

# 有机电荷转移体系用于超高密度 信息存储研究

杨文军 杨清传 吕海港 陈慧英 侯士敏 薛增泉

(北京大学)

马立平 庞世瑾

(中国科学院真空物理开放实验室)

**摘 要** 采用有机电荷转移复合物和共轭 Schiff 碱作为存储介质, 透过 STM 脉冲电压存储实验实现了存储密度大于  $10^{12}$  bits/cm<sup>2</sup> 的超高密度信息存储。用 UV-Vis、X 射线四圆衍射分析等方法对材料结构进行了表征, 并用量子化学计算讨论了可能的存储机制。

**关键词** 超高密度信息存储 电荷转移

**分类号** TB381

## ULTRA-HIGH DENSITY DATA STORAGE STUDY OF ORGANIC ELECTRON TRANSFER SYSTEM

YANG Wenjun<sup>1</sup> YANG Qingchuan<sup>1</sup> LÜ Haigang<sup>1</sup> CHEN Huiying<sup>1\*</sup>  
HOU Shimin<sup>2</sup> XUE Zengquan<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871 2. Peking University)

MA Liping PANG Shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, The Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** Thin films of m-NBMN/p-DAB complex and N-(3-nitrobenzylidene)-p-phenylenediamine (NBPDA) were used as storage media by scanning tunneling microscope (STM) technique. Data marks of 1~2nm in diameter were written by applying voltage pulses between the STM tip and the substrate, which corresponded to a data storage density of over  $10^{12}$  bits/cm<sup>2</sup>. DFT quantum chemical calculation was carried out to discuss the possible mechanism of the recording process.

**KEY WORDS** ultra-high density data storage, electron transfer

在智能材料及微电子器件研究领域, 共轭有机、聚合物材料日益受到人们重视<sup>[1,2]</sup>, 用于信息存储的有机、聚合物功能材料的作用机制主要基于晶体结构或分子结构变化<sup>[3]</sup>, 这类变化需要

1998 年 11 月 16 日收到初稿; 1999 年 7 月 12 日收到修改稿。

本文联系人: 陈慧英, 教授, 北京市 100871, 北京大学化学系

\* To whom correspondence should be addressed

较长的转变时间, 不可能得到超快的存储速度. 但基于电子给体和电子受体之间电荷转移机理的信息存储源于材料的电子结构变化则可实现超快存储, 如金属 ( $M$ ,  $M=Ag, Cu$  等)- 四氰基对二次甲基苯醌 (TCNQ) 电荷转移复合物具有优良的电学和光学双稳态<sup>[4,5]</sup>. 高鸿钧等<sup>[6]</sup> 利用 STM 在 Ag-TDCN(2,4- 二脲腈甲苯, toluene-2, 4-dicarbamidonitrile) 薄膜形成 50nm 记录点. 华中等<sup>[7]</sup> 报导了以三聚脲胺氰尿酸和镍 / 二噻烯化合物分别作为电子给体, 与电子受体 TCNQ 形成电荷转移复合物, 具有良好的电学双稳态特性, 能达到  $4 \times 10^7 \text{ bits/cm}^2$  的存储密度.

本文报告采用间硝基苯叉丙二腈 (*m*-nitrobenzal malononitrile, *m*-NBMN) 作为电子受体, 对苯二胺 (*p*-diamine benzene, *p*-DAB) 作为电子给体, 用真空沉积法制成电荷转移复合物薄膜, 通过 STM 脉冲电压存储实验实现了大于  $10^{12} \text{ bits/cm}^2$  的超高密度信息存储. 并采用在单一分子中同时具有电子给体与受体基团的共轭 Schiff 碱 -*N*-(3-硝基苯叉)-对苯二胺 (*N*-(3-nitrobenzylidene)-*p*-phenylenediamine, NBPDA) 作为存储介质. 得到直径为 1.4 $\mu\text{m}$  的记录点, 相应存储密度大于  $10^{12} \text{ bits/cm}^2$ . 用 X 射线四圆衍射分析得到其分子结构及晶胞结构, 并对其施加电场前后最邻近三分子体系进行了量子化学计算, 讨论了可能的存储机制.

## 1 实验方法

### 1.1 样品合成及薄膜制备

*m*-NBMN 按文献 [8] 合成, NBPDA 按文献 [9] 合成.

采用真空加热沉积法制备有机物薄膜, 系统本底真空度  $p=1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 基底材料根据实验及测试需要选用新解理的高定向石墨 (HOPG)、石英片、玻璃片等.

### 1.2 STM 存储实验

在 CSTM-9100 型 STM 上进行, 采用恒高模式. 样品薄膜沉积在新解理的高定向石墨基底上, STM 针尖为经机械加工的直径为 0.25 $\mu\text{m}$  的 Pt / In(80/20) 针尖.

### 1.3 结构表征及量子化学计算

用 ENTSF-NONLUS CAD-4 型四圆衍射仪进行晶体结构分析. 紫外-可见光谱由 Shimadzu UV 250 型紫外-可见分光光度计得到. 量子化学计算采用基于密度函数理论 (DFT) 的 ADF2.3 软件进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 *m*-NBMN/*p*-DAB

将 *m*-NBMN、*p*-DAB 分别配制乙醇溶液, 以 1:1 物质的量比互相混合, 图 1 为复合

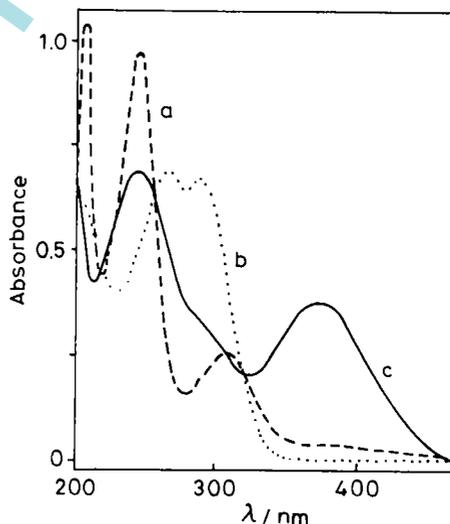


图 1 *p*-DAB(a), *m*-NBMN(b) 和 *m*-NBMN/*p*-DAB(c) 乙醇溶液的 UV-Vis 谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of alcohol solution of *p*-DAB(a), *m*-NBMN(b) and *m*-NBMN/*p*-DAB(c)

物乙醇溶液的 UV-Vis 谱图, 复合物在可见区出现一强度较大的宽峰, 说明给电子体与受电子体相互作用后, 在分子间发生电荷转移, 分子共轭体系变大。

图 2 为高定向石墨基底上复合薄膜的扫描隧道谱, 曲线 a 表示在针尖与样品间电压小于 2.4V 时, 隧道电流很小, 薄膜表现为绝缘态; 逐渐加大脉冲电压至阈值 2.4V 时, 隧道电流迅速上升; 当电压达到 2.8V 后, 薄膜表现为导通态。曲线 b 为同一点经过上述操作后重新施加脉冲电压的  $I-U$  曲线, 表明薄膜导电性良好。在相同的实验条件下, 对薄膜施加 9 个幅度为 4V, 宽度为 10ms 的方波脉冲, 在薄膜上形成图 3 所示的  $3 \times 3$  信息点阵, 信息点直径为 1.3nm, 相邻点间距小于 9nm, 对应存储密度大于  $10^{12}$ bits/cm<sup>2</sup>。

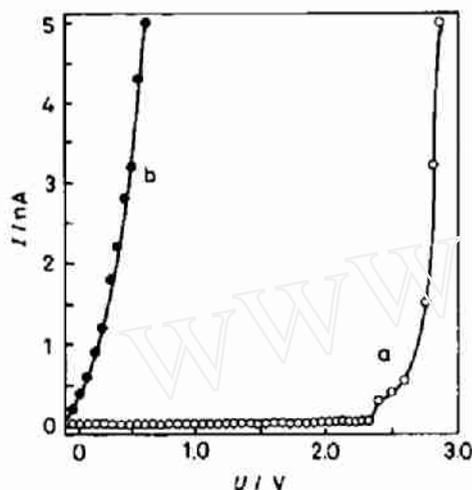


图 2 未加脉冲 (a) 和加脉冲后 (b) m-NBMN/p-DAB 薄膜的扫描隧道谱

Fig.2  $I-U$  curves of m-NBMN/p-DAB film before (a) and after (b) the voltage pulse applied by STM

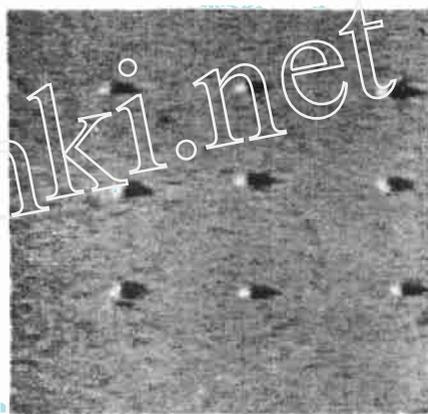


图 3 60nm $\times$ 60nm 的 m-NBMN/p-DAB 薄膜的 STM 信息存储图像

Fig.3 60nm $\times$ 60nm STM image on m-NBMN/p-DAB thin film with recorded marks

## 2.2 NBPDA

图 4 给出了 NBPDA 晶体的晶胞结构图, 晶体属于单斜晶系, 晶胞参数是:  $a=0.9601$ nm,  $b=1.0229$ nm,  $c=1.2697$ nm,  $\beta=110.33^\circ$ 。每个晶胞中包含四个分子, 两两之间有氢键作用。

用 STM 对 NBPDA 石墨基底沉积膜进行超高密度信息存储实验, 得到如图 5 所示的 STM 图像, 图中所示的亮点为受到脉冲电压作用后的微区, 直径约 1.4nm, 两个邻近的记录点间的距离约为 9nm, 对应存储密度为  $10^{12}$ bits/cm<sup>2</sup> 以上。

图 6 所示为 NBPDA 晶体的最近邻三分子堆积结构, 分子沿垂直于分子平面的轴线方向呈柱状排列, 一个分子的  $-C=N-$  双键被夹于其上方分子的硝基苯环与下方分子的胺基苯环之间, 平面间距分别为 0.352nm 和 0.345nm。作者用基于密度函数理论的方法对该体系进行了量子化学计算。

计算结果表明, 在施加电场之前, 该三分子体系 HOMO 的主要成分是最上方分子的胺基苯环及  $-CH=N-$  基团, LUMO 则主要由中间分子的硝基苯环基团构成, 而最下分子几乎不参与

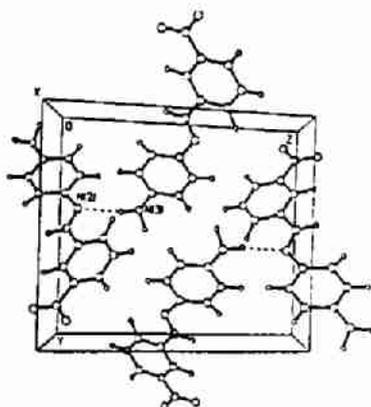


图 4 NBPDA 的晶胞结构

Fig.4 Unit cell of NBPDA crystal

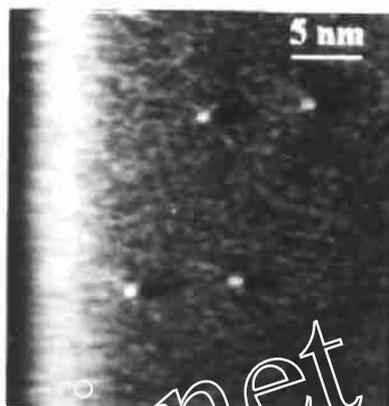


图 5 28nm x 28nm NBPDA 薄膜 STM 存储图像

Fig.5 28nm x 28nm STM image on NBPDA thin film with recorded marks

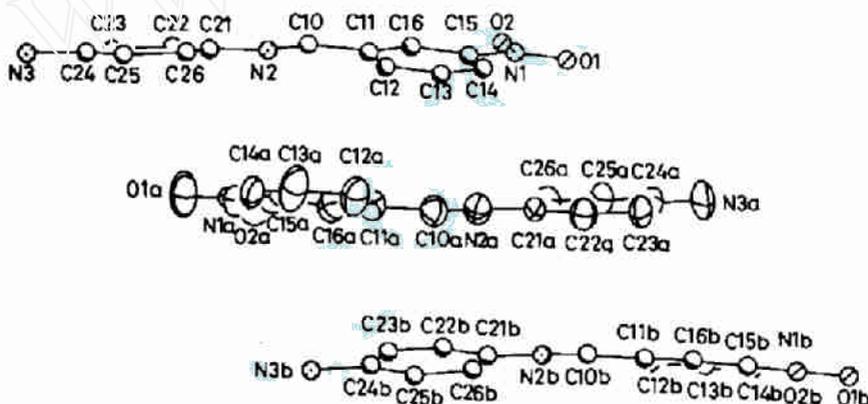


图 6 NBPDA 最近邻近三分子体系示意图 (a,b 的对称性参数分别为  $-x, 1-y, 1-z$  及  $1+x, y, z$ )

Fig.6 Nearest-neighbor packing of NBPDA molecules (Direction of view is along the molecular plane)

该三分子体系分子轨道的组成。当以垂直于分子平面的方向施加大小为  $10^6 \text{V/m}$  的高电场后, 其 Mulliken 集居数增至 0.26, 说明电子的分布更加离域化, 且三分子体系的 LUMO 和 HOMO 能级差由  $1.587 \text{eV}$  减小为  $1.52 \text{eV}$ 。此结果表明由两分子组成的电子结构单元间在电场作用下发生电荷转移, 其电子分布可在分子柱内离域化。由此, 可以认为当适当电压脉冲由极细的 STM 针尖加到介质上时, 在非常局域的面积上, 一定数量的 NBPDA 分子间会有电荷转移发生, 导致了在 STM 针尖电压冲作用区域的电导率的变化以及相应的记录点的形成。

表 1 NBPDA 最邻近三分子体系施加电场前后的密立根集居数分析

Table 1 Mulliken population analysis for three-nearest-neighboring-molecule system of NBPDA before and after applying high electric field

	Energy level $\epsilon/\text{eV}$	Mulliken population								
		Upper			Middle			Lower		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c
HOMO	-4.882	0.16	0.28	1.32	0.02	0	0.02	0	0	0.06
LUMO	-3.295	0	0	0	1.92	0.02	0	0	0	0
HOMO*	-4.935	0.12	0.24	1.14	0.01	0.01	0.02	0.05	0.26	
LUMO*	-3.409	0	0	0	1.93	0.02	0.01	0	0	0

a: nitrobenzyl group; b:  $-\text{C}=\text{N}-$ ; c: phenylamino group

\* after applying  $10^8 \text{V/m}$  electric field perpendicular to the molecular plane

### 3 结 论

证实了由对苯二胺和间硝基苯叉丙二腈形成的复合物及共轭 Schiff 碱 -N-(3-硝基苯叉)-对苯二胺 (NBPDA) 的分子间存在电荷转移作用。二者的 STM 脉冲电压存储实验均获得了大于  $10^{12} \text{bits/cm}^2$  的存储密度。对施加电场前后 NBPDA 最邻近三分子体系进行了量子化学计算, 结果表明两个相邻的 NBPDA 分子之间的电荷转移导致作用区域的电导率变化以及记录点的形成。

### 参 考 文 献

- 1 W.R.Salaneck, I.Lundstrom, B.Ranly, *Conjugated Polymers and Related Materials—the Interconnection of Chemical and Electronic Structure, Proceedings* (81st Nobel Symposium 13, June 18, 1991, Lulca) (Oxford University Press, Oxford, 1993)p.502
- 2 R.S.Potember, T.O.Poehler, R.C.Hoffman, in *Molecular Electronic Devices II*, edited by F.L.Cartex (Marcel Dekker Inc. New York & Basel, 1988)p.97
- 3 B.L.Feringe, W.F.Jager, B.De Lange, *Tetrahedron*, **49**(37), 8267(1993)
- 4 T.O.Poehler, R.S.Potember, R.Hoffman, R.C.Benson, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **107**, 91(1984)
- 5 R.Hoffman, R.S.Potember, *Appl.Opt.*, **28**, 1417(1989)
- 6 H.J.Gao, D.W.Wang, N.Liu, Z.Q.Xue, S.J.Pang, *J.Vac.Sci.Technol.*, **B14**, 1349(1996)
- 7 W.Xu, G.R.Chen, Z.Y.Hua, *Appl.Phys.Lett.*, **67**(15), 2241(1995)
- 8 B.B.Corson, R.W.Stoughton, *J.Am.Chem.Soc.*, **50**, 2825(1928)
- 9 J.H.Hodgkin, J.Heller, *J.Polym.Sci.: Part C*, **29**, 37(1970)