

# 有机功能薄膜的光学存储特性\*

<sup>1</sup>侯士敏\* \* <sup>1</sup>欧阳敏 <sup>1</sup>薛增泉 <sup>2</sup>杨文军 <sup>2</sup>陈慧英

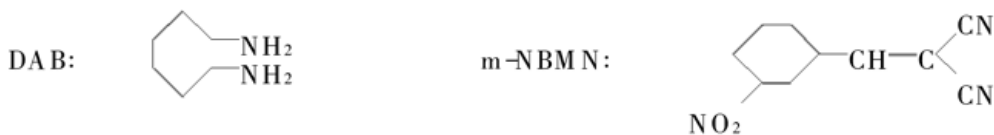
(北京大学<sup>1</sup>电子学系, <sup>2</sup>化学与分子工程学院 北京 100871)

**提要** 研究了间硝基苯叉丙二腈/邻苯二胺(m-NBMN/DAB)有机复合功能薄膜的光学存储特性。利用自制的光学信息写入系统研究了 m-NBMN/DAB 有机薄膜的静态存储特性,发现在 780 nm 激光脉冲的作用下 m-NBMN/DAB 有机薄膜具有光学双稳态特性,并且在大气中加热薄膜可实现信息擦除。利用高分辨率扫描电子显微镜(HRSEM)和红外吸收光谱(IR)研究了 m-NBMN/DAB 复合薄膜的结构和光谱特性,对其光学存储机制进行了初步分析。

**关键词** 有机复合薄膜, 光学双稳态, 信息存储

纳米电子器件是微电子技术发展的下一代电子器件,但它有着不同于微电子器件的材料、加工组装技术和运行机理。纳米电子器件的最主要特征是单电子现象和高密度集成特性。超高密度信息存储是纳米电子学的一个重要研究领域。扫描探针显微镜(SPM),如扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)和扫描近场光学显微镜(SNOM),不仅可以进行原子级的表面形貌观察,而且可以进行原子操纵和纳米加工,对样品进行表面修饰,这一能力使其成为超高密度信息存储研究中的有力工具。已有许多材料被用来研究作为超高密度信息存储的介质,例如  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[1,2]</sup>,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ <sup>[3]</sup>, PI LB 膜<sup>[4]</sup>, Ag-TDCN 有机金属复合薄膜<sup>[5]</sup>等等。我们科研组在 m-NBMN/DAB 有机复合薄膜上实现了直径为 1.3 nm 的信息存储点<sup>[6,7]</sup>。有机功能材料具有的很多优良性质,如体积小、重量轻、组成结构多变、易于裁剪和组装、潜在的低成本、超快的响应时间等,使得有机材料或有机无机复合材料有可能成为纳米电子器件的主要材料。

为了提高有机功能薄膜的性能如存储密度、存储时间、可擦除性、稳定性等,以及阐明有机功能薄膜的存储机理,需要研究薄膜的电学和光学特性。薄膜的上述两种特性是紧密相关的,都决定于薄膜的电子结构。薄膜电子结构的变化反应在光学特性上,就是薄膜对光波的反射率和透射率发生变化。本文研究了 m-NBMN/DAB 有机复合薄膜的静态光学存储特性,探讨了其作为光学存储介质的可能性。m-NBMN/DAB 的分子结构式如下:



\* 国家自然科学基金(编号: 69701001)资助课题。

\* \* 通讯联系人。E-mail: smhou@ibm320h.phy.pku.edu.cn

收稿日期: 1998-11-16; 收到修改稿日期: 1999-01-22

## 1 实 验

有机材料 *m*-NBMN 为白色针状晶体, 熔点 107~ 108℃。利用元素分析, <sup>1</sup>H 核磁共振 (<sup>1</sup>HNMR) 和 X 射线衍射 (XRD) 对 *m*-NBMN 进行了表征, *m*-NBMN 属于三斜晶体, 晶格常数为  $a = 0.7823 \text{ nm}$ ,  $b = 0.8730 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7286 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 105.90^\circ$ ,  $\beta = 101.49^\circ$ ,  $\gamma = 78.75^\circ$ 。元素分析  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$  为: 计算值 (理论值) —— H: 2.51 (3.05), C: 60.30 (60.18), N: 21.11 (21.09), O: 16.08 (15.68)。<sup>1</sup>HNMR 分析为:  $\delta = 7.8(t, 1\text{H}), 7.9(s, 1\text{H}), 8.3(d, 1\text{H}), 8.5(s, 1\text{H}), 8.7(s, 1\text{H})$ 。

利用改进的真空沉积方法制备了 *m*-NBMN/DAB 有机薄膜<sup>8~10</sup>, 两种有机材料同时沉积在已有 Al 膜的玻片上, Al 膜作为反射膜。用自行研制的大功率半导体激光器薄膜读写系统研究薄膜的光学双稳态性质, 图 1 是装置的原理图。半导体激光器 1 发出的激光束经过透镜 2, 3 准直整形后, 变成圆形平行光照射到 Nicol 棱镜 4 上。Nicol 棱镜是偏振光分束器, 激光通过它后变成线偏振光, 再通过  $\lambda/4$  波片 5 后变成圆偏振光。经反射镜 6 和聚焦透镜 7 后, 圆偏振激光束在待测薄膜样品 8 处聚焦成圆光斑。从薄膜样品反射回来的圆偏振激光, 再次通过透镜 7, 反射镜 6 和  $\lambda/4$  波片 5 后, 又变成线偏振光, 但偏振方向改变了  $90^\circ$ 。此偏振光进入 Nicol 棱镜 4 相当于一束 *O* 光, 在空气界面发生全反射, 不会再进入半导体激光器。反射光经过分束器 11 分成两部分, 一部分经柱面镜 10 会聚于聚焦误差探测器 9, 形成聚焦误差信号通过反馈回路控制聚焦透镜 7; 另一部分经过透镜 12 会聚于探测器 13, 形成读出信号。激光器采用 SONY 公司生产的 SLD201 V-3 型半导体激光器, 激光波长为 780 nm。

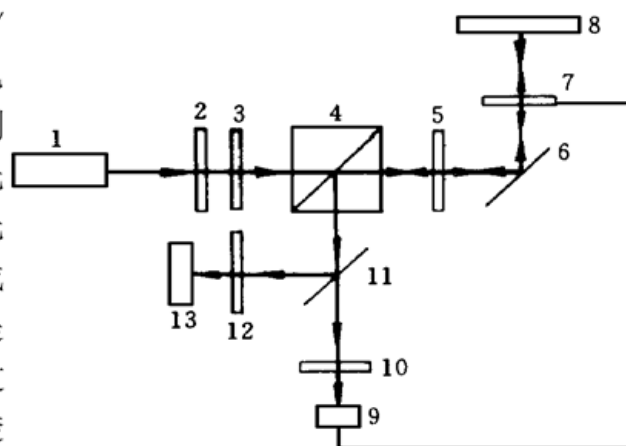


图 1 大功率半导体激光器薄膜读写装置原理图

Fig. 1 The schematic diagram of the home-made static optical recording characterizer

- 1: laser ( $\lambda = 780 \text{ nm}$ ); 2, 3: collimating lens; 4: Nicol prism; 5:  $\lambda/4$  wave plate; 6: reflector; 7: focusing objective lens; 8: sample holder; 9: detector of focusing error signal; 10: cylindrical mirror; 11: beam splitter; 12: focusing lens; 13: detector

## 2 结果与讨论

用 Nicolet Magna750 型 Fourier 变换红外 (FTIR) 光谱计分析了 *m*-NBMN/DAB 有机薄膜的光谱特性, 其光谱示于图 2。与 *m*-NBMN 薄膜和 DAB 粉末 KBr 压片的红外光谱相比, *m*-NBMN/DAB 复合薄膜显示出明显的差异。在 *m*-NBMN 薄膜的光谱中, 氰基-CN 的吸收峰在  $2226 \text{ cm}^{-1}$ , 硝基- $\text{NO}_2$  有两个吸收峰, 一个在  $1529 \text{ cm}^{-1}$ , 另一个在  $1356 \text{ cm}^{-1}$ 。而在 *m*-NBMN/DAB 有机薄膜中, 氰基-CN 在  $2226 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失了, 且氨基- $\text{NH}_2$  在  $3386 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3364 \text{ cm}^{-1}$  处的峰向低频位移, 只在  $3337 \text{ cm}^{-1}$  处有一个峰, 但硝基的吸收峰基本没变, 两个峰分别位于  $1529 \text{ cm}^{-1}$  和  $1356 \text{ cm}^{-1}$  处。光谱分析结果表明 *m*-NBMN/DAB 有机薄膜不是 *m*-NBMN 和 DAB 两种材料的简单混合, 而是形成了新的复合薄膜。

图 3 给出了 *m*-NBMN/DAB 有机复合薄膜的光学写入特性曲线。我们定义反差系数  $K =$

$\frac{2|R_1 - R_2|}{R_1 + R_2} \times 100\%$ , 其中  $R_1$  和  $R_2$  分别为信息写入前后薄膜的反射率<sup>[11]</sup>。反射率不变的材料, 其反差系数为零; 反射率变化很大的材料, 其反差系数接近于 1。从图 3 可知, m-NBMN/DAB 有机复合薄膜的反差系数是激光功率和脉冲宽度的函数, 在一定脉冲激光作用下, 其反射率发生由低反射率“0”态到高反射率“1”态的变化, 即 m-NBMN/DAB 复合薄膜可由脉冲激光诱导发生光开关现象, 且光开关现象依赖于脉冲激光的宽度和功率。脉冲激光的写入阈值在脉宽  $0.6 \mu\text{s}$  时为  $12.5 \text{ mW}$ , 在脉宽  $10 \mu\text{s}$  时为  $10.5 \text{ mW}$ , 而在  $50 \mu\text{s}$  时为  $9.5 \text{ mW}$ 。m-NBMN/DAB 薄膜一旦进入“1”状态, 其反射率达到稳定, 反差系数在不同功率激光作用下不变。理想的光学存储薄膜材料, 其反差系数应很大, 这样其信噪比才高。图 4 示出了 m-NBMN/DAB 薄膜在脉冲激光作用前后的高分辨扫描电子显微镜(HRSEM)图像。图 4(a) 是激光脉冲作用前 m-NBMN/DAB 薄膜的表面形貌像, 可以看出其表面主要由点状结构和条状结构组成。图 4(b) 是在 m-NBMN/DAB 薄膜上写入的一个  $3 \times 4$  点阵, 月牙形写入信息点大小直径约为  $20 \mu\text{m}$ 。12 个信息记录点的大小和反差略有不同, 这是因为它们的写入激光脉冲的脉宽

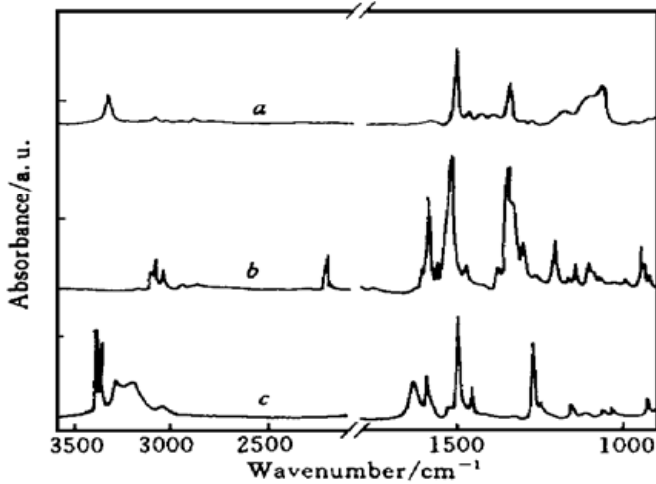


图 2 傅里叶变换红外(FTIR)光谱

a) m-NBMN/DAB 复合薄膜; (b) m-NBMN 薄膜; (c) DAB 粉末

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra

(a) m-NBMN/DAB complex thin film;

(b) m-NBMN thin film; (c) DAB powder

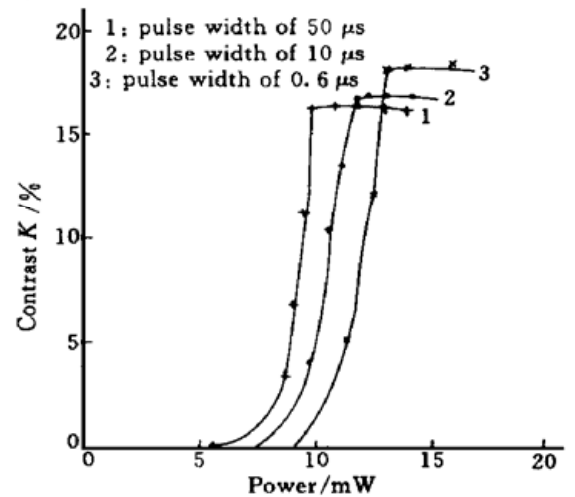


图 3 m-NBMN/DAB 有机复合薄膜的光学写入特性曲线

Fig. 3 Optical writing characteristic of m-NBMN/DAB complex thin film

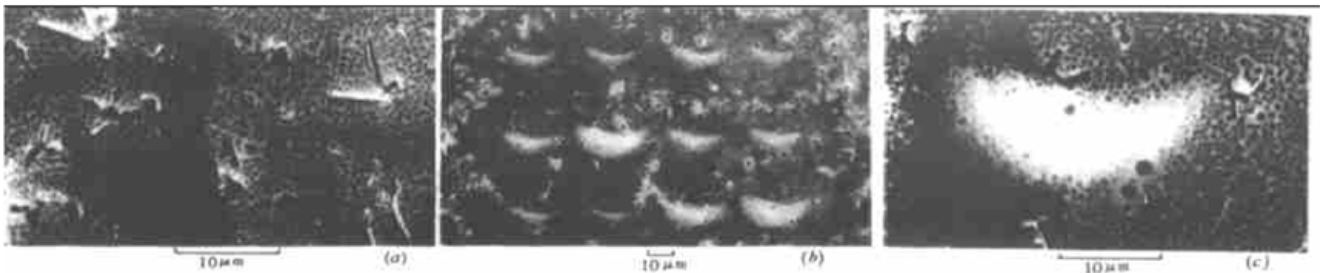


图 4 m-NBMN/DAB 复合薄膜在脉冲激光作用前后的 HRSEM 图像

(a) 激光脉冲作用前 m-NBMN/DAB 复合薄膜的表面形貌像;

(b)  $3 \times 4$  光学信息存储点阵; (c) 点阵中一个信息记录点的放大像

Fig. 4 HRSEM micrograph of m-NBMN/DAB complex thin film before and after optical data write-in

(a) Surface morphology of m-NBMN/DAB complex thin film before optical data write-in;

(b)  $3 \times 4$  optical data storage dot array; (c) Amplified image of a single recorded spot in dot array

和功率不同所致。研制的薄膜读写装置的光学聚焦系统的一些问题导致了信息记录点的大尺寸和月牙形。图 4 (c) 是点阵中一个信息记录点的放大照片, 写入激光脉冲的脉宽为  $0.6 \mu\text{s}$  和幅度为  $12.5 \text{ mW}$ 。

信息记录点的寿命和可擦除性是信息存储薄膜的重要参量。理想的光学存储薄膜其信息记录点可由高功率窄脉冲写入和低功率宽脉冲擦除, 而我们目前尚未能在  $m\text{-NBMN/DAB}$  薄膜上实现用低功率宽脉冲擦除信息记录点。但是  $m\text{-NBMN/DAB}$  薄膜在  $50^\circ\text{C}$  大气中加热约 1h 信息记录点能被擦除。信息记录点在擦除后观察不到残留物且可重新写入。实验表明信息记录点的寿命取决于写入激光脉冲的功率和宽度。图 5 是信息写入后在大气中保存两个月的  $m\text{-NBMN/DAB}$  复合薄膜的 HRSEM 像。在图 5 中只有相当于图 4 (b) 中中间一行左起第二列的信息记录点还存在, 其他的信息记录点都消失了, 同时薄膜表面形貌亦有变化, 条状结构增多。由此可知,  $m\text{-NBMN/DAB}$  薄膜在大气中无其他保护条件下信息记录点可保存两个月。

激光脉冲作用在薄膜上形成信息记录点可以有很多机制, 如复合薄膜表面的物理损伤<sup>[11]</sup>、薄膜的结构相变<sup>[11, 12]</sup>、有机复合薄膜的电荷转移<sup>[13-15]</sup>等。激光与介质薄膜相互作用时, 主要考虑激光的电场、热效应和光效应引起薄膜性质的改变。激光脉冲作用在  $m\text{-NBMN/DAB}$  复合薄膜上形成的信息记录点可以在大气下加热擦除, 因此信息存储机制不可能是激光热效应引起的物理损伤。发生电荷转移的有机复合薄膜, 其开关后的状态通常是高导电态, 如参考文献[6, 7]。而在 HRSEM 实验中发现, 入射电子束扫描时, 电子在信息记录点处的扩散反而变慢, 即光开关的“1”态比“0”态导电性更差。故  $m\text{-NBMN/DAB}$  复合薄膜的光学信息存储机制可能是, 在一定激光脉冲作用下薄膜发生了某种相变, 也就是说, 激光的光效应和电场引起了薄膜电子结构的改变, 导致了薄膜反射率的改变。

扫描近场光学显微镜(SNOM)克服了起源于 Abbe 原理的衍射极限<sup>[16]</sup>, 在  $m\text{-NBMN/DAB}$  复合薄膜上利用其高分辨率有可能实现小的信息记录点, 提高存储密度, 真正实现纳米级的光学信息记录点阵; 而且利用其多种不同的光学衬度成像机制, 直接获得薄膜在信息写入前后局域的光的反射、吸收、折射、荧光激发和偏振等信息, 有利于阐明薄膜的光学存储机制。

### 3 结 论

$m\text{-NBMN/DAB}$  有机复合薄膜具有光学存储特性, 在一定激光脉冲作用下, 薄膜发生从低反射态“0”到高反射态“1”的变化, 在室温大气环境下信息可存储两个月, 薄膜具有可重擦写能力。这一结果表明  $m\text{-NBMN/DAB}$  有机复合薄膜不仅可用作电学超高密度信息存储介质, 而且也可用作高密度光学存储薄膜, 利用扫描近场光学显微镜有可能实现纳米级光学信息存储。

致谢 感谢中国科学院北京真空物理实验室庞世谨研究员对本文实验工作的支持。

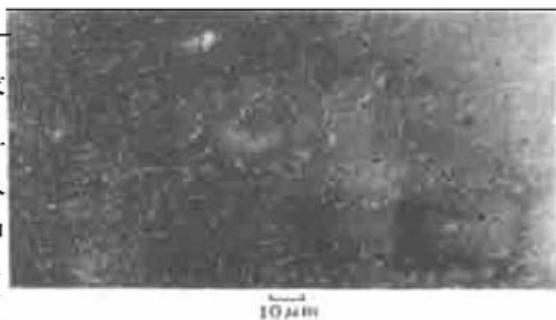


图 5  $m\text{-NBMN/DAB}$  复合膜信息写入后在大气中保存两个月的 HRSEM 像

Fig. 5 HRSEM micrograph of  $m\text{-NBMN/DAB}$  complex thin film kept in air for 2 months after optical data write-in

## 参 考 文 献

- 1 A. Sato, Y. Tsukamoto. Nanometer-scale recording and erasing with the scanning tunnelling microscope. *Nature*, 1993, **363**(6428): 431~ 432
- 2 A. Sato, S. Momose, Y. Tsukamoto. Nanometer-scale recording, erasing and reproducing with the scanning tunneling microscope. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1995, **13**: 2823~ 2827
- 3 H. Kado, T. Tohda. Nanometer-scale recording on Chalcogenide films with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(22): 2961~ 2962
- 4 K. Yano, M. Kyogaku, R. Kuroda *et al.*. Nanometer scale conductance change in a Langmuir-Blodgett film with the atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(2): 188~ 190
- 5 H. J. Gao, D. W. Wang, N. Liu *et al.*. Ultrahigh density data storage on Ag-TDCN thin films by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, **14**: 1349~ 1352
- 6 L. P. Ma, Y. L. Song, H. J. Gao *et al.*. Nanometer-scale recording on an organic-complex thin film with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(24): 3752~ 3753
- 7 H. J. Gao, L. P. Ma, H. X. Zhang *et al.*. Using a new kind of organic complex system of electrical bistability for ultrahigh density data storage. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, **15**: 1581~ 1583
- 8 Z. Q. Xue, M. Ouyang, K. Z. Wang *et al.*. Electrical switching and memory phenomena in the Ag-BDCP thin film. *Thin Solid Films*, 1996, **288**(1~ 2): 296~ 299
- 9 M. Ouyang, K. Z. Wang, H. X. Zhang *et al.*. Study of a novel C<sub>60</sub>-2,6-bis(2,2-bicyanovinyl) pyridine complex thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(17): 2441~ 2443
- 10 M. Ouyang, S. M. Hou, H. F. Chen *et al.*. A new organic-organic complex thin film with reproducible electrical bistability properties. *Phys. Lett. A*, 1997, **235**: 413~ 417
- 11 Hua Zhongyi, Chen Guorong. M<sub>1-β</sub>(TCNQ): a new material for erasable high-density thin film memories. *Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术), 1992, **12**: 9~ 18 (in Chinese)
- 12 Qiying Chen, Donghong Gu, Fuxi Gan. Optical recording using copper phthalocyanine thin films. *Solid State Electronics*, 1994, **37**(10): 1768~ 1770
- 13 R. S. Potember, T. O. Poehler, R. C. Benson. Optical switching in semiconductor organic thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **41**(6): 548~ 550
- 14 R. C. Benson, R. C. Hoffman, R. S. Potember *et al.*. Spectral dependence of reversible optically induced transitions in organometallic compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(10): 855~ 857
- 15 R. C. Hoffman, R. S. Potember. Organometallic materials for erasable optical storage. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7): 1417~ 1421
- 16 Zhu Xing. Near-field optics and near-field microscopy: the basic principles and their application. *Acta Scientiarum Naturalium Univeristatis Pekinensis* (北京大学学报(自然科学版)), 1997, **33**: 394~ 417 (in Chinese)

## Optical Storage Properties of a Novel Organic Complex Thin Film

Hou Shimin<sup>1</sup> Ouyang Min<sup>1</sup> Xue Zengquan<sup>1</sup> Yang Wenjun<sup>2</sup> Chen Huiying<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Electronics, <sup>2</sup>College of Chemistry and Molecular Engineer,  
Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Erasable optical storage on an organic m-nitrobenzal malononitrile and diamine benzene (m-NBMN/DAB) complex thin film has been demonstrated. The static optical recording characteristics were studied by the home-made static characterizer, the high contrast pattern can be produced by 780 nm laser pulses and can be erased by heating. The structural and spectral properties of the m-NBMN/DAB complex thin film were studied by the high resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and infrared (IR) spectroscopy.

**Key words** organic complex thin film, optical bistability, data storage