

УДК 004.081.1

*Н. А. Заркевич*Псковский государственный университет
University of Maryland, College Park

Перфорированный графен как носитель информации: перфокарта атомного масштаба

Перфорированные двумерные кристаллы рассматриваются как носители информации. Для графена вычислена максимальная теоретическая плотность записи: 7×10^{14} байт/см², или 2×10^{21} байт/см³, или 10^{21} байт/г. Наноперфокарты могут сворачиваться или штабелироваться в пористый кристалл без потери информации. Информация также может храниться в перфорированных графеновых нанолентах – аналогах перфолент атомного масштаба. Для перфорации годятся любые двумерные кристаллы; графен – лишь один из них.

Ключевые слова: Перфокарта, двумерный кристалл, графен, нанотехнология, вакансия, плотность информации.

Нужны ли перфокарты в век нанотехнологий? Из двумерных кристаллов можно сделать наноперфокарты атомного масштаба – современные носители информации с рекордной удельной плотностью записи. В 1832 году С. Н. Корсаков предложил использовать перфокарты для задач информационного поиска и классификации в изобретённых им «интеллектуальных машинах» [1, 2]. Просуществовав до второй половины XX века, перфокарты уступили место магнитным и оптическим носителям информации. Казалось бы, пора перфокартам и перфолентам окончательно стать историей, но не тут-то было. В 2004 году выпускники МФТИ А. К. Гейм и К. С. Новосёлов экспериментально получили графен [3], не перестающий удивлять своими свойствами [4], который, как и другие двумерные кристаллы [5, 15], тоже можно перфорировать. Действительно, вслед за полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) изображением однослойной графеновой мембраны без дефектов (рис. 2а в [6]) экспериментально наблюдался свободно стоящий дырявый графен (рис. 3 в [7]). Несмотря на движение вакансий в электронном луче микроскопа, было сделано предположение об их неподвижности при отсутствии явных внешних движущих сил [7]. Движение дефектов (дыр) можно замедлить или предотвратить пассивацией и уменьшением температуры. Чтобы исключить взаимодействие и реконструкцию соседних дефектов, можно допускать лишь некоторые комбинации пробивок. Перфокарты в текстовом режиме также допускали не все комбинации. Вызванную сдвигом дефектов потерю информации можно предотвратить дублированием записи – похожая технология уже используется в оптических дисках.

Теория [8] гласит, что идеальные двумерные кристаллы не могут существовать в свободном состоянии. Экспериментально наблюдавшийся однослойный графен был расстелен на подложку [1] или обрамлён трёхмерной структурой, как картина рамой [9]. Перфографен можно штабелировать в пористый графит или сворачивать в наносвитки. Начало формирования наносвитка – сворачивание края графена в рулон диаметром 0.4 нм – показано на рис. 5 в [7]. Графеновые наноленты (аналоги перфолент атомного масштаба) также можно сворачивать в рулоны или наматывать на нанотрубки.

Плотность записи зависит от размера отверстий перфорации. Меньше одного атома отверстие быть не может. Также нежелательно удаление соседних атомов во избежание реконструкции дефектов (подобно тому, как в перфокартах не допускалось слияния нескольких дыр в одну большую и между перфорацией оставались перемычки). Из этих соображений можно оценить предельную плотность записи на перфорированном графене, составляющую $\sigma_A = 1/6$ бит/атом (1 бит на 6 атомов при недопущении дивакансий), см. рис. 1. Зная число Авогадро $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ 1/моль, молярную массу углерода $\nu = 12$ г/моль, плотность

графита $\rho \approx 2.2 \text{ г/см}^3$, постоянную решётки $a = 0.246 \text{ нм}$ и площадь 2-атомной элементарной ячейки графена $S = a^2\sqrt{3}/2$, нетрудно найти удельную массовую плотность записи $\sigma_m = \sigma_A N_A/\nu = 8 \cdot 10^{21} \text{ бит/г} = 10^{21} \text{ байт/г}$ (8 бит = 1 байт), объёмную — $\sigma_V = \rho\sigma_m = 2 \cdot 10^{21} \text{ байт/см}^3$ пористого графита и поверхностную — $\sigma_S = 2\sigma_A/S = 57 \text{ бит/нм}^2$ или $7 \cdot 10^{14} \text{ байт/см}^2$ (700 ТБ/см²) перфографена; при допуске дивакансий (рис. 2) эти цифры возрастают не более чем вдвое.

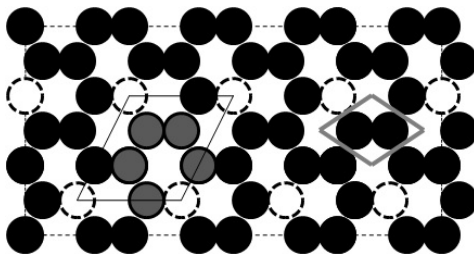


Рис. 1. Предельная плотность перфорации графена. При удалении белых атомов между ними остаются перемычки. Серым выделены 5 «неудаляемых» атомов на 1 удаляемый; тонкой чёрной сплошной линией обведена площадь на 1 удаляемый атом. 2-атомная примитивная элементарная ячейка графена выделена толстой серой линией. При отсутствии ближних вакансий один из соседних с вакансией атомов также может быть удалён с образованием дивакансии. Допуск дивакансий теоретически повышает плотность записи не более чем вдвое, но снижает устойчивость записи

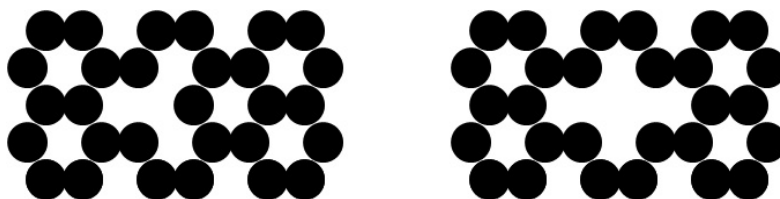


Рис. 2. Вакансия (слева) и дивакансия (справа) в графене. Экспериментальные изображения — на рис. 3 в [7]

Вакансии в графене могут двигаться при внешних воздействиях и конечной температуре. Чтобы предотвратить сдвиг вакансий, перфорированный графен можно стабилизировать пассивацией. В качестве пассивантов обычно используют одновалентные элементы: галогены (фтор), водород и одновалентные металлы. При пассивации водородом желательно запастись катализатором и использовать атомарный водород. При пассивации фтором (или газом дифторида ксенона XeF_2 [10]) важно не перестараться и не сжечь углерод до CF_4 . Флюорографен [10] более химически стоек, и при его пассивации после перфорации фтором пассивант с большей вероятностью закрепляется на краях свежей перфорации. Не рекомендуется одновременно использовать галоген и водород или металл во избежание выпадения кислотного осадка или отложения солей.

Экспериментальное подтверждение существования и устойчивости бездефектного и перфорированного свободно стоящего однослойного графена дано в [6, 7]. Одиночную вакансию можно создать центральным ударом тяжёлого по сравнению с углеродом атома или иона в направлении нормали к плоскости двумерного кристалла. Хотя квантовая механика (в частности, соотношение неопределённости) не запрещает создавать вакансии в нужных местах и теоретически это возможно, практически такой способ перфорации пока трудно реализуем. Пучком ионов можно с избытком создать вакансии (одиночные и какие получатся) в случайных местах; затем двигать их лучом электронного микроскопа в желаемые позиции; лишние вакансии выгнать на край. Создание вакансий на поверхности графита с помощью пучка ионов и радиации описано в [11, 12, 13]. Движение вакансий под лучом сканирующего ПЭМ наблюдалось в [7]; также было высказано утверждение о неподвижности вакансий при отсутствии явных внешних сил. Осталось научиться двигать одиночную вакансию в нужном направлении и оставлять в желаемой позиции. Ещё более интересной

возможностью представляется самосборка [14] перфографена на специально подготовленной подложке с неоднородностями на месте будущих отверстий. Таким образом, запись и кодировка информации с помощью атомных вакансий – задача реализуемая.

При чтении информации необходимо обнаружить вакансии и определить их позиции. Если бы вакансии не сдвигались под электронным лучом, это было бы легко сделать с помощью электронного микроскопа. Если скорость сканирования превышает скорость движения вакансий, теоретически удаётся считать информацию, но только 1 раз. После однократного сканирования информация считана, число удалённых атомов в вакансиях остаётся неизменным, но вакансии убегают со своих позиций, и информация при этом теряется. Если сразу не расставить вакансии обратно по своим первоначальным местам, второй раз прочитать её не удастся. Таким образом, задача многократного чтения сводится к решавшейся при записи: после чтения надо вернуть вакансии обратно в изначальные позиции электронным лучом. Поскольку и электронный луч и нужное число вакансий имеются, эта задача в принципе решается.

На примере графена мы рассмотрели возможность кодировки информации в позициях одноатомных вакансий в двумерных кристаллах, показали принципиальную возможность записи и чтения информации. Для управления одноатомными вакансиями необходимы вакуумные технологии.

Без применения вакуумных технологий информацию можно хранить в перфорированных двумерных кристаллах с многоатомными отверстиями. Зондовый микроскоп обладает атомным разрешением и способен детектировать в двумерном кристалле на подложке отверстия атомного размера. Зонд микроскопа можно использовать «не по прямому назначению» – для прожигания отверстий диаметром от 1 до 100 нанометров путём подачи на него короткого импульса напряжения. Для перфорации также можно использовать электронный или ионный пучок, состоящий из частиц с малой длиной волны де Бройля. Отверстия большего диаметра можно прожигать лазером; диаметр пятна фокусировки лазера определяет диаметр отверстия и уменьшается с уменьшением длины волны. Зондовый микроскоп и лазер могут работать в атмосфере. Зондовые микроскопы быстро дешевеют и, возможно, вскоре будут использоваться для чтения и записи информации на двумерных перфорированных кристаллах.

При использовании одно- или многоатомных отверстий диаметра D с минимальным расстоянием между отверстиями вдоль дорожки записи X и расстоянием между дорожками $Y > D$ в двумерном кристалле плотности ρ_S [г/см²] поверхностная плотность записи составляет $\sigma_S = 1/XY$ бит на единицу площади или $\sigma_m = \sigma_S/\rho_S$ [бит/г]. Выше была дана оценка предельной плотности информации для перфографена с одноатомными вакансиями, использовалось расстояние между ближайшими атомами $D = 0.142$ нм, $X = a\sqrt{3}$ и $Y = 1.5a$, где постоянная решётки $a = D\sqrt{3} = 0.246$ нм. Данная методика позволяет найти плотность записи на любом двумерном носителе [5, 15] с отверстиями любого размера.

Остаётся сравнить перфорированные двумерные кристаллы с другими носителями информации. Следует заметить, что при высокой плотности записи могут отставать временные характеристики. В качестве примера можно сравнить виды оперативной памяти динамического (DRAM) и статического (SRAM) типа. Память с динамическим доступом (DRAM) для хранения одного разряда (бита) использует схему из конденсатора и транзистора. Статическая память (SRAM) состоит из триггеров, собранных на вентилях. Группа транзисторов, входящая в состав триггера, занимает больше места и обходится дороже, чем аналогичный элемент DRAM. Однако переключение триггера SRAM на порядок быстрее, чем перезарядка конденсатора DRAM. Поэтому для быстрой памяти (кэш) используют SRAM, а для дешёвой и компактной – DRAM. Аналогично, двумерные кристаллы с перфорацией разного масштаба могут использоваться для различных целей. Многоатомные отверстия малоподвижны, их можно быстро создавать и быстро детектировать соответственно при записи и чтении. Но максимальная плотность записи достигается при перфорации атомного масштаба.

Плотность информации оперативной памяти DRAM достигла 5 Гбит/см² и продолжает расти. Площадь одной ячейки DRAM уменьшилась до 0.012 микрона² ($\sim 10^4$ нм²) при использовании 18 нм технологии. Флеш-память обладает большей ёмкостью и долговечностью (до 20 лет). В 2011 году при использовании 24 нм технологии CMOS в компании Toshiba (Япония) уместили 64 Гбит на 151 мм² (42 Гбит/см²) [20], а Intel и Micron объявили о разработке MLC NAND флеш-чипа ёмкостью 64 Гбит на 118 мм² (54 Гбит/см²), произведенного по 20 нм-технологии. Магнитные носители обладают поверхностной плотностью записи того же порядка. Так, в 2011 году компании Seagate (США) и вслед за ней Hitachi (Япония) выпустили жёсткий диск диаметром 3.5 дюйма ёмкостью 1 терабайт на одной пластине (88 Гбит/см²). Диск blu-ray, рекордсмен среди морально устаревающих оптических дисков, имеет плотность информации 2.28 Гбит/см² при однослойной записи; при этом расстояние между дорожками составляет 320 нм, а минимальная длина пита – 149 нм. Для сравнения, у графена площадь 2-атомной гексагональной ячейки составляет 0.0524 нм², а плотность записи – 57 бит/нм² или 5.7 миллионов Гбит/см², что превышает поверхностную плотность записи DRAM в миллион (10^6) и флеш – в 10^5 раз.

Как упомянуто выше, при огромной плотности записи другие параметры могут отставать. Однако прогресс не стоит на месте. Сканирующие зондовые микроскопы продолжают эволюционировать [16–18] и соответственно улучшаются их временные характеристики. При сканировании, например, площадки 256 на 256 пикселей с частотой 25 кадров в секунду [17] скорость чтения закодированной в одноатомных вакансиях графена информации превышает 1.6 Мбит/с. При одновременном использовании десятка зондов производительность возрастает на порядок. Скорость растёт с увеличением частоты и размера поля сканирования. В 2011 году частота кадров превысила 100 Гц [18].

При записи и чтении двумерный кристалл может быть расстелен на подложке, натянут на 3-мерную рамку или может перематываться с одной нанотрубки на другую. Многостенная углеродная нанотрубка является готовым подшипником скольжения молекулярного масштаба. Экспериментально уже созданы наномоторы, состоящие из прикрепленной к нанотрубке молекулы (или нанокластера) с большим дипольным электрическим или магнитным моментом, поворачивающейся вслед за внешним вращающимся электрическим или магнитным полем [19]. Наматывать концы графеновой наноленты на две нанотрубки – это не блоху подковать, но теоретически это возможно. Вращающую молекулу с большим дипольным моментом придётся прикреплять к концу наноленты, которая может проскальзывать относительно нанотрубки. Устройство, состоящее из движущейся сквозь микроскоп натянутой наноленты, напоминает магнитофон: это аппарат для чтения перфолент атомного масштаба.

После штабелирования перфографена в 3-мерный кристалл зондовым микроскопом можно прочитать только поверхностный слой, в то время как просвечивающий электронный микроскоп способен видеть дефекты в каждом из десятков слоёв в образце толщиной порядка 100 нм. При желании, электронный луч может также двигать дефекты, причём не только в поверхностном слое. Напомним, что уже созданы оптические диски с многослойным покрытием. Преимуществом многослойных перфорированных двумерных кристаллов является возможность использования для чтения и записи пучков массивных частиц (электронов или ионов), дебройлевская длина волны которых существенно меньше длины волны безмассовых частиц (фотонов) и может быть субатомного размера.

Обладающий огромной информационной ёмкостью графен также является одним из самых прочных материалов. Это позволяет использовать его без массивной подложки, например в виде натянутой ленты или мембраны, или стабилизированного вращением многослойного диска. Графен одновременно может нести и информацию, и нагрузку.

Время хранения информации у перфографена велико по сравнению с оперативной памятью. Поскольку биты информации хранятся в структурных изменениях материала, данная технология сравнима с флеш-памятью. Для сдвига вакансий необходимо преодолевать потенциальные барьеры, которые велики по сравнению с kT при комнатной температуре.

Поэтому технология вполне жизнеспособна при нормальных температурах. Однако следует заметить, что движению вакансий способствуют неоднородный поверхностный заряд (в том числе создаваемый зондом микроскопа), электрическое поле, пропускание электрического тока и электрический пробой, а также ионизирующее излучение и любой другой механизм создания дефектов и возбуждений с высокой энергией, способствующих преодолению вакансиями потенциальных барьеров. Следовательно, информацию на двумерных носителях следует защищать от радиации и космического излучения, оберегать от взаимодействия с квантами высокой энергии, хранить вдали от урановых руд, атомных реакторов и ядерных взрывов. Заметим, что для современных жёстких магнитных и оптических дисков время хранения информации составляет порядка 10 лет, и по этому показателю они сильно уступают бумаге и древнеегипетским папирусам. Для перфорированных двумерных кристаллов этот показатель можно улучшать путём увеличения потенциальных барьеров на пути движения вакансий, например, с помощью пассивации. Экспериментально уже подтверждена неподвижность вакансий в двумерных кристаллах при отсутствии внешних движущих сил [7]. Вакансии могут оставаться неподвижными минутами, часами и годами. По долговечности хранения информации в структурных дефектах перфографен вполне может конкурировать с флеш-памятью. Как и перфорированный папирус, многослойный графен с крупными сквозными отверстиями способен хранить информацию тысячелетиями. Одновременная оптимизация таких параметров, как плотность записи, быстродействие и надёжность, — задача решаемая, но выходящая за рамки этой статьи.

В заключение мы рассмотрели перфорированные двумерные кристаллы в качестве носителей информации. Для перфографена оценили максимальную удельную поверхностную и объёмную плотность записи: 57 бит/нм² и 10²¹ байт/г. Мы отметили возможности скачивания перфорированных двумерных кристаллов в рулоны или наносвитки и штабелирования в пористые трёхмерные кристаллы. Мы обсудили технологии записи и чтения и указали на эксперименты, подтверждающие возможность хранения информации в перфорированных двумерных кристаллах.

Литература

1. *Karsakof S.* Aperçu d'un procédé nouveau d'investigation au moyen de machines à comparer les idées. — St. Petersburg, 1832.
2. *Корсаков С.Н.* Начертание нового способа исследования при помощи машин, сравнивающих идеи / пер. с франц.; под ред. А.С. Михайлова. — М.: МИФИ, 2009.
3. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. [et al].* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. — 2004. — V. 306. — P. 666–669.
4. *Abanin D.A., Morozov S.V., Ponomarenko L.A. [et al].* Giant nonlocality near the Dirac point in graphene // *Science*. — 2011. — V. 332, N 6027. — P. 328–330.
5. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.* Two-dimensional atomic crystals // *PNAS*. — 2005. — V. 102, N 30. — P. 10451–10453.
6. *Meyer J.C., Kisielowski C., Erni R., Rossell M.D., Crommie M.F., Zettl A.* Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes // *Nano Lett.* — 2008. — V. 8, N. 11. — P. 3582–3586.
7. *Gass M.H., Bangert U., Bleloch A.L., Wang P., Nair R.R., Geim A.K.* Free-standing graphene at atomic resolution // *Nature Nanotechnology*. — 2008. — V. 3. P. 676–681.
8. *Ландау Л.Д.* К теории фазовых переходов. II // *ЖЭТФ*. — 1937. — Т. 7. — С. 627.
9. *Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.* The structure of suspended graphene sheets // *Nature*. — 2007, V. 446. — P. 60–63.
10. *Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E. [et al].* Properties of Fluorinated Graphene Films // *Nano Lett.* — 2010. — V. 10, N 8. — P. 3001–3005.

11. *Hahn J.R., Kang H.* Vacancy and interstitial defects at graphite surfaces: Scanning tunneling microscopic study of the structure, electronic property and yield for ion-induced defect creation // *Phys. Rev. B.* — 1999. — V. 60. — P. 6007–6017.
12. *Krasheninnikov A.V., Nordlund K., Sirvio M., Salonen E., Keinonen J.* Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 63. P. 245405.
13. *Telling R.H., Heggie M.I.* Radiation defects in graphite // *Phil. Mag.* 2007. — V. 87. — P. 4797–4846.
14. *Turchanin A., Weber D., Benfeld M., Kisielowski C., Fistul M.V., Efetov K.B., Weimann T., Stosch R., Mayer J., Golzhauser A.* Conversion of self-assembled monolayers into nanocrystalline graphene: Structure and electric transport // *ACS Nano.* — 2011. — V. 5, N 5. — P. 3896–3904.
15. *Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A [et al].* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials // *Science.* — 2011. — V. 331, N 6017. — P. 568–571.
16. *Hansma P.K., Schitter G., Fantner G.E., Craig Prater C.* High-Speed Atomic Force Microscopy // *Science.* — 2006. — V. 314, N 5799. — P. 601–602.
17. *Schitter G., Rost M.* Scanning probe microscopy at video-rate // *Materials Today.* — 2008. — V. 11. — P. 40–48.
18. *Esch F., Dri C., Spessot A [et al].* The FAST module: An add-on unit for driving commercial scanning probe microscopes at video rate and beyond // *Rev. Sci. Instrum.* — 2011. — V. 82, N 5. — P. 053702 (7 pages).
19. *Fennimore A.M., Yuzvinsky T.D., Han W.-Q., Fuhrer M.S., Cumings J., Zettl A.* Rotational actuators based on carbon nanotubes // *Nature.* — 2003. — V. 424. — P. 408–410.
20. *Fukuda K., Watanabe Y., Makino E. [et al].* A 151mm² 64Gb MLC NAND flash memory in 24nm CMOS technology // *Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers (ISSCC), 2011 IEEE International.* — 20–24 Feb. 2011. — P. 198–199.

Поступила в редакцию 14.06.2011.