

4 Stand der Literatur

4.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Aluminiumoxid und anodischen Oxidschichten auf Aluminium

Das allgemeine Verständnis der Eigenschaften von Aluminiumoxid und seiner Modifikationen im Infraroten ist Voraussetzung für die Charakterisierung von anodischen Oxidschichten auf Aluminium. Deshalb wird im folgenden zunächst auf die Eigenschaften von α -Al₂O₃ (Korund¹⁰), der synthetischen Edelsteine Saphir¹¹ und Rubin¹² sowie von η - und γ -Al₂O₃¹³ eingegangen und anschließend auf die anodischen Oxidschichten.

Eigenschaften von α -Al₂O₃, Saphir und Rubin im Infraroten

Nachdem es Ende der 50er Jahre möglich war, synthetische Edelsteine wie Saphir und Rubin in ausreichender Quantität und Qualität für optische Systeme herzustellen, wurden auch ihre optischen Eigenschaften im Infraroten zunehmend untersucht. MALITSON, MURPHY JR. und RODNEY [54] stimmten 1958 den Brechungsindex für den *ordentlichen Strahl*¹⁴ von synthetischem Saphir im Wellenlängenbereich von 0,2 bis 6,0 μm (50000-1667 cm^{-1}) bei Temperaturen von 19 und 24 °C (Abb. 4-1). Der Brechungsindex fällt mit steigender Wellenlänge von 1,8336 auf 1,5864.

OPPENHEIM und EVEN [55] udierten 1962 die Transmission von synthetischem Saphir von 1 bis 6 μm (10000-1667 cm^{-1}) (Abb. 4-2) bei Temperaturen zwischen 20 und 1000 °C und ermittelten die spektralen Absorptionskoeffizienten in dem Bereich von 3-6 μm für Temperaturen von 50, 500, 800 und 1000 °C (Abb. 4-3).

Das Infrarotspektrum von ungefärbtem α -Korund und Rubinen mit bis zu 0,5 % Cr₂O₃ im Wellenzahlbereich von 300 bis 3000 cm^{-1} wurde 1962 von HÄFELE [56] untersucht. Aus Reflexionsmessungen mit polarisiertem Licht bei Einfallswinkeln von 20° und 67° sowie Absorptionsmessungen wurden die optischen Konstanten n und χ (Abb. 4-4 und 4-5) und

¹⁰ Im Korund bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Von den vorhandenen Oktaederlücken werden 2/3 von den Aluminiumionen besetzt. Korund ist sehr hart, wasser-, säure- und basenunlöslich [13, 14].

¹¹ Saphir enthält 0,1-0,2 % Titan(IV) und Fe(II, III) und ist blau gefärbt.

¹² Rubin enthält 0,2-0,3 % Cr(III) und ist rot gefärbt.

¹³ γ -Al₂O₃ ist ein weißes, in Wasser unlösliches, in starken Säuren und Laugen lösliches, hygroskopisches Pulver. Es kristallisiert in einer fehlgeordneten Spinellstruktur. Die Sauerstoffionen liegen in einer kubisch dichtesten Kugelpackung vor. In den oktaedrischen und tetraedrischen Lücken sind die Aluminiumionen statistisch verteilt. Beim Glühen über 1000 °C wandelt sich γ -Al₂O₃ in α -Al₂O₃ um. In der Natur kommt γ -Al₂O₃ nicht vor [13, 14].

¹⁴ Der *ordentliche Strahl* bezieht sich auf Strahlung mit einem elektrischen Feldvektor senkrecht zur optischen Achse des Kristalls. Im Gegensatz dazu besitzt der *außerordentliche Strahl* einen elektrischen Feldvektor parallel zur optischen Achse.

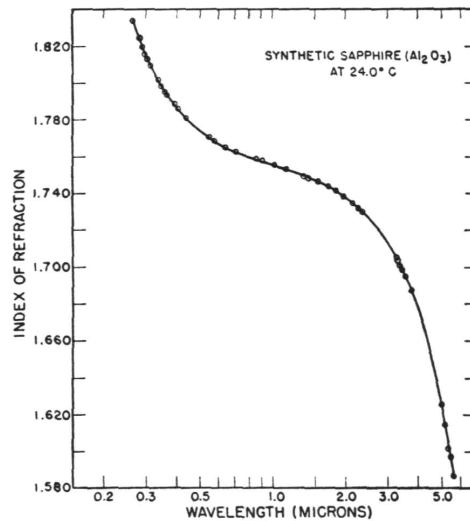


Abbildung 4-1: Der Brechungsindex von synthetischem Saphir für den ordentlichen Strahl nach Malitson [54]. Die Wellenlänge ist logarithmisch aufgetragen.

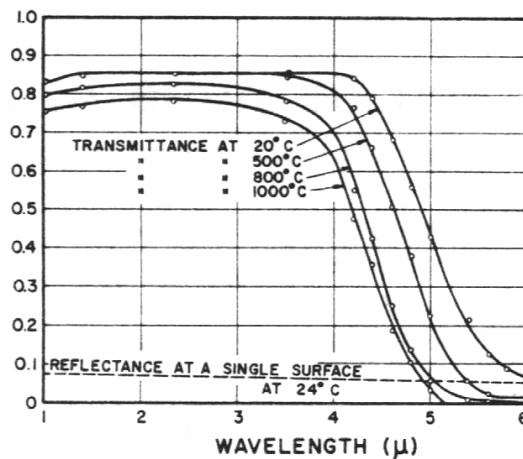


Abbildung 4-2: Transmissionsgrad von synthetischem Saphir (8 mm Dicke) bei verschiedenen Temperaturen nach Oppenheim und Even [55]. Die gestrichelte Kurve zeigt den berechneten Reflexionsgrad an einer einzelnen Fläche von Saphir in Luft bei 24 °C nach Malitson [54].

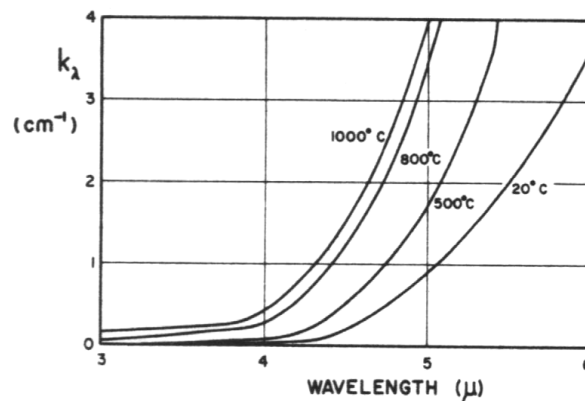


Abbildung 4-3: Spektrale Absorptionskoeffizienten für synthetischen Saphir in der Spektralregion von 3-6 μm für verschiedene Temperaturen nach Oppenheim und Even [55].

daraus der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ε'' (Abb. 4-6) ermittelt. In Gebieten schwacher Reflexion wurden dazu die Durchlässigkeit planparalleler Platten bzw. Plättchen sowie die Reflexion bei nahezu senkrechtem Einfall gemessen, während in den Spektralbereichen mit starker Absorption die gesuchten Größen aus Reflexionsmessungen von linear polarisiertem Licht bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln ermittelt wurden.

Das Schwingungsspektrum erwies sich im untersuchten Konzentrationsbereich als unabhängig von der Chromkonzentration. Es war gekennzeichnet durch drei starke Banden (Gitterschwingungen) bei einer Polarisation parallel zur optischen Achse (570, 510, 380 cm^{-1}) und fünf Banden bei einer Polarisation senkrecht zur optischen Achse (622, 560, 479, 432, 385 cm^{-1}). Auffallend waren die recht breiten strukturlosen Banden, insbesondere in den Gebieten von 650-950 cm^{-1} im Spektrum des ordentlichen Strahls und von 600-900 cm^{-1} für den außerordentlichen Strahl. Nach Ansicht des Autors ist dieser kontinuierliche Untergrund des Schwingungsspektrums in der Kristallstruktur des Korunds mit seiner hexagonal dichteten Kugelpackung begründet.

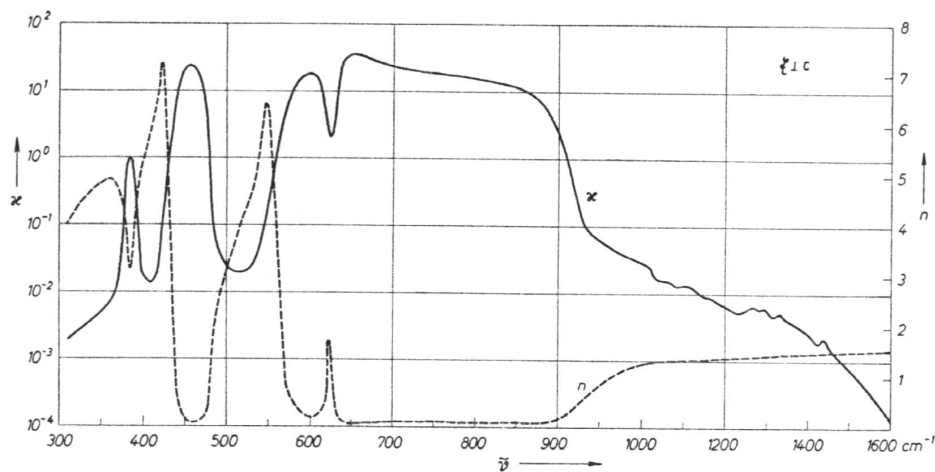


Abbildung 4-4: Absorptionskoeffizient χ und Brechungsindex n für Rubin (0,04 % Cr_2O_3). Polarisation $E \perp c$, ordentlicher Strahl nach Häfele [56].

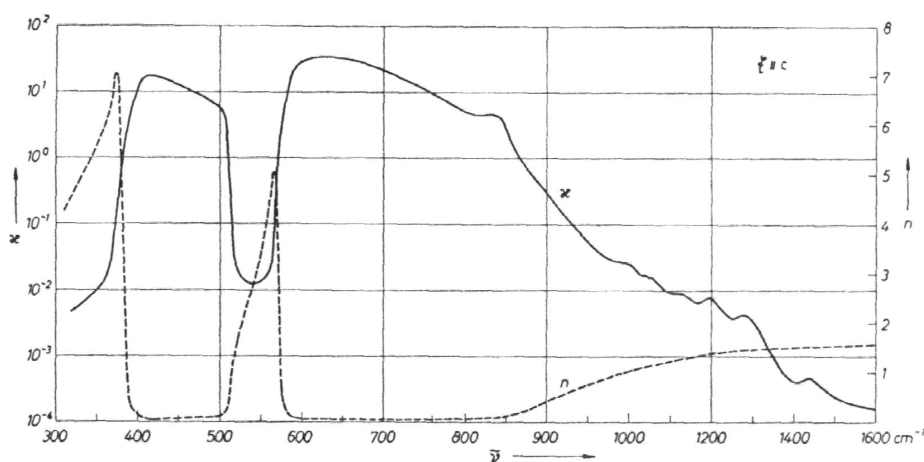


Abbildung 4-5: Absorptionskoeffizient χ und Brechungsindex n für Rubin (0,04 % Cr_2O_3). Polarisation $E \parallel c$, außerordentlicher Strahl nach Häfele [56].

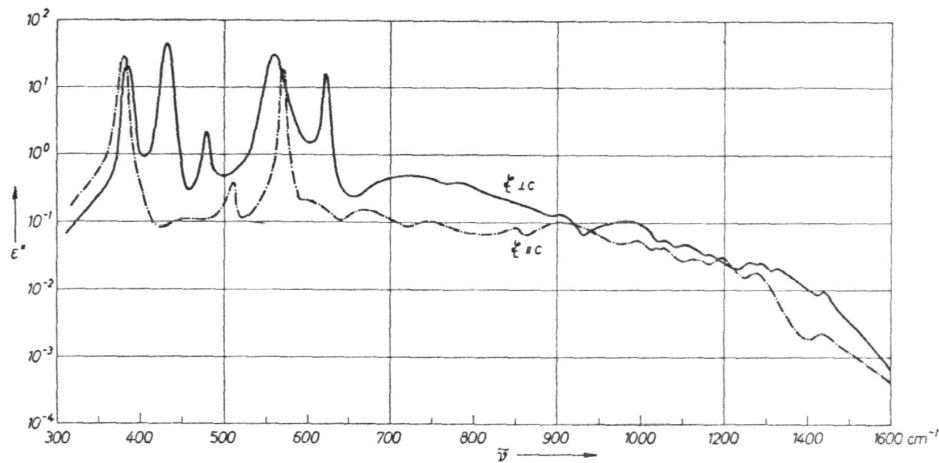


Abbildung 4-6: Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon'' = 2n^2x$ von Rubin (0,04 % Cr_2O_3) für den ordentlichen Strahl ($E \perp c$) und für den außerordentlichen Strahl ($E \parallel c$) nach Häfele [56].

In einer Arbeit von 1963 beschäftigte sich BARKER JR. [57] mit der Reflektivität von Korund und Rubin im Wellenlängenbereich von 1-140 μm ($10000-71 \text{ cm}^{-1}$). Mittels Kramers-Kronig-Analyse und unter Einbeziehung eines Oszillatormodells ergaben sich optische Gitterschwingungen mit einem Dipolmoment senkrecht zur c-Achse schwingend bei 15,7; 17,6; 22,6 und 26,0 μm ($635, 569, 442, 385 \text{ cm}^{-1}$) und parallel dazu bei 17,1 und 25,0 μm (583 und 400 cm^{-1}). Die longitudinal Mode wurden ebenfalls bestimmt, sie lagen für den ordentlichen Strahl bei 900, 625, 480 und 388 cm^{-1} und für den außerordentlichen Strahl bei 871 und 512 cm^{-1} . Außerdem wurden eine Reihe von verbotenen Schwingungen beobachtet, die sensitiv auf die Oberflächenbehandlung (Scherdeformation) reagierten.

Zanzucchi, Duffy und Alig [58] konnten 1978 eine Korrelation zwischen der Bande bei 600 cm^{-1} und der Oberflächenqualität von poliertem Saphir aufzeigen. Als Resultat der Oberflächenbeschädigung werden die optischen Schwingungsbanden verzerrt und die optischen Konstanten verändert. Untersucht wurde die Region der Gitterschwingungen von $900-300 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 4-1 faßt die in der Literatur genannten Schwingungsbanden für Korund, Saphir und Rubin zusammen.

Tabelle 4-1: Grundschiwingungen im Infraroten für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Saphir und Rubin.

Bandenzuordnung	Bandenlage / μm	
	Korund, Rubin [56]	Korund, Rubin [57]
außerordentlicher Strahl ($E \parallel c$)	570	583
	510	
	380	400
	600-900 (Untergrund)	
ordentlicher Strahl ($E \perp c$)	622	635
	560	569
	479	
	432	442
	385	385
	650-950 (Untergrund)	

Eigenschaften von verschiedenen Modifikationen von Aluminiumoxid im Infraroten

PERI und HANNAN [59] veröffentlichten 1960 eine Arbeit zur Interpretation des Multipletts der $\nu(\text{OH})$ -Valenzschwingung von Aluminium-Aerogel. Nach ihrer Vorstellung sind die auftretenden Absorptionsbanden bei 3800, 3744 und 3700 cm^{-1} eine Folge von Hydroxylgruppen mit einer unterschiedlichen Umgebung. Die höchste Frequenz ist mit einer Hydroxylgruppe gekoppelt, die von vier Oxidionen als nächste Nachbarn umgeben ist, die mittlere Frequenz mit einer Hydroxylgruppe mit zwei Oxidionen als nächste Nachbarn und die niedrigste Frequenz mit einer Hydroxylgruppe ohne benachbarte Oxidionen.

HALLAM [60] hingegen entwickelte 1969 eine andere Vorstellung. Seiner Meinung nach liegen nur zwei verschiedenen Typen von Oberflächen-OH-Gruppen in Aluminiumoxiden vor. Die beiden zusätzlich auftretenden Schwingungen resultieren aus einer Kombination von Summen- und Differenzmoden einer niedrigfrequenten Schwingung bei 60 cm^{-1} (Abb. 4-7).

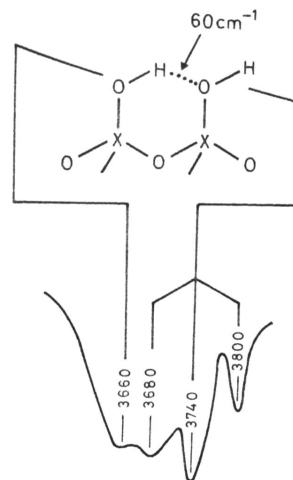


Abbildung 4-7: Typisches Muster von $\nu(\text{OH})$ -Frequenzen, interpretiert von Hallam als zwei Typen von Oberflächen-OH-Gruppen [60].

Als Grundlage für seine Untersuchungen von anodischem Al_2O_3 [61-63] studierte DORSEY JR. [61] 1966 eine Reihe von Aluminiumoxiden und Aluminiumoxidhydraten. Die Reflexionsmessungen wurden mittels einer ATR-Einheit bei einem Einfallswinkel von 45° durchgeführt. Er fand vier verschiedene Bandentypen im Infrarotbereich:

1. Al-O-H Streckschwingungen im Bereich 3660-2949 cm^{-1} , die auf die Anwesenheit von freiem, adsorbiertem und Hydroxid-Wasser hindeuten.
2. Al-O Streckschwingungen im Bereich von 1696-1345 cm^{-1} aufgrund von Doppelbindungen von adsorptivem oder reaktivem Material, das nicht stark vernetzt ist.
3. Al-OH Deformationsschwingungen im Bereich 1162-900 cm^{-1} durch die Anwesenheit von Aluminiumhydroxiden (Monohydrate bei 1070 cm^{-1} und Trihydrate bei 1025 cm^{-1}).
4. Al-OAl Streckschwingungen unterhalb von 900 cm^{-1} . Banden in diesem Bereich indizieren einen hohen Vernetzungsgrad und sind oft assoziiert mit einem Fehlen von Al=O Banden. Mit Zunahme des Vernetzungsgrades verschieben sich die Banden zu niedrigeren Wellenzahlen.

ERIKSSON, HJORTSBERG et al. [64] bestimmten 1981 die dielektrische Funktion $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ für durch Electron Beam Evaporation hergestellte Al_2O_3 -Filme im Wellenlängenbereich von 5-50 μm (2000-200 cm^{-1}). Als Substrate dienten KRS-5, kristallines Silizium und Corning 7059 mit (und ohne) einem opaken Film von Aluminium. Die Schichtdicke der Aluminiumoxidfilme betrug zwischen 0,3 und 3,6 μm . Abbildung 4-8 zeigt ein Transmissions-

spektrum von zwei Filmen bei normaler Einstrahlung mit unterschiedlicher Schichtdicke auf KRS-5 bzw. Silizium. Abbildung 4-9 zeigt Reflexionsspektren mit parallel (Einfallswinkel 25°) und senkrecht (Einfallswinkel 30°) polarisierter Strahlung für eine Schichtfolge Substrat/Aluminium/ Al_2O_3 unterschiedlicher Schichtdicke. Die Spektren in beiden Abbildungen zeigen einen Bereich starker Absorption zwischen $300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Während in dem s-Spektrum eine Bande bei 1500 cm^{-1} gut zu beobachten ist, ist diese im p-Spektrum nur schwach ausgeprägt. Die Autoren vermuteten, daß diese Bande durch Absorption von O—H Gruppen verursacht wird.

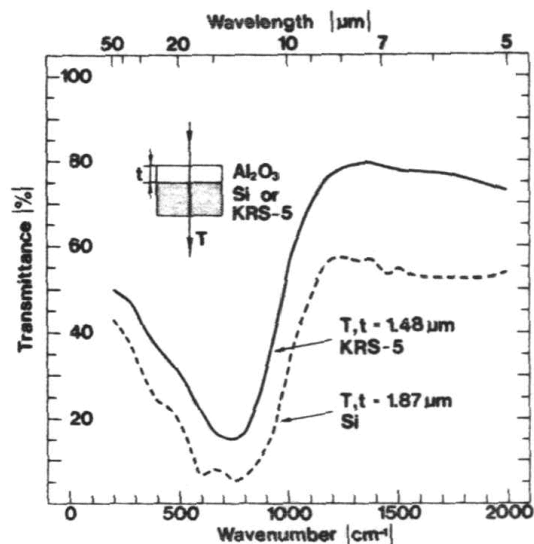


Abbildung 4-8: Transmissionspektrum von zwei Al_2O_3 Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke t auf KRS-5 bzw. kristallinem Silizium nach Eriksson, Hjortsberg et al. [64]. Die kleine Bande bei 1450 cm^{-1} in der gestrichelten Kurve stammt vom Si-Substrat.

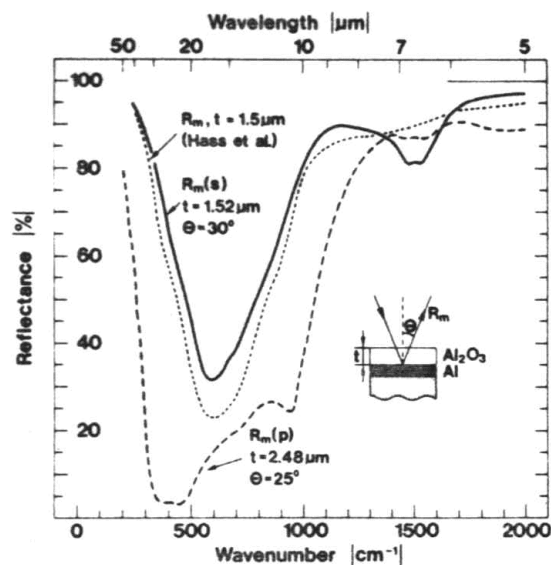


Abbildung 4-9: Reflexionsspektren von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke t , Einfallswinkel θ und Polarisationszustand s und p, nach Eriksson, Hjortsberg et al. [64]. Die gepunktete Kurve ist der Literaturstelle [65] entnommen.

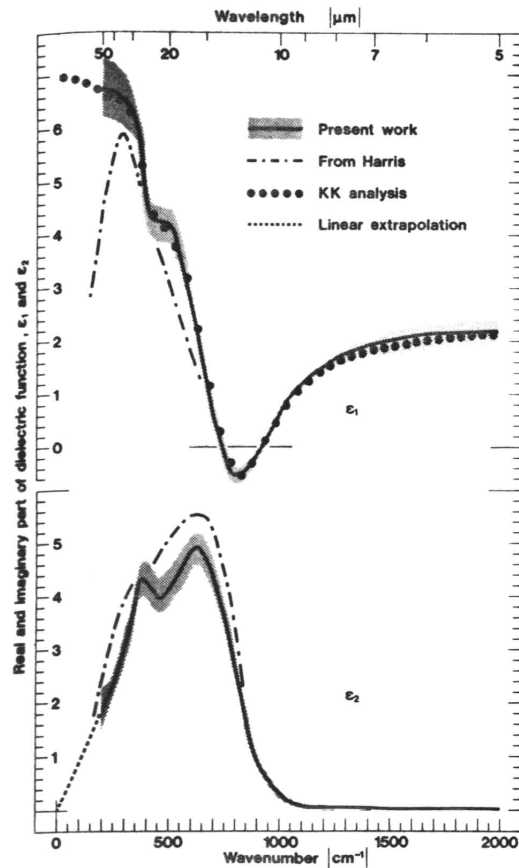


Abbildung 4-10: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion für Al_2O_3 Filme [64]. Durchgezogene Linie nach Eriksson, Hjortsberg et al., mit einem Fehlerbereich innerhalb der Schattierungen. Die ausgefüllten Kreise zeigen die Ergebnisse der Kramers-Kronig Analyse (zusammen mit der linearen Extrapolation im unteren Teil der Abbildung). Die gepunktet-gestrichelte Kurve zeigt die Ergebnisse von Harris [66, 67].

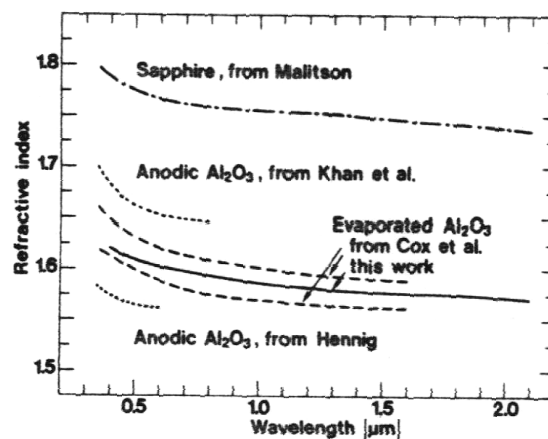


Abbildung 4-11: Wellenlängen abhängiger Brechungsindex von Al_2O_3 [64]. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Daten von Eriksson et al., die gestrichelte Kurve entspricht Daten von [68], die gepunkt-gestrichelte Kurve wurde reproduziert von [54] (Saphir, ordentlicher Strahl, 24 °C), die gepunkteten Kurven gehören zu anodischen Schichten vom Sperrschicht-Typ hergestellt in Ammoniumcitrat (untere Kurve) [69] und in Ammoniumborat (obere Kurve) [70].

In einem separaten Experiment wurde Al_2O_3 in Gegenwart von 15 mPa Wasserdampf evaporiert. Dies induzierte eine Absorptionsbande bei $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ und eine schwächere bei 1650 cm^{-1} .

Mit Hilfe einer Kombination von Spektren, aufgenommen in normaler Transmission und nahe normaler Reflexion eines ähnlichen Films auf einem stark reflektierendem Substrat, (von den Autoren T, R_m -Technik genannt), wurde die komplexe dielektrische Funktion ermittelt (Abb. 4-10). Die Kurve für ε_2 zeigte Absorptionsbanden bei 630 und 380 cm^{-1} . Zum Vergleich haben die Autoren ihren Ergebnissen Kramers-Kronig-Berechnungen und die von Harris [66, 67] erhaltenen Resultate für Al_2O_3 bei Anodisation in Ammoniumcitrat gegenübergestellt.

Eriksson, Hjortsberg et al. bestimmten weiterhin im Wellenlängenbereich von $0,35\text{-}2,1\text{ }\mu\text{m}$ ($28571\text{-}47619\text{ cm}^{-1}$) den Brechungsindex der Al_2O_3 -Filme und verglichen diesen mit Literaturwerten (Abb. 4-11). Die Bestimmung erfolgte mit einem Beckmann ACTA MVII Zwei-strahl-Spektrophotometer.

Den Oberflächenzustand von η -Aluminiumoxid und speziell die Absorptionsbanden von Hydroxylgruppen unterschiedlicher Koordination studierten BREYESSÉ, COUDURIER et al. [71] 1981 im Bereich von $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Sie untersuchten die spektralen Veränderungen bei schrittweiser thermischer Desorption von Raumtemperatur bis $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 4-12). Zu Beginn zeigt das Infrarotspektrum eine breite Bande bei $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ aufgrund von OH-Streckschwingungen von Hydroxylgruppen oder Wasser. Eine schärfere Bande bei 1630 cm^{-1} wurde auf Deformationsschwingungen von Wasser zurückgeführt. Desorption bei Raumtemperatur schwächte die Banden bei 1630 cm^{-1} und über 3000 cm^{-1} . Bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ war Wasser praktisch verschwunden, während die OH-Gruppen weiter erhalten blieben und zusätzliche Banden bei $2930, 2850$ und 1550 cm^{-1} die Anwesenheit von Oberflächen-Kohlenwasserstoffen anzeigten. Bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ traten durch die verbliebenen OH-Gruppen scharfe Banden bzw. Schultern bei $3800, 3780, 3740, 3730, 3670$ und 3590 cm^{-1} auf. Zwei Banden bei 1560 und 1480 cm^{-1} , die bei $670\text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden, wurden auf Carboxylat-Spezies zurückgeführt. Bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ war auch die Bande bei 3590 cm^{-1} praktisch verschwunden. Die verbliebene intensivste Bande erschien bei 3670 cm^{-1} . Desorption bei $670\text{ }^\circ\text{C}$ ergab nur noch Banden bei $3800, 3730$ und 3700 cm^{-1} . Bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die gleichen Banden mit geringerer Intensität beobachtet. Anschließende Behandlung mit Sauerstoff bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ und Evakuierung führte zu einer erhöhten Zahl von OH-Gruppen. Die Banden bei $3580, 3680, 3700, 3730, 3780$ und 3800 cm^{-1} schrieben die Autoren freien OH-Gruppen zu, während die breite Bande bis zu 3000 cm^{-1} mit durch Wasserstoffbrücken verbundene OH-Gruppen erklärt wurde.

WORRELL [72] untersuchte 1986 Reflexionsspektren (Einfallswinkel $6,5^\circ$) von Aluminiumoxidkeramiken im Wellenzahlbereich von $2000\text{-}180\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4-13). Die Spektren zeigten einige Ähnlichkeit mit denen von Saphir. Sie wiesen aber im Unterschied dazu eine schwache Bande bei 500 cm^{-1} auf, die die Autoren als Indikation für einen höheren Kristallinitätsgrad und eine höhere Ordnung der keramischen Mikro-Struktur deuteten. Mittels Kramers-Kronig Analyse wurden die optischen Konstanten bestimmt (Abb. 4-14).

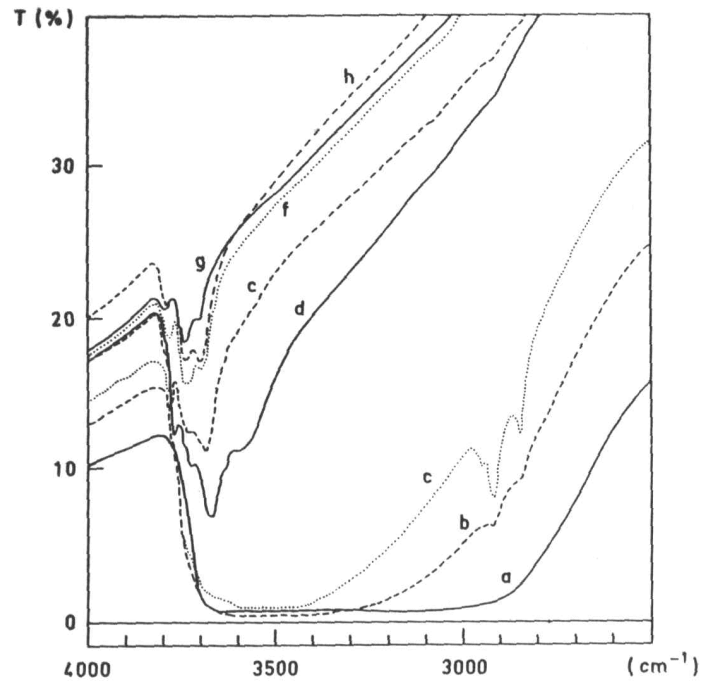


Abbildung 4-12: Infrarot Spektrum von η - Al_2O_3 . a) unter Luft; nach Desorption bei b) Raumtemperatur, c) 100, d) 400, e) 500, f) 670, g) 750 °C, h) nach Sauerstoff-Behandlung und Evakuierung bei 500 °C. Nach Breyesse, Coudurier et al. [71].

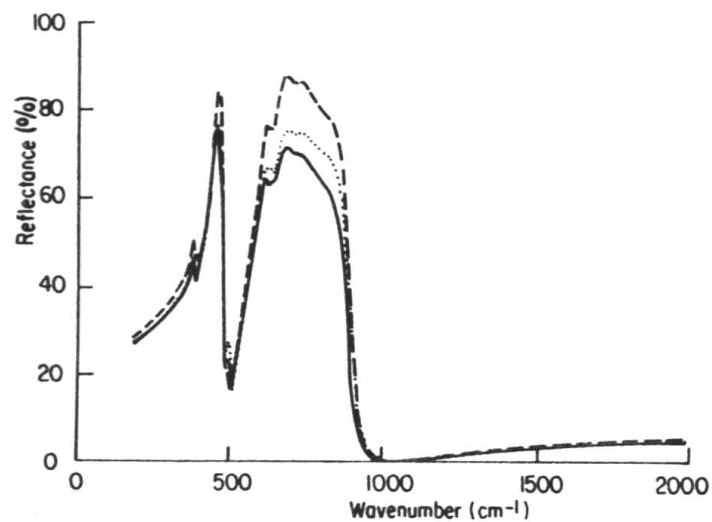


Abbildung 4-13: Infrarot Reflexionsspektren von Aluminiumoxidkeramiken nach Worrell. a) --- 99,9 % Al_2O_3 , b) 99,5 % Al_2O_3 , c) — 97,5 % Al_2O_3 [72].

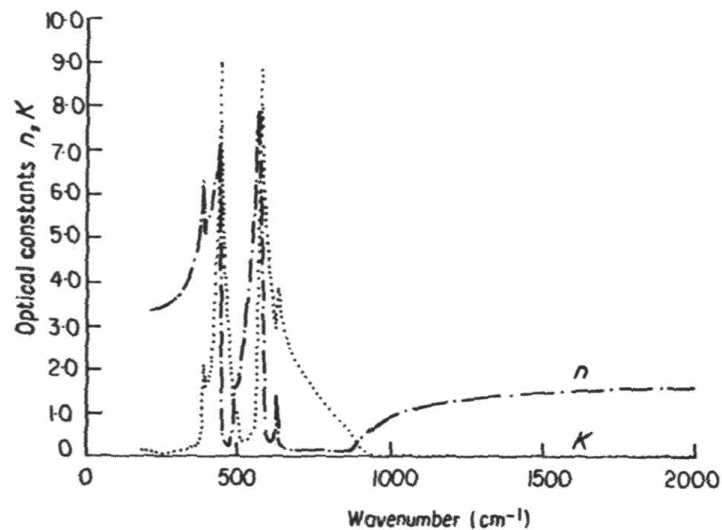


Abbildung 4-14: n und k für Aluminiumoxidkeramiken nach Worrell [72].

Die Natur der aktiven Oberflächenplätze und die Struktur der Hydratbedeckung von γ - Al_2O_3 sowie die thermische Stabilität und Reaktivität der Hydratbedeckung wurde 1989 von VLAEV, DAMYANOV und MOHAMED [73] mit Hilfe der Infrarot Spektroskopie untersucht. Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse konnten die Autoren eine detaillierte Interpretation der Absorptionsbanden von γ - Al_2O_3 im Bereich von 1640 - 1350 cm^{-1} geben. Die auftretenden Banden wurden Wassermolekülen zugeschrieben, die physikalisch adsorbiert oder koordinativ an unvollständig koordinierte Aluminiumionen auf der Oberfläche gebunden waren. An tetraedrische oder oktaedrische Aluminiumionen koordinierte Wassermoleküle konnten durch eine Bande bei 1380 und 1580 cm^{-1} charakterisiert werden. Demgegenüber waren Wassermoleküle, die an Paare von $\text{Al}^{\text{tetra}}-\text{Al}^{\text{octa}}$ und $\text{Al}^{\text{octa}}-\text{Al}^{\text{octa}}$ koordiniert waren, durch eine Bande bei 1460 cm^{-1} gekennzeichnet. Physikalisch adsorbiertes Wasser in Form von Molekül ASSOZIATEN zeigte eine Bande bei 1630 cm^{-1} .

In einer Arbeit von 1992 beschäftigten sich AHERN, SCHWARTZ UND SHAFFER [74] mit der Charakterisierung von phosphatiertem Aluminium mit Hilfe der IRRAS und der Surface-Enhanced Raman Spektroskopie (SERS). Die Untersuchungen bezogen sich dabei auch auf die durch Passivierung gebildete Oxidschicht auf Aluminium. Die IR-Spektren wurden mittels Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy (RAIR)¹⁵ mit parallel polarisierter Strahlung aufgenommen. Tabelle 4-2 faßt die Ergebnisse zusammen.

¹⁵ Synonym für IRRAS.

Tabelle 4-2: IRRAS-Banden und Bandenzuordnungen für passiviertes Aluminium nach Ahern et al. [74].

Bandenzuordnung	Bandenlage / cm^{-1}
v(OH)	3400-3260
v(CH ₃ , CH ₂ , CH)	2957
	2848
v(Al-H)	1887
physikalisch adsorbiertes H ₂ O	1645
H ₂ O koord. an Al ^{octa}	1611
H ₂ O koord. an Al ^{octa} - Al ^{octa} , Al ^{octa} - Al ^{tetra}	1425
H ₂ O koord. an Al ^{tetra}	1360
	1321
	1268
δ (Al-O) oder δ (AlO-H)	1068
v(Al-O-Al) _{asym.}	934
kondensierte AlO ₄ -Tetraeder	834
isolierte AlO ₄ -Tetraeder	731
kondensierte AlO ₆ -Oktaeder	630

Eigenschaften von anodischen Oxidschichten im Infraroten

HARRIS [75] untersuchte 1955 Infrarot Reflexions- und Transmissionsspektren von anodischen Oxidfilmen auf gewöhnlicher Aluminiumhaushaltsfolie (99,7 % Al). Der Anodisationsprozeß wurde in Ammoniumcitrat bei 50, 100 und 200 V durchgeführt und der gebildete Anodisationsfilm chemisch abgelöst, bei 120 °C getrocknet und anschließend spektroskopisch im Bereich von 1,5-15 μm (6667-667 cm^{-1}) vermessen (Abb. 4-15). Die Spektren zeigten eine deutliche Absorption bei Wellenlängen größer 11 μm ($< 900 \text{ cm}^{-1}$). Mit Hilfe der Spektren wurden n und k bestimmt (Tab. 4-3). Der Brechungsindex nahm mit wachsender Schichtdicke bei allen Wellenlängen ab. Mit steigender Wellenlänge nahm er bis ca. 9 μm ab, um dann wieder zuzunehmen. Der Absorptionskoeffizient k zeigte keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Variation von k mit der Wellenlänge deutete auf eine Absorptionsbande bei 15 μm (667 cm^{-1}).

Aus den Infrarotspektren 30-50 μm dicker Anodisationsschichten konnte GINSBERG [24] 1963 Rückschlüsse auf ihre Konstitution ziehen. Es wurden Schwefelsäure-, Oxalsäure- und Sulfosalizyl-Maleinsäure-Schichten untersucht. Alle Proben zeigten ein Absorptionsmaximum bei etwa 3 μm , welches der OH-Valenzschwingung zugeordnet wurde. Daneben trat stets eine starke Bande bei 6 μm auf, die der HOH-Deformationsschwingung entsprach. GS-Schichten (siehe Tab. 4-4) erwiesen sich als praktisch undurchlässig für IR-Strahlung mit $\lambda > 7,2 \mu\text{m}$. Bei GX-Schichten (siehe Tab. 4-4) lag ein breites Absorptionsmaximum zwischen 6 und 7,5 μm , es folgte ein Bereich größerer Durchlässigkeit bis etwa 8,5 μm und dann praktisch Totalabsorption bis zum Ende des Meßbereichs bei 15 μm . Das IR-Spektrum der Sulfosalizyl-Maleinsäure-Schicht wies zwischen 6 und 7,2 μm zwei Absorptionsmaxima auf. Von 7,3-15 μm betrug die Durchlässigkeit nur noch wenige Prozent.

Die Nachverdichtung bewirkte eine Intensitätserhöhung der OH-Valenzschwingung bei 3 μm für die Oxalsäure-Schicht, wogegen die Bande der HOH-Deformationsschwingung bei 6 μm schwächer wurde. Zwischen 6 und 13 μm zeigte die Probe eine gleichbleibende mittlere Durchlässigkeit, die oberhalb 13,5 μm stark zurückging.

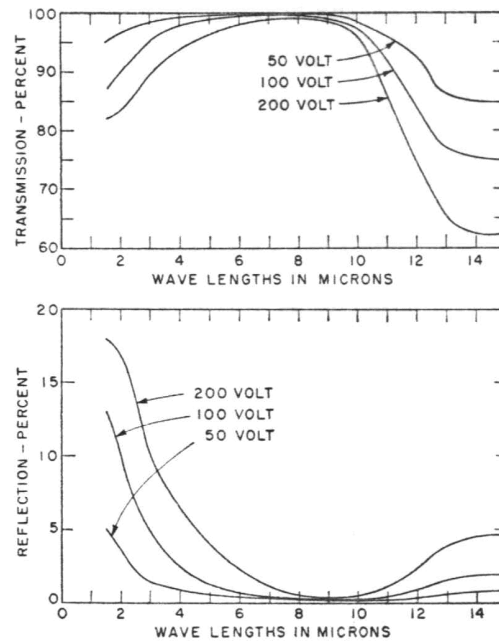


Abbildung 4-15: Infrarot Transmission und Reflexion für anodisierte Filme, getrocknet bei 120 °C, nach Harris [75].

Tabelle 4-3: n und k für dünne anodische Filme nach Harris [75].

Wellenlänge / μm	50 V		100 V		200 V	
	n	k	n	k	n	k
1,5	1,63		1,65		1,60	
2	1,68 \pm 0,05	0,00	1,64 \pm 0,02	0,00	1,57 \pm 0,02	0,00
3	1,64		1,62		1,52	
4	1,67		1,53			
5	1,63		1,51		1,49	
6	1,66	0,00	1,45	0,00	1,43	0,00
7	1,67	0,00	1,43 \pm 0,1	0,002 \pm 0,02	1,3 \pm 0,03	0,003 \pm 0,02
8	1,63	0,00	1,42	0,009	1,29	0,009
9	1,70	0,00	1,40	0,038	1,26	0,027
10	1,75 \pm 0,28	0,10	1,51	0,095	1,31	0,088
11	1,77	0,32 \pm 0,3	1,55	0,36 \pm 0,2	1,48	0,33 \pm 0,08
12	1,89	0,60	1,73	0,66	1,65	0,66
13	2,04 \pm 0,6	1,16	1,86 \pm 0,4	1,13	1,76 \pm 0,12	1,03
14	2,19	1,25	1,94	1,26	1,81	1,19
15	2,55 \pm 0,3	1,13 \pm 1,0	2,04 \pm 0,3	1,32 \pm 0,9	1,91 \pm 0,2	1,21 \pm 0,6

Ginsberg schloß aus dem Vergleich von unverdichteten mit verdichteten Proben, daß nur die verdichteten Schichten mit einiger Sicherheit eingebaute Hydroxylgruppen enthielten. In den nichtverdichteten trat wahrscheinlich überwiegend molekulares Wasser auf, was durch chemisorptive Anlagerung an die aktive Oberfläche der Schichten gebunden war.

Tabelle 4-4 liefert die Ergebnisse der Untersuchungen des Brechungsindizes mittels eines Phasenkontrastmikroskops zur Bestimmung des häufigsten (A) und des oberen Wertes (B) für n_D . Der Brechungsindex zeigte dabei eine Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten, in

geringerem Maße wurde er von der Elektrolyttemperatur beeinflusst, und es ist eine Abhängigkeit von der Metallqualität zu erkennen.

Tabelle 4-4: Lichtbrechung an Eloxalschichten nach Ginsberg [24].

Grundmetall	Schichttyp	Elektrolyttemperatur / °C	A n_D	B n_D
Al 99,99	G, S	15	1,560	1,615
		22	1,575	1,590
		30	1,555	1,575
AlMgSi1	G, S	15	1,585	1,600
		30	1,570	1,590
Al 99,99	G, X	5	1,64	1,655
		8	1,64	1,655
		15	1,64	1,655
		25	1,64	1,655
Al 99,99	G, X nachverdichtet 10 min nachverdichtet 80 min	5	1,625	1,64
			1,625	1,64
			1,625	1,64
Al 99,9	Sulfosaliz.-Maleinsäure	20	1,63	1,645
Al 99,99	Sulfosaliz.-Maleinsäure	20	1,64	1,65

G = Gleichstrom, S = Schwefelsäure, X = Oxalsäure.

WEAVER [76] studierte 1964 glanzanodisierte Filme auf poliertem Aluminium (1199 Aluminium mit weniger als 0,02 % Verunreinigungen) im Wellenlängenbereich von 1-15 μm ($10000\text{-}667\text{ cm}^{-1}$) (Abb. 4-16). Es wurde im Schwefelsäurebad anodisiert. Ein nachfolgender Verdichtungsschritt verringerte die Reflexion im Bereich von 2-8 μm , mit der stärksten Einschränkung bei 3 μm im Bereich der Wasserabsorption (Abb. 4-17). Eine Erhöhung der Schichtdicke führte ebenfalls zu einer Verringerung der Reflexion (Abb. 4-18).

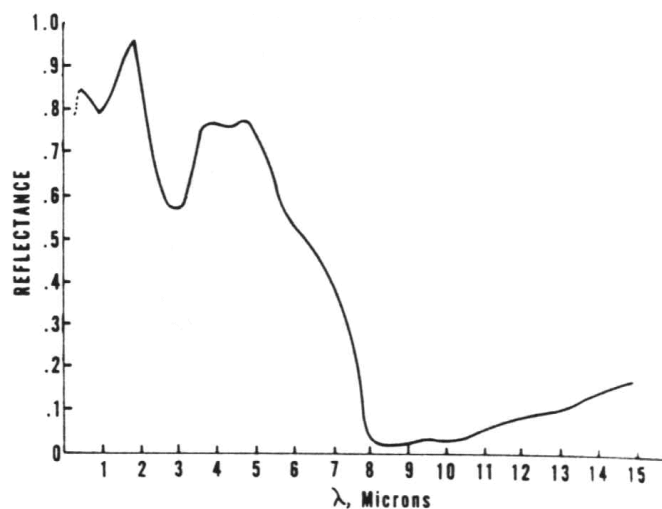


Abbildung 4-16: Reflexionsspektrum von anodisiertem poliertem Aluminium nach Weaver [76].

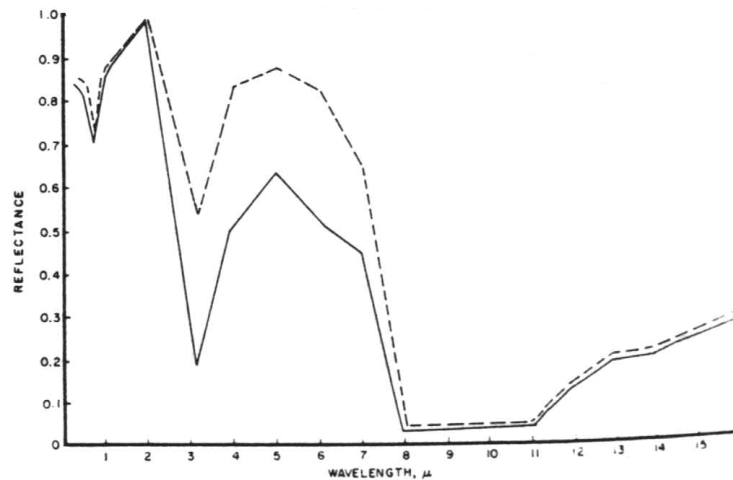


Abbildung 4-17: Effekt der Verdichtung auf die Reflexion von anodisiertem Aluminium nach Weaver [76]. Unverdichtet (---), verdichtet (—).

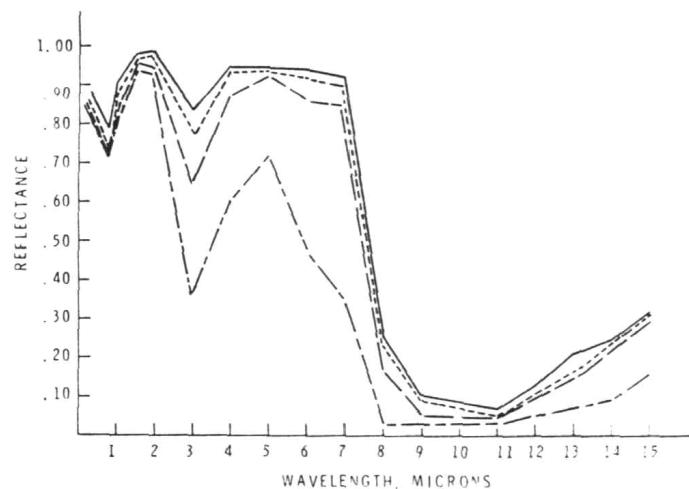


Abbildung 4-18: Effekt der Schichtdicke auf die Reflexion von anodisiertem Aluminium nach Weaver [76]. Schichtdicke: 0,00015'' (—), 0,00026'' (----), 0,00048'' (— —), 0,001'' (— · —).

In einer Arbeit von 1964 beschäftigten sich LAN, NAUDIN und ROBBE-BOURGET [77] mittels Infrarot-Absorptions-Spektrometrie mit anodisch oxidiertem Aluminium. Als Elektrolyt wurden Bor-, Phosphor, Schwefel-, Oxal- und Chromsäure verwendet. In Abbildung 4-19 sind die Spektren für den Bereich von 3-15 μm ($3333\text{-}667\text{ cm}^{-1}$) dargestellt. Die zugehörigen Absorptionsmaxima sind der Tabelle 4-5 zu entnehmen.

Die Autoren schlossen aus den Spektren, daß Anionen des jeweiligen Elektrolyten in die Schichten eingebaut wurden und durch die zugehörigen Banden nahe den Absorptionsmaxima für die Anionen im festen Zustand charakterisiert werden können.

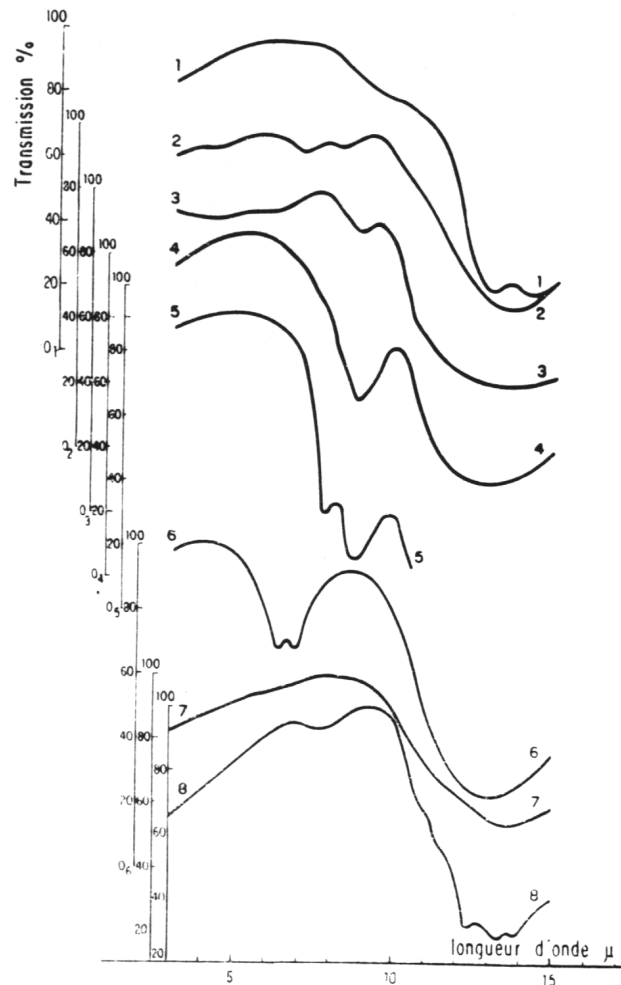


Abbildung 4-19: Absorptionsspektren nach Lan et al. für 1: α -Aluminiumoxid; Aluminium anodisiert in 2: Borsäure + Borax, 3: Phosphorsäure, 4: Schwefelsäure, 5: Schwefelsäure mit anschließender thermischer Behandlung bei 700 °C, 6: Oxalsäure, 7: Chromsäure, 8: Borsäure + Borax und Erhitzen auf 1000 °C [77].

Tabelle 4-5 Absorptionsmaxima für anodische Oxidschichten auf Aluminium nach Lan, Naudin und Robbe-Bourget [77].

Spektr-Nr.	Elektrolyt	Absorptionsmaxima / μm		
2	Borsäure + Borax	7,0	8,1	13,5
3	Phosphorsäure		8,8	13,5
4	Schwefelsäure		8,7	13,0
6	Oxalsäure	6,35; 6,85		13,0
7	Chromsäure			13,5

DORSEY JR. [61-63] veröffentlichte 1966 eine Reihe von grundlegenden Arbeiten zur Charakterisierung von anodischen Oxidschichten. Zunächst untersuchte er die verschiedenen Modifikationen des Aluminiumoxids und der Aluminiumoxidtrihydrate und Monohydrate, um sie als Referenzmaterialien für seine nachfolgenden Studien der anodischen Oxidschichten zu nutzen (siehe oben). Anodisiert wurde in 11 verschiedenen Elektrolyten, anorganischen (Orthobor-, Phosphor-, Schwefelsäure, Chrom-VI-oxid) und organischen (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Wein-, Fumar-, Glutar-, Adipinsäure). Als Substrat wurde Al 99,99 % verwendet.

Die Reflexionsmessungen wurden mittels einer ATR-Einheit bei einem Einfallswinkel von 45° durchgeführt.

Die für die verschiedenen Elektrolyte gefundenen Absorptionsbanden konnte Dorsey Jr., wie schon bei seinen Vorstudien, in vier Gruppen aufteilen: AlO-H Streckschwingungen im Bereich $3660\text{-}2949\text{ cm}^{-1}$, Al-O Streckschwingungen im Bereich von $1696\text{-}1345\text{ cm}^{-1}$, Al-OH Deformationsschwingungen im Bereich $1162\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (Monohydrate bei 1070 cm^{-1} und Trihydrate bei 1025 cm^{-1}) und Al-OAl Streckschwingungen unterhalb von 900 cm^{-1} . Außerdem kam er zu dem Ergebnis, daß die Sperrschicht von der porösen Schicht durch Banden im Bereich von $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ unterschieden werden kann. Absorptionsbanden der Sperrschicht sind auf diesen Wellenzahlbereich beschränkt, während die poröse Schicht Banden oberhalb oder unterhalb von $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ zeigt.

In einer weiteren Studie nutzte der Autor die Banden bei 1470 cm^{-1} und zwischen $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, um die Menge der porösen bzw. der Sperrschicht zu bestimmen. Er stellte fest, daß die Anodisationstemperatur die Menge der gebildeten porösen Schicht beeinflusste und zwar in Abhängigkeit von der Lösungskraft des jeweiligen Elektrolyten. Je höher die Lösungskraft des Elektrolyten desto geringer war die Temperatur, bei der die poröse Schicht gebildet wurde, Elektrolyte ohne Lösungskraft bildeten nur eine Sperrschicht.

Mit steigender Menge an poröser Schicht wanderte die Bande für die Sperrschicht zu höheren Wellenzahlen, was normalerweise auf eine Konversion von einem hohen Polymergewicht zu einem niedrigeren hindeutet. Vergleichende Untersuchungen in Schwefelsäure und Deuterioschwefelsäure führten Dorsey Jr. zu dem Schluß, daß es sich bei der Sperrschicht um ein Trihydrat handelt. Er schlug für die zunächst gebildete „primäre Sperrschicht“ das Modell eines cyclischen Aluminiumsäure-Trihydrats (Abb. 4-20) vor, das während des Wachstums der porösen Schicht in einen decyclischen Zustand übergeht, der „Haupt-Sperrschicht“.

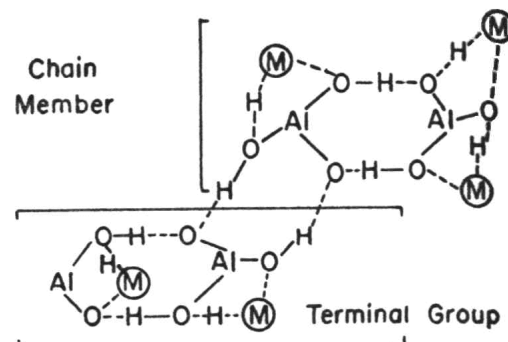


Abbildung 4-20: Modell der „primären Sperrschicht“ nach Dorsey Jr. als cyclisches Aluminiumsäure-Trihydrat [63].

Im Jahre 1977 befaßten sich KISS und SZONTÁGH [78] mit drei Arten von gefärbten anodischen Oxidschichten. Eine durch das AUTOKOLOR-HSH-Verfahren (Wechselstromverfahren in org. Elektrolyten: Sulfoalicylsäure + Ameisensäure) gold-gefärbte Probe (A), eine mittels ELEKTROKOLOR-KRB-Prozesses (Schwefelsäure-Elektrolyt, Gleichstrom, Färbung durch Kupferabscheidung in den Poren) rot-gefärbte Probe (B) und einer braunen Probe (C), ebenfalls mit dem ersten Verfahren gefärbt, allerdings mit Gleichstrom. Die Spektren wurden sowohl in gerichteter Reflexion bei Einfallswinkeln von 20 und 55° als auch mit ATR-Technik bei 45° und 14 Reflexionen und Transmission (KBr) im Wellenzahlbereich von $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

Die Spektreninterpretation wurde durch überlagernde Interferenzen bei der gerichteten Reflexion (Abb. 4-21) erschwert. Bei der ATR- bzw. Transmissionstechnik (Abb. 4-22) ließ

sich dieses Problem umgehen. Die Zuordnung von einzelnen diskreten Banden war nicht möglich, da bei amorphen Systemen hauptsächlich breite flache Banden auftreten, die auf die Anwesenheit von diversen Bindungsenergien und Bindungsabständen zurückzuführen sind und somit nur einen statistischen Mittelwert von stark streuenden Schwingungszuständen angeben. Die auftretenden Interferenzen nahmen mit zunehmender Frequenz ab, so daß die OH-Banden über 3000 cm^{-1} fast ungestört zu beobachten waren. Die Bandenverschiebungen zu höheren Frequenzen in den Transmissionsspektren im Vergleich zu den ATR-Spektren konnten nicht allein durch das bekannte Phänomen im Falle von größeren Schichtdicken ($10\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$) gegenüber der Eindringtiefe ($1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$) erklärt werden. Die Autoren nahmen an, daß durch das Abtrennen der Schichten Veränderungen im Oxid aufgetreten sein könnten.

Anhand der verschiedenen Spektren erfolgte eine Bandenzuordnung, siehe Tabelle 4-6.

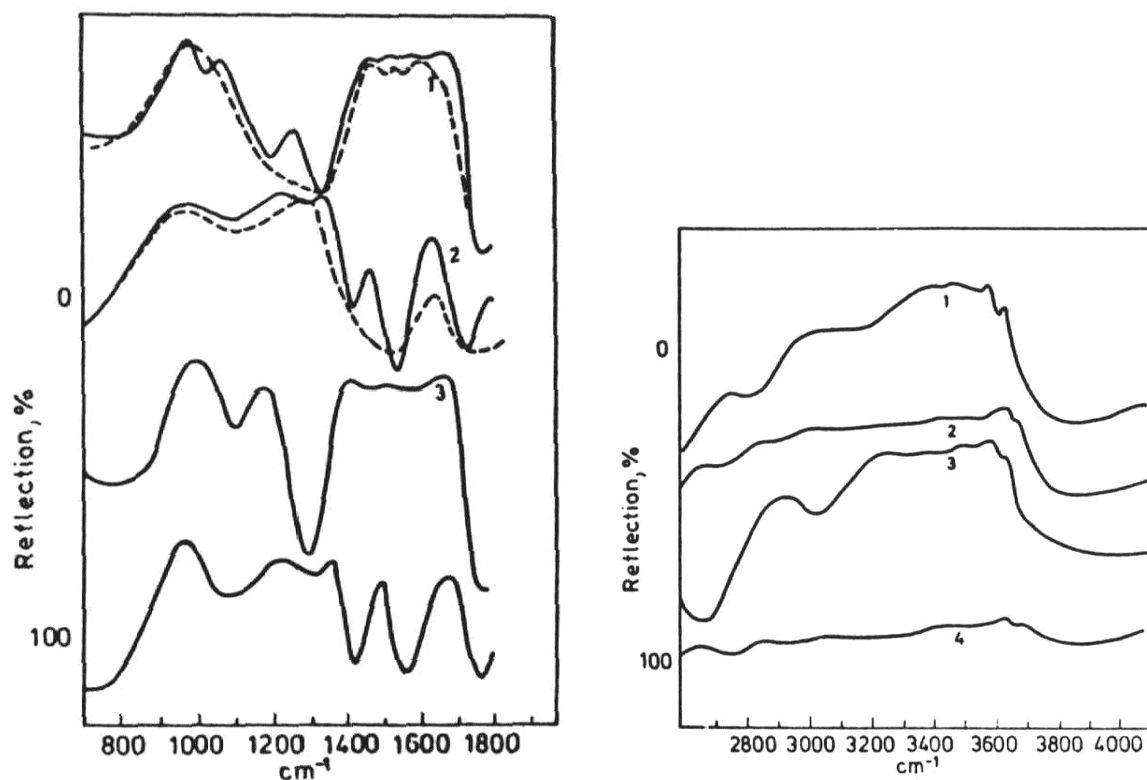


Abbildung 4-21: Spektren in gerichteter Reflexion von Aluminiumoxidschichten nach Kiss und Szontágh. 1. Probe A, 20° ; 2. Probe B, 20° ; 3. Probe A, 55° ; 4. Probe B, 55° [78].

Die Verschiebung der Bande Al — O-Al bei Probe A zu höherer Frequenz und das simultane Auftreten der Al=O Banden indizierten nach Aussage der Autoren eine kompaktere Struktur der „polymeren“ Oxidschicht im organischen Elektrolyten im Vergleich zu B. Die Schicht ist aus kleineren Koordinationseinheiten aufgebaut als die, die aus einem Schwefelsäureelektrolyten erhalten wurde und ein lockereres System aufweist. Die Anwesenheit der Al=O Bande selbst bewies, daß Kettenendgruppen der vernetzten Struktur häufig Doppelbindungen aufwiesen. Gleichzeitig war ihre Abwesenheit und die niedrigere Frequenz der Al — O-Al Schwingung ein definitives Indiz für eine stärkere Vernetzung. Die Maxima zwischen 3580 und 3640 cm^{-1} zeigten, daß bei beiden Proben freie OH-Gruppen vorhanden waren, wobei die der Probe A etwas stärker gebunden waren. Probe B zeigte keine Banden, die auf die Abscheidung von Kupfer hindeuteten.

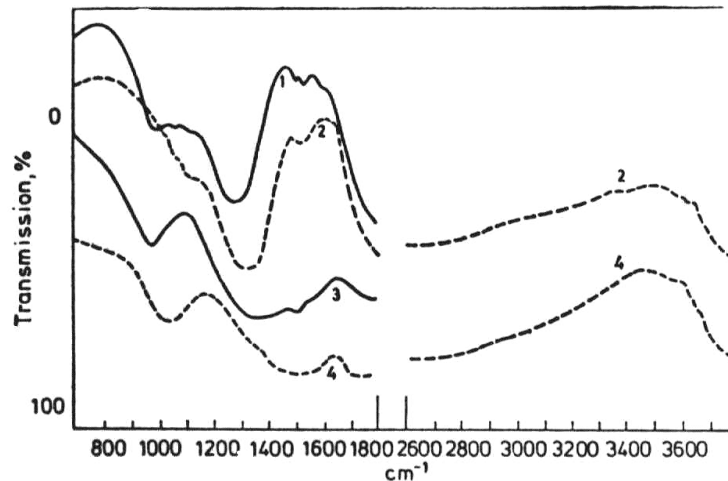


Abbildung 4-22: ATR- und Transmissionsspektren von amorphen Aluminiumoxidschichten nach Kiss und Szontàgh. 1. Probe A in ATR, 2. Probe A in KBr, 3. Probe B in ATR, 4. Probe B in KBr [78].

Tabelle 4-6: Bandenzuordnung von anodischen Oxidschichten nach Kiss und Szontàgh [78].

Schicht A Reflexion / A			Schicht B Reflexion / A			Zuordnung Schwingungs- Bindungstyp charakter	
gerichtet	ATR	in KBr	gerichtet	ATR	in KBr		
	800	820		700	700	v(AIO)	Al — O-Al
	1050	1100		1090	1160	δ (AlOH)	Al — OH
					1350	v(AIO)	Al=O
	1465	1500		(1480)		v(AIO)	Al=O
	1520			(1520)		v(AIO)	Al=O
	1520	1600				v(AIO)	Al=O
	1610	1625		1650	1645	δ (OH)	AlO...H ₂ O
3300		3320				v(OH)	Al-OH...OH ₂
3440		3450	3420		3425	v(OH)	AlO...H ₂ O
3580		3580	3590		3590	v(OH)	AlO — H
3650		3630	3640		3640	v(OH)	Al — H

Durch weitere Untersuchungen an Probe A konnten Kiss et al. den Einbau von Elektrolytionen in die Schicht in Form von Al-Sulfosalicylat und Al-Formiat nachweisen.

Die Brechungsindizes der Oxidschichten von Probe A und C wurden mittels Interferenzmethode nach der folgenden Formel bestimmt:

$$n = \sqrt{\sin^2 \theta + \left(\frac{z}{2d} \frac{\lambda_m * \lambda_{m+x}}{\lambda_m - \lambda_{m+x}} \right)^2}, \quad (4-1)$$

- n = Brechungsindex der Oxidschicht,
 θ = Einfallswinkel,
 z = Anzahl der Interferenzen,
 d = Schichtdicke,
 λ_m, λ_{m+x} = Wellenzahl (μm) mit Numerierung der Interferenz.

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte nach dem Wirbelstromverfahren. Abbildung 4-23 zeigt den relevanten Spektralbereich für die Proben. Die Ergebnisse faßt Tabelle 4-7 zusammen.

Die Autoren interpretierten die schärferen und intensiveren Interferenzbanden der Wechselstrommethode (A) als Indiz für einen scharfen Übergang zwischen Aluminiumsubstrat und Oxidschicht, während die Gleichstrommethode (C) mit einem weniger scharfen und weniger ausgeprägten Interferenzmuster auf ein breiteres Interface hinweist. Der höhere Brechungsindex von A wurde auf eine höhere Dichte und Kompaktheit der Schicht zurückgeführt.

Die Spektren zeigten nach Meinung der Verfasser auch einen morphologischen Unterschied. Abbildung 4-23 deutet daraufhin, daß im hochfrequenten Bereich die Transmission der Gleichstromprobe aufgrund starker Lichtstreuung sehr niedrig ist. Folglich besaß diese Schicht eine morphologisch einheitlichere Struktur. Die Porosität der Wechselstromprobe war erheblich niedriger und es traten scharfe Interferenzbanden bis hinauf zu 5000 cm^{-1} auf.

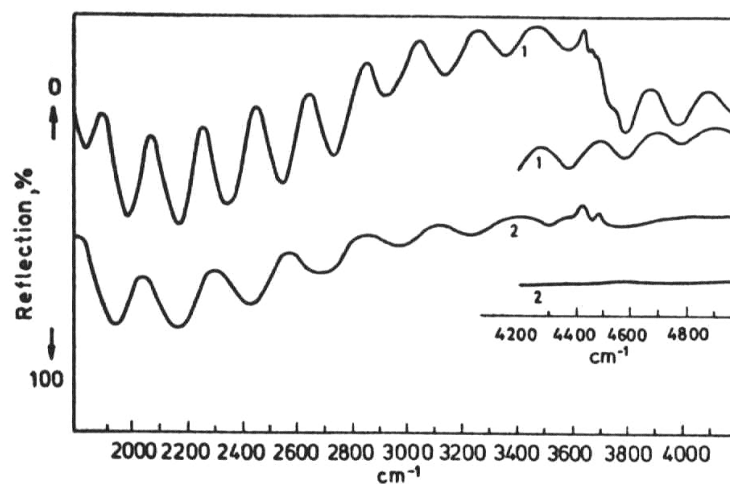


Abbildung 4-23: Interferenzmuster der Proben A (1) und C (2) nach Kiss und Szontágh [78].

Tabelle 4-7: Bestimmung der Brechungsindizes für zwei verschieden Oxidschichten nach Kiss und Szontágh [78].

$m+x$	Probe A, $d = 17,20\ \mu\text{m}$, $\theta = 20^\circ$					Probe C, $d = 13,10\ \mu\text{m}$, $\theta = 20^\circ$			
	m	$m+1$	$m+2$	$m+3$	$m+4$	m	$m+1$	$m+2$	$m+3$
Wellenlänge / μm	4,618	4,251	3,933	3,633	3,407	4,629	4,132	3,731	3,389
Wellenzahl / cm^{-1}	2165	2352	2542	2730	2935	2160	2420	2680	2950
n	1,608	1,583	1,560	1,583		1,507	1,507	1,545	

YAMAMOTO [79] berichtete 1978 von seinen Studien an GS-anodisierten Aluminiumproben auf Al 99,5 %. Ein anschließender Färbeprozess wurde in einem zweiten Bad mit H_3BO_3 und $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ unter Gleich- und Wechselstrom durchgeführt. Die Infrarotmessungen wurden in einem Bereich von $2,5\text{-}20\ \mu\text{m}$ ($4000\text{-}500\ \text{cm}^{-1}$) in gerichteter Reflexion bei einem Einfallswinkel von 15° durchgeführt. Ungefärbte Proben mit einer Schichtdicke von $3\ \mu\text{m}$ zeigten zwei Reflexionsminima aufgrund der Absorption des Oxids bei $2,9$ und $9\ \mu\text{m}$ und ein Interferenzmuster zwischen 3 und $8\ \mu\text{m}$. Gefärbte Proben wiesen eine schwächere Reflexion im Interferenzbereich auf als ungefärbte (Abb. 4-24). Dies führte der Autor auf eine breite Bandenstreuung durch die Metallabscheidungen in den Poren zurück. Im langwelligen Bereich waren keine signifikanten Unterschiede zwischen gefärbten und ungefärbten Proben zu beobachten. Das Reflexionsminimum bei $3\ \mu\text{m}$ konnte eventuell durch ein OH^- -Radikal in Böhmit

verursacht werden und das bei 9 μm entstand durch Phonon-Absorption ähnlich wie bei Saphir [57]. Es konnte kein signifikanter Beitrag der zur Färbung benutzten Metalle wie Ni, Cr, Cu oder Sn in den Infrarot-Spektren beobachtet werden. Aufgrund dessen war auch keine Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Färbemethoden möglich (Abb. 4-25).

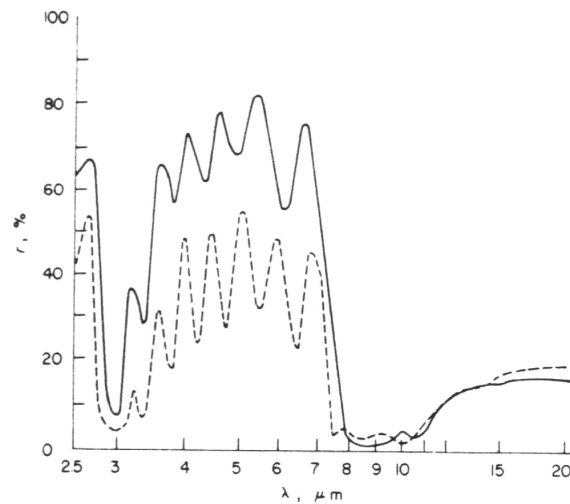


Abbildung 4-24: Reflexionsspektrum nach Yamamoto von anodisiertem Aluminium mit einer Schichtdicke von 10 μm . — ungefärbte Probe, - - gefärbte Probe [79].

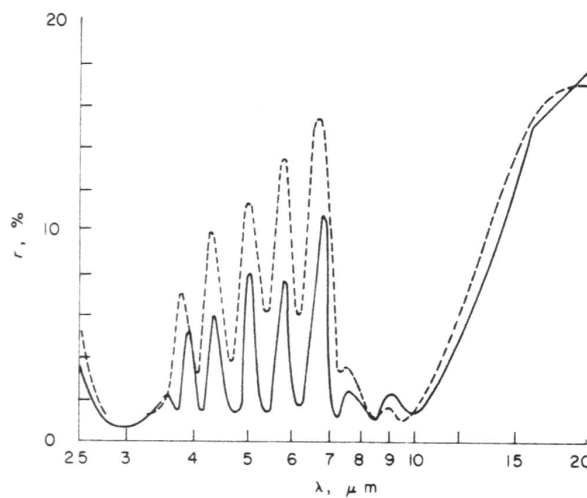


Abbildung 4-25: Reflexionsspektren nach Yamamoto von zwei kommerziell anodisierten Aluminiumproben. - - Typ S (Ni-Zusatz), silber gefärbt, — Typ K (Cu-Zusatz), schwarz gefärbt [79].

Transmissionsspektren von anodischen Schichten präsentierten 1992 NAKAMURA, SAITO et al. [80]. Die Filme wurden in Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure hergestellt und anschließend vom Aluminiumsubstrat (Al 99,99 %) abgelöst und vermessen. Die Spektren (Abb. 4-26) zeigten einige Absorptionsbanden, die auf die Anwesenheit von Anionen wie OH^- und SO_4^{2-} zurückzuführen waren. Absorptionsbanden bei 3 und 6 μm wurden durch Wassereinschlüsse erklärt. Im Gegensatz zum Saphir, der noch über 8 μm transparent ist, wurden die anodischen Filme bereits bei 6-8 μm opak. Die in Phosphorsäure anodisierten Filme wiesen die wenigsten Verunreinigungen und den größten transparenten Bereich auf.

Berechnungen des Brechungsindizes durch Messung von Transmissions- und Reflexionsgrad, belegten eine Abhängigkeit des Brechungsindizes von der Porosität des anodischen Filmes.

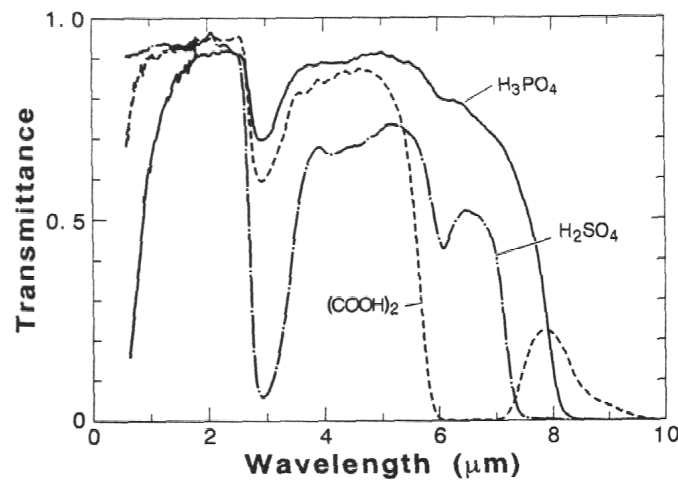


Abbildung 4-26: Transmissionsspektren von anodischen Filmen anodisiert in Schwefel-, Phosphor- und Oxalsäure nach Nakamura et al. Schichtdicken 47-48 μm [80].

WACKELGARD [81] veröffentlichte 1996 eine Arbeit, die sich mit der Reflexion von Nickel-pigmentierten dünnen ($0,5 \mu\text{m}$) anodischen Filmen auf Aluminium im Wellenlängenbereich von 2-30 μm beschäftigte. Es wurde in Phosphorsäure anodisiert und in einem zweiten Schritt Nickel anodisch in den Poren abgeschieden. Die Reflexionsmessungen wurden bei Einfallswinkeln zwischen $15-75^\circ$ mit s- und p-polarisierter Strahlung durchgeführt.

Eine Anisotropie der Mikrostruktur mit säulenförmigen Nickelstäbchen senkrecht zur Oberfläche zeigte sich anhand der Reflexionsunterschiede bei s- und p-polarisierter Strahlung bei hohen Einfallswinkeln zwischen 2-4 μm (Abb. 4-27). Modellrechnungen verdeutlichten, daß die Anisotropie vernachlässigt werden kann, wenn die Schichtdicken der Aluminiumoxidschicht über der pigmentierten Schicht und der pigmentierten Schicht selbst annähernd gleich sind und diese Schichtdicken kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung sind. Die dielektrische Funktion besitzt dann sowohl in x- als auch in z-Richtung dielektrischen Charakter, während sie bei Berücksichtigung der Anisotropie in z-Richtung metallisch ist.

Die starke Absorptionsbande bei 10 μm wurde auf den LO-Mode von Aluminium zurückgeführt. Bei steigender Nickel-Pigmentierung nahm die LO-Absorption ab, was die Autorin auf die säulenförmige Geometrie der metallischen Nickelstäbchen und ihrer senkrechten Orientierung zur Oberfläche zurückführte (Abb. 4-28). Diese Hypothese konnte mittels Effective Medium Theorie nach Garnett bestätigt werden.

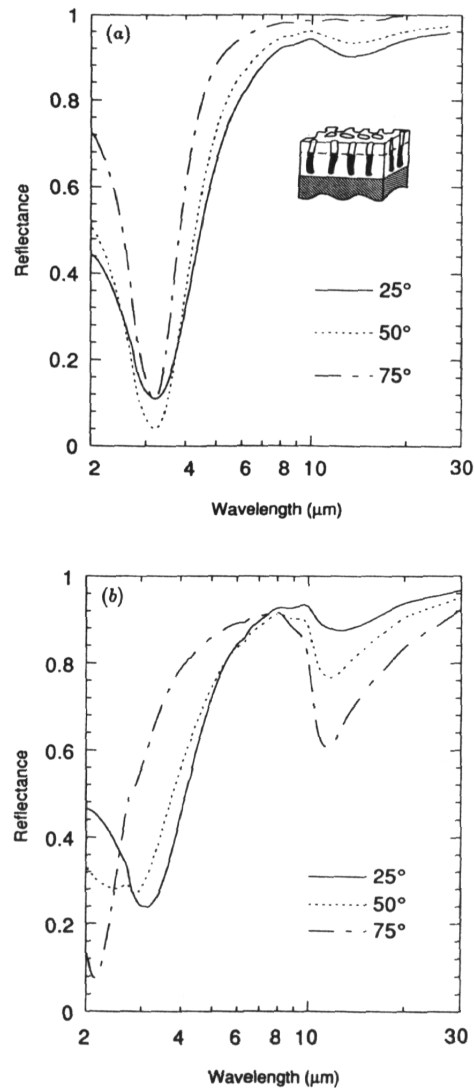


Abbildung 4-27: a) s- und b) p-polarisierte Reflexion an einem Nickel-pigmentierten anodischen Film nach Wackelgard. Nickelgehalt: $0,83 \text{ gm}^{-2}$ [81].

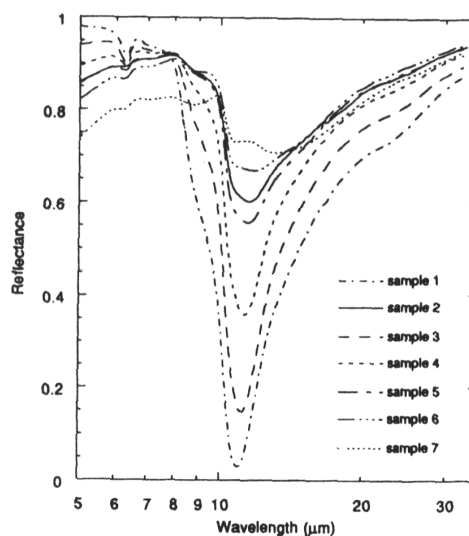


Abbildung 4-28: p-polarisierte Reflexion an Nickel-pigmentierten anodischen Filmen nach Wackelgard. Nickelgehalt: 1 (0 gm^{-2}), 2 ($0,83 \text{ gm}^{-2}$), 3 ($0,34 \text{ gm}^{-2}$), 4 ($0,63 \text{ gm}^{-2}$), 5 ($0,79 \text{ gm}^{-2}$), 6 ($0,90 \text{ gm}^{-2}$), 7 ($1,08 \text{ gm}^{-2}$) [81].

4.2 Ellipsometrische Untersuchungen an anodischen Oxidschichten auf Aluminium

Obwohl die Vorteile der Ellipsometrie beim Studium von optischen Eigenschaften von Schichten auf Oberflächen bekannt sind, gibt es nach Stand der Kenntnis bisher keine ellipsometrischen Untersuchungen im Infraroten an anodisiertem Aluminium. Einige wenige Veröffentlichungen im UV/VIS-Bereich liegen vor, sie sollen hier kurz vorgestellt werden.

In den 70er Jahren wurden einige Arbeiten veröffentlicht, die Ein-Wellenlängen Messungen an anodischem Aluminium beschreiben [82-87]. Die meisten Untersuchungen betreffen den Sperrschichttyp [82, 83, 86, 87]. Das Oxid-Wachstum in H_3PO_4 wurde von DELL'OCA und FLEMING [84] beschrieben.

Zu Beginn der 90iger Jahre erschienen die ersten UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen. So beschäftigten sich SCHNYDER, KÖTZ und BARBERO 1992/93 in zwei Arbeiten [88, 89] mit der anodischen Oxidation von Aluminium in Schwefelsäure auf Al 99,999 %. Die anodischen Schichten wurden zum einen auf Aluminium auf einem Siliziumwafer [88] aufgebracht und zum anderen auf Aluminiumelektroden [89]. Die Schichtdicken lagen zwischen 2-3 μm . Die Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 260-870 nm (1,5-5 eV) bei einem Einfallswinkel von 70° aufgenommen.

Die Autoren legten ihren Berechnungen das von Keller et al. vorgestellte 2-Schichtenmodell zugrunde. Über dem Aluminiumsubstrat postulierten sie eine Schicht aus Al_2O_3/Al und darüber eine poröse Schicht aus $Al_2O_3/Luft$. Die Effektiv-Medium-Theorie nach Bruggeman wurde benutzt, um die optischen Eigenschaften der beiden Schichten zu berechnen. Die optischen Konstanten für Aluminium wurden eigenen Messungen entnommen. Für die optischen Konstanten des Al_2O_3 wurden Daten des Sperrschicht-Oxids verwendet. Die Autoren rechtfertigen dieses Vorgehen mit eigenen XPS-Studien [88] an anodischen Schichten des Sperrschichttyps und porösem Oxid, die zu dem Ergebnis führten, daß beide Oxidphasen die gleiche chemische Zusammensetzung aufwiesen und daß es sich bei beiden um $\gamma-Al_2O_3$ handelt. Die experimentellen Spektren und angepaßte 1- und 2-Schichtenmodelle sind in Abbildung 3-58 dargestellt. Tabelle 4-8 gibt die Zusammensetzung der Schichten wieder.

Anhand des 2-Schichtenmodells konnten die Autoren zeigen, daß die Schichtdicke direkt proportional der Anodisationszeit und der Stromdichte ist und daß die Porosität der Schicht mit der Wachstumszeit zunimmt.

Tabelle 4-8: Ergebnisse einer best-fit Regressionsanalyse der ellipsometrischen Daten eines porösen anodischen Films auf Aluminium nach Schnyder et al. [89]. Oxidation in 3 m H_2SO_4 für 400 s bei einer Stromdichte von 2 mA cm^{-2} .

Modell	Umgebung	Schicht 1	Schicht 2	Substrat	σ
1-Schicht	Luft	$3469 \pm 265 \text{ \AA}$ $29 \pm 9 \% \text{ Luft in } Al_2O_3$		Al 99,999 %	0,183
2-Schicht	Luft	$3522 \pm 122 \text{ \AA}$ $39 \pm 4 \% \text{ Luft in } Al_2O_3$	$205 \pm 30 \text{ \AA}$ $3 \pm 1 \% \text{ Al in } Al_2O_3$	Al 99,999 %	0,095

σ = Abweichung zwischen Modell und Experiment.

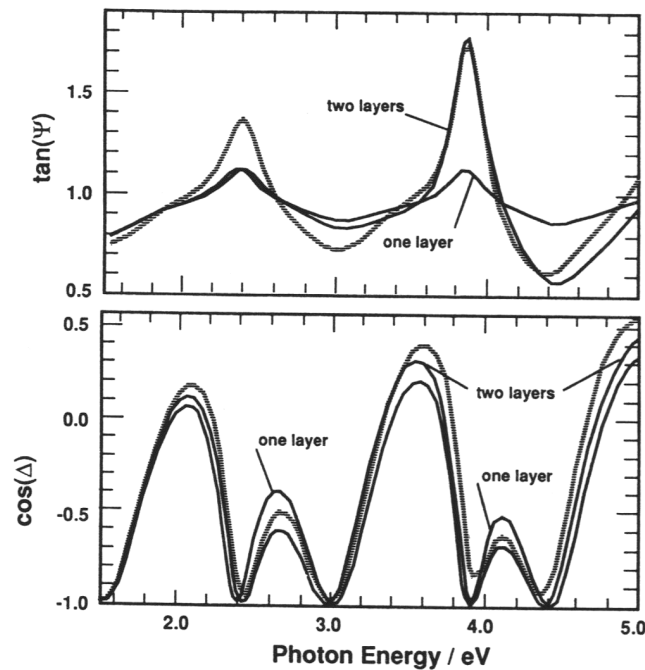


Abbildung 4-29: Experimentelle und berechnete $\tan\Psi$ - und $\cos\Delta$ -Spektren für einen anodischen Film auf Aluminium nach Schnyder et al. [89]. Oxidation in 3 m H_2SO_4 für 400 s bei einer Stromdichte von 2 mA cm^{-2} .

Die Arbeitsgruppe um DE LAET, TERRYN und VERECKEN veröffentlichte eine Reihe von Arbeiten über spektroskopische Ellipsometrie an anodischen Filmen auf Aluminium im UV/VIS [90-93].

Zunächst beschäftigten die Autoren sich mit anodischen Schichten vom Sperrschichttyp [90]. Die Messungen wurden bei Wellenlängen von 300-850 nm und Einfallswinkeln von 70 - 85° durchgeführt. Effektiv-Medium-Rechnungen nach Bruggeman wurde ein 2-Schichtmodell zugrundegelegt: zwischen dem Aluminiumsubstrat und einer Schicht aus reinem Al_2O_3 , welche die eigentliche Sperrschicht darstellte, nahmen de Laet et al. eine Grenzfläche aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ an, die die Rauigkeit des Materials verkörperte. Die optischen Konstanten für Al und Al_2O_3 wurden der Literatur entnommen. Mit Hilfe dieses Modells war es möglich die Dicke (0-150 nm) und Zusammensetzung der Schichten zu ermitteln. Die Ergebnisse ergaben eine gute Übereinstimmung mit komplementären Ergebnissen aus TEM- und AES-Untersuchungen.

In weiterführenden Studien beschäftigten sich de Laet et al. auch mit porösen Schichten [91-93]. Anodisiert wurde im Schwefelsäureelektrolyten. Das verwendete Modell bestand in diesem Fall aus einem Aluminiumsubstrat, darüber einer Schicht aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ und der abschließenden porösen Schicht aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Luft}$. Abbildungen 4-30 und 4-31 zeigen experimentelle $\tan\Psi$ - und $\cos\Delta$ -Spektren für den Sperrschichttyp und eine poröse Schicht und die angepassten Modelle. Tabellen 4-9 und 4-10 fassen die Ergebnisse zusammen.

Der Einfluß einer Heißwasserverdichtung wurde ebenfalls untersucht [91]. Die Verdichtung führte zu einer Erhöhung der Schichtdicke. Zum zweiten konnte eine Verbreiterung der $\cos\Delta$ -Minima und eine Amplitudenverringerng aufgrund der uneinheitlichen Dicke des abgeschiedenen Böhmitfilms beobachtet werden (Abb. 4-32).

Tabelle 4-9: Zwei-Schichtmodell für eine Sperrschicht nach de Laet et al. [91].

Anodisierungs- spannung /V	Sperrschicht		Interface-Schicht		Substrat	σ / %
	Zusammensetzung	Dicke / nm	Zusammensetzung	Dicke / nm		
20	Al ₂ O ₃	26	Al ₂ O ₃ + 31 % Al	4	Al	2
50	Al ₂ O ₃	61	Al ₂ O ₃ + 31 % Al	4	Al	2
100	Al ₂ O ₃	121	Al ₂ O ₃ + 31 % Al	5	Al	3

σ = Abweichung zwischen Modell und Experiment.

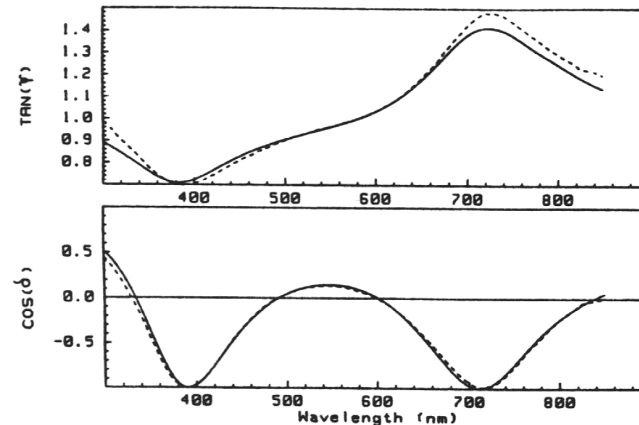


Abbildung 4-30: Experimentelle (---) und berechnete (—) $\tan\Psi$ - und $\cos\Delta$ -Spektren für eine Sperrschicht nach de Laet et al. [91]. Oxidation in 3 % Ammoniumtartratlösung vom pH 5,5 bei 22 °C und einer Stromdichte von 0,81 A dm⁻².

Tabelle 4-10: Zwei-Schichtmodell für eine poröse Oxidschicht nach de Laet et al [91].

poröse Schicht		Interface- Schicht		Substrat	σ / %
Zusammensetzung	Dicke / nm	Zusammensetzung	Dicke / nm		
Al ₂ O ₃ + 21,5 % Luft	773	Al ₂ O ₃ + 20,5 % Al	14,5	Al	12

σ = Abweichung zwischen Modell und Experiment.

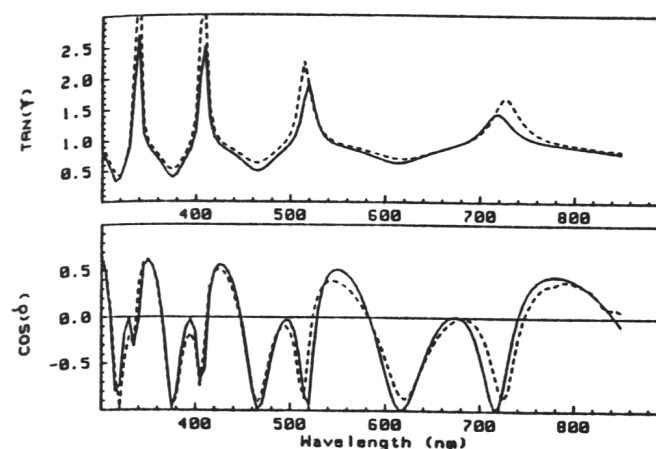


Abbildung 4-31: Experimentelle (---) und berechnete (—) $\tan\Psi$ - und $\cos\Delta$ -Spektren für eine poröse Oxidschicht nach de Laet et al. [91]. Oxidation in 20 % Schwefelsäure bei 25 °C und einer Stromdichte von 2,1 A dm⁻² für 60 s.

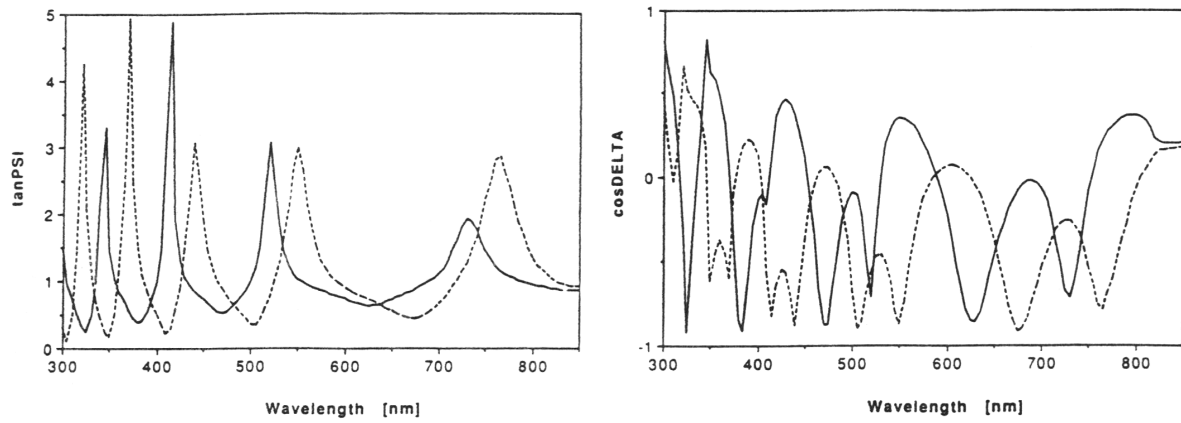


Abbildung 4-32: Experimentelle $\tan\Psi$ - und $\cos\Delta$ -Spektren für eine poröse Oxidschicht vor (—) und nach einer Heißwasserverdichtung von 5 min bei 95 °C (---) nach de Laet et al. [92].