REDAKČNÍ RADA

Předseda: RNDr. Miloslav VYCHODIL, CSc., Meopta-optika, a.s., Přerov

Členové: RNDr. Ing. Ján BARTL, CSc., ÚM SAV, Bratislava, doc. Dr. RNDr. Zdeněk BOUCHAL, UP, Olomouc, Ing. Igor BREZINA, Bratislava, Ing. Jan DUPÁK, CSc., ÚPT AV ČR, Brno, prof. Ing. Pavol HORŇÁK, DrSc., STU, Bratislava, Ing. Libor HOVORKA, H&H hodinářská s.r.o., Nové Město nad Metují, prof. RNDr. Miroslav HRABOVSKÝ, DrSc., SLO UP a FZÚ AV ČR, Olomouc, RNDr. Vladimír CHLUP, Olomouc, RNDr. Lubomír JASTRABÍK, CSc., FZÚ AV ČR, Praha, RNDr. Karol KAROVIČ, DrSc., Předsednictvo SAV, Bratislava, RNDr. Pavel KLENOVSKÝ, Český metrologický institut, Brno, RNDr. Josef KRÁSA, CSc., FZÚ AV ČR, Praha, Ing. Jiří KRŠEK, VUT, Brno, RNDr. Vojtěch KŘESÁLEK, CSc., UTB, Zlín, Ing. Jan KŮR, Mesing, spol. s r.o., Brno, doc. Ing. Martin LIBRA, CSc., ČZU, PRA-HA, prof. RNDr. Miroslav LIŠKA, DrSc., VUT, Brno, RNDr. Zdeněk LOŠŤÁK, Meopta-optika, a.s., Přerov, doc. Ing. Petr LOUDA, CSc., TU, Liberec, Ing. Vladimír MATELA, Meopta-optika, a.s., Přerov, prof. RNDr. Jan PEŘINA, DrSc., UP, Olomouc, prof. Ing. Jaromír PIŠTORA, CSc., VŠB - TU, Ostrava, prof. RNDr. Ing. Jaroslav POSPÍŠIL, DrSc., UP, Olomouc, Jan ŘÍDKÝ, CSc., FZÚ AV ČR, Praha, RNDr. Dagmar SENDERÁKOVÁ, CSc., UK, Bratislava, prof. Ing. Karel STUDENOVSKY, DrSc., ČVUT, Praha, prof. RNDr. Anton ŠTR-BA, CSc., UK, Bratislava

Gerd HÄUSLER, Lehrstuhl für Optik, Universität Erlangen - Nürnberg, Erlangen (Germany), Michael J. LALOR, Liverpool John Mooros University, U. K.; Paul RAUSNITZ, TCI New York, U. S. A.; Gisbert O. SCHAUER, Sylvania Lighting International, Erlangen, Germany; Rodney J. SOUKUP, University of Nebraska-Lincoln, U. S. A.; M. C. TEICH, Boston University, U. S. A.; Emil WOLF, University of Rochester, U. S. A.

JEMNÁ MECHANIKA A OPTIKA

Vydává Fyzikální ústav Akademie věd České republiky za spoluúčasti The International Society for Optical Engineering (SPIE/CS) v Nakladatelství Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky.

Ředitel FZÚ AV ČR: Ing. Karel JUNGWIRTH, DrSc.

Odpovědný zástupce vydavatele: Jan ŘĺDKÝ, CSc. Šéfredaktor: dipl. tech. Jaroslav NEVŘALA

Adresa redakce v Olomouci (předplatné, nakladatelské služby):

SLO UP a FZÚ AV ČR, Tř. 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc,

tel.: 585 631 576, fax: 585 631 531, e-mail: pelclova@optnw.upol.cz Adresa redakce v Přerově (šéfredaktor): Kabelíkova 1, 750 02 Přerov, tel.: 581 242 151, mobil: 776 011 925, fax: 581 242 222.

Otisk povolen se svolením redakce a se zachováním autorských práv. Nevyžádané materiály se nevrací. Za původnost a správnost příspěvků odpovídají autoři.

Předplatné: Celoroční 420,- Kč/rok. Ceny jsou jednotné pro Českou i Slovenskou republiku. Do všech ostatních zemí je časopis JMO distribuován za jednotnou cenu 10 EUR/ks. Pro členy SPIE/CS činí předplatné 120,- Kč/rok. Předplatné pro studenty Bc., Mgr., Ph.D. a studenty středních škol při osobním odběru činí 120 Kč/rok; v případě zasílání poštou 300,- Kč/rok.

Rozšiřuje vydavatel, Podniková prodejna Meopta-optika, a.s., Přerov, Kabelíkova 1, 750 02 Přerov a KNIHKUPECTVÍ ACADEMIA, Václavské nám. 34, 110 00 Praha 1.

V Slovenské republice je kontaktní místo: prof. RNDr. Anton Štrba, CSc., katedra experimentálnej fyziky FMFI UK, Mlynská dolina F2/148, SK - 842 48 Bratislava, tel.: 00421 7 65 426 706, e-mail: Strba@fmph.uniba.sk

V Slovenské republice rozšiřuje a objednávky přijímá:

prof. Ing. Ivo Čáp, CSc., Žilinská univerzita - FPV, Hurbanova 15, SK - 010 26 Žilina, tel.: +421 415 136 350, e-mail: ivo.cap@fpv.utc.sk **Tiskne** TYPOservis Holešov, Masarykova 650, 769 01 Holešov, tel.: 573 398 746, e-mail: typoservis@iol.cz

Inzerce: redakce, Kabelíkova 1, 750 02 Přerov,

tel.: 581 242 151, mobil: 776 011 925, fax: 581 242 222. Odborné články jsou lektorovány.

© JEMNÁ MECHANIKA A OPTIKA 2005

JEMNÁ MECHANIKA A OPTIKA

VĚDECKO-TECHNICKÝ ČASOPIS ROČNÍK 50 9/2005

OBSAH

| Fotorezist jako záznamový materiál pro holografickou difraktivní optiku (M. Miler, I. Aubrecht) |
|---|
| Přírůstky do knihovny SPIE/CS 254 |
| Specifikace některých běžných kysličníků železa pomocí jejich optických spekter a barev (J. Pospíšil, J. Hrdý) 255 |
| Profilometrie povrchů kompozitních materiálů (M. Hrabovský, M. Kopřiva, R. Kubínek, M. Vůjtek, P. Pírek)262 |
| Magneto-optické měření amorfních pásků Co₆₆Fe₄B₁₅Si₁₅ (O. Životský, K. Postava, L. Kraus)265 |
| Technologické postupy ve výrobě přesných asférických ploch (V. Giggel, T. Köhler, D. Liedtke, G. Ullrich, C. Weber)268 |
| Technický slovník naučný 271 |
| FESTO - trendy v automatizaci? (Z. Haumer)272 |
| Určenie svetelného toku zdrojov (P. Horňák) |
| Veletrh SMART AUTOMATION AUSTRIA je úspěšný (jpe)274 |
| Z technické knihovny (J. Novák)274 |

Obsah časopisu Jemná mechanika a optika je uveden na internetu: **http://jmo.fzu.cz**

Informace o předplatném podá, objednávky přijímá, objednávky do zahraničí vyřizuje: SLO UP a FZÚ AV ČR, Tř. 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, tel.: 585 223 936, fax: 585 631 531.

Cena čísla 40 Kč včetně DPH

ADVISORY BOARD

Chairman: Miloslav VYCHODIL - Meopta-optika, a.s., Přerov (Czech Rep.) Members: Ján BARTL - Inst. of Measurement Science Slovak Academy of Sciences, Bratislava (Slovak Rep.), Zdeněk BOUCHAL - Palacky Univ. (Czech Rep.), Igor BREZINA - Bratislava (Slovak Rep.), Jan DUPÁK - Inst. of Scientific Instruments of Czech Academy of Science, Brno (Czech Rep.), Pavol HORŇÁK - Slovak Tech. Univ., Bratislava (Slovak Rep.), Ing. Libor HOVORKA, H & H hodinářská s.r.o., Nové Město nad Metují, Miroslav HRABOVSKÝ - Joint Lab. of Optics of Palacky Univ. and Inst. of Physics of Czech Academy of Science, Olomouc (Czech Rep.), Vladimír CHLUP - Olomouc (Czech Rep.), Lubomír JASTRABÍK - Inst. of Physics of Czech Academy of Science, Praha (Czech Rep.), Karol KAROVIČ - Presidium of the Slovak Academy of Science, Bratislava (Slovak Rep.), Pavel KLENOVSKÝ - Czech Metrology Inst., Brno (Czech Rep.), Josef KRÁSA - Inst. of Physics of Czech Academy of Science, Praha (Czech Rep.), Jiří KRŠEK - Tech. Univ., Brno (Czech Rep.), Vojtěch KŘESÁLEK - Tomas Bata Univ. in Zlín (Czech Rep.), Ing. Jan KŮR, Mesing, spol. sr.o., Brno (Czech Rep.), Martin LIBRA - Czech Univ. of Agric, Praha (Czech Rep.), Miroslav LIŠKA - Tech. Univ., Brno (Czech Rep.), Zdeněk LOŠŤÁK - Meopta-optika, a.s., Přerov (Czech Rep.), Petr LOUDA - Tech. Univ., Liberec (Czech Rep.), Vladimír MATELA - Meopta--optika, a.s., Přerov (Czech Rep.), Jan PEŘINA - Palacky Univ., Olomouc (Czech Rep.), Jaromír PIŠTORA - Tech. Univ., Ostrava (Czech Rep.), Jaroslav POSPÍŠIL - Palacky Univ., Olomouc (Czech Rep.), Jan ŘÍDKÝ - Inst. of Physies of Czech Academy of Science, Praha (Czech Rep.), Dagmar SENDERÁKOVÁ - Comenius Univ., Bratislava (Slovak rep.), Karel STUDENOVSKÝ - Czech Tech. Univ., Praha (Czech Rep.), Anton ŠTRBA - Comenius Univ., Bratislava (Slovak Rep.),

Gerd HÄUSLER, Lehrstuhl für Optik, Universität Erlangen - Nürnberg, Erlangen (Germany), Michael J. LALOR, Liverpool John Mooros University, U.K.; Paul RAUSNITZ, TCI New York, U.S.A.; Gisbert O. SCHAUER, Sylvania Lighting International, Erlangen, Germany; Rodney J. SOUKUP, University of Nebraska-Lincoln, U. S. A.; M. C. TEICH, Boston University, U. S. A.; Emil WOLF, University of Rochester, U.S.A.

FINE MECHANICS AND OPTICS

Published by Institute of Physics Academy of Sciences of the Czech Republic under participation of The International Society for Optical Engineering (SPIE/CS) in the Publishing House of the Institute of Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic.

Director of Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic: Karel JUNGWIRTH

Editor: Jan ŘÍDKÝ

Managing Editor: Jaroslav NEVŘALA

Address of the Editor's office in Olomouc (subscription, publisher services): SLO UP a FZÚ AV ČR, Tfi. 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, Czech Republic, phone: ++420 585 631 576, fax: ++420 585 631 531, e-mail: pelclova@optnw.upol.cz

Address of the Editor's office in Přerov (Managing Editor): Kabelíkova 1,750 02 Přerov, Czech Republic.

Reproduciton only with permission of the Editor and under observing the copyright. Unasked manuscripts are not sent back. The authors are responsible for originality and correctness of their contributions.

Subscription fee: Annual fee is 420,- CZK. This price of subscription is the same for both Czech and Slovac Republics. Fine Mechanics and Optics journal is distributed into other countries for uniform price 10 EUR/Pcs. For members of SPIE/CS the annual subscription fee is 120,- CZK. For Bc., Mgr., Ph.D. and secondary school students the subscription fee is 120,-CZK per year, annual subscription including postage is 300,- CZK.

Distribution: by the Publisher, Company Sales shop of Meopta-optika, a.s., Pfierov, Kabelíkova 1, 750 02 Pfierov, Czech Republic.

Contact place for the Slovak Republic: Anton Štrba, Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynská dolina F2/148, SK - 842 15 Bratislava, phone: 00421 7 65 426 706, e-mail: strba@fmph.uniba.sk

Printing: TYPOservis Holešov, Masarykova 650, CZ-769 01 Holešov, phone: 573 398 746 (from abroad: ++420 573 398 746).

e-mail: typoservis@iol.cz

Advertising: editor's office, Kabelíkova 1, CZ-750 02 Přerov, fax: 581 242 222.

Papers are reviewed.

© FINE MECHANICS AND OPTICS 2005

FINE MECHANICS AND OPTICS

SCIENTIFIC-TECHNICAL JOURNAL VOLUME 50 9/2005

CONTENTS

| Photoresist as a recording material for holographic diffractive optics (M. Miler, I. Aubrecht)247 |
|--|
| Recent acquisitions of the SPIE/CS library 254 |
| Specification of some common iron oxides by their optical spectra and colours (J. Pospíšil, J. Hrdý) |
| Surface profilometry of composite materials (M. Hrabovský, M. Kopřiva, R. Kubínek, M. Vůjtek, P. Pírek)262 |
| Magneto-optical measurements of amorphous strips Co₆₆Fe₄B₁₅S i ₁₅ (O. Životský, K. Postava, L. Kraus) |
| Technological processes in the production of precise aspherical surfaces (V. Giggel, T. Köhler, D. Liedtke, G. Ullrich, C. Weber) |
| Technical lexicon271 |
| FESTO - Trends in automation? (Z. Haumer) |
| Determination of light flux (P. Horňák)273 |
| |

The fair SMART AUTOMATION AUSTRIA is successful (jpe)......274

You can also find the contents of the Journal on Internet: http://jmo.fzu.cz

Information on subscription rate and on ordering gives the SLO UP a FZÚ AV ČR, Tř. 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, tel.: 585 223 936. fax: 585 631 531.

Price for single copy: 40 Kč incl. VAT

Fotorezist jako záznamový materiál pro holografickou difraktivní optiku

Fotorezist jako jeden z velmi významných materiálů pro záznam holografických difrakčních struktur je vyšetřován zejména z hlediska vyvíjení reliéfního profilu během fotochemického vyvolávání po expozici v interferenčním poli formovaném pro dané účely.

1. ÚVOD

Fotosenzitivní materiály nazývané fotorezisty jsou velmi široce užívané pro maskování v polovodičovém průmyslu při výrobě mikroelektronických obvodů a tištěných plošných spojů k ochraně vybraných ploch polovodičů a jiných povrchů proti chemickému účinku leptacích lázní. Obvykle je potřebný geometrický obrazec opticky promítnut na povrch pokrytý fotorezistovou vrstvou skrz amplitudovou masku tohoto obrazce. Po expozici je obrazec fotochemicky vyvolán a podle charakteru fotorezistu jsou buď místa osvětlená odhalena odleptáním vrstvy (pozitivní typ fotorezistu) nebo naopak jsou odhalena místa neosvětlená (negativní typ). Zvýšená schopnost vyvolávání čili leptání fotorezistu je dána u pozitivního typu fotorezistu narušením jeho chemických vazeb světlem. U negativního fotorezistu naopak světlo vazby zesílí. Odhalené části povrchu podložky pod fotorezistovou vrstvou je pak možno dále leptat ve vhodných lázních, které naopak nenarušují celistvost ochranné vrstvy zbylého fotorezistu. V tomto klasickém využití je vyvoláváním odstraněna celá tloušťka vrstvy fotorezistu, takže výsledný efekt má binární charakter a přitom příliš nezáleží na přesném stanovení dózy ozáření. Je třeba jen stanovit minimální expozici, aby bylo dosaženo uvedeného cíle.

Fotorezistová vrstva však při vyvolávání uskutečňovaném leptáním povrchu nemusí být odleptána až na dno, ale vhodným dávkováním expozice a vyvolávání může být dosaženo pouze modulace reliéfu povrchu. Takto získaná povrchová modulace pak může v optické aplikaci sloužit jako fázový filtr, protože jak procházející světlo tak světlo odražené bude fázově modulováno. Jestliže výškový rozdíl reliéfu je *h* a světlo má vlnovou délku ve vakuu λ , pak při průchodu světla takovým filtrem bude fázový skok $\Delta \varphi = (2\pi/\lambda)(n-1)h$, kde *n* je index lomu materiálu filtru. Pro odraz ze strany vzduchu je fázový skok $\Delta \varphi = (2\pi/\lambda)2h$, zatím co pro odraz ze strany materiálu platí $\Delta \varphi = (2\pi/\lambda)2nh$. Porovnáním uvedených tří vztahů lze zjistit, jak efektivní jsou různé varianty. Pro danou hloubku h je největší fázový skok u odrazu ze strany materiálu, zatím co nejmenší je u průchodu filtrem.

Uvedené skutečnosti vytvoření fázového modulátoru modulací povrchového reliéfu na fotorezistové vrstvě lze využít v holografickém záznamu. Pravděpodobně prvním, kdo s úspěchem užil fotorezistu pro holografický záznam mřížkové struktury byl N. K. Sheridon [1] v r. 1968. Vytvořil blejzovanou reliéfní mřížku expozicí fotorezistové vrstvy v interferenčním poli s interferenčními plochami orientovanými pod velmi malým úhlem k povrchové rovině vrstvy. Pak se objevily první základní práce o fotorezistu jako záznamovém materiálu [2-4], v nichž byly uvedeny hlavní záznamové charakteristiky materiálu a analyzovány vlastnosti získaných mřížkových struktur.

V té době byla na optické reliéfní mřížky se sinusovým profilem, které vznikají holografickou expozicí fotorezistu, aplikována teorie Ramanovy-Nathovy difrakce. Tato teorie je platná pro tenké fázové mřížky s objemovou modulací a u reliéfních mřížek jde o mělký profil. Podstata této teorie je shrnuta v Dodatku k této kapitole. Z teoretické hodnoty maximální difrakční účinnosti, která činí necelých 34 %, někteří pracovníci mylně předpokládali, že reliéfní mřížky obecně nemají z tohoto důvodu dostatečnou perspektivu. Neuvědomovali si, že teorie platí jen pro mělký profil, ale nic nebrání tomu, aby se v praxi vytvořil hlubší profil, ba dokonce velmi hluboký profil [5-7], který je popsán teorií hlubokých objemových mřížek [8]. Mřížky s profilem mezi mělkým a hlubokým však není možno popsat jednoduchou teorií s explicitními výslednými vztahy.

Účelem této kapitoly je shrnout experimentální výsledky a teoretickou analýzu vyšetřování chování fotorezistu při holografickém záznamu mřížkových struktur vhodných pro vytváření holografických optických prvků.

2. POSTUPNÉ VYVOLÁVÁNÍ A INTERFERENČNÍ EFEKTY

Při procesu vyvolávání fotorezistu je obvyklé, že stejně jako u jiných záznamových materiálů je mechanismus tvorby reliéfu popsán převodní křivkou, která udává závislost tloušťky odleptané vrstvy na expozici. Přitom expozicí rozumíme součin intenzity ozařování a času. Tento přístup, který se zakládá na konstantní vyvolávací dóze a změnách expozice, není příliš výhodný pro přípravu holografických difrakčních struktur, protože změny expozice se realizují obtížněji než změny při vyvolávání. Vedle změn koncentrace vyvolávací lázně jde především o dobu vyvolávání, kde lze jednak zajistit vysokou reprodukovatelnost a přesnost stanovení doby. Mnohem závažnější předností je však možnost monitorovat vývoj reliéfu během vyvolávání difrakcí monochromatického záření HeNe laseru, který emituje světlo v červené části spektra $\lambda = 633$ nm, na kterou není fotorezist vůbec citlivý.

Při vyvolávání je však velmi důležitá reprodukovatelnost působení vývojky v tvořícím se reliéfu. Protože se vývojka velmi rychle vyčerpává, je třeba vhodným pohybem vzorku v roztoku nebo naopak cirkulací roztoku zajistit obměnu vývojky ve styku s reliéfem. Při monitorování vývinu reliéfu během vyvolávání musí být samozřejmě vzorek v klidu a pohybovat se roztok. Přitom je však velmi obtížné zajistit takovou cirkulaci, aby turbulence neovlivňovaly šíření paprsku HeNe laseru. Po delším výzkumu bylo v naší laboratoři upuštěno od tohoto způsobu monitorování, protože bylo nemožné dosáhnout reprodukovatelných výsledků. Byl zvolen způsob přerušovaného vyvolávání s vysušením vzorku a následným změřením difrakční účinnosti. Tento způsob má dále výhodu v tom, že je možno měřit více difrakčních řádů, při různých úhlech dopadu a měnit i jiné podmínky měření. Nevýhodou je samozřejmě značná zdlouhavost celého cyklu vyvolávání.

Jak již bylo uvedeno, v režimu odrazu je účinek reliéfu mnohem větší než v režimu průchodu záření, a proto se při měření difrakční účinnosti během přerušovaného vyvolávání ujal režim odrazu. Navíc byl tento režim zvolen také proto, že korespondoval s převážným zaměřením na reflexní mřížky.

Zdálo by se, že převážná část záření v difraktovaných řádech v reflexním režimu je dána difrakcí na reliéfu mřížky a odraz od rozhraní fotorezistové vrstvy a podložky bude zanedbatelný pro



Obr. 1 Schéma odrazu a difrakce na reliéfní dielektrické mřížce

nepatrný rozdíl indexů lomu. Odraz od zadního rozhraní podložky a vzduchu se eliminoval černou absorpční vrstvou. Ukázalo se však, že tomu tak není a interference je dobře pozorovatelná. Na *obr. 1* je schéma odrazu a difrakce, přičemž index lomu fotorezistové vrstvy $n_0 = 1,6$ a podložky n = 1,5. Rozdíl indexů lomu je tedy $\Delta n = 0,1$. Viditelnost neboli kontrast proužků je dána vztahem $V = (I_{max}-I_{min})/(I_{max}+I_{min})$. Protože platí $I_{max} = R+(1-R)^2R_0$ a $I_{min} = R-(1-R)^2R_0$ a dále platí $R = (n-1)^2/(n+1)^2$ a $R_0 = (n_0-n)^2/(n_0+n)^2$, pak viditelnost $V \approx 0,23$. Tato hodnota není příliš vysoká, ale dostatečná pro rozlišení interferenčního jevu, jak ukazují naše experimenty.



Obr. 2 Interferenční experiment s neexponovaným fotorezistem

Je zřejmé, že rychlost odleptávání fotorezistové vrstvy bude samozřejmě záviset na koncentraci vývojky a bude se zvětšovat s expozicí. Křivka závislosti rychlosti leptání však nezačíná od nuly, protože i neexponovaná vrstva má nenulovou rychlost leptání, jak ukazuje obr. 2, kde je znázorněn interferenční efekt pro vrstvu neexponovaného fotorezistu typu Shipley AZ 1350H vyvolávaného vývojkou typu Shipley AZ 303 zředěné destilovanou vodou v poměru 1:6. Střední část křivky tvoří několik interferenčních extrémů. Sousední maxima reprezentují zmenšení tloušťky vrstvy o $\lambda h_{m,m-1} = \lambda/2n_0 \approx 200$ nm ($\lambda = 633$ nm, $n_0 = 1,6$). Z této hlavní části křivky je z hustoty extrémů na první pohled zřejmé, že rychlost s časem postupně narůstá. Počáteční část křivky svědčí o roli počátečního smáčení povrchu vrstvy vývojkou, která potřebuje určitý čas působení, aby pronikla dovnitř objemu vrstvy fotorezistu. Závěrečná část křivky se ustálila na více méně konstantní hodnotě odrazivosti odhalené podložky. Z počtu interferenčních extrémů lze určit celkovou odleptanou tloušťku a tedy původní tloušťku vrstvy. V uvedeném případě byla $h_0 \approx 1400$ nm. Křivka rychlosti leptání zjištěná z experimentálních údajů je v závislosti na vyvolávacím čase uvedena na obr. 3. Její průběh může být popsán vztahem

$$r(t) = r_{\rm B}(1 - \exp\{-\alpha t\}),$$

kde *r* je vyvolávací rychlost, $r_{\rm B}$ je tzv. objemová vyvolávací rychlost, která činí v uvedeném příkladě $r_{\rm B} = 22$ nm/s, α je empirická konstanta určující "sílu" či "tvrdost" indukčního povrchového jevu zabraňujícího smáčení povrchu vrstvy, která zde má hodnotu $\alpha = 0,0376$ s⁻¹. S růstem expozice vzrůstá i rychlost vyvolávaní.

V experimentech popsaných v dalších řádcích [9] byly fotorezistové vrstvy exponovány v interferenčním poli vytvořeném interferencí dvou svazků argonového laseru pracujícího na vlnové délce $\lambda = 458$ nm, pro kterou je citlivost fotorezistu mnohem vyšší, než pro delší vlnové délky emitované tímto laserem. I když tyto vlnové délky mají mnohem vyšší zářivý výkon, je tato přednost bohatě kompenzována citlivostí fotorezistu. Svazky byly kolimovány a vzniklé mřížkové struktury tedy měly přímé a ekvidistantní mřížkové linie. Podložky s fotorezistovou vrstvou byly do interferenčního pole vkládány kolmo k symetrále úhlu mezi svazky, čímž vznikl symetrický profil mřížkových linií. Úhel mezi svazky byl zvolen tak, aby hustota mřížkových linií byla 1200 mm⁻¹. Pro tuto prostorovou frekvenci, první difrakční řád a použití červeného světla HeNe laseru $\lambda = 633$ nm se mřížka chová jako mělká a její difrakční vlastnosti mohou být popsány Ramanovou-Nathovou teorií.



Obr. 3 Časová závislost vyvolávací rychlosti neexponovaného fotorezistu určená z interferenčního měření

Přerušované vyvolávání a měření na odraz poskytlo interferenční efekt pro všechny měřené řády, zejména však pro nultý a první. Měření bylo prováděno pro jednoduchost v retrodifrakčním režimu, tzn. že detektor byl umístěn velmi blízko dopadajícího paprsku, takže úhel mezi dopadajícím a difraktovaným paprskem může být považován za zanedbatelně malý. Výhodou je, že při měření nemusí být neustále měněna poloha detektoru, ale stačí jen otáčet mřížkou. Tento režim má ovšem také za následek, že u difraktovaných svazků vyšších řádů jsou odrazy paprsků tak složité, že interferenční efekt má poměrně malý kontrast.

Průběh střední hodnoty difrakční účinnosti je dán obecným průběhem pro mělké mřížky: nultý řád nejprve rychle klesá a první řád zase vzrůstá. Interference jsou namodulovány na tento obecný průběh. Jednoduché průběhy tohoto typu jsou uvedeny na následujících třech obrázcích (obr. 4-6). Tato měření představují případ, kdy expozice je zvolena tak, aby interference měly poměrně jednoduchý průběh. Maximum difrakce prvního difrakčního řádu dosahuje téměř maximální teoretické účinnosti, kdy nultý řád difrakce ještě nedosáhne nulové hodnoty. Přitom jeho hodnota je téměř stejná jako hodnota druhého difrakčního řádu, jak vyplývá z teorie a je zřejmé zejména ze třetího obrázku. Všechny tři průběhy jsou si velice podobné. Po dosažení maximální průměrné hodnoty difrakční účinnosti prvního řádu začíná jeho účinnost pomalu klesat, až do určité doby, kdy poměrně rychle klesne až na nulu. Přitom nultý řád dosáhne určité hodnoty. Rozbor ukázal, že se vrstva odleptá až na podložku; modulace mřížky vymizí a nultý řád představuje odraz od podložky.

Ze všech tří dvojic křivek obr. 4, 5 a 6 je také zřejmé, že jejich extrémy jsou v protifázi. To souvisí s opačnou fází sousedních difraktovaných řádů.

Chování křivek difrakčních řádů na všech třech obrázcích je obdobné, snad pouze hloubka promodulace je poněkud odlišná. To

však může souviset spíše s monochromatičností použitého světla. Ukazuje se především, že při stejné nebo obdobné expozici je vyvolávání také obdobné a při změně koncentrace vývojky, jejího stáří či vyčerpanosti a teploty se proces pouze zpomaluje nebo zrychluje. To je velmi dobře patrno ze všech tří obrázků, ale zejména při porovnání druhého a třetího. Při změně koncentrace z 1:8 na 1:9 se celkové vyvolávání až do úplného odleptání celé tloušťky vrstvy prodloužilo dvakrát. Tím je demonstrován reciproční zákon pro dózu vyvolávání, který byl artikulován v práci [10].



Obr. 4 Interferenční experiment s exponovanou mřížkou č. 2728. (Celková expozice 10 mJ/cm², koncentrace vývojky AZ 303 1:7.)



Obr. 5 Interferenční experiment s exponovanou mřížkou č.1 925. (Celková expozice 30 mJ/cm², koncentrace vývojky AZ 303 1:8)



Obr. 6 Interferenční experiment s exponovanou mřížkou č. 1926. (Celková expozice 30 mJ/cm², koncentrace vývojky AZ 303 1:9.)



Obr. 7 Vyvolávací rychlosti získané z interferenčních měření na obr. 4, 5, 6. Označení křivek odpovídají číslům obrázků: (a-4) r_{max} = 3,4 nm/s, (dr/dt)_{max} = 0,030 nm/s², (b-5) r_{max} = 6,7 nm/s, (dr/dt)_{max} = 0,054 nm/s², (c-6) r_{max} = 3,4 nm/s, (dr/dt)_{max} = 0,012 nm/s²

Podobně jako u vyvolávání neexponovaného fotorezistu je možno i v tomto případě konstruovat křivku vyvolávací rychlosti v závislosti na době vyvolávání. Pro poslední tři typická měření uvedená na obr. 4, 5, 6 jsou tyto závislosti vyneseny na *obr.* 7 [11].

Z vynesených závislostí je zřejmé, že maximální dosažená rychlost závisí na vztahu mezi expozicí a koncentrací vývojky. Jestliže např. jsou expozice stejné, pak přechod od koncentrace vývojky 1:8 ke koncentraci 1:9 vede k poloviční hodnotě maxima vyvolávací rychlosti. Směrnice křivek na začátku vyvolávacího procesu závisejí pravděpodobně na parametrech přípravy fotorezistové vrstvy. Jestliže tato směrnice je vyšší, pak následuje poměrně delší plató konstantní rychlosti vyvolávání a celý děj je pravidelnější, než v případě menší směrnice. Na konci děje totiž dochází k provyvolání až na dno vrstvy a k odhalení substrátu a rychlost samozřejmě rychle klesá.

Jestliže při vyvolávání platí v širokých mezích reciproční zákon, který říká, že nižší koncentraci vývojky lze nahradit delší dobou vyvolávání, pak tato reciprocita neplatí ve vztahu mezi expozicí



Obr. 8 Interferenční experiment s exponovanou mřížkou č. 1913. (Celková expozice 60 mJ/cm², koncentrace vývojky AZ 303 1:8.)

a vyvoláváním. Pro ověření byly provedeny experimenty s jednou koncentrací vývojky při vyvolávání, ale více dózami expozice. Jako první příklad slouží již ukázaný interferenční experiment na obr. 5. Je výhodné nejprve obrátit pozornost na druhý difrakční řád a porovnávat jeho velikost, ale hlavně dobu potřebnou pro jeho dosažení s dalšími experimenty. Na uvedeném obrázku roste účinnost druhého difrakčního řádu až do vyvolávacího času 2,5 - 3 min a potom pomalu klesá. Na obr. 8, kde dóza expozice je dvojnásobná, lze pozorovat podobný průběh, ale dosažená hodnota účinnosti je mnohem vyšší. Průběh účinnosti difrakce druhého řádu v dalším obr. 9 je však zcela odlišný.

Z těchto experimentálních faktů je zřejmé, že v prvním a druhém případě existuje nějaká limita hloubky modulace. V prvním případě je dosažená hloubka menší, než ve druhém případě. Po dosažení tohoto limitu se reliéf pouze ponořuje hlouběji do tloušťky vrstvy bez zvyšování hloubky modulace. Dokonce se během ponořování hloubka modulace postupně zmenšuje v průběhu zbylé vyvolávací doby. Zatím co v případě, který je zobrazen na obr. 5, bylo dosaženo pouze hloubky modulace, která odpovídá teorii mělké mřížky, u obou případů dalších (*obr. 8 a obr. 9*) se z průběhů účinností dá bezpečně vyvozovat, že jde o hloubky větší. Zejména třetí případ je zcela evidentní.



Obr. 9 Interferenční experiment s exponovanou mřížkou č. 1910. (Celková expozice 150 mJ/cm², koncentrace vývojky AZ 303 1:8.)

Protože mezi uvedenými třemi případy je rozdíl pouze v celkové dóze expozice, je třeba učinit závěr, že pro dosažení větší hloubky modulace je nutno pracovat s vyšší expozicí a nedostatek dózy expozice nelze nahradit vyvoláváním.

Až dosud byly experimenty prováděny se světlem polarizovaným pouze ve směru linií mřížky, tedy kolmo k rovině dopadu. V následujících ukázkách jsou uvedena měření se světlem v obou rovinách polarizace. Navíc byla u předchozích vzorků velmi dobře vyvinuta interference. To nemusí vždy nastat. Monochromaticita světla je závislá na použitém laseru a také rovinnost povrchu vzorků nemusí být vždy stejná a stejně kvalitní. Dvě další ukázky jsou toho příkladem. Interference jsou mnohem méně vyvinuté, zejména u druhého měření. *Obr. 10* je měření s poloviční expozicí proti *obr. 11*. Vyvolávání bylo provedeno se stejně koncentrovanou vývojkou (1:9) v obou případech.

Jsou zobrazeny účinnosti v nultém, prvním a druhém difrakčním řádu pro obě základní polarizace: rovnoběžnou s liniemi mřížky a kolmou k nim. K zesílení efektu vyvolávání "neexponovaného" fotorezistu byly mřížky podrobeny po expozici interferenčním polem také předexpozici rovnoměrným osvětlením rtuťovou výbojkou (lampa 200 W, vzdálenost 30 cm, doba 20 s). Předexpoziční dóza byla poměrně malá a nijak podstatně neposouvala pracovní bod na expoziční křivce.



Obr. 10 Experiment s mřížkou č.3225 měřenou při obou polarizacích monitorovacího svazku. (Expozice má poloviční hodnotu než v obr. 11, koncentrace vývojky stejná 1:9.)



Obr. 11 Experiment s mřížkou č.3226 měřenou při obou polarizacích monitorovacího svazku. (Expozice má dvojnásobnou hodnotu proti obr. 10, koncentrace vývojky stejná 1:9.)

Jak je z obou obrázků zřejmé, byla rychlost odvyvolávání vrstvy prakticky stejná, ale jak je vidět z chování prvního i druhého difrakčního řádu, bylo pro vyšší expoziční dózu dosaženo větší hloubky modulace, protože rychlost prohlubování modulace byla prakticky dvojnásobná. Nultý difrakční řád zůstal při prvním měření na poměrně vysoké hodnotě, protože bylo dosaženo limitní hloubky modulace poměrně velmi brzy. Při vyšší expozici se limitní hloubka modulace objevila až pro maximální hodnotu účinnosti difrakce prvního řádu. Značný rozdíl v průběhu účinnosti prvního řádu pro různé polarizace u vzorku č. 3226 je s největší pravděpodobností spojen s existencí povrchového plasmonu, který má v této oblasti rezonanci.

Měření difrakční účinnosti v režimu odrazu prováděné v průběhu vyvolávání je velmi výhodnou experimentální metodou dosažení optimální hloubky modulace mřížky. Má však tu nevýhodu, že vzniká poměrně dobře vyvinutý interferenční efekt, který by bylo vhodné potlačit. Dosavadní metody jeho potlačení však souvisí s degradací kvality vzorku. Proto jsou hledány jiné prostředky potlačení interference.

3. INTERPRETACE VÝSLEDKŮ A TEORETICKÉ ZÁVĚRY

V předchozí kapitole bylo na základě experimentálních zkušeností poukázáno na řadu efektů, které doprovázejí vytváření mřížkové difrakční struktury jako povrchové reliéfní modulace hloubky vyleptání na vrstvě fotorezistu. Je zřejmé, že především probíhá celkové odleptávání vrstvy rychlostí danou vyvoláváním neexponovaných ploch nebo ploch s nejmenší expozicí minim interferenčního pole či ploch s přeexpozicí rovnoměrným osvitem, jejímž původním účelem je zajistit posunutí pracovního bodu do lineární oblasti převodní křivky. Dále bylo prokázáno, že pro danou dózu expozice se při vyvolávání dospěje dříve nebo později k limitní hloubce modulace a dalším vyvoláváním se už modulace neprohlubuje, ale vzniklý reliéf se pouze ponořuje do hloubky vrstvy. Pokud poměr mezi vyvolávacími rychlostmi v maximech expozice interferenčním polem a v jeho minimech je relativně malý, pak k limitní hloubce modulace dojde velmi brzy a nelze dosáhnout hlubší modulace než mělké. Se zvětšujícím se poměrem rychlostí je však možno dosáhnout hlubší až velmi hluboké modulace [5-7], difrakce na níž se pak řídí Braggovými zákony. Dosažitelná hloubka modulace však také závisí na výchozí tloušťce vrstvy fotorezistu, protože při prohlubování hloubky modulace a současném ponořování profilu do hloubky vrstvy mohou minima profilu dosáhnout dna vrstvy dříve, než se dosáhne limitní hloubky modulace.

Mechanismus vyvolávání pozitivního fotorezistu je založen na rozpouštění a odstraňování fotorezistu z exponovaných ploch, zatím co neexponované plochy zůstávají přirozeně nedotčeny. Fotorezisty jsou obvykle alkalicky rozpustné a výsledný leptací vyvolávací proces ukazuje sám o sobě rychlejší leptání exponovaných ploch proti neexponovaným. Je nezbytné charakterizovat leptací proces přenosovou křivkou, která vyjadřuje závislost změny tloušťky Δd na expoziční energii E pro konstantní vyvolávací poměry.

Bartolini [12] založil svůj popis na expozičním modelu popsaném vztahem

$$\Delta d = t[r_{\max} - (r_{\max} - r_{\min})\exp\{-cE\}]$$

kde *t* je vyvolávací doba, $r_{\rm max}$ je rychlost vyvolávání v místech maximálního osvětlení, $r_{\rm min}$ je rychlost vyvolávání v místech minimálního osvětlení a exp{-*cE*} je relativní koncentrace inhibitoru (zlomek molekul fotorezistu, které nepohltily záření). Veličina $c = \eta \alpha / h v$ je součinitel expozice [cm²/mJ] a jeho hodnota je řádu 10³. To vyplývá z hodnot uvažovaných pro absorpční účinný průřez molekuly rezistu $\alpha \approx 6,25 \times 10^{-17}$ cm², kvantovou účinnost (počet excitovaných molekul na absorbovaný foton) $\eta = 3,2$ %, Planckovu konstantu $h = 6,23 \times 10^{-31}$ mJs a frekvenci světla $v = 7 \times 10^{14}$ s⁻¹.

Pro oblast nižších expozic lze poslední vztah napsat jako

$$\Delta d = t[r_{\min} + (r_{\max} - r_{\min})cE],$$

odkud plyne lineární závislost hloubky odleptání na expozici.

Mnohem obecněji přistoupil k problematice Mack[10], který navrhl model popsaný vztahem ve tvaru

$$\Delta d = \frac{t[r_1 + r_2(1+a)(1 - \exp\{cE\})^b]}{a + (1 - \exp\{-cE\})^b},$$

kde r_1 , r_2 , a, b jsou empirické konstanty, které závisejí na typu fotorezistu, druhu vývojky a její koncentraci, na podmínkách přípravy jako je vypékací teplota a doba. Pro nejčastější fotorezistové systémy je a >>1, což zjednodušuje poslední vztah do tvaru

$$\Delta d = t[r_1 + r_2(1 - \exp\{-cE\})^b],$$

Pro b = 1 je poslední vztah identický se vztahem Bartoliniovým, protože je možno psát $r_1 = r_{\min}$, $r_2 = r_{\max} - r_{\min}$. S rostoucím b se vyvolávací proces zpomaluje.

Jak je z předchozí kapitoly zřejmé, je v praxi často mnohem vhodnější spíše než sledovat průběh hloubky leptání v závislosti na expoziční dóze, vyjadřovat hloubku leptání v závislosti na vyvolávací dóze. Zejména z hlediska optimalizace nalezení přesné hloubky je to žádoucí. Použitím přerušovaného vyvolávání spojeného s monitorováním okamžité difrakční účinnosti se může dosáhnout velmi přesných výsledků s citlivým doladěním hloubky. Proto je pochopitelná snaha nalézt vhodné vztahy k popisu procesu vyvo-

lávání, které by odrážely všechny empirické výsledky, ke kterým jsme dospěli a které jsou popsány v předchozí kapitole.

Výsledky měření ukazují, že dosažení reliéfu v interferenční fotolitografii nemůže být popsáno základním vztahem pro rychlost vyvolávání, který je dán prostým eponenciálním růstem a který následuje po překonání povrchové inhibice až k dosažení konstantní objemové rychlosti vyvolávání. Tímto způsobem se často popisuje mechanismus vyvolávání [10] a je tedy dán vztahem pro rychlost vyvolávání ve tvaru

$$r\{x\} = r_{\rm B}[1 - (1 - \rho_0)\exp\{-\alpha x\}],$$

kde x je hloubková souřadnice, $r_{\rm B}$ je objemová rychlost vyvolávání, ρ_0 je relativní rychlost vyvolávání na povrchu rezistu a α je empirický koeficient určující "tvrdost" povrchového indukčního jevu. Bylo zjištěno, že indukční efekt se projevuje až do hloubky asi 150 nm [13], kde odchylka od objemové rychlosti vyvolávání je zredukována na 25 % její hodnoty na povrchu rezistu (tj. exp{- α x} = 0,25). Vhodná hodnota pro α je tedy kolem 10 µm⁻¹. Hodnota relativní rychlosti na povrchu ρ_0 je v širokých mezích závislá zejména na vypékacích podmínkách při nanášení fotorezistu.

Tento model nemůže být použit pro vysvětlení toho, proč amplituda modulace dosáhne limitní hodnoty a dalším vyvoláváním se reliéf pouze ponořuje do hloubky fotorezistové vrstvy. Pro objasnění tohoto jevu je třeba se opřít o to, že energie pronikající do hloubky fotorezistu během expozice je tlumena a rychlost vyvolávání neexponovaného fotorezistu není nulová. Pak je možno, jako důsledek těchto efektů, hledat vyjádření pro rychlost vyvolávání ve tvaru

$$r'\{x\} = r_{\infty} + (r_{\mathrm{B}} - r_{\infty}) \exp\{-\beta x\},$$

kde r_{∞} je vyvolávací rychlost neexponovaného fotorezistu a β je součinitel útlumu. Rychlost r_{∞} je určena typem fotorezistu, historií skladování a distribuce, světelnými podmínkami během vyvolávání atd. Hodnota součinitele útlumu byla určena pro fotorezist AZ 1350H a pro vlnovou délku 458 nm ve výši 0,2 µm⁻¹.

Jestliže poslední vztah má modifikovat rychlost vyvolávání podle Macka [10], pak je ovšem třeba užít pouze relativní hodnoty

$$\frac{r'\{x\}}{r_{\rm B}} = \frac{r_{\infty}}{r_{\rm B}} + (1 - \frac{r_{\infty}}{r_{\rm B}})\exp\{-\beta x\}$$

a celková rychlost vyvolávání je

$$r_{tot} = r\{x\} \frac{r'\{x\}}{r_{\rm B}} = [1 - (1 - \rho_0) \exp\{-\alpha x\}][r_{\infty} + (r_{\rm B} - r_{\infty}) \exp\{-\beta x\}]$$

Pro začátek vyvolávání je rychlost $r_{tot} = \rho_0 r_B$ a pro velmi vysoké hodnoty $x \to \infty$ je $r_{tot} \{\infty\} = r_{\infty}$. Pro neexponovaný fotorezist platí $r_B = r_{\infty}$ a vyvolávání je dáno vztahem

$$r_{\text{tot}}^{\infty} \{x\} = r_{\infty} [1 - (1 - \rho_0) \exp\{-\alpha x\}].$$



Obr. 12 Průběhy křivek rychlostí vyvolávání

Na *obr. 12* [14] je ilustrace průběhů rychlostí vyvolávání. Křivka celkového vyvolávání od začátku roste, dosahuje své maximální hodnoty a potom klesá a přibližuje se hodnotě rychlosti vyvolávání neexponovaného fotorezistu. To znamená, že bez ohledu na expoziční energii zůstává od jisté hloubky vyvolávací rychlost konstantní a hloubka modulace není schopna růst. Reliéf se pouze ponořuje do hloubky vrstvy a zbylá tloušťka vrstvy se stále zmenšuje. Když se reliéf svou nejnižší částí dotkne povrchu podložní destičky hloubka modulace se začne zmenšovat. Během ponořování reliéfu do hloubky vrstvy se může hloubka modulace dokonce zmenšovat, protože vrchní části reliéfu jsou přístupny čerstvé vývojce lépe než spodní části.

4. VYVOLÁVÁNÍ ZA PŘEDPOKLADU LEPTÁNÍ KOLMO K OKAMŽITÉMU POVRCHU

Až dosud bylo analyzováno vyvolávání, které probíhá tak, že povrch se leptá kolmo k původní rovině vrstvy, nebo obecněji rovnoběžně s interferenčními útvary, a nebere se v úvahu, že okamžitý povrch je jiný. Toto přiblížení má platnost pro poměrně malé hloubky reliéfu, tedy v počátečních fázích vyvolávání hlubšího reliéfu, dále pro poměrně malý intenzitní kontrast interferenčních útvarů, pokud vyvolávání není příliš dlouhé, ale také pro velmi vysoký kontrast interferenčních útvarů, popř. některé druhy vývojky, kdy vznikají velmi hluboké reliéfy vlivem ostrého zahnutí vyvolávací křivky.

V této části bude analyzováno vyvolávání s leptáním kolmým k okamžitému povrchu, které poskytuje nelineární přenos interferenční struktury do záznamu. Hovoří se také o dvourozměrném vyvolávání [15] a jeho význam je hlavně při získávání nesymetrického tvaru motivu mřížkové linie.

Rozvíjení profilové křivky u dvojrozměrného vyvolávání, která má v daném čase *t* tvar popsaný parametrickými vztahy $x{s,t}$ a $y{s,t}$, lze popsat rovnicemi [16]

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{r\{x, y\}}{\sqrt{(\partial x / \partial s)^2 + (\partial y / \partial s)^2}} \frac{\partial y}{\partial s},$$
$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{r\{x, y\}}{\sqrt{(\partial x / \partial s)^2 + (\partial y / \partial s)^2}} \frac{\partial x}{\partial s},$$

kde $r\{x,y\}$ je rychlost vyvolávání. Počáteční podmínky jsou $x\{s,0\}$ = s a $y\{s,0\}$ = 0. Pro nenulový čas t bude vertikální souřadnice y<0. Ze vztahu je také zřejmé, že absolutní hodnota vektoru se složkami $\partial x/\partial t$, $\partial y/\partial t$ se rovná hodnotě $r\{x,y\}$ a že tento vektor je kolmý k tangenciálnímu vektoru o složkách $\partial x/\partial s$, $\partial y/\partial s$ profilové křivky. Takže vyvolávání probíhá kolmo k okamžitému povrchovému profilu.

Vzhledem k uspořádání schématu pro interferenci, kdy v meridiální rovině kolmo k symetrále úhlu mezi svazky je orientována osa x, je funkce rychlosti vyvolávání $r\{x\}$ jenom funkcí souřadnice x. Avšak profilová funkce $f\{x\}$ neodpovídá přímo rychlostní funkci $r\{x\}$, protože leptání povrchu fotorezistu při vyvolávání se děje kolmo k okamžitému povrchu. Za předpokladu lineární závislosti rychlosti na expozici se obdrží

$$r\{x\} = \frac{r_{\min}}{2} [(p+1) + (p-1)\cos\{\frac{2\pi x}{\Lambda}\}],$$

kde $p = r_{max}/r_{min}$ představuje poměr maximální rychlosti k minimální a Λ je perioda mřížky.

Jako příklad je na *obr: 13* vypočítán vývin profilu mřížkového vrypu s časem podle uvedených rovnic pro parametr p = 1,7 [17]. Hodnota tohoto parametru odpovídá experimentálním poměrům, kdy se dosahuje efektů nesymetrie profilu. Z obrázku je zřejmé, že na počátku vyvolávacího procesu je profil přibližně sinusový, během vyvolávání se však jeho maxima postupně více a více zužují a zaostřují, až při určité kritické době $t_{\rm s}$ je jejich křivost nekonečně veliká. Přitom se postupně profil profilubuje. Ovšem po dosažení kritické doby se samozřejmě profil dále neprohlubuje a jeho tvar



Obr. 13 Časový vývin profilu mřížkového vrypu za předpokladu vyvolávání leptáním kolmým k okamžitému povrchu pro poměr rychlostí leptání p = 1,7. Parametrem je časový údaj Λ/r_{min}

zůstává neměnný, pouze se ponořuje či propadává do tloušťky vrstvy. Konečný profil má ostrá maxima a zaoblená minima, jak je uvedeno na *obr. 14*, a hloubka profilu činí asi 38 % periody. Kritická doba t_c je dána vztahem $t_c = \Lambda/r_{min} \sqrt{[8(p-1)]}$, odkud je vidět, že tato doba roste s rostoucí periodou a klesající minimální rychlostí vyvolávání a s klesajícím poměrem rychlostí p.



Obr. 14 Limitní profil mřížkového vrypu pro poměr rychlostí leptání p = 1,7

Limitní tvar lze vyjádřit analyticky vztahem

$$\begin{split} f_{\rm lim} \{x\} &= \frac{\Lambda}{2\pi} [\ln\{(\frac{q\{x\} - \sqrt{p-1}}{q\{x\} + \sqrt{p-1}})(\frac{\sqrt{2p} + \sqrt{p-1}}{\sqrt{2p} - \sqrt{p-1}})\} + \\ &+ 2(\arctan\{\frac{q\{x\}}{\sqrt{p(p-1)}}\} - \arctan\{\frac{2}{\sqrt{p-1}}\})\sqrt{p}] \;, \end{split}$$

kde

$$q\{x\} = \sqrt{\frac{(3p+1) + (p-1)\cos\{Kx\}}{1 + \cos\{Kx\}}}$$

a pro limitní hloubku vyvolávání pak platí vztah

$$h_{\rm lim} = \frac{\Lambda}{2\pi} \left[\ln\{\frac{\sqrt{2p} + \sqrt{p-1}}{\sqrt{2p} - \sqrt{p-1}}\} + (\pi - 2\arctan\{\frac{2}{\sqrt{p-1}}\})\sqrt{p} \right].$$

Tato konečná hloubka odleptání při vyvolávání je vypočítána z tvaru profilu pro $t \rightarrow \infty$. Průběh prohlubování reliéfu je po dlouhou dobu lineární, ale později s křivka nasycuje, jak je patrno pro již uvedený speciální případ p = 1,7 na *obr.* 15, a křivka dosahuje limitní hodnoty v našem případě asi 38 % periody.

Jestliže je známa limitní hloubka, je možno přesněji stanovit okamžik, od kterého již nedochází k dalšímu vývinu profilu, a to jako průsečík prodloužené lineární části časové závislosti hloubky



Obr. 15 Časový průběh prohlubování reliéfu

modulace s přímkou rovnoběžnou s časovou osou ve vzdálenosti h_{lim} od této osy, jak je uvedeno na obr. 15. Tuto limitní dobu vyvolávání lze vypočítat ze vztahu $t_{lim} = h_{lim}/r_{min}(p-1)$. Přitom je samozřejmě nutné, aby tato limitní doba byla kratší než doba potřebná k provyvolání vrstvy fotorezistu v místech minim reliéfu až na povrch podložky. To znamená, že tloušťka vrstvy musí být dostatečná.

Pro časový vývin profilu mřížkového vrypu založený na leptání kolmém k okamžitému povrchu byl vypočítán průběh difrakční účinnosti pro několik difrakčních řádů. Tento výpočet byl proveden na základě aplikace analytického vyjádření Ramanovy-Nathovy difrakce na tenké či mělké mřížce na jednotlivé fáze vyvolávání vyjádřené numericky. Jak již bylo uvedeno, reflexní mřížka využívá



Obr. 16 Časový průběh závislosti difrakčních účinností reflexní mřížky při vyvolávání za předpokladu leptání kolmého k okamžitému povrchu ($p = 1,7, \lambda/\Lambda = 0,11$, kolmý dopad)

hloubky modulace efektivněji než mřížka transmisní, a proto se dosahuje mnohem více difrakčních řádů a jejich extrémů během doby vyvolávání. Časový průběh závislosti difrakčních účinností reflexní mřížky představuje *obr. 16*, z něhož je patrno, že na začátku vyvolávání se křivky neliší od difrakce na sinusové mřížce. Postupně se však odchylují od známého průběhu, a to hlavně tím, že hodnoty v minimech nedosahují nuly a čím dále se vzdalují od nulové čáry. To svědčí o čím dál větší odchylce tvaru profilu od symetrického tvaru.

Jestliže reflexní režim vykazoval značné množství difrakčních řádů a jejich extrémů, pak u transmisního režimu je tomu naopak. Křivky jsou tedy roztaženější a modulace pomalejší, jak je vidět na *obr. 17.* Ovšem opět se profil mřížkového vrypu stává nesymetrický, protože se obálka minimálních hodnot postupně vzdaluje od nulové úrovně.



Obr. 17 Časový průběh závislosti difrakčních účinností transmisní mřížky při vyvolávání za předpokladu leptání kolmého k okamžitému povrchu (parametry jako u obr. 16, $n_r = 1,64$)

5. ZÁVĚR

Byla provedena časově velmi náročná měření průběhů vyvolávání mřížek na fotorezistech, při nichž byly využity interferenční efekty na fotorezistové vrstvě. Z těchto interferenčních měření pak bylo možno stanovit časové závislosti vyvolávacích rychlostí, které vykazují v hlavním průběhu lineární závislost, která pak přechází v nasycení. Nasycení má za následek, že se vzniklý reliéf už dále neprohlubuje, ale pouze ponořuje do hloubky fotorezistu až narazí na podložku. Tyto závěry plně souhlasí s teoretickým popisem. Při dosažení kritické hloubky vyvolávání má výsledný reliéf tvar, u něhož vrcholy jsou ostré a doly zaoblené, což se interpretuje vyvoláváním kolmým k okamžitému povrchu. Kritický reliéf lze využít pro mřížky, které mají rovnoměrné rozložení difrakční účinnosti mezi jednotlivými řády, protože vrypy mají tvar válcových čoček, které rozdělují světlo do velkého úhlu. Byly realizovány jak transmisní tak především reflexní mřížky demonstrující rovnoměrné rozdělení světla do mnoha difrakčních řádů.

Literatura

- [1] *N. K. Sheridon*: **Production of blazed holograms**. Appl. Phys. Lett. **12**/9 (1968) 316-19.
- [2] A. Labeyrie, J. Flammand: Spectrographic performance of holographically made diffraction gratings. Opt. Comm. 1/4 (1969) 1-3.
- [3] D. Rudolph, G. Schmahl: Spektroskopische Beugungsgitter hoher Teilungsgenauigkeit erzeugt mit Hilfe von Laserlicht und Photoresitschichten. Optik 30/5 (1970) 475-87.
- [4] *M. J. Beesley, J. G. Castledine*: The use of photoresist as a recording medium. Appl. Opt. 9/12 (1970) 2720-4.
- [5] R. C. Enger, S. K. Case: High-frequency holographic transmission gratings in photoresist. J.Opt.Soc. Am. 73/9 (1983) 1113-18.
- [6] H. Werlich, G. Sincerbox, B. Yung: Fabrication of high efficiency surface relief holograms. J. Imag. Technol. 10/3 (1984) 105-8.
- [7] S. H. Zaidi, S. R. J. Brueck: High aspect-ratio holographic photoresist gratings. Appl.Opt. 27/14 (1988) 2999-3002.
- [8] H. Kogelnik: Coupled wave theory for thick hologram gratings. The Bell Syst. Techn.J. 48/9 (1969) 2009-47.
- [9] M. Miler: Development of positive photoresist for laser interference photolithography. Poster: International Conference Trends in Quantum Electronics, 29 Aug - 4 Sept 1989, Bucharest RO. Úplný text: Rev. Roum. Phys. 34/7-9 (1989) 917-23.

- [10] Ch. Mack: Development of positive photoresists. J. Electrochem. Soc. 134/1 (1987) 148-52.
- [11] V. Brand, S. Dokulilová, M. Miler, M. Třísková: Interference effects during development of positive photoresist. Poster: World Congress of ICO-15 Optics in Complex Systems, 5-10 Aug 1990, Garmisch-Partenkirchen DE. Abstrakt (M.Miler: Development of positive photoresist for laser interference photolithography): Optics in Complex Systems - Supplement (Eds: F. Lanzl, H.-J.Preuss) (1990) 57.
- [12] *R. A. Bartolini*: Characteristics of relief phase holograms recorded in photoresist. Appl. Opt. **13**/1 (1974) 129-39.
- [13] D. J. Kim, W. H. Oldham, A. R. Neureuther: Development of positive photoresist. IEEE Trans. ED-31/12 (1984) 1730-5.
- [14] M. Miler: Photoresist as recording material for holographic elements. Pozvaný přehledový referát: International Conference on Holography, Correlation Optics, and Recording Materials, 10-14 May 1993, Chernovtsy UA. Úplný text: SPIE Proceedings (Ed.: O. V. Angelsky) 2108 (1993) 2-9.
- [15] K. Kodate, T. Kamiya, H. Takenaka, H. Yanai: Analysis of two-dimensional etching effect on the profiles if fine holographic grating made of positive photoresist AZ 2400. Japan J. Appl. Phys. 17/1 (1978) 121-6.
- [16] S. Lindau: The groove profile formation of holographic gratings. Opt. Acta 29/10 (1982) 1371-81.
- [17] I. Aubrecht, M. Miler: Development of surface relief diffractive structures in photoresist: analogy between its mathematical model and geometrical optics. Ústní příspěvek: International Conference on Nonconventional Optical Imaging Elements, 14-17 Sept 1993, Rokosowo PL. Úplný text: SPIE Proceedings (Eds: J. Nowak, M. Zajac) 2169 (1993) 16-23.

Doc. RNDr. Miroslav Miler, DrSc., e-mail: miler@ure.cas.cz, RNDr. Ivo Aubrecht, CSc., e-mail: aubrecht@ure.cas.cz Ústav radiotechniky a elektroniky Akademie věd České republiky, Chaberská 57, 182 51 Praha-Kobylisy

Přírůstky do knihovny SPIE/CS

- Physics, Theory, and Applications of Periodic Structures in Optics (1- 2 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4438
- 1025 Current Developments in Lens Design and Optical Engineering II (30 July 2001, San Diego, USA) Vol. 4441
- 1026 Novel Optical Systems Design and Optimization IV (1- 2 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4442
- 1027 Optomechanical Design and Engineering 2001 (2-3 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4444
- 1028 Nonimaging Optics: Maximum Efficiency Light Transfer VI (1- 3 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4446
- 1029 Surface Scattering and Diffraction for Advanced Metrology (1 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4447
- 1030 Optical Manufacturing and Testing IV
 (31 July 2 August 2001, San Diego, USA)
 Vol. 4451
- Spatial Light Modulators: Technology and Applications (31 July - 1 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4457

- 1032 Applications of Digital Image Processing XXIV (31 July - 3 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4472
- 1033 Wavelets: Applications in Signal and Image Processing IX (30 July - 1 August 2001, San Diego, USA) Vol. 4478
- Selected Papers from: Fifth International Conference on Correlation Optics (10-13 May 2001, Chernivtsi, Ukraine) Vol. 4607
- Practical Holography XVI and Holographic Materials VIII (21-23 January 2002, San Jose, USA) Vol. 4659
- Sensors and Camera Systems for Scientific, Industrial, and Digital Photography Applications III (21-23 January 2002, San Jose, USA) Vol. 4669
- Saratov Fall Meeting 2001: Coherent Optics of Ordered and Random Media II (2-5 October 2001, Saratov, Russia) Vol. 4705
- 1038 Interferometry XI: Techniques and Analysis (8 –10 July 2002, Seattle, USA) Vol. 4777

Department of Experimental Physics of Palacký University and Joint Laboratory of Optics of Palacký University and Institute of Physics of Academy of Sciences, Olomouc, Czech Republic

Specification of some common iron oxides by their optical spectra and colours

The main contribution of the present article consists in systematic considerations about the typical colour properties of basic iron (Fe) oxides compounds α -Fe₂O₃ (haematite), γ -Fe₂O₃ (maghemite), α -FeOOH (goethite) and γ -FeOOH (lepidocrocite). These compounds influentally occur, namely, in various natural objects and substances. Their colour characterization is carried out by means of the relevant absorption and reflection optical spectra containing the visible wavelength range and by means of the three basic colour classification systems, i.e. the CIE colour system (x, y, z), the CIE colour system (L*, a*, b*) and the Munsell colour system (H, V, C). The survey and evaluation of the typical colours and their variations of the considered Fe oxides are added.

1. INTRODUCTION

The iron (Fe) oxides are important compounds which are present extensive in atmosphere, hygrosphere, litosphere, pedosphere and biosphere of the natural global system and take part in various interactions of its compartments. Therefore, the distributions of Fe oxides are of interest to many branches including physics, chemistry, geology, mineralogy, soil science, biology, medicine etc, and has led to much fruitful interdisciplinary interactions. Essentially, there are sixteen common Fe oxides which are in fact either pure oxides, hydroxides or oxide hydroxides. Whereas the pure Fe oxides are composed of Fe together with O and the Fe hydroxides are formed by Fe with OH, the Fe oxide hydroxides are compounds of Fe, O and OH (e.g. [1-3]). For our comparative purpose, the two important compounds α -Fe₂O₂ and γ -Fe₂O₂ from the group of four common pure oxide polymorphs of Fe₂O₃ and the two also important compounds α -FeO(OH) and γ -FeÕ(OH) from the five common oxide hydroxides polymorphs of FeO(OH) are mainly considered in the next text.

The Fe oxide α -Fe₂O₂ (so-called haematite) is the oldest known Fe oxide mineral of trigonal crystal system and weakly ferromagnetic or antiferromagnetic type of magnetism. It is isostructural with corundum. Its unit cell is hexagonal with cell mean dimensions a = 0.50340 nm and c = 1.3752 nm. The corundum structure is based on hcp (hexagonal) packed arrays of oxygen anions (anion packing). Like goethite, α -FeOOH, it is extremely stable and it is often the end stage of transformations of other Fe oxides. It is also a valuable ore and pigment and an important component of the banded Fe formations. Standardly, its density is 5.26 x10³ kg m⁻³ [1-5]. From the standpoint of optical properties and crystal principal electrical axes x, y and z, the mineral α -Fe₂O₂ is anisotropic with ordinary, extraordinary and average principal refractive indices $n_0 = n_x = n_y = 2.98$, $n_c = n_z = 2.75$ and $n_{ave} = 2.87$ for the wavelength $\lambda = 689$ nm. So that it is strongly birefrigent and shows also an expressive dispersion of the refractive indices.

The Fe oxide compound γ -Fe₂O₃, well-known as maghemite, is standardly a ferrimagnetic material with a structure similar to that of magnetic, Fe₃O₄, but with cation deficient sites. It is an important magnetic pigment of cubic or tetragonal crystal system. Its cubic unit cell mean dimension is a = 0.834 nm and can range from 0.8338 to 0.8389 nm. The usual density is 4.87 x 10³ kg m⁻³. It occurs in soils as a weathering product of Fe₂O₃ and as the product of heating other Fe oxides in presence of an organic matter [1-3,5,6].

The oxide hydroxide α -FeOOH, called goethite, has the diaspore structure which is based on hcp packing of anions. It is of orthorhombic crystal system with unit cell mean dimensions a = 0.4608 nm, b = 0.9956 nm, c = 0.30215 nm. Its density is 4.26 x 10³ kg m⁻³. The type of magnetism is antiferromagnetism. Generally, α -FeOOH

occurs throughout the various compartments of the global ecosystem. It is one of the thermodynamically most stable Fe oxides at ambient temperatures and is, therefore, the end stage of many transformations. It is responsible for the colour of many rocks, soils and ochre deposits. Such substance is also an important pigment in the industrial practice. Optically, α -FeOOH is anisotropic with principal refractive indices $n_x = 2.185$, $n_y = 2.292$, $n_z = 2.304$, $n_{ave} = 2.36$ for $\lambda = 850$ nm. Such crystal is pleochroic and has an extreme dispersion of the refractive indices. The absorption and scattering factors of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ vary not only with the wavelength λ but also from one sample to another, most probably owing to variations in crystal size and morphology [1-3,7-10].

The also considered compound γ -FeOOH, alias lepidocrocite, is usually of orthorhombic crystal system with unit cell mean dimensions a = 0.388 nm, b = 1.254 nm, c = 0.307 nm and density 4.09×10^3 kg m⁻³. Its structure is based on ccp packing of anions. It is an antiferromagnetic and pleochroic anisotropic crystal of principal refractive indices $n_x = 1.94$, $n_y = 2.20$, $n_z = 2.51$. Its refractive indices dispersion is weak in the whole visible wavelength range of the electromagnetic spectrum. It is formed in soils, biota and rust as an oxidation product of Fe²⁺. Whereas the above substances are usually anisotropic, the also important black or grey massive compounds Fe₃O₄ (magnetite) of refractive index n = 2.42 and FeO (wüstite) of n = 2.32 are both standardly isotropic [1-3].

The various physical methods used to identify and characterize the Fe oxides exist so far. Most of these are nondestructive, i.e. the Fe oxide remains unaltered while being examined. These methods involve above all the Raman spectroscopy, ultraviolet-visible and infrared optical spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and magnetometry, diffractometry, thermal analysis and microscopy [1,2,11-13]. Considering mainly the optical properties of some common Fe oxides in this article, their near ultraviolet (NUV) – visible (Vis) - near infrared (NIR) significant optical spectra can be the suitable starting and responsible point. They arise as a result of interaction of NUV, Vis (light) and NIR electromagnetic radiation with a Fe oxid sample (specimen). They are a consequence of excitation of the valence electrons in molecules by a suitable incident flow of photons. While the considered approximate wavelength range of NUV radiation is 200-400 nm and of Vis radiation is 400-800 nm, the considered wavelength range of NIR radiation is 800-2500 nm.

2. ESTABLISHMENT OF THE SIGNIFICANT OPTICAL SPECTRA OF IRON OXIDES

On a thin enough sample of a Fe oxide, these spectra are run in the transmission mode and a transmission or an absorption optical spectrum $T(\lambda)$ or $A(\lambda)$ can by obtained. T means the transmission factor (transmittance), \mathcal{A} is the absorption factor (absorbance) and λ denotes the wavelength of the considered optical radiation. Following [14], the possible shapes of absorption spectra $\mathcal{A}(\lambda)$ in the near UV and Vis range of common polymorphs α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH and γ -FeOOH are shown in Fig. 1. The absorption wavelength bands, corresponding to the possible various electron energetic level transitions listed in [2,14,15], appear as the slope-changes on the absorption edges.

These bands can be enhanced by the method of plotting the second derivate of absorption $\mathcal{A}(\lambda)$ against the frequency $f = c / \lambda$ (where *c* is the velocity of electromagnetic radiation in the vacuum). Such method, sometime called the second-derivative absorption spectroscopy, provides also an improved resolution of the overlapping bands [16,17]. The wavelength positions of the second-derivative tive minimum of the main diagnostic band, corresponding to the electron level transition

$$2\binom{6}{4}A_{1} \rightarrow 2\binom{4}{T_{1}}^{4}6 \tag{1}$$

for various Fe oxides, are summarized in [17]. In accordance with [17], the second-derivative minima of α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH and γ -FeOOH relate successively to the wavelength values: 542 nm, 495 and 512 nm, 492 nm, 489 nm. Comparing these values with those of other authors [14,18,19], considerable data variations become obvious. Such variations for the same mineral samples limit expressive the acceptability of the considered method for identification of most different Fe oxides. Nevertheless, the method described above is sufficiently simple and can detect small amounts of various Fe oxides in a more or less colourless matrix.



Fig. 1 Possible shapes of the absorption spectra $\mathcal{A}(\lambda)$ in the near ultraviolet and visible range of polymorphs α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH and γ -FeOOH. These shapes follow from [14]

However, the Fe oxides are often massive (dense), respective opaque. Therefore, they frequently run in the reflection mode, usually as diffuse reflection (reflectance) spectra $\mathcal{R}(\lambda)$. Such spectra can be obtained by measurement of the radiation flux which is diffusely reflected from the sample surface under test and by its dividing with the radiation flux diffusely reflected from a suitable perfect white sample. Frequently can by used an approximate near white standard which is often realized by a surface of smoked MgO or BaSO₄.

The reflection spectral curves $\mathcal{R}(\lambda)$ provide also a knowledge about the scattering and absorption factors $S(\lambda)$ and $\mathcal{A}(\lambda)$ of the common Fe oxide samples under measurement and hence about their some optical properties. The possible forms of diffuse reflection spectra $\mathcal{R}(\lambda)$ for α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH and γ -FeOOH, which were obtained by the authors of [18], are presented in Fig. 2 for the considered NUV, Vis and NIR wavelength range. Absorption and scattering are complementary usually and the extent of each phenomenon varies over the optical spectrum. To relate the diffuse reflection factors $\mathcal{R}(\lambda)$ to the absorption and scattering parametric factors $\mathcal{A}(\lambda)$ and $\mathcal{S}(\lambda)$, the remission spectral function, called the Kubelka-Munk function, is often available especially for pigment mixtures [2,15,20-24].



Fig. 2 Diffuse reflection spectra $\mathcal{R}(\lambda)$ obtained by [18] for α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH and γ -FeOOH

3. INTERPRETATION OF THE SIGNIFICANT IRON OXIDE OPTICAL SPECTRA

The absorption, diffuse reflection and scattering NUV-Vis-NIR spectra of samples of the considered Fe oxides are, generally, the result of the so-called Fe^{III} crystal or ligand field electron transitions, of the interactions between magnetically coupled Fe^{III} ions and also of the ligand (oxygen)-metal charge transfer excitations from the O(2p) nonbonding valence bands to the Fe(3d) ligand field orbitals, or in some cases between Fe^{II} and Fe^{III}.

The ligand field (or d-d) electron transitions involve excitations from the ground state ⁶A₁ to the excited ligand field states. These transitions are spin forbidden and so, at best, would be expected to be weak. In the Fe oxides, however, their intensities are much greater than would be expected owing to magnetic coupling of the next to nearest neighbour Fe^{III} in the crystal structure. This coupling can also lead to simultaneous excitation of two cationic centres by one photon, e.g. to a transition of type $2({}^{6}A_{1}) \rightarrow T_{2}$. The charge transfer transitions, involving Fe^{III} – O or Fe^{II} – Fe^{III}, are mainly responsible for absorption of the visible electromagnetic radiation. They produce an absorption band centered in the near UV range, one side of which (the absorption edge) extends into the visible region. This intense absorption is overlain by bands due to the ligand field transitions (between 550-900 nm) and by the double excitation processes at circa 450 nm. The ligand field transitions contribute more to the colour of Fe oxides than would be expected, owing to the interactions between Fe3+ – Fe3+ pairs. The absorption edge of the Fe^{III} oxides is at 380-420 nm for γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -FeOOH and at 570 nm for α -Fe₂O₃ [14].

The α -Fe₂O₃ has a strong absorption envelope centered at about 370 nm [14] and its absorption spectrum is very similar to the polarized absorption spectrum obtained by [19]. Its feature is the intensity of certain bands and independence of the position and slope of the absorption edge on temperature, but the position of the considered transition ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ band shifts to shorter wavelengths as the recording temperature is lowered from the room temperature 20 °C to -10 °C [14]. The extended spectrum of α -Fe₂O₃ shows bands at 1.3 and 1.9 µm due to the absorbed water.

While the polymorph γ -Fe₂O₃ has a strong absorption envelope centered near 336 nm, the absorption envelope for α -FeOOH has wavelength bands due to ligand field transitions at between 650-900 nm and those due to double excitation processes at 480 nm.

4. BASIC CHARACTERISTIC QUANTITIES OF THE COLOURS

Colour is the important property of light which an observer can distinguish between two structure-free patches of light of the same size and shape. It is a complicated specific psychological, psychophysiological and psychophysical perception of a human visual system. Shortly, it is a specific visual percept [23,24]. Usually, it is distinguished the colour of light and colour of an object (substance, respectively). Whereas the light colour quality can be characterized only by two basic properties, i.e. chromaticity (colour tone, colour hue) and colour saturation (colour purity, chroma), the colour identification of an object (substance) relates to three basic properties: chromaticity called colouring, colour saturation and colour brightness (of an object area perceived as self-luminous), respective colour lightness (colour perception of a nonself-luminous object) of the light expanded from the object (both called the luminance). These properties can be numerically expressed by the natural colour (colourimetric) quantities (natural colour coordinates): dominant light wavelength, saturation degree (rate) and light flux (luminance value, respectively). The substances that absorb radiant energy within the visible spectrum are called colorants (if insoluble, pigments; if soluble, dyes).

During many years were established different characteristic colour (colourimetric) classification systems (spaces). In the present article are described three basic systems: the CIE 1931 tristimulus colour system (x, y, z), the CIE 1976 colour system (L^* , a^* , b^*) and finally, the Munsell colour system (H, V, C). These systems are useful namely for the colour identification and characterization of lights and various objects and substances, inclusive of Fe oxides.

4.1 CIE colour system (x, y, z)

This is the colourimetric classification system which was established by the Commission Internationale de IEclairage (International Commission on Illumination) of usual abbreviation CIE in 1931 and defined for the so-called CIE standard observer for colourimetry. Under the conventionally exploited tristimulus (trichromatic) theory of human eye colour reception, the perceived colour of light is a combination of three primary stimuli which can be represented by the corresponding so-called CIE standard stimuli spectral curves $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ and $\bar{z}(\lambda)$ of the same area (Fig. 3), also called the colour-matching (colour response) functions (spectral composition curves of tristimulus factors \bar{x} , \bar{y} and \bar{z}) [23-25]. The colour stimulus is, generally, the radiant light energy of given intensity and spectral composition entering the eye and producing reception (perception, sensation) of a colour.



Fig. 3 CIE standard stimuli spectral curves $\overline{x}(\lambda)$, $\overline{y}(\lambda)$ and $\overline{z}(\lambda)$

$$X = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{P}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{x}(\lambda) \mathrm{d}\lambda, \qquad (2a)$$

$$Y = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{P}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{y}(\lambda) d\lambda, \qquad (2b)$$

$$Z = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{P}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{z}(\lambda) d\lambda, \qquad (2c)$$

The extent $\Delta\lambda$ of integrations (2) relates to the visible (light) range $\Delta\lambda = 380 - 760$ nm $\approx 400 - 800$ nm. The proportional constant k is the normalizing coefficient, which for the object colours can be conveniently chosen as

2

$$k = \frac{100}{\int\limits_{(\Delta\lambda)} \mathcal{H}(\lambda) \overline{y}(\lambda) d\lambda}.$$
(3)

With introduction of the normalizing coefficient (3), we express the tristimulus values (2) of object colours on a scale having tristimulus value Y = 100 related to the perfectly reflecting and perfectly diffusing surface in the case of an opaque sample, or to the perfectly transparent and scattering filter in the case of a transmitting sample.

If the object is light transmitting (transparent) with the transmission factor $0 < T(\lambda) \le 1$, or it is opaque with the light reflection factor $0 < \mathcal{R}(\lambda) \le 1$, then Eqs.(2) can be rewritten to the forms

$$X = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{T}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{x}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,, \qquad (4a)$$

$$Y = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{T}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{y}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,, \tag{4b}$$

$$Z = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{T}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{z}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,, \qquad (4c)$$

respective

$$X = k \int_{(\lambda\lambda)} \mathcal{R}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{x}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,, \tag{5a}$$

$$Y = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{R}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{y}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,, \tag{5b}$$

$$Z = k \int_{(\Delta\lambda)} \mathcal{R}(\lambda) \mathcal{H}(\lambda) \overline{z}(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda \,. \tag{5c}$$

In the considered CIE tristimulus light colour system (CIE colour space, respectively), the determination of the ratio X:Y:Z is sufficient. Therefore, the CIE relative tristimulus colour coordinates x, y and z, also called the CIE chromaticity coordinates (chromaticity factors), of definitions

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$
 (6)

are useful. Because it is valid also the equality

x

$$+y+z=1,$$
 (7)

only the two relative coordinates x and y in the so-called CIE colour plane (x, y) can be sufficiently exploited in practice. Since the coordinates X, Y and Z are nonnegative, the values of the factors (6) contain only the domains

$$0 \le x \le 1, 0 \le y \le 1, 0 \le z \le 1.$$
(8)

In fact, all the considered tristimulus relative coordinates x, y and z form the plane area of an equileg rectangular colour CIE triangle XYZ in the x - y colour (colourimetric, chromaticity) plot. It means that all the considered real (actual, existing) and virtual (illusory, nonexisting) colours lie within the triangle XYZ. Its legs have unit length and its hypotenuse belong to the parametric value z = 0. Moreover, the other straight lines, parallel with the hypotenuse of the triangle XYZ, belong to the parametric values 0 < z < 1 and the value z = 1 is associated to the vertex Z (Fig. 4). Therefore, the vertexes X, Y and Z of the colour triangle XYZ have the relative tristimulus colour coordinates: X (x = 1, y = 0, z = 0), Y (x = 0, y = 1, z = 0), Z (x = 0, y = 0, z = 1) They represent the three virtual primary light colours in the CIE colour plane (x, y).



Fig. 4 CIE colour triangle XYZ in the x - y colour plot with vertexes X, Y and Z representing the three virtual primary colours

The real light colours can be separated into the saturated colours (i.e. the colours of all monochromatic lights) and into the nonsaturated colours (which contain the white light component). According to the chromaticity, the colours can be chromatic, i.e. of red, green, blue, yellow, azure (cyan), purple (magenta) hues, or can be achromatic. Whereas exists only one achromatic light, i.e. white light, the achromatic (noncolouring) objects can be white, of all possible grey hues or of black colour.

All existed real light colours relate only to the closed part of the colour triangle XYZ area. This part is limited by the so-called CIE chromaticity diagram alias colour saturation line (Fig. 5). Such line is a plane graph with x and y coordinate axes and it is formed above by the spectral colour saturation curve of a curved triangle (horse-shoe) shape and below by the nonspectral colour saturation straight line (i.e., by the straight line of pure purples). Whereas the chromaticity diagram with wavelength scale represents all the real saturated colours, its inside forms the nonsatured colour area containing all the real nonsaturated colours inclusive of the additionally mixed white colour area. All the contracting achromatic white colour points of this area are situated in the near surroundings of the central representative white point E.

Generally, every colour point representing an additive mixed light colour in the chromaticity diagram area is always located on the connection straight line of the points of relevant colours whose mixing the colour produces. To characterize such colour, say at the point F of Fig. 5, the corresponding dominant light wavelength λ_d , as the measure of its chromaticity, must be established: it is the wavelength at the colour point A obtained by extrapolation of the straight line $\overline{\text{EF}}$ to the spectral colour saturation curve. The ratio (saturation degree, purity rate)



Fig. 5 CIE chromaticity diagram in the colour plane (x, y) which is formed by the spectral colour saturation curve and the nonspectral colour saturation straight line. The nonsaturated colour area and the dashed CIE colour triangle RGB are inside the chromaticity diagram

$$s = \frac{\overline{\rm EF}}{\overline{\rm EA}}$$
(9)

can then be a measure (representation) of the light colour saturation (purity) which relates to the considered colour point F.

For the purple light colours (e.g. for a colour point M in Fig. 5), it is impossible to find the dominant wavelength λ_d . Therefore, such colours are expressed conventionally by the relevant dominant wavelengths of the complementary colours with the negative sign. The graphical connection of two complementary colours always intersect the chosen white point (e.g. the considered point E in Fig. 5). It means that the complementary light colours depend on the position of the chosen white point.



Fig. 6 CIE colour triangle RGB which vertexes are formed by the real primary colour points R (red), G (green) and B (blue)

For the human eye colour reception, the real primary light colours R (red), G (green) and B (blue) are suitably selected by the chromaticity coordinates *x* and *y* of conventional values:

R (
$$\lambda = 700 - 780 \text{ nm}$$
) : $x = 0.7347, y = 0.2653,$ (10a)

G (
$$\lambda = 546.1 \text{ nm}$$
) : $x = 0.2738, y = 0.7171,$ (10b)

B (
$$\lambda$$
 = 435.8 nm) : x = 0.1660, y = 0.0089. (10c)

The real primary colour points R, G and B form the CIE colour triangle RGB in the x - y colour plot (Figs. 5 and 6). Its legs contain the colour points that are relevant for the additive mixing of two primary light colours in a suitable rate. The additive mixing of two primary colours produces a mixed colour which point lies on the corresponding connection straight line inside the interval of both mixed primary colours (Fig. 6). Therefore, the additive mixing of the colours R and G gives colours of yellow hues: yellow-red (orange) YR, yellow Y and green-yellow GY. Analogously, the additive mixing of the colours G and B produces blue-green (azure) colours BG and the additive mixing of the colours B and R represents colours of purple hues: purple-blue PB, purple P and red-purple RP. Because neither couple of the considered primary colours is complementary (i.e. does not give a white colour), the additive mixing of all the three primary colours R, G and B is needful to obtain the white colour which relates to the chosen central white point E. Examples of the complementary light colour couples, which also give rise to a white light colour, are: Y and B, BG and R, P and G.

Whereas the additive mixing of light colours gives a mixed colour of reacher spectral composition, the subtractive (filtered) light colour mixing produces a mixed (filtered) colour of a reduced (more poor) spectral composition. Such mixing is important for the colours of objects (substances). The primary light colours for their substractive mixing, also known as the normal light colours, are Y (yellow), P (purple) and BG (blue-green) colours. Their substractive composition with a chosen rate gives rise to grey, respective black resultant colour in dependence on their colour saturation (colour density). If the normal colours are of the same density, their substractive mixings produce, for example, the results: P and BG \Rightarrow B, BG and $Y \Rightarrow$ G, Y and P \Rightarrow R, Y and P and BG \Rightarrow black colour (if the colour densities are different, some grey hue is obtained).

From the previous facts follow the fundamental conclusions: Whereas the complementary light colour couples Y and B, BG and R, P and G give rise to white light colour by their additive mixing, their substractive mixing produces the black, respective grey colour. Each colour object absorbs the light of complementary colour. The primary and normal colour triads are complementary. Also the white and black colours can be considered as complementary.

4.2 CIE colour system (L^*, a^*, b^*)

The mentioned CIE tristimulus colour system (x, y, z) provides accurate values for the colour stimuli (colour lights). But, unfortunately, the differences (distances) between two object colours are only poorly correlated with their eye perception. Such perception also depends namely on the colour luminance (brightnes, respective lightness). Therefore, the more modern and more adequate modified CIE colour classification system (L^*, a^*, b^*) , established by CIE in 1976, is widely used at present [24]. In such system (Fig. 7), L^* represents the colour luminance values with luminous scale from 0 to 100 ($0 \triangleq$ black , 100 \triangleq white), while a^* and b^* denote the representative chromaticity (colouring) values ($+a^* \triangleq$ red , $-a^* \triangleq$ green , $+b^* \triangleq$ yellow , $-b^* \triangleq$ blue). The colour saturation (chroma) values are then given by

$$C_{ab}^* = \left(a^{*^2} + b^{*^2}\right)^{1/2} \tag{11}$$

and a colour hue is represented by the quantity

$$\dot{h}_{ab}^* = \arctan \frac{b^*}{a^*}.$$
 (12)

An example of placement developments of synthetic compounds α -Fe₂O₃, and α -FeOOH in the colour plane (a^*, b^*) is shown in Fig. 8 [2,26].



Fig. 7 Geometrical illustration of the CIE colour classification system (L^*, a^*, b^*) for the colour luminance L^* and the representative chromaticity values a^* and b^*



Fig. 8 Example of placement developments of synthetic α -Fe₂O₃ and α -FeOOH in the colour plane (a^* , b^*) in accordance with [2,26]

In accordance with [2,24,27], the relations of the modified representative colour coordinates L^* , a^* and b^* to the tristimulus colour coordinates X, Y and Z can be considered of forms

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0}\right)^{1/3} - 16, \qquad (13a)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right],$$
 (13b)

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right],$$
(13c)

where X_0 , Y_0 and Z_0 relate to the reference nominally white object. In Eqs.(13), the constraints that $X / X_0 > 0.01$, $Y / Y_0 > 0.01$ and $Z / Z_0 > 0.01$ are assumed.

4.3 Munsell colour system (H, V, C)

In many branches, the colours are commonly measured using the Munsell colour classification system [23,24,27-31]. Such system defines a colour in terms of values H of the Munsell colour hue (the colour position in the optical visible spectrum), values Cof the Munsell chroma (the purity of the colour hue going from the grey to the pure colour) and the Munsell luminous values V(the luminance of the colour on a luminous scale ranging from black to white).

Fig. 9 shows the structure of the Munsell colour system (chart). The 100-points H scale and corresponding notations are illustrated around the outer circle. Colours of constant H are shown by the radial lines intersecting at the neutral point representing the value V = 5 of denotation 5/ on the black-white V-axis or the zero value of C of denotation /0. The H scale is build up of 10 segments of 10 colour hue steps each, such as the segment from 1YR to 10YR in Fig. 9. The fifth hue value of each of these segments is alternatively notated by the letter alone. Thus 5YR is often written simply YR. The C scale up to the chroma /10 is shown along any radial line in Fig. 9, and the colours of constant C form, respectively, the supplementary concentric circles.



Fig. 9 Geometrical representation of the Munsell colour classification system (H, V, C) for the Munsell colour hue values H, Munsell chroma values C and Munsell luminous values V

5. SURVEY OF THE TYPICAL IRON OXIDE COLOURS AND THEIR VARIATIONS

Fe oxides, considered in the present article, produce the typical viewed colours occurring in many soils, rocks, deposits and some other objects and substances. These colours appear expressive when the investigated matter is suitably powdered (finely divided, grinded).

Generally, the viewed Fe oxide colours are influenced by absorption and scattering of an incident light. If the light absorption is much greater than the scattering over the entire visible range, the corresponding massive (dense) objects are standardly dark brown, grey or black. In other cases, the typical Fe oxide colours are basically of red, respective yellow hues. These hues are the results of absorption and scattering of the blue-green component of the visible spectrum. They are modified according to spectral composition and intensity of the incident light and to sort, structure and dividing state of a considered Fe oxide.

For example, the so-called red beds of α -Fe₂O₃ in the nature are standardly of red or yellow-red to red-purple typical hues. The powdered α -Fe₂O₃ has bright red hue, which range can be denoted 7.5R-10R by the Munsell colour denotations. The γ -Fe₂O₃ powders are of red-brown or brown-brownish colour (2.5YR-5YR), while the powder of α -FeOOH (and also of β -FeOOH) is yellow or yellowbrown of the Munsell denotations 7.5YR-10YR. On the other hand, the powdered form of γ -FeOOH is obviously yellow-red (orange) with Munsell hues 5YR-7.5YR. Although the mentioned colours can vary somewhat, they can be used principally as an added important identification standpoint of Fe oxides [2,23,24,27,28,32,33].

The existed colour changes of particular Fe oxide powders are caused often by the cation substitution and variations in their particle size and particle shape (particle morphology). For example, Mn-substituted α -Fe₂O₃ compounds are blackish. The effect of Al substitution is generally difficult to quantify because such substitution influences the particle size and this in turn influences the colour. According to [34,35], the structural Al does not significantly influence the hue and chroma of synthetic Al-(α -Fe₂O₂), although the crystals become lighter. Mn-substituted α -FeOOH is olive brown to blackish [7], Cr-(α -FeOOH) brownish [9] and V-(α -Fe₂O₂) greenish. The dominant wavelength of Al-(α -Fe₂O₂) decreases from 576 to 548 nm [36], while the total light reflection intensity decreases from 36 to 15% as V/(Fe+V) is increased from zero to 0.06 [10]. In general, the Munsell hue H of α -FeOOH becomes redder with increasing the Al substitution and yellower with increasing the particle size. Moreover, the increased Al substitution produces a fall of the Munsell value V. The position of a peak in the second derivative of the Al- $(\alpha$ -Fe₂O₂) reflection spectrum is shifted from 495 to 475 nm as Al/(Fe+Al) increases from zero to 0.2 [34,35].

The colour variation of Fe oxide powders with particle size is considered, for example, in [32]. If the particle diameter d of the powdered α -Fe₂O₂ increases from 0.1 to 1 μ m, its colour hue changes from red respective yellow-red to blue-red. For $d > 5 \,\mu\text{m}$, the blue component increases sufficiently to appear purple. It is noted in [33] that the suspensions of α -Fe₂O₃ with particle sizes $d < 1 \mu m$ can be orange, those of $d = 0.1 - 0.5 \mu m$ are red and those of $d = 1.5 \,\mu\text{m}$ are purple. Correspondingly, the optical spectra of α -Fe₂O₂ show an increase of diffuse light reflection mainly in the visible red range as the particle size decreases from 0.48 to $0.11 \ \mu m$ (see [37] and Fig. 10). The red colour of the polymorph α -Fe₂O₂ can be converted to its purple colour also by its heating to a temperature > 800 °C [38]. Following the statements of [8], the associations of small parcelled α -Fe₂O₃ crystals into orientated aggregates (e.g. in red beds) cause a colour shift towards to the purple colour too. In [32] it is remarked that the β -FeOOH (and also α -FeOOH) primarly yellow crystals of diameters 0.3-1 μ m become darker as the particle size decreases. Such crystals of a size < 50 nm are brownish.

For consideration about the particle shape variation influence to a powderer Fe oxide colour, only the results for α -Fe₂O₃ were accessible. In accordance with [37], the α -Fe₂O₃ polymorph of less symmetric particles has a higher reflection factor and hence a higher scattering power in the large red visible wavelength range in comparison with such Fe oxide of more symmetric particles. This fact leads to a yellower Munsell hue, higher Munsell chroma and higher Munsell luminous value.

As a pigment, each Fe oxide has an optimum particle size corresponding to its maximum scattering (respective absorption) cross-section. This size is lower, the higher refractive index of the substance. For α -Fe₂O₃, such size is about 1 µm. If the particle size decreases, the relative scattering cross-section drops to zero and the relative absorption cross-section levels out. Therefore, the pigments with very small particles of α -Fe₂O₃ are transparent.



Fig.10 Examples of the diffuse reflection spectra $\mathcal{R}(\lambda)$ of α -Fe₂O₃ for the marked particle size diameters *d* in accordance with [37]

The important quantities, respective properties, of pigments are the tinting strength and the hiding power, which are useful in the paint industry, various geobranches and depend on the pigment production manner. The tinting strength is a measure of the capacity of a pigment on the basis of its absorption factor to impart a colour to other light-scattering substances. All Fe oxides have high tinting strength and hiding power in dependence on the particle size, refractive index, light wevelength and, in the case of optically anisotropic samples, also on the illumination and the viewing direction. Generally, the tinting strength of a Fe oxide increases as both the particle size decreases and the particle size distribution widens [2,22-24,37].

For example, the tinting strength of α -Fe₂O₃ is far greater than that of α -FeOOH. Therefore, a few percent of α -Fe₂O₃ in a mixture with α -FeOOH can mask the primary yellow colour of α -FeOOH. The authors of [22] developed the suitable characteristic indices that are based on the Munsell colour system. They reflect concretely the content of α -Fe₂O₃ in mixtures of synthetic α -Fe₂O₃ and grey soils and also in separate α -Fe₂O₃ soils. The α -Fe₂O₃ pigments has greater hiding power than α -FeOOH [3].

6. CONCLUSION

The present article relates to some common Fe oxides which are influentally occur in many soils, rocks, deposits, pigments and other substances. They are of various compositions, structures, shapes and sizes and show typical chemical and physical properties. From the considered physical point of view, they are of various mechanical, crystallization, thermodynamical, electrical, magnetical and optical properties. The main contribution of this article consists in brief but coherent and systematic considerations about the typical colour qualities of common compounds α -Fe₂O₂ (well-known as haematite), γ -Fe₂O₃ (maghemite), α -FeOOH (goethite) and γ -FeOOH (lepidocrocite). For such purpose, the relevant near ultravioletvisible-near infrared significant absorption and reflection optical spectra were fruitfully established and interpreted. These spectra were chosen as the starting and responsible means for investigation of the colours of mentioned Fe oxides. To quantify and classify the colours, the three basic colour systems were exploited and evaluated: the CIE colour system (x, y, z), respective (L^*, a^*, b^*) , and the Munsell colour system (H, V, C).

Finally, the survey and evaluation of typical colours of the Fe oxides under consideration and their variations are presented in this article. These colours appear expressive when the investigated sample is suitably powdered. Although the colours can vary somewhat in dependence of the sample production and measuring conditions, they can be used as an added identification standpoint of Fe oxides and their pigments. Unfortunately, no standard methods of preparation of the measuring samples have been adopted so far. Therefore, it is difficult often to compare exactly the results obtained by different authors. References

- Bernal J. D., Dasgupta D. R., Mackay A. L.: The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. Clay Min. Bull., 4, 1959, 15-30.
- [2] Cornell R. M., Schwertmann U.: The Iron Oxides. Structures, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1996.
- [3] Fuller C. W.: Iron oxides, synthetics. *In:* Considine D.M. (ed.): Chemical and Process Technology Encyclopedia. McGraw-Hill Book Comp., 1974, p. 645.
- [4] Blake R. L., Hessevick R.E., Zoltai T., Finger L. W.: Refinement of the haematite structure. Am. Min., 51, 1966, 123-129.
- [5] Swaddle T. W., Oltmann P.: Kinetics of the magnetite-maghemite-haematite transformation with special reference to hydrothermal systems. Can. J. Chem., 58, 1980, 1763-1772.
- [6] Van Oosterhout G.W., Rooijmans C. J. M.: A new superstructure in gamma ferric oxide. Nature, 181, 1958, 44-45.
- [7] Stiers W., Schwertmann U.: Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1985, 1909-1911.
- [8] Torrent J., Schwertmann U., Barrón V.: The reductive dissolution of synthetic goethite and haematite in dithionite. Clay Min., 22, 1987, 329-337.
- [9] Schwertmann U., Gasser U., Sticher H.: Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 1989, 1293-1297.
- [10] Schwertmann U., Pfab G.: Structural vanadium in synthetic goethite. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1994, 4349-4352.
- [11] Hawthorne F. (ed.): Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in Mineralogy, 18, 1988, 431-512.
- [12] Hochella M. F. Jr., White A. F. (eds.): Mineral-water interface geochemistry. Rewiews in Mineralogy, 23, 1990, 87-132.
- [13] Hochella M. F. Jr.: Mineral surfaces: Their characterization and their chemical, physical and reactive nature. *In*: Vaughan D. J., Patrick R. A. D. (eds.): Mineral Surfaces. Min. Soc. Series, 5. Chapman and Hall, London 1995, 17-60.
- [14] Sherman D. M., Waite T. D.: Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. Am. Min., 70, 1985, 1262-1269.
- [15] Strens R. G. S., Wood B. J.: Diffuse reflectance spectra and optical properties of some iron and titanium oxides and oxyhydroxides. Min. Mag, 43, 1979, 347-354.
- [16] Kosmas C. S., Curi N., Bryant R. B., Franzmeier D. P.: Characterization of iron oxide minerals by second derivative visible spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 1984, 401-405.
- [17] Malengreau N., Muller J. P., Calas G.: Fe-speciation in koalins: A diffuse reflectance study. Clays Clay Min., 42, 1994, 137-147.
- [18] Shermann D. M., Burns R. G., Burns U. M.: Spectral characteristics of the iron oxides with application to the Martian bright region mineralogy. J. Geophys. Res., 87B, 1982, No. 12, 10169-10180.
- [19] Marusak L. A., Messier R., White W. B.: Optical absorption spectrum of haematite α -Fe₂O₃ near IR to UV. J. Phys. Chem. Sol., **41**, 1981, 981-984.
- [20] Kubelka P., Munk F.: Ein Beitrag zur Optik der Farbenstriche. Zeitschrift für technische Physik, **12**, 1931, 593-620.
- [21] Kubelka P.: New contributions to the optics of intensity light-scattering materials. Part I. J. Opt. Soc. Am., 38, 1948, 448-460.
- [22] Barrón V., Torrent J.: Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. Soil Sci., 37, 1986, 499-510.
- [23] Judd D. B., Wyszecki G.: Color in Business, Science and Industry. J. Wiley, New York 1975.

- [24] Wyszecki G., Stiles W. S.: Color Science: Concepts and Methods, Quantitive Data and Formulae. J. Wiley, New York 1982.
- [25] ISO 31-6: Quantities and Units. Part 6: Light and related electromagnetic radiations. The Internat. Organization for Standardization, Geneva 1992 (E).
- [26] Nagano T., Nakashima S., Senoo M.: The use of color to quantify the effects of pH and temperature on the crystallization kinetics of goethite under highly alkaline conditions. Clays Clay Min., 42, 1994, 226-234.
- [27] Torrent J., Barrón V.: Laboratory measurement of soil color: Theory and practice. *In*: Bigham J.M. and Ciolkosz E.J. (eds.): Soil Colors. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ. **31**, Madison, WI 1993, 21-33.
- [28] Hund F.: Abhängigkeit der Farbe roter Fe(III) oxide von Teilchengrösse und Teilchengrössenverteilung. Chemie-Ingenieur-Technik, **38**, 1966, 423-428.
- [29] Munsell Color Co.: Munsell Book of Color. Vol. I., 1929; Vol. II., 1943.
- [30] Munsell A. H.: Color Notation. Munsell Color Co., Baltimore 1941.
- [31] Munsell A.E.O., Sloan L. L., Godlove I. H.: Neutral value scales I – Munsell neutral value scale. J. Am. Opt. Soc., 23, 1933, 394.

- [32] Schwertmann U.: Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. *In*: Bigham J.M. and Ciolkosz E.J. (eds): Soil Colors. Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ., **31**, 1993, 51-69.
- [33] Kerker M., Scheiner P., Cooke D.D., Kratochvil J. P.: Absorbance index and colour of coloidal haematite. J. Colloid Interface Sci., 71, 1979, 176-187.
- [34] Barrón V., Torrent J.: Influence of aluminium substitution on the color of synthetic haematites. Clays Clay Min., 32, 1984, 157-158.
- [35] Kosmas C. S., Franzmeier D. P., Schulze D. G.: Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions and Al substitution of synthetic goethites and haematites. Clays Clay Min., 34, 1986, 625-634.
- [36] Bedidi A., Cervelle B., Madeira J., Pouget M.: Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils. Soil Sci., 153, 1992, 129-141.
- [37] Hund F.: Inorganic pigments: Basic for coloured, uncoloured and transparent properties. Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 20, 1981, 723-730.
- [38] Steinwehr H. E.: The pigment in red beds a geological thermometer. Naturwissenschaften, **56**, 1969, 513-514.

Prof. RNDr. Ing. Jaroslav Pospíšil, DrSc. and RNDr. Jan Hrdý, Ph.D., Department of Experimental Physics of Palacký University and Joint Laboratory of Optics of Palacký University and Institute of Physics of Academy of Sciences, 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, Czech Republic. Tel.: +420 585634283, E-mail: pospis@prfnw.upol.cz

Miroslav HRABOVSKÝ, Miroslav KOPŘIVA, Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého

a Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky, Olomouc

Roman KUBÍNEK, Milan VŮJTEK, katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Olomouc Petr PÍREK, II. stomatologická klinika Lékařské fakulty Univerzity Palackého, Olomouc

Profilometrie povrchů kompozitních materiálů

Aktuální otázkou zůstává optimální způsob leštění kompozitních materiálů jak v ordinaci, tak v zubní laboratoři. V práci byly analyzovány povrchy vzorků laboratorních kompozit po vyleštění. Byly pozorovány různé způsoby leštění hybridního sklopolymeru Artglass a novějšího mikroplněného sklopolymeru Signum výrobce Heraeus-Kulzer. Pro měření drsnosti povrchů vzorků byla zvolena metoda mikroskopie atomárních sil – AFM (Atomic Force Microscopy).

Klíčová slova: kompozitní pryskyřice, polyglas, sklopolymer, dentální leštění, mikroskopie atomárních sil.

1. ÚVOD

Používání hybridních kompozit v zubních laboratořích je provázeno obtížemi při jejich leštění [1,2,3,4]. Sklopolymerní hybridní komposit Artglass německé firmy Heraeus – Kulzer není v tomto ohledu výjimkou [5]. Byly srovnány výsledky různých postupů leštění jeho povrchu s hodnotami naměřenými u mikroplněného sklopolymerního materiálu Signum téhož výrobce [6]. K měření drsnosti povrchu vzorků byla užita novější metoda profilometrické analýzy mikroskopií atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy).

2. MATERIÁL A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Sklopolymerní kompozitní materiály Artglass a Signum byly uloženy do novodurových prstenců, vyplněných samopolymerujícím plastem Duracrol/Dental, *obr. 1.* Vzorky se zpolymerovaly ve světelném polymerátoru UNI XS (Heraeus – Kulzer) po dobu 90 sekund. Jejich povrch byl následně vyrovnán tvrdokovovými frézami a vyleštěný, při nízkých otáčkách mikromotoru (3 – 5000 ot/min), sadou speciálních kotoučků dodávaných výrobcem k leštění tohoto materiálu. Vzorky byly pak rozděleny do pěti skupin podle materiálu a způsobu jeho leštění. Vzorky A: z hybridního sklopolymerního materiálu Artglass byly leštěny sadou výrobcem určenými nástroji a polykrystalickou pastou HP po dobu 10-ti minut. V závěru leštění byl použitý suspenzní lešticí prostředek SITOL[®] (Bří. Tolmanové-Mydlářské výrobky, Křivoklát), který je někde používán pro doleštění výrobků.

Vzorky B: z materiálu Artglass byly sadou kotoučů a pastou HP podle návodu výrobce vyleštěny vzorky za dobu 10 minut.

Vzorky C: z materiálu Artglass bylo leštěno stejnou sadou nástrojů po dobu 10 minut lešticí pastou Opal (Hochglanz-Polierpaste für Verbledung – Kunststoffe und Kunststoffzähne Renfert GmbH, Hilzingen, SRN).

Vzorky D: z mikroplněného sklopolymeru Signum byly vyleštěny stejným způsobem jako vzorky B z materiálu Artglass.

Vzorky E: z materiálu Artglass byly sadou leštících kotoučů a pastou HP za dvojnásobně dlouhou dobu vzorky vyleštěny (20 min.).

Materiál vzorků a způsob jejich leštění je přehledně uvedený v tab. 1.

| Vzorky | Α | В | С | D | Е |
|------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|
| Materiál | Artglass | Artglass | Artglass | Signum | Artglass |
| Lešticí pasta | HP +SITOL | HP | OPAL | HP | HP |
| Doba leštění | 10 minut | 10 minut | 10 minut | 10 minut | 20 minut |

Tabulka 1 Způsob přípravy vzorků



Obr. 1 Vzorky leštěných kompozit

2.1. Drsnost povrchů a profilometrie

Vyleštěné povrchy byly analyzovány pomocí mikroskopie atomárních sil. Jde o novější a přesnější metodu v porovnání s běžnými profilometry. Metoda AFM je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Tyto síly jsou registrovány těsným přiblížením měřícího hrotu k povrchu, čímž vzniká přitažlivá nebo odpudivá síla, způsobující ohnutí nosníku registračního zařízení. Toto ohnutí je snímáno citlivým, zpravidla laserovým snímačem. Síly ohýbající nosník mohou být různé fyzikální podstaty, především se však uplatňují přitažlivé Van der Waalsovy síly, působící mezi dvěma atomy na větší vzdálenosti a odpudivé síly při vzdálenosti menší.

Drsnost povrchu je souhrn nerovností skutečného povrchu s roztečí menší než je odpovídající mezní rozteč nerovností; tyto nerovnosti mohou být měřeny jako úchylky zjištěného profilu od vztažné čáry v mezích stanoveného úseku [7]. Tato drsnost se stanoví z naměřených hodnot výpočtem střední aritmetické hodnoty absolutních úchylek skutečného profilu v rozsahu základní délky L. Pro střední aritmetickou odchylku profilu $R_{\rm a}$ platí vztah

$$^{1}R_{\rm rms} = {\rm root-mean-squere} \div R_{\rm q}$$

$$R_{a} = \frac{l}{L} \int_{A}^{B} |y| dx, \text{ přibližně } R_{a} \cong \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i}}{n}, \text{ respektive}$$
$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=n}^{N} |y_{i} - \overline{y}|,$$

kde l je mezní rozteč nerovností, L je délka měřeného úseku, n je počet uvažovaných pořadnic, R_a je střední aritmetická úchylka.



Obr. 2 Profilogram se střední aritmetickou úchylkou profilu R_a [7]; *p* je zjištěný profil, *m* je střední čára

2.2. Podmínky a postup měření

Analýza povrchů vzorků byla provedena na mikroskopu AFM Explorer (Thermo Microscopes, USA) kontaktní metodou měření (set point 20 nA), vzorky byly měřeny stejným hrotem z materiálu Si₃Na₄ s poloměrem zakončení 50 nm, ve čtyřech oblastech na každém vzorku. Snímaly se vždy obrazy, a to pro dopředný a zpětný pohyb hrotu a jejich "drsnost" se vyhodnocovala zvlášť, velikost měření oblasti byla 100 x 100 µm [8]. Charakterizace byla provedena programem SPMLab, který definuje tyto parametry:

$$R_{\rm a} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |z_i - \overline{z}| \text{ pro střední aritmetickou úchylku profilu,}$$
$$R_{\rm rms} = R_{\rm q} = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{i=1}^{N} |z_i - \overline{z}|^2 \text{ pro střední kvadratickou úchylku od střední čáry profilu1,}$$

střední výšku $z_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} z_i$ a maximální hodnotu pik-údolí z_{max} . Pro charakterizaci byly použity dva postupy: peiprve byla daty

Pro charakterizaci byly použity dva postupy: nejprve byla daty proložena pouze rovina, kompenzující náklon vzorku a byly vypočteny její parametry, následně bylo odečteno "pozadí" (válením kuličky s poloměrem 10 µm), čímž by mělo být dosaženo odstranění vlivu makroskopických nerovností. Při prvním zpracování byly ještě zobrazeny profily pro tři řádky v každém snímku.

2.3. Výsledky měření

Profilometrickou analýzou povrchů metodou AFM byly získány průměrné hodnoty ze čtyř oblastí měření každého vzorku.

Nejlepší výsledky leštění se zaznamenaly u vzorků skupiny D, které byly zhotoveny z mikroplněného sklopolymerního kompozitu Signum – průměrná střední aritmetická odchylka profilu $R_a = 34,90$ nm a střední kvadratická odchylka profilu $R_a = 45,07$ nm. Poněkud horší výsledky byly naměřeny u vzorků C - Årtglass, leštěný pastou Opal, kde $R_a = 59,37$ nm a $R_q = 75,59$ nm. Třetí v pořadí nejlépe vyleštěných, byly vzorky E - Artglass leštěný pastou HP po dobu 20 minut, tj. dvojnásobnou dobou leštění, kde $R_a = 67,45$ nm a $R_q = 86,95$ nm. Na čtvrté místo se zařadily vzorky Å z materiálu Artglass, leštěné nejdříve pastou HP a na závěr tekutým prostředkem Sitol, $R_a = 76,52$ nm a $R_q = 104,19$ nm. Nejhorší výsledky vykázaly vzorky Å, u nichž bylo leštěno postupem, doporučeným výrobcem

po dobu 10 minut pastou HP. Tyto vzorky vykázaly průměrné hodnoty $R_a = 124,27$ nm a $R_q = 158,15$ nm. Uvedené výsledky měření drsnosti metodou AFM^q jsou přehledně znázorněny v grafu na *obr. 5* a v *tabulce 2*.



Obr. 3 a tabulka 2. Výsledky měření drsnosti povrchu vzorků

Ukázky průběhů měření na vzorcích B4 a D1 jsou na *obr. 4, 5.* Uspořádání obrázků průběhů povrchů: první je směr dopředný, druhý je směr zpětný. Uspořádání tabulek: první řádek směr dopředný, druhý řádek zpětný směr, třetí řádek je jejich průměr.



Vzorek B, 4. místo bez korekce na pozadí

| R_{a} [nm] | $R_{\rm rms}[\rm nm]$ | z_{av} [nm] | Z _{max} |
|--------------|-----------------------|---------------|------------------|
| 116,7576 | 141,4806 | 471,3142 | 785,9700 |
| 116,5361 | 141,0217 | 472,4889 | 788,1840 |
| 116,6468 | 141,2511 | 471,9015 | 787,0770 |





Obr. 4 Vzorek B4



Vzorek D, 1. místo, bez korekce na pozadí

| R_{a} [nm] | $R_{\rm rms}$ [nm] | z _{av} [nm] | Z _{max} |
|--------------|--------------------|----------------------|------------------|
| 24,9640 | 34,5397 | 252,4321 | 760,1400 |
| 25,4792 | 34,1456 | 253,0929 | 775,2690 |
| 25,2216 | 34,8426 | 252,7620 | 767,7040 |





Obr. 5 Vzorek D1

3. ZÁVĚR

Kvantitativní mírou lesku je poměr odraženého regulárního a difúzního světelného toku, který závisí na drsnosti sledovaného vyleštěného povrchu [9].

Měření leštěných vzorků sklopolymérních kompozitních materiálů metodou mikroskopie atomárních sil potvrdilo, že novější mikroplněný sklopolymerní kompozit Signum je lépe leštitelný, než hybridní sklopolymer Artglass.

U vzorků materiálu Artglass leštěného pastou Opal (Renfert, NSR), i těch, u kterých byl v závěru leštění použit Sitol, bylo dosaženo lepších výsledků, než u výrobcem doporučeného způsobu leštění. Profilometrická analýza vzorků Artglass, leštěných pastou HP po dobu 10 a 20 minut dokládá, že prodloužení doby leštění vyrovnává kvalitu leštěného povrchu [10].

Práce byla zpracována za podpory projektu Výzkumný záměr AV ČR č. AVOZ10100522.

Literatura

- Bahr M., Rosentritt M., Librock A., Schneider-Feyrer S., Handel G.: Finishing and polishing of the ceromer material Targis. Lab-side and chair-side methods. *J. Oral. Rehabil.* 26 (1999) 1, 1-6.
- [2] Chung K. H.: Effects of finishing and polishing procedures on the surface texture of resin composites. *Dent. Mater.* 10 (1994) 5, 325-330.

- [3] Kaplan B. A., Goldstein G. R., Vijayaraghavan T. V., Nelson I. K.: The effect of polishing systems on the surface roughness of four hybrid composites: a profilometric and scanning elektron microscopy study. *J. Prosthet. Dent.* **76** (1996) 1, 34-38.
- [4] Setcos J. C., Tarim B., Sužuji S.: Surface finis producer on resin composites by new polishing systems. *Quintessence Int.* 30 (1999) 3, 169-173.
- [5] Pírek P., Bernardová M., Eber M.: Fazetovací systém

Artgass-Siloc. Prakt. zub. lék. 49 (2001) 6, 187-196.

- [6] http://www.heraeus-kulzer.de
- [7] Drsnost povrchu: ČSN 014450.
- [8] http://atmilab.upol.de
- [9] Drápal S.: Optické vlastnosti dentálních materiálů. *Progresdent* 8 (2002) 3, 18-20.
- [10] Pírek P., Kopřiva M.: Profilometrická analýza povrchu kompozitních materiálů. Čes. stom. 104 (2004) 1, 3-8.

Tř. 17. listopadu 50a, 772 07 Olomouc, tel.: 585 631 501, fax: 585 631 531, e-mail: hrabovsky@optnw.upol.cz
Prof. Ing. Miroslav Kopřiva, CSc., Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR,
Tř. 17. listopadu 50a, 772 07 Olomouc, tel.: 585 631 501, fax: 585 631 531, hronkovka@optnw.upol.cz
Doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc., katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci,
Tř. 17. listopadu 50a, 772 07 Olomouc, tel.: 585 634 285, fax: 585 634 253, e-mail: kubinek@optnw.upol.cz
MUDr. Petr Pírek, Ph.D., II.stomatologická klinika, Lékařská fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, tel.: 585 418 151,
fax: 585 418 121, e-mail: pirekp@tunw.upol.cz
Mgr. Milan Vůjtek, katedra experimentální fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Tř. 17. listopadu 50a,
772 07 Olomouc, tel.: 585 634 253, e-mail: vujtek@prfnw.upol.cz

Prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc., Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR,

Ondřej ŽIVOTSKÝ, Kamil POSTAVA, Institut fyziky, Technická Univerzita, Ostrava Luděk KRAUS, Institut fyziky, Akademie věd České republiky, Praha

Magneto-optické měření amorfních pásků Co₆₆Fe₄B₁₅Si₁₅

Amorfní pásky žíhané na vzduchu v magnetickém poli vykazují asymetrický jev obří magnetoimpedance (GMI), který se zdá být zajímavým a užitečným zejména v senzorových aplikacích. Tento poměrně nově objevený efekt vzniká díky výměnné vazbě mezi magneticky tvrdou krystalickou fází a měkkým amorfním magnetickým objemovým materiálem. V tomto článku využíváme magneto-optický Kerrův jev (MOKE) pro zkoumání povrchových magnetických vlastností pásků vyrobených při různých dobách žíhání. Zjištěné nehomogenní magnetické vlastnosti v blízké povrchové oblasti jsou studovány longitudinálním magneto-optickým Kerrovým jevem a je navržena metoda pro zkoumání hloubkového profilu pásků. Předpokládaný vrstvový model hloubkového profilu je potvrzen následnými měřeními, při nichž povrch pásku pravidelně odstraňujeme leštěním.

Klíčová slova: magneto-optický Kerrův jev, jev obří magnetoimpedance, amorfní pásky, magnetické senzory

1. ÚVOD

Objev jevu obří magnetoimpedance (GMI) [1] v kobaltových amorfních páscích a drátech vnáší nové aplikační možnosti do oblastí proudových a magnetických senzorů a tenzometrů [2,3]. Vývoj nových vysoce citlivých magnetických senzorů je motivován např. aplikacemi v lékařství pro detekci malých magnetických částic při onemocnění nádorem mozku. Zejména asymetrický jev GMI [4] je velmi vhodný pro senzory extrémně citlivé na malá magnetická pole. Tento asymetrický jev vzniká ze vzájemné výměnné interakce mezi povrchovou krystalickou fází a měkkým amorfním bulkem. Ačkoliv jsou tyto materiály široce používány v průmyslu, přesto změna jejich elektrických a magnetických vlastností během žíhání ve vzduchu nebyla až dodnes dostatečně vysvětlena a pochopena [5].

Z tohoto důvodu je zde potřeba detailního zkoumání magnetických vlastností těchto materiálů v blízkosti jejich povrchu. V dnešní době jsou čím dál tím více používány magneto-optické metody, protože vykazují velkou citlivost i k ultra tenkým vrstvám a povrchům a navíc umožňují určit magnetizační stav každé vrstvy ve vícevrstvém systému [6]. Výběr vrstvy u magneto-optického Kerrova jevu (MOKE) je založen na ladění parametrů jako jsou například úhel dopadu, energie záření nebo kompenzace fázového posuvu [7,8]. Důsledkem konečné penetrační hloubky světla v absorbujících kovech je využívána necitlivost magnetooptických metod k hloubkovým podpovrchovým vrstvám a substrátu.

V tomto článku jsou prezentovány zjištěné magnetické vlastnosti amorfních kobaltových pásků. V druhé části se zaměříme na popis základních parametrů pásků a detailně bude ukázána měřicí aparatura. Třetí část bude věnována změně magnetických vlastností pásků při odlišných dobách žíhání, čímž bude ukázána existence tvrdé magnetické vrstvy v blízké povrchové oblasti. Dále zde bude navržen vrstvový model pásků vycházející z měření hloubkového profilu při různých úhlech dopadu, který umožňuje lepší pochopení procesu žíhání. Platnost tohoto modelu pak bude ověřena při měřeních, kdy povrch pásku je postupně odstraňován leštěním.

2. MĚŘENÍ

Zkoumané amorfní $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$ pásky byly připraveny planárně nástřikem taveniny na chladící buben (planar flow casting method) a žíhány až 12h ve vzduchu při teplotě 380 °C. Magnetické pole 3 Oe bylo přiloženo při žíhání ve směru osy pásku. Všechny vzorky jsou 20 µm tlusté a 1 mm široké. Pro měření hysterézních smyček z povrchové oblasti jsme použili magneto-optickou magnetometrii založenou na metodě diferenciální intenzity s Fresnelovým hranolem jako čtvrt-vlnová destička, Wolastonovým hranolem a dvěma fotodetektory (*obr. 1*). Polovodičový laser pracující na vlnové délce 670 nm byl využit jako zdroj světla. Měření magneto-optických úhlů Kerrovy rotace θ_{κ} (bez čtvrt-vlnové destičky) a Kerrovy elipticity ε_{κ} (s použitím čtvrt-vlnové destičky) byla získána pro dopadající *s*- a *p*- polarizované světlo. Všechna měření byla prováděna ve vzduchu a při pokojové teplotě 20 °C.

Hysterézní smyčky jsou získány v případě, kdy aplikované externí magnetické pole je rovnoběžné s delší stranou pásku. Takže magnetizační složka v rovině vzorku a v rovině dopadu je měřena longitudinálním magneto-optickým Kerrovým jevem. Nezjistili jsme větší vliv out-of-plane magnetizační složky (polární Kerrův jev při kolmém dopadu) ani in-plane složky kolmé na magnetické pole (transverzální Kerrův jev).



Obr. 1 Schéma experimentální sestavy založené na intenzitní diferenciální metodě s Wolastonovým hranolem a dvěma fotodetektory

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

A. Změny magnetických vlastností při žíhání polem

Obrázek 2 ukazuje naměřené longitudinální hysterézní smyčky pro as-quenched (nežíhané) a žíhané vzorky při dobách žíhání t_{ann} = 0, 2, 8 a 12 hodin. Tyto výsledky byly získány pro dopadající *s*- polarizované světlo při úhlu dopadu 60°. Vidíme, že s rostoucí dobou žíhání se mění nejen tvar, ale i velikosti signálu povrchových hysterézních smyček. Koercitivní pole H_c a saturační pole H_s nabývají hodnot 15 Oe resp. 45 Oe v případě as-quenched vzorků. Hodnoty H_c a H_s se pak zvyšují s rostoucí dobou žíhání, až pro 12 hodinový žíhaný pásek je H_c okolo 190 Oe a saturační pole má hodnotu větší než 750 Oe. Tyto výsledky jednoznačně potvrzují existenci tvrdé magnetické vrstvy v blízkosti povrchu pásku [9].

B. Hloubkový profil

Na *obrázku* 3 jsou zobrazeny hysterézní smyčky pásku žíhaného 8 hodin při úhlu dopadu 70°. Můžeme si všimnout, že tvary smyček jsou zcela odlišné nejen v případě Kerrovy rotace a elipticity, ale také pro dopadající *s*- a *p*- polarizované světlo. Pokud by ale magnetická vrstva v blízkosti povrchu byla homogenní, pak bychom museli pozorovat identické tvary smyček nezávislé na měřených veličinách (rotace θ_{ks} , θ_{kp} a elipticity ε_{ks} , ε_{kp}). Proto díky zjištěným odlišnostem můžeme předpokládat, že magneto-optický signál vzniká jako kombinace jednotlivých příspěvků z různých částí hloubek nehomogenní blízké povrchové oblasti.

Na *obrázku 4* můžeme vidět navrhovaný model blízké povrchové oblasti tvořený čtyřmi vrstvami [10]. Během žíhání předpokládáme difuzi křemíku a boru na povrch pásku, kde tvoří propustnou oxidační vrstvu. Nedostatek těchto příměsí v podpovrchové vrstvě způsobí pravděpodobně vznik magneticky tvrdší nanokrystalické vrstvy feromagnetického Co (Fe). Magneticky tvrdou nehomogenní povrchovou oblast modelujeme pomocí dvou vrstev označených



Obr. 2 Hysterézní smyčky Kerrovy rotace blízké povrchové oblasti pozorované pro as-quenched a žíhané pásky při různých dobách žíhání



Obr. 3 Magneto-optické hysterézní smyčky získané pro osmi hodinový žíhaný pásek při úhlu dopadu 70° a vlnové délce světla 670 nm. Jednotlivé obrázky odpovídají měřeným magneto-optickým úhlům $\theta_{ks}, \theta_{kp}, \varepsilon_{ks}, \varepsilon_{kp}$

A a B na obr. 4. Vyšší povrchová tvrdá magnetická vrstva (označena A) ukazuje saturační pole vyšší než 800 Oe. V doplňkových měřeních s magnetickým polem okolo 5500 Oe bylo stanoveno toto saturační pole na 2240 Oe. Nižší povrchová vrstva (označena B) je charakterizována smyčkou s koercitivním polem asi 55 Oe. Nejspodnější částí polem žíhaného pásku je měkký magnetický bulk (označen C), jehož příspěvek není vidět na obr. 3 díky malé

hloubce vniku světla (asi 40 nm) při měřeních. Uvažujeme téměř pravoúhlou smyčku s velmi malou koercitivní silou okolo 20 Oe podobně jako u as-quenched pásků. Tento velmi důležitý poznatek nám s dostatečnou přesností umožní porovnat experimentální data získaná pro nežíhaný magnetický pásek s numerickým modelem (Obr. 5), u něhož byly určeny následující magneto-optické parametry vrstvy C v navrženém modelu: n = 2,301 - i 4,84, Q = 0,0185 + i 0,0037, kde n a Q značí index lomu vrstvy resp. Voigtův parametr (lineární magneto-optická konstanta). Můžeme tedy říci, že tato nejspodnější vrstva pásku má magneto-optické parametry jen nepatrně odlišné od čistého kobaltu (n = 2,265 - i 4,32, Q = 0,037 + i 0,015) [11,12].

Obecně lze komlexní MOKE zapsat jako lineární kombinaci [10]:

$$\phi_{Kr} = \theta_{Kr} + i\varepsilon_{Kr} = A_r M_A + B_r M_B + C_r M_c, \qquad (1)$$

kde r = s, p odpovídá dopadající polarizaci a A_p, B_p, C_p jsou komplexní váhové koeficienty; M_A, M_B, M_C značí magnetizace příslušných vrstev z obr. 4.



Obr. 4 Model blízké povrchové oblasti žíhaných amorfních pásků. Příspěvky jednotlivých vrstev k celkové smyčce jsou schematicky načrtnuty v obrázcích

Z uvedeného tedy vyplývá, že hysterézní smyčka na obr. 3 v případě θ_{ks} odpovídá převážně příspěvku nižší povrchové vrstvy, zatímco u θ_{kp} zjišťujeme příspěvek tvrdé magnetické povrchové vrstvy. Váhové koeficienty ostatních vrstev jsou zanedbatelné, což bylo zajištěno volbou úhlu dopadu na 70°. Pro elipticity ε_{ks} , ε_{kp} jsou naměřené smyčky kombinacemi příspěvků od obou povrchových magnetických vrstev. I v tomto případě lze získat příspěvky od jednotlivých magnetických vrstev, a to provedením lineární kombinace signálů Kerrovy elipticity pro dopadající *s*- a *p*- polarizace, čímž nalezneme správné komplexní váhové koeficienty pro odseparování. Dá se ukázat, že odseparované hysterézní smyčky v případě Kerrových elipticit z obr. 3 mohou být získány provedením následujících lineárních kombinaceí:

 $\varepsilon_{_{Ks}} - 0,42\varepsilon_{_{Kp}} \dots$ příspěvek povrchové tvrdé magnetické vrstvy $\varepsilon_{_{Ks}} - 2,65\varepsilon_{_{Kp}} \dots$ příspěvek povrchové vrstvy

C. Povrchové leštění pásků

Potvrzení navrženého vrstvového modelu bylo provedeno pomocí měření prováděných na osmi hodinovém žíhaném pásku, jehož povrch byl postupně odlešťován [10]. Obrázek 6 znázorňuje naměřené hysterézní smyčky s odlišnou dobou leštění t_{pol} . Pro $t_{pol} = 0$ s jsou zjištěny příspěvky od obou povrchových magnetických vrstev. Během postupného odlešťování povrchu klesá vliv tvrdé povrchové magnetické vrstvy a hodnoty H_c a H_s se zmenšují. V případě $t_{pol} = 90$ s je oxidační vrstva zcela odstraněna, zatímco část příspěvku tvrdé magnetické vrstvy můžeme ještě stále pozorovat. Po 300 s leštění již není pozorován příspěvek vrstvy A a pouze částečně je vidět vliv povrchové vrstvy *B*. Další odlešťování povr-



Obr. 5 Srovnání experimentálních dat (body) magneto-optických úhlů Kerrovy rotace a elipticity s numerickým modelem (plné a čárkované čáry) v případě vrstvy měkkého magnetického bulku

chu vede k úplnému odstranění blízké povrchové krystalické fáze (vrstvy A a B) a je zjištěn pouze vliv měkkého magnetického bulku. Možné zvýšení H_c oproti nežíhaným páskům odpovídá vnitřnímu pnutí zavedenému do pásku leštěním.



Obr. 6 Hysterézní smyčky získané v případě osmi hodinového žíhaného pásku pro různé doby leštění t_{pol}

4. ZÁVĚR

Magneto-optický longitudinální Kerrův jev byl využit byl využit pro zkoumání povrchových magnetických vlastností polem žíhaných amorfních $Co_{66}Fe_4B_{15}Si_{15}$ pásků. Detailně jsme ukázali existenci tvrdé magnetické vrstvy v blízké povrchové oblasti a byl navržen model určující hloubkový profil pásku po jeho vyžíhání ve vzduchu. Tento model byl ověřen měřením, u něhož byl povrch pásku postupně odtraňován leštěním. Předpokládáme, že tyto zjištěné specifické vlastnosti budou využity pro lepší pochopení procesu žíhání v Co- amorfních materiálech a také umožní nalezení dalších aplikačních oblastí pro tyto typy materiálů.

Práce byla částečně podpořena Fondem rozvoje vysokých škol ČR (projekt FRVŠ 1505) a také Grantovou agenturou ČR (projekt č. 202/03/0776).

Literatura

- M. Knobel, M. Vázquez, L. Kraus, "Giant Magnetoimpedance," in: *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow, Vol. 15, ISBN: 0-444-51459-7, (2003), 497-563.
- [2] C. G. Kim, Y. W. Rheem, C. O. Kim, E. E. Shalyguina, E. A. Ganshina, "Magnetostatic properties of heterogenous Co-based amorphous / crystalline phases, "J. Magn. Magn. Mater. 262, (2003), 412-419.
- [3] E. A. Ganshina, N. S. Perov, M. Yu. Kochneva, P. M. Sheverdyaeva, C. G. Kim, C. O. Kim, "Magnetostatic and magneto-optical properties of Co-based amorphous ribbons," J. Magn. Magn. Mater. 239, (2002), 484-486.
- [4] L. Kraus, M. Malátek, K. Postava, D. Janičkovič, "Assymetric giant magnetoimpedance in stress-field annealed CoFeBSi amorphous ribbons," J. Magn. Magn. Mater., 290-291, (2005), 1131-1133.
- [5] A. Chiznik, A. Zhukov, J. M. Blanco, J. Gonzalez, "Kerr effect investigation of magnetization reversal in Co-rich glass coated microwires," J. Magn. Magn. Mater. 254-255, (2003), 188-190.
- [6] J. Hamrle, J. Ferré, M. Nývlt, Š. Višňovský, "In-depth resolution of magneto-optical Kerr effect in ferromagnetic multilayers," Phys. Rev. B66, (2002), 224423.

- [7] G. Pénissard, P. Meyer, J. Ferré, D. Renard, "Magneto-optic depth sensitivity to local magnetization in a simple ultrathin film structure," J. Magn. Magn. Mater. 146, (1995), 55-65.
- [8] K. Postava, J. F. Bobo, M. D. Ortega, B. Raquet, H. Jaffres, E. Snoeck, M. Griran, A. R. Fert, J. P. Redondes, J. Pištora, J. C. Dusset, "Magneto-optical measurements of magnetization reversal in nanometer scale sputtered Fe thin films," J. Magn. Magn. Mater. 163, (1996), 8-20.
- [9] Y. W. Rheem, C. G. Kim, B. S. Lee, L. Jin, C. O. Kim, E. E. Shalyguina, E. A. Ganshina, "Depth profiles of magnetostatic and dynamic characteristics in annealed Co₆₆Fe₄B₁₅Si₁₅ amorphous ribbons," J. Appl. Phys. **10**, (2003), 7214-7216, 93.
- [10] O. Životský, K. Postava, L. Kraus, M. Malátek, D. Janičkovič, D. Ciprian, J. Luňáček, J. Pištora, "Surface crystallized Co₆₆Fe₄B₁₅Si₁₅ amorphous ribbons studied using magneto-optical magnetometry", J. Magn. Magn. Mater., **290-291**, (2005), 625-628.
- [11] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Pd," Phys. Rev. B9, (1974), 5056-5070.
- [12] Š. Višňovský, M. Nývlt, V. Pařízek, P. Kielar, V. Prosser and R. Krishnan, "Magneto-optical studies of Pt/Co multilayers and Pt-Co alloy thin films," IEEE Trans. Magn. 29, (1993), 3390-3392.

Ing. Ondřej Životský, Institut fyziky, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tel.: 59-732 3366, e-mail: ondrej.zivotsky@post.cz Dr. Mgr. Kamil Postava, Institut fyziky, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tel.: 59-732 3104, e-mail: kamil.postava@vsb.cz Ing. Luděk Kraus, CSc., Oddělení magnetismu, Akademie věd České republiky, tel.: 6605 2174, e-mail: kraus@fzu.cz

Volkmar GIGGEL, Thomas KÖHLER, Dirk LIEDTKE, Gert ULLRICH, Carsten WEBER; Carl Zeiss Jena GmbH

Technologické postupy ve výrobě přesných asférických ploch

EINFÜHRUNG

Mit dem Einsatz asphärischer Flächen steht dem Optikdesigner ein zusätzlicher Freiheitsgrad bei der Auslegung optischer Systeme zur Verfügung. Die damit realisierbaren Systeme können bei gleicher Leistung wesentlich kompakter oder deren Abbildungsleistungen deutlich gesteigert werden. Trotz dieser Vorteile werden asphärische Flächen nicht durchgehend eingesetzt. Auf Asphären wird im Allgemeinen nur dort zurückgegriffen, wo die Leistungsfähigkeit des optischen Systems oder die Gebrauchswerteigenschaften des Produktes mit klassischen Lösungen, allein mit sphärischen optischen Funktionsflächen, nicht erreicht werden. Ursache hierfür ist der nach wie vor hohe Fertigungsaufwand, der für Asphären 5- bis 10-mal höher ist als für vergleichbare sphärische Flächen.

Für den Massenmarkt mit Stückzahlen bis weit über 10.000 pro Bauelement und einem Durchmesser der Bauelemente bis zu wenigen Zentimetern ist mit den Technologien zum Heißumformen von Glaswerkstoffen und dem Gießen von Kunststoffoptiken das Problem der Fertigungskosten gelöst worden. Mit der Entwicklung deterministischer Polierverfahren, wie der rechnergesteuerten Polierkorrektur mit kleinflächigen Werkzeugen¹ oder der Ionenstrahlbearbeitung², stehen für die Fertigung von Asphären im Highend-Bereich leistungsfähige Werkzeuge zur Verfügung. So werden z. B. bei asphärischen Flächen für fotolithografische Systeme in der Serienfertigung bei Carl Zeiss Konturgenauigkeiten im Nanometerbereich erzielt³. In diesem Segment ist die Beherrschung der Formgenauigkeit für ständig leistungsfähigere asphärische Designs naturgemäß höher gewichtet als die Frage möglichst niedriger Fertigungskosten.

Handlungsbedarf, insbesondere hinsichtlich der Senkung des Fertigungsaufwandes, besteht weiterhin bei der Herstellung von Präzisionsasphären für Geräteoptiken und professionelle Fotobzw. Filmoptiken⁴. Typische Parameter sind in diesem Bereich Formgenauigkeiten bis zu 0,1 µm und Bauteildurchmesser bis zu 100 mm. Die Fertigungsstückzahlen liegen im Allgemeinen in der Größenordnung von 100 pro Jahr. Mit der kommerziell angebotenen Mess- und Bearbeitungstechnik stehen der Optikfertigung leistungsfähige Werkzeuge zur Verfügung, die, kombiniert mit eigenentwickelten Verfahrensbausteinen, deutliche Fortschritte in Richtung kostengünstige Fertigung auch für dieses Bauteilspektrum versprechen.

PROZESSKETTE UND BAUTEILSPEKTRUM

Die typische Prozesskette der Herstellung einer asphärischen Linse mit abtragenden Verfahren besteht in der Fertigung der sphärischen Grundform, der Aufnahme der Linse auf der sphärischen Gegenseite auf eine hochgenau laufende Ringschneide, dem Schleifen der Asphärenkontur, dem Durchpolieren und gegebenenfalls einer abschließenden Polierkorrektur (Abbildung 1).



Abbildung 1 Schema der Prozessfolge bei der Herstellung einer asphärischen Fläche

Das Spektrum der bei Carl Zeiss Jena in Serie gefertigten Asphären reicht von Linsen für ophthalmologische Geräte mit Formgenauigkeiten von 3 µm bis hin zu Asphären für professionelle digitale Filmoptiken mit Formgenauigkeiten von 0,1 µm (Abbildung 2).



Abbildung 2 Auswahl typischer Linsengeometrien aus der laufenden Serienfertigung

BEARBEITUNGSVERFAHREN

Das Schleifen der Asphäre erfolgt mit CNC-Maschinen. Als Werkzeugkonzept hat sich die Formgebung mit Umfangsschleifscheiben durchgesetzt (Abbildung 3).



Abbildung 3 Werkzeuganordnung mit Umfangsschleifscheibe

Mit mechanisch und thermisch stabilen Maschinenanordnungen werden Formgenauigkeiten um 1 μ m in der Serienfertigung sicher beherrscht. Die Tiefenschädigung der feingeschliffenen Oberfläche beträgt je nach Glasart und Werkzeugtyp zwischen 10 μ m und 20 μ m. Die niedrigsten Werte werden mit kunststoffgebundenen Diamantwerkzeugen erreicht. Gegenüber metallgebundenen Werkzeugen weisen diese allerdings eine geringere Standzeit auf. Je nach Fertigungsaufgabe gilt es, den geeigneten Kompromiss zu finden.



Abbildung 4 Feinstruktur einer geschliffenen und anschließend leicht anpolierten Fläche. Die Information wurde aus einer digitalinterferometrischen Messung nach Abzug von nieder- und hochfrequenten Formfehleranteilen gewonnen



Abbildung 5 Tastschnittmessung der Form einer asphärischen Fläche mit einer Variation des lokalen Krümmungsradius von 188 mm bis 7 mm. Dargestellt ist jeweils die Abweichung von der asphärischen Sollform nach dem Schleifen mit einer Abweichung von der Sollform von ca. 1 µm, nach einem Standard-Polierzyklus mit einem Abtrag von 20 µm, wobei sich ein Formfehler von ca. 30 % des Gesamtabtrages einstellte und nach einem nahezu formerhaltenden gesteuerten Polieren



Abbildung 6 Zur Feinkorrektur polierter asphärischer Flächen eingesetzte lokale Bearbeitungsverfahren

Verbesserungspotenzial beim Schleifen liegt noch in der Verringerung der Feinstruktur der Oberfläche. Insbesondere konzentrische und n-zählige radiale Strukturen (Abbildung 4) verursachen bei hohen Passeanforderungen einen unverhältnismäßig großen Polieraufwand. Die über die gesamte Fläche verteilte hochfrequente, aus dem punktförmigen Werkzeugeingriff resultierende Schleifstruktur wird während des Poliervorganges größtenteils passiv geglättet.

Eine Herausforderung beim Polieren asphärischer Oberflächen besteht darin, die Genauigkeit der µm-genau geschliffenen Oberflächenkontur bei einer Materialabtragstiefe bis zu 20 µm möglichst zu erhalten. Die dabei gewählte Strategie ist entweder ein Formvorhalt beim Schleifen, ein gesteuerter Polierprozess bzw. eine Kombination von beiden. Voraussetzung ist in jedem Fall ein stabiler, reproduzierbarer Polierprozess. Dass das selbst bei Asphären mit erheblicher Variation der lokalen Krümmungsradien beherrschbar ist, zeigt Abbildung 5.

Zur Korrektur nicht-rotationssymmetrischer Oberflächenfehler sowie zur Erreichung von Formgenauigkeiten deutlich besser 1 µm stehen verschiedene lokale Bearbeitungsverfahren zur Verfügung. Neben dem kommerziell angebotenen magnetorheologischen Polieren⁵ werden im Unternehmen Carl Zeiss entwickelte Verfahren, wie die lokale Polierkorrektur mit kleinflächigen Werkzeugen sowie ein Verfahren zur lokalen Bearbeitung mit Ionenstrahl, eingesetzt (Abbildung 6). Für letztere stehen angepasste Werkzeugkonzepte und eine leistungsfähige Prozesssimulation zur Verfügung.

Die mit diesen Verfahren erreichbare Formgenauigkeit wird im Bereich lang- und mittelfrequenter Fehlerprofile praktisch nur noch durch die Genauigkeit der Passemesstechnik begrenzt.

MESSTECHNIK

Die Messung der Asphärenkontur erfolgt für die geschliffenen Oberflächen und bei polierten Oberflächen mit einer Formabweichung bis zu 1 µm mit taktilen Messverfahren. Polierte Oberflächen mit geforderten Genauigkeiten deutlich besser als 1 µm werden interferometrisch mit computergenerierten Hologrammen (CGH) geprüft. Mit hochauflösenden Interferometermodulen und 6"- bis 10"-Messobjektiven, die bei Carl Zeiss entwickelt und gefertigt wurden, ist auch die Prüfung stark gekrümmter asphärischer Flächen mit hoher Genauigkeit möglich (Abbildung 7).

FERTIGUNGSBEISPIEL

Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Technologie ist die Serienfertigung einer asphärischen Linsenfläche mit einem Durchmesser von 68 mm und einer Variation des lokalen Krüm-



Taktile Messung



Interferometrische Messung mit CGH und 10" - Prüfobiektiv

Abbildung 7 Taktile und interferometrische Messung einer asphärischen Fläche



Abbildung 8 Interferogramm und Ausschnitt aus einem Messprotokoll zur Dokumentation der erreichten Formgenauigkeit für eine asphärische Fläche

mungsradius von 188 mm bis 7 mm. Durch deterministische Polier- und Polierkorrekturverfahren werden reproduzierbar globale Restformfehler um 0,2 μ m und Gradientenfehler kleiner 0,5' erreicht (Abbildung 8).

Im Mikrometerbereich reproduzierbar arbeitende Schleifmaschinen, CNC-Poliertechnik mit Prozesssimulation, die Palette der zur Verfügung stehenden Verfahren zur lokalen Polierkorrektur sowie die Formprüfung mittels CGH bilden die Grundlage dafür, dass Präzisionsasphären mit Sub-µm-Genauigkeit in einer Serienfertigung sicher beherrscht werden.

Literatur

 R. A. Jones, "Selected Papers on Computer-Controlled Optical Surfacing", SPIE press (ISBN 0-8194-0741-0), 1991

- [2] Weiser, "M.:"Quantitative Investigations of the Removal of Glass Material by Low Energy Ion Beams with the Use of Optical Interferometry", Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B80/81 (1993) 1174
- K. F. Beckstette, "Ultrapräzise Oberflächenbearbeitung am Beispiel von Lithografieoptiken", Technisches Messen 69, pp. 526-534 (2002)
- [4] D. Gängler et al, "DigiPrimes a set of lenses for digital cinematography", Proc. of SPIE Vol. 5252 pp. Conference Current lens Design and Optical Engineering III, Vol. 4767, pp. 24-31 (2002)
- [5] M. Tricard et al, "Improving surface geometry and surface integrity using magnet-Rheological Finishing (MRF)", Proceedings of the 3rd euspen international conference, Eindhoven, The Netherlands, pp. 373-376 (2002)

Dr.-Ing. Volkmar Giggel, Dr. rer. nat Thomas Köhler, Dipl. Ing. Dirk Liedtke, Dipl. Ing. Gert Ullrich, Dipl. Ing. Carsten Weber; Carl Zeiss Jena GmbH

TECHNICKÝ SLOVNÍK NAUČNÝ



FESTO Trendy v automatizaci?

Jak je obvyklé i v jiných oborech, trendy v automatizaci určuje trh, tedy požadavky zákazníků. Firma Festo se novým směrům jako obvykle nejen přizpůsobuje, ale také je ovlivňuje. Nejzajímavější oblasti nových aktivit jsou tři: systémy, služby a novinky.

Systémy znamenají velmi rozsáhlý obor činnosti, zahrnující dodávky smontovaných celků/částí strojů, jako například panely s jednotkami pro úpravu stlačeného vzduchu s pneumatickými obvody (*obr. 1*), nejrůznější typy elektrických i pneumatických manipulátorů (*obr. 2*), rozvaděče s řídicími systémy nebo s pneumatickými obvody, apod.



Obr. 1



Obr. 3

výrobků připravených pro montáž na stroj; **Festo Logistics Optimisation Service** - Online Shop či dokonce možnost propojení firem prostřednictvím Internetu a snížení nákladů na logistiku, atd.

Nové výrobky už tradičně znamenají nejen velké množství nových prvků, ale i značně rozsáhlou podporu ve formě software pro výběr a návrh, konstrukci či kreslení. Zejména oblast elektrických pohonů (*obr. 4*), čidel, stavebnice pro montážní a manipulační techniku, procesní technika a ventilové terminály doznávají nebývalý růst.



Obr. 2

Služby zahrnují úplně nové činnosti: Festo Compressed Air Consumption Analysis – rozbor složení stlačeného vzduchu přímo ve výrobě a doporučení změn, vedoucích ke zdokonalení stavu; Festo Energy Saving Service – změření průtoku a spotřeby stlačeného vzduchu na jednotlivých strojích s následným vyhledáním úniků a jejich odstraněním; PrePack Service (*obr*: 3) – dodávky sad



Obr. 4

Všechny výše uvedené trendy vedou ve svém důsledku ke zvýšení hospodárnosti výroby, zkrácení nechtěných prostojů, zjednodušení a zrychlení práce konstruktérů, zásobovačů i údržbářů a všechny mohou být pro Vás dobrým důvodem, proč navštívit letošní veletržní stánek firmy Festo (hala F, stánek 27), ve kterém najdete tradičně mnoho informací nejen o výrobcích, ale především i o tom, jak služeb firmy Festo využít a zvýšit tak produktivitu Vaší firmy.

Ing. Zdeněk Haumer

Festo spol. s. r. o., Pod Belárií 784, 143 00 Praha 4 - Modřany, tel.: +420 261 099 611, fax: +420 241 773 384, http:// www.festo.cz

Určenie svetelného toku zdrojov

Východiskom pre meranie svetelného toku zdrojov svetla alebo svietidiel v integrátore špeciálnej konštrukcie sú svetelné normály. Tieto zdroje sú ciachované pomocou goniofotometrov rôznych konštrukcií. Tento postup je však možný len v dobre vybavených laboratóriách podľa požiadaviek medzinárodných noriem.

Svetelný tok zdrojov svetla alebo svietidiel môžeme určiť z nameranej krivky svietivosti. Tento postup vyžaduje mnoho meraní a početné spracovanie. Avšak takto ciachovaný normálny zdroj používame na bezprostredné meranie svetelného toku zdrojov svetla alebo svietidiel v integrátore špeciálnej konštrukcie.

Svetelný tok bodového zdroja určíme z krivky svietivosti tak, že sčítame čiastkové toky do elementov priestorového uhla, t.j. toky

$$d\Phi = I_{\alpha} d\Omega$$

Pre danú krivku svietivosti je pod uhlom α svietivosť $I_{\alpha} = f(\alpha)$. Táto svietivosť sa uplatní v elemente priestorového uhla

$d\Omega = 2\pi \sin \alpha d\alpha$

ktorý sa rovná ploche guľového pása na guli s jednotkovým polomerom.

Svetelný tok do priestorového uhla d Ω bude

$$d\Phi = 2\pi I_{\alpha} \sin \alpha d\alpha$$

Celkový svetelný tok bodového zdroja so súmerným rozložením svietivosti je

$$\Phi = 2\pi \int_{\alpha}^{\alpha} I_{\alpha} \sin \alpha \, \mathrm{d}\alpha$$

Tento integrál možno vyjadriť pre priestorové uhly určené guľovým pásom s vrcholovými uhlami s uhlovou šírkou $\Delta \alpha$ súčtom

$$\boldsymbol{\Phi} = 2\pi \sum_{s^{\circ}}^{175^{\circ}} I_{\alpha}(\alpha_i) \sin \alpha_i \Delta \alpha$$

Svetelný tok zdroja všetkých pásov s uhlovou šírkou 10° vypočítame podľa vzťahu

$$\Phi = 1,095 \sum_{5^{\circ}}^{175^{\circ}} I_{\alpha}(\alpha_i) \sin \alpha_i$$

Pri vyčíslení posledného vzťahu za α_i a $I_{\alpha}(\alpha_i)$ dosadíme stredné hodnoty pásov.

Pre bodový zdroj s nesúmerným rozložením svietivosti namiesto $I_{\alpha}(\alpha_i)$ píšeme

$$I_{\alpha_i} = \frac{1}{n} (I_{\alpha_i,\beta_1} + I_{\alpha_i,\beta_2} + \ldots + I_{\alpha_i,\beta_j} + \ldots + I_{\alpha_i,\beta_n})$$

kde I_{α_i,β_j} sú svietivosti v jednotlivých smeroch určených uhlami α_i a β_j , *n* je počet rôznobežných rovín, ktoré prechádzajú svetelným stredom.

V praktických aplikáciách pod svetelným stredom budeme rozumieť bod, v ktorom si môžeme predstaviť sústredený zdroj.

V takej sústave rôznobežných rovín, kde smer svietivosti je určený uhlami $\alpha a \beta$ sa používajú rozličné goniofotometre. Najrozšírenejšie goniofotometre sú pre potrebu automatického merania kriviek svietivosti a určenie svetelného toku zdrojov svetla alebo svietidiel ovládané prostredníctvom počítača.

Literatúra

- Horňák, P.: Svetelná technika. Bratislava. ALFA a SNTL 1989.
- [2] Horňák, P.: Elektrické svetlo. Meranie svetla a farieb. Bratislava, ES SVŠT 1971.
- [3] Horňák, P.: Svetelné normály. JMO, 2004/6.
- [4] Horňák, P.: Fotometrické integrátory. JMO, 2004/6.
- [5] Horňák, P.: Meranie rovinnej osvetlenosti pri rôznych experimentoch. JMO, 2004/7-8.
- [6] Horňák, P.: Orientačné porovnanie rôznych goniofotometrov. Elektrotechnika v praxi, 2004/červenec-srpen.

Prof. Ing. Pavol Horňák, DrSc., Katedra elektroenergetiky FEI STU Bratislava, Vajanského 62, 900 01 Modra, Slovenská republika, tel./fax: 00421-33-6474506, mobil: 00421-905455534, e-mail: sylvania@stonline.sk

Technické pokyny pro autory

Příspěvky se přijímají i v elektronické formě. Nejvhodnější je dodat text ve formě souborů z běžných textových editorů, např.: Word for Windows. Sazba časopisu se provádí programem InDesign CS.

Grafickou část příspěvku je také vhodné dodat v elektronické formě. Mohou to být soubory *.CDR verze 3 až 11, *.EPS, *.TIF *.JPG a jiné běžné formáty. Grafiku nevčleňovat do textu (např. ve Wordu), ale uložit ji na disketu jako samostatné grafické soubory. Bitmapové soubory pro černobílé kresby musí mít rozlišení alespoň 600 dpi, pro černobílé fotografie 200 dpi a pro barevné 300 dpi. Ke každému textu nebo grafice musí být přiložen kontrolní výtisk nebo fotografie. Soubory je možno dodat též na médiu ZIP 100 MB, CD nebo na e-mail: dtp@typoservis.cz. Při nejasnostech technického charakteru kontaktujte tiskárnu na tel.: 573 398 746.

Je žádoucí, aby k článkům dodal autor i překlad résumé a název článku do anglického (českého - slovenského) jazyka.

Veletrh SMART AUTOMATION AUSTRIA je úspěšný

Od 5. do 7. října 2005 se na výsta-

višti Design Center v Linci bude konat

již 4. mezinárodní odborný veletrh prů-

myslové automatizace SMART AU-

TOMATION AUSTRIA 2005. Pořádá

jej veletržní správa Reed Exhibitions

v Rakousku, která je součástí světo-

vého koncernu Reed Elsevier Group,



FACHMESSE FÜR INDUSTRIELLE AUTOMATION

zabývajícího se pořádáním obchodních akcí, nakladatelstvím, publicistikou a informační ekonomikou.

Společnost Reed Exhibitions Rakousko je ve své zemi vedoucí firmou v pořádání odborných veletrhů. Jsou to ve skutečnosti velká tržiště, kde se na jednom místě, po dobu několika málo dnů a ve velkém soustředění setkávají obchodníci i technici, aby se seznámili s nejnovějšími výrobky, vyměnili si zkušenosti a navázali nebo udržovali obchodní kontakty.

Každý z nás žije ve věku elektroniky, počítačové techniky a současných technických vymožeností v podobě supervýkonných výrobků novodobé vědy, výzkumu a zejména všude prostupující automatizace. To se projevilo také v pořádání odborných veletrhů specializovaných na automatizaci, které má většina technických výstavišť již ve svých výstavních kalendářích.

Je tomu tak i u veletrhu průmyslové automatizace SMART AUTOMATION AUSTRIA, který vznikl v roce 2000 pod organizačním vedením pobočky Reed Exhibitions Messe Salzburg a na výstavišti v Linci na užitné výstavní ploše přes 5000 m² se zúčastnilo 136 převážně významných tuzemských vystavovatelů. Loni již 3. ročník veletrhu dokázal přitáhnout 147 vystavovatelů a přes 7000 odborných návštěvníků, z nichž bylo 217 z České republiky. Zúčastnily se na něm např. také prominentní firmy VOEST Alpine Stahl, Kuka Roboter GmbH, Bachmann Electronic a Mechatronic Cluster. Spokojeni byli vystavovatelé i návštěvníci.

Na výstavišti má být letos užitná výstavní plocha zvětšena na 5100 m² a podle potřeby bude rozšířena i o další prostory. K účasti se přihlásilo více než 150 významných vystavovatelů a dalších spoluvystavovatelů z Rakouska i zahraničí. V předstihu přislíbily účast i další významnější firmy, např. Rexroth Bosch Group, Rittal Schaltschränke GmbH, Technom Antriebstechnik GmbH aj. Návštěvníkům představí nejnovější výrobky, technologie, poznatky a trendy průmyslové automatizační techniky od tradičního strojírenství přes elektrotechniku, energetiku a elektroniku, chemický a potravinářský průmysl, dopravní prostředky, obalovou techniku až po nejmladší a nejnovější obory. Zaměří se na techniku mechanických a elektromechanických pohonů, ovládací techniku, robotiku, montážní a manipulační techniku, senzoriku a zpracování obrazu, automatizační software, obsluhu a sledování průběhu technologických procesů a automatizovaných provozů. V Kongresovém sále bude probíhat konference a přednáškový doprovodný program.

Veletržní správa se dohodla s vystavovateli i návštěvníky, že SMART bude počínaje rokem 2005 pořádán ve dvouletém cyklu každý lichý rok. Další a podrobnější informace lze najít na *www.smart-automation.at* a u zástupce rakouské veletržní správy Reed Exhibitions v ČR, agentuře Progres Partners Advertising s.r.o., Opletalova 55, 110 00 Praha 1, tel.: 221 602 324, fax: 224 218 312, e-mail: peskova@ppa.cz.

(jpe)

Z technické knihovny

Gonzales, R. C. - Woods, R. E. - Eddins, S. L.: Digital Image Processing using Matlab. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River 2004. 609 stran, ISBN: 0-13-008519-7,120 USD

Problematika zpracování digitálního obrazu je velmi důležitá disciplína v oblasti počítačových metod. Metody a algoritmy pro zpracování digitálního obrazu se objevují v mnoha oblastech vědy a techniky a široce se používají jako jeden ze základních nástrojů při počítačovém zpracování obrazové informace. Při praktickém provádění analýzy digitálního obrazu je nutné vedle teoretických základů dané problematiky též umět provést praktickou implementaci popisovaných teoretických metod a algoritmů na zpracování reálného digitálního obrazu. Tato kniha, navazující na velmi úspěšnou a několikrát opětovně vydanou učebnicí autorů Gonzales a Woods pro zpracování digitálního obrazu, se snaží o komplexní a vyvážené spojení teoretického matematického popisu algoritmů pro analýzu a zpracování digitálního obrazu s jejich praktickou aplikací na vhodně vybraných příkladech. Pro prezentaci jednotlivých předkládaných metod s pomocí počítačového matematického modelování je využit systém Matlab a knihovna Image Processing Toolbox.

Celá kniha je strukturována do dvanácti tématických kapitol, tří dodatků a je doplněna přehledným rejstříkem a odkazy na další odbornou literaturu. Po úvodních dvou kapitolách, v nichž jsou stručně obsaženy základy ovládání a programování v Matlabu a popisu reprezentace digitálního obrazu pomocí počítače v Matlabu, se třetí kapitola poté věnuje transformacím hodnot jasu a prostorové filtraci digitálního obrazu pomocí lineárních i nelineárních filtrů. Ve čtvrté kapitole je uvedena problematika zpracování digitálního obrazu ve frekvenční oblasti, zejména pak základy dvojdimenzionální diskrétní Fourierovy transformace a metoday filtrace ve frekvenční oblasti. Pátá kapitola se zaměřuje na lineární i nelineární metody rekonstrukce obrazu v případě degradace digitálního obrazu, např.

přítomností šumu, a geometrické transformace obrazu. V šesté kapitole knihy jsou popsány základy teorie reprezentace barevného digitálního obrazu v počítači s použitím různých barevných systémů. Dále jsou popsány metody filtrace a analýzy barevného obrazu. Sedmá kapitola se zabývá teorii tzv. wavelet funkcí pro zpracování a kódování digitálního obrazu. Navazující osmá kapitola poté se poté čistě věnuje některým metodám komprese digitálního obrazu v počítači. V deváté kapitole knihy jsou uvedeny základy zpracování obrazu pomocí matematických morfologických operací. Desátá a jedenáctá kapitola se poté zaměřuje na problematiku segmentace jednotlivých prvků v digitálním obrazu a jejich následné reprezentace a popisu v počítači, které je nutné pro jeho další analýzu. Poslední, dvanáctá kapitola probírá téma metod rozpoznávání objektů v digitálním obrazu pomocí různých matematických metod. Ve třech dodatcích, které jsou v knize obsaženy, jsou potom společně s jejich seznamem přehledně uspořádány veškeré předdefinované i nově vytvořené funkce a programy v Matlabu.

Kniha poskytuje dostatečný teoretický přehled problematiky základních metod počítačové analýzy digitálního obrazu, přičemž formou aplikace uvedených metod a algoritmů na vybraných příkladech ukazuje jejich praktické využití. Kniha je velmi dobře zpracována, je psána přehledným a srozumitelným, a především je doplněna obrazovými ilustracemi vykládané problematiky a mnoha vhodnými příklady, které používají předdefinovaných nebo vytvořených funkcí v Matlabu. Veškeré vytvořené programy jsou na konci knihy shromážděny v dodatku a je možno je získat na webové stránce vydavatele této knihy. Publikaci je možno vřele doporučit jak studentům tak vědeckým odborníkům a dalším zájemcům, kteří se přímo zabývají nebo se chtějí seznámit s problematikou zpracování digitálního obrazu.

J. Novák

CONTENTS

Photoresist as a recording material for holographic diffractive

Recent acquisitions of the SPIE/CS library......254

Magneto-optical measurements of amorphous strips $Co_{66}Fe_4B_{15}Si_{15}$

Technological processes in the production of precise aspherical surfaces

| (V. | Giggel, | T. | Köhler, | D. | Liedtke, | G. | Ullrich, | C. | Weber) | |
|-----|---------|----|---------|----|----------|----|----------|----|--------|--|
| | | | | | | | | | | |

| Technical lexicon |
|-------------------|
|-------------------|

Z dílny starých mistrů

(26. pokračování)



Lakování a barvení

• Podle mechanika Feldmanna se nejlepších výsledků dosáhne použitím lihového laku z šelaku a 90% lihu. Všechny komplikované druhy skýtají laky jak v barvě, tak i v životnosti laky málo trvanlivé. Z hlediska barvy laku, lze volit některý z různých druhů šelaku; bílý, světle žlutý, tmavý nebo jejich směsi. Je-li lak příliš hnědý, lze dodat do roztoku trochu nasyceného výtažku šafránu v alkoholu, max. však 2 % množství vlastního laku. Lakované mosazné díly pak mají teplé zlaté zbarvení. Přidání většího množství barvicí látky nemá na zářivost lakovaného povlaku žádný positivní efekt, naopak snižuje jeho trvanlivost. Zkušenost prokazuje, že všechny silně zbarvené laky snadno od kovových částí odprýskávají a také jsou brzo poškrábané. Rovněž přídavek benátského terpentýnu, který by měl zabránit odprýskávaní a poškrábání, činí lak méně trvanlivým a je třeba se jej vystříhati; stejně působí i měkčí pryskyřice jako kalafuna apod.

K sytějšímu zabarvení se přidává přírodní pryskyřice – dračí krev – v alkoholu. Anilinové barvy na světle lehce blednou, kyselina pikrová barví žlutozeleně a v malých dávkách činí lak lepkavým, stejně tak klejopryskyřice, která má nežádoucí účinky, protože nalakované předměty slepnou a barva laku ztrácí svoji zářivost. Všechny laky musí se pečlivě filtrovat a doporučuje se několikatýdenní sedimentace, což platí i pro substance před přimícháváním.

- Pozn.: **Zaponový lak** je roztokem nitrocelulosy (s 10–15 % N) v octanu amylnatém bez přídavku barev nebo barviv. Je tedy průhledný a slouží k nátěrům hladkých předmětů kovových, dřevěných, skleněných, kožených atd., aby byly lesklé a byly chráněny před vlivy vlhka. **Klejopryskyřice** (gumigutta) vytéká po naříznutí z jistého indického stromu, tvoří žlutohnědou hmotu. Používá se mj. jako akvarelová barva. Je jedovatá.
- Další lihový lak je složený podle Buchnera: smíchá se 1 díl benzolu, 2 díly pryskyřice zeravu, 1 díl důlkového laku, 1 díl terpentýnu, 1 díl mastixu a 8 dílů 96% lihu, nebo 3 díly mastixu, 6 dílů pryskyřice zeravu, 6 dílů terpentýnového oleje a 2 díly terpentýnu. Doporučuje se přidání i 8 dílů lihu. K barvení doporučuje Buchner použít kurkumu, klejopryskyřici, dračí krev atd.



Výstava laboratorních technik, technologií, vybavení laboratoří a inženýrských činností sloužících ke zkoušení, kontrole jakosti, výzkumu ve všech sektorech průmyslu a ochrany životního prostředí.

19. – 21. 10. 2005 Výstaviště Praha 7 – Holešovice

- Analytická zařízení
- Mikroskopie a optické zpracování obrazu
- Měření a kontrola jakosti
- Měření a kontrola optických parametrů
- Zkoušky materiálů
- Vybavení laboratoří
- Činidla
- Provozní materiály
- Pomůcky
- Suroviny
- Inženýrské služby



www.incheba.cz/laboratory



Incheba Praha spol. s r. o., Areál Výstaviště Praha 170 90 Praha 7 – Holešovice tel.: 220 103 476, fax: 233 378 225 e-mail: laboratory@incheba.cz

