

文章编号: 1000-6281(2001)05-0603-04

p-nitrobenzonitrile 纳米有机薄膜的超高密度 信息存储研究

时东霞¹, 巴德纯¹, 解思深², 庞世瑾², 高鸿钧², 宋延林³

(1 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110004)

(2 中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心北京真空物理开放实验室, 北京 100080)

(3 中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

摘 要: 采用扫描隧道显微镜 (STM) 在 *p*-nitrobenzonitrile (PNBN) 单体有机薄膜上进行信息记录点的写入研究。通过在 STM 针尖和高定向裂解石墨 (HOPG) 衬底之间施加一系列的电压脉冲进行信息记录点的写入, 得到了一个信息点点径小于 1nm, 对应存储密度高达 10^{13} bit/cm² 的信息存储点阵。电流-电压 (*I*-*V*) 曲线表明, 薄膜上非信息点存储区域是高电阻区, 而信息点存储区域是导电区, 具有 0-1 信息存储特性。PNBN 单体有机薄膜的存储机制可能是规则排列的 PNBN 分子在强电场作用下由有序向无序的转变, 使得薄膜的电阻由高阻态向低阻态转变, 从而实现信息点的写入。

关键词: 超高密度信息存储; 扫描隧道显微镜; 纳米有机薄膜

中图分类号: TB383; O484.1; TN16 **文献标识码:** A

扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 和近场光学显微镜 (SNOM) 等扫描探针显微镜 (SPM) 在纳米加工、纳米级及分子级存储方面具有其明显的优势。例如, Kolb 等人采用 STM 技术在金电极的 Au(111) 表面通过纳米加工得到了很小的纳米铜簇^[1]。Dujardin 和他的合作者在 Ge(111) 表面完成了原子级的表面改性^[2,3]。另外, 有机材料由于其价格便宜、合成方便、性能可控等特点而越快越多地作为存储介质应用于超高密度信息存储的研究。例如 Yano 等人通过电荷转移在 LB 膜上实现了信息记录点的存储^[4]。我们对许多有机薄膜材料的超高密度存储特性进行了系统的研究^[5-12]。例如, 利用 STM 技术在 *m*-NBMNDAB 有机复合功能薄膜材料上得到了直径是 1.3nm 的信息存储点阵, 对应存储密度高达 10^{13} bit/cm², 在这一领域取得了突破性进展^[6,7]。最近, 我们采用 STM 技术在单体有机薄膜 3-phenyl-1-ureidonitrile (PUN) 中, 写入了排列非常规则、结构稳定的 6 × 8 大面积信息点阵, 信息点的大小减小至 0.8nm^[10]。可见, 采用 STM 技术在有机薄膜上进行纳米信息存储能够得到非常小的信息点阵, 同时, 对有机功能薄膜中信息点的写入机制的进一步研究将有助于它的实际应用。因此, 我们设计了一种结构非常简单的单体有机功能薄膜材料对硝基苯腈 *p*-nitrobenzonitrile (PNBN), 采用 STM 技术在此薄膜上进行信息记录点的写入, 对这种结构简单的 PNBN 有机薄膜的信息存储特性的研究可以更好地理解它的存储机制。

实 验

采用真空热蒸发的方法制备 PNBN 单体有机薄膜, 所用基底是新解理的高定向裂解石墨 (HOPG)。真空热蒸发时的真空度控制在 10^{-4} Pa。坩埚加热温度是 70, 衬底温度是 25, 沉积时间为 5min。薄膜厚度小于 100nm。

STM 仪器是国产 CSTM9100, 工作环境是大气。STM 针尖是机械剪切方法得到的 Pt/Ir(80/

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 69890223)

This project is financed by National Natural Science Foundation of China (No. 69890223)

20) 针尖。STM图像扫描采用恒流模式。通过在 STM针尖和 HOPG衬底间施加一系列的电压脉冲来实现信息点的写入。图像扫描和信息点的写入使用的是同一 STM针尖。最后,对施加电压脉冲前后薄膜的电流-电压($I-V$)特性进行了测定。

结果及讨论

图 1 为 PNB N单体有机薄膜的 TEM形貌图。从 PNB N薄膜的 TEM分析可以清楚地观察到薄膜呈纳米岛状生长,形成一个尺度为几百纳米的粒子。对薄膜进行电子衍射分析表明,在电子束轰击的初期衍射图由规则斑点组成,可见这些纳米粒子具有单晶结构。但是在电子束轰击下,这些锐利的单晶衍射斑点最终会消失,表明薄膜在电子束轰击下的不稳定性。实际上 STM所进行的信息记录点的写入正是在这种具有单晶结构的纳米粒子上完成的。

在 STM实验中,虽然 PNB N薄膜为高电阻态,但是因为薄膜厚度仅为几十 nm,而 STM针尖和薄膜表面的距离小于 1 nm,因此在几百毫伏偏压条件下就可产生足够大的 STM电流而满足 STM图像扫描。

图 2 是 PNB N薄膜的典型 STM图像,图中显示 PNB N分子成规则有序排列,其周期结构为 $0.43\text{nm} \times 0.52\text{nm}$ 。这种有序结构与 HOPG的原子像完全不同,可以排除这是 HOPG原子像结构的可能性。STM实验观测到的 PNB N分子有序结构与 TEM实验得到的薄膜为单晶结构这一结论一致。

信息记录点的写入是通过在 STM针尖和 HOPG衬底之间施加电压脉冲来完成的,结果如图 3 所示。图中的每一个亮点对应的是信息记录点,信息记录点的尺寸小于 1nm。STM实验中信息点的写入机率大于 90%。应该说明的是,这个信息记录点图案非常稳定,经过两个小时的连续扫描后,仍然没有发生可观测到的变化。这里可以排除信息记录点是由 STM针尖和薄膜之间的物质转移产生的,因为 STM针尖和样品之间物质转移引起的亮点非常不稳定,在 STM针尖的连续扫描过程中,亮点会发生变化。

同时,为了研究 PNB N薄膜上信息记录点的写入机制,我们还对薄膜的电流-电压($I-V$)特性进行了测定,如图 4 所示。从 $I-V$ 曲线可以看出,非信息记录点区域和信息记录点区域的电阻差别非常大。前者对应的是高电阻态,后者对应的是低电阻态,二者具有显明的 0-1 信息存储特性。同时,也可以得出,电压脉冲产生的亮点主要是薄膜的电阻变化引起的。

对纳米信息存储机制的探明有助于它的进一步应用研究。PNB N单体有机薄膜的 TEM衍射分析以及它的 STM图像都表明这种单体有机薄膜是具有单晶结构的高电阻薄膜。当在薄膜上

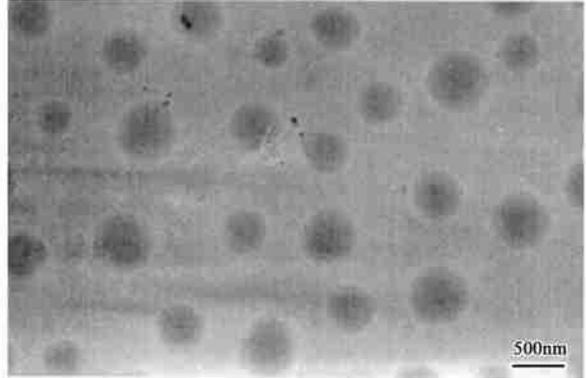


图 1 PNB N单体有机薄膜的 TEM形貌图。

Fig.1 TEM image of PNB N organic thin film.

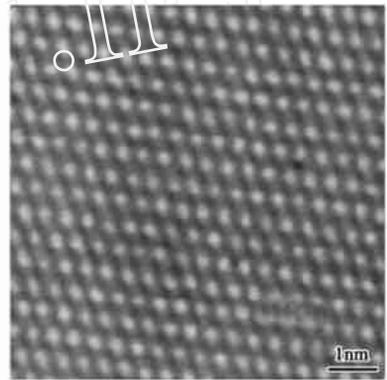


图 2 PNB N单体有机薄膜的典型 STM图像。扫描条件: $V_{\text{bias}}=100\text{mV}$, $I_t=0.1\text{nA}$ 。

Fig.2 Typical STM image of PNB N organic thin film. Scanning condition: $V_{\text{bias}}=100\text{mV}$, and $I_t=0.1\text{nA}$.

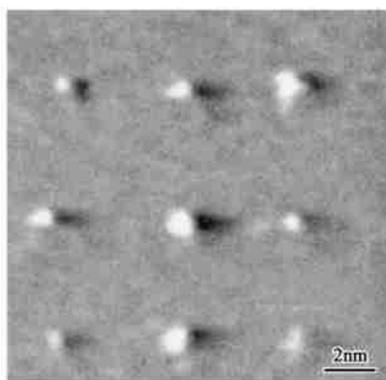


图 3 在 PNB 单体有机薄膜上进行信息记录点写入的 STM 图像。电压脉冲:4.2V,10ms。扫描条件: $V_{\text{bias}}=100\text{mV}$, $I_t=0.2\text{nA}$ 。

Fig.3 STM image of recording dots after applying a series of voltage pulse (4.2V,10ms) in PNB thin film. Scanning condition: $V_{\text{bias}}=100\text{mV}$, and $I_t=0.2\text{nA}$

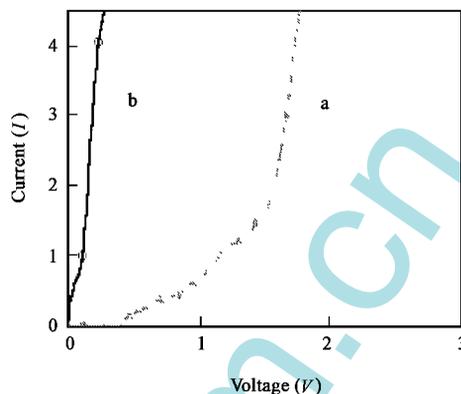


图 4 PNB 单体有机薄膜的电流-电压 ($I-V$) 曲线。曲线 a 对应非信息记录点区域,曲线 b 对应信息记录点区域。

Fig.4 Current voltage curves of PNB thin film. Curve a is related to data recording area, Curve b is related to non-recording area.

施加电压脉冲后,薄膜由高电阻态向低电阻态转变。Gao 通过实验和 *ab initio* 理论计算得出 NBMN-pDA 有机复合薄膜的存储机制是晶体的结构转变^[11]。对照 PNB 薄膜的 TEM 和 STM 形貌分析,以及信息点写入前后薄膜的 $I-V$ 特性,可以得出,PNB 薄膜上信息记录点的写入机制可能是强电场作用所导致的薄膜的晶体结构变化,即由晶态向非晶态转变,对应薄膜从高电阻向低电阻变化,从而实现信息记录点的写入。

结 论

采用 STM 技术在 PNB 单体有机薄膜上,通过施加电压脉冲进行信息记录点的写入,得到了点径小于 1nm 的信息记录点图案。信息记录点的写入机制可能是薄膜发生的从晶态向无序的局域结构转变,使得薄膜由高电阻态向低电阻态变化。另外,由于制备的单体有机薄膜是尺度为几百 nm 的一个个小岛,这种纳米尺度的单晶薄膜很难满足实际的信息存储需要。因此,我们将对 PNB 薄膜制备技术进一步改进,期望得到具有实际应用价值的大面积单晶薄膜。

参 考 文 献

- [1] Kolb DM, Ullmann R, Will T. Science, 1997, 275: 1097.
- [2] Dujardin G, Mayne A, Robert O, Rose F, Joachim C, Tang H. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3085.
- [3] Molinas -Mata P, Mayne AJ, Dujardin G. Phys Rev Lett, 1998, 80: 3101.
- [4] Yano K, Kyogaku M, Kuroda R, Shimada Y, Shido S, Matsuda H, Takimoto K, Albrecht O, Eguchi K, Nakagiri T. Appl Phys Lett, 1996, 68: 188.
- [5] Gao HJ, Wang DW, Liu N, Xue ZQ, Pang SJ. J Vac Sci Technol B, 1996, 14: 1349.
- [6] Ma LP, Song YL, Gao HJ, Zhao WB, Chen HY, Xue ZQ, Pang SJ. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3752.
- [7] Gao HJ, Ma LP, Song YL, Chen HY, Xue ZQ, Pang SJ. J Vac Sci Technol B, 1997, 15: 1581.

- [8]MaLP,YangWJ,XueZQ,PangSJ.ApplPhysLett,1998,73:850.
[9]MaLP,YangWJ,XieSS,PangSJ.ApplPhysLett,1998,73:3303.
[10]ShiDX,MaLP,XieSS,PangSJ.JVacSciTechnolB,2000,18:1187.
[11]GaoHJ,SohlbergK,XueZQ,ChenHY,HouSM,MaLP,FangXW,PangSJ,PennycookSJ.PhysRevLett,2000,84:1780.
[12]ShiDX,SongYL,ZhangHX,JiangP,HeST,XieSS,PangSJ,GaoHJ.ApplPhysLett,2000,77:3203.

Ultrahighdensitydatastoragein p -Nitrobenzonitrile organicthinfilmbyscanningtunnelingmicroscopy

SHIDong-xia¹,BADe-chun¹,XIESi-shen²,PANGShi-jin²,GAOHong-jun²,SONGYan-lin³

(1InstituteofMechanicalEngineeringandAutomation,NortheastUniversity,Shenyang110004,China.)

(2BeijingLaboratoryofVacuumPhysics,InstituteofPhysics&CenterforCondensedMatterPhysics,
ChineseAcademyofSciences,Beijing100080,China.)

(3InstituteofChemistry&CenterforMolecularScience,ChineseAcademyofSciencesBeijing100080,China.)

Abstract: Ultrahighdensitydatastoragehasbeenachievedon p -nitrobenzonitrile(PNBN) thinfilmsusingscanningtunneling microscopy. WhenaseriesofvoltagepulsewasappliedbetweentheSTMtipandthehighlyorientatedpyrolyticgraphite (HOPG) substrate,datarecordingdotswereobservedinPNBNthinfilms. Thesizeoftherecordingdotsislessthan1nm. Therecordingmechanismisprobablyattributedtolocalstructuraltransitionatmolecularscalefromahighlectricalresistance toalowone.

Keywords ultrahighdensitydatastorage;scanningtunnelingmicroscopy (STM);organicthinfilm