

研究快讯

有机纳米信息存储中的结构转变^{*}

时东霞¹⁾ 巴德纯¹⁾ 庞世瑾²⁾ 宋延林³⁾ 高鸿钧^{2)†}

¹⁾ 东北大学机械工程与自动化学院 沈阳 110006)

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)

(2001 年 2 月 19 日收到)

采用真空热蒸发方法制备了有机单体薄膜对硝基苯腈 p-nitrobenzonitrile (PNBN). 利用扫描隧道显微镜 (STM) 在 PNBN 薄膜上进行信息记录点的写入. 通过在 STM 针尖和高定向裂解石墨 (HOPG) 之间施加电压脉冲, 直接观察到了信息记录点写入前后薄膜发生的局域结构转变. 信息记录点的写入机制主要是这种纳米范围结构变化所导致的薄膜由高阻态向低阻态转变, 高阻态对应 0, 低阻态对应 1.

关键词: p-nitrobenzonitrile (PNBN), 扫描隧道显微镜 (STM), 结构转变

PACC: 7360, 6855, 0779, 7130

1 引 言

纳米信息存储薄膜与技术的研究是纳米电子学的重要研究内容之一, 是纳米信息存储器件的基础. 有机材料由于其独特的优点, 比如合成方便、性能可控、价格低廉、成膜性好等, 在纳米信息存储方面受到研究者的青睐, 并取得了可喜的结果. 同时, 扫描隧道显微镜 (STM) 由于其在纳米加工方面所表现出的优越性而越来越多地应用于纳米信息存储的研究^[1-16]. STM 技术和有机薄膜材料相结合运用于纳米信息存储的一个成功的例子是 Ma 等利用 STM 在间硝基苯丙二腈 (m-NBMN) 和苯二胺 (DAB) 有机物复合薄膜上得到了直径是 1.3nm 的信息存储简单点阵, 对应密度高达 10^{15} Bit/cm², 在这一领域取得突破性进展^[17, 18]. 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^[19]. 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记录点阵, 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.

Gao 及其合作者用 STM 针尖在 NBMN-pDA 有机复合薄膜上实现了信息点的写入和擦除, 并采用 TEM 实验和理论计算对它的记录机制进行了研究, 间接证实了信息记录点的写入和擦除机理是薄膜在纳米尺度的晶体结构变化^[20]. 另外, 如果能在分子尺度上直接观察到信息记录点和非信息记录点之间的结构变化, 那么信息记录点的写入机制就能够得到直接证实. 为此, 我们制备了一种结构非常简单的单体有机薄膜对硝基苯腈 p-nitrobenzonitrile (PNBN), 通过 STM 技术在 PNBN 薄膜上进行信息记录点的写入, 借助 STM 图像直接观测到了信息点写入前后薄膜晶体结构的变化. 此外, 电流-电压 (I-V) 曲线也表明, 这种晶体结构的变化同时出现在薄膜表面和薄膜内部, 信息记录点写入前薄膜是高阻态, 而写入后是低阻态, 因而具有 0—1 信息存储特性.

2 实 验

采用真空热蒸发的方法制备 PNBN 单体有机薄膜材料, 所用基底是新解理的高定向裂解石墨

^{*} 国家自然科学基金(批准号 69890223)资助的课题.

[†] 通信联系人: hjgao@aphy. iphy. ac. cn

(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°C , 衬底温度是 25°C , 沉积时间为 5min. 薄膜厚度约为 20nm.

所用 STM 仪器是国产 CSTM9100, 工作环境是大气. STM 针尖是 0.25mm 的 Pt/Ir (80/20) 丝经机械剪切方法得到的. 在 STM 实验中, 虽然 PBNB 薄膜为高电阻态, 但是因为薄膜厚度仅有 20nm, 而 STM 针尖和薄膜表面的距离小于 1nm, 因此在几百毫伏偏压条件下就可产生足够大的 STM 电流以进行 STM 图像扫描. STM 图像扫描采用恒流模式. 信息点的写入是通过在 STM 针尖和 HOPG 衬底间施加一系列的电压脉冲来实现的. 进行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 $I-V$ 特性进行了测定.

3 实验结果及讨论

PBNB 的分子结构如图 1 所示. 它的分子结构式为 $\text{C}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4$, 其中 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$ 都是强的电子受体. 对这种结构简单的有机单体材料的存储特性的研究可以更好地理解其信息存储机制以及电子受体在存储中的作用.

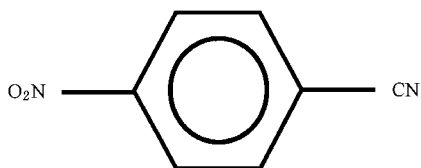


图 1 PBNB 的分子结构示意图

图 2 为 PBNB 单体有机薄膜的 TEM 形貌图. PBNB 呈纳米岛状生长, 形成一个个尺度为几百纳米的粒子. 对薄膜进行电子衍射分析, 在电子束轰击的初期观测到了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晶体结构的纳米粒子上完成的.

图 3 示出了 PBNB 薄膜的典型 STM 图像, 它清楚地表明 PBNB 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 的原子像结构的可能性. STM 实验观测到的 PBNB 分子有序结构与

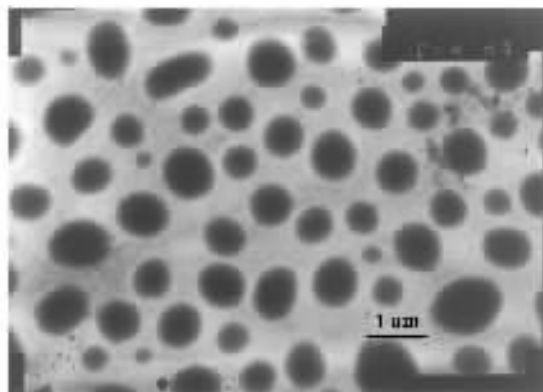


图 2 PBNB 单体有机薄膜的 TEM 形貌图

TEM 实验得到的薄膜为单晶结构这一结论一致.

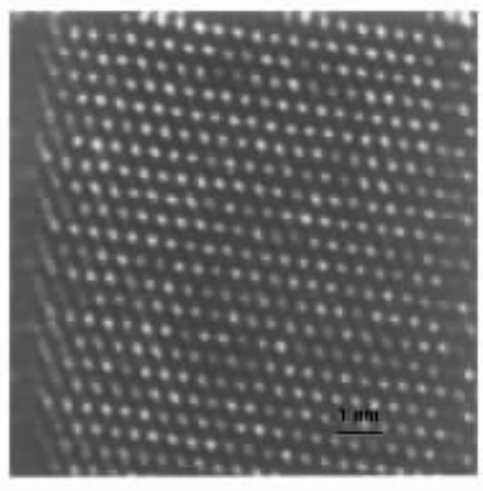


图 3 PBNB 单体有机薄膜的典型 STM 图像(扫描条件: $V_{\text{bias}} = 100\text{mV}$, $I_t = 0.1\text{nA}$)

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 4 所示. 图像中间最亮区域对应的即为信息记录点. 从图 4 可以清楚地看到, 非信息记录点区域具有清晰、规则、有序的 PBNB 分子排列; 而在信息记录点区域, 规则、有序排列的 PBNB 分子点阵变得杂乱无序. 这表明, 在信息记录点写入前后薄膜发生了局域结构变化. 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 针尖和样品之间质量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.

图 4 表明在施加电压脉冲后薄膜表面的有序排列的分子点阵发生了变化; 为了进一步探测在施加

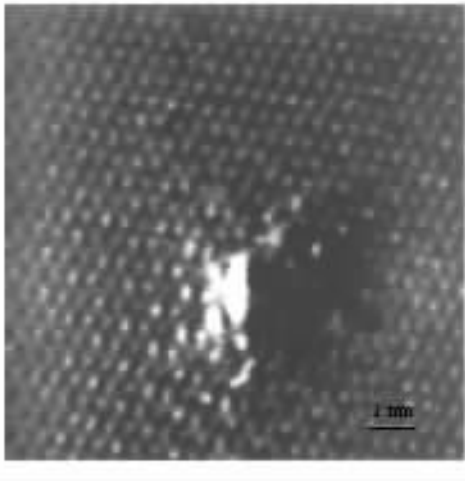


图4 PNBN 单体有机薄膜上进行信息记录点写入的 STM 图像(电压脉冲:4.4V,10ms,扫描条件: $V_{\text{bias}} = 300\text{mV}$, $I_t = 0.1\text{nA}$)

电压脉冲后薄膜内部的晶体结构是否也发生了有序到无序的变化,我们对信息记录点区域和非信息记录点区域的 $I-V$ 特性分别进行了测定,如图 5 所示.从 $I-V$ 曲线可以看出,薄膜中规则有序排列的非信息记录点区域和分子排列杂乱无序的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,二者具有明显的 0—1 信息存储特性.同时,我们也可以推断出,施加电压脉冲后,不仅在薄膜表面,而且在薄膜内部,都发生了从有序到无序的结构转变,因为如果结构变化只发生在薄膜表面,那么 $I-V$ 曲线不可能会有如此大的变化.因此,PNBN 单体有机薄膜的存储机制是规则排列的 PNBN 分子点阵在强电场作用下由有序向无序的转变,对应薄膜由高阻态向低阻态的转变.

对纳米信息存储机制的探明有助于它的进一步应用研究. 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^[20],但是并没有直接观察到这种结构变化.而我们通过 STM 直接观测到了由强电场作用引起的

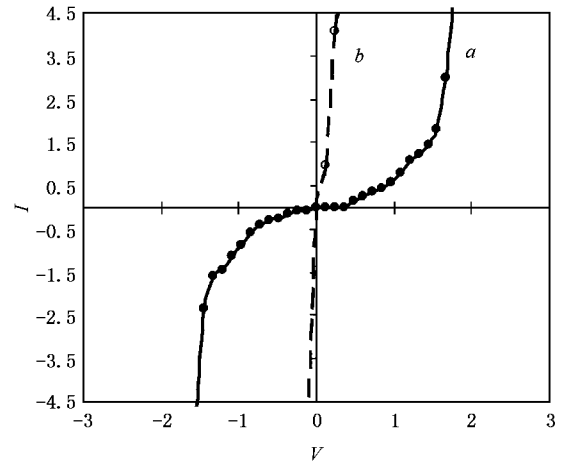


图5 PNBN 单体有机薄膜的 $I-V$ 曲线(曲线 a 对应非信息记录点区域,曲线 b 对应信息记录点区域)

纳米有机薄膜的晶体结构转变,正是这种薄膜由有序到无序的结构转变使得薄膜由高阻态向低阻态变化,实现信息记录点的写入.

值得说明的是实验中观测到的电压脉冲引起的晶体结构的转变并不是偶然发生的.当写入一个信息记录点后,把 STM 针尖移到另一位置进行下一个信息点的写入,仍然能够观测到这种现象. STM 实验中信息点的写入概率大于 90%.

4 结 论

采用 STM 技术在 PNBN 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,直接观测到了薄膜在分子尺度发生的局域结构转变.这种分子尺度的晶态向无序的结构转变使得薄膜的导电性质发生变化,从而实现信息记录点的写入.另外,由于制备的单体有机薄膜是尺度为几百纳米的一个个小岛,这种纳米尺度的单晶薄膜很难满足实际的信息存储.我们将对 PNBN 薄膜制备技术作进一步的改进,期望得到具有实际应用价值的大面积的单晶薄膜.

[1] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, B. S. Swartzentruber, *Nature*, **325** (1987) 419.

[2] H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 2418.

[3] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature*, **352** (1991) 600.

[4] Y. Hasehawa, Ph. Avouris, *Science*, **258** (1992) 1763.

[5] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science*, **268** (1995) 270.

[6] S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto, A. Kikukawa, A. Hirotsune, M. Terao, M. Yoshida, K. Fujita, S. Kammer, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 8082.

[7] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, *Phys. Rev.*, **B53** (1996) R7626.

[8] H. J. Gao, L. P. Ma, Y. L. Song, H. Y. Chen, Z. Q. Xue, S. J. Pang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15** (1997) 1581.

[9] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science*, **275** (1997) 1097.

- [10] L. P. Ma , W. J. Yang , S. S. Xie , S. J. Pang , *Appl. Phys. Lett.* , **73** (1998) 3303 .
- [11] Chong-yang Liu , A. J. Bard , *Chem. Mater.* , **10**(1998) 840 .
- [12] G. Binning , M. Despont , U. Drechsler , W. Haberle , M. Lutwyche , P. Vettiger , H. J. Mamin , B. W. Chui , T. W. Kenny , *Appl. Phys. Lett.* , **74**(1999) 1329 .
- [13] N. Li , T. Yoshinobu , H. Iwasaki , *Appl. Phys. Lett.* , **74**(1999) , 1621 .
- [14] S. Y. Chou , P. R. Krauss , P. J. Renstrom , *Science* **272**(1996) 85 .
- [15] D. X. Shi *et al.* , *Acta Physica Sinica* **50**(2001) 361(in Chinese)
[时东霞等 , *物理学报* **50**(2001) 361] .
- [16] D. X. Shi , Y. L. Song , H. X. Zhang , P. Jiang , S. T. He , S. S. Xie , S. J. Pang , H. J. Gao , *Appl. Phys. Lett.* **77**(2000) 3203 .
- [17] L. P. Ma *et al.* , *Acta Physica Sinica* **47**(1998) 1229(in Chinese)
[马立平等 , *物理学报* **47**(1998) 1229] .
- [18] L. P. Ma , Y. L. Song , H. J. Gao , W. B. Zhao , H. Y. Chen , Z. Q. Xue , S. J. Pang , *Appl. Phys. Lett.* **69**(1996) 3752 .
- [19] D. X. Shi , L. P. Ma , S. S. Xie , S. J. Pang , *J. Vac. Sci. Technol.* , **B18**(2000) 1187 .
- [20] H. J. Gao , K. Sohlberg , Z. Q. Xue , H. Y. Chen , S. M. Hou , L. P. Ma , X. W. Fang , S. J. Pang , S. J. Pennycook , *Phys. Rev. Lett.* , **84** (2000) 1780 .

STRUCTURAL TRANSITION IN ORGANIC THIN FILMS FOR NANOMETER SCALE DATA RECORDING *

SHI DONG-XIA¹⁾ BA DE-CHUN¹⁾ PANG SHI-JIN²⁾ SONG YAN-LIN³⁾ GAO HONG-JUN²⁾

¹⁾*Institute of Mechanical Engineering and Automation , Northeast University , Shenyang 110006 , China*

²⁾*Beijing Laboratory of Vacuum Physics , Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

³⁾*Institute of Chemistry & Center for Molecular Science , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

(Received 19 February 2001)

ABSTRACT

Nanometer scale data recording has been achieved on p-nitrobenzonitrile thin films using scanning tunneling microscopy. When a series of voltage pulse is applied between the STM tip and the highly ordered pyrolytic graphite substrate , structural transition at molecular scale has been observed directly for PNB thin films. The recording mechanism is attributed to local structural transition at molecular scale i. e. from a crystalline state to a disordered one. The former corresponds to a high electrical resistance and the latter to a low resistance.

Keywords : structural transition , nanometer-scale data recording , organic thin films , scanning tunneling microscopy (STM)

PACC : 7360 , 6855 , 0779 , 7130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69890223).

† To whom correspondence should be addressed hjgao@aphy.iphy.ac.cn