電子励起効果によるアモルファス物質の低温結晶化

九州工業大学大学院工学府物質工学専攻 石丸 学

大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野 仲村龍介

Manabu ISHIMARU and Ryusuke NAKAMURA: Low Temperature Crystallization of Amorphous Materials by Electron Excitation Effects

Since irradiation often induces atomic configurations far from the equilibrium state, knowledge of structural changes under radiation environments is of technological importance for controlling the physical properties of materials. In addition, the processing temperature for synthesizing materials can be significantly reduced by athermal processes of irradiation. In this article, we report electron-beam-induced crystallization processes of amorphous germanium-tin and alumina studied by transmission electron microscopy. In both cases, critical fluence and flux for inducing the crystallization became small with decreasing the accelerating voltage, suggesting that electron excitation processes play an important role for the amorphous-to-crystalline phase transformation.

1. はじめに

材料の物理的性質は、原子配列やわずかに添加した機能元素の分布に強く依存するため、機能発現のメカニズムを明らかにするには析出物や欠陥などの構造情報および組成や結合状態などの化学的情報の取得が必要不可欠である。透過電子顕微鏡法を中心とした電子顕微鏡技術は、これらの情報を対象物の同じ場所からナノスケールという高い空間分解能で、高精度に同時に測定することができる。このため、新規機能性材料・構造材料の研究開発には欠かすことができない重要な技術の1つとなっている。

材料評価の側面とは別に、電子顕微鏡は照射環境下における材料挙動の調査にも利用されている。材料が電子線、イオンビーム、中性子線などの照射場に曝されると欠陥が導入され、欠陥蓄積に伴い機械的性質や電気的性質などの材料特性が劣化する。このため、照射環境下に曝される原子力材料では、照射場と物質の相互作用に関する研究が古くから行われている。¹⁾ さまざまなエネルギー粒子のうち、イオン照射の場合は比較的大きな欠陥(カスケード)が形成されるのに対し、電子線照射では格子間原子や空孔などの比較的小さな点欠陥が材料に導入されるため、照射挙動の本質に迫ることができる。²⁾⁻⁵⁾ 加えて、電子顕微鏡では電子線照射下における構造変化を直接観察することができるため、照射エネルギー、フラックス、温度などの外部因子を変化させ、欠陥形成や挙動の詳細を原子スケールで調べることが可能である。

以上は、照射損傷という負の側面を明らかにする研究

であるが、例えば半導体への不純物ドーピングのように、量子ビーム技術は機能制御や材料創製という正の側面にも利用されている。特に、照射場を利用すると、新規機能性の可能性を秘めた平衡状態から離れた原子配列を実現することができる。われわれは、さまざまなセラミックスおよび半導体材料の照射誘起構造変化を、透過電子顕微鏡法により調べている。⁶⁾⁻⁹⁾ 本稿では、電子線照射によるアモルファス物質の低温結晶化に関する最近の研究成果について紹介する。

2. 高濃度のSnを含むGeSn結晶の低温合成

ゲルマニウム(Ge)にスズ(Sn)を添加したGeSnは、SiやGeよりも高いキャリア移動度を示すため、高性能薄膜トランジスターのチャネル材料への応用が考えられている。また、Sn濃度が10 at.%程度になると間接遷移型から直接遷移型にバンド構造が変化する。このため、高効率太陽電池やIV族半導体ベース発光素子への展開も期待され、日本を中心に精力的な研究がなされている。¹⁰⁾ この際、Ge結晶中へのSnの固溶度は1 at.%程度であるため、過飽和に添加されたSnが熱処理に伴い析出することが問題となっている。結晶Geに固溶限以上のSnを導入するため、分子線エピタキシーなどの非平衡プロセスが用いられている。

アモルファスからの結晶化技術は、通常の手法では得ることが難しい材料組織や原子配列を実現することができる。例えば、約10 nmのサイズを有する非常に均一なナノクリスタルからなるFe系軟磁性合金(FINEMET®)¹¹⁾ は、アモルファスリボンの結晶化により作製されている。GeSnに関しても、アモルファスの結晶化により平衡状

態図の固溶限以上のSnをGe中に導入する試みがなされている。九州大学のグループは、レーザーによる局所アニールにより180℃で約10 at.% SnのGeSnの高速成長に成功している。¹²⁾ また、筑波大学のグループはアモルファスGe薄膜にSnを堆積した2層膜を70℃で100時間熱処理することにより、25 at.% SnのGeSnを実現している。¹³⁾

われわれは、非熱的過程により材料改質が可能な電子線照射を用いて、スパッタリング法により作製したアモルファスGeSnの結晶化を試みた。¹⁴⁾ スパッタリングに際してはGeターゲット上にSnチップ(5 mm×5 mm)を置き、チップ枚数を変化することによりSn濃度を制御した。その結果、10～40 at.% SnのアモルファスGeSnが得られ、顕著な結晶や相分離が存在しないことが電子回折実験および高分解能像観察により確認された。¹⁴⁾ アモルファスのより詳細な構造情報を得るため、回折強度 $I(Q)$ を定量解析することにより電子線動径分布解析を行った。¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ 図1aは、16.4 at.% Sn試料の電子回折図形から得られた干渉関数 $i(Q) = \frac{\langle I(Q) - N \langle f^2(Q) \rangle}{N \langle f(Q) \rangle^2}$ に散乱

ベクトル $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d}$ を掛けた還元干渉関数 $F(Q) = Qi(Q)$ である。ここで、 N は全原子数、 $f(Q)$ は原子散乱因子、 λ は電子線の波長である。強度に散乱ベクトル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、 $Q = 320 \text{ nm}^{-1}$ まで十分な強度振動が見られる。 $Qi(Q)$ をフーリエ変換することにより還元動径分布関数 $G(r) = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty w(Q) Qi(Q) \sin(Qr) dQ$ を得た。ここで、 r は実格子空間における距離である。 $w(Q)$ は有限の積分区間で強度が滑らかに0になるようにするための窓関数で、ここでは $\frac{1}{1 + \exp(\frac{Q-a}{b})}$ (a, b は定数)とした。得られた $G(r)$ では r が大きくなると0に収斂しており、長距離秩序がないことを示している(図1b)。第1および第2ピークは、それぞれ0.25および0.40 nmに存在し、ダイヤモンド型構造を有する結晶Geの原子間距離と一致する。一方、第3原子間距離(0.47 nm)に相当する位置にはピークが存在せず、アモルファスIV族半導体の特徴¹⁹⁾⁻²²⁾を再現している。図1bに挿入図として第1ピークの拡大図を示しているが、長距離側に肩が存在することがわかる。この肩はダイヤモンド型構造のGe-Sn原子対の結合長(0.263 nm)と一致する。このことは、第1隣接においてGeとSnが混合していることを示唆している。

図2aは、20.0 at.% SnのアモルファスGeSnに電子線を照射した後の電子回折図形である。ハローリングはデバイシェラーリングに変化しており、照射により結晶化が誘起されていることがわかる。出現したリングは内側からダイヤモンド型構造の111, 220, 311反射で指数付けでき、それ以外の反射は存在しない。すなわち、Ge結晶の置換サイトにSnが取り込まれている。一方、40.2 at.% Sn試料においてもダイヤモンド型構造によるリングが出現するが、その直径は図2aのものより小さくなって

図1 スパッタリング試料から得られた(a)還元干渉関数 $F(Q)$ および(b)還元動径分布関数 $G(r)$ 。(a) Reduced interference function and (b) reduced radial distribution function obtained from the as-sputtered amorphous GeSn. (b)の挿入図は第1ピークの拡大図で、実線はGe-Ge (0.245 nm), 破線はGe-Sn (0.263 nm), 一点鎖線はSn-Sn (0.281 nm)の第1原子間距離である。エネルギー分散型X線分光法により見積もったSn濃度は16.4 at.%である。

図2 電子線照射により結晶化したGeSnから得られた電子回折図形。(Electron diffraction patterns of GeSn crystallized by electron-beam irradiation.) エネルギー分散型X線分光法により見積もった照射前のアモルファスGeSnの組成は(a) 20.0 at.% Snおよび(b) 40.2 at.% Snである。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。

おり、格子定数が大きいことがわかる。これは原子半径の大きなSn原子がGe結晶格子中に取り込まれていることを示唆している。ダイヤモンド型構造を有するGe($a = 0.35658$ nm)および α -Sn(0.35658 nm)の格子定数を用いて、ベガード則によりSn濃度を見積もったところ、図2aでは14.7、図2bでは29.7 at.%Snとなった。なお、図2bにおいては111リングの外側にハローリングが出現している。このハローリングの位置は β -Snの反射が出現する位置と一致しており、Snがナノ結晶あるいはアモルファスとして析出していることが示唆される。すなわち、Sn濃度が高くなると結晶化と同時に相分離が起こっている。

図3は、Sn濃度と結晶化に必要な照射速度（フラックス）の関係で、加速電圧75 kVおよび125 kVで電子線を照射した。フラックスを徐々に上げ、ハローリングがデバيشェラーリングに変化した時を結晶化に必要な臨界フラックスとした。Sn濃度の増加に伴い、結晶化に必要な照射量は小さくなる。また、加速電圧が小さいほうが結晶化の臨界フラックスが小さいことが明らかとなった。照射環境下における材料の損傷過程は、「はじき出し効果」と「電子励起効果」によるものに大別される。前者はターゲット原子が弾性的に変位されるのに対し、後者はエネルギー粒子が非弾性散乱によりターゲットの電子系を励起して損傷が形成される。電子線照射の場合、加速電圧が大きい場合にははじき出し効果、低い場合には電子励起効果が顕著になる。アモルファスGeSnの結晶化に必要なフラックスは75 kVのほうが125 kVよりも小さいことから、電子励起効果により結晶化が誘起されたと考えられる。

さらなる確認のため、電子によるはじき出しエネルギーを計算した。質量 M のターゲット原子が、加速電圧 E の電

子から受け取る最大エネルギー T_m は $T_m = 2E(E + 2m_0c^2)/Mc^2$ である。ここで、 m_0 は電子の静止質量、 c は光速である。75 kVで電子線が照射されたとき、Geは2.4 eV、Snは1.5 eVのエネルギーを受ける。アモルファスGeを電子線により結晶化するのに必要な変位エネルギーは7.2 eV($E = 200$ kV)であることが報告されているが²³⁾ われわれの照射条件での変位エネルギーはこれよりも小さい。すなわち、今回見出された結晶化は、はじきだし効果により誘起されたものでないと結論できる。

電子線照射時の温度上昇 T は、 $T = W_0 [1 + 2 \ln(R/r_0)] / 4\pi l_0 k$ ($W_0 = eV\rho_0\pi r_0^2$) で見積もることができる。²⁴⁾⁻²⁶⁾ ここで、 W_0 はエネルギーの全吸収能、 R は試料を載せているグリッド孔の大きさ (6.4×10^{-5} m)、 r_0 は照射領域の直径 (2.5×10^{-7} m)、 l_0 は試料厚さ (4.0×10^{-8} m)、 k は熱伝導度 (5.1×10^{-1} Wm⁻¹K⁻¹²⁷⁾)、 e は吸収されるエネルギーの割合 (通常、0.01)、 V は加速電圧、 ρ_0 は電流強度である。本研究の照射条件では、加速電圧75 kV、電流密度 8.8×10^2 A/m²の場合、温度上昇は10℃以下である。すなわち、電子励起効果により高濃度のSnを含むGeSn結晶が室温程度で実現されている。なお、得られたGeSnの粒径は10 nm以下であり、GeSnの性能を引き出せていない可能性がある。一方、粒径20 ~ 30 nmの多結晶Ge_{0.98}Sn_{0.02}膜が高いキャリア移動度を示すことが報告されている。²⁸⁾ 今後、照射条件などを最適化することにより、粒径を大きくする必要がある。

3. 電子線照射下におけるアモルファスAl₂O₃の結晶化過程

酸化物ポーラス材料は、触媒や分離膜としての応用が見込まれており、多くの研究がなされている。これらの酸化物ポーラス材料は、陽極酸化などの化学的処理のようにトップダウン的な方法により作製されている。一方、われわれは酸化物におけるアモルファスと結晶間の密度差を利用して、ボトムアップのアプローチからポーラス材料を作製している。²⁹⁻³³⁾ この方法では、アモルファスに含まれる自由体積が集合することにより、自発的なポーラス化が生じる。実際、アモルファスAl₂O₃に対して700℃で1時間の熱処理を施すことによりアモルファス母相中にボイドが形成され、さらに高温で熱処理を施すと、アモルファスは γ 相に結晶化し、それに伴いボイドのサイズが大きくなる。²⁹⁾ 同様なナノポーラス化および結晶化は電子線照射によっても誘発される。³³⁾ ここでは、アモルファスAl₂O₃の電子線照射誘起構造変化について述べる。

図4は、スパッタリングにより作製したアモルファスAl₂O₃に200 kVの電子線を照射したときの構造変化を示したものである。スパッタリング試料の制限視野電子回折図形はハローパターンを呈しており、薄膜はアモル

図3 異なるSn濃度を有するアモルファスGeSnの結晶化に必要な照射速度（フラックス）。(Critical flux for recrystallization of amorphous GeSn with different Sn concentrations.) 加速電圧は75 kV (丸) および125 kV (四角)。Sn濃度が大きくなると結晶化に必要なフラックスは小さくなる。(Copyright (2017) The Japan Society of Applied Physics)

図4 電子線照射に伴うアモルファス Al_2O_3 の構造変化. (Structural evolution of amorphous Al_2O_3 under electron-beam irradiation.) (a) 未照射, (b) $1.8 \times 10^{25} \text{ e/m}^2$, (c) $3.6 \times 10^{25} \text{ e/m}^2$, (d) $4.5 \times 10^{25} \text{ e/m}^2$ 照射試料. 照射時の加速電圧は 200 kV である. (文献³³⁾より転載)

ファス構造を有することがわかる(図4a). これに $1.8 \times 10^{25} \text{ e/m}^2$ の電子線照射を施すと, 結晶による回折コントラストが見られ, 回折図形中にもデバイシェラーリングが出現する(図4b). さらに, 照射を施すとボイドの形成が顕著になるとともに(図4c), 結晶粒が粗大化する(図4d). 得られた結晶は γ 相で, 熱処理試料のものと一致する.

電子線照射によるアモルファス Al_2O_3 の結晶化は, ほかの研究者によっても報告されている.^{34), 35)} Murray らは, 照射時の温度上昇が結晶化に寄与していると指摘している.³⁴⁾ しかしながら, アモルファス Al_2O_3 は 700°C で1時間の熱処理を施してもアモルファス構造を保っており,²⁹⁾ 照射時の温度上昇で結晶化が起こるとは考え難い. 実際, アモルファス Al_2O_3 薄膜にインジウム(融点: 157°C)を蒸着して電子線照射を行ったところ, Al_2O_3 の結晶化が起こっても, インジウムは融解しないことが確認された.³³⁾ すなわち, 電子線照射下でのアモルファス Al_2O_3 の結晶化は, 温度上昇で生じたものではないと結論できる.

図5は, 結晶化に必要な照射量のエネルギー依存性を示したものである. 縦軸はログスケールであるが, エネルギーが低いほど結晶化に必要な照射量は小さくなり, 結晶化が起こりやすくなっていることがわかる. 加えて, 電子線照射において結晶 Al_2O_3 中のアルミニウムおよび酸素のはじき出しに必要な加速電圧は, それぞれ200および290 kVであり,³⁶⁾ アモルファス Al_2O_3 においても100 kV以下の加速電圧では, はじき出しは起こらないと推察される. 以上より, アモルファス Al_2O_3 の結晶化は電子励起効果により引き起こされていると考えられる. 一方, 高エネルギー側では結晶化の照射量が飽和しているが, 電子励起による結晶化とはじき出しによるアモル

図5 結晶化に必要な電子線照射量の加速電圧依存性. (Critical electron fluence for crystallization as a function of the energy of incident electrons.) 加速電圧が低くなると, 結晶化に必要な照射量は小さくなる. (文献³³⁾より転載)

図6 照射前後の2体分布関数. (Atomic pair-distribution functions before and after electron-beam irradiation.) 第1ピークの高さは結晶化後に低くなっており, 通常とは異なる挙動を示す. (文献³³⁾より転載)

ファス化が競合していることを示唆している.

結晶化に伴う構造変化を, 電子線動径分布解析法により調べた. 図6は, アモルファス Al_2O_3 に対して100 kVの電子線を $1.4 \times 10^{23} \text{ e/m}^2$ 照射したときの2体分布関数 $g(r) = \frac{G(r)}{4\pi r \rho_0} + 1$ (ρ_0 : 原子の数密度) の変化である. 照射前試料の $g(r)$ では顕著な第1ピークと2つに分かれた第2ピークが見られるが, これらはそれぞれ Al-O, O-O, Al-Al の結合に相当している. O-O および Al-Al に対応するピークは結晶化に伴い顕著になり, 長距離のピークも出現している. 第1ピークの高さは密度にも影響を受けるが, 結晶では規則性が向上するため一般にピークは上昇する. これに対して図6では結晶化後に第1ピークが低くなっており, 通常の挙動とは異なる.

照射に伴う連続的な構造変化を明らかにするため, 2体分布関数における第1ピークの拡大したものを, 図7

図7 電子線照射に伴う2体分布関数の第1ピークの変化。(Changes of the first peak in the atomic pair-distribution function as a function of fluence.) 数値は照射量を示しており、単位は 10^{22} e/cm 2 である。9.6 $\times 10^{22}$ e/m 2 以上の照射では、アモルファス母相中に結晶相が出現している。(文献³³⁾より転載)

に示す。0および 14×10^{22} e/m 2 は、それぞれ初期状態のアモルファスおよび最終状態の γ 相から得られたもので、図6に対応する。電子線照射の初期(照射量： 1.2×10^{22} e/m 2)では、第1ピークは未照射試料よりもいったん大きくなるが、さらに照射を施すとピークは低くなる。 3.0×10^{22} e/m 2 の電子線を照射した試料の電子回折図形はハローパターンを呈するのに対し、 7.2×10^{22} e/m 2 の電子線を照射した試料ではデバイシェラーリングが出現することが確認された。これより、照射量が大きくなるに伴いピークが低くなる。同様なアモルファス構造の変化は、加速電圧300 kVでの照射においても見られた。多根らは、アモルファス Al_2O_3 中の基本構造ユニットと密度の関係を分子動力学法により調べている。³⁷⁾その結果、アモルファス Al_2O_3 の基本構造ユニットとしては AlO_4 、 AlO_5 が多数存在するのに対し、 AlO_6 はわずかであること、密度が大きくなると(結晶状態に近づく)と) AlO_4 ユニットの割合は減少するのに対し、 AlO_6 ユニットは増加することを見出している。結晶化に際しては AlO_5 のユニットが消失するが、その際のボンドの切断と AlO_6 への再配列が照射初期の2体分布関数に見られた第1ピークの増大に対応していると考えられる。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は AlO_4 (minor)と AlO_6 (major)で構成され、ボンド長の短い前者と長い後者の2つのピークに分離する。照射量の増大、すなわち結晶化の進展に伴ってピークが低下するのは、分離した2つのピークが重なってブロードになっているためと考えられる。

4. おわりに

本稿では、電子線照射によるアモルファス物質の結晶化に関する最近の研究成果について報告した。アモルファスには結晶のような長周期の規則性が存在しないため構造解析は困難で、照射環境下におけるアモルファス自身の構造変化はほとんど調べられていない。われわれは、電子回折法を用いて動径分布解析を行った。本手法では、高エネルギー電子線の短い波長により、逆格子空間の広い領域にわたって散乱情報を取得することが可能である。その結果、照射前のアモルファスにおける構成元素の結合状態および照射に伴うアモルファスの構造変化を検出することができた。本研究では、制限視野電子回折法により、比較的広い領域からのアモルファスの平均構造情報を取得している。一方、電子顕微鏡では原子スケールの極細束ビームを発生することが可能で、クラスターの検出に有効である。実際、平行度の高い高輝度のオンゲストロームビームを用いることにより、アモルファス中のナノスケール不均一性の検出に成功した事例も最近報告されている。^{38),39)}

結晶化のメカニズムに関しては、加速電圧が小さい程、アモルファス GeSn および Al_2O_3 の結晶化に必要なフラックスや照射量が小さくなることを見出し、本物質の結晶化に際して電子励起効果が重要な役割を演じていることを明らかにした。照射時の温度上昇は小さく、非熱的過程により結晶化が低温で誘起されることを確認した。電子励起効果を利用した材料創製は非平衡状態の原子配列を低温で合成するのに有効であり、電子線だけでなく放射光を用いた研究成果も報告されている。⁴⁰⁾

謝 辞

GeSn の研究に関しては、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)、奥川将行氏(大阪府立大学大学院博士課程)の協力を得た。 Al_2O_3 の分子動力学シミュレーションには多根正和氏(大阪大学産業科学研究 所准教授)に協力頂いた。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供用拠点)」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：16H04518)および九州工業大学「他大学との研究施設利用などによる共同研究支援事業」の支援を受けた。

文 献

- 1) 石野 栞：照射損傷(原子力工学シリーズ8)、東京大学出版会(1979)。

- 2) J. Yamasaki, S. Takeda and K. Tsuda: *Phys. Rev. B* **65**, 115213 (2002).
- 3) K. Arakawa, K. Ono, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi and H. Mori: *Science* **318**, 956 (2007).
- 4) M. Ishimaru, I. -T. Bae and Y. Hirotsu: *Phys. Rev. B* **68**, 144102 (2003).
- 5) M. Ishimaru, Y. Zhang, S. Shannon and W. J. Weber: *Appl. Phys. Lett.* **103**, 033104 (2013).
- 6) M. Ishimaru, Y. Hirotsu, M. Tang, J. A. Valdez and K. E. Sickafus: *J. Appl. Phys.* **102**, 063532 (2007).
- 7) M. Ishimaru, Y. Zhang and W. J. Weber: *J. Appl. Phys.* **106**, 053513 (2009).
- 8) M. Ishimaru: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 191908 (2010).
- 9) S. Adachi, M. Ishimaru, Y. Sina, C. J. McHargue, K. E. Sickafus and E. Alves: *Nucl. Instrum. Meth. B* **358**, 136 (2015).
- 10) S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi and M. Sakashita: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 043502 (2015).
- 11) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- 12) R. Matsumura, H. Chikita, Y. Kai, T. Sadoh, H. Ikenoue and M. Miyao: *Appl. Phys. Lett.* **107**, 262106 (2015).
- 13) K. Toko, N. Oya, N. Saitoh, N. Yoshizawa and T. Suemasu: *Appl. Phys. Lett.* **106**, 082109 (2015).
- 14) T. Kimura, M. Ishimaru, M. Okugawa, R. Nakamura and H. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 100307 (2017).
- 15) Y. Hirotsu, M. Ishimaru, T. Ohkubo, T. Hanada and M. Sugiyama: *J. Electron Microsc.* **50**, 435 (2001).
- 16) M. Ishimaru, I. -T. Bae, Y. Hirotsu, S. Matsumura and K. E. Sickafus: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 055502 (2002).
- 17) M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and M. Takashima: *J. Appl. Phys.* **95**, 8130 (2004).
- 18) M. Ishimaru: *Nucl. Instrum. Meth. B* **250**, 309 (2006).
- 19) K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang and S. C. Moss: *Phys. Rev. B* **60**, 13520 (1999).
- 20) S. Kugler, G. Molnár, G. Petö, E. Zsoldos, L. Rosta, A. Menelle and R. Bellissent: *Phys. Rev. B* **40**, 8030 (1989).
- 21) M. Ishimaru, S. Munetoh and T. Motooka: *Phys. Rev. B* **56**, 15133 (1997).
- 22) M. Ishimaru, M. Yamaguchi, and Y. Hirotsu: *Phys. Rev. B* **68**, 235207 (2003).
- 23) I. Jencic, I. M. Robertson and J. Skvarc: *Nucl. Instrum. Meth. B* **148**, 345 (1999).
- 24) M. Liu, L. Xu and X. Lin: *Scanning* **16**, 1 (1994).
- 25) X. -W. Du, M. Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1108 (2003).
- 26) C. L. Chen, K. Arakawa and H. Mori: *Scr. Mater.* **63**, 1013 (2010).
- 27) D. G. Cahill and R. O. Pohl: *Phys. Rev. B* **37**, 15 (1988).
- 28) W. Takeuchi, N. Taoka, M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka and S. Zaima: *Appl. Phys. Lett.* **107**, 022103 (2015).
- 29) R. Nakamura, T. Shudo, A. Hirata, M. Ishimaru and H. Nakajima: *Scr. Mater.* **64**, 197 (2011).
- 30) R. Nakamura, K. Tanaka, M. Ishimaru, K. Sato, T. J. Konno and H. Nakajima: *Scr. Mater.* **66**, 182 (2012).
- 31) R. Nakamura, M. Ishimaru, A. Hirata, K. Sato, M. Tane, H. Kimizuka, T. Shudo, T. J. Konno and H. Nakajima: *J. Appl. Phys.* **110**, 064324 (2011).
- 32) R. Nakamura, M. Ishimaru, K. Sato, K. Tanaka, H. Nakajima and T. J. Konno: *J. Appl. Phys.* **114**, 124308 (2013).
- 33) R. Nakamura, M. Ishimaru, H. Yasuda and H. Nakajima: *J. Appl. Phys.* **113**, 064312 (2013).
- 34) J. Murray, K. Song, W. Huebner and M. O'Keefe: *Mater. Lett.* **74**, 12 (2012).
- 35) C. Pan, P. Shen and S. -Y. Chen: *J. Cryst. Growth* **299**, 393 (2007).
- 36) S. J. Zinkle and C. Kinoshita: *J. Nucl. Mater.* **251**, 200 (1997).
- 37) M. Tane, S. Nakano, R. Nakamura, H. Ogi, M. Ishimaru, H. Kimizuka and H. Nakajima: *Acta Mater.* **59**, 4631 (2011).
- 38) A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari and M. W. Chen: *Science* **341**, 376 (2013).
- 39) A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. W. Tan, T. Fujita and M. W. Chen: *Nature Commun.* **7**, 11591 (2016).
- 40) K. Sato, H. Yasuda, S. Ichikawa, M. Inamura, K. Takahashi, S. Hata, S. Matsumura, S. Anada, J. -G. Lee and H. Mori: *Acta Mater.* **154**, 284 (2018).

プロフィール

石丸 学 Manabu ISHIMARU
九州工業大学大学院工学府物質工学専攻
Department of Materials Science and Engineering,
Kyushu Institute of Technology
〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1
1-1 Sensui, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550,
Japan
専門分野：回折結晶学
現在の研究テーマ：照射場と材料の相互作用を
利用した構造制御に関する研究

仲村龍介 Ryusuke NAKAMURA
大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学
分野
Department of Materials Science, Osaka Prefecture
University
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531,
Japan
専門分野：材料組織学
現在の研究テーマ：アモルファス薄膜材料の結
晶化、固体材料中の拡散など