透過電子線エネルギー分析法による微小領域の元素分析

野村 節生・戸所 秀男・菰田 孜

日立製作所中央研究所 国分寺市東恋ヶ窪 (〒185)

(1977年7月25日受理)

Microanalysis by Means of Energy Loss Spectrometry

Setsuo NOMURA, Hideo TODOKORO and Tsutomu KOMODA

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.,
Higashikoigakubo, Kokubunji, Tokyo 185

(Received July 25, 1977)

A scanning transmission electron microscope using a field emission gun is applied to elemental analysis of micro-areas, by means of electron energy loss spectrometry. The electron beam is focused to approximately 10Å diameter, and irradiates the specimen. Small particles are employed as specimens. A boron nitride particle, about 200Å in size, reveals sharp K-shell excitation edges of boron and nitrogen in its energy loss spectrum. These signals are estimated to be produced from the masses of 10^{-21} grams order. The spectrum obtained from a chromium dioxide fine crystal is compared with the spectrum of X-ray microanalysis. Although the signal-to-background ratio of the energy loss spectrum is inferior to the X-ray spectrum, the former can detect the light element, oxygen.

Iron and oxygen are detected from a single ferritin particle, whose core is approximately 60Å in size and composed of iron oxide hydrate molecules. The signal intensities are discussed, comparing with the ionization cross-sections.

1. 緒 言

試料の微小部を元素分析するために現在では走査型電子顕微鏡に半導体検出器を併用したX線マイクロアナライザ法(以下 EPMA と略記)が広く用いられている^{1,2)}。この半導体検出器を利用した分析法(以下 EDX と略記)は EPMA の長い歴史に基いてソフトウェア技術もほぼ確立した優れた方法であるが1つの問題点として酸素や炭素など軽元素の分析がむづかしいことが挙げられる³⁾。それは原理的には軽元素のけい光収量が小さいので電子線から特性 X 線への収率が低く、しかも X 線は等方的に発生するのでそのごく1部しか検知できないという信

号強度の問題に原因する。軽元素の分析に対する他の方法として X 線と相補的な Auger 電子を利用する方法もあるが、やはり信号強度の問題から分析領域は現在のところ ~300Å 以上に限られている⁴⁾。そこで最近では薄膜試料を透過した電子線のエネルギー分布を測定し試料の内殻電子の励起によって失なったエネルギーを直接検知しようとする方法(以下 ELS と略記)が研究されるようになった⁵⁻⁹⁾。

この方法の第1の特徴は高い信号利用効率(η =検知信号強度/内殻電子励起強度)が期待できることである。それは非弾性散乱電子の角度分布がシャープなためで、Isaacson と Johnson の計算⁹⁾によれば原理的には0.1

～1.0 の η が実現できる。また非弾性散乱電子の散乱角度は浅いエネルギー準位に対するほど小さいので軽元素に特に有利である。

EDX と比較して第2の特徴はエネルギー分解能が高いことである。現在の EDX の分解能が約 150eV であるのに対して、ELS のエネルギー分解能は約10eV 以下である。そのためスペクトルにはX線の吸収端に似た微細構造が観察され、微小領域の化学結合状態や原子間距離の解析に応用しようとする研究⁹⁻¹¹⁾もある。

第3の特徴は電子ビームの照射位置だけの情報が得られることである。それは大角度で散乱した電子線はアナライザに入れないため、試料内部での電子線散乱やビームのフレア電子の影響を受けない。

このように ELS にはいくつかの長所が期待されるにもかかわらず現在のところ EPMA に比べて不明な部分が多い。たとえば軽元素に対する実験結果は多いが分析可能な元素は軽元素に限らないはずである。また分析試料の条件や定量化の可能性など実用上の見地から明らかにすべきファクターもいくつかある。筆者らは電界放射型電子銃を備えた分解能 3Å の透過型走査電子顕微鏡を開発して^{12,13)}、それに扇形磁界型のエネルギーアナライザを装着した¹⁴⁾。そして種々の薄膜試料に対する測定を行ない各元素の内殻電子励起によるエネルギー損失スペクトルを確認した。また微小粒子試料を用いた実験を行なって微小領域の分析に対する 2～3 の検討や EDX との比較などを行なった。

2. 実験装置

2.1 装置の構成

装置の構成を Fig. 1 に示す。電子銃から出た電子線を2段の電子レンズで直径10Å以下の電子ビームに絞り込み試料に照射する。試料室はイオンポンプで排気しその真空度は 8×10^{-8} Torr 程度である。試料の下方には同心円状の検出器を設け弾性散乱電子線を検知する(試料の暗視野像の観察)。散乱角度の小さな非弾性散乱電子線(エネルギー損失電子線)と非散乱電子線とは中心孔を通り抜けエネルギーアナライザに入る。Fig. 2 にアナライザおよび ELS の信号検出系に関するブロック図を示す。磁界型のアナライザに入った電子線は運動量分散(エネルギー分散)を受けスリット位置にスペクトルが生じる。したがって電子ビームを試料上に止めてアナライザの励磁電流を変化させ同時にスリットを通り抜けた電子線強度を測定するとエネルギー損失スペクトルが得られる。また励磁電流を一定値に保ち電子ビームで試料を走査すると、試料で特定値の大きさだけエネルギー

Fig. 1. Schematic diagram of the instrument.

Fig. 2. Block diagram of the electron energy analyzer.

を失った電子で描いた試料の像(エネルギー選択像)が得られる。

2.2 電子銃

通常使われている熱電子銃に比べて電子源の輝度が約1000倍高い($\sim 10^9$ A/cm²·sterad)電界放射型電子銃を使用した。この高い輝度をなるべく失わないためにレンズ収差を最小に設計したButler型の陽電極¹⁵⁾を使用し、また陰極には<310>結晶方位のタングステンチップを用いた。この電子銃は陰極を加熱せず使用するので試料を照射する電子ビーム自身のエネルギー半値幅は約0.2eVである¹⁶⁾。またチップからの全放射電流値は10～50μAであり、試料を照射するビームの電流値は

$2 \times 10^{-11} \text{A} \sim 1 \times 10^{-9} \text{A}$ である。

2.3 アナライザ

内殻電子の励起信号は照射ビーム電流強度の1/1000程度以下である。この微小信号を高い効率で検知するために立体収束性を備えた Crewe 型の扇形磁界型アナライザ¹⁷⁾を設計した。すなわちポールピースの端面を湾曲することによって分散面での収束性を与え、ビームを斜め入射させることによって分散に直角な面での収束性を与えた。ポールピースの工作精度を高めるためにその端面形状が有効数字5桁の精度で円弧近似のできる立体収束条件をさがした。その結果、90° 度偏向の対称型アナライザとし、また磁界内部での電子の回転半径は11cmとした。

アナライザのエネルギー分解能、 $\delta E/E$ は第1次近似で、

$$\delta E/E = (2 + (E/m_0 C^2)) / (1 + E/m_0 C^2) \cdot \delta y / 4\rho, \quad (1)$$

とあらわされる¹⁷⁾。ここで E , $m_0 C^2$ および ρ はそれぞれ電子の運動エネルギー、静止エネルギー (0.5MeV) および磁界内部での回転半径である。また、 δy はエネルギー、 E 、と $(E + \delta E)$ の電子の像面での分散距離でありスリット幅を $2\mu\text{m}$ にすると $\delta E/E \sim 10^{-5}$ のエネルギー分解能が期待される。Fig. 3 に本装置で測定したアルミニウム薄膜のプラズマ損失スペクトルを示す。同スペクトルは加速電圧 50kV, 測定ビームの開き角 $2\beta_0 = 18\text{mrad}$ の条件のもとで測定したものであり約 2.5eV

Fig. 3. Multiple plasmon losses in a thick aluminum film.

の分解能を示している。開き角を小さくすると当然、分解能は向上し開き角 4mrad. のビームに対しては現在約 1.5eV¹⁴⁾を得ている。

2.4 信号利用効率

実験の目的は照射ビームを $10\text{\AA}$ 程度の微小スポットに絞って微小領域の元素分析をすることである。対物レンズの収差最適条件から照射ビームの開き角は $2\alpha_0 = 18\text{mrad}$. とした。また、アナライザに入る測定ビームの開き角 ($2\beta_0$) も 18mrad. とした。アナライザの信号利用効率、 η , はエネルギー損失電子の角度分布、および α_0 , β_0 に関係する。50keV, 開き角 $2\alpha_0 = 2\beta_0 = 18\text{mrad}$. の今回の実験条件に対する信号利用効率を Inokuti らの散乱式^{18,25)}に基いて計算した。

すなわち、エネルギー損失電子の散乱微分断面積として

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E) \cdot d\theta} = \frac{2\pi e^4}{E_0 \cdot \Delta E} \cdot \frac{\theta}{\theta^2 + \theta_c^2} \cdot \frac{df}{d(\Delta E)}, \quad (2)$$

$$\frac{df}{d(\Delta E)} \propto \Delta E^{-3}, \text{ for } \theta \leq \theta_c \quad (\theta_c = \sqrt{\Delta E/E_0})$$

$$\frac{df}{d(\Delta E)} = 0, \text{ for } \theta > \theta_c,$$

を用いた。(2)式で E_0 , ΔE はそれぞれ入射電子のエネルギーおよびエネルギー損失であり、 f , θ_c , $\theta_c (= \Delta E/2E_0)$ はそれぞれ散乱の振動子強度, critical cut-off angle, characteristic angle である。試料位置を原点としてビーム軸を極軸とした極座標系を考え、方位角を ϕ とすると η は(2)式の測定ビーム開き角, 照射ビーム開き角, エネルギー損失などに対する多重積分として、

$$\eta = \frac{1}{\pi \alpha_0^2} \cdot \frac{\sigma}{\Sigma} \quad (3)$$

$$\sigma = \int_{\alpha=0}^{\alpha_0} \int_{\beta=0}^{\beta_0} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{E=\Delta E}^{E+\Delta E} \frac{\sin \alpha \cdot \sin \beta}{E^4 (\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos \phi + \theta_c^2)} d\alpha \cdot d\beta \cdot d\phi \cdot dE,$$

$$\Sigma = \int_{\beta=0}^{\pi} \int_{E=\Delta E}^{E_0} \frac{\sin \beta}{E^4 (\beta^2 + \theta_c^2)} d\beta \cdot dE,$$

とあらわされる。ここで α , β はそれぞれ照射ビーム軸, および測定ビーム軸に対してとった天頂角である。スペクトルを $\delta E = 10\text{eV}$, 20eV に対応した検出窓 (スリット幅) で測定するものとして (3) 式を計算した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 によれば、たとえば炭素に対しては K 殻電子を励起した電子の3%が K 殻励起端 ($\Delta E = 284\text{eV}$) の信号として検知できることを示している。 ($\delta E = 10\text{eV}$)

Fig. 4. Signal Collection efficiency as a function of excitation energy and energy window width of the instrument (δE). The efficiency for X-ray detector, η_K , is also plotted assuming the detector counts all X-rays impinging upon it, and that its area is 10mm^2 and the distance from the specimen is 15mm . ω_K is the fluorescence yield for K-shell excitation given in ref. 19.

ちなみに開口角 $2\beta_0 = 0.24\text{rad}$. (検知器面積 10mm^2 , 距離 15mm) の EDX を仮定し, 仮に炭素の K_{α} -X線が検知される場合の EDX の信号利用効率, $\eta_K (\equiv \omega_K \cdot \pi \beta_0^2 / 4\pi)$, ω_K : けい光収量) を計算すると $\eta_K = 1.2 \times 10^{-5}$ となる. Fig. 4 には各元素に対する η_K を McGuire の $\omega_K^{19)}$ を用いてプロットしたが, ELS の信号利用効率は軽元素に対して EDX に比べはるかに高い.

3. 実験

3.1 内殻電子の励起スペクトル

種々の蒸着膜試料のエネルギー損失スペクトルを測定した. Fig. 5A にその例として厚さ約 $200\text{\AA}$ の炭素膜より得たスペクトルを示す. アナライザの励磁電流をさげるにしたがってまず, 非散乱電子線が検知される. 次にエネルギー損失が 25eV の位置にプラズマ損失によるピークがあらわれる. さらに 284eV までさげるとカーボンの K 殻電子の励起によってスペクトルには鋭い励起端があらわれる. このとき Fig. 5A では非散乱電子線およびプラズマ損失を検知する際に比べて信号を 1000 倍増幅している.

Fig. 5B, 5C に空気中で亜鉛を燃やして作った酸化亜鉛の煙粒子に対する暗視野像と, 矢印に示した位置で測定したエネルギー損失スペクトルを示す. 酸素の K 殻励起 (532eV), および亜鉛の $L_{2,3}$ 殻励起 (1020eV) が観察される. Fig. 5A, Fig. 5C のスペクトルを得るに要した時間は約 2 分間であった.

同様な実験を種々の試料に対して行なった. 我々がこれまでに検知した元素とその励起端とを Table I. にまとめるが軽元素だけでなく鉄やクロムなどの一般的な元素にも利用できることを示している.

3.2 微小粒子試料への応用

銅メッシュで厚さ約 $50\text{\AA}$ の炭素蒸着膜を保持しその上に微小粒子を分散させた試料を使用した.

まず, 試料を約 $10\text{\AA}$ の分解能で観察し, それと同じ条件で電子ビームを試料上の所定の位置に止めてエネルギ

Fig. 5. Energy loss spectra obtained for an amorphous carbon film about $200\text{\AA}$ thick (5A), and zinc-oxide smoke (5C) whose dark field image is presented in Fig. 5B.

Table I. Elements and the characteristic edges which we have hitherto detected in the energy loss range of 0-1600eV. The energy values noted refer to those reported by Bearden and Burr.²⁴⁾

Z	3	5	6	7	8	9	12	13	14
ELEMENT SHELL	Li K,55eV	B K,188	C K,284	N K,402	O K,532	F K,685	Mg K,1305	Al K,1560 L, 73	Si L,99
Z	15	16	20	22	24	26	30	51	79
ELEMENT SHELL	P L,132	S L,165	Ca L,346	Ti L,456	Cr L,575	Fe L,708 M, 54	Zn L,1020	Sb M,528	Au N,545

一損失スペクトルを測定した。

3.2.1 二酸化クロム

磁気テープに使われる二酸化クロム微結晶に対する分析結果を Fig. 6 に示す。この試料は長さ2000~5000Å, 直径~200Å の針状結晶である。Fig. 6C のスペクトルにはクロムの $L_{2,3}$ 殻励起, 酸素の K 殻励起が観察される。同様な試料に対して過去に EDX で測定した X 線スペクトルを Fig. 7 に示す(透過型電子顕微鏡, Model HU-12A, と X 線分析器, Model, KEVEX-5100 を用

いた)。EDX におけるクロムの K_{α} -線は ELS の $L_{2,3}$ 殻励起信号よりも約 8 倍高い L/B 比(正味信号対バックグラウンド比)で顕著に検出されている。しかしながら酸素は検知できない。また, EDX の結果ではレンズの絞りなどで大角度に散乱したフレア電子が銅メッシュにあたって銅のピークを示している。ELS では大角度に散乱された電子線による信号はアナライザに入らないのでこのような多重散乱によって生じるバックグラウンドはあらわれずビームの照射位置に含まれた元素だけ

Fig. 6. Bright and dark field images of chromium dioxide fine crystal (6A, 6B), and the energy loss spectrum obtained at the position indicated by the arrow in Fig. 6B (6C).

Fig. 7. X-ray spectrum obtained for a chromium dioxide fine crystal. The copper K_{α} X-ray is produced by the copper mesh which was used for supporting the specimen.

の情報を与えている。

3.2.2 窒化ほう素

直径約 $200\text{\AA}$ の窒化ほう素粒子に対する非散乱電子を検知信号とした試料像を Fig. 8A に示し、矢印の位置で測定したスペクトルを Fig. 8D に示す。ほう素および窒素の K 殻励起信号が明瞭に観察される。ほう素のピークには微細構造も見えている。Fig. 8A の分解能から電子ビームの直径を $10\text{\AA}$ と推定し粒子を直径 $200\text{\AA}$ の球と仮定すると Fig. 8D のほう素および窒素の励起信号はそれぞれ $7 \times 10^{-21}\text{gr.}$ のほう素原子、および $9 \times 10^{-21}\text{gr.}$ の窒素原子から生じた信号に相当する。なお、Fig. 8B, Fig. 8C は検出器が 190eV (ほう素のピーク位置) のエネルギー損失電子を検知するようにアナライザの励磁電流を固定して描いた試料のエネルギー選択像、および Fig. 8A の線分 A-A に沿って描いた信号強度分布で EPMA における面分析および線分析に相当する。

3.2.3 フェリチン

Fig. 9 にフェリチン粒子に対する実験結果を示す。この粒子は動物の脾臓や肝臓に含まれ生体内での鉄の貯蔵や吸収にあずかるものと考えられている²⁰⁾。Fig. 9A の矢印で示した粒子にビームを止めて測定したスペクトルを Fig. 9B, Fig. 9C に示すが、直径約 $60\text{\AA}$ のフェリチン核1個から鉄および酸素が検知されている。また、Fig. 9C によればフェリチン核に対する鉄の $L_{2,3}$ 殻励起信号と酸素の K 殻励起信号とは同程度の強度であるがこの結果について次章で考察する、

Fig. 8. Energy selecting images (8A, 8B), the line profile of 190eV energy loss electrons (8C), and the spectrum (8D) obtained for boron nitride particles supported by a carbon film.

4. 考 察

ELSの定量性を検討する1つの方法としてフェリチン

Fig. 9. A dark field image of unstained ferritin particles (9A) and the energy loss spectra obtained for the ferritin core shown by the arrow (9B, 9C).

粒子の実験結果をイオン化断面積から期待される値と比較してみた。まず鉄の $L_{2,3}$ 殻電子のイオン化、および酸素の K 殻電子のイオン化断面積をそれぞれ $Q(\text{Fe}-L_{2,3})$, $Q(\text{O}-K)$ とし、イオン化断面積の理論式として Gryzinski²¹⁾ の、

$$Q(j) = \frac{\pi e^4}{E_j^2} \cdot Z_j \cdot g_j(E_0, E_j), \quad (4)$$

$$g_j(x) = \frac{1}{x} \left(\frac{x-1}{x+1} \right)^{3/2} \times \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2x} \right) \ln [2.7 + (x-1)^{1/2}] \right\},$$

を用いた。ここで Z_j は j -殻に含まれた電子の数であり、 E_0 , E_j はそれぞれ照射する電子の運動エネルギー、 j -殻電子の束縛エネルギーである。50keV の E_0 に対して (4) 式を計算すると $Q(\text{Fe}-L_{2,3})$, $Q(\text{O}-K)$ はそれぞれ $2.8 \times 10^{-20} \text{cm}^2$, $1.3 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ となる。フェリチン核の構造は $(\text{FeO} \cdot \text{OH})_8(\text{FeO} \cdot \text{OPO}_3\text{H}_2)$ の集合と推定されている²⁰⁾ ので、フェリチン核には鉄と酸素とが 9:21 の割合で含まれている。したがって照射電子のうち鉄および酸素の励起によってエネルギーを失ないアナライザに検知される電子の強度比、 $S(\text{Fe}-L_{2,3})/S(\text{O}-K)$ は、

$$\frac{S(\text{Fe}-L_{2,3})}{S(\text{O}-K)} = \frac{9 \cdot Q(\text{Fe}-L_{2,3})}{21 \cdot Q(\text{O}-K)} \cdot \frac{\eta(\text{Fe}-L_{2,3})}{\eta(\text{O}-K)}, \quad (5)$$

$$= 0.53 \quad (6)$$

となる。ここで $\eta(\text{Fe}-L_{2,3})$, $\eta(\text{O}-K)$ はそれぞれ鉄の

$L_{2,3}$ 殻電子、酸素の K 殻電子に対するアナライザの信号利用効率で、その値は 2.4 節で励起エネルギーの関数として計算したものである ($\eta(\text{Fe}-L_{2,3})/\eta(\text{O}-K) = 0.58$)。

他方スペクトルにあらわれた鉄および酸素の励起による正味のスペクトル強度を $I_{\text{Fe}}(\Delta E)$, $I_{\text{O}}(\Delta E)$ とすると、各励起に対する断面積は I_{Fe} , I_{O} の積分値に比例する²²⁾

Fig. 10. The data from Fig. 9C on a log-log plot to facilitate subtraction of the background. ΔE is the loss energy and I_0 is the peak height of 0 eV energy loss electrons.

ので、

$$\frac{S(\text{Fe-L}_{2,3})}{S(\text{O-K})} = \frac{\int I_{\text{Fe}}(\Delta E) \cdot d(\Delta E)}{\int I_{\text{O}}(\Delta E) \cdot d(\Delta E)}, \quad (7)$$

とあらわされる。Fig. 9C からバックグラウンドを引算し、 $I_{\text{Fe}}(\Delta E)$, $I_{\text{O}}(\Delta E)$ を求めるために Egerton らの方法²⁰⁾を用いた。すなわち Fig. 9C を両対数グラフに描いた。その結果を Fig. 10[†]に示すが、この実験条件に対してバックグラウンドが $\sim(\Delta E)^{-3}$ の形で外挿できそうなことがわかる。したがって(7)式が計算できその値は1.3となった。この結果はイオン化断面積の比から期待した値0.53とオーダー的に一致している。現在のところ両者の差異の原因は明らかではないが今後種々の複合元素試料を用いて同様な検討を進めてゆきたい。

5. 結 言

フェリチン粒子の分析結果で示したように ELS によって数10Å 程度の微小領域の分析も可能なことが明らかになった。また、ELS は軽元素に限らず、鉄やクロム、亜鉛など比較的重い元素の分析にも利用できることが確認された。さらに、窒化ほう素の分析例に見るように10⁻²¹gr. オーダーの検出も可能なことが示唆されている。このように元素分析に対する ELS の絶対感度は非常に高い。一方、マトリックスに微量の割合で含まれた元素を検知する相対感度は EDX に劣るものと思われる。それは内殻電子の励起単位の広がりが大きいのですpekトルが広がりしかもそれにプラズマ損失などの他の励起現象によるエネルギー損失が重畳されるため信号の L/B 比が低いことによる。しかしながら現在では信号のディジタル化技術、ならびに小型計算機を使用した信号処理技術の進歩にはめざましいものがある。したがって ELS の本質的な利点、すなわち高い信号利用効率を考慮するとたとえばバックグラウンドの引算処理などによって上記の難点を克服することも可能であると思われる。また ELS の他の利点、すなわち軽元素の微小部分分析や状態分析の可能性などを考えると、この分析法の近い将来の発展が十分期待される。

文 献

- 1) R. Woldseth: *X-ray Energy Spectrometry* (Kevex Corporation, Burlingame, 1973) p. 2.8.
- 2) S. Nomura, H. Todokoro, T. Komoda and T. Nagatani: *Scanning Electron Microscopy/1975*, 103 (1975).
- 3) I. Russ: *Scanning Electron Microscopy/1977*, 1, 289 (1977).
- 4) J. Venables, A. Janssen, C. Harland and B. Joyce: *Phil. Mag.* **34**, 495 (1976).
- 5) D. Wittry, R. Ferrier and V. Cosslett: *Brit. J. Appl. Phys.* **2**, 1767 (1969).
- 6) A. Crewe: *Science* **168**, 393 (1970).
- 7) M. Isaacson and D. Johnson: *Ultramicroscopy*, **1**, 33 (1975).
- 8) Y. Kokubo and M. Iwatsuki: *J. Electron Microscopy* **25**, 123 (1976).
- 9) M. Isaacson and D. Johnson: *Scanning Electron Microscopy/1975*, 157 (1975).
- 10) M. Isaacson: *J. Chem. Phys.*, **56**, 1813 (1972).
- 11) R. Leapman and V. Cosslett: *J. Phys. D*, **9**, L29 (1976).
- 12) 野村節生, 戸所秀男, 菰田孜: 日本電子顕微鏡学会第32回学術講演会予稿集 p. 65 (1976).
- 13) T. Todokoro, S. Nomura and T. Komoda: *Proc. 34th EMSA Meet.* (Miami, America, 1976).
- 14) S. Nomura, H. Todokoro and T. Komoda: *J. Electron Microscopy* **26**, 277 (1977).
- 15) A. Tonomura and T. Komoda: *Proc. 7th Int. Congr. Electron Microscopy* (Grenoble, France, 1970).
- 16) R. Young and E. Muller: *Phys. Rev.* **113**, 115 (1959).
- 17) A. Crewe, M. Isaacson and D. Johnson: *Rev. Sci. Inst.* **42**, 411 (1971).
- 18) M. Inokuti: *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- 19) F. McGuire: *Phys. Rev.* **A2**, 273 (1970).
- 20) 山田常雄, 前川文夫, 江上不二夫, 八杉竜一編: *生物学辞典* (岩波書店, 東京, 1960) p. 859.
- 21) M. Gryzinski: *Phys. Rev.* **138**, A336 (1965).
- 22) R. Leapman and V. Cosslett: *Phil. Mag.* **33**, 1 (1976).
- 23) R. Egerton and M. Whelan: *Proc. 8th Int. Congr. Electron Microscopy* (Canberra, Australia, 1974).
- 24) J. Bearden and A. Burr: *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
- 25) C. Colliex, V. Cosslett, R. Leapman and P. Trebbia: *Ultramicroscopy* **1**, 301 (1976).

[†] Fig. 10 はけい光体の残光による直流レベルのバックグラウンドを差し引いた後、両対数にプロットしている。