

2018年度ONSA賞受賞報告

新材料開発への放射線利用の開拓推進 -金属材料改質合成と高速陽電子装置開発-  
大阪府立大学大学院工学研究科 堀 史説

1. はじめに

放射線と材料科学の関わりはエックス線、電子線が発見されて後すぐに電子顕微鏡やエックス線透過、回折による物質評価に応用され始め現在まで広く利用されている。特に評価技術の進歩は目覚ましく、原子レベルの分析と構造解析を行うのに放射線利用は必要不可欠になっている。一方、評価以外の材料科学分野での放射線利用の取り組みは2000年前後から徐々に増えている。その例が材料改質である。加えて、新しい材料を組み上げていくのに放射線を利用する試みも行われている。筆者の研究も30年前に原子力材料や半導体などの放射線照射による機能性劣化の解明といった照射効果の研究から始まった。しかし放射線と物質との相互作用を応用することで、材料創成、改質、評価の3つの手法へ展開してきた。ここでは、放射線を利用した材料開発の新しい取り組みをそれぞれについて紹介する。

2. 放射線と物質相互作用

固体材料に放射線を当てると様々な反応が起こるが、大きく分けて物質そのものに変化をもたらす場合と、物質中の電子や原子と反応するが物質そのものは変化しない場合とがある。前者は主に粒子線（電子、中性子、陽子など）と呼ばれる放射線による原子の弾き出しや電子励起と呼ばれる局所的な高エネルギー付与が起こるエネルギーの照射によるもので、これらが起こるような放射線照射では一般的には結晶が乱れる格子欠陥が導入されるなどして材料の劣化につながる。さらにエネルギーが高い粒子の照射で原子核と相互作用する場合には核変換を起こすことで原子の種類が変化することで不純物になり放射化する問題もあるが、ここでは核変換を起こさない程度の粒子線照射について議論させていただく。また、後者のような波動として振舞う放射線（ガンマ線、エックス線）は固体物質中でほとんど直接原子には作用を及ぼさず主に電子系との電磁場相互作用のみが起こる。この場合は相互作用の結果として出てくる放射線などが作用相手の情報を含んでいる。以上のような各種放射線と物質との相互作用をそれぞれ活かすことで、物質中の情報を得ることができたり物質そのものを意図的に変化させることが可能となる。

3. 放射光施設での高速陽電子開発

まず放射線を利用した新しい装置開発について紹介する。上述のような放射線と物質の相互作用のうち、直接物質を変化させることなく放射線を照射した結果そこから飛び出してくる放射線を検出する方法で物質の情報を得られるが、その中でも注入する放射線として陽電子は他の粒子と異なる特徴的な振

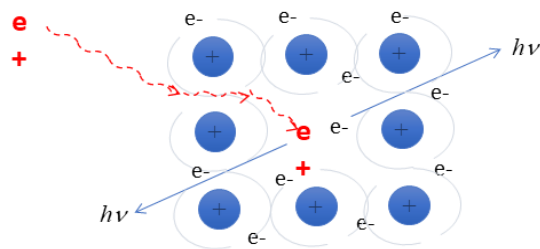


図1 結晶中での陽電子拡散と2光子消滅の模式図

舞いを示す。陽電子を利用した研究応用は近年物質科学だけでなくPET（陽電子断層法：Positron Emission Tomography）など医療などにも用いられるようになってきている。陽電子は身近にはほとんど存在しない放射線であるが、電子の反粒子であるため電子が詰まっている物質などに注入するとすぐに電子と対消滅して決まったエネルギーの光を放出する。この際の光はアインシュタインの特殊相対論により電子と陽電子の静止質量を全てエネルギーに換算した値で511keV（2光子消滅：2つの同じエネルギーが正反対方向に放出される場合）で、この光は可視光よりエネルギーの高いガンマ線である。また物質

は原子でできており、電子を束縛する原子核が存在するが原子核は正に帯電しているため、同じく正の電荷を持つ陽電子とは電氣的相互作用(クーロン相互作用)により原子核とは強く反発する。その結果、物質内での陽電子は原子のいない場所(結晶では原子空孔と呼ばれる空隙)を“選択的に探索”して留まり、そこで周囲の電子と対消滅する。このような性質を利用して物質中の原子レベルの結晶欠陥や空隙の検出に利用されている(図1)。しかしその発生源として用いられているのはほとんどがベータプラス崩壊する放射性同位体である。特に半減期約2.5年のナトリウムが利用されることが多いが、そこから飛び出してくる陽電子はエネルギーが一樣でないことに加え最大エネルギーもそれほど高くないため( $E_{max}=545keV$ )、金属などの物質では表面から0.1mm程度までしか侵入しない。物質中の侵入深さは注入する際の陽電子エネルギーによって決まるので、エネルギーを揃えれば特定の深さでのみ陽電子を消滅させられ、深さ情報を得ることができる。陽電子のような荷電粒子は加速することが可能なため、近年は陽電子の加速装置も多く作られている<sup>[1-5]</sup>。しかしバルク物質中を本当の非破壊と言える程度の深さを検査できるようなメ

ガeVクラスのエネルギーの陽電子加速装置は極めて大型になるため、国内外でもほとんど存在せず、使用されている装置のほとんどが数10keVの陽電子加速器で、このエネルギー

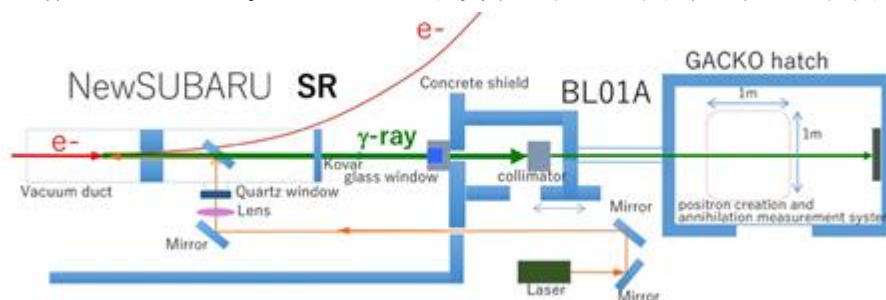


図2 ニュースバルでのLCS $\gamma$ ビームラインと高速陽電子装置レイアウト

では物質内にはせいぜい100nm程度の表面しか侵入しない。我々のグループでは放射光施設で利用可能になってきた高エネルギーのエクソ線を利用した陽電子の対生成により高エネルギーの陽電子を直接生成して物質中の欠陥評価に応用することに成功した。対生成自体は新しい手法ではなく、近年放射光施設では蓄積リング電子(GeV)に可視光領域のレーザーを衝突させることにより逆コンプトン散乱でエクソ線(放射光関連分野では通称レーザーコンプトン(LCS)ガンマ線と呼ばれる)を発生させる研究がすすんできている。兵庫県立大学放射光施設ニュースバルにおいても、この方法で数10MeVにもなる高いエネルギーのエクソ線を発生させることが可能なビームラインが設置され、共同利用ビームラインBL-01として利用公開されている(図2)<sup>[6]</sup>。このビームラインでは使用するレーザー光を選択できるため、1~38MeV程度の範囲で発生させるエクソ線のエネルギーを選ぶことが可能である。我々はこのビームラインを利用することで高エネルギーの陽電子発生および陽電子消滅装置の開発を進めてきた。陽電子の対生成は、物質に1.022MeV以上のエクソ線を照射することで原子核近傍をエクソ線が通過する際の強い電磁場環境で起こるが、通過するエクソ線のエネルギーは対生成する陽電子と電子のエネルギーに保存される( $E = mc^2$ :  $E$ はエクソ線エネルギー、 $m$ は質量、 $c$ は光速で、対生成では $E\gamma = m_e c^2 + m_{e^+} c^2 + E_{e^-} + E_{e^+}$ となる。 $m_e, m_{e^+}, E_{e^-}, E_{e^+}$ はそれぞれ電子と陽電子の静止質量と運動エネルギー)。例えば波長1064nmのNdレーザーを使用し蓄積リング内の1GeV電子と衝突して得られる17MeVのエクソ線からは約半分(8MeV)というエネルギーの陽電子と電子がペアで生成する。このうち陽電子を分離してそのまま利用すれば陽電子の加速も必要ない。図3はこの陽電子発生の模式図と実際に開発した陽電子生成-欠陥評価装置である<sup>[7,8]</sup>。本体は1m四方のサイズで、対生成のためのターゲット物質と生成後の電子と陽電子を分離して試料に導くための電磁石に加え、陽電子消滅後の光(511keVガンマ線)の検出器のみの極めて単純な構成である。実際の測定例として図2のビームライン上に配置するだけで測定可能となる。図4に厚さ2mmの鉄板を弾性変形振動の繰り返し疲労を与え疲労破断した試料に直接陽電子を照射して測定した試料内部の陽電子消滅ドップラー

ロファイルの変化を示す。鉄への 8MeV 陽電子の侵入深さは最大約 8mm と計算されるため、試料中心付近で消滅させるために試料に注入する前にタングステン板で陽電子を少し減速させて測定している。その結果、疲労破断を起こす振動回数を 100%Nf とした場合にその途中で生成している空孔型欠陥を検出し、破断までに増加していることが観察できている<sup>[9]</sup>。この結果は RI 線源の陽電子消滅実験で表面付近でも金属疲労過程にて同様な傾向が観測されており<sup>[10,11]</sup>、試料内部にも表面と同様の欠陥導入が起こっていることが非破壊で検出できることを示している。また現在は、この装置で陽電子寿命測定を行うための回路の作成と検証に加え、高エネルギーの엑ス線を測定試料自身に直接注入し、試料内部で対生成による陽電子を発生させてその周囲の欠陥を検出する手法（GIPS: ガンマ線誘起陽電子消滅測定<sup>[12]</sup>）の高エネルギーLCSを利用した装置開発と検証も進めており<sup>[13]</sup>、この方法は高速陽電子ビーム装置よりさらに簡便に高度な欠陥評価が可能な手法と装置開発に取り組んでいる。この手法では大きな材料をそのまま微細な欠陥検査をすることが可能なため産業利用にも有効で今後が期待される。

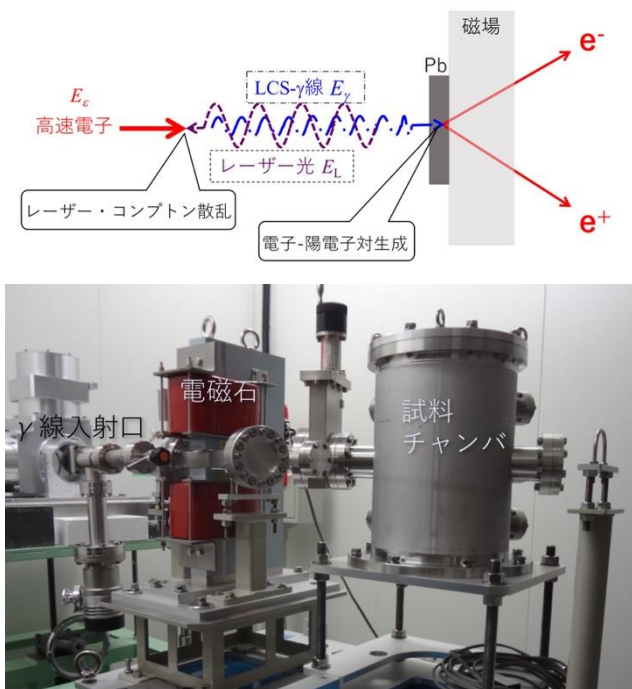


図3 LCS γ線発生から陽電子対生成及び分離方法の模式図（上）と実際の高速陽電子装置の外観（下）

#### 4. 照射による物質改質

次に物質の特性改質であるが、前述のとおり物質中の原子を格子位置から動かすことが物質変化に繋がる。変化の要因は、欠陥の導入（質、量）、異種原子の導入、構造変化（構造相転移、非晶質化）など様々である。もともと、原子力材料の分野で盛んに研究されている照射脆性などの照射効果は、一概には言えないが中性子などの粒子が原子を弾き出すことで照射損傷という欠陥導入が主な要因で2次的に欠陥や不純物原子の拡散集合の結果として材料強度が低下するというものである。その変化は材料の種類（合金種、組成）や照射条件（粒子種、エネルギー、線量率、線量、温度）などにも敏感に反映されるため、照射効果は単純な反応での議論が難しい。しかし、一方で照射がもたらす欠陥の導入は制御して行

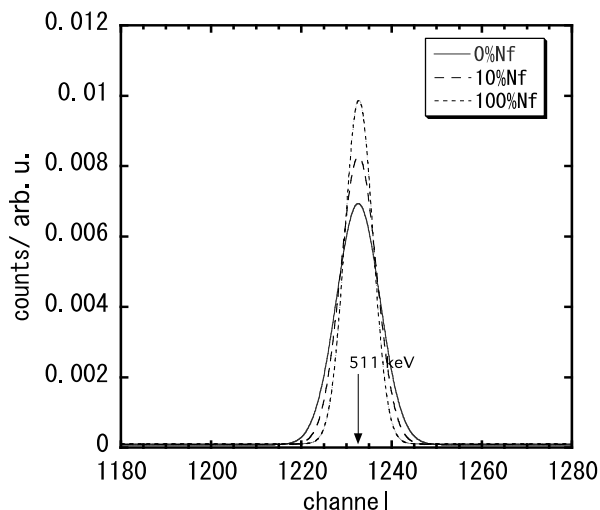


図4 高速陽電子で測定した鉄の疲労過程

えば、様々な材料特性の制御に繋がることから新しい特性を有する材料を創り出すという発想である。変化が期待される特性としては主に機械的特性、電気的特性、磁気的特性などである。この方法は半導体の分野では比較的早くからイオン注入法として利用されていた方法でもある。しかしイオン注入とは異なり、粒子線照射で「欠陥」のみを導入したり局所的に構造を変化させることで積極的に材料開発に適用した例は2000年以前ではほとんど見られなかった。我々は金属合金にこの手法を適用することで、

初めは主に合金強度の制御を行ってきた。一例としてアルミニウム合金の強度であるが、アルミニウムは軽い金属であるためエネルギーの観点から有用な金属であるが非常に柔らかいためそのまま構造材などには利用できない。そこで考え出されたのが不純物を析出させて強度を上げたジュラルミンである。これは強度の要因となる変形時の転位と呼ばれる欠陥の移動を妨げるために不純物を混ぜた合金を数時間以上にわたって時効熱処理して析出物を分散形成させる方法である。その際の析出物のサイズと密度が強度に影響する。イオン照射法では、この不純物の導入と析出物形成を同時に促進することも可能で、時効析出での最高硬さに到達するのに数日かかる処理をわずか 10 分程度の照射で実現でき (図 5)、条件によっては時効析出よりも高い硬度を実現することもできる<sup>[14]</sup>。これは、従来の時効熱処理で生成する析出物に比べ、極めて微細で高密度な析出物が生成するためであることがわかっており、この

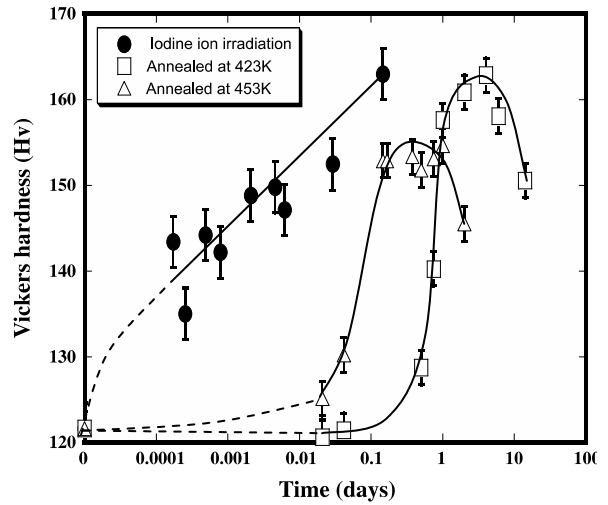


図 5 AlCu 合金の時効析出とイオン照射による硬さ変化の比較

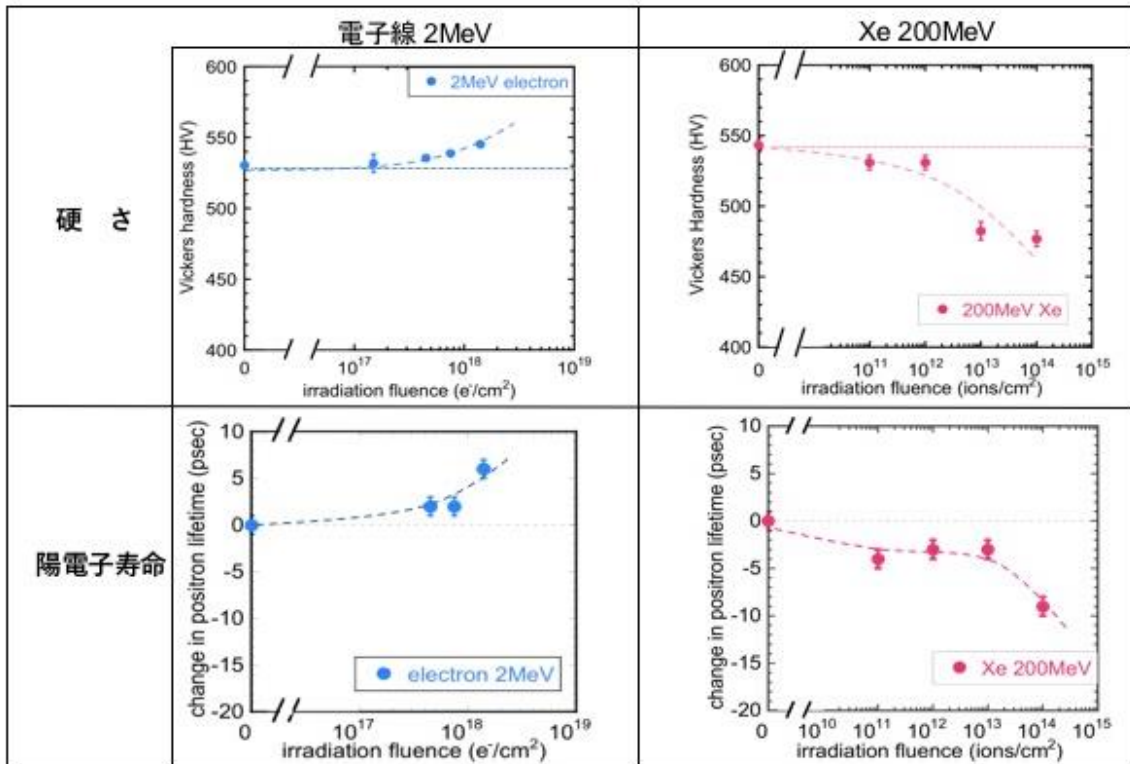


図 6 アモルファス合金への電子線及びイオン照射での硬さ変化と陽電子寿命値の変化

ような状態の析出は熱処理だけで生成するのが困難で照射によって実現できる<sup>[15,16]</sup>。また、加熱との大きな違いは、材料全体を変化させる熱処理に対して照射改質は照射した箇所のみ特性を変化させることができる。このような析出制御での強度制御は析出が空孔などの欠陥による拡散機構である他の合金でも可能である<sup>[17,18]</sup>。

一方、析出硬化と異なる制御も可能である。近年さまざまな合金系でバルクサイズのアモルファス金属 (結晶のような長周期にわたる原子の規則配置を持たない) の創成が報告されている<sup>[19,20]</sup>。アモルフ

アスは結晶のような長周期の規則構造を持たないため、特に変形における転位の運動が存在できずに非常に硬い材料となる。他にも結晶では見られない軟磁性や高い電気抵抗などの特性を発現するため新しい材料に分類できる。しかし、アモルファスは熱平衡状態の金属では存在しないため、一般的には液体からの急冷によって達成する。その冷却速度は合金系によりさまざまであるが、近年  $10^{-1}$  K/s 程度の冷却速度でもアモルファス状態が凍結できる合金系が多く見つかっている。このようなアモルファスの特異な性質に着目して、照射によって結晶をアモルファス化させたり、アモルファス合金に照射して状態を変化させることによる特性改質を試みている。特にアモルファス化し易いことで知られる Zr 系化合物合金においては、アモルファスに制御照射することで照射領域を硬くしたり軟らかくすることもできることを見出した (図 6) [21]。この現象発現の機構は結晶化ではなく、先述の析出硬化型とも全く異なる変化でまだ完全には解明されていないが、内部の状態変化との相関について我々は次のようなモデルを提案している。すなわち、図 7 に示すような準安定状態であるアモルファスのランドスケープモデルで、別の準安定アモルファス状態に遷移する過程で、照射によ

っては単純な緩和をもたらす場合と、結晶化に向かうより安定なアモルファス準位とは異なる新しいアモルファスの準位に移行する場が起こるためではないかと考えている。このようなアモルファス-アモルファス遷移が起こる実際の照射による特性変化は様々な照射を行うことで分類されている。実験の詳細は以下の通りである。5:4:1 の組成比の ZrCuAl 合金を高温で溶解し、傾角鋳造法での急冷により  $6\text{mm}\phi$  約  $10\text{cm}$  の棒状試料を作成しこれに照射を行う。均質なアモルファスであることは X 線回折により確認済みである。この合金に原子力研究開発機構東海研究所のタンデム加速器による  $100\text{MeV}$  の Xe イオン照射、京都大学複合原子力研究所の電子線加速器による  $8\text{MeV}$  の電子線照射、量子科学研究開発機構高崎研究所 TIARA における  $16\text{MeV}$  Au イオン照射、若狭湾エネルギー研究センターイオン加速器による  $180\text{keV}$  H+ など様々な照射を行った。これらの照射をまとめると図 8 に示すように照射によって硬さが未照射より硬くなったり軟らかくなることがわかる。この違いは照射種ではなく照射時の弾き出し最大エネルギー  $E_{p\text{max}}$  による空隙の変化との相関によって綺麗に分類できることがわかる。すなわち、アモルファスの硬さ変化は照射による内部の空隙の変化が大き

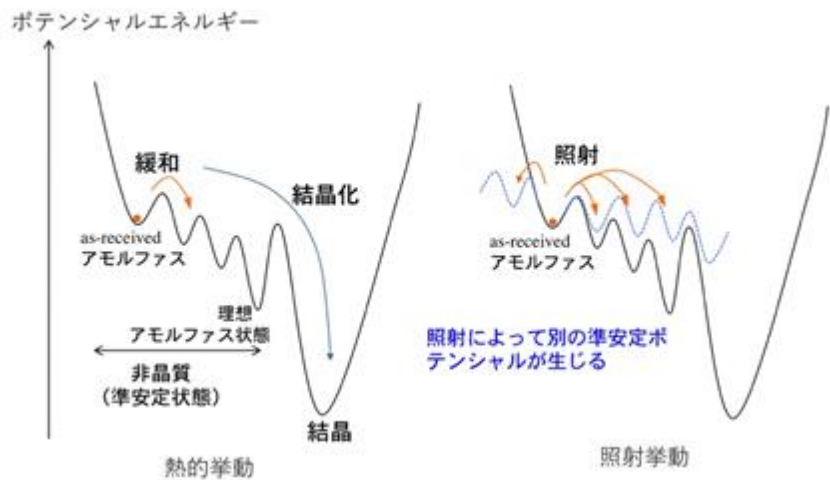


図 7 アモルファス合金の熱的状態を表すポテンシャルのランドスケープモデルと照射によるポテンシャルマップの変化モデル

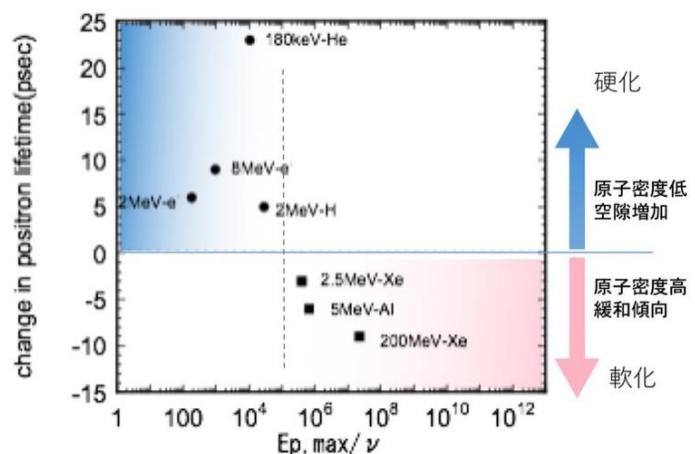


図 8 各照射でのアモルファス合金中の陽電子寿命変化と照射による弾き出しエネルギーの相関図

なり軟らかくなることわかる。この違いは照射種ではなく照射時の弾き出し最大エネルギー  $E_{p\text{max}}$  による空隙の変化との相関によって綺麗に分類できることがわかる。すなわち、アモルファスの硬さ変化は照射による内部の空隙の変化が大き

要因の一つであることが陽電子消滅法でわかった。このような変化は、照射による物質内の原子に対するエネルギー付与過程である弾性弾き出し効果 (Sn:核的阻止能) と電子励起効果 (Se:電子的阻止能) に分類できるため、通常の結晶金属合金とは異なり照射種や条件によって硬さを制御できることを明らかにしている<sup>[22-24]</sup>。これについては現在もアモルファス金属の特性と関連付けて、より詳細な原子レベルでの解析に取り組んでいる。また、現在では結晶合金に対する重イオン照射によって照射領域のみをアモルファス化することで、強度特性を変化させる制御法についても取り組んでおり、照射のみでアモルファス化する合金とその条件を複数見出しており<sup>[25-27]</sup>、今後は機械的特性以外の磁性や電気的特性の制御法としても注目される。

### 5. 照射による物質創成

最後に放射線を用いた金属ナノ粒子の合成について紹介する。金属ナノ粒子はそのサイズの小ささから比表面積が大きくなることで触媒などの反応性材料では大きな優位性を示す。これに加え、ナノメートルサイズまで小さくすると物質が目視できるほどの大きさの材料

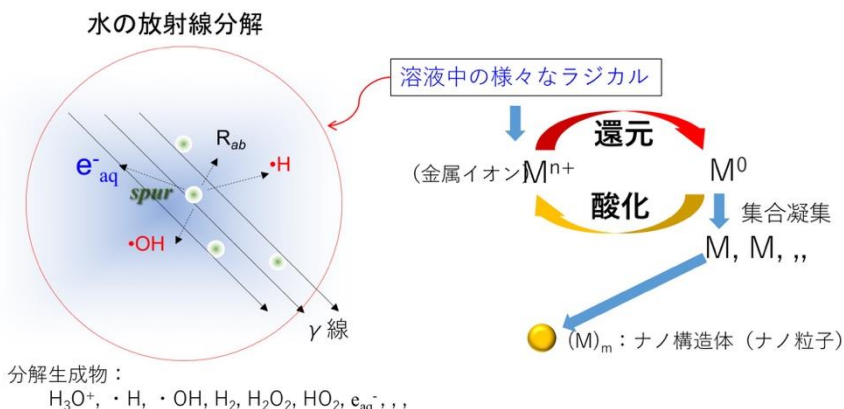


図9 水の放射線分解の模式図とラジカルによる金属イオンの還元による粒子生成の模式図

料 (バルク材) とは異なり、構成原子の数が 10 億分の 1 程度まで少なくなることで完全結晶状態である原子数に比べ、結合が完全でない表面原子数の割合が多くなり粒子表面近傍の電子に特異な状態 (量子効果) が現れ、材料特性として影響する。そのためバルク材とは異なる性質の材料創成が期待されている。その作成方法は大きく分類してトップダウン法とボトムアップ法があり、一般的に制御性が高いのはボトムアップ法である。中でも化学還元法は溶媒中の金属イオンを還元材により還元することで金属ナノ粒子を合成する方法で、工業的にも広く利用されている。しかし溶媒に水を使用する場合には酸化の問題などからアルコール系の強い還元材を必要とする。ここで我々は水の分解で生成するラジカルに着目した。これは図 9 に示すように、水にエネルギーを加えた際に水分子が OH ラジカルと H ラジカルに分解するもので、このうち還元性のラジカルが水中の金属イオンを還元する過程で原子同士が凝集してナノサイズの構造体に成長する。このような水中での水分解ラジカルを利用したナノ粒子の還元合成にはマイクロウェーブや超音波を用いたナノ粒子合成なども研究されており、1990 年代には超音波で相図に無いコアシェル構造の Au と Pd の合金ナノ粒子合成に成功し、これが高い触媒活性を有していることなどが報告されている<sup>[28,29]</sup>。我々は同様の活性を有するコアシェル Au-Pd を放射線による制御合成に成功し<sup>[30]</sup>、さらにコアシェルナノ粒子の高い触媒活性の要因の一つが構造歪みであることも突き止めている<sup>[31]</sup>。このように水の分解ラジカルを利用することが有効であることがわかったが、放射線の水分解には超音波と大きな違いがある。超音波と放射線による水の分解で発生するラジカルは基本的に同じであるが、放射線分解の場合はそれらに加え水和電子 (NHE:-2.86V) が発生する。この水和電子は H-ラジカルよりも強力な還元種となる。そのため、超音波で還元できなかったイオンでも放射線では還元が進み粒子化を促進できるものもある。また、超音波は音源の制約などにより還元量に制約があるが、放射線の場合ガンマ線照射では溶液の調整のみの簡単な作業で照射量などの調整は距離と時間のみ非常に簡易的であることに加え 1 プロセスで扱える量が極めて大量であるなど工業的にも優位である。

図 10 は大阪府立大学放射線研究センターでのガンマ線照射の模式図である。例えば超音波では還元合成しにくい Ag ナノ粒子合成の簡易合成と大量生産による実用化の例もある<sup>[32]</sup>。我々も超音波で還元が困難であった銅イオンに対しガンマ線照射で 10nm 程度の純銅ナノ粒子の合成に成功している<sup>[33]</sup> (図 11)。さらに、この方法を適用すると、図 12 に示すような従来は seed mediate 法による 2 段階で長時間のプロセスを要する金ナノロッド (棒状のナノ粒子は特徴的な 2 つの表面プラズモンによる光吸収を示す) の合成およびそのコアシェル合金などの複雑な制御も照射のみで 1 時間程度という短時間での作成にも応用できることを示した<sup>[34]</sup>。このように放射線還元では水を溶媒とするクリーンな反応場で短時間での合成に加え合金化、構造制御、形態制御などが可能でより新しい材料開発にも繋がることを期待される。

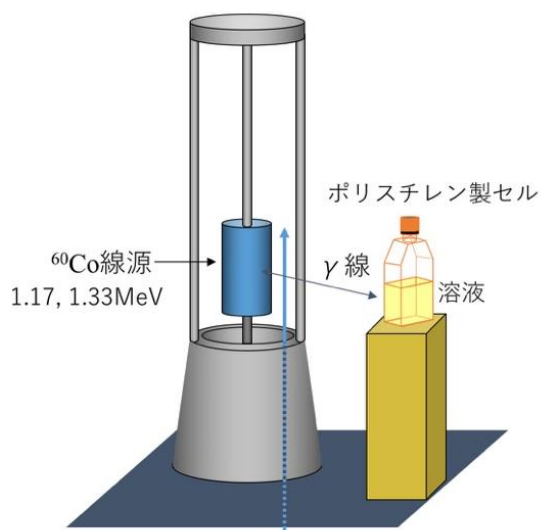


図 10 ナノ粒子合成のためのコバルト線源でのγ線照射レイアウト

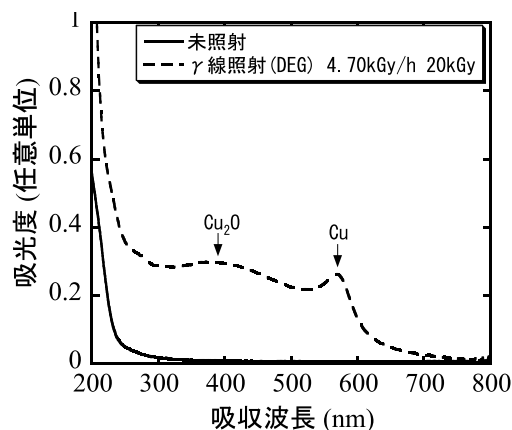
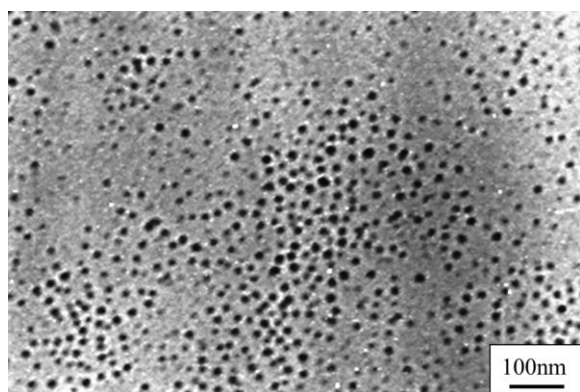


図 11 γ線照射還元で水中で合成した銅ナノ粒子とその光吸収スペクトル

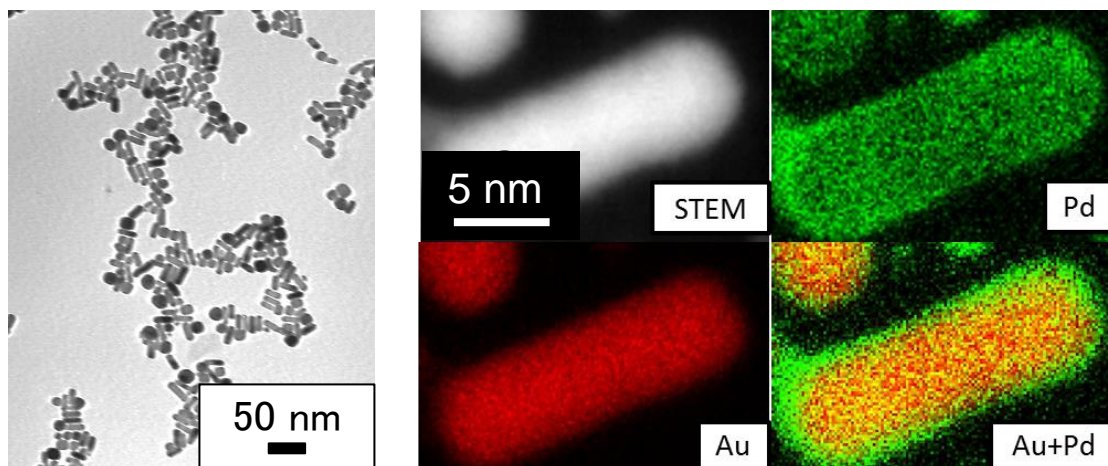


図 12 γ線照射のみで合成した AuPd ナノロッドの電子顕微鏡写真とその EDS 分析像

## 6. まとめと今後の展望等

放射線利用は材料研究において必要不可欠であることは言うまでもないが、さらなる装置改良や利用法の開拓によってはまだまだ新しい研究応用の可能性を秘めている。その応用範囲は従来の利用方法だけに捉われずに挑戦することが重要である。しかし、一方で放射線利用の規制は年々厳しくなっており、一部の放射線施設では老朽化とともに放射線を利用した研究開拓の妨げにもなりかねない。そのため、正しい放射線への理解と教育が放射線の有効利用による新しい研究開拓につながると考えている。柔軟な発想で取り組み、新しい材料の開発につながるよう、今後の放射線利用研究の環境整備にも期待したい。

## 7. 謝辞

本稿で紹介した各研究の多くは、共同研究および施設利用として実施されました。特に電子線照射では京都大学複合原子力研究所、イオン照射実験は原子力研究開発機構、量子応用科学研究機構、九州大学応用力学研究所、若狭湾エネルギーセンターなど各所での加速器を利用させて頂き実施したものです。また、アモルファスの研究については東北大学金属材料研究所の共同利用研究として各種の試料調整装置をお借りして実施させて頂きました。一方、高速陽電子ビーム装置は兵庫県立大学高度産業技術研究所の寺澤倫孝名誉教授と宮本修治教授らのグループとの共同研究にて放射光施設ニュースバルのビームラインおよび甲南大学研究ハッチ GACKO の共同利用により実施させて頂きました。これらの施設での多くのスタッフの方々のご協力によって実施されましたことに感謝いたしております。また研究を実施するにあたり、陽電子ビーム開発には JSPS 科研費基盤研究(B)-JP26289365、放射線によるナノ粒子合成については JSPS 科研費基盤研究(B)-17360314 および科学技術振興機構 JST-ASTEP 研究による研究補助を受けて実施しました。また田中貴金属工業、金属技研株式会社からは実験試料をご提供いただきました。さらにナノ粒子合成の研究にあたっては産業技術総合研究所ユビキタス部門の秋田知樹博士、田中真悟博士、田口昇博士、大阪大学ビジネスエンジニアリング専攻の山本孝夫教授らとの共同研究による評価実験及び第一原理計算等での議論を頂きました。最後に、これらの研究を遂行するにあたっては単独での実験は不可能で、これまで研究室でご一緒させて頂きました大嶋隆一郎先生、岩瀬彰宏先生をはじめとした研究スタッフおよび研究室学生のみなさんのご協力による成果です。皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] Y. Taira, R. Kuroda, M. Tanaka, M. Kumaki, N. Oshima, B. E. O'Rourke, R. Suzuki, H. Toyokawa, *Rad. Phys. and Chem.* 95 (2014) 30.
- [2] C. Hugenschmidt, K. Schreckenbach, D. Habs, P. G. Thirolf, *Appl. Phys. B* 106 (2012) 241.
- [3] F. A. Selim, D. P. Wells, J. F. Harmon, J. Williams: *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113539.
- [4] K. Sakaue, T. Saito, I. Yamazaki, R. Kuroda, M. Washio, T. Hirose, M. Fukuda, M. Nomura, A. Ohashi, *Int. J. Modern Phys. B* 21 (2007) 519.
- [5] L. Rinolfi, R. Cheha, O. Dadoun, T. Kamitani, V. Strakhovenko, A. Variola, *Nucl. Inst. and Methods in Phys. Res. B*, 309 (2013) 50.
- [6] S. Miyamoto, Y. Asano, S. Amano, D. Li, K. Imasaki, H. Kinugasa, Y. Shoji, T. Takagi, T. Mochizuki, *Radiation Measurements* 41 (2007) S179.
- [7] F. Hori, K. Ishii, T. Ishiyama, A. Iwase, S. Miyamoto, M. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Conf. Proc.* 2 (2014) 011301.
- [8] 堀史説、杉田健人、岩瀬彰宏、寺澤倫孝、宮本修治、*陽電子科学* 第 10 号 (2018) 1-8.



- [9] F. Hori, Y. Ueno, K. Ishii, T. Ishiyama, A. Iwase, S. Miyamoto, M. Terasawa. J. Phys. Conf. Series 674 (2016) 012025.
- [10] F. Hori, K. Koike, R. Oshima, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 304.
- [11] F. Hori and R. Oshima, phys. stat. sol. (a) 191, No.2, (2002) pp.409-417.
- [12] M. Butterling et al., Nucl. Inst. and Meth in Phys. Res. B **269**(2011)2623-2629.
- [13] K. Sugita, S. Miyamoto, M. Terasawa, A. Iwase, K. Umezawa, F. Hori, AIP Conference proceedings ICPA18 (in press).
- [14] T.Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, S. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, A. Iwase, J. Nucl. Mater. 408 (2011) pp. 201-204.
- [15] F. Hori, I. Kobayashi, Y. Saito, N. Ishikawa, T. Oshima, A. Iwase, J. Phys., C 225 (2010) 012014.
- [16] T.Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, S. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, S. Ishino, A. Iwase, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B, 272 (2012) 49-52.
- [17] H. Yoshizaki, A. Hashimoto, Y. Kaneno, S. Semboshi, F. Hori, Y. Saitoh, A. Iwase, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B, 354 (2015) 287-291.
- [18] D. Ueyama, S. Semboshi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Nishida, N. Soneda, F. Hori, A. Iwase, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B, 341 (2014) 53-57.
- [19] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto, Mater. Trans., 34 (1993) pp.1234-1237.
- [20] Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.*, 50 (2002) pp.3501-3512.
- [21] Y. Fukumoto, A. Ishii, A. Iwase, Y. Yokoyama and F. Hori, J. Phys. C 225 (2010) 012010.
- [22] N. Onodera, A. Ishii, Y. Fukumoto, A. Iwase, Y. Yokoyama, F. Hori, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 282 (2012) 1-3.
- [23] N. Onodera, A. Ishii, K. Ishii, A. Iwase, Y. Yokoyama, Y. Saitoh, N. Ishikawa, A. Yabuuchi, and F. Hori, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B 314 (2013) 122-124
- [24] N. Onodera, A. Ishii, A. Iwase, Y. Yokoyama, K. Sato, Q. Xu, T. Yoshiie and F. Hori, J. Phys.: Conference Series 443 (2013) 012022.
- [25] H. Kojima, M. Ochi, Y. Kaneno, S. Semboshim, F. Hori, Y. Saitoh and A. Iwase, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 42(2) (2017) pp.41-45.
- [26] H. Kojima, Y. Kaneno, M. Ochi, S. Semboshim, F. Hori, Y. Saitoh N. Ishikawa, Y. Okamoto and A. Iwase, Mater. Trans. Vol.58 (2017) 739-748.
- [27] M. Ochi, H. Kojima, K. Fukuda, Y. Kaneno, S. Semboshim, F. Hori, Y. Saitoh and A. Iwase, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B Volume 427, 15 (2018) 14-19.
- [28] Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, Y. Maeda, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6028.
- [29] T. Akita, T. Hiroki, S. Tanaka, T. Kojima, M. Kohyama, A. Iwase and F. Hori, Catalysis Today 131 (2008) pp.90-97.
- [30] N. Taguchi, F. Hori, T. Iwai, A. Iwase, T. Akita and S. Tanaka, Appl. Surf. Sci. vol.255, (2008) 164-166.
- [31] N. Taguchi, S. Tanaka, T. Akita, M. Kohyama and F. Hori, Surface Science 612, (2013) pp.90-96.
- [32] S. Seino, Y. Imoto, T. Kosaka, T. Nishida, T. Nakagawa and T. A. Yamamoto, MRS Advances Volume 1, Issue 11 (2016) pp.705-710.
- [33] T. Hori, K. Nagata, A. Iwase, and F. Hori, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FC05 (2014)
- [34] A. Okamoto, K. Nagata, N. Taguchi, A. Iwase, and F. Hori, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 11PH01.