



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218485
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
G 03 C 1/00

(22) Přihlášeno 27 07 81
(21) {PV 5700-81}

(40) Zveřejněno 30 06 82

(45) Vydáno 15 03 85

(75)

Autor vynálezu

TICHÁ HELENA ing. CSc., FRUMAR MILOSLAV doc. ing. DrSc.,
PARDUBICE, VLČEK MIROSLAV ing., DVŮR KRÁLOVÉ nad Labem,
TICHÝ LADISLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Materiál pro záznam informace

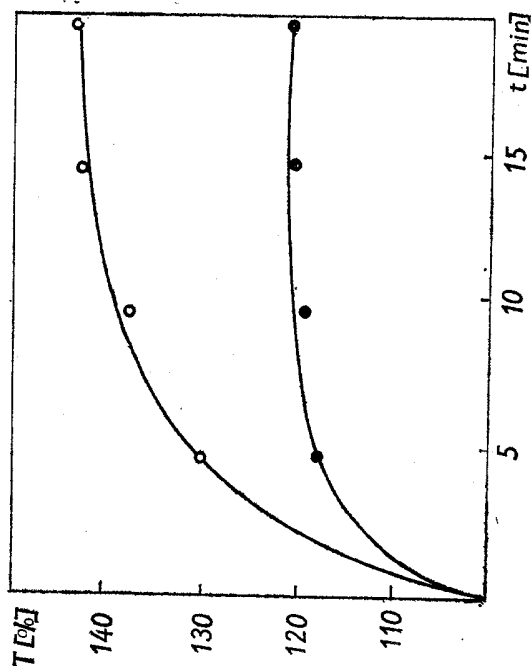
1

Vynález využívá citlivosti amorfních chalcogenidových vrstev k působení svazku elektronů nebo elektromagnetického záření vhodné vlnové délky a intenzity. Působením tohoto záření na vrstvu dochází k výraznému posunu krátkovlnné absorpční hrany.

Vynálezu může být využito v oboru elektroniky (například při přípravě fotoresistů), v oborech využívajících materiálů pro záznam, čtení a výmaz informace (například holografie, fotografie), ale i v optice (například pro přípravu filtrů s regulovatelnou propustností, optické mřížky a podobná zařízení).

Obecný chemický vzorec materiálu použitelného pro přípravu optických pamětí může být ve tvaru $\text{Ge}_a\text{Bi}_b\text{S}_c\text{X}_d$, kde X je další prvek ze IV. až V. skupiny periodického systému, a je kladné číslo větší než 1 a menší než 50, b je kladné číslo větší než 1 a menší než 40, c je kladné číslo větší než 50 a menší než 95 a d je kladné číslo větší nebo rovno 0 a menší než 30, přičemž platí, že $a + b + c + d = 100$.

2



Vynález se týká materiálu pro záznam informace ve formě amorfních chalkogenidů, které lze využít pro záznam, čtení a výmaz informací, pro holografii, fotografii, pro přípravu fotoresistů nebo pro přípravu optických členů jako jsou například optické filtry s regulovatelnou propustností, optické mřížky a podobná zařízení.

Je známo, že působením elektronových svazků nebo elektromagnetického záření vhodné vlnové délky a intenzity lze v řadě amorfních látek vyvolat změnu optických vlastností jako například změnu odrazivosti, propustnosti nebo změnu indexu lomu.

Bez potřeby dalšího vyvolávání lze výše uvedené změny dále využít například pro čtení, výmaz nebo doplňování záznamu. Zápis lze přečíst pomocí téhož paprsku slabší intenzity nebo paprsku jiné vlnové délky. Pomocí vhodného záření (IČ-záření nebo laser) nebo zahřátím vrstvy lze zápis vymazat a proces „zápis-čtení-mazání“ mnohokrát opakovat.

Změny optických parametrů jsou doprovázeny i změnou chemických a dalších fyzikálních vlastností jednotlivých materiálů. Toho lze využít pro zvýšení kontrastu nebo zesílení obrazu. Změnou osvětlení se mění například rozpustnost materiálu v selektivních rozpouštědlech (kyseliny, zásady, sulfidy atd.). Osvětlená (nebo neosvětlená) část může být pak selektivně odleptána.

V současné technice je známa řada materiálů tvořených amorfními chalkogenidy, které jsou použitelné pro přípravu optických pamětí. Mezi takové látky patří například skla systému Ge-S, As-S, As-Te, As-S-Se-Te, As₂Se₃ a tenké vrstvy skel systému Ge-Sb-S. Materiály tohoto typu jsou obvykle nanášeny na vhodnou podložku a působením elektronového svazku nebo vhodné elektromagnetického záření je možné změnit jejich optické vlastnosti (například propustnost, odrazivost, index lomu), ale i ostatní fyzikální a chemické vlastnosti (například smáčivost či rychlost rozpouštění v chemických rozpouštědlech). Tyto materiály nemusí obsahovat stříbro a energie, potřebná pro vyvolání změny výše uvedených parametrů je v mnoha případech nízká (10^{-7} až 200 Jcm^{-2}), hustota zaznamenaných informací může být mimořádně vysoká (až 10^{11} bitů/cm²), což odpovídá rozlišení nad 1000 čar mm⁻¹. Záznam na optických paměťových vrstvách na bázi amorfních chalkogenidů může být většinou snadno doplňován i vymazáván. Počet pracovních cyklů „zápis-čtení-mazání“ přesahuje 10^8 cyklů. Optické paměti na bázi amorfních chalkogenidů mají i další výhodné vlastnosti, a snadnou přípravu velkých ploch (až 100 cm² tenkých vrstev, nízkou cenu, možnost dlouhodobého uchování záznamu bez dalších dodávek energie i malou citlivost na pronikavé záření.

Některé z uvedených materiálů se však vyznačují malým kontrastem a malou citlivostí při expozici a tento fakt brání jejich

širšímu využití. Tento nedostatek lze odstranit nebo potlačit kombinací fotocitlivé vrstvy a další vrstvou (například kovu nebo vhodného polymeru).

Výše uvedené nevýhody nemá materiál pro záznam informace ve formě amorfních chalkogenidů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že v citlivé vrstvě obsahuje germanium, bismut a síru v množství 3 až 50 atomových % Ge, 1 až 40 atomových % Bi a 50 až 95 atomových % S.

Záznamový materiál podle vynálezu dále s výhodou obsahuje až 30 atomových % alespoň jednoho prvku ze IV. skupiny periodického systému, například olova nebo cínu a/nebo z V. skupiny periodického systému, například arsenu nebo antimonu.

Citlivá vrstva záznamového materiálu je s výhodou překryta tenkou vrstvou prvků z I. a/nebo II. skupiny periodického systému, například stříbra, mědi nebo kadmia.

Výhodou záznamového materiálu podle vynálezu je, že je technicky i ekonomicky výhodnější než dosud známé materiály.

Vynález spočívá ve využití látky typu Ge_aBi_bS_cX_d, kde X znamená prvek ze IV. nebo V. skupiny periodického systému, a je kladné číslo větší než 1 a menší než 50, b je kladné číslo větší než 1 a menší než 40, c je kladné číslo větší než 50 a menší než 95 a d je kladné číslo větší 0 nebo rovné 0 a menší než 30, přičemž platí, že $a+b+c+d=100$, jako aktivní složky materiálů pro záznam informace v optických paměťových vrstvách, fotoresistech, optických filtrech a mřížkách apod. Tato vrstva může být použita buď samostatně, nebo v kombinaci s další vrstvou tvořené prvky I. a/nebo II. skupiny periodického systému, například stříbra, mědi, kadmia.

Vynález využívá poznatku, že působením vhodného záření například xenonové výbojky (Xe-výbojka, 90 W), halogenové žárovky (12 V, 100 W), nebo jiného zdroje (například laseru) na tenkou vrstvu látky chemického složení ve vynálezu uváděném, dochází k významnému posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšším či nižším energiím. V místě expozice tedy dochází z závislosti na teplotě, použitém záření a chemickém složení vrstvy k zesvětlování či ztmavnutí vrstvy. Takových materiálů, které vykazují významnou změnu optické propustnosti vlivem expozice lze pak použít při konstrukci optických pamětí, fotografických a halografických záznamů, fotoresistů a pro konstrukci optických filtrů s regulovatelnou propustností,

Současně dochází ke změně ostatních fyzikálních a chemických vlastností exponované části tenké vrstvy například smáčivosti, rychlosti rozpouštění v chemických rozpouštědlech (například v kyselinách, zásadách nebo v roztocích solí). Pokud je tenká vrstva dále pokryta tenkou vrstvou tvořenou prvky I. a/nebo II. skupiny periodického systému například stříbrem, mědí, kadmíem

dochází působením záření k fotodifúzi příslušné látky do povrchu chalkogenidu a změna optických i ostatních fyzikálních a chemických vlastností je výraznější.

Výroba základního materiálu spočívá v tom, že je navažováno vypočtené množství prvků a/nebo příslušných prekurzorů (tj. například sulfidů) a po zhomogenizování je směs tavena ve vakuu nebo vhodné atmosféře například v zatavené křemenné ampuli. Během syntézy je roztavená hmota homogenizována například mícháním. Získaná látka je po syntéze vytažena například ve formě slitku a zakalena do vody. Ze získaného slitku jsou řezáním, broušením a leštěním připraveny destičky potřebných rozměrů. Zápis je možné provádět do těchto destiček s hladkým povrchem nebo výhodněji do tenkých vrstev daného chemického složení, získaných například lisováním rozměklého základního materiálu nebo jeho transportem přes parní fázi na vhodnou podložku například vakuovým napařením, naprášením či dekompozicí.

Působením záření dochází například ke změně propustnosti, reflektivity, indexu lomu a fyzikálně-chemických vlastností, například smáčivosti, rychlosti leptání selektivními rozpouštědly, které může být využito například při konstrukci optických pamětí či jiných optických členů uvedených výše. Změnou druhu záření tj. změnou vlnové délky použitého záření, změnou intenzity záření nebo teploty mohou být informace čteny nebo mazány. Zvýšení kontrastu nebo zvýraznění vzniklého záznamu může být dosaženo selektivním leptáním osvětlené nebo neosvětlené části obrazu kyselinami, louhy a solemi či jejich kombinací. Záznam lze zvýraznit například tenkou vrstvou stříbra, mědi nebo kadmia. Působením světla dochází k fotoindukované difúzi příslušné látky do povrchu chalkogenidu a změna optických i chemických vlastností vrstvy je pak výraznější.

Příklad

Jako příklad lze uvést přípravu a využití tenkých vzorků látky $\text{Ge}_a\text{Bi}_b\text{S}_c\text{X}_d$ tlouštěk $d \approx$ asi 10^{-7} m, které byly připraveny mřížkovým napařením rozdrčeného základního materiálu buď na mikroskopická podložení skla, nebo na destičky z KBr (KRS) ve vakuu o tlaku $p \approx$ asi 10^{-3} Pa. Na takových vzorcích byla změřena optická propustnost v závislosti na vlnové délce. Pak byly tyto vzorky exponovány Xe-výbojkou či halogenovou žárovkou a znovu byla změřena spektrální závislost propustnosti

Jako příklad provedení je na přiloženém obrázku uvedena spektrální závislost optické propustnosti T v % tenkých vrstev vzorku chemického složení $\text{Ge}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{80}$ (horní křivka odpovídá tloušťce vzorku 93 nm a dolní tloušťka 181 nm) v závislosti na době expozice t v minutách Xe-výbojkou. Hodnota T před expozicí je rovna 100 %. Dále jsou uvedeny další příklady chemického složení materiálu podle vynálezu, u nichž dochází působením Xe-výbojky či halogenové lampy k zesvětlení tenké vrstvy:

$\text{Ge}_3\text{Bi}_{20}\text{S}_{77}$;
 $\text{Ge}_4\text{PbBi}_{15}\text{SO}_{60}$;
 $\text{Ge}_5\text{Sb}_2\text{Bi}_{13}\text{S}_{80}$;
 $\text{Ge}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{80}$;
 $\text{Ge}_{15}\text{Bi}_{25}\text{S}_{60}$;
 $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_4\text{Bi}_3\text{S}_{77}$;
 $\text{Ge}_{18}\text{Bi}_{12}\text{S}_{70}$;
 $\text{Ge}_{20}\text{Bi}_{20}\text{S}_{60}$;
 $\text{Ge}_{23}\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{Sb}_{15}\text{S}_{50}$;
 $\text{Ge}_{25}\text{Sn}_2\text{Pb}_2\text{As}_3\text{Sb}_5\text{Bi}_3\text{S}_{60}$;
 $\text{Ge}_{30}\text{Bi}_{10}\text{S}_{60}$;
 $\text{Ge}_{35}\text{Sb}_5\text{Bi}_{22}\text{S}_{58}$;
 $\text{Ge}_{40}\text{Bi}_5\text{S}_{55}$;
 $\text{Ge}_{45}\text{Sb}_2\text{Bi}_2\text{S}_{51}$;
 $\text{Ge}_{50}\text{Bi}_3\text{S}_{47}$,

kde indexy u jednotlivých chemických prvků odpovídají jejich atomovým procentům ve sledované vrstvě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Materiál pro záznam informace ve formě amorfních chalkogenidů vyznačený tím, že v citlivé vrstvě obsahuje germánium, bismut a síru 1 až 50 atomových % Ge, 1 až 40 atomových % Bi, 50 až 95 atomových % S.

2. Materiál pro záznam informace podle bodu 1, vyznačený tím, že dále obsahuje nejvýše 30 atomových % celkem alespoň

jednoho prvku ze IV. skupiny periodického systému, například olova nebo cínu a/nebo z V. skupiny periodického systému například arsenu nebo antimonu.

3. Materiál pro záznam informace podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že citlivá vrstva je překryta tenkou vrstvou prvků z I. a/nebo II. skupiny periodického systému, například stříbra, mědi nebo kadmia.

