

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 IR-Reflexionsspektrometrie

6.1.1 Spektren

Die spektrale Charakterisierung von anodischen Schichten auf Aluminium unter Verwendung von Reflexionszubehören wird dadurch erschwert, daß hier sowohl chemische Bindungsverhältnisse als auch physikalische Phänomene zum Tragen kommen. So werden die Absorptionsbanden des Schichtmaterials durch Interferenzbanden überlagert. Hinzu kommt, daß bei amorphen Systemen hauptsächlich breite flache Banden auftreten, die infolge einer Vielfalt von Bindungsenergien und Bindungsabständen nur einen statistischen Mittelwert von diversen Schwingungszuständen repräsentieren. Deshalb war eine Zuordnung von einzelnen diskreten Absorptionsbanden nicht möglich.

Abbildung 6-1 und 6-2 zeigen exemplarisch die 30°- und 80°-Spektren der Probe GS-1, wobei jeweils die Spektren ohne Verwendung eines Polarisators und mit parallel und senkrecht polarisierter Strahlung dargestellt sind. Sowohl für die 30°- als auch für die 80°-Spektren läßt sich aufgrund der auftretenden Phänomene eine Einteilung in verschiedene Bereiche vornehmen, die in Abschnitt 4.1 anhand der entsprechenden Literatur bereits ausführlich diskutiert worden sind. Zwischen 900-1400 cm^{-1} ist eine breite Bandenstruktur zu beobachten, die auf unterschiedliche Schwingungszustände und Bindungstypen von Al_2O_3 zurückzuführen ist. Im Bereich von 900-1000 cm^{-1} sind dies Al-O-Al - Streckschwingungen, um 1100 cm^{-1} treten Al-OH - Deformationsschwingungen durch Anwesenheit von Aluminiumhydroxiden auf und zwischen 1200-1400 cm^{-1} handelt es sich um Al=O - Streckschwingungen. In den 80°-Spektren wird diese Bandenstruktur etwas besser aufgelöst.

Im Bereich von 1400-3000 cm^{-1} treten je nach *optischer Dicke*¹⁶ der Schichten eine Reihe von Interferenzbanden auf. Die Intensität der Interferenzen nimmt mit zunehmender Wellenzahl ab. Bei einigen Proben werden die Interferenzbanden zwischen 1400-1700 cm^{-1} zusätzlich durch Al=O - Streckschwingungen und AlO...HOH - Deformationsschwingungen überlagert.

Zwischen 3200-3600 cm^{-1} zeigen besonders die 30°-Spektren eine breite Absorptionsbande von freien bzw. verbrückten OH-Gruppen. Mögliche Bindungstypen sind AlO...HOH, AlO-H oder Al-H [61-63, 78]. In den 80°-Spektren ist dieser typische „Wasserbauch“ weniger stark ausgeprägt. Hier zeigt sich die Anwesenheit von Wasser in einer Intensitätsabnahme - bis zum teilweise völligen Verschwinden - der Interferenzbanden, die dann über 3600 cm^{-1} wieder zunehmen. Ein Beispiel dafür sind die 80°-Spektren der Probe Color-0 in Abbildung 6-3.

Bei der gelegentlich auftretenden Absorptionsbande bei 2300 cm^{-1} handelt es sich um ein Artefakt, hervorgerufen durch CO_2 in der Umgebungsluft.

¹⁶ Die optische Dicke ist das Produkt aus Schichtdicke und Brechungsindex der Schicht. Der Interferenzabstand ist somit eine Funktion von d und n .

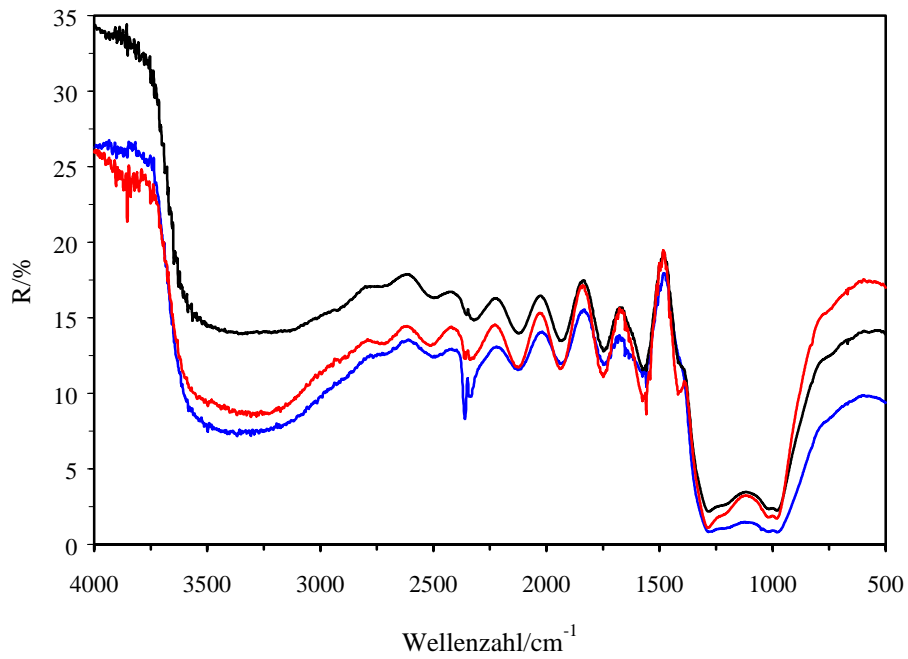


Abbildung 6-1: 30°-Spektren der Probe GS-1. Ohne Polarisator (schwarz), parallel (blau) und senkrecht (rot) polarisiert.

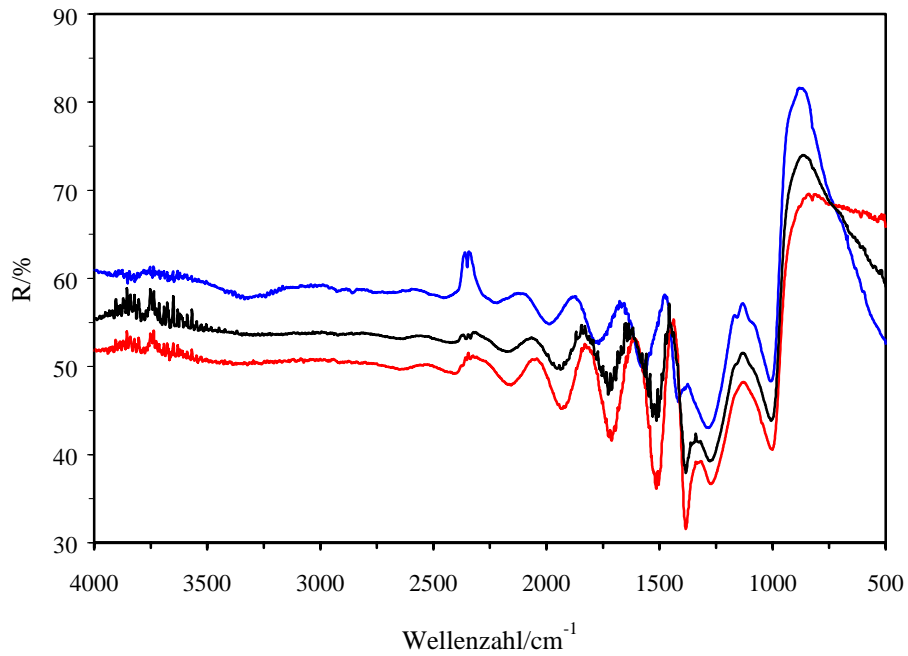


Abbildung 6-2: 80°-Spektren der Probe GS-1. Ohne Polarisator (schwarz), parallel (blau) und senkrecht (rot) polarisiert.

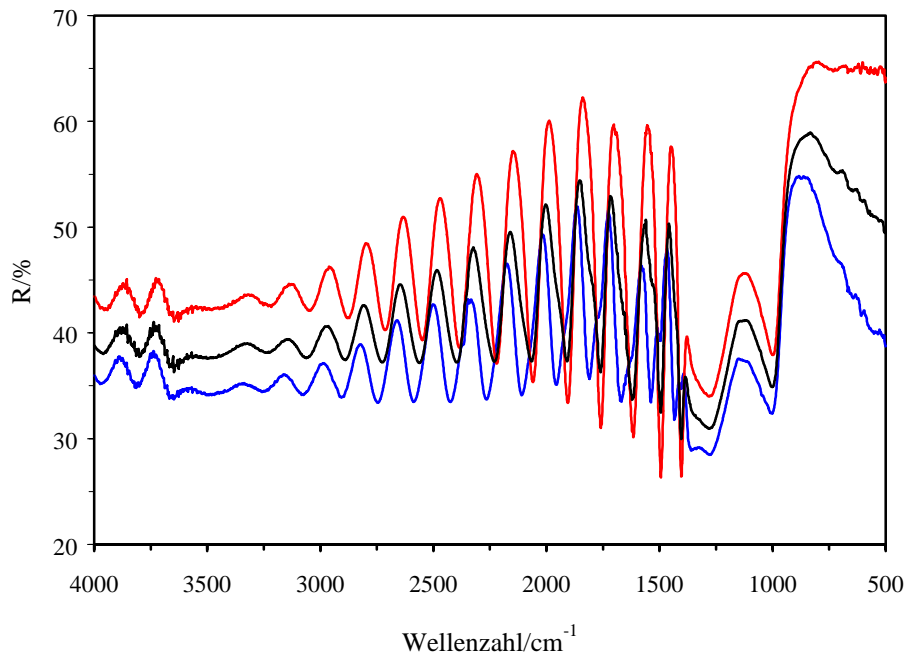


Abbildung 6-3: 80°-Spektren der Probe Color-0. Ohne Polarisator (schwarz), parallel (blau) und senkrecht (rot) polarisiert.

Alle 30° und 80°-Spektren zeigen prinzipiell die gleichen oben beschriebenen Charakteristika. Die 80°-Spektren weisen dabei eine höhere Reflexion auf als die bei 30° aufgenommenen Spektren. Auch die Intensität der Interferenzbanden ist dadurch erhöht. Die 30°- und 80°-Spektren aller Proben sind im Anhang abgebildet. Die Lage der Interferenzbanden und soweit möglich der Absorptionsbanden ist ebenfalls im Anhang protokolliert. Im weiteren soll nun noch auf einige Besonderheiten hingewiesen werden.

Ein Hinweis auf eine vorhandene Anisotropie der Mikrostruktur, d.h. der Porenstruktur der anodischen Schicht, sollte sich wie in der Literatur beschrieben [81] bei hohen Einfallswinkeln in unterschiedlichen Bandenintensitäten für parallel bzw. senkrecht polarisierter Strahlung ausdrücken (Abb. 6-2 und 6-3). Ein solcher Effekt ist bei keiner der Proben im Absorptionsbereich des Al_2O_3 zu beobachten. Die Interferenzbanden treten allerdings bei senkrecht polarisierter Strahlung am intensivsten auf.

Es wurden keine Effekte in den Spektren beobachtet, die auf Metallpartikel in der Schicht bei der Weißanodisierung bzw. auf Metallpartikel in den Poren bei dem Spectrocolorverfahren zurückgeführt werden könnten. So zeigen auch die Spectrocolorproben untereinander keinerlei signifikante spektrale Unterschiede, die eine Korrelation mit den Produktionsparametern oder der resultierenden Färbung erkennen lassen.

Vergleicht man die Spektren von unverdichteten mit verdichteten Proben, so zeigt sich kein einheitliches Bild. Die verdichteten Proben GS-2 - 5 (siehe Abbildungsanhang) lassen keine signifikanten Unterschiede, weder in den 30°- noch den 80°-Spektren, zu der unverdichteten Probe GS-1 (Abb. 6-1 und 6-2) erkennen. Die verdichteten Proben Color-3v, Color-6v und Color-9v (siehe Abbildungsanhang) dagegen weisen im Vergleich zu den unverdichteten Gegenständen Color-3, Color-6 und Color-9 (siehe Abbildungsanhang) in ihren 30°-Spektren eine verringerte Reflexion im Interferenzbereich auf. Auch bei der verdichteten weißanodisierten Probe Weiß-3 ist dieser Effekt im Vergleich zu den unverdichteten Proben Weiß-1 und Weiß-2 ganz deutlich zu beobachten (Abb. 6-4 und 6-5).

Die mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbten Proben, einschließlich der ungefärbten Probe Color-0 (Abb. 6-3), zeigen schärfere und intensivere Interferenzbanden als die ungefärbten, teils verdichteten Proben GS-1 - 5 (Abb. 6-2 und Abbildungsanhang). Dies kann als Indiz für einen schärferen Übergang zwischen Aluminiumsubstrat und Oxidschicht gewertet werden, während die Proben mit einem weniger scharfen und weniger ausgeprägten Interferenzmuster eine breitere Übergangsregion besitzen dürften.

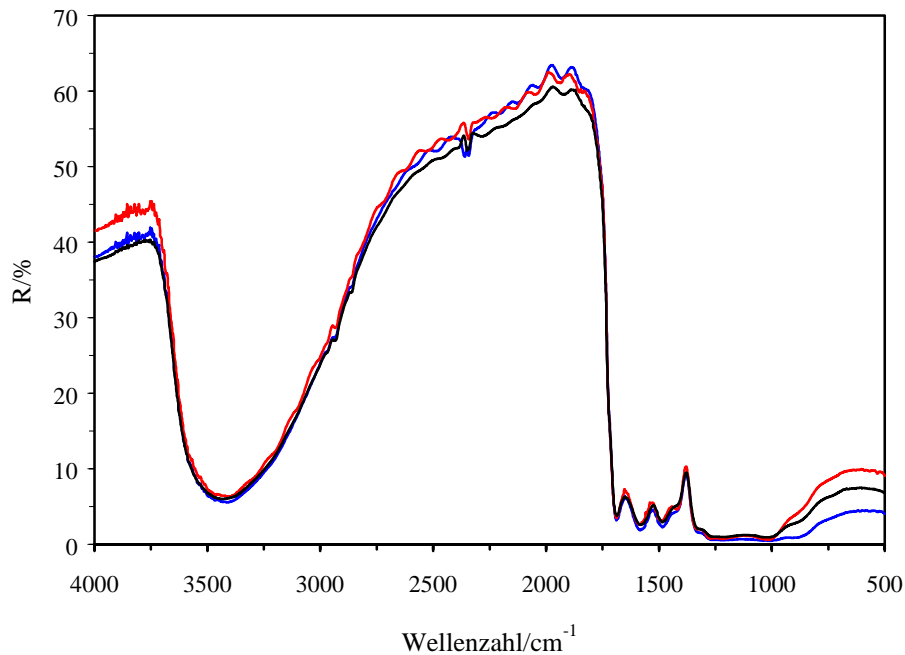


Abbildung 6-4: 30°-Spektrum der Probe Weiß-1 (weißanodisiert, unverdichtet). Ohne Polarisator (schwarz), parallel (blau) und senkrecht (rot) polarisiert.

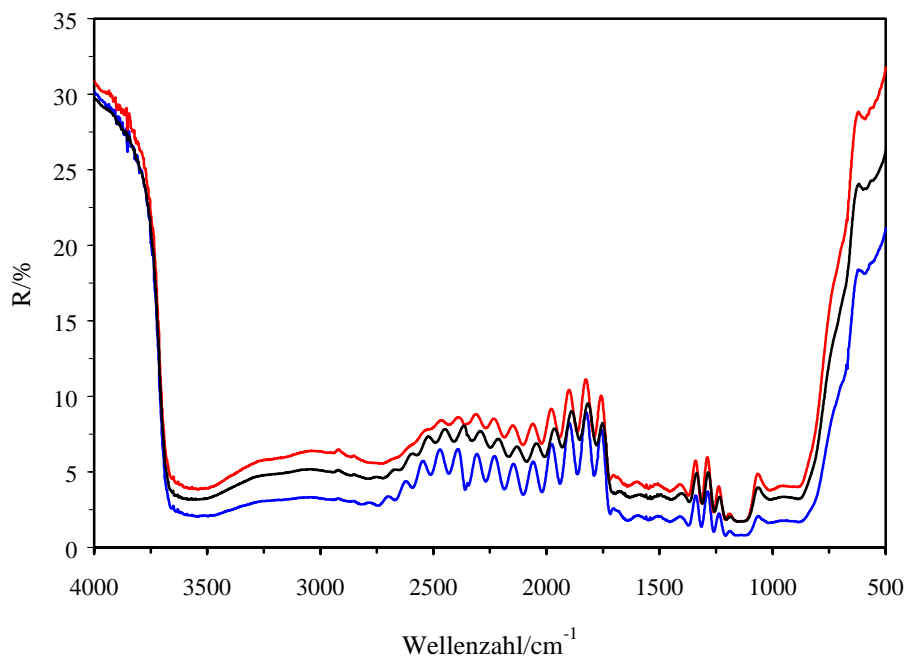


Abbildung 6-5: 30°-Spektrum der Probe Weiß-3 (weißanodisiert, verdichtet). Ohne Polarisator (schwarz), parallel (blau) und senkrecht (rot) polarisiert.

6.1.2 Bestimmung des Brechungsindex mittels Interferenzmethode: IR-Reflexionsspektren

Mit Hilfe der Interferenzmethode wurde der Brechungsindex für die anodischen Schichten der einzelnen Proben nach Gleichung 3-18 bestimmt. Die Anwendung dieser Methode ist nur dann möglich, wenn der auszuwertende Wellenzahlbereich keine Störungen durch Absorptionseffekte aufweist. Diese Einschränkung begrenzte den Auswertebereich auf die Region zwischen $1500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, denn unterhalb 1500 cm^{-1} bzw. oberhalb von 3200 cm^{-1} traten Störungen durch Absorptionsbanden des Al_2O_3 bzw. durch OH-Banden auf.

Zur Ermittlung der Interferenzabstände wurde mit dem Programm SPECTRUM FÜR WINDOWS der Firma Perkin Elmer eine Peakliste ausgegeben und die Wellenzahldifferenzen aufeinanderfolgender Minima Δ_{IF} berechnet. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mittels Wirbelstrommethode (siehe 5.4). Anschließend wurden die Brechungsindizes nach folgender Formel berechnet:

$$n_1 = \sqrt{\frac{1}{2d\Delta\tilde{\nu}} + n_0^2 \cdot \sin^2 \varphi_0} \quad (3-18)$$

n wurde jeweils für zwei aufeinanderfolgende Interferenzminima berechnet und anschließend der Mittelwert \bar{n} über den gesamten Spektralbereich gebildet. n -Werte, die auf Interferenzbanden nahe dem Absorptionsbereich des Al_2O_3 zurückgingen¹⁷ blieben aufgrund einer verfälschenden Wechselwirkung zwischen Interferenz- und Absorptionsbanden unberücksichtigt. Die Berechnungen erfolgten sowohl für die 30° - als auch für die 80° -Messungen. Der Verlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenzahl ist für die einzelnen Proben im Tabellenanhang verzeichnet. Die mittleren Brechungsindizes \bar{n} für die 30° - und 80° -Spektren sind in Tabelle 6-1 angegeben.

Bei einem Vergleich der mittleren Brechungsindizes der einzelnen Proben ist zu beachten, daß der ausgewertete Wellenzahlbereich nicht für alle Proben exakt gleich ist. So zeigen die Proben GS-1 - 5 und Weiß-3 (siehe Abbildungsanhang) nur Interferenzen im Bereich von $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, während bei den Proben Weiß-1 und Weiß-2 und bei den Spectrocolorproben Interferenzbanden bis 3200 cm^{-1} ausgewertet werden konnten. Die Probe Dün-1 stellt eine Besonderheit dar. Da die Schichtdicke hier nur $7\text{ }\mu\text{m}$ betrug, traten nur zwei Interferenzbanden auf, die sich naturgemäß über das ganze Spektrum erstreckten und dadurch Störungen durch die Absorptionsbanden unterworfen waren. Aufgrund dessen war eine Bestimmung des Brechungsindex nicht möglich.

Die ermittelten Werte für \bar{n} liegen zwischen 1.44 und 1.81. Diese Ergebnisse stimmen mit Literaturwerten ähnlicher Systeme überein [24, 66, 78].

Bei allen Proben ist eine Abnahme des Brechungsindex mit steigender Wellenzahl zu beobachten. Der Brechungsindex fällt dabei von Werten zwischen 1.7-1.8 bei $1400/1500\text{ cm}^{-1}$ auf Werte um 1.45 bei 3000 cm^{-1} . Die aus den 80° -Spektren ermittelten Daten liegen im allgemeinen etwas über den Werten der 30° -Spektren.

Erwartungsgemäß weisen verdichtete Proben (GS-2 - 5, Weiß-3, Color-3v, Weiß-6v, Weiß-9v) aufgrund des Füllens der Poren mit Böhmit und einer damit verbundenen Erhöhung der Dichte des Materials einen etwas erhöhten Brechungsindex gegenüber unverdichteten Proben auf. Besonders drastisch fällt die Zunahme des Brechungsindex um 0.15 bei der weißanodierten Probe Weiß-3 aus.

¹⁷ Hier treten Falschwerte von $n \approx 2$ auf.

Zwischen den gefärbten Spectrocolorproben II und den entsprechenden nichtgefärbten Proben GS-1 und Color-0 ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Spectrocolorproben untereinander weisen \bar{n} -Werte zwischen 1.49-1.63 auf. Ein Zusammenhang zwischen dem ermittelten Brechungsindex und den Produktionsparameter des Färbeverfahrens Spectrocolor 2000 und der daraus resultierenden Färbung konnte nicht gefunden werden.

Einige Besonderheiten weisen die Spectrocolorproben I auf. Während die Proben Color-C und Color-D durch besonders niedrige n-Werte um 1.50 auffallen, zeigt die Probe B sehr hohe Werte von > 1.70 und auch die Proben Color-A und Color-E liegen im oberen Bereich. Die Proben Color-C und Color-D sind beide grün gefärbt, wobei Color-C eine Nuance heller als Color-D ist.

Die weißanodisierten Proben Weiß-1 - 3 zeichnen sich, wie schon oben erwähnt, durch den deutlichen Verdichtungseffekt aus. Ansonsten liegen die Brechungsindizes der unverdichteten Proben mit 1.52 im unteren Bereich.

Tabelle 6-1: Mittlere Brechungsindizes der anodischen Schichten. Berechnet nach der Interferenzmethode aus den IR-Reflexionsspektren bei Einfallswinkeln von 30° bzw. 80° .

Probe	Farbe	\bar{n}					
		30	30p	30s	80	80p	80s
Dün-1	-	- *	- *	- *	- *	- *	- *
GS-1	-	1.52	1.60	1.53	1.59	1.61	1.61
GS-2	-	1.66	1.60	1.52	1.64	1.72	1.65
GS-3	-	1.56	1.56	1.54	1.66	1.59	1.67
GS-4	-	1.54	1.60	1.56	1.57	1.63	1.61
GS-5	-	1.60	1.60	1.60	1.47	- *	1.62
Weiß-1	dunkelgrau	- *	- *	- *	1.52	1.52	1.52
Weiß-2	grau-weiß	- *	1.51	1.44	1.52	1.52	1.52
Weiß-3	hellgrau	1.72	1.69	1.69	1.68	1.71	1.71
Color-A	grau-silbern	1.62	1.65	1.60	1.54	1.62	1.68
Color-B	golden	1.76	1.75	1.81	1.75	1.69	1.69
Color-C	grün	1.49	1.50	1.50	1.53	1.54	1.54
Color-D	grün	1.45	1.47	1.44	1.50	1.51	1.50
Color-E	rot-violett	1.56	1.52	1.67	1.71	1.80	1.77
Color-0	-	1.59	1.58	1.56	1.58	1.60	1.58
Color-1	blau	1.52	1.52	1.50	1.55	1.57	1.56
Color-2	blau	1.58	1.56	1.55	1.55	1.57	1.55
Color-3	blau	1.56	1.57	1.54	1.57	1.58	1.57
Color-3v	blau	1.56	1.54	1.56	1.61	1.61	1.62
Color-4	braun	1.52	1.50	1.54	1.60	1.60	1.60
Color-5	braun-gold	1.55	1.59	1.55	1.58	1.60	1.58
Color-6	braun	1.53	1.53	1.51	1.57	1.57	1.57
Color-6v	braun	1.57	1.57	1.58	1.60	1.63	1.61
Color-7	blau	1.55	1.56	1.58	1.62	1.63	1.62
Color-8	braun-gold	1.56	1.60	1.55	1.62	1.62	1.61
Color-9	blau	1.55	1.53	1.53	1.57	1.59	1.61
Color-9v	blau	1.59	1.59	1.60	1.61	1.61	1.61
Color-10	braun	1.58	1.60	1.57	1.60	1.60	1.59
Color-11	braun-violett	1.51	1.51	1.50	1.56	1.55	1.56
Color-12	braun-goldg	1.50	1.52	1.49	1.53	1.54	1.53

* Nicht auswertbar wegen gestörter Interferenzbanden.

6.2 Ellipsometrie

6.2.1 Spektren

Die ellipsometrischen Messungen liefern das $\tan\Psi$ - und Δ -Spektrum der untersuchten Probe. $\tan\Psi$ ist das Amplitudenverhältnis der parallelen und senkrechten Komponente des elektrischen Feldvektors der reflektierten Strahlung (siehe Gl. 3-20, S. 26) und Δ ist die durch die Reflexion induzierte Phasenverschiebung dieser beiden Komponenten.

Die $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren der untersuchten Proben ähneln zunächst einmal sehr den bereits beschriebenen Spektren der gerichteten Reflexion. Analog kann auch hier eine Unterteilung in vier bzw. fünf Spektralbereiche erfolgen:

Spektralbereich	Phänomen	Schwingungstypen
900-1300 cm^{-1}	Absorption	$\nu(\text{Al-O-Al})$, $\nu(\text{Al=O})$,
1400-1700 cm^{-1}	Absorption* + Interferenz	$\nu(\text{Al=O})$, $\delta(\text{OH})$
1300-3000 cm^{-1}	Interferenz	
3200-3600 cm^{-1}	Absorption + Interferenz	$\nu(\text{AlO}\dots\text{H}_2\text{O})$, $\nu(\text{AlO-H})$, $\nu(\text{Al-H})$
3600-5000 cm^{-1}	Interferenz	

* Tritt nicht bei allen Proben auf.

Auch hier ist die Zuordnung von diskreten Banden aufgrund von überlagernden Interferenz- und Absorptionseffekten und dem amorphen Charakter der Schichten kritisch. Die Wasserabsorptionen zeigen sich in den Ellipsometriespektren nicht mehr als Bande, sondern äußern sich wie schon bei den 80° -Reflexionsspektren in einer Intensitätsabnahme bis zum teilweise völligen Verschwinden der Interferenzbanden, die dann über 3600 cm^{-1} wieder zunehmen (Abb. 6-6). In einigen Spektren ist das Vorhandensein von Wasser auch nur aus einem leichten Absinken ($\tan\Psi$) bzw. Ansteigen (Δ) des Spektrums (Abb. 6-7) ersichtlich. Analog zu den IR-Reflexionsspektren weisen die Proben im Absorptionsbereich des Aluminiumoxids keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die Bandenstruktur auf.

Mit Hilfe der gerichteten Reflexion konnte anhand des Brechungsindex zwischen verdichteten und unverdichteten Proben unterschieden werden. Darüber hinaus traten jedoch keine besonderen spektralen Merkmale auf, die eine weitere Differenzierung zwischen den Proben erlaubte. Bei den ellipsometrisch gewonnenen Spektren (Δ -Spektren) kann man dagegen schon auf den ersten Blick zwischen zwei unterscheidlichen Probentypen unterscheiden. Proben vom Typ I (Abb. 6-7) zeichnen sich durch Δ -Spektren mit Interferenzbanden aus, die maximal zwischen Ordinatenwerten von -80° bis 80° oszillieren und eine sinusartige Form besitzen. Im Gegensatz dazu zeigen Spektren des Typ II (Abb. 6-6) wesentlich schärfere Interferenzbanden, die zwischen -180° und 180° stark oszillieren und in ihrer Form sehr einem Sägezahn ähneln. Der Interferenzbereich der Typ II-Proben dehnt sich von $1400\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ aus. Unterbrochen bzw. abgeschwächt wird er durch OH-Absorptionen zwischen $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$. Einige Spektren weisen auch zwischen $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ eine leichte Abschwächung der Interferenzen auf. Proben des Typs I zeigen nur bis zu einer oberen Wellenzahl von 2500 cm^{-1} Interferenzen. Bei beiden Typen ist eine Intensitätsabnahme der Interferenzbanden mit zunehmender Wellenzahl zu beobachten und beide tendieren für hohe Wellenzahlen gegen einen Δ -Wert von 0° .

Bei den $\tan\Psi$ -Spektren sind die Unterschiede nicht so deutlich ausgeprägt. Beide Typen schwanken um einen $\tan\Psi$ -Wert von 0,5. Die Interferenzbereiche, in denen $\tan\Psi$ -Werte von maximal 2 erreicht werden, decken sich mit denen der Δ -Spektren, wobei die Interferenzen des Typ II etwas intensiver sind als die des Typ I.

Die Zuordnung der untersuchten Proben zu Typ I bzw. Typ II wurde auf der Basis des Sägezahnkriteriums, der Bandenintensitäten und der Spektralbereiche, in denen Interferenzbanden auftreten, daher wie folgt vorgenommen:

- Typ I : GS-1 - 5, Color-A, Color-B, Color-E
- Typ II: Color-0 - 12, Color-C, Color-D

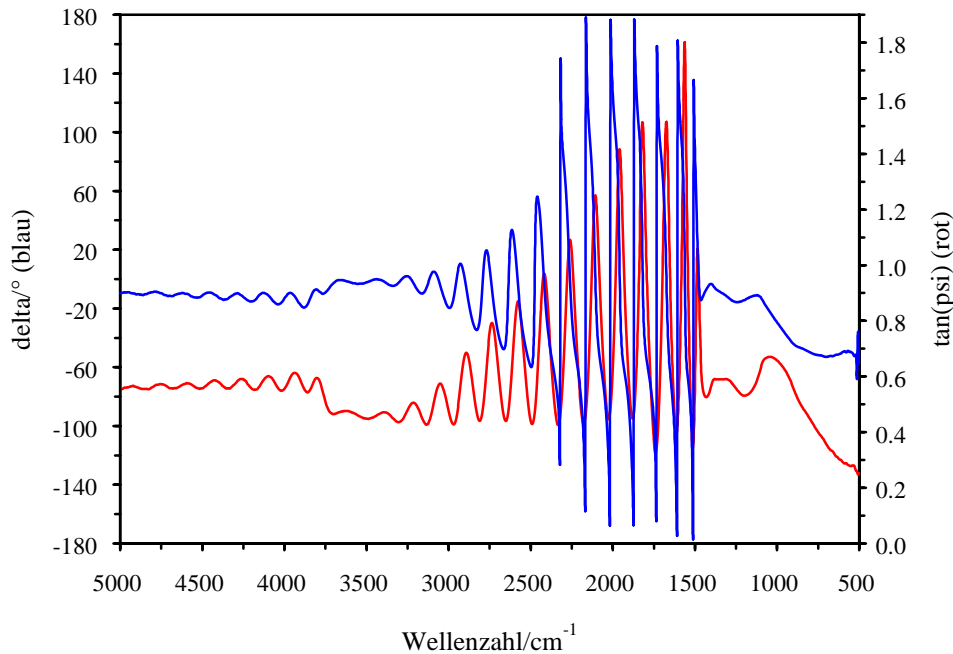


Abbildung 6-6: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Color-0.

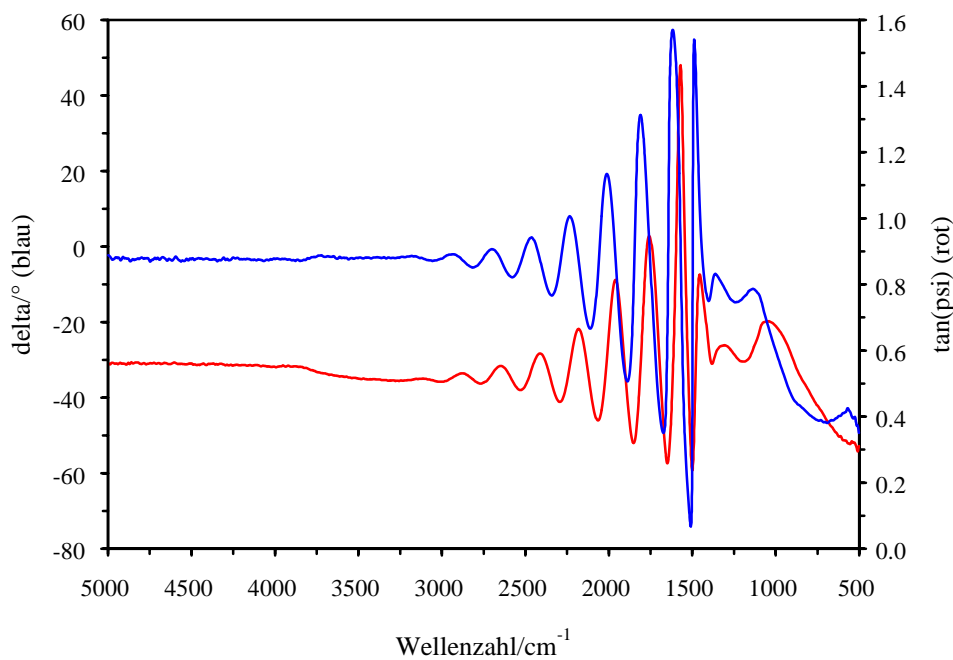


Abbildung 6-7: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe GS-1.

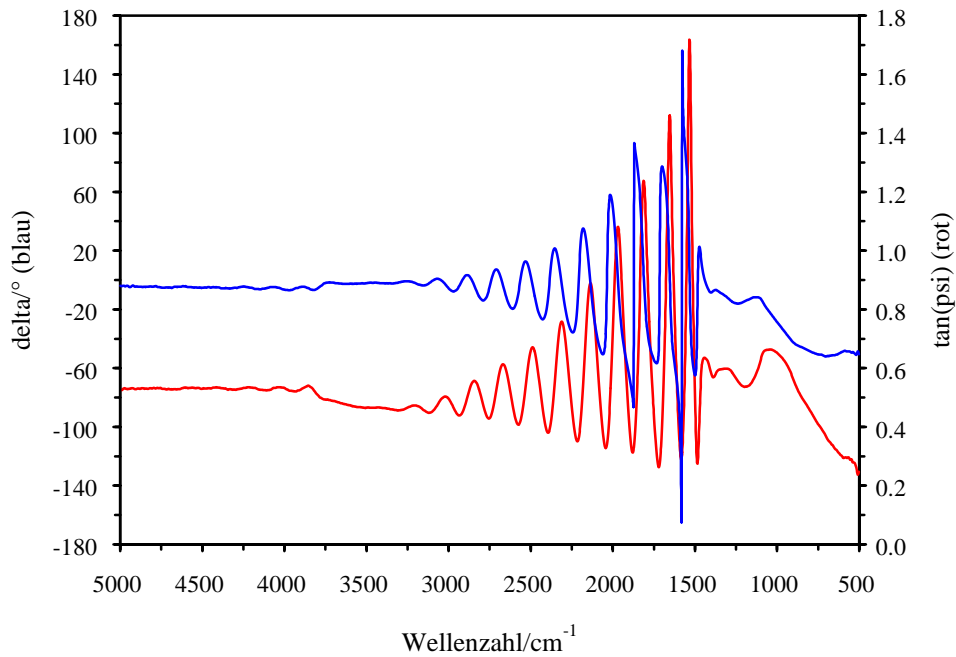


Abbildung 6-8: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Color-6.

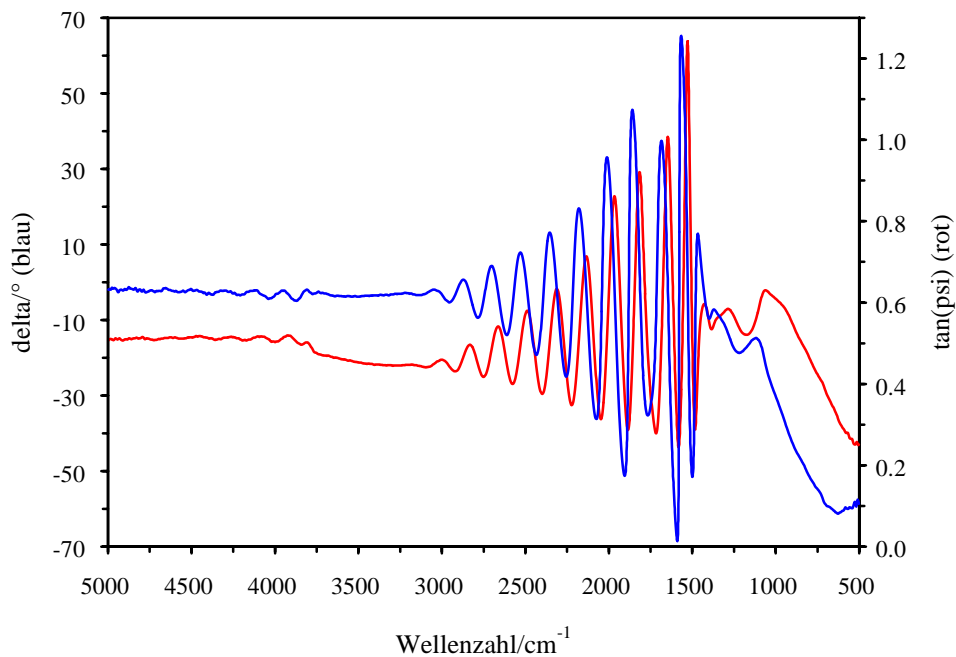


Abbildung 6-9: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Color-6v.

Das „Sägezahnmuster“ der Proben des Typs II ist nicht immer gleich stark ausgeprägt. Einige Proben zeigen diese Bandenform häufiger (Abb. 6-7) andere seltener (Abb. 6-8) innerhalb des Interferenzmusters. Einen besonderen Einfluß hat dabei der Verdichtungsprozeß. Während die unverdichtete Probe Color-6 (Abb. 6-8) noch eindeutig eine Sägezahnbande aufweist, ist die verdichtete Probe Color-6v (Abb. 6-9) sägezahnfrei. Ganz allgemein führt die Verdichtung bei Typ I und II zu einer Intensitätsabnahme der Interferenzen.

Neben diesen beiden Hauptgruppen gibt es noch vier Proben, die sich nicht in das Schema einordnen lassen. So zeigt die dünnschichtanodisierte Probe Dün-1 (Abb. 6-10) im Interferenzbereich eine sehr intensive $\tan\Psi$ -Bande (Ordinatenwert 4,5) zwischen 1500 und 2000 cm^{-1} . Das Δ -Spektrum weist im gleichen Spektralbereich einen breiten Sägezahn auf.

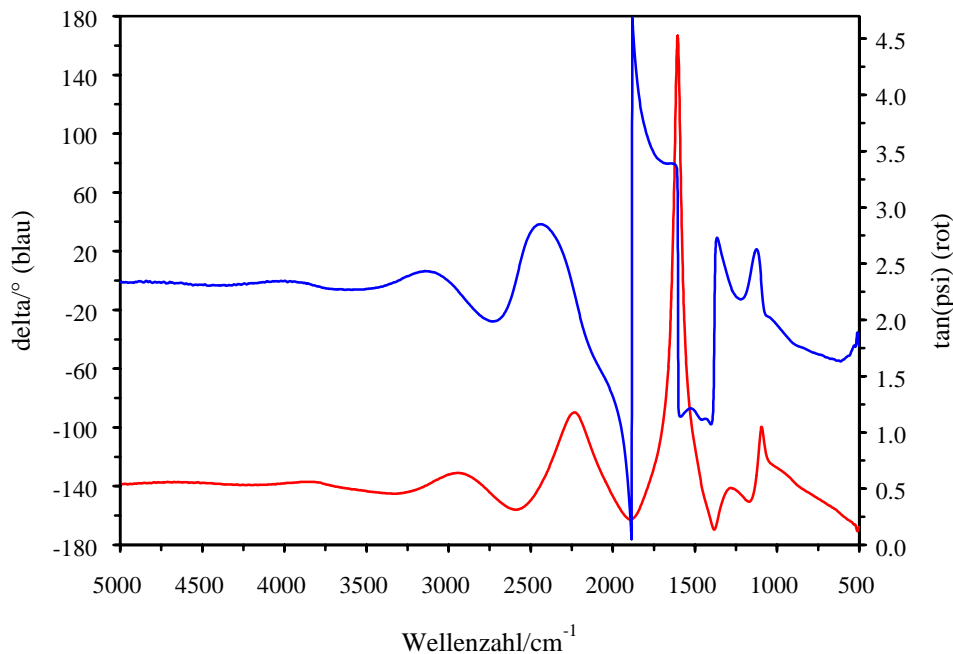


Abbildung 6-10: $\tan\Psi$ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Dün-1 (dünnschichtanodisiert).

Eine weitere Ausnahme stellt die Gruppe der weißanodisierten Proben Weiß-1 - 3 (Abb. 6-11 bis 6-13) dar. Die auf S. 74 beschriebene Zuordnung der Spektralbereiche zu den Strukturmerkmalen trifft auch für diese Proben zu, wobei hier die Absorption zwischen 1400-1600 cm^{-1} sehr stark ausgeprägt ist. Andeutungsweise kann dieser Effekt auch bei einigen Proben des Typs II beobachtet werden, der sich dann dahingehend äußert, daß innerhalb eines Sägezahnmodells eine Bande in dem besagten Bereich plötzlich keine Sägezahnform mehr aufweist. Daß die Interferenzen aber, wie besonders deutlich bei Probe Weiß-2 und Weiß-3 zu sehen, fast völlig unterdrückt werden, war außerhalb der weißanodisierten Proben nicht zu beobachten.

Die unverdichteten Proben Weiß-1 und Weiß-2 zeigen eine starke Ähnlichkeit untereinander, wenn auch die Interferenzen der Probe Weiß-2 in einigen Bereichen wesentlich intensiver sind und teilweise Banden in der Sägezahnform auftreten, die bei der Probe Weiß-1 völlig fehlen. Die $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren weisen einen steilen, zueinander spiegelbildlichen Verlauf auf.

Die $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren der verdichteten Probe Weiß-3 zeigen diesen Effekt nicht. Die Absorptionsbereiche zwischen 1400-1600 cm^{-1} und 3000-3600 cm^{-1} treten deutlich dadurch hervor, daß sie weitgehend oszillationsfrei sind. Bis 3600 cm^{-1} sind beide Spektren gegenüber den unverdichteten Proben intensitätsschwächer. Über 3600 cm^{-1} zeigt sich besonders bei dem Δ -Spektrum eine sehr starke Intensitätszunahme der Interferenzbanden, die die stärksten des gesamten Spektrums sind.

Während alle drei weißanodisierten Proben in ihren $\tan\Psi$ -Spektren für hohe Wellenzahlen gegen einen Wert von 0,75 streben, divergieren sie in ihren Δ -Spektren völlig. Die Probe

Weiß-1 tendiert gegen einen Wert von 25° , die Probe Weiß-2 gegen -20° und die Probe Weiß-3 gegen -50° .

Die $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren aller Proben sind im Anhang abgebildet. Die Lage der Interferenzbanden und soweit auswertbar der Absorptionsbanden ist ebenfalls im Anhang protokolliert.

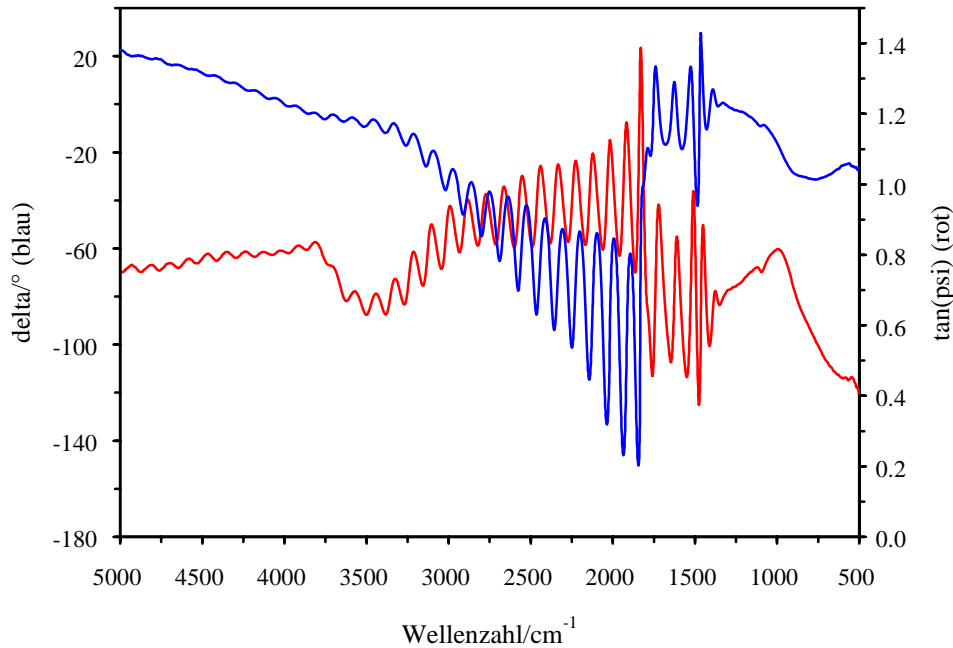


Abbildung 6-11: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Weiß-1 (weißanodisiert, unverdichtet).

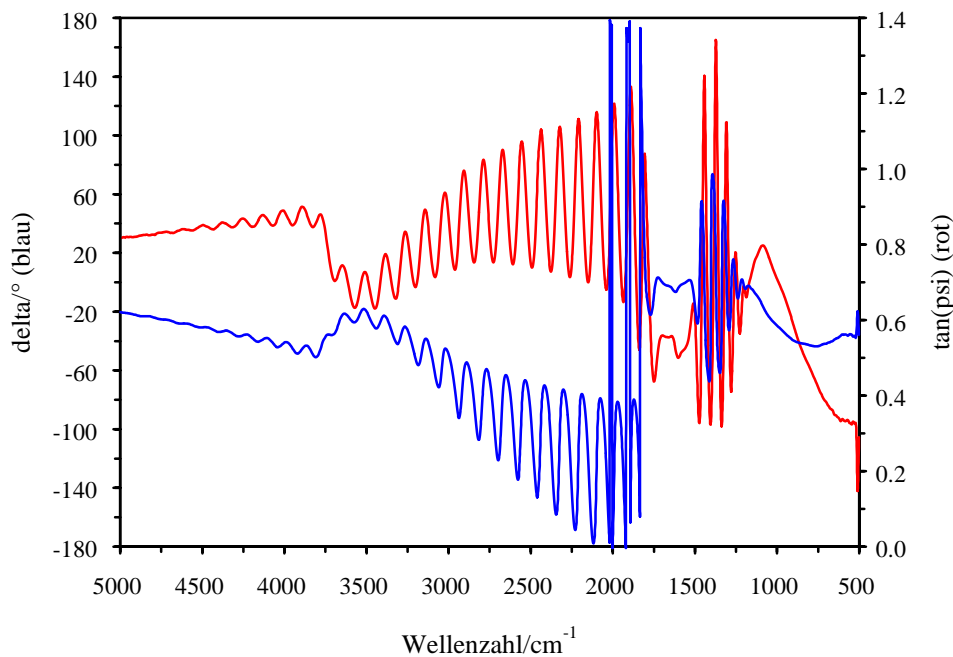


Abbildung 6-12: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Weiß-2 (weißanodisiert, unverdichtet).

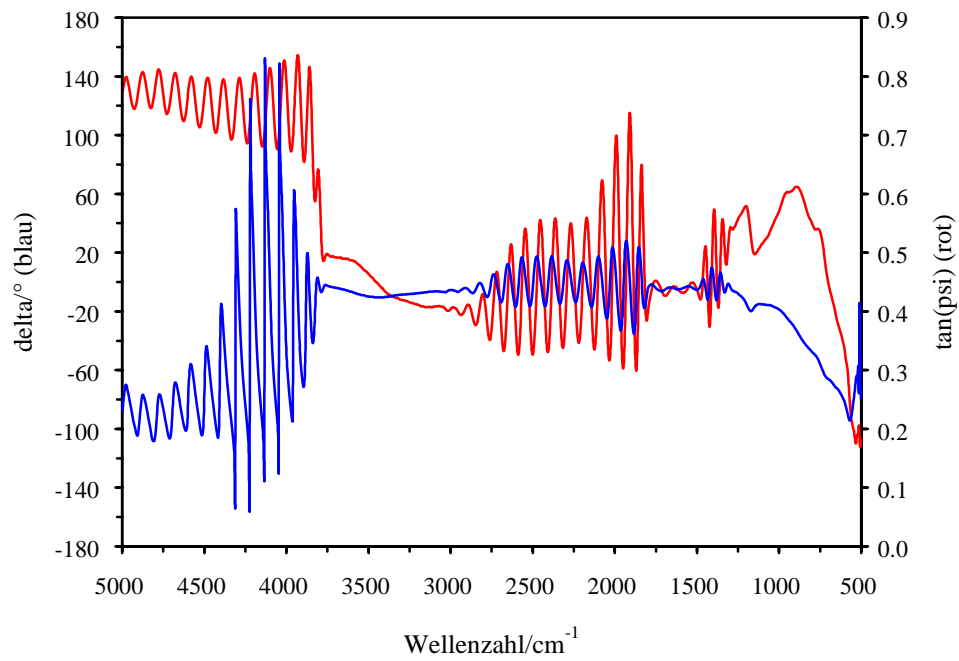


Abbildung 6-13: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren der Probe Weiß-3 (weißanodisiert, verdichtet).

6.2.2 Bestimmung des Brechungsindex mittels Interferenzmethode: Ellipsometrie

Auch bei den Ellipsometriespektren wurde die Interferenzmethode angewandt, um den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenzahl für die anodischen Schichten der einzelnen Proben zu bestimmen. Der Auswertebereich war wie bei den IR-Reflexionsspektren auf die Region zwischen $1500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ begrenzt.

Zur Ermittlung der Interferenzabstände wurde mit einem Auswerteprogramm¹⁸ eine Peakliste ausgegeben und die Differenz der Maxima Δ_{IF} berechnet. Die Schichtdicken wurden mit Wirbelstrommessungen bestimmt (siehe Abschnitt 5.4). Anschließend wurden die Brechungsindizes ermittelt und ein mittlerer Brechungsindex \bar{n} bestimmt. Interferenzbanden nahe dem Absorptionsbereich des Al_2O_3 blieben wieder unberücksichtigt. Die Berechnungen erfolgten für die $\tan\Psi$ und Δ -Spektren. Der Verlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenzahl der einzelnen Proben ist im Tabellenanhang verzeichnet. Die mittleren Brechungsindizes \bar{n} für die $\tan\Psi$ und Δ -Spektren sind in Tabelle 6-2 angegeben. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen sind nochmals die Ergebnisse der gerichteten Reflexion aufgeführt.

Auch hier ist bei einem Vergleich der mittleren Brechungsindizes der einzelnen Proben zu beachten, daß der ausgewertete Wellenzahlbereich nicht für alle Proben exakt gleich ist, wenn auch die Übereinstimmung besser als bei den IR-Reflexionsspektren ist. Bei den meisten Proben erstreckt sich der Interferenzbereich bis 3000 cm^{-1} und teils auch darüber hinaus. Einschränkungen gab es bei den Proben GS-2 - 5 und Color-E, hier konnten die Spektren nur bis ca. 2300 cm^{-1} ausgewertet werden.

Die \bar{n} -Werte aus den Ellipsometriespektren variieren zwischen 1.50 und 1.71 und streuen damit nicht so stark wie die Daten der IR-Reflexionsspektren, die von 1.44 bis 1.81 reichten. Auch hier ist bei allen Proben eine Abnahme des Brechungsindex mit steigender Wellenzahl zu beobachten.

Auch mit Hilfe der Ellipsometriespektren war es aufgrund des störenden Einflusses der Absorptionsbereiche nicht möglich einen Brechungsindex für die dünnschichtanodisierte Probe Dün-1 zu ermitteln.

Ansonsten entsprechen die zu beobachtenden Phänomene wie zu erwarten denen der IR-Reflexionsmessungen. Die Ergebnisse aller drei Meßverfahren gerichteter Reflexion (30° und 80°) und Ellipsometrie zeigen eine gute Übereinstimmung.

¹⁸ Ein Programm von Herrn Tilgner der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) in Berlin.

Tabelle 6-2: Mittlere Brechungsindizes der anodischen Schichten. Berechnet nach der Interferenzmethode aus den Ellipsometrie- ($\tan\Psi$ und Δ) und IR-Reflexionsspektren (Einfallswinkel 30 bzw. 80°).

Probe	Farbe	\bar{n}							
		Ellipsometrie		Gerichtete Reflexion					
		$\tan\Psi$	Δ	30	30p	30s	80	80p	80s
Dün-1	-	- *	- *	- *	- *	- *	- *	- *	- *
GS-1	-	1.54	1.53	1.52	1.60	1.53	1.59	1.61	1.61
GS-2	-	1.58	1.57	1.66	1.60	1.52	1.64	1.72	1.65
GS-3	-	1.55	1.58	1.56	1.56	1.54	1.66	1.59	1.67
GS-4	-	1.58	1.56	1.54	1.60	1.56	1.57	1.63	1.61
GS-5	-	1.60	1.59	1.60	1.60	1.60	1.47	- *	1.62
Weiß-1	dunkelgrau	1.52	1.50	- *	- *	- *	1.52	1.52	1.52
Weiß-2	grau-weiß	1.51	1.50	- *	1.51	1.44	1.52	1.52	1.52
Weiß-3	hellgrau	1.71	1.70	1.72	1.69	1.69	1.68	1.71	1.71
Color-A	grau-silbern	1.65	1.64	1.62	1.65	1.60	1.54	1.62	1.68
Color-B	golden	1.66	1.65	1.76	1.75	1.81	1.75	1.69	1.69
Color-C	grün	1.53	1.52	1.49	1.50	1.50	1.53	1.54	1.54
Color-D	grün	1.51	1.52	1.45	1.47	1.44	1.50	1.51	1.50
Color-E	rot-violett	1.64	1.64	1.56	1.52	1.67	1.71	1.80	1.77
Color-0	-	1.54	1.55	1.59	1.58	1.56	1.58	1.60	1.58
Color-1	blau	1.54	1.55	1.52	1.52	1.50	1.55	1.57	1.56
Color-2	blau	1.60	1.61	1.58	1.56	1.55	1.55	1.57	1.55
Color-3	blau	1.56	1.56	1.56	1.57	1.54	1.57	1.58	1.57
Color-3v	blau	1.59	1.59	1.56	1.54	1.56	1.61	1.61	1.62
Color-4	braun	1.56	1.56	1.52	1.50	1.54	1.60	1.60	1.60
Color-5	braun-gold	1.57	1.57	1.55	1.59	1.55	1.58	1.60	1.58
Color-6	braun	1.53	1.53	1.53	1.53	1.51	1.57	1.57	1.57
Color-6v	braun	1.59	1.59	1.57	1.57	1.58	1.60	1.63	1.61
Color-7	blau	1.59	1.58	1.55	1.56	1.58	1.62	1.63	1.62
Color-8	braun-gold	1.60	1.60	1.56	1.60	1.55	1.62	1.62	1.61
Color-9	blau	1.55	1.58	1.55	1.53	1.53	1.57	1.59	1.61
Color-9v	blau	1.62	1.61	1.59	1.59	1.60	1.61	1.61	1.61
Color-10	braun	1.57	1.57	1.58	1.60	1.57	1.60	1.60	1.59
Color-11	braun-violett	1.57	1.55	1.51	1.51	1.50	1.56	1.55	1.56
Color-12	braun-gold	1.51	1.52	1.50	1.52	1.49	1.53	1.54	1.53

* Nicht auswertbar wegen gestörter Interferenzbanden.

6.2.3 Fehlerrechnung für die Bestimmung des Brechungsindex mittels Interferenzmethode

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich der Gesamtfehler σ_y einer Funktion $y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nach:

$$\sigma_y^2 = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}\right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_2}\right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_n}\right)^2 \sigma_{x_n}^2. \quad (6-1)$$

Die optische Dicke d_{opt} ist definiert als:

$$d_{opt} = n * d \quad (6-2)$$

n = Brechungsindex,
 d = Schichtdicke.

Damit läßt sich der Brechungsindex wie folgt bestimmen:

$$n = \frac{d_{opt}}{d} \quad (6-3)$$

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich damit der Gesamtfehler des Brechungsindex σ_n nach:

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{\partial n}{\partial d_{opt}}\right)^2 \sigma_{d_{opt}}^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial d}\right)^2 \sigma_d^2. \quad (6-4)$$

Mit Gleichung 6-2 ergibt sich:

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{1}{d}\right)^2 \sigma_{d_{opt}}^2 + \left(-\frac{d_{opt}}{d^2}\right)^2 \sigma_d^2 \quad (6-5)$$

bzw.

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{1}{d}\right)^2 \sigma_{d_{opt}}^2 + \left(-\frac{n}{d}\right)^2 \sigma_d^2 \quad (6-6)$$

Der Gesamtfehler σ_n des Brechungsindex setzt sich nach Gleichung 6-4 aus dem Fehler der optischen Dicke σ_{opt} und dem Fehler der Schichtdicke σ_d zusammen. Der Fehler der optischen Dicke (bei gegebener Schichtdicke d) wird als Standardabweichung der mittleren Brechungsindizes der Messungen mit gerichteter Reflexion bei 30° und 80° (unpolarisiert, parallel und senkrecht polarisiert) und den ellipsometrischen Messungen ($\tan\Psi$ und Δ) berechnet (siehe auch Tabelle 6-2). Er beinhaltet im wesentlichen den Fehler des Öffnungswinkels und den Fehler des Interferenzabstands. Der Fehler der Schichtdicke ergibt sich als Standardabweichung der Einzelmessungen der Schichtdicke mittels Wirbelstrommethode (siehe Tab. 5-9). In Tabelle 6-3 sind die Einzelfehler der Optischen Dicke und der Schichtdicke sowie der

absolute und relative Gesamtfehler der mit Hilfe der Interferenzmethode bestimmten Brechungsindizes aufgeführt.

Während der Fehler der optischen Dicke zu vernachlässigen ist, stellt die Messung der Schichtdicke die größte Fehlerquelle dar. Die ermittelten absoluten Fehler σ_n liegen zwischen 0.001 und 0.11 und die relativen Fehler zwischen 0,1 und 6,5 %.

Tabelle 6-3: Absoluter und relativer Fehler σ_n der mittels Interferenzmethode bestimmten Brechungsindizes. (\bar{n} mittlerer Brechungsindizes der 30°, 80°- und ellipsometrischen Messungen der einzelnen Proben, σ_{opt} Fehler der optischen Dicke, \bar{d} mittlere Schichtdicken und σ_d Fehler der Schichtdicken.)

Probe	\bar{n}	σ_{opt}	$\bar{d} / \mu\text{m}$	$\sigma_d / \mu\text{m}$	Fehlerbeiträge		Gesamtfehler	
					d_{opt}	d	σ_n	$\sigma_n/\%$
Dün-1	—	—	7	0,7	—	—	—	—
GS-1	1.57	0,04	19	0,4	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0.03	2,1
GS-2	1.62	0,06	19	0,7	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0.06	3,7
GS-3	1.59	0,05	19	0,5	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0.04	2,6
GS-4	1.58	0,03	19	0,7	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0.06	3,7
GS-5	1.58	0,05	19	0,4	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0.03	2,1
Weiß-1	1.52	0,01	39	0,5	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0.02	1,3
Weiß-2	1.50	0,03	39	0,4	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0.02	1,0
Weiß-3	1.70	0,01	37	0,4	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0.02	1,1
Color-A	1.63	0,04	17	1,1	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0.11	6,5
Color-B	1.72	0,06	27	0,4	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,5
Color-C	1.52	0,02	25	0,0	$6,1 \cdot 10^{-7}$	0,0	0.001	0,1
Color-D	1.49	0,03	23	0,4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,7
Color-E	1.66	0,1	34	0,9	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0.04	2,7
Color-0	1.57	0,02	26	0,9	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0.05	3,5
Color-1	1.54	0,02	20	0,7	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0.05	3,5
Color-2	1.57	0,02	25	0,4	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,6
Color-3	1.56	0,01	26	0,5	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,9
Color-3v	1.59	0,03	26	0,4	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0.02	1,5
Color-4	1.56	0,04	23	0,9	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0.06	3,9
Color-5	1.57	0,02	26	0,4	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0.02	1,5
Color-6	1.54	0,02	24	0,5	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0.03	2,1
Color-6v	1.59	0,02	24	0,4	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,7
Color-7	1.59	0,03	24	1,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0.07	4,6
Color-8	1.60	0,03	23	0,9	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0.06	3,9
Color-9	1.56	0,03	22	1,1	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0.08	5,0
Color-9v	1.61	0,01	24	0,5	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0.03	2,1
Color-10	1.59	0,01	23	0,4	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0.03	1,7
Color-11	1.54	0,03	22	0,7	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0.05	3,2
Color-12	1.52	0,02	24	0,9	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0.06	3,8

6.2.4 Einfluß des Aluminiumsubstrats auf die Meßergebnisse

Als Erklärung für die charakteristischen Unterschiede der Interferenzmuster in den Δ -Spektren der Proben des in Abschnitt 6.2.1 diskutierten Typ I und II bieten sich unterschiedliche Ansatzpunkte an. Zum einen könnte es sich um produktionstechnische Einflüsse auf den Anodisierungsprozeß handeln, wobei auch die Färbung eine Rolle spielen könnte. Auf der anderen Seite könnte auch die Aluminiumlegierung einen Einfluß auf das Erscheinungsbild der Spektren ausüben.

Ein produktionstechnischer Grund kommt deshalb in Frage, da die Proben Dün-1, GS-1 bis GS-5 (ebenso die weißanodisierten Proben) bei der Firma Henkel in Düsseldorf hergestellt wurden und es sich bei den Spectrocolorproben I um Rückstellmuster aus einem Betrieb in den USA handelte und auch die Spectrocolorproben II in den USA produziert wurden. Es könnte sich aber auch um einen Färbefekt handeln, da dem Typ II hauptsächlich gefärbte Proben zugeordnet wurden. Dagegen spricht, daß auch die ungefärbte Probe Color-0 zu diesem Typus gehört und daß auch dem Typ I einige gefärbte Proben angehören. Schließlich bietet auch die verwendete Aluminiumlegierung einen Ansatzpunkt, um das Phänomen der unterschiedlichen Spektrentypen zu erklären. Allen Proben des Typs II liegt als Substrat die Al-Legierung Al 99,5 % zugrunde, während Proben vom Typ I auf der Al-Legierung AlMgSi1 (Dün-1, GS-1 - 5, Color-A, Color-B, Color-E) basieren.

Zur Klärung der Frage des Legierungseinflusses auf die Meßergebnisse wurden nochmals zwei unter völlig identischen Produktionsbedingungen bei Henkel in Düsseldorf anodisierte, mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte und nichtverdichtete Proben zum einen mit Al 99,5 % und zum anderen mit AlMgSi1 als Substrat untersucht. Zusätzlich wurde eine auf Basis der Legierung AC120 anodisierte Probe, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, vermessen. Die resultierenden $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren der drei Proben sind in den Abbildungen 6-14 bis 6-16 dargestellt.

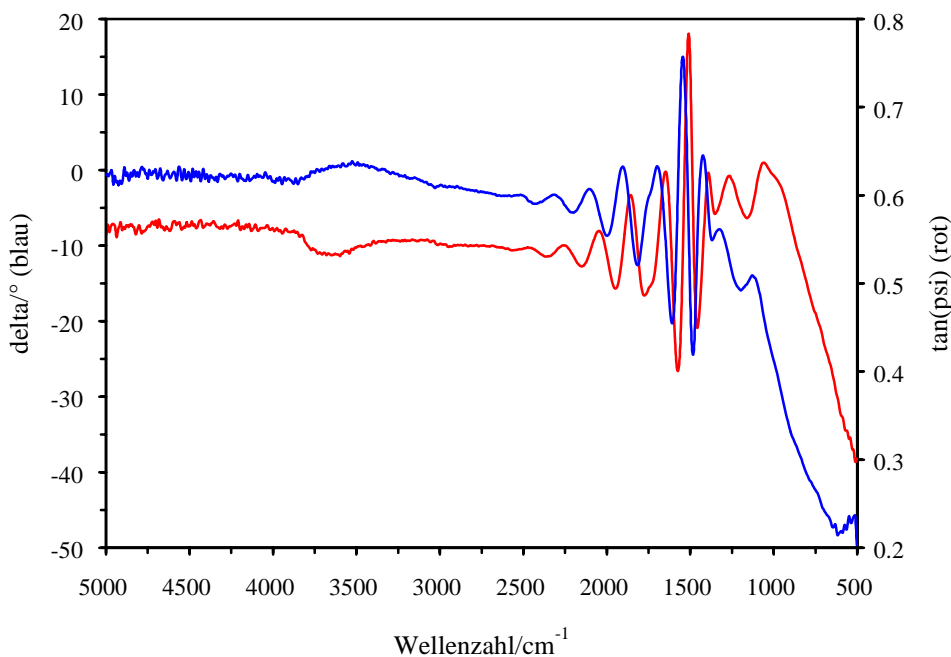


Abbildung 6-14: $\tan\Psi$ - (rot) und Δ - (blau) Spektren einer anodischen Schicht auf AlMgSi1 (Color-AlMgSi1).

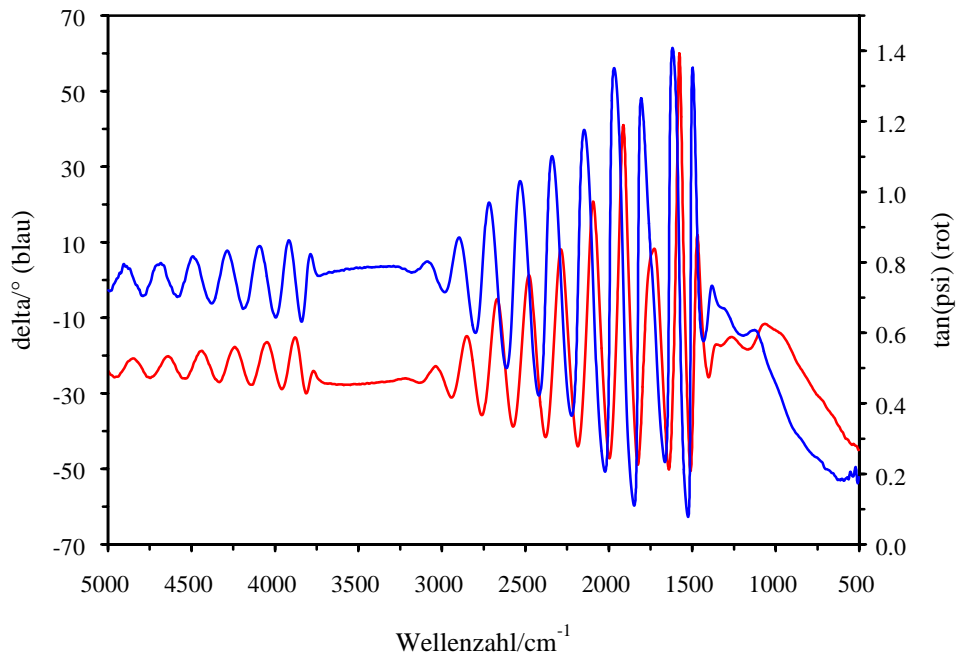


Abbildung 6-15: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren einer anodischen Schicht auf Al 99,5 % (Color-Al99,5).

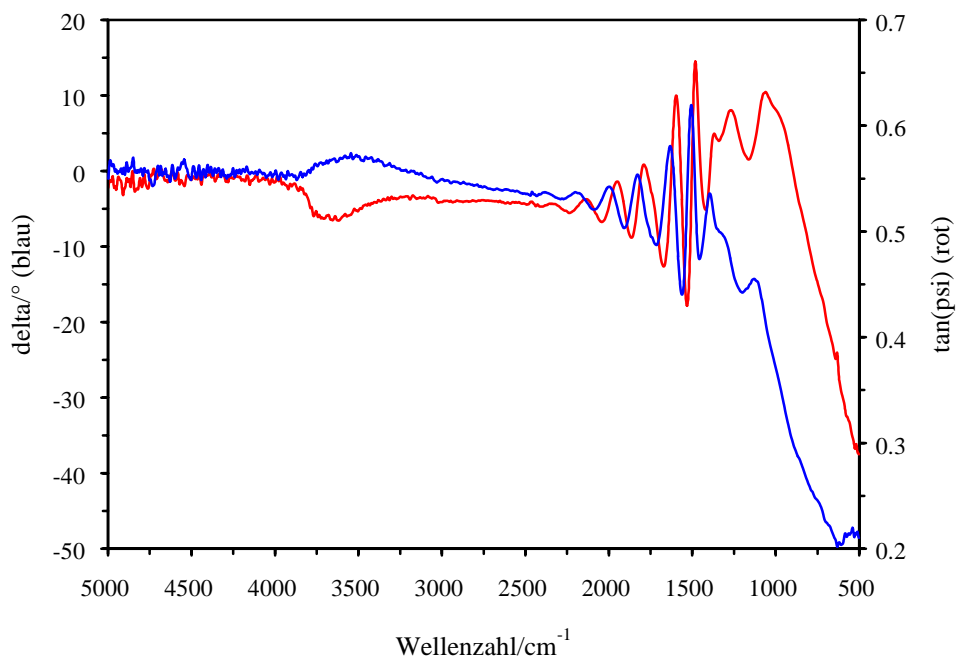


Abbildung 6-16: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren einer anodischen Schicht auf AC120 (Color-AC120).

Die Spektren der anodischen Schichten auf AlMgSi1 und AC120 können eindeutig dem Typ I und das Spektrum der Schicht auf Al 99,5 % dem Typ II zugeordnet werden. Zwar weist die Probe auf Al 99,5 % keine eindeutigen Banden der Sägezahnform in ihrem Δ -Spektrum auf, doch ist eine stark erhöhte Intensität der Interferenzbanden im Vergleich zu den beiden anderen Proben zu beobachten. Auch die Interferenzbereiche entsprechen denen des Typs I

bzw. II. Die Probe auf Al 99,5 % zeigt Interferenzen bis 5000 cm^{-1} , mit der charakteristischen Dämpfung der Interferenzen zwischen $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, während bei den Proben auf AlMgSi1 und AC120 Interferenzbanden nur bis 2500 cm^{-1} zu beobachten sind. Die Probe auf Al 99,5 % zeigt ebenfalls angedeutet die Abschwächung einer Interferenzbande im Wellenzahlbereich von $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Bei allen Proben ist wiederum eine Intensitätsabnahme der Interferenzen mit zunehmender Wellenzahl zu beobachten und alle tendieren dabei für hohe Wellenzahlen gegen einen Δ -Wert von 0° bzw. einen $\tan\Psi$ -Wert von 0,5.

Die $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren der drei Proben zeigen eindeutig, daß die Art der zugrunde liegenden Legierung eindeutig mit den signifikanten Unterschieden in den Δ -Spektren korreliert. Die fehlende Ausprägung der Sägezahnform ist möglicherweise auf leicht veränderte produktionstechnische Bedingungen gegenüber den in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Proben zurückzuführen.

Damit steht fest, daß die Aluminiumlegierung einen entscheidenden Einfluß auf die Form des Δ -Spektrums hat. Nun stellt sich die Frage, ob sich dieser Einfluß auf unterschiedliche optische Konstanten n und k der beiden Legierungen gründet oder ob das verwendete Substrat den Aufbau und die Struktur der anodischen Schicht beeinflusst und sich folglich unterschiedliche resultierende Schichteigenschaften in den verschiedenen Spektrentypen widerspiegeln.

Um dies zu überprüfen wurden die Ausgangslegierungen ellipsometrisch vermessen. Mit Hilfe der $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren der „reinen“ Legierungen AlMgSi1, Al 99,5 % und AC120 (Abb. 6-17 bis 6-19) konnten deren optische Konstanten n und k ermittelt werden. Man kann nicht wirklich von „reinen“ Legierungen sprechen, da Aluminium an der Luft passiviert wird, d.h. es bildet sich an der Oberfläche eine dünne Oxidschicht aus. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Spektren wider, denn hier zeigen sich Absorptionsbanden im $\tan\Psi$ -Spektrum, die man bei einem reinen Metall nicht erwarten würde und die auf das Aluminiumoxid zurückzuführen sind. Die $\tan\Psi$ -Werte aller Proben liegen nahe 1, wobei sich Al 99,5 % und AlMgSi1 am ähnlichsten sind, während das Spektrum von AC120 zu niedrigeren $\tan\Psi$ -Werten verschoben ist. Die intensivsten Banden und damit auch die dickste Schicht von Al_2O_3 zeigt AlMgSi1, am dünnsten ist sie bei AC120. Die Δ -Spektren liegen alle nahe -180° , auch hier zeigen Al 99,5 % und AlMgSi1 die größte Ähnlichkeit und das Spektrum von AC120 ist zu positiveren Werten verschoben. Interferenzbanden treten, wie bei dieser extrem dünnen Schicht auch nicht anders zu erwarten, nicht auf. Die Lage und Zuordnung der Absorptionsbanden der $\tan\Psi$ -Spektren ist der Tabelle 6-4 zu entnehmen.

Unter der Annahme eines reinen isotropen Mediums, wobei die Aluminiumoxidschicht vernachlässigt wurde, konnten die optischen Konstanten n und k direkt aus den ellipsometrischen Daten gewonnen werden. Die Ergebnisse der drei Legierungen sind in Abbildung 6-20 und 6-21 dargestellt. Diesen experimentellen Daten wurden Literaturwerte für Aluminium [99] gegenübergestellt. Wie aufgrund der $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren zu erwarten, sind sich Al 99,5 % und AlMgSi1 in ihren optischen Konstanten sehr ähnlich. AC120 weist um den Faktor 2 niedrigere Werte sowohl für n als auch für k auf. Die Brechungsindizes von Al 99,5 % und AlMgSi1 stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Die Literaturwerte für den Absorptionskoeffizienten liegen allerdings um ein vielfaches höher.

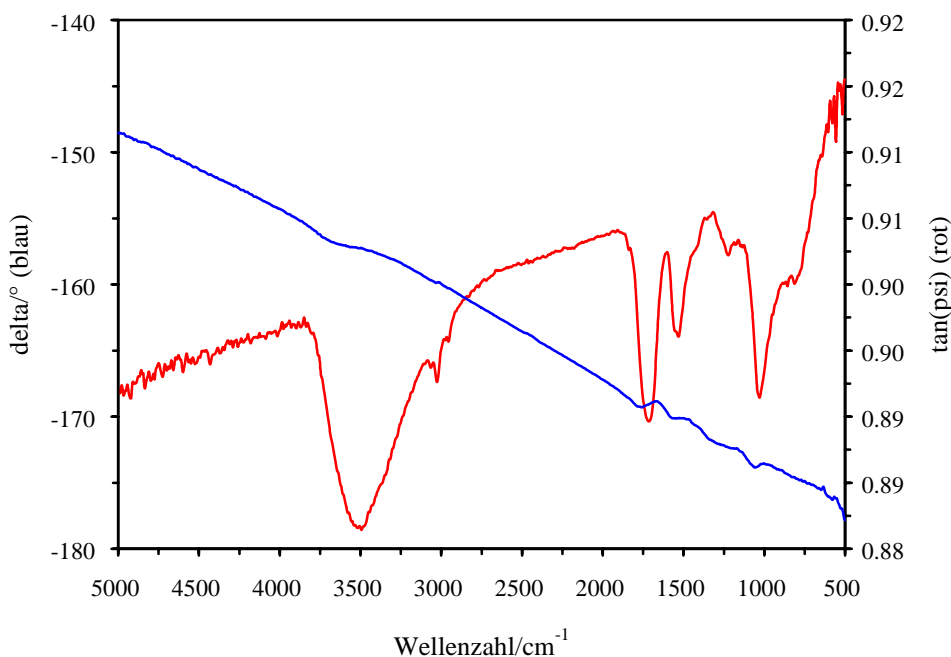
Simulationsrechnungen zeigten nun, daß die Unterschiede in den optischen Konstanten der Legierungen die unterschiedlichen Interferenzmuster in den Δ -Spektren nicht verursachen, denn um derart starke Effekte hervorzurufen hätten sich die optischen Konstanten von AlMgSi1 (Typ I) und Al 99,5 % (Typ II), die die beiden beschriebenen unterschiedlichen

Tabelle 6-4: Bandenzuordnung der $\tan\Psi$ -Spektren der „reinen“ Legierungen Al 99,5 %, AlMgSi1 und AC120.

Schwingungscharakter	Bindungstyp	Bandenlage / cm^{-1}		
		AlMgSi1	Al 99,5 %	AC120
$\nu(\text{AlO})$	Al — O-Al		667	
$\nu(\text{AlO})$	Al — O-Al	756	754	
$\nu(\text{AlO})$	Al — O-Al	713	714	
$\nu(\text{AlO})$	Al — O-Al	930	947	948
$\delta(\text{AlOH})$	Al — OH	1122	1116	
$\nu(\text{AlO})$	Al=O	1433	1439	
$\nu(\text{AlO})$	Al=O	1451	1462	1468
$\delta(\text{OH})$	AlO...H ₂ O	1614	1656	
				1741
$\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH})$		2854	2854	2852
$\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH})$		2926	2925	2924
$\nu(\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH})$		2965	2958	
$\nu(\text{OH})$	AlO...H ₂ O, AlO — H, Al—H	3394	3492	3443

Typen von Oxidschichten ausbilden, deutlicher unterscheiden müssen. Ebenfalls gegen diese These spricht, daß sich bei der Legierung AC120, deren n und k -Werte um die Hälfte niedriger sind als die von AlMgSi1, bei der Vermessung der anodisierten Probe gleichfalls ein Interferenzmuster des Typs I zeigt.

Ein direkter Einfluß des Al-Substrats über dessen optische Konstanten auf den Typ der ellipsometrisch gewonnenen Spektren ist daher auszuschließen. Da die Legierungsart eindeutig den Spektrentyp beeinflusst, kann dies nur bedeuten, daß die verwendete Aluminiumlegierung einen deutlichen Einfluß auf Aufbau und Struktur der Schicht beim Anodisationsprozeß ausübt und daß es letztendlich die daraus resultierenden Schichtcharakteristika sind, die in den Δ -Spektren in Form unterschiedlicher Typen von Interferenzmustern klar zum Ausdruck kommen.

**Abbildung 6-17:** $\tan\Psi$ - (rot) und Δ - (blau) Spektren von AlMgSi1 (Leg-AlMgSi1).

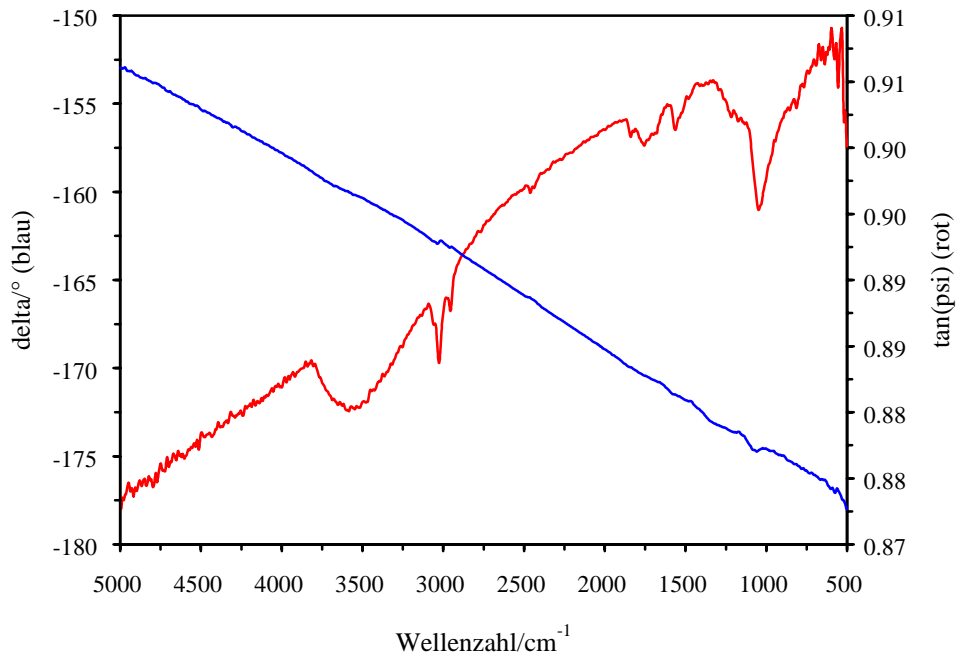


Abbildung 6-18: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren von Al 99,5 % (Leg-Al99,5).

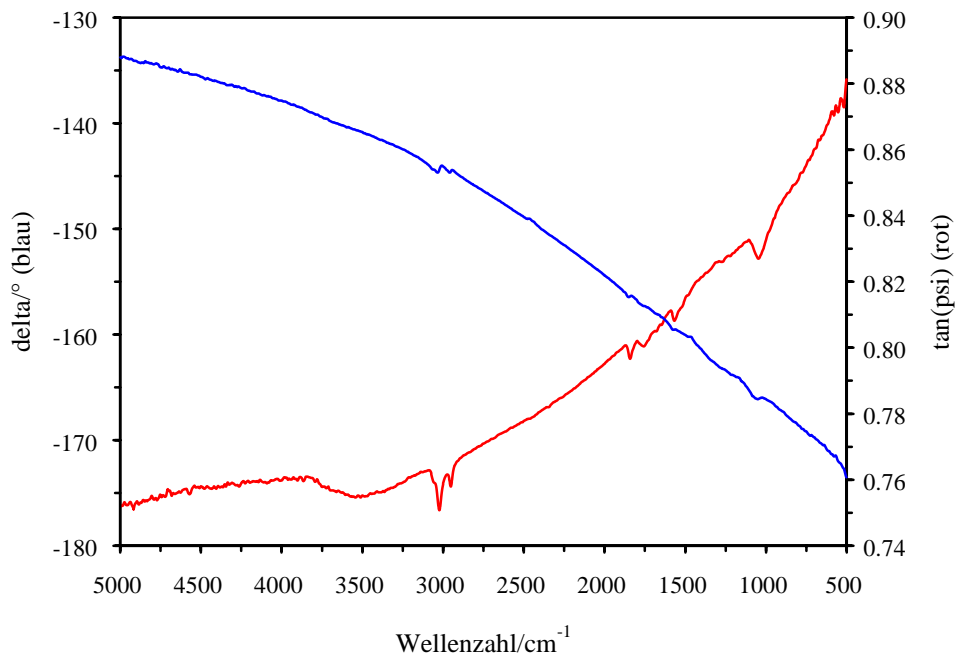


Abbildung 6-19: Tan Ψ - (rot) und Δ - (blau) Spektren von AC120 (Leg-AC120).

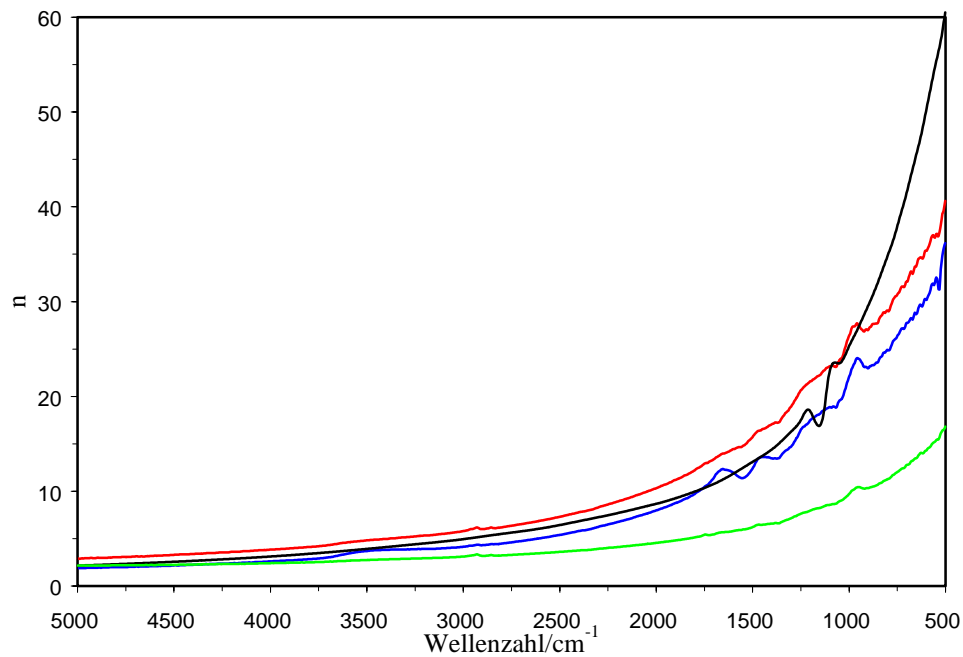


Abbildung 6-20: Brechungsindex n von AlMgSi1 (blau), Al 99,5 % (rot) und AC120 (grün) und Literaturwerte für Aluminium [99] (schwarz).

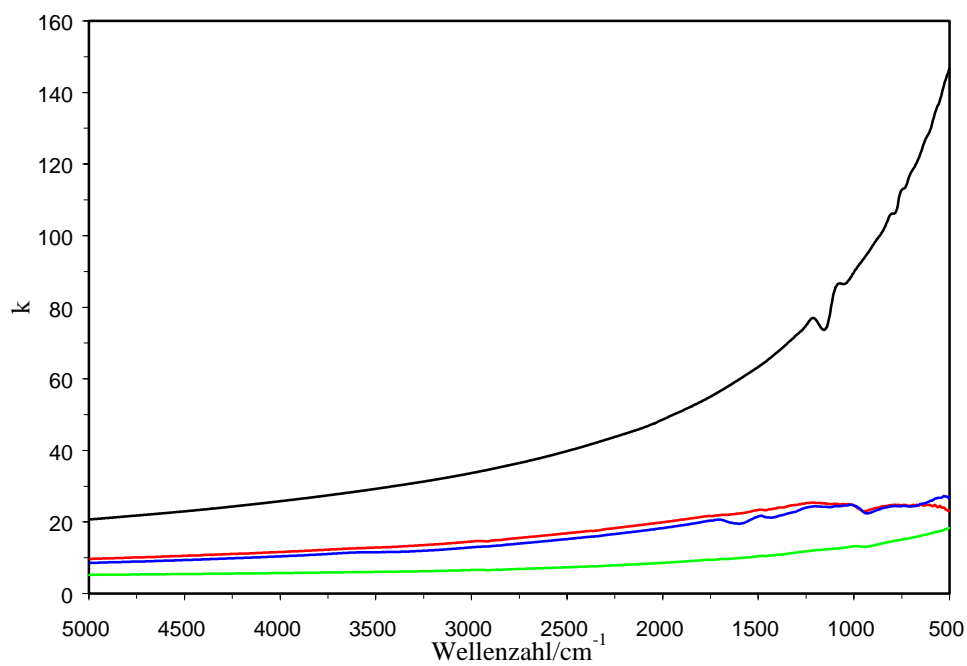


Abbildung 6-21: Absorptionskoeffizient k von AlMgSi1 (blau), Al 99,5 % (rot) und AC120 (grün) und Literaturwerte für Aluminium [99] (schwarz).

6.2.5 Simulationsrechnungen anhand von Schichtmodellen

Nur in dem einfachsten Fall einer isotropen kompakten Probe (wie z.B. reinem Aluminium, siehe 6.2.4) ist die direkte Bestimmung von n und k aus $\tan\Psi$ und Δ nach Gleichung 3-15 und 3-16 möglich. Bei den untersuchten Proben handelt es sich jedoch um Schichtsysteme. In diesem Fall muß die Probe durch ein adäquates Modell beschrieben werden, auf dessen Basis in einem iterativen Verfahren die gemessenen Spektren simuliert und so die optischen Konstanten ermittelt werden. Bei der Modellentwicklung müssen zunächst einige Vorüberlegungen angestellt werden.

Die wichtigste zu klärende Frage ist, was für ein Schichtsystem die Basis des Modells bilden soll. Vorstellbar sind zum einen ein 2-Schichtenmodell auf Aluminium, d.h. eine poröse Schicht über einer Sperrschicht - beide aus Al_2O_3 - auf einem Aluminiumsubstrat, wie es in der Literatur [3, 5, 17, 26] allgemein akzeptiert ist (siehe Abb. 3-7, S. 11). Denkbar wäre auch ein 2-Schichtenmodell mit einem Interface aus $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zwischen Al-Substrat und der Al_2O_3 -Deckschicht wie es DE LAET et al. propagieren [90-93] (siehe auch 4.2). Während allerdings die Deckschicht Dicken zwischen 20-30 μm aufweist, liegt die Dicke der Sperrschicht (oder auch eines $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interfaces) bei 10-15 nm. Das ist ein Faktor von 2000, und in diesem Zusammenhang scheint es fraglich, ob die Sperrschicht zumindest im Infraroten überhaupt einen merklichen Einfluß auf die ellipsometrischen Spektren besitzt. Ist dies nicht der Fall, dann wäre ein 1-Schichtmodell ausreichend.

Eine weitere wichtige zu klärende Frage ist die der für die optischen Konstanten des Al-Substrats einzusetzenden Werte. In dem vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten der verwendeten Legierungen AlMgSi1 und Al 99,5 \% untereinander sehr ähnlich sind. Beim Brechungsindex bestand diese Übereinstimmung auch gegenüber den Literaturwerten; bezüglich des Absorptionskoeffizienten war dies allerdings nicht der Fall. Es ist zu untersuchen, ob das Einsetzen dieser unterschiedlichen Daten in das Modellsystem einen Einfluß hat.

Um diese Fragen zu klären wurden 1- bzw. 2-Schichtenmodelle für die Probe GS-1 aufgestellt. Zur Bestimmung der optischen Konstanten der porösen Al_2O_3 -Schicht dienten die mit Hilfe des Wirbelstromverfahrens ermittelten Schichtdicken d als Grundlage. In einem iterativen Verfahren wurde dann der Interferenzabstand Δ_{IF} so angepaßt, daß eine möglichst optimale Übereinstimmung der Interferenzphase der modellierten $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren mit den experimentellen Daten erreicht wurde. Mit den so definierten Werten für d und Δ_{IF} konnte der zugehörige Brechungsindex der porösen Schicht mit Gleichung 3-18 berechnet werden. Für das 2-Schichtenmodell wurde eine Sperrschicht von 15 nm und ein Brechungsindex von 1.60 angenommen. Die Anpassung der Amplituden erfolgte für beide Schichtmodelle durch Variation der Werte für den Absorptionskoeffizienten k der Schichten. Sämtliche Rechnungen wurden mit speziell entwickelten Programmen zur Schichtenrechnung von Herrn Dr. Arnulf Röseler vom ISAS, Berlin unter MATLAB der Firma MATHWORKS durchgeführt.

Die Rechnungen bestätigten, daß die Berücksichtigung der Sperrschicht oder eines $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Interfaces von 15 nm im Modell keine Auswirkungen auf das Ergebnis hat und somit nicht erforderlich ist (Abb. 6-22 und 6-23). Die weiteren Rechnungen wurden daraufhin mit einem 1-Schichtmodell durchgeführt.

Um den Einfluß der optischen Konstanten des Aluminiumsubstrats auf die simulierten Spektren zu überprüfen, wurden für n und k unterschiedliche Werte eingesetzt und zwar zum einen die in Abschnitt 6.2.4 für AlMgSi1 und Al 99,5 \% ermittelten Werte, die sich insbeson-

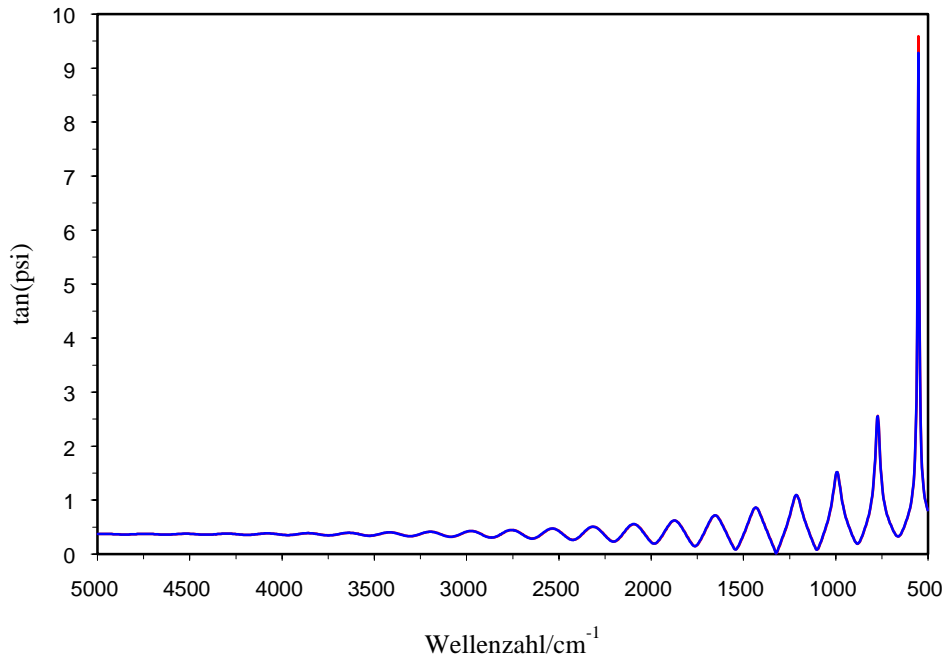


Abbildung 6-22: Mit einem 1- (rot) bzw. 2-Schichtenmodell (blau) simulierte $\tan\Psi$ -Spektren für die Probe GS-1. Optische Konstanten des Al-Substrats: Literaturwerte [99]. Parameter der Deckschicht: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{F}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$; Parameter der Sperrschicht: $d = 15 \text{ nm}$, $n = 1.60$.

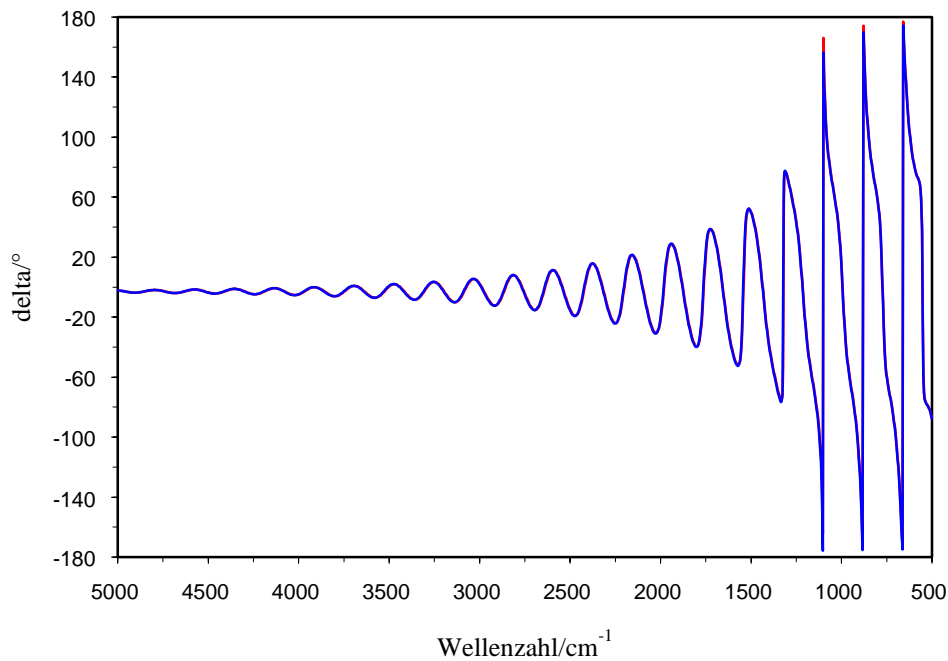


Abbildung 6-23: Mit einem 1- (rot) bzw. 2-Schichtenmodell (blau) simulierte Δ -Spektren für die Probe GS-1. Optische Konstanten des Al-Substrats: Literaturwerte [99]. Parameter der Deckschicht: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{F}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$; Parameter der Sperrschicht: $d = 15 \text{ nm}$, $n = 1.60$.

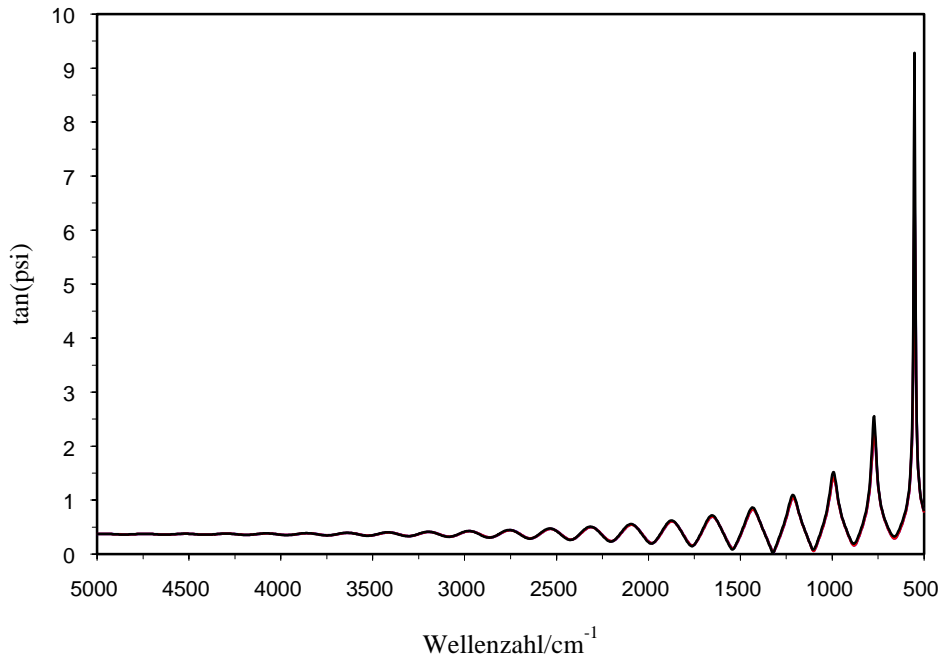


Abbildung 6-24: Mit einem 1-Schichtmodell simulierte $\tan\Psi$ -Spektren für die Probe GS-1. Optische Konstanten des Al-Substrats: AlMgSi1 (blau), Al 99,5 % (rot) und Literaturwerte [99] (schwarz). Schichtparameter: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{IF}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$.

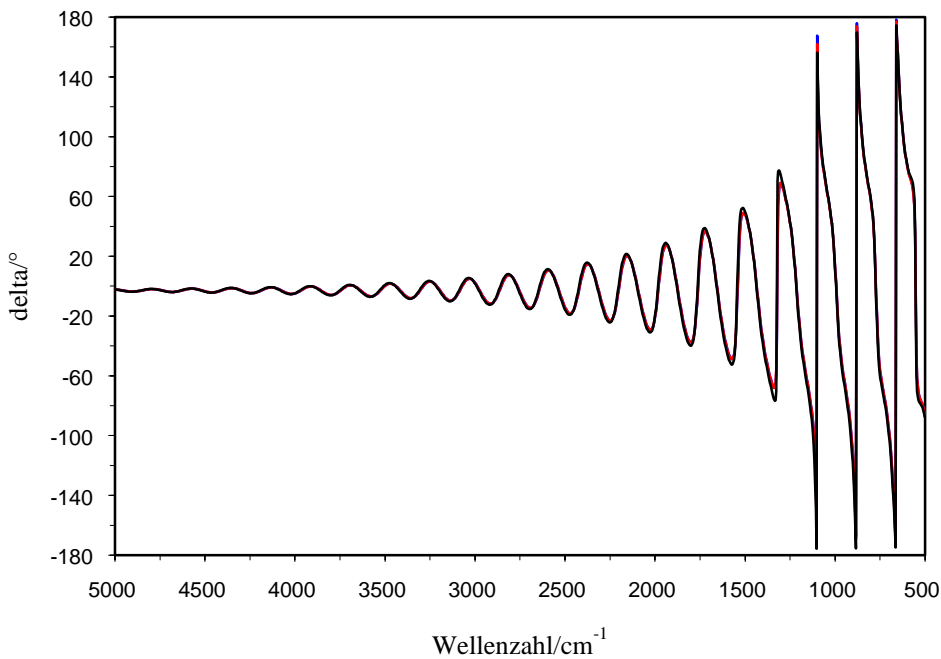


Abbildung 6-25: Mit einem 1-Schichtmodell simulierte Δ -Spektren für die Probe GS-1. Optische Konstanten des Al-Substrats: AlMgSi1 (blau), Al 99,5 % (rot) und Literaturwerte [99] (schwarz). Schichtparameter: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{IF}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$.

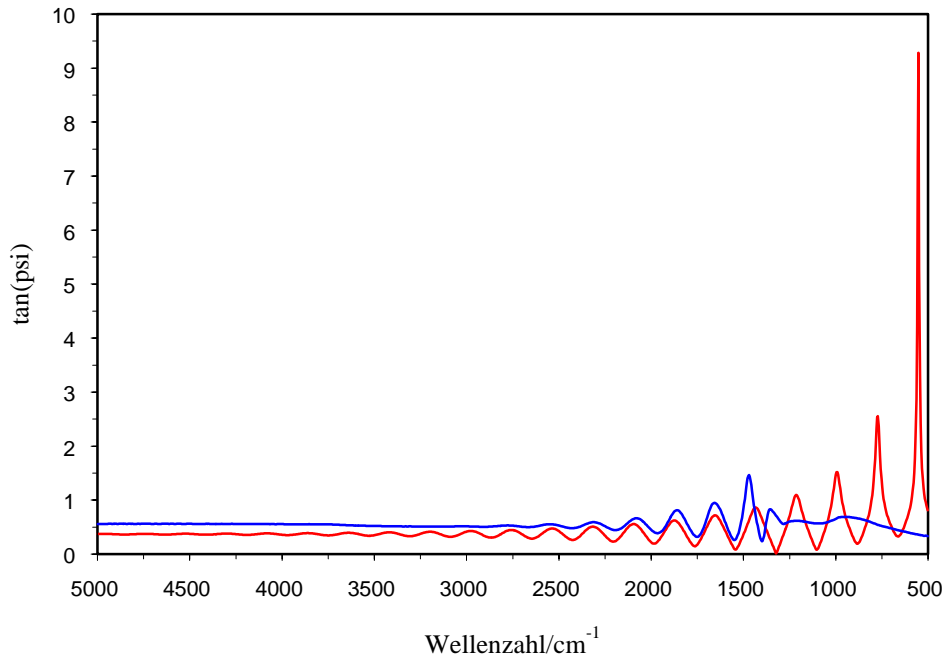


Abbildung 6-26: Simuliertes (rot) (Schichtparameter: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{IF}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$) und experimentelles (blau) $\tan\Psi$ -Spektrum der Probe GS-1.

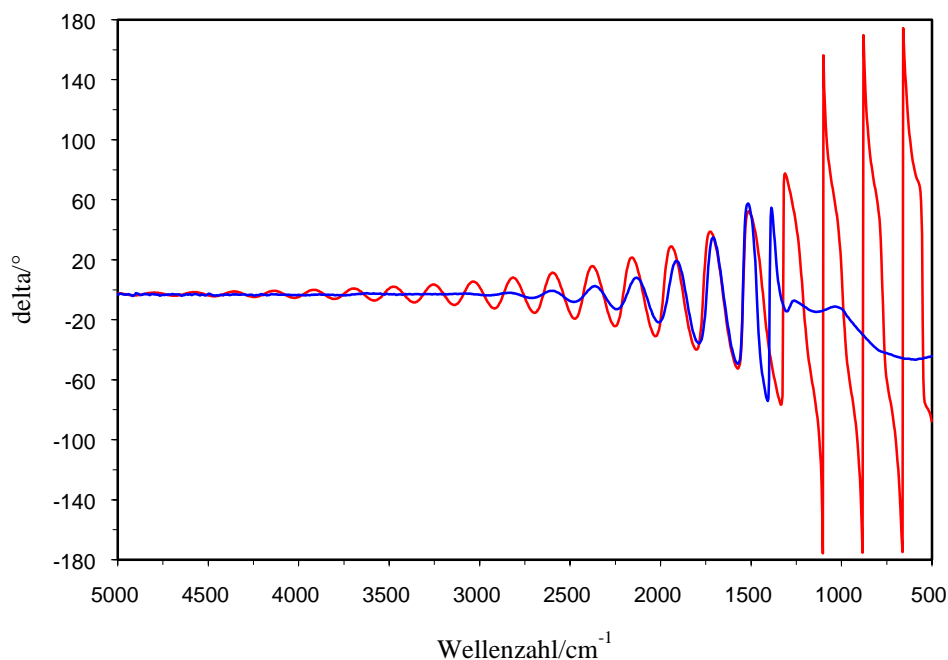


Abbildung 6-27: Simuliertes (rot) (Schichtparameter: $d = 19 \mu\text{m}$, $\Delta_{\text{IF}} = 221 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.52$ und $k = 0,04$) und experimentelles (blau) Δ -Spektrum der Probe GS-1.

dere bezüglich k deutlich unterscheiden und zusätzlich Literaturwerte [99] (siehe Abb. 6-20 und 6-21). Die Ergebnisse der 1-Schichtmodelle unter Verwendung der optisch verschiedenen Aluminiumsubstrate sind in Abbildung 6-24 und 6-25 dargestellt. Die simulierten $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren sind praktisch deckungsgleich, d.h. die Unterschiede der für die optischen Kon-

stanten des Al-Substrats eingesetzten Werte besitzen keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse. Bei der weiteren Modellentwicklung wurden daher Unterschiede der zugrunde liegenden Al-Legierungen ignoriert. Die Rechnungen wurden einheitlich mit den Literaturwerten durchgeführt.

Vergleicht man die mit dem 1-Schichtmodell simulierten $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren für die Probe GS-1 mit den experimentellen Daten (Abb. 6-26 und 6-27), so zeigt sich im Spektralbereich von 1500-2000 cm^{-1} eine recht gute Übereinstimmung. Außerhalb dieses Wellenzahlbereichs bestehen aber große Differenzen zwischen Modell und Experiment. Besonders im Bereich der Absorptionen des Aluminiumoxids kann das Modell in seiner bisherigen Form mit einem über den ganzen Spektralbereich konstantem n und k keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Und auch über 2000 cm^{-1} hinaus müssen weitere Anpassungen vorgenommen werden, die einkalkulieren, daß sowohl n (und damit auch Δ_{IF}) als auch k eine Funktion der Wellenzahl sind und keine Konstanten.

Diesen Aspekten wird Rechnung getragen, indem nicht mehr ein einziges Modell für den gesamten Wellenzahlbereich von 500-5000 cm^{-1} aufgestellt wird, sondern für spektrale Teilstücke separate Modelle erstellt werden. In diesen Teilstücken kann sowohl mit konstanten als auch mit variablem k gerechnet werden. Zur Berücksichtigung der Al_2O_3 -Absorptionen wurde ein Oszillatormodell (siehe 3.3.1 S. 21 f) in die Rechnungen eingebaut und an die experimentellen Daten angepaßt.

Die endgültige Anpassung der Modelle erfolgte durch einen visuellen Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Spektren.

Eine Berechnung der Anpassungsgüte der entwickelten Modelle erfolgte indem die Wurzel der Quadratsummen der Ordinatendifferenzen zwischen experimentellen und simulierten Spektren ermittelt und anschließenden mit der *Euklidischen Länge* des experimentellen Spektrums normiert wurden. Hiermit ergibt sich folgender Anpassungsfehler:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{mod}})^2}{\sum y_{\text{exp}}^2}} \quad (6-7)$$

Der optimale Wert für den Anpassungsfehler σ_m , d.h. wenn Experiment und Modell exakt übereinstimmen, wäre demnach 0. Zur Bestimmung von σ_m wurde nicht der gesamte Spektralbereich von 500-5000 cm^{-1} herangezogen; der Interferenzbereich zwischen 1300-3000 cm^{-1} wurde ausgeklammert. Eine Auswertung in diesem Bereich war nicht möglich, da die großen Sprünge, besonders in den Δ -Spektren, bei einer optischen Auflösung von 8 cm^{-1} nicht mehr korrekt aufzulösen sind, was zu einer Verfälschung bei der Berechnung des Anpassungsfehlers führt. Die Fehlerrechnung wurde aufgrund dessen auf die Spektralbereiche von 500-1300 cm^{-1} und 3000-5000 cm^{-1} begrenzt; nur für die Proben Weiß-3 (500-1200, 3000-3700 cm^{-1}) und 27 (500-1150, 3000-5000 cm^{-1}) wurden infolge etwas unterschiedlicher Interferenzbereiche leicht abweichende Spektralgebiete ausgewählt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die einzelnen Teilbereiche sind im Tabellenanhang verzeichnet, Tabelle 6-6 faßt die Ergebnisse zusammen und gibt die Fehler der Modelle an. Zum besseren Vergleich zwischen Experiment und Modell sind jeweils die experimentellen und simulierten $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren im Abbildungsanhang dargestellt. Exemplarisch zeigen die Abbildungen 6-28 bis 6-31 die Ergebnisse für eine Probe des Typs I (GS-1) und des Typs II (Color-0). In Abbildung 6-32 und 6-33 sind beispielhaft die ermittelten n - und k -

Werte für den gesamten Spektralbereich für die beiden Proben dargestellt, wobei sich die Diskontinuitäten durch den Wechsel zwischen Schichtmodell und Oszillatormodell ergeben.

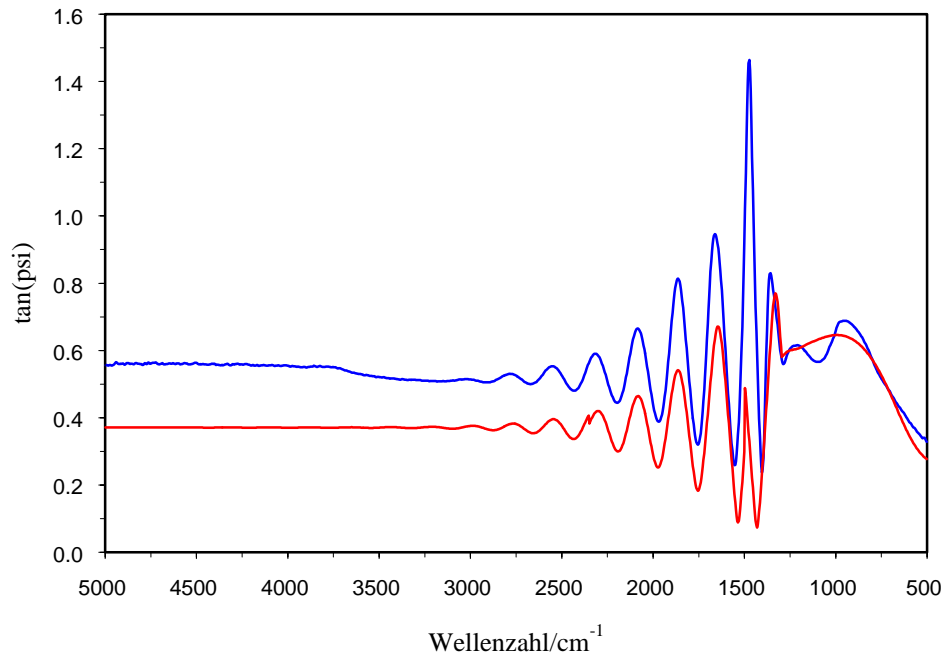


Abbildung 6-28: Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) $\tan\Psi$ -Spektrum der Probe GS-1.

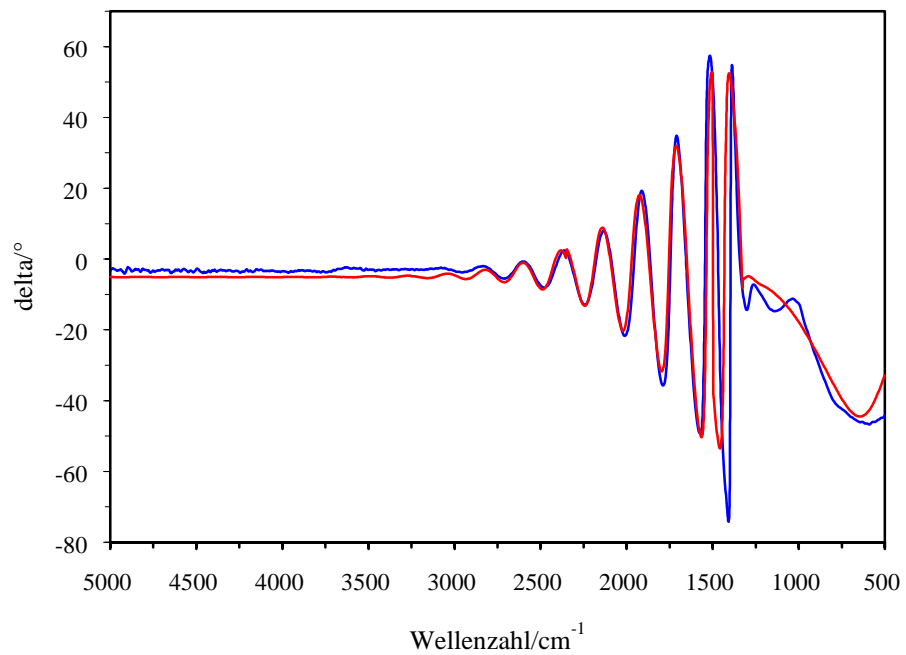


Abbildung 6-29: Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) Δ -Spektrum der Probe GS-1.

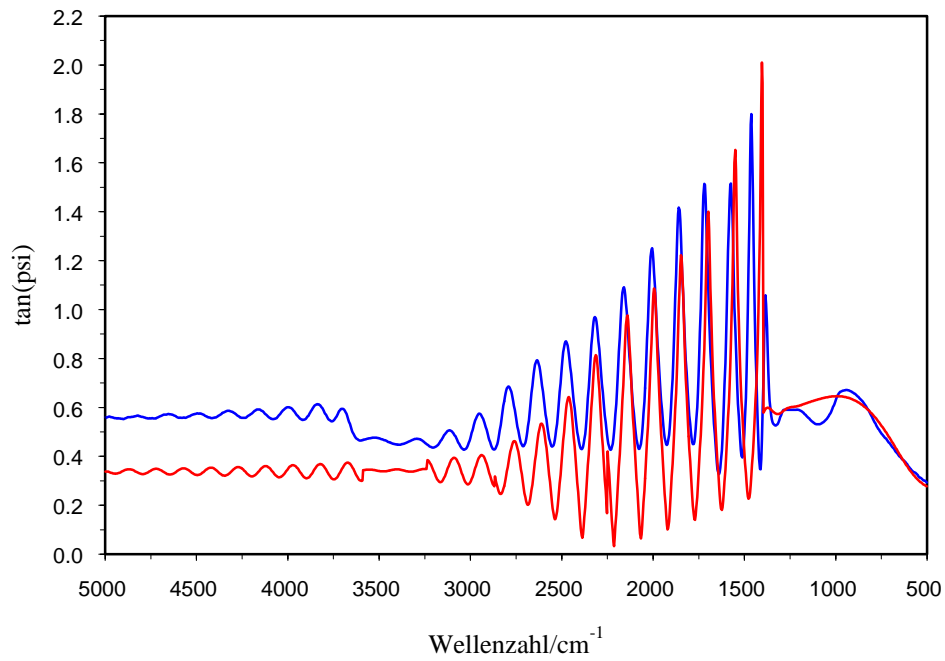


Abbildung 6-30: Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) $\tan\Psi$ -Spektrum der Probe Color-0.

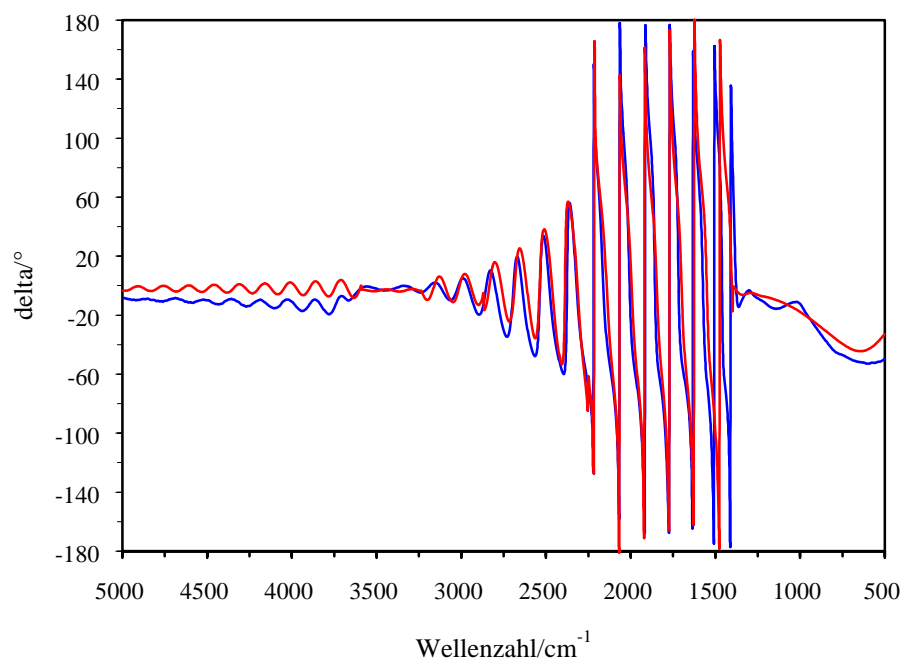


Abbildung 6-31: Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) Δ -Spektrum der Probe Color-0.

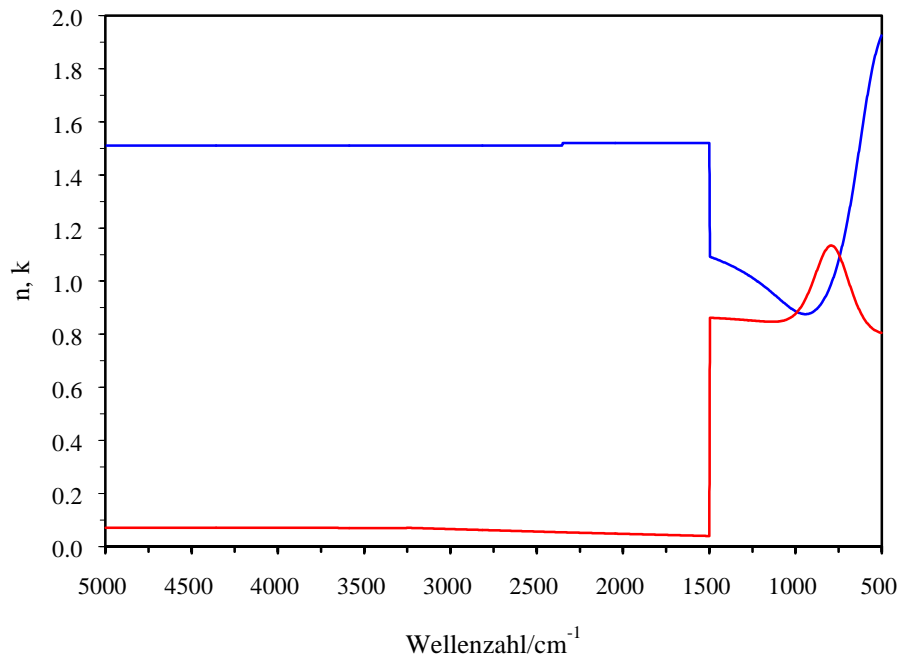


Abbildung 6-32: Mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelte n - (blau) und k -Werte (rot) der Probe GS-1.

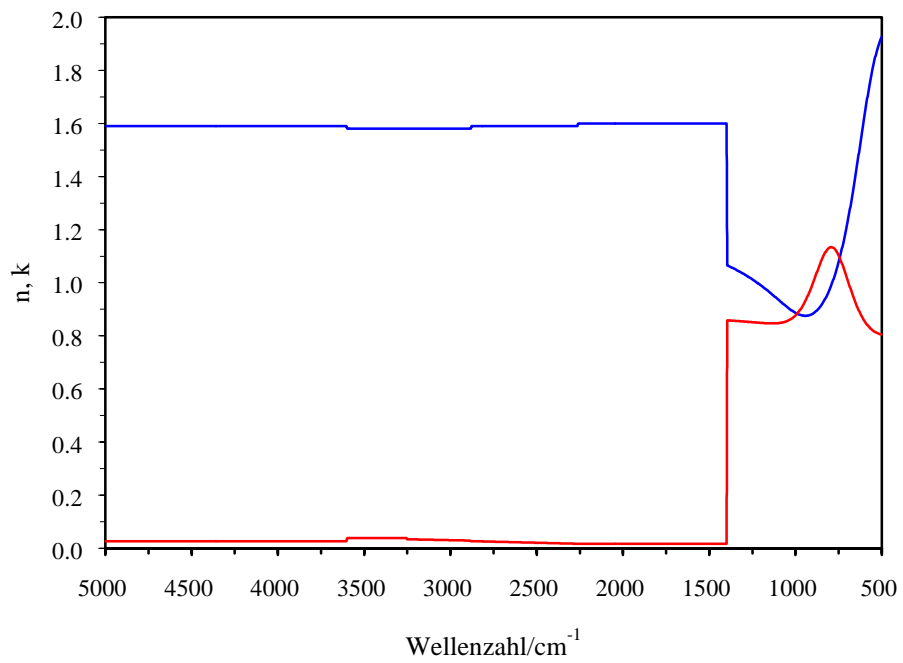


Abbildung 6-33: Mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelte n - (blau) und k -Werte (rot) der Probe Color-0.

Bei einem visuellen Vergleich der experimentellen und simulierten Spektren zeigen sich an manchen Stellen scheinbare Überschneidungen. Dies kommt durch die Zusammensetzung des gesamten Spektrums aus den modellierten Teilstücken mit unterschiedlicher Schichtparameter zustande. Auch wird ersichtlich, daß eine gute Anpassung in Bezug auf einen der beiden ellipsometrischen Parameter nicht unbedingt auch für den anderen gilt. Da es aber nur ein Modell gibt, aus dem sowohl $\tan\Psi$ als auch Δ ermittelt werden, muß ein Kompromiß gefunden werden. Außerdem sollte bei der Betrachtung der experimentellen und simulierten Spektren die sehr unterschiedliche Skalierung von $\tan\Psi$ als auch Δ berücksichtigt werden. Der Offset, der in den $\tan\Psi$ -Spektren besonders deutlich hervortritt, kommt durch die hohe Ordinatendehnung zustande.

Dies zeigt sich auch an den in Tabelle 6-6 angegebenen Anpassungsfehler der Modelle. Sie liegen zwischen 0,17-0,56. Während die Fehler für $\tan\Psi$ und Δ für die meisten Proben recht einheitlich sind, kommt es bei einigen Proben (Dün-1, Color-2, Color-5) zu stärkeren Diskrepanzen, wobei der Anpassungsfehler für das Δ -Spektrum immer wesentlich höher liegt. Dies ist trotz des schon eingeschränkten Auswertebereichs auf verbliebene Ordinaten sprünge zurückzuführen, die das Ergebnis negativ beeinflussen. Bei den unverdichteten weißanodisierten Proben Weiß-1 und Weiß-2 (siehe Abbildungsanhang) zeigt sich, daß hier Effekte auftraten, wie z.B. starke Anstiege in den $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren, die sich durch die bisherigen Modelle nicht beschreiben lassen und somit zu erhöhten Fehlern von bis zu 0,84 bei Δ führten.

Für den im Al_2O_3 -Absorptionsbereich von 500-1300 cm^{-1} modellierten Oszillator wurden die in Tabelle 6-5 angegebenen Parameter eingesetzt.

Tabelle 6-5: Oszillatorparameter.

Parameter	Oszillator 1	Oszillator 2
Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	600	650
Oszillatorstärke F / cm^{-2}	$5 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$
Dämpfungskonstante Γ / cm^{-1}	350	400
Brechungsindex (unendlich) n_∞	1.25	1.25

Bei dem eingesetzten Oszillatormodell handelt es sich um einen Doppeloszillator mit Resonanzwellenzahlen von 600 und 650 cm^{-1} . Die Werte für die Oszillatorstärke und die Dämpfungskonstante entsprechen denen eines starken Oszillators (siehe 3.3.1). Eine Bestätigung erhält das Oszillatormodell durch Literaturwerte der optischen Konstanten von Aluminiumoxid (hot pressed Alumina) [48] (Abb. 6-34). Der Absorptionskoeffizient zeigt Peaks bei 600 und ca. 650 cm^{-1} . Ein weiterer Peak bei 450 cm^{-1} kommt bei dem hier verwendeten Modell nicht mehr zum Tragen.

Dieses Oszillatormodell wurde für alle Proben eingesetzt, da sowohl in den IR-Reflexions- als auch den ellipsometrischen Spektren zwischen den einzelnen Proben keine signifikanten Unterschiede im Bereich der Al_2O_3 -Absorptionen auftraten. Ein Vergleich zwischen Experiment und Modell liefert für alle Proben zufriedenstellende Ergebnisse. Die über 1000 cm^{-1} auftretenden Banden in den experimentellen Spektren sind auf Schwingungen des Typs $\delta(\text{AlOH})$, die durch Wasser in den Schichten induziert werden, zurückzuführen. Außerdem treten überlagernde Interferenzeffekte auf. Da das Oszillatormodell aber kein Schichtmodell

beinhaltet, werden die Interferenzeffekte in den simulierten Daten in diesem Fall nicht berücksichtigt.

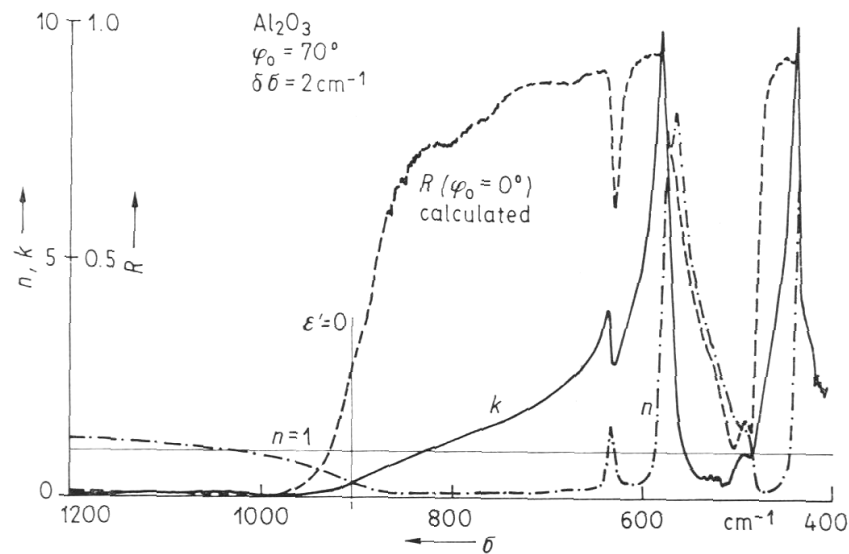


Abbildung 6-34: n und k -Spektrum für Aluminiumoxid (hot pressed Alumina, 99,9 %) [48]. R entspricht dem berechneten Reflexionsgrad. Die ellipsometrischen Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von 70° und einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt.

Mit Hilfe der so entwickelten Modelle konnten für den Wellenzahlbereich von $1300\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ die optischen Konstanten n und k bestimmt werden.

Vergleicht man die aus den Simulationsrechnungen ermittelten Brechungsindizes mit den direkt nach der Interferenzmethode erhaltenen Mittelwerten für n in den absorptionsfreien Bereichen, so stehen diese in guter Übereinstimmung. Zusammenfassend sollen daher hier noch einmal die wesentlichen Ergebnisse angeführt werden:

- Verdichtete Proben zeigen einen erhöhten Brechungsindex gegenüber unverdichteten. Besonders deutlich wird dies bei der verdichteten weißanodisierten Probe Weiß-3.
- Es gibt keinen signifikanten Unterschiede zwischen nichtgefärbten und gefärbten Proben.
- Die Spectrocolorproben II untereinander zeigen eine Variation des Brechungsindex in Abhängigkeit von den Produktionsparametern des Färbeverfahrens, die aber nicht mit den resultierenden Farben korreliert ist.
- Die Spectrocolorproben I fallen durch einerseits recht hohe (Color-A, -B, -E) andererseits sehr niedrige (Color-C, -D) Brechungsindizes auf.

Über den Brechungsindex hinaus liefern die ellipsometrischen Messungen Informationen über den Absorptionskoeffizienten k . Die berechneten Absorptionskoeffizienten der anodischen Schichten liegen zwischen $0,01\text{-}0,1$. Die k -Werte nehmen für alle Proben mit steigender Wellenzahl zu. Im Wellenzahlbereich der OH-Absorptionen zwischen $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ werden Maxima für k von $0,04\text{-}0,09$ erreicht. Verdichtete Proben (GS-2 - 5, Weiß-3, Color-3v, Color-6v, Color-9v) zeigen auch bei den Absorptionskoeffizienten leicht erhöhte Werte gegenüber unverdichteten Proben ($\approx 0,002$ Einheiten). Besonders auffällig ist aber, daß Proben des Typs I doppelt so hohe Absorptionskoeffizienten aufweisen wie Proben des Typs II. Auch die weißanodisierten Proben, die eine Sonderstellung einnehmen, zeigen sehr niedrige k -Werte, welche in der Größenordnung der Typ II-Proben liegen.

Tabelle 6-6: Zusammenfassung der Schichtparameter der Probenmodelle und Anpassungsfehler σ_m der entwickelten Modelle.

Probe	d / μm	n	k	$\Delta_{\text{IF}} / \text{cm}^{-1}$	σ_m	
					tan Ψ	Δ
Dün-1	7	1,40-1,51	0,046-0,1	606-690	0,19	0,37
GS-1	19	1,51-1,52	0,04-0,071	220-222	0,27	0,16
GS-2	19	1,57	0,058-0,09	209	0,29	0,25
GS-3	19	1,56	0,058-0,09	212	0,27	0,25
GS-4	19	1,53	0,054-0,09	217,5	0,26	0,19
GS-5	19	1,59	0,056-0,095	206	0,28	0,22
Weiß-1	37	1,56-1,68	0,021-0,03	97-108	0,49	0,81
Weiß-2	39	1,52-1,57	0,01-0,09	100-107	0,53	0,84
Weiß-3	37	1,69-1,77	0,023-0,07	90-96	0,26	0,37
Color-A	17	1,62-1,67	0,047-0,085	213-223	0,30	0,25
Color-B	27	1,65	0,044-0,06	137	0,27	0,21
Color-C	25	1,53-1,57	0,019-0,045	159-166	0,26	0,17
Color-D	23	1,46-1,49	0,021-0,055	188,6-196	0,19	0,18
Color-E	34	1,63	0,04-0,06	110-110,5	0,24	0,20
Color-0	26	1,58-1,59	0,017-0,038	150,5	0,32	0,39
Color-1	20	1,53-1,54	0,021-0,042	204-207	0,31	0,35
Color-2	25	1,60-1,62	0,018-0,055	152-155	0,37	0,56
Color-3	26	1,58-1,59	0,018-0,05	150-152,5	0,29	0,34
Color-3v	26	1,58-1,60	0,02-0,06	148,6-154	0,27	0,31
Color-4	23	1,58-1,62	0,026-0,06	164-170,5	0,28	0,21
Color-5	26	1,53-1,54	0,018-0,05	157,6-160	0,28	0,40
Color-6	24	1,56-1,59	0,022-0,055	162-167	0,27	0,20
Color-6v	24	1,56-1,59	0,024-0,06	162-169,5	0,24	0,26
Color-7	24	1,59-1,62	0,022-0,055	157,6-163	0,29	0,28
Color-8	23	1,60-1,65	0,022-0,05	160-167,5	0,33	0,35
Color-9	22	1,60-1,63	0,026-0,065	170-179	0,29	0,24
Color-9v	24	1,61-1,64	0,022-0,06	155,6-159	0,32	0,29
Color-10	23	1,60-1,63	0,021-0,047	163-167,5	0,31	0,32
Color-11	22	1,58-1,62	0,024-0,065	173-179	0,23	0,26
Color-12	24	1,54-1,57	0,019-0,045	166-171	0,28	0,28

Da im Wellenzahlbereich von $1300\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ außerhalb des Bereichs der OH-Schwingungen keine weiteren Schwingungsbanden auftreten, können die außerhalb des OH-Bandenbereiches auftretenden Werte von $k > 0$ nicht auf einen Absorptionseffekt zurückgeführt werden.

Ursache des durch k repräsentierten Strahlungsverlustes ist hier nicht Absorption, sondern ein Streuphänomen. Mit dieser These steht auch die Beobachtung in Einklang, daß die k -Werte zum Kurzwelligen hin zunehmen. Die Porenstruktur, die mit einem angenommenen Porendurchmesser von 15 nm im Vergleich zur Wellenlänge der IR-Strahlung von $2\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ sehr klein ist, kann zwar eine Rayleigh-Streuung induzieren, diese kann aber nicht die Hauptursache für den sich in k widerspiegelnden Streuverlust sein. Dagegen spricht, daß die mit dem Spectrocolorverfahren gefärbten Proben Color-1 - 12, bei denen in einem zweiten Elektrollysesschritt eine zusätzliche Aufweitung der Poren unter Abscheidung von Metallpartikeln stattgefunden hat, keine Unterschiede in ihren k -Werten gegenüber der ungefärbten Probe Color-0 aufweisen. Weder die Porenaufweitung noch die eingelagerten Metallpartikel haben demnach einen Einfluß auf das Streuverhalten der Proben. Auch die minimal erhöhten k -Werte der verdichteten gegenüber den unverdichteten Proben stützen diese Ansicht. Hätten die Poren einen gravierenden Effekt auf das Streuverhalten der Schicht, so würde man auf-

grund einer Füllung dieser vermeintlichen Streuzentren durch Böhmit eine drastischere Veränderung von k erwarten. Die minimal erhöhten k -Werte der verdichteten Proben lassen sich wahrscheinlich durch eine rauhere Probenoberfläche infolge des sich auch dort bildenden Böhmits erklären. Dennoch muß die Hauptursache für das Streuphänomen irgendwo anders liegen.

Wenn aber nicht die Porenstruktur für das Streuverhalten der Proben verantwortlich ist, so bleiben nur gröbere Inhomogenitäten innerhalb der Schichten als Ursache für die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten. Je gröber bzw. je mehr Inhomogenitäten in den Schichten auftreten, desto stärker streuen sie und desto höher sind die Streuverluste, also die k -Werte.

Dies bedeutet, daß die Aluminiumoxidschichten der Typ I-Proben eine inhomogenere Struktur aufweisen, als die Typ II-Proben. Wie schon gezeigt werden konnte, ist für die unterschiedliche Schichtstruktur der beiden Probentypen letztendlich die verwendete Aluminiumlegierung verantwortlich. Während die Legierung AlMgSi1 (Typ I-Proben) bis zu 4,55 % Fremdmetalle enthalten kann, wobei die Hauptbestandteile Silizium, Magnesium und Mangan sind, enthält die Legierung Al 99,5 % (Typ II-Proben) maximal 0,92 % Fremdmetalle mit den Hauptbestandteilen Eisen und Silizium (siehe Tab. 5-1). Vorstellbar wäre, daß der vergleichsweise höhere Anteil an Fremdmetallen bei der Legierung AlMgSi1 zu einer erhöhten Inhomogenität der Schichten führt. Denkbar wäre aber auch, daß speziell die Legierungszusätze Magnesium und Mangan, die bei der Legierung AlMgSi1 in hohem Maße enthalten sind, bei Al 99,5 % aber nur einen verschwindend geringen Anteil ausmachen, sich störend bei der Bildung der Aluminiumoxidschicht auswirken.