

トピックス

内殻シフト光電子回折と菊池電子ホログラフィー

大門 寛

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科*

Surface Core-level-shift Photoelectron Diffraction
and Kikuchi-electron Holography

Hiroshi DAIMON

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science & Technology (NAIST)

Recently many methods have been developed for the structure analysis in real space using the technique of electron emission holography. Photoelectron holography is powerful but has some difficulty in the experiment. On the other hand Kikuchi electron holography is easy to perform but displays Patterson distribution only. The development of synchrotron radiation has made it possible to make surface core-level-shift photoelectron diffraction experiment utilizing high energy-resolution photon flux. The principle of electron emission holography is explained in some detail. Examples for surface core-level-shift photoelectron diffraction on W(110) 1×1 -O surface and for Kikuchi electron holography on Ge(100) surface are shown.

1. はじめに

光電子や菊池電子など、ある原子の所から球面状に放出される電子の作る角度分布パターンをフーリエ変換することにより三次元的な実空間の立体構造を直接得るという手法が放出電子ホログラフィー (Electron emission holography: EEH) である。放出電子が光電子の場合には、光電子回折¹⁾のパターンを変換することになり、「光電子ホログラフィー」²⁻⁴⁾と呼ばれて多くの研究がなされている。着目した原子の周りの3次元構造を直接原子レベルで調べることができる。その他にも、diffuse LEED ホログラフィー⁵⁻⁷⁾やオージェ電子ホログラフィー^{8,9)}、菊池電子ホログラフィー¹⁰⁻¹²⁾などがある。さらに、ごく最近、虻川らによって熱散漫散乱 (CTDS) 法¹³⁾が開発されたり、パターン LEED 法¹⁴⁾のきれいなデータが出たり、電子の代わりに蛍光 X 線を用いる蛍光 X 線ホログラフィー^{15,16)}も盛んに行われるようになってきて、実空間解析法も百花繚乱の様相を呈している。求められる原子位置の精度は0.2~0.5 Å くらいでありあまり良くないが、LEED のような試行錯誤の方法とは違う直接法なので、非常に有用である。ここでは、ホログラフィーによる構造解析の原理を簡単に説明

し、菊池電子ホログラフィーの例¹⁷⁾を紹介する。

ホログラフィー変換をしない生データの「光電子回折」¹⁾も、元素ごとにある程度直接的に局所構造が解析できる強力な構造解析法である。XPS スペクトルの中の内殻光電子の運動エネルギーは元素によって異なるので、その角度分布パターンから着目する元素の周りの構造解析が出来る。放射光を用いると、光電子の運動エネルギーを変え測定が可能になる。光電子回折にちょうど良い運動エネルギーは、200 eV から 1 keV 弱である。

吸着原子の周りの構造を解析するときにはその内殻光電子は簡単に識別できるが、清浄表面の再構成構造を解析しようとする、下地と表面は同じ元素なので識別は難しい。表面での微小な内殻準位のシフト (表面内殻準位シフトという) を利用して、高分解能での光電子回折の実験を行う必要がある。最近、放射光の発達により、エネルギー幅が狭くて強い光が利用できるようになってきたので、表面内殻準位シフトを利用した測定ができるようになってきた。しかし、表面敏感な測定をしようとする運動エネルギーを低くする必要があり、光電子回折に最適な数百 eV での測定が難しいために、Si 表面ではデータは取れて

* 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 〒630-0101 奈良県生駒市高山町8916-5
TEL: 0743-72-6020 FAX: 0743-72-6029 E-mail: daimon@ms.aist-nara.ac.jp

いる¹⁸⁾がまだ解析に成功していないようである。ここでは、シフトが大きくてははっきりと解析された一つの例¹⁹⁾を紹介する。

2. 放出電子ホログラフィーの原理

放出電子ホログラフィーにおいては、**Fig. 1(a)**のようにO原子から出る球面波 Ψ_0 が周りの原子 j などによって散乱された結果としてスクリーン上に作り出す回折パターンを変換することによって実空間の原子構造を得る。**Figure 1(a)**のXは、原子Oから放出電子 Ψ_0 を作り出すためのX線や電子線である。放出電子が光電子の場合、XはX線であり、菊池電子やオーシェ電子やdiffuse LEED電子の場合は、Xは電子線である。

Ψ_0 はOを中心として外向きに広がる球面波として表される。実際には角度分布は一様ではないが、ここでは説明を簡単にするために、次のような角度分布を持たない球面波を考える。

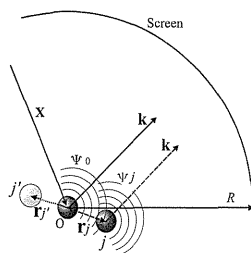
$$\Psi_0 = \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1)$$

ここで k は光電子の波数ベクトルである。 j 原子に当たった Ψ_0 の波は散乱され、 j を中心とした散乱波 Ψ_j を生じる。O原子を原点とした j 原子の座標ベクトルを \mathbf{r}_j とする。観測するスクリーンの半径 R の大きさは、これらの原子間距離に比べて非常に大きいので、 Ψ_j は次のような近似式で表される。

$$\Psi_j \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr}}{r} F_j(\mathbf{k}) e^{ikr_j} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2)$$

ここで、 $F_j(\mathbf{k})$ は j 原子の散乱振幅を r_j で割ったものである。実際には、一回散乱だけでなく、多数の原子によって散乱された後で最終的に j 原子から出て行く波もある。それらをすべて考慮するには、(2)式の $F_j(\mathbf{k}) e^{ikr_j}$ のところを、

(a) Electron emission holography



(b) Patterson

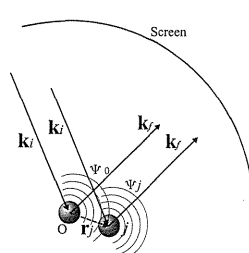


Figure 1. Diagram of the process in (a) Electron emission holography and (b) Patterson analysis.

$$\tilde{F} = \sum_l F_{jl}(\mathbf{k}) e^{ikr_{jl}} \quad (3)$$

に代えれば良い。ここで $F_{jl}(\mathbf{k})$ は l 回散乱したときの最終的な角度分布を表し、 r_{jl} はその間に伝播した全距離を表す。放出電子回折図形 $\chi(\mathbf{k})$ は、直接波 Ψ_0 と散乱波 Ψ_j の和の二乗で次のように表される。

$$\chi(\mathbf{k}) = \left| \Psi_0 + \sum_j \Psi_j \right|^2 / |\Psi_0|^2 \quad (4)$$

(1), (2)式を(4)式に代入すると、 $|\Psi_0|^2$ は分子分母で消えて、次のようになる。

$$\chi(\mathbf{k}) = \left| 1 + \sum_j \tilde{F} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (5)$$

ある運動エネルギーの電子を測定しているときには \mathbf{k} の大きさ k は一定で、(4)式の χ はスクリーンまでの距離 R に依存せず、 \mathbf{k} の方向 $\hat{\mathbf{k}}$ だけの関数である。(4)式を二乗して出てくる4つの項の内、初項は1で変化せず、電子回折図形のバックグラウンドを与えるだけなので省略する。第4項(散乱波の二乗から来る項)は小さくて角度変化も小さいのでこれも省略すると、(4)式の $\chi(\mathbf{k})$ は

$$\chi(\mathbf{k}) \approx \sum_j \{ \tilde{F}_j^* e^{ik \cdot \mathbf{r}_j} + \tilde{F}_j e^{-ik \cdot \mathbf{r}_j} \} \quad (6)$$

となる。ここで、**Fig. 1**にあるように、原子 j と原点に対して対称な位置 $\mathbf{r}_{j'} = -\mathbf{r}_j$ の所にも原子 j' があると考える。これは、ホログラフィー変換像における共役像(ツイン像)を作り出す仮想的な原子である。すると、(6)式の2つの j からの項は、実際の原子 j と仮想原子 j' からの寄与の和であると考えられ、次のように一つにまとめることができる。

$$\chi(\mathbf{k}) \approx \sum_j \tilde{F}_j^* e^{ik \cdot \mathbf{r}_j} \quad (7)$$

となる。

ここで、実空間の原子分布を $\sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ で表すと、そのフーリエ変換は、 $\sum_j \exp\{i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j\}$ の形になることを思い出す。(7)式と見比べることにより、電子回折パターンは、ツインも含めた実格子のフーリエ変換であることを示している。電子回折やX線回折の場合は、観測されるものは実空間をフーリエ変換したものの2乗になって、位相の項が消えてしまうのに対して、(7)式では位相の項がそのまま残っていることに注意しよう。つまり、フーリエ逆変換を行えば原子像が再現される。これが放出電子ホログラフィー²⁻⁴⁾の原理である。

この逆変換は、Fig. 1のスクリーンに内向きの球面波を入射して、O原子付近での波動の大きさをホイヘンス(Huygens)の原理から計算することに相当する。Helmholtz-Kirchhoffの積分を、 R が r_j より非常に大きいことを利用して変形すると、原点付近での波動の強さの3次元分布 $u(\mathbf{r})$ は

$$u(\mathbf{r}) \approx C \int \chi(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{k} \quad (8)$$

で与えられる。(7)式を代入すると

$$u(\mathbf{r}) \propto \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (9)$$

となって、原子配列構造が再現される。積分は \mathbf{k} の方向についてFig. 1の球面スクリーン上を2次元的に行う。(8)式は球面フーリエ変換であり、パラメータ \mathbf{r} を3次元的に動かして $|u(\mathbf{r})|$ の大きさの変化を求めれば3次元の立体像が得られる。

しかし、これだけでは(6)式の2つの項とも再生されて $\mathbf{r} = -\mathbf{r}_j$ のところにもツイン像が出てきてしまう。この問題を解決するために、次の式を用いる方法が開発された²⁰⁾。

$$u(\mathbf{r}) = \int_k d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int_s \chi(\mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} d\hat{\mathbf{k}} \quad (10)$$

(10)式を用いると、 \mathbf{r} が実像 \mathbf{r}_j の時に積分の値を大きくするのは(6)式の $\hat{F}_j^* e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ の項であり、1回散乱のときには $F_j^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ である。したがって、(10)式の最初の積分は、 \mathbf{r} が実像 \mathbf{r}_j の時に指数が $e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j)}$ となり、位相が打ち消し合ってゼロになるために積分の値が大きくなる効果を持つ。ツイン像のところでは $e^{2i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$ となって振動が激しくなり積分が小さくなる効果を持っている。また、これによって、(3)式に入っている多数の多重散乱の項も、位相が合わないため消えることに注意する。(10)式に入っている2つの指数関数のそれぞれの指数の符号が反対になっているため、通常の3次元的なフーリエ変換にはならない。研究者によっては(10)式の二つの指数の符号の正負を逆にする場合もあるが、二つとも逆であれば結果は同じである。

(10)式の前のエネルギー方向の積分と後の球表面積分を実行する順序は、研究者によって主張が違う。後の表面積分を先に行い、その結果を波数 \mathbf{k} を変えながら足して行くのがHuygensの原理の考え方に沿っている。しかし、前の積分を先に行って、それを球の表面方向に足して行くほうが良いという主張の方が有力である。この場合、最初にエネルギー方向に平均をゼロにしてから始めるので、強い前方散乱の効果を弱められるので良い結果がえら

れるものと思われる。

Figure 1(b)は熱散漫散乱(CTDS)法¹³⁾や、パターンLEED法¹⁴⁾の原理を示している。これらにおける Ψ_0 と Ψ_j は、通常の電子回折と同様、Fig. 1(b)のように入射電子波 \mathbf{k}_i がそれぞれの原子に直接当たって作り出す位相の揃った散乱波である。散乱ベクトルを $\mathbf{s} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ で定義すると、 Ψ_0 と Ψ_j の位相差は $\exp\{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j\}$ となるので、パターン像 $p(\mathbf{r})$ が次の式で得られることになる。

$$p(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{k}^3 \quad (11)$$

通常の回折パターンにこれを応用すると、バルクの原子間ベクトルのパターンが得られる。表面の感度を高めるために、熱散漫散乱(CTDS)法では可干渉距離の短い高温で実験を行っているし、パターンLEED法においては、超格子構造からの反射スポットのみを用いて像を得ている。

3. 内殻シフト光電子回折

内殻シフトを利用した光電子回折の例として、W上に酸素原子が吸着した系での実験例¹⁹⁾を紹介する。Figure 2のように酸素原子は 1×1 構造に吸着し、表面W原子の作る三角形の中心付近に吸着することがSTMによって知られていたが、正確な位置はわからなかった。

Figure 3には、この系を横から見た概念図を示す。表面にX線が当たると、吸着O原子や表面W原子やバルクW原子から光電子が飛び出し、周りの原子によって散乱されてそれぞれの光電子回折パターンを作る。

Figure 4は、この表面からのW4f光電子スペクトルである。バルクWからのスピン軌道分裂した4fピークの他に、表面内殻シフトしたW原子からのピークが強く見える。表面のW原子は、Fig. 3のように電気陰性度の大きな酸素原子と直に結合しているため、電子が酸素に取られることによって正に帯電し、電子の結合エネルギーが大きくなっていると理解することができる。このスペクトルは

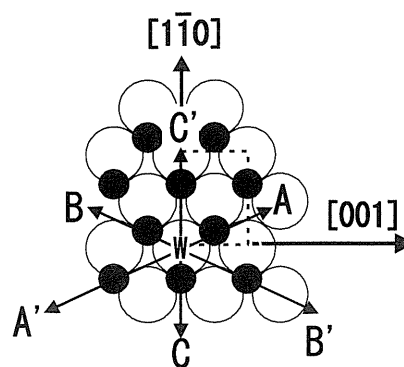


Figure 2. Plan view of W(110) 1×1 -O surface.

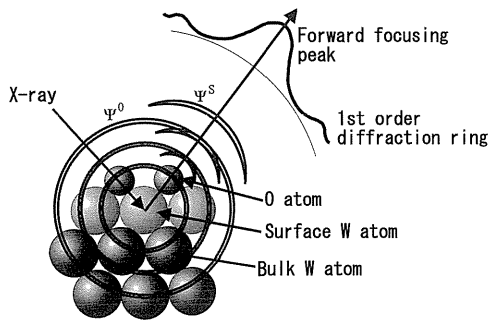


Figure 3. Side view of W(110) 1×1 -O surface, and schematic diagram of photoelectron diffraction process.

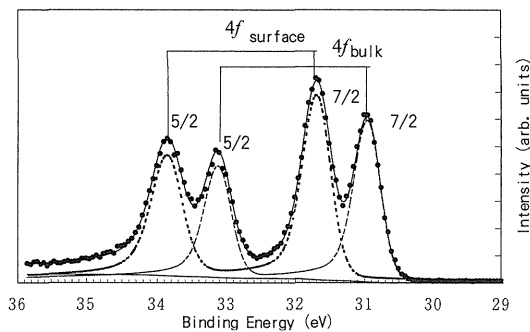


Figure 4. W 4f photoelectron spectrum from W(110) 1×1 -O surface.

放射光を用いて測定したもの²¹⁾であるが、このくらいシフトが大きいと、実験室の X 線管でも観測できる。

Al K_{α} 線を用いてこれらのピークの放出角度分布を測定したものを Fig. 5(a), (b) に示す。励起 X 線管と角度分解型の分析器を固定して、試料を回転して測定したものである。視射角が 9° から 90° まで 3° おきに、方位角も 3° おきに測定したものをつなぎ合わせて表示してある。画面中央が表面垂直方向に相当し、ステレオ投影法で表示してある。また、Fig. 6 は、吸着酸素からの O1s 光電子回折パターンである。

Figure 5 を見ると、同じ W 原子からのパターンとは言っても、表面とバルクでは全く異なるパターンを示すことがわかる。また、Fig. 6 もこれらとは全く異なり、リング状のパターンが観測されている。これらのパターンの特徴は、次に述べる光電子回折の一般的な特徴から理解することができる。

散乱波の強度の角度分布は、Fig. 3 のように放出原子から散乱原子を見る方向（前方方向）が常に強い。角度が前方から離れるに従って散乱波は弱くなるが、ある角度で散乱波との干渉によって図のような回折リングが生じる。全体のパターンは、このような前方散乱ピークと干渉リングの重ね合わせで理解できる。

第 2 層以下の原子からの光電子の回折図形には前方散乱のピークが観測できるので、その方向から第 1 層原子

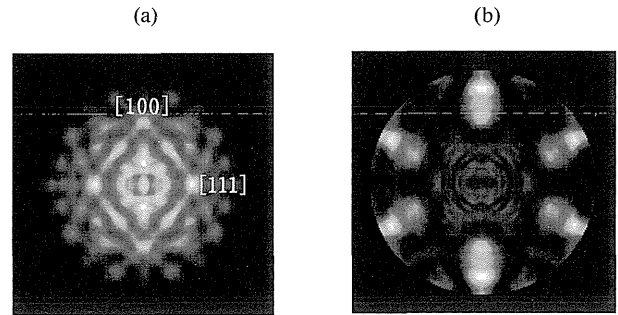


Figure 5. Photoelectron diffraction pattern of (a) bulk W 4f peak, and (b) surface W 4f peak from W(110) 1×1 -O surface.

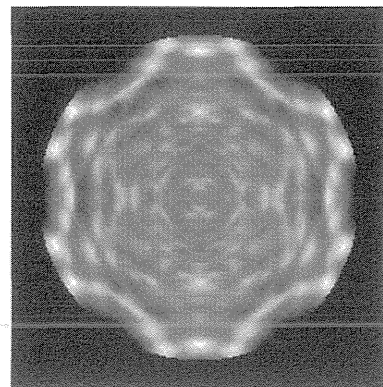


Figure 6. Photoelectron diffraction pattern of O 1s peak from W(110) 1×1 -O surface.

との結合方向を知ることが出来る。表面第 1 層にある吸着子からの光電子の前方散乱は表面平行方向になるために観測されず、回折図形には表面の延長方向に軸を持つ回折リングのみが現れる。500 eV 程度以下では後方散乱の確率も増えるので全放出角度において回折図形が観測される。あまりエネルギーが低いと回折ピークの数が少なくて (LEED のスポットが少ないことに対応する) 解析が難しい。これらの一般的特徴から、Fig. 5, 6 は次のように理解できる。

Figure 5(a) では、バルク原子から球面波が出たときのパターンの特徴である「菊池パターン」が良く見えている。すなわち、各晶帯軸方向には原子が並んでいるので明るい前方散乱ピークが見え、それらを結ぶ「菊池バンド」が見える。「菊池バンド」は、球面波がバルク原子から出て、色々な結晶面で散乱された結果できる帯状のパターンである。

Figure 5(b) では、表面付近の原子からの光電子回折パターンの特徴である前方散乱のピークが 6 個はっきり見える。これらのピークの方法は、Fig. 2 において表面 W 原子から吸着酸素を見る方向であり、AA'BB'CC' の方向、およびもう一つのドメインにあるそれらと 180° 異なる方向に対応している。Figure 4 の内殻光電子スペクトルは

このピークの方向で測定したので、表面のピークが強く見えていたものである。これらの前方散乱ピークの方向から、**Figure 2** の酸素吸着位置を決めることができる。**Figure 2** において、酸素原子はWの位置から1.52 Å だけCの方向にずれており、吸着高さは0.84 Å であると求まった。

Figure 6 の酸素 1s 光電子のパターンにおいては、前方散乱ピークが見えず、表面の延長に軸を持つ1次や2次の回折リングが見える、など、表面第1層の原子からの光電子回折パターンの特徴が見えている。したがって、このことから酸素は表面第1層に吸着していることがわかる。

このように、光電子回折パターンを2次元的に測定すると、詳しい解析をしなくてもある程度直接的に構造を決めることができる。

また、**Fig. 6** においては、回折リングがはっきり見えているので、光電子ホログラフィーの方法によって変換して、3次元の実空間像をつくることができる。その結果を**Fig. 7**²²⁾に示す。これは、3次元構造の $z=0$ Å での断面であり、○印の所に隣の酸素原子が見えるはずである。外側にずれてはいるが、確かにその付近に強いピークが現れている。

4. 菊池電子ホログラフィー

LEED 装置を用いて電子線をサンプル表面に入射すると、蛍光板には LEED スポットが観測されるが、同時に菊池パターンも観測される。菊池パターンは表面で非弾性散乱した電子の作るパターンである。非弾性散乱の確率は原子のところで大きいので、非弾性散乱電子は、**Fig. 1(a)**のように原子から球面状に放出されて回りの原子によって散乱され、そのパターンは光電子回折パターンと同様のものになる。**Figure 5(a)**の光電子回折パターンが、

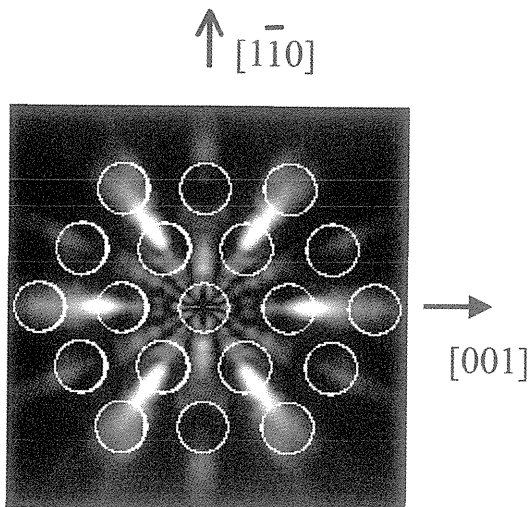


Figure 7. Real space image obtained by photoelectron holography from O 1s diffraction pattern on W(110) 1×1-O surface.

電子線回折の菊池パターンに似ていたのと同じ概念である。この菊池パターンをフーリエ変換することで実空間の3次元像を得るのが、菊池電子ホログラフィーという手法の基礎である。

上述のように、光電子ホログラフィーは元素ごとの構造解析ができるので、それぞれの構造がよくわかるというメリットがあるが、反面、時間がかかる、放射光などの特殊な励起光が必要である、などのデメリットもある。菊池電子ホログラフィーは、電子回折のパターン解析に相当するものであり、原子間ベクトルしかわからず、元素の区別もできないものであるが、表面実験で一般的に用いられている LEED の装置で迅速に測定でき、精度も良いので、注目されている。

この場合の変換式は、(10)式で、前の積分を先に行って、それを球の表面方向に足して行くやり方であるが、具体的には次のようなもの⁶⁾である。最初にエネルギー方向に平均をゼロにして、積分範囲の端のデータがゼロになるような窓関数 $g(k)$ をかけて積分する。

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} \chi(\mathbf{k}\hat{\mathbf{k}})g(k)e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}k^2 d\mathbf{k} \quad (12)$$

次に、それを次式のように球面方向に足し合わせる。

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

ここで紹介する例は、Ge(001)清浄表面に対して我々が行った結果¹⁷⁾である。使用した装置はOCI社の背面LEED装置である。250~1200 eVの電子の入射エネルギーにおいて計200枚のLEED画像をCCDカメラに取り込んだ。観測時間は一枚につき約30秒であった。**Figure 8**は、観測されたパターンに4回の鏡映対称操作を施した

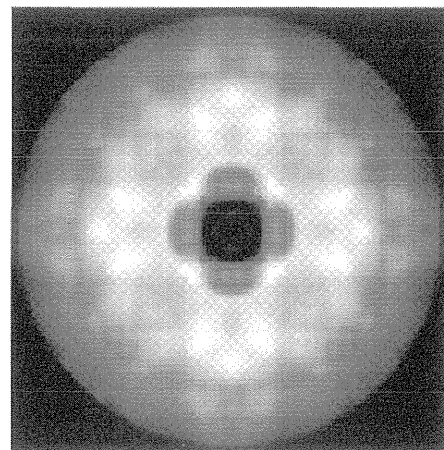


Figure 8. Four-fold averaged LEED pattern from Ge(001) surface ($E_k=565.8$ eV). The central dark area is a shadow of the electron gun.

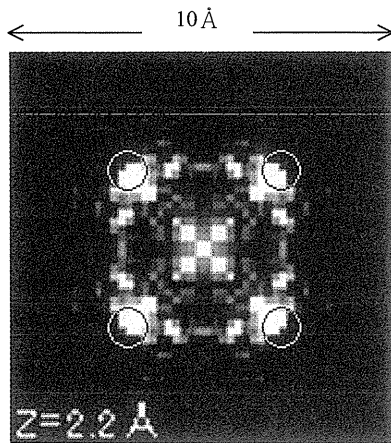


Figure 9. Real space image obtained by Kikuchi-electron holography from the LEED Kikuchi pattern from Ge(100) surface. The circles show the expected positions of atoms.

ものである。この操作をすべての画像について行った。

これらの画像に対して上述の変換を行うことにより得られた3次元像を **Fig. 9** に示す。ほぼ予想される位置にピークが再現されていることがわかる。

5. おわりに

実空間の表面原子配列構造解析といえば、STM (走査トンネル顕微鏡) が一般的に用いられているが、これは思ったほど構造解析に有効なわけではない。STM で見ているものは電子状態の密度であって原子そのものではないし、最表面の凹凸の情報だけなので一層目と二層目との関係はわからない。したがって、三次元的に構造解析をするときには、LEED (低速電子回折) のスポットの強度と加速電圧との関係 (I-V 曲線) を測定し、あるモデルを仮定した多重散乱計算と比較することによって構造を推定する方法が一般的である。少し複雑な構造を解析しようとする、モデルの数も膨大になるので難しい。したがって、本稿で紹介した直接的な構造解析手法である菊池電子ホログラフィーや内殻シフト光電子回折などの実空間解析が、中

程度の精度の構造解析として、および高精度の構造解析におけるモデルの作成や選別の基準として、おおいに期待されている状況である。

参考文献

- 1) Review として, C. S. Fadley: in "Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science", Plenum, New York, 1990.
- 2) A. Szoke: AIP Conference Proceedings No. 147, American Institute of Physics, New York 1986.
- 3) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
- 4) 解説として, 大門 寛: 放射光学会誌 6 巻 (1993) 323.
- 5) D. K. Saldin and P. L. de Andres: Phys. Rev. Lett. **64**, 1270 (1990).
- 6) C. M. Wei and S. Y. Tong: Surf. Sci. Lett. **274**, L577 (1992).
- 7) C. M. Wei, S. Y. Tong, H. Wedler, M. A. Mendez and K. Heinz: Phys. Rev. Lett. **72**, 2434 (1994).
- 8) P. Hu and D. A. King: Nature **353**, 831 (1991).
- 9) D. K. Saldin, G. R. Harp and X. Chen: Phys. Rev. **B 48**, 8234 (1993).
- 10) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: Phys. Rev. Lett. **65**, 1012 (1990).
- 11) Review として, I. H. Hong, M. C. Jih, Y. C. Chou and C. M. Wei: Surface Rev. Lett. **4**, 733 (1997).
- 12) 最近のものとして, C. Y. Chang, Y. C. Chou and C. M. Wei: Phys. Rev. **B 59**, R10453 (1999).
- 13) T. Abukawa, C. M. Wei, T. Hanano and S. Kono: Phys. Rev. Lett. **82**, 335 (1999).
- 14) C. Y. Chang, Z. C. Lin, Y. C. Chou and C. M. Wei: Phys. Rev. Lett. **83**, 2580 (1999).
- 15) 解説として, 河合 潤: 放射光学会誌 **11**, 361 (1998).
- 16) C. S. Fadley and P. M. Len: Nature **380**, 27 (1996).
- 17) M. Kotsugi, K. Hattori, K. Kushida, F. Komori and H. Daimon: to be published.
- 18) E. L. Bullock, R. Gunnella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, S. R. Natoli and L. S. O. Johansson: PRL **74**, 2756 (1995).
- 19) H. Daimon, R. Ynzunza, F. J. Palomares, H. Takagi and C. S. Fadley: Surf. Sci. **408**, 260 (1998).
- 20) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).
- 21) H. Daimon, R. X. Ynzunza, F. J. Palomares, E. D. Tober, Z. X. Wang, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove and C. S. Fadley: Phys. Rev. **B15**, 9662 (1998).
- 22) H. Takagi, H. Daimon, J. Palomares and C. S. Fadley: Proc. of Fall MRS meeting (1998).