真空蒸着法による鉄硫化物の合成

Synthesis of iron sulfides by vacuum deposition

中 沢 弘 基 (Hiromoto Nakazawa)*

大 坂 敏 明 (Toshiaki Osaka)*

1. はじめに

鉄硫化物の中で、熱力学的な素性のはっきりしない幾つかの鉱物種が知られている。それらは、Mackinawite (Fe_{1+x}S), Smythite (Fe_3S_4), Greigite (Fe_3S_4), Marcasite (FeS_2) であり、また、鉱物種ではないが、Cubic Iron Sulfide (Takeno, 1970) なども知られている。(Mackinawite: Berner, 1962; Long, 1963; 新原ら, 1969; Clark, 1966; Takeno et al., 1970; Smythite: Taylor, 1970; Erd et al., 1957; Greigite: Yamaguchi et al., 1960; Skinner et al., 1964; Uda, 1965; Piggott et al., 1958; Berner, 1964; Bubela et al., 1969; Flaig-Bauman et al., 1970; Marcasite: Kullerud, 1967) これらの相は、いずれも、天然の産出状況から低温で晶出した相であることが、推定され Smythite をのぞいて、他はすべて、水熱あるいは水溶液反応下で合成に成功している。Marcasite などは、古くから知られた、鉄硫化鉱物の代表的な鉱物種である。にもかかわらず一研究者の表現では “The pyrite-marcasite relation has been a puzzle for many years” ということになっている (Kullerud, 1967)。(ここで低温とは、鉄硫化物の系を念頭において約200℃から室温程度の漠然とした範囲の意味に用いている。) この主たる原因は、乾式合成による試料をX線回折法(粉末あるいは単結晶)によって調べるという、最も普及した実験手法が、特殊な系をのぞいて、一般に低温相の問題にとり、不向な実験手段であることによっている。磁硫鉄鉱の低温の各長周期構造相間の関係が、まだ十分に理解されていない原因の一つには低温実験の困

* 無機材質研究所

難さがあると思われる。(Morimoto et al., 1970a; 1970b; Nakazawa et al., 1971; Fleet et al., 1969; Corlett, 1968; Vorms, 1970)。しかし、乾式法は他の水熱や、水溶液法と比較して、実験系が単純で、結果の解釈の確度が高いという利点を有していて、その点では、他の方法にかえ難い。そこで、単純な実験系であるという条件を保持しながら、硫化物を低温で合成する手段を探した結果、金属学の分野で利用されている真空蒸着法に着目した。以下、主として、低温相の合成手段の一つという視点からみた真空蒸着法について述べる。

2. 低温合成法としての真空蒸着法

真空蒸着法は、有用な物質を薄膜化して用いる方法として発展し、ことさらに新しい実験手段ではない。従って、技術的な側面については、二、三の総合文献を文末に記載するに留める(橋口, 近角, 1969; Hess, 1966; Holland, 1966; 三宅, 1968; 神山, 菅田, 1964; 沢木, 1965)。

真空蒸着の本質は、「金属の霜」(木下, 1970)、あるいは無機化合物の霜をつくることであって、適当な蒸発源から飛び出した蒸気(原子または分子)が、人為的な過飽和のため、下地上に“結水”することを利用している。従って、蒸発源の温度は、試料の融解温度近傍ないしは、それ以上の高温であっても、結晶化温度は、低温であるから、低温相の合成法という目的に適っている。また真空槽内の残留ガス、あるいは吸着水の問題をのぞくと、化学的には、単純な実験系であることも、目的に適っている。

しかし、真空蒸着法を化合物の合成に用いる場合、実験技術上の難点がある。それは、融点近傍までの加熱、あるいは、蒸着時の加熱に際して、試料の熱分解が生じ蒸発したガスの組成制御が難しい点にある。例えば、CdS に関する報告によると、5~600℃の加熱蒸気中に、Cd の存在が認められ、1000℃では、ほとんど完全に熱分解していることが、質量分析の結果、知られている。(Addiss, 1963)。この事情は、金属合金の蒸着に際しても同様で、Rault の法則が適用できるような稀釈合金の場合をのぞいて、蒸発ガスの組成を、理論的に取扱い、制御することは困難である。従って、一般に蒸着の際、加熱の初期に試料構成元素のうち、より蒸気圧の高い元素が気化して、偏ったガス組成となり、蒸着膜の組成もそれに応じて、経時的に変化することになる。

—多元蒸発法—

この問題を解決するためには、多元の蒸発源を用い、合金、あるいは、化合物の、各構成元素を独立に蒸発させて、下地上で、任意の化学組成になるように制御する方法が考えられる。この方法は、別の意図、即ち、2～3成分系の相図を、一枚の下地上に、一度の実験で得るために用いられている(Kennedy et al., 1965; 高木ら, 1964)。

装置の概念図を図1に多少修正して引用した。ここでは、 10^{-5} torr 以下の真空度から、蒸発ガスが、下地に到達するまでに残留ガスと衝突する機会が少ないことから、下地上の各点での各成分の原子の到達量は、光学系

図1. 二元蒸発源法による真空蒸着 (高木ら, 1964, より引用)

における照度と同じ方法で取扱い得ることが利用されている。図1の上部(影をつけた部分)に、A・Bの蒸発源からのA・B元素の到達量の関係を模式的に示めている。従って例えば、FeとSの蒸発源を別個に用意し、それぞれの加熱温度を独立に制御して等分子量を同時に蒸発させれば、一枚の下地上に、金属Fe相から、S相の間のすべての相を、同時に得ることも可能である。また図1の、中間スリットをのぞいて、A・Bからの蒸発量を適当な化学組成に制御すれば、任意の組成の均一膜が得られるはずである。この方法で定比組成のCdS薄膜を合成した例は、既に知られている(Miller et al., 1958)。しかし、独立な加熱温度の制御は、相応の装置と多くの予備実験を要し、硫化物の合成に用いるには、かならずしも便利

な方法ではない。

——瞬間蒸発法——

熱分解による蒸発ガス組成の経時変化を防ぐもう少し簡便な方法は以下に述べる瞬間蒸発法である。前述のように、化合物を融点近傍まで加熱したり、それ以上の温度に保持しつづければ、熱分解は原理的に避け難い。しかし、若し、試料の全量が短時間で完全に蒸発し終わってしまうならば、ガスの組成は試料の組成と等しくなるはずである。この点を利用した方法が蒸気圧差の大きい合金、 β -CuZn (1000°K で $Zn: \approx 5 \times 10^3 \text{ torr}$, $Cu: 5 \times 10^{-9} \text{ torr}$) の薄膜化に成功し、以来“Flash 法”と呼ばれて普及している方法である。装置の概念図を図2に示めす。機構は簡単で、蒸発させる試料を粉末にして、予め蒸発に必要な充分高い温度に加熱した蒸発源に少

図2. 瞬間蒸発法による真空蒸着

しづつ、落下させるようになっているだけである。この場合、適当な落下量を保てば、粉末粒子の熱容量が極めて小さいために、粒子の全量は瞬時に完全に気化し、出発物質の組成に等しい蒸発ガスを発生しつづけることができる。あとは下地の状態を制御すればよいことになる。下地の温度は蒸着物の結晶化、粒子径、エピタキシーの程度、あるいは結晶の完全性等に影響するだけでなく、下地からの再蒸発の過程を通じて、蒸着膜の化学組成にも影響する。

β -CuZn 薄膜の場合、得られた薄膜の化学分析値は48.3 at % Znであった。出発物質の組成に関する記載がないので、出発物質の組成と比較することはできないが、 β -CuZn の組成範囲が、47~50 at % Znであることから考えると、1 %程度の範囲で、出発物質と等しい組成の薄膜が得られるものと考えられる。

その後、瞬間蒸発法は、多様の化合物に応用された。例えば、 BaTiO_3 (Müller, 1963; 緑川ら, 1966), Fe_3O_4 (田代ら, 1965) Fe_3O_4 - B_2O_3 (Hacksaylo, 1966), ACr_2S_4 (A. 第一遷移金属, Tressler et al., 1967) 等がある。スピネル型遷移金属硫化物の実験例によると、試みられた化合物は、 MnCr_2S_4 , FeCr_2S_4 , CoCr_2S_4 , CuCr_2S_4 , ZnCr_2S_4 であり、得られた薄膜の電子回折による格子定数と、出発物質のX線回折によるそれとを比較すると、極めてよく一致し、格子定数の変化でみる限り薄膜は、 AB_2S_4 の定比組成からずれてはいないと結論されている。しかし、Ⅲ—Ⅴ化合物の実験例 (Richards et al., 1963) によると、GaP, GaAs 等は、下地温度の上昇に伴って、結晶化度、エピタキシーの程度が高くなる反面、下地温度 500 °C程度から、Ⅴ属元素の再蒸発のために、Ⅲ属過剰の薄膜が得られることが報告されている。

従って、原理的に再蒸発の過程で、より蒸気圧の高い元素が欠けることが充分考えられるので、実験結果の解析に際しては留意する必要がある。しかし、そのずれは、現在までの実験例では大きなものではなく、第一次近似として、出発物質の化学組成と薄膜のそれとは概ね等しいものと考えられる。

以上の例からみて、低温でしか合成できない硫化物の相を、化学的に単純な系の中で合成する一つの方法として、瞬間蒸発法は充分利用できると考えられる。生成した薄膜状の低温相が、熱力学的に安定であるか、あるいは、準安定であるかという点には、もちろん直接寄与するものではない。しかし、制御された条件下で目的の相を合成し、その合成試料を用いて熱平衡実験を行うことができる点で、真空蒸発法は硫化物の研究にとって新しいデータを与え得るものと思われる。

多元蒸発、あるいは瞬間蒸発などの工夫をしなくても、通常の真空蒸着法により、硫化物の薄膜をつくった例はⅡ—Ⅵ化合物に幾つかあり、そういう方法で得られた薄膜の電気特性、あるいは、光伝導特性などに関する

報告は、現在（例えば、73年度応用物理学会）も続いている。結晶学的な立場の研究に限っても、ZnS (Aggarwall, 1963; Woodcock et al., 1969; Unvala et al., 1968). CdS (Halt, 1966a, 1966b; Holloway et al., 1968; 北田ら, 1972) などが研究されている。これらの化合物は構成元素の蒸気圧差が小さいためと考えられるが、いずれも、通常の真空蒸着で、熱分解のための化学組成の経時変化が小さく、他の硫化物の合成と同質とは考えられない。ここでは、上記文献を参考のため例記するに留める。

一瞬間蒸発法の鉄硫化物合成への応用一

Greigite (Fe_3S_4) の合成に際しては、乾式合成の手段により、 650°C で仮反応させた $\text{Fe/S}=\frac{3}{4}$ 組成の粉体を出発物質とし、図2の装置で、瞬間蒸発を行った (Nakazawa et al., 1972b, 1973b)。蒸発源温度 1700°C 、下地温度 150°C 、蒸着時の真空度 $4 \times 10^{-4}\text{torr}$ であった。薄膜生成物の同定のためには、電子回折を用いる必要があるので、エピタキシーを生じない下地、即ち、NaCl 劈解面上に、非晶質炭素(≒ $200\text{\AA}$ 厚)を蒸着したものを用いた。得られた電子回折像のd値および相対強度は共に、天然の Greigite (Skinner et al., 1964) によく一致した。通常の真空蒸着による Greigite 薄膜 (Nakazawa et al., 1972a) と比べると、瞬間蒸発法の利は顕著であった。この結果 Greigite は少なくとも、Fe—S の二成分系内の相であることは確認された。下地温度をかえて合成温度の変化による Greigite 相の消長をみると、あるいは合成された Greigite の熱平衡実験を行なう等の研究は、現在続けている。

更に、Mackinawite (Fe_{1+x}S) の無水合成を行う目的で、 $\text{Fe}_{1.00}\text{S}$ 付近より鉄の多い側の低温硫化物の合成を試みた (Nakazawa et al., 1973a)。実験方法は Greigite の場合と同様であるが、出発物質は純鉄と $\text{Fe}_{1.00}\text{S}$ あるいは、 $\text{Fe}_{1.00}\text{S}$ と $\text{Fe}_{0.99}\text{S}$ を混合して、 $\text{Fe/S}=0.99$ から 1.20 の範囲の任意の組成にした粉末を用いた。蒸着時の条件は下地温度 150°C 、蒸着速度 $200\text{\AA}/\text{分}$ 、膜厚 $500\text{\AA}$ 、真空度 $2 \times 10^{-6}\text{torr}$ であった。この生成物の電子回折像は、表1に示めすように Pentlandite ($\text{Fm}3\text{m}$, $a=9.973\text{\AA}$) を $a=10.5\text{\AA}$ に膨脹させた場合とよく一致した。Pentlandite は $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ の組成で、鉄の含有量とともに、格子が膨脹することは既に知られている (Knop et al., 1961)。Fe/Fe+Ni+Co の比と、格子定数の相関々係をみると、格子定数 $a=10.5\text{\AA}$ は構造中の金属を全部 Fe に置換した Fe_9S_8

($\text{Fe}_{1.125}\text{S}$) の値であるとして、無理なく説明できる範囲であった。また、出発物質の組成比 $\text{Fe}/\text{S}=1.10$ 以上の Fe 側の試料では、生成薄膜中に α -鉄の混入が回折像中に確認された。蒸着中の再蒸発を考えると、薄膜の組成は出発物質の組成よりわずか (≈ 1 at. %) に Fe の多い側にずれることはあり得るので、生成薄膜が Fe_9S_8 の組成であるとして矛盾がない。薄膜の化学組成の分析法は、未だ確立されたものはないが、膜厚を $400 \text{ \AA}$ から

表1. Fe_9S_8 の格子面間隔と相対強度 (電子線回折)
比較のため, Kouvo et al., 1959 の天然ペント
ランタイトの X 線回折の値を併記する。

hkl	Cubic iron sulphide $a=10.5 \text{ \AA}$		(Co, Fe, Ni) $_9\text{S}_8$ $a=9.973 \text{ \AA}$ (4)		
	<i>d</i> obs	<i>d</i> calc	<i>I</i> obs	<i>d</i> obs	<i>I</i> obs
111	6.07	6.06	s	5.75	60
200	5.27	5.25	v.v.w.	4.97	20
220	3.69	3.71	v.v.w.	3.52	20
311	3.17	3.17	s	3.008	100
222	3.03	3.03	s	2.878	60
400	2.65	2.63	v.v.w.	2.496	5
331	2.41	2.41	m.s.	2.288	50
420	2.34	2.35	v.v.w.	2.237	5
422	2.14	2.14	v.v.w.		
511, 333	2.02	2.02	m.s.	1.918	80
440	1.86	1.86	v.s.	1.763	100
531	1.78	1.77	w	1.686	20
600, 442	1.74	1.75	v.v.w.		
533	1.60	1.60	v.v.w.	1.522	40
622	1.58	1.58	m.s.	1.506	40
444	1.51	1.52	v.w.		
711, 551	1.47	1.47	v.w.		
731, 553	1.37	1.37	w	1.298	50
800	1.31	1.31	w	1.246	50
733	1.28	1.28	v.v.w.		
751, 555		1.21		1.151	40
	1.21		m.s.(B)		
662		1.20			
840		1.17			
	1.15		v.w.(B)		
911, 753		1.15		1.097	5
844	1.07	1.07	m.s.	1.018	60

7500 Å までかえた試料による EPMA の測定結果は現在のところ、この組成値を支持している(大坂ら, 1973)。

この Iron pentlandite (Fe_9S_8) は、空中に一ヶ月放置したり、あるいは蒸着後そのまま 150℃ で 24 時間保持する等の処理後も、安定に存在した。従って Fe_9S_8 が Fe の多い側で、 α -鉄と共存して合成された点と考え合わせると、Fe-S 系における Mackinawite の安定関係を含めて、FeS より Fe の多い側における低温相の関係はまだ問題が多く残されているものと思われる。

鉄硫化物のこの種の研究は、まだ数が少なく、どの程度将来性があるかは推定できないが、少なくとも低温相の問題にとって新しい実験手段とデータとを加えることは Greigite および Iron pentlandite の結果をみても明らかであり、その発展が期待される。

3. 硫化物の結晶成長機構の一研究手段としての

真空およびガス中蒸発法

前節では、硫化物を低温で合成するという視点からだけ、真空蒸発法をみてみた。しかし、それは薄膜化手段という工業的な側面を別としても、むしろ結晶成長機構の研究の一手段としての利用の方が主たる利用方法である。この面での解説は、一般向(木下, 1970)、あるいは専門分野向(木下ら, 1965; 菰田, 1968; 八木, 1972; Bauer et al., 1972)等数多く、また前出の教科書中にもあるので、ここでは省略する。

しかし、主としてエピタキシー現象の成因を論ずる中で発展してきた薄膜の微粒結晶の成長機構の研究は蒸着物質と下地という単純な組合わせであるにもかかわらず、多くの実験データを統一的に理解する段階に到っていない(渡辺, 1967; Pashley, 1965)。ようやく、近年になって、超高真空技術 (10^{-8} ~ 10^{-11} torr) の導入により、結晶成長の極めて初期の段階、すなわち、核形成および粒子成長の段階について、質的に新しいデータが得られ整理されてきた。主として、Au について得られた結果によると、通常の高真空 (10^{-6} ~ 10^{-4} torr) 中の Au 蒸着膜の岩塩上での方位配列は、ある特定の地下温度 (400℃) 以下で (001)NaCl// (001)Au のエピタキシーを生ずる。ところがこの操作を真空中で劈開した岩塩で行なうと、280℃ まで下がる。更に、超高真空中ではエピタキシーは生ぜずに (001)NaCl//

(111)Au となり、その初期には多重双晶粒子と呼ばれる特殊な双晶構造の粒子の存在することが見い出された(Ino, 1966a; Ino et al., 1967; Ogawa et al., 1966; Mihama et al., 1966, 1967; Allpress et al., 1967; Komoda, 1968; 美浜, 1968)。この粒子には安定に存在する最大径があって、蒸着量が増し、成長がすすむと、その最大径以上は、双晶を含まない (001)NaCl / (111)Au の繊維状膜となって成長してゆく。この多重双晶粒子を出発とする (111) 方位の膜は、超高真空での蒸着膜以外にも、一度超高真空にした後、 N_2 または O_2 を導入して 10^{-5} torr にした場合の蒸着膜にも得られる。しかし、同じ操作で、 H_2O ガスを同程度導入した場合は、通常の蒸着実験の場合と同じ (001) 方位を同じ下地温度以上でとり、エピタキシャル成長をする。従ってエピタキシャル成長には、下地に吸着された水分子および水分子の存在下の界面エネルギーが重要な役割を演ずることが判ってきた。これらの結果は、Au だけでなく、Al をのぞく他の f.c.c. 金属には一般的に観察されている (井野, 1967)。

多重双晶粒子は、原子の最密面である (111) で囲まれた多面体であり、粒子の表面エネルギーの寄与を小さくすることにより、粒子の全エネルギーを最小にして安定化していることが、数値計算でも確かめられている (Ino, 1969a; 井野, 1969)。従って、NaCl と Au の組み合わせのように、界面エネルギーの寄与の本質的に小さい場合は、外的条件の変化が大きく影響を与えることになり、その影響を超高真空にしてのぞくことによって、はじめて、粒子固有の形、構造が見い出され得たものと考えられる。

これらの研究は、アルカリハライドと金属という組み合わせが多く、化合物に関する知識は少ない。化合物の結晶成長の初期に、多重双晶粒子に比較されるような特殊な構造をとる段階があるのか否か、データの集積はまだない。また、 δ -Cr 相の場合のように、結晶粒径が小さくなった結果、双晶構造などの段階を経ずに結晶構造自体が、大きな結晶の場合と異ってくる例も知られている (紀本, 1966; 紀本ら, 1972, Kimoto et al., 1973)。単体金属の実験に比べて、化合物の実験は、化学的なパラメーターが増す点および比較的取扱い易い酸化物等は、むしろ一般に高融点である等の理由で、実験の技術的な困難さは増すはずである。しかし、結晶成長機構の解明にとって、化合物の微粒子の研究も、重要な問題であろうと思われる。そこで金属硫化物は酸化物と比べて、結晶学的に同程度の知識の集積はあ

り、融点が低く、また陰陽イオンの蒸気圧差が小さいなど、この種の実験の技術的困難さを、克服するのに有利な条件をもっている。

鉄硫化物のうち、Greigite および Fe_9S_8 の岩塩上での方位配列を調べたところ、図 3 a, b の電子回折像のように、出現する格子面の方位関係は、Au 等の場合とほとんどの点で一致していた(Nakazawa et al., 1972b, 1973b, 1973c)。 Fe_9S_8 の場合は多重反射と、双晶による散漫散乱が見掛上解釈を複雑にしているようであるが、両者共に、図 4 に示めすような 3 種 17通りの方位配列であった。とくに (211) 面が下地に平行になっている点は、Au 膜について多重双晶粒子の発見の鍵となった点である。しかし、現在のところ多重双晶粒子も特殊な粒子外形も見い出されてない。電顕像によると粒子のコントラストが意外なほど小さく、三次元的な粒子というより、むしろ二次元的な粒子が想像されるので、硫化物について岩塩は（吸着水分子の存在下で）界面エネルギーの寄与が大きく、硫化物粒子自

(a)

(b)

図3. 岩塩の(001)へ蒸着した Fe_3S_4 (a) および Fe_9S_8 (b) 薄膜の電子回折像

図4. Fe_3S_4 および Fe_9S_8 にみられる岩塩上での方位配列。影付のない正三角形および正方形は、下地に平行な(111)および(001)を表わす。

体の外形を維持し得ないのではないかと考えられる。従って、硫化物の蒸着実験に際しては、下地結晶と吸着水分子について検討を重ねねばならないものと考えられる。

ここで若し、下地結晶のない状態で微粒子をつくり観察することができれば下地との界面を考慮することなく粒子固有の外形、あるいは構造を調べることができるはずである。この方向は最近とくに注目を集めている「ガス中蒸発法」ではないかと思われる(紀本, 1972; 田崎, 1972; 小林, 1972; 上田ら, 1973; 紀本ら, 1973)。Auの多重双晶粒子が、岩塩上の蒸着膜中に発見されたのにつづいて、ガス中蒸発による微粒子中に、大型の多重双晶粒子の存在が報告された(Kimoto et al., 1967; 紀本, 1968)。この実験方法は、微粒子をつくるという点では簡単で、希ガス中で金属または化合物を蒸発させれば、煙状に微粒子が生ずるはずである。この方法が注目されているのは、かならずしも結晶学的側面ばかりでなく、粒径が極度に小さくなるために生ずる性質、あるいは生ずると予想される性質の興味と工業利用等がある。(Kubo, 1962; 久保ら, 1968; 田崎, 1972a, b)。しかし、結晶成長に関する興味が先に、進んでいるように思われる。この実験も、データが集積されるに従って、かならずしもその機構は単純ではなく(上田ら, 1973; 紀本ら 1973)、化合物への応用は、更に多くの実験的困難さを生ずるであろうことが示唆されている。化合物の実験が単体金属の場合と異なる本質的な点は、ガス蒸発の際に生ずるガス相の複雑さである。硫化物については、 Sb_2S_3 のガス中蒸発の報告があるが、ガス相の検討はなされていない(三角1971)。このガス相の問題は、真空蒸着にとっても同じであり、着実な進歩のためには、避けられない基本問題であろう。

以上に述べてきたように、硫化物の低温相の関係を調べるための真空蒸着の応用のみならず、結晶成長機構の解明に寄与するための硫化物微粒子の研究は、未だほとんど未解決の点ばかりであるので、将来性は推定できないが、少なくとも今までとはかなり異質のデータを与え得るので、有効な実験手段であり研究対象であろうと思われる。

参 考 文 献

- 1 Addiss, R. R., (1963) Trans. 10th Natl. Vac. Symp. 354
- 2 Aggawal, P. S. and A. Goswami (1963) Indian Jour. Pure Appl. Phys. 1, 366

- 3 Allpress, J. G. and J. V. Sandars(1967) *Surface Sci.*, **7**, 1
- 4 Bauer, E. and H. Poppa (1972) *Thin Sol. Film*, **12**, 167
- 5 Berner, R. A. (1962) *Science*, **137**, 662
- 6 Berner, R. A. (1964) *Jour. Geol.*, **72**, 293
- 7 Bubela, B. and J. A. McDonald (1969), *Nature*, **221**, 465
- 8 Clark, A. H. (1966) *Neu. Jahr. f. Mineral.*, **10**, 300
- 9 Corllet, M (1968) *Zeit. f. Krist.*, **126**, 124
- 10 Erd, R. C., H. T. Evans, and H. D. Richter (1957) *Am. Mineral.*, **42**, 309
- 11 Flaig-Baumann, R., G. H. Moh and B. Nuber (1970) *Naturwiss.*, **57**, 192
- 12 Fleet, M. E. and N. MacRae (1969) *Canad. Mineral.*, **9**, 699
- 13 Halt, D. B., (1966) a. *Jour. Mater. Sci.*, **1**, 280
- 14 Halt, D.B. (1966) b. *Brit. Jour. Appl. Phys.*, **17**, 1395
- 15 橋口・近角編 (1969) 薄膜・表面現象, 朝倉書店
- 16 Hacksaylo, M. (1966) *Jour. Appl. Phys.* **37**, 4536
- 17 Harris, L. and B. M. Siegel (1948) *Jour. Appl. Phys.*, **19**, 739
- 18 Hass, T. and R. E. Thum, ed. (1966). *Adv. in Research and Development.* vol. 3 *Physics of Thin Films.*, Academic Press.
- 19 Holland, L. (1966) *Vacuum Deposition of Thin Films.*, Chapman and Hall Ltd.
- 20 Holloway, H. and E. Wilkes (1968) *Jour. Appl. Phys.*, **39**, 5807
- 21 Ino, S. (1966). *Jour. Phys. Soc. Japan*, **21**, 346
- 22 Ino, S. (1967) *Jour. Phys. Soc. Japan*, **22**, 1365
- 23 Ino, S. (1969) a *Jour. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1559
- 24 Ino, S. (1969) b *Jour. Phys. Soc. Japan*, **27**, 941
- 25 井野正三 (1967) *日本結晶学会誌* **9**, 227
- 26 井野正三 (1969) *日本物理学会誌* **24**, 532
- 27 神山・菅田編 (1964) 薄膜工学ハンドブック, オーム社
- 28 Kimoto, K. and I. Nishida (1967). *Jour. Phys. Soc. Japan*, **22**, 940
- 29 Kimoto, K. and I. Nishida (1973) *Thin Solid Film*, **17**, 49
- 30 紀本一男 (1968) *日本結晶学会誌* **10**, 160
- 31 紀本一男 (1972) *日本結晶学会誌* **14**, 119
- 32 紀本一男, 西田功 (1972) *日本物理学会 1972年春, 予稿集第2分冊*. 184
- 33 紀本一男 (1966) *固体物理* **1**, No. 3, 12
- 34 紀本一男 (1973) *第34回応用物理学会予稿集 第1分冊*. 366
- 35 北田正弘, 鴨下源一 (1972) *真空*, **15**, 205
- 36 木下是雄, 馬来国弼, 竹内協子 (1965) *固体物理* **4**, 144
- 37 木下是雄 (1970) *自然*, 12月号. 26
- 38 Kennedy, K., T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay and E. Perker (1965) *Jour. Appl. Phys.* **36**, 3808
- 39 Knop, O. and M. A. Ibrahim (1961) *Candd. Jour. Chem.*, **39**, 297
- 40 Kouvo, O., M. Huhuma and Y. Vuorelainen (1959) *Am. Mineral.*, **44**, 897
- 41 Komoda, T. (1968) *Jap. Jour. Appl. Phys.* **7**, 27
- 42 菰田 孜 (1968) *固体物理* **7**, 660
- 43 小林俊一 (1972) *固体物理* **11**, 314

- 44 Kubo, R. (1962) *Jour. Phys. Soc. Japan*, **17**, 975
- 45 久保亮五, 川畑有郷 (1968) *日本物理学会誌* **23**, 718
- 46 Kullerud, G. (1967) *Researches in Geochemistry*, vol 2, 286
- 47 Long, J. V. P. (1963) *Am. Mineral.*, **48**, 511
- 48 緑川道夫, 石橋善弘, 中村輝太郎 (1966) *応用物理* **35**, 497
- 49 Mihama, K. and Y. Yasuda (1966) *Jour. Phys. Soc.*, **21**, 1166
- 50 Mihama, K., H. Miyahara and H. Aoe (1967) *Jour. Phys. Soc. Japan*, **23**, 785
- 51 美浜和弘 (1967) *日本結晶学会誌* **9**, 198
- 52 三角 明 (1971) *真空*, **14**, 404
- 53 Miller, R. J. and C. H. Bachman (1958) *Jour. Appl. Phys.*, **29**, 1277
- 54 三宅 清 (1968) *薄膜の基礎技術*, 朝倉書店
- 55 Morimoto, N., H. Nakazawa, K. Nishiguchi and M. Tokonami (1970) *a Science*, **168**, 964
- 56 Morimoto, N. and H. Nakazawa (1970) *b. Proc. Japan. Acad.* **46**, 678
- 57 Müller, E. K. and B. J. Nicholson (1963) *Jour. Electrochem.*, **110**, 969
- 58 Nakazawa, H. and N. Morimoto (1971) *Mat. Res. Bull.*, **6**, 345
- 59 Nakazawa, H. and K. Sakaguchi (1972) *a. Mineral. Jour.* **6**, 458
- 60 Nakazawa, H., T. Osaka (1972) *b. Acta Cryst* **A28**, 148
- 61 Nakazawa, H., T. Osaka and K. Sakaguchi (1973) *a. Nature. Phys. Sci. Vol.* **242**, 13
- 62 Nakazawa, H., T. Osaka and K. Sakaguchi (1973) *b. Amer. Mineral., in Press.*
- 63 中沢弘基, 大坂敏明, 坂口幸助 (1973) *c. 日本鉱物学会(春)予稿集*. 57
- 64 新原俊裕, 造賀寿則, 竹野節夫 (1969) *鉱物学雑誌* **9**, 11
- 65 Ogawa, S., S. Ino, T. Kato and H. Ota (1966) *Jour. Phys. Soc. Japan*, **21**, 1963
- 66 大坂敏明, 中沢弘基, 坂口幸助 (1973) *日本鉱物学会(春)予稿集*. 57
- 67 Pashley, D. W. (1965) *Advances in Physics*, **14**, 327
- 68 Piggott, M. R. and H. Wilman (1958) *Acta Cryst.*, **11**, 93
- 69 Richards, J. L., P. B. Hart and L. M. Gallone (1963) *Jour. Appl. Phys.* **34**, 3418
- 70 沢木 司 (1965) *真空蒸着*. 日刊工業社
- 71 Skinner, B. J., R. C. Erd and F. R. Grimaldi (1964) *Am. Mineral.*, **49**, 543
- 72 Takeno, S. (1970) *Amer. Mineral.*, **55**, 1639
- 73 竹野節夫 (1967) *鉱床学ノート* No. 3. 1.
- 74 田代勇夫, 能勢 宏 (1965) *応用物理*. **34**, 269
- 75 田崎 明 (1972) *a. 固体物理*. **7**, 582
- 76 田崎 明 (1972) *b. 自然* 4月号. 50
- 77 Taylor, L. A. (1970) *Amer. Mineral.*, **55**, 1650
- 78 高木通泰, 岡本宏章, 東中川綴, 奥富 功 (1964). *固体物理* **3**, 38
- 79 Tressler, R. E. and V. S. Stubican (1967) *Mat. Res. Bull*, **2**, 1119
- 80 Uda, M. (1965) *Am. Mineral.*, **50**, 1487
- 81 Uda, M. (1968) *Zeit. f. anorg. allgem. Chem.*, **361**, 94
- 82 上田良二, 八谷繁樹, 春日部進 (1973) *日本応用物理学会(秋)予稿集第1分冊*.

366

- 83 Unvala, B. A., J. M. Woodcock and D. B. Holt (1968)
Brit. Jour. Appl. Phys., Ser. 2, vol 1, 11
- 84 Vorma, A. (1970) Bull. Geol. Soc. Finland, **42**, 3
- 85 Woodcock, J. M. and D. B. Holt (1969) Brit. Jour. Appl. Phys., ser 2, vol. 2,
775
- 86 渡辺伝次郎 (1969) 薄膜・表面現象, 1. 橋口, 近角編, 朝倉書店
- 87 Yamaguchi, S. and T. Katsurai (1960) Kolloid. Zeit., **170**, 147