イオンビームミキシング法によって作製した Ti-N 系膜の残留応力と諸特性†

三 木 靖 浩* 荒 木 弘 治** 谷 口 正**
西 端 裕 史*** 薬師寺 正 雄****

Residual Stress and Various Characteristics of Ti-N Films Coated by Ion Beam Mixing Technique

by

Yasuhiro MIKI*, Hiroji ARAKI**, Tadashi TANIGUCHI**,
Yuji NISHIBATA*** and Masao YAKUSHIJI****

The residual stress and various characteristics of Ti-N films coated on the surface of SKH51 substrate by ion beam mixing technique were examined. As a result, it was found that the wear characteristic of the films in which Ti_2N phase coexisted with TiN phase was better than that of the TiN single phase films, though the dynamic hardness of the former films was lower than that of the latter films. When a small amount of Ti_2N phase existed in TiN phase matrix, both the residual stress and the particle size of TiN phase showed a minimum. As to the TiN + Ti_2N two phase films coated with the same N/Ti supply ratio, the specific wear rate was decreased when the residual stress of the film was increased.

Key words : Ion beam mixing, Ti-N film, Residual stress, Particle size, Wear characteristics

1 緒 言

近年、表面改質技術として CVD (化学的蒸着) 法や PVD (物理的蒸着) 法などが広く実用化されている。しかしながら、これらは皮膜物質が基板内部に侵入することのない表面被覆法であり、皮膜の欠けやはく離など基板と皮膜との密着性に起因する問題^{1), 2)}がある。この問題を解消するための表面改質方法の一つとしてイオン注入法やイオンビームミキシング (以下 IBM と記す) 法といったイオンビームを利用する方法が注目されている。^{1)~7)}

著者らは、先に、膜厚が $1\mu m$ および $2\mu m$ の Ti-N 系膜 (TiN 単相膜および TiN 相に Ti_2N 相や Ti 相が混在している膜) のダイナミック硬さ、N/Ti 比および摩擦摩耗試験後の摩耗痕の状況などについて検討を行った。その結果、TiN + Ti_2N 二相混在膜のダイナミック硬さは TiN 単相より低いこと、および IBM 法によって作製した皮膜の特性は処理条件に大きく依存しており、TiN 単相からなる皮膜であっても、あるいは TiN 相に Ti_2N 相が混在している皮膜であっても処理条件が異なるとダイナミック硬さ、N/Ti 比および耐摩耗性等がかなり異なることが明らかになった。^{8), 9)}このことは、皮膜の特性が結晶配向性、残留応力、結晶粒子径、格子定数、モルフォロジーおよび密着性などによって大きな影響を受けることを示唆している。

本研究では、これらの性質と耐摩耗性との関係を明らかにすることを目的とした。

2 実 験 方 法

2・1 装置および IBM 処理

IBM 処理には(株)日立製作所製 IMX-40-20-W 型イオンビームミキシング装置を使用した。Fig. 1 はその概略を示したものである。IBM 処理は、以下の手順で行った。

まず、基板 (SKH51, $\phi 20mm \times t5mm$) をイオンビー

Fig. 1. Schematic illustration of the apparatus for ion beam mixing.

† 原稿受理 平成 8 年 10 月 30 日 Received Oct. 30, 1996

* 正 会 員 奈良県工業技術センター 〒630 奈良市柏木町, Nara Pref. Inst. of Ind. Technol., Kashiwagi-cho, Nara, 630

** 奈良県工業技術センター 〒630 奈良市柏木町, Nara Pref. Inst. of Ind. Technol., Kashiwagi-cho, Nara, 630

*** 関西大学大学院 〒564 吹田市山手町, Graduate Student, Kansai Univ., Yamate-cho, Suita 564

**** 正 会 員 関西大学工学部材料工学科 〒564 吹田市山手町, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Kansai Univ., Yamate-cho, Suita 564

ムの照射方向に対して垂直となるように回転試料ホルダーに取り付け、容器内を 10^{-4} Pa 以下に減圧し、市販の窒素ガス（純度 99.999%）を導入（流量 2.3~2.5SCCM）した。つぎに、加速電圧を 20kV とし、種々のイオン電流密度（ $1.0\sim 3.5\text{A/m}^2$ ）において窒素の理論ドーズ量（ N^+ 換算）が $1\times 10^{22}\text{ions/m}^2$ になるように、それぞれ処理時間を設定してイオン注入を行った。引き続き、イオン注入時と同一の加速電圧およびイオン電流密度で Ti の蒸着速度を 0.75nm/s から 1.5nm/s まで変化させて、膜厚モニタ値が $2.0\mu\text{m}$ となるまで IBM 処理を行った。

2.2 皮膜のダイナミック硬さ試験および組成分析

硬さ試験には（株）島津製作所製 DUH-200 型ダイナミック超微小硬度計（稜間角 115° のダイヤモンド製三角錘圧子）を用いた。荷重は $5\times 10^{-4}\text{kgf}$ 、負荷速度は $1.45\times 10^{-5}\text{kgf/s}$ 、保持時間は 10s とし、1 試料について任意の 5 点で測定した値の平均値を試料のダイナミック硬さとした。Ti-N 系膜中の Ti と N の分析には（株）島津製作所製 ASIX-1000 II 型複合表面分析装置を用い、X 線光電子分光法（XPS）により Ti-2p、N-1s および Fe-2p の強度を測定した。すなわち、 Ar^+ イオンによるエッチングと強度測定とを繰り返し行い、得られた Ti および N のデプスプロファイルに基づいて、N と Ti の相対強度比から N と Ti の濃度比（N/Ti 比）を算出した。

2.3 TiN 相の残留応力の測定

一般に、気相蒸着法によって作製した皮膜は基板表面に垂直な方向に成長していると考えられるため、ランダムな多結晶体とは考えにくい。英ら¹⁰⁾は、C 軸配向した窒化アルミニウム薄膜について、膜の面内配向が弾性等方的であるという仮定に基づいた X 線の応力測定法を提案している。また、松英ら¹¹⁾はイオンプレーティング法およびダイナミックミキシング法で作製した TiN 膜および TiC 膜について 2 点応力測定法を用い、X 線による残留応力測定を行っている。

後述のように TiN 相が 110 の優先配向性を示すことから、本研究においても 2 点応力測定法によって皮膜中の TiN 相の残留応力を測定した。この場合、残留応力 $\sigma(\psi)$ は式 (1) で与えられる。

$$\sigma(\psi) = K \cdot \frac{\varepsilon(\psi_1) - \varepsilon(\psi_2)}{\sin^2(\psi_1) - \sin^2(\psi_2)} \quad (1)$$

$\sigma(\psi)$: TiN 相の残留応力

K : 応力定数

ψ_1 および ψ_2 は TiN の 220 回折線が得られる角度であるが、TiN の $\{110\}$ 面は互いに 60° で交差しているため、 $\psi_1 = 0^\circ$ 、 $\psi_2 = 60^\circ$ とした。これら二つの ψ について Cu-K α 線（ $\lambda = 0.154\text{nm}$ ）を用い、TiN220 の回折プロファイルをステップスキャンニングによって測定し、バックグラウンド強度を差し引いた後、ガウス近似法によってピーク位置を決定した。測定には（株）島津製作所製 XD-D1 型 X 線回折装置を用い、Table I に示す条件で側傾法によって行った。

ところで、式 (1) により残留応力を算出するには応力

定数 K を求めなければならない。応力定数 K は式 (2) により算出され、それには TiN 相のヤング率 E およびポアソン比 ν の値も X 線的に求めた値であることが必要となる。なお、 θ_0 は 30.99° とした。

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \quad (2)$$

E : TiN 相のヤング率

ν : TiN 相のポアソン比

θ_0 : 無ひずみ状態における回折角

しかしながら、薄膜の E および ν を求めることは非常に困難であるため、本研究では以下のような方法によって TiN 相の E および ν を求めた。

N/Ti 比が 0.96 の TiN 粉末および 0.54 の TiN + Ti₂N 粉末（共に日本新金属（株）製）を富士電波工業（株）製 VPHP-R5FRET-25 型ホットプレス機を用い、プレス圧力 $3.5\times 10^6\text{kg/m}^2$ 、Ar ガス雰囲気、温度 1900°C で 1 時間それぞれ焼結した。これら 2 つの焼結体を研削した後、東芝タンガロイ（株）製の弾性率測定装置を使用し、超音波パルス式シングアラウンド法によりヤング率 E およびポアソン比 ν を測定した。これら二つの Ti-N 系焼結体および純 Ti の N/Ti 比とヤング率 E およびポアソン比 ν の間にはそれぞれ Fig. 2 (a) および (b) に示すような直線関係が成り立つものと仮定して N/Ti 比に対するヤング率 E およびポアソン比 ν を求め、式 (2) に代入して試料の応力定数 K を算出した。

一方、皮膜の残留応力の発生原因の一つとして熱残留応力がある。そこで、上記二つの Ti-N 系焼結体、純 Ti および基板材について（株）リガク製 TMA-8140 型熱特性測

Table I. Condition of X-ray stress measurement.

Characteristic X-ray	CuK α
X-ray Tube voltage	40 kV
X-ray Tube current	30 mA
Diffraction plane	TiN 220
Diffraction angle 2θ	61.99 deg.
Diverging slit	1 deg.
Receiving slit	0.6 mm
Scattering slit	1 deg.
Irradiation area	$2\times 5\text{ mm}^2$
Sampling time	10 s

Fig. 2. Change in the Young's modulus and Poisson's ratio of N/Ti composition.

定装置を用いて熱膨張係数を測定し、これら試料の熱膨張係数と N/Ti 比との間にも直線関係が成り立つものと仮定し、Ti-N 系膜の熱膨張係数を求め、式 (3) を用いて熱残留応力を算出した。

$$\sigma_T = \frac{E}{1-\nu} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T \quad (3)$$

σ_T : 皮膜の熱残留応力
 E : 皮膜のヤング率
 ν : 皮膜のポアソン比
 α_f : 皮膜の熱膨張係数
 α_s : 基板の熱膨張係数
 ΔT : 温度差

2・4 TiN 相の結晶粒子径および格子定数の算出

TiN 相の結晶粒子径 D_{hkl} は、Scherrer の式¹²⁾を用いて算出した。Scherrer の式における回折ピークの半価幅 β_{hkl} は回折による真の広がりであり、実験的に測定された回折図形の広がりには装置固有の問題による広がりが含まれている。そこで、この装置固有の広がりを分離するために Jones の補正¹³⁾を行い、TiN の {110} 面に垂直な方向の結晶粒子径を算出した。なお、標準試料には Si を使い、その 321 の回折線によって補正した。

一方、本研究では、皮膜の N/Ti 比と TiN 相の格子定数との相関について考察することを目的の一つとしているので、回折図形のすべてにおいて認められた TiN の 220 回折線を用いて $\psi = 0^\circ$ のときの TiN 相の格子定数を算出した。

2・5 Ti-N 系膜の電子顕微鏡観察、摩擦摩耗試験および比摩耗量の算出

Ti-N 系膜の破断面および表面形態の観察には日本電子(株)製の JSM-T200 型走査型電子顕微鏡を使用した。また、摩擦摩耗試験には CSEM 社製のボールオンディスク型摩耗試験機を使用し、直径 6mm のアルミナボールを相手材として荷重 0.2N、無潤滑の条件で試験を行った。

摩耗痕の断面形状の測定には Rank Taylor Hobson (株)製のタリサーフ 6 型表面粗さ測定機を使用した。得られた摩耗痕の断面形状を二等辺三角形で近似し、式 (4) を用いて比摩耗量を算出した。

$$W = \pi \cdot r \cdot l \cdot h / (P \cdot L) \quad (4)$$

W : 比摩耗量 (mm^2/kg) r : 回転半径 4mm
 l : 摩耗幅 (mm) h : 摩耗深さ (mm)
 P : 荷重 L : 摺動距離 ($1.3 \times 10^6 \text{mm}$)

3 実験結果および考察

3・1 イオンビームミキシング条件と生成皮膜およびダイナミック硬さとの関係

本研究における IBM 処理条件のうち最大のイオン電流密度である 3.5A/m^2 で処理した場合の到達試料温度は 318°C であり、基板として用いた SKH51 の焼戻し温度 ($540 \sim 570^\circ\text{C}$)¹⁴⁾ よりもかなり低いことから、IBM 処理で試料温度が上昇しても、基板の硬さにはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

作製した Ti-N 系膜の代表的な X 線回折図形を Fig. 3 に示す。生成皮膜は、1) TiN 単相膜、2) TiN 相と Ti_2N 相との二相混在膜、3) TiN 相、 Ti_2N 相および Ti 相の三相混在膜の 3 種類に分けることができた。

Fig. 4 は生成皮膜の領域とダイナミック硬さとの関係を示したものである。いずれの蒸着速度においても TiN 単相膜が生成した試料のダイナミック硬さは、他の皮膜が生成した試料のダイナミック硬さよりも高い値を示している。しかしながら、同じ TiN 単相膜であっても

Fig. 3. X-ray diffraction profiles of Ti-N films (Deposition rate : 1.25nm/s).

Fig. 4. Dependence of dynamic hardness on IBM conditions.

IBM 処理条件が異なるとダイナミック硬さに差が認められた。

3・2 Ti-N 系膜の N/Ti 比と TiN 相の残留応力および熱残留応力との関係

Fig. 5 は、N/Ti 比と TiN 相の残留応力および熱残留応力との関係を示したものである。Ti-N 系膜中の TiN 相の残留応力は、イオンプレーティング法によって作製した TiN 膜¹⁵⁾と同様、すべて圧縮応力であることがわかる。また、応力測定には CuK α 線による回折角 2θ が 62° の TiN の 220 回折線を使用した。応力値を評価するには回折角が小さすぎたため測定値にバラツキが生じたものの、TiN 相の圧縮残留応力は N/Ti 比が大きくなるにつれて大きくなり、N/Ti 比約 0.8 以上で最大となることがわかる。一方、TiN 相の圧縮残留応力は熱残留応力よりもかなり大きい値を示している。このことから、TiN 相の圧縮残留応力は皮膜そのものの形成過程で生じたものであると考えられる。

3・3 イオンビームミキシング条件と TiN 相の結晶粒子径との関係

イオン電流密度と TiN の 220 回折線より算出した TiN 相の結晶粒子径との関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、いずれの蒸着速度においても TiN 相の結晶粒子径はイオン電流密度が増すにつれて小さくなり、極小値に達した後、さらにイオン電流密度が増すと増大することがわかる。また、TiN 相の結晶粒子径の極小値は、蒸着速度が大きくなるにつれて高イオン電流密度側へシフトする傾向がみられる。蒸着速度 1.50nm/s、1.25nm/s および 1.00nm/s の場合、TiN 相の結晶粒子径が極小値を示す試料あるいは極小値に近い値を示す試料は、TiN 単相膜にごく少量の Ti₂N 相が混在している試料である。また、蒸着速度 0.75nm/s の場合は、イオン電流密度を変化させても TiN 相の結晶粒子径はそれほど大きく変化しないものの、やはり同様の傾向が認められる。

これらのことから、TiN 単相膜に Ti₂N が混在すること

によって皮膜中の TiN 相の結晶粒子径は大幅に変化すること、および TiN 相の結晶粒子径が極小値を示すのは、TiN 単相膜にごく少量の Ti₂N が混在している試料であることが明らかになった。

3・4 Ti-N 系膜の N/Ti 比および TiN 相の結晶粒子径と TiN 相の格子定数との関係

Fig. 7 は N/Ti 比と TiN 相の格子定数との関係を示したもので、N/Ti 比が大きくなるにつれて TiN 相の格子定数は約 0.427nm まで増大している。また、これら Ti-N 系膜中の TiN 相の格子定数は、バルク値¹⁶⁾よりも大きい値を示しており、バルク値との差は N/Ti 比約 0.8 で最も大きく、約 0.9% である。Fig. 5 から、N/Ti 比約 0.8 で TiN 相に 4GPa の圧縮残留応力が存在していると、TiN 相の格子定数の値は約 0.8% 大きくなる。したがって、Fig. 7 に示した TiN 相の格子定数の変化は、残留応力の影響によるものであると考えられる。

また、バルク値との差は Doljack and Hohmann ら^{17), 18)} が提唱した粒界緩和モデルから算出した値 (0.25%) より

Fig. 6. Particle size of Ti-N films.

Fig. 5. Residual stress of Ti-N films.

Fig. 7. Dependence of lattice constant of TiN phase on N/Ti ratio.

もかなり大きく、また、J. -E. Sundgrenら¹⁹⁾が反応性スパッタリングにより作製した TiN 膜について求めた値 (0.36%) よりも大きい。

3・5 Ti-N 系膜のダイナミック硬さ、TiN 相の残留応力、TiN 相の結晶粒径およびモルフォロジーと比摩耗量との関係

Ti-N 系膜の破断面および表面性状を SEM によって観察した結果の一例を Fig. 8 に示す。イオン電流密度が増加するにつれて表面の結晶粒は大きくなる傾向を示している。一方、破断面の組織は柱状晶の形態を示しているが、イオン電流密度の増加につれて柱状晶の幅が広くなり、さらにイオン電流密度が増加すると、柱状晶の幅が狭くなる傾向がみられる。イオン電流密度が増加すると、窒素イオンおよび活性化された窒素原子の運動エネルギーが基板表面で放出され、スパッタ効果が容易に起こるようになるため、柱状晶の幅が広がるものと考えられる。しかしながら、イオン電流密度がある程度以上増加すると、イオン電流密度の増加が結晶の核生成の頻度を高め、原子の移動度を低下させるため、柱状晶の幅が狭くなるものと考えられる。

Thornton の分類法²⁰⁾を用いて Ti-N 系膜のモルフォロジーを分類した結果、ほとんどすべての TiN 単相膜はゾーン I とゾーン II の中間のゾーン、すなわちゾーン T に属する緻密な繊維状組織であることがわかった。また、TiN + Ti₂N 二相混在膜はゾーン I の先細り結晶粒からなる組織を呈しているが、TiN 単相膜領域との境界に近いほどゾーン T に近い組織を呈していた。さらに、TiN + Ti₂N + Ti 三相混在膜は、ゾーン I のボイドを含んだ先細り結晶粒組織を呈していた。

Fig. 8. SEM image of Ti-N films (Deposition rate : 1.00 nm/s).

Fig. 9 は TiN 相の残留応力と比摩耗量との関係を示したものである。圧縮残留応力が約 3GPa 付近までは圧縮残留応力が高いほど比摩耗量は減少するが、それ以上圧縮残留応力が大きくなると比摩耗量は増加することがわかる。圧縮残留応力が 3.2GPa 以上である皮膜は、ダイナミック硬さの高い TiN 単相膜である。Fig. 8 から明らかなように、TiN 単相膜の表面は TiN + Ti₂N 二相混在膜の表面よりも粗く、突起した粒状の結晶粒から成っている。摩耗試験の際、この突起した粒状の結晶粒がまず削り取られ、生じた硬い摩耗粉が研磨剤として作用するため、摩耗が促進されたものと思われる。

Fig. 10 は TiN 相の結晶粒子径と比摩耗量との関係を示したもので、図中の曲線はいずれもイオン電流密度の順に結んである。Fig. 10 からわかるように、比摩耗量が最も少なくなるときの TiN 相の結晶粒子径は、約 4.5~6.0nm であり、最小の比摩耗量を示す皮膜は蒸着速度 1.50nm/s で成膜した TiN + Ti₂N 二相混在膜である。

また、Fig. 5 から、TiN 相の圧縮残留応力が約 3GPa のときの N/Ti 比は 0.60~0.75 であることがわかる。したがって、TiN 相の結晶粒子径および皮膜の比摩耗量は N/Ti 比が 0.60~0.75 のとき、最も小さくなるものと考えられる。

しかしながら、同じ N/Ti 比を有する TiN + Ti₂N 二相混在膜試料、たとえば Fig. 11 から明らかなように、イオン電流密度 2.0A/m²、蒸着速度 1.00nm/s で作製した試料とイオン電流密度 3.0A/m²、蒸着速度 1.50nm/s で作製した試料とを比較すると、両者とも皮膜中の TiN 相の結晶粒子径が小さいにもかかわらず、摩耗特性には大きな差が認められた。圧縮残留応力を比較すると、前者では 1.8GPa、後者では 3.0GPa となっており、大きな差がみられる。

また、Thornton の分類法²⁰⁾によると両者のモルフォロジーはともにゾーン I に属しているが、前者よりも後

Fig. 9. Dependence of specific wear rate of TiN phase on residual stress.

Fig. 10. Dependence of specific wear rate of TiN phase on particle size.

Fig. 11. SEM image of Ti₂N phase coexisted with TiN phase.

者の方がボイドが少なく、ゾーン T に近いことがわかる。

したがって、皮膜のモルフォロジーの違いが残留応力に大きな影響を及ぼしており、前者では皮膜のボイドが残留応力を緩和しているものと考えられる。

4 結 言

IBM 処理によって高速度工具鋼 (SKH51) の基板上に作製した Ti-N 系膜の残留応力、ダイナミック硬さ、N/Ti 比、結晶粒子径、格子定数およびモルフォロジーと摩耗試験後の比摩耗量との関係などについて検討した。その結果を要約すると、以下のようになる。

- (1) Ti-N 系膜中の TiN 相の残留応力はすべて圧縮応力であり、N/Ti 比約 0.8 以上で最大となっていた。
- (2) TiN 相の結晶粒子径が極小値を示すのは、TiN 単相膜に Ti₂N が混在し始める境界付近に相当していた。
- (3) TiN 相の格子定数は、N/Ti 比が大きくなるにつれて約 0.427nm まで増大し、N/Ti 比約 0.8 でバルク値とのずれが最も大きかった。
- (4) TiN 相の圧縮残留応力が約 3GPa のとき、比摩耗量は最も少なく、このときの皮膜の N/Ti 比は 0.60~

0.75 であった。

(5) 同じ N/Ti 比を有する TiN + Ti₂N 二相混在膜でもその摩耗特性には大きな差が認められた。二相混在膜では皮膜の圧縮残留応力の値が大きいくほど比摩耗量は少なく、皮膜中に存在するボイドが残留応力を緩和していると考えられた。

本研究を行うにあたり、ご懇切なご助言を賜りました徳島大学工学部 英 崇夫教授および奈良工業高等専門学校有間淳一教授に深く感謝いたします。

(平成 8 年 7 月 26 日 日本材料学会第 32 回 X 線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 下村順一, 木村達巳, 上田修三, 佐藤 守, 藤井兼榮, 木内正人, 金属表面技術, **39**, 630 (1988).
- 2) 朝日直達, 荻野谷三男, 佐藤 忠, 橋本 勲, 金属表面技術, **38**, 329 (1987).
- 3) 福島正武, 荻野谷三男, 中島昌一, 大島耕吉, 橋本 勲, 金属表面技術, **39**, 618 (1988).
- 4) M. Kiuchi, K. Fujii, M. Sato and F. Fujimoto, Nucl. Instr. and Meth., **B33**, 649 (1988).
- 5) M. Kiuchi, K. Fujii, M. Sato and F. Fujimoto, Nucl. Instr. and Meth., **B39**, 166 (1989).
- 6) 中島昌一, 近崎充夫, 表面技術, **42**, 923 (1991).
- 7) M. Kiuchi, K. Fujii, M. Sato, H. Miyamura, K. Kadono and F. Fujimoto, Nucl. Instr. and Meth., **B37/38**, 701 (1989).
- 8) 三木靖浩, 谷口 正, 荒木弘治, 近藤喜之, 薬師寺正雄, 第 37 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, p.59 (1993).
- 9) 西端裕史, 薬師寺正雄, 三木靖浩, 谷口 正, 荒木弘治, 第 40 回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, p.47 (1995).
- 10) 英 崇夫, 富永喜久雄, 藤原晴夫, 材料, **42**, 90 (1993).
- 11) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 日本材料学会第 30 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, p.185 (1994).
- 12) カリティ著, 松村源太郎訳, "X 線回折要論", p.94 (1969) アグネ.
- 13) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diff. Procedures." p.635 (1974) John Wiley & Sons.
- 14) 日本規格協会, JIS ハンドブック 1 鉄鋼, p.162 (1990).
- 15) 山本 勉, Journal of Japan Society of Powder Metallurgy, **39**, 163 (1992).
- 16) S. Nagakura, T. Kusunoki, F. Kakimoto and Y. Hirotsu, Appl. Cryst., **8**, 65 (1975).
- 17) F. A. Doljack and R. W. Hoffmann, Thin Solid Films, **12**, 71 (1972).
- 18) R. W. Hoffmann, Thin Solid Films, **34**, 185 (1976).
- 19) J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, Thin Solid Films, **105**, 367 (1983).
- 20) John A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 830 (1975).