

超高密度电学信息存储研究进展*

姜桂元¹ 温永强¹ 吴惠萌¹ 元文芳¹ 商艳丽¹ 高鸿钧² 宋延林^{1, †}

(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纳米物理与器件实验室 北京 100080)

摘要 21世纪是经济信息化、信息数字化的高科技时代,信息的爆炸式增长及电子器件持续微型化的要求需要不断研究和开发更高存储密度、更快响应速度、更长存储寿命及可反复读、写的材料和器件。在纳米/分子尺度上实现存储功能的超高密度信息存储已成为当前信息领域一个倍受关注的研究热点。本文从存储材料和技术角度介绍了基于电学双稳态的超高密度信息存储最新研究进展。

关键词 超高密度信息存储, 纳米/分子电子学, 扫描探针显微镜

Progress in ultrahigh density electrical information storage

JIANG Gui-Yuan¹ WEN Yong-Qiang¹ WU Hui-Meng¹

YUAN Wen-fang¹ SHANG Yan-Li¹ GAO Hong-Jun² SONG Yan-Lin^{1, †}

(1 *Organic Solids Laboratory, Institute of Chemistry & Center for Molecular Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(2 *Nanoscale Physics & Devices, Institute of Physics & Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract The 21 century is an era of high technology with information-based economy and digitized information. The explosive increase of information and the miniaturization of electronic devices demand new recording technologies and materials that combine high density, fast response, long retention time and re-writing capability. Ultrahigh density data storage at the nanometer/molecular-scale based on electrical bistability has attracted great attention in recent years. The latest progress in this field is reviewed from the viewpoint of recording material and technology. Future research and development of ultrahigh density data storage is also discussed.

Keywords ultrahigh density data storage, nano/molecular-electronics, scanning probe microscope.

1 引言

21世纪是经济信息化、信息数字化的高科技时代,信息的爆炸式增长及电子器件持续微型化的要求需要不断研究和开发更高存储密度、更快响应速度、更长存储寿命及可反复读写的材料和器件。所谓超高密度是指信息存储密度 $> 10^{12}$ bit/cm²(对应信息点的直径在 10 nm 以下),与目前市售一般存储密度 10^6 bit/cm² 的器件相比,其信息存储能力是惊人的。超高密度信息存储作为纳米电子学的一个重要研究内容,将为未来信息技术的发展奠定理论和

技术基础。超高密度信息存储的发展依赖于存储技术和存储材料的发展。在存储技术上,以扫描隧道显微镜/原子力显微镜 (STM/AFM) 为代表的扫描探针显微 (SPM) 技术不仅可以进行原子级表面形貌观察,而且可以进行原子操纵和对样品表面进行纳米加工或修饰,使其成为超高密度信息存储研究中的有力工具。在存储材料方面,有机材料由于来源广泛,具有可根据需要进行分子设计、能从分子水平上

* 国家自然科学基金(批准号:50173028, 90201036, 20421101) 资助项目

2005-11-11 收到初稿 2006-04-12 修回

† 通讯联系人 Email: ylsong@iccas.ac.cn

组装,便于成型加工及其功能基团对电的良好响应特点,被认为是适用于纳米尺寸和分子水平超高密度信息存储的材料. 本文将从材料和技术两个角度对这一研究领域的最新进展进行综述.

2 超高密度电信息存储材料研究进展

用于超高密度电学信息存储的材料首先要具有电学双稳:即在电场作用下,具有“0”、“1”两种可以区分的稳定状态,另外还需要有易于成膜的特性. 因而设计制备具有优异电学特性、良好成膜性和稳定性的材料并探讨这些材料的导电性转变机理一直是超高密度信息存储的一个主要研究内容. 下面根据材料的存储机理不同进行讨论.

2.1 电荷转移引起的导电性转变^[1]

由电荷转移特性而形成电学双稳态的有机材料是超高密度电信息存储应用较多的一类. 从研究初期的有机金属复合物到全有机复合薄膜直至单一的有机材料,人们对于具有电荷转移特性的有机分子的成膜性、稳定性及如何提高其双稳态特性方面取得了很大的进步.

我们研究小组曾设计制备了全有机的 NBMN/DAB(图1)复合薄膜,成功地写入尺寸为 1.3 nm 的记录点^[2]. 该材料的设计思想为:m-NBMN 分子中含有强吸电子基—C≡N 和—NO₂, p-DAB 分子中有强给电子基团—NH₂, 在外电场的的作用下,发生分子间电荷转移,呈现电学双稳态.

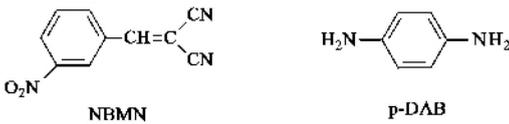


图1 NBMN 和 p-DAB 的分子结构式

Yang 等^[3]也利用有机复合薄膜在电学信息存储领域开展了一系列的工作. 该小组将有机给体 TTF、有机受体 PCBM 分散到聚苯乙烯 (PS)(图2)中,采用溶液旋涂的方法得到符合电信息存储需要的薄膜,并将其做成金属/有机薄膜/金属结构的存储器件. 该器件展示了良好的电学双稳特性. 施加 5V 电压,器件由“关”(高阻态)变成“开”(低阻态),实现信息写入,然后用 1V 的电压读出信息,再用 -9V 的电压将信息擦除. 器件的开关转变速度相当快(< 100ns),并且这种转变可由电压脉冲进行

精确控制,开关数次后输出信号无任何衰减,且双稳态中的任何一种状态都能保持较长时间(> 12 小时). 读-写-擦循环及双稳态保持时间测试表明该器件满足二进制信息存储的基本要求.

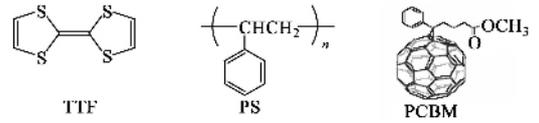


图2 TTF(左), PS(中)及 PCBM(右)的分子结构式

作为电信息存储的介质要求是大面积的规整薄膜,在多组分的有机复合体系中,不同组分在薄膜中很难均匀分布,得到的薄膜往往含有较多缺陷. 缺陷的存在会对材料的性能造成很大影响. 为此设计了 NBPDA(图3)^[4],其分子中存在电子给体和电子受体,可以形成有序的薄膜,并且在其薄膜上实现超高密度信息存储. 但在 NBPDA 体系中,—NH₂ 不够稳定. 从材料的成膜性和稳定性出发,我们进一步设计合成了有机分子 N,N-dimethyl-N'(3-nitrobenzylidene)-p-phenylenediamine(DM-NBPDA)(图3)^[5,6],—NH₂ 被—N(CH₃)₂ 取代,由于—CH₃ 的保护作用,DMNBPDA 要比 NBPDA 更稳定. 而且,DMNBPDA 中—N(CH₃)₂ 是比—NH₂ 更强的电子给体,控制成膜条件可得到层状生长的有序薄膜. 通过在 STM 针尖和 HOPG 衬底之间施加电压脉冲的方法在 DMNBPDA 薄膜上实现纳米尺寸信息点的写入,信息点径达 1.1 nm^[6],对应信息存储密度 > 10¹³ bits/cm².

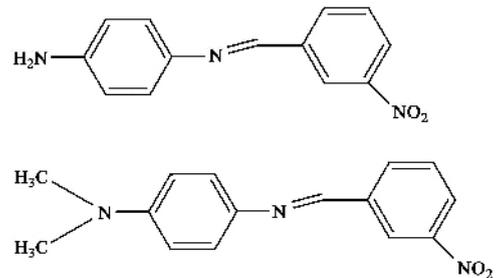


图3 NBPDA(左)及 DMNBPDA(右)的分子结构式

电荷转移分为分子内及分子间电荷转移,由分子间电荷转移形成的电学双稳态较分子内更稳定,从而更有利于电信息存储. 研究结果表明,分子间电荷转移的效率在很大程度上依赖于分子结构及其在薄膜中的排列方式,因而设计具有优异成膜性、稳定性及良好的电荷转移特性的有机分子是电信息存储

的一个研究热点. 我们的研究主要集中在如何得到更加有序的电荷转移有机物薄膜, 以期更加有效地通过外电场诱导电荷转移来实现电学双稳态. 我们和瑞士苏黎世理工学院的 F. Diederich 教授合作设计了刚性分子 1,1,2-三氰基-2-[(4-二甲氨基-苯基)乙炔]乙烯 (TMEE) (图 4(a)) 分子, 该分子在气相沉积过程中能保持取向, 并通过分子中强的吸电子基团和供电子基团的极性作用而得到有序的晶态薄膜. 在薄膜中, 分子通过 π 堆积形成给体、受体反平行排列的结构. 在薄膜上可以用 STM 针尖写入约 2.1 nm 的信息点(图 4(b)). 进一步实验和理论研究结果发现, 信息点的产生来源于外压诱导的分子间电荷转移导致的导电性的改变, 而薄膜中分子的有序反平行排列则有利于这种电荷转移^[7].

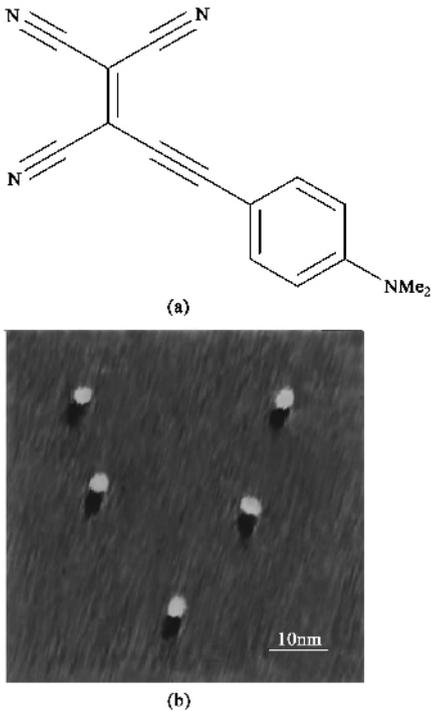


图 4 (a) TMEE 分子结构 (b) 通过 STM 针尖在 TMEE 薄膜表面施加电压脉冲形成的由五个信息点组成的字母“v”, 信息点平均直径 2.1 nm (扫描条件: $V_{\text{bias}} = 0.34 \text{ V}$, $I_t = 0.06 \text{ nA}$ 扫描模式是恒高模式)

聚合物材料以其良好的化学稳定性、机械稳定性及易加工性受到广泛的关注, 含有给体、受体单元的聚合物材料也被认为是有应用前景的电学信息存储材料. Kang 等^[8]利用共聚物 PKEu (图 5) 为存储介质, 其中 $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{VBA})\text{phen}$ 为电子受体单元, NVK 为电子给体单元. 并将其制备成金属/聚合物

薄膜/金属三明治结构. 两电极施加 4V 电压后, 材料由低阻态变为高阻态, 对应信息的写入. 施加 -2V 的电压可恢复其低阻态, 此过程对应信息的擦除. 此外该器件展示了高的开关比 (10^4), 快的转变时间 ($< 10 \mu\text{s}$) 及高的读出稳定性. 连续读出 10^6 循环后, 器件的读出信号未显示任何衰减. 显示出聚合物材料在电信息存储领域的应用前景.

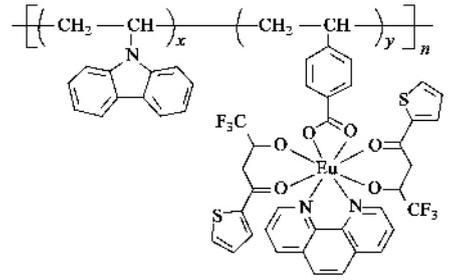


图 5 共聚物 PKEu 的分子结构式, 其中左边 x 部分 NVK 为电子给体单元; 右边 y 部分 $\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{VBA})\text{phen}$ 为电子受体单元

2.2 分子构型变化引起的导电性转变

分子的导电性与其化学结构、电子结构密切相关, 因而改变分子的构型, 分子的电学性质也可发生相应的改变. 一个典型的例子来源于 Dulic 等的工作^[9]. 他们将两个端基为巯基的二芳基乙烯组装到两个金电极上, 在光照情况下对分子的吸收和导电性进行监测. 二芳基乙烯是一种典型的光致变色材料, 在光照下具有两种稳定的构型. Dulic 的研究表明, 在可见光照射下, 二芳基乙烯分子的闭环体发生开环反应变为开环体, 分子的吸收发生相应的蓝移. 在导电性上, 分子由导电态变为绝缘态. 这个例子证明, 通过改变分子的构型, 可改变分子的电子共轭结构, 从而使分子的导电性发生改变.

Branda 等^[10,11]发现某些特定结构的光致变色二芳基乙烯同时也具有电致变色的性质. 研究结果表明, 当二芳基乙烯参与开闭环成键的两个噻吩环上的碳原子连接芳香环时, 此时闭环体二芳基乙烯能够发生电化学开环反应; 当两个碳原子连接的是甲基时, 此时开环体可发生电化学闭环反应. 需要指出的是, 上述结论是基于溶液的实验结果得出的, 而固态下类似的现象还未见报道.

Tsujioka 等^[12]报道了一种基于给体、受体的二芳基乙烯为活性介质的存储器件. 研究发现, 含有给体、受体的二芳基乙烯闭环体在电压作用下, 分子可发生开环反应. 相应器件的导电性变弱, 此时可实

现信息的写入,紫外光诱导分子由开环体变为闭环体,导电性恢复,完成信息的擦除.他们将这种分子在电场作用下的构型变化归结为电子模式以区别于光子模式.在电子模式中,载流子的注入与激发是经过分子的空穴与电子“遭遇”形成的,产生类似于光激发的激发态(即电子处于最低未占据轨道,空穴处于最高占据轨道),于是分子发生开环反应.

最近,中科院物理研究所与化学研究所合作在超分子 Rotaxane 实现了超高密度信息存储^[13].在 Rotaxane 分子中,环的移动可造成可逆的分子开关,同时伴随着导电性的可逆变化.利用 LB 膜方法得到其固态薄膜并测试其 $I-V$ 曲线.结果表明,薄膜开始时处于高阻态,当电压升到一定值后,薄膜的导电性产生跃迁,由高阻态变为低阻态.继续扫描,低阻态可长时间保持.电压反向扫描,薄膜初始时处于低阻态,当负压增大到一定值之后,电流开始变小,薄膜恢复至最初的高阻态.在此基础上,利用 STM 在 Rotaxane 薄膜上实现了纳米尺度的信息点的写入.

2.3 基于氧化还原的导电性转变

进行分子尺度电信息存储的另一种思路是将具有氧化还原活性的分子组装在导电基底上.在电压驱动下,分子由于发生氧化还原反应而引起导电性的变化,根据导电性的不同,完成信息的写入和读出.这种信息的写入与读出是在大气环境下以电的方式进行的,其存储密度取决于分子的氧化还原态的个数,分子的氧化还原态越多,对应可实现的存储密度就越大.由于分子对氧化还原电势的响应非常灵敏,所以对应存储的读写能耗相当低. Lindesy 等^[14,15]在研究氧化还原体系作为电存储材料方面开展了一系列的工作.在众多的氧化还原体系中,卟啉类分子是一种性质突出的电信息存储材料,其优点在于:首先,卟啉分子可提供三种氧化还原态,中性态、一价态及二价态,并且这三种状态可进行可逆的电化学转换,从而可实现可逆的电信息存储;其次,由于信息存储在不同的氧化态上,因而可利用卟啉类分子实现多位信息存储,可提供更高的信息存储密度;再者,卟啉的氧化还原电势可由其中心的配位金属及周围的侧基灵活调控.对于此类材料能否应用的一个关键就是电荷的保持时间,研究表明,通过改变卟啉与基底间连接单元的结构与长短就可对电荷保持时间进行调控.近期关于这类分子的研究集中在如何设计合成具有更多氧化还原态数的分子,以及如何提高分子在外电势撤除情况下保持电

荷的能力.

Pal^[16,17]小组通过自组装的方法将 Rose bengal 分子做成单层存储器件,发现了由外电压控制的可逆的导电性开关现象(图6).Rose bengal 分子是由几个苯环单元构成,苯环周围是强的吸电子基团,而没有给电子基团的存在.吸电子基团的存在大大降低了电子云在苯环上的分布密度,从而使分子的共轭性降低.在这种情况下,分子的导电性很差,只有极小的关态电流.当在分子上施加一个超过分子还原电势的电压时,电子就会注入到分子上而将其还原,分子得到电子,苯环上的电子云重新分布,产生了一个共轭电子结构,从而使分子的导电性变好,回到开态.施加反向电压时,分子被氧化,夺走电子后分子又回到关态.尤其值得注意的是,器件的开关比相当大,可以达到 10^5 .提高开关比的方法很多,Pal 的方法是在控制开态电流的情况下,尽量降低关态的电流,而关态电流的高低取决于分子特殊的结构.Pal 的研究还发现,Rose bengal 分子的开关性能及开关比可由辅助分子成膜的超分子矩阵进行调控.由 Rose bengal 分子夹层做成的两端器件除具有高的开关比之外,还具有稳定的记忆特性及良好的重复开关性能,显示了氧化还原特性的分子作为可重复写入电信息存储材料应用价值.

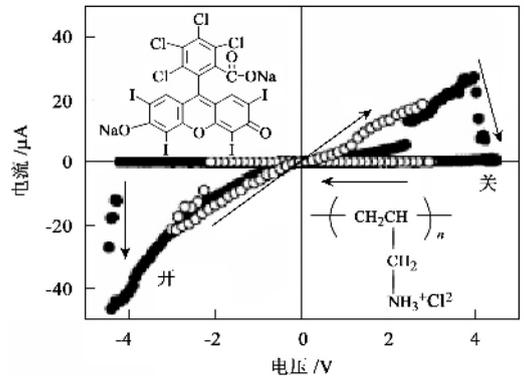


图6 Rose Bengal 分子结构(左上角)及其由分子夹层的器件的开关特性

2.4 相变引起的导电性转变

高鸿钧等人^[18]在 NBMN/p-DAB(图1)复合薄膜里通过相变引起导电性转变实现了信息点的记录和擦除.用 STM 针尖在薄膜上施加电压脉冲写入一个信息记录图案“ A ”,通过施加反向电压脉冲可以进行信息点的擦除,通过透射电子显微镜观测和理论计算证实,信息记录点的写入和擦除的机理是薄膜在纳米尺度的晶体结构变化.在写入前后薄膜

结构由晶态转变为非晶态(无序),其中晶态导电性差,非晶态导电性好。

3 超高密度电信息存储技术研究进展

超高密度信息存储的发展不仅依赖于存储材料,而且还取决于存储技术。两者的发展紧密联系,相辅相成。前面对存储材料的进展进行了简要总结,技术方面的最新进展如下。

3.1 扫描隧道显微镜

1982年,IBM苏黎世实验室的Binnig和Rohrer^[19]共同研制成功第一台扫描隧道显微镜(STM),使人们首次能够真正实时地观察到单个原子在物体表面的排列方式和表面电子行为有关的物理、化学性质。此外,STM还能进行原子操纵、材料表面修饰及纳米结构加工。这一能力使其成为超高密度电信息存储研究中的有力工具。早在1989年,IBM公司^[20]就用STM在Ni表面上操纵排列35个氩原子,组成“IBM”三个字母,其相应的存储密度已达到 10^{15} bit/in²,但是它要求在接近绝对零度的温度下进行,难以满足应用要求。随后的研究通常是在室温下,利用STM检测针尖与样品间的隧道电流来实现存储。当在STM探针和高定向裂解石墨(HOPG)基底之间施加一系列脉冲电压时,作为存储材料的薄膜局域电学特性发生变化,表现为从高阻抗(“0”态)变为低阻抗(“1”态),一般不引起样品表面形貌的变化。近年来,我国研究人员利用STM在有机材料进行超高密度信息存储取得一系列重要进展,并在PNBN薄膜上利用STM写入最小尺寸(0.6 nm)的信息点阵(图7)^[21,22]。

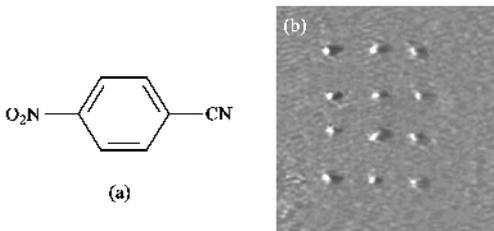


图7 (a) PNBN的分子结构式;(b) PNBN薄膜的STM信息存储图像(扫描条件: $V_{bias} = 0.4V$, $I_{ref} = 0.24nA$ 扫描模式是恒高级模式)

3.2 原子力显微镜

在电信息存储过程中,虽然利用STM能够在薄膜上施加电脉冲诱导局域导电性的变化,但是目前

依靠这种方法还不能方便地进行大面积信息点的记录。主要的问题是STM获取图像的方式是依靠针尖与样品表面之间的隧道电流,一方面它要求介质必须导电并且针尖与样品之间的距离要由反馈系统精确控制;另一方面,由于针尖的表面电子态很敏感,很容易被外加的电脉冲损坏,从而难以长时间得到稳定的图像。从这些角度考虑,用Conductive Contact Mode的AFM模式来施加电脉冲和获得图像将更加容易。在Conductive Contact Mode的AFM模式中,针尖与样品表面接触扫描,利用针尖与样品之间的作用力来获得形貌像,利用接触电流获得电流像,这样一方面使图像的获得对针尖要求不苛刻,另一方面可以同时独立得到样品形貌和导电性的信息,更便于对信息点的形成机制进行研究。佳能公司^[23,24]的研究人员利用Conductive Contact Mode的AFM在聚酰亚胺(PI)薄膜上进行高密信息存储取得了一系列进展。他们在PI的LB膜上实现了大面积信息点的写入,并证明这些信息点来源于电压脉冲导致的局域导电性的改变,而薄膜的形貌未发生任何改变。

3.3 纳米交叉电路

高密度电信息存储的一个重要目标就是实现大面积信息的写入,并希望能够实现信息的多次重复写入。这就要求存储材料在电场作用下具有可逆变化的性质,同时也对存储技术也提出了一个较高的要求。近来,惠普公司的Chen等^[25]采用纳米压印技术制备了一种交叉电路。单层的Rotaxane分子夹在两层金属纳米线Pt/Ti之间,电路的基本单元是在交叉点形成的Pt/Rotaxane/Ti结,它可由电场进行可逆、非破坏性的开关调控。在 $1\mu m^2$ 的面积内将64个这样的节点开关连接在一起,形成 $8 \times 8nm$ 交叉电路。如要在一个节点(1A)写入信息(图8),选择相应的行A和列1,在行A上施加一个大小为V的偏压,同时将列1接地。加上合适的电压脉冲就会使节点在低阻态和高阻态间转换,实现信息的写入。为了避免在其他节点意外写入数据,需要在其他行和列施加一个大小为V/2的中间电压,这样由于施加电压不同,在其他行(B—H)及列(2—8)形成的节点处就不会被写入信息。如果要读出数据,在相应的行施加0.5V的偏压,其他行和列接地,只要测量通过某行到地的电流就可显示该交叉点的电阻,实现信息的读出。通过这种交叉电路,Chen演示了存储密度为 $6.4Gbits/cm^2$ 的可擦写的非破坏性的电信息存储。

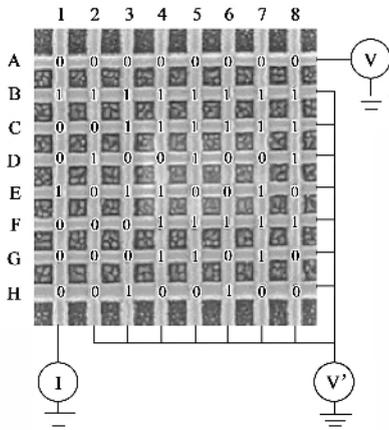


图8 纳米交叉电路中数据写入与读出示意图

4 展望

综上所述,超高密度电信息存储近年来在存储材料研究和技術方面都取得了很大的进展.在存储技术上,以STM/AFM为代表的SPM技术通过改变材料的局域电学性质可以获得更高的存储密度,并成为研究材料纳米乃至单分子尺度电学特性的重要方法和手段. IBM公司的研究人员^[27]发展了利用多探针AFM进行数据存储的方法:他们将AFM的探针排成32×32的点阵进行信息写入,大大提高了写入速度.纳米交叉电路的设计则从应用的角度进行了新的探索.在存储材料方面,研究开发具有良好电学双稳态的新型信息存储材料并探索相应的存储机理仍是超高密度电信息存储乃至分子电子器件的研究热点,有机材料因其体积小、重量轻、潜在成本低、响应速度快、结构和电学性能可控的特点,被认为是适于超高密度电信息存储的优异材料,并且已经取得了很多重要进展.今后的努力应集中在研究和开发具有更好电学特性及工艺兼容性的有机材料和薄膜,进一步推进其器件化,这就要求对有机分子结构设计、组装技术、器件制备工艺及材料功能机理等都需要有更深的理解和掌握,同时也依赖于物理学、化学、材料学及器件加工等领域研究人员的紧密合作.

致谢 感谢中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室时东霞副研究员、杜世萱副研究员和丰敏博士的合作和帮助.

参考文献

- [1] 吴惠萌,宋延林,赵彤等. 自然科学进展,2002,12:1246 [Wu H M, Song L L, Zhao T *et al.* Progress in Natural Science, 2002, 12:1246(in Chinese)]
- [2] Ma L P, Song Y L, Gao H J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69:3752
- [3] Chu C W, Ouyang J Y, Tseng J H *et al.* Adv. Mater., 2005, 17:1440
- [4] Ma L P, Yang L J, Xue Z Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73:850
- [5] Wu H M, Song Y L, Zhao T *et al.* Nanotechnology, 2002, 13:733
- [6] Wu H M, Song Y L, Du S X *et al.* Adv. Mater., 2003, 15:1925
- [7] Jiang G Y, Michinobu T, Yuan W F *et al.* Adv. Mater., 2005, 17, 2170
- [8] Ling Q D, Song Y, Ding S J *et al.* Adv. Mater., 2005, 17, 455
- [9] Dulic D, van der Molen, S J, Kudernac T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91, 207402
- [10] Peter A, Branda N R. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3404
- [11] Peter A, Branda N R. Chem. Commun., 2003, 8:954
- [12] Tsujioka T, kondo H. Appl Phys Lett., 2003, 83:937
- [13] Feng M, Guo X F, Lin X *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127:15338
- [14] Gryko D T, Clausen C, Roth K M *et al.* J. Org. Chem., 2000, 65:7345
- [15] Gryko D T, Zhao F, Yasserli A A *et al.* J. Org. Chem., 2000, 65:7356
- [16] Bandyopadhyay A, Pal A J. Adv. Mater., 2003, 15:1949
- [17] Bandyopadhyay A, Pal A J. Appl. Phys. Lett., 2003, 82:1215
- [18] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 84:1780
- [19] Binnig G, Rohrer H, Gerber C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1982, 49:57
- [20] Eigler D M, Schweizer E K. Nature, 1990, 344:524
- [21] Shi D X, Song Y L, Zhang H X *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77:3203
- [22] Shi D X, Song Y L, Zhu D B *et al.* Adv. Mater., 2001, 13:1103
- [23] Yano K, Kyogaku M, Kuroda R *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68:188
- [24] Yano K, Ikeda T. Appl. Phys. Lett., 2002, 80:1067
- [25] Chen Y, Jung G - Y, Ohlberg D A A *et al.* Nanotechnology, 2003, 14:462
- [26] Vettiger P, IEEE, Fellow, Cross G *et al.* IEEE Trans. Nanotechnology, 2002, 1:39