

自组装有机分子薄膜的可逆超高密度信息存储*

温永强¹ 宋延林^{1,†} 高鸿钧²

(1 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室 北京 100080)

(2 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

摘要 信息技术的迅速发展对信息存储密度提出了越来越高的要求. 采用自组装方法研究了有机分子 4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯 (4'-cyano-2,6-dimethyl-4-hydroxy azobenzene) 的成膜特性. 通过在扫描隧道显微镜的针尖和基底之间加脉冲电压在薄膜上进行信息点的写入, 得到了直径为 1.8 nm 的信息点, 并分析了信息点形成的机理.

关键词 有机薄膜 超高密度信息存储 STM 自组装

Reversible ultrahigh density data storage on a self-assembled organic thin film

WEN Yong-Qiang¹ SONG Yan-Lin^{1,†} GAO Hong-Jun²

(1 Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The explosive increase of information has created a great demand for higher densities of information storage. We describe the preparation of a thin film of the organic molecule 4'-cyano-2,6-dimethyl-4-hydroxy azobenzene by a self-assembly method. By applying a pulsed voltage between a scanning tunneling microscope tip and the substrate we realized ultrahigh density data storage on this organic film, and recorded information dots 1.8 nm in diameter. The mechanism of the recording is also analyzed.

Keywords organic thin film, ultrahigh density data storage, scanning tunneling microscope, self-assembly

随着信息时代的到来,信息量以惊人的速度增长,当前的存储技术已经远不能满足信息社会发展的需求. 信息技术发展要求研制出具备超高的存储密度、超快的读、写速率、长的存储时间以及可反复读、写等特点的新一代存储器件. 各国科学家为此进行了不懈的探索和研究^[1-4]. 这些研究工作主要是围绕存储技术和存储材料两方面进行的,并且二者的发展紧密相关. 具有原子分辨能力和纳米加工能力的扫描探针显微技术的发明,为实现超高密度信息存储提供了新的途径,成为一种有潜力的存储新技术^[5-7]. 在存储材料的研究中,有机材料由于易加工、价格便宜、具有特定的光、电响应特性、分子结构和相应的性能可控等特点而越来越多地被应用于信息存储的研究. 近年来,基于扫描探针显微技术

(SPM)的有机存储介质的研究得到了快速发展.

尽管基于 SPM 信息存储的研究已经取得了很大发展,得到了最小直径为 0.6 nm 的信息点^[8],但是更高技术上的要求也随之产生,如:低的误码率,高的存储速度、稳定的存储时间等. 这不仅给存储技术和手段的发展带来新的挑战,也对存储介质提出了更高的要求. 高质量功能薄膜的制备成为实现超高密度信息存储的一个关键. 组成存储介质的分子应容易制备出规整有序排列的薄膜,有较大范围无缺陷的表面. 近年来蓬勃发展的自组装技术和超

* 国家自然科学基金(批准号 60601027, 50625312, 20421101)和国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB806200)资助项目
2006-09-08 收到

† 通讯联系人. Email: ylsong@iccas.ac.cn

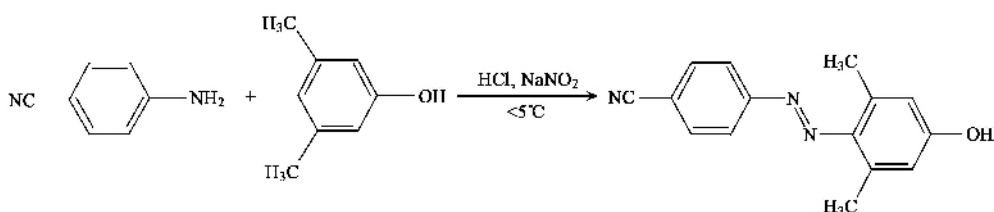


图1 4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯的合成

分子体系为设计新的有机功能材料提供了广阔的空间,被视为分子电子学中极有前途的发展方向^[9]。

在以往的研究中,我们应用扫描隧道显微镜(STM)对超分子CT(TADDOL-Coumarin,即 complexes of (2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyldioxolane-4,5-dimethanol) and coumarin)有机薄膜进行了超高密度信息存储研究^[10]。由于CT超分子体系缺少响应性基团,脉冲电压引起的信息写入是不可逆的。本文进一步设计了一种新的有机分子4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯(4'-cyano-2,6-dimethyl-4-hydroxy azobenzene)^[11]。该分子两端分别含有羟基和氰基,分子间并可以产生氢键作用而有利于组装。实验中我们得到了较大面积的平整晶态薄膜,并利用STM在此薄膜上实现了纳米信息点的写入,并实现了信息的可逆存储。对存储机理的研究表明,分子间推拉电子基团间的电荷转移是信息点形成的原因。

4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯按照文献^[12]的方法合成得到(见图1)。用核磁(¹H NMR、和¹³C NMR)、质谱(SEI-MS)、元素分析和红外光谱对化合物进行了表征。采用溶液滴膜的方法制备其薄膜,基底为高定向裂解石墨(HOPG)。通过调节混合溶液的组分、比例以及浓度,控制薄膜的质量和厚度。在浓度为 5.0×10^{-5} mol/L的甲苯和氯仿(5:1)的混合溶剂中,溶解4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯,室温下当溶剂缓慢挥发后,得到有机晶体薄膜。红外光谱分析结果表明,薄膜的化学组成与晶体的化学组成是一致的。

我们利用原子力显微镜(SolverP47)、电镜(Seiko Instruments SPI 3800N)和透射电子显微镜(HITACHI H-8100)对薄膜的形貌和结构进行了研究。从薄膜的表面形貌看,该有机分子在石墨表面形成了平整的薄膜。薄膜的选区电子衍射得到了明亮的衍射斑点,表明薄膜高度结晶的状态。这样的分子有序排列的大面积有机晶体薄膜是实现超高密度信息稳定存储的基础。我们进一步利用STM研究了分子

在石墨表面的堆积排列情况。对其分子像的研究表明,分子在石墨表面形成规整的排列。通过对其排列周期和单晶结构的比较分析,我们得到了该有机分子在石墨表面堆积排列方式(如图2所示)。分子在基底表面的自组装与分子的化学结构以及分子之间、分子和基底之间的相互作用紧密相关,不同的基底材料可能导致不同的自组装过程和结构^[13]。从实验结果来看,分子苯环平面与石墨表面基本平行,这样可以大大增加分子与石墨表面的吸附面积,增强分子与石墨表面的范德瓦耳斯作用力。同时,通过分子之间的氢键相互作用,以及分子之间面对面的 $\pi-\pi$ 相互作用等的协同作用,使有机分子在石墨表面上排列形成了高度有序的结构。其中一分子4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯的腈基与另一分子的羟基之间的分子间氢键形成首尾相连的形式,这是一种相对较强的作用力,这种作用力对有序薄膜的形成起了重要作用。如图2所示,由于分子中含有较强的电子给、受体,相邻的上下两层分子之间采取了反平行的方式排列。

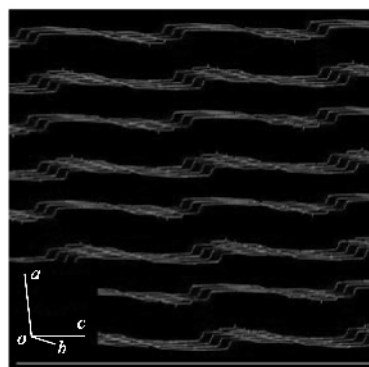


图2 4'-氰基-2,6-二甲基-4-羟基偶氮苯分子在石墨表面的堆积排列形式

选择薄膜的平整区域用于信息存储实验,采用Solver P47扫描隧道显微镜通过在针尖和基底间加脉冲电压的方法进行信息点的写入。针尖使用碱液腐蚀的钨丝针尖,工作环境为大气条件。图3是在晶体薄膜上写入的典型的信息点图案,图像中每一

个亮点对应一个信息记录点. 图 3 (a) 中所示的是由 6 个信息点组成的英文字母“y”字样的信息点图案, 在 STM 针尖和 HOPG 衬底之间施加的电压脉冲为 $+2.6\text{ V}$, 3.0 ms . 信息点的平均直径为 1.8 nm . 实验中发现, 这些信息记录点非常稳定, 在持续的扫描过程中没有发生明显的变化. 进一步的实验表明, 当脉冲电压幅值大于阈值 $+2.6\text{ V}$ 时, 信息点写入的成功率几乎为 100% , 而且随着脉冲电压的幅值升高, 信息点的大小不断增大. 当对信息点区域施加反向电压时, 信息点可以被擦除 (图 3 (b)、3 (c)), 再施加超过阈值的正向电压, 可以重新写入信息点 (图 3 (d)).

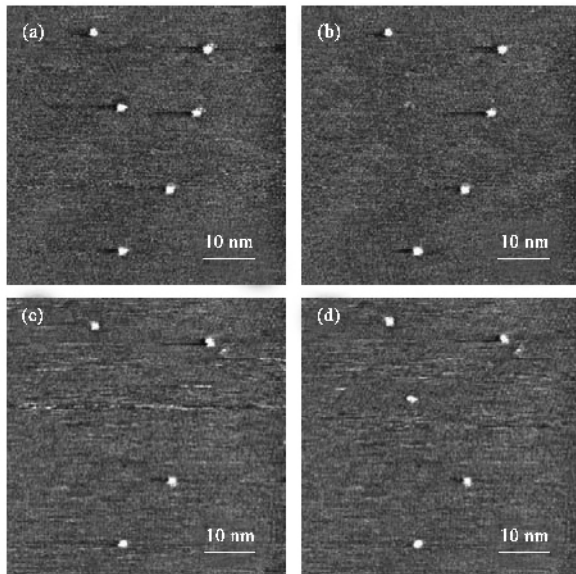


图 3 施加脉冲电压得到的信息点图案的 STM 图像 (a) 由 6 个信息点组成的“y”字母 (b)、(c) 分别为擦除一个、两个信息点的图像 (d) 重新写入一个信息点的图案

信息点写入的影响因素相当复杂, 涉及到分子的结构、物理化学性质以及其他外在条件的影响. 我们对薄膜存储信息前后的局域 $I-V$ 特性进行了测量. 研究表明, 未施加脉冲电压的区域, 薄膜在低电压区域是高阻态, 当电压达到其阈值时, 薄膜转变为

低阻态. 即施加脉冲电压后, 薄膜发生了导电状态的转变. 为了进一步研究存储点形成的机理, 我们对该分子的薄膜施加宏观电场. 研究同样表明: 薄膜存在高阻和低阻两种稳定的导电状态. 当对薄膜施加相反方向的电场时, 这两种状态可以发生转变. 用 Hitachi U4100 光谱仪对施加电场前后的薄膜紫外光谱的研究结果显示, 施加电压后的紫外光谱在长波方向出现了两个新的吸收峰. 由于分子既含有强的电子给体 $-OH$, 又含有强的电子受体 $-C \equiv N$, 使得电子可以在一定的外场作用下, 发生电荷离域. 我们考虑电荷转移可能是引起薄膜导电性质变化的原因. 考虑到分子内的电荷转移的稳定性较差, 而实验证明写入的信息点非常稳定. 我们认为有机薄膜信息存储的机理是分子之间的电荷转移^[14]. 随着研究的进一步深入, 通过功能分子的结构设计实现自组装功能薄膜的制备将会呈现更为广阔的发展前景.

参 考 文 献

- [1] Vettiger P *et al.* IBM J. Res. Develop. ,2000 ,44 :323
- [2] Fujita W ,Awage K. Science ,1999 ,286 :261
- [3] Sato A ,Tsukamoto Y. Adv. Mater. ,1994 ,6 :79
- [4] Kim K Y ,Lee B. Opt. Lett. ,2001 ,26 :1800
- [5] Sato A ,Momase S ,Tsukamoto Y. J. Vac. Sci. Technol. ,1995 ,B13 :2832
- [6] Nishimura T ,Iyoki M ,Sadayama S. Ultramicroscopy ,2002 ,91 :119
- [7] Binnig G ,Despont M ,Drechsler U *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1999 ,74 :1329
- [8] Shi D X ,Song Y L ,Gao H J *et al.* Adv. Mater. ,2001 ,13 :1103
- [9] Dediraju G R. Nature ,2001 ,412 :397
- [10] Wen Y Q ,Wang J X ,Hu J P *et al.* Adv. Mater. ,2006 ,18 :1983
- [11] Wen Y Q ,Song Y L ,Jiang G Y *et al.* Adv. Mater. ,2004 ,16 :2018
- [12] Haghbeen K ,Tan E W. J. Org. Chem. ,1998 ,63 :4503
- [13] Barth J V ,Weckesser J ,Cai C *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. ,2000 ,39 :1230
- [14] Lopatin D V ,Rodaev V V ,Umrikhin A V *et al.* J. Mater. Chem. ,2005 ,15 :657