走査型トンネル顕微鏡による 珪素鋼板表面形態観察

香月 太 深川 智 機
富田 俊 郎 前原 泰 裕

住友金属工業株式会社総合研究開発センタ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 6 (1994), pp. 668-674

Surface Morphology Observation of Silicon Steel Sheets by Scanning Tunneling Microscope

Futoshi Katsuki, Tomoki Fukagawa,
Toshiro Tomida and Yasuhiro Maehara

Research and Development Center, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki

Scanning tunneling microscope (STM) has been applied to the investigation of surface morphology of silicon steel sheets. A polished specimen was annealed in a vacuum of 10^{-4} Pa at 1300°C for 10 min. The detailed observations reveal that fine facet structure is formed near (001) of the α -Fe grains, and that the terrace width and the step height of the facet are determined by the misorientation angle of the grains from the [001] orientation. These results and the observed minimum step height of 0.5 nm of the terrace suggest that the (001) surface of the silicon steel sheets can be covered with a thin iron oxide film with possible orientation relationship of α -Fe(001)//FeO(001) or α -Fe(001)//Fe₃O₄(001) and α -Fe[100]//FeO[110] or α -Fe[100]//Fe₃O₄[110]. The change of facet structures due to lowering annealing temperature are also discussed.

(Received January 18, 1994)

Keywords: scanning tunneling microscope, electron channeling pattern, silicon steel sheet, facet structure, iron oxide film

I. 結 言

鉄鋼材料を酸化物が安定に存在する雰囲気下にさらすと、表面が酸化して酸化皮膜が形成する⁽¹⁾。また、熱処理の条件によっては特定の面が表面にあらわれ、ファセット構造が生じることが知られている⁽²⁾。この酸化皮膜やファセット構造の表面形態は、従来、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)等で観察されてきたが⁽³⁾⁽⁴⁾、これらの手法では分解能が低いため μm レベルの構造観察に限られ、表面のより微細な構造を観察することは困難であった。一方、低速電子線回折(LEED)や高速反射電子線回折(RHEED)といった回折法を用いればテラス幅や、ステップ高さ等を原子レベルの分解能で解析することができるが、単結晶試料の平均的な情報が得られるだけで、局所的な表面形態を原子レベルで把握することは困難である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

これに対して、近年急速に普及している走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)⁽⁷⁾は試料の表面の形態を原子レベルから μm レベルと幅広い分解能で直視的に描き出すことができる。したがって、鉄鋼材料表面をSTMを用いて調べることにより、従来の方法ではできなかったような原子スケールでの酸化皮膜の表面形態、例えば、皮膜と同時に形成されるファセットの3次元的な構造や、ステップパッチ

ングの様子などを明らかにすることができる。STMを金属酸化物やファセット構造の解析に応用した例としては単結晶金属表面の酸素吸着構造の原子レベル観察⁽⁸⁾⁽⁹⁾や酸素吸着に伴うファセット構造の解析⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、鉄酸化物単結晶劈開面の観察⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾等があるが、いずれも結晶方位の明確な単結晶試料についてのみであり、実用的な多結晶材料にSTMを応用し、表面形態を結晶方位と結びつけて解析した例は見あたらない。

そこで今回、高透磁率合金として実用的に重要な多結晶材料である珪素鋼板の表面観察にSTMを適用し、表面に形成されていると考えられる酸化皮膜や⁽¹⁵⁾、熱処理によって生じるファセット⁽⁴⁾の微細構造を3次元的に明らかにすることを試みた。多結晶試料をSTM観察する場合、結晶粒の結晶方位が不明確なため得られた像の解釈を困難にするという問題があった。そこで結晶粒の方位を正確に決定できる電子チャネルングパターン法(Electron Channeling Pattern: ECP)⁽¹⁶⁾をSTMに併用し、STMで観察した表面の微細な形態と結晶方位とを対応づけて検討することを試みた。

II. 実 験

1. 試 料

試料の化学成分は3.09%Si-1.07%Mn-0.017%Al-0.047%C-

Fe(mass%)である⁽⁴⁾。大気中で溶解して得た鋳塊を900℃以上で厚さ30 mmまで熱間鍛造し、1200℃で30 min加熱後圧延終了温度が600℃となるように4.5 mm厚まで85%の熱間圧延を施した。スケール除去のため両面研削して得た厚さ1.75 mmの鋼板を0.35 mm厚まで冷間圧延した。これより小片を切り出し、エメリー研磨とバフ研磨で鏡面に仕上げ、下記の2条件の真空熱処理を高周波加熱炉を用いて施した。条件は(a) 6.6×10^{-4} Paの真空中で1300℃に10 min保持、(b) 6.6×10^{-4} Paの真空中で1100℃に10 min保持である。なお、いずれの条件でも昇温速度は1 K/sであり、熱処理後は炉中放冷した。これまでの研究によって、これらの処理によって鋼板表面層部のみがフェライト単相となり、強い{100}集合組織が形成されることがわかっている⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。

2. 表面形態観察と結晶方位解析

大気中での表面汚染を極力防止する目的で、真空熱処理、炉冷後約10 min経過後、ただちにSTM観察を行った。炉冷に要した時間は約280 minであった。使用したSTMはDigital Instruments社製のNano Scope 3である。測定条件はトンネル電流0.5 nA、探針電圧-1 V、探針走査周波数2 Hz、測定雰囲気は大気中である。STM観察後走査型電子顕微鏡(SEM)観察とSEM内でECPによる結晶方位解析を行った。

結晶粒の面方位と表面微細形態を対応づけて議論するために、STMで観察した結晶粒とSEM観察、ECP解析を行う結晶粒を一致させる必要がある。そこで、STM観察時に斜め上方からSTM探針と結晶粒の位置関係を光学顕微鏡で確認し、STM観察を行う結晶粒を特定した。今回用いた試料の結晶粒径は100~500 μm と十分粗大であったので、STMで観察した結晶粒と同じ粒を容易にSEM観察でき、ECPによる結晶方位解析も問題なく行うことができる。

Fig. 1 Optical micrograph of the specimen annealed at 1300℃ for 10 min in a vacuum of 6.6×10^{-4} Pa. The scratch on the left hand side was added for the marker to identify each grain.

III. 実験結果

1. ECPを併用したSTMによる表面形態

Fig. 1は条件(a)で熱処理した珪素鋼板表面の光学顕微鏡写真である。結晶粒径が300~500 μm と粗大化していることがわかる。なお、写真左のひっかけ傷は視野を特定するために故意につけたものである。このうちFig. 1に矢印で示す結晶粒のSEM像とそれに対応するECPをFig. 2(a), (b)に示す。このECPは α -Feのパターンに対応し、解析の結果、結晶粒表面は α -Fe(001)面に対して1.2°傾いていることが明らかになった。SEM像からこの結晶粒表面には多数の楕円形のくぼみとその間の100~200 nm幅の微小な筋状の構造が認められるが、より微細な構造は明らかではない。またECPとSEM像の対応から、この筋状構造の長手方向は α -Fe[110]に一致することもわかった。

Fig. 2と同じ結晶粒のSTM像をFig. 3に示す。図中に矢印で示すように、SEM像で観察された楕円形のくぼみは発達したテラスで、テラス端にはステップが重なりパンチングして

Fig. 2 (a) SEM micrograph of the grain indicated by an arrow in Fig. 1, and (b) the corresponding electron channeling pattern (ECP). The surface of this grain was 1.2° apart from (001) surface of the α -Fe.

いることがわかる。さらに、楕円形に発達したテラスの間には約 150 nm 幅の微細なテラスが認められる。このテラス端にはジグザグの方向性がある。SEM 像, ECP よりテラスの長手方向が α -Fe の $[110]$ に一致するので, Fig. 4 に模式的に示すようにテラス端は $[2\bar{1}0][1\bar{3}0]$ に近い方位を示していることが明らかになった。また, テラス面上にはテラス面に対して垂直方向高さが 0.5 nm 程度のステップが認められた。

このように STM に SEM, ECP を併用すれば鋼板表面の微細形態を α -Fe の結晶方位に対応づけて明らかにすることができる。

2. 結晶粒表面方向による表面形態変化

本節では条件(a)で熱処理した珪素鋼板において, α -Fe(001)面に対する結晶粒表面の方向の変化に伴う表面形態変化について述べる。

Fig. 3 STM image of the same grain as in Fig. 2. The elliptical depressions in Fig. 2(a) are found to be the developed facet structures, as indicated by arrows. Note that the small facets between the elliptical facets have saw shape step edges.

Fig. 4 Schematic illustration of the crystallographic orientation of small facets in Fig. 3.

Fig. 5 STM image of another grain in the same specimen as in Fig. 3. This surface is misoriented 0.6° from α -Fe(001) surface. The step has two kind edges parallel to $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$, as shown for the arrowed grain.

Fig. 5 は ECP 解析により, 粒表面が α -Fe(001) 面に対して 0.6° 傾いている結晶粒の STM 像である。粒表面にはテラスが大きく広がり, テラス端は α -Fe $\langle 100 \rangle$ 方向に平行である。また, 矢印で示すように, 各辺が α -Fe $\langle 110 \rangle$ に一致する正方形の構造が観察された。Fig. 5 を立体的に表示した Fig. 6 からわかるように, この正方形構造の最小の垂直高さ Fig. 3 と同じ 0.5 nm 程度であった。

次に, 3.0° 傾いている結晶粒の STM 像を Fig. 7 に示す。Fig. 3, 5 に示した表面形態とは異なり, 長手方向が $[100]$ で, 幅が約 150 nm と狭いテラスが観察された。場所によっては幅 600 nm, 長さ $2 \mu\text{m}$ と発達したテラスも認められる。また, 150 nm 幅の狭いテラスは幅 25 nm 程度の細かいテラスが重なり合い形成されている。さらに, Fig. 3, 5 と同じようにテラス端には方向性があることがわかる。

Fig. 6 Three dimensional image of Fig. 5. The smallest step height on the terrace is approximately 0.5 nm.

Fig. 7 STM image of another grain with relatively large misorientation angle of 3.0° from (001). The terrace width is very narrow, although the step constitution is similar to that of Fig. 3.

Fig. 8 は 8.1° 傾いている結晶粒の STM 像である。これまでに示した表面形態とは大きく異なり、テラスを有するファセット構造は観察されず[100]の向きに幅 20 nm 程度の筋状の構造が観察された。また、STM で観察した筋状構造の垂直方向高さは数 nm であった。

3. 熱処理温度による表面形態変化

これまで、条件(a)で熱処理した珪素鋼板の表面形態について示した。本節では 1100°C と(a)に比べて低温の条件(b)で熱

Fig. 8 STM image of another grain misoriented 8.1° . The facet structure doesn't appear, and only the line structure can be seen.

処理した鋼板の表面形態を示す。

Fig. 9 は条件(b)で熱処理したもののうち、結晶粒表面が $\alpha\text{-Fe}(001)$ に対して 1.1° 傾いている結晶粒の STM 像である。(001)面からの傾きは Fig. 3 に示した結晶粒とほぼ同じであるにも関わらず表面形態は大きく異なる。すなわち、表面には数 μm 幅のテラスが広がり、テラスの長手方向は[100]にはば一致する。テラス端は滑らかな曲線形状を示し、条件(a)で熱処理した場合に観察されたような方向性は認められない。またテラス上には約 0.5 nm 高さのステップも観察された(矢印)。

同様に条件(b)で熱処理し、粒表面が(001)面から 8.1° と大きくずれている結晶粒の STM 像を Fig. 10 に示す。表面には長手方向が[100]に一致し、大きく成長したテラスが観察された。このテラスの幅は 600 から 200 nm で、Fig. 8 に示した条件(a)で熱処理し、(001)面からの傾きがほぼ同じ結晶粒で観察された、筋状構造の幅、約 20 nm とは大きく異なる。また、これまで示した結晶粒と同様に、矢印で示す場所には約 0.5 nm 高さのステップが認められた。

4. 結晶粒表面方向とテラスの傾き

前節までに、真空熱処理した珪素鋼板の表面にはファセットが生じることを示した。本節ではこのファセットのテラスの傾きと結晶粒表面方向の関係について述べる。

Fig. 11 は Fig. 3 中の矢印 a と b の間の断面図である。テラス幅とステップ高さの比がほぼ一定で、各テラスは平行であることがわかる。また、ECP で求めた $\alpha\text{-Fe}[001]$ と結晶表面の法線方向とのずれ角度を γ として横軸に、STM 像から求めた平均化した表面に対するテラスの傾き δ を縦軸にとると両者の関係は Fig. 12 のようになる。熱処理条件(a), (b)いずれの場合も γ と δ はよく一致し、STM 観察したテラス表面は $\alpha\text{-Fe}(001)$ 面に対して平行であることが明らかになった。

Fig. 9 STM image of the specimen annealed at 1100°C for 10 min in 6.6×10^{-4} Pa. The surface of this grain is misoriented 1.1° from (001), which is very close to that of the grain shown in Fig. 3. Although the facet structure is also clearly observed, the terrace width and step height of the facet are different from that in Fig. 3.

Fig. 10 STM image of another grain of the same specimen as in Fig. 9. The surface of this grain is misoriented 8.1° from (001), which is the same as that of Fig. 8. The developed facets with terrace width of approximately 600-200 nm are observed. The arrow shows an atomic height step on the terrace.

Fig. 11 Cross-sectional cut from a to b in the STM image of Fig. 3.

IV. 考 察

1. 表面形態と酸化

今回用いた珪素鋼板は Fe, Si, Mn, Al を含むため、これらの酸化皮膜が表面に生成されると考えられる。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い鋼板表面の酸化皮膜を解析した結果、数 nm 厚さの Fe_3O_4 を生成するとの報告例がある⁽¹⁷⁾。STM では表面の元素種の同定は困難であるが、形成した皮膜が下地に対して特定の方位関係を有する場合、その表面構造から生成物質を推定できる。そこで、STM 観察した表面形態と ECP で得た α -Fe の結晶方位とを比較し、珪素鋼板表面形態と酸化の関連について考察する。

Fig. 5 および 6 で示した結晶粒の表面にはファセット構造が観察され、テラス上に正方形の構造が認められた。この正方形構造の一辺は α -Fe の [110] 方向に一致し、最小の垂直方向高

Fig. 12 Relationship between misorientation from (001) determined by ECP, γ and that determined by the width and step height of terrace by STM, δ .
Open: annealed at 1300°C
Filled: annealed at 1100°C

さは約 0.5 nm であった。他の結晶粒においても高さ約 0.5 nm のステップがテラス面上にしばしば観察された (Fig. 9, 10 参照)。また、Fig. 11 に示した STM 像の断面図から明らかに、各テラスはそれぞれ平行である。さらに、ECP との対応から STM 観察したテラス表面と α -Fe(001) 面は平行である (Fig. 12 参照)。

STM では探針、試料間に流れるトンネル電流を計測し試料表面の 3 次元的な形態を得るため、試料には導電性が必要である。Si, Al は酸化ポテンシャルが高く、これらの酸化皮膜が形成されやすいと考えられるが、鮮明な STM 像が安定に得られたことから絶縁体である Si, Al の酸化物、 SiO_2 や Al_2O_3 が鋼板表面に生成されているとは考えにくい。

これに対して、Fe の酸化物、FeO と Fe_3O_4 は電子の欠損により p 型の半導体特性を示す⁽¹⁹⁾。このため Fe の酸化物を STM 観察した例は少なくない⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。また、これらは α -Fe(001) 面上に、酸化物の (001) 面が α -Fe[100]//FeO[110]⁽²⁰⁾、あるいは α -Fe[100]// Fe_3O_4 [110]⁽¹⁷⁾⁽²¹⁾ の方位関係をもってエピタキシャル成長することが知られている。FeO の場合について Fig. 13 に模式図を示す。さらに、FeO (NaCl 構造) の格子定数、0.43 nm、 Fe_3O_4 (spinel 構造) の格子定数の 1/2、0.42 nm はいずれも Fig. 5, 6 で観察された正方形構造の最小の垂直方向高さとはほぼ一致する。また、この正方形構造の各辺が α -Fe<110>に一致し、前述した (001) 面上の α -Fe と Fe の酸化物の方位関係と対応することから、観察された正方形構造は α -Fe(001) 面上に成長した {100} 面で囲まれた FeO、あるいは Fe_3O_4 と考えるのが妥当であろう。ここで、場所によって正方形構造の垂直方向高さに違いがあるのは局所的に酸化皮膜の形成速度が異なるためと考えられる。最小の高さは FeO の格子

Fig. 13 Crystallographic orientation relationship between α -Fe(001) and FeO(001) (after Ref. 17).

定数,あるいは Fe_3O_4 の格子定数の1/2と一致し,他はこれらの整数倍であった。また,正方形の凹構造も観察されたが,これは周囲から酸化物が成長し,最後まで取り残された部分であると考えられる。

また, Mn は Fe に比べて蒸気圧が高く,真空熱処理により珪素鋼板表面の Mn 含有量が減少するとの報告がある⁽⁴⁾。このため, Mn の酸化皮膜は生じにくいと考えられる。

2. ファセット構造の生成原因

結晶の表面形態は表面の自由エネルギーを最小とする形態をとる。このため,液体では球形となるが,固体では,結晶面によって表面の自由エネルギーが異なるため,自由エネルギーが大きな表面は消失し,最も小さなエネルギーをもった表面で囲まれた多面体,ファセット構造が形成される。表面の自由エネルギーは表面構造により決まる。したがって,熱処理等により,結晶表面に再配列構造が生じたり,不純物が吸着して皮膜が生成すると,表面の自由エネルギーが変化し,最も小さな自由エネルギーを持つ表面で囲まれたファセット構造に変化することが知られている⁽²⁾⁽²²⁾。そこで本節では,珪素鋼板表面に生じたファセット構造の生成と,熱処理温度によりファセット構造に差異が生じた原因について検討する。

STM 像で示した珪素鋼板表面のファセット構造は,結晶粒の α -Fe(001)面と粒表面のなす角度が大きくなるにつれてテラス幅が狭くなり,ステップ高さは大きくなる。逆に,粒表面が(001)面に近づくにつれてテラス幅は広くなり,ステップ高さは小さくなる。したがって,このテラス面は α -Fe(001)と平行な面で構成されていると考えるのが妥当であろう。これは STM で得たテラスの傾きと, ECP による α -Fe(001)面に対する粒表面の傾きが一致することと矛盾しない。また,このテラス面には Fe の酸化物が α -Fe(001)面上にエピタキシャルに生成している可能性が高いことを示した。このことは,粒表面のファセット構造が α -Fe(001)面上への酸化皮膜形成による(001)面の自由エネルギー低下によって生成していることを強く示唆している。

また,熱処理の温度が異なる鋼板の結晶粒を比べると,(001)面と粒表面のなす角度がほぼ同じであってもファセット構造が大きく異なる。一例として STM 像から求めた Fig. 8,

10 の [010]断面図を Fig. 14(a), (b)に示す。両結晶粒の表面とも(001)面に対する傾きは 8.1° である。低温(条件 b)で熱処理すると(001)テラスが大きく発達し,テラス端にはファセットが多数重なるステップバンチングが生じるが,高温の場合(001)テラスは発達しない。高温に比べ,低温で熱処理を施した場合,ステップの移動速度が遅く,粒表面のステップが何らかの不純物によって固着される平均の時間が長くなると考えられる。したがって,この固着部分に多数のステップが重なり,ステップバンチングを生じやすくなるため, Fig. 14 に示したようなファセット構造の熱処理温度による差異を生じたのであろう。

V. 結 言

STM を珪素鋼板の表面形態観察に適用し,以下の結果を得た。

(1) 局所的な構造解析法である STM に回折的な ECP を併用することによって,珪素鋼板の微細な表面形態を α -Fe の結晶方位と関係づけて解析可能であることを示した。

(2) 珪素鋼板表面に生成した酸化皮膜を STM 観察, ECP 解析した結果,下記の事実が明らかになった。

(i) 結晶粒表面にはファセット構造が形成される。

(ii) ファセットを形成している各テラスの傾きは, ECP で得た α -Fe(001)面に対する粒の表面の傾きと良く一致する。このため,この傾き角度の変化に対応してテラス幅,ステップ高さが変化する。

Fig. 14 Effect of annealing temperature on the surface profiles of the grains with the misorientation angle from (001) of 8.1° .
(a) Annealed at 1300°C (corresponding to Fig. 8).
(b) Annealed at 1100°C (corresponding to Fig. 10).

(iii) テラス面上には高さ 0.5 nm 程度のステップが観察された。

(iv) テラス面上には、各辺が $\alpha\text{-Fe}\langle 110 \rangle$ に一致する正方形構造が形成されている。

このことから珪素鋼板表面には FeO (NaCl 構造) あるいは Fe_3O_4 (spinel 構造) の (001) 面が $\alpha\text{-Fe}$ (001) 面上に $\alpha\text{-Fe}[100]//\text{FeO}[110]$, あるいは $\alpha\text{-Fe}[100]//\text{Fe}_3\text{O}_4[110]$ の方位関係を有してエピタキシャルに形成している可能性が高い。したがって、このファセット構造は $\alpha\text{-Fe}$ (001) 面への酸化皮膜の形成による (001) 面の自由エネルギー低下により生成したと考えられる。

(3) 熱処理温度により珪素鋼板の表面形態が大きく変化することを明らかにした。この変化は熱処理温度によるステップの移動速度に起因していると考えられる。

本研究を行うに当たり、実験遂行にご助力をいただきました住友金属工業(株)総合研究開発センタ 上野野繁雄, 花房謙二, 伊藤 豊の各氏に深く感謝いたします。

文 献

- (1) V. E. Henrich: Rep. Prog. Phys., **48**(1985), 1481.
- (2) E. D. Williams and N. C. Bartelt: Ultramicroscopy, **31**(1989), 36.
- (3) N. A. Gjostein: Acta Metall., **11**(1963), 969.
- (4) 富田俊郎, 田中 隆: 鉄と鋼, **79**(1993), 1350.
- (5) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: Phys. Rev. B, **16**(1977), 5271.
- (6) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus: J. Phys. C, **8**(1975), L492.
- (7) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., **50**(1983), 120.
- (8) T. Hashizume, M. Taniguchi, K. Motai, H. Lu, K. Tanaka and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L1529.
- (9) B. Marchon, P. Bernhardt, M. E. Bussell, G. A. Somorjai, M. Salmeron and W. Siekhaus: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 1166.
- (10) J. C. Dunphy, C. Knight, P. Sautet, D. F. Ogletree, G. A. Somorjai and M. B. Salmeron: Surf. Sci., **280**(1993), 311.
- (11) S. Rousset, S. Gauthier, O. Siboulet, W. Sack, M. Belin and L. Klein: Phys. Rev. Lett., **63**(1989), 1265.
- (12) C. M. Eggleston and M. F. Hochella, Jr.: Amer. Mineral., **77**(1992), 911.
- (13) S. E. Gilbert and J. H. Kennedy: Langmuir, **5**(1989), 1412.
- (14) G. Tarrach, D. Burgler, T. Schaub, R. Wiesendanger and H.-J. Guntherodt: Surf. Sci., **285**(1993), 1.
- (15) G. K. L. Cranstoun and J. T. Lynch: Appl. Surf. Sci., **5**(1980), 161.
- (16) 山本敏行, 高嶋 進: 日本金属学会会報, **13**(1974), 177.
- (17) 富田俊郎, 岡本篤樹, 高橋政司: 鉄と鋼, **74**(1988), 1044.
- (18) 深川智機, 富田俊郎, 前原泰裕: 日本金属学会秋期大会講演予稿集, (1992), 776.
- (19) J. Heil, J. Wesner, B. Lommel, W. Assmus and W. Grill: J. Appl. Phys., **65**(1989), 5220.
- (20) J. Bardolle and J. Benard: Rev. Metall., **49**(1952), 2.
- (21) E. A. Gulbransen and J. W. Hickman: Trans. AIME, **171**(1947), 306.
- (22) E. D. Williams and N. C. Bartelt: Science, **251**(1991), 393.