

[通 讯]

DEA(TCNQ)₂ 与 TEA(TCNQ)₂ 单晶上的 STM 热化学烧孔性能比较*

雷晓钧 陈海峰 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院 纳米科学技术中心, 北京 100871)

摘要 利用 STM 隧道电流焦耳热诱导分解气化的热化学烧孔方法, 对两种存储材料 DEA(TCNQ)₂ 和 TEA(TCNQ)₂ 的存储性能作了比较, DEA(TCNQ)₂ 可以得到更高的存储密度、更大的信息孔深/孔径比, 有更大的写入阈值电压. 由此说明通过对存储材料的设计可以对存储系统的性能进行优化.

关键词: STM, 信息存储, 热化学烧孔, 存储材料

以扫描探针显微技术(SPM)为基础的超高密度信息存储是近年来信息存储领域的热点研究. 在前文中^[1], 我们利用 STM 针尖在 TEA(TCNQ)₂ 单晶上施加电压脉冲, 得到了超高密度信息孔点阵, 提出了热化学烧孔方式(THB)的 STM 信息存储技术. 在 STM 扫描成像的过程中, 隧道电流流经样品, 在样品中产生电流焦耳热. 设计一种给体受体型电荷转移复合材料, 其给体(或受体)具有较低的沸点, 当足够大的电流流经样品时, 所产生的焦耳热使低沸点的组分气化逸出, 在样品表面形成纳米尺度的信息孔. 我们已成功地利用这一存储原理在 TEA(TCNQ)₂ 单晶上, 用 STM 写下了纳米级的信息孔点阵^[2]. 该 THB 存储有以下优点: 隧穿电流束直径很小, 原理上保证了超高密度; 针尖不与样品接触, 分解组分以气体形式逸出, 系统本身不会被污染, 保证了存储系统的可靠性; 通过对存储材料的设计, 可以优化存储性能. 本文报导新的存储材料 DEA(TCNQ)₂ 的热化学烧孔性能, 并与 TEA(TCNQ)₂ 材料进行了比较.

1 实 验

1.1 晶体培养

DEA(TCNQ)₂ (diethylammonium bis-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) 和 TEA(TCNQ)₂ (trieth-

ylammonium bis-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) 参照 Melby 等^[3]报导的方法合成, 所用试剂 TCNQ 购于 Adrich, 纯度 98%. 三乙胺(TEA)、二乙胺(DEA)、四氢呋喃、乙氰均为分析纯试剂, 经氯化钙去水处理. TCNQ 溶于四氢呋喃中, 加热沸腾后加入三乙胺或二乙胺, 数小时后复合盐晶体析出, 静置后经过滤分离, 在乙氰中培养单晶, 可得到片状晶体. TEA(TCNQ)₂ 的典型尺寸为 3.0 mm × 1.0 mm × 0.2 mm, DEA(TCNQ)₂ 晶体的典型尺寸为 3.0 mm × 3.0 mm × 0.2 mm.

1.2 STM 脉冲写入

TEA(TCNQ)₂ 或 DEA(TCNQ)₂ 单晶样品用导电胶固定在 STM 仪器(Nanoscope III, DI)的专用铁片上, 与 STM 针尖相垂直. 所用 STM 针尖是 Pt/Ir 针尖(Pt 80%, Ir 20%). 给样品施加电脉冲时, 使用 Nanoscope III SPM 本身所含的刻写模块.

1.3 样品的 TGA 分析

将大约 3 mg 的 TEA(TCNQ)₂ 或 DEA(TCNQ)₂ 样品分别置于 TGA 951 仪器(美国杜邦公司 1090 系列)中测试. 从 20 °C 加热到 800 °C, 升温速率是 5 °C · min⁻¹, 充入压缩空气速率 30 mL · min⁻¹.

2 结果和讨论

我们在前文中已对 TEA(TCNQ)₂ 晶体的存储

2001-04-17 收到初稿, 2001-06-20 收到修改稿. 联系人: 刘忠范(E-mail: lzf@chem.pku.edu.cn). * 国家自然科学基金重大项目(6989022)、国家自然科学基金(29973001)联合资助项目(59910161982)及国家杰出青年科学基金(59425006)资助项目

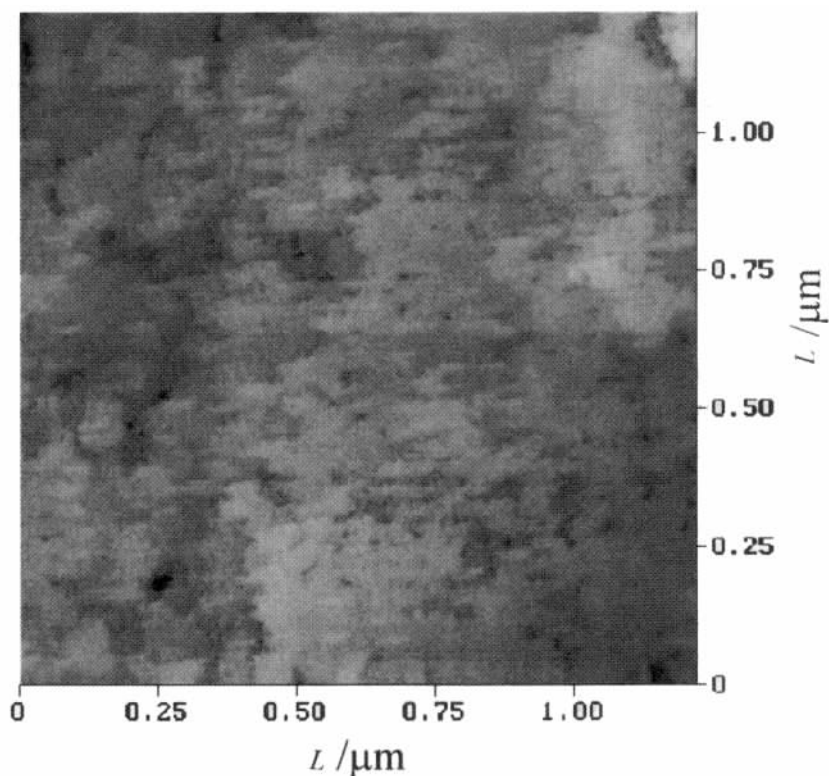


图 1 DEA(TCNQ)₂ 晶体的 STM 像

Fig. 1 STM image of DEA(TCNQ)₂

性能作了系统研究^[1,2]. 为考察存储材料的分子结构对存储效果的影响, 本文选择了 DEA 代替 TEA 与 TCNQ 形成复合物. 图 1 是 DEA(TCNQ)₂ 晶体的 STM 形貌图, 成像条件是 500 mV 偏压、150 pA 隧道电流, 晶体为层状结构, 每一层高约 1.8 nm.

在上述成像条件下, 在针尖和 DEA(TCNQ)₂ 样品间施加 10 V × 500 μs (针尖为负) 的电压脉冲, 在样品表面形成了整齐的 5 × 5 孔阵 (如图 2a 所示). 所成孔大小均一, 孔径为 24 nm, 孔深为 26 nm (如图 2b 所示). 作为对比, 在 TEA(TCNQ)₂ 上施加 6 V × 10 μs 电压脉冲后, 得到如图 2c 所示的孔阵. 孔径为 56 nm, 孔深为 17 nm (图 2d). 可以看到在 DEA(TCNQ)₂ 上施加了比 TEA(TCNQ)₂ 更高的电压脉冲, 得到的孔比 TEA(TCNQ)₂ 上形成的孔要深, 但孔径更小, 相应孔的深/宽比也较大.

为了考察两种不同材料在形成孔时的阈值电压变化, 固定电压脉冲的脉宽为 50 μs, 分别在两种晶体上施加脉幅由 2 V 依次递增至 9.5 V 的脉冲序

列. 图 3a 给出了 DEA(TCNQ)₂ 晶体上形成的孔阵列. 在脉幅低于 6 V 时没有孔形成, 而脉幅高于 6 V 时, 孔的直径随脉幅增加而变大. 图 3b 给出 TEA(TCNQ)₂ 晶体表面形成的孔阵列. 当脉幅低于 3 V 时没有孔形成, 脉幅高于 3 V 时, 孔的直径随脉幅增加而变大. 显然, DEA(TCNQ)₂ 的写入阈值电压比 TEA(TCNQ)₂ 高.

考虑 DEA(TCNQ)₂ 和 TEA(TCNQ)₂ 两种样品, TCNQ 良好的电子受体, TEA 作为电子给体与 TCNQ 形成电荷转移复合物^[4]. 与 TEA 相比, DEA 的给电子作用较弱, 可以推测它与 TCNQ 形成的复合物电荷转移程度较小, 从而导致 DEA(TCNQ)₂ 晶体的导电性和导热性要比 TEA(TCNQ)₂ 差^[5]. TGA 实验表明, DEA(TCNQ)₂ 和 TEA(TCNQ)₂ 的分解温度基本相同 (DEA(TCNQ)₂ 的分解温度是 217 °C, TEA(TCNQ)₂ 的分解温度是 212 °C). 在相同的脉冲条件下, DEA(TCNQ)₂ 由于导电性较差, 流过的电流较小, 产生的焦耳热也较

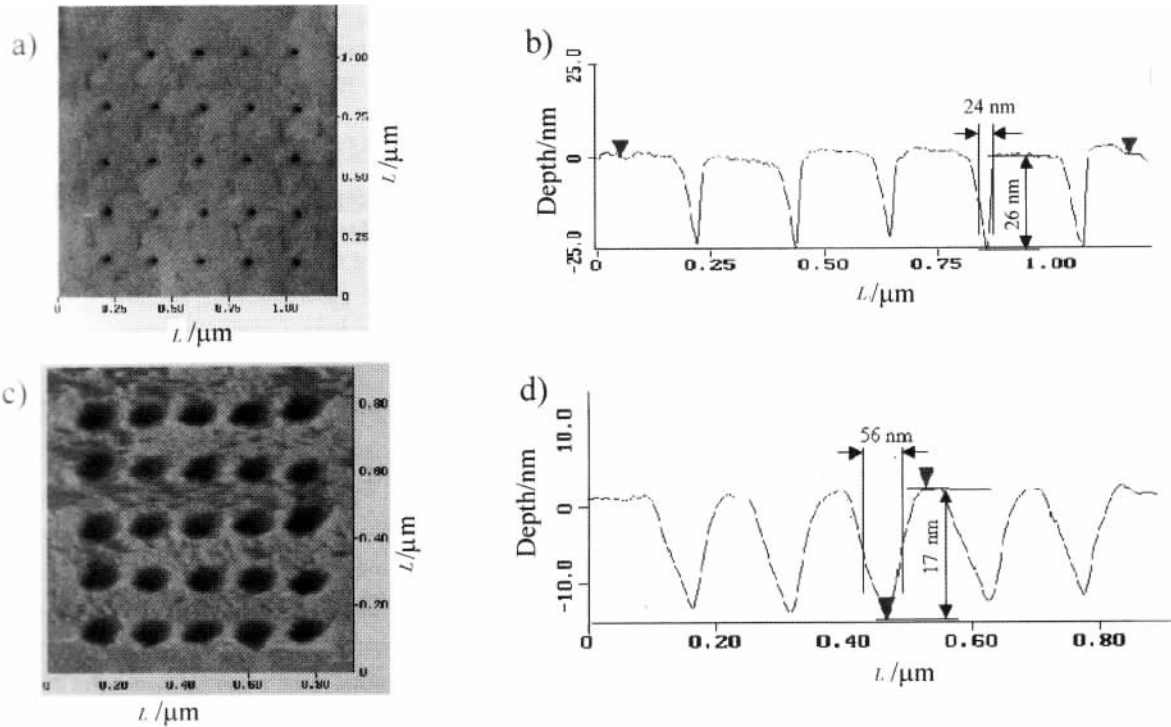


图 2 STM 图像

Fig. 2 STM image

a) Matrix created by applying pulses of 10 V × 500 μs on DEA(TCNQ)₂; b) Section of a;
 c) Matrix created by applying pulses of 6 V × 10 μs on TEA(TCNQ)₂; d) Section of c

小. 要使 DEA(TCNQ)₂ 达到分解温度, 与 TEA(TCNQ)₂ 相比需要有更大的脉冲电压, 即阈值电压升高. 由于 DEA(TCNQ)₂ 的导热性较差, 电流焦耳热在垂直隧道电流的平面内向周围扩散的速度也较

TEA(TCNQ)₂ 慢, 因此在相同条件下, 生成的孔更小. 在隧道电流流过的方向上, 焦耳热均匀产生, 温度梯度可以忽略不计, 孔的深度与样品在此方向的导热性无关. 因此孔深变化不大, 导致形成孔的

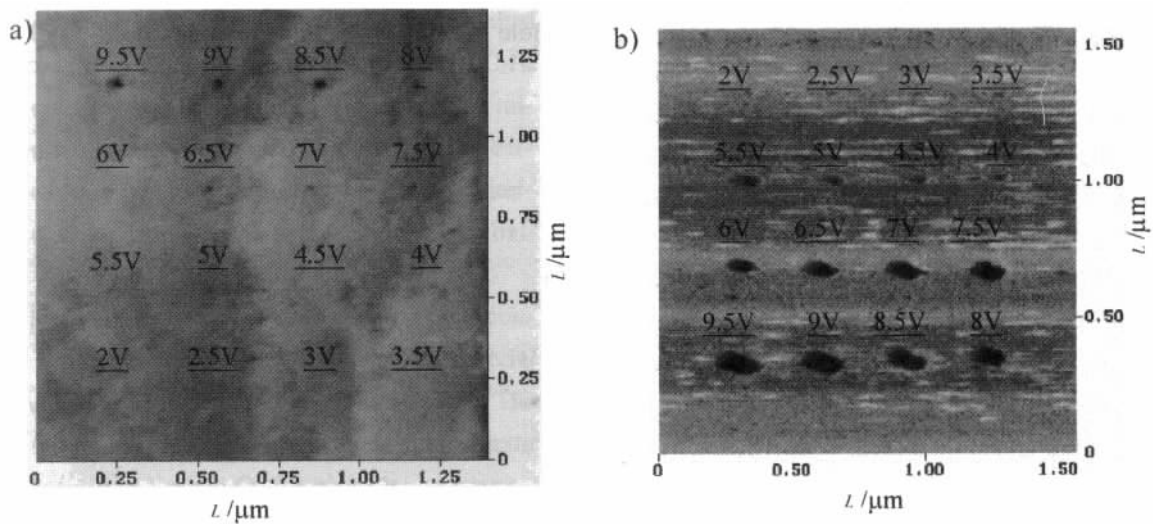


图 3 不同脉冲电压在晶体上形成孔阵列的 STM 图

Fig. 3 Hole matrix created by different pulse voltage

a)DEA(TCNQ)₂; b)TEA(TCNQ)₂

深/宽比大.

3 结 论

DEA(TCNQ)₂ 和 TEA(TCNQ)₂ 的 STM 热化学烧孔实验结果表明, DEA(TCNQ)₂ 有更高的写入阈值电压和更小的信息孔尺寸, 可以显著提高存储密度. 另外, 在 DEA(TCNQ)₂ 上得到的孔有较大的深/宽比, 有利于提高存储信息读出时的信噪比. 这证实了 STM 热化学烧孔存储技术的一个重要优点, 即通过改变给体或受体来对存储材料进行设计, 可以优化材料的存储性能.

References

- 1 Lei XJ, Chen HF, Liu ZF. *Sciences in China B*, **2001**, **31**(1): 67 [雷晓钧, 陈海峰, 刘忠范. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **2001**, **31**(1):67]
- 2 Lei XJ, Chen HF, Liu ZF. *Chemical Journal of Chinese Universities*, in press [雷晓钧, 陈海峰, 刘忠范. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 印刷中]
- 3 Melby L R, Harder R J, Hertler W R, Mahler W, Benson R E, Mochel W E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, **84**: 3374
- 4 Kobayashi H, Ohashi Y, Marumo F, Saito Y. *Acta Cryst B.*, **1970**, **26**: 459
- 5 Xu WT, Wu YK. *Solid Physics*. Beijing: Beijing Normal University Press, 1991, 345 [徐婉棠, 吴英凯编. 固体物理学. 北京: 北京师范大学出版社, 1991, 345]

Comparative about the STM Thermochemical Hole Burning of DEA(TCNQ)₂ and TEA(TCNQ)₂*

Lei Xiao-Jun Chen Hai-Feng Liu Zhong-Fan

(Center of Nanoscale Science & Technology, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The thermochemical hole burning properties of two different charge transfer complexes, DEA(TCNQ)₂ and TEA(TCNQ)₂, were studied in this work. It shows that the data writing on DEA(TCNQ)₂ needs a larger threshold voltage compared with TEA(TCNQ)₂, and that the DEA(TCNQ)₂ gives a smaller hole size and a higher depth/diameter ratio, demonstrating the possibility of optimizing the storage performance with a suitable molecular design.

Keywords: STM, Data storage, Thermochemical Hole Burning, Storage material