

## Materialien für die optische Datenspeicherung

Von Michael Emmelius\*, Georg Pawlowski\* und Hansjörg W. Vollmann\*

*Professor Wolfgang Hilger zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Materialforschung der achtziger Jahre ist durch das Zusammenwachsen von Grundlagenforschung und Anwendung zu immer kürzeren Innovationscyclen charakterisiert. In besonderem Maße gilt dies für Materialien, die Basis von Schlüsseltechnologien sind. Die Massenspeicher künftiger Computergenerationen werden auf optischen Verfahren beruhen, durch die eine höhere Speicherdichte als mit den bislang bekannten und technisch praktikablen Speichertechniken zugänglich wird. Nach dem großen Erfolg der reinen Lesespeicher (CD-ROM) in Form der Compact Disc seit 1982 im Bereich der Audioelektronik konzentrieren sich Forschung und Entwicklung derzeit auf Materialien für einmal beschreibbare (WORM) und für löschbare Speichersysteme (EDRAW). Für die optische Datenspeicherung geeignete Materialien sind Substanzen, in denen sich mit Halbleiter-Lasern Datenmarkierungen schreiben und löschen lassen. Schwerpunkte der Materialentwicklung sind die Synthese von im Infrarotbereich absorbierenden Farbstoffen für WORM-Speicher und die Herstellung von Seltenerdelement-Übergangsmetall-Legierungen für die reversible magneto-optische Datenaufzeichnung. Nach einer Einführung in die CD-ROM-Technik werden ein Überblick über den Entwicklungsstand der wichtigsten zur Zeit kommerziell verfügbaren Speicher-materialien gegeben und an ausgesuchten Beispielen ihre Eigenschaften diskutiert.

### 1. Einleitung

Die Speicherung von biologischer Information ist eine der Grundlagen für die Existenz von höher differenzierten Lebewesen. Das biologische Informationsmedium DNA (Desoxyribonucleinsäure) ist Substrat für zahlreiche Enzyme, die auf molekularer Ebene genetische Daten speichern, lesen und löschen. Kombinationen aus den Grundbausteinen der

DNA (Uracil, Adenin, Cytosin, Guanin) codieren Protein-aminosäuren sowie Adressen auf der DNA für Start (Primer) und Stop der DNA-Replikation. Die einer Speicherung äquivalente Replikation setzt an Primer-formatierten DNA-Segmenten an. Korrekturmechanismen bewirken, daß beim Verknüpfen der ca.  $10^{10}$  Nucleotide maximal eine Einheit falsch positioniert wird. Gelöscht wird genetische Information entweder bei der Regulation des Zellstoffwechsels oder durch Mutation, d.h. chemische Veränderung von Basen-paaren. In dieser eher formalen Betrachtungsweise molekularbiologischer Zusammenhänge sind die Parallelen zur Funktion technischer Datenspeicher augenfällig; zugleich wird deutlich, daß es ein in der Natur realisiertes, grundlegendes Prinzip ist<sup>[1]</sup>, auf das die physikalische Strukturierung von Informationssystemen zurückgeführt werden kann<sup>[2]</sup>.

[\*] Dr. M. Emmelius, Prof. Dr. H. W. Vollmann  
Hoechst Aktiengesellschaft, Geschäftsbereich Informationstechnik  
Werk Kalle/Albert  
D-6200 Wiesbaden  
Dr. G. Pawlowski  
Hoechst Aktiengesellschaft, Zentralforschung I  
Hauptlaboratorium  
D-6230 Frankfurt/Main 80

Biologische und technische Informationsträger weisen zahlreiche fundamentale Unterschiede auf und sind vor allem hinsichtlich der physikalischen Größe und Anordnung ihrer Dateneinheiten sehr verschieden. Die Informationsdichte eines DNA-Moleküls beträgt  $10^{21}$  Bit  $\text{cm}^{-3}$  (dreidimensionale Speicherung), die technischer Speicher maximal ca.  $10^8$  Bit  $\text{cm}^{-2}$  (zweidimensionale Speicherung; Abb. 1). Trotz fortschreitender Miniaturisierung und Anwendung neuer Speicherverfahren erscheint es fraglich, ob molekulare Speicher in näherer Zukunft herstellbar sein werden<sup>[\*]</sup>. Optische Speicher sind jedoch ein wichtiger Schritt in diese Richtung, da mit ihnen die Speicherdichten bislang etablierter Informationsmedien übertroffen werden.

Seit Ende der sechziger Jahre werden optische Speicher erforscht. Der kommerzielle Durchbruch gelang jedoch erst 1982 mit der Audio Compact Disc (CD); eng damit verknüpft war die Verfügbarkeit von neuen Halbleiter-Lasern als Lichtquelle. Im Bereich der Unterhaltungselektronik wurden die konventionellen Abspielverfahren durch die CD-Technik weitgehend verdrängt, da mit keinem anderen Medium vergleichbare Wiedergabequalitäten zu erzielen sind. Naheliegend war daher der Gedanke, das Potential optischer Speicher für die stark expandierende Computertechnik nutzbar zu machen, da es vor allem die Erfordernisse der moder-

[\*] Siehe auch den Editorial Essay von D. Haarer im *Advanced-Materials*-Teil dieses Heftes.

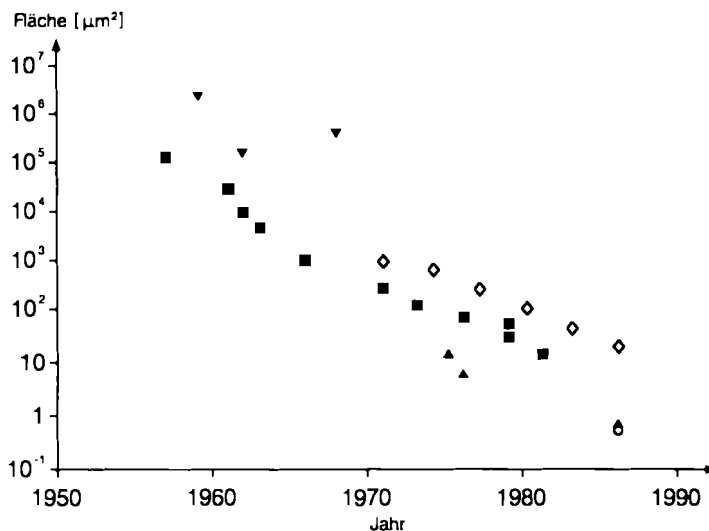


Abb. 1. Abnahme des Flächenbedarfs zur Speicherung von 1 Bit Information für Aufzeichnungsverfahren höchster Speicherdichte seit Ende der fünfziger Jahre (nach [2c]). ■ = Festplatte, ▲ = magnetischer Blasenspeicher, ▼ = Dünnschichttechnik, ○ = optischer Speicher, ◇ = Halbleiterspeicher.

nen Mikroelektronik sind, die die Suche nach schnelleren und mächtigeren Massenspeichern stimulieren. Höchstintegrierte Schaltkreise ermöglichen den Zugriff auf 4 MByte DRAM (Dynamic Random Access Memory) von Halbleiter-



*Michael Emmelius, Jahrgang 1954, studierte Chemie und Medizin an der Universität Mainz und promovierte über ein Thema aus der makromolekularen Chemie bei H. Ringsdorf. 1986 trat er in die Forschung des Geschäftsbereichs Informationstechnik der Hoechst AG ein und wurde mit der Entwicklung von Photoresists betraut. 1988 übernahm er die Koordinations-Stabstelle in der Forschung des Bereichs Informationstechnik. Seit September 1989 ist er im technischen Marketing des Geschäftsbereichs tätig. Sein wissenschaftliches Interesse gilt physikochemischen Fragen der Materialforschung.*



*Georg Pawlowski, Jahrgang 1952, studierte Chemie an der Universität Tübingen und promovierte bei M. Hanack über leitfähige Polymere. 1981 nahm er in der Forschung des Geschäftsbereichs Informationstechnik der Hoechst AG seine industrielle Tätigkeit mit dem Schwerpunkt „Photo-reaktive Polymere“ auf. 1987 übernahm er eine Stabstätigkeit in der Bereichsforschung. Derzeit leitet er in der Zentralforschung der Hoechst AG die Gruppe Photochemie. Im Mittelpunkt seines Interesses steht die Entwicklung neuer strahlungsempfindlicher Materialien.*



*Hansjörg W. Vollmann, Jahrgang 1933, studierte Chemie in Köln, Bonn und Stuttgart und promovierte über ein organisch-präparatives Thema bei H. Bredereck. Nach einer kurzen Zwischenstation als Forschungsschemiker bei der Cassella AG trat er 1964 in die Zentralforschung der Hoechst AG ein und arbeitete auf dem Gebiet der Zwischenprodukte und Farbstoffe. 1970 wurde er mit dem Aufbau und der Leitung der Zentralforschung der ehemaligen American Hoechst Corp. (jetzt Hoechst Celanese Corp.) in Rhode Island, USA, betraut. Seit 1978 leitet er die Forschung und Entwicklung des Geschäftsbereichs Informationstechnik der Hoechst AG. Er ist Honorarprofessor für Technische Chemie an der Universität Würzburg. Sein wissenschaftliches Hauptinteresse gilt den Produkten, Verfahren und Anwendungen der Photochemie in der Informationstechnik.*

speichern und die Bewältigung anspruchsvoller Software. Damit verbunden ist die Notwendigkeit, immer größere Datenmengen resident zu speichern. Gleichzeitig besteht der Trend, die Datenablage in immer kompakterer und robusterer, d. h. anwenderfreundlicherer Form vorzunehmen. Die in den letzten Jahren vorangetriebene Entwicklung entsprechender Materialien auf breiter Basis hat bereits zur beginnenden Vermarktung optischer Datenspeicher geführt.

Der vorliegende Beitrag befaßt sich mit der Entwicklung von Materialien für die optische Datenspeicherung vor allem im Hinblick auf kommerziell interessante und technisch anwendbare Systeme. Nach einer Einführung in die wichtigsten Begriffe und Verfahren werden die Grundlagen der Technik von Compact Disc und CD-ROM (Compact Disc Read Only Memory) behandelt. Grundzüge des optischen Lesens sowie der Herstellung von Polymer-Speicherplatten mit eingetragenen Informationen sind in Abschnitt 3 zusammengefaßt. In den Abschnitten 4 und 5 wird ein Überblick über die wichtigsten Materialien für einmal beschreibbare (*Write Once Read Many*, WORM) und löschbare Speichermedien (*Erasable Direct Read After Write*, EDRAW) und über ihre Eigenschaften gegeben. Hierbei konzentriert sich die Darstellung auf organische Farbstoffe für WORM- und auf Legierungen aus Seltenerdelementen und Übergangsmetallen für EDRAW-Systeme.

Metallische Schichten für WORM-Speicher werden nicht diskutiert. Weiterführende Literatur existiert zur Compact Disc und zu CD-ROM-Speichern<sup>[1-5, 7]</sup> sowie zu generellen Aspekten optischer Speicher<sup>[5c]</sup>, Anwendungen optischer Datenspeicher<sup>[8]</sup> und Aufzeichnungsmedien für WORM- und EDRAW-Speicher<sup>[6, 9-18]</sup>.

## 2. Optische Speicher

Audio- und Video-CDs sind optische Speicher, denen ein ähnliches Prinzip wie den Schallplatten zugrunde liegt: Informationen sind als Strukturmuster codiert, aus denen mit einer Abspielereinheit die Originalinformationen zurückgewonnen werden können. Gelesen wird das Muster im Unterschied zur Schallplatte berührungslos mit Laserlicht. Das Strukturmuster ist in eine Kunststoffplatte eingepreßt und kann nicht verändert werden. Inzwischen werden auch außerhalb der Unterhaltungselektronik CDs als Informationsspeicher eingesetzt. Für diese Art der Informationsspeicherung hat sich die Bezeichnung CD-ROM (Datendisk, im Gegensatz zur Audio-Disc) eingebürgert.

Einmal beschreibbare optische Speicher werden als *Write-Once-Read-Many* (WORM)-Systeme bezeichnet. Im Gegensatz zu CD-ROM-Speichern kann der Anwender hier selbst Informationen aufzeichnen, und zwar durch eine irreversible physikalische Umwandlung des Speichermediums, die durch die Einstrahlung von Laserlicht ausgelöst wird. Folgende Verfahren sind beschrieben worden<sup>[5]</sup>: Bildung von Löchern (Pits), Blasen (Bubbles) und Beulen (Bumps), Veränderungen der Oberflächentextur, Phasenwechsel, Schalten von flüssigkristallinen Phasen, Legieren von Metallfilmen, photochrome Farbwechsel. In den meisten Fällen wird durch den Markierungsprozeß die Reflektivität des Speichermediums verändert, d. h. an den vom Laserstrahl erhitzten Stellen entstehen Datenflecken, deren Reflektivität sich von der des umgebenden Mediums unterscheidet.

Löschbare optische Speicher werden als *Erasable-Direct-Read-After-Write* (EDRAW)-Medien bezeichnet. Bei ihnen ist der physikalische Markierungsprozeß reversibel, so daß der Anwender Daten nicht nur speichern, sondern auch löschen kann. EDRAW-Speicher wurden auf der Basis von magnetooptischen Materialien, reversiblen Phasentransformationen und photochromen Farbstoffen entwickelt. Bei den erstgenannten wird der magnetooptische Effekt, d. h. die Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Laserlicht bei Reflexion an oder Transmission durch magnetisierte Materie, genutzt, um magnetische Domänen als Datenflecken zu detektieren; der Phasenwechsel zwischen kristallin und amorph führt zu einer Veränderung der Reflektivität des Speichermediums; photochrome Farbstoffe weisen tautomere Formen mit unterschiedlicher Absorption auf. Im Gegensatz zu den ersten beiden Speicherverfahren erfordern photochrome Speicher daher zwei Laserlichtquellen. Neben diesen drei reversiblen Speicherverfahren gibt es eine Reihe anderer, denen jedoch noch keine technische Bedeutung zukommt.

Die Entwicklung der optischen Datenspeicherung ist eng verbunden mit den Fortschritten in der Mikroelektronik. Dies gilt sowohl für die Herstellung der Halbleiter-Laser als auch für die gesamte Verfahrenstechnik, die erforderlich ist, um Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich herzustellen. Die verwendeten Photoresists wurden, ebenso wie zahlreiche Vakuumbeschichtungsverfahren zur Präparation von metallischen Filmen, primär für die Halbleiterindustrie entwickelt. Das Know-how in der Vakuumtechnik konnte daher zur Konstruktion von Produktionsanlagen für optische Speicherplatten eingesetzt werden (Abb. 2).



Abb. 2. Vakuumbeschichtungsanlage zur Herstellung magnetooptischer Speicherplatten. Um die erforderliche Reinraumklasse zu erreichen, wird der Raum mit laminar strömender Luft, die durch Filter in der Decke eingespeist und durch einen Lochboden abgeführt wird, belüftet.

Die Fertigung optischer Speicherplatten hat mit der Halbleiterindustrie auch die Probleme gemeinsam, die mit der Kontamination durch Partikel und ihrer Auswirkung auf die Produktionsausbeute verknüpft sind. In beiden Fällen muß man sehr niedrige untere Grenzen der Partikelkonzentrationen für Prozesse mit extrem hohen Reinheitsanforderungen definieren.

### 3. Die Compact-Disc-Technik (CD-ROM)

Die CD-ROM-Technik hat nicht nur die verfahrenstechnischen Grundlagen für die optische Informationsspeicherung gelegt, sondern darüber hinaus die Entwicklung anderer fortgeschrittener und damit zukunftsreicher Speichersysteme (WORM, EDRAW) auf vielfache Weise stimuliert. Der Schlüssel für alle optischen Verfahren liegt in der Verfügbarkeit geeigneter Strahlungsquellen, die für eine Massenproduktion vor allem klein und billig sein müssen.

Vor diesem Hintergrund waren es die Entwicklungen in der Lasertechnik, die mit den Halbleiter-Lasern die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Vermarktung optischer Speichersysteme geschaffen haben. Mit den Erfahrungen aus der Mikroelektronik konnten Miniaturisierung der Laser und Bereitstellung einer bezüglich Qualität und Preis geeigneten Verfahrenstechnik erreicht werden. Ein Schwerpunkt der Produktionstechnik für Compact Discs ist die Vervielfachung der Originalinformation, ähnlich wie dies bei der Schallplattenfertigung für das Formprägeverfahren gilt. Die eingeprägten Strukturen sind bei der CD mit  $0.5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$  jedoch um Größenordnungen kleiner als bei einer Schallplatte. Für die Herstellung entsprechender Matrizen und ihren Einsatz in Spritzgußverfahren mußten deshalb neue Techniken unter Einbeziehung von in der Halbleiterindustrie bekannten Methoden und Materialien entwickelt werden. Die für den Käufer von CDs im Vordergrund stehende überlegende Wiedergabequalität und die zunehmend günstigeren Preise haben dieser neuen Technik vor allem im Audiobereich zu großen Markterfolgen verholfen.

Dies gilt für die CD-ROM-Datendisk, die bis zu 650 MByte Informationen speichern kann, noch nicht. Eine ganze Reihe von Datenbanken werden zwar als CD-ROM-Platten angeboten, aber in vielen Fällen ist die Kompatibilität mit den gängigen Betriebssystemen nicht gegeben, und die Standardisierung von Schnittstellen und Peripherie kommt nur langsam voran. Einige technische Probleme, z. B. die lange Zugriffszeit (ca.  $0.5\text{--}1\text{ s}$ ), verhindern trotz deutlicher Kostenvorteile (Abb. 3) derzeit noch eine breite Marktresonanz.

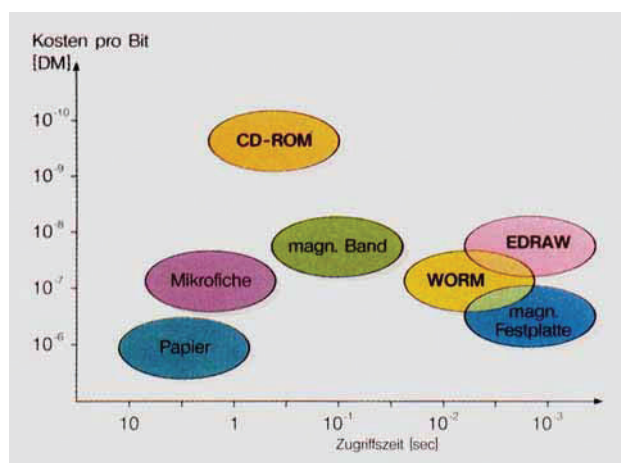


Abb. 3. Speicherkosten pro Bit und Zugriffszeiten klassischer und moderner Speichermedien [8c].

Philips und Sony haben ein gemeinsames Projekt begonnen, um die Attraktivität der Daten-CD zu erhöhen und 1987 im „Green Book“ (Veröffentlichungsforum von Stan-

dards) die CD-I (Compact Disk Interactive Media) spezifiziert. Dabei handelt es sich um ein geschlossenes System, das unter dem Multitasking-Betriebssystem OS-9 für Mikroprozessoren der 68-Serie konzipiert ist. Kompatibilität mit MS-DOS ist noch nicht gegeben. Ein weiterer Schritt in diese Richtung ist die seit August 1988 von Philips, Sony und Microsoft entworfene „Extended Architecture“ (CD-ROM XA), mit der auf der Daten-CD auch digitale Audiodaten und Graphiken, ähnlich wie bei CD-I, allerdings systemunabhängig gespeichert werden können. Während für die CD-ROM XA wahrscheinlich neue Abspielgeräte erforderlich sein werden, kann ein anderes Format mit den bereits vorhandenen CD-Geräten betrieben werden: DVI (Digital Video Interactive), das auf einer 100:1-Datenkompression und -dekompression für digitale Videodaten basiert und die PC-unterstützte Bearbeitung von Bildern ermöglichen soll.

Die Anfänge der Technik optischer Datenspeicherung liegen in den späten fünfziger Jahren; zur Markteinführung in Form der Audio Compact Disc kam es jedoch erst nach 1982 durch die Zusammenarbeit von Philips (Grundlagenforschung und Plattenentwicklung) und Sony (Optik und Abspieleinheit). Nach dem immensen Markterfolg der neuen Audiotechnik etablierten sich mehrere Firmen als CD-Hersteller, und inzwischen wird diese Technik von großen Firmen gemeinsam weiterentwickelt: Philips und DuPont gründeten 1985 PDO (Philips DuPont Optical), ein Joint-Venture-Unternehmen, das sich mit der Erforschung und Entwicklung optischer Speicherplatten befaßt und mit Polygram (Hannover) die größte CD-Fertigungsstätte der Welt betreibt.

Die Fortschritte in der Lasertechnik waren für die Entwicklung der optischen Datenspeicherung enorm wichtig. Die ersten CD-Abspielgeräte wurden teilweise noch mit He-Ne- oder Argon-Ionen-Lasern betrieben; inzwischen sind alle Geräte mit Halbleiter-Lasern ausgerüstet, die kompakter und billiger produziert werden können. Der breite technische Einsatz von Halbleiter-Lasern (Emissionswellenlänge ca.  $780\text{--}840\text{ nm}$ ) ist erst möglich geworden, seit sie eine lange Lebensdauer aufweisen und kontinuierlich bei Raumtemperatur betrieben werden können<sup>[19]</sup>. Dazu mußte die Schwellstromstärke der Laser reduziert werden, da die elektrische Energie, die bis zum Beginn der Emission von Laserlicht aufgewendet wird, als Wärme verloren geht und schnell zur Zerstörung der optischen Einheit führen kann. Die Verfügbarkeit geeigneter Halbleitermaterialien und produktionstechnische Fortschritte haben dazu geführt, daß Halbleiter-Laser heute zu sehr günstigen Preisen angeboten werden können (ca. 6 DM pro Stück).

#### 3.1. Digitale Datenspeicherung und -wiedergabe

Audio-CD und Video-CD enthalten Daten in digitalisierter Form, die mit einer Abspieleinheit (CD-Player aus Plattenlaufwerk und Optik) gelesen und über einen Digital-Analog-Wandler an die Ausgabeeinheit (Lautsprecher und/oder Bildschirm) gegeben werden. Die Informationsträger sind Vertiefungen (Pits), die in die Oberfläche einer Kunststoffplatte eingeprägt und durch die erhabenen Stellen (das Land) getrennt sind (Abb. 4a). Die in Reihe geordneten Pits, ca.  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  tief und  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  breit, bilden Spuren mit ca.  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  Abstand<sup>[13, 41]</sup>. Die Platte mit 12 cm Durchmesser besteht aus



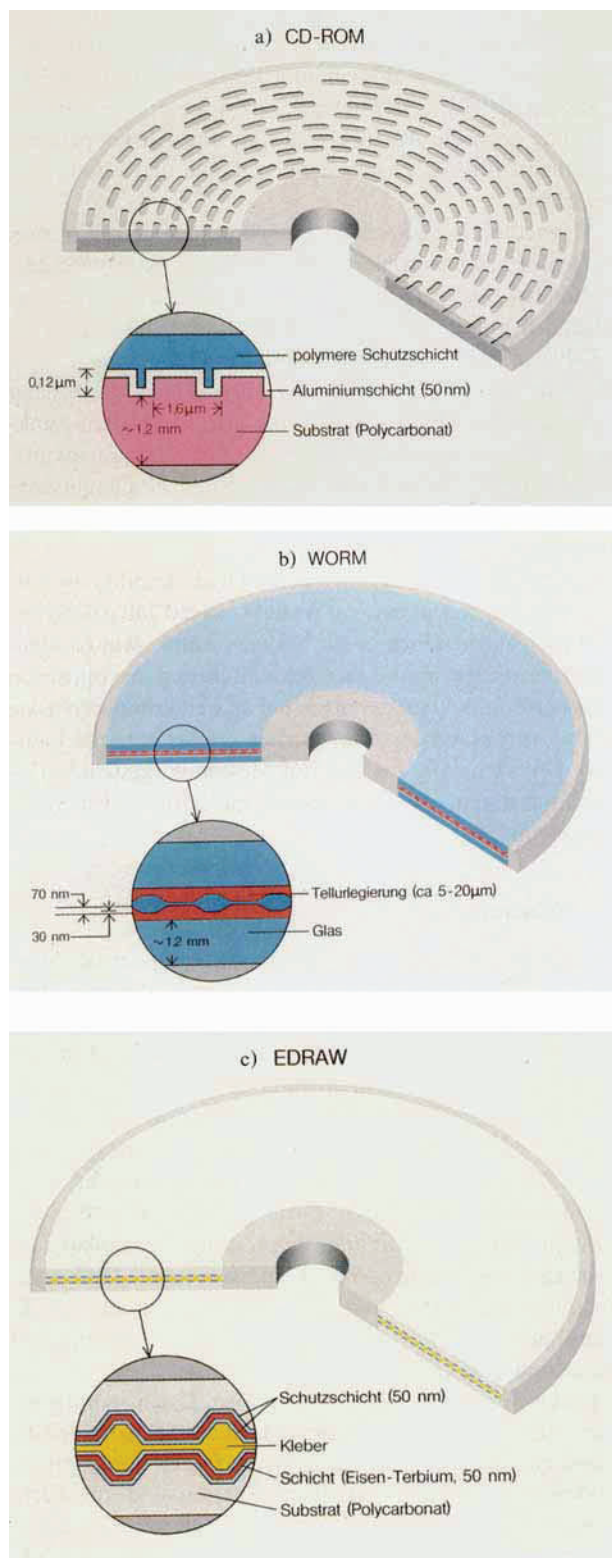


Abb. 4. Prinzipieller Aufbau von optischen Speicherplatten. a) CD-ROM-Platte. b) WORM-Platte als Air-Sandwich-Konstruktion mit einer Tellurlegierung als Speicherschicht. c) EDRAW-Platte als Dreilageng-Konstruktion mit einer magnetooptischen Terbium-Eisen-Legierung als Speicherschicht.

einem gespritzten Polycarbonat- oder Polymethylmethacrylat-Substrat, das auf der informationstragenden Seite mit einem hochreflektiven Aluminiumfilm beschichtet ist, der wiederum als Schutz gegen mechanische Beschädigung mit einer Polymerschicht bedeckt ist.

Das Abspielgerät enthält auf einem schwenkbaren Arm eine Optik, die der Pit-Spur nachgeführt wird. Die Optik

fokussiert den Laserstrahl durch das Substrat hindurch auf die Ebene der Pits; der Strahl hat auf der Platte einen Durchmesser von ca. 1 µm. Das vom Aluminiumspiegel reflektierte Licht wird zu einem Photodetektor geleitet. Beim Überstreichen eines Pits nimmt die Intensität des reflektierten Laserlichts stark ab, da es durch die Pit-Struktur gestreut wird. Auf dem „Land“ zwischen den Pits sind optimale Reflexionsbedingungen gegeben. Auf diese Weise können nach bestimmten Algorithmen codierte binäre Daten gelesen werden: Reflexion bewirkt eine große Signalintensität am Detektor und wird zum Beispiel als 1 registriert, durch Streuung reduzierte Signalintensität steht für 0.

Die binäre Form der analogen Originaltonaufnahme wird durch eine frequenzabhängige Registrierung in Audiokanälen erhalten: Das Signalniveau jedes Kanals erhält ein binäres Codewort von 16 Bits, an das noch Bits für die Fehlerkorrektur angefügt werden. Dadurch entsteht eine die Tonaufnahme codierende Bitfolge.

Beim Abspielen einer CD-Platte wird durch die Elektronik des Abspielgeräts das rechteckförmige Signal decodiert. Durch elektronische Filter wird die Bitfolge in die Einzelsignale für den Ton (Audio-CD) und bei der Video-CD zusätzlich für Bild und Farbe zerlegt. Auf einer Video-CD sind das Bild über die räumliche Frequenz der Pits entlang der Spur, Farbe und Ton hingegen durch Modulation des Verhältnisses von Pit-Länge zu Wiederholungshäufigkeit codiert. Darüber hinaus erfüllt das Signal noch weitere Funktionen, die zum einwandfreien Betrieb des CD-Geräts erforderlich sind. Plattendrehzahl, sowie Fokussierung und Spurführung des Laserstrahls müssen kontinuierlich gemessen und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt werden<sup>[20]</sup>.

Diese Servofunktionen verhindern beispielsweise, daß sich der Laserstrahl auf der Platte „verirrt“, zwischen Pit-Spuren hin- und herspringt oder Pits „übersieht“. Durch Photodetektoren, die aus vier Unterquadranten bestehen und je ein Signal liefern, werden aus dem zeitlichen Verlauf der Laserlichtintensität mehrere Signale elektronisch generiert, die für Servofunktionen zur Verfügung stehen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß aus einer Laserlichtquelle auf optischem Weg drei Strahlen zusätzlich zum eigentlichen Lesestrahle hergestellt werden, die zum Abtasten der Plattenoberfläche eingesetzt werden. Diese drei zusätzlichen Signale stehen dann zur Justierung von Optik und Platte zur Verfügung. Schließlich ist die permanente Regelung der Intensität des Laserlichts erforderlich, um das optimale Signal-Rausch(SN)-Verhältnis aufrecht zu erhalten und beim Abspielen der Platte an jeder Stelle gleiche Bedingungen für das Lesen der Information zu haben.

Das von Philips und Sony entwickelte Compact-Disc-System stellt inzwischen einen Weltstandard dar, der von vielen anderen Firmen in Lizenz genommen wurde. Für die WORM- und EDRAW-Datendisks existieren noch keine standardisierten Formate. Dies gilt sowohl für die Plattenkonstruktion als auch für die Schreib-Lese-Einheit. Von den zahlreichen in Entwicklung befindlichen Systemen sind in den Abbildungen 4b und 4c jeweils eine Konstruktion für WORM- bzw. EDRAW-Datendisks skizziert.

Der Hauptunterschied zum CD-Format besteht bei den Datendisks darin, daß die Substratschicht mit einer oder mehreren Führungsspuren versehen ist, die via Laserstrahl eine Orientierung auf der zunächst unbeschriebenen Platte ermöglichen. Durch die Einprägung der Führungsspur, auch

als „Groove“ oder „Track“ bezeichnet, entstehen erhabene Bereiche zur Aufnahme der Datenmarkierungen. Man unterscheidet je nach Plattendrehmodus und Form der Führungsspur eine Reihe von Formatierungsmöglichkeiten<sup>[3, 4]</sup>: CLV (Constant Linear Velocity), CAV (Constant Angular Velocity), spiralförmige und konzentrische Spuranordnung.

Bei konstanter Plattendrehzahl (CAV) unterscheiden sich die linearen Geschwindigkeiten der Platte innen und außen, die Datenmarkierungen sind außen größer als innen. Konstante Pit-Größe bedingt konstante Lineargeschwindigkeit (CLV), die Plattendrehzahl muß in diesem Fall radiusabhängig geregelt werden. Zur Orientierung werden innerhalb des Führungsspursystems Marken verwendet, die die Platte in Sektoren einteilen. Werden die Marken in konstanten Abständen versetzt neben eine spiralförmige Spur gesetzt, wird dies als „sampled-servo“-Format bezeichnet. Im „continuous-composite“-Format wird die Spurführung direkt durch Auswertung des von der Rille reflektierten Signals erreicht.

Die Daten können wegen der sektoriellen Gliederung wie bei Magnetplattenspeichern nicht nur seriell, sondern auch verstreut gespeichert werden (Sektorversatz mit Interleave-Faktoren). Das Format einer Platte legt unter anderem die maximal erreichbare Speicherdichte fest, so daß es naheliegend ist, durch Veränderung der Formatierung die Speicherdichte zu erhöhen. Zu diesem Zweck kann man z. B. V-förmige Spurrillen verwenden, auf die direkt geschrieben werden kann und bei denen der reflektierte Strahl zweiter Ordnung nur die Information von einer Seite der Rille wiedergibt<sup>[21]</sup>.

Die Air-Sandwich-Konstruktion (Philips) als Beispiel für eine einmal beschreibbare Datendisk ist in Abbildung 4b gezeigt<sup>[22a]</sup>. Die Speicherschicht, eine Tellurlegierung, befindet sich auf dem mit Spurrillen versehenen Substrat. Über Abstandshalter im Plattenzentrum und am Plattenrand wird beim Verschweißen von zwei Platten die Größe des Spaltes zwischen den Aufzeichnungsschichten eingestellt. Die Zusammensetzung des Gases im Spalt kann so gewählt werden, daß die oxidationsempfindlichen Schichten geschützt werden. Infolge von Undichtigkeiten der Plattenkonstruktion kann die Speicherschicht unter Umständen trotzdem angegriffen werden; daher ist in einer anderen Ausführung der Spalt mit einer inerten Polymermischung gefüllt<sup>[22b]</sup>.

Neben der direkten Beschichtung der Substratplatte mit einer lichtempfindlichen Speicherschicht besteht die Möglichkeit, diese Schicht auf ein flexibles Gewebe aufzutragen, das in einer geeigneten Plattenkonstruktion fest verspannt wird (Sealed Disk Assembly, SDA; Kodak)<sup>[22c]</sup>. Bei der Rotation von Datenplatten (ca.  $1800 \text{ U min}^{-1}$ ) treten teilweise recht große Kräfte auf, die das flache Substrat verbiegen, so daß es zu Schwierigkeiten bei der Fokussierung und Spurführung des Laserstrahls kommen kann. Die Aufhängung einer lichtempfindlichen Schicht mit geringem Eigengewicht bietet daher die Möglichkeit, Platte und Schicht weitestgehend mechanisch zu entkoppeln.

Der Aufbau magnetooptischer Speichersysteme<sup>[23, 24]</sup> (EDRAW, Abb. 4c) ist ähnlich wie der von WORM-Platten. Ein Film aus einer Seltenerdelement-Übergangsmetall-Legierung befindet sich als Speicherschicht auf einem mit Spurrillen versehenen Substrat zwischen zwei Schutzschichten aus amorphem Silicium- oder Aluminiumnitrid. Zum Schutz der Speicherschicht vor Oxidation ist diese Kapselung erforder-

lich. Auf die äußere Schutzschicht wird ein polymerer Kleber aufgebracht, um durch Zusammenfügen mit einer weiteren Platte eine doppelseitig beschreibbare EDRAW-Platte herzustellen. Neben der Schutzfunktion haben die Nitridfilme noch die Aufgabe, das Ein- und Auskoppeln des Laserlichts für optisches Schreiben, Lesen und Löschen zu bewirken.

Magnetooptische Speichersysteme werden derzeit in zwei Plattenformaten entwickelt: 3.5"- (ca. 130 MByte) und 5.25"-Platten (ca. 300 MByte). Die beiden Formate werden wahrscheinlich auf unterschiedlichen Märkten Einsatz finden. 3.5"-Platten und -Laufwerke könnten in PCs verwendet werden und dabei zwei Funktionen übernehmen, die bislang noch getrennte Komponenten erfordern: Festplatten-Funktion als Massenspeicher und Floppy-Disk-Funktion als austauschbare Datenablage. Das 5.25"-System wird hauptsächlich zur Datenarchivierung und zum Austausch sehr großer Datensätze eingesetzt werden.

Die Prinzipien der Datencodierung und -decodierung entsprechen bei den optischen WORM- und EDRAW-Systemen weitgehend denen in der Magnettechnik. Am Computerbetriebssystem sind daher bei Einführung der optischen Speichertechnik Veränderungen nur so weit erforderlich, wie sie die Anpassung der Schnittstellen an das optische Laufwerk betreffen. Alle zur Zeit auf Messen vorgestellten Datenplattensysteme sind weitgehend mit bestehenden Systemen kompatibel.

### 3.2. Substratherstellung

Eine der Voraussetzungen für die Akzeptanz neuer Massenprodukte ist ihre Produktion mit hoher und stabiler Qualität, hoher Ausbeute, in kurzer Zeit und zu möglichst niedrigen Preisen. Das Herstellungsverfahren für CD-Platten wurde deshalb von Beginn an unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen entwickelt, was zum Erfolg und zur wirtschaftlichen Attraktivität der CD-Technik beigetragen hat.

Zur Vervielfältigung von flachen Formteilen gibt es im wesentlichen drei Verfahren: Formprägen, Spritzgießen und Spritzprägen. Das Formprägen, ein in der Schallplattenindustrie breit eingesetztes Verfahren, ist für die CD-Produktion nicht geeignet, weil die Anforderungen hinsichtlich Dimensionen und Formtoleranzen um Größenordnungen höher sind (Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich).

Durch Spritzgießen und Spritzprägen lassen sich die gewünschten Strukturen abbilden, wobei das Spritzprägen die anspruchsvollste Technik ist. Beide Verfahren werden in der Audio- und Video-CD-Plattenproduktion und zur Fertigung von Substraten für WORM- und EDRAW-Platten eingesetzt. Die Produktion ist in Matrizenherstellung und Substratfertigung aufgeteilt. Spritzgußmatrizen werden in einem vielstufigen Prozeß (Mastering)<sup>[28, 30]</sup> unter Einschluß modernster Techniken der Mikroelektronik (Abb. 5) geformt.

Das Mastering beginnt mit dem Reinigen und Polieren einer Glasscheibe, die für den Aufbau des Masters benötigt wird. Nach dem Aufbringen einer Haftschrift durch Bedampfen mit einem hydrophobisierenden Agens, z. B. Hexamethyldisilazan, erfolgt die Beschichtung mit einem Positiv-Photoresist. Dieser wird mit einem Argon-Ionen-Laser belichtet, der die Pit-Struktur entsprechend der Digitalinformation, wie sie vom Master-Magnetband abgespielt wird, einschreibt<sup>[25]</sup>.

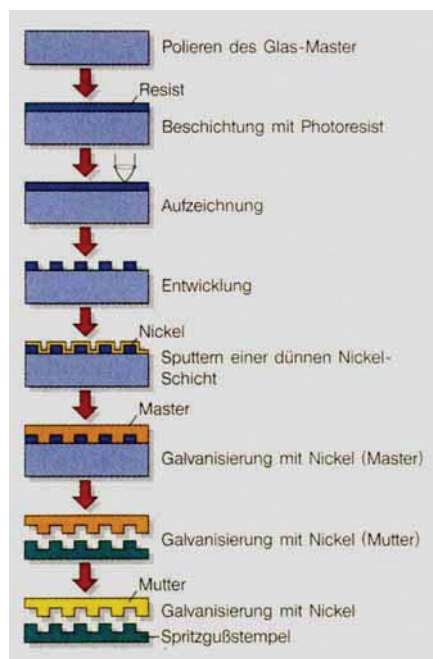


Abb. 5. Herstellung von Matrizen für die Spritzgußfertigung optischer Speicherplatten (Mastering) [30].

Bei der anschließenden Entwicklung werden die belichteten Areale herausgelöst. Hierbei muß der Entwicklungsvorgang exakt gesteuert werden, da die Geometrie der Strukturen (Pits und Rillen) durch Unter- und Überentwicklung ungünstig beeinflusst wird; dies gilt gleichermaßen für die Abbildung der Spurführungsrillen im WORM- und EDRAW-Mastering<sup>[29]</sup>. Danach werden Photoresist und Glasoberfläche mit einem ca. 50–100 nm dünnen Metallfilm (in den meisten Fällen Nickel) via Vakuumverdampfung oder Kathodenzerstäubung (Sputtern) beschichtet. Der Master kann somit vor der Durchführung weiterer Verfahrensschritte visuell kontrolliert und in einem Laufwerk direkt abgespielt werden; durch den Vergleich der Aufzeichnungen von Master und Master-Magnetband ist eine erste Qualitätskontrolle möglich.

Der weitere Metallaufbau zum eigentlichen Metall-Master wird stromlos oder elektrolytisch durchgeführt<sup>[26]</sup>. Nach der Trennung des Masters von der Glasunterlage werden durch Galvanoplastik Muttermatrizen hergestellt und aus ihnen durch eine zweite Galvanoplastik die einzelnen Spritzgußstempel geformt. Durch das Anlegen einer solchen Matrizenfamilie ist es möglich, bei Beschädigung oder Verschleiß der Spritzgußstempel direkt neue anzufertigen, ohne das aufwendige Mastering wiederholen zu müssen<sup>[26]</sup>. Das Mastering gibt die Qualität der fertigen Disk vor, es sind daher zahlreiche Versuche unternommen worden, kritische Verfahrensschritte zu verbessern<sup>[31]</sup>.

Die Substratmaterialien für optische Datenspeicher müssen in engen Toleranzen Eigenschaften erfüllen, die sich in erster Linie aus der Art der Datenspeicherung und -wiedergabe ergeben: In den meisten Fällen wird die Information durch die Platte hindurch gelesen, d. h. der Laserstrahl muß das Substratmaterial ohne Intensitätsverluste und – im Fall der magnetooptischen Systeme – ohne Polarisationsänderung passieren. Dies erfordert ein Substratmaterial hoher optischer Homogenität, Reinheit und Lichtdurchlässigkeit sowie niedriger Doppelbrechung. Blasen, Gelpartikel-Ein-

schlüsse, Oberflächendefekte und Eintrübungen als Folge von Verunreinigungen können Streu- und Absorptionseffekte verursachen, die durch die Servofunktionen von Elektronik und Optik nicht mehr ausgeglichen werden können.

Wichtige Eigenschaften hinsichtlich Mechanik, Optik, Umwelteinflüssen und Produktivität sind in Abbildung 6 für die Plattenmaterialien Polycarbonat (PC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat/Polystyrol(PST)-Blend und modifiziertes Polymethylmethacrylat zusammengestellt<sup>[32]</sup>.

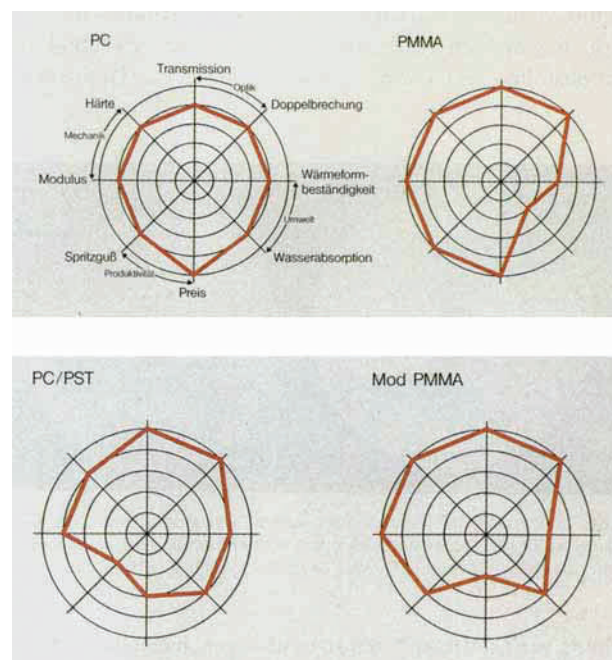


Abb. 6. Eigenschaftsprofile polymerer Substratmaterialien [32]. Dargestellt sind wichtige Parameter bezüglich Optik, Mechanik, Umwelteinflüssen und Produktivität für Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat/Polystyrol-Blend und durch hydrophobe Comonomere modifiziertes Polymethylmethacrylat. Der innerste Kreis symbolisiert von jeder Eigenschaft den ungünstigsten Fall.

Ein weiteres Kriterium für die Wahl eines Substratmaterials ist dessen Wasseraufnahme, weil Wasserdampf Quellungen und damit Plattenverwerfungen bewirken kann und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit einiger Speichermedien sehr groß ist, so daß die Wasseraufnahme eines Substratmaterials der limitierende Faktor für dessen Anwendung sein kann<sup>[33]</sup>. Dieses Problem läßt sich durch die Verwendung von Schutzschichten entschärfen, die Wasseraufnahme kann aber für die Langzeitbeständigkeit von Datenarchiven eine latente Unsicherheit sein. Mit forcierten Lagertests, in denen sich derartige Effekte recht gut erfassen lassen, ermitteln die Hersteller ihre Garantien (geforderte Langzeitbeständigkeit > 10 Jahre).

Die Doppelbrechung der flachen Polymerscheiben muß möglichst klein sein; sie ist zum Beispiel für die Compact Disc auf  $\pm 50$  nm spezifiziert. Doppelbrechung tritt auf, wenn sich Lichtwellen in einem Medium unterschiedlich schnell ausbreiten<sup>[36, 37]</sup>. Voraussetzung dafür ist eine anisotrope Polarisierbarkeit des Mediums. Bei Polycarbonat ist die Vorzugsrichtung der Polarisierbarkeit parallel zur Polymerkette. Die resultierende Doppelbrechung wird daher als Orientierungsdoppelbrechung bezeichnet. Wirken auf ein Formteil aus Polycarbonat Kräfte ein, so verändert sich die Doppelbrechung infolge der Bewegung von Kettensegmen-



ten. Bereits bei der Herstellung, zum Beispiel durch Spritzgießen, können Deformationen als innere Spannungen eingefroren werden. Die resultierende Spannungsdoppelbrechung bleibt bei Raumtemperatur erhalten, sie kann erst bei höheren Temperaturen und mit Erreichen der Glasübergangstemperatur abnehmen oder völlig verschwinden<sup>[34]</sup>. Der Formgebungsprozeß für Speicherscheiben muß daher auf die Doppelbrechungseigenschaften des Polymers eingestellt werden, und darüber hinaus sind die Einflüsse anderer Produktionsschritte einzubeziehen. Die Einheitlichkeit der Doppelbrechung von Platten kann visuell leicht kontrolliert werden, indem man sie beispielsweise zwischen zwei Polarisationsfolien legt (Abb. 7). Eine Chance, die Doppelbre-

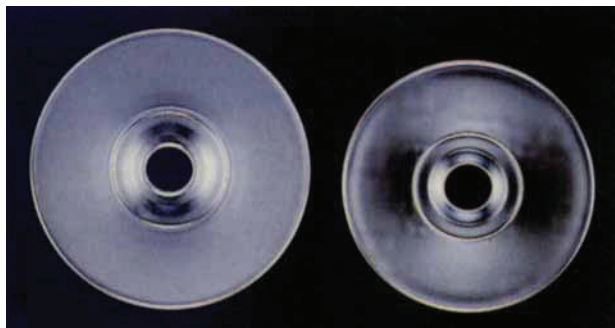


Abb. 7. Doppelbrechung von spritzgegossenen Polycarbonatplatten. Die linke Platte erfüllt die Spezifikation bezüglich Doppelbrechung für die Compact Disc, die rechte Platte ist aufgrund von Inhomogenitäten unbrauchbar.

chung von Substratplatten zu erniedrigen, bietet die Verwendung von Polymerblends, die aus Polymeren mit unterschiedlichen anisotropen Polarisierbarkeiten bestehen. So lassen sich Polycarbonat/Polystyrol<sup>[39]</sup>, Polyphenylenether/Polystyrol<sup>[27]</sup>, Polymethylmethacrylat/Polyvinylidenfluorid<sup>[38]</sup> und Polymethylmethacrylat/Polyvinylchlorid-Blends<sup>[39]</sup> herstellen, die für die Disk-Fertigung geeignet sind. Bei der Suche nach neuartigen Polymeren als Substratmaterialien werden auch cyclische Polyolefine getestet, die sich durch eine sehr geringe Wasseraufnahme auszeichnen.

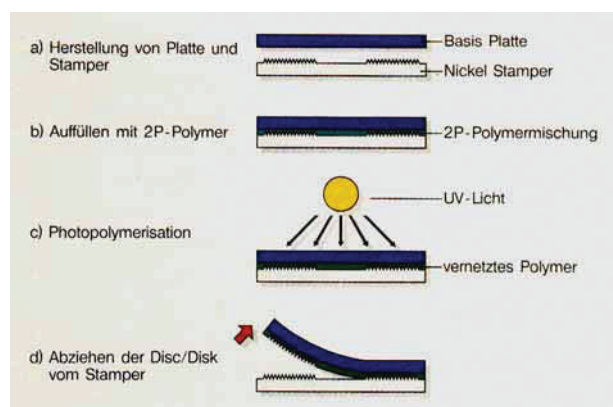


Abb. 8. 2P-Prozeß zur Herstellung von Spritzgußmatrizen [30]. Stamper = Stempel.

Statt via Spritzgießen oder Spritzprägen können CD-Platten auch nach einem von Philips entwickelten Verfahren (Abb. 8) hergestellt werden<sup>[30, 40–43]</sup>. Bei diesem 2P-Prozeß

(2P = Photopolymerisation) genannten Verfahren wird eine Basis-Platte in definiertem Abstand auf einem Nickel-Stempel fixiert und der Spalt zwischen Platte und Stempel mit einer photopolymerisierbaren Mischung gefüllt. Die Masse wird durch UV-Bestrahlung gehärtet und zusammen mit der Basis-Platte als fertig strukturierte Disk vom Stempel entfernt. Vorteilhaft an diesem Verfahren ist die exakte Strukturabbildung, da die härtbare Mischung in jede noch so feine Vertiefung des Stempels einfließen kann. Darüber hinaus läßt es sich mit einfachen Geräten durchführen, und die Qualität des flüssigen Rohstoffs kann mit geringem Aufwand kontrolliert werden. Auch ist der Stempelverschleiß bei dieser drucklosen Technik erheblich geringer, wodurch sich zusätzlich Kosten einsparen lassen. Die photopolymerisierbare Mischung besteht beispielsweise aus Ethylenacrylaten oder -methacrylaten und Photostartern<sup>[35]</sup>.

Das Hauptproblem des 2P-Prozesses ist die lange Belichtungszeit für die Photopolymerisation. Die Taktzeiten von Spritzgußmaschinen liegen im Bereich von fünf Sekunden für die Formung einer Platte; um ähnlich kurze Belichtungszeiten für die UV-Härtung eines Gemisches zu erreichen, sind erhebliche Optimierungen nötig. Monomere und Photoinitiatoren müssen praktisch zu 100 % verbraucht sein, um spätere Komplikationen durch Diffusion in das Speichermedium auszuschließen. Bei der Polymerisation tritt zudem durch die Verknüpfung der Monomere in der Regel eine Volumenabnahme und damit ein Schrumpfen des Formteils auf. Ein erheblicher Teil des verfahrenstechnischen Know-hows beruht gerade beim 2P-Prozeß darauf, die Volumenabnahme so klein wie möglich zu halten.

#### 4. Einmal beschreibbare Speicherplatten

Die Entwicklungsarbeiten an einmal beschreibbaren optischen Speicherplatten haben zu ersten kommerziell verfügbaren Produkten geführt, die zusammen mit geeigneten Schreib-Lese-Einheiten vertrieben werden. Einmal beschreibbare optische Speichermedien werden als WORM- oder DRAW-Systeme (*Direct Read After Write*) bezeichnet; gemeinsam ist ihnen, daß sie Informationen vom Anwender aufnehmen und diese mit kurzen Zugriffszeiten wieder bereitstellen können. WORM- und DRAW-Systeme unterscheiden sich darin, daß letztere sofort nach jedem Schreibvorgang die gespeicherte mit der vorgegebenen Information vergleichen und somit eine korrekte Lesbarkeit sichergestellt ist.

Typisches Einsatzgebiet für WORM-Speicher ist die Archivierung von Daten. Damit zielen sie auf die Substitution der heute in Büros üblichen Dokumenten- oder Mikrofilmarchivierung. Kommerziell angebotene Speicherplatten haben bei einem Durchmesser von 5.25" eine Speicherkapazität von ca. 2 × 400 MByte, was dem Informationsgehalt von etwa 150 000 beschriebenen DIN-A4-Seiten entspricht. Diese derzeit noch ungewöhnliche Art der Büroablage wird mit der Zunahme der elektronischen Direktkommunikation via Telefax und Electronic Mail neue Möglichkeiten der Informationsverarbeitung schaffen. Weiterhin lassen sich einmal beschreibbare optische Speicherplatten ähnlich wie CD-ROMs als Datenbanken für Nachschlagewerke verwenden, wobei die Mischung von Bildern, Texten und Daten möglich ist. Darüber hinaus ist auch die kompakte und rasch zugreif-



bare „analoge“ Bildspeicherung im Videobereich mit diesen Speichersystemen möglich<sup>[44]</sup>.

Während die Vorteile von einmal beschreibbaren optischen Speicherplatten gegenüber der konventionellen Ablage (lange Zugriffszeiten, großer Raumbedarf, arbeitsintensiv), der Mikroverfilmung (lange Zugriffszeiten, keine frei wählbare Sortierbarkeit, aufwendige Erstellung) und auch der Speicherung auf Magnetbändern (mittlere Zugriffszeiten, ungenügende Datensicherheit, begrenzte Datenlebensdauer) offensichtlich sind, sind die sich ebenfalls rasch entwickelnden Magnetplattensysteme mit außerordentlich kurzen Zugriffszeiten eine echte Konkurrenz, gegen die sich die optischen Speicherplatten bisher noch nicht durchsetzen konnten.

Um die Konkurrenzfähigkeit gegenüber der magnetischen Speicherung herzustellen, müssen einmal beschreibbare optische Speicherplatten folgende grundsätzliche Anforderungen erfüllen: hohe Speicherkapazität ( $> 10^8$  Bit  $\text{cm}^{-2}$ ), kurze Zugriffszeiten ( $< 10^{-2}$  s), geringe Speicherkosten ( $< 10^{-7}$  DM pro Bit), hohe Datenlebensdauer ( $> 10$  Jahre), hohe Schreibempfindlichkeit ( $< 1$  nJ pro Bit), sichere Wiedergabe durch ein hohes Signal-Rausch(SN)-Verhältnis ( $> 55$  dB), niedrige Defektdichte ( $< 10^{-13}$  Bit nach Korrektur) und leichte Handhabung des Gesamtsystems.

#### 4.1. Grundlagen des Schreib-Lese-Mechanismus

Als bevorzugte Methoden zum Beschreiben von einmal beschreibbaren optischen Speicherplatten haben sich die selektive thermisch induzierte irreversible Deformation sowie der Phasenwechsel einer aktiven Schicht, der Aufzeichnungs- oder Speicherschicht (active oder recording layer), durchgesetzt. In der Praxis wird Strahlung von Halbleiter-Lasern mit Emissionsmaxima zwischen 780 und 840 nm verwendet, bei deren Absorption eine ortsspezifische chemisch-physikalische Veränderung der aktiven Schicht erfolgt. Diese auf kleinsten Raum begrenzte und eindeutig definierte Veränderung kann dann mit einem geeigneten Lesemechanismus als digitale Information detektiert und in eine Bitfolge umgewandelt werden.

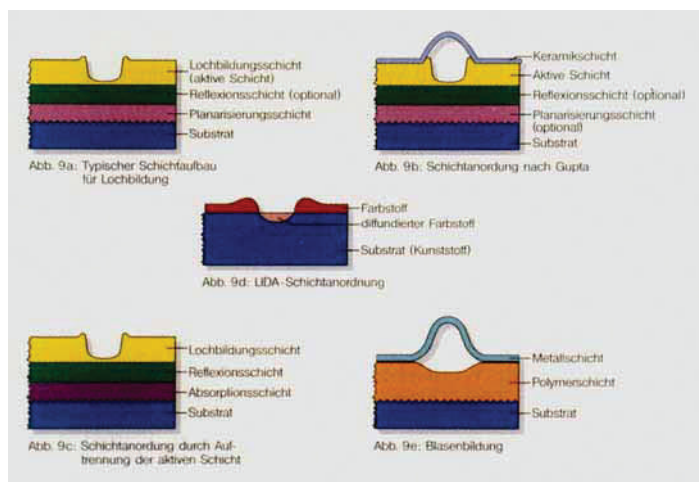


Abb. 9. Mögliche Schichtaufbauten für WORM-Speicher.

Am weitesten verbreitet ist die Lochbildung (ablative recording, Abb. 9a). Die aktive Schicht wandelt das eng ge-

bündelt eingestrahlte Laserlicht in thermische Energie um. Die dabei erreichbaren Temperaturen von etwa 1700 °C initiieren komplexe physikalische Prozesse<sup>[45]</sup>, die zur Bildung eines Lochs (Pits) mit gleichzeitiger lokalisierter Änderung der optischen Eigenschaften der Schicht führen; die so veränderte Stelle kann dann über die Intensitätsänderung eines schwachen Laserstrahls detektiert werden. Um das Laserlicht in Wärme umwandeln zu können, muß die Aufzeichnungsschicht aus einem Material bestehen, das Strahlung der vorgegebenen Wellenlänge absorbiert. Dies können Metall- oder amorphe Farbstofffilme sein.

Prinzipiell bestehen einmal beschreibbare Speicherplatten dieses Typs aus einem scheibenförmigen, zumeist massiven Substratformstück, gewöhnlich aus Glas, Aluminium, Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat. Auf dieses wird die Aufzeichnungsschicht aufgebracht und mit einer Schutzschicht abgedeckt. Gelegentlich wird zwischen Substrat und Aufzeichnungsschicht eine zusätzliche Schicht eingeführt, die die Haftungseigenschaften verbessert, die Mikroporosität des Substrats verringert und die Diffusion von Bestandteilen der aktiven Schicht in das Substrat verhindert. Die Mikrostruktur des Substrats hat einen wesentlichen Einfluß auf das Hintergrundrauschen und damit auf die Wiederbeurteilung einer Platte, die durch das SN-Verhältnis charakterisiert wird.

Der ca. 50–200 Å dünne Metall- oder Farbstofffilm der aktiven Schicht wird je nach Material durch Sputtern, Sublimation oder – aus Kostengründen bevorzugt, aber nur bei löslichen Farbstoffen möglich – durch Aufschleudern aus einem Lösungsmittelgemisch (Spincoating)<sup>[46]</sup> aufgebracht. Die Langzeitstabilität und optische Konstanz reiner Farbstofffilme<sup>[47]</sup> ist als Folge von Agglomeratbildung und Kristallisationsneigung häufig begrenzt. Diese Effekte lassen sich durch die Verwendung von Mischungen der Farbstoffe mit speziellen Polymeren umgehen<sup>[48]</sup>, die neben der Stabilität der Aufzeichnungsschicht auch die Qualität der Pit-Bildung erheblich verbessert (Dye-In-Polymer(DIP)-Konzept)<sup>[49]</sup>. Daneben finden auch Aufzeichnungsschichten aus Polymerblends Anwendung<sup>[50]</sup>.

Von Gupta wurde die DIP-Konfiguration durch Aufbringen einer dünnen transparenten Keramikschicht auf die Aufzeichnungsschicht modifiziert<sup>[51]</sup> (Abb. 9b). Beim Schreibvorgang bildet sich in der aktiven Schicht unter Gasentwicklung ein Loch; da die Keramikschicht ebenfalls erwärmt wird, wölbt sie sich durch den im Loch entstandenen Innendruck. Die so gebildete Blase oberhalb des Pits führt zu einer Vereinheitlichung der Lochgeometrie, und die weiterhin intakte Keramikschicht verhindert thermisch induzierte Materialauswürfe. Beide Effekte gemeinsam bewirken ein hervorragendes SN-Verhältnis des Mediums ( $> 65$  dB).

In einer anderen Variante werden die Funktionen der Aufzeichnungsschicht in eine Absorptionsschicht und einen Löcher bildenden Film getrennt<sup>[52]</sup> (Abb. 9c). Diese Anordnung läßt eine Feinoptimierung der Schichten auf ihre speziellen Aufgaben zu. Nachteilig an diesen Mehrschichtvarianten ist, daß die zusätzlichen Schichten zu einer Zunahme der Schichtdefekte und damit zu einer höheren Bitfehler- (Bit Error Rate, BER) und Ausschußrate führen.

Das LIDA-Konzept (Laser Induced Dye Amplification)<sup>[53]</sup> beruht auf der durch Laserlicht hervorgerufenen wärmeinduzierten Diffusion eines Farbstoffs in das Substratpolymer (Abb. 9d). Der resultierende Unterschied der

optischen Eigenschaften von reinem Farbstofffilm und molekular dispergiertem Farbstoff dient zur Signaldifferenzierung<sup>[54]</sup>.

Alternativ kann unter einer metallischen Absorptionsschicht eine temperaturempfindliche Schicht aufgebracht werden, die sich durch die Bestrahlung irreversibel ausdehnt, beispielsweise durch die Entwicklung eines Gases, und so zu einer Blasenbildung (Bubble Formation) führt<sup>[55]</sup> (Abb. 9e). Die durch die Deformation der Filmoberfläche veränderte Lichtstreuung des Lesestrahls wird detektiert. Eine einmal beschreibbare Speicherplatte mit dieser Anordnung wurde von Thomson CSF unter der Bezeichnung Gigadisk vorgestellt.

Durch die Bildung von Löchern oder Blasen werden je nach Aufzeichnungsschicht andere optische Eigenschaften verändert, z. B. Extinktion, Transmission, Reflexion, Lichtstreuung. Gelesen wird die Information meist durch den dann mit geringerer Strahlungsleistung arbeitenden Schreib- laser, gelegentlich auch durch einen bei anderer Wellenlänge emittierenden Leselaser. Um eine optische Speicherplatte beidseitig beschreiben und lesen zu können, ist es günstig, sich des veränderten Reflexionsverhaltens der aktiven Schicht zu bedienen. Durch eine zusätzliche dünne, metallische Reflexionsschicht unter der aktiven Schicht kann der Signalkontrast erheblich verbessert werden.

Die Mechanismen von Loch- und Blasenbildung in der aktiven Schicht sind intensiv untersucht worden; die ersten Studien dazu gehen auf *Mayden*<sup>[56]</sup> und *Kivits et al.*<sup>[57]</sup> zurück, die dünne Tellurfilme verwendeten. Nach *Kivits et al.*<sup>[58]</sup> ist die Lochbildung ein mehrstufiger Prozeß. Beim Auftreffen des Laserpulses auf den Metallfilm wird optische in thermische Energie umgewandelt, und dabei werden im eng begrenzten Einstrahlbereich Temperaturen nahe am Siedepunkt des Metalls erreicht. Die Dauer der Energieaufnahme während des Laserpulses, ist so kurz, daß sich kein thermisches Gleichgewicht einstellen kann (superheating). Das im geschmolzenen Metall deshalb auftretende Temperaturprofil führt zu Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Effekt)<sup>[45, 49b]</sup> sowie inhomogenen Druck-, Blasenbildungs- und Verdampfungszonen, die zu einem Materialfluß und danach zu einer lokalen Aufweitung mit Lochbildung in der aktiven Schicht führen. Durch die rasche Materialabkühlung nach Beendigung des Laserpulses wird dieser Zustand eingefroren und die Loch- und Kantengeometrie festgelegt. Vergleichbar verläuft auch die Lochbildung in aktiven Schichten auf organischer Basis<sup>[15, 45, 49b]</sup>. Die durch das eingestrahlte Licht elektronisch angeregten Farbstoffmoleküle wandeln die aufgenommene Energie strahlungslos in Vibrations-, Translations- und Rotationsenergie um, die zumindest teilweise als thermische Energie freigesetzt werden. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit organischer Verbindungen ist die Erwärmung lokal eng begrenzt. Durch diese Erwärmung schmilzt und verdampft die Verbindung, oder sie wird zersetzt. Die Pit-Bildung in organischen Materialien wird kontrovers diskutiert und mit thermisch induzierten Oberflächenspannungs- und Schmelzviskositätsphänomenen<sup>[59]</sup>, der optischen Dichte der Aufzeichnungsschicht<sup>[60]</sup> oder den rheologischen Eigenschaften der aktiven Schicht<sup>[61]</sup> verknüpft. Zwischen Filmdicke und Farbstoffbeladung einerseits und optimalen Löchern andererseits ist dabei ein Kompromiß zu finden, da die Zunahme der erstgenannten das Absorptionsvermögen erhöht, zugleich aber

bedeutet, daß zur Lochbildung mehr Material ausgeworfen werden muß.

Aufzeichnungsschichten, die organische, IR-Strahlung absorbierende Farbstoffe enthalten, haben gegenüber Metallfilmen zahlreiche Vorteile, z. B. eine höhere chemisch-physikalische Stabilität und geringere Toxizität<sup>[13, 15]</sup>. Darüber hinaus verbinden sie, insbesondere in der DIP-Konfiguration, niedrige thermische Leitfähigkeit und vergleichsweise niedrige Schmelz- oder Sublimationstemperaturen miteinander.

## 4.2. Farbstoff- und Farbstoff/Polymer-Systeme

Die klassische Aufgabe von Farbstoffen ist es, die Farbigeit von Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens hervorzurufen. Daher waren die Synthesanstrengungen der Vergangenheit insbesondere darauf gerichtet, Farbstoffe mit Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich, d. h. zwischen 420 und 700 nm bereitzustellen, während Farbstoffe mit Absorption im nahen Infrarotbereich (NIR-Bereich) erst durch die Infrarotphotographie technisch interessant wurden.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß praktisch alle großtechnisch hergestellten Farbstoffe für die optische Datenspeicherung ohne Interesse sind, da sie keine oder nur geringe Absorptionen im NIR-Bereich aufweisen, wie sie bei Verwendung von Dioden-Lasern für das Erreichen der Lochbildungstemperaturen beim Schreibvorgang und die Signalkontraste beim Lesevorgang notwendig sind. Mittlerweile sind jedoch gerade bei der Synthese NIR-empfindlicher Farbstoffe erhebliche Fortschritte erzielt worden, die nachstehend vorgestellt werden.

Für Farbstoffe als Absorptionsmittel in einmal beschreibbaren Platten gelten folgende generellen Anforderungen: hohes Absorptionsvermögen für Halbleiter-Laser-Strahlung (780–840 nm), um geringe Schreibenergien zu benötigen; angemessener Schwellenwert, der eine Unterscheidung zwischen Schreib- und Lesevorgang bei gleicher Wellenlänge gestattet; geringe Wärmeleitfähigkeit zur Erzielung formscharfer Pits; gute Filmbildung; hohe Stabilität gegenüber Licht, Wärme und Feuchtigkeit; geringe Toxizität; hohe thermische Stabilität (für Sublimate).

Farbstoffe lassen sich durch Sublimation oder Spincoating auf ein Substrat aufbringen. Dabei wurde bisher materialunabhängig festgestellt, daß Systeme, die durch Sublimation aufgetragen werden, denen, die durch Aufschleudern von Farbstofflösungen erhalten werden, in der Stabilität und der Lochbildungsqualität überlegen, im Signal-Rausch-Verhältnis jedoch unterlegen sind. Letzteres ist auf partielle Sublimation bei häufigem Lesen zurückzuführen, die Oberflächenrauigkeit und damit eine geringere Einheitlichkeit der Reflektivität der Schicht verursacht.

## 4.3. Farbstoffe für WORM-Speicher

Erste Untersuchungen an einmal beschreibbaren Platten auf Farbstoffbasis wurden aus Mangel an NIR-empfindlichen Farbstoffen mit nicht direkt modulierbaren Gas-Lasern, z. B. bei 488 nm emittierenden Argon-Ionen-Lasern, durchgeführt. Bereits damals wurde der Nutzen dieser Technik erkannt und patentrechtlich geschützt. Als Farbstoffe wurden Azofarbstoffe<sup>[62]</sup>, Ketocumarine<sup>[49b]</sup>, Chinone<sup>[53b]</sup>,

Fluorescein<sup>[63]</sup>, Polyester-Gelb<sup>[48, 49a, 60]</sup> und Diethoxythioindigo<sup>[64]</sup> verwendet. Phthalocyanine<sup>[65]</sup>, Naphthochinone<sup>[66]</sup>, einfache Squarylium<sup>[67]</sup> sowie Cyaninfarbstoffe<sup>[68]</sup> und Triarylmethanfarbstoffe<sup>[69]</sup> erwiesen sich als geeignet, um Informationen mit HeNe-Lasern (633 nm) aufzuzeichnen. Die praktische Bedeutung dieser Speichermedien ist gering. Es sollte dennoch nicht unberücksichtigt bleiben, daß durch Licht kürzerer Wellenlänge eine Verkleinerung der Pit-Geometrie und damit prinzipiell eine höhere Speicherdichte möglich ist.

Die erste Verwendung von Halbleiter-Lasern als Schreib-laser beschrieben 1981 Jipson und Jones (IBM)<sup>[47a]</sup>. Sie benutzten ein Hydroxysquarylium-Derivat (Abb. 10), das

Arene, 4. Metallkomplexe. Von den vielen nicht in diese Unterteilung fallenden Farbstoffen werden nach der Besprechung der vier Substanzklassen einige summarisch aufgeführt werden.

#### 4.3.1. Methinfarbstoffe

Die ersten untersuchten Verbindungen waren Heptamethincyanine, die als Endgruppen Benzoxazol-, Benzothiazol-, (benzoannellierte) Indol- oder Chinolingruppen aufwiesen<sup>[71]</sup>. Diese Verbindungen zeigen neben hohen Absorptionskoeffizienten ungewöhnlich gute Reflexionseigenschaften (bis 40% Reflektivität bei 800 nm) und ergeben daher Materialien mit gutem SN-Verhältnis und hohem Signalkontrast. Indol-Derivate sind dabei aufgrund ihrer günstigen Löslichkeitseigenschaften besonders bevorzugt<sup>[71a-d]</sup>. Cyaninfarbstoffe werden fast ausschließlich durch Auftragen aus Lösung hergestellt. Um das Substrat mit dem Farbstoff beschichten zu können, muß dieser daher in Lösungsmitteln löslich sein, die das Substratmaterial nicht angreifen. Als geeignete Lösungsmittel haben sich insbesondere Propanol, Ethylacetat und – weniger bevorzugt – Acetonitril erwiesen. Während die Absorptionsbanden der monomeren Methinfarbstoffe in Lösung relativ scharf sind, wird die Halbwertsbreite der Signale in einer Polymermatrix unter gleichzeitiger Bildung neuer Maxima größer. Diese Signalverbreiterung wird auf Farbstoffaggregation zurückgeführt<sup>[54a, 72]</sup>. Folgende Eigenschaften zeichnen die Methinfarbstoffe als Absorptionsmittel für einmal beschreibbare Platten aus: sie weisen einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten auf, benötigen nur geringe Energien (ca. 0.5 nJ pro Pit), um scharfe und intensive Pits zu bilden, und zeigen aufgrund der hohen Reflektivität (> 30%) ein günstiges SN-Verhältnis.

Methinfarbstoffe werden durch Singulett-Sauerstoff in Gegenwart von Licht photooxidiert. Diese bimolekulare Reaktion hat nur eine kleine Quantenausbeute und läuft deshalb unsensibilisiert relativ langsam ab. Sie wird jedoch durch geeignete Sensibilisatoren beschleunigt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Methinkettenlänge zu und läßt sich durch Substituenten im Heterocyclen beeinflussen. Die Zersetzungsreaktion beginnt als 1,2-Addition von <sup>1</sup>O<sub>2</sub> an die zum Heterocyclen exocyclische C-C-Doppelbindung, die anschließend gespalten wird<sup>[73]</sup>.

Eine Erhöhung der Stabilität bewirken elektronenziehende Substituenten, beispielsweise Halogenatome oder Cyanogruppen, die zugleich die Energie des LUMO erniedrigen und so zu einer geringfügigen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führen<sup>[74]</sup>. Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung ist die Einführung einer cyclischen Einheit in die Methingruppe (Abb. 11)<sup>[75]</sup>. Als besonders geeignet haben sich Derivate erwiesen, die Squarylium<sup>[76]</sup> oder Croconiumgruppen<sup>[77]</sup> (Abb. 11 unten rechts) in der Methinkette enthalten. Diese sind mit den verschiedensten Endgruppen, z.B. Azulenium<sup>[78]</sup>, Pyrylium<sup>[79]</sup>, Benzo- und Naphthopyrylium<sup>[80]</sup>, Naphtholactam<sup>[81]</sup> oder Oxoindolizin-Heterocyclen<sup>[82]</sup>, kombiniert worden. Weiterhin wurden Speichermedien aus polymeren Cyanin-Derivaten<sup>[83]</sup> und aus Tetra(dialkylaminophenyl)cyaninen<sup>[84]</sup> vorgeschlagen. Letztere zeigen gute Löslichkeitseigenschaften, sind aber in ihren optischen Eigenschaften den Carbocyaninen unterlegen. Allerdings sind sie stabiler gegenüber Singu-

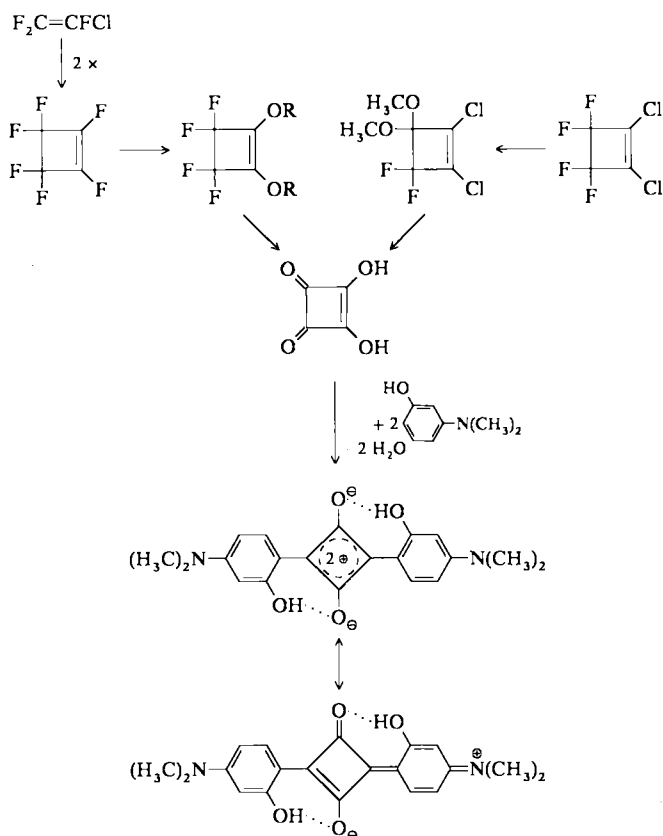


Abb. 10. Synthesen für Quadratsäure und ein Hydroxysquarylium-Derivat.

durch Sublimation auf das Substrat aufgebracht wurde, als Aufzeichnungsschicht. Die Verbindung weist eine gute thermische und optische Stabilität auf. Die Pit-Bildung verlief reproduzierbar und wird auf reine Sublimationsprozesse zurückgeführt. Für die Praxis sind derartige Filme jedoch ungeeignet, da sich die Empfindlichkeit im NIR-Bereich als zu gering und die Langzeitstabilität infolge von Kristallisationsneigung als unzureichend erwiesen. Darüber hinaus zeigte der Farbfilm keinen Schwellenwert für die Lochbildung, so daß nach häufigem Lesen ein Verlust der Daten beobachtet wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kivits et al.<sup>[70]</sup> berichtet, die Aufzeichnungsschichten aus Vanadylphthalocyanin verwendeten.

In den letzten Jahren hat die Zahl NIR-empfindlicher Farbstoffe stark zugenommen. Für die Praxis erlangten insbesondere vier Farbstoffklassen Bedeutung: 1. Methinfarbstoffe, 2. Phthalocyanin-Derivate, 3. spezielle kondensierte

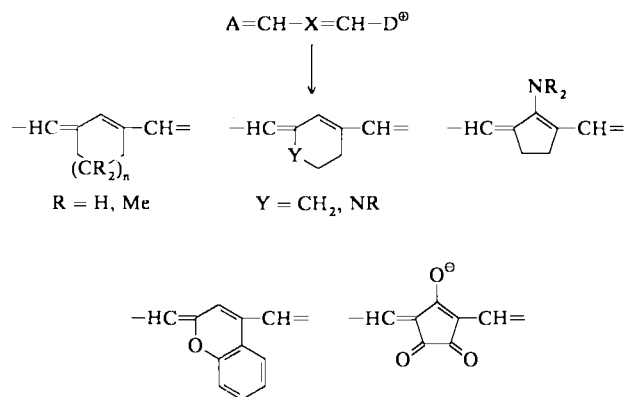


Abb. 11. Stabilisierung von oxidationsempfindlichen Methinfarbstoffen durch Einführung cyclischer Einheiten. A = Acceptor, D = Donor.

lett-Sauerstoff, und durch Zugabe von Radikalfängern läßt sich ihre Langzeitstabilität weiter erhöhen.

Die Oxidationsempfindlichkeit der genannten Methinfarbstoffe läßt sich auch durch den Zusatz eines Sauerstofffängers verringern<sup>[85]</sup>. Besonders geeignete Verbindungen sind Dithiolato-Komplexe von Platin, Cobalt und Nickel<sup>[86]</sup> (siehe auch Abschnitt 4.3.4) oder Ammin-Derivate<sup>[87]</sup>, die häufig als Salze vorliegen. Sie werden der Mischung zugesetzt oder direkt am Farbstoff verankert<sup>[88]</sup>. Alternativ wurden auch Salze verwendet, die als Kation einen Cyaninfarbstoff und als Anion einen Radikalfänger, z. B. ein Dithiolat-Derivat enthalten. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Stabilität aus<sup>[89]</sup>.

Eine besonders intensiv untersuchte Gruppe von Methinfarbstoffen sind die Squaryliumfarbstoffe, die beispielsweise von Philips und Kodak bearbeitet wurden<sup>[84d, e]</sup>. Die als inneres Salz zu formulierende Verbindung SQS (siehe Abb. 12) kann wegen der löslichkeitserhöhenden *tert*-Butylgruppen als Farbstofflösung (ca. 50 g L<sup>-1</sup> in *n*-Propanol) aufgeschleudert werden. Die Reflexion eines SQS-Films von 90 nm Dicke beträgt bei 800 nm (Krypton-Ionen-Laser) ca. 20%, die Transmission ca. 10% (Abb. 12). Transmission und Reflexion sind Funktionen der Schichtdicke, wobei die Transmission exponentiell mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, die Reflexion jedoch ein Maximum durchläuft,

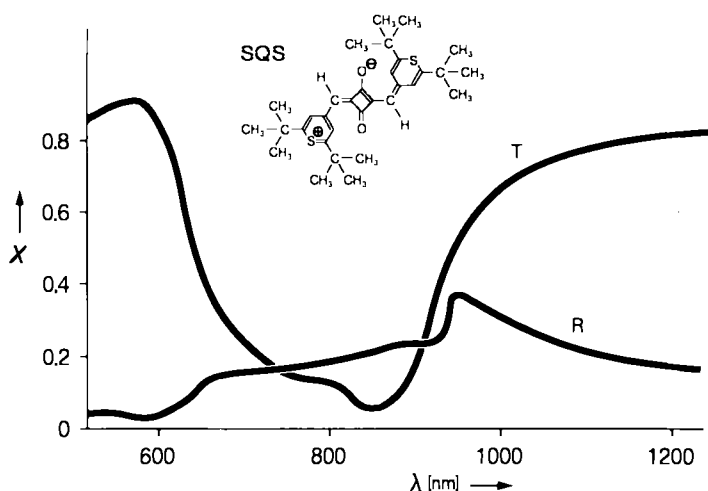


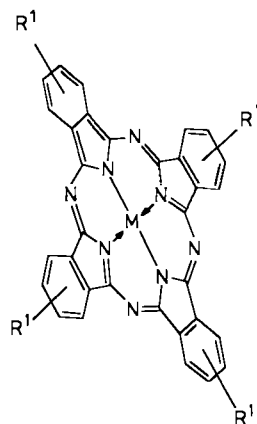
Abb. 12. Transmissions- (T) und Reflexionsspektrum (R) eines 90 nm dicken Films des Squarylium-Derivats SQS, das als Farbstoff für einmal beschreibbare Speicherplatten (WORM) geeignet ist. X steht für die relative Transmission bzw. Reflexion [84d].

das bei SQS bei etwa 90 nm Schichtdicke liegt. Das SN-Verhältnis ist von der Einstrahlenergie abhängig.

Eine entscheidende Größe für die Eignung als Archivierungsmaterial ist das Alterungsverhalten der Farbstoffschicht. Reine SQS-Filme zeigen bei längerem Aufbewahren bei 90 °C unter anderem eine zur Veränderung der optischen Eigenschaften führende Kristallisationsneigung (z. B. Transmissionsverdopplung nach 20 Tagen bei 90 °C), die durch den Zusatz geringer Mengen eines Polymers jedoch unterdrückt werden kann. Bei Raumtemperatur zeigt auch der reine Film praktisch keine Veränderung. Im Z/AD-Test (Temperaturwechsel zwischen 25 und 65 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 93 %) findet man bei SQS nach etwa 40 Tagen Änderungen in der Transmission um den Faktor 2. Die Lichtstabilität ist zufriedenstellend. Sie wurde bei 40 °C und 65 % Luftfeuchtigkeit mit Weißlicht von 1000 W m<sup>-2</sup> überprüft; dabei zeigten die SQS-Filme in Abhängigkeit von der Umgebung unterschiedliche Stabilitäten. Während Wasser oder Sauerstoff allein nur sehr geringe Änderungen in den optischen Eigenschaften der Aufzeichnungsschicht verursachten, wurden bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Sauerstoff (Peroxidbildung) relativ große Veränderungen beobachtet. Ein Lesetest mit einem kommerziellen NIR-Schreib-Lese-Laser ergab, daß nach 10<sup>8</sup> Lesevorgängen keine meßbare Änderung der optischen Eigenschaften feststellbar ist, wenn ein definierter Energieschwellenwert nicht überschritten wird<sup>[84d, e, 90]</sup>.

#### 4.3.2. Phthalocyanin-Derivate

Phthalocyanin H<sub>2</sub>Pc, ein Tetraaza[18]annulen oder Tetra-benzotetraazaporphyrin<sup>[91]</sup>, nimmt eine wichtige Stellung als Farbstoff für einmal beschreibbare optische Speicherplatten ein. In Pc<sup>2+</sup> sind vier Isoindol-Einheiten über Azabriden cyclisch verbunden. Die beiden N-Protonen der metallfreien Stammverbindung lassen sich durch zahlreiche Metallatome ersetzen (MPc) (Abb. 13)<sup>[92]</sup>, wobei sich mit



$$\begin{array}{l}
 \lambda_{\max} = 600-800 \text{ nm} \\
 \text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Al}(\text{OAlkyl})_2^{2+}, \text{Si}(\text{OAlkyl})_2^{2+}, \text{Ge}(\text{OAlkyl})_2^{2+} \\
 \text{R}^1 = \text{H}, 4\text{F}, \text{OAlkyl}, \text{CH}_2\text{O-Alkyl}
 \end{array}$$

Abb. 13. Peripher-substituierte Phthalocyanin-Derivate MPc als Farbstoffe für einmal beschreibbare Speicherplatten (WORM).

drei- und höherwertigen Metall-Ionen axiale, senkrecht zur Pc-Ebene stehende Reste einführen lassen, die eine erhebliche Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften der prak-



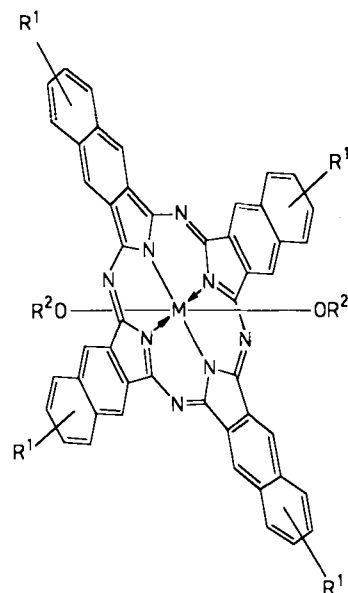
tisch unlöslichen Stammverbindung bewirken können<sup>[93]</sup>. Eine Erhöhung der Löslichkeit in Wasser oder organischen Lösungsmitteln kann auch durch die Einführung peripherer Substituenten erzielt werden<sup>[94, 95]</sup>. Unsubstituierte Phthalocyanine sind außerordentlich leicht und in hohen Ausbeuten zugänglich sowie chemisch recht stabil. Darüber hinaus sind Phthalocyanine wegen folgender Eigenschaften eine ungewöhnlich attraktive Klasse von Farbstoffen für optische Aufzeichnungsmedien: Sie weisen große molare Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon > 10^5$ ), eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, praktisch keine Toxizität und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Atmosphärenbestandteilen auf, und sie lassen sich durch Sublimation oder – bei geeigneter Substitution – Spincoating auf das Substrat auftragen. Ihre Absorptionseigenschaften werden durch das starre innere 18 $\pi$ -Elektronensystem als Chromophor bestimmt. Sie absorbieren insbesondere im Bereich von HeNe-Laser-Strahlung (633 nm). Kivits et al.<sup>[70]</sup> schlugen 1981 erstmals vor, Phthalocyanine als Absorptionsmittel in Speicherplatten vom WORM-Typ zu verwenden und den Bereich der spektralen Empfindlichkeit des besonders geeigneten Vanadylphthalocyanins (VOPc), dessen Absorptionsmaximum bei 730 nm liegt, durch eine thermische Behandlung zu vergrößern<sup>[96]</sup>. Dadurch wurde eine Verbreiterung der langwelligen Absorptionsbande über 800 nm hinaus erzielt. Aus diesem Material konnte für einen Krypton-Ionen-Laser (799 nm) ein Aufzeichnungsmedium mit unzureichendem SN-Verhältnis hergestellt werden. Eine bathochrome Verschiebung und Verbreiterung des längstwelligen Absorptionsmaximums von Phthalocyaninen, z. B. von MgPc, AlClPc, InClPc<sup>[97]</sup> und TiClPc<sup>[98]</sup>, läßt sich auch durch eine Behandlung mit Lösungsmitteln (THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) oder deren Dämpfen erreichen.

Sowohl mit stark elektronenziehenden als auch mit elektronenschiebenden peripheren Substituenten läßt sich eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande erzielen. So zeigen insbesondere Hexadecafluor-Derivate mit Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> und SnCl<sub>2</sub><sup>2+</sup> intensive Absorptionen bei  $\lambda > 800$  nm und sind zur Bestrahlung mit Halbleiter-Lasern geeignet<sup>[99]</sup>. Ähnliche strukturelle Modifikationen, beispielsweise durch Einführung peripherer Azo- oder Mercaptogruppen, sind in zahlreichen Patentanmeldungen vorwiegend japanischer Firmen dokumentiert<sup>[100]</sup>.

Bis auf diese wenigen Ausnahmen erwies sich der Einfluß peripherer Substituenten auf das Absorptionsverhalten als gering. Wird das konjugierte System jedoch durch Benzoanellierung zu den Naphthalocyaninen (Nc, Abb. 14) erweitert, kann eine wesentliche bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande resultieren. Während die Absorptionen der 1,2-Naphthalsäure-Derivate relativ zu denen der Pc-Verbindungen nur geringfügig bathochrom verschoben sind (20 nm)<sup>[101]</sup>, ist dieser Effekt bei den in Abbildung 14 gezeigten 2,3-Naphthalsäure-Derivaten deutlich ausgeprägter: Verschiebungen um mehr als 100 nm auf 752 (PdNc) bis 855 nm (MnNc(OCOCH<sub>3</sub>)) wurden beobachtet<sup>[102]</sup>. Durch die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems werden allerdings die thermische Stabilität und die synthetische Zugänglichkeit erheblich beeinträchtigt.

Die Naphthalocyanine sind noch weniger löslich als die Phthalocyanine und lassen sich häufig nicht mehr sublimieren. Um ihre Anwendungsbreite zu erhöhen, wurden daher lösliche Naphthalocyanin-Derivate, die wie bei MPc durch

periphere oder axiale Substitution zugänglich sind, auf ihre Eignung als Absorptionsmittel für einmal beschreibbare Platten geprüft. Ein für die Erhöhung der Löslichkeit geeigneter peripherer Substituent ist beispielsweise die raumbeanspruchende *tert*-Butylgruppe<sup>[103]</sup>. Mittlerweile sind zahlreiche Naphthalocyanin-Derivate beschrieben, die ihre Löslichkeit durch periphere voluminöse oder langkettige Alkylreste<sup>[104]</sup>, Carbonsäureester langkettiger Alkohole<sup>[105]</sup> oder langkettiger Polyether<sup>[106]</sup> erhalten.



$$\lambda_{\max} = 720-820 \text{ nm}$$

$$M = \text{Si, Ge}$$

$$R^1 = \text{H, } t\text{-C}_4\text{H}_9, (\text{OCH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{O Alkyl, COO Alkyl}$$

$$R^2 = \text{Si(Alkyl)}_3, \text{Si(Alkyl)}_2 - \text{O} - \text{Alkyl}$$

Abb. 14. Peripher- und axial-substituierte Naphthalocyanin-Derivate als Farbstoffe für einmal beschreibbare Speicherplatten (WORM).

Besondere Bedeutung haben allerdings in den letzten Jahren die bisaxialen Derivate von Siliciumnaphthalocyanin (SiNc<sup>2+</sup>, Abb. 15) erlangt<sup>[107]</sup>, bei denen ein noch akzeptabler Synthesaufwand mit hervorragenden optischen Eigenschaften verknüpft ist. Die axialen Substituenten können so

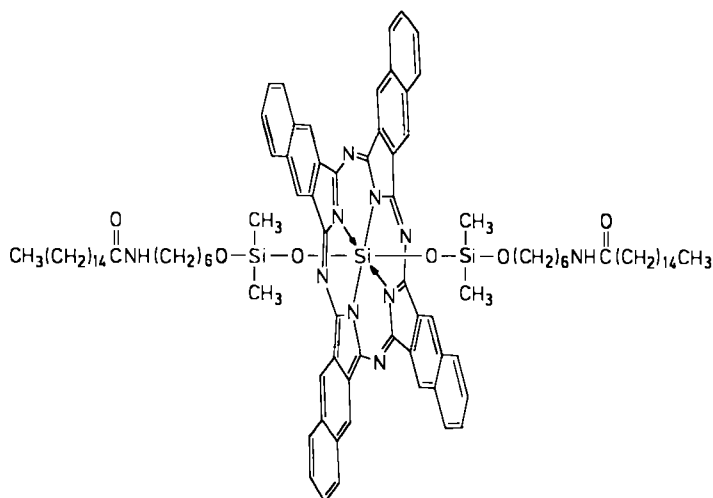


Abb. 15. Bisaxial-substituiertes Siliciumnaphthalocyanin als Farbstoff für WORM-Speicher.

gewählt werden, daß sie ausreichende Löslichkeit gewährleisten und zugleich eine Art polymerer Matrix darstellen, die der Tendenz zur Kristallisation oder Reagglomeration entgegenwirkt. Verbindungen dieses Typs zeigen intensive Absorptionen für  $\lambda$  zwischen 780 und 830 nm, eine Reflektivität von mehr als 30 % und ein SN-Verhältnis von  $> 50$  dB<sup>[107b]</sup>. Die Verwendung eines löslichen, axial-substituierten Aluminiumnaphthalocyanins wurde beschrieben, mit dem bei einer Schreibwellenlänge von 830 nm eine Empfindlichkeit von 0.7 nJ pro Pit, eine Reflektivität von 25 %, ein SN-Verhältnis von 55 dB und eine Abnahme des SN-Verhältnisses nach  $1.5 \times 10^6$  Lesecyklen um weniger als 1 dB (1 mW Leseenergie bei 830 nm) beobachtet wurden<sup>[108]</sup>. Ein grundsätzliches Problem sind die extremen Reinheitsforderungen, die aus Gründen der Signalreproduzierbarkeit an derartige Derivate gestellt werden und die zu erheblichen Ausbeuteverlusten führen. Die aktuellsten Patentanmeldungen beanspruchen Naphthalocyanin-Derivate für WORM-Speicher, die sowohl axial als auch peripher substituiert sind<sup>[109]</sup>. Da die Synthese von Naphthalocyaninen wenig flexibel ist und meistens auf der Herstellung des entsprechend substituierten Naphthalin-2,3-dicarbonitrils als Zwischenprodukt beruht, wird die Synthese des Naphthalocyanin-Systems durch die peripheren Substituenten sehr aufwendig. Der Aufwand und die Rohstoffkosten lassen sich durch die Verwendung von gemischten Phthalonaphthalocyaninen verringern<sup>[110]</sup>.

Die Naphthalocyanin-Derivate sind eine interessante Alternative zu Methinfarbstoffen für die Absorption von Dioden-Laser-Strahlung. Erste Prototypen von WORM-Platten auf Naphthalocyanin-Basis wurden der Öffentlichkeit bereits vorgestellt.

#### 4.3.3. Chinoide kondensierte Arene

Eine weitere häufig genannte Farbstoffklasse, die als Absorptionsschicht für WORM-Speicherplatten verwendet werden kann, sind chinoide kondensierte Arene. Dem Einsatz dieser Verbindungen liegt ein anderer Denkansatz zugrunde: Diese in den Abbildungen 16 und 17 gezeigten Farbstoffmoleküle sind eher klein, im allgemeinen schwerlöslich und im Gegensatz zu den Methinfarbstoffen ungeladen, so daß sie sich bevorzugt durch Verdampfung auf das Substrat aufbringen lassen. Wenngleich diese Beschichtungstechnik aufwendiger und im allgemeinen teurer als Spincoating ist, weist sie doch auch eine Reihe von Vorteilen auf. Beispielsweise wird bei einer Sublimation jegliches Anlösen des polymeren Substrats vermieden, und die Möglichkeiten, das Substrat mit einer Polymerzwischen-schicht zur Verbesserung der Gesamteigenschaften zu versehen, nehmen zu.

Die am besten untersuchten Farbstoffe dieses Typs sind Amino-substituierte 1,4-Naphthochinone (Abb. 16), die bereits seit langem als Pigmente mit breitem Farbspektrum

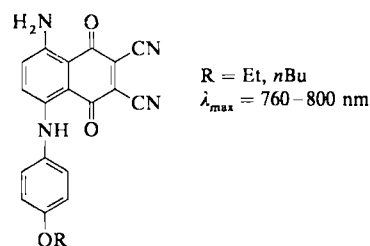


Abb. 16. Infrarot-absorbierende 5,8-Diamino-1,4-naphthochinone.

in der Färbereitechnik bekannt sind<sup>[111]</sup>. Sie sind in ihren Reflektivitäts- und Empfindlichkeitseigenschaften weniger attraktiv als die bekannten Cyaninfarbstoffe, bieten aber eine höhere chemische Stabilität und ergeben Speichermedien hoher Datenlebensdauer. Die systematische Prüfung von im NIR-Bereich absorbierenden 1,4-Naphthochinon-Derivaten<sup>[112]</sup> wurde von Matsuoka et al. auf Anthrachinon-, Phenothiazin- und Phenoselenazin-Derivate (Abb. 17)

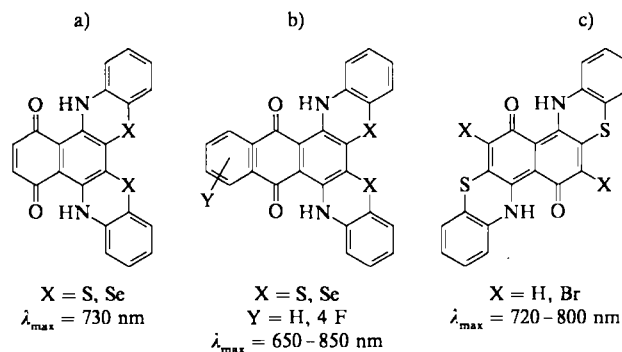


Abb. 17. Infrarot-absorbierende Phenothiazin- und Phenoselenazin-Derivate mit Benzochinon-(a), Naphthochinon-(b) und 1,4-Diketo-Einheiten (c).

ausgedehnt<sup>[113]</sup>, nachdem sie zuvor mit PPP-Molekülorbital-Rechnungen Synthesestrategien entwickelt hatten<sup>[114]</sup>. Dabei zeigte sich, daß eine Beeinflussung des langwelligen Absorptionsmaximums sowohl durch eine Veränderung der Donor- als auch der Acceptor-Einheit möglich ist, da die Farbigkeit dieser Verbindungen auf einem intramolekularen Charge-Transfer-Übergang beruht.

Derivate wie die in Abbildung 16 gezeigten mit geeigneten Donor-Acceptor-Kombinationen absorbieren in Lösung bei etwa 770 nm, weisen hohe molare Extinktionskoeffizienten auf und sprechen auf die Strahlung kommerziell verfügbarer Dioden-Laser an. Bei einem SN-Verhältnis  $> 50$  dB wurde bei 830 nm eine akzeptable Reflektivität bis 25 % beobachtet<sup>[115]</sup>. Der Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Protonen durch Alkyl- oder Arylgruppen führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung. Bereits 1985 wurde von NEC eine WORM-Speicherplatte auf der Basis des Ethylethers (Abb. 16, R = Et) angekündigt. Diese Verbindungsklasse weist insgesamt akzeptable optische Eigenschaften auf, hat aber den Nachteil hoher Ausbeuteverluste bei der Vakuumbeschichtung.

Eine bessere chemische und thermische Stabilität (und damit Sublimierbarkeit) als die Naphthochinone haben die in Abbildung 17 dargestellten Phenothiazin- und -selenazin-Derivate und deren Isomere<sup>[116]</sup>. Diese Verbindungen bilden homogene Filme mit glatten Oberflächen<sup>[117]</sup>. Ihr Absorptionsbereich liegt zwischen 650 und 850 nm, wobei elektronenziehende Substituenten einen starken bathochromen Effekt ausüben<sup>[118]</sup>. Als strukturell verwandte Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften wurden Indanthrene<sup>[119a, b]</sup>, Violanthrene<sup>[119c]</sup> und Amino-substituierte Phthaloylacridone<sup>[120]</sup> entwickelt.

#### 4.3.4. Metallkomplexe

Während der Phthalocyanin-Ligand  $\text{Pc}^{2-}$  selbst farbbestimmend ist, gibt es eine Reihe von farblosen, zumeist

schwefelhaltigen Liganden, die erst nach 2:1-Komplexierung an ein Metall-Ion im sichtbaren oder nahen Infrarotbereich absorbieren. Die langwellige Absorption ist auf die Bildung eines  $10\pi$ -Elektronensystems im Komplex zurückzuführen. Ein typisches Beispiel sind neutrale und geladene Dithiolatonicke-Komplexe (Abb. 18) mit Absorptionsbanden in Lö-

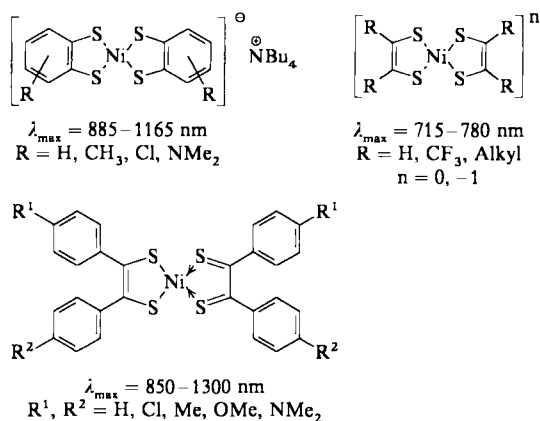


Abb. 18. Infrarot-absorbierende Dithiolatonicke-Komplexe.

sung zwischen 715 und 1300 nm<sup>[121]</sup>. Andere zur Komplexbildung geeignete Metalle sind Palladium, Platin, Cobalt, Kupfer, Zink und Cadmium. In DIP-Konfigurationen beobachtet man eine zusätzliche bathochrome Verschiebung um 20–60 nm, die die grundsätzliche Eignung zahlreicher Verbindungen dieses Typs als Absorptionsmittel in WORM-Speicherplatten einschränkt<sup>[122]</sup>. Die Löslichkeit der leicht zugänglichen Stammverbindungen<sup>[123]</sup> in organischen Lösungsmitteln ist mäßig, kann aber durch geeignete Substituenten erhöht werden, so daß die Komplexe aus praxisgerechten Lösungsmitteln aufgeschleudert werden können. Allerdings sind die Reflektivitätswerte dieser Komplexe deutlich schlechter als die von Cyaninfarbstoffen. Ihr alleiniger Einsatz als Absorptionsmittel in WORM-Speicherplatten ist daher wenig wahrscheinlich.

Es wurde bereits im Zusammenhang mit den Cyaninfarbstoffen (Abschnitt 4.3.1) darauf hingewiesen, daß Dithiolatonicke-Komplexe wie die hier besprochenen sehr effiziente Sauerstofffänger sind und somit die Stabilität von Cyanin-Absorptionsschichten erheblich erhöhen. Allein 1985 wurden knapp 60 Patente zu derartigen Kombinationen eingereicht. Eine genaue Vorstellung über den Schutzmechanismus besteht derzeit nicht. Mit den in Abbildung 18 gezeigten Verbindungen sind eng verwandt  $\alpha, \alpha$ -Diimino-*cis*-1,2-ethyldithiolatonicke-Derivate<sup>[124]</sup> und Komplexe, in denen aromatische *o*-Diamine, *o*-Aminothiole und -selenole ( $\lambda_{\max} = 780 - 900 \text{ nm}$ )<sup>[125]</sup>, Indoaniline<sup>[126]</sup> sowie Chinolindione<sup>[127]</sup> als Liganden Verwendung finden.

#### 4.3.5. Andere Farbstoffe

Neben den in den Abschnitten 4.3.1–4.3.4 besprochenen wichtigsten Verbindungsklassen sind in der Patentliteratur noch eine ganze Reihe anderer NIR-absorbierender Verbindungsklassen beschrieben. Dazu gehören Aminoarylpentafulvendicarbonitrile ( $\lambda_{\max} \approx 680 - 785 \text{ nm}$ )<sup>[128]</sup>, ethinvinylloge Di- und Triphenylmethanfarbstoffe ( $\lambda_{\max} \approx 530 - 820 \text{ nm}$ )<sup>[129]</sup> und Trichinocyclopropane ( $\lambda_{\max} \approx$

770 nm)<sup>[130]</sup>, die durch Sublimation oder bei geeigneter Substitution durch Spincoating auftragbar sind, sowie Polypyrrol (1 nJ pro Pit bei 830 nm)<sup>[131]</sup> und Charge-Transfer-Komplexe mit 5-Nitronaphthochinon-2,3-dicarbonitril als Acceptor ( $\lambda_{\max} < 740 \text{ nm}$ )<sup>[132]</sup>.

## 5. Reversible Datenspeicher

Das Anforderungsprofil für mehrfach beschreibbare optische Datenspeicher wird durch die derzeitigen Spezifikationen der konventionellen Magnettechnik (Winchester-Laufwerke) vorgegeben, da beide Verfahren für den gleichen Anwendungsbereich konzipiert sind. Die Speicherdichten der EDRAW-Medien, die sich in einer ersten Phase der Vermarktung befinden, betragen ca.  $10^8 \text{ Bit cm}^{-2}$ , während Festplatten im Durchschnitt Dichten von  $10^6 \text{ Bit cm}^{-2}$  erreichen<sup>[133–135]</sup>. Eine Erhöhung der Bitdichte magnetischer Festplatten auf  $10^7 \text{ Bit cm}^{-2}$  wird durch Verwendung spezieller Präparationen von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und neuartiger Cobaltlegierungen angestrebt<sup>[141, 149]</sup>. Dabei wird die Magnetisierungsrichtung für eine Aufzeichnung nicht in der Ebene der Platte (longitudinal), sondern senkrecht dazu verändert (perpendicular recording), so daß magnetische Domänen  $< 1 \mu\text{m}$  geschrieben werden können<sup>[137]</sup>.

In magnetischen Hochleistungslaufwerken wird der aerodynamisch geformte Schreib-Lese-Kopf in einer Höhe von ca.  $0.1 \mu\text{m}$  geführt<sup>[136]</sup>, es kann deshalb durch Staubpartikel und Erschütterungen leicht zum „head crash“ kommen. Somit muß eine magnetische Festplatte staubfrei gekapselt und meist auch fest in das Computergehäuse eingebaut werden. Im Gegensatz dazu befinden sich beim optischen Verfahren die entsprechenden Komponenten in einem unkritischen Abstand, woraus weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Partikeln resultiert, so daß keine Plattenkapselung nötig ist und daher die Platte ausgewechselt und sicherer gehandhabt werden kann.

Die Dichte der Führungsspuren ist bei optischen Datenträgern (8000–9000 pro cm) höher als bei magnetischen (1000–1500 pro cm)<sup>[138]</sup>; entsprechend ist die Speicherkapazität optischer Systeme mindestens um den Faktor 10 größer als die von Winchester-Platten<sup>[139, 140]</sup>. Dagegen ist der Datenzugriff bei Festplatten (8–20 ms) erheblich schneller als bei optischen Platten (30–50 ms) und die Schreib-Lese-Geschwindigkeit („Datenrate“) mit etwa  $12 \text{ MByte s}^{-1}$  zwei- bis dreimal so groß wie bei optischen Aufzeichnungsverfahren. Durch eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf  $4000 \text{ U min}^{-1}$  und den Einsatz eines Dioden-Laser-Arrays lassen sich die Datenraten für optische Medien auf  $6 \text{ MByte s}^{-1}$  bzw.  $> 10 \text{ MByte s}^{-1}$  erhöhen<sup>[142, 143]</sup>, und es wird erwartet, daß bis ca. 1995 die Zugriffszeiten auf 20 bis 25 ms verkürzt sein werden<sup>[144]</sup>. Anforderungen allgemeiner Art an reversible Speichermedien sind Bitfehler-Raten von ca.  $10^{-12}$  (nach Korrektur), Gebrauchscyclen von  $> 10^7$  und möglichst, daß gespeicherte Informationen nicht erst gelöscht werden müssen, sondern direkt überschrieben werden können (direct overwrite). In Analogie zu den einmal beschreibbaren Speichern ist für die reversiblen EDRAW-Medien ein definierter Schwellenwert oder ein steiler Verlauf der Energie-Empfindlichkeits-Kurve erforderlich. Weitere Randbedingungen sind die Langzeitstabilität bis zu 10 Jah-

ren für die Informationsarchivierung und die Kompatibilität mit bestehender Hard- und Software.

Zur reversiblen Datenspeicherung lassen sich viele Materialien nutzen, aber nur wenige befinden sich im Stadium der technischen Umsetzung. Aus der Forderung nach beliebiger Lesbarkeit und leichter Lösbarkeit eingeschriebener Informationen ergibt sich ein Widerspruch, der nur dann lösbar wird, wenn ein Material bei Raumtemperatur zwei Zustände aufweist, die selektiv adressiert und geschaltet werden können. Viele prinzipiell geeignete Materialien werden allerdings bei häufigem Lesen mit dem Laserstrahl in ihrem Markierungszustand verändert. Die Entwicklung von reversibel arbeitenden magneto-optischen Speichern und Phasentransformationsspeichern ist bis zur kurz bevorstehenden Vermarktung fortgeschritten. Die folgende Beschreibung konzentriert sich daher auf diese beiden Verfahren.

### 5.1. Magneto-optischer Effekt

Der magneto-optische (M/O-)Effekt kann zum Lesen von Daten verwendet werden, da durch die Wechselwirkung eines polarisierten Lichtstrahls mit magnetischem Material eine Drehung der Polarisationsebene erfolgt<sup>[145]</sup> (Abb. 19).

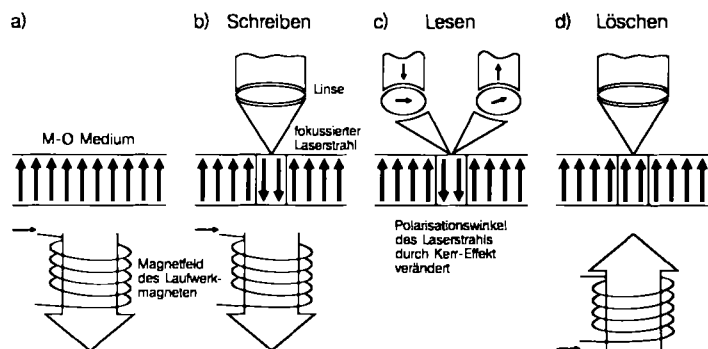


Abb. 19. Prinzip der M/O-Datenspeicherung [145]: a) Ein senkrecht zur Plattenoberfläche magnetisiertes Medium bleibt bei Raumtemperatur durch ein Magnetfeld unbeeinflusst. b) Schreiben durch simultanes Erhitzen der Aufzeichnungsschicht mit einem Laserstrahl und Umklappen der Magnetisierungsrichtung mit einem Magnetfeld. c) Lesen der markierten magnetischen Domäne durch Nutzen des Kerr-Effekts. d) Löschen durch Erhitzen und Umklappen der Magnetisierung in die ursprüngliche Richtung.

Auf diese Weise lassen sich Datenmarkierungen in Reflexion (magneto-optischer Kerr-Effekt) oder in Transmission (magneto-optischer Faraday-Effekt) lesen. Das Schreiben und Löschen mit Laserstrahl basiert auf der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abb. 19): Eine senkrecht zur Platte magnetisierte Aufzeichnungsschicht wird an definierten Stellen erwärmt, und die Magnetisierung wird an diesen Stellen durch ein Magnetfeld umgeklappt. Drei Materialklassen als Aufzeichnungsmedien können unterschieden werden: kristalline Intermetallverbindungen, amorphe Seltenelement-Übergangsmetall (RETM, Rare Earth Transition Metal)-Legierungen und Ferrite.

Der Verlauf der Magnetisierung von Legierungen aus Seltenelementen und Übergangsmetallen als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 20 dargestellt<sup>[10]</sup>. Die RETM-Legierungen gehören zu den ferrimagnetischen Substanzen. Ihre magnetische Struktur ist durch das Vorhandensein von magnetisch gekoppelten, antiparallel ausgerichteten Unter-

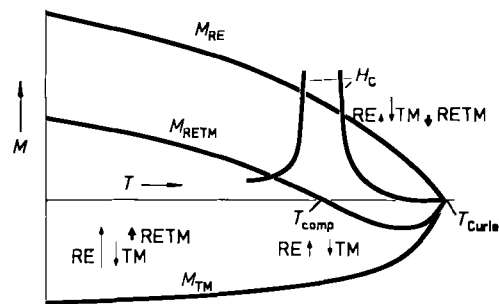


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung  $M$  und der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  einer Legierung aus Seltenelement RE und Übergangsmetall TM [10].

einheiten gekennzeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der Untereinheiten ist verschieden, so daß die Differenz der Einzelmagnetisierungen die spontane Magnetisierung des Gesamtsystems ergibt; diese ist senkrecht zur Ebene der Aufzeichnungsschicht orientiert (senkrechte magnetische Anisotropie). Bei tiefen Temperaturen ist das Moment des Seltenelements größer, bei höheren Temperaturen überwiegt das Moment der Übergangsmetallatome. Aufgrund der Antiparallelität dieser Momente ist daher der Temperaturverlauf der Gesamtmagnetisierung durch zwei charakteristische Punkte gekennzeichnet. Den Kompensationspunkt markiert die Temperatur  $T_{comp}$ , bei der die Magnetisierungen gleich groß sind und die Nettomagnetisierung der Legierung Null wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden am Curie-Punkt ( $T_{Curie}$ ) die magnetischen Momente beider Atomspezies, und die Legierung verhält sich ab dieser Temperatur paramagnetisch.

Die Vorzugsrichtung der Gesamtmagnetisierung ist durch externe Magnetfelder gegeben. Je stärker das äußere Feld und je tiefer die Temperatur, desto vollständiger erzwingt das externe Magnetfeld die Ausrichtung der Elementarmagnete in Feldrichtung. Wegen der hohen senkrechten Anisotropie kann die maximal erzielbare Magnetisierung, die Sättigungsmagnetisierung, nur verändert werden, wenn das externe Magnetfeld einen Schwellenwert, die Koerzitivfeldstärke  $H_c$ , erreicht. Bei der Kompensationstemperatur  $T_{comp}$  ist die Koerzitivkraft einer ferrimagnetischen Legierung theoretisch unendlich groß, so daß wegen der großen magnetischen Kopplung die Richtung der Magnetisierung durch äußere Felder nicht geändert werden kann. Oberhalb  $T_{comp}$  fällt die Koerzitivfeldstärke wieder auf kleine Werte ab und wird am Curie-Punkt Null.

Man unterscheidet je nach Schreibtemperatur Kompensationspunkt- oder Curie-Punkt-Schreiben. Zum Kompensationspunkt-Schreiben ist  $T_{comp}$  durch die Zusammensetzung der Legierung auf Raumtemperatur eingestellt. Die Aufzeichnungsschicht wird durch einen Laserstrahl erhitzt, und gleichzeitig wird mit einem Laufwerk-magneten ein antiparalleles äußeres Feld angelegt. Infolge der Erwärmung sinkt die Koerzitivfeldstärke, und die Magnetisierungsrichtung wird im erwärmten Areal, dem Daten-Bit, durch Anlegen eines externen Feldes umgeklappt; gelesen wird der Datenfleck durch Nutzen des Kerr-Effekts. Beim Curie-Punkt-Schreiben wird die metallische Schicht bis zur Eliminierung der magnetischen Ordnung bei  $T_{Curie}$  erwärmt und die neue Vorzugsrichtung durch ein externes Magnetfeld eingestellt. Der Löschvorgang unterscheidet sich vom Schreibvorgang nur durch die Feldrichtung des Laufwerk-magneten.



Die kleineren Datenraten der magnetooptischen Technik im Vergleich zur Magnettechnik sind durch die zusätzliche Plattendrehung bedingt, die für das Löschen, d. h. das Herstellen der ursprünglichen magnetischen Orientierung auf der Platte, erforderlich ist. Damit müssen immer zwei Disk-Umdrehungen für das Schreiben neuer Daten durchgeführt werden. Magnetooptische Laufwerke der nächsten Generationen werden deshalb mit einer Direct-Overwrite-Einrichtung versehen sein<sup>[18, 146, 147]</sup>. Eine Möglichkeit ist der Einsatz eines magnetischen Kopfes, dessen Feld die vom Laser erhitzten Datenflecken entsprechend der Bitfolge schaltet (Magnetic Field Modulation Method). Auf diese Weise sind Datenraten größer als  $10 \text{ MByte s}^{-1}$  realisiert worden<sup>[148]</sup>. Der Abstand zwischen Magnetkopf und Platte beträgt 2–5  $\mu\text{m}$ , so daß anders als bei Winchester-Laufwerken unkritische Verhältnisse gegeben sind.

Der Schichtaufbau eines Speichermediums ist für dessen optische Eigenschaften von zentraler Bedeutung. Die RETM-Medien nehmen hierbei jedoch eine gewisse Sonderstellung ein, da sie aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit mit Schutzschichten gekapselt werden müssen. Die Schutzschichten erfüllen mehrere Funktionen: Barriere gegenüber Sauerstoff, Wasserdampf, Substrat und Schutzlack, Antireflexionsschicht zum Einkoppeln des Laserlichts und Wärmeisolation der Aufzeichnungsschicht, um den Wärmeabfluß zum Substrat so klein wie möglich zu halten. Meist werden Mehrlagensysteme verwendet, die je nach Konstruktion und Schichtdicken die maximal erzielbare Signalintensität und Empfindlichkeit beeinflussen. So sind beispielsweise neben einfachen Systemen aus M/O-Schicht, Antireflexionsschicht und Metallspiegel Konstruktionen aus Barrierefilm, zwei verschiedenen M/O-Schichten und Antireflexionsschicht beschrieben worden<sup>[6, 23]</sup>. Auf diese Weise läßt sich die Reflektivität eines RETM-Mediums zwischen ca. 4 und 30% variieren. Als Materialien für Barriere- oder dielektrische Schichten werden meist amorphe Filme aus SiN, AlSiN oder BN eingesetzt<sup>[153]</sup>, des weiteren wurden TiO, TiON, TiN, AlSiON, SiO, AlN, SiON, ZnS und SiO<sub>2</sub> untersucht<sup>[151]</sup>. Die Materialien für Barrierschichten müssen für ein optimales SN-Verhältnis amorphe Struktur, niedrige Doppelbrechung, hohe Transparenz bei der Laserlichtwellenlänge, niedrige Wärmeleitfähigkeit und leichte Herstellbarkeit aufweisen. Durch geeignete Wahl von Brechungsindex und Schichtdicke des Barrierefilms kann der Kerr-Winkel erhöht werden<sup>[150, 152]</sup>.

Voraussetzung für die magnetooptische Datenspeicherung ist eine senkrechte magnetische Anisotropie der Aufzeichnungsschicht. Die Ursachen für diese Anisotropie sind bis heute nicht vollständig geklärt; es werden allgemein drei Phänomene als mögliche Ursachen angenommen: Spin-Bahn-Kopplung, magnetische Dipolwechselwirkung und Magnetostriktion<sup>[156, 177, 222–225]</sup>. Als gesichert kann angenommen werden, daß ein Zusammenhang zwischen magnetischer Anisotropie und Verfahren zur Präparation der RETM-Schicht existiert. Amorphe RETM-Legierungen können durch eine Vielzahl von Vakuumbeschichtungen hergestellt werden: Thermische<sup>[154a]</sup> und Elektronenstrahl-Verdampfung<sup>[154b]</sup>, Ionenstrahl-Sputtern<sup>[154c]</sup>, RF-(Regio Frequency)-Sputtern<sup>[154d]</sup> und DC(Direct Current)-Magnetron-Sputtern<sup>[154e]</sup> wurden erfolgreich eingesetzt. Einige Eigenschaften der Materialien können weitaus stärker durch den Beschichtungsprozeß als durch die Schicht-

zusammensetzung beeinflusst werden<sup>[155]</sup>. Magnetooptische Filme aus RETM-Legierungen werden für die Datenspeicherproduktion bevorzugt durch DC-Magnetron-Sputtern hergestellt<sup>[157]</sup>.

## 5.2. Magnetooptische Materialien

Das Interesse an magnetooptischen Materialien zur Datenaufzeichnung geht auf Arbeiten von Williams 1956 in den Bell-Laboratorien zurück, der mit einer heißen Nadel magnetische Domänen in einen Mangan-Wismut-Film schrieb und diese via Faraday-Effekt auslesen konnte<sup>[158]</sup>. Curie-Punkt-Schreiben mit einem Elektronenstrahl wurde 1958 von Mayer demonstriert<sup>[159]</sup>, und der Kerr-Effekt wurde erstmals 1960 zur Detektion magnetischer Domänen eingesetzt<sup>[188]</sup>. Kompensationspunkt-Schreiben wurde 1965 an Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, einem magnetischen Granat, versucht<sup>[160]</sup>. Praktisch parallel dazu wurden in dieser Zeit die Laser entwickelt, die als Strahlenquelle zum Schreiben, Lesen und Löschen zunehmend Verwendung fanden.

Die ersten magnetooptischen Materialien wiesen aber eine Reihe von Eigenschaften auf, die einen technischen Masseneinsatz als Speichermedien verhinderten<sup>[161, 162]</sup> und zur Entwicklung der Seltenerdelement-Übergangsmetall-Legierungen, den heute wichtigsten Materialien für magnetooptische Speicher, führten.

Chaudhari et al. zeigten als erste, daß Gadolinium-Cobalt- und Gadolinium-Eisen-Filme spontane senkrechte magnetische Anisotropie aufweisen<sup>[163]</sup>. Die Kompensationstemperatur von Gd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> lag je nach x zwischen – 233 und + 230 °C und war zudem stark von der Herstellungsmethode abhängig. In ersten Schreibversuchen bei der Kompensationstemperatur konnten Datenmarkierungen eingeschrieben werden. Bei weiteren Untersuchungen stellte sich aber heraus, daß die Stabilität kleiner magnetischer Domänen sehr gering ist.

Ein prinzipieller Nachteil von GdCo liegt in der Schwierigkeit, homogene Schichten mit konstanter Kompensationstemperatur zu erhalten. Die Abnahme der Kompensationstemperatur vom Zentrum zum Rand hin beruht auf ungleichmäßig verteilten Sauerstoffspuren in der Schicht<sup>[169–173]</sup>. Oxidiertes Gadolinium verhält sich magnetisch anders als reines Gadolinium, d. h. durch Sauerstoff wird der Anteil an Cobalt erhöht, so daß die Kompensationstemperatur sinkt. Ein Unterschied von 2 Atom-% im Cobaltgehalt bewirkt eine Änderung von  $T_{\text{comp}}$  um ca. 50 K<sup>[188]</sup> (Abb. 21). Es gelingt, homogene GdCo-Filme herzustellen, indem eine negative Vorspannung („Bias“) am Substrat angelegt wird<sup>[169, 174]</sup>. Vermutlich wird durch erhöhten Argon-Ionen-Beschuß der Sauerstoffgehalt des Films erniedrigt<sup>[169]</sup>. Selektives Rücksputtern von Gadoliniumatomen bewirkt dann eine anisotrope Verteilung von Gd und Co und damit eine senkrechte magnetische Anisotropie je nach Größe der Vorspannung<sup>[175]</sup>. Durch die Prozesse beim Sputtern wird in der Schicht eine columnare Struktur hervorgerufen<sup>[176]</sup>. In anderen Untersuchungen wurde Gadolinium durch Holmium<sup>[164]</sup> ersetzt und für die Zusammensetzung Ho<sub>35</sub>Co<sub>65</sub>  $T_{\text{comp}} = 46^\circ\text{C}$  gefunden. Die Koerzitivfeldstärke von HoCo-Schichten ist größer als die vergleichbarer GdCo-Schichten, und es konnten stabile Datenbits geschrieben werden.

Der Ersatz von Cobalt durch Eisen in Legierungen mit Gd führt zur Abnahme der Curie-Temperatur<sup>[178–180]</sup> und des Kerr-Winkels<sup>[181]</sup>. Die Koerzitivkraft von GdFe-Legierungen ist wie die von GdCo-Legierungen relativ klein<sup>[182]</sup>. Die Eigenschaften von GdFe-Legierungen können durch Legierung mit weiteren Metallen modifiziert werden: Yttrium erhöht  $H_c$  und reduziert  $T_{\text{Curie}}$ , Wismut<sup>[185]</sup>, Zinn<sup>[186]</sup> und Blei<sup>[187]</sup> verstärken Faraday- und Kerr-Effekt, Wismut und Zinn erniedrigen  $T_{\text{Curie}}$  und  $T_{\text{comp}}$ <sup>[185, 186]</sup>. Wird in Legierungen mit Eisen Gadolinium gegen Terbium ausgetauscht, so nimmt die Curie-Temperatur ca. 100 K ab<sup>[188, 189]</sup> (Abb. 21). Von Gadolinium über Terbium zu Dysprosium werden die  $T_{\text{Curie}}$ -Kurven um je 50–100 K verschoben.

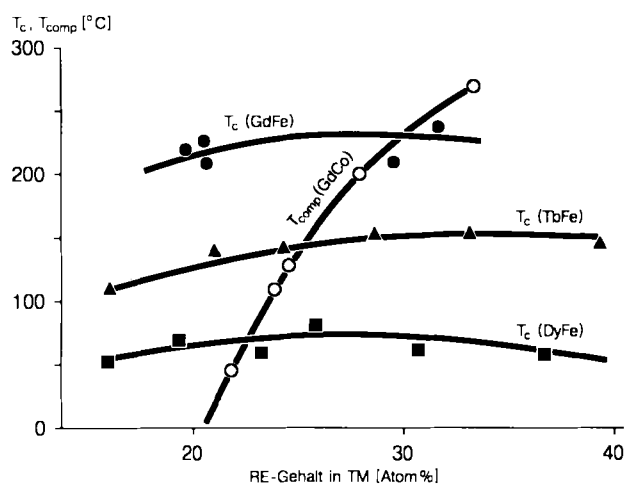


Abb. 21. Curie-Temperatur  $T_c$  für GdFe-, TbFe- und DyFe-Legierungen sowie Kompensationstemperatur  $T_{\text{comp}}$  für GdCo-Legierungen als Funktionen des Seltenerdmetall-Gehalts [188].

Bei Gadolinium-Eisen- und -Cobalt-Legierungen wird meist das Kompensationspunkt-Schreiben eingesetzt, bei Terbium- und Dysprosiumlegierungen in der Regel das Curie-Punkt-Schreiben. Ähnlich stark wie die Curie-Temperaturen unterscheiden sich Koerzitivkraft und Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung der Seltenerdmetall-Legierungen für RE = Gd, Tb und Dy. GdFe-Legierungen weisen die schon erwähnten geringen Koerzitivfeldstärken auf, die zu Instabilitäten beim Schreiben kleiner Bit-Domänen führen. TbFe- und DyFe-Legierungen sind durch Koerzitivfeldstärken von einigen  $100\,000\text{ A m}^{-1}$  und steile Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung gekennzeichnet, was beispielsweise für das Schreiben kleiner Domänen erwünscht ist.

Die Methoden, mit denen die TbFe-Filme hergestellt werden, bestimmen in großem Maße deren Eigenschaften. Uniaxiale Anisotropie  $K_u$  und Sättigungsmagnetisierung von TbFe-Filmen können über die Substrattemperatur variiert werden<sup>[190]</sup>; im Gegensatz dazu ist beispielsweise die senkrechte Anisotropie von GdFe-Filmen nahezu unabhängig von der Substrattemperatur. Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, daß während der Beschichtung eine Oxidation von Terbium zum Suboxid stattfindet, die den starken Abfall der Sättigungsmagnetisierung in Terbium-reichen Filmen bei höherer Temperatur verursacht.

Magnetische und magnetooptische Kenngrößen von TbFe-Schichten können auch durch die Variation der Filmdicke<sup>[191]</sup> und des Sputtergasdrucks<sup>[192]</sup> modifiziert und durch die Wahl der Schichtkonstruktion bezüglich der dynamischen Schreib-, Lese- und Löscheigenschaften optimiert werden<sup>[193]</sup>.

Die mechanischen Gegebenheiten des Substratmaterials können sich ebenfalls auf  $K_u$  auswirken und Orientierung durch anisotrope Spannungen erzeugen (Magnetostriktion); dies gilt etwa bei Folien als Trägermaterial für magnetooptische Schichten. Versuche, durch RF-Sputtern Kapton-Folien mit TbFe-Filmen zu beschichten, führten zu Aufzeichnungsmedien mit hoher magnetischer Anisotropie, die möglicherweise als magnetooptische Bänder Anwendung finden könnten<sup>[194]</sup>.

Der generellen Oxidationsempfindlichkeit von RETM-Legierungen muß unter dem Gesichtspunkt der Langzeitstabilität von Speichermedien besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Innerhalb der einzelnen Legierungssysteme gibt es jedoch deutliche Unterschiede. Cobaltlegierungen sind weit weniger oxidationsempfindlich als Eisenlegierungen<sup>[165]</sup> und weisen höhere thermische Beständigkeiten auf<sup>[167]</sup>. Daneben ist die Schreibempfindlichkeit wegen des scharfen Abfalls von  $H_c$  im Bereich der Kompensationszusammensetzung sehr hoch, so daß mit Lasern geringer Energie geschrieben werden kann. Dies wirkt sich auch auf die Stabilität bei häufigem Lesen günstig aus<sup>[165]</sup>.

Legierungen aus Terbium und Cobalt sind unter dem Aspekt geprüft worden, die Nachteile von GdCo – Instabilität kleiner Bits und Inhomogenitäten der Schicht – durch die Verwendung von Terbium statt Gadolinium zu umgehen. Mit homogenen TbCo-Filmen konnte dies nicht realisiert werden<sup>[195]</sup>; durch Modulation des Terbium-Cobalt-Verhältnisses innerhalb eines Films gelang es jedoch, magnetische Koerzitivkraft und Resistenz gegenüber Oxidation zu erhöhen<sup>[196]</sup>. Durch Bias-RF-Sputtern sind Cobalt-reiche Filme bei 100 V Vorspannung und Terbium-reiche ohne Vorspannung hergestellt worden (Abb. 22a). Bei negativer Vorspannung wird vermutlich Terbium bevorzugt zurücksputtert, so daß der relative Cobalt-Gehalt zunimmt. Die durch Terbium-Rücksputtern frei gewordenen Gitterplätze werden offenbar durch das Sputtergas besetzt, was zu einer poröseren Mikrostruktur und leichteren Oxidierbarkeit als bei den ohne Vorspannung gesputterten Filmen führt.

Auf diese Weise lassen sich Filme mit bis zu 36 Lagen, die durchschnittlich zwischen 80 und  $100\text{ Å}$  dick sind, präparieren. Zwischen den Lagen entstehen Grenzschichten (Kompensationszonen), die erst ab einer Filmdicke von ca.  $40\text{ Å}$  je Lage eine homogene Schicht bilden. Die Zusammensetzung der Terbium-reichen Schicht wurde so gewählt, daß die Kompensationstemperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt, so daß infolge der Austauschkopplung der magnetischen Momente beider Schichten eine hohe Koerzitivfeldstärke (ca.  $320\,000\text{ A m}^{-1}$  und größer) resultiert. Die Faraday-Rotation bei in Transmission gelesenen TbCo-Speichern beruht hauptsächlich auf dem Cobalt-Subgitter und ist weniger auf einen Terbium-Einfluß zurückzuführen<sup>[197]</sup>, während etwa bei den TbFe-Legierungen beide Komponenten zum Faraday-Effekt beitragen<sup>[198]</sup>. Effekte der Austauschkopplung in heterogen aufgebauten RETM-Filmen wurden auch an GdFe/DyFe- und GdFe/TbFe-Schichten untersucht<sup>[184]</sup>.

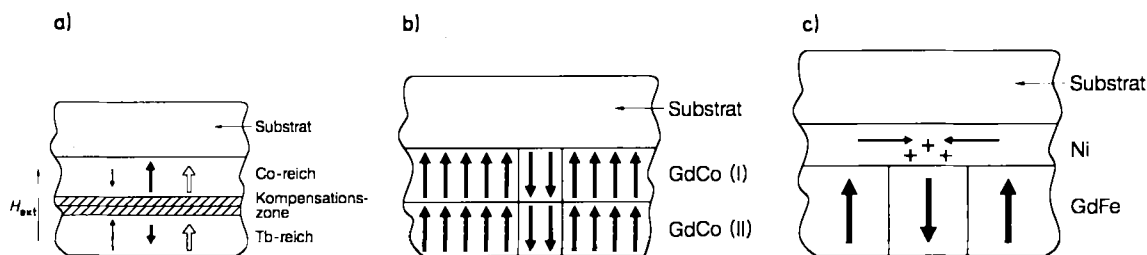


Abb. 22. Schichtkonstruktionen zum magnetooptischen Schreiben von kleinen Domänen. a) Doppelschicht aus einer TbCo-Legierung mit Co-Anreicherung im oberen und Tb-Anreicherung im unteren Film. Die Pfeile kennzeichnen die Vorzugsrichtungen der magnetischen Momente der Tb- (→) und Co-Atome (⇨) sowie des resultierenden magnetischen Nettomoments der Schicht (→). b) Zwei GdCo-Schichten (I und II) mit Kompensationstemperaturen  $T_{\text{comp}}(\text{II}) < T_{\text{comp}}(\text{I}) < \text{Raumtemperatur}$ . c) Ferromagnetischer Nickel-Film zur Austauschkopplung mit der Aufzeichnungsschicht.

Die Forderung nach hoher Schreibempfindlichkeit ist in vielen Fällen sowohl für  $T_{\text{Curie}}$ - als auch  $T_{\text{comp}}$ -Schreiben mit der Forderung nach hoher Domänenstabilität, großer Bitdichte und großem SN-Verhältnis nicht vereinbar. Die Umgehung dieser Schwachpunkte wurde durch ein Verteilen von Schreib- und Lesevorgang auf zwei separate Schichten versucht<sup>[184]</sup>. Die Schreibschicht sollte idealerweise eine hohe Koerzitivfeldstärke bei niedriger Curie-Temperatur aufweisen, um hohe Empfindlichkeit und Domänenstabilität zu garantieren. Die Leseschicht muß über Austauschkopplung an die Spinmomente der Schreibschicht gekoppelt sein und darüber hinaus eine hohe Curie-Temperatur und Koerzitivfeldstärke aufweisen, um den Transfer geschriebener Domänen von der Schreib- in die Leseschicht zu ermöglichen. TbFe- und DyFe-Filme wurden als Schreibschicht mit einem darüber gelagerten GdFe-Film als Leseschicht getestet<sup>[184]</sup>. Für TbFe/GdFe-Strukturen wurden bis zu einigen  $100\,000\text{ A m}^{-1}$  erhöhte Koerzitivfeldstärken und damit verbunden eine Domänenstabilität bis ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  gefunden. Damit wurden die Eigenschaften von Monofilmen aus GdCo oder GdFe übertroffen.

Eine weitere Methode, um kleine magnetische Domänen schreiben zu können, ist die Verwendung von zwei GdCo-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung<sup>[165–167]</sup> (Abb. 22b). Die Kompensationstemperatur  $T_{\text{comp}}$  der oberen Schicht (I) ist über das Gd:Co-Verhältnis etwas kleiner als Raumtemperatur eingestellt, und die der unteren Schicht (II) liegt unter  $T_{\text{comp}}(\text{I})$ . Dies bedeutet, daß bei Raumtemperatur Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und demagnetisierendes Feld  $H_d$  der oberen Schicht klein sind (die Feldlinien einer nach oben gerichteten magnetischen Domäne durchdringen die umgebende Schicht in umgekehrter Richtung und wirken deshalb im Sinne eines demagnetisierenden Feldes), während  $M_s$  und  $H_d$  in der unteren Schicht größer sind. Auf diese Weise werden Domänen in der oberen Schicht stabilisiert. Dies gilt auch für den Fall, daß die Vorzugsrichtung der anisotropen Magnetisierung nicht exakt senkrecht zur Oberfläche ist<sup>[168]</sup>.

Kleine magnetische Domänen im  $\mu\text{m}$ -Bereich können auch bei Zuhilfenahme einer Schicht aus ferromagnetischem Material geschrieben werden<sup>[183, 184]</sup> (Abb. 22c). Durch Bedampfen der GdFe-Aufzeichnungsschicht mit einem Nickel-Film wird eine eingeschriebene magnetische Domäne vermutlich durch die Bildung einer lokal geschlossenen Domäne im longitudinal magnetisierten Ni-Film stabilisiert. Die Koerzitivkraft der gesamten GdFe-Ni-Struktur ist daher größer, und zum Schalten des Datenbits wird eine höhere Magnetfeldstärke benötigt.

Ternäre und quaternäre Legierungen von Seltenerdelementen und Übergangsmetallen eröffnen eine Vielfalt von Gestaltungsmöglichkeiten für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Bei der Suche nach technisch geeigneten magnetooptischen Materialien werden bevorzugt Legierungen der Übergangselemente Eisen und Cobalt mit den schweren Lanthanoiden Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und den leichten Lanthanoiden Neodym, Praseodym und Samarium<sup>[10, 189]</sup> erprobt. Darüber hinaus wurden Filme aus den unterschiedlichsten ternären und quaternären Legierungen beschrieben: mit Cer, Promethium und Europium<sup>[189]</sup> als Seltenerdelementen, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel und Kupfer<sup>[199]</sup> als Übergangselementen sowie mit Dotierungselementen wie Wismut<sup>[185]</sup>, Zinn<sup>[200]</sup>, Blei<sup>[187]</sup>, Germanium<sup>[201]</sup>, Molybdän, Gold<sup>[202]</sup>, Silber, Palladium, Platin<sup>[199]</sup> und Uran<sup>[203a]</sup>. In Abbildung 23 sind die Kerr-Winkel  $\vartheta_K$  einiger ternärer Tb-Fe-Legierungen als Funktion des dritten Legierungsbestandteils gezeigt.

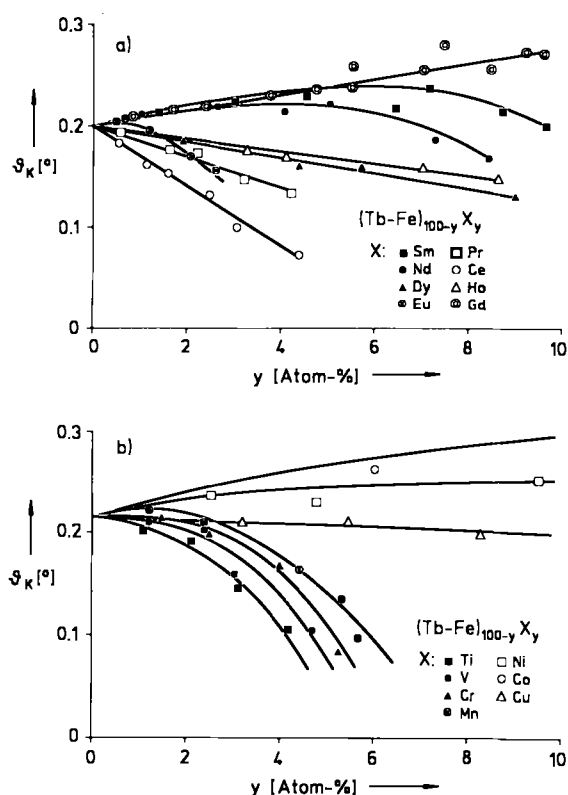


Abb. 23. Kerr-Winkel  $\vartheta_K$  von  $(\text{TbFe})_{100-y}\text{X}_y$ -Legierungen als Funktion der Zusammensetzung. a) X = Seltenerdelement. b) X = Übergangsmetall [189].

Die Zahl der Legierungen, die sich für marktfähige Produkte eignen, ist relativ klein und auf die GdTbFe- und TbFeCo-Systeme sowie ihre Vierkomponentenlegierungen mit Dysprosium und Neodym beschränkt. Mit ternären GdTbFe-Legierungen lassen sich die attraktiven Eigenschaften von TbFe- und GdFe-Legierungen vereinigen<sup>[206]</sup>; der Kerr-Winkel ist mit ca.  $0.30^\circ$  etwa gleich (TbFe  $0.25^\circ$ , GdFe  $0.30^\circ$ ; bei  $\lambda = 800$  nm)<sup>[155]</sup>, die Curie-Temperatur (zwischen  $150$  und  $180^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu GdFe ( $200$ – $250^\circ\text{C}$ ) reduziert<sup>[204]</sup> und die Koerzitivkraft erhöht<sup>[203b]</sup>.

Dynamische Schreib- und Leseexperimente mit GdTbFe-Filmen<sup>[205–207]</sup> demonstrieren die Eignung dieses ternären Legierungssystems. In ersten Versuchen wurden Bitfehler-Raten von  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  und  $10^7$  intakte Schreibcyclen erhalten<sup>[207]</sup>. Die magneto-optische Rotation wurde durch Metallreflexionsschichten (Au, Cu, Ag) und dielektrische Filme ( $\text{SiO}_2$ ) optimiert<sup>[208]</sup>. Durch Dotierung von GdTbFe mit Dysprosium konnte die Signalintensität von  $0.7$  (bei  $800$  nm) auf  $1.7$  (bei  $700$  nm) gesteigert werden. Der Ersatz von Gadolinium durch Dysprosium in ternären Seltenerd-Element-Tb-Fe-Legierungen führt zu kleineren Kerr-Winkeln (Abb. 23a) und einer niedrigeren Curie-Temperatur<sup>[208]</sup>. Der Kerr-Effekt kann durch einen Dreilagenaufbau aus Cu-Reflexionsschicht, DyTbFe-Schicht und  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum verstärkt werden. Für das Schreiben wurde ein  $8\text{ mW}$ -Halbleiter-Laser verwendet. Da die optische Transmission des Schreib-Lese-Lösch-Kopfes etwa  $56\%$  betrug, konnten  $4.5\text{ mW}$  Schreibleistung und  $2\text{ mW}$  Leseleistung auf der Platte gemessen werden. Die Voraussetzung zum Schreiben von magnetischen Domänen  $< 1\text{ }\mu\text{m}$  wurde durch eine Koerzitivfeldstärke von ca.  $80\,000\text{ A m}^{-1}$  erfüllt, und das Löschen von Datenbits gelang mit einem Magnetfeld der Stärke  $12\,000\text{ A m}^{-1}$ <sup>[208]</sup>. Die Bitdichte dieses Systems wurde mit  $1.5 \times 10^7\text{ Bit cm}^{-2}$  angegeben.

Wie bei den binären Seltenerd-Element-Eisen-Legierungen ist auch bei den ternären Legierungen mit Zunahme der Ordnungszahl des Lanthanoid-Elements ein Absinken der Curie-Temperatur festzustellen<sup>[16]</sup> (Abb. 24). Dies gilt für

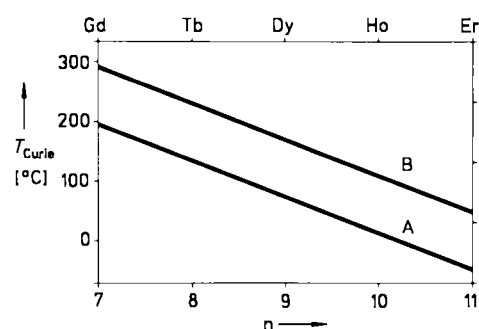


Abb. 24. Curie-Temperatur als Funktion des Seltenerd-Elements Y in den Legierungen  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$  (A) und  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.1}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.8}$  (B). x ist bestimmt durch die mittlere Zahl n von 4f-Elektronen in der Legierung;  $0 < x < 0.1$  [209].

Eisen- wie Cobaltlegierungen, wobei die Curie-Temperaturen der Cobalt-Verbindungen generell höher sind. Der besondere Einfluß von Cobalt zeigt sich auch beim Vergleich mit den anderen Übergangselementen. Die Kurven in Abbildung 25 geben die Veränderung der Curie-Temperatur amorpher Tb-Fe-Übergangsmetall-Legierungen (A) und kristalli-

ner Fe-Übergangsmetall-Verbindungen (B) als Funktion des Übergangsmetall-Anteils (bis maximal 10 Atom-%) für mehrere Übergangsmetalle wieder. Man kann dieser Abbildung entnehmen, daß die Curie-Temperatur bei festem Lanthanoidgehalt durch das Verhältnis zweier Übergangsmetalle eingestellt werden kann.

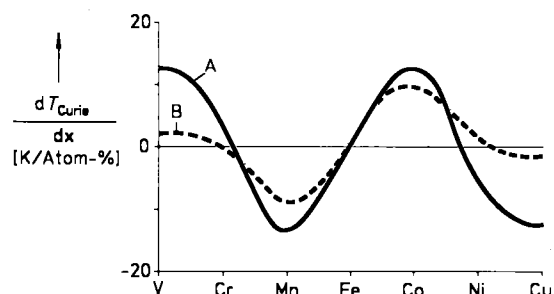


Abb. 25. Curie-Temperatur als Funktion des teilweisen Ersatzes von Eisen in amorphem  $\text{Tb}_{0.2}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}$  (A) und in kristallinem  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$  (B) durch Übergangsmetalle M ( $0 < x < 0.1$ ) [16].

Die Temperaturabhängigkeiten von räumlicher Anordnung, elektronischer Wechselwirkung, Spinmoment und Austauschkopplung ergeben die Querbeziehungen zwischen Magnetisierung, Curie-Temperatur und Kerr-Effekt<sup>[209, 210]</sup>. In Abbildung 26 sind die Kerr-Winkel mehrerer Seltenerd-Element-substituierter FeCo-Legierungen

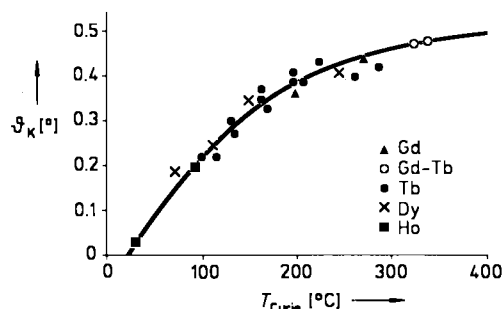


Abb. 26. Kerr-Winkel  $\theta_K$  und Curie-Temperatur für Seltenerd-substituierte FeCo-Legierungen [209].

gegen ihre Curie-Temperaturen aufgetragen. Es zeigt sich, daß eine höhere Magnetisierung (bei Raumtemperatur) mit einem größeren Kerr-Winkel korreliert ist. Bei Legierung von TbFe und GdFe mit Cobalt nehmen die Kerr-Winkel zu. Der Effekt ist für TbFe besonders ausgeprägt: während  $\theta_K$  einer  $\text{Tb}_{16}\text{Fe}_{84}$ -Legierung  $0.18^\circ$  beträgt, ist der Wert für  $\text{Tb}_{16}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{84}$   $0.37^\circ$ ; zugleich steigt die Curie-Temperatur um  $4\text{ K}$  pro Atom-% Co<sup>[211]</sup>.

TbFeCo-Filme werden in den meisten kommerziellen Datenspeicherplatten eingesetzt<sup>[212]</sup> und sind daher besonders gut untersucht. Die Eigenschaften einer magneto-optischen TbFeCo-Schicht lassen sich über das Verhältnis der Komponenten in sehr weiten Grenzen variieren.  $\text{Tb}_{28}\text{Fe}_{60}\text{Co}_{12}$  (RE-reich) und  $\text{Tb}_{22}\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}$ -Filme (TM-reich) wurden auf ihre Eignung als Speichermedien untersucht und bezüglich ihrer magneto-optischen Parameter charakterisiert<sup>[213]</sup>. Beide weisen eine Curie-Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  auf, unterscheiden sich jedoch in der Sättigungsmagnetisierung und der



Koerzitivfeldstärke. Der Eisen-reichere Film zeigt eine höhere Sättigungsmagnetisierung als der Terbium-reiche Film.

Für die Schreibcharakteristik magnetooptischer Medien gilt ganz allgemein, daß mit Zunahme von Laserleistung und externer Feldstärke die markierten magnetischen Domänen größer werden. Dies resultiert aus der Dissipation thermischer Energie und dem daraus folgenden Profil der Koerzitivfeldstärke  $H_C$  in der Schicht. Die Domänengröße kann aus dem Temperaturverlauf in der Schicht unter Zugrundelegung einer Gauß-Verteilung für die Intensität des Laserstrahls berechnet werden und ist in erster Näherung gegeben durch Gleichung (a), in der  $r$  [µm] der Abstand vom Fokus-

$$T(r) [^\circ\text{C}] = 120 \exp(2r^2/0.6^2) + 80 \quad (\text{a})$$

punkt des Laserstrahls ist. Die Gleichung basiert auf den Annahmen, daß im Fokus die Curie-Temperatur von 200 °C erreicht wird und der Laserstrahl einen Radius von 0.6 µm hat.

Mit dieser Gleichung und der Temperaturabhängigkeit von  $H_C$  kann die Verteilung der Koerzitivfeldstärke  $H_C(r)$  in der Schicht (Abb. 27) berechnet werden. Der Domänenradius  $r_s$  ergibt sich dann aus der Bilanz der Magnetfelder in der Schicht [Gl. (b) und (c)] als Radius des Kreises, innerhalb dessen die Beziehung (d) gilt. Dabei ist  $\chi$  die magnetische

$$H_C(r) = H_{\text{ext}} + H_d \quad (\text{b})$$

$$M_s = \chi \mu_0 H_d \quad (\text{c})$$

$$H_C(r_s) > H_{\text{ext}} + H_d \quad (\text{d})$$

Suszeptibilität,  $\mu_0$  die magnetische Induktionskonstante und  $M_s$  die Sättigungsmagnetisierung.  $H_{\text{ext}}$  ist das zum Schalten des erwärmten Datenflecks angelegte externe Magnetfeld, das zusammen mit dem von der Aufzeichnungsschicht generierten Magnetfeld  $H_d$  größer als die Koerzitivfeldstärke  $H_C(r_s)$  sein muß, um ein Pit zu markieren<sup>[213]</sup> (Abb. 27).

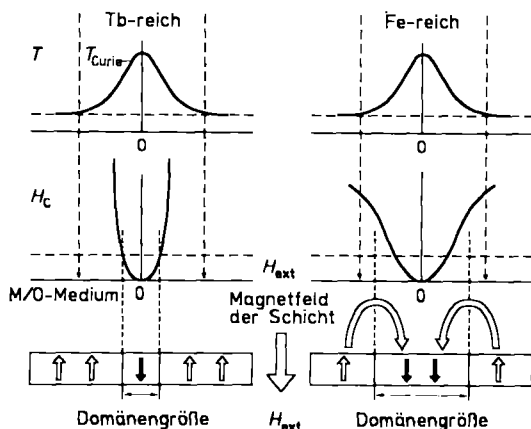


Abb. 27. Domänenbildungsmodell des magnetooptischen Schreibens [213]. Temperatur- ( $T$ ) und Koerzitivfeldstärkeprofil ( $H_C$ ) sowie das Zusammenwirken von externem und internem Magnetfeld sind für einen Terbium-reichen ( $\text{Tb}_{28}\text{Fe}_{60}\text{Co}_{12}$ ) und einen Eisen-reichen Film ( $\text{Tb}_{22}\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}$ ) dargestellt. Aufgrund der Unterschiede in der Sättigungsmagnetisierung ist die Laser-markierte Domäne im Eisen-reichen Film größer als im Terbium-reichen. Die senkrechten gestrichelten Pfeile im oberen Teil der Abbildung markieren die Ausdehnung des Laserstrahls. Als Abszisse ist der Abstand  $r$  vom Laserstrahl-Fokus aufgetragen. Die waagrechten gestrichelten Linien kennzeichnen das Basistemperatur- bzw. -feldstärkeniveau des Films.

Infolge der großen Sättigungsmagnetisierung der Eisen-reichen Schicht ist deren demagnetisierendes Magnetfeld  $H_d$  größer als das der Terbium-reichen Schicht. Bei gleichem externen Magnetfeld  $H_{\text{ext}}$  ist daher die  $H_C(r)$ -Kurve der Eisen-reichen Schicht wesentlich breiter, so daß größere Domänen geschrieben werden. Dieser Effekt kann sich dann positiv auswirken, wenn die Speicherplatte sehr schnell gedreht wird und das effektiv in der Aufzeichnungsschicht erzeugte Temperaturprofil schmaler wird (High Speed Recording).

Medien mit einer Schreibcharakteristik ähnlich der des Terbium-reichen Films sind für besonders große Auszeichnungsdichten geeignet. Das durch die Magnetisierung des magnetooptischen Films erzeugte demagnetisierende Feld  $H_d$  kann bei geeigneter Zusammensetzung so groß werden, daß die Koerzitivfeldstärke des erhitzten Datenflecks überschritten wird und ohne äußeres Magnetfeld  $H_{\text{ext}}$  geschrieben werden kann; dies trifft beispielsweise auf  $\text{Tb}_{22}\text{Fe}_{69}\text{Co}_9$  und  $\text{Tb}_{26}\text{Fe}_{59}\text{Co}_{15}$  zu. Die Form der Datenflecken ist vom Verhältnis der einzelnen Magnetfelder beim Schreiben und Löschen abhängig und hat Einfluß auf das SN-Verhältnis<sup>[214–216]</sup>; dabei muß berücksichtigt werden, daß besonders die Wärmedissipation im Speichermedium für die Form der Datenflecken sehr wesentlich ist. Um die Ausbreitung der möglichst eng begrenzt eingebrachten Wärmemenge des Laserstrahls zu vermeiden, werden isolierende dielektrische Schichten zwischen der metallischen Reflexionsschicht und dem Speichermedium als Wärmesenken eingesetzt<sup>[208]</sup>. Die Dimensionierung solcher Mehrschichtkonstruktionen aus Antireflexions-, Speicher- und Reflexionsschicht sowie Dielektrikum bedarf erheblicher Optimierung. Die radiale Temperaturverteilung in magnetooptischen Medien war deshalb Gegenstand zahlreicher Untersuchungen insbesondere unter dem Aspekt der Beeinflussung des Signal-Rausch-Verhältnisses<sup>[216]</sup>.

Als Modulationsrauschen  $N_{\text{mod}}$  wird die Differenz im Rauschen vor und nach dem Schreiben bezeichnet, die beim Abtasten der Datenmarkierungen gemessen werden kann und ein Maß für die Regelmäßigkeit der magnetischen Domänen ist. Je kleiner  $N_{\text{mod}}$ , um so größer ist das maximal erreichbare SN-Verhältnis. Durch eine inhomogene Temperaturverteilung in einem erwärmten Datenfleck – beispielsweise wegen variierender Schichtzusammensetzung oder eines Temperaturgradienten innerhalb des Laserstrahls – kann es zwischen Zentrum und Randzone zu Unterschieden in der Magnetisierung kommen. Unter bestimmten Bedingungen können diese Differenzen so groß werden, daß statt punktförmiger Domänen ringförmige geschrieben werden. Diese irregulär geformten Datenflecken erhöhen das Modulationsrauschen und erniedrigen das SN-Verhältnis.

In Analogie zu den binären Legierungen kann auch hier das SN-Verhältnis durch spezielle Schichtkonstruktionen erhöht werden. Von TbFeCo wurden durch Sputtern geschichtete Filme hergestellt, mit denen hohe SN-Verhältnisse erreichbar waren<sup>[217]</sup>. Die Optimierung des SN-Verhältnisses, das proportional  $\vartheta_K \sqrt{R}$  ( $R$  = Reflektivität,  $\vartheta_K$  = Kerr-Winkel) ist, wurde für dreilagige Speichersysteme mit TbFeCo- und DyFeCo-Legierungen beschrieben<sup>[218]</sup>. Die günstigsten Schichtdicken des dielektrischen Films sind die, bei denen der Kerr-Winkel möglichst groß und gleichzeitig die Reflektivität möglichst klein ist. Mit  $(\text{Nd}_{13}\text{Dy}_{87})_{30}(\text{Fe}_{84}\text{Co}_{16})_{70}$ -Filmen wurden bei dynamischen

Schreibtests Datenraten von  $10 \text{ MByte s}^{-1}$  für 5.25"-Platten bei 50 dB als SN-Verhältnis erzielt<sup>[221]</sup>. Darüber hinaus sind quaternäre RETM-Legierungen vom  $\text{TbXFeCo}$ -<sup>[219]</sup> und  $\text{GdXFeCo}$ -Typ<sup>[220]</sup> mit  $\text{X} = \text{Dy, Ho, Er}$  untersucht worden, um Curie-Temperatur, Koerzitivfeldstärke, Kerr-Winkel und magnetische Anisotropie zu modifizieren.

Im Gegensatz zu den amorphen RETM-Legierungen sind Ferrite oxidationsstabile magnetooptische Materialien, die ohne aufwendige Schutzschichten eingesetzt werden können. In neuerer Zeit wurde daher das Interesse an diesen Oxiden, die wegen der schwierigen Verfahrenstechnik und der unzureichenden Wiedergabequalität an Bedeutung verloren hatten, wieder etwas größer<sup>[239]</sup>. Ferrite sind gemischte Oxide aus dreiwertigen Eisen- und anderen Metall-Ionen, die im Spinell-, Granat- oder hexagonalen Strukturtyp kristallisieren.

Hexagonale Ferrite haben im Bereich der Datenspeicher bislang als hartmagnetische Pigmente für die Magnettechnik Bedeutung erlangt<sup>[226]</sup>. Für die magnetooptische Speicherung ist vor allem Bariumferrit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  mit Magnetoplumbitstruktur interessant. Die Barium-Ionen können durch Strontium-, Blei- oder teilweise auch Calcium-Ionen oder durch äquimolare Mengen von  $\text{M}^{\text{I}}$  (Na, K, Rb etc.) und  $\text{M}^{\text{III}}$  (La, Pr, Gd etc.) ersetzt werden. Es existieren fünf magnetische Untergitter mit unterschiedlicher Spinorientierung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen.  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  zeigt bei einer Wellenlänge von 788 nm eine Kerr-Drehung von  $0.22^\circ$ , die bei teilweisem Ersatz von  $\text{Fe}^{3+}$  beispielsweise durch  $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  zunimmt<sup>[227]</sup>. Die Beschichtung einer Platte kann epitaktisch aus der Schmelze<sup>[228]</sup> oder durch reaktives Sputtern auf Glasplatten bei Substrattemperaturen oberhalb  $550^\circ\text{C}$  erfolgen<sup>[229]</sup>.

Ferrite mit Spinellstruktur haben die allgemeine Zusammensetzung  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  etc.). Chrom- und Rhodium-substituierte Cobaltspinelle  $\text{CoM}'_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Cr, Rh}$ ) weisen bei 700 nm Kerr-Winkel von ca.  $0.3\text{--}0.5^\circ$  auf. Die Curie-Temperatur des Cobaltspinells ( $x = 0$ ) beträgt  $520^\circ\text{C}$ . Der sehr hohe Wärmeabfluß, der beim Curie-Punkt-Schreiben in dünnen Schichten aus diesen Materialien entsteht, kann durch eine dielektrische Schicht als Teil des Speichermediums (Dreilag Konstruktion) erniedrigt werden<sup>[231]</sup>. Durch den Einbau von Chrom oder Rhodium wird die Curie-Temperatur des Cobaltspinells sehr stark abgesenkt:  $\text{M}'_x = \text{Rh}_1$ ,  $T_{\text{Curie}} = 62^\circ\text{C}$ ;  $\text{M}'_x = \text{Rh}_{1.5}$ ,  $T_{\text{Curie}} = -113^\circ\text{C}$ ;  $\text{M}'_x = \text{Cr}_1$ ,  $T_{\text{Curie}} = 107^\circ\text{C}$ <sup>[230]</sup>. Aufgrund der hohen Sättigungsmagnetisierung werden bei  $T_{\text{Curie}}$  Domänen ohne externes Magnetfeld markiert. Zur Verbesserung der magnetooptischen Eigenschaften wurde auch die Kombination von Ferriten in übereinander gelagerten Filmschichten getestet, z. B. mit  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>[232]</sup>. Aluminium-Cobalt-Ferrite  $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  lassen sich durch Sintern bei  $1250^\circ\text{C}$  als Film herstellen; die Curie-Temperatur sinkt mit steigendem Aluminiumgehalt von ca.  $500^\circ\text{C}$  ( $x = 0.1$ ) auf  $150^\circ\text{C}$  ( $x = 1.0$ )<sup>[233]</sup>.

Ferrite mit Granatstruktur –  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Y, Gd, Dy, Ga, Tb}$ ; auch  $\text{M}_3 = \text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ ) – zeigen Ähnlichkeiten mit den Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Legierungen. In  $\text{Gd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Granaten wurde in Abhängigkeit von  $x$  eine Verschiebung der Kompensationstemperatur gemessen:  $\Delta T_{\text{comp}} = 135 \text{ K pro Atom-\% Bi}$ <sup>[234]</sup>. Die Magnetisierung im Untergitter der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ist antiparallel an die im  $\text{Fe}^{3+}$ -Subgitter gekoppelt. Bei niedriger Temperatur über-

wiegt das Moment des Seltenerdmetalls, bei höherer das der Eisen-Ionen, so daß der Kompensationspunkt bei mittleren Temperaturen liegt.

Ähnlich wie bei den RETM-Legierungen ist die magnetische Anisotropiekonstante  $K_u$  abhängig von den Bedingungen der Filmpräparation, die stark variieren können, wenn Schichten zum einen durch Flüssigphasenepitaxie, zum anderen durch Sputtern hergestellt werden<sup>[235]</sup>. Trotz der hervorragenden physikalischen und chemischen Stabilität sind magnetooptische Filme aus Ferriten für den technischen Einsatz in kommerziellen Produkten zur Zeit noch nicht geeignet, da die Curie-Temperaturen zu hoch, die Lichtabsorption und Oberflächenglätte zu gering sind. Wegen der kristallinen Struktur ist zudem das Rauschen viel höher als bei den amorphen RETM-Materialien.

Zur Beschichtung mit magnetooptischen Oxiden sind hohe Temperaturen ( $> 500^\circ\text{C}$ ) erforderlich, die bei polymeren Substraten die Entwicklung spezieller Verfahren notwendig machen.  $(\text{GdBi})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$  konnte durch Einsatz eines Granat-Targets unter Einhaltung einer Substrattemperatur von  $100^\circ\text{C}$  RF-Magnetron-gesputtert werden<sup>[236]</sup>. Composite-Filme aus RETM-Legierungen und Granaten sind mit dem Ziel hergestellt worden, die Empfindlichkeit und Speicherdichte amorpher Verbindungen mit den großen Kerr-Winkeln der kristallinen Ferrite zu kombinieren.  $(\text{BiY})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ -Schichten wurden mit  $\text{DyFe}$ -<sup>[237]</sup> und  $\text{TbFe}$ -Schichten<sup>[238]</sup> überlagert. Die Kerr-Winkel der Composite-Schichten waren um den Faktor 10 größer als die der amorphen Verbindungen.

### 5.3. Materialien für reversible Phasenwechsel

Der reversible Phasenwechsel anorganischer Materialien ist die zweite zur Zeit intensiv untersuchte Alternative zur Magnettechnik. Übergänge zwischen lichtstreuenden kristallinen und hochreflektiven amorphen Phasen ermöglichen das Schalten. Die kristallinen Materialien – Legierungen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe – bilden nach Laserpulsbestrahlung aus der Schmelze bei schnellem Abkühlen eine amorphe Phase. Die kristalline Phase erhält man durch längeres Erhitzen über den Glaspunkt zurück. Die Vorteile dieser Speichertechnik sind die einfache Laufwerkoptik und die große Beständigkeit des Mediums. Nachteilig sind die unvollständige Rekristallisation bei häufigem Überschreiben infolge von Deformationen des Atomgitters und die Instabilität eingeschriebener Information bei wiederholtem Lesen<sup>[146, 240]</sup>; beiden Effekten kann durch Anpassung der Laserenergie an die Cyclenzahl gegengesteuert werden<sup>[241]</sup>.

Die reversiblen Phasenwechsel bei amorphen Tellurlegierungen wurden erstmals von *Ovshinsky*<sup>[242]</sup> beobachtet. Durch Elektronenmikroskopie wurden amorphe und kristalline Phasen festgestellt, die sich in ihrer Reflektivität unterscheiden<sup>[243]</sup>. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ausgehend vom amorphen Zustand wurde an mehreren Materialien untersucht und auf durch Photonen verstärkte Kristallisationseffekte zurückgeführt<sup>[244]</sup>. Andere Autoren haben diesen Befund nicht bestätigt<sup>[246]</sup>. Prinzipiell kann durch den Wechsel von amorph nach kristallin oder von kristallin nach amorph geschrieben werden. *Von Gutfeld et*

al. schlugen als erste den Phasenwechsel von kristallin nach amorph als Schreibmodus vor<sup>[245]</sup>, der auch als *Reverse Mode (RM) Recording* bezeichnet wird.

Der Vorteil der RM-Aufzeichnung besteht darin, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit, die die Schaltgeschwindigkeit im Amorph-Kristallin-Modus limitiert, keine Rolle spielt. Dies ist für möglichst kurze Schreibzeiten bei der Anwendung in Computern von Bedeutung; für das Löschen (Amorph-Kristallin-Übergang) können größere Schaltzeiten toleriert werden. In Abbildung 28 sind für die RM-Aufzeich-

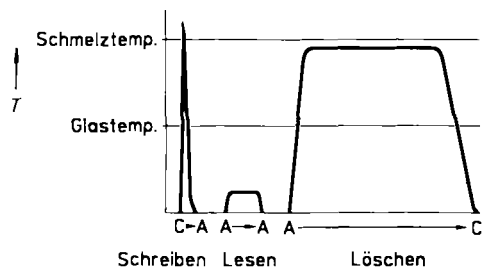


Abb. 28. Prinzip des Reverse-Mode-Schreibens von Phasentransformationsmedien [6]. C = kristalline, A = amorphe Phase. Die Breite der Signale entspricht der jeweiligen Pulsdauer.

nung Temperaturen und Pulsdauern zum Schreiben, Lesen und Löschen schematisch dargestellt.

Vor seiner Verwendung wird das Speichermedium durch eine Flutbelichtung erwärmt (ca. 1–10  $\mu$ s), um den Film in den kristallinen Ausgangszustand zu bringen. Mit kurzen Pulsen – 100 ns und kürzer – werden bei hoher Laserleistung die amorphen Domänen erzeugt: das Material wird kurzzeitig lokal über den Schmelzpunkt erwärmt, so daß die kristalline Anordnung gestört wird, und kühlt nach dem Puls mit  $10^9$ – $10^{11}$  K s<sup>-1</sup> ab, wodurch die Bildung eines regelmäßigen Kristallgitters verhindert wird. Der Lesestrahl hat nur einen Bruchteil der Energie des Schreibstrahls, um auch bei sehr großen Cyclenzahlen ( $> 10^6$ ) keine Veränderungen auftreten zu lassen. Die Energie des Löschrstrahls wird so gewählt, daß das Speichermedium über die Glastemperatur hinaus erwärmt wird und die Rekristallisation einsetzt.

Ziel der Entwicklungen ist besonders die Erhöhung der Schaltgeschwindigkeiten und der Beständigkeit bei Raumtemperatur zur Gewährleistung der Datensicherheit. Eine höhere Beständigkeit ist jedoch auch meist mit längeren Kristallisationszeiten und damit längeren Löschpulsen verbunden. In diesen widersprüchlichen Anforderungen liegt eine prinzipielle Schwierigkeit der Entwicklung technisch einsatzfähiger Phasentransformationsmaterialien. Die langsamere Kristallisation kann beispielsweise aus einer während der Kristallisation ablaufenden Phasenseparation folgen, da in diesem Fall diffusionskontrollierte Transportvorgänge die Kristallisationsgeschwindigkeit limitieren.

Auf einige aktuelle Materialien sei nachstehend hingewiesen. Hohe longitudinale Bitdichten von 0.63  $\mu$ m pro Bit wurden mit einer PbTeSe-Legierung erreicht, die in einer speziellen Ausführung sogar eine Dichte von 0.50  $\mu$ m pro Bit ermöglichte<sup>[247]</sup>. Auf diese Weise können ca. 1 GByte pro Seite auf einer 5.25"-Disk gespeichert werden. Indium-haltige Filme vom In<sub>50-x</sub>Sb<sub>50</sub>Te<sub>x</sub>-Typ lassen sich je nach Telluranteil sehr schnell schalten: für x = 1,2,5,10 und 20 betrug

die Pulsdauer zum Rekristallisieren aus der amorphen Phase 50, 70, 90, 300 bzw. 1000 ns<sup>[248]</sup>.

InSeTiCo-Legierungen zeigen einen schnell schaltbaren Phasenwechsel von amorph nach kristallin: die Phasentransformation erfolgt in 60 ns bei 14 mW Laserleistung<sup>[249]</sup> (Abb. 29). Basierend auf einer Kristallisationstemperatur

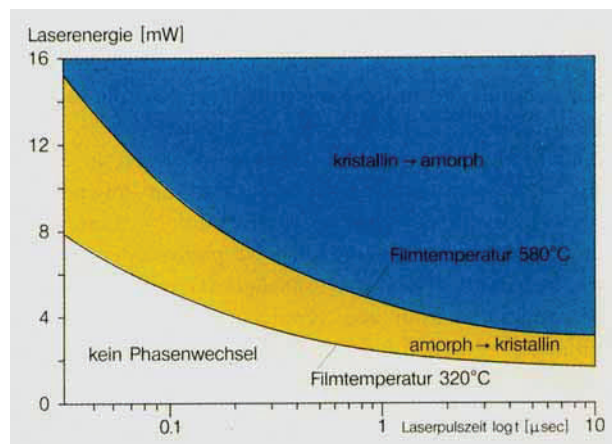


Abb. 29. Laserenergie und Pulsdauer für den reversiblen Phasenwechsel einer InSeTiCo-Legierung bei zwei Filmttemperaturen [249].

von 320°C und einer Aktivierungsenergie von 3 eV ergibt sich als Lebenszeit amorpher Domänen ca. 100 Jahre. In neuerer Zeit wurden Fortschritte für GeTeSn<sup>[250]</sup>, GeTeTi<sup>[251]</sup> und InSePb-Legierungen<sup>[252]</sup> berichtet.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch den Erfolg der CD-Technik im Bereich der Unterhaltungselektronik ist in den letzten Jahren die Entwicklung von einmal beschreibbaren (WORM) und reversiblen Speicherplatten (EDRAW) bis zur Marktreife ein industrieller Schwerpunkt geworden. Die IR-Emission der als Lichtquelle eingesetzten Halbleiter-Laser macht für WORM-Aufzeichnungsmedien die Synthese von neuartigen IR-absorbierenden Farbstoffen erforderlich. Einige Polymethine, teilweise in Kombination mit Dithiolatonicel-Komplexen, sowie Phthalo- und Naphthalocyanine werden bereits erfolgreich angewendet. Daneben erlangten auch metallische Legierungen Bedeutung, die eine Speicherung durch einen irreversiblen Phasenwechsel ermöglichen. WORM-Speicher werden in erster Linie zur Datenarchivierung eingesetzt, es wird daher insbesondere eine hohe Datensicherheit über große Zeiträume gefordert. Nicht zuletzt aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der anorganischen WORM-Schichten ergeben sich deshalb Vorteile für Farbstoffmedien.

Die am weitesten entwickelten EDRAW-Speicher enthalten magneto-optische Filme aus Seltenerdelement-Übergangsmetall-Legierungen. Es wird erwartet, daß sie die derzeitig dominierenden Massenspeicher auf der Basis der Magnettechnik in weiten Bereichen substituieren können. Dies wird in hohem Maße dadurch begünstigt, daß ihre Hauptvorteile – höhere Speicherdichte, weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und leichte Austauschbarkeit – den Entwicklungstrends der Computertechnik folgen.

Neuentwicklungen im Bereich der optischen Laufwerke werden auch in Zukunft impulsgebend für die Entwicklung der Speichermedien sein. Optische Lesesysteme auf der Basis von Laser-Arrays, integrierte Optiken zusammen mit polymeren Lichtleitern und Laser mit Frequenzverdopplung zur Erzeugung kleinerer Wellenlängen werden noch höhere Datenraten und Speicherdichten zugänglich machen. In naher Zukunft wird dies auch die Herstellung neuartiger Aufzeichnungsschichten nach sich ziehen. Alternativen zu den in diesem Beitrag diskutierten Speichermedien könnten Medien sein, die auf folgenden Konzepten basieren: photochrome Farbstoffe<sup>[253]</sup>, flüssigkristalline Polymere<sup>[254]</sup>, Langmuir-Blodgett-Filme<sup>[255]</sup>, Entmischungseffekte in Polymeren<sup>[256]</sup>, Kristallisationseffekte in dotierten Polymermatrizen<sup>[257]</sup>, spezielle Fluoreszenzfarbstoffe<sup>[258]</sup>, Lumineszenz in dotiertem Aluminiumoxid<sup>[259]</sup>, piezo- oder pyroelektrische Effekte<sup>[260]</sup>, Rastertunnelmikroskopie<sup>[261]</sup>, Doppelbrechungsrelaxation von verreckten Farbstoff/Polymer-Filmen<sup>[262]</sup>, LIESST-Effekt (Light Induced Excited Spin State Trapping)<sup>[263]</sup>. Mit anderen Aufzeichnungsverfahren lassen sich die Informationsdichten der technisch realisierten optischen Speicher noch übertreffen: photochemisches Lochbrennen:  $10^{11}$  Bit  $\text{cm}^{-2}$ <sup>[264]</sup>; Elektronenstrahl-Festkörper-Speicher:  $10^{12}$  Bit  $\text{cm}^{-2}$ <sup>[265]</sup>; holographische Speicher:  $10^{14}$  Bit  $\text{cm}^{-2}$ <sup>[265]</sup>. Eine praktische Bedeutung haben diese Aufzeichnungsmedien und -verfahren zur Zeit noch nicht, sie sind jedoch Teil intensiver Entwicklungsbemühungen, wie dies aus einem Forschungsprogramm des japanischen MITI<sup>[266]</sup> und neueren Publikationen auf dem Gebiet des photochemischen Lochbrennens hervorgeht<sup>[267]</sup>; dabei kann davon ausgegangen werden, daß die bisherige Entwicklungsgeschwindigkeit beibehalten wird (Abb. 30).

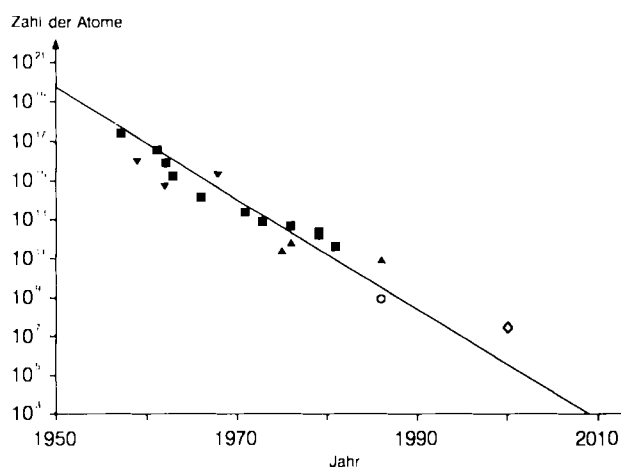


Abb. 30. Abnahme der Zahl der Atome, die je nach Speichertechnik zur Markierung eines Datenbits benötigt werden, seit Ende der fünfziger Jahre. Die durchgezogene Linie extrapoliert die bisherige Entwicklung in die Zukunft. (Nach [2c]). ■ = Festplatte, ▲ = magnetischer Blasenpeicher, ▼ = Dünnfilmtechnik, ○ = optischer Speicher, ◇ = molekularer Speicher.

In molekulare Dimensionen zielen Projekte, die sich mit Molekül-Schaltern und -Speicherelementen befassen<sup>[268]</sup>. Gegenstand dieser Arbeiten sind der Aufbau und die Charakterisierung von isolierten einfachen Modellen, an denen grundlegende Phänomene untersucht werden können, und die Weiterentwicklung von Modellvorstellungen über die

Funktionsweise molekularer Speicher. Dabei muß der Bedeutung molekularer Ordnung und supramolekularer Strukturen Rechnung getragen werden. Vor diesem Hintergrund wurden Versuche unternommen, die Selbstorganisationstendenzen bestimmter Systeme zur Erzeugung von Orientierung und Struktur zu nutzen.

Damit sind Bezüge zum biologischen Informationssystem gegeben, das durch die Bildung hochgeordneter Molekülsysteme gekennzeichnet ist. Es scheint, daß zukünftige Informationssysteme mit Konzepten entwickelt werden können, die ihr Vorbild in der Natur haben.

Den Herrn Dr. B. Fischer, Dr. B. Löhr und Dr. W. Wiedemann (Geschäftsbereich Informationstechnik der Hoechst AG, Wiesbaden) möchten wir für hilfreiche Diskussionen bei der Abfassung des Manuskriptes danken, Frau P. Sendelbeck, Frau S. Nink, Frau E. Himburg, Frau U. Jensen und Frau U. Kletschke für das Tippen des Aufsatzes sowie Frau G. Wettlaufer und Herrn M. Utermark für die graphische Gestaltung.

Eingegangen am 21. Juni 1989 [A 738]

- [1] H. Kuhn, *IBM J. Res. Dev.* 32 (1988) 37.
- [2] a) R. Landauer, *Phys. 1971 Plenarvortr. Physikertag. 36th 1971*, 286; b) H. Kuhn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 1209; c) R. W. Keyes, *IBM J. Res. Dev.* 32 (1988) 24.
- [3] G. Bouwhuis, J. Braat, A. Huijser, J. Pasman, G. van Rosmalen, K. Schouhamer-Immink: *Principles of Optical Disc Systems*, Adam Hilger, Bristol, UK 1985.
- [4] J. Isailovic: *Videodisc and Optical Memory Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA 1985.
- [5] a) R. A. Sprague (Hrsg.), *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982); b) D. Chen (Hrsg.), *ibid.* 382 (1983); c) E. V. La Budde (Hrsg.), *ibid.* 421 (1983); d) R. A. Sprague (Hrsg.), *ibid.* 529 (1985); e) D. A. Carlin, Y. Tsunoda, A. A. Jamberdino (Hrsg.) *ibid.* 899 (1988); f) G. R. Knight, C. N. Kurtz (Hrsg.), *ibid.* 1078 (1989).
- [6] A. E. Bell in M. J. Weber (Hrsg.): *Handbook of Laser Science and Technology, Vol. 5, Part 3*, CRC Press, Boca Rota, FL, USA 1987, S. 65.
- [7] a) H. H. Hopkins, *J. Opt. Soc. Am.* 69 (1979) 4; b) M. G. Carasso, J. B. M. Peek, J. P. Sinjou, *Philips Tech. Rev.* 40 (1982) 151; c) J. P. J. Heemskerk, K. A. Schouhamer-Immink, *ibid.* 40 (1982) 157; d) L. J. Laub, *IEEE Trans. Consum. Electron.* CE-22 (1976) 258.
- [8] a) G. C. Kenney, *IEEE Trans. Consum. Electron.* CE-22 (1976) 327; b) I. Sebestyen, *Electron. Pub. Rev.* 2 (1982) 41; c) C. M. Goldstein, *Science (Washington)* 215 (1982) 862; d) M. Noordenbos, *Mikrodok* 14 (1988) 8 (FBO-Fachverlag); e) R. P. Freeze, *IEEE Spectrum* 25 (1988) 41; f) D. Caruso, *Electronics* 58 (1985) 26.
- [9] A. E. Bell, *SID Proc.* 24 (1983) 17.
- [10] M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3913.
- [11] G. Kaempfer, H. Loewer, M. W. Witman, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 1421.
- [12] F. E. Luborsky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 80 (1987) 375.
- [13] J. E. Kuder, *J. Imaging Technol.* 12 (1986) 140.
- [14] J. E. Kuder, *J. Imaging Technol.* 32 (1988) 51.
- [15] J. M. Pearson, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 13 (1986) 1.
- [16] D. S. Bloomberg, G. A. Neville Connell in C. D. Mee, E. D. Daniel (Hrsg.): *Magnetic Recording, Vol. 2*, McGraw-Hill, New York 1988, S. 304.
- [17] M. Fujimoto, G. Sato, *Shikizai Kyokaishi* 61 (1988) 215.
- [18] F. J. A. M. Greidanus, S. Klahn, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 229; *Adv. Mater.* 1989, 45.
- [19] a) N. Grote, *Phys. Unserer Zeit* 8 (1977) 103; b) K. J. Ebeling, *Laser Optoelektr.* 16 (1984) 176; c) W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 650; d) C. H. Good: *Injection Electroluminescent Devices*, Wiley, New York 1973.
- [20] a) A. Watabe, K. Katoh, H. Ukita, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 529 (1985) 150; b) O. Ito, K. Yoshimoto, I. Watanabe, T. Kubo, *ibid.* 529 (1985) 145; c) R. Miller, C. Abate, *ibid.* 529 (1985) 140; d) Y. Tsunoda, S. Horigome, Z. Tsutsumi, *ibid.* 382 (1983) 24; e) C. Bricot, J. Cornet, J.-L. Gerad, F. Le Carvenec, *ibid.* 329 (1982) 94; f) I. Prikrly, *ibid.* 1078 (1989) 244; g) K. Katoh, A. Watabe, M. Yamamoto, *ibid.* 899 (1988) 24.
- [21] M. Nagashima, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 144.
- [22] a) A. T. Eventoff, G. C. Kenney, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982) 252; b) D. H. Davies, *ibid.* 420 (1983) 53; c) D. B. Kay, *ibid.* 382 (1983) 97.
- [23] K. Ohta, A. Takahashi, T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi, H. Yamaoaka, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 382 (1983) 252.



- [24] R. N. Gardner, T. Rinehart, L. H. Johnson, R. P. Freese, R. A. Lund, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 242.
- [25] J. H. T. Pasman, H. F. Olijhoek, R. Verkaik, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 529 (1985) 62.
- [26] C. M. Rodia, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 529 (1985) 69.
- [27] K. Manabe, M. Niwano, M. Isohe, S. Shimokihara, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29 (1988) 230.
- [28] P. E. J. Legierse, *Galvanotechnik* 79 (1988) 3246.
- [29] J. G. Dil, C. A. Weshop, *Appl. Opt.* 18 (1979) 3198.
- [30] Y. Okino, K. Sano, T. Kashiara, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982) 236.
- [31] M. J. Brekner, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29 (1988) 234.
- [32] J. Hennig, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, Suppl. 26-4 (1987) 9.
- [33] J. Hennig, *Kunststoffe* 75 (1985) 425.
- [34] M. Nakada, M. Saitoh, K. Toki, H. Gokan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, Suppl. 26-4 (1987) 95.
- [35] N. A. Peppas, C. N. Bowman, A. L. Carver, S. L. Kennett, M. M. Williams, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29 (1988) 204.
- [36] W. G. Driscoll (Hrsg.): *Handbook of Optics*, McGraw-Hill, New York 1978.
- [37] A. Nussbaum, R. A. Philips: *Contemporary Optics for Scientists and Engineers*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA 1976.
- [38] B. R. Hahn, J. H. Wendorff, *Polymer* 26 (1985) 1619.
- [39] M. Isobe, S. Imai, *Sumitomo Chem. Co., Ltd., Ehime Res. Lab.* 1986, 79.
- [40] K. Compaan, P. Kramer, *Philips Tech. Rev.* 33 (1973) 178.
- [41] R. G. Gossink, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 365.
- [42] H. C. Haverkorn, P. E. J. Legierse, G. E. Thomas, *Philips Tech. Rev.* 40 (1982) 287.
- [43] J. G. Kloosterboer, G. J. M. Lippits, H. C. Meinders, *Philips Tech. Rev.* 40 (1982) 298.
- [44] H. Völz, *Nachrichtentech. Elektron.* 37 (1987) 164.
- [45] J. J. Wrobel, A. B. Marchant, D. G. Howe, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 928.
- [46] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3993.
- [47] a) V. B. Jipson, C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 105; b) A. E. Bell, F. W. Spong, *IEEE J. Quantum Electron.* QE14 (1978) 487.
- [48] K. Y. Law, P. S. Vincett, R. O. Loufty, L. Alexandru, M. A. Hopper, J. H. Sharp, G. E. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 884.
- [49] a) K. Y. Law, P. S. Vincett, G. E. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 718; b) D. G. Howe, J. J. Wrobel, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 92.
- [50] a) T. W. Smith, D. Wychik, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1621; b) J. Drexler, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 87.
- [51] M. C. Gupta, *Appl. Opt.* 23 (1984) 3950.
- [52] M. Mitsuya, M. Terao, T. Kaku, K. Shigematsu, M. Akagi, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3710.
- [53] a) V. Novotny, L. Alexandru, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 1215; b) *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 1321.
- [54] a) L. Alexandru, M. A. Hopper, R. O. Loufty, J. H. Sharp, P. S. Vincett, G. E. Johnson, K. Y. Law, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 25 (1984) 305; b) L. Alexandru, M. A. Hopper, R. O. Loufty, J. H. Sharp, P. S. Vincett, G. E. Johnson, K. Y. Law in A. Davidson (Hrsg.): *Materials for Microlithography (ACS Symp. Ser. 219 (1983))*.
- [55] a) J. A. Cornet, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 86; b) US-Pat. 4 360 895 (1982), Thomson CSF S.A.; c) J. Cornet, J. C. Leheureau, H. Magna, EP-A 33 046 (1981), Thomson CSF S.A.; d) K. N. Mafitt, W. B. Robbins, R. F. Williams, US-Pat. 4 430 659 (1984), Minnesota Mining & Mfg. Comp.
- [56] D. Mayden, *Bell Syst. Tech. J.* 50 (1971) 1761.
- [57] P. Kivits, R. de Bont, *Appl. Phys.* 24 (1981) 307.
- [58] a) P. Kivits, R. de Bont, P. Zalm, *Appl. Phys.* 24 (1981) 273; b) P. Kivits, R. de Bont, B. Jacobs, P. Zalm, *Thin Solid Films* 87 (1982) 215.
- [59] T. S. Chung, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 55.
- [60] K. Y. Law, G. E. Johnson, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4799.
- [61] M. F. Molare: *The Influence of Melt Viscosity on the Writing Sensitivity of Organic Dye-Binder Optical Disk Recording Media (OSA Top. Meet. Opt. Data Storage, Stageline, NV, USA 1987, Abstr. ThA-4-1)*.
- [62] a) A. Bloom, R. A. Bartolini, A. E. Bell, US-Pat. 4 023 185 (1977), RCA Corp.; b) H. T. Thomas, J. J. Wrobel, US-Pat. 4 380 769 (1983), Eastman Kodak Comp.; c) S. R. Gerfast, US-Pat. 4 365 257 (1982), Minnesota Mining & Mfg. Comp.; d) B. Albert, P. Neumann, G. Hansen, K. D. Schomann, DOS 34 28 458 (1986), BASF AG.
- [63] A. E. Bell, R. A. Bartolini, US-Pat. 4 195 312 (1980), RCA Corp.
- [64] A. Bloom, R. A. Bartolini, US-Pat. 4 218 689 (1980), RCA Corp.
- [65] A. Kuroiwa, K. Namba, S. Asami, T. Aoi, K. Takahashi, S. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 22 (1983) 340.
- [66] M. Kunikane, Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-112 793 (1983), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 167101.
- [67] Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 56-46 221 (1981), Nippon Telegraph and Telephone Public Corp.; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 178630.
- [68] Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58-112 790 (1983), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 167102.
- [69] M. Kunikane, M. Abe, Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-112 791 (1983), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 131425.
- [70] P. Kivits, R. de Bont, J. van der Veen, *Appl. Phys.* A26 (1981) 101.
- [71] a) M. Kunikane, M. Abe, M. Umehara, US-Pat. 4 460 665 (1984), Ricoh Co., Ltd.; b) K. Namba, S. Asami, A. Kuroiwa, A. Nakagawa, Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-55 795 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 87717; c) Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-85 791 (1984), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 181296; d) Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-24 690 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 219114; e) Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-67 092 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 36849; f) H. Oba, Y. Ueda, T. Sato, M. Umehara, M. Abe, H. Funakoshi, S. Kobayashi, GB-Appl. 2 165 658 (1986), Ricoh Co., Ltd.
- [72] a) E. Daltrozio, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimertl, *Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 441; b) T. M. Herz, *ibid.* 18 (1974) 323.
- [73] G. W. Byers, S. Gross, P. M. Henrichs, *Photochem. Photobiol.* 23 (1976) 37.
- [74] H. Oba, T. Sato, M. Umehara, M. Abe, Jpn. Kokai Tokkyo JP 61-248 789 (1986), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 49658.
- [75] a) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-195 595 (1983), Canon KK; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 238217; b) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-220 792 (1983), Canon KK; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 81726; c) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-219 091 (1983), Canon KK; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 81727; d) Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-150 795 (1984), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 70330.
- [76] a) K. Miura, T. Ozawa, J. Iwanami, Jpn. Kokai Tokkyo JP 60-228 448 (1986), Mitsubishi Chemical Industries *Chem. Abstr.* 104 (1986) 129641; b) Jpn. Kokai Tokkyo JP 61-167 680 (1986), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 50042; c) Jpn. Kokai Tokkyo JP 61-167 681 (1986), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 50044; d) T. Ozawa, S. Maeda, Y. Kurose, Jpn. Kokai Tokkyo JP 62-138 459 (1987), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 226072.
- [77] a) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-217 391 (1983), Asahi Chemical Industry Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 36847; b) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-173 696 (1983), Canon KK; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 94591; c) Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-14 150 (1984), Canon KK; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 15216.
- [78] a) W. Schrott, B. Albert, P. Neumann, H. Benthack-Thoms, DE-OS 37 03 985 (1988), BASF AG; b) T. Hioki, Y. Inagaki, M. Yabe, DE-OS 38 06 181 (1988), Fuji Photo Film Co., Ltd.; c) T. Ozawa, S. Maeda, Y. Kurose, Jpn. Kokai Tokkyo JP 62-130 890 (1987), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 226074.
- [79] a) M. Dust, P. Neumann, DE-OS 36 22 138 (1988), BASF AG; b) Y. Ma, S. Ishikawa, T. Arita, K. Sakai, M. Maikara, Jpn. Kokai Tokkyo JP 59-84 249 (1984), Canon KK; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 103493.
- [80] K. Sakai, S. Ishikawa, T. Arita, M. Mabuchi, S. Umehara, US-Pat. 4 501 808 (1985), Canon KK.
- [81] a) M. Dust, P. Neumann, E. Schefczik, H. Benthack-Thoms, H. Barzynski, K. D. Schomann, H. Kuppelmaier, E. Köster, DE-OS 36 08 214 (1987), BASF AG; b) M. Dust, P. Neumann, P. Hauser, G. Wagenblast, H. Benthack-Thoms, H. Barzynski, K. D. Schomann, H. Kuppelmaier, E. Köster, DE-OS 36 31 843 (1988), BASF AG.
- [82] a) G. L. Fletcher, S. L. Bender, D. H. Wadsworth, US-Pat. 4 577 024 (1986), Eastman Kodak Comp.; b) D. H. Wadsworth, H. T. Thomas, G. L. Fletcher, C. H. Weidner, US-Pat. 4 446 223 (1984), Eastman Kodak Comp.; c) M. F. Molare, US-Pat. 4 499 165 (1984), Eastman Kodak Comp.
- [83] M. A. Elmasry, WO 86/05504 (1986), Minnesota Mining & Mfg. Comp.
- [84] a) M. Thomas, P. Neumann, DE-OS 34 13 940 (1985), BASF AG; b) H. Berneth, R. Raue, DE-OS 37 04 263 (1988), Bayer AG; c) Jpn. Kokai Tokkyo JP 58-219 090 (1983), Canon KK; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 81728; d) D. J. Gravesteyn, J. van der Veen, *Philips. Tech. Rev.* 41 (1983/1984) 325; e) D. J. Gravesteyn, C. Steenberg, J. van der Veen, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 327.
- [85] a) K. Namba, Jpn. Kokai Tokkyo JP 60-159 087 (1985), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 120089; b) Jpn. Kokai Tokkyo JP 60-163 243 (1985), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 11249; c) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-55 795 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 87717; d) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-67 092 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 36849.
- [86] a) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-55 794 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 70319; b) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-81 194 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 140964; c) S. Yamamuro, M. Abe, Y. Ueda, T. Sato, M. Umehara, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60-257 290 (1985), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 105 (1986) 15357; d) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-83 695 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 70323.
- [87] a) P. V. Susi, DE-OS 18 16 247 (1969), American Cyanamid Corp.; b) P. V. Susi, N. A. Weston, FR-Appl. 1 398 240 (1965), American Cyanamid Corp.; c) T. Sato, M. Umehara, M. Abe, H. Oba, Y. Ueda, GB-Appl. 2 155 811 (1985), Ricoh Co., Ltd.; d) T. Sato, S. Shindo, T. Numa, M. Sumiya, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-32 132 (1987), Nippon Kayaku Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 24277; e) T. Sato, M. Umehara, M. Abe, H. Oba, Y. Ueda, DE-OS 35 03 995 (1988), Ricoh Co., Ltd.
- [88] a) K. Namba, EP-A 147 083 (1985), TDK Corp.; b) K. Namba, S. Asami, T. Aoi, K. Takahashi, A. Kuroiwa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-8384 (1986), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 105 (1986) 70213; c) S. Yamamuro, H. Oba, M. Abe, T. Sato, Y. Ueda, M. Umehara, Jpn. Kokai Tokkyo

- Koho JP 61-72586 (1986), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 58998.
- [89] a) T. Sato, T. Sakueta, K. Ichinose, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-193891 (1987), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 160675; b) T. Sato, DE-PS 35 21 915 (1985), Ricoh Co., Ltd.; c) K. Namba, 1<sup>st</sup> Int. Symp. Chem. Funct. Dyes, Kinki Chemical Society, Osaka, Japan 1989; d) H. Flohr, J. Jesse, B. Albert, P. Neumann, DE-OS 35 20 109 (1986), BASF AG; e) T. Sato, T. Eida, K. Ichinose, DE-OS 37 24 981 (1988), Ricoh Co., Ltd.
- [90] Neth. Appl. NL 83 00 155 (1984), Philips Gloeilampenfabrieken.
- [91] a) F. H. Moser, A. L. Thomas: *The Phthalocyanines*, Vol. 1, II, CRC Press, Boca Rota, FL, USA 1983; b) A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7 (1965) 27; c) D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, Nr. 3, S. 38.
- [92] a) F. H. Moser, A. L. Thomas: *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold, New York: Chapman and Hall, London 1968; b) L. J. Boucher in G. A. Meslon (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York 1979; Kap. 7.
- [93] a) A. R. Kane, J. F. Sullivan, D. H. Kenney, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1445; b) B. L. Wheeler, G. Nagasubramanian, A. J. Bard, L. E. Schoechtman, D. R. Dininny, M. E. Kenney, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7404.
- [94] a) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2836; b) D. Wöhrle, G. Meyer, B. Wahl, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 2127; c) C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5245.
- [95] a) S. Higaki, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Hojo, *Makromol. Chem.* 183 (1984) 691; b) G. Pawlowski, M. Hanack, *Synthesis* 1980, 287.
- [96] Y. Goto, N. Kohino, H. Goto, K. Ogawa, EP-A 83 991 (1983), Fujitsu Ltd.
- [97] a) A. M. Hor, R. O. Loufty, *Thin Solid Films* 106 (1983) 291; b) R. O. Loufty, A. M. Hor, G. DiaPaola, C. K. Hsiao, *J. Imaging Sci.* 29 (1984) 116.
- [98] Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-16 785 (1984), Sumitomo Chemical Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 148595.
- [99] a) K. Tanikawa, US-Patent 4,458,004 (1984, Ricoh Co., Ltd.); b) O. Kaieda, I. Okitaka, H. Ito, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-30 566 (1988), Nippon Shokubai KK Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 75212; c) I. Okitaka, H. Ito, O. Kaieda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-141 342 (1988), Nippon Shokubai KK Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 77513.
- [100] a) A. Kuroiwa, N. Namba, T. Kamijo, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-152 685 (1986), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 20 000; b) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-246 091 (1986), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 224577; c) S. Ehashi, S. Miyazaki, M. Sakamoto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-37 991 (1988), Toyo Ing. Mfg. Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 119826; d) M. Sakamoto, S. Miyazaki, T. Sato, S. Ehashi, 1<sup>st</sup> Int. Symp. Chem. Funct. Dyes, Kinki Chemical Society, Osaka, Japan 1989; e) H. Shibano, H. Yamazaki, K. Morikawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-39 388 (1988) Kao Corp.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 46307.
- [101] a) S. A. Mikhalenko, E. A. Lukyanets, *Zh. Obshch. Khim.* 39 (1969) 2129; b) H. Itoh, S. Takahara, M. Matsumoto, 1<sup>st</sup> Int. Symp. Chem. Funct. Dyes, Kinki Chemical Society, Osaka, Japan 1989.
- [102] S. A. Mikhalenko, E. A. Lukyanets, *Zh. Obshch. Khim.* 39 (1969) 2554.
- [103] E. I. Kovshev, E. A. Lukyanets, *Zh. Obshch. Khim.* 42 (1972) 696.
- [104] a) K. Y. Law, G. E. Johnson, J. W. P. Lin, US-Pat. 4 492 750 (1985), Xerox Corp.; b) S. Hirose, K. Abe, H. Ozawa, Y. Hosono, EP-A 188 331 (1986), Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
- [105] S. Tai, S. Hayashida, N. Hayashi, Y. Iwakabe, S. Numata, N. Kinjo, S. Era, S. Kobayashi, A. Mukoh, Y. Sato, EP-A 284 370 (1988), Hitachi Chemical Co., Ltd./Hitachi, Ltd.
- [106] S. Maeda, Y. Kurose, Y. Wada, EP-A 279 426 (1988), Mitsubishi Kasei Corp.
- [107] a) S. Hayashida, S. Tai, EP-A 254 553 (1988), Hitachi Ltd./Hitachi Chemical Co., Ltd.; b) R. S. Jones, D. E. Nikles, M. E. Kenney, EP-A 279 426 (1986), Celanese Corp.; c) T. Seiji, S. Hayashida, H. Hagiwara, M. Katayose, K. Kamijima, T. Akimoto, S. Era, S. Kobayashi, A. Mukoh, EP-A 296 876 (1988), Hitachi Chemical Co., Ltd.
- [108] T. Kanno, H. Watanabe, S. Nozaki, *Proc. 34<sup>th</sup> Conf. Soc. Appl. Phys.* 1987, 720.
- [109] a) K. Morikawa, H. Shibano, H. Yamazaki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-223 287 (1987), Kao Corp.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 46307; b) S. Hirose, H. Ozawa, K. Abe, Y. Hosono, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-57 287 (1988), Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 83689; c) S. Era, S. Kobayashi, A. Mukoh, EP-A 279 501 (1988), Hitachi Ltd.
- [110] B. Albert, H. Kuppelmaier, G. Wagenblast, DE-A 37 11 762 (1988), BASF AG.
- [111] a) E. Merian, *Chimia* 13 (1959) 181; b) *Am. Dyest. Rep.* 48 (1959) 31.
- [112] a) K. Y. Chen, J. Griffiths, *J. Chem. Res. Miniprint* 1978, 2319; b) K. Takagi, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 75.
- [113] a) M. Itoh, S. Esho, K. Nakagawa, M. Matsuoka, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 332; b) K. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 177; c) S. H. Kim, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Yoshida, T. Kitao, *ibid.* 7 (1986) 93; d) S. H. Kim, S. Minami, M. Matsuoka, T. Kitao, *Chem. Express* 2 (1987) 73.
- [114] a) Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* 96 (1980) 475; b) M. Matsuoka, K. Takagi, H. Obayashi, K. Wakasugi, T. Kitao, *ibid.* 99 (1983) 257.
- [115] a) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58-112 793 (1983), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 167101; b) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-76 296 (1984), NEC Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 103688; c) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-76 297 (1984), NEC Corp.; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 140967; d) S. Esho, M. Itoh, M. Matsuoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59-5096 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 148588.
- [116] S. H. Kim, M. Matsuoka, T. Kitao, *Chem. Lett.* 1985, 1351.
- [117] a) S. Edokoro, M. Itoh, M. Matsuoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-22-4 588 (1986), NEC Corp.; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 49663; b) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61-246 092 (1986), NEC Corp.; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 49665.
- [118] S. H. Kim, M. Matsuoka, T. Yodosh, T. Kitao, *Chem. Express* 1 (1986) 129.
- [119] a) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58-169 152 (1983), Ricoh Co., Ltd.; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 147206; b) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58-224 448 (1984), TDK Corp.; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 238255; c) W. Schrott, P. Neumann, B. Wolff, A. Stange, DE-OS 37 26 458 (1989), BASF AG.
- [120] a) I. L. Boguslavskaya, V. I. Gudzenko, *J. Org. Chem. USSR* 4 (1968) 96; b) H. Shibano, K. Morikawa, H. Yamazaki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-81 082 (1988), Kao Corp.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 160749.
- [121] a) M. J. Baker-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4870; b) H. Shiozaki, H. Kakazumi, Y. Nakado, T. Kitao, *Chem. Lett.* 1987, 2393.
- [122] a) M. Suzuki, M. Kawamura, K. Kato, M. Takahashi, T. Morishita, K. Nakayama, A. Nakatsuka, EP-A 278 257 (1987), Scitetsu Kagaku Co., Ltd.; b) W. Schrott, P. Neumann, B. Albert, EP 193 774 (1986), BASF AG; c) W. Schrott, P. Neumann, B. Albert, M. Thomas, H. Barzynski, K. Schomann, H. Kuppelmaier, DE-OS 35 05 751 (1986), BASF AG; d) K. Sasagawa, E. Noda, M. Imai, WO 83/02428 (1983), Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.
- [123] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1483.
- [124] Y. Suzuki, G. Hayashi, DE-OS 37 26 013 (1988), Fuji Photo Film Co., Ltd.
- [125] S. H. Kim, M. Matsuoka, M. Yomoto, Y. Tsuchiya, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 8 (1987) 381.
- [126] Y. Kubo, K. Sasaki, K. Yoshida, *Chem. Lett.* 1987, 1563.
- [127] K. Yoshida, M. Ishiguro, Y. Kubo, *Chem. Lett.* 1987, 2057.
- [128] H. Junek, G. Uray, G. Zschneig, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 137.
- [129] a) S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1240; b) S. Akiyama, S. Nakatsuji, K. Nakashima, S. Yamasaki, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 459.
- [130] a) R. West, D. C. Zecher, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 155; b) W. Schrott, P. Neumann, DE-OS 35 07 379 (1986), BASF AG.
- [131] H. Barzynski, H. Naarmann, EP-A 230 240 (1987), BASF AG.
- [132] M. Matsuoka, T. Yodosh, L. Han, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 343.
- [133] G. Kämpf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1179.
- [134] A. E. Bell, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 382 (1983) 2.
- [135] A. S. Haogland, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 382 (1983) 16.
- [136] S. Yoshii, O. Oshii, S. Hattori, T. Nagakawa, G. Ishida, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2256.
- [137] G. J. Akashi, *J. Telev. Eng.* 40 (1986) 466.
- [138] D. C. Hsieh, E. V. La Budde, R. J. Johnson, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982) 814.
- [139] E. W. Pugh, D. L. Critchlow, R. A. Henle, L. S. Russell, *IBM J. Res. Dev.* 25 (1981) 585.
- [140] J. M. Harker, D. W. Brede, R. E. Pattison, G. R. Santana, S. G. Taft, *IBM J. Res. Dev.* 25 (1981) 677.
- [141] a) A. Kunimoto, M. Kato, T. Masuda, S. Ohmura, T. Masumoto, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2803; b) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, Y. Suganuma, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 568.
- [142] J. P. van der Ziel, R. A. Logan, R. M. Mikulyak, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 9.
- [143] D. Boetz, J. C. Connolly, C. B. Gilbert, M. G. Harvey, M. Ettenberg, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 1040.
- [144] J. McLeod, *Electronics* 10 (1988) 70.
- [145] M. L. Levene, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 899 (1988) 279.
- [146] M. Ojima, N. Ohta, *Hitachi Rev.* 37 (1988) 139.
- [147] F. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 231.
- [148] T. Nakao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, Suppl. 26-4 (1987) 149.
- [149] I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 597.
- [150] T. Niihara, N. Ohta, K. Kaneko, Y. Sugita, S. Horigome, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 1215.
- [151] M. Asano, M. Kobayashi, Y. Maeno, K. Oishi, K. Kawamura, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2620.
- [152] H. Oda, S. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) 1930.
- [153] T. K. Hatwar, S. C. Shin, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 946.
- [154] a) J. W. M. Biesterbos, A. G. Dirks, M. A. P. J. Farla, P. J. Grundy, *Thin Solid Films* 58 (1979) 259; b) R. Hasegawa, R. C. Tylor, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 3606; c) Y. Mimura, N. Jamamura, T. Kobayashi, *IEEE Trans. Magn. MAG-12* (1976) 779; d) J. M. E. Harper, R. J. Gambino, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1979) 1901; e) R. B. van Dover, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 1291.

- [155] H. Heitmann, M. Hartmann, M. Rosenkranz, H. J. Tolle, *J. Phys. Colloq.* 1985, 9.
- [156] F. E. F. E. Luborsky, *Ts'ai Liao K'o Hsueh* 19 (1987) 1987.
- [157] K. Arita (Hrsg.): *Development of Optical Recording Disk in Daicel Chemical Industries*, Daicel Chemical Industries, Tokio 1987.
- [158] H. J. Williams, R. C. Sherwood, R. F. G. Foster, E. M. Kelleg, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 1181.
- [159] L. Mayer, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 1003; 1454.
- [160] J. T. Chang, J. F. Dillon, M. F. Gianola, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1100.
- [161] a) D. Chen, W. E. Stutius, *IEEE Trans. Magn. MAG-10* (1974) 581; b) S. Esho, S. Noguchi, Y. Oho, M. Nagao, *Appl. Opt.* 13 (1974) 779; c) D. Chen, G. N. Otto, F. M. Schmidt, *IEEE Trans. Magn. MAG-9* (1973) 66; d) D. Chen, *Appl. Opt.* 13 (1974) 767; e) H. E. Haskal, G. Bernal, D. Chen, *ibid.* 13 (1974) 866; f) S. Honda, T. Nomura, T. Kusuda, *IEEE Trans. Magn. MAG-9* (1973) 467.
- [162] W. K. Unger, E. Wolfgang, H. Harms, H. Handek, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 2875.
- [163] a) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 337; b) *IBM J. Res. Dev.* 17 (1973) 66.
- [164] S. Matsushita, K. Sunago, *Jpn. J. Appl. Phys.* 14 (1975) 1851.
- [165] Y. Togami, K. Kobayashi, M. Kajiura, K. Sato, T. Teranishi, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982) 208.
- [166] Y. Togami, K. Kobayashi, M. Kajiura, K. Sato, T. Teranishi, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2335.
- [167] Y. Togami, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 673.
- [168] S. Honda, K. Meda, T. Kusuda, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2295.
- [169] S. Tatsuo, Y. Togami, *Kino Zairyo* 3 (1983) 9.
- [170] Y. Kobayashi, Y. Togami, T. Teranishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 581.
- [171] Y. Togami, K. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1457.
- [172] Y. Togami, K. Kobayashi, I. Yunagida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1663.
- [173] Y. Hoshi, M. Naoe, S. Yamanaka, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2344.
- [174] M. Ohkoshi, O. Ryoji, K. Inoue, S. Honda, K. Tetsuzo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1807.
- [175] S. Yasugi, S. Honda, M. Ohkoshi, T. Kuzuda, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2298.
- [176] A. G. Dirks, H. J. Leamy, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1735.
- [177] T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi, *IEEE Trans. Magn. MAG-13* (1977) 1603.
- [178] G. A. N. Connell, R. Allen, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 1516.
- [179] P. Hansen, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 2364.
- [180] S. Tsunashima, S. Masui, T. Kobayashi, S. Uchiyama, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8175.
- [181] Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 (1978) 2007.
- [182] Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 368.
- [183] S. Honda, K. Ueda, T. Kuzuda, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2295.
- [184] S. Tsunashima, M. Tsuji, T. Kobayashi, S. Uchiyama, *IEEE Trans. Magn. MAG-17* (1981) 2840.
- [185] P. Hansen, M. Urner-Wille, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7471.
- [186] M. Urner-Wille, P. Hansen, K. Witter, *IEEE Trans. Magn. MAG-16* (1980) 1188.
- [187] M. Hartmann, P. Hansen, P. Willich, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 2870.
- [188] N. Imamura, *Oyo Butsuri* 50 (1981) 1225.
- [189] N. Imamura, S. Tanaka, F. Tanaka, Y. Nagao, *IEEE Trans. Magn. MAG-21* (1985) 1607.
- [190] H. Kobayashi, T. Ono, A. Tsushima, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 389.
- [191] T. Chen, M. Mansuripur, R. Malmhäll, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 382 (1983) 260.
- [192] T. Chen, R. Malmhäll, G. B. Charlan, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 2356.
- [193] T. Chen, D. Treves, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 329 (1982) 264.
- [194] R. Krishnan, M. Porte, M. Tessier, J. P. Vitton (Hrsg.), *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29-2 (1988) 232.
- [195] T. Tokunaga, M. Harada, M. Ohkoschi, S. Honda, T. Kuzuda, *INTER-MAG Conf.* 1986, FC-08.
- [196] S. Honda, M. Ohkoschi, T. Kuzuda, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 1221.
- [197] T. R. McGuire, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 1224.
- [198] M. Hartmann, T. R. McGuire, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1985) 1194.
- [199] S. Tanaka, Y. Nagao, F. Tanaka, *Kinzoku Hyomen Gijutsu* 38 (1987) 439.
- [200] Y. Togami, *IEEE Trans. Magn. MAG-18* (1982) 1233.
- [201] Y. Kudo, A. Muto, N. Hara, M. Birukawa, H. Kawabata, *Jpn. Natl. Tech. Rep.* 1988, 28.
- [202] J. J. Cuomo, R. J. Gambino, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 79.
- [203] a) J. F. Dillon, R. B. van Dover, M. Hong, E. M. Gyorgy, S. D. Alliston, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 1103; b) Y. Nagao, S. Tanaka, F. Tanaka, N. Imamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) L509.
- [204] N. Imamura, *Proc. 3rd Int. Conf. Ferrites Kyoto 1980*, 798 (Center for Academic Publications Japan, Tokio 1981).
- [205] D. Jeannot, J. Desserre, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 2820.
- [206] S. Tanaka, N. Imamura, *J. Magn. Magn. Mater.* 35 (1983) 205.
- [207] a) I. Sander, M. Urner-Wille, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 382 (1983) 240; b) K. Ohta, A. Takahashi, T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi, H. Yamaoka, *ibid.* 382 (1983) 252.
- [208] T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi, A. Takahashi, K. Ota, H. Yamaoku, *Shupu Giho* 22 (1982) 57.
- [209] S. Uchiyama in Y. Sakurai (Hrsg.): *Magneto-optic Properties of Ternary and Quaternary Rare Earth-Transition Metal Amorphous Films* (Jpn. Annu. Rev. Electron. Comput. Telecommun. 12 (1986)).
- [210] a) A. P. Malozemof, A. R. Williams, K. Terakura, V. L. Moruzzi, K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mater.* 35 (1983) 192; b) G. A. N. Connell, *ibid.* 54–57 (1986) 1561; c) G. A. N. Connell, S. J. Oh, J. Allen, R. Allen, *J. Non-Cryst. Solids* 61 & 62 (1984) 1061.
- [211] H. Tzujimoto, M. Shioyi, A. Suito, S. Matsushita, Y. Sakurai, *J. Jpn. Appl. Magn. Soc.* 7 (1988) 119.
- [212] D. Harzberg (Hrsg.): *Optical Memory News December 1988*, Rothchild Consultants.
- [213] M. Takahashi, N. Okta, S. Takayama, Y. Sugita, M. Yoshihiro, K. Shigematsu, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 931.
- [214] S. Takayama, T. Niihara, K. Kaneko, Y. Sugita, M. Ojima, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 2610.
- [215] P. Hansen, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 216.
- [216] a) B. G. Huth, *IBM J. Res. Dev.* 18 (1987) 100; b) M. Mansuripur, G. A. N. Connell, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 3049; c) *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 222; d) M. Mansuripur, M. F. Ruane, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 33.
- [217] M. Sato, K. Habu, T. Oyama, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2614.
- [218] F. Tanaka, Y. Nagao, N. Imamura, *IEEE Trans. Magn. MAG-20* (1984) 1033.
- [219] M. Akihira, T. Satch, J. Tada, T. Satoh, *IEEE Trans. Magn. MAG-22* (1986) 928.
- [220] S. Takayama, F. Kirino, Y. Suzuki, S. Okamine, N. Ohta, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2611.
- [221] M. Sato, S. Tatsukawa, N. Tsukane, T. Mitani, M. Toba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 19.
- [222] Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino, N. Ohta, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2275.
- [223] S. Chikazumi: *Physics of Magnetism*, Wiley, New York 1964.
- [224] M. Mansuripur, M. F. Ruane, M. N. Hormstein, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 529 (1985) 25.
- [225] a) Y. Nishihura, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa, T. Tsushina, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 (1978) 1083; b) R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, R. P. Frankenthal, M. Hong, D. J. Siconolfi, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 1291; c) T. Mizoguchi, G. S. Cargill, *ibid.* 50 (1979) 3570.
- [226] H. Hibst, *Angew. Chem.* 94 (1982) 263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 270.
- [227] A. Watada, H. Nakamura, H. Machida, *IEEE Trans. Magn. MAG-23* (1987) 2961.
- [228] H. L. Glas, J. H. W. Liaw, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1578.
- [229] M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Naoe, S. Yamanaka, *IEEE Trans. Magn. MAG-18* (1982) 1119.
- [230] R. Ahrenkiel, T. Coburn, *IEEE Trans. Magn. MAG-11* (1975) 1103.
- [231] J. W. D. Martens, A. B. Voerms, *IEEE Trans. Magn. MAG-20* (1984) 1007.
- [232] H. Matsuda, H. Iwasaki, M. Kaneko, K. Aso, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-47 908* (1988), Sony Corp.; *Chem. Abstr.* 109 (1988) 203521.
- [233] J. W. D. Martens, W. L. Peters, P. Q. J. Nederpel, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 1100.
- [234] P. Hansen, J.-P. Krumme, *Thin Solid Films* 114 (1984) 69.
- [235] W. Tolkdorf, C.-P. Klages, *Thin Solid Films* 114 (1984) 33.
- [236] J.-P. Krumme, V. Doormann, P. Willich, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3885.
- [237] Y. Yokoyama, S. Tsukahara, T. Tanaka, *J. Magn. Magn. Mater.* 35 (1983) 175.
- [238] Y. Yokoyama, S. Tsukahara, T. Tanaka, *IEEE Trans. Magn. MAG-20* (1984) 1039.
- [239] a) M. Abe, M. Gomi, *Oyo Butsuri* 57 (1988) 723; b) K. Inomata, *Denshi Zairyo* 27 (1988) 40.
- [240] B. R. Brown, *Appl. Opt.* 13 (1974) 761.
- [241] A. W. Smith, *Appl. Opt.* 13 (1974) 795.
- [242] S. R. Ovshinsky, US-Pat. 3 530 441 (1970), Energy Conversion Devices Incorp.
- [243] a) S. Asai, E. Maruyama, *Suppl. Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (1971) 172; b) A. Hamada, T. Kuroso, M. Saito, M. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* 20 (1972) 9; c) P. Chaudhari, S. Herd, D. Ast, M. H. Brodsky, R. J. von Gutfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10 (1972) 900.
- [244] J. Feinleib, J. de Neuville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 254.
- [245] R. J. von Gutfeld, P. Chaudhari, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4688.
- [246] K. Weiser, R. J. Gambino, J. A. Reinhold, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 48.
- [247] A. Saito, T. Maeda, H. Sugiyama, Y. Tsumoda, *Appl. Opt.* 27 (1988) 4274.
- [248] K. Suzuki, DE-OS 38 02 679 (1988), Toshiba Corp.
- [249] M. Ojima, T. Nakao, H. Sueda, N. Okta, H. Yasuoka, T. Nishida, M. Terao, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 899 (1988) 154.
- [250] M. Chen, K. A. Rubin, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1078 (1989) 150.
- [251] P. K. Raychaudhuri, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1078 (1989) 157.
- [252] F. S. Jiang, L. S. Hau, F. X. Gyan, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1078 (1989) 165.
- [253] a) S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* 66 (1988) Nr. 42, S. 30; b) W. J. Tomlinson, *Appl. Opt.* 23 (1984) 3990; c) J. Hibino, E. Ando, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-273 688* (1988), Agency of Industrial Science and

- Technology; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 222674; d) K. Ichimura, N. Morii, M. Sakuragi, N. Aaki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63-222 174 (1988), Agency of Industrial Science and Technology; *Chem. Abstr.* 110 (1989) 125523.
- [254] a) M. Eich, B. Reck, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 682 (1987) 93; b) S. Tazuke, *Kokagaku* 12 (1988) 85.
- [255] *Proc. Int. Symp. Future Electronic Devices* (Bioelectric and Molecular Electric Devices), Tokio 1985.
- [256] W. Siol, U. Terbrack, DE-OS 37 08 428 (1988), Röhm GmbH.
- [257] W. Dabisch, P. Kuhn, S. Müller, K. Narayanan, DE-OS 29 07 352 (1980), Graficor.
- [258] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1075.
- [259] G. Hollingsworth, J. D. Barrie, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6569.
- [260] a) W. J. Merz, J. R. Anderson, *Bell Lab. Rec.* 33 (1955) 335; b) M. Nützuma, R. Sato, *Ferroelectrics* 34 (1980) 37.
- [261] K. Dransfeld, R. Pott, G. Kämpf, EP 275 881 (1988), Bayer AG.
- [262] P. S. Murthy, K. A. Klingensmith, J. Michl, *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (1986) 2331.
- [263] P. Gütlisch, S. Decurtins, H. Spiering, A. Mauser, DE-OS 36 220 005 (1988), Bayer AG.
- [264] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 112.
- [265] E. Krätzig, R. Orlowski, V. Doormann, M. Rosenkranz, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 164 (1979) 33.
- [266] *Jpn. High-Technol. Monitor* 7 (1989) 14.
- [267] a) A. Renn, R. Locher, A. Meixner, M. P. Wild, *J. Lumin.* 38 (1987) 37; b) Y. Jino, T. Tani, M. Sakuda, M. Nakahara, K. Fukuda, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 76; c) M. P. Wild, A. Renn, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 910 (1988) 61.
- [268] H. Sixl in M. Borrisov (Hrsg.): *Molecular Electronics*, Singapore Press 1987, S. 11.

## WUT ZUR LÜ KE



**Fehlt schon wieder Ihre VCH-Zeitschrift?  
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos  
auf dem neuesten Stand sein.  
Mit jedem Heft dabel –**

**Das Abo bringt's**

**VCH**  
Verlagsgesellschaft

Tel. (062 01) 602216, Postfach 101161, D-6940 Weinheim