

研究快讯

有机单体 3-phenyl-1-ureidonitrile 薄膜 的超高密度信息存储*

时东霞¹⁾²⁾ 宋延林³⁾ 张昊旭¹⁾ 解思深¹⁾ 庞世瑾¹⁾ 高鸿钧¹⁾

¹⁾(中国科学院物理研究所凝聚态物理中心真空物理开放实验室,北京 100080)

²⁾(东北大学机械工程与自动化学院,沈阳 110006)

³⁾(中国科学院化学研究所分子科学中心,北京 100080)

(2000 年 8 月 16 日收到;2000 年 10 月 10 日收到修改稿)

采用扫描隧道显微镜 (STM) 在 3-phenyl-1-ureidonitrile (PUN) 有机单体薄膜上进行了超高密度信息存储的研究. 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, 在薄膜上写入了一个稳定的 5×6 信息点阵, 信息点的大小是 0.8nm. 电流-电压 ($I-V$) 曲线表明, 施加电压脉冲前后薄膜的导电性质发生了变化. 信息点的写入机制可能是强电场作用下引发的 PUN 分子的局域聚合, 从而导致薄膜由高电阻态向低电阻态转变.

关键词: 超高密度信息存储, 有机薄膜, 扫描隧道显微镜 (STM)

PACC: 7130, 7360, 0779, 8235

1 引 言

扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 在纳米尺度的表面加工方面表现出巨大的优越性, 因而被广泛应用于超高密度信息存储的研究^[1-11]. 有机材料由于价格便宜、合成方便、性能可控等特点, 而被越来越多地用作信息存储材料^[12-24], 例如有机复合材料 Cu_{7,7,8,8}-tetra-cyanoquinodimethane (Cu_{7,7,8,8}-TCNQ)^[2], Ag-toluylene 2,4-dicarbamidonitrile (Ag-TDCN)^[6], m-nitrobenzalmalonitrile/diaminebenzene (nr-NBMN/DAB)^[7-9] 和单体有机材料 N-3-nitrobenzylidene-p-phenylenediamine (NBPDA)^[25], 3-phenyl-1-ureidonitrile (PUN)^[26]. 从应用角度考虑, 超高密度信息存储薄膜应该是极少缺陷并具有纳米级平整度的晶态薄膜. 相对复合材料而言, 采用单体有机材料更易获得满足上述要求的薄膜. 因此, 我们选择了 PUN 材料来制备信息存储薄膜, 并利用 STM 在薄膜上写入了一个稳定的 5×6 信息存储点阵.

2 实 验

通过物理气相沉积方法把 PUN 材料沉积到新解理的高定向裂解石墨 (HOPG) 衬底上. 真空室中的本底真空度是 5×10^{-4} Pa, 沉积材料时的真空度控制在 8×10^{-4} Pa. 坩埚温度是 80, 衬底温度是 27, 沉积时间是 5min. 所得薄膜厚度约 10nm.

使用机械剪切方法得到的 Pt/Ir (80/20) 针尖, 利用在大气下工作的 STM (CSTM9100) 进行信息点的写入研究. 通过在 STM 针尖和 HOPG 衬底间施加一系列的电压脉冲进行信息点阵的写入. 另外, 还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. 进行图像扫描和信息点的写入时使用了同一针尖.

3 实验结果及讨论

PUN 的分子式是 $C_8H_7N_3O$, 它的分子结构如图 1 所示. PUN 是一种成膜特性比较好的有机材

*国家自然科学基金重大项目子课题 (批准号: 69890223) 资助的课题.

料,用 STM 对真空蒸镀得到的 PUN 薄膜进行形貌扫描,可以看出薄膜表面非常平整.这种较大面积的纳米尺度平整的薄膜为较大面积信息点阵的写入提供了可能.

通过在 STM 针尖和 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,每施加一个电压脉冲写入一个信息记录点,电压脉冲是 4V, 10ms. 图 2 是在 PUN 薄膜上写入的 5×6 的信息记录点阵,每一个亮点对应一个信息记录点.这个 5×6 的信息记录点阵非常稳定,在两个小时的连续扫描过程中没有发生可观察到的变化.

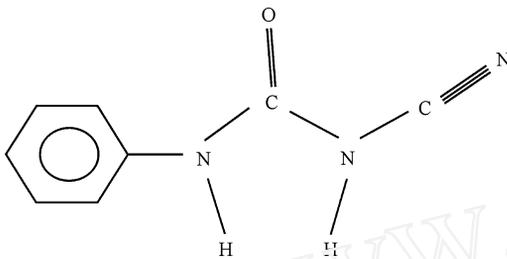


图 1 PUN 的分子结构示意图

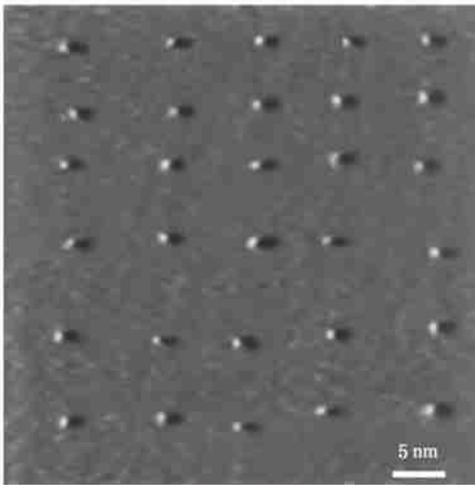


图 2 施加电压脉冲在 PUN 薄膜上得到的 5×6 信息存储点阵(电压脉冲(针尖) 4.0V,10ms. 扫描条件 $V_{\text{bias}} = 0.8\text{V}$, $I_{\text{ref}} = 0.3\text{nA}$. 扫描模式:恒高)

此外,我们还用 STM 测定了施加电压脉冲前后薄膜的 $I-V$ 特性,如图 3 所示,曲线 a 对应信息记录点区域;曲线 b 对应非信息记录点区域.可见,施加电压脉冲前薄膜是高电阻态,施加电压脉冲后薄膜处于低电阻态.因此,信息点的写入是由于薄膜导电特性的变化引起的.

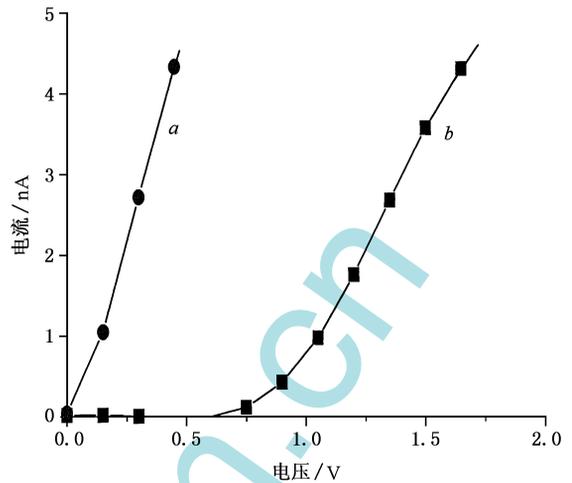


图 3 施加电压脉冲前后薄膜的 $I-V$ 曲线(曲线 a 对应信息记录点区域;曲线 b 对应非信息记录点区域)

PUN 薄膜呈现绝缘体特性,但其厚度只有 10 nm 左右.这样 STM 针尖和衬底表面距离非常近,只要施加很小的偏压即可产生接近 GV/m 级的局域强电场,降低并减薄其间的势垒,允许隧道电流通过,从而利用 STM 进行观测.

PUN 的分子结构是 $\text{C}_6\text{H}_6\text{-NH-CO-NH-C}\equiv\text{N}$ (见图 1),其中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键包含一个 σ 键和两个 π 键.而 π 键不稳定,在外部作用下有可能发生断裂,并引发 PUN 单体分子间的聚合.在薄膜制备的过程中发现当 PUN 材料被快速加热至 110 $^\circ\text{C}$ 时就有这种现象发生.当我们在针尖和衬底间施加电压脉冲时,本已接近 GV/m 级的局域强电场进一步增强,当其超过引发 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键中 π 键断裂的临界值, π 键就有可能发生断裂,断裂了 π 键的 PUN 分子可以聚合,形成结构更稳定的导电聚合链,从而实现信息点的写入.上述讨论指出了在 PUN 单体薄膜上进行信息点写入的可能机制,以后我们将试图利用导电的 AFM 针尖在微米级的区域上改变薄膜的状态并进行光谱表征,再配合理论模拟进一步阐明其记录机制.

另外,在施加电压脉冲时,强电场作用下可能引起 STM 针尖和样品之间发生质量转移,从而使得 STM 图像在对应区域发生变化,例如产生一亮点.但是 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.而实验中得到的信息记录点非常稳定,在两个小时的连续扫描过程中没有发生可观察到的变化,信息点的形成主要是具有电学双稳态特性的

PUN 薄膜的微观电导性质的改变引起的。

同时,为确证信息点的写入与 HOPG 衬底无关,我们作了以下实验:首先对信息点区域扫描,但未获得 HOPG 的原子像;然后在信息记录点区域施加一个 5V,20ms 的电压脉冲,使之成为凹陷区,再多次扫描此区域,最终得到平坦表面,在此表面可得到 HOPG 的原子像。可见,实验中得到的信息记录点是薄膜本身导电性质的变化引起的。

4 结 论

利用 PUN 薄膜的电学双稳态特性,通过在

STM 针尖和 HOPG 衬底之间施加电压脉冲引起 PUN 薄膜的微观电学性质发生变化实现信息记录点的写入,信息点点径是 0.8nm。I-V 特性曲线表明信息存储区域是低电阻态,而非信息存储区域是高电阻态。信息记录点非常稳定,它的存储机理可能是电压脉冲引起薄膜局域聚合,使其由高阻态向低阻态转变。

- [1] H.J.Mamin,P.H.Guethner,D.Ru gar, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990),2418.
- [2] M.Matsumoto,Y.Nishio,H.Tachibana,T.Nakamura,Y. Kawabata,H.Samura,T.Na gmura, *Chem. Lett.*, (1991), 1021.
- [3] A.Sato,Y.Tsukamoto, *Nature*, **363**(1993),431.
- [4] S.Hosaka,S.Hosoki,T.Hase gawa,H.Ko yanagi,T.Shintani, M.Mi yamoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13**(1995),2813.
- [5] H.Kado,T.Tohda, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995),2916.
- [6] H.J.Gao,D.W.Wan g,N.Liu,Z.Q.Xue,S.J.Pan g, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996),1349.
- [7] L.P.Ma,Y.L.Son g,H.J.Gao,W.B.Zhao,H.Y.Chen,Z.Q. Xue,S.J.Pan g, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996),3752.
- [8] L.P.Ma et al., *Acta Physica Sinica*, **47**(1998),1229 (in Chi - nese) [马立平等,物理学报,**47**(1998),1229].
- [9] H.J.Gao,K.Sohlber g,Z.Q.Xue,H.Y.Chen,S.M.Hou,L.P. Ma,X.W.Fan g,S.J.Pan g,S.J.Penn ycook, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000),1780.
- [10] D.M.Kolb,R.Ullmann,T.Will, *Science*, **275**(1997),1097.
- [11] H.Kado,T.Tohda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(1997),523.
- [12] H.J.Gao,Z.Q.Xue,S.J.Pan g,TowardMolecularElectronics UsinganIonizedClusterBeamDe positionMethod,in:Electrical andOpticalPol ymerS ystem (editedb yDonaldL.Wise,Pub - lishedb yMarcerDekker,Inc.NewYork.Basel.Hon gKon g, 1998),p.729.
- [13] Z.Q.Xue,H.J.Gao,S.J.Pan g,Or ganicCom plexThinFilms forUltrahi ghDensit yDataStora ge,PhotonicPol ymerS ystem: Fundamental,Methods,andA pplication (editedb yDonaldL. Wise,Publishedb yMarcerDekker,Inc.NewYork.Basel.Hon g Kong,1998),p.895.
- [14] H.J.Gao,Z.Q.Xue,Q.D.Wu,S.J.Pan g, *J. Vac. Sci. Tech - nol.*, **B13**(1995),1242.
- [15] H.J.Gao,Z.Q.Xue,S.J.Pan g, *Chem. Phys. Lett.*, **272** (1997),457.
- [16] Z.Q.Xue,H.J.Gao,W.M.Liu,S.J.Pan g,Q.D.Wu, *Surface Review and Letters*, **3**(1)(1996),1029.
- [17] H.J.Gao,Z.Q.Xue,Q.D.Wu,S.J.Pan g, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996),2192.
- [18] H.J.Gao,L.P.Ma,Y.L.Son g,H.Y.Chen,Z.Q.Xue,S.J. Pang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15**(1997),1581.
- [19] H.J.Gao,H.X.Zhan g,Z.Q.Xue,S.J.Pan g, *J. Mater. Res.*, **12**(1997),1942.
- [20] H.J.Gao,J.Canri ght, .Sandler,Z.Zhan g,Z.Q.Xue,Q.D. Wu,S.J.Pan g, *Fractal*, **4**(1998),337.
- [21] .Sandler,J.Canri ght,H.J.Gao,S.J.Pan g,Z.Q.Xue,Z. Zhang, *Phys. Rev.*, **E58**(1998),6015.
- [22] .Sandler,J.Canri ght,Z.Zhan g,H.J.Gao,Z.Q.Xue,S.J. Pang, *Phys. Lett.*, **A245**(1998),233.
- [23] H.J.Gao,Z.Q.Xue,Q.D.Wu,S.J.Pan g, *J. Mater. Res.*, **9** (1997),2216.
- [24] K.Nakamura,H.Ko yanagi,S.Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998),2271.
- [25] L.P.Ma,W.J.Yan g,Z.Q.Xue,S.J.Pan g, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998),850.
- [26] L.P.Ma,W.J.Yan g,S.S.Xie,S.J.Pan g, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998),3303.

ULTRAHIGH-DENSITY DATA STORAGE ON AN ORGANIC MONOMER 3-PHENYL-1-UREIDONITRILE THIN FILM *

SHI DONG-XIA¹⁾ SONG YAN-LIN²⁾ ZHANG HAO-XU¹⁾ XIE SI-SHEN¹⁾ PANG SHI-JIN¹⁾ GAO HONG-JUN¹⁾

¹⁾ (Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²⁾ (Institute of Chemistry & Center for Molecular Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received August 2000; revised manuscript received October 2000)

ABSTRACT

Ultra-high-density data storage on a 3-phenyl-1-ureidone nitrile (PUN) thin film was performed using scanning tunneling microscopy. The recorded marks of 0.8 nm diameter were obtained when voltage pulses of 4 V for 10 ms were applied between the STM tip and highly ordered pyrolytic graphite substrate. The current-voltage relations at the local regions of the films indicate that the recorded regions are conductive and the unrecorded regions are in a high impedance state. A possible mechanism of this data storage was suggested and discussed.

Keywords: Ultra-high-density data storage, Organic thin film, Scanning tunneling microscopy

PACC: 7130, 7360, 0779, 8235

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