

アモルファス GeSn の結晶化における Sn の振る舞い

石丸 学* 仲村 龍介**

1. はじめに

半導体デバイスの高性能化は、微細化および高集積化により達成されてきた。しかしながら、デバイスサイズの減少により、微細化技術による対応は限界を迎えつつあり、更なる高集積化は困難となっている。現在の半導体デバイスの主役はシリコン(Si)であるが、世界初のトランジスタはゲルマニウム(Ge)により実現された。GeはSiよりも高いキャリア移動度を有し、同じIV族半導体であるためSiテクノロジーとの相性が良く、有力なポストSi材料として再び脚光を浴びている。またSiよりも融点が低いため、プロセス温度の低減が可能である。

アモルファスIV族半導体の結晶化により得られる多結晶薄膜は薄膜トランジスタとして実用化され、ディスプレイ素子として重要な役割を演じている。アモルファスGeに金属元素を接触あるいは添加して熱処理を施すと、結晶化温度が著しく低下することが知られている⁽¹⁾。特にスズ(Sn)の添加は200°C以下での結晶化を誘起するため⁽²⁾、軟化温度の低いプラスチック基板上への成膜も可能となり、フレキシブルディスプレイへの応用が期待される。また、Sn濃度が6~10at%でバンド構造が間接遷移型から直接遷移型に変化することが報告されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。しかしながら、Ge-Sn合金はGe中のSnの固溶度が1at%程度の共晶系(共晶温度:231.1°C)で⁽⁶⁾、固溶限以上のSnは容易に析出することが問題となっている。

アモルファスGeを低温熱処理により結晶化させると、固溶限を超えるSnを含むGe多結晶薄膜が得られることが報

告されている⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾。Snの析出を抑制し、高Sn濃度GeSn多結晶薄膜を実現するには、アモルファスの構造変化および結晶化時のSnの挙動に関する知見が必要不可欠である。透過電子顕微鏡法(TEM)は組織や原子配列等の構造情報、組成や結合状態等の化学的情報を、試料の同じ場所から高い空間分解能で得ることができる。更に、加熱ホルダーを用いることにより、結晶化過程の「その場」観察が可能である。我々は、様々なアモルファスの結晶化過程をTEMにより調べている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾。本稿では、スパッタリング法で作製した厚さ40nmのアモルファスGeSn薄膜の熱処理および電子線照射による結晶化過程を、その場観察により調べた結果について紹介する。

2. アモルファス構造の電子線動径分布解析

直径約100mmのGeターゲット上に5mm×5mmのSnチップを置き、チップ枚数を変化させることによりSn濃度を制御した。高分解能像および電子回折図形より、得られたスパッタリング試料はアモルファスであること、エネルギー分散型X線分光法(EDX)よりアモルファスGe中には結晶の固溶限をはるかに超えるSnが含まれていることが確認された⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

アモルファスの構造は動径分布関数により評価されるが、この関数は回折手法により得ることができる。電子線は物質との相互作用がX線に比べると非常に大きく、波長が短いため、短時間で逆格子空間の広い範囲に渡る散乱情報の取得が可能である⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。図1(a)は、回折強度を定量解析することにより得られた還元干渉関数 $F(Q)$ である⁽²⁰⁾。強度に

*九州工業大学大学院工学研究院;教授(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)

**大阪府立大学大学院工学研究科;准教授

Behavior of Sn Atoms During Crystallization of Amorphous GeSn; Manabu Ishimaru* and Ryusuke Nakamura** (*Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. **Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)

Keywords: germanium-tin, amorphous, crystallization, transmission electron microscopy, in situ observations

2020年9月18日受理[doi:10.2320/materia.59.662]

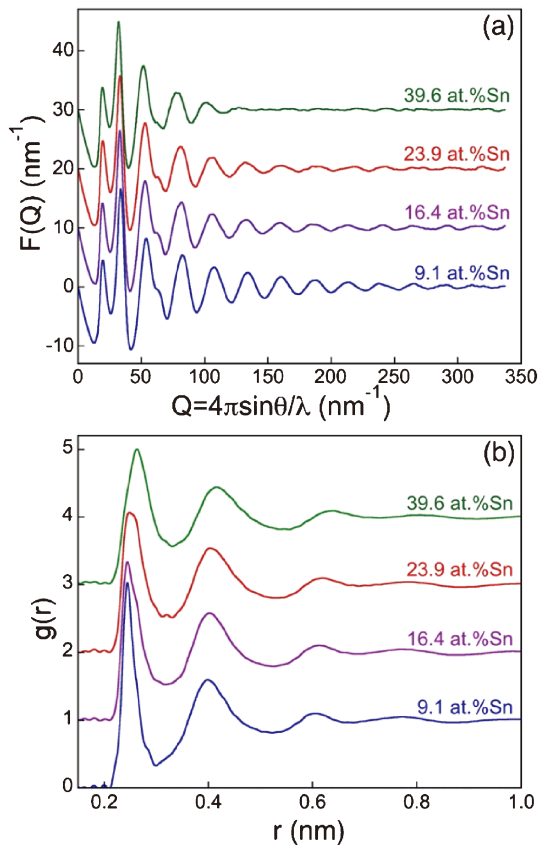


図1 異なるSn濃度を有するアモルファスGeSnから得られた(a)還元干渉関数 $F(Q)$ および(b)2体分布関数 $g(r)$.組成はEDXにより測定した.(オンラインカラー)

散乱ベクトル Q が掛けられているため高角度側の強度が強調されており、 <16.4 at% Sn 試料では $Q=320 \text{ nm}^{-1}$ まで十分な強度振動が見られる. Sn濃度が高くなると高散乱角側の強度振動が小さくなっている. 金属ガラスの様な金属結合を有するアモルファスでは高角側の散乱強度が著しく減衰することから⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾, Sn濃度の増加により金属的な結合が増えていると推察される.

$F(Q)$ をフーリエ変換することにより得られた2体分布関数 $g(r)$ を, 図1(b)に示す⁽²⁰⁾. $g(r)$ は, 任意の原子から距離 r 離れた位置に原子を見出す確率を表わしており, 1より大きい場合(小さい場合)は完全なランダム状態よりも原子の存在確率が大きい(小さい)ことを意味する. 長距離側で $g(r)$ は1に収束しており, 長距離秩序が欠如していることが分かる. 短範囲規則構造の存在を反映して, 顕著な第1および第2ピークがそれぞれ0.25および0.40 nm付近に存在し, 四面体配位の原子間距離と一致している. これらのピークはSn濃度の増加とともに長距離側に移動している. これは第1隣接においてGe-Ge原子対が減少し, Ge-SnおよびSn-Sn原子対が増加していることを意味している. なお, Sn濃度が高くなると0.30~0.32 nmの $g(r)$ が大きくなっており, 一部のSnはクラスターとして存在することが示唆される.

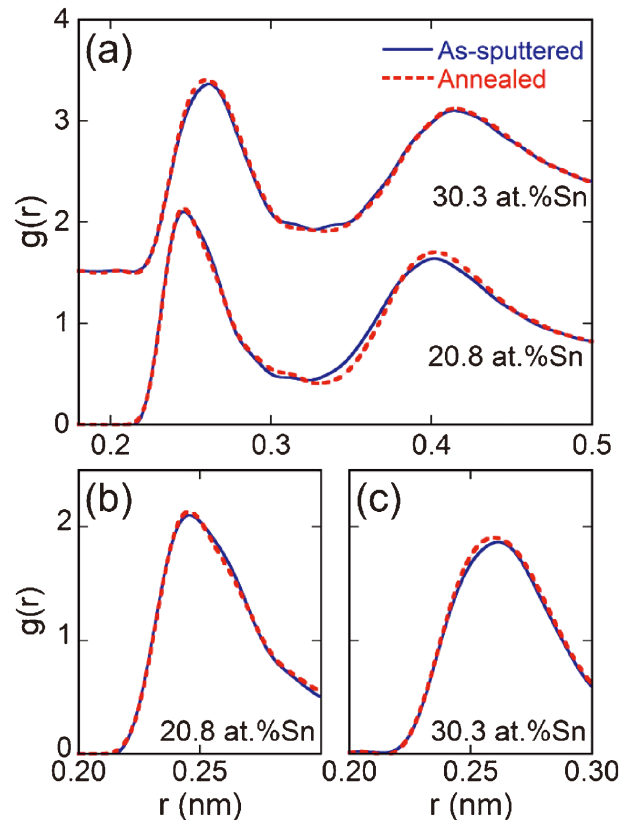


図2 (a)熱処理前(実線),熱処理後(破線)の2体分布関数および(b, c)第1ピークの拡大図. 20.8 at% Sn 試料では熱処理前後でピーク位置は同じであるが, 30.3 at% Sn 試料では熱処理によりSnが排出され, 原子間距離が短い側に第1ピークが移動する.(文献(20)より転載)(オンラインカラー)

3. 熱処理に伴うアモルファスの構造変化と結晶化

加熱ホルダーを用いてアモルファスGeSnの熱処理に伴う構造変化のその場観察を行った. 観察に際して, 加速電圧は300 kVとした. 後述する様に, 本物質では電子線照射によっても結晶化が誘起される. この場合の構造変化は電子励起効果により誘起され, 低加速電圧の時に顕著になる⁽¹⁹⁾. したがって, 今回の加熱実験の条件では結晶化に及ぼす電子線照射の影響は無視できる. 図2(a)は, アモルファスGeSnの熱処理前後の $g(r)$ である⁽²⁰⁾. 熱処理温度は, 20.8 at% Snの試料では230°C, 30.3 at% Snの試料では200°Cである. 前者の試料はGeSnの共晶温度(231°C)以上, 後者は共晶温度以下で結晶化した⁽⁶⁾. 2体分布関数を得るための回折図形は室温にて撮影している. 20.8 at% SnのアモルファスGeSnから得られた $g(r)$ の第2ピークは, 230°C熱処理試料(破線)の方がスパッタ試料(実線)よりも高くなっており, 構造緩和が起こっている. 一方, 30.3 at% Sn試料では熱処理前後でピークの高さはほぼ同じである.

第1ピークの拡大図を, 図2(b)および2(c)に示す. 20.8 at% Sn試料の $g(r)$ では, ピークトップ位置には顕著な変化

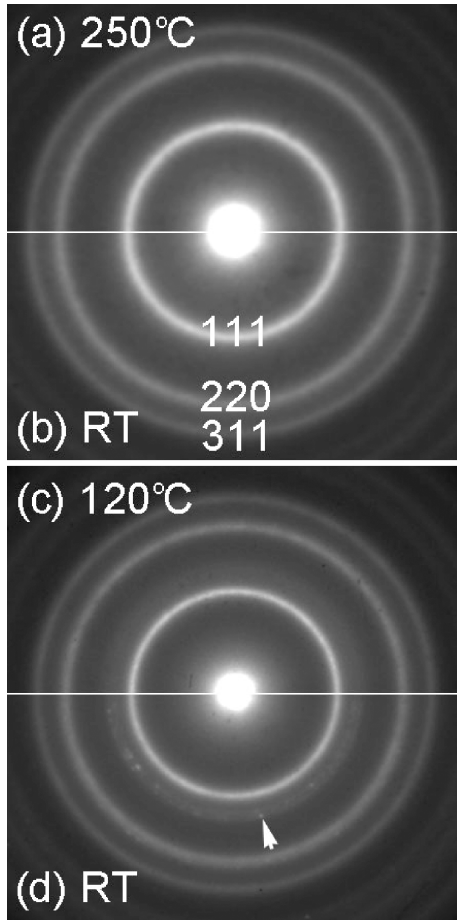


図3 (a, b) 20.8および(c, d) 40.9 at% Sn 試料の加熱、冷却に伴う構造変化. (a, c) は高温, (b, d) は室温で撮影した. デバイシェラーリングはダイヤモンド型構造により指数付けできる. 40.9 at% Sn 試料では120°Cにおいて液体 Sn によるハローリングが見られ, 室温では凝固によりブラッグ反射に変化する.

は見られなかった. 対照的に, 30.3 at% Sn 試料の第1ピークは, 熱処理後に短距離側に移動している. これは, 第1隣接において長い原子対(Ge-Sn と Sn-Sn)の数が減少していることを意味し, 熱処理によりアモルファス自身で相分解が起こっていることを示唆している. 第1ピーク位置の変化は, Sn 濃度の増加および結晶化の進行とともに顕著になることが確認された.

図3(a)は, 250°Cでの熱処理中に取得された20.8 at% Sn 試料の制限視野電子回折図形である⁽²⁰⁾. デバイシェラーリングが出現しており, 結晶化が起こっていることが分かる. リングは内側から, ダイヤモンド型構造の111, 220, 311反射に相当し, 第2相による反射は存在しない. この試料を室温まで冷却して撮影した電子回折図形を, 図3(b)に示す. この回折図形は図3(a)とほぼ同じであり, Sn 原子が Ge 格子の置換型サイトに組み込まれていることを示唆している. 120°Cで結晶化した40.9 at% Sn 試料の回折図形を, 図3(c)に示す. ダイヤモンド型構造によるデバイシェラーリングに加えて, 111リングの直ぐ外側に弱いハローリング

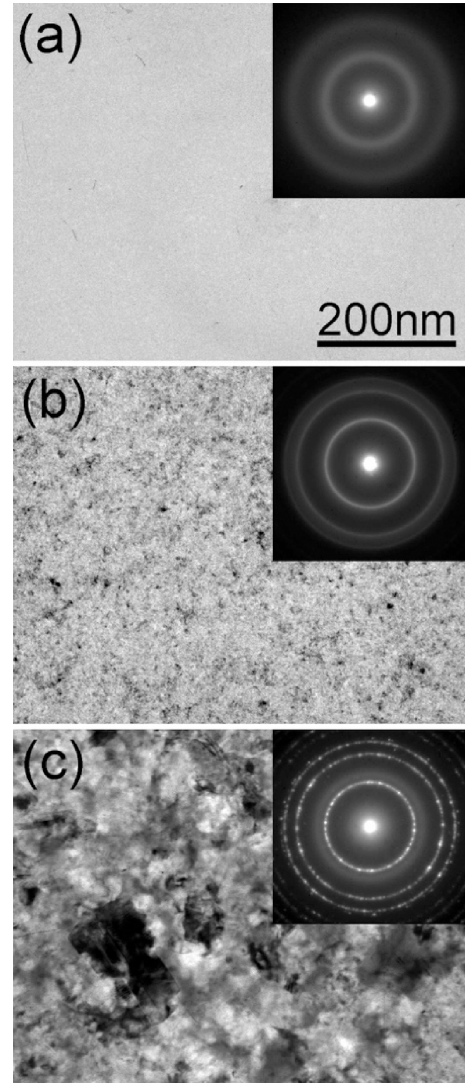


図4 21.7 at% Sn 試料の熱処理に伴うマイクロ組織および構造変化. (a) 240°C, (b) 260°C, (c) 300°C. (a) と (b) の間の温度で結晶化が起こっている. (c) の回折図形にはハローリングが現れており, マトリックスから排出された Sn が液体状態にあることを示している. (文献⁽²⁰⁾より転載)

が観測される. このことは, 共晶温度(231°C)より低い温度にもかかわらず, マトリックスから排出された Sn が熔融状態にあることを示唆している. この試料を室温まで冷却すると, β -Sn に対応するブラッグ反射が出現し(図3(d)), Sn の液相から固相への相変化が起こっていることが分かる. 熱処理時の Sn の振る舞いは2体分布関数の結果(図2)と一致している. 詳細な解析の結果, >25 at% Sn のアモルファス GeSn では結晶化前に相分離が起こることが確認された.

アモルファス状態で相分離が生じなかった<25 at% Sn 試料の結晶化過程をより詳細に調査した. 図4は, 21.7 at% Sn を含む GeSn の熱処理に伴うマイクロ組織および構造変化である⁽²⁰⁾. 図4(a)の240°Cで得られた回折図形はハローパターンを呈し, 明視野像には結晶による回折コントラストは見られない. すなわち, 共晶温度以上でアモルファス構造が

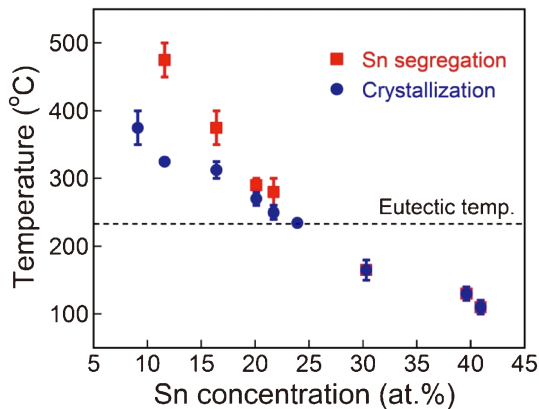


図5 結晶化温度(丸), Sn 排出温度(四角)のSn 濃度依存性. 破線は Ge-Sn 状態図の共晶温度を示している. 25 at%Sn を境に結晶化挙動が異なることが分かる. (文献(20)より転載)(オンラインカラー)

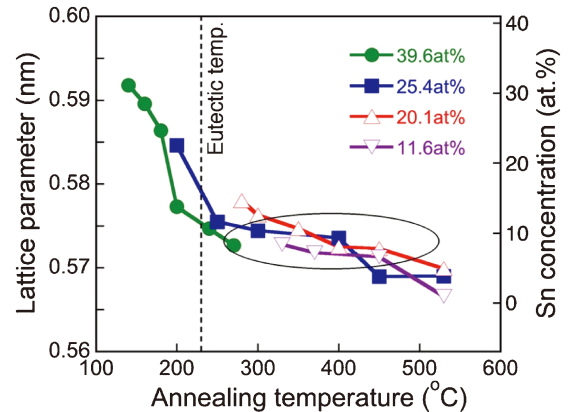


図6 熱処理に伴う格子定数および Sn 濃度の変化. 凡例は, 熱処理前アモルファス GeSn の Sn 濃度. Sn 濃度はベガード則により見積もった. 丸で囲った温度領域では, 固溶度よりも Sn 濃度が高いにも関わらず, Sn の排出が抑制されている. (文献(20)より転載)(オンラインカラー)

維持されている. 一方, 260°Cで熱処理した試料の回折図形にはデバイシェラーリングが現れ, 明視野像には結晶による回折コントラストが観測される(図4(b)). 更に高温で熱処理を施すと, この連続的なリングパターンは不連続なスポットパターンに変化し(図4(c)), 結晶粒が成長していることを示している. 実際, 対応する明視野画像には100 nm以上の結晶粒が確認された. 図4(c)の回折図形の111リングの外側にはハローリングが出現しており, マトリックスから放出されたSnが液体として存在していることが示唆される. 同様な挙動は, 16.4 at%Sn試料の結晶化過程でも観察されている⁽²⁶⁾.

図5は, 異なるSn濃度を有するアモルファスGeSnの結晶化温度である. 熱処理に際しては, 20~50°C刻みで温度を連続的に上昇させ, 試料を特定の温度で10分間保持した. (図2と図5の結晶化温度の違いは, 熱処理過程の違いに起因するが, 詳細は原著論文⁽²⁰⁾を参考にされたい.)アモルファスGeの結晶化温度は400~650°C⁽²⁷⁾であるが, アモルファスGeSnはそれより低い温度で結晶化し, 結晶化温度はSn濃度の増加とともに低下する. 特に, 25 at%Sn以上では結晶化温度は共晶温度(231°C)よりも低くなっている.

図5には, マトリックスからSnが排出される温度もプロットしている. 液体Snによるハローリングの強度は弱すぎるため, 結晶化後に試料を室温から高温まで繰り返し熱処理することにより, Snの排出される温度を決定した. 25 at%Sn以上の試料では, Snの排出が結晶化と同時に生じる. 図2(b)の2体分布関数において, 相分離はアモルファス状態で既に誘発されていることが確認されており, この結果は妥当である. 結晶化温度とSn排出温度の差はSn濃度が低くなるほど大きくなる. Ge/Si基板上にエピタキシャル成長させた結晶GeSnについてもSnの挙動が調べられており, 12 at%Snの結晶GeSnでは350°CでSnの排出が起こることが報告されている⁽²⁸⁾. 同じSn濃度のアモルファスGeSnでは480°CまでSnの排出が抑制されており, アモルファスの再結晶が高Sn濃度GeSn固溶体を得るのに効果的な方法であ

ることを示唆している.

図6は, 結晶化したGeSnの室温における格子定数と熱処理温度の関係である⁽²⁰⁾. 凡例には, EDXで測定したアモルファス状態の初期Sn濃度を示している. 共晶温度以下で結晶化した試料では格子定数が結晶化後に急激に減少しており, GeSn結晶からのSn原子の排出が顕著である. 25.4 at%Sn試料の格子定数は結晶化直後に大幅に減少するが, 250°Cから400°Cの範囲ではその減少は小さい. 格子定数のわずかな減少は, 共晶温度以上で結晶化する11.6および20.1 at%SnのGeSnでも同様の温度範囲で確認された.

ベガード則を用いて格子定数からSn濃度を見積もった. Geおよび α -Sn(いずれもダイヤモンド型構造)の格子定数は, それぞれ0.5658 nmおよび0.6493 nmと仮定した. 結晶化直後でSnがほとんど析出していない試料(<25 at%Sn)においても, 格子定数から推定されるSn濃度は, EDXにより見積もったアモルファスGeSnスパッタ試料の濃度より低い. この原因として, ベガード則からのずれ⁽²⁹⁾および標準試料を用いていないことによるEDXの定量誤差が挙げられる. このため, 図6のSn濃度は, Geマトリックスに含まれる最小量であると考えられる. 丸で囲んだ温度領域ではSn濃度が7~10 at%の範囲で変化しておらず(温度ウィンドウ), Sn排出が抑制されていることが示唆される.

アモルファスからの結晶化により, 固溶限を超えるSnがダイヤモンド型構造のGeに置換的に組み込まれることが明らかとなった. ただし, 結晶化直後のGeSn結晶の粒径は数nmであり(図4(b)), キャリアの粒界散乱により十分な性能を引き出せない可能性がある. Takeuchiら⁽¹⁰⁾は, 粒径20~30 nmの多結晶 $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ 膜が高いキャリア移動度を示すことを報告している. 今回見出されたSnの排出が抑制される温度(400°C)にて12.0 at%SnのアモルファスGeSn薄膜の熱処理を行ったところ, 9.9 at%のSnを含む30~50 nmのGeSn結晶が得られた⁽²⁰⁾. このことは, 温度ウィンド

ウを使用することにより、Sn 濃度の高い粗大 GeSn 結晶を形成できることを示唆している。

4. 電子線照射下における液体媒介結晶化

照射場を利用した材料創製技術は非熱的過程で平衡状態から離れた材料を実現することが可能である。例えば、アモルファスアルミナ (Al_2O_3) は 700°C まで安定に存在するが⁽¹⁴⁾、電子線下では室温照射で準安定相の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化する⁽¹⁵⁾。また、我々は Ge が電子線照射により高速で結晶化する、いわゆる爆発的結晶化が誘起されることを確認している⁽³⁰⁾。GeSn についても電子線照射により結晶化が誘起される。電子線照射誘起結晶化は電子励起効果により生じているが、詳細については他の解説記事⁽³¹⁾⁽³²⁾を参照にされたい。

図 7 は、24 at% Sn のアモルファス GeSn に室温で 100 keV の電子ビームを照射した時の構造変化である⁽³³⁾。結晶化の臨界フラックス ($5.2 \times 10^{21} \text{ e/m}^2\text{s}$) で照射された試料では、照射領域全体で均一に結晶化が起こっている (図 7 (a))。結晶領域の拡大像 (図 7 (b)) より、直径が 10 nm 以下の微細なナノ結晶の形成が確認された。図 7 (c) は、より高いフラックス ($2.5 \times 10^{22} \text{ e/m}^2\text{s}$) で照射された試料の明視野像である。中央部 (領域 I) の小さな結晶粒は大きな結晶 (領域 II) に囲まれており、不均一な微細構造が得られた。同様の構造は、シングルショットレーザーにより結晶化させた Ge 薄膜でも観察されている⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾。図 7 (d) は、領域 I から取得した拡大像であるが、直径が 100 nm を超えるナノ結晶が形成されている。以下、低フラックスおよび高フラックスで生成されるナノ結晶を、それぞれ「微細ナノ結晶」および「粗大ナノ結晶」と呼ぶ。粗大ナノ結晶を囲む大きな結晶は、後述する様にサイズが数百ナノメートルから数マイクロメートルであるため、領域 II の結晶を「マイクロ結晶」と呼ぶ。

図 8 (a) は、微細ナノ結晶領域 (領域 I) から得られた制限視野電子回折図形である。ダイヤモンド型構造のデバイシェラーリングに加え、一番内側の 111 リングのすぐ外側には弱いハローリングが存在する。このことは、Ge マトリックスから排出された Sn がアモルファスあるいはナノ結晶として存在することを示唆している。図 7 (c) の領域 I から得られた回折図形でも同様のデバイシェラーリングが得られるが、粗大ナノ結晶による強いブラッグ反射が重なっている (図 8 (b))。111 リングの直ぐ外側には $\beta\text{-Sn}$ による反射が観察される。一方、図 7 (c) の領域 II から得られた電子回折図形は単結晶によるパターンを示した。例えば、図 8 (c) の回折図形は、ダイヤモンド型構造の (110) 逆格子面に対応する。この回折図形は直径が約 $0.6 \mu\text{m}$ の領域から取得されており、結晶領域の外側部分で顕著な粒成長が起こっていることを示している。図 8 (c) の回折図形には四角形で示した様に方位の異なる 2 つの (110) パターンが重なっており、双晶が存在することが分かる。EDX 測定の結果、領域 II のマイクロ結晶は 15~20 at% Sn の濃度を有することが確認された⁽³³⁾。

今回観察された不均一な組織の形成過程を明らかにするた

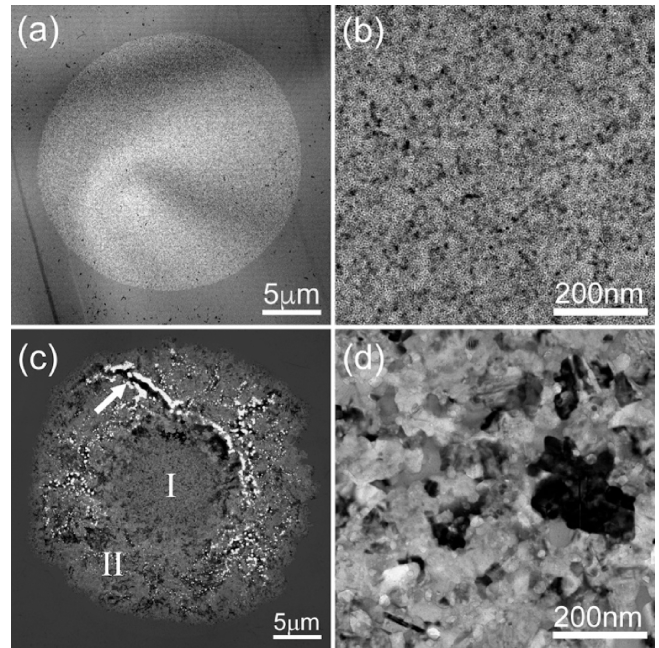


図 7 100 keV の電子線照射により結晶化した 24 at% Sn 試料の明視野像。照射フラックスは (a, b) 5.2×10^{21} , (c, d) $2.5 \times 10^{22} \text{ e/m}^2\text{s}$ 。 (a) では照射領域全体で微細ナノ結晶が出現するのに対し、(c) では粗大ナノ結晶 (領域 I)、マイクロ結晶 (領域 II) から成る不均一な組織が形成されている。(c) の矢印で示した所は最終結晶化部に相当する。(b, d) 照射領域の中心付近の拡大図。(文献(33)より転載)

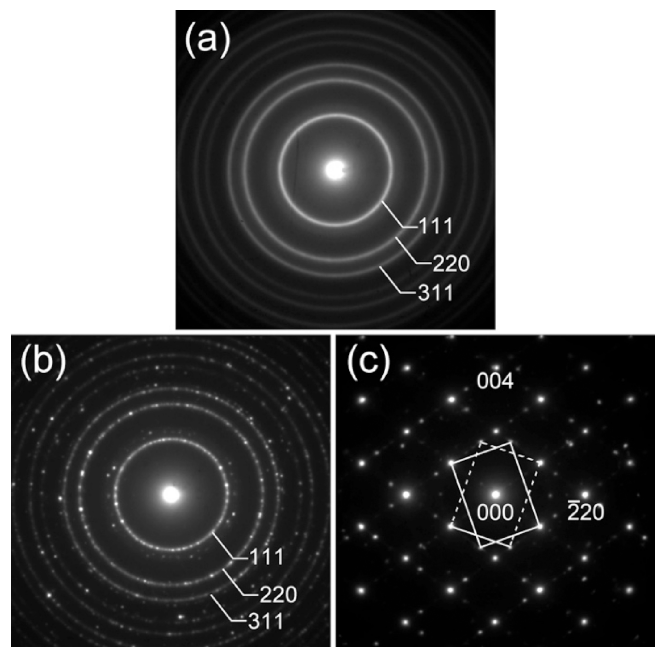


図 8 (a) 微細ナノ結晶、(b) 粗大ナノ結晶、(c) マイクロ結晶領域から得られた制限視野電子回折図形。(a) ではダイヤモンド型構造の 111 リングの直ぐ外側にハローリングが存在するのに対し、(b) では同じ位置に $\beta\text{-Sn}$ によるブラッグ反射が見られる。(c) の単結晶パターンは双晶の存在を示している。(文献(33)より転載)

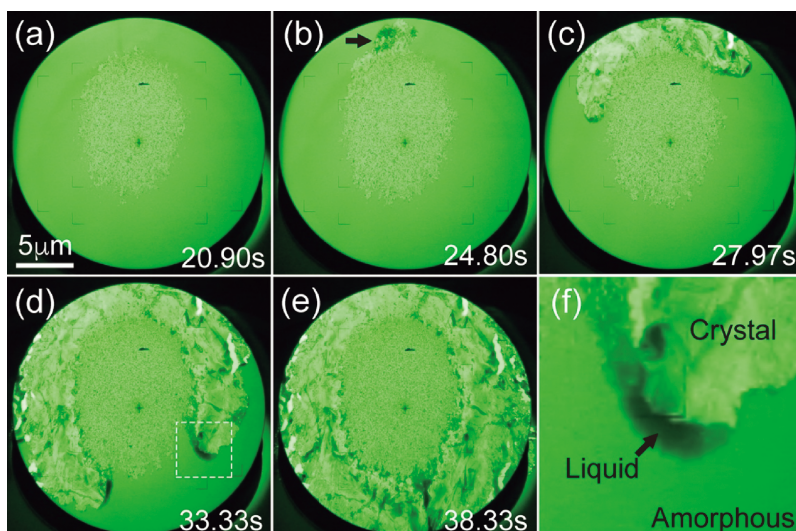


図9 (a-e) 24 at%Sn 試料の電子線照射誘起結晶化過程のスナップショット．照射領域の中心付近で粗大ナノ結晶粒が生成した後に (b) の矢印の所からマイクロ結晶が発生し，粗大ナノ結晶領域を取り囲むように結晶化が進行する．(f) (d) の四角の領域の拡大図．結晶とアモルファスの間に液体と思われるコントラストが存在する．(オンラインカラー)

めに，電子線照射下での構造変化のその場観察を行った．観察に際しては，蛍光板に映し出された像をデジタルカメラにより直接記録した(動画は文献(33)を参照)．図9は，24 at%SnのアモルファスGeSnにフラックス約 2×10^{22} e/m²sで電子線照射を施した時の結晶化過程のスナップショットである．結晶化が始まった時間を「0秒」としている．臨界フラックス以上では，照射領域の中心付近で結晶の核生成が生じ，外側に向かって結晶化が徐々に進行する(図9(a))．その後，粗大ナノ結晶領域に隣接して突然大きな結晶粒が現れ(図9(b)の矢印)，領域Iを取り囲むように急速な結晶化が起こる(図9(c, d))．結晶化はアモルファス/結晶界面で進行し，時計回りと反時計回りに進む結晶成長先端部が接すると結晶化が完了する(図9(e))．

24 at%のSnを含むアモルファスGeSnは，熱処理により約230°Cで結晶化する⁽²⁰⁾．これに対して，電子線照射による温度上昇は小さく，Snの融点までは上昇していない⁽¹⁹⁾⁽³³⁾．実際，アモルファスAl₂O₃に蒸着したインジウム(融点：156°C)が，電子線照射実験により溶融しないことを確認している⁽¹⁵⁾．更に，照射領域の電子線強度は，ビームの中心付近で最大値をとるガウス分布となっているが，急速な結晶化は照射領域の外側，すなわちフラックスが小さい所で起こっている．これらの結果は，領域IIにおけるマイクロ結晶の形成は温度上昇によるものではないことを示唆している．

図9(f)は，図9(d)の四角で囲った領域を拡大したものである．結晶成長先端部は全体的にぼんやりとした黒いコントラストを呈し，結晶の様な顕著な回折コントラストは見られない．このことは，結晶化先端部に液体が存在することを示唆している．アモルファスおよび液体のコントラストは原子番号と密度に依存するため，結晶化先端部はアモルファスマトリックスよりも重い元素から構成されていると考えられ

る．またEDX測定の結果，結晶化終端部(時計回りと反時計回りに進む結晶成長先端部が接した所)はSnの濃度が著しく高くなっていることが確認され，液体Snの形成を支持している．

上述した様に領域Iから得られた電子回折図形(図8(a))にはアモルファスあるいはナノ結晶によるハローリングが観察された．このことは一旦形成した液体Snが凝固したことを示唆している．排出されたSnは電子線照射下では過冷却液体状態で存在し，結晶化の進行とともに蓄積する．液体Snの量がある臨界値を超えると，粗大ナノ結晶からマイクロ結晶の形成へと成長モードが変化し，領域IIの組織が形成されると考えられる．この妥当性を検証するため14 at% Snおよび31 at% SnのアモルファスGeSnに100 keVの電子線を室温にて照射した．前者では照射領域にて結晶核生成がランダムに生じ，領域Iに相当する組織が得られた．これとは対照的に，後者では核生成と同時に結晶/アモルファス界面の黒いコントラストを伴って急速に結晶化が進行し，領域IIの組織が得られた．(動画は文献(33)を参照)．この結果は液体Snを介してマイクロ結晶が形成されていることを支持するものである．

5. まとめと今後の展望

本稿では，熱処理および電子線照射によるアモルファスGeSnの結晶化過程を透過電子顕微鏡その場観察により調査した結果を紹介した．Ge中のSnの固溶度は約1 at%であるため，結晶化に伴い相分離が生じる．Snの析出を抑制し，高Sn濃度GeSn結晶を実現するには結晶化時におけるSnの挙動に関する知見が必要であるが，我々は25 at%以上のSnを含むアモルファスGeSnでは，熱処理，電子線照射いずれの場合もアモルファス状態で相分離が生じていること

を確認している⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽³³⁾。Ge から排出された Sn は共晶温度以下で液体状態にあることが明らかとなったが、100℃以上の大きな過冷却の原因は不明である。

通常の熱処理の場合、Sn 析出を抑制しながら 25 at% Sn 以上の GeSn 多結晶薄膜を得ることは困難であると考えられる。一方、電子線照射誘起結晶化においては、結晶/アモルファス界面に存在する過冷却液体 Sn を介して、粗大な結晶が急速に成長し、Sn は最終結晶化部に偏析することが確認された。この現象を制御することにより、熱処理試料よりも高濃度の Sn を含んだ GeSn 粗大結晶を実現できると考えられ、現在研究を進めている。

本研究の遂行に当たって、保田英洋教授(大阪大学超高压電子顕微鏡センター)、木村俊樹氏(九州工業大学大学院修士課程、現：日立金属)、東山将士氏(九州工業大学大学院修士課程、現：日立製作所)、稲永航平(九州工業大学大学院修士課程、現：トヨタ自動車)、本村 凌(九州工業大学大学院修士課程)、奥川将行博士(大阪府立大学大学院博士課程、現：大阪大学大学院)の協力を得た。電子線照射実験は、大阪大学超高压電子顕微鏡センターにおける「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム(大阪大学ナノテクノロジー設備共用拠点)」の支援を受けて実施された。本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(B)(課題番号：19H02463)および九州工業大学「他大学との研究施設利用等による共同研究支援事業」の支援を受けた。

文 献

- (1) W. Knaepen, S. Gaudet, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. J. Sweet and C. Lavoie: *J. Appl. Phys.*, **105** (2009), 083532 (7 pages).
- (2) S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi and M. Sakashita: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16** (2015), 043502 (22 pages).
- (3) K. Alberi, J. Blacksberg, L. D. Bell, S. Nikzad, K. M. Yu, O. D. Dubon and W. Walukiewicz: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 073202 (4 pages).
- (4) R. Chen, H. Lin, Y. Huo, C. Hitzman, T. I. Kamins and J. S. Harris: *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011), 181125 (3 pages).
- (5) W. Du, S. A. Ghetmiri, B. R. Conley, A. Mosleh, A. Nazzal, R. A. Soref, G. Sun, J. Tolle, J. Margetis, H. A. Naseem and S.-Q. Yu: *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014), 051104 (4 pages).
- (6) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).
- (7) R. R. Lieten, S. Decoster, M. Menghini, J. W. Seo, A. Vantomme and J.-P. Locquet: *ECS Trans.*, **50** (2013), 915-920.
- (8) R. R. Lieten, J. W. Seo, S. Decoster, A. Vantomme, S. Peters, K. C. Bustillo, E. E. Haller, M. Menghini and J.-P. Locquet: *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013), 052106 (5 pages).
- (9) K. Toko, N. Oya, N. Saitoh, N. Yoshizawa and T. Suemasu: *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015), 082109 (4 pages).
- (10) W. Takeuchi, N. Taoka, M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima: *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015), 022103 (4 pages).
- (11) R. Matsumura, H. Chikita, Y. Kai, T. Sadoh, H. Ikenoue and M. Miyao: *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015), 262106 (5 pages).
- (12) M. Kim, W. Fan, J.-H. Seo, N. Cho, S.-C. Liu, D. Geng, Y. Liu, S. Gong, X. Wang, W. Zhou and Z. Ma: *Appl. Phys. Express*, **8** (2015), 061301 (4 pages).

- (13) M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang and W. J. Weber: *J. Appl. Phys.*, **104** (2008), 033503 (5 pages).
- (14) R. Nakamura, T. Shudo, A. Hirata, M. Ishimaru and H. Nakajima: *Scr. Mater.*, **64** (2011), 197-200.
- (15) R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Nakajima: *J. Appl. Phys.*, **113** (2013), 064312 (7 pages).
- (16) M. Okugawa, R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Numakura: *J. Appl. Phys.*, **120** (2016), 134308 (7 pages).
- (17) R. Takase, M. Ishimaru, N. Uchida, T. Maeda, K. Sato, R. R. Lieten and J.-P. Locquet: *J. Appl. Phys.*, **120** (2016), 245304 (9 pages).
- (18) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, M. Ishimaru and H. Yasuda: *J. Appl. Phys.*, **128** (2020), 015303 (9 pages).
- (19) T. Kimura, M. Ishimaru, M. Okugawa, R. Nakamura and H. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017), 100307 (3 pages).
- (20) M. Higashiyama, M. Ishimaru, M. Okugawa and R. Nakamura: *J. Appl. Phys.*, **125** (2019), 175703 (8 pages).
- (21) Y. Hirotsu, M. Ishimaru, T. Ohkubo, T. Hanada and M. Sugiyama: *J. Electron Microsc.*, **50** (2001), 435-442.
- (22) M. Ishimaru, I.-T. Bae, Y. Hirotsu, S. Matsumura and K.E. Sickafus: *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002), 055502 (4 pages).
- (23) M. Ishimaru: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **250** (2006), 309-314.
- (24) A. Hirata, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, T. Hanada and V. Z. Bengus: *Phys. Rev. B*, **74** (2006), 214206 (9 pages).
- (25) A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya and A. Inoue: *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 144205 (6 pages).
- (26) M. Higashiyama, M. Ishimaru, M. Okugawa and R. Nakamura: *Proc. Mater. Sci. Technol.* 2018 (MS&T18) (2018), 284-287.
- (27) Z. H. Cao, P. Liu, X. K. Meng, S. C. Tang and H. M. Lu: *Appl. Phys. A*, **94** (2009), 393-398.
- (28) P. Zaumseil, Y. Hou, M. A. Schubert, N. von den Driesch, D. Stange, D. Rainko, M. Vigilio, D. Buca and G. Capellini: *APL Mater.*, **6** (2018), 076108 (10 pages).
- (29) A. V. G. Chizmeshya, M. R. Bauer and J. Kouvetakis: *Chem. Mater.*, **15** (2003), 2511-2519.
- (30) M. Okugawa, R. Nakamura, H. Numakura, A. Heya, N. Matsuo and H. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019), 045501 (6 pages).
- (31) 石丸 学, 仲村龍介: 日本結晶学会誌, **61** (2019), 29-34.
- (32) 石丸 学, 仲村龍介: 顕微鏡, **54** (2019), 126-130.
- (33) K. Inenaga, R. Motomura, M. Ishimaru, R. Nakamura and H. Yasuda: *J. Appl. Phys.*, **127** (2020), 205304 (9 pages).
- (34) G. C. Egan, T. W. Heo, A. Samanta and G. H. Campbell: *Acta Mater.*, **179** (2019), 190-200.
- (35) L. Nikolova, M. J. Stern, J. M. MacLeod, B. W. Reed, H. Ibrahim, G. H. Campbell, F. Rosei, T. LaGrange and B. J. Siwick: *J. Appl. Phys.*, **116** (2014), 093512 (9 pages).
- (36) M. K. Santala, S. Raoux and G. H. Campbell: *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015), 252106 (5 pages).

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

石丸 学
 1994年 3月 九州大学大学院総合理工学研究科博士課程修了
 1994年 4月 九州大学工学部助手
 2000年 5月 大阪大学産業科学研究所助教(准教授)
 2013年 4月- 現職
 専門分野：透過電子顕微鏡法による構造解析
 ◎照射場と材料の相互作用を利用した材料創製およびアモルファス材料の構造解析に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



石丸 学 仲村龍介