

透過電子顕微鏡法による照射誘起構造変化の解析

Transmission Electron Microscopy Studies on Radiation-Induced Structural Changes

石 丸 学

Manabu Ishimaru

九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系

要 旨 照射場を利用した材料創製では、通常的手法では得ることが難しい平衡状態から離れた準安定構造を実現することが出来る。また、機能性材料および構造用材料の照射誘起構造変化に関する研究は、宇宙空間や原子炉等の極限環境下で使用される材料の信頼性を知る上で重要である。本稿では、照射場と材料の相互作用による構造変化およびそれを利用した材料創製に関する最近の研究成果について報告する。準安定構造の形成に関しては、イオン照射アルミナの熱処理過程において見出された、通常の熱処理では起こらないコランダム→スピネル型構造相変態について報告する。一方、耐照射性材料の開発に関する一連の研究では、ナノ構造制御により炭化ケイ素の耐照射性を向上させた例について紹介する。

キーワード：照射損傷，相変態，準安定相，アモルファス

1. はじめに

電子線，レーザー，イオン等を用いる量子ビーム技術は、材料の創製から評価まで様々な分野で応用されている。例えば、半導体材料への不純物ドーピングに代表されるイオンビーム技術では、エネルギーや照射量を制御することにより、材料の所望の位置にナノ構造体から連続膜まで自在に作製することが出来る。また、既存材料への機能付加に加えて、通常的手法では生成することが難しい平衡状態から離れた原子配列を実現することが可能であるため、新規機能性材料の創製にも利用されている。材料の物理的性質は原子配列に強く依存するため、材料創製に際しては構造情報の取得が必要不可欠である。一方、材料が照射環境下に曝されると格子欠陥が導入され、欠陥の蓄積に伴いアモルファス化やスエリング（体積膨張）が生じ、機械的性質は著しく劣化する。原子力材料等の様に、極限環境下で用いられている材料については、信頼性を予測する上で、照射環境下における材料の構造変化や原子レベルでの損傷過程に関する情報が求められている。

我々は、透過電子顕微鏡法を中心とする実験的手法と分子動力学法やモンテカルロ法等の計算機手法を駆使して、照射場と材料の相互作用を利用した構造制御や材料創製に関する研究に従事し、半導体およびセラミックス材料の照射誘起構造変化や照射損傷の形成・回復過程のモデルを構築している¹⁻¹⁰。本稿では、イオン照射アルミナの熱処理において見出された特異な構造変化¹¹に関して紹介する。更に、

我々がこれまで行ってきた耐照射性材料の開発に関する一連の研究¹²⁻¹⁴の中から、特にナノ構造制御による耐照射性の改善¹⁵⁻¹⁸に関する最近の研究成果について報告する。

2. イオン照射アルミナの熱処理に伴うコランダム→スピネル相変態

アルミナ (Al_2O_3) には様々な多形が存在する。O原子は稠密六方 (*hcp*) あるいは面心立方 (*fcc*) の稠密構造を取り、Al原子はO副格子の八面体隙間あるいは四面体隙間を占有する。例えば、 Al_2O_3 の熱的安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は六方晶系のコランダム型構造（空間群： $R\bar{3}c$ ）を有し、Alは *hcp* 酸素副格子の八面体隙間の2/3を占め、1/3は空孔となっている。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成する前に様々な準安定相が出現するが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は一旦形成されると熱処理では他の準安定相に変化しないことが知られている。一方、照射場を利用するとコランダムから他の準安定構造が形成される¹⁹⁻²¹。例えば、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ にイオン照射あるいはレーザー照射をすると、立方晶系の欠陥スピネル型構造 (*fcc* 酸素副格子の四面体隙間および八面体隙間をAlおよび空孔が占有、空間群 $Fd\bar{3}m$) の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に構造変化する。最近我々は、イオンビーム技術によりサファイヤ基板内部に準安定相を形成し、それに熱処理を施すと安定相から準安定相に変化するという特異な現象を見出した¹¹。

図1(a)は、室温にて175 keVのZrイオンを $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 照射したサファイヤ(0001)単結晶基板（コランダム型構造）の断面明視野像である。基板表面から深さ150 nmに渡ってイオン照射による損傷領域が形成されている。基板内部にはアモルファスが形成され、それに隣接して照射損傷を受けた結晶が存在する。未照射（基板）および照射 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含む

〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1
TEL: 093-884-3371; FAX: 093-884-3350
E-mail: ishimaru@post.matsc.kyutech.ac.jp
2016年12月15日受付, 2017年1月19日受理

領域から得られた制限視野電子回折図形を、図 1 (b) および 1 (c) に示す。前者は基板に対して $[10\bar{1}0]$ (3 指数表記で $[210]$)、後者は $[11\bar{2}0]$ ($[110]$) 方向から電子線を入射している。いずれの場合も、コランダム型構造による基本格子反射に加えて、準安定相の形成による弱い反射が見られる。解析の結果、弱い反射はスピネル型構造の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (あるいは $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) で説明でき、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の間には $(0001)_{\text{Corundum}}// (111)_{\text{Spinel}}$, $[10\bar{1}0]_{\text{Corundum}}//[0\bar{1}1]_{\text{Spinel}}$ のエピタキシャル関係がある。この方位関係は、従来報告されているものと一致している^{20,22)}。

図 1 (d) は、表面の損傷結晶領域から得られた高分解能像で、電子線の入射方向は基板に対して $[10\bar{1}0]$ である。中央部には異なる原子配列が存在していることが分かる。ナノビーム電子回折および FFT 解析の結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ によりサンドイッチされており、両者の間には上記の方位関係が有ることが確認された。また、図 1 (b, c) の制限視野電子回折図形から基板と表面損傷領域に存在する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は

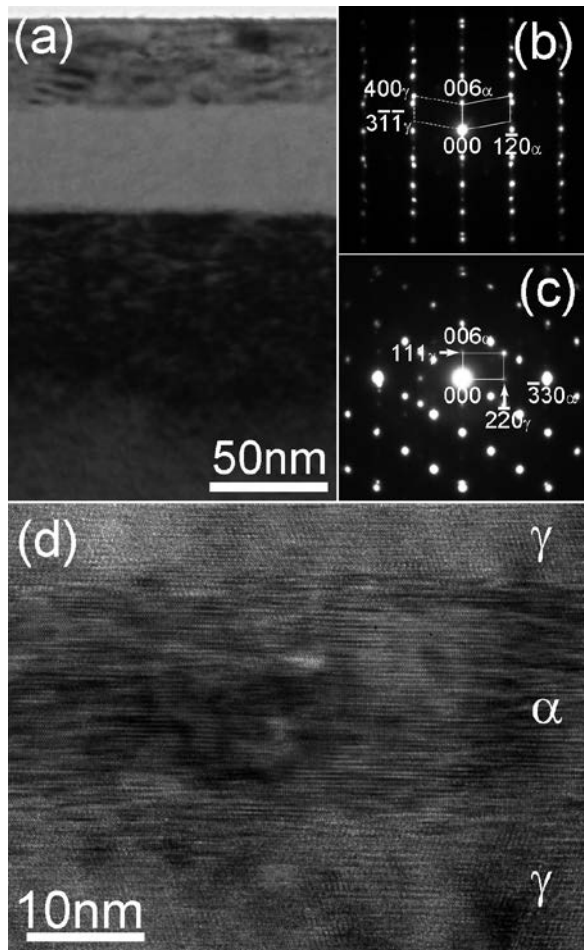


図 1 Zr イオン照射サファイヤの断面 TEM 観察結果. (a) 明視野像, (b, c) 制限視野電子回折図形, (d) 高分解能像. (b) および (c) の電子回折図形において、電子線は基板に対して、それぞれ $[10\bar{1}0]$ および $[11\bar{2}0]$ 方向から入射している。四角は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反射を表しており、(b) の実線と破線は双晶の関係にある。高分解能像は表面の損傷結晶領域から得られたものである。

同じ方位関係にあることが分かった。このことは、表面結晶層はアモルファスの再結晶化により形成したものではなく、イオン照射により $\alpha \rightarrow \gamma$ の直接的な相変態によって形成されたことを示している。残存する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ には照射により多量の面欠陥が導入されている。

準安定 γ 相の熱的安定性を調べるために、 900°C で 1 時間の熱処理をアルゴンガス雰囲気中で行った。イオン照射試料で確認された結晶とアモルファスから成る層状構造が保たれていることが、明視野像より確認された (図 2 (a))。図 2 (b) は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のブラッグ反射により結像した暗視野像である。基板が明るくなっているのに対し、表面損傷領域は暗くなっており、イオン照射試料の表面損傷領域に残存した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が熱処理により消失していることが示唆される。一方、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反射により結像した図 2 (c) では表面損傷領域が全体的に明るくなっており、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の領域が広がっている。また、基板側の結晶/アモルファス界面においても $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の形成が起こっているが、これはアモルファス Al_2O_3 の結晶化によるもので、従来の報告と一致する²²⁾。表面結晶層における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の消失は高分解能像観察によっても確認された。図 2 (d) は、表面結晶層から得られた高分解能像である。イオン照射試料で見られたサンドイッチ構造は消失し、全面が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ で覆われている。このことは熱処理により $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態が起こったことを表している。同様な構造変化は大気中での熱処理においても起こり、雰囲気依存しないことが確認された。また、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態は $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で起こり、 1200°C の熱処理では通常のスピンルからコランダム型構造への変化が誘起される。

コランダム型構造は、一旦形成されると通常の熱処理では他の構造に変化しないと考えられており、我々が知る限り熱処理による $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態は報告されていない。今回見出された構造変化の原因として、(1) Zr の存在による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の安定化、(2) 照射欠陥による自由エネルギーの変化、(3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への引張応力の負荷が考えられる。Zr は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の安定化元素であり、 $1 \sim 2 \text{ at}\%$ の添加により $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態温度が上昇することが報告されている^{23,24)}。モンテカルロシミュレーション (SRIM-2008) の結果、今回のイオン照射条件では表面損傷領域には $1 \text{ at}\%$ 程度の Zr が存在することが予想され¹¹⁾、これにより $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が安定化されている可能性がある。また、図 1 (d) に見られる様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中には (0001) 面に平行な面欠陥が導入されており、エネルギー的に不安定になっている可能性がある。更に、 Al_2O_3 ではアモルファス化により 20% の体積膨張 (スエリング) が生じるため²⁵⁾、表面結晶相は引張応力を受ける。これらの因子により、安定相である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ コランダムが熱処理により準安定相である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ スピネルに変化したと考えられる。

3. ナノ構造化による炭化ケイ素の耐照射性の向上

現在、多くの軽水炉の燃料被覆管にはジルカロイ (Zr 合金) が用いられているが、Zr は高温で水 (水蒸気) との酸化発

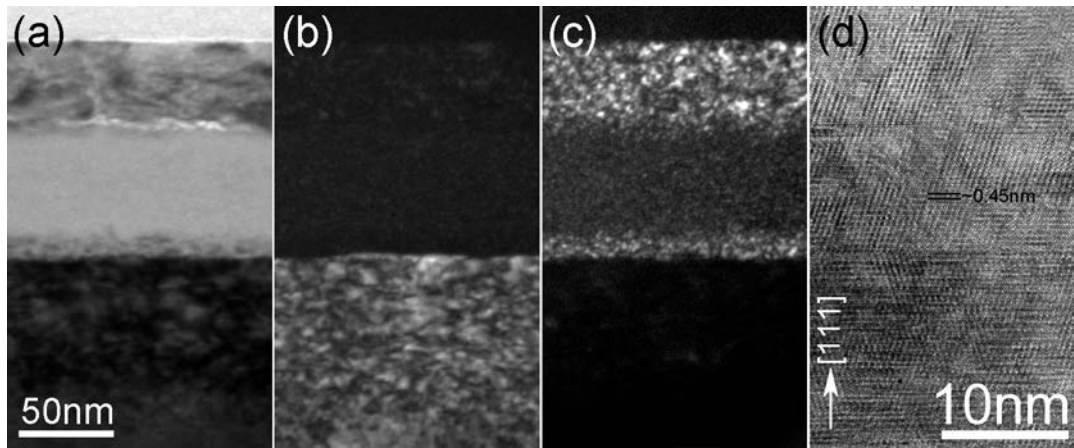


図2 Zr イオン照射後に 900°C で熱処理した試料の断面観察結果. (a) 明視野像, (b), (c) 暗視野像, (d) 高分解能像. (b) および (c) の暗視野像は, それぞれ α - Al_2O_3 および γ - Al_2O_3 の反射により結像している. 高分解能像は表面の損傷結晶領域から得られたものである.

熱反応により水素を発生し, 福島第一原子力発電所において見られた様に水素爆発を誘発する可能性がある. このため, 冷却水の水位低下の様な事象が発生しても甚大な被害を誘発しない「事故耐性燃料被覆材」の開発が急務となっている. 炭化ケイ素 (SiC) は高温環境下での強度および化学的安定性に優れ, 低放射化特性を有するとともに中性子吸収断面積が小さいため, そのコンポジット材料はジルカロイ被覆管の代替として注目されている.

燃料被覆材は照射環境下に曝されるため, 優れた耐照射性を有することが求められている. 結晶粒界やポイドは欠陥の消滅サイトとして働くため, ナノ結晶化やポーラス化は照射挙動の改善に有効であると考えられており, 実際に本手法により耐照射性が向上したとする報告例も存在する²⁶⁻²⁸. しかしながら, 放射性崩壊に際して発生した多量の熱により結晶粒やポイドの粗大化が起こり, これらの組織の利点を実操業へ応用することは難しい. また SiC に関しては, ナノ結晶化の照射挙動に及ぼす影響が調べられているが, ナノ結晶 SiC の耐照射性は通常が多結晶あるいは単結晶 SiC のそれと殆ど変わらないことが報告されている²⁹. 一方, 我々は熱的に安定な面欠陥を多量に導入した「ナノ構造 SiC」を作製し, 耐照射性が向上することを見出した.

図 3 (a) は, Si 単結晶基板上に成長温度 900°C で SiC 薄膜を減圧化学気相蒸着法により堆積した試料の断面明視野像と電子回折図形である. SiC 薄膜は幅 50 ~ 100 nm のコラム状に成長しており, 各コラムには成長方向に対してほぼ垂直に面欠陥による線状コントラストが見られる. 電子回折図形には Si 基板によるブラッグ反射に加えて, 3C-SiC による反射が存在する. 3C-SiC の一番内側の 111 反射では矢印の位置で強度が大きくなっており, コラムは 111 配向している. また, 成長方向に沿ってストリークが出現しており, 面欠陥の存在と一致している. 図 3 (b) は, 1つのコラムから得られた高分解能像である. 電子線の入射方向は, 3C-SiC に対して $[\bar{1}\bar{1}0]$ となっている. コラム内部には双晶や積層欠陥

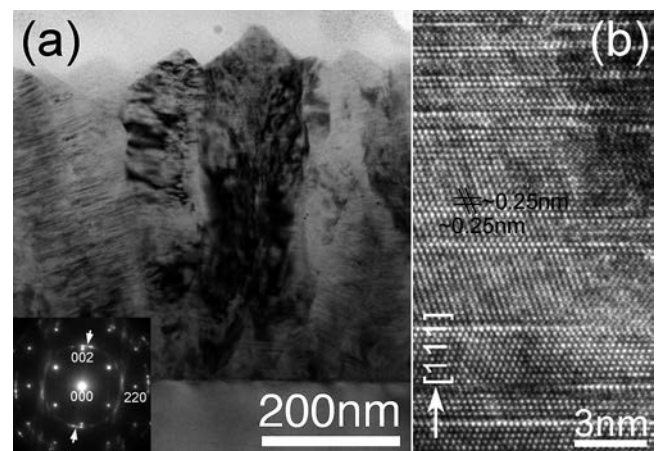


図3 ナノ構造 SiC の (a) 断面明視野像, 制限視野電子回折図形および (b) 高分解能像. 電子線の入射方向は Si 基板に対して $[\bar{1}\bar{1}0]$ であり, 電子回折図形中の Si の反射に指数付けをしている. 高分解能像はコラム状に成長した 3C-SiC の $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から撮影している. 黒い線は (111) 面間隔に相当する.

が 10 nm 以下の間隔で多量に導入されていることが分かる. SiC 中の面欠陥は高温においても安定に存在する. 実際, 1200°C で 1 時間熱処理を施した試料でも, 蒸着試料と同様の多量の面欠陥を含むコラム状組織が保たれていた.

図 4 は, 2 MeV の Si イオンを照射したナノ構造 SiC の断面暗視野像で, 結像には SiC の 111 反射を用いている. (a) は室温, (b) は -200°C で照射した試料で, 照射量はそれぞれ 3×10^{16} および $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ である. いずれも, SiC 薄膜表面部で面欠陥を含むナノコラム結晶が残存している. 一方, Si 基板と隣接した領域ではアモルファス化により, コントラストが暗くなっている. 実際, 電子回折図形および高分解能像からもアモルファス化が確認された¹⁷. なお, 表面付近でもコントラストが暗い領域が見られるが, これらの SiC コラムでは結像に用いた反射の条件を満たしていないため, アモルファス化によるものではない.

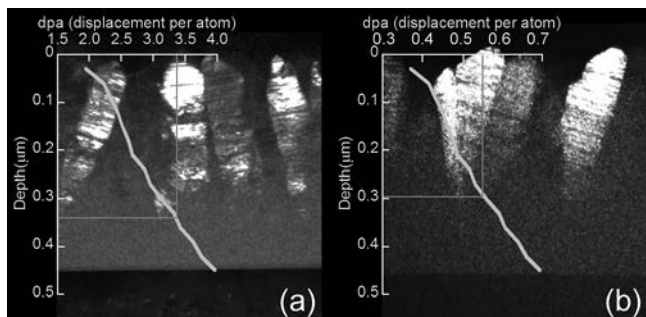


図4 Si イオン照射を施したナノ構造 SiC の断面暗視野像. 照射温度は (a) 室温および (b) -200°C である. グラフは, モンテカルロ法により計算された損傷量である.

本実験の照射条件における損傷分布を, モンテカルロ法により求めた結果を図4に重ねている. 横軸の dpa (displacement per atom) はイオン照射により何回原子がはじき出されたかを示す指標で, 値が大きいほど損傷量が大きいことに相当する. 結晶/アモルファス界面の位置から, アモルファス化に必要な損傷量は, 室温では 3.4 dpa, -200°C では 0.53 dpa と見積もられた. 温度が低くなると欠陥の回復が起こらないために, 低い損傷量でアモルファス化が起こることと一致している. 単結晶および通常多結晶 SiC においては, 液体窒素温度で 0.5 dpa, 室温で 1.0 dpa でアモルファス化が起こることが報告されている³⁰⁾. ナノ構造 SiC のアモルファス化に必要な損傷量は, 室温においてはバルク SiC よりも大きくなっており, 耐照射性が向上していることが明らかとなった. 一方, 低温においては耐照射性は殆ど改善されていない. これは欠陥の移動度が小さく, 十分な回復が起こらなかったためであると考えられる.

ナノ構造 SiC の耐照射性の起源を明らかにするため, 電子線照射実験を行った¹⁶⁾. 図5(a)は, 蒸着試料の1つの3C-SiC コラムから得られた高分解能像で, 電子線の入射方向は $[\bar{1}10]$ である. 成長方向に対して垂直な (111) 面欠陥に加えて, 矢

印で示した所に方位の異なる (111) 面欠陥が存在する. この領域にエネルギー 300 keV, フラックス $2.2 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2/\text{sec}$ の電子線を照射した. 照射量 (時間) は, (b) $5.3 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2$ (240 秒), (c) $1.1 \times 10^{23} \text{ e/cm}^2$ (480 秒) および (d) $2.1 \times 10^{23} \text{ e/cm}^2$ (960 秒) である. 照射量が大きくなると小さな面欠陥においてアモルファス化が起こっており, 電子線照射により導入された点欠陥が, 方位の異なる面欠陥に優先的にトラップされていることを示唆している.

図5(d)では, 成長方向に対して垂直な (111) 面欠陥では結晶性が保たれているが, 更なる照射によりこの領域でもアモルファス化が生じる. アモルファス領域と隣接した場所から得られた高分解能像を, 図5(e)に示す. 白い矢印で示したアモルファス化した領域には, 照射前に方位の異なる面欠陥が存在していた. 右側に黒い矢印で示した所はアモルファス化が開始しており, 結晶とアモルファスの層状構造が形成されている. イオン照射試料においても, イオンの飛呈付近に結晶とアモルファスから成る層状構造が形成されていることが確認された¹⁵⁾. これらの組織の形成は, 照射により導入された欠陥の移動に異方性があることを示唆している.

ナノ構造 SiC はコラム状に成長しており, 欠陥の消滅サイトとして働く結晶粒界が多量に存在する. また, 欠陥の移動が成長方向に垂直な (111) 面欠陥の間に制限されているため, 格子間原子と空孔が対消滅する確率がバルク試料より高くなっている可能性がある. これらの因子により, ナノ構造 SiC は優れた耐照射性を有すると考えられる. また, 重イオン照射環境下ではナノ構造化による耐照射性の改善が見られないが¹⁸⁾, これは欠陥の回復過程に影響を与えている面欠陥がカスケード損傷により破壊されたためと考えられる.

4. おわりに

照射環境下では大別して「はじき出し効果」と「電子励起効果」により構造変化が誘起されるが, 本稿では特に前者の効果によるものについて述べた. 紙面の都合上割愛したが,

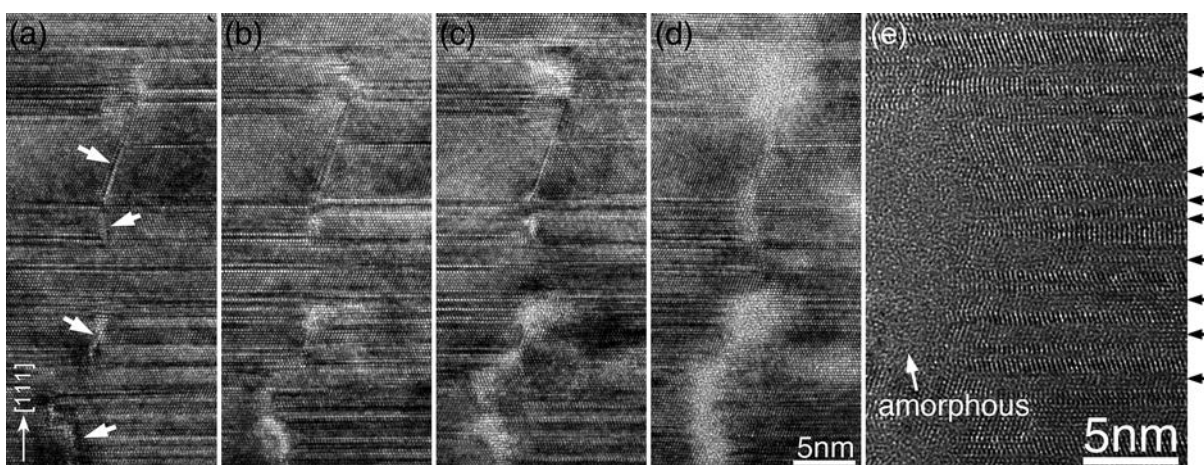


図5 電子線照射下でのナノ構造 SiC の構造変化. (a) 電子線照射前と (b-e) 電子線照射後. 照射時間 (照射量) は, (b) $5.3 \times 10^{22} \text{ e/cm}^2$ (240 秒), (c) $1.1 \times 10^{23} \text{ e/cm}^2$ (480 秒), (d) $2.1 \times 10^{23} \text{ e/cm}^2$ (960 秒). 電子線照射によりアモルファス化した領域から得られた高分解能像. 矢印は損傷が顕著な領域を示している.

我々のグループでは後者の効果を利用してアモルファスの結晶化を誘起し、低温プロセスの確立や構造制御に関する研究も行っているため、興味のある読者は原著論文^{25,31,32}を参考にして頂ければ幸いです。

今回報告した内容は、主に電子回折法、明視野・暗視野法、高分解能電子顕微鏡法により得られた成果である。通常の電子顕微鏡技術でも多くの情報を引き出すことが出来るが、一部不明な点が残されている。例えば、SiCの多形である4H-SiCや6H-SiCは周期的に面欠陥が導入されていると見なすことが出来るが、耐照射性は3C-SiCよりも僅かに高い程度である。球面収差補正電子顕微鏡により面欠陥の観察を行った所、ナノ構造SiCの積層欠陥近傍では原子の配列が乱れていることが確認された¹⁷。グラフェンにおいては結晶粒界の欠陥回復過程に及ぼす影響が調べられており、5員環や7員環において空孔や格子間原子の消滅が優先的に起こることが提案されている³³。ナノ構造SiCにおいても同様な欠陥が存在しており、これが4Hや6H-SiCとは異なる照射挙動を導くものと考えられる。今後、先端の電子顕微鏡技術を併用することにより、照射誘起構造変化や欠陥の振る舞いに関する、より詳細な情報を引き出すことが期待される。

謝 辞

これまでの研究成果は、弘津禎彦（大阪大学名誉教授）、大久保忠勝（物質・材料研究機構）、佐藤和久（大阪大学）、平田秋彦（東北大学）、内藤宗幸（甲南大学）、仲村龍介（大阪府立大学）、Kurt E. Sickafus, William J. Weber, Yanwen Zhang（University of Tennessee）各氏および当時の学生との共同研究により得られたものである。特に本稿で述べた大部分の研究成果は、著者が現在の所属に異動後に得られたもので、安達省吾（現：ヤンマー）、今田健太（現：プライメタルズテクノロジーズ ジャパン）両氏の寄与が大きい。紙面の都合上、本謝辞から漏れた方にはお詫びを申し上げる。本研究の成果の一部は、科研費基盤研究B（16H04518）および挑戦的萌芽（16K14393）の援助により成されたものである。

文 献

- 1) Ishimaru, M., Afanasyev-Charkin, I.V. and Sickafus, K.E.: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2556–2558 (2000)
- 2) Ishimaru, M., Hirotsu, Y., Li, F. and Sickafus, K.E.: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4151–4153 (2000)
- 3) Ishimaru, M., Bae, I.-T., Hirotsu, Y., Matsumura, S. and Sickafus, K.E.: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 055502 (4 pages) (2002)
- 4) Ishimaru, M., Bae, I.-T. and Hirotsu, Y.: *Phys. Rev. B*, **68**, 144102 (4 pages) (2003)
- 5) Ishimaru, M., Bae, I.-T., Hirata, A., Hirotsu, Y., Valdez, J.A. and Sickafus, K.E.: *Phys. Rev. B*, **72**, 024116 (7 pages) (2005)
- 6) Naito, M., Ishimaru, M., Hirotsu, Y., Valdez, J.A. and Sickafus, K.E.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 251904 (3 pages) (2006)
- 7) Ishimaru, M., Hirata, A., Naito, M., Bae, I.-T., Zhang, Y. and Weber, W.J.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 033503 (5 pages) (2008)
- 8) Naito, M., Ishimaru, M., Valdez, J.A. and Sickafus, K.E.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 073524 (6 pages) (2008)
- 9) Ishimaru, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 191908 (3 pages) (2010)
- 10) Ishimaru, M., Zhang, Y., Wang, X., Chu, W.-K. and Weber, W.J.: *J. Appl. Phys.*, **109**, 043512 (4 pages) (2011)
- 11) Adachi, S., Ishimaru, M., Sina, Y., McHargue, C.J., Sickafus, K.E. and Alves, E.: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **358**, 136–141 (2015)
- 12) Sickafus, K.E., Minervini, L., Grimes, R.W., Valdez, J.A., Ishimaru, M., Li, F., McClellan, R.W. and Hartmann, T.E.: *Science*, **289**, 748–751 (2000)
- 13) Sickafus, K.E., Grimes, R.W., Valdez, J.A., Cleave, A., Tang, M., Ishimaru, M., Corish, S.M., Stanek, C.R. and Uberuaga, B.P.: *Nature Mater.*, **6**, 217–223 (2007)
- 14) Ishimaru, M., Hirotsu, Y., Tang, M., Valdez, J.A. and Sickafus, K.E.: *J. Appl. Phys.*, **102**, 063532 (7 pages) (2007)
- 15) Zhang, Y., Ishimaru, M., Varga, T., Oda, T., Hardiman, C., Xue, H., Katoh, Y., Shannon, S. and Weber, W.J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 13429–13436 (2012)
- 16) Ishimaru, M., Zhang, Y., Shannon, S. and Weber, W.J.: *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 033104 (4 pages) (2013)
- 17) Imada, K., Ishimaru, M., Sato, K., Xue, H., Zhang, Y., Shannon, S. and Weber, W.J.: *J. Nucl. Mater.*, **465**, 433–437 (2015)
- 18) Imada, K., Ishimaru, M., Xue, H., Zhang, Y., Shannon, S. and Weber, W.J.: *J. Nucl. Mater.*, **478**, 310–314 (2015)
- 19) Ohkubo, M. and Seno, Y.: *Philos. Mag. Lett.*, **59**, 171–179 (1989)
- 20) Yan, P.F., Du, K. and Sui, M.L.: *Acta Mater.*, **58**, 3867–3876 (2010)
- 21) Chen, C.L., Arakawa, K., Lee, J.-G. and Mori, H.: *Scr. Mater.*, **63**, 1013–1016 (2010)
- 22) Yu, N., McIntyre, P.C., Nastasi, P.C. and Sickafus, K.E.: *Phys. Rev. B*, **52**, 17518–17522 (1995)
- 23) Castro, R.H.R., Ushakov, S.V., Gengembre, L., Gouvêa, D. and Navrotsky, A.: *Chem. Mater.*, **18**, 1867–1872 (2006)
- 24) Pijolat, M., Dauzat, M. and Soustelle, M.: *Thermochim. Acta*, **122**, 71–77 (1987)
- 25) Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. and Nakajima, H.: *J. Appl. Phys.*, **113**, 064312 (7 pages) (2013)
- 26) Bai, X.-M., Voter, A.F., Hoagland, R.G., Nastasi, M. and Uberuaga, B.P.: *Science*, **327**, 1631–1634 (2010)
- 27) Shen, T.D., Feng, S., Tang, M., Valdez, J.A., Wang, Y.-Q. and Sickafus, K.E.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 263115 (3 pages) (2007)
- 28) Chen, Y., Yu, K.Y., Liu, Y., Shao, S., Wang, H., Kirk, M.A., Wang, J. and Zhang, X.: *Nature Commun.*, **6**, 7036 (8 pages) (2015)
- 29) Jiang, W., Wang, H., Kim, I., Bae, I.-T., Li, G., Nachimuthu, P., Zhu, Z., Zhang, Y. and Weber, W.J.: *Phys. Rev. B*, **80**, 161301(R) (4 pages) (2009)
- 30) Weber, W.J., Wang, L.M., Yu, N. and Hess, N.J.: *Mater. Sci. Eng. A*, **253**, 62–70 (1998)
- 31) Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. and Nakajima, H.: *J. Appl. Phys.*, **113**, 064312 (7 pages) (2013)
- 32) Okugawa, M., Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. and Numakura, H.: *J. Appl. Phys.*, **120**, 134308 (7 pages) (2016)
- 33) Wang, B., Puzyrev, Y. and Pantelides, S.T.: *Carbon*, **49**, 3983–3988 (2011)