

研究快讯

有机复合薄膜中超高密度 信息存储研究

马立平¹⁾ 杨文军²⁾ 薛增泉³⁾ 陈慧英²⁾ 庞世瑾¹⁾

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

2)(北京大学化学系, 北京 100871)

3)(北京大学电子学系, 北京 100871)

(1998 年 4 月 16 日收到)

利用大气中工作的扫描隧道显微镜, 在真空蒸发方法制备的有机复合薄膜上, 通过施加电压脉冲法做出了信息点阵, 信息点大小为 1.3 nm . 电流-电压特性表明: 存储区表现为导体特性, 非存储区为绝缘体特性. 信息存储实验表明: 相邻两个信息记录点的间距可小于 2 nm , 信息存储密度可高达 $2.5 \times 10^{13}\text{ bit/cm}^2$. 对信息存储的机制进行了初步分析.

PACC: 7250; 6855; 6820

1 引 言

纳米电子学中的超高密度信息存储研究具有极其重要的意义. 下一世纪纳米电子学的研究将是人们关注的热点之一. 目前国外许多大公司都投入大量的资金用于该方面的研究. 人们追求更高的存储密度、更快的写入速度及更好的稳定性. 更高的存储密度意味着更小的信息存储点组成的高密度点阵. 人们曾用不同材料不同方法进行超高密度信息存储的研究^[1-9]. 1991 年 Barrett 等人在 N-O-Si 材料上写入尺寸为 75 nm 的记录点^[1]. 1993 年 Bard 等人在光导材料 ZnODEP 上写入尺寸为 40 nm 的记录点^[2]. 同年日本 NEC 公司的一个研究小组在 $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜上作出的最小记录点为 10 nm ^[3], 其存储机制被认为是由无序相到晶态相的转变. 1997 年 Princeton 大学的研究小组, 在硅基底上形成的有机聚合物薄膜的孔中, 用沉积金颗粒的方法做出了最小单元为 10 nm 的信息点阵. 点阵中相邻点间隔为 50 nm ^[4], 对应的信息存储密度为 $4 \times 10^{10}\text{ bit/cm}^2$. 在超高密度信息存储研究中, 信息记录点的最小极限是由信息存储材料的特性、存储的机制及存储的方法所决定. 例如, 日本人在 $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜上, 由 AFM/STM 系统施加电压脉冲导致薄膜局域由无序相到晶态相的转变而形成信息点的记录, 最小信息点的尺寸是由晶态相的最小稳定尺寸所决定. 这导致该信息存储方法制备出的最小信息点不会太小, 所以从 1993 到 1996 年用该方法所得到的最小信息点一直限于 10 nm 左右^[5]. 1997 年美国用沉积金颗粒的方法做出的 10 nm 大小的信息点阵也是由其聚合物薄膜上孔的尺寸(12 nm)及最小金颗粒的尺寸所决定. 与上述方法不同, 中国科学院凝聚态物理中心北京真空物理实验室与北京

大学化学系合作,提出了以电荷转移为机制.具有电学双稳态特性的有机复合薄膜是一种很有前途的信息存储介质^[8],因为电荷转移可以发生在分子间,最小的信息记录点可小到分子尺寸.本文报道在有机复合薄膜中用大气下工作的扫描隧道显微镜(STM)进行信息的超高密度存储研究.

2 实 验

有机材料硝基苯丙二腈(NBMN)和苯二氨(DAB)以 1:1 摩尔比均匀混合,由真空蒸发方法把混合物沉积在 HOPG 基片上.复合薄膜 NBMN/DAB 厚度约为 50 nm.信息存储由国产的大气下工作的 STM 进行.所使用的 STM 针尖由铂铱丝剪切而成.通过在针尖与基片间施加电压脉冲的方法进行信息记录点的写入.在图像扫描时采用恒高模式.薄膜的写入点与非记录区的电流-电压(I - V)特性由 STM 针尖完成.

3 实验结果及讨论

硝基苯丙二腈的硝基和腈基都具有吸电子性,是电子的受体材料.苯二氨的氨基具有给电子的特性,是电子的给体材料.由电子的给体材料和受体材料构成的复合薄膜具有电学双稳态的特性,即具有一个高电阻态和一个低电阻态,在一定条件下(如外加电场),薄膜(或薄膜的局部区域)可以由高电阻态转变为低电阻态.高电阻态与信息存储的“0”状态相对应,低电阻态与信息存储的“1”状态相对应.亦即具有电学双稳态特性的有机复合薄膜具有“0-1”特性,可用以做信息存储.

选择 NBMN/DAB 薄膜中平整区用于信息存储实验.通过在 STM 针尖与基片间施加幅值为 4 V、脉宽为 10 ms 的电压脉冲进行信息存储.每施加一个电压脉冲,在薄膜上形成一个记录点.图 1 为在 NBMN/DAB 薄膜上由写入点组成点阵的扫描隧道电流显微图像(扫描面积为 $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$, $V_b = 0.19\text{ V}$, $I_t = 0.19\text{ nA}$).仔细地选择了写入的电压脉冲的宽度与高度,得出当写入脉冲为 4 V、10 ms 时,写入点大小为 1.3 nm;亮点导电性好,实现了电学双稳态的“1”状态;而未写入的区域(暗区)的导电性差,为电学双稳态的“0”状态.图 1 中记录点组成了信息存储的点阵.实验表明,相邻两个信息存储点的最小间距可达 2 nm.图 2 为相邻两个信息存储点间最小间距为 2 nm 的 STM 图像($V_b = 0.19\text{ V}$, $I_t = 0.19\text{ nA}$).这一点阵对应的信息存储

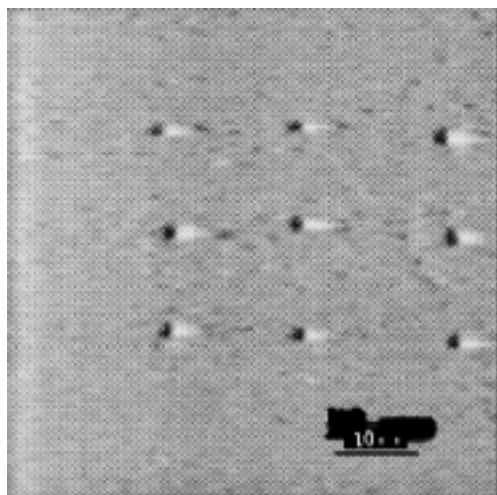


图 1 NBMN/DAB 薄膜上由写入点组成阵列的 STM 图像.扫描面积为 $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$, $V_b = 0.19\text{ V}$, $I_t = 0.19\text{ nA}$.写入脉冲为 4 V, 10 ms.写入点大小为 1.3 nm.亮点导电性好,为电学双稳态的“1”状态;暗区导电性差,为电学双稳态的“0”状态.记录点为具有信息存储的点阵

选择 NBMN/DAB 薄膜中平整区用于信息存储实验.通过在 STM 针尖与基片间施加幅值为 4 V、脉宽为 10 ms 的电压脉冲进行信息存储.每施加一个电压脉冲,在薄膜上形成一个记录点.图 1 为在 NBMN/DAB 薄膜上由写入点组成点阵的扫描隧道电流显微图像(扫描面积为 $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$, $V_b = 0.19\text{ V}$, $I_t = 0.19\text{ nA}$).仔细地选择了写入的电压脉冲的宽度与高度,得出当写入脉冲为 4 V、10 ms 时,写入点大小为 1.3 nm;亮点导电性好,实现了电学双稳态的“1”状态;而未写入的区域(暗区)的导电性差,为电学双稳态的“0”状态.图 1 中记录点组成了信息存储的点阵.实验表明,相邻两个信息存储点的最小间距可达 2 nm.图 2 为相邻两个信息存储点间最小间距为 2 nm 的 STM 图像($V_b = 0.19\text{ V}$, $I_t = 0.19\text{ nA}$).这一点阵对应的信息存储

密度为 $2.5 \times 10^{13} \text{ bit/cm}^2$. 由于我们所使用的 STM 虽然是处于一种“横高模式”, 但线路的反馈并没有去掉, 所以 STM 针尖扫到具有低电阻态的记录点时针尖会自动提起, 而扫完记录点后针尖又不能马上恢复到原来的高度, 这样就在记录点后边形成如图 1 和图 2 中的黑影。

图 3 表明用 STM 针尖原位测定了薄膜记录区与非记录区的 $I-V$ 曲线. 图 3 曲线 a 为非记录区的 $I-V$ 曲线, 曲线 b 为记录区的 $I-V$ 曲线. 非记录区具有绝缘体特性, 记录区为导体特性. 在 0.19 V 的扫描偏压下, 非记录区为高阻态, 记录区为低阻态. 这就形成了薄膜的“0-1”特性存储.

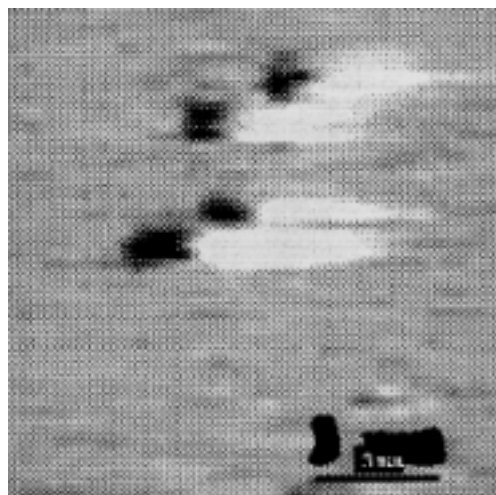


图 2 NBMN/DAB 薄膜上具有写入点的 STM 图像
 $V_b = 0.19 \text{ V}$, $I_t = 0.19 \text{ nA}$. 写入脉冲为 4 V , 10 ms .
相邻两个信息存储点间最小间距为 2 nm

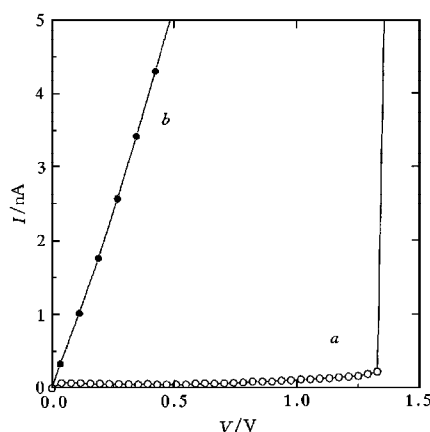


图 3 NBMN/DAB 薄膜记录区
与非记录区的 $I-V$ 特性曲线

4 结 论

利用大气中工作的 STM 在有机复合薄膜上通过施加电压脉冲法做出了 3×3 信息点阵, 信息点大小为 1.3 nm . $I-V$ 特性测试表明存储区为低电阻状态. 非存储区为高电阻状态. 信息存储实验表明相邻两个信息记录点的最小间距达 2 nm , 信息存储密度达 $2.5 \times 10^{13} \text{ bit/cm}^2$. 信息点的记录实现是薄膜的局域由低电阻状态到高电阻状态的转变.

- [1] R. Barrett, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 5.
- [2] C. Y. Liu, H. L. Pan, M. A. Fox *et al.*, *Science*, **261**(1993), 897.
- [3] A. Sato, Y. Tsukamoto, *Nature*, **363**(1993), 431.
- [4] P. R. Krauss, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 3174.
- [5] K. Yano, M. Kyogaku, R. Kuroda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 188; H. Kado, T. Tohda, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2961.
- [6] A. Sato, S. Momose, Y. Tsukamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**(1995), 2832.

- [7] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1504.
- [8] L. P. Ma, Y. L. Song, H. J. Gao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3752; H. J. Gao, L. P. Ma, H. X. Zhang *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**(1997), 1581.

STUDY OF ULTRAHIGH DENSITY DATA STORAGE ON ORGANIC-COMPLEX THIN FILMS

MA LI-PING¹⁾ YANG WEN-JUN²⁾ XUE ZENG-QUAN³⁾ CHEN HUI-YING²⁾ PANG SHI-JIN¹⁾

1)(*Institute of Physics and Laboratory of Vacuum Physics, Center for Condensed
Matter Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

2)(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

3)(*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871*)

(Received 16 April 1998)

ABSTRACT

Crystalline organic complex thin films have been performed by vacuum evaporation method on HOPG substrates. Using Scanning Tunneling Microscope storage, array has been made on the film by applying voltage pulses between the tip and the substrate. The recording marks are 1.3 nm in diameter. Voltage-current characterization shows that the recorded region has a conductor behavior while the unrecorded regions shows an insulator behavior. It is confirmed from experiments that the distance between two recording marks can be as short as 2 nm, which corresponds to the storage density of 2.5×10^{13} bit/cm². The mechanism about the recording is briefly discussed.

PACC: 7250; 6855; 6820