氏名・（本籍）	阿部宏之（あべ ひろ ゆき）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	理博第１５０１号
学位授与年月日	平成９年３月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学位論文題目	透過型高分解能ＥＥＬＳ顕微鏡の性能向上とバナジウム酸化物の金属－絶縁体転移への応用
論文審査委員	（主査）教　授　佐　藤　　繁 教　授　田　中　通　義，助教授　辛　　埴 （東京大学）

論　文　目　次

第１章　序　論

1.1　本研究の背景

1.2　本研究の目的

第２章　電子エネルギー損失分光法の理論

2.1　固体中での高速電子のエネルギー損失

2.2　非弾性散乱断面積

2.3　価電子励起スペクトル

2.4　損失関数の導出と光学定数の導出

2.5　内殻電子励起スペクトル

第３章　透過型高分解能 EELS 顕微鏡

3.1　装置開発の基本方針

3.2　装置の構成

3.3　装置の性能

第４章　装置性能向上

4.1　検出系改良

4.2　筒内反射対策

4.3　ウィーンフィルター type Ⅲの装着と性能評価

4.4　収束対物ポールピースの装着と性能評価

4.5　偏向系の改造

第５章　バナジウム酸化物の金属-絶縁体転移への応用

5.1　はじめに

5.2　VO_2

5.3　V_2O_3

5.4　Cr をドープした V_2O_3

5.5　V_2O_5（非MI転移物質）
第6章　結　論
謝辞
参考文献

論 文 内 容 要 旨

銅酸化物高温超伝導体の出現により，電子間の相互作用が無視できない強相関電子系物質の研究を行う必要性が高まっている。強相関電子系の現象の１つである金属-絶縁体（MI）転移の研究はこれまで光学測定や光電子分光法などにより行われてきた。とくに近年，良質な試料が作製されるようになったことから再実験が行われ，数々の新しい結果が報告されている。本研究で用いた透過型電子エネルギー損失分光法（Electron Energy-Loss Spectroscopy：EELS）は，遷移の選択則がないため光学的に禁制なバンド間遷移の測定が容易である。また，プラズモンを直接励起して，そのエネルギーを測定できる。光電子分光法と異なり，バンドギャップエネルギーを直接測定することができる。さらに，スペクトルは試料表面の状態にほとんど依存せず，バルク試料の電子構造に関する情報を示す。このように他の分光学的手法にはない利点を持つEELSをMI転移の研究へ応用することにより，MI転移を引き起こしている遷移金属のdバンドと配位子のpバンドの電子構造に関する新しい情報が得られると期待できる。これまで私の研究室で開発を行ってきた電子エネルギー損失分光装置は，透過型としては世界最高のエネルギー分解能（15meV）を持つ。さらに，電子顕微鏡としての機能を持つため，格子欠陥等を含まない完全結晶の微小領域（30～180nmϕ）を同定し，その領域からスペクトルを得ることができる。

本研究の目的は高いエネルギー分解能でS／Nの良い内殻電子励起スペクトルの測定を可能にするために装置性能の向上を行い，温度変化によってMI転移を起こすバナジウム酸化物（VO_2，V_2O_3，$(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$（$x=0.012$））のMI転移に伴う電子構造の変化を明らかにすることである。以下にそれぞれの結果を示す。

1．透過型高分解能EELS顕微鏡の性能向上

(a)　検出効率の向上

これまでの検出系（旧検出系）ではバナジウム酸化物のO１s内殻電子励起スペクトルを十分なS／Nで得るために約１時間の測定時間を必要とした。しかし，電気回路の安定度が1時間以上の測定時間に対して十分でないため測定中にビーム強度が減少し，十分なスペクトル強度が取れないという問題があった。そこで測定時間を短くするために検出系を独自に設計・製作して改造し（新検出系），検出効率を向上させ，これまでより約14倍強くスペクトル強度を観測できるようになった（図1）。十分に強度が得られるようになった結果，エネルギー分解能を向上させて測定ができるようになった。

(b)　筒内反射対策

鏡筒内部の壁面で反射した電子線は本来観測されないピークを電子エネルギー損失スペクトル中につくるため，極めて有害である。これまでは筒内反射ピークの影響の少ないアライメント条件で実験を行っていたが，能率が悪く装置性能を十分に発揮できていなかった。そこで本研究では，筒内反射の生じている場所を実験で特定し，その場所に独自に設計・製作した様々な形状の固定絞りを装着してテストを繰り返した。その結果，筒内反射ピークの強度がスペクトル測定においてほぼ影響がない程度にすることができた。

(c) 新型ウィーンフィルターの装着と性能評価

本研究で用いた装置のエネルギー分解能はモノクロメーターに用いているウィーンフィルターの性能に依存する。本研究では，これまでよりも収差の小さい新型ウィーンフィルターを装着して調整を行い，これまで使用していたウィーンフィルターよりも高いエネルギー分解能での使用条件を実験的に見い出した。

(d) 収束対物レンズの装着と性能評価

大きな単結晶の作製が困難な物質や微粒子から信頼性の高いスペクトルを得るためには高い空間分解能が必要とされる。本研究では装置の空間分解能をさらに向上させるために，よりビームを収束できる収束対物レンズを装着して調整を行った。実験によって最適なアライメント条件を探し出し，十分にスペクトル強度が取れる設定で30nmϕの空間分解能を達成した。

2．バナジウム酸化物の金属-絶縁体転移への応用

上に述べた4つの対策によって性能の向上した電子エネルギー損失分光装置を用いてバナジウム酸化物のMI転移の研究を行った。信頼性の高い電子エネルギー損失スペクトル（価電子励起スペクトル，内殻電子励起スペクトル）を得るために電子回折図形で完全結晶であることを確認した微小領域（100～180 nmϕ）から測定を行い，以下の結果を得た。

(a) VO_2，V_2O_3

(1) 価電子励起スペクトルの結果

価電子励起スペクトルからKramers-Kronig解析を用いて得た誘電関数の振る舞いとすでに報告されているバンド計算の結果から，これまで光学測定によってフリーキャリアプラズモンと報告されていた金属相の約1eVの励起がV3dバンド内の遷移であることを初めて明らかにした。

(2) 内殻電子励起スペクトルの結果

MI転移に伴うV2p，O1s内殻電子励起スペクトルの変化を初めて観測した。VO_2では金属から絶縁体への転移を引き起こすV-V結合性バンドと反結合性バンドの分裂に対応する変化がO1s内殻電子励起スペクトルに観測された。本研究の結果とすでに報告されている光電子分光法の結果から，その分裂の幅は約3.0eVと見積もることができた。V_2O_3ではO1s内殻電子励起スペクトルからMI転移に伴うV3dバンドの非占有状態の変化を初めて明らかにした。すでに報告されている光電子スペクトルと組み合わせてMI転移に伴うフェルミレベル近傍の状態密度の変化を示し，占有状態よりも非占有状態の変化が大きいことを明らかにした。

(b) $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$（$x=0.012$）

(1) 価電子励起スペクトルの結果

$\mathrm{AFI} \xrightarrow{170K} \mathrm{PM} \xrightarrow{230K}$ 常磁性絶縁体（PI）の転移に伴う価電子励起スペクトルの変化を初めて観測した。価電子励起スペクトルからKramers-Kronig解析を用いて広いエネルギー範囲の誘電関数を初めて導出した。PM相のスペクトルの約1eVに現れたピークがVO_2，V_2O_3と同様に，V3dバンド内の遷移であることを明らかにした。

(2) 内殻電子励起スペクトルの結果

3つの相でV2p，O1s内殻電子励起スペクトルを測定し，MI転移に伴うスペクトルの変化を観測することに成功した。O1s内殻電子励起スペクトル（図2）からMI転移に伴うV3dバンドの非占有状態の変化を初めて明らかにした。また，V_2O_3と同様に，すでに報告されている光電子スペクトルと組み合わせてMI転移に伴うフェルミレベル近傍の状態密度の変化を示し，占有状

態よりも非占有状態の変化が大きいことを明らかにした。

(c) V_2O_5（非MI転移物質）

(1) 価電子励起スペクトルの結果

価電子励起スペクトルからKramers-Kronig解析を用いて広いエネルギー範囲の誘電関数を初めて導出した。

(2) 内殻電子励起スペクトルの結果

V 2*p*，O 1*s*内殻電子励起スペクトルを測定し，O 1*s*内殻電子励起スペクトルから結晶場分裂の大きさとして1.9eVを得た。この値はde Grootらによってd^0遷移金属酸化物（TiO_2，Sc_2O_3，$FeTiO_3$）のM 2*p*内殻吸収スペクトル（M：遷移金属）を多重項計算でフィッティングして得られた結晶場分裂エネルギー1.8eVとよく一致している。また，V_2O_3（AFI相）がVO_2（PI相）に比べて電子相関が強いことがV_2O_3（AFI相）とVO_2（PI相）のV 2*p*，O 1*s*内殻電子励起スペクトルとの比較によって明らかになった。

本研究では，EELSの長所と装置性能を最大限生かし，光学測定などでは得られなかったMI転移に伴う電子構造の変化を明らかにした。このことから透過型高分解能EELSがMI転移を研究する上で有用であることを示すことができた。

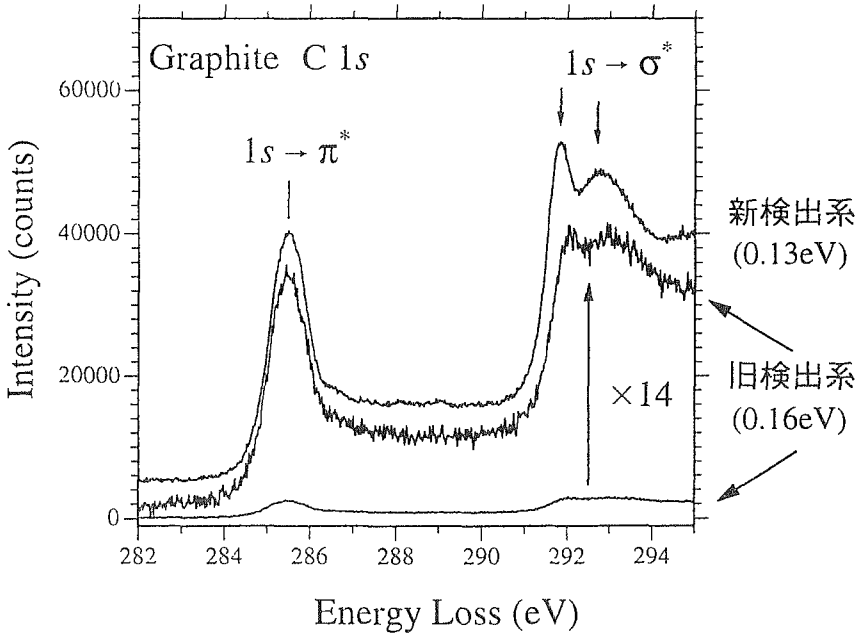
Graphite C 1s
1s → π*
1s → σ*
新検出系
(0.13eV)
旧検出系
(0.16eV)
×14
Intensity (counts)
60000
40000
20000
0
282
284
286
288
290
292
294
Energy Loss (eV)

図1

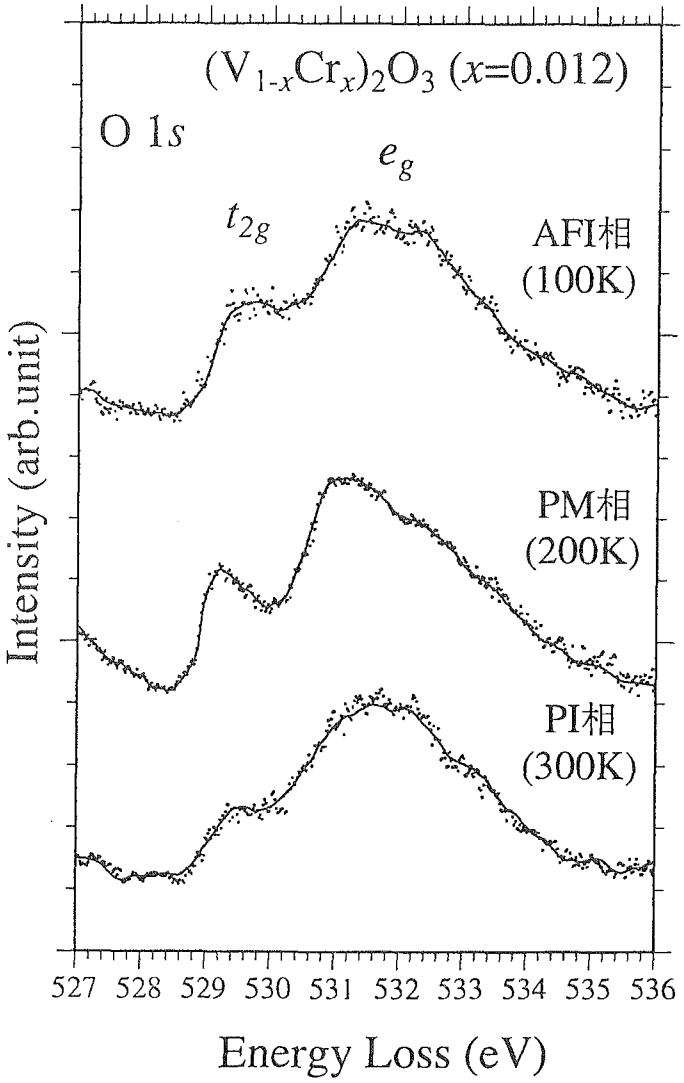
(V1-xCrx)2O3 (x=0.012)
O 1s
eg
t2g
AFI相
(100K)
PM相
(200K)
PI相
(300K)
Intensity (arb.unit)
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
Energy Loss (eV)

図2

論文審査の結果の要旨

阿部宏之提出の論文は，透過型電子エネルギー損失分光（EELS）顕微鏡の性能向上のための改造を行い，その装置を用いてバナジウム酸化物の金属-絶縁体転移にともなう電子構造の変化を明らかにしたものである。

透過型 EELS 法は，1）格子欠陥等を含まない完全結晶の微小領域からバルク試料の電子構造に関する情報が得られる，2）バンドギャップエネルギーを直接測定することができる，3）光学的に禁制なバンド間遷移の測定が可能である，等の他の分光法にはない利点を持つ。

著者は，まず，透過型高分解能 EELS 顕微鏡の検出効率の向上について新検出系を独自に設計・製作し，従来の検出系より約14倍のスペクトル強度を得，S／N 比を3.7倍向上させることに成功した。また，スペクトル測定に極めて有害な筒内反射を，独自に設計・製作した固定絞りを装着してスペクトル測定に影響がない程度に減少させることに成功した。さらに，新型モノクロメーターの装着と性能評価，収束対物レンズの装着による空間分解能向上を行い，装置の性能を大幅に向上させることに成功した。

この装置を，強相関電子系の現象として注目をあびているバナジウム酸化物の金属-絶縁体（MI）転移の研究へ適用した。すなわち温度変化によって MI 転移を起こすバナジウム酸化物（VO_2，V_2O_3，$(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$（x ＝0.012））の MI 転移に伴う電子構造の変化を調べ，以下のことを明らかにした。1）価電子励起スペクトルから Kramers-Kronig 解析を行い誘電関数を導出し，MI 転移にともなう誘電関数の変化を初めて明らかにした。この結果，これまでプラズモンと報告されていた金属相の約 1 eV の励起がバナジウム 3 d バンド内の遷移であることを初めて明らかにした。2）MI 転移に伴うバナジウム 2 p,酸素 1 s 内殻励起スペクトルの変化を初めて観測した。特に，MI 転移にともなう酸素 1 s 励起スペクトルの変化から非占有状態密度の変化を詳しく調べ，その結果を光電子分光による占有状態の状態密度分布と照合することにより，両スペクトルのピークの間の分裂幅ΔE が MI 転移に伴って約0.5eV 変化することを初めて見出した。このような変化は本研究で初めて明らかしたもので，これらの系の電子構造の理解に重要な知見を与えたものである。

以上の結果は，EELS 法の長所と装置性能を最大限生かし，MI 転移に伴う d バンドの電子構造の変化を明らかにした。特に，装置性能の向上を行った結果，MI 転移に伴う，これまで報告されていない非占有状態密度分布の変化を初めて明らかにした価値の高いものである。すなわち，著者が自立して研究活動を行うに足る高度な研究能力と学識を有していることを示している。したがって，阿部宏之提出の論文は，博士（理学）の学位論文として合格と認める。