

in der Größenordnung⁹ von 10^{-12} cm²/s. Der Unterschied gegenüber D -Werten nach anderen Autoren^{12a} ist noch nicht geklärt.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit im Laufe der Beladung wird nach bisherigen Vorstellungen¹³ durch den Rückgang der s - d -Streuung infolge der aus anderen Befunden^{5, 6, 14} geschlossenen Auffüllung der $3d$ -Niveaus durch die Elektronen des Wasserstoffs gedeutet. Die mit der Beladung erfolgende Besetzung von Oktaederplätzen durch Protonen¹⁵ kann vielleicht Ur-

sache sein für das erwähnte Absinken von R bei Überbeladung, und zwar im Sinne einer Vervollkommenung des Hydridgitters.

Weitere Einzelheiten, wie ein möglicher Einfluß der Protonen auf R_T , werden an anderer Stelle diskutiert werden.

Herrn Professor FAESSLER sind wir für die Förderung dieser Untersuchung sehr verbunden. Für kontrollierende Messungen möchten wir Herrn K. H. W. BAUER danken. Die Durchführung von Restwiderstandsmessungen hat dankenswerterweise das Forschungslabor der Siemens AG ermöglicht.

^{12a} K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Phys. Chem. Leipzig **202**, 321 [1954]. — J. CERMAK u. A. KUFUDAKIS, Mém. Sci. Rev. Mét. **63**, 767 [1965].

¹³ N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. London A **153**, 699 [1936].

¹⁴ A. FAESSLER u. R. SCHMID, Phys. Verh. **4/5**, 149 [1963]; Z. Phys. **190**, 10 [1966]. — A. N. NIGAM, Curr. Sci. **33**, 76 [1964].

¹⁵ E. O. WOLLAN, J. W. CABLE u. W. C. KOEHLER, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1141 [1963].

Dickenbestimmung ebener dünner Mehrfachschichten durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse

HORST EBEL und JOHANN KLÜGEL

Institut für Angewandte Physik der Techn. Hochschule, Wien und Ludwig-Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien (Z. Naturforschg. **21 a**, 2108—2109 [1966]; eingeg. am 5. November 1966)

Zur Schichtdickenbestimmung durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse werden Vergleichsschichten bekannter Dicke benötigt¹. Diese Art der Relativmessung ist im Falle einer festen Versuchsgeometrie und polychromatischer Anregung unumgänglich. Erst eine Variation des Abnahmewinkels der Fluoreszenzstrahlung gestattet Absolutmessungen, wobei als Vergleichsprobe das

kompakte Schichtmaterial dient². Der dem Verfahren des veränderlichen Beobachtungswinkels zugrunde liegende Gedanke, daß bei annähernd senkrechtem Primärstrahleneintritt und schiefem Fluoreszenzstrahlenausstritt die unbekannten Absorptionsverhältnisse der ersteren Strahlung gegenüber den bekannten der letzteren zu vernachlässigen sind, soll hier auf die Bestimmung der Dicke von Mehrfachschichten übertragen werden. Der Dicke dieser Mehrfachschichten — einer Aufeinanderfolge ebener, unterschiedlicher Elementschichten — ist, abhängig von den Elementen und der gewünschten Meßgenauigkeit, durch das Verfahren eine obere Grenze von einigen μ m gesetzt.

Abb. 1 zeigt den Strahlengang. Die einfallende polychromatische Primärstrahlung mit der spektralen Intensitätsverteilung $I(\lambda)$ schließt mit dem Flächenlot den Winkel α ein. Ein in der i -ten Schicht in der Tiefe t

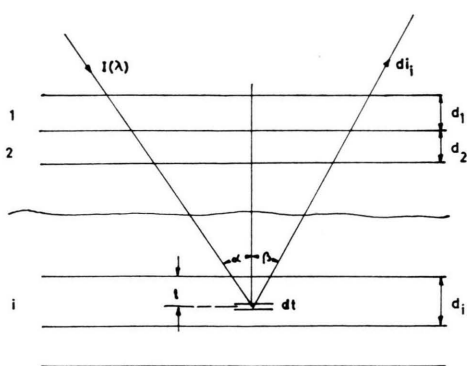


Abb. 1. Strahlengang bei der Dickenbestimmung durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse. Es wird die i -te Schicht auf ihre Dicke untersucht.

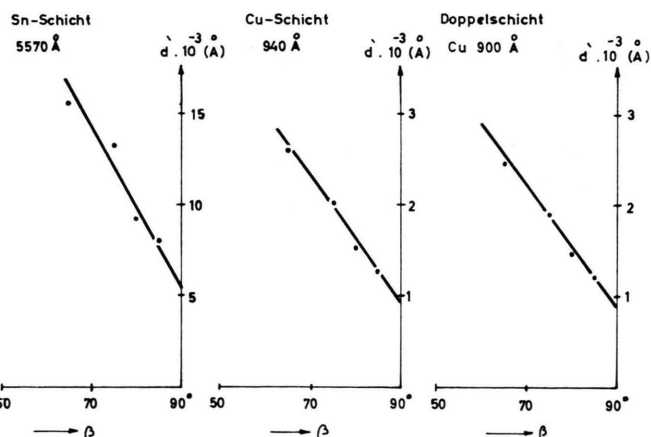


Abb. 2. Beispiel einer Schichtdickenuntersuchung an einer Doppelschicht. Die Übereinstimmung der Schichtdickenwerte für die tiefer liegende Kupfer-Schicht (auf die Kupfer-Schicht wurde noch eine Sn-Schicht aufgedampft) ist, wie das Bild zeigt, gut.

¹ H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW u. P. D. ZEMANY, X-ray Absorption and Emission in Analytical Chem-

istry, John Wiley & Sons, New York 1960 (siehe insbes. S. 146 ff.).

² H. EBEL, Z. Metallk. **56**, 802 [1965].



befindliches Element der Dicke dt liefert einen Beitrag di_i zu der unter dem Winkel β zum Flächenlot beobachteten Fluoreszenzintensität i_i . Der Konversionsfaktor $\varepsilon_i(\lambda)$ vermittelt für die gegebene Versuchsgeometrie den Zusammenhang zwischen der Primär- und der Fluoreszenzintensität.

Für den Beitrag di_i erhält man folgende Beziehung:

$$di_i = I(\lambda) \varepsilon_i(\lambda) d\lambda dt \cdot \exp \left[- \sum_{k=1}^{i-1} (\mu_k'(\lambda) + \mu_{ik}'') d_k - (\mu_i'(\lambda) + \mu_{ii}'') t \right].$$

Darin bedeuten die μ_{ij}' bzw. μ_{ij}'' die den entsprechenden Schichten zuzuordnenden und durch $\cos \alpha$ bzw. $\cos \beta$ dividierten linearen Absorptionskoeffizienten μ_{ij} . Die Integration nach den Variablen t und λ führt zu i_i . Durch Anwendung des Mittelwertsatzes der Integralrechnung erhält i_i die Form

$$i_i = \frac{1}{\mu_i'(\bar{\lambda}) + \mu_{ii}''} \cdot \exp \left[- \sum_{k=1}^{i-1} (\mu_k'(\bar{\lambda}) + \mu_{ik}'') d_k \right] \cdot \{1 - \exp [- (\mu_i'(\bar{\lambda}) + \mu_{ii}'') d_i]\} \cdot \int_0^\infty I(\lambda) \varepsilon_i(\lambda) d\lambda.$$

Die mittlere Wellenlänge $\bar{\lambda}$ ergibt sich aus der Anwendung des Mittelwertsatzes. Die Intensität I_i der Standardprobe folgt aus i_i , indem die d_k für Werte von $k=1$ bis $k=i-1$ Null gesetzt werden und d_i unendlich groß wird. Der Quotient $\bar{q}_i = I_i/i_i$ führt nach Umformung zur gesuchten Dicke d_i der i -ten Schicht

$$d_i = - \frac{1}{\mu_i'(\bar{\lambda}) + \mu_{ii}''} \cdot \ln \left\{ 1 - \frac{1}{\bar{q}_i} \cdot \exp \left[\sum_{k=1}^{i-1} (\mu_k'(\bar{\lambda}) + \mu_{ik}'') d_k \right] \right\}.$$

Da die mittlere Wellenlänge $\bar{\lambda}$ unbekannt ist, muß eine Auswertung gesucht werden, die es gestattet, die $\bar{\lambda}$ enthaltenden Glieder vernachlässigbar klein gegenüber den anderen zu machen. Dies ist dann der Fall, wenn α annähernd Null bleibt und β gegen 90° geht.

Im folgenden wird eine RÖNTGEN-Dicke d_i'

$$d_i' = - \frac{\cos \beta}{\mu_{ii}} \cdot \ln \left[1 - \frac{1}{\bar{q}_i} \cdot \exp \left(\sum_{k=1}^{i-1} \frac{1}{\cos \beta} \mu_{ik} d_k \right) \right]$$

eingeführt. Wird die so definierte RÖNTGEN-Dicke in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel β bestimmt und die sich ergebende Kurve gegen $\beta = 90^\circ$ extrapoliert, so ist dieser Grenzwert identisch mit der gesuchten Schichtdicke d_i . Die Extrapolation ist exakt möglich, da es sich um eine gerade Linie handelt.

In der beschriebenen Ableitung sind zwei Voraussetzungen enthalten, nämlich 1. das Fehlen einer Fluoreszenz-Fluoreszenz-Anregung und 2. die Übereinstimmung der Dichte des Schichtmaterials mit jener des kompakten Materials. Der zuerst genannte Einfluß ist bei Schichten mit Dicken bis zu $1 \mu\text{m}$ unterhalb der erzielbaren Meßgenauigkeit, die mit etwa 10% anzusetzen ist. Der zweite Einfluß ist mit der erzielbaren Meßgenauigkeit vergleichbar und beträgt nach unseren Erfahrungen³ maximal -10%. Das negative Vorzeichen besagt, daß, da die Dichte der Schicht stets kleiner als die des kompakten Materials ist, die durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse gefundene Dicke kleiner als die tatsächliche geometrische Dicke ist.

Abschließend sei ein Beispiel behandelt. Auf einen Glaträger wurde eine Kupferschicht und darüber eine Zinnschicht aufgedampft. Gleichzeitig wurden in derselben Apparatur einfache Kupfer- bzw. Zinnschichten auf anderen Glaträgern hergestellt, deren Dicken mit den entsprechenden der Mehrfachsicht übereinstimmen. Damit war eine Möglichkeit zur Kontrolle des Meßergebnisses gegeben. In Abb. 2 sind die RÖNTGEN-Dicken d_i' über den Beobachtungswinkeln aufgetragen und die die Meßpunkte verbindenden Geraden gegen $\beta = 90^\circ$ extrapoliert. Für die oberste Zinnschicht ergab sich eine Dicke von 5570 Å (Abb. 2 a) und für die darunter liegende Kupferschicht eine solche von 900 Å (Abb. 2 c). Die Kontrollmessung an der einfachen Kupferschicht ergab eine Schichtdicke von 940 Å (Abb. 2 b). Die Ergebnisse stimmen also ausgezeichnet überein.

Es sei noch bemerkt, daß die für die drei Schichtdickenmessungen erforderliche Gesamtmeßzeit knapp eine Stunde betrug.

³ H. EBEL, J. JAX u. P. R. PEREZ, Z. Angew. Phys., im Druck.