

基于 Rotaxane 类分子的稳定、重复、可反复擦写的纳米信息存储*

时东霞¹ 丰敏¹ 季威¹ 杜世萱¹ 张德清² 朱道本² 高鸿钧^{1,†}

(1 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)

(2 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 Rotaxane 类分子在溶液中可以发生可逆的分子构型改变,并随之引起分子电导特性的转变,在纳米电子器件和分子存储器件中具有潜在的应用前景。但是还不能确定这类分子在固体薄膜中是否具有类似于在溶液中的结构与电导转变,需要对 Rotaxane 类分子固态薄膜进行深入的结构和特性研究。文章作者在一类 Rotaxane 分子 H1 和 H2 的固态薄膜上获得了纳米尺度的电导转变和稳定、重复的、近于单分子尺度的纳米级存储;同时,成功地在 H2 分子薄膜上实现了信息记录点的可反复擦写。另外,在单个分子和亚分子的水平上直接观察到了 Rotaxane 分子在外电场诱导下分子结构的可逆变化以及随之发生的相应电导特性的可逆转变,证实了 Rotaxane 分子在固态薄膜中的可逆结构和电导转变。

关键词 Rotaxane 分子,电导转变,超高密度信息存储,扫描隧道显微镜,可擦除

Stable, reversible, erasable and rewritable nanorecording with Rotaxane functional materials

SHI Dong-Xia¹ FENG Min¹ JI Wei¹ DU Shi-Xuan¹ ZHANG De-Qing²
ZHU Dao-Ben² GAO Hong-Jun^{1,†}

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

(2 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Rotaxane-based molecules show structural and electrical bistability in solution which is of value for molecular electronic devices and nanorecording. However, the conductance transition of Rotaxane in solid state form is still ambiguous. We have obtained nanometer scale conductance transition and stable ultrahigh-density data storage on two kinds of Rotaxane H1 and H2 thin films. Furthermore, Reversible conductance transition in Rotaxane H2 thin films has been achieved, together with erasable and rewritable nanorecording on the single molecule scale. Meanwhile, structural and conductance transitions have been directly observed in single Rotaxane H2 molecules, which confirms these Reversible transitions in solid state rotaxane thin films.

Keywords Rotaxane, conductance transition, ultrahigh-density data storage, scanning tunneling microscopy, erasable

稳定、重复、可擦写的信息功能材料及其在超高密度信息存储中的研究是纳米电子学的重要方向之一。具有纳米级电导相变的有机功能分子材料,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倍受人们的关注^[1,2]。具有原子分辨能力和纳米加工能力的扫描探针显微镜(SPM)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。基于 SPM 的存储技术发展很快,目前,瑞士苏黎世 IBM 实验室采用多针尖技术(millipede),4000 多个探针同时进行操

* 国家自然科学基金(批准号 90406022)国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB921305)资助项目

2007-08-28 收到

† 通讯联系人。Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

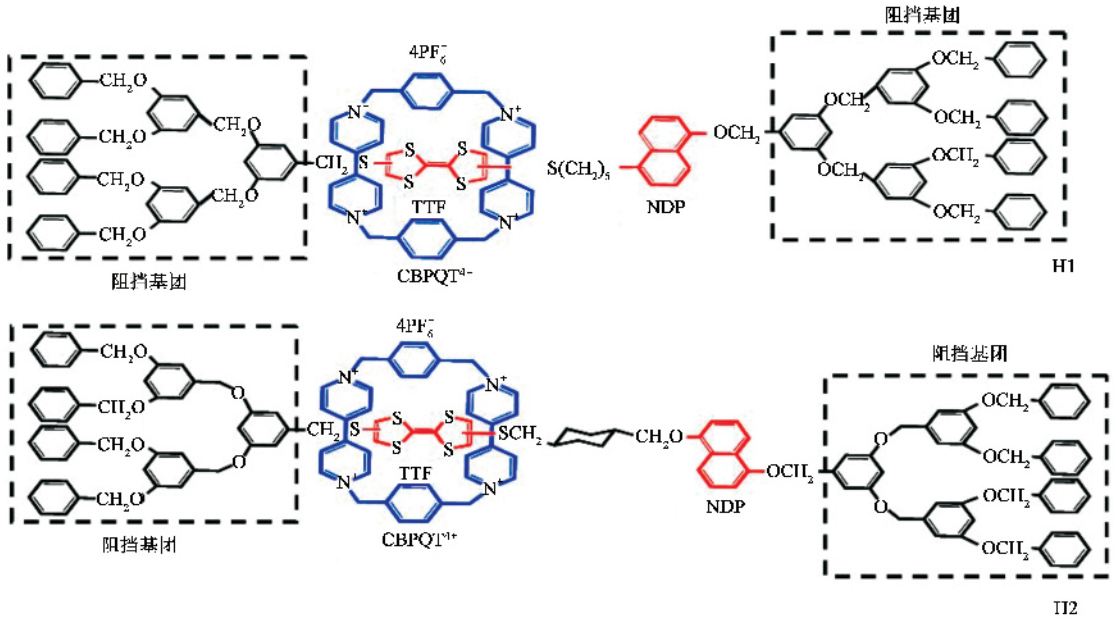


图 1 H1 和 H2 分子的分子结构示意图

作,实现快速读写,展现出非常诱人的应用前景.存储技术的发展对存储介质提出了更高的要求,具有实用性的有机存储材料的研究是实现超高密度信息存储的一个关键.

Rotaxane 为哑铃型结构的分子.在其分子长链上有两个电子给体基团 TTF 和 DNP,以及由静电力的一个分子套环 $CBPQT^{4+}$,分子长链的两端是两个大的阻挡基团,阻止分子套环从长链上脱落,图 1 给出了 Rotaxane 的分子结构.在溶液中,通过加入氧化剂或还原剂,可以使 $CBPQT^{4+}$ 在 TTF 和 DNP 的位置来回移动,实现可逆的分子构型的转换.这两种分子构型分别对应高电阻态和低电阻态^[3-5].但是,这类特殊分子在形成固体薄膜后的电学特性是否与在溶液中一样是倍受关注的问题.虽然一些研究小组在 Rotaxane 固态薄膜中发现了电导转变现象,但是电导转变是来自于分子本身还是来自分子与基底的界面效应一直是一个有争议的话题^[6-9].也就是说, Rotaxane 分子在固态情形下是否具有电学双稳态特性还需要进一步证实.我们在合成的两种 Rotaxane 分子薄膜(分别为 H1 和 H2)上,通过 STM 针尖施加电压脉冲,在分子尺度上诱导了两个数量级的导电特性转变,在两种 Rotaxane 薄膜上均得到了尺寸为 3—4nm 的信息点的稳定、重复写入,并在 H2 分子薄膜上实现了存储点的擦除和再次写入.同时,通过实验直接发现了 H2 分子在外电场诱导下分子结构和相应电导的可逆变化,这是目前为

止该类分子结构与电导转变的最直接的证据,对 Rotaxane 类分子在分子电子学中的进一步应用具有重要意义.

图 1 是 H1 和 H2 分子的结构示意图. H1 与 H2 具有相同的 TTF, DNP 和 $CBPQT^{4+}$ 基团,不同之处在于 TTF 和 DNP 之间的连接基团.

采用 LB 膜方法在导电玻璃(ITO)上制备固体 H1 薄膜,并对其宏观电导转变特性进行了测试.我们观察到了 H1 固态薄膜在大气下具有长时间稳定的可逆电导相变特性以及快的电导相变响应时间,电导相变的时间约 60ns. H1 薄膜所具有的可逆电导相变特性为纳米信息记录点的写入提供了可能.

在 H1 分子薄膜的超高密度信息存储的研究中,我们利用新解理的高定向裂解石墨(HOPG)为基底,在其上制备了 7 层 LB 薄膜,膜的厚度约为 8—10nm.信息点的记录是通过用 STM 针尖在样品上施加电压脉冲来实现的,STM 仪器型号为 SOLVER P47,STM 针尖是自制的电化学腐蚀的 W 针尖^[10].图 2(a)—(c)显示的是在刚制备的 H1/HOPG 薄膜样品上施加电压脉冲进行超高密度信息记录点的写入情况. STM 图像上的亮点是用 STM 针尖施加电压脉冲后得到的结果,亮点的大小约为 4nm.图 2(a)(b)(c)是依次加电压脉冲(写入脉冲为 2V, 5ms, 针尖接地)写入信息点的结果. STM 扫描条件为恒流模式,扫描偏压为 0.7 V,设置的隧道电流为 0.06 nA.图 2(d)是用 STM 测得

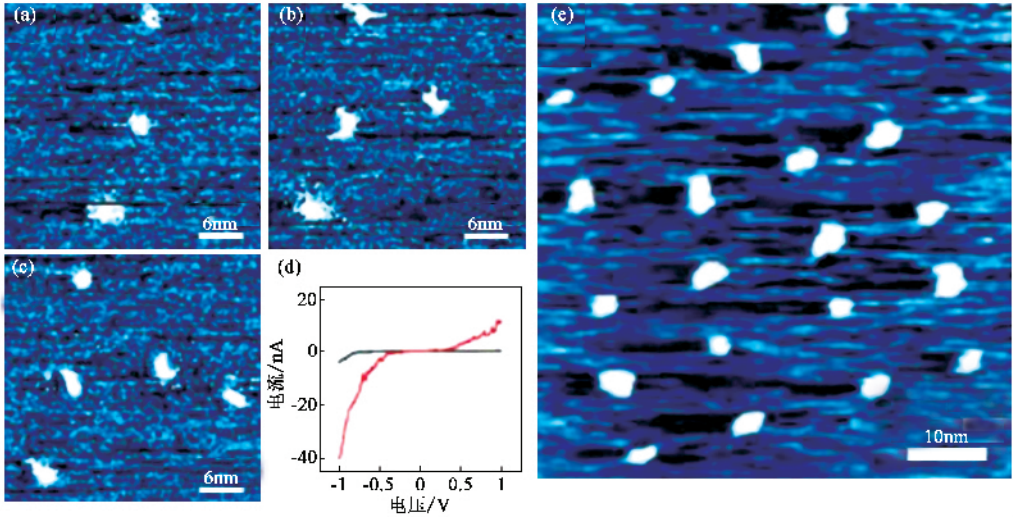


图2 (a)(b)(c)是加电压脉冲在 H1/HOPG 薄膜上依次写下的信息点的 STM 图形. 写入的电压脉冲为 2V, 5ms. 图(d)是在薄膜上(I)和亮点上(II)获得的 $I - V$ 特性曲线. 图(e)是在同一样品放置了两个月后依次写下的信息点图案, 写入的电压脉冲为 2.1V, 5ms

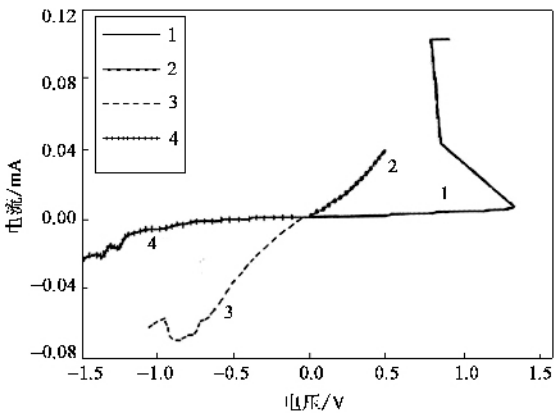


图3 H2 固体薄膜中稳定、可逆的电导相变

的薄膜上(曲线 I)和亮点上(曲线 II)的 $I - V$ 曲线. 可见, 信息记录点的写入是薄膜电导特性的转变, 对应薄膜从高电阻态变到了低电阻态. 另外, 我们把上面的 H1/HOPG 样品在大气中放置两个月, 然后再使用 STM 施加电压脉冲进行纳米信息记录点的写入. 实验中发现, 在信息点的写入过程中, 点的写入是相当重复的, 即便有的情况下第一次未能成功地写入信息点, 只要对电压脉冲稍做调整, 即可以在薄膜上成功地写下信息点, 结果如图 2(e) 所示. 写入的电压脉冲为 2.1V, 5ms. STM 扫描条件为恒流模式, 扫描偏压为 0.7V, 设置的隧道电流为 0.05 nA. 以上的实验结果表明, 此薄膜的电导相变特性相当稳定, 并且容易实现, 这正是超高密度信息存储所需要的.

同样, 采用 LB 膜方法在导电玻璃(ITO)上制备

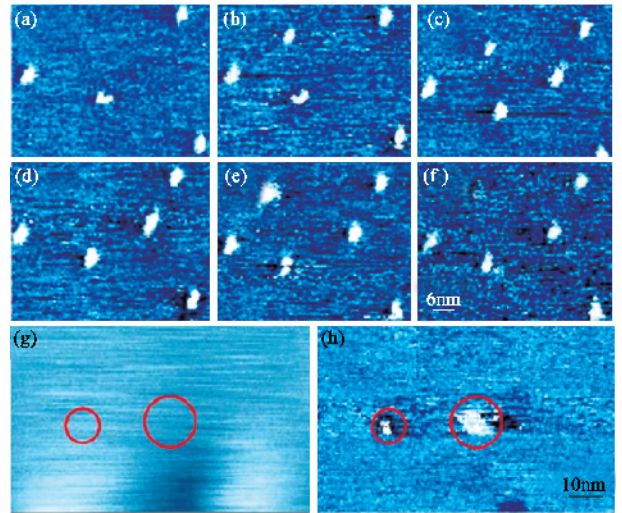


图4 在 H2/HOPG 薄膜上信息记录点的重复写入和擦除 (a)-(c) STM 电压脉冲依次写入信息点 (d)-(f) 对其中的一个信息点进行擦除、再写入和再擦除 (g)和(h)分别为用导电 AFM 针尖进行信息点写入的形貌像和电流像

了 H2 薄膜, 并对其宏观电导转变特性和电导转变时间进行了测试. $I - V$ 曲线如图 3 所示, 它显示了 H2 薄膜的可逆电导转变特性. 在图 3 的曲线 1 中, 在小电压时, 薄膜处在高电阻态; 但当电压加到 1.4V, 电流出现一个突然跳跃, 表明薄膜由高电阻态向低电阻态的一个突变. 曲线 2 是在曲线 1 测量完后放置 12 小时并在未改变测量位置的情况下得到的, 是一条检验曲线, 表明此时薄膜仍处在改变后的低电阻态, 即薄膜在这一变化后的导电态非常稳定. 曲线 3 是在相同区域逐渐增加反向电压, 在小的负电

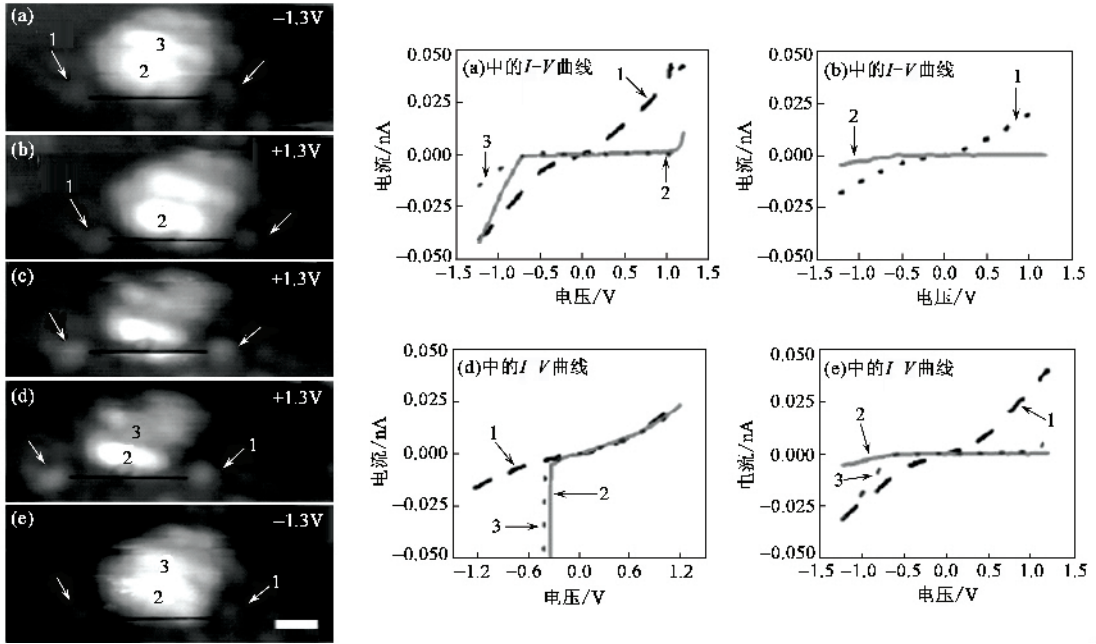


图5 H₂分子在改变偏压后被诱导产生结构变化及从对应的I-V曲线(标度为1nm)

压范围内,薄膜仍处在低电阻态,但是当负压增大到 -0.8V 时,电流开始变小,薄膜开始恢复到最初的高电阻态.曲线4是在相同区域重新进行的0到 -1.5V 电压扫描的结果,对应的电流表明,此时薄膜恢复了最初的高电阻态.同样,我们观察到在H₂固态薄膜上的电导相变时间为纳秒级,约为 40ns .这种稳定的电导转变特性以及纳秒级的电导相变时间正是我们用SPM针尖进行电压脉冲诱导的信息点存储所需要的.

接下来,我们又在合成的H₂薄膜上进行了超高密度信息存储的研究.在用同样方法制备的H₂/HOPG样品上,我们用STM电压脉冲进行信息记录点的依次写入,同时还研究了采用反向电压脉冲对信息记录点进行擦除^[11],实验结果如图4(a)–(h)所示.图4(a)–(c)显示了STM电压脉冲技术依次写入信息点的STM图像,图4(d)是在样品上加反向电压脉冲对其中一个记录点进行擦除,图4(e)是在信息点被擦除的地方再次加上一个正的电压脉冲再次写入了一个信息点.图4(f)是再次在这个信息点上加负电压脉冲,对信息点再次擦除.STM扫描条件为恒流模式,扫描偏压为 0.8V ,设置的隧道电流为 0.05nA .写入的电压脉冲为 2V , 3ms ,擦除的电压脉冲为 -2V , 3ms .信息记录点的大小约为 3nm .这是首次报道用SPM针尖实现重复的信息点写入、擦除和再次写入.同时,我们用导电的AFM针尖在H₂/HOPG薄膜上也进行了信息记

录点的写入实验.图4(g)和(h)分别对应形貌像和电流像,图中标出的区域是加电压脉冲的地方,电压脉冲为 3V , 5ms .从图4(h)可以看出,在加电压脉冲的地方,薄膜的电导特性发生了改变,写入了信息记录点(亮点);但在对应的形貌像图4(g)中,信息记录点的形貌没有发生变化.可见,信息记录点的写入是薄膜的电导相变引起的,而不是薄膜的形貌变化引起的.这种用电压脉冲重复写入和擦除信息点的实验结果表明,H₂这种分子对外加电压有着可逆的响应,是一种非常有潜力的超高密度信息存储材料.

另外,我们采用低温STM直接观察到了单个H₂分子的结构相变和电导相变^[12].图5是在Au(111)表面改变STM扫描偏压直接观察到的H₂分子被诱导产生的结构变化,及对应的I-V曲线.图5(a)是偏压为 -1.3V 时的STM图像.从对应的I-V曲线中,在分子上不同位置,I-V曲线是类似的,其特征为在一定电压(-0.7V – 1.2V)范围内,分子导电性很差,几乎不导电;在此范围外,由于分子能级的共振隧穿,开始出现较大电流,但电流仍小于相同偏压下基底上的电流.图5(b)为刚开始改变偏压极性时($+1.3\text{V}$)的STM图像,没有明显变化,表明后面STM图像的变化并非来源于STM对不同HOMO, LUMO能级成像的结果;对应的I-V曲线也没有明显变化.但是,随着扫描时间的延长,STM图像发生明显的改变.从图5(c)和图5(d)可以看

出,与开始分子的 STM 图像相比,分子整体变小,不同区域亮度差异变大,分子顶部形状发生变化,即在这个过程中,分子发生了构型的改变;从对应的 $I-V$ 曲线上看出,此时分子处在一个很高的导电态.在小电压范围 ($-0.3V-0.3V$),分子具备与基底相似的导电性,是初始分子构型导电性的 100 倍左右;在 $< -0.5V$ 的偏压下,分子出现了一个导电性很高的共振隧穿态,这是一个非常显著的导电性变化.图 5 (e) 为随着扫描偏压从 $+1.3V$ 重新恢复为原来的偏压 $-1.3V$,分子恢复初始的 STM 图像,表明构型的变化是可逆的,对应的 $I-V$ 曲线表明其导电特性也恢复到初始的状态.以上连续扫描的 STM 图像表明,外加偏压在分子上诱导了一个可逆的结构的变化.从以上实验结果我们发现:首先,在分子未发生构型被诱导改变以前,改变偏压对分子的 STM 图形和导电特性的测量都没有影响;其次,观察到的 STM 图像和导电特性的变化来源于分子本身结构的改变,同时,可逆的结构改变及对应的导电性极大改变应来源于 $CBPQT^{4+}$ 在分子内的移动;另外,由于在分子不同位置取的 $I-V$ 特性类似,表明隧穿是经过整个分子的,与理论计算得到的卷曲的分子构型是吻合的.

综上所述,我们通过 STM 针尖在 RotaxaneH1 和 H2 分子固态薄膜上施加电压脉冲,在分子尺度

上诱导了两个数量级的导电特性转变,在薄膜上重复记录了尺寸为 $3-4nm$ 的信息点.研究还发现了 Rotaxane 分子具有非常稳定的电导相变特性.同时,实验也直接观察到了单个 Rotaxane H2 分子在外电压控制下可以发生分子构型的可逆转变,从而带来导电性的变化.可见, Rotaxane 分子的导电特性的变化是由其分子构型的可逆转变而并非界面效应引起的.这些结果一方面显示了 Rotaxane 这种有机功能分子在固体中也同样具有可逆电导转变特性,另一方面为超高密度信息存储研究提供了一类新型的材料.

参考文献

- [1] Vettiger P *et al.* IBM J. Res. Develop. ,2000 44 323
- [2] Tsukamoto Y ,Sato A. Nature ,1993 363 #31
- [3] Bissell R A *et al.* Nature ,1994 369 133
- [4] Credi A *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,1997 119 2679
- [5] Balzani V *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2000 122 3543
- [6] Collier C P *et al.* Science ,2000 289 1172
- [7] Collier C P *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2001 123 12632
- [8] Deng W Q *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2004 126 13562
- [9] Jang Y H *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2004 126 12636
- [10] Feng M *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2005 127 15338
- [11] Feng M *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2007 129 2204
- [12] Feng M *et al.* Adv. Funct. Mater. ,2007 17 770

· 物理新闻和动态 ·

控制心率紊乱新方法

物理学能够挽救生命:一种新的去心脏纤颤的方法可以减少用电击方法使心脏恢复正常心率所需的电压.平常心脏的收缩是有规律的过程,心脏的肌肉细胞协同收缩,以保证大约每秒抽运血液一次.

但是,如果心脏组织的某些部分以非协同的方式受到电触发,心脏的整个活动将变得紊乱.人体对心房不规则的收缩(房颤)可以容忍一定时间,但是心室的纤维颤动则可在几秒钟内便导致人体死亡.最极端的治疗心室纤维颤动的方法是采用极强的电击.

常规的放在人体外部的去纤颤器可馈送高达 5000V 的电位差和 20A 的电流.植入体内的去纤颤器的电击要弱得多,但是仍然会造成损伤.电击的目的是改变整个心脏的电学环境,中断心脏(甚至包括心脏正常跳动的部分)的电波,恢复心脏整体协同的节律.

为了搞清楚如何改善对心室纤维颤动的治疗,考虑到危险的心率不齐是通过心脏的电激发旋转波造成的.这些旋转波被心脏上面存在的疤痕(死亡的组织)增强,这些疤痕是由以前心脏病发作,或是由存在于健康的心脏(如血管、联接组织和心肌纤维)中的异物所造成的.

法国的科学家们试图采用一种新的消除危险的旋转波的方法,这种方法不用振动整个的心脏而是专门对付旋转波.这样就只需使用低得多的电压,从而减少对病人的伤害和对心脏的损坏.在他们早期的研究中,用来消除旋转波的电压降低了 20 倍.

随后用兔子的心脏进行的实验表明,这种方法是很有效的.他们已设计了一种更好的方案,可以消除由多重旋转波引起的危险的心律紊乱.而且这种方法可以使所用电量降低 100 到 1000 倍.

一种用这种新的方法减轻潜在的心室纤维颤动的装置植入病人体内后,病人几乎感觉不到任何不适.德国的科学家正在检验这种方法.大约 250,000 人已植入了这种去纤颤器.这种方法具有巨大的医用价值.

(树华 编译自 Physics News Update Number 840 #1, 27 September 2007)