

軽量高効率近赤外光電素子のための Ge 双晶超格子の形成にむけて

結晶欠陥物性学部門、材料照射工学部門*

大野裕、米永一郎、徳本有紀、沓掛健太郎、井上耕治*、清水康雄*

概要

半導体の双晶粒界が周期配列した双晶超格子は Γ 点近傍における光学応答（吸収・発光）の増加やバンドギャップ変調、粒界方向の偏光に対する選択応答など新機能が発現しうる。また、双晶粒界は不純物と相互作用し、新規な機械的・電子的特性の発現や非平衡なナノ構造体の形成・安定化に寄与しうる。本研究では、1) 双晶粒界の構造および不純物との相互作用の理解、2) 相互作用を用いた双晶構造の形成・制御、を目指した。

1) に関し、ダングリングボンドを内包せずかつ副次的な欠陥の汚染がない $\Sigma 3\{111\} \cdot \Sigma 9\{114\}$ 双晶粒界を導入し、intrinsic な不純物の集積能を空間分解能 0.4nm で評価した。前者は不純物が集積せず、後者は Si より原子半径が大きな不純物原子が集積した。集積能は不純物の種類と粒界の微細構造に依存した。集積の起源は電子的な相互作用ではなく、ボンドひずみを介した弾性的な相互作用が支配的だと結論された。ボンドひずみの観点で不純物ごとの集積能が系統的に理解されつつある。

2) に関し、B 原子と $\Sigma 3\{111\}$ の相互作用を利用した MBE 法による Ge $\Sigma 3\{111\}$ 双晶粒界の自己形成を試みた。既に Si で実用化された手法であるが、形成はまだ実現していない。今後の 1) の成果も踏まえて、他の添加不純物で形成を試みたい。

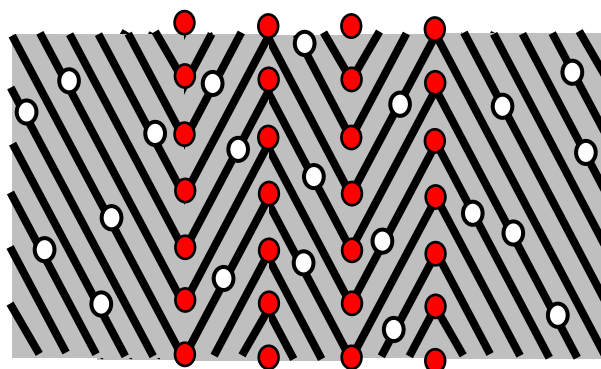
はじめに

隣接する同一構造の結晶粒に対し、それぞれの結晶方位が粒界面に対し鏡像関係にある構造を双晶とよぶ。その粒界（双晶面）が周期的に配列すると、サブバンドがバルク結晶のエネルギーバンド分散を逆格子空間の双晶面周期に対応する逆格子点で折り返した分散を持つ、双晶超格子となる。双晶面の周期が制御できれば間接遷移型半導体のサブバンドが直接遷移型となり、 Γ 点近傍における光学応答（吸収・発光）の飛躍的な増加やバンドギャップ変調、粒界方向の偏光に対する選択的応答など新機能が発現しうるということが理論的に示された[1]。実際に、著者らは $\Sigma 3\{111\}$ 双晶面がナノメーター間隔で偶発的に周期配列した AlAs 系の間接遷移型半導体において、双晶超格子による発光を初めて報告した[2]。その発光効率は AlAs 系の直接遷移型半導体よりも高く、放射光のエネルギーおよび偏光方向は超格子の構造に依存した[3]。

一方、粒界面を含む結晶はその不完全性より余剰なエネルギーを持つが、そのエネルギーは不純物の偏析・析出を介した微視的な構造変化で減少し、その構造変化はマクロな電気・機械的特性に影響を与える。粒界面へ集積したドーパント原子や金属原子は、腐食や割れなど機械的特性の改善[4]や、ナノスケールの導線やショットキー・pn 素子、電荷補償・反射防止層などのエレクトロニクスやスピントロニクスへ応用[5, 6]が期待されている。また、粒界と不純物の相互作用は非平衡なナノ構造体の形成および安定化に寄与する[7]。これら不純物の集積機構の理解には個々の粒界の形状・構造・組成を原子・電子レベルで評価する必要性があり、実験的な困難からまだ包括的な理解には至っていない。これまで著者らは、チョクラルスキー（CZ）結晶成長法により転位など副次的な欠陥の影響の無い構造の制御された粒界を意図的にシリコン（Si）結晶に導入し、高分解能透過電子顕微鏡（TEM）法、3次元アトムプローブ法および第一原理計算の併用により、同一粒界における

原子・電子構造および組成をナノスケールで精密解析し、不純物の集積能をボンドひずみの観点で議論してきた。また、微小領域での電気・光学的特性を評価する手法を開発し[8]、粒界などへの応用を進めている。

双晶粒界との相互作用が小さく適度な移動度と固溶度を持つ不純物原子を利用すると、構造制御された双晶超格子の形成が期待できる[9]。また、双晶粒界と不純物の相互作用を利用し特定の不純物を偏析・析出させることで、粒界面での新規機能の付与も期待できる。本研究では、1) 双晶粒界の構造および不純物との相互作用の微視的理解、2) 相互作用を用いた機能性双晶構造の形成・制御、を目指した。



機能性双晶(イメージ)

1) に関して、意図的に導入した“純粋な”双晶粒界と不純物の相互作用の定量評価を進めた。2) に関して、構造制御された双晶の形成を試みた。分子線エピタキシー (MBE) 法で $\text{Si}\{111\}$ 成長中に p 型ドーパントのボロン (B) による表面修飾と熱処理を繰り返すと双晶面の周期が制御された $\Sigma 3\{111\}$ 双晶超格子が自発的に形成される[9]。この超格子は、I) 高温での B の添加により再構成表面を形成、II) その表面をテンプレートとして基板と $\Sigma 3\{111\}$ 双晶面を持つ Si 結晶粒を低温で成長、III) 粒成長後の熱処理で粒界内の過飽和な B 原子を表面へ拡散・析出させて再び再構成表面を形成、の過程を繰り返して形成される。この自発的形成機構のゲルマニウム (Ge) への応用を試みた。Ge は近赤外光の吸収に伴う光電効果を利用して高効率タンデム型太陽電池に利用されるが、間接遷移型半導体のため単位体積当りの光電効率が低く (低い吸収係数)、また効率に影響する転位の密度が比較的高い問題を抱える。Ge 双晶超格子は欠陥フリーでバルク結晶に比べ桁以上高い吸収係数が見込めるため、素子重量が従来の 1/10 以下の軽量高効率太陽電池の実現が期待できる。また、Ge は Si ベースの高速光通信デバイスの受光素子材として近赤外光による光電効果の利用が期待されており、そのデバイス応用も可能である。Ge 双晶超格子はバンド間遷移により $2\mu\text{m}$ 前後の波長の光を放出する直接遷移型半導体となるため、この波長域の光を放射する小型軽量で低消費電力の固体レーザーへも応用できる。この波長のレーザー光は生物に対し安全性が高く (アイセーフ波長)、 CO_2 排出量の空間分布や航空機前方の乱気流分布検出などのリモートセンサ、また、細胞イメージングやバイオマーカー検出など医療・環境分野の計測装置に応用される中赤外波長可変光源の励起光などへ展開が期待できる。

実験方法の概略

1. 双晶粒界と不純物原子の相互作用

Ge と同じダイヤモンド構造を持つ Si 結晶には、CZ 結晶成長法により転位など副次的な欠陥の汚染が無い粒界を意図的に導入できる[D]。この“純粋な”粒界を用い、個々の粒界の形状・構造・組成の評価に加え、電子的機能の評価した。収束イオンビーム (FIB) 加工により孤立した粒界を含む試料を作成し、同一粒界に対して原子構造とモフォロジーを TEM 法で、組成分布を 3 次元アトムプローブ法で精査した。第一原理計算に基づく理論的な考察を加え、粒界と点欠陥の相互作用を原子・電子レベルで評価した。さらに、相互作用の起源とその大きさを定量評価した。

2. $\Sigma 3\{111\}$ 粒界とBの相互作用を利用したGe $\{111\}$ 双晶の形成

Si $\{111\}$ 基板の上に600℃で数原子層成長したGe表面へホウ素 (B) を添加すると、 $\Sigma 3\{111\}$ 双晶のテンプレートとなりうる $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造が形成される [10]。本研究では、Ge $\{111\}$ 基板表面へのB原子の添加により、 $\Sigma 3\{111\}$ 双晶粒界を持つGe結晶の成長を試みる。Si双晶では高温ほどB原子の拡散の影響により双晶構造の成長が不安定化することから [9]、Ge結晶薄膜のMBE成長温度の下限に近い400℃から600℃の範囲で実験した。

成果 1 : 双晶粒界と不純物の相互作用

1-1 3次元アトムプローブ-TEM複合法による粒界集積の定量評価法 [発表論文 D]

電界蒸発により1原子層ずつ2次元組成分布を測定し深さ方向への拡張で3次元組成分布を得る3次元アトムプローブ法は、原子レベル (空間分解能サブ nm) で高感度 (最小検知濃度 0.002~0.0002 at. %) に任意の不純物の3次元分布が測定できる。そのため、Si粒界近傍における組成分布の定量評価に応用されてきた [11-13]。しかし、粒界の存在は不純物の集積として確認されたため、集積が観測されない場合、不純物が粒界と相互作用しない (集積しない) のか試料に粒界が存在しないのか直接は判断できなかった。そこで本研究はTEM・走査電子顕微鏡 (SEM) およびFIB加工の併用により、粒界を任意の幾何学配置で内包するアトムプローブ用ニードル試料を作成し (図1、2)、結晶の対称性を反映してSiの2次元組成分布に現れる晶帯軸パターンの変化より粒界位置を同定する手法を確立した (図3)。この手法により、任意の大傾角粒界に対して、不純物の集積が無い場合でも3次元組成分布の評価が可能となった。

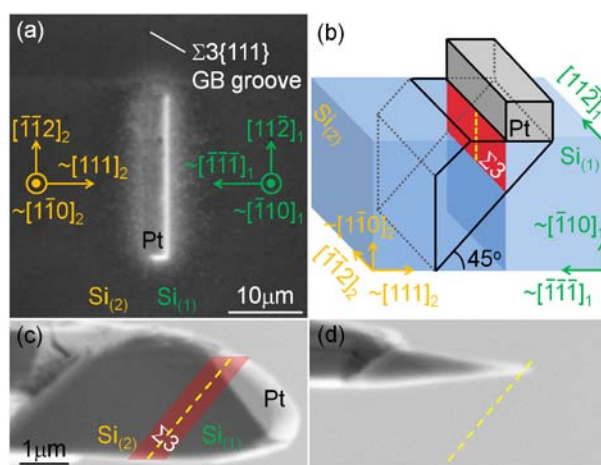


図1 TEM試料とアトムプローブ用ニードル試料の作成例。(a) エッチング法で露頭した粒界に保護用の白金 (Pt) を蒸着し、(b、c) その場 SEM-FIB 加工で粒界を含む多角柱を切り出す。純粋な大傾角粒界はSEMで直接は観察できないが、TEM観察でPtに対する粒界位置とモフォロジーを同定し (図2)、(d) 粒界が先端付近に残るようにアトムプローブ用ニードル試料に加工する。
(文献[D]より)

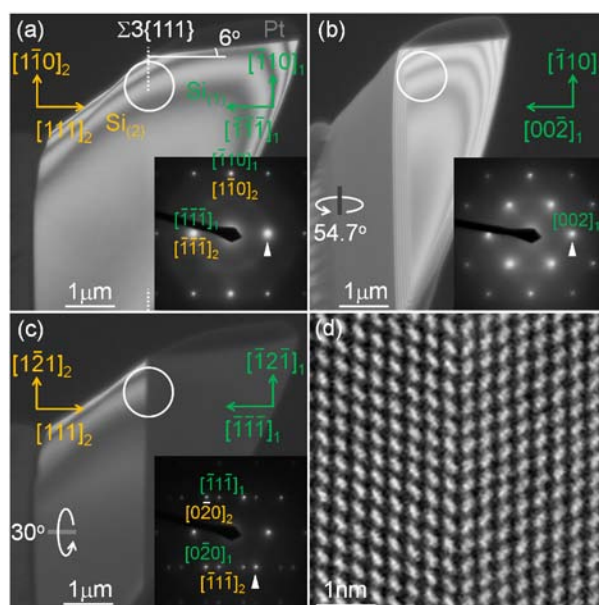
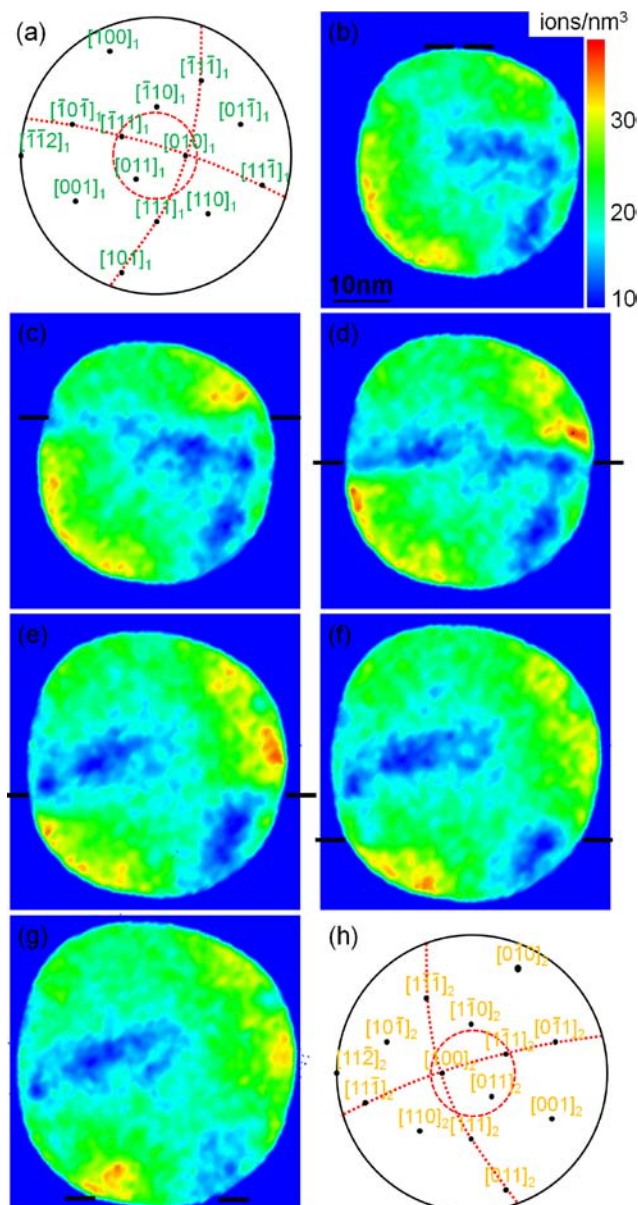


図2 FIB加工法で作成した粒界試料のTEM観察例。(a-c) 暗視野TEM観察により粒界の位置とモフォロジー、および粒界近傍に転位や析出物など副次的な構造欠陥が無いことを確認する。(d) 高分解能TEM観察により粒界の原子配列を同定する。

(文献[D]より)

図3 3次元アトムプローブ法による Si $\Sigma 3\{111\}$ 粒界位置の同定例。レーザー光照射によりニードル先端表面の Si 原子が電界放射されるが、表面の位置ごとの放射原子数は表面原子密度の違いを反映する。低次の晶帯軸近傍では密度が低いため、透過電子回折図形と類似な晶帯軸パターンがニードル軸と垂直な Si 原子の2次元濃度分布に現れる。パターンは結晶の方位に依存するため、ニードル端に粒界がある、すなわち2つの結晶粒が共存する場合、対応するパターンが同時に現れる。2つのパターンの境界として粒界位置を厳密に同定できる。ニードル先端から異なる距離における粒界位置を同定し、粒界の3次元分布を得る。

(a, h) ニードル試料端に共存する2つの Si 結晶粒に対応する、ニードル端よりニードル軸に沿って眺めたステレオ図。点線部は周囲に比べて原子密度が低い。アトムプローブではニードル軸から約30度まで観察できる(図の円内のみ観測)。(b→g) ニードル先端から20, 30, 40, 50, 60, 70nmのニードル軸と垂直な面内における Si 原子の2次元濃度分布。ニードル軸に対し粒界が傾斜しており、距離の変化と共に晶帯軸パターンの境界位置が変化する。(図の実線が粒界位置)。(文献[D]より)



1-2 $\Sigma 3\{111\}$ および $\Sigma 9\{114\}$ 粒界集積の定量評価 [発表論文 A, B, D, E]

CZ 結晶育成法で複数の $\Sigma 3\{111\}$ 粒界を意図的に結晶に導入すると [D]、伝播面の異なる2つの粒界の相互作用により $\Sigma 9\{114\}$ 粒界が自己形成された (図4(a))。As-grown 結晶において、これらの粒界を調べた。暗視野 TEM 法で粒界部にステップや転位など構造欠陥は見られなかった。また、フォトルミネセンス (PL) マップでコントラストを示さず、粒界は深い準位を形成するダングリングボンドを含まないと考えられた (図4(b))。育成中に p 型および n 型ドーパントの B および砒素 (As)、中性不純物の酸素 (O) をドーブした。アトムプローブ用試料は FIB 法で作成したが、その過程で n 型ドーパントのガリウム (Ga) と中性不純物の炭素 (C) がわずかに混入した。構造欠陥に汚染されていない粒界における、これら5種の不純物原子の分布を3次元アトムプローブ法で評価した。さらに、その試料を切り出した領域の隣接領域より同じ粒界を含んだ結晶箔片を FIB 法で切り出し、約 80 nm の膜厚に薄膜化した。この薄片を用いて粒界の原子配列に関するデータを TEM で取得し、そのデータに基づき第一原理計算で最安定な原子配列モデルを構築した。

図4 (a) エッチピット法により露頭した $\Sigma 3\{111\}$ と $\Sigma 9\{114\}$ 粒界の光学像。図中の粒界面方位は電子後方散乱 (EBSD) 法により同定。
(b) $\Sigma 9\{114\}$ と (c) $\Sigma 3\{111\}$ 粒界の PL マップ。図中の実線が粒界位置。

(文献[E]より)

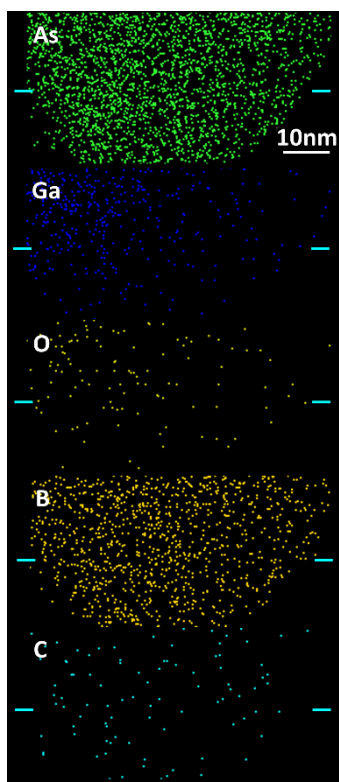
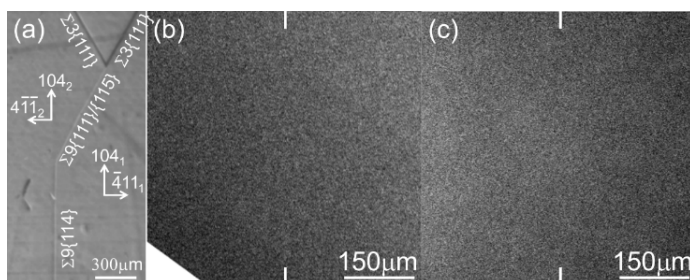
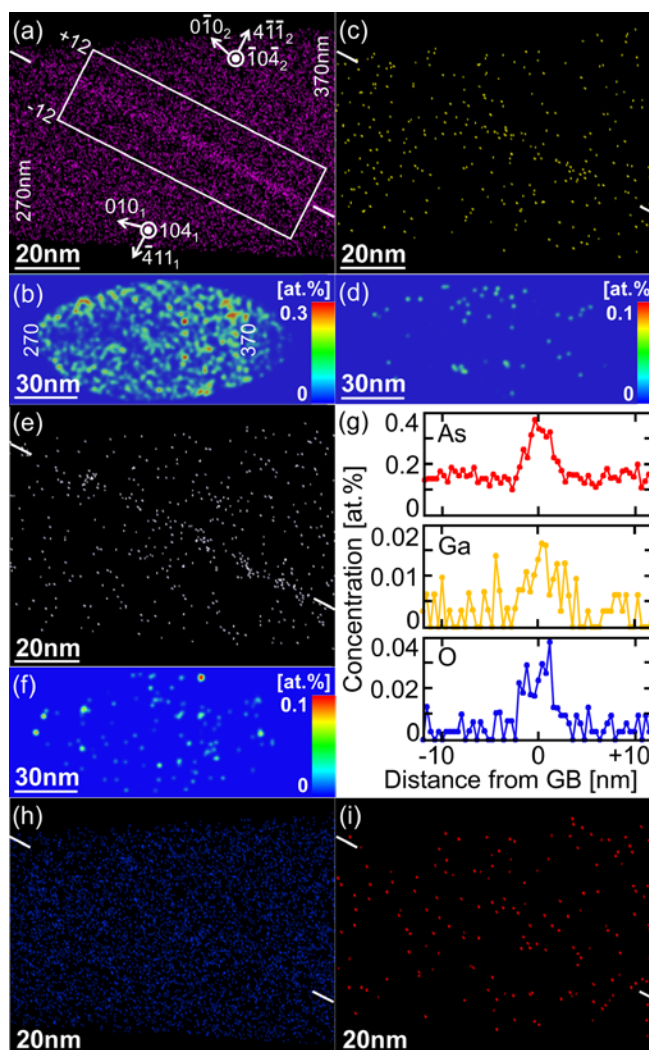


図5 $\Sigma 3\{111\}$ 粒界と平行に眺めた不純物の3次元分布。図中の実線が粒界位置。(文献[E]より)

図6 $\Sigma 9\{114\}$ 粒界での不純物解析。粒界面と平行に眺めた3次元分布;(a)

As、(c) Ga、(e) O、(h) B、(i) C 原子。図中の実線が粒界位置。粒界面の2次元濃度分布;(b) As、(d) Ga、(f) O 原子。(g) As、Ga、O 原子の粒界をまたぐ1次元濃度プロファイル。データ間隔 (0.4nm) は、ニードル軸と垂直方向に見積もった空間分解能[14]。(文献[E]より)

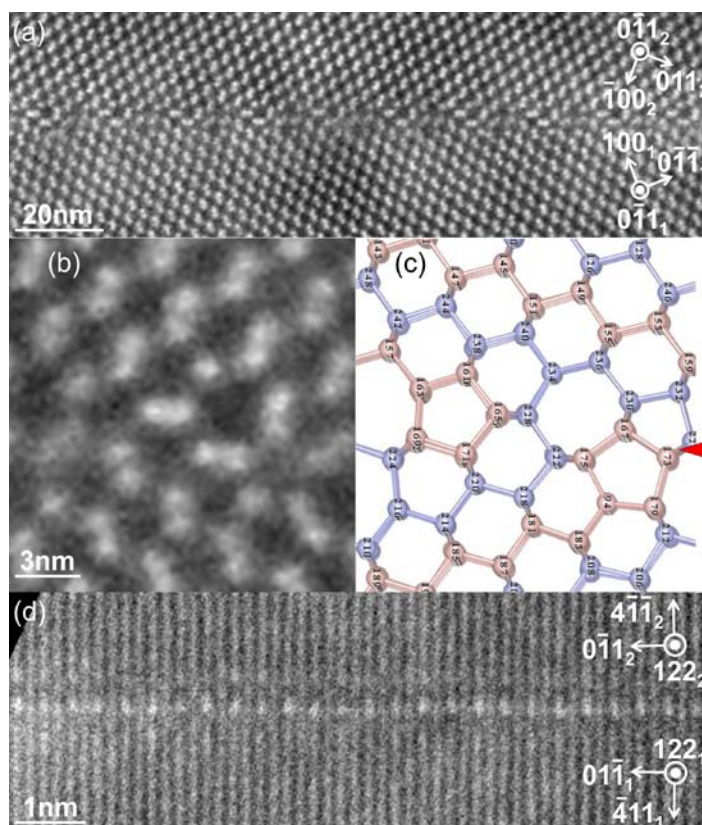


3次元アトムプローブ法で $\Sigma 3\{111\}$ 粒界への不純物の集積は見られなかった [D、図5]。一方で、As、Ga、O 原子の $\Sigma 9\{114\}$ 粒界への集積が観測された (図6)。どの不純物原子も粒界面で一様に分布していた。粒界をまたぐ1次元濃度プロファイルで、As 原子は粒界面直上を頂点とする半値半幅 1nm 程度のガウス分布で近似された。しかし Ga 原子の分布は粒界面に対し非対称で、ピーク濃度の位置は界面より約 1nm ずれていた。また、O 原子は界

面より約 $\pm 1\text{nm}$ ずれた2つの濃度ピークを持った。一方、B、C原子は集積しなかった。

ダングリングボンドなどによる欠陥準位は確認されず（図4）、また不純物の電荷状態に依存せず粒界面から離れた領域にも集積する（図6）ため、不純物集積の起源は電子的な相互作用でなく、ボンドひずみを介した弾性的な相互作用が支配的だと考えられる。実際、ボンドひずみが小さい $\Sigma 3\{111\}$ 粒界は不純物との相互作用が小さいと理論的に予測され[A]、実験的にintrinsicな不純物の集積能は無視できることが示された[Dおよび図5]。一方、弾性ひずみを伴う転位と相互作用した積層欠陥（ $\Sigma 3\{111\}$ 粒界と類似な構造[15]、その集積エネルギーは $\Sigma 3\{111\}$ 粒界の2倍）[16]や、残留ひずみの存在が知られる[17, 18]キャスト成長法で育成した多結晶Siの粒界[19, 20]では不純物の集積が示唆されている。そこで、高角円環暗視野（HAADF）-TEM法と第一原理計算を併用し粒界構造を精査すると、この $\Sigma 9\{114\}$ 粒界はダングリングボンドを持たず、界面エネルギーの低い $\Sigma 3\{111\}$ 双晶と類似な微結晶粒のモザイク構造とみなせた（図7）。界面エネルギー（ 0.36J/m^2 ）は最安定な $\Sigma 9$ 粒界のエネルギー（ $\Sigma 9\{221\}$, 0.18J/m^2 ）の約2倍と見積もられ、それに伴う大きなボンドひずみの存在が確認された。粒界内には局所的な原子密度のゆらぎが存在し、隣接するSi原子の間隔が完全結晶より長い領域があった。付随する引張りひずみを緩和するように、Siよりも原子半径の大きいAs、Ga、O原子が集積すると解釈できる。実際に、Siよりも原子半径の小さいB、C原子は集積しなかった。現在、第一原理計算により個々のボンドひずみを定量評価しており、図6(g)の濃度プロファイルの違いなど、不純物と粒界内部構造に依存する集積能が微視的なボンドひずみの観点から統一的に説明されつつある。

図7 (a, b) $\langle 110 \rangle$ および(d) $\langle 221 \rangle$ 入射による $\Sigma 9\{114\}$ 粒界のHAADF-TEM像。(c) TEMデータに基づいて第一原理計算より得られた、(b)に対応する最安定な原子配列モデル。図中で3配位に見える原子周辺でひずみが大きい。（文献[E]より）



1-3 TEM法の応用による粒界機能の定量評価法 [発表論文B, C]

3次元アトムプローブ法は高い不純物識別能を持つが、表面拡散などの影響により空間分解能が 0.4nm 程度に制限されるため、直接的には原子配列に関する情報を得られない。一方、TEM法を用いたエネルギー分散x線分光（EDS）では原子配列を直視しながら個々の原子コラム位置からの組成情報を得られる。汎用法ではその精度は $\text{at.}\%$ を切る程度だが、粒界偏析に対して $0.05\text{at.}\%$ の精度を実現する手法を開発した。この値はアトムプローブ法

に比べると約 2 桁低い、TEM での評価としては世界最高水準であり、各種材料の集積機能評価への応用が期待できる[B]。

粒界への不純物集積の有無は、電子プローブの中心を電子線と平行に伝播する粒界直上にセットし、その直径を変化させながら組成の情報を取得することで評価する。プローブ径を大きくすると、粒界以外の領域からの情報が重畳される。従って、集積が無い場合は測定上の組成がプローブ径に依存しない。依存する場合、その依存性から粒界での組成が解析できる。

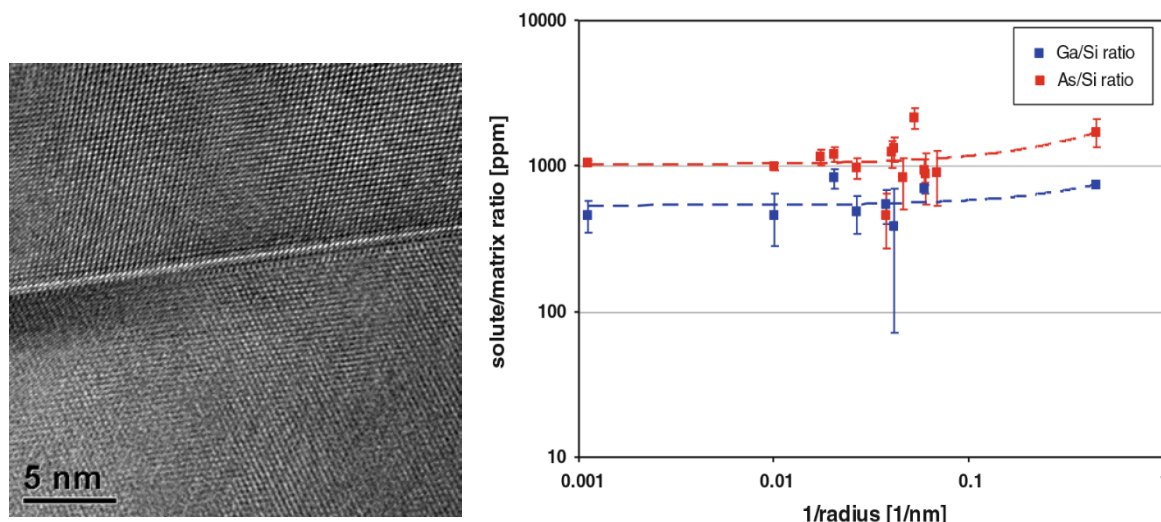


図 8 As と Ga を添加した CZ-Si 中の $\Sigma 3\{111\}$ 粒界（左図）近傍の組成解析。As と Ga 原子の集積は見られない。（文献[B]より）

粒界・界面やナノ構造体の光学応答を微視的に評価する目的で、TEM 観察領域に観察下で数 $10\ \mu\text{m}$ ～数 10nm サイズの光プローブを作成する装置を開発し[21, 22]、さらに改良を進めている[C]。双晶超格子が実現しておらず本研究で用いた間接遷移型半導体試料には適用できなかったが、4H-SiC の積層欠陥の光応答[23]など手法の応用は広がりつつある。超格子の実現後、その電子状態解析に適用したい。

成果（経過）2： $\Sigma 3\{111\}$ 粒界と B の相互作用を利用した Ge $\{111\}$ 双晶の形成

CZ 法で育成した不純物を添加しない Ge 結晶[24]より $\{111\}$ 基板を切り出し、TEM 観察用に薄膜化した。コロイダルシリカによる鏡面研磨と $\text{HF}:\text{HNO}_3$ 混合液での表面処理により、片面を蒸着用の清浄な $\{111\}$ 面とした。試料を高融点金属のモリブデン (Mo) の板で加熱板に固定して、Ge ソース分子線エピタキシー (MBE) 装置に導入した。B 添加用の高真空 EB ガンを設置し（購入備品、図 9）、B 原子の蒸着後に Ge 原子を蒸着した。膜厚計（購入備品）で蒸着レートを評価し、数原子層および約 10nm の膜厚だけ成長するように B および Ge を蒸着した。B および Ge 蒸着中の試料温度としては MBE 装置の外部より赤外光放射温度計で見積もった加熱板の温度を採用し、 400 から 600°C の範囲で一定とした。蒸着時の真空度は約 10^{-8}Torr であった。

蒸着面を TEM で評価したが、観察視野内で試料表面と水平な粒界は観察されなかった。Ge 蒸着前の B 蒸着面の構造評価はできなかったが、バルク Ge 結晶は Si より 7%以上格子定数が大きいため、Si $\{111\}$ 基板上に 600°C で数原子層成長した Ge 薄膜の $\{111\}$ 表面[10]と異なり、原子半径の小さな B 原子では $\Sigma 3\{111\}$ 双晶のテンプレートとなる $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構

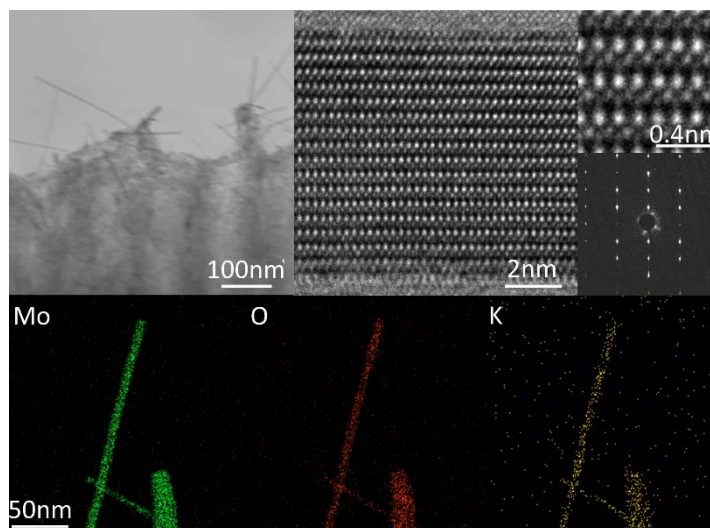
造が不安定、あるいは電子状態が Si 上とは異なりテンプレートとならない、ことが原因かもしれない。Al や Ga など他のⅢ族不純物での実験を検討したい。



図9 (左図)Ge ソース分子線エピタキシー装置概観。(右図)B 原子蒸着用の EB ガン(左)と Ge 原子蒸着用のセル(右)。

本研究目的と異なるが、加熱の過程でサイズが 10nm 程度の単結晶 $\text{Mo}_{11}\text{O}_8\text{K}$ ナノワイヤーが成長した(図 10)。Mo 原子は Ge 試料の固定に用いた Mo 板より Ge に表面拡散、O 原子はチャンパー内の残留 O 分子あるいは Ge 表面の酸化膜から供給され、Ge 表面で反応したと思われる。酸化モリブデンは組成の異なる複数の安定相が報告されているが、相図には $\text{Mo}:0\sim1:1$ の相はなく、また最低の共晶点温度でも約 940°C と今回の加熱温度より 500°C 以上高い。混入経路が不明のカリウム (K) が触媒として働き、低温での Mo 系結晶の成長を促進するのかもしれない。

図 10 400 $^\circ\text{C}$ 50 時間熱処理した B 添加 Ge 試料の TEM 解析。Ge を Mo 板で固定し真空中で加熱した。直径約 10nm の $\text{Mo}_{11}\text{O}_8\text{K}$ ナノワイヤーが試料表面全体に成長した。どのナノワイヤーも同一構造の単結晶だが、その構造は未解明である。



まとめと展望

粒界と不純物の相互作用を利用した双晶機能制御を目指して、1) 双晶粒界と不純物の相互作用の微視的理解、2) 相互作用を利用した機能性双晶の形成、を試みた。

1) に関し、ダングリングボンドを内包せずかつ副次的な拡張欠陥に汚染されていない“純粋な” $\Sigma 3\{111\}$ および $\Sigma 9\{114\}$ 双晶粒界を意図的に Si 中に導入して、intrinsic な不

純物の集積能を空間分解能 0.4nm で評価した。さらに研究を進め原子種ごとの集積能をボンドひずみの観点で微視的に説明し、任意粒界での集積能の予測、ひいては粒界による不純物の制御や不純物による粒界機能の制御に応用したい。

2) に関し、B を用いて $\text{Ge } \Sigma 3 \{111\}$ 粒界の自己形成を試みた。すでに Si で実用化された手法を Ge に応用したが、まだ実現していない。成長基板として B 添加表面を用いたが、Ge は Si に比べ格子定数が大きいため、原子半径の小さな B 原子の添加は Si と同様には機能しないと思われる。今後の 1) の成果も踏まえ、他の添加不純物候補を考えたい。

謝辞

第一原理計算で産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門の田中真悟、香山正憲および関西学院大学理工学部の戸賀瀬健介、正木佳宏、西谷滋人、TEM-EDS 測定で Sheffield 大の Thomas Walther、結晶成長・欠陥導入、PL 測定などで結晶欠陥物性学部門の出浦桃子、村尾優、井上海平、二宮駿也、EBSD 解析で結晶材料科学研究部門の藤原航三各氏にご協力いただいた。HAADF-TEM 測定および高分解能 TEM 観察は物質・デバイス領域共同研究拠点(大阪大学産業科学研究所)の吉田秀人、竹田精治各氏との共同研究による。3次元アトムプローブ測定と SEM-FIB 加工は量子エネルギー材料科学国際研究センターの共同利用研究として、材料照射工学部門の海老澤直樹、高見澤悠、永井康介各氏にご協力いただいた。

参考文献

- [1] Ikonic et al., Phys. Rev. B 48(1993)17181.
- [2] Y. Ohno et al., Jpn. J. Appl. Phys. Express Lett. 46 (2007) L830.
- [3] Y. Ohno, J. Electron Microsc. 59 (2010) S141.
- [4] M. Herbig et al., Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 126103.
- [5] T. L. Chan et al., Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 035503.
- [6] F. W. Yuan et al., Nanoscale 5, 9875 (2013).
- [7] T. Chookajorn et al., Science 337 (2012) 951.
- [8] Y. Ohno, Appl. Phys. Express 5 (2012) 125204.
- [9] Hibino et al., Mater. Sci. Eng. B 87(2001)214
- [10] Sekiguchi et al., Surf. Sci. 602 (2008)3279.
- [11] K. Thompson, et al., Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 052108.
- [12] K. Inoue, et al., Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 043502;
Ultramicrosc. 109 (2009) 1479.
- [13] S. Duguay, et al., J. Appl. Phys. 108 (2010) 034911.
- [14] H. Akutsu, et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1070 (2008) E02-09.
- [15] N. Lehto, Phys. Rev. B 55 (1997) 15601.
- [16] Y. Ohno et al., J. Appl. Phys. 108 (2010) 073514.
- [17] M. Fukuzawa, et al., J. Electron. Mater. 39 (2010) 700.
- [18] K. Kutsukake, et al., J. Appl. Phys. 110 (2011) 083530.
- [19] J. Chen, et al., J. Appl. Phys. 97 (2005) 033701.
- [20] S. Tsurekawa, et al., Philos. Mag. 93 (2013) 1413.
- [21] Y. Ohno, et al., Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 4866.

- [22] Y. Ohno, Appl. Phys. Express 5 (2012) 125204.
- [23] Y. Ohno, et al., Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 042102.
- [24] Y. Murao, et al., J. Appl. Phys. 109 (2011) 113502.

発表論文

- [A] First principles calculations of solution energies of dopants around stacking faults in Si crystal
Y. Yamamoto, K. Togase, Y. Ohno, I. Yonenaga, and S. R. Nishitani, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 061302/1-4.
- [B] How to best measure atomic segregation to grain boundaries by analytical transmission electron microscopy
T. Walther, M. Hopkinson, N. Daneu, A. Recnik, Y. Ohno, K. Inoue, and I. Yonenaga, J. Mater. Sci. 49 (2014) 3898-3908.
- [C] In-situ micro and near-field photo-excitation under transmission electron microscopy
Y. Ohno and I. Yonenaga, Appl. Surf. Sci. 302 (2014) 29-31.
- [D] Three-dimensional evaluation of gettering ability of $\Sigma 3\{111\}$ grain boundaries in silicon by atom probe tomography combined with transmission electron microscopy
Y. Ohno, K. Inoue, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, I. Yonenaga, N. Ebisawa, H. Takamizawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, and S. Takeda, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 102102/1-4.
- [E] Effects of bond distortion on segregation in high-angle grain boundaries in silicon
Y. Ohno, K. Inoue, K. Fujiwara, S. Ninomiya, K. Kutsukake, I. Yonenaga, N. Ebisawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, H. Yoshida, S. Takeda, S. Tanaka, and M. Kohyama, submitted.

Interaction of impurity atoms with twin boundaries for the fabrication of functional twinning nanostructures - towards Ge twinning superlattices -

Physics of Crystal Defects, Irradiation Research on Nuclear Materials*
Y. Ohno, I. Yonenaga, Y. Tokumoto, K. Kutsukake, K. Inoue*, Y. Shimizu*

Crystalline materials with twin boundaries (TBs) involve excess energy due to their structural imperfection, and the energy can be reduced by microscopic structural changes of the boundaries via segregation of impurity atoms. Even though such local changes happen only close to TBs, they play a decisive role in determining macroscopic properties and processing of most polycrystalline materials, and in fabricating stable nanostructures. Besides, parallel TBs in semiconductors arranged at similar intervals of nanometer length, so called twinning superlattices, have potential applications in optoelectronic devices emitting an intense monochromatic light polarized parallel to the boundaries. In the present work, we have 1) determined microscopic mechanisms of interactions of impurity atoms with TBs, and 2) tried to fabricate functional twinning nanostructures with the interactions.

1) Segregation of impurity atoms in pure $\Sigma 3\{111\}$ and $\Sigma 9\{114\}$ TBs in Si crystals were determined by atom probe tomography (0.002~0.0002 at.% in impurity detection limit and about 0.4 nm in spatial resolution) and transmission electron microscopy (0.1 nm in spatial resolution), accompanied with ab-initio calculations. In $\Sigma 9\{114\}$ TBs, As, Ga, and O atoms segregated while B and C atoms did not segregate. Meanwhile, no impurity atom segregated at $\Sigma 3\{111\}$ boundaries. Ab-initio calculations suggested that, impurity atoms with a large atomic radius segregated at tensile-strained regions in the boundaries and the intrinsic segregation abilities were related to the degree of bond distortions of host Si atoms.

2) We have tried to introduce intentionally a $\Sigma 3\{111\}$ TB in Ge on a Ge $\{111\}$ surface deposited with B atoms, on which a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstructed structure acting as a template for twinning might be formed, by molecular beam epitaxy, but failed. Another templates for twinning, based on the interactions of impurity atoms with $\Sigma 3\{111\}$ TBs, should be needed for the introduction.