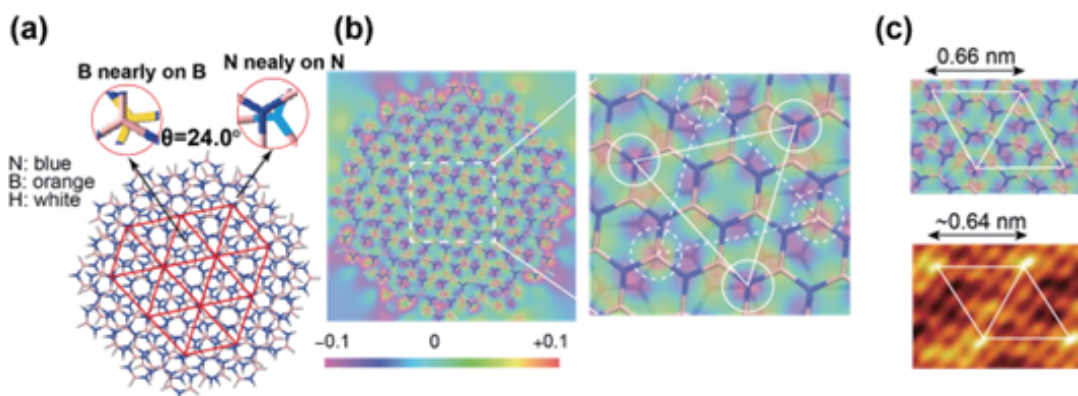


図2 (a) 水素終端クラスター $((B_{111}N_{111}H_{42})_2)$ の $\omega$ B97XD/6-31G(d)レベルでの最適化構造。  
 (b) (a)のクラスターの層間における静電ポテンシャルの計算結果。スケールバーの単位はe/a.u.  
 (c) 静電ポテンシャルの計算結果と図1(c)のIFFT像との比較。

### 参考文献

- [1] Y. Cao et al., *Nature* **556**, 43 (2018); Y. Cao et al., *Nature* **556**, 80 (2018).
- [2] E. Y. Andrei and A. H. MacDonald, *Nat. Mater.* **19**, 1265 (2020); A. Jorio, *Nat. Mater.* **21**, 844 (2022).
- [3] R. Mishima, T. Nagai, H. Segawa, M. Ehara, and T. Uchino, *J. Phys. Chem. C* **129**, 7813 (2025).
- [4] T. Tsujimura and T. Uchino, *ACS Omega* **6**, 6482 (2021).



みしま・りな

2024年3月に神戸大学大学院理学研究科で博士課程前期課程を修了。現在はTOPPAN(株)でパッケージ関連の業務に従事している。趣味は読書。



ながい・たくろう

早稲田大学大学院理工学研究科で博士(工学)取得後、物質・材料研究機構特別研究員、科学技術振興機構ERATO研究員を経て、現在、物質・材料研究機構主幹エンジニア。透過電子顕微鏡を用いた磁気構造観察の超高分解能化に関する技術開発を行っている。



うちの・たかし

京都大学大学院工学研究科で博士(工学)取得後、日本板硝子(株)、京都大学化学研究所助手、助教授を経て、現在、神戸大学大学院理学研究科教授。機能性無機材料の新規合成、構造解析、物性解析の研究を行っている。趣味はパン作り。