

**האוניברסיטה העברית בירושלים  
הפקולטה למתמטיקה ולמדעי הטבע  
המחלקה לפיסיקה יישומית**

**אפיון מעברי מטען קולקטיביים במערכת  
היברידית אורגנית-אנאורגנית**

**יעלת-חן זוהר**

**בהדרכת: פרופ' יוסי פלטיאל**

**עבודת גמר לתואר מוסמך במדעי הטבע**

**ינואר 2013**

**שבט ה'תשע"ג**



לסבא



## תודות

תחילה אודה להורי שצעדו איתי את כל הדרך, שתמיד תמכו בהחלטותי, ושלמדו אותי להתור לטוב ביותר שביכולתי. במהלך כל המחקר - עם העליות והמורדות, נתתם הערות מעודדות שעזרו לי להמשיך.

כמוהם גם יתר משפחתי וחבריי ראויים לתודה על הסביבה הנעימה שהעניקו לי מחוץ לתחומי המעבדה.

המחקר המתואר בעבודה זו נעשה בהנחייתו של יוסי פלטיאל, ועל כך נתונה לו תודתי. וכן על ההשקעה וההדרכה האישית. על כך שתמיד ידע להקשיב בסבלנות ולא התעייף מלענות לשאלותי. תודה גם לשירה יוכליס שתרמה המון מהידע ומהניסיון שלה בתחומים רבים כל כך. תודה על העצות שתמיד התקבלו בשמחה.

בזכות חברי למחקר - אבנר, אהד, אודליה, אורן, אייל, איילת, גיא, יובל, עומרי, עידו, ערן ושושן המעבדה היוותה סביבת עבודה נעימה. גם לכם מגיעה תודה על העזרה במחקר בכל אופניו - עזרה טכנית כשהתעורר הצורך, עזרה בסחיבת משאבות ומיכלים כבדים, ועצות טובות שנתתם. תודה לנעמי אלפסי שצעדה איתי יד ביד בתחילת דרכי במעבדה, חלקה איתי מהידע שלה, והדריכה אותי בנבכי החדר הנקי ומדידות הרעש.

תודות מיוחדות מגיעות גם לפרופסור קרין דהמן מאוניברסיטת אורבנה בארה"ב ולפרופסור גרגוש יונג מאוניברסיטת בן-גוריון שתרמו למחקר רבות מידיעותיהם, ולא חסכו מזמנם בחיפוש פתרונות והסברים לבעיות שהועלו.

תודה לפרופסור אורי בנין ולחברי מעבדתו על אספקת הננו-חלקיקים השוטפת.

ברצוני להודות לכל האנשים שתרמו לעבודה זו, גם לאלו שקצרה היריעה מלהזכיר כאן. בלעדיכם כל זה לא היה מתחיל ובטח שלא מסתיים.



## תקציר

ההתקדמות הטכנולוגית של השנים האחרונות הביאה עמה ירידה בגודלם של הרכיבים המיוצרים עד לגדלים ננו-מטריים. התקדמות המזעור מתבצעת באמצעות מחקר של מבנים ננו-מטריים שונים כמו ננו חלקיקים (*Quantum dots*). באופן טבעי, קיים עניין בשילוב ננו-חלקיקים חדשניים אלו במגוון התקנים מוכרים של מוליכים למחצה. ייחודם של הננו-חלקיקים הוא בכיוון של תכונותיהן האלקטרוניות והאופטיות על-ידי שליטה בגודלם, בהרכבם ובצורתם. בצורה זו ניתן לשלוט בתכונות ההתקן אליו החלקיקים מצומדים.

בעבודה זו עסקנו בחקר רכיב היברידי העשוי מוליך למחצה ומשלב מולקולות אורגניות המצמדות את הננו-חלקיקים למצע ההתקן. בתהליך יצירת הרכיב אנו נעזרים בתכונת ההתארגנות העצמית (*Self assembly*) של המולקולות. ע"י תהליך ספיחה נוצרת שכבה אורגנית מסודרת וצפופה המהווה מצע לחיבור קוולנטי בין החלקיקים להתקן. השתמשנו בגלאי רגיש לאור המושתת על טרנזיסטור (*FET (Field effect Transistor) מ-GaAs*), בעל שער אופטי. הננו-חלקיקים המרכיבים את השער בולעים את האור ומשנים את תכונות ההתקן על-ידי מעבר מטענים לפני השטח דרך המולקולות האורגניות.

בעבודה זו ראינו כי ניתן לנטר את מעבר המטענים דרך השכבה האורגנית בהתקן זה בעזרת מדידת הרעש של הרכיב. תחת הארה ניתן לראות כי קיים רעש לא גאוסייני שמשוייך לרעש פצפוף-*Crackling noise*. באמצעות שימוש בכלים שפותחו לחקר רעש פצפוף למדנו על דינמיקת מעברי המטען.

רעש פצפוף הוא תופעה הקיימת במערכות רבות מתחומים שונים, החל מתופעות מאקרוסקופיות כגון רעידות אדמה, וכלה בתופעות מיקרוסקופיות המתרחשות בין דומיינים מגנטיים. רעש זה מאופיין בארועים בדידים המתקדמים בחומר בזכות הצימוד בין רכיבי המערכת. ארועים אלו הנקראים מפולות, מופיעים בטווח רחב של גדלים, בהתפלגות סטטיסטית העונה לחוק חזקה.

ארועי מעברי המטענים הנוצרים ברכיב שלנו מקושרים למעברי פאזה של המולקולות האורגניות. למולקולות האלקיליות שבחרנו ישנן שתי פאזות מבניות עיקריות - *All-trans* ו-*Gauche*, כאשר הראשונה מהווה מחסום אנרגטי נמוך יותר למנהור המטענים מהננו-חלקיקים לפני השטח. בעקבות הצימוד הקיים בין המולקולות הצפופות, מעבר פאזה במולקולה יחידה גורר מעברי פאזה במולקולות השכנות. התופעה מתפשטת בחומר וכך נוצרות המפולות. מפולות מעברי פאזה מתורגמות למפולות מעברי מטען המשפיעות על הזרם דרך הרכיב.

בעבודה זו אנחנו מציגים את ההתקן שלנו כמערכת ייחודית לחקר רעש פצפוף. ראשית, הרעש במערכת שלנו נוצר ללא שימוש בכוח חיצוני המעורר את המפולות, בדומה להתקדמות אותות בתאי העצב-נוירונים. באדם בריא מערכת העצבים נמצאת במצבה הקריטי, והאותות מתקדמים באופן המיטבי המאפשר פעילות תקינה של המוח. בעזרת ההתקן שלנו ניתן ללמוד על הדינמיקה של המפולות במצב

מיוחד זה. תכונה מעניינת נוספת הייחודית למערכת שלנו היא יכולת השליטה בתכונותיו השונות של ההתקן כדוגמת הצימוד בין המולקולות וגובה המחסום האנרגטי.

ניתוח התוצאות שלנו משייך רעש הנובע מהתקן בעל מולקולות אורגניות ארוכות בטמפרטורת החדר למודל ה- *Front propagation*. לעומת זאת, מודל הנוקלאציה משוייך לרעש המתקבל מהתקן בעל מולקולות קצרות תחת אותם תנאים. מודל הנוקלאציה מקושר למערכות בהן קיימים כוחות המונעים את התקדמות המפולות או לא מעודדים אותה כגון צימוד נמוך או כוחות אקראיים חזקים בחומר. לשמחתנו, התוצאות שהתקבלו מתאימות לקביעה זו.

מדידות נוספות שנעשו בטמפרטורה נמוכה ( $80K$ ), הרחוקה מטמפרטורת מעבר הפאזה, מראה כי המערכת רחוקה מהנקודה הקריטית, בהתאם להשערותינו הקודמות בעניין מקור המפולות. ראינו כי קיימת א-סימטריה קלה בצורת הפולס הממוצעת של המפולות. לפי מחקרים קודמים הסקנו כי תוצאה זו מצביעה על מנגנון עיכוב בהתקדמות המפולות. אנו משערים כי העיכוב נובע בגלל איטיות תהליך מעבר הפאזה המכאני.

לסיום, שמנו לב כי קיימות תופעות זיכרון ברכיב- דעיכה של הרעש עם הזמן והתחדשותו רק לאחר מספר שעות. אנו מקשרים זאת להחלשות הצימוד בין המולקולות עקב שינוי הדיפול הפנימי שלהן לאחר מעבר המטענים לפני השטח ויצירת דיפול חיצוני נוסף.



## תוכן העניינים

iii	תודות
v	תקציר
vii	תוכן העניינים
1	1 הקדמה
1	1.1 מעבר מטענים דרך מולקולות אורגניות
2	1.2 רעש פצפוף- <i>Crackling noise</i>
3	1.3 התקן היברידי אורגני-אנאורגני
5	2 רקע ותיאוריה
5	2.1 מוליכים למחצה
5	2.1.1 בין מוליכים למבודדים
6	2.1.2 פער אנרגיה
7	2.1.3 אילוח מוליכים למחצה
8	2.1.4 גליום ארסניד
9	2.2 טרנזיסטור בעל ניידות גבוהה ( <i>HEMT</i> )
11	2.3 מולקולות אורגניות
11	2.3.1 התארגנות עצמית של מולקולות ( <i>SAM- self assembled monolayer</i> )
12	2.3.2 מולקולות <i>Nonanedithiol</i> ו- <i>Butanedithiol</i>
14	2.4 ננו-חלקיקים
14	2.4.1 שימושים
14	2.4.2 ננו-חלקיקים של מוליכים למחצה
16	2.4.3 תיחום קוונטי ופסי אנרגיה בננו-חלקיקים של מוליך למחצה
16	2.4.3.1 אקסיטון
16	2.4.3.2 מודל חלקיק בקופסה
18	2.5 גלאי אופטי היברידי אורגני-אנאורגני
20	2.6 רעש פצפוף- <i>Crackling noise</i>
20	2.6.1 סוגי רעש מוכרים

20	מהו רעש פצפון?	2.6.2	
22	רעש <i>Barkhausen</i>	2.6.3	
24	חוקי חזקה	2.6.4	
25	<i>Scaling collapse</i>	2.6.5	
<b>27</b>	<b>המערכת הניסיונית ושיטות המדידה</b>		<b>3</b>
27	יצור דגמים	3.1	
27	תהליך הליתוגרפיה	3.1.1	
28	תהליך הספיחה	3.1.2	
29	אפיון הדגמים	3.2	
30	מדידות רעש	3.3	
30	הכנת המערכת למדידה	3.2.1	
31	מערכת מדידות חשמליות	3.2.2	
32	עיבוד נתונים	3.2.3	
<b>33</b>	<b>תוצאות</b>		<b>4</b>
33	אפיון ראשוני של הדגמים	4.1	
33	אפיון הספיחה	4.1.1	
33	אפיון חשמלי	4.1.2	
35	רעש פצפון ברכיב היברידי	4.2	
35	זיהוי סוגי רעש	4.2.1	
39	רעש פצפון ב-80K	4.2.2	
40	רעש פצפון במולקולת <i>Butanedithiol</i>	4.2.3	
42	צורת הפולס	4.2.4	
45	רעש פצפון תלוי זמן	4.3	
45	תלות זמנית לפי עוצמת הארה	4.2.1	
45	4.2.1.1 קורטוסיס		
47	4.2.1.2 היסטוגרמות ואקספוננטים		
48	תלות הקטעון בזמן	4.2.2	
50	מנגנון הדעיכה	4.2.3	

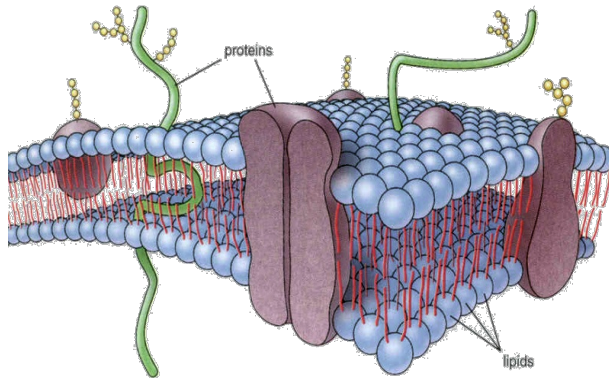
53	סיכום	5
53	5.1 דיון ומסקנות	
54	5.2 עבודה עתידית	
56	<b>נספח- תהליך פוטוליתוגרפיה ליצור דגמים</b>	
56	א נידוף מגעים	
57	ב יצירת מזות	
58	<b>ביבליוגרפיה</b>	
62	<b>פרסומים</b>	
78	<b>Abstract</b>	



## פרק ראשון - הקדמה

### 1.1 מעבר מטענים דרך מולקולות אורגניות

נושא מעבר המטענים דרך מולקולות אורגניות נחקר רבות, בין אם באופן תיאורטי ובין אם



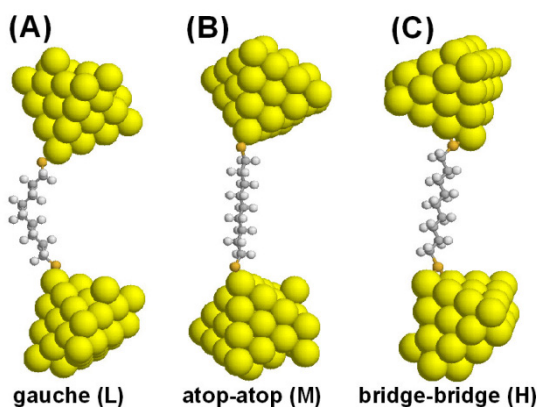
איור 1.1: סכמה של מערך המולקולות הדו-מימדי של ממברנה.

From: Kingsley R. Stern, Botany Visual Resource Library

בעזרת ניסויים.<sup>1-4</sup> חשיבות הנושא נעוצה בתחום הביולוגיה, בו קיימות מערכות רבות בהן מתרחשים מעברי מטענים דרך שכבה דו-מימדית של מערכים מולקולריים, כדוגמת ממברנות-קרום התא (איור 1.1). מולקולות מים ואטומים ניטרליים עוברים בחופשיות דרך הממברנה, אולם קיימות תעלות מיוחדות המאפשרות מעבר של אטומים טעונים או חומרים שונים והן חיוניות

לתפקוד התקין של התא. עבירות התעלות תלויה בין השאר בהפרש המתחים בין פנים לחוץ התא.<sup>5</sup> משום כך, מעברי מטען באופן חופשי דרך הממברנה בעלי חשיבות לתפקוד התא. באופן טבעי, הממברנות רוטטות כתוצאה מתנועה תרמית, ונמצא כי קיימת גם תלות בין תנודות אלה לבין קצב מעברי המטען.<sup>6</sup> הניסיונות העיקריים שנעשו על-מנת לחקור את הנושא כללו הפעלת מתח על מולקולה בודדת

בעזרת טיפ של מיקרוסקופ *SPM- Scanning Probe Microscope* ומדידת הזרם החשמלי דרכו.<sup>7</sup>



איור 1.2: תרחישי מגע טיפ-מולקולה. (A) - מגע עם אטום הקצה

של הטיפ, (B) - מגע עם אטום צדדי של הטיפ, (C) - כיפוף

המולקולה עקב הפעלת כוח גדול מדי.<sup>7</sup>

אולם, ישנם מספר חסרונות בניסויים שכאלה. ראשית, המדידה עלולה להיות הרסנית למולקולה במקרה שמופעלים עליה מתחים או זרמים גבוהים מדי. שנית, ידוע שניסויי *SPM* מסוג זה דורשים מגע בין המולקולה לטיפ. אופי ואיכות המגע ישפיעו על תוצאות המדידה - בין אם המגע הוא בין אטום הקצה של טיפ המיקרוסקופ (איור 1.2B) או בין אטומים צדדיים שלו (איור 1.2C). בכך משתנה גם סוג הקשר טיפ-מולקולה מכיוון שבאפשרות הראשונה מדובר בקישור לאטום

יחיד ובשניה קיים סיכוי לחיבור לשלושה אטומים. זאת ועוד, לעיתים הכוח המופעל על המולקולה גדול מדי ועלול לגרום לשינוי הפאזה המבנית שלה (איור 1.2A). כל התרחישים הנ"ל לא ניתנים לחיזוי מראש וקשה לשייך את התוצאות המתקבלות לאחת מהאפשרויות הללו.

החסרון השלישי הוא המשמעותי מכולם. מדידה המתמקדת במולקולה בודדת לא מספקת את מטרת המחקר, לדמות ממברנה ביולוגית, מכיוון שלא מדובר במערך דו מימדי. האפשרות של תופעות שיתופיות במעברי המטען הועלתה בעבר בין השאר בהקשר של מערכות ביולוגיות,<sup>8</sup> אך כאשר מולקולה יחידה משתתפת בניסוי, לא ניתן להבחין בכך.

בעבודה זו נשתמש בגישה אופטית המאפשרת בחינה של מעברי המטענים מנגו-חלקיקים מעוררים אופטית דרך שכבת מולקולות אל מצע מוליך למחצה. שיטה זו לא דורשת מגע ישיר עם המולקולות ואינה הרסנית. בעזרת טכניקות של מדידות רעש נחקר את הדינמיקה של תופעות אלו ונראה כי קורלציה בין מעברי המטען מובילה ליצירת מפולות בחומר המתאימות לתכונות של רעש פצפוף-*Crackling noise*.<sup>9, 10</sup> טכניקות שונות שפותחו עבור תחום זה מאפשרות לנו ללמוד רבות על תכונות הממברנה ומעברי הפאזה הקיימים בה. נראה גם שבגלל יתרונות רבים של המערכת שלנו, היא יכולה לשמש כמערכת מודל לחקר רעש פצפוף.

## 1.2 רעש פצפוף-*Crackling noise*

בעשורים האחרונים המדע הרחיב את הסתכלותו ואפשר הבנה של תחום חדש של תופעות ובתוכן רעש פצפוף-*Crackling noise*.<sup>9, 10</sup> כיום מדענים טוענים כי ביכולתם להבין את הדינמיקה של המערכות המתפצצות בעזרת שימוש בשיטות וכלים שפותחו לחקר מעברי פאזה מסדר שני (משנות ה-60 וה-70),<sup>11</sup> מודלים סטוכסטיים של מערבולתיות (1973)<sup>12</sup> ומערכות חסרות סדר (1982).<sup>13</sup>

מערכות רבות מתפצצות כשמופעל עליהן כוח חיצוני המשתנה באיטיות. רעש פצפוף מורכב מארועים בדידים בטווח רחב של גדלים הנקראים מפולות. למשל, תגובת כדור הארץ לחיכוך של שני לוחות טקטוניים היא רעידות אדמה, לעיתים אלימות במיוחד ולעיתים בלתי מורגשות.<sup>14</sup> חומר פרומגנטי תחת שדה מגנטי<sup>15</sup>, קימוט של פיסת נייר<sup>16</sup> או פתיחה של עטיפת צלופן<sup>17</sup> הן דוגמאות נוספות. אמנם קיימות מערכות מתפצצות שונות ומגוונות, אך לעיתים קרובות ניתן להשליך ממערכת אחת על רעותה. משום כך, קיים מספר מועט של מודלים נפרדים המתארים תחום רחב מאוד של מערכות, ללא תלות באופיין המיקרוסקופי או המאקרוסקופי. תכונה זו נקראת אוניברסליות.

התכונה האופיינית ביותר לרעש פצפוף היא חוק החזקה לפיו מתפלגים הארועים. חוק גוטנברג-ריכטר<sup>18</sup> משנות ה-40 הוא מחוקי החזקה הידועים ביותר המתאר יחס בין תדירות רעידות האדמה לגודלן. תכונה נוספת הקיימת במספר מערכות נבחרות היא הארגון העצמי לנקודה הקריטית. אחת המערכות הראשונות ששימשה להדגמת רעש פצפוף היא מפולות בערמת חול.<sup>19</sup> כאשר גודל הערמה

עובר את הנקודה הקריטית, מתרחשת מפולת והחול בראש הערמה גולש לתחתיתה, וכך היא חוזרת בדיוק למצב הקריטי.

נשים לב לכך שגם כשהן תחת כוח חיצוני, לא כל המערכות מתפצצות, להלן שתי דוגמאות קצה. הראשונה היא מערכת שאמנם מגיבה בארועים בדידים, אך כולם זהים אחד לשני, למשל- הרעש בזמן הכנת פופקורן. רעש מסוג זה נקרא *Pop noise*, והוא מתרחש כאשר הצימוד בין רכיבי המערכת חלש או לא קיים. מסיבה זו כל אחד מהם מגיב באופן עצמאי, וכשכל הרכיבים זהים (למשל- גרעיני תירס) הארועים זהים גם כן. הדוגמה השניה היא מערכת שתגובתה מורכבת מארוע יחיד וחזק כמו שבירה של עיפרון. הרעש הזה מכונה *Snap noise*, ובמערכת כזו הצימוד בין הרכיבים חזק מאוד, עד כדי כך שארוע יחיד מעורר בו-זמנית את כל הרכיבים השכנים. *Crackling noise* ממוקם בין שני מקרי הקצה הללו, ובו קיים צימוד קריטי- ארוע המתרחש ברכיב יחיד מעורר שכן אחד בממוצע.

יחד עם זאת, קיימות מערכות, כמו זו המוצגת בעבודה זו, שמתפצצות גם ללא כוח חיצוני. לאחרונה נמצא כי האותות העצביים המתקדמים בתאי העצב בעלי אופי של מפולות המקושרות לרעש פצפוף<sup>20</sup>. מעניינת בהקשר זה הטענה שמערכת העצבים של אדם בריא נמצאת במצב קריטי, ולכן סיגנל קטן מתפתח למפולת של סיגנל גדול המתקדמת לאורך הנוירון. סטיה מהמצב הקריטי עלולה לגרום להתקפים המשוייכים למחלות עצביות כגון טרשת נפוצה או אפילפסיה.

בעבודה זו נשתמש בהתקן היברידי המורכב מחומרים אנאורגנים ומולקולות אורגניות כמערכת מודל למחקר רעש הפצפוף. נסביר את שיטת המדידה, ונציג תכונות התומכות במסקנה כי אכן מדובר ברעש פצפוף. לאחר מכן נבחן את הדינמיקה של המערכת ואת התקדמות המפולות בהתקן. בנוסף, נקבע מהו הפרמטר הקריטי, ונבין מהי השפעתו על המערכת.

### 1.3 התקן היברידי אורגני-אנאורגני

כיום, במטרה להעלות את יעילות היצור ושיפור ביצועי המערכות, קיימת תופעה רחבה של מזעור הטכנולוגיה והקטנת הרכיבים. בעקבות זאת מתעוררים אתגרים חדשים המובילים לשינוי בתפיסת דרכי הפעולה של הרכיבים הקיימים. בנוסף, מגמת המזעור מהווה השראה ליצור חלקיקים ננו-מטריים בצורות, הרכבים ותכונות שונים ומגוונים כדוגמת *Nanodots, Nanowires, Nanotubes* וכו'.<sup>21,22</sup> בעבודה זו השתמשנו בננו-חלקיקים כבסיס לגלאים אופטיים. בניגוד לפיסיקה הקלאסית, כאשר מדובר בננו-חומרים מופיעות תופעות קוונטיות, וקיים קשר חזק בין תכונותיהם לגודלם והרכבם (ואף לסימטריה הגבישית).<sup>23</sup> עובדה זו מהווה יתרון משמעותי ומאפשרת יצור של גלאים המותאמים לאורכי-גל שונים ללא צורך בשינוי מהותי בתהליך היצור. מכיוון שתכונות החלקיקים משתנות מעט מאוד עם הטמפרטורה, ניתן ליצור בעזרתם גלאי קרינה תת-אדומה (*IR*) הפועלים היטב גם בטמפרטורת החדר, גם

בלי קירור אינטנסיבי. הרכיב המלווה אותנו במהלך המחקר הזה מורכב מטרנזיסטור רגיש עם ננו-חלקיקים המשמשים כשער אופטי.<sup>24</sup> תהליך יצור הרכיב ידוע ומוכר בספרות, ותוספת השער האופטי היא פשוטה ולא דורשת שינויים מהותיים. הטרנזיסטור הנבחר הוא *HEMT- High Electron Mobility Transistor* מבוסס *GaAs* בו ניידות האלקטרונים גבוהה יותר מאשר זו של *FET* פשוט ולכן רגישותו גבוהה יותר.

כאשר הננו-חלקיקים מעוררים אופטית באורך הגל המתאים להם, נוצרים זוגות אלקטרון-חור. על מנת שתהיה השפעה של ההארה על תכונותיו החשמליות של הרכיב, יש צורך לקשר בין הננו-חלקיקים לפני השטח של הרכיב. חיבור זה נעשה בעזרת שכבה דו-מימדית של מולקולות אורגניות בעלות קצות תיולים (מולקולות *SH*), שנקשרות באופן קוולנטי למצע ה-*GaAs* וגם לחלקיקים<sup>25</sup>, ומאפשרות מעברי מטען ביניהם. כשמתרחש מעבר מטען שכזה, התנגדות הרכיב משתנה וכך מתבצע גילוי הפוטונים. מטען יחיד אינו בעל השפעה רבה על הטרנזיסטור אבל נזכור שבמקרה זה מדובר בשכבה-*Monolayer*, בה קיים מספר גדול של מולקולות המשתתפות בתהליך. כל מולקולה תורמת מעט וכשמתרחשת תופעה קולקטיבית השפעתה על הרכיב משמעותית יותר.

מולקולה אורגנית מהווה מחסום אנרגטי המקשה על מעברי המטען מעצם היותה מבודדת. הסתברות מעבר המטען תלויה, אם כן, בסוג המולקולה, באורכה ובפאזה המבנית שלה. בעקבות צימוד בין המולקולות בשכבה האורגנית, מעבר פאזה ספונטיני יחיד יכול לעורר מעברי פאזה של מולקולות שכנות. גרעין נוקלאציה שכזה יכול לגרום למפולת של מעברי מטען, דינמיקה המתאימה, כפי שהזכרנו, לאופי ה-*Crackling noise*. על כן, יש באפשרות חקר תכונות הרעש לתרום להבנת פעולת הגלאי.

בעבודה זו נחקור את תכונות מעברי המטען דרך שכבת מולקולות אורגניות תוך הבנת אופי רעש הפצפון: מהתבוננות בתכונות הרעש נוכל להסיק על הדינמיקה של מעברי המטען. בעזרת מדידות שנערכו בטמפרטורות שונות נוכל ללמוד על תלות המפולות במעבר הפאזה ובסידור של השכבה האורגנית. השוואה בין התוצאות השייכות למולקולות שונות, מאפשרת בחינת ההשפעה של טמפרטורת מעבר שונה ושל צימוד שונה בין המולקולות.

המערכת שהצגנו מאפשרת לחקור את תכונות ה-*Crackling noise* במצבים שונים- לראות את השפעת המרחק מהנקודה הקריטית, להשוות את התוצאות שלנו עם תוצאות של מערכות ידועות ושל סימולציות קודמות ולקבוע מהו המודל המתאים המתאר את התקדמות המפולות בשכבת המולקולות.

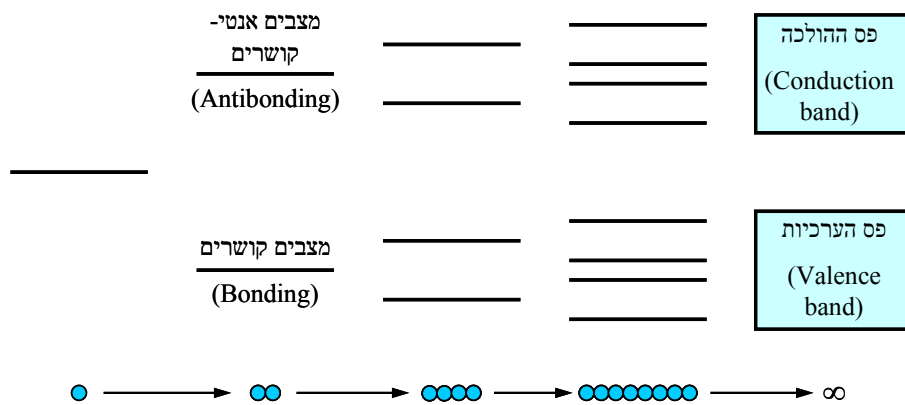


# פרק שני - רקע ותיאוריה

## 2.1 מוליכים למחצה

### 2.1.1 בין מוליכים למבודדים

לשם תיאור תכונות המוליכים למחצה נתחיל בהבנת מבנה פסי האנרגיה של החומר, ונבחן את התפתחותם עם מספר האטומים בצבר. כמתואר באיור 2.1 - כל זוג אטומים שקיימת ביניהם אינטראקציה מייצר שני מצבים חדשים, המתייחסים למצבים הקושרים והאנטי-קושרים (*bonding* ו-*antibonding*). ככל שנוספים אטומים לצבר, נוצרים קשרים ארוכי-טווח וחלשים יותר היוצרים מצבים אפשריים נוספים. לבסוף, הפרשי האנרגיה בין מצב אחד לשכנו קטן כל כך עד שנוצרים פסים רציפים, שביניהם פער אנרגיה. הפס בעל האנרגיה הנמוכה נקרא פס הערכיות (*valance band*) והפס האנרגטי יותר נקרא פס ההולכה (*conduction band*).<sup>26</sup>



איור 2.1: התפתחות מבנה הפסים כתלות בגודל צבר האטומים - מרמות בדידות לפסי אנרגיה רציפים. (לפי<sup>26</sup>)

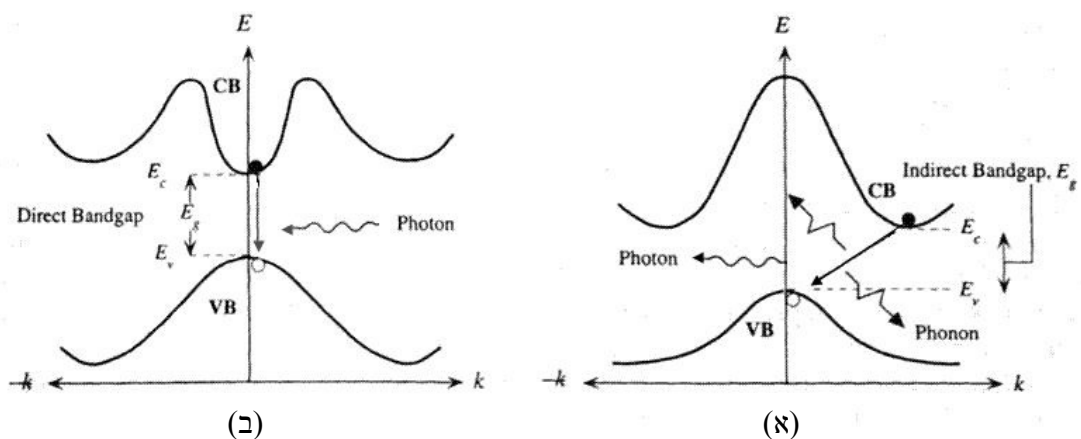
ההבדל העיקרי בין חומרים מבודדים למוליכים הוא במילוי פסי האנרגיה ובגודל הפער האנרגטי. בחומרים מבודדים הפס העליון מלא עד סופו, ובמוליכים הוא מלא רק בחלקו. בהפעלת שדה חשמלי על חומר מבודד, לא מתאפשרת מהירות סחיפה ולא נוצר זרם. לעומת זאת, במוליכים ישנם מצבים פנויים בתחום התדר ומתאפשר זרם חשמלי בחומר.<sup>27</sup>

לפי הסבר זה, ניתן לסווג מוליכים למחצה כמבודדים מכיוון שפס הערכיות שלהם מלא עד סופו. אולם, בחומרים אלו פער האנרגיה בין פס ההולכה לפס הערכיות הוא קטן יחסית, כך שניתן לעורר אלקטרונים מפס אחד לשני בעזרת אנרגיה תרמית או הוספת זיהומים בחומר שיצרו רמות אלקטרוניות בתוך תחום פער האנרגיה. פעולה זו תורמת לשיפור משמעותי של מוליכות החומר. ההתנגדות החשמלית של מוליכים למחצה נעה בין הערכים  $10^3 \Omega cm - 10^{-3}$ , בין מוליכים למבודדים.<sup>28</sup>

ב-  $T = 0K$  אין עירור תרמי של אלקטרונים לפס ההולכה, כל האלקטרונים שוהים בפס הערכיות. כאמור, כאשר כל המצבים בפס מלאים לא מתאפשרת מהירות סחיפה של נושאי המטען והמוליך למחצה מתנהג כמבודד. בטמפרטורה גבוהה יותר, מתאפשר מעבר אלקטרונים מפס הערכיות, ובכך נוצרים בו מצבים ריקים ומתאפשר מעבר זרם. מכאן ניתן ללמוד על הבדל נוסף בין המוליכים למחצה לבין המתכות. ב-  $0K$  מתקבלת מוליכות מקסימלית במתכות מכיוון שאין פגיונים שמפריעים להתקדמות זרם האלקטרונים.

### 2.1.2 פער אנרגיה

הסתכלות נוספת על פסי האנרגיה אפשרית על-ידי בחינת מבנה פסי האנרגיה בעזרת התייחסות לאזור ברילואין הראשון במרחב התנע ( $k$ ). מגדירים את פער האנרגיה ( $Energy\ gap\ (E_g)$ ) כהפרש בין נקודת מינימום האנרגיה בפס ההולכה לבין נקודת המקסימום בפס הערכיות. כאשר שתי הנקודות מתקבלות עבור אותו  $k$  מגדירים את הפער כפער ישיר ( $direct\ gap$ ), אחרת הפער מוגדר כפער עקיף ( $indirect\ gap$ ) כמתואר באיור 2.2.<sup>29</sup> הגדרת סוג הפער חשובה במקרה של מעברי אלקטרונים בין הפסים (לשני הכיוונים). על-מנת שיתקיים מעבר כזה תוך כדי פליטת פוטון או בעזרת בליעת פוטון, חייבים להישמר חוקי שימור אנרגיה ותנע. במקרה של פער ישיר נדרש רק שינוי אנרגיה, ובפער עקיף קיים גם שינוי בתנע. עירור ופליטה אופטיים לא יתאפשרו במקרה של פער עקיף, כיוון שהתנע הקטן של הפוטון לא יספק את חוק שימור התנע. לשם כך יהיה צורך בעזרה של פגיון.<sup>28, 30</sup>



איור 2.2: מבנה הפסים ומעבר אלקטרון מפס ההולכה לפס הערכיות של חומר בעל (א) פער עקיף (ב) ופער ישיר.<sup>29</sup>

עירור אלקטרון מפס הערכיות לפס ההולכה ( $Generation$  - "יצירה" של אלקטרון חופשי) מתאפשר על ידי הוספת אנרגיה למערכת (אופטית, תרמית ועוד). בצורה זו נוצר "חור" בפס הערכיות, שמאופיין בין השאר ע"י מטען חשמלי זהה בגודלו למטען האלקטרון אך הפוך בכיוונו, מסה אפקטיבית

שתלויה בנגזרת השניה של פס הערכיות, ניידות (*mobility*). הזרם במוליך למחצה מורכב מזרם חורים וזרם אלקטרונים התורמים יחדיו לזרם הכללי. כל אחד מרכיבי הזרם תלוי במספר המטענים החופשיים ובמוביליות שלהם. כאשר האטום לא התיינן ועדיין קיימת בין החור לאלקטרון משיכה קולומבית, זוג זה נקרא אקסיטון (*exciton*).

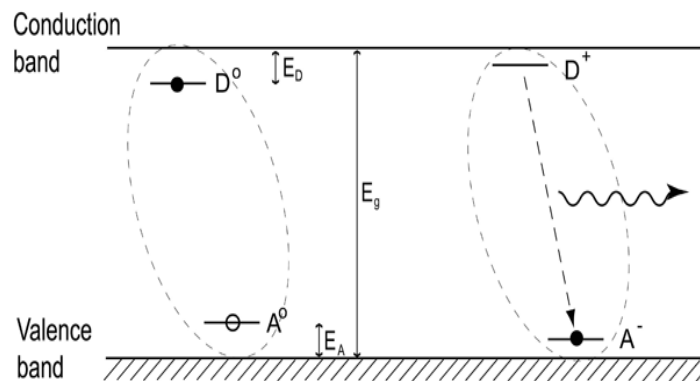
שיחבור (*Recombination*) הוא תהליך בו האלקטרון עובר מפס ההולכה לפס הערכיות. במקרה של חומר בעל פער ישיר, הירידה תלויה בפליטת פוטון בעל אורך גל המתאים לפער האנרגיה. תכונה זה מהותית ליצירת LED או לייזר מבוסס מוליך למחצה בעל פער ישיר.<sup>31</sup>

### 2.1.3 אילוח מוליך למחצה<sup>28, 30</sup>

ניתן לשפר את המוליכות הבסיסית של מוליך למחצה על ידי השתלת מאלחים, אטומים זרים שישתלבו במבנה הסריגי. ניתן לומר בכלליות שהמאלחים מוסיפים פסי אנרגיה למבנה הפסים הקיים (איור 2.3). רמות המאלחים נמצאות בתוך ה"פס האסור" (איזור הפער האנרגטי) - בין פס הערכיות להולכה. מיקומן המדויק נקבע לפי סוג האטום המזהם.

כאשר מסממים את החומר באטום בעל רמת ערכיות גבוהה מאטומי המצע, המזהם נקרא תורם (*donor*). רמת האנרגיה של התורם תמוקם קרוב יותר לפס ההולכה. ב- $0 K$  הרמה מאוכלסת כולה באלקטרונים, אך דרושה מעט מאוד אנרגיה תרמית על מנת לעורר אותם לפס ההולכה. מוליך למחצה בעל אטומי אילוח תורמים נקרא *n-type* ובו האלקטרונים הם התורמים העיקריים לזרם.

באופן דומה, כאשר רמת הערכיות של האטום המאלח נמוכה יותר (נקרא נוטל- *acceptor*), רמת האנרגיה שלו קרובה יותר לפס הערכיות ודרושה מעט אנרגיה על מנת לערר אליה אלקטרונים מפס הערכיות. מוליך למחצה בעל אטומי אילוח נוטלים נקרא *p-type* והזרם העיקרי בו הוא זרם חורים.



איור 2.3: רמות אנרגיה שנוצרות בעקבות סימום של המצע, רמת נוטל  $E_A$  ורמת תורם  $E_D$  ופליטת פוטון משחבור בין הרמות

(<http://large.stanford.edu/courses/2007/ap272/rowell1/from:> )

2.1.4 גליום ארסניד (GaAs)

המצע הנפוץ ביותר בתעשייה כיום הוא הסיליקון (Si). על גבי מצע זה נבנים ההתקנים כגון: טרנזיסטור, דיודה ועוד. הסיבה העיקרית לשימוש הנפוץ בסיליקון היא עמידות ויציבות התחמוצת שלו שנדרשת להתקנים שונים.<sup>32</sup> מוליך למחצה יכול להיות גם בעל מבנה תרכובת (Compound structure) המבוסס על שני יסודות כדוגמת גליום ארסניד (GaAs). תרכובות שיוצרות מוליכים למחצה המכילות שני יסודות מורכבות מיסוד אחד מהטור השלישי והאחר מהטור החמישי, או מהטורים השני והשישי בטבלה המחזורית וכד'. ישנן תרכובות המכילות אף יותר משני יסודות.

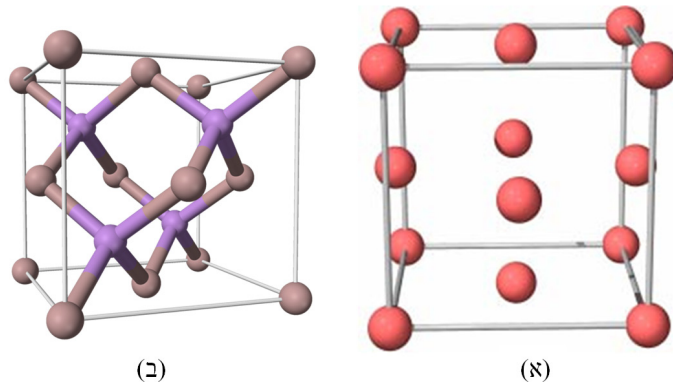
גליום ארסניד הוא מוליך למחצה מסוג III – V. הוא הורכב לראשונה על ידי Goldshmidt

בשנת 1920<sup>33</sup> ולראשונה פורסם כבעל תכונות של מוליך למחצה ב-1952.<sup>34</sup>

שתי תכונות עיקריות מקנות לגליום ארסניד יתרון על גבי סיליקון כאשר דנים בהתקנים חשמליים. ראשית, האלקטרונים בגליום ארסניד בעלי ניידות (mobility) גבוהה. מכאן שהאלקטרונים נעים במהירות גבוהה יותר תחת השפעת שדה, כלומר- המוליכות גדולה יותר וניתן לעבוד בתדירויות גבוהות יותר. כאמור, הזרם במוליך למחצה מורכב מזרם חורים וזרם אלקטרונים, ומכיוון שבמקרה זה ניידות החור קטנה בסדר גודל מניידות האלקטרון בדרך כלל מזניחים את זרם החורים בגליום ארסניד.<sup>35</sup> יתרון נוסף שלו הוא היכולת ליצור ממנו מצע של מוליך למחצה מבודד חלקית (semi-insulating) המגדיל את הקיבול ומאפשר ליצור התקנים עבור תדירויות גבוהות (1GHz) העשויים מקשה אחת.<sup>29</sup>

גביש גליום ארסניד בנוי בקונפיגורציית zinc-blende. הוא מורכב משתי תתי שכבות שכל אחת מהם מסודרת בצורת FCC- face centered cubic בפני עצמה (איור 2.4 א). שתי שכבות אלו משולבות אחת בשנייה בסטייה של חצי דיאגונל של ה-FCC. ניתן לראות את תא היחידה של גליום ארסניד באיור 2.4 ב בו לכל אטום גליום ישנם ארבעה שכנים מסוג ארסניד ולהפך.<sup>30</sup> מגדירים את אורך קוביית היחידה a אזי המרחק בין שכנים הוא  $r_0 = \frac{3a}{4}$ , בטמפרטורת החדר

$$^{29} d = 5.3174 \pm 0.0026 \frac{g}{cm^3} \text{ היא וצפיפות החומר היא } a = 5.65325 \pm 0.00002 \text{ \AA}$$



איור 2.4: (א) מבנה תא יחידה FCC. (ב) מבנה תא היחידה של גליום ארסניד מסוג zincblende. תא יחידה כזה כולל ארבעה אטומי גליום וארבעה אטומי ארסן.

פסי האנרגיה הם בעלי תלות בטמפרטורה, ומכאן שגם גודל אנרגיית הפער ב-GaAs תלויה בטמפרטורה על ידי היחס הבא:

$$(2.1) \quad E(T) = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} T^2 / (T + 204) eV$$

עבור טמפרטורת החדר נקבל <sup>36</sup>.  $E(T = 300K) = 1.42 eV$

כאשר חור משתחבר עם אלקטרון נקבל פליטה של פוטון בעל אורך גל המתאים לאנרגיית הפער, שמושפעת מתכונות החומר. כאשר מודדים פליטה מגליום ארסניד מוצאים כי מלבד הפליטה של פער האנרגיה ישנן פליטות נוספות מהחומר עצמו הנובעות מרמות זיהומים בחומר מכיוון שהוא אינו טהור.<sup>37</sup>

עד כה עסקנו בגליום ארסניד טהור, בו כל אטום מוקף באטומי גליום/ארסניד בלבד. שינוי מצב הומוגני זה בעקבות פגמים, מצבי פני שטח וסימום, גורר שינוי במבנה הפסים.

כאשר מסממים מצע של גליום ארסניד באטומי סילקון, לדוגמה, הם יכולים לתפוס את מקומם של אטומי הגליום  $Si_{Ga}$  או הארסניד  $Si_{As}$  במבנה הסריגי. במקרה זה, האטום המזהם הוא תורם (*donor*) וגם נוטל (*acceptor*) בו זמנית-  $Si_{Ga}$  תורם אלקטרון ואילו  $Si_{As}$  תורם חור למצע.<sup>38</sup>

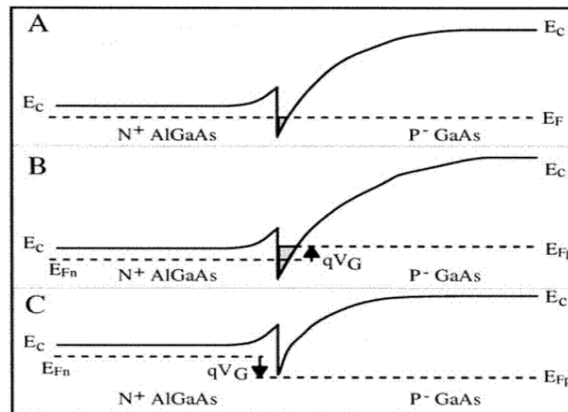
משוואת שרדינגר מושפעת מתנאים חיצוניים כגון- סימום, טמפרטורה, לחץ ועוד. מכיוון שמבנה הפסים מגיע מפתרון משוואה זו, נקבל תלות של הרמות הנוצרות בפרמטרים אלו. עם זאת, רמת ההשפעה נמוכה עבור סימום מסדר גודל של  $10^{17} - 10^{18} cm^3$ , ולכן ניתן להסתכל על רמות אלו כקבועות. אולם, כאשר ריכוז המאלח גבוה מאוד והם קרובים מאוד אחד לשני, נוצר מצב בו מסלולי תנועת אלקטרונים הערכיות של אטום מזהם אחד חופפים עם מסלולי האלקטרונים של שכנו. מוליך למחצה זה נקרא מנוון (*degenerate*), תכנותיו האופייניות משתנות, ולא ניתן להניח שרמות המאלחים קבועות.<sup>39</sup>

## 2.2 טרנזיסטור בעל ניידות גבוהה (HEMT)

צומת של אותו מוליך למחצה אשר מסומם בצורה שונה משני צידי הצומת נקרא *heterojunction*, דוגמא אופיינית להתקן כזה הוא צומת *pn*. לעומת זאת, *heterojunction* הוא צומת בין שני מוליכים למחצה שונים בעלי מרכיבים שונים, למשל  $GaAs/AlGaAs$ . שני החומרים מורכבים מאטומים שונים ולכן רמות האנרגיה אחרות ופער האנרגיה אינו זהה. האלומיניום תופס את מקומו של הגליום מכיוון שהם בעלי ערכיות זהה. ניתן לשלוט על כמות האלומיניום ( $x$ ) בחומר ונהוג לסמן  $Al_{(x)}Ga_{(1-x)}As$ . פער האנרגיה משתנה כתלות ב- $x$ . בעבודה זו נעשה שימוש בהתקן *High electron mobility transistor (HEMT)* המורכב מצומת *heterojunction*.

אחד הגורמים המשפיעים על ניידות האלקטרונים במוליך למחצה הוא פיזורם על-ידי אטומי הסימום. נוכל ליצור מבנה בעל ניידות גבוהה (*HEMT*) אם נוכל להקטין את השפעת האטומים המאלחים. התקן *HEMT* בתצורתו הפשוטה מורכב מ-*GaAs* אינטרינסי מצומד ל-*AlGaAs* מאולח. בגלל פערי האנרגיה השונים מתקבל בור פוטנציאל באיזור ה-*GaAs* בנקודת החיבור בין שני החומרים (איור 2.5). בור הפוטנציאל מתמלא באלקטרונים שמקורם ב-*AlGaAs* המסומם. מכיוון שהאלקטרונים כבולים לאטומים התורמים על ידי פוטנציאל חשמלי, הם לא מתרחקים מהם ונשארים קרובים ל-*AlGaAs*. בצורה זו נוצר ריכוז גבוה של אלקטרונים באיזור צר בחיבור בין שני החומרים. ריכוז אלקטרונים זה נקרא *2DEG- 2 Dimensional Electron Gas* שזהו בעצם "ים" אלקטרונים בעלי ניידות גבוהה המסוגלים לנוע בשני מימדים וכלואים במימד השלישי. מכיוון שהאלקטרונים מרוכזים באיזור ה-*GaAs* האינטרינסי, והם רחוקים דיים מהאטומים המאלחים, ניידות האלקטרונים של ה-*2DEG* גבוהה מכיוון שלא קיימים אטומים מאלחים שיפזרו אותם.<sup>40, 41</sup>

ישנם קווי דמיון רבים בין ה- *MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)* לבין ה-*HEMT*, שניהם פועלים לפי אותו עיקרון פיסיקלי, המסביר את היווצרות תעלת ההולכה, אך מקורה שונה בשני ההתקנים. כמו ב-*MOSFET*, גם כאן מתרחשת השוואה של רמות פרמי בשני החומרים שגורם לכיפוף פסים כפי שמתואר באיור 2.5. אך בניגוד להתקן הנפוץ, ב-*HEMT* גם ללא הפעלת מתח חיצוני, רמת פרמי גבוהה יותר מפס האנרגיה, ולפי הגדרת רמת פרמי מצבים אלו מתמלאים באלקטרונים. תעלת ה-*2DEG* מלאה גם ללא הפעלת מתח שער. ניתן לשלוט במוליכות התעלה ובאכלוס המצבים בעזרת שינוי המתח, בצורה דומה ל-*MOSFET*.



איור 2.5: מבנה הפסים של *2DEG* של *AlGaAs / GaAs*: (A) - ללא מתח חיצוני, (B) - ותחת מתח אחורי קדמי. (C) - אמנם ההסבר ניתן על *GaAs* אינטרינסי, וכאן מוצג חומר מסומם, אך העיקרון זהה וההבדל העיקרי יהיה בעומק הבור ובגובה רמת פרמי יחסית אליו (From: A.coling -Physics of semiconductor devices p.323).

ההבדל העיקרי בין שני הרכיבים הנ"ל הוא בניידות האלקטרונים הגבוהה מאוד ב- *HEMT*. למשל, עבור צפיפות אלקטרונים כ-  $10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2}$  ב- *2DEG* בעובי  $100 \text{ \AA}$ , הניידות היא:  $10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}\cdot\text{volt}$  בטמפרטורה נמוכה. לעומת זאת, עבור סימום של  $10^{17} \frac{1}{\text{cm}^3}$  ב- *MOSFET* נקבל שהניידות יכולה להגיע ל-  $10^4 \text{ cm}^2/\text{sec}\cdot\text{volt}$  באותה הטמפרטורה. מכיוון שהמוליכות מתכונתית ביחס ישר לניידות, שינוי במתח השער יגרור תגובה חזקה יותר ב- *HEMT* מתגובת נושאי המטען שב- *MOSFET*. תכונה זו של הטרנזיסטור מנוצלת במדידות הדורשות רגישות גבוהה, כמו בעבודה זו.

קיימות דרכים רבות ליצירת *HEMT* בשימוש בחומרים שונים בהתאם לפרמטרים הנדרשים מההתקן. במחקר זה גידול שכבות ה- *HEMT* נעשה על גבי *GaAs* בעובי מיקרונים בודדים על מנת לבודד את השפעות המצע. על גביו גודלה שכבה ראשונה של  $\text{Al}_{40}\text{Ga}_{60}\text{As}$  אינטרינסי. ביניהן נוצר ה- *2DEG*. על מנת ליצור מאגר אלקטרונים שימלאו את בור הפוטנציאל, מגדלים שכבה נוספת של  $\text{Al}_{40}\text{Ga}_{60}\text{As } n^+$  מאולח בסיליקון בצפיפות  $2 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ . מקור האלקטרונים מרוחק מעט מבור הפוטנציאל על מנת להפחית סיכויים לפיזורים ולהגדיל את הניידות.

למניעת חמצון של המבנה, הפרעות של פני-השטח או מעבר אלקטרונים לכיוונים אחרים בחומר מגדלים שכבות נוספות של *AlGaAs*, *GaAs* ו- *AlAs*. עובי השכבות המבודדות בפרוסה שתכננו הוא כ-  $50 \text{ nm}$  מדובר בשכבת *2DEG* רדודה, הרגישה יותר לשינויים במתח המופעל על פני השטח. השתמשנו בעבודה זו עם *HEMT* ליצור טרנזיסטור *FET- field effect transistor* בו השער (*gate*) מופעל אופטית בעזרת ננו חלקיקים המוצמדים לפני השטח בעזרת שכבה אורגנית כפי שיוסבר בהמשך בסעיף 2.5.

## 2.3 מולקולות אורגניות

### 2.3.1 התארגנות עצמית של מולקולות (*SAM- self assembled monolayer*)

אחד הכלים השימושיים בהתקנים ננומטרים הם המולקולות האורגניות. מולקולות אלו, המבוססות על שלד פחמני, יכולות לתת מענה לצרכים שונים של התקנים בזכות הגמישות בתכונותיהן החשמליות, המגנטיות והאופטיות. בנוסף, מולקולות אלו נוחות לשימוש בזכות יכולת ההתארגנות העצמית שלהן מתוך תמיסה.

ספיחה הינה תהליך היקשרות של אטום או מולקולה לפני שטח של מוצק. אחת מצורות הספיחה של מולקולות אורגניות היא בטבילה של המצע בתמיסה האורגנית. המולקולות נקשרות למצע ונוצרת שכבה אחידה וצפופה של מולקולות אורגניות עליהן ניתן לספוח שוב ננו חלקיקים. שיטה זו נקראת

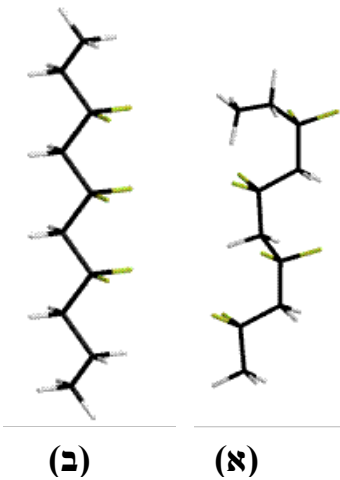
(*self assembled monolayer* - SAM) וקודמה על ידי *Sagiv* בשנות השמונים,<sup>42</sup> בעזרתה ניתן לספוח סוגי מולקולות שונות, על גבי סוגי מצעים שונים ואף יותר משכבה יחידה. ההתארגנות העצמית של המולקולות מתאפשרת בעקבות קשר כימי בין המצע לאטום/אטומים בקצה המולקולה האורגנית, וכן בזכות קשרים שונים, כדוגמת כוחות הידרופוביים, המתקיימים בין השלדים הפחממניים של המולקולות השונות.

צימוד להתקן ו/או ביצוע מדידות מתאימות יאפשרו לבחון את תכונות החומר כגון תכונות פני-שטח, כיווני דיפול, הידרופיליות והידרופוביות.<sup>43, 44</sup> גורמים רבים משפיעים על התופעות שמתרחשות בהתקן, חלקם תלויים במצע וחלקם במולקולות. לדוגמה- סוג הקשר הכימי אל המצע, אופי קבוצת הראש האורגנית, סוג המולקולה, אורכה, טיב הקשרים בשלד הפחממני, הקונפיגורציה של המולקולה ועוד. לכן ישנה חשיבות גדולה לחקר תכונות המולקולות במהלך תכנון ההתקן, יש לבחור את קבוצת הראש המתאימה ליצירת הקשר הרצוי עם המצע. לדוגמה- מצע בעל שכבה חמצנית יצור קשר קוולנטי עם קבוצת ראש מסוג סילאן.<sup>45</sup> לעומת זאת, אם נסיר את שכבת התחמוצת מגליום ארסניד או נבחר מצע זהב (שלא מתחמצן) ניתן לקשור אותם בקשר קוולנטי לקבוצת ראש תיולית- קבוצת *S-H*. השרשרת הפחממנית ניתנת גם היא לבחירה לפי התכונות הרצויות. למשל- אורך המולקולה או אופי הקשרים שלה. מולקולה המורכבת מקשרים בודדים תשמש כמבודדת חזקה יותר ממולקולה המכילה קשרים כפולים שהם בעלי אלקטרונים לא מאותרים ועל כן המוליכות שלהם טובה יותר כדוגמת טבעות בנזן. בעבודה זו שעוסקת במעבר מטענים בין הננו-חלקיקים למצע, המולקולות שימשו כמגשרות ומצמדות ביניהם. החלפת סוג המולקולה מאפשרת הבנה טובה יותר של תפקיד השכבה האורגנית במעבר המטענים.

### 2.3.2 מולקולות *Nonanedithiol* ו-*Butanedithiol*

בעבודה זו חקרנו את מעבר המטען בין המצע לננו חלקיקים העשויים מוליך למחצה. ההתקן עליו ביצענו את הספיחה ובעזרתו ביצענו את הניסויים הוא *HEMT* עשוי *GaAs*. בעבודות קודמות כבר הוכח שמולקולות בעלות ראש תיולי נקשרות בקשר קוולנטי אל אטומי הארסן במצע גליום ארסניד (ללא שכבה חמצנית).<sup>25</sup> קבוצת תיול מסוגלת להקשר גם לננו-חלקיקים שבהם נשתמש, לכן בחרנו במולקולות בעלות שני קצות תיול- *dithiol*. כאשר שלד המולקולה מורכב מ-  $n$  קבוצות פחממנים  $(CH_2)_n$ . השתמשנו ב מולקולות המשלבות את שתי התכונות הללו. לשם השוואה, השתמשנו במולקולות בעלות אורך שונה: עבור הראשונה  $n=9$ ,  $[HS - (CH_2)_9 - SH]$  *1,9-nonanedithiol*, ועבור השניה  $n=4$ ,  $[HS - (CH_2)_4 - SH]$  *1,4-butanedithiol*

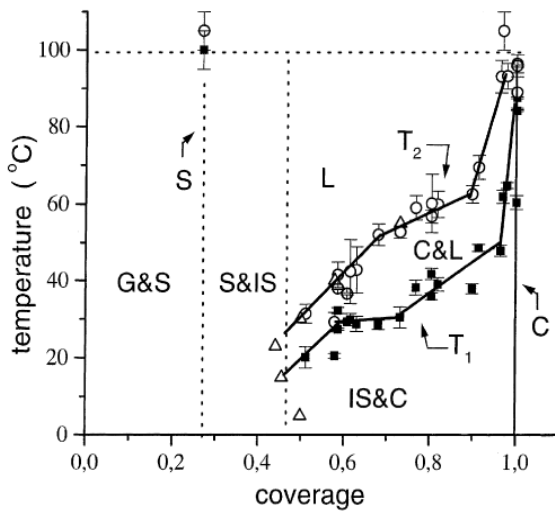




איור 2.6: פאזות *gauche* (a) ו-*all trans* (b) של מולקולת ה-*nonanedithiol*.  
From: University of British Columbia website

ככל שקבוצות הפחממנים במולקולה בודדת נמצאות בקרבה מרחבית גדולה יותר אחת לשניה - קיימת דחיה חזקה יותר בין ענני האלקטרונים שלהן, ואנרגיית המולקולה גבוהה יותר. לכל מולקולה קיימות מספר פאזות (איור 2.6) הנבדלות אחת מהשניה במבנה המרחבי של המולקולה ובאנרגיה שלה.<sup>46</sup> הפאזה בעלת האנרגיה הנמוכה ביותר נקראת *All-trans* ובה המולקולה מסודרת כ"זיג-זג" מושלם - מרחק מקסימלי בין כל קבוצות הפחממנים. לעומתה, פאזת ה-*Gauche* היא מקרה הקיצון השני ובה כל קבוצות הפחממנים נמצאות במרחק המינימלי אחד מהשני. מצב זה מאופיין במחסום האנרגיה הגבוה ביותר למעבר מטענים דרך המולקולה.<sup>47</sup> זוהי הפאזה הדומיננטית בטמפרטורות גבוהות.

בעבודה זו נבחן את התנהגות מערך דו-מימדי של מולקולות אלה. טמפרטורת מעבר הפאזה בין שני המצבים הללו קרובה לטמפרטורת החדר (איור 2.7), והיא נקראת גם נקודת ההמסה *Melting point*.



איור 2.7: דיאגרמת פאזות של מולקולות *decanedithiol* ( $n=10$ ) ספוחות על זהב כתלות בכיסוי הספיחה.  $T_1$  מסמן את תחילת מעבר הפאזה ויצירת פאזות מעורבות, בעוד  $T_2$  מסמן את השלמת המעבר.<sup>48</sup>

בעבודות קודמות חושבה הנקודה הזו בעזרת שימוש ב-*GIXD-Grazing Incidence X-ray Diffraction*<sup>48</sup> כשהמולקולות בשכבה נמצאות בפאזת ה-*All-trans* המסודרת קיים סדר גם בשכבה הספוחה והיא בעלת מבנה מחזורי. תכונה זו מתבטאת בעוצמה גבוהה בניסויי ה-*GIXD*. עם העלאת הטמפרטורה ומעבר המולקולות לפאזת *Gauche*, המבנה המחזורי נפגע והעוצמה יורדת בהדרגה. באיור 2.7 ניתן לראות כי נקודת ההמסה תלויה בגורמים שונים, ביניהם טיב הקשר של קבוצת התיוול למשטח, אורך המולקולה, כיסוי השטח ועוד. בהנחה כי הספיחה אינה מושלמת והכיסוי בערך 60% - 80%

ובהתחשב בכך שטמפרטורת מעבר הפאזה גדלה עם אורך המולקולה (הנחה נכונה עד  $n=14$ ) ניתן להעריך לפי איור 2.7 כי טמפרטורת מעבר הפאזה עבור  $n=9$  היא בין 40 ל-60 מעלות צלזיוס.

החיסרון בשיטת ה-*GIXD* הוא אי היכולת לקבוע את סוג מעבר הפאזה ואת הדינמיקה שלו בעיקר בגלל הסיגנל הנמוך המתקבל משכבות אורגניות. בעבודה הנוכחית אנו מציגים מערכת אפשרית לפתרון בעיה זו ומודל המסביר את התוצאות המתקבלות.

## 2.4 ננו-חלקיקים

### 2.4.1 שימושים

מבנים ננו-מטריים של מוליכים למחצה מוגדרים לפי מספר המימדים המרחביים בהם יכולים נושאי המטען לנוע בחופשיות. פונקציית הגל תחומה קוונטית כאשר אחד או יותר ממימדים אלו מסדר הגודל של רדיוס בוהר של האקסיטונים או קטן ממנו. ננו-חלקיקים מהווים מעין "אטומים מלאכותיים" בהם הכליאה של פונקציית גל האלקטרון הינה בכל שלושת המימדים המרחביים. מאפייניהם (כגון- ספקטרום האנרגיה וצפיפות המצבים של נושאי המטען) שונים מאלו של גביש נפחי (*bulk*) המורכב מאותם חומרים.<sup>26</sup>

תכונותיהם האלקטרוניות והאופטיות של ננו-חלקיקים ניתנות לשליטה על-ידי בחירת הגודל, הצורה וההרכב שלהן, ומכאן הייחודיות שלהן. מלבד תפקידם כמערכת מודל למחקר קוונטי בטמפרטורת החדר, לתכונות הננו חלקיקים מתוסף עניין טכנולוגי רב. עם התקדמות המזעור בכל תחומי המדע ובפרט בעולם המיקרואלקטרוניקה, התעורר צורך לחקור את תכונות החומר בהקטנת מימדיו. מגמת המזעור השולטת בתעשיית המיקרואלקטרוניקה מתקרבת לתחום שבו הטכנולוגיה הנוכחית עשויה להגיע למגבלתה הבסיסית. ברור שמזעור נוסף ישנה את אופי ההתקנים הקיימים כיום ויצריך חשיבה קוונטית. ברכיבים ננו-מטריים מתעוררות מספר בעיות כגון פריצות הרסניות של הרכיב וזליגת מטען על ידי מנהור. בנוסף, תהליכי הייצור של שבבים בגדלים הננו מטריים מורכבים מאוד מבחינה טכנולוגית. בעיות אלה מובילות לחיפוש אלטרנטיבות שיבטאו שינוי תפיסתי באופן פעולת והרכבת הטרנזיסטור. היכולת לבנות התקנים מננו-גבישים תלויה במידה רבה ביכולת להכין מערכים מאורגנים של ננו חלקיקים שתכונותיהם המבודדות והקולקטיביות ניתנות לשליטה.<sup>49</sup> היתרונות והתכונות של הננו-חלקיקים מאפשרות להשתמש בהם בהתקנים יישומיים שונים.

שימושים אפשריים לנקודות קוונטיות הינם בתחומים רבים כגון התקנים אלקטרואופטיים,<sup>50</sup> עיבוד מידע קוונטי<sup>51</sup> והפקת אנרגיית-שמש.<sup>52</sup> לדוגמה- ננו-חלקיקים של מוליכים למחצה בעלי פער אנרגיה צר, כגון *InAs*, מהווים בסיס אפשרי להתקנים אופטו-אלקטרוניים הפועלים בתחום אורכי הגל של התת-אדום הבינוני (*mid-IR*). דיודות פולטות אור ולייזרים הפועלים בתחומי האינפרא-אדום הקרוב (*near-IR*) כבר יושמו תוך שימוש בננו-חלקיקים והציגו מאפיינים טובים יותר מאשר של בורות פוטנציאל קוונטיים (*Quantum Wells – QW*).<sup>53</sup>

### 2.4.2 ננו-חלקיקים של מוליכים למחצה

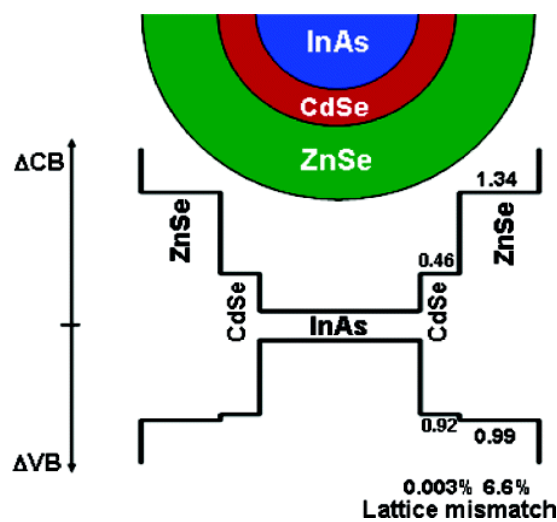
כפי שהוזכר בסעיף 2.1.1, כאשר יוצאים מהסתכלות מאקרוסקופית בחומר נפחי (*bulk*), ועוברים לצבר בגודל ננו-מטרי, צפיפות המצבים הרציפה הופכת לרמות בדידות. תהליך זה מתרחש תחילה סמוך לקצוות הפס מכיוון שהפסים מאוכלסים בצפיפות רבה יותר במרכזם. מהמידע שהובא כאן

על מוליכים למחצה ניתן להסיק ששולי פסי ההולכה והערכיות שלהם בעלי חשיבות גדולה למוליכותם החשמלית, שהרי רוב פעולות עירור ושחבור אלקטרונים מתבצעות שם. פסי האנרגיה מאוכלסים בצפיפות רבה יותר במרכזם, ולכן הקטנת גודל החלקיקים משפיעה בתחילה על שולי הפס. כיוון שכך, מוליכים למחצה יציגו תופעות קוונטיות גם במימדים גדולים יחסית בהם ננו-מתכות עדיין בעלות תכונות של מתכת נפחית.<sup>26</sup>

בנוסף, בגלל התכונות הקוונטיות של מבנה הרמות רבות מתכונותיהם האופטו-אלקטרוניים של ננו-חלקיקים של מוליכים למחצה תלויות בגודלם בתחום רחב של גדלים, גם אם ההרכב הכימי נשאר קבוע. לדוגמה- ספקטרום הבליעה של קדמיום סלניד (CdSe) משתנה מתחום התת-אדום ( $1.7eV$ ) עד לנראה ( $2.5eV$ ) עם שינוי קוטר הננו חלקיק מ-  $10nm$  ל-  $2nm$  בהתאמה.<sup>49</sup> אפיונים נוספים המשתנים הם אנרגיית הטעינה של אלקטרון נוסף לננו חלקיק וכן התכונות התרמו-דינמיות, טמפרטורת התכה והלחץ הדרוש למעבר פאזות.

תופעות אלו נובעות משתי סיבות עיקריות. ראשית, ככל שהחלקיק גדל נוספות עוד ועוד רמות אנרגיה שגורמות להקטנת הפער האנרגטי. בנוסף, היחס בין מספר האטומים על פני השטח לבין מספר האטומים בתוך החלקיק קטן עם קוטרו, והאנרגיה החופשית של פני השטח הופכת לגורם עיקרי בקביעת התכונות התרמו-דינמיות. לפיכך ננו גבישים מהווים מערכת קוונטית נשלטת המציגה תופעות קוונטיות גם בטמפרטורת החדר.

התכונות האופטיות והאלקטרוניות תלויות לא רק בגודלם של החלקיקים אלא גם בפרמטרים אחרים המאפיינים אותם והנקבעים, בין השאר, באופן ובתנאי הגידול שלהן. אלו כוללים את המבנה האטומי, ההרכב הכימי, מאמצים, מעוותים ונקעים במבנה הגבישי, שגורמים גם ליצירת תופעות פיזו-אלקטריות ועוד. השפעות של גורמים אלו כבר נבחנו הן מהפך התיאורטי והן מהפך הניסויי.



איור 2.8: גרף פסי האנרגיה של החלקיקים המשמשים אותנו

במערכת המדידה. ניתן לראות שנו-גבישים מסוג

<sup>54</sup>.type-I הם InAs/CdSe/ZnSe

בעבודה זו נעשה שימוש בננו-חלקיקים בעלי מבנה גבישי (*Nano Crystals-NCs*) מתצורת *Zinc-blende* המאופיינים בפער אנרגיה ישיר (איור 2.2). השתמשנו בחלקיקים בעלי ליבת *InAs* ומעטפות *CdSe* ו- *ZnSe* שמטרתן להגן על הליבה מחמצון. הוספת שכבות המעטפת משפיעה על תכונות הבליעה האופטית בגלל מאמצים שנוצרים על הליבה ושינוי המבנה המרחבי של פונקציית הגל של המצב המעורער. באיור 2.8 מתוארים פסי האנרגיה של ננו-חלקיק שכזה. החלקיק הוא type-I, כלומר- כאשר הוא מעורר, לא נוצרת הפרדת מטענים מכיוון שהמקסימום של פס הערכיות והמינימום של פס ההולכה שייכים לליבה.<sup>54</sup>

בעבודה זו קשרנו את הננו-גבישים המתוארים לעיל למצעי  $GaAs$ . בהמשך נדון בתופעת מעברי המטען בין החלקיקים למצע דרך שכבת מולקולות אורגניות.

### 2.4.3 תיחום קוונטי ופסי אנרגיה בננו-חלקיקים של מוליך למחצה<sup>56,55,26</sup>

#### 2.4.3.1 אקסיטון

אקסיטון הינו זוג קשור של אלקטרון וחור, כאשר אינטראקציה קולומבית מהווה את הקישור בניהם. קיים דמיון ברור בין בעיית אקסיטון לבעיית אטום המימן, המאפשר להשתמש במודל התיאורטי המוכר לתיאור האקסיטון, עם מספר הבדלים. לדוגמה- באקסיטון קיים אפקט מיסוך הכוחות בין החור לאלקטרון מכיוון שלא מדובר בסביבת ואקום כמו במודל בוהר, ויש צורך להתחשב במקדם הדיאלקטרי של החומר-  $\epsilon$ . בנוסף, לא ניתן להזניח את מסת האלקטרון מפני שהמסה האפקטיבית שלו ושל החור מאותו סדר-גודל, והחישוב נעשה על-ידי הגדרת מסה מצומצמת-  $\mu^* = (m_e^* \cdot m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$ , כאשר  $m_e^*$  ו-  $m_h^*$  הן המסות האפקטיביות של האלקטרון והחור בהתאמה. יתקבל רדיוס בוהר של האקסיטון:

$$(2.2) \quad a_{ex} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{e^2\mu^*}$$

כאשר  $\epsilon_0$  הוא המקדם הדיאלקטרי של הריק,  $\hbar$  הוא קבוע פלאנק המצומצם, ו-  $e$  הוא מטען האלקטרון. מרחקים אופייניים ל-  $a_{ex}$  הם  $10nm$  ו-  $36nm$  עבור  $CdSe$  ו-  $InAs$  בהתאמה.

ננו-חומרים מאופיינים לפי מספר המימדים המרחביים בהם קיימת תחימה של האקסיטונים. כאשר גודלו של החומר שלנו מתקרב לפעמיים רדיוס בוהר זה, יהיה האקסיטון תחום קוונטי, ותרחש קוונטיזציה של רמות האנרגיה.

בין המערכות הנלמדות בהקשר של השפעת התיחום הקוונטי על החומר הם התקנים רב מימדים המבוססים על מוליכים למחצה. טכניקות מודרניות מאפשרות לייצור מערכות בהן רמות האנרגיה מקוונטטות במימד אחד (מערכת דו מימדית)-  $quantum well$ , תחומות בשני מימדים (מערכת חד מימדית)-  $quantum wire$ , או "אפס מימדיות"-  $quantum dot$ . ננו-גבישים של מוליכים למחצה שבהם אנו משתמשים בעבודה זו הם דוגמא ל"נקודות קוונטיות".

#### 2.4.3.2 מודל חלקיק בקופסה

מודל "חלקיק בקופסא" הינו מודל המסביר את תלות פער האנרגיה בגודל הגביש. בגבול של "תיחום קוונטי חזק", בו רדיוס החלקיק ( $a$ ) קטן ביחס לרדיוס האקסיטון ( $a_{ex}$ ) ניתן להתייחס אל האלקטרון והחור כשני חלקיקים בלתי תלויים אשר מצבי האנרגיה שלהם הינם מצבי החלקיק בבור

פוטנציאל כדורי אינסופי. האינטראקציה הקולומבית נלקחת בקירוב של תורת ההפרעות מסדר ראשון. נציג כעת את עיקרי המודל לשם הבנת מבנה רמות האנרגיה בנוו חלקיק.

המודל כרוך בשלושה קירובים :

1. קירוב פונקצית המעטפת: פונקצית הגל ניתנת לכתובה כמכפלת החלק המחזורי של פונקצית בלוך  $u(\vec{r})$  ופונקצית מעטפת כדורית  $\psi(\vec{r})$  בצורה זו:  

$$\Psi(\vec{r}) = u(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

2. קירוב פסים פארבוליים: תחת ההנחה כי פסי האנרגיה הינם פרבוליים בקרבת

נקודות הקיצון, מתקבל כי המסה האפקטיבית המוגדרת  $m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$  היא מספר קבוע. לכן ניתן לכתוב את ההמילטוניאן לפונקצית המעטפת ביחד עם האינטראקציה הקולומבית בצורה הבאה:

$$(2.3) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h)$$

האיבר השלישי מתאר את האינטראקציה הקולומבית, ושני האיברים האחרונים הם הפוטנציאלים הרדיאליים לאלקטרון ולחור של בור פוטנציאל כדורי בגודל  $a$  עם מחסום אינסופי.

3. קירוב תיחום קוונטי חזק: כשגודל החלקיק קטן מספיק ( $a \ll a_{Bohr}$ ),

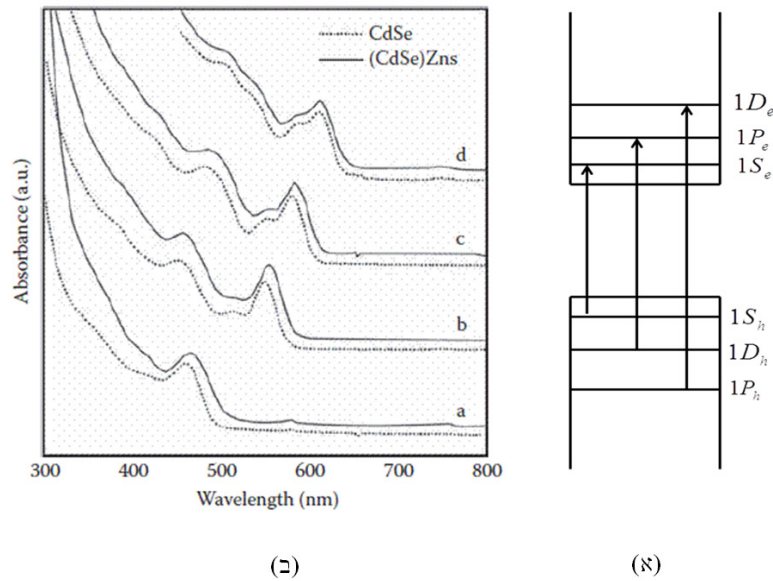
אנרגיית התיחום הקוונטי לאלקטרון ולחור משמעותית יותר מאנרגיית המשיכה הקולומבית ביניהם. במקרה זה ניתן לפתור את משוואת שרדינגר תוך הזנחת האיבר הקולומבי והוספת תיקון לאחר מכן. הפתרון מתקבל בעזרת תיאור פונקצית המעטפת כמכפלה של שני איברים בלתי תלויים, פונקצית הגל של האלקטרון ופונקצית הגל של החור.

$$(2.4) \quad \Psi_{(r_e, r_h)} = \Psi_{e(r_e)} \cdot \Psi_{h(r_e, r_h)} = U_c f_{e(r_e)} U_v f_{h(r_h)}$$

לאחר הנחות אלו מתקבלת בעיה של חלקיק בקופסא כדורית. הפתרון מורכב מחלק רדיאלי-פונקציית בסל, וחלק זוויתי- "spherical harmonics". הפתרון המתמטי מחייב אורטוגונליות של פונקצית המעטפת ולכן ישנם כללי ברירה למעברים מותרים אופטית:  $\Delta n = 0, \Delta l = 0$  (איור 2.9א). לפיכך, פער האנרגיה של נקודה קוונטית שונה מזה של גביש נפחי מאותו חומר ( $E_g$ ), והוא מתקבל עבור הרמות האנרגטיות הנמוכות ביותר -  $n = 0, l = 0$ :

$$(2.5) \quad E_{(1S_e 1S_h)} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left\{ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right\} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_e a}$$

האיבר האחרון הוא האיבר הקולומבי שהוזנח תחת ההנחות הקודמות וכעת הוא נוסף בתור תיקון לפי תורת ההפרעות.



איור 2.9: (א) תיאור כללי הברירה של מעברים אופטיים המותרים מתוך מודל של קופסא כדורית. (ב) גרף בליעה של ננו חלקיקים מסוג CdSe כאשר קוטר הננו חלקיק (nm) הוא: (a) 2.3 (b) 4.2 (c) 4.8 (d) 5.5. ניתן לראות שהאנרגיה הנבלעת קטנה ככל שהחלקיק גדל.

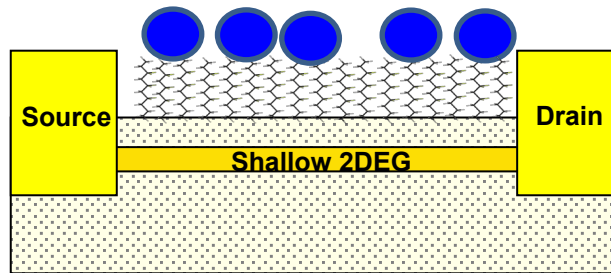
מודל זה מפשט את הפתרון עבור אנרגיית ננו-חלקיקים וקושר בין גודלם לתכונות הבליעה האופטית שלהם (איור 2.9ב). כמובן שמודל מדויק יותר צריך להתחשב במחסום פוטנציאל סופי בפני השטח (במיוחד אם החלקיקים עשויים ליבה ומעטפת), וחפיפה בין רמות האנרגיה, המשנה את כללי הברירה של המעברים האופטיים המותרים.<sup>57, 58</sup>

## 2.5 גלאי אופטי היברידי אורגני-אנאורגני

בעבודה שלנו, אנו משתמשים בננו-גבישים כשער אופטי עבור התקן (FET) (*Field-Effect Transistor*) ליצירת גלאי אופטי. החלקיקים קשורים למצע הטרנזיסטור בעזרת מולקולות אורגניות על מנת לאפשר מעברי מטען. גלאים המבוססים על ננו-חלקיקים הפועלים בטמפרטורת החדר כבר הראו תגובה לאור.<sup>59</sup>

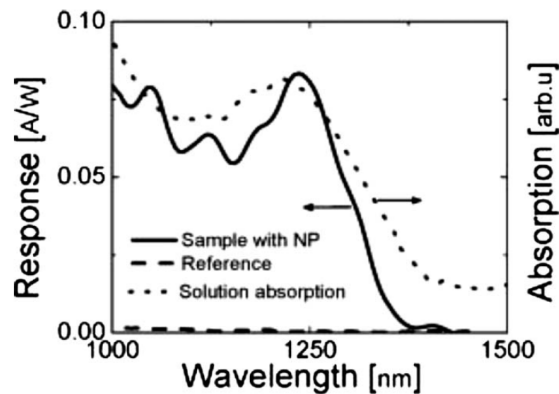
בחרנו להשתמש בננו חלקיקים מסונתזים מתמיסה העשויים ליבת InAs ברדיוס 2.7nm ושני סוגי מעטפות: שכבה יחידה (IML) של CdSe ושתי שכבות (2ML) של ZnSe. החלקיקים שימשו כשער עבור טרנזיסטור HEMT- *high electron mobility transistor* עשוי-GaAs, על מנת לקבל תגובה גבוהה לאור המעורר את הננו-חלקיקים.<sup>24</sup> החיבור בין הטרנזיסטור לחלקיקים נעשה על ידי שכבה אורגנית של מולקולות [HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-SH] ו-1,9-nonanedithiol [HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SH] ו-1,4-butanedithiol בעלות יכולת התארגנות עצמית (SAM). באיור 2.10 מוצג המבנה הסכמטי של הרכיב המדובר.

פעולת הגלאי מבוססת על שינוי בפוטנציאל האלקטרוכימי המתרחש בעקבות בליעת פוטון. הארה באורך גל מתאים לבליעת החלקיקים גורמת ליצירת אקסיתון (במקרה שלנו- לייזר  $1064\text{nm}$  מעורר את החלקיקים ולא את מצע ה- $\text{GaAs}$ ). ישנה הסתברות למעבר מטען דרך המולקולות האורגניות, ובכך משתנה הפוטנציאל האלקטרוסטטי בין הננו-חלקיק למצע. המטענים נלכדים במצבי פני השטח של ה- $\text{GaAs}$  ומשפיעים על צפיפות המטענים בשכבת ה- $2\text{DEG}$ . מלכודות אלה בעלות זמן חיים בסדר גודל של  $\text{msec}$  ולכן מוליכות ההתקן משתנה רק באופן זמני. בצורה זו משמשים הננו חלקיקים כשער אופטי לטרנזיסטור. גלאי זה משמש כמגבר מכיוון שהשינוי במוליכות ההתקן גדולה יחסית לשינוי במתח עליו. השינוי בזרם דרך הרכיב יכול להיות גדול בכמה סדרי גודל מכמות האלקטרונים המעוררים בננו-גביש.<sup>60</sup>



איור 2.10: ציור סכמטי של גלאי המבוסס על ננו חלקיקים מסוגנתזים המשמשים כשער אופטי.

תגובת הרכיב מוגדרת לפי הזרם דרך הרכיב, עבור מתח חשמלי נתון, מנורמל לפי עוצמת ההארה. באיור 2.11 מוצגות תוצאות של עבודה קודמת<sup>24</sup> שהראתה שבעוד בדגם רפרנס (ללא ספיחת חלקיקים) התגובה לאור היא אפסית, ספקטרום התגובה של רכיב מלא- טרנזיסטור בעל שער אופטי- מתאים לספקטרום הבליעה של תמיסת הננו-חלקיקים (מבנה הפיקים של הגרף משוייכים לרמות האנרגיה של החלקיקים). נמצא גם כי אמנם רק כ- 1% מהפוטונים נבלעים ע"י החלקיקים, אך ניתן לשפר את הבליעה באורכי הגל הרלוונטיים ע"י הוספת מעט ננו-חלקיקים מזהב לתמיסה הקיימת.<sup>24</sup> אנו לא אימצנו הצעה זאת בעבודתנו.



איור 2.11: ספקטרום התגובה של רכיב ספוח (קו מנוקד) לעומת ספקטרום הבליעה של תמיסת ננו-חלקיקים (קו רציף)

<sup>24</sup> ותגובת רכיב לא ספוח (מקווקו).

## 2.6 רעש פצפוף - *Crackling noise*

### 2.6.1 סוגי רעש מוכרים

עבודה זו עוסקת בחקירת תכונותיו המיוחדות של הרעש האלקטרוני של ההתקן המתואר לעיל. רעש אלקטרוני מוגדר כתנודות אקראיות באות החשמלי הנקלט. קיימים סוגים שונים של רעשים מוכרים, שניתן לסווג לפי תכונותיהם ומקורם. ישנם רעשים לבנים בעלי התפלגות סטטיסטית גאוסיינית וספקטרום אחיד, כדוגמת רעש שוט הנובע מהאופי הקוונטי של נושאי המטען החשמלי,<sup>61</sup> והרעש הנובע מפלוקטואציות תרמיות (מכונה רעש ג'ונסון-נייקוויסט כשמופיע בנגדים).<sup>62</sup> לעומתם, ישנם רעשים המופיעים, למשל, בעיקר בתדירויות נמוכות כמו הרעש בעל ההתפלגות הספקטרלית בצורת  $1/f$  שנפוץ בעיקר במוליכים למחצה ומגברים.<sup>63</sup>

כל אלו מופיעים במדידות שלנו, אך בתנאי המערכת שלנו רעש שוט זניח לעומת הרעש התרמי. רעש המגבר ביחד עם הרעש התרמי יוצרים התפלגות גאוסיינית כמעט מושלמת. תכונות אלו נחקרו רבות ולא מעניין העבודה הנוכחית. אנו נתמקד ברעשים החורגים מהתנהגות צפויה זו ונוכיח בהמשך שסטייה זו נובעת מרעש נוסף שנקרא *Crackling noise*.

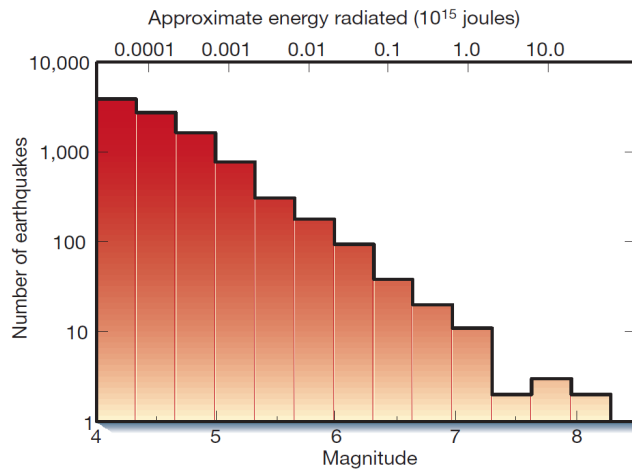
### 2.6.2 מהו רעש פצפוף?

רעש מסוג רעש פצפוף - *Crackling noise* מופיע במערכות בעלות תגובה ייחודית לכווץ חיצוני המשתנה באיטיות. רעש פצפוף מורכב מארועים בדידים רבים המתפרשים על טווח רחב של גדלים הנקראים מפולות - *Avalanches*.<sup>9, 10</sup> לדוגמה, כדור הארץ מגיב לחיכוך הלוחות הטקטוניים ברעידות אדמה בדידות.<sup>14</sup> אם רישומי ססמוגרפים יאספו במשך כמה שנים ויופעלו כקטע שמיעה מואץ פי 10 מיליון, התוצאה תשמע כמו תופעות מוכרות מחיי היומיום כגון קימוט של פיסת נייר,<sup>16</sup> פתיחת עטיפת סוכריה<sup>17</sup> או מדורה מתפצצת. הדוגמה הנחקרת ביותר לרעש פצפוף הוא רעש *Barkhausen*<sup>15</sup> שמופיע כקפיצות חדות בפולסים המגנטיים הנפלטים מחומר פרומגנטי תחת שדה מגנטי חיצוני משתנה באיטיות. נשים לב לכך שהמערכות המתפצצות המוזכרות כאן נעות מהסקאלה המאקרוסקופית למיקרוסקופית, בעבודה זו נראה כי רעש פצפוף מופיע גם במערכת הננומטרית שלנו.

ניקח את כדור הארץ כמערכת לדוגמה על מנת לתאר כמה מהתכונות המשותפות לכל המערכות המתפצצות. נבחן את ההתפלגות הסטטיסטית של האירועים - באיור 2.12 ניתן לראות את ההיסטוגרמה של רעידות האדמה שהתרחשו בשנת 1995 - מספר רעידות האדמה כפונקציה של גודלן.<sup>9, 10</sup> נשים לב שלמזלנו מתרחשות רעידות אדמה חלשות רבות לעומת מעט רעידות חזקות. אפשר לתאר זאת בצורה מפורטת יותר ולהתאים את ההתפלגות הסטטיסטית  $D$  לחוק החזקה של גוטנברג וריכטר:  $D(S) \propto S^{-\tau}$ , כאשר  $S$  הוא גודל האירועים המוגדר לפי:  $S = \int V(t) dt$  עבור  $V(t)$  האות הזמני

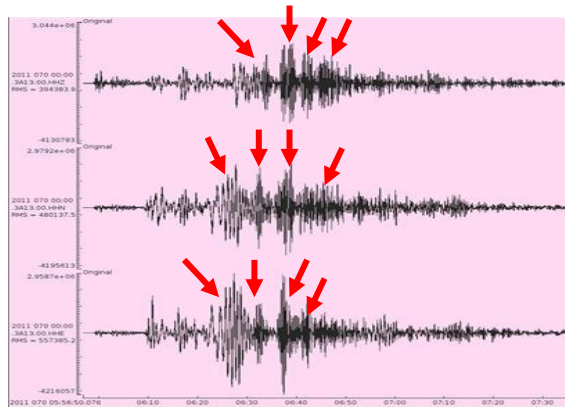


הנקלט מהארוע. ניתן לחשב את האקספוננט הקריטי  $\tau$  לפי השיפוע של הקו הישר שמתקבל בגרף כשהוא מוצג בסקאלה לוגריתמית מלאה.



איור 2.12: היסטוגרמת רעידות האדמה בשנת 1995 בסקאלה לוגריתמית מלאה. ניתן להבחין בחוק גוטנברג-ריכטר.<sup>9,10</sup>

על מנת לבנות מודל מתאים שיתאר את רעידות האדמה ברחבי כדור הארץ חוקרים ניסו לענות על השאלה הבסיסית- מהם הגורמים העיקריים המשפיעים על היווצרותן? בתחילה הניחו כי הארועים הקטנים תלויים בגורמים מיקרוסקופיים של המערכת- סוג הסלע בנקודת החיכוך של הלוחות וגודל גרגירי החצץ באיזור. מנגד, רעידות אדמה חזקות שויכו לצורה ולתכונות הגיאוגרפיות של הלוחות- תכונות מאקרוסקופיות. בהמשך שמו לב לכך שקיימת התפלגות סטטיסטית אחת הן למפולות הקטנות והן לגדולות (באיור 2.12 ניתן לראות שקיים קו ישר יחיד המתאים לגרף). מכאן הסיקו כי המערכת לא תלויה בגורמים המאקרוסקופיים וגם לא באלו המיקרוסקופיים.



איור 2.13: תנועת הלוחות הטקטוניים ברעידת האדמה בעוצמה 8.9 בין כפ-2011. הגרף הראשון מתאר את התנודות האנכיות, השני את התנודות בכיוון צפון-דרום והשלישי בכיוון מזרח-מערב. בחיצים אדומים מסומנים תתי- הארועים מהם מורכבת המפולת המקורית.

From: University of Leicester Press

השאלה הגורלית נפתרה כאשר התבוננו בעיון בגרפים המתארים את התפתחות רעידות האדמה עם הזמן, כדוגמת הגרף המוצג באיור 2.13. נשים לב לכך שארוע יחיד זה מורכב מכמה תתי-ארועים קטנים יותר המעוררים אחד את השני, ודומים בצורתם למפולת המקורית. תכונה זו מתאימה לפרקטלים (Fractals) ונקראת Self-similarity. הסתבר כי הגורם הקריטי המשפיע על תכונות המפולות במערכת הוא מנגנון העירור של תתי-הארועים.

כאמור, מסקנות אלו תקפות לכל המערכות המתפצצות, שדומות אחת לשניה בתכונותיהן האוניברסליות, אך נבדלות בעיקר באופן התקדמות המפולות בחומר ומכאן גם בערכי האקספוננטים הקריטיים.

### 2.6.3 רעש Barkhausen

כפי שכבר הזכרנו, האופן בו המפולות נוצרות ומתקדמות קריטי להבנת רעש פצפוף. קיימים מספר מודלים המתארים זאת, המרכזיים ביניהם הם מודל *Nucleation* ו- *Front propagation*. את המודל הראשון- *Nucleation*, ניתן לתאר בעזרת *RFIM - Random-Field Ising Model*<sup>9,10,15</sup> המתאר את רעש *Barkhausen* בעזרת מידול החומר הפרומגנטי (למשל ברזל) כמורכב מסריג ריבועי של משטחים (דומיינים) מגנטיים  $m_i$  בעלי קוטב צפוני מצביע כלפי מעלה ( $m_i = +1$ ) או כלפי מטה ( $m_i = -1$ ). כשהחומר נמצא בתוך שדה מגנטי חיצוני משתנה עם הזמן מופעל שדה חיצוני  $H(t)$  על הדומיינים. ברזל ניתן למיגנוט מכיוון שדומיינים שכנים "מעדיפים" להיות בעלי אותו כיוון קיטוב- בעקבות צימוד חיובי  $J$  הקיים בין הדומיינים. במודל שלנו, לכל דומיין  $m_i$  קיימים 6 שכנים

קרובים  $m_j$  ולכן הכוח הנובע מהצימוד עליו הוא  $F_{coupling-i} = \sum_{j=1}^6 Jm_j$ . בנוסף, ניתן למדל פגמים,

לכלוך, אקראיות בצורת הדומיינים והפרעות נוספות בחומר ככוח אקראי נוסף  $h_i$  בעל התפלגות גאוסיינית וסטיית תקן  $R$ . גודל זה נקרא האי-סדר (*disorder*) של המערכת. בסך-הכל, הכוח הפועל על דומיין יחיד יהיה:

$$(2.6) \quad F_i = H(t) + \sum_j Jm_j + h_i$$

דומיין יחיד יסתובב ויהפוך את כיוון הקיטוב ברגע שהכוח המופעל עליו משנה את כיוונו, על-מנת למזער את האנרגיה שלו. שני הכוחות האפשריים המסוגלים לכך הם הכוח המגנטי או כוח הצימוד. אם הכוח המגנטי נעשה גדול דיו כדי לגרום סיבוב קיטוב, מדובר בהתחלה של ארוע- עירור של מפולת על ידי יצירת מעין גרעין נוקלאציה. מנגד, אם זוהי תגובה לסיבוב קיטוב של דומיינים שכנים, מדובר בהתקדמות של מפולת קיימת. במודל זה נזניה תנודות תרמיות, מכיוון שברוב הניסויים מדובר בדומיינים גדולים.

הכוח היחיד המתנגד להתקדמות המפולות בחומר הוא אי-הסדר. אם הכוח האקראי גדול בהשוואה לכוח הצימוד, כלומר  $R$  גדול משמעותית מ-  $J$ , כל סיבובי הקיטוב יתרחשו עצמאית ולא כתוצאה מהתקדמות מפולת. תופעה זו נקראת רעש נפץ- *Pop noise* ובה ישנם ארועים רבים, אך כולם בעלי גודל זהה. לעומת זאת, אם כוח הצימוד חזק יותר דבר לא יעצור את התקדמות המפולת ותתרחש מפולת גדולה יחידה שתכסה את כל הדוגמה. תופעה זו נקראת רעש פיצוח- *Snap noise*.

קיימת נקודה קריטית בה  $R$  בגודל המתאים יחסית ל- $J$ , כך שסיבוב של דומיין אחד גורר בממוצע סיבוב של דומיין שכן יחיד. נמצא כי כאשר  $J=1$  הערך הקריטי במערכת תלת-מימדית הוא  $R_c = 2.16$ . במקרה זה קיימות מפולות בכל סדרי הגודל האפשריים ומתקיימות כל תכונות רעש פצפון-

*Crackling noise* הנזכרות למעלה.

המודל השני - *Front propagation*, מתאר בין השאר חזירת נוזלים דרך חומר נקבובי.<sup>64</sup> למשל, כשמוסיפים חלב לקערה המלאה בדגני בוקר עשויים פצפוצי אורז נשמע רעש חלש מסוג זה. בניגוד למודל הנוקלאציה, המערכות כאן מתחילות עם חזית קיימת בחומר. רק הפעלת כוח גדול מ- $F_c$  תגרום להתקדמות החזית ושינויה ממצב *pinned* ל-*sliding*. לדוגמה- הכוח הפועל על קו השבר בין הלוחות הטקטוניים בכדור הארץ הוא הפרמטר הקריטי האחראי על אופי רעידות האדמה. רק כאשר  $F > F_c$  מהירות תנועת הלוחות היא  $v \sim (F - F_c)^\beta$ . אמנם, הכוח לא קבוע לאורך קו השבר, אך תנועת הלוחות קטנה מאוד  $v \approx 0$  (מספר סנטימטרים לשנה) וכך נשמר כוח קבוע קרוב מאוד לנקודה הקריטית. כאשר כוחות חיצוניים הפועלים על המערכת מביאים אותה באופן טבעי לנקודה הקריטית או קרוב אליה, נכנה זאת *Self-organized criticality*.

ההבדל בין המודלים השונים הוא בהיווצרות המפולות. במודל ה-*Front propagation* מפולות חדשות נוצרות רק סמוך לדומיינים שהסתובבו, כלומר- הן מתחילות רק מדומיינים הנמצאים על החזית עצמה (נוזל יחדור רק לנקבים חדשים הנמצאים ליד נקבים רטובים). לעומת זאת, במודל *RFIM* מתאפשרת היווצרות מפולות באיזורים שונים בדגם ללא תלות בין מפולת אחת לשניה. התגלה כי בניסוי רעש *Barkhausen* ניתן לעבור בין המודלים השונים כאשר מפעילים כוחות לחיצה חיצוניים על הדגם.<sup>65</sup>

בעזרת המודלים הללו חושבו ערכי האקספוננטים הקריטיים. נמצא למשל כי הערך התיאורטי  $\tau \approx 1.6$  השייך ל-*RFIM* מתאים בצורה טובה למדי לערכים האמפיריים.<sup>65</sup> לעומת זאת, עבור מודל ה-*Front propagation* נמצא כי  $\tau \approx 1.27$ . ערכי האקספוננטים הקריטיים משייכים את המערכת למחלקה האוניברסלית (*Universality class*) המתאימה. כפי שכבר הבהרנו, סיווג זה אינו תלוי בתכונות מיקרוסקופיות של המערכת אלא באופן התקדמות המפולות. מכאן ניתן להסיק כי מציאת האקספוננטים הקריטיים תורמת להבנת המנגנונים המגדירים את התהליך.

2.6.4 חוקי חזקה

אחד המאפיינים הבולטים ביותר של מערכות מתפצצות הם חוקי החזקה בעזרתם הן מתוארות. בסעיף זה נציג את מקור חוקים אלו, נתחיל בבחינה של הסטטיסטיקה של מערכת כזו. לאחר מכן, נחזור על התהליך בעזרת "סרגל" אחר בעל שנתות גדולות פי  $(1 + \varepsilon)$ . הגדלים הנמדדים יושפעו משינוי הסקאלה, לדוגמה:  $S' = S / (1 + c\varepsilon)$  ו-  $D' = A \cdot D = D(1 + a\varepsilon)$  גם כאן  $S$  מסמל את גודל הארועים ו-  $D$  את התפלגותם הסטטיסטית,  $a$  ו-  $c$  הם קבועים כלשהם. כעת, ההסתברות לקיום ארוע בגודל  $S'$  במערכת החדשה שווה להסתברות המכויילת לקיום מפולת בגודל  $S$  במערכת המקורית, כלומר:

$$(2.7) \quad D'(S') = A \cdot D(S) = (1 + a\varepsilon) \cdot D(S' \cdot (1 + c\varepsilon))$$

באחד הסעיפים הקודמים הזכרנו את תכונת ה- *Self-similarity* המגיעה מתחום הפרקטלים. המשמעות היא שההסתברות לקיום מפולת בגודל  $S'$  זהה בכל קנה מידה שנבחר, כלומר-  $D'(S') = D(S')$ . אם נחבר זאת יחד עם משוואה 2.7 יתקבל הביטוי הבא:

$$(2.8) \quad D'(S') = D(S' \cdot (1 + c\varepsilon)) + a\varepsilon \cdot D(S' \cdot (1 + c\varepsilon)) = D(S')$$

$$D(S' + c\varepsilon S') - D(S') = -a\varepsilon D(S)$$

הגודל  $\varepsilon$  הוא אינפיניטסימלי ולכן ניתן להשתמש בנוסחת הנגזרת:

$$(2.9) \quad \frac{dD}{dS'} = -\frac{aD}{cS'}$$

$$(2.10) \quad D = D_0 S^{-a/c} \quad \text{והפתרון למשוואה זו הוא:}$$

האקספוננטים  $a$  ו-  $c$  תלויי מחלקה אוניברסלית ויכולים להתאים למערכות רבות, בעוד המקדם  $D_0$  תלוי מערכת. האקספוננט  $c$  הוא המימד הפרקטלי ולעיתים מסומן  $1/\sigma_V$ , והאקספוננט  $a/c = \tau$  מקושר לחוק גוטנברג-ריכטר לרעידות אדמה.

נגדיר:  $T$  משך הזמן של המפולת,  $-H$  נקודת הפיק של המפולת,  $P(\omega)$  ספקטרום המערכת. חוקי

החזקה העיקריים שמשמשים לחקר רעש פצפוף הם:

$$(2.11) \quad D(S) \propto S^{-\tau}$$

$$(2.12) \quad D(T) \propto T^{-\alpha}$$

$$(2.13) \quad D(H) \propto H^{-\xi}$$

$$(2.14) \quad P(\omega) \propto \omega^{-1/\sigma_V z}$$

ומתקיים הקשר הבא בין האקספוננטים הקריטיים:

$$(2.15) \quad \alpha - 1 = (\tau - 1) \cdot 1/\sigma_V z$$

נחזור למודל ה- *RFIM*, בו פרמטר הכונון (*Tuning parameter*) הוא אי-הסדר בחומר. כאשר המערכת לא נמצאת בנקודה הקריטית חוק החזקה תקף רק באופן חלקי, כלומר- לא קיימות מפולות בכל

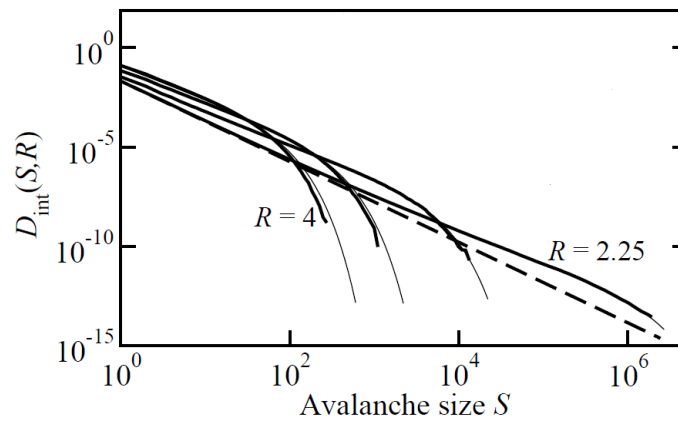
סדרי הגודל. תוגדר נקודת קטעון  $S_{cutoff}$  שממנה והלאה ההתפלגות הסטטיסטית לא לפי חוק החזקה (איור 2.14). המרחק מהנקודה הקריטית מחושב במספר אפשרויות:<sup>66</sup>

$$(2.16) \quad S_{cutoff} \propto (R - R_c)^{-1/\sigma}$$

$$(2.17) \quad \langle S \rangle \propto (R - R_c)^{(\tau-2)/\sigma}$$

$$(2.18) \quad \langle S^2 \rangle \propto (R - R_c)^{(\tau-3)/\sigma}$$

$$(2.19) \quad \langle S^3 \rangle \propto (R - R_c)^{(\tau-4)/\sigma}$$



איור 2.14: תנועת הלוחות ההתפלגות הסטטיסטית למפולות כפונקציה של גודלן עבור רעש Barkhausen. הקו המקווקו מתאים לנקודה הקריטית בה  $R=2.16$ . ניתן לראות את השינוי בערך הקטעון ככל שמתרחקים מהנקודה הקריטית.<sup>10</sup>

ממשוואה 2.16 נובע כי כאשר המערכת נמצאת בנקודה הקריטית לא קיימת נקודת קטעון והמפולות קיימות בכל סדרי הגודל. אולם הגודל הפיסי המוגבל של הדגם עליו נעשים הניסויים מהווה מחסום להתקדמות המפולות, וקיים גודל מקסימלי של מפולות בהן נוכל לחזות. אם כן, גם בנקודה הקריטית תופיע נקודת קטעון. יתר על כן, גודל הדגם משפיע אף על צורת ההיסטוגרמות.<sup>67</sup>

מאיור 2.14 ניתן לראות גם שכאשר המערכת לא נמצאת בנקודה הקריטית, השיפוע הנמדד שונה במעט מהאקספוננט הקריטי כפי שמוצג בקו המקווקו.

### Scaling collapse 2.6.5

למדנו להכיר את האקספוננט הקריטי  $1/\sigma v$  שנקרא גם המימד הפרקטלי. אם נגדיר את  $L$  כגודל המרחבי הטיפוסי של מפולת אזי מתקיים  $S \propto L^{1/\sigma v}$  וגם  $T \propto L^z$ , כאשר  $z$  הוא אקספוננט קריטי חדש. שילוב של שתי הנוסחאות הללו מניב חוק מעניין נוסף:

$$(2.20) \quad \langle S(T) \rangle \propto T^{1/\sigma v z}$$

כאשר  $\langle S(T) \rangle$  הוא הגודל הממוצע של מפולת שאורכת  $T$  זמן. מנוסחה זו ניתן להסיק כי קיימת צורת פולס קבועה לכל המפולות. תופעה זו נקראת *Scaling collapse*, והיא עולה בקנה אחד עם דרישות ה- *Self-similarity* ואיור 2.13 שהציג דמיון רב בין המפולת הגדולה ותת-האירועים מהם היא מורכבת.

מאותם שיקולים שבמשוואות 2.7 עד 2.10 מגיעים למשוואה:  $\langle V \rangle(t, T) = T^a v_0$ , כאשר  $\langle V \rangle(t, T)$  הוא צורת הפולס הממוצעת של המפולות שמשך הזמן שלהן הוא  $T$ . ממשוואה 2.19 הסקנו כי צורת הפולס הממוצעת אינה תלויה במשך המפולת, לכן:

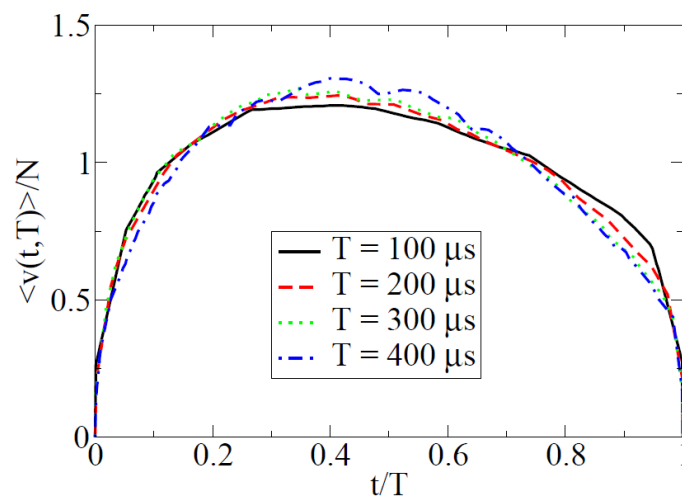
$$(2.21) \quad \langle V \rangle(t, T) = T^b \mathbf{V}(t/T)$$

נשתמש בהגדרת גודל המפולת כאינטגרל על צורת הפולס, ונחשב:

$$(2.22) \quad \langle S \rangle = \int \langle V \rangle(t, T) dt = \int T^b \mathbf{V}(t/T) dt \sim T^{b+1}$$

ממשוואות 2.19 ו-2.21 מוצאים את  $b = 1/\sigma v z - 1$ .

באיור 2.15 מופיע ניסיון לחישוב  $\mathbf{V}(t/T)$  (צורת הפולס הכללי) עבור רעש *Barkhausen*. במקרה זה צורת הפולס הממוצעת  $\langle V \rangle(t, T)$  אינה סימטרית.<sup>68</sup> מודל ה- *RFIM* הפשוט שהצגנו כאן לא צפה זאת, אך חוקרים רבים ניסו למצוא לכך הסברים. ההסבר העיקרי לכך הוא קיום זרמי מערבולת בחומר. לאחר סיבוב ספין דומיין בודד נוצרים בסביבתו זרמי מערבולת (*Eddy currents*)<sup>69</sup> המונעים היפוך ספין בדומיינים השכנים. לאחר זמן חיים כלשהו, הזרמים נחלשים וההגבלה להיפוך הספין נעלמת איתם. יש לציין שהתופעה קיימת בכל שלב בהתפתחות המפולת, אך היא משפיעה בעיקר על סופה ולכן הדעיכה איטית מהעליה בתחילת הפולס. מחקרים מתקדמים יותר מידלו זאת כמסה אפקטיבית שלילית של גבולות הדומיין<sup>68</sup>. עוד ניתן להבחין שעבור זמני  $T$  גדולים יותר, האסימטריה הולכת ונעלמת, ויש שמשערים שהסיבה לכך היא שהשפעת זרמי המערבולת זניחה בסקאלות גדולות.



איור 2.15: חישוב של קריסת צורת הפולס ברעש *Barkhausen*. בגרף זה קיימת אסימטריה בולטת ועקבית, אך דועכת עם הזמן.<sup>68</sup>



מורכב משתי מסכות- האחת ליצירת מגעים והשניה ליצירת הטרנזיסטורים (המכונים גם  $Mesa =$  "הר שולחן", מכיוון שהם מוגבהים משאר הפרוסה לבידוד הטרנזיסטורים הנפרדים).

תהליך הליתוגרפיה מחולק למספר שלבים:

שלב ראשון- יצירת מגעים. שלב זה כולל את ציפוי הפרוסה בפוטורזיסט שלילי (Image-reversal) על-ידי *Spinner*, הארה בעזרת ה- *MA6 Mask aligner*, ופיתוח. לאחר הפיתוח מנודפים מגעי "סנדוויץ'" המכילים שכבות של ניקל זהב וגרמניום, שמטרתם להנמיך אפקט שוטקי ולעזור ביצירת מגע אוהמי.<sup>70</sup> המגעים מנודפים על פני הדגם כולו, אך חלקו מכוסה עדיין בפוטורזיסט שהתקשה בעקבות הליתוגרפיה. ע"י שטיפה באצטון וסוניקציה אנחנו מורידים את שאריות הרזיסט ואיתו את המתכות שנודפו עליו.

שלב שני- כתיבת ה- Mesa. לאחר ציפוי הפרוסה ברזיסט חיובי, והטענת הדגם למכשיר ה- *MA6*, יש צורך לכוון את המסכה בדיוק למקום המתאים לפי צורת המגעים שנודפו על הפרוסה, ואז חוזרים על תהליכי ההארה והפיתוח.

שלב שלישי- איכול ה- Mesa. כאמור, הטרנזיסטורים מוגבהים משאר אזורי הפרוסה ומבודדים אחד מהשני ולכן יש צורך לאכל את האיזורים שאינם מכוסים ברזיסט. לשם כך אנחנו מטבילים את הפרוסה בתמיסת פיראנה:  $H_2O : H_2O_2 : H_2SO_4$  ביחס  $40:8:1$  למשך  $90sec$ . תהליך זה מגיב איכול של כ-  $2\mu m$  המאכל את כל השכבות המוליכות בדגם, כך שלא תהיה הולכה בין הטרנזיסטורים השונים.

### 3.1.2 תהליך הספיחה

לאחר שהטרנזיסטור מוכן, אנו מנקים אותו משאריות של פוטורזיסט וחומרים אורגניים אחרים בעזרת טבילה באצטון ולאחריו אתנול (כדי להסיר את משקעי האצטון). הדגם מוכנס לאחר מכן למכשיר *Plasma asher* למשך 10 דקות ב- 50% עוצמה לשם ניקיון יסודי יותר. המכשיר מסיר חומרים אורגניים ע"י הארת סביבה חמצנית בקרני *UV* ויצירת רדיקלים ההורסים את החומר האורגני.

על פרוסת ה- *GaAs* קיימת שכבת חמצנית טבעית ועוד כ-  $1nm$  שנוספו בגלל השהיה במכשיר ה- *Plasma asher*. המולקולות האורגניות נספחות אל אטומי הארסן ולכן יש צורך להסיר את השכבה החמצנית שתפריע להיקשרות. פעולה זו נעשית בעזרת טבילה בתמיסת HF בריכוז 2% למשך 5 שניות, שמסירה את אטומי הארסן המחומצנים, ושטיפה במים עוצרת את התהליך. טבילה נוספת בתמיסת אמוניום הידרוקסיד  $NH_3$  בריכוז 25% למשך 30 שניות מסירה את אטומי הגליום המחומצנים, ושוב טבילה במים עוצרת זאת. על מנת למנוע חמצון חוזר של הדגם, המולקולות או הננו-חלקיקים, כל תהליך הספיחה מעתה והלאה מבוצע בתוך תא סגור באווירת חנקן יבש, שהעבודה בו נעשית מבחוץ על-ידי כפפות מובנות.

כזכור, נספחים שני חומרים על הדגם- המולקולות והננו-חלקיקים. בעבודה זו נעשה שימוש במולקולות *1,9-Nonanedithiol* או *1,4-Butanedithiol* מומסות באתנול בריכוז של 95%. ובנו-



חלקיקים כדוריים מומסים בטלואן בעלי ליבת  $InAs$  ברדיוס כ-  $2.7nm$  ושתי מעטפות: שכבה אטומית יחידה של  $CdSe$  ושתי שכבות של  $ZnSe$ . ננו-חלקיקים אלו יוצרו במעבדה של פרופ' אורי בנין, ולכן ריכוזם לא קבוע.

ספיחת המולקולות: לאחר שהדגם מוכנס לתא, הוא נשטף באתנול להסרת שיירי מים, ואז מוטבל באתנול אבסולוטי (יבש, ללא לחות) למשך כ- 20 דקות. לאחר מכן, מכניסים אותו לתמיסת המולקולות האורגניות מדוללות בריכוז  $ImM$ . הדגם נמצא בתמיסה למשך 18-24 שעות (בדרך כלל שהיה במהלך הלילה). לאחר- מכן הוא נשטף שוב באתנול להסרת המולקולות שלא נספחו כימית לדגם אלא רק פיסיקלית (מונחות על המשטח ללא קשר כימי לאטומיו). כפי שכבר הזכרנו, השכבה האורגנית שנוצרת היא *Self-assembled*, כלומר- ללא התערבות חיצונית נוצרת שכבה מולקולרית יחידה צפופה ואחידה למדי.

ספיחת הננו-חלקיקים: תמיסת הננו-חלקיקים נמצאת בממס אחר- טלואן. כל ננו-חלקיק מוקף בליגנדות- מולקולות ארוכות שמטרתן למנוע צברים (אגרגטים) של מספר ננו-חלקיקים, ולשמור על אחידות הגודל של החלקיקים בתמיסה. אתנול עלול להפריד בין הליגנדות לחלקיקים ולכן עלינו לשטוף את הדגם בטלואן אבסולוטי להסרת שאריות אתנול. לאחר מכן הדגם מוכנס לתמיסת הננו-חלקיקים, שם ישנה כ- 3-4 שעות. לאחר פרק זמן זה, שוב שוטפים אותו בטלואן להסרת חלקיקים שלא נספחו כראוי. לאחר יבוש בחנקן ניתן להוציאו מהתא.

בעזרת *Silver paint* המשמש כדבק מוליך הוצמדה הדוגמה אל צ'יפ כדי להתאים אותה למערכת המדידה. מגעי הדגם חוברו למגעי הצ'יפ בעזרת *Ball-bonder* שנמצא גם הוא בחדר הנקי. גם לאחר הספיחה קיימת התחמצנות של המולקולות והחלקיקים הספוחים ולכן הדגם נשמר באווירת חנקן או ואקום במידת האפשר.

## 3.2 אפיון הדגמים

על מנת לאפיין את התוצר של תהליך הליתוגרפיה השתמשנו ב- *Probe station*. שני בחונים (*Probes*) של המכשיר מחוברים לשני מגעים בדגם ונמדדת עקומת  $IV$ . בעזרת שיטה פשוטה ומוכרת זו ניתן להעריך את איכות הליתוגרפיה על-ידי השוואה בין נגדים בגדלים שונים. בנוסף, מדידה של  $IV$  עבור שני מגעים ללא *Mesa* המחברת ביניהם שימשה לקביעת עומק האיכול הנדרש כדי לבודד את הטרנזיסטורים השונים.

המיקרוסקופ האלקטרוני הסורק (*Scanning Electron Microscope – SEM*) עושה שימוש בקרן אלקטרונים באנרגיה גבוהה כדי להדמות את פני השטח של הדגימה. היתרון של מיקרוסקופיית אלקטרונים הוא ברזולוציה הגבוהה לעומת מיקרוסקופ אופטי, המתאפשרת בגלל אורך-הגל הקצר של האלקטרונים לעומת הפוטונים. מסיבה זאת, ה- *SEM* שימש אותנו לאפיון תוצאות תהליך הספיחה. המיקרוסקופ פותח ב- 1935, וכעת יכולות ההגדלה של המיקרוסקופ האלקטרוני הסורק מסוגלות להגיע

לכדי פי 500,000 ורזולוציה של עד  $0.8nm$  בתנאים אופטימליים. בעזרת ה-SEM ניתן לחשוף פרטים בגדלים של מספר ננו-מטרים בודדים ולכן הוא מתאים להבחנה בננו-חלקיקים שספחנו.

הדמיית ה-SEM נעשית בעזרת קרן אלקטרונים בעלת אנרגיה גבוהה (עד 30KeV). מיקוד הקרן והזזתה על פני הדגם לשם סריקתו נעשים בעזרת סדרה של עדשות בעלות תכונות שמשלטות בעזרת שדות אלקטרומגנטיים. באמצעות האותות המתקבלים כתוצאה מהאינטראקציה בין האלקטרונים לדגימה ניתן לקבל מידע על המבנה המורפולוגי, ההרכב הכימי ועוד. סוגים שונים של אותות נפלטים מהדגם, למשל: אלקטרונים משניים ( $SE - Secondary electrons$ )<sup>71</sup> הנפלטים מפני השטח, אלקטרוני קרן מוחזרים ( $BSE - Backscattered electrons$ )<sup>71</sup> לאחר התנגשויות עם אטומי הדגם, קרני X הנפלטות כאשר קרן האלקטרונים מסירה אלקטרון מהקליפה הפנימית של אטומי הדגם ואלקטרון מקליפה גבוהה יותר דועך וממלא את מקומו, אפיון אופטי ( $Cathodoluminescence$ ) – נהוגות קתודית<sup>72</sup> ועוד.

במדידות האפיון שלנו השתמשנו באותות הנושאים מידע בעיקר על המורפולוגיה-SE ו-BSE. אפיון זה בוצע במכשירי ה-Sirion HR-SEM וה-Magellan XHR-SEM שבמרכז לננו-מדע וננו-טכנולוגיה ע"ש משפחת הארווי מ' קרוגר באוניברסיטה העברית.

### 3.3 מדידות רעש

#### 3.3.1 הכנת המערכת למדידה

מדידות הרעש הינן מדידות חשמליות שמתבצעות בתנאים ה"שקטים" ביותר שניתן להשיג, נקטנו במספר אמצעים כדי להבטיח זאת. ראשית, העבודה נעשתה בתוך כלוב פאראדיי (*Faraday cage*) המונע כניסה של אותות אלקטרומגנטיים חיצוניים בתדרים גבוהים למערכת המדידה. בנוסף, הצ'יפ ועליו הדגם נמצא בתוך תא מתכת המשמש כתא ואקום וגם מאפשר קירור ל-80K, המשמש גם ככלוב פאראדיי לתדרים נמוכים.

אות הרעש החשמלי שנמדד הוא חלש מאוד, לכל היותר  $0.1nA$ . לשם כך השתמשנו במגבר מיוחד בעל רעש נמוך. על מנת לבודד את המערכת מרשת החשמל הרועשת בבניין השתמשנו בשולחן האופטי כהארקה. ניתקנו את ההארקה של האוסילוסקופ וחיברנו אותה לשולחן, ליפפנו חוטי מתכת סביב המגבר וחיברנו גם אותם להארקה החדשה, השתמשנו בחוטים מפותלים- *Twisted pair* היכן שהתאפשר כדי שהרעש שמופעל על שני החוטים יבוטל. המגבר ויציאות המקרר עטופים בנייר אלומיניום כדי למנוע רעשים חיצוניים ולהאריק גם את המקרר עצמו.

מכיוון שהמדידות נעשות בטמפרטורת החדר הרעש התרמי הוא הדומיננטי בתדירויות גבוהות. חישבנו את עוצמת הרעש התרמי הצפוי בתחום התדר לפי התנגדות הרכיב הנמדד וההגבר שבחרנו (בדרך

כלל  $(G = 10^6 \frac{V}{A})$ . לפי הנוסחה לרעש ג'ונסון- נייקוויסט  $V = \sqrt{4kTR}$ , אך מכיוון שאנחנו מפעילים

מתח קבוע ומודדים את הזרם-  $I = \frac{V}{R}$ , והאות הנקלט בסקופ לאחר המגבר הוא

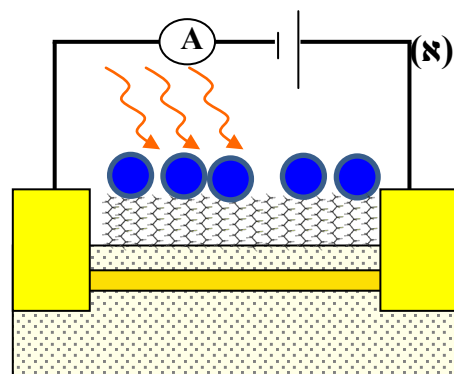
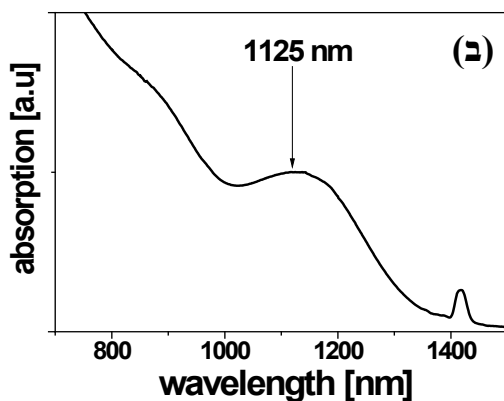
$$V = G \cdot I = G \cdot \sqrt{\frac{4kT}{R}}$$

*analyzer*, ורק כשהמערכת הגיעה לסף הרעש התרמי, התחלנו במדידה. לכן, רוב המדידות התרחשו בשעות הבוקר המוקדמות או בערב, לאחר שהבניין התרוקן מרוב שוכניו.

נוסף על כך, לפני כל מדידה בדקנו שספקטרום הרעש שטוח בתדירויות גבוהות. פיק בספקטרום בתדירויות גבוהות יכול לנבוע ממערכת משוב כלשהי (הופיע, למשל, כשניסינו לשלוט בטמפרטורת הדגם בעזרת מכשיר *TEC*) או מלולאת הארקה (*Ground loop*), שמתרחשת כשהמעגל החשמלי של האות היוצא בא במגע עם ההארקה.

### 3.3.2 מערכת מדידות חשמליות

מדידות הרעש נעשו במערכת המתוארת באיור 3.2א הנמצאת באווירת ואקום, בין השאר על מנת למנוע חמצון של השכבות הספוחות ולהארכת חייו. על הדגם מופעל מתח חשמלי קבוע (*DC*), כאשר לכל דגם קיים מתח אופטימלי אחר בו הרגישות מקסימלית, במקרה שלנו  $V_{DC} \approx 100mV$ . נמדדו השינויים בזרם דרך הרכיב (*AC*) בעזרת מגבר זרם בעל הגבר משתנה שמחובר לאוסילוסקופ שמשמש גם כ- *Spectrum analyzer*. בחרנו את ההגבר המקסימלי האפשרי מבלי לגרום לעומס יתר.



איור 3.2: (א) איור סכמטי של מערכת המדידה- מתח קבוע מופעל על הרכיב ונמדדים השינויים בזרם דרכו תוך כדי הארת הרכיב בלייזר  $1064nm$ . (ב) - ספקטרום הבליעה של הננו-חלקיקים.

המדידות החשמליות נעשו תוך-כדי הארת הדגם. בדקנו את תכונות הטרנזיסטורים תחת עוצמות הארה שונות בעזרת שימוש בעדשות, מנחיתי עוצמה, מראות ועוד בהתאם לצורך. באיור 3.2 מוצג ספקטרום הבליעה של הננו-חלקיקים ששימשו אותנו בניסויים, אפשר לראות שקיים פיק בסביבות  $1125nm$ . נזכור שהבליעה של מצע ה- $GaAs$  מתחילה בסביבות  $800nm-900nm$ , כתלות ברמות המלכודות והזיהומים. בחרנו להאיר את הרכיבים באורך גל שיעורר את הננו-חלקיקים ולא את המצע כדי שנוכל להבחין בהשפעת הספיחה על הטרנזיסטורים. בחרנו, לכן בלייזר  $1064nm$ . תדר הדגימה בו בחרנו לאסוף את האות היוצא הוא  $32Hz$ , זאת על-מנת להמנע מתדרי ה- $50Hz$  ו- $60Hz$  הדומיננטיים וההרמוניות שלהם המשוייכים לרשת החשמל. גם לאחר ניסיונות רבים לא הצלחנו להעלים את התדרים המשמעותיים הללו. מכיוון שהתופעה הנמדדת איטית למדי, זו היתה הדרך להתחמק מהבעיה. חיבור המגבר לבטריות במקום לרשת החשמל שיפר את המצב אך לא העלים לחלוטין את רעש ה- $50Hz$ . על מנת שנאסוף כמות מידע מספקת לניתוח סטטיסטי, קבענו כי כל מדידה תכלול  $30,000$  נקודות המתפרשות על  $16$  דקות.

### 3.3.3 עיבוד נתונים

מדידות הרעש הן רגישות ולכן מושפעות מגורמים סביבתיים רבים- מכשירים אחרים המחוברים לרשת החשמל, תזוזות מכניות ועוד. כאשר השפעות אלו חזקות מדי, לא נבצע את המדידה, אבל לעיתים גם הפרעות חלשות משפיעות בכל-זאת במעט על התוצאות. לכן עיבוד הנתונים מתחיל בהסרה של רעש הרקע שמתבטא בתדירויות נמוכות מאוד. פעולה זו נעשתה על-ידי חישוב רעש הרקע מהתדירויות הנמוכות שחושבו בעזרת ה- $FFT$ , והסרתו מהאות. לאחר פעולה זו מתקבל אות שבו הרעש הגאוסיני הוא סביב האפס בדיוק.

שמנו לב לכך שמדידות חשמליות של גלאים שלא עברו תהליך ספיחה הניבו רעש גאוסיני מושלם, אולם מדידות הרעש שבוצעו על גלאים ספוחים תחת הארה הציגו סטייה מהתפלגות גאוסינית, בעיקר באמפליטודות גבוהות. לאחר שרטוט היסטוגרמה, קבענו זרם סף ממנו הסטייה נעשית משמעותית. סינון רעש הרקע הלבן נעשה ע"י התעלמות מכל האותות הנמוכים מזרם הסף.

מפולת מוגדרת מהרגע בו האות נעשה גדול מזרם הסף עד לרגע בו נעשה קטן ממנו שוב. בצורה זו מדדנו את משך הזמן של המפולת  $T$ , את הזרם בנקודת הפיק שלה  $H$  ואת גודלה לפי  $S = \int Idt$ . שרטטנו היסטוגרמות המתארות את מספר המפולות לפי תכונותיהן הנ"ל. בנוסף, חישבנו את צורת הפולס הממוצעת של המפולות בעלות אותו משך זמן.

הערכים המחושבים תלויים, כמובן, בערך הסף הנבחר ולכן נבחר ערך יחיד לכל המדידות על גלאי נתון. בנוסף, לעיתים מפולת יחידה מכילה מספר מפולות עוקבות בעלות איזור חפיפה קטן. בהסתמך על תכונת ה- $self-similarity$  שהוזכרה בסעיפים קודמים ניתן להבין כי אין לכך השפעה על התוצאות.

## פרק רביעי - תוצאות

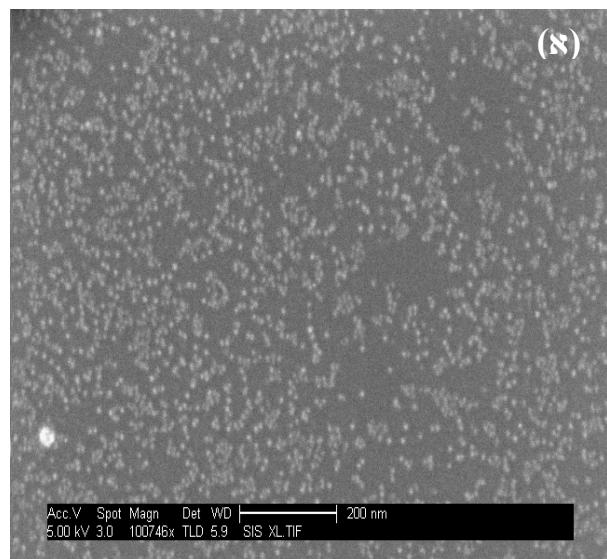
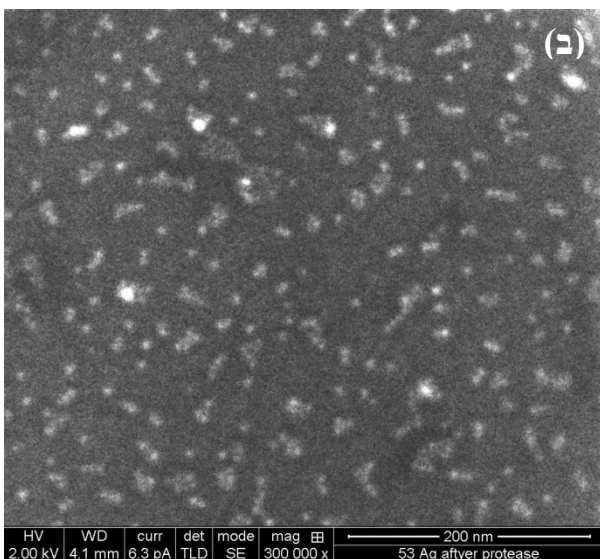
### 4.1 אפיון ראשוני של הדגמים

#### 4.1.1 אפיון הספיחה

אפיון ספיחת המולקולות והחלקיקים נעשה בעזרת מיקרוסקופ אלקטרוני סורק (SEM). באיור 4.1 ניתן לראות תוצאות סריקה של שתי ספיחות שונות. הספיחה הראשונה אופיינה ב- *HR-SEM* והיא של ננו-חלקיקים גדולים למדי בקוטר כ-  $12\text{nm}$  (איור 4.1א). לאפיון הספיחה השנייה השתמשנו ב- *XHR-SEM* מכיוון שספחנו ננו-חלקיקים קטנים יותר שהם בעלי הספקטרום המתאים לנו (איור 4.1ב). את תמיסות הננו-חלקיקים קיבלנו מקבוצתו של פרופ' אורי בנין מהמחלקה לכימיה, ונאמר כי הרדיוס של ליבת החלקיקים הקטנים הוא כ-  $2.7\text{nm}$ , ואכן בתמונות ה- *SEM* התקבלו חלקיקים בקוטר  $4\text{-}5\text{nm}$  (כולל המעטפת). בנוסף, ניתן לראות כי החלקיקים הקטנים נוטים להתקבץ ביחד וליצור אגרגטים.

למרות ההבדלים בין הספיחות מצאנו כי צפיפות החלקיקים על המשטח גבוהה למדי, כמעט זהה

בשני המקרים, ועומדת על כ-  $2 \cdot 10^{11} \frac{\text{particles}}{\text{cm}^2}$ .



איור 4.1: תמונת SEM של ספיחת ננו-חלקיקים גדולים (כ-  $12\text{nm}$ ) (א) וקטנים (כ-  $5\text{nm}$ ) (ב).

#### 4.1.2 אפיון חשמלי

האפיון החשמלי החשוב ביותר שיש לבצע הוא תגובת הגלאי לאור. מחקרים קודמים כבר עסקו במדידת תגובת הרכיב לאורכי גל שונים (מוצג בסעיף 2.5), ואני אפיינתי את הרכיבים שבניתי בעזרת

מדידות פשוטות באורך-גל קבוע על דגמים שעברו ספיחה לעומת אלו שלא. כפי שמוצג באיור 3.1, בצ'יפ יחיד קיימים מספר טרנזיסטורים בגדלים שונים. ביצענו מדידות הבחנות את ההבדל בין מוליכות הרכיבים עם וללא הארה חיצונית. מדדנו את התנגדות הרכיב בחושך-  $R_D$  ותחת הארה-  $R_L$ , וחישבנו את ההפרש היחסי-  $\frac{|R_D - R_L|}{R_D}$ . נציג כאן את התוצאות הממוצעות של חישוב זה על מספר טרנזיסטורים בכל דגם.

נמצא כי עבור הדגמים\* שלא נספחו ההפרש היחסי הממוצע (בין אור לחושך) הוא 0.012, לדגמים שעברו ספיחת מולקולות אורגניות הוא 0.024, ועבור דגמים שעברו תהליך ספיחה מלא (מולקולות אורגניות וננו-חלקיקים) - 0.03. ניתן לראות שאכן קיים יתרון בתגובת הדגמים הספוחים על פני האחרים. הסבר אפשרי לתגובה לאור של הגלאים שלא עברו ספיחה או אלו שעברו ספיחה חלקית הוא בתגובת המגעים או בבליעה של רמות זיהומים ומלכודות בחומר.

מתוצאות אלו ניתן להסיק דבר נוסף על אופי הגלאים. ניזכר בתכונות מוליכים למחצה שהתנגדותם קטנה תחת הארה. ניתן לשים לב לכך שהפרש ההתנגדויות בין אור לחושך גדול יותר בגלאים הספוחים, כלומר- מעבר המטענים דרך המולקולות אל מלכודות פני השטח גורם להגדלת מוליכות התעלה. נעזרנו בסימולציות והסקנו כי נראה שהמטען המועבר לפני השטח הוא בעיקר חורים (מעבר אלקטרונים אל הננו-חלקיקים הוא תהליך שקול). העדיפות למעבר החורים על פני מעבר האלקטרונים נובע מהיחס בין פסי האנרגיה של הננו-חלקיקים וה-  $GaAs$ . פער האנרגיה של ליבת החלקיקים העשויה  $InAs$  קטן מפער האנרגיה של מצע ה-  $GaAs$ , ופסי האנרגיה מונחים כך שההבדל בין פס הערכיות של החלקיקים ושל המצע קטן יותר מההבדל בין פסי ההולכה שלהם. מכך נובע כי ההסתברות למנהור התרמי של החורים דרך מחסום המולקולות אל המצע גדול יותר ממנהור האלקטרונים.

מדידות האפיון השני שבוצעו קשורות לתהליך היצור של הרכיבים. הפרוסה שהוזמנה כללה בפני השטח שכבה מוליכה של  $GaAs$   $n+$  בעובי  $30nm$  שמטרתה להגן על השכבות העמוקות יותר במהלך תהליך הליתוגרפיה. בעזרת סימולציות של התפלגות נושאי המטען מצאנו כי אם מסירים רק  $20nm$  משכבה זו, רגישות תעלת ההולכה למתח על פני השטח היא מקסימלית. קיימות שתי אפשרויות להסרה זו- איכול יבש או איכול רטוב. האיכול היבש נעשה בעזרת האצת יונים ראקטיביים לפני השטח בעזרת מכשיר  $RIE- Reactive Ion Etch$ . אולם, בשיטה זו מטענים עלולים להלכד בפרוסה ולפגום ברכיב. האפשרות השנייה היא איכול רטוב בעזרת חומצות. החיסרון בשיטה זו הוא הקושי לשלוט בקצב האיכול של התהליך, בעיקר כשמדובר במימדים קטנים כל-כך.

העלנו אפשרות להשתמש בחומצת  $HCl$  שמאכלת רק את השכבה החמצנית. טבלנו את הדגמים מספר פעמים בחומצה למשך 20 שניות בכל פעם, כאשר בין טבילה אחת לשנייה חשפנו את הפרוסה

\* גם כאן ביצענו את המדידות על דגמים 1-3 שמתוארים בהמשך הסעיף. התוצאות המוצגות הן מיצוע על הטרנזיסטורים בשלושת הסוגים.

לאוויר לזמן-מה. בהנחה שהשכבה החמצנית הטבעית של  $GaAs$  היא בערך  $3-4nm$ ,<sup>73</sup> אנחנו מסיקים שאיכלנו כ-  $15-20nm$ . ניסינו לאפיין את האיכול בעזרת פרופילומטר, אבל ללא הצלחה מכיוון שרעש המכשיר וחספוס פני-השטח גדולים מדי ורגישות המכשיר לא מספיקה.

כדי להשוות את מסקנות הסימולציה עם תוצאות התהליך שלנו בדקנו את תגובת הרכיבים עבור שלושה דגמים שעברו תהליך פוטוליתוגרפיה וזה עד לשלב איכול פני השטח הסופי-

1. דגם ללא שכבה מוליכה. השתמשנו באיכול סלקטיבי בעזרת חומצה ציטרית שמוריד את

כל השכבה המוליכה. אין חשש לשליטה בקצב תהליך האיכול מכיוון שבתכנון הפרוסה הוכנסה שכבת  $AlAs$  (עמידה לחומצה ציטרית) מתחת לשכבה המוליכה על מנת לעצור את האיכול.

2. דגם שעבר איכול חלקי של השכבה המוליכה כמתואר לעיל.

3. דגם ללא איכול השכבה המוליכה.

כמו במדידה הקודמת, גם כאן בכל דגם ביצענו את החישובים על מספר טרנזיסטורים בגדלים שונים וחישבנו את ממוצע ההפרש היחסי בין מוליכות עם וללא הארה. עבור דגם מסוג 1 ההפרש היחסי הממוצע הוא  $0.024$ , דגם מסוג 2 הוא  $0.043$  ועבור דגם מסוג 3 הוא  $0.023$ . הסקנו כי אכן האיכול החוזר עם חומצת ה-  $HCl$  הועיל לייעל את הרכיב. מנקודה זו והלאה נעשה שימוש אך ורק ברכיבים שעברו תהליך זה.

## 4.2 רעש פצפון ברכיב היברידי

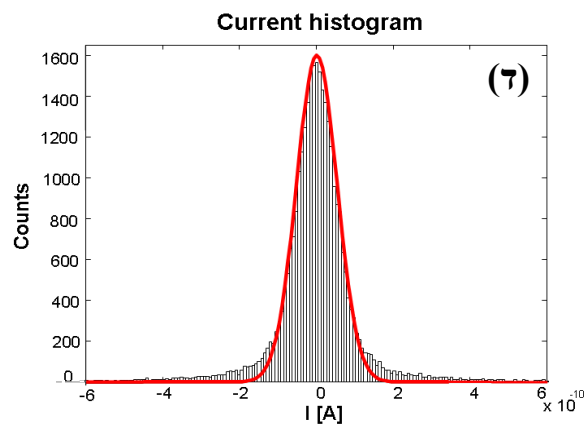
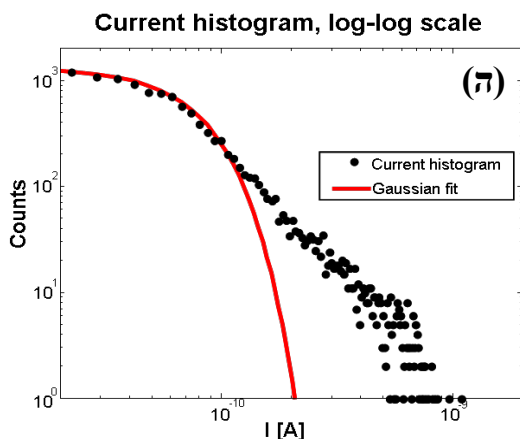
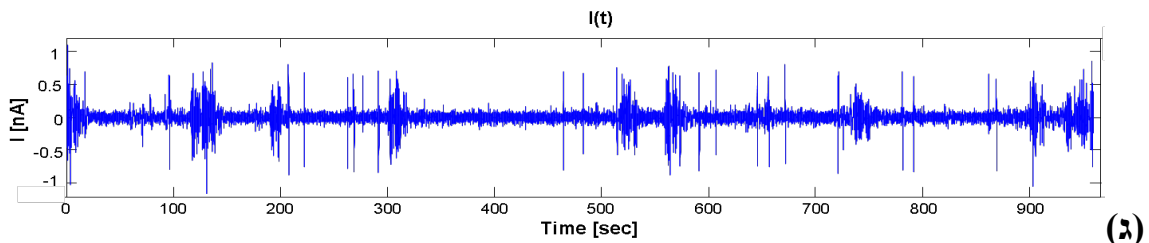
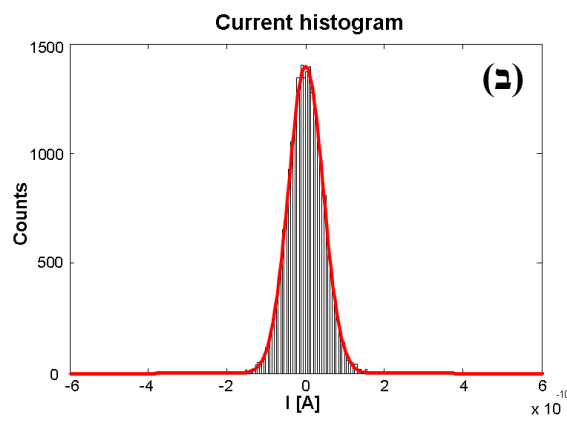
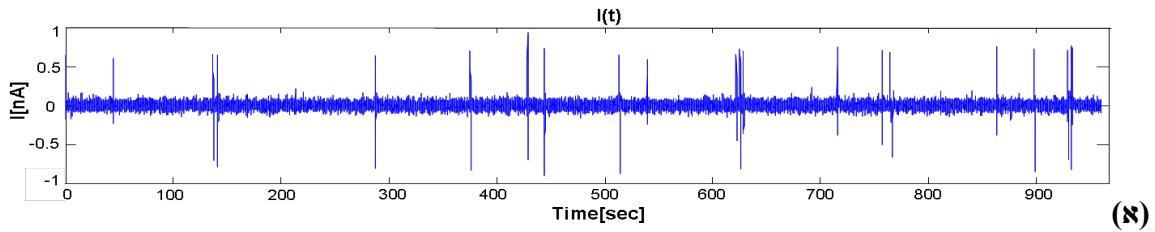
### 4.2.1 זיהוי סוגי רעש

מדידות רעש התבצעו ראשית על רכיב ספוח במולקולות  $Nonanedithiol$ : הופעל מתח חשמלי כ-  $100mV$  (נותן רגישות טובה מספיק) ונמדדו התנודות בזרם דרך הרכיב בעזרת מגבר בעל רעש נמוך, תוך הארה בלייזר  $500mW 1064nm$ , תוך הרחבת האלומה באופן מכוון לקרן ברדיוס  $1cm$ . באיור 4.2 ניתן לראות את הרעש של רכיב לא ספוח, לעומת רכיב ספוח. בנוסף, באיור זה מופיעות היסטוגרמות הזרם של שני האותות, עם התאמתן לגאוסין. ניתן לראות כי קיימת סטיה מההתאמה הגאוסיינית עבור האות השני בלבד, בעיקר באמפליטודות גבוהות. סטיה שכזו התקבלה אך ורק תחת הארה.

הרעש הגאוסייני, הוא חלק הארי מהאות המתקבל, מורכב מסוגי רעש מוכרים מאוד שעליהם כבר נכתב רבות. הרעש המרכזי הוא הרעש התרמי, גם רעש שוט קיים אך לרוב הוא זניח. רעש  $I/f$  נמצא גם הוא ונגרם מהזרם דרך מצע ה-  $GaAs$  ומהמגבר. כל אלו אינם מעניין העבודה הנוכחית, וכדי שנוכל להתעלם מהם קבענו זרם סף לחישובי תכונות המפולות ממנו הסטיה נעשית משמעותית-  $I_T = 10^{-10} A$ ,

גודל זה מלווה אותנו לאורך כל המדידות על רכיב ספוח במולקולות  $Nonanedithiol$ .

יש לציין כי הספייקים החדים הבודדים מתקבלים ברכיב הספוח, בדגם הרפרנס וגם בנגד פשוט, ונראה שהם ארטיפקט של מכשירי המדידה, או של המעגלים החשמליים בבניין. הספייקים נעלמו כאשר בוצעו עבודות בבניין והופסקה עבודת החדר הנקי. בנייתו הסטטיסטי הם זניחים ולא משפיעים רבות על ההיסטוגרמות בשני המקרים מכיוון שהם בעלי גודל ומשך זמן קבועים למדי. לעומת זאת, האיזורים הגבוהים יותר המופיעים באיור 4.2 הם ריכוז של מספר מפולות- תופעה ייחודית לרכיב הספוח.



איור 4.2: (א) - תגודות הורם החשמלי ברכיב ספוח במולקולות Nonanedithiol תחת  $100mV$  בתנאי חושך, ו- (ב) ההיסטוגרמה הגאוסיינית של האות. (ג) - תגודות הורם החשמלי ברכיב ספוח תחת הארה. (ד) - היסטוגרמת הורם המתקבלת, ניתן לראות שקיימת סטיה מההתאמה הגאוסיינית באמפליטודות גבוהות. (ה) - הצגה של קצות היסטוגרמת הורם המופיעה באיור (ד) בסקאלה לוגריתמית מלאה.

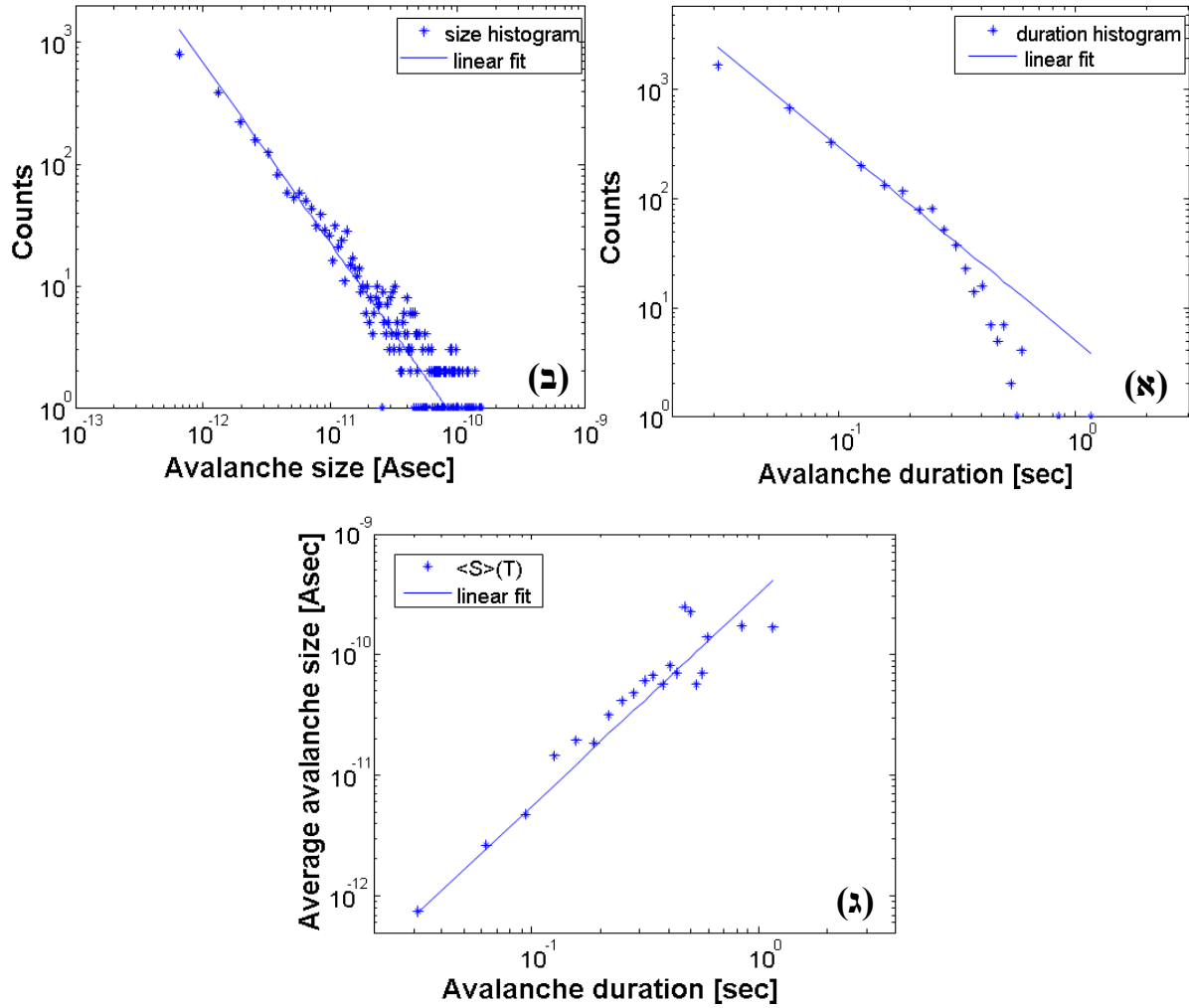


כאשר היסטוגרמת הזרם משורטטת בסקאלה לוגריתמית מלאה, כפי שמתואר באיור 4.2, מבחינים בהבדל בהתנהגות של "זנבות" ההיסטוגרמה לעומת התאמתה הגאוסיינית. בערכי הזרם הנמוכים ישנה התאמה טובה בין ההיסטוגרמה לגאוסיון, אך לאחר מכן היא נשברת והופכת לליניארית. בערכי הזרם הגבוהים ביותר ניתן לראות שבירה נוספת של ההתנהגות ודעיכה מהירה, וחזרה לדעיכה בעלת אופי גאוסיוני.

ההתנהגות הליניארית של ההיסטוגרמה רומזת לכך שהרעש הוא מסוג *Crackling noise*. ניתן להסביר את הסטייה מהליניאריות וההתאמה לגאוסיון בזרמים הנמוכים כהשתלטות הרעש הגאוסיוני על רעש המפולות. יחד עם זאת, שבירת ההתנהגות הליניארית בזרמים הגבוהים ביותר משוייכת לקטעון שהוזכר בסעיף 2.6.4, הנובע מהגודל הפיסיקלי של המערכת ומהרחק מהנקודה הקריטית.

כפי שתואר בסעיף 2.6.4, *Crackling noise* מאופיין בהיסטוגרמות העונות לחוק חזקה ובעלות התנהגות ליניארית בסקאלה לוגריתמית מלאה. שרטטנו שתי היסטוגרמות, האחת מציגה את התפלגות המפולות לפי גודלן, והשניה לפי משך הזמן שלהן. הגרפים מוצגים באיור 4.3, ומתוכם חישבנו את השיפוע המתאים לאקספוננטים הקריטיים  $\tau$  ו- $\alpha$  בהתאמה, לפי משוואות 12-2.11. בנוסף, שרטטנו גרף המתאר את הגודל הממוצע של המפולות כפונקציה של משך הזמן שלהן, וממנו חישבנו את האקספוננט  $1/\sigma_{uz}$  לפי משוואה 2.20. נמצא כי  $\tau = 1.24 \pm 0.09$ ;  $\alpha = 1.69 \pm 0.16$ ;  $1/\sigma_{uz} = 1.68 \pm 0.2$ . לשמחתנו הרבה, האקספוננטים הקריטיים המחושבים עונים ליחס התיאורטי הנדרש ביניהם כדי להראות קיום של רעש פצפון. הצבת הערכים המתאימים באגף הימני של משוואה 2.15 מניבה  $0.41 \pm 0.16$  ומהאגף השמאלי מתקבל  $0.69 \pm 0.16$ , ואכן יש התאמה טובה למדי בין שני האגפים. תוצאה זו, יחד עם ההתנהגות הליניארית של הגרפים המוצגים באיור 4.3, תומכות בטענה שהרעש המדובר במקרה זה הינו אכן *Crackling noise*.

ערכי האקספוננטים הקריטיים שחושבו מתאימים למודל ה-<sup>74</sup> *Front propagation* שתואר בסעיף 2.6.3, המתאר בין השאר חדירה של נוזל לחומר נקבובי בו המפולות נוצרות על חזית המתקדמת בחומר. במודל המתאים לרעש *Barkhausen* הרכיבים המינימליים של המערכת הם הדומיינים המגנטיים מהם מורכב החומר הפרומגנטי. במקרה שלנו מדובר במולקולות האורגניות, שגם ביניהן, כמו בין הדומיינים, קיים צימוד. אך שלא כמו בפרומגנטים, הצימוד הזה נובע מכוחות חשמליים, הידרופוביים והידרופיליים (תורמים גם לתכונות הסידור העצמי הצפוף של המולקולות על פני השטח). תחילתה של מפולת יחידה בחומרים פרומגנטים מתרחשת עם סיבוב של כיוון הקיטוב של הדומיין המגנטי, ובמערכת שלנו מדובר בשינוי פאזה של המולקולות מ-*Gauche* ל-*All-trans*. מכיוון שטמפרטורת מעבר הפאזה לא רחוקה מטמפרטורת החדר, ומעבר פאזה כזה מתרחש באופן ספונטני, אין צורך בכוח חיצוני שיעורר את המפולות. שינוי פאזה של מולקולה יחידה גורר שינוי פאזה בחלק מהמולקולות השכנות, וכך מתקדמת המפולת בחומר.



איור 4.3: (א) - היסטוגרמת משך השמן של המפולות, כפי שחוב שעבור רעש המתקבל מרכיב ספוח תחת הארה. (ב) - היסטוגרמת גודל המפולות לאותו אות כנ"ל. (ג) - גרף המתאר את גודל המפולות הממוצעת לפי משך הזמן שלה. ההתנהגות הליניארית של הגרפים הללו בסקאלה לוגריתמית מלאה מעידה על קיומו של חוק חוקה המתאר אותם.

מעבר פאזה מולקולרי מסוג זה מעודד מעבר מטענים לפני השטח מכיוון שפאזה ה- *All-trans* מאופיינת בין השאר במחסום פוטנציאל נמוך יותר למעבר מטענים. לכן, כשפאזה ה- *All-trans* מתפשטת בחומר, מתרחשות גם מפולות של מעברי מטענים למצע ה- GaAs. מטענים אלו נלכדים במצבי פני-השטח של הרכיב, ומשפיעים על מוליכותו ועל הזרם החשמלי דרכו. על-ידי מדידת התנודות של הזרם ברכיב אנו מנטרים באופן עקיף את מצב שכבת המולקולות בפני השטח.

נשים לב לכך שבאיור 4.2 קיימות מפולות חיוביות לצדן של המפולות השליליות. הסיבה היא מנהור חוזר של החורים מהמלכודות בפני השטח לחלקיקים ושחבורם על האלקטרונים. תהליך זה מתרחש לאחר שעובר זמן החיים של מצבי פני- השטח.

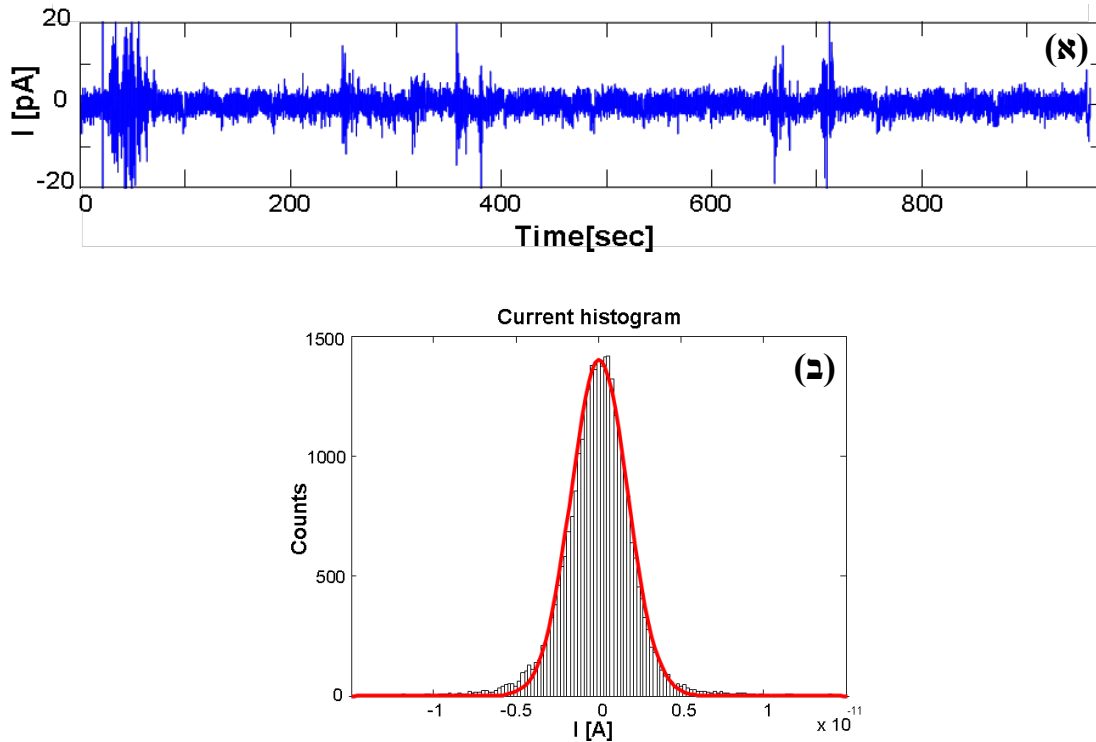
לסיכום, עד כה סיווגנו את הרעשים המופיעים במדידות הקיימות. מצאנו כי הרעש הנוסף המיוחד למערכת שלנו, בשונה מטרנזיסטור או נגד מקובלים, הוא *Crackling noise* בעזרת שימוש בהיסטוגרמות מסוגים שונים. בנוסף, פרטנו את הדינמיקה של התקדמות המפולות בחומר והתאמנו את התוצאות לאחד מהמודלים המוכרים.

#### 4.2.2 רעש פצפוף ב-80K

פרמטר חשוב השולט במפולות במודל *RFIM* הוא הכוחות האקראיים שנמצאים בחומר ומודלים על ידי יחסי בין אי הסדר  $R$  לצימוד  $J$ . אם כך, מהתיאור הנ"ל ניתן להבין כי במערכת שלנו השליטה על התקדמות המפולת תלויה בטמפרטורה- זהו פרמטר הכוונון של המערכת. עם עליית הטמפרטורה, קטנה ההסתברות למעבר לפאזה ה- *All-trans*, ומופיעות יותר מולקולות בפאזה ה- *Gauche*. בטמפרטורה נמוכה הצימוד  $J$  קטן ונראה מעט מפולות מטענים קטנות או מפולת מקסימלית המתפרשת על כל הדוגמה. המערכת נמצאת בנקודה הקריטית כאשר היא בטמפרטורת מעבר הפאזה המדוייקת, ואז מתקבלות מפולות בל הגדלים לפי חוקי החזקה.

קיררנו את הרכיב בעזרת חנקן נוזלי שהוכנס לתא, כאשר הרכיב נמצא על ה- *Cold finger*, המדידות התבצעו כאשר הטמפרטורה התייצבה על כ-  $80K$ . מדידות רעש בטמפרטורות נמוכות כאלה אינן פשוטות מכיוון שנוספו רעשים שנבעו מהבעבוע של הנוזל והמעבר שלו מבעד לאצבע הקירור אל מחוץ לתא, יחד עם הרגישות המוגברת של המערכת המקוררת לרעשים חיצוניים נפגמה איכות המדידות. באיור 4.4 מופיעות תוצאות מדידות רעש ב-  $80K$ . ראשית, ניתן לזהות את הרעש התרמי הגאוסייני, הנמוך מהרעש התרמי בטמפרטורת החדר בכמה סדרי גודל, כמובן. שנית, אפשר לזהות מפולות, אך הן קטנות יותר מאשר אלו שמופיעות באיור 4.2, כפי שציפינו. הדבר בא לידי ביטוי גם בהיסטוגרמת הזרם- הסטיה מההתאמה הגאוסיינית באמפליטודות גבוהות קטנה יותר. בצורה זו איששנו את תלות המפולות בטמפרטורה ובמעבר הפאזה של המולקולות, על פי הבנתנו.

גם למדידות אלו שרטטנו היסטוגרמות מפולות וחישבנו את האקספוננטים. נמצאו הערכים:  $\alpha = 2.32 \pm 0.21$ ;  $\tau = 1.49 \pm 0.14$ ;  $1/\sigma v z = 1.19 \pm 0.2$ . הצבה במשוואה 2.15 ליחס בין האקספוננטים מניבה:  $0.58 \pm 0.24 \neq 1.32 \pm 0.21$ . ניתן לראות שאין התאמה בין שני האגפים. מקרה שכזה מתרחש כאשר האקספוננטים שחושבו אינם קריטיים, כלומר- המערכת לא נמצאת בנקודה הקריטית, רחוק ממעבר הפאזה.

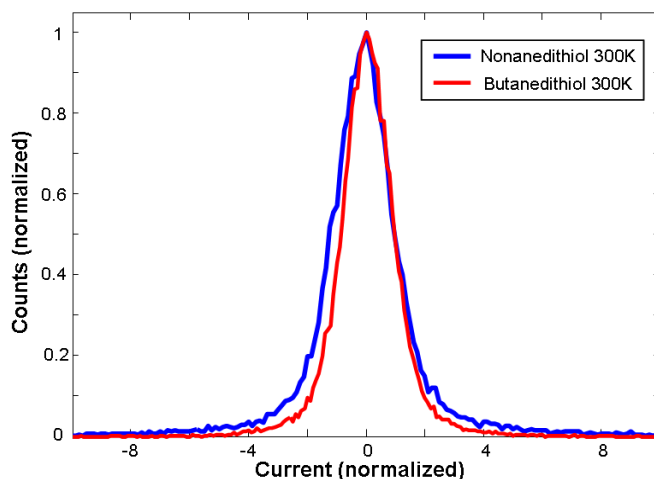


איור 4.4: (א)-תגודות הזרם החשמלי ברכיב ספוח במולקולות Nonanedithiol ב-80K. (ב)- היסטוגרמת הזרם עם ההתאמה לגאוסייין.

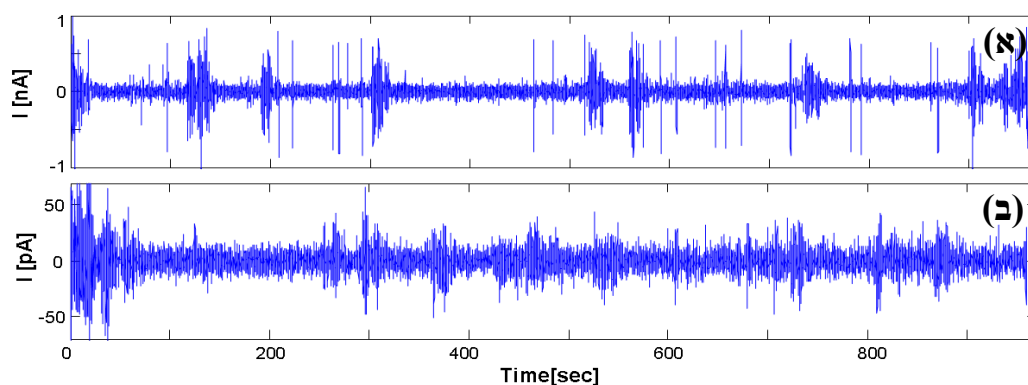
### 4.2.3 רעש פצפוף במולקולות Butanedithiol

ניסיון נוסף לשליטה באופי רעש הפצפוף היה על-ידי שינוי המולקולות. בחרנו לשנות רק את אורך המולקולות החדשות, כאשר קבוצות הראש נותרו ללא שינוי (תיולים) והשלד מורכב מקבוצות פחמנים. בחרנו במולקולות שאורכן קטן פי 2 מהקודמות. ה- *Nonanedithiol* מורכבת מ-9 פחמנים, והמולקולות החדשות- *Butanedithiol* מורכבות מ-4. עובדה זו גוררת מספר שינויים באופי המולקולות. הראשון הוא הקטנת טמפרטורת מעבר הפאזה, כפי שציינו בסעיף 2.3.2. נשים לב כי קבוצות הפחמנים מהוות נקודות השקה בין המולקולות השונות בשכבה. ככל שהמולקולה קצרה, מובן שמספר נקודות ההשקה קטן; כיוון שכך, גם הצימוד ביניהן נחלש ונקודת ההמסה קטנה. בנוסף, אורך המולקולות משפיע על הנוקשות שלהן, כשהארוכות הן בעלות גמישות רבה יותר.

באיור 4.5 מופיעה השוואה בין היסטוגרמות הזרם של הרעש המתקבל מהרכיב הקודם (*Nonanedithiol*) לצד הרעש המתקבל מהרכיב הנוכחי (*Butanedithiol*), כאשר שניהם בטמפרטורת החדר. השניים בצירים מנורמלים. באיור 4.6 מוצגים הרעשים של שני הרכיבים במרחב הזמן. קיים הבדל ברור לעין, לא רק בכך שהמפולות של הרכיב החדש קטנות יותר, אלא אף באופיין השונה (הרעש קטן יותר מכיוון שהשתמשנו ברכיב בעל התנגדות גדולה יותר).



איור 4.5: השוואה בין היסטוגרמות הזרם של רכיב ספוח במולקולות הארוכות-*Nonanedithiol* (כחול) והקצרות-*Butanedithiol* (אדום) בטמפרטורת החדר, בצירים מנורמלים.



איור 4.6: רעש פצפון עבור רכיב ספוח ב-*Nonanedithiol* (א) ורכיב ספוח ב-*Butanedithiol* (ב) 80K.

האקספוננטים הקריטיים שנמצאו מתוצאות אלה הם:  $\alpha = 2.39 \pm 0.29$  ;  $\tau = 1.81 \pm 0.21$  ;  $1/\sigma v z = 1.36 \pm 0.17$ , והצבה במשוואה 2.15 מניבה  $1.11 \pm 0.29 \approx 1.39 \pm 0.29$ . בטבלה להלן מפורטים כל ערכי האקספוננטים שחושבו עבור הרכיבים השונים והטמפרטורות השונות.

	<b>Nonanedithiol 300K</b>	<b>Nonanedithiol 80K</b>	<b>Butanedithiol 300K</b>
$\alpha$	$1.695 \pm 0.16$	$2.322 \pm 0.21$	$2.394 \pm 0.29$
$\tau$	$1.244 \pm 0.09$	$1.491 \pm 0.14$	$1.812 \pm 0.24$
$1/\sigma v z$	$1.677 \pm 0.2$	$1.192 \pm 0.19$	$1.362 \pm 0.17$

נשים לב לשינוי המשמעותי בערך האקספוננט  $\tau$  בין מולקולות ה-*Nonanedithiol* למולקולות ה-*Butanedithiol*. התוצאות הנוכחיות של המולקולות הקצרות מתאימות למודל הנוקלאציה (*RFIM*) בסעיף 2.6.3) בו  $\tau \approx 1.6$ . לעומת זאת, שאר האקספוננטים ( $\alpha$  ו- $1/\sigma v z$ ) לא תואמים את תוצאות הסימולציות למודל זה,<sup>74</sup> כנראה מכיוון שבמולקולות קצרות טמפרטורת מעבר הפאזה מתרחקת

מטמפרטורת החדר ואלו אינם האקספוננטים הקריטיים המדוייקים. בנוסף, נשים לב לכך שגם המדידות שנעשו ב-  $80K$  קרובות יותר למודל הנוקלאציה מאשר למודל התקדמות החזית.

הסיבה לשינוי המודל עם החלפת המולקולות, או ירידה בטמפרטורה נעוצה בנוקשות המולקולות ובהחלשת הצימוד. הגדרנו את אי-הסדר  $R$  כפרמטר הכוונון של המערכת, אך אם נדייק, נבין כי קביעה זו נכונה עבור צימוד  $J$  קבוע. במערכת שלנו הצימוד משתנה, ולכן נגדיר את פרמטר הכוונון כ-

$$T_{eff} = R/J. \text{ עבור } T_{eff} \text{ נמוך מתאים מודל התקדמות החזית, ועבור } T_{eff} \text{ גבוה מתאים מודל}$$

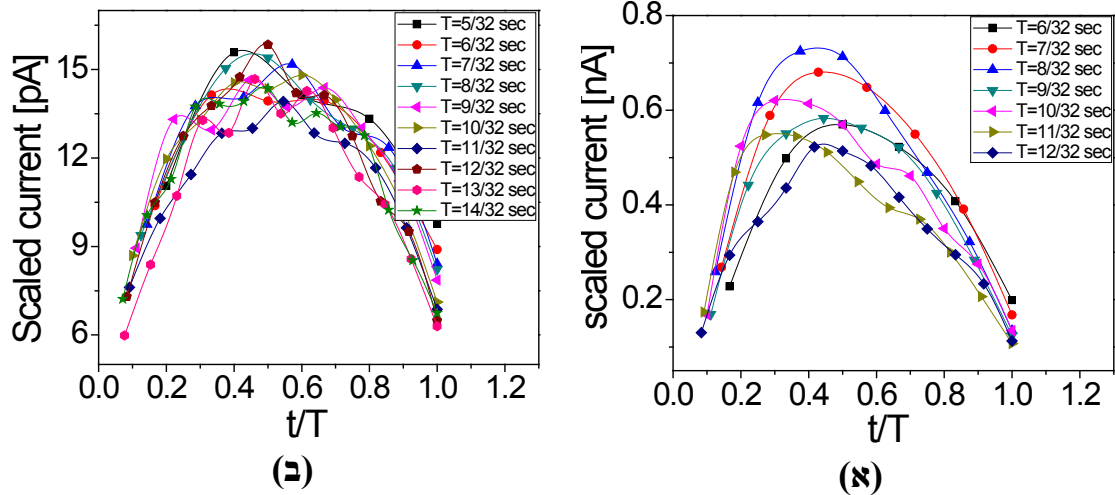
הנוקלאציה. במודל ה- *Front propagation* קיימות יותר מפולות גדולות (לפי ההבדל בין האקספוננטים הקריטיים) והחזית המתקדמת בחומר סוחפת אזורים גדולים בחומר. לעומת זאת, במודל ה- *Nucleation* מדובר במפולות עצמאיות, קטנות ברובן, ללא תלות חזקה ביניהן. האפשרות השניה מתקבלת כאשר הצימוד נמוך ודרוש כוח רב להתקדמות החזית בחומר. לכן, בניסוי הנוכחי, עם הקטנת הצימוד והגדלת נוקשות המולקולות, אנו צופים במפולות המתקדמות לפי מודל הנוקלאציה.

יתר על כן, נזכור כי לפי חוקי דיאגרמת הפאזות, האפשרות להתקדמות גרעין נוקלאציה בחומר וגודלו האופייני תלויים במרחק מנקודת מעבר הפאזה. מכאן ניתן להסיק כי ככל שהמערכת רחוקה מהטמפרטורה הקריטית, הצימוד בין המולקולות קטן. נצפה לכן שמודל המפולות ישתנה עם שינוי הטמפרטורה ורק ליד הטמפרטורה הקריטית נקבל תוצאות המתאימות ל- *Front propagation*.

#### 4.2.4 צורת הפולס

שיטה נוספת לניתוח המידע היא חישוב צורת הפולס הממוצעת של המפולות לפי משך הזמן שלהן. באיור 4.7 מוצגות צורות הפולס הממוצעות שהתקבלו לפי משוואה 2.21, עבור רכיב ספוח במולקולות *Nonanedithiol* ורכיב ספוח ב- *Butanedithiol*. קל לראות שה- *Scaling collapse* מוצלח יותר עבור הרכיב השני, מסיבה לא ידועה.

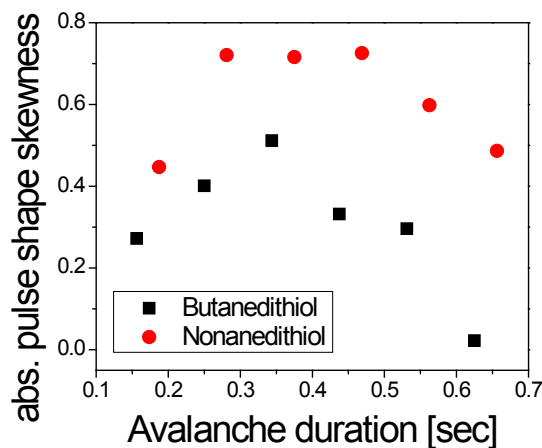
מובן שקיימות מפולות ארוכות יותר מאלה שהצגנו באיור, אך הן לא התאימו יפה לצורת הפולס. נוכל להבין את הסיבה לאי-התאמה זו בעזרת מבט מהיר באיור 4.3. ניתן לראות כי לא כל הנקודות יושבות על קו אחד, אך ישנה קבוצה של כ- 6 נקודות להן אפשר להתאים קו ליניארי מדוייק. אלו המפולות שיכולנו להתאים בגרף צורת הפולס. יחד עם זאת קיימות גם מפולות קצרות מדי שאינן בעלות מידע מספיק, ולעומתן המפולות הארוכות לא מתאימות בצורתן ל-6 הנקודות שבחרנו. צורת הפולס שלהן פחוסה ונמוכה יותר. כנראה שהן תוצר של חפיפה של מספר מפולות או מפולות גדולות שנקטעו בגלל גודלו הסופי של הרכיב. לפי המודלים שתיארנו בפרק קודם, ניתן להבין כי אין מניעה לקיום מספר מפולות בו-זמנית באיזורים שונים בדגם ובצורה זו מתקיימות המפולות הארוכות יותר. חפיפת המפולות אינה מושלמת ולרוב חלקית, ומסיבה ברורה זו לא הצלחנו להתאים את המפולות בעלות משך הזמן הארוך לצורת הפולס הממוצעת- הן נראו פחוסות ונמוכות יותר.



איור 4.7: רעש צורת המפולת הממוצעת עבור רכיב ספוח ב- Nonanedithiol (א) ורכיב ספוח ב- Butanedithiol (ב).

התוצאות שהתקבלו משני הרכיבים מוצגות באיור 4.7. ראשית, נשים לב להבדל ברור בין הגבהים המקסימליים של צורות הפולס. תוצאה זו יכולה להשתייך לעובדה שמדובר בשני רכיבים שונים, או למודלים השונים המתאימים למדידות. מחקר קודם<sup>74</sup> מצא שקיים הבדל בגובה הפולס בין הגרפים השייכים למודלים שונים של מפולות, אך לאחר נרמול התקבל צורת פולס דומה. בנוסף, נוכל לראות שגרף צורת הפולס הוא דמוי פרבולה, אך בעל א-סימטריה קלה לכיוון שמאל. כצפוי, מפולות ארוכות יותר (שלא מופיעות באיור) לא מציגות א-סימטריה כזו מכיוון שהתופעה משפיעה בעיקר על תחילת המפולת, והיא זניחה כשהמפולות ארוכות מאוד.

כבר ראינו בסעיף 2.6.5 שצורה זו אופיינית למערכות מתפצצות רבות וישנן השערות שונות המנסות להסביר את סיבת קיומה. יתר על כן, שרטטנו גרף המתאר את מידת הא-סימטריה של הגרף, הבאה לידי ביטוי בפרמטר הסקיונס (*Skewness*) של צורות הפולס. הוא מוגדר כמומנט השלישי  $\mu_3$



איור 4.8: הערך המוחלט של פרמטר הסקיונס המחושב לצורות הפולס של מפולות באורכים שונים עבור רכיבים ספוחים ב- Nonanedithiol וב- Butanedithiol.

מנורמל בסטיית התקן  $\sigma^2$  בחזקת 1.5. נסמן ב-  $\mu$  את הערך הממוצע של המשתנה הסטטיסטי  $x$  ונגדיר את הגדלים הבאים:

$$skewness = \frac{\mu_3}{\sigma^3} ; \mu_3 = E((x - \mu)^3)$$

ערכי הסקיונס שחושבו מוצגים באיור 4.8 ובהן ברור שקיימת מגמה של דעיכת הסקיונס במפולות ארוכות. התוצאות המתקבלות לשתי המולקולות הן בעלות אופי דומה- עליה בערך הסקיונס עד למקסימום (שמתקבל בקרוב באותה נקודה) ולאחריו דעיכה. תוצאה זו מתאימה לצורות הפולס

הא-סימטריות הנמדדות ברעידות אדמה.<sup>75</sup> עם זאת, עדיין לא ברור מדוע הא-סימטריה גדולה יותר עבור המולקולות הקצרות.

תכונת הא-סימטריה שנעלמת במפולות ארוכות קיימת גם בתיאוריית זרמי המערבולת ברעש ברקאהוזן. העלנו מספר השערות המתאימות לאופי תיאוריה זו, לפיה כל היפוך כיוון דומיין יוצר לאחוריו זרמי מערבולת המונעים היפוכם של דומיינים שכנים, ונעלמים לאחר זמן-מה. אחת מההשערות נגעה בזמני החיים של מצבי פני השטח, אך אלו זמנים קצרים מכדי שיתאימו לתוצאות שלנו. השערה סבירה יותר קשורה במשך הזמן הנדרש לשינוי הפאזה של המולקולות. מכיוון שמדובר בפאזה מבנית, תהליך המעבר בין *All-trans* ל-*Gauche* הוא מכני-שינוי הזוויות של הקשרים הכימיים. זהו תהליך איטי למדי והוא מעכב את שינוי הפאזה של כל אחת ואחת מהמולקולות, ולכן גם את התקדמות המפולות.

לפי משוואה 2.21 נרמלנו את צורות הפולס הממוצעת המתאימה לכל  $T$  (- משך המפולת) ע"י הכפלה ב-  $T^{1-1/\sigma v z}$  על-מנת למצוא את צורת הפולס הכללית. לפני הנרמול, שרטטנו את נקודת המקסימום של כל אחת מצורות הפולס כפונקציה של  $T$ . בצורה זו חישבנו את האקפוננט  $1/\sigma v z$  ללא תלות בהיסטוגרמות. זוהי דרך נוספת לאמת רעש פצפוף, ואכן נמצא כי  $1/\sigma v z = 1.53$  לפי השיטה החדשה ושיטת ההיסטוגרמות.\*\*

לסיכום, בסעיף זה הצגנו רובד נוסף בהתקדמות המפולות. ראינו כי קיים מנגנון המעכב את הקדמות המפולות הנובע משינוי הפאזה בצורה מכנית, שיכול להשפיע רבות על צורת הגרף המתקבלת. בנוסף, מצאנו דרך נוספת לאמת את תוצאות הניתוחים הקודמים ואת קיום רעש הפצפוף.

\*\* ערך האקספוננט המובא כאן שונה מזה שהוצג בטבלה בעמוד קודם, זאת כיוון שמדובר במדידה בזמן אחר. כפי שיוסבר בפרק הבא, מדידות עוקבות מניבות תוצאות שונות.

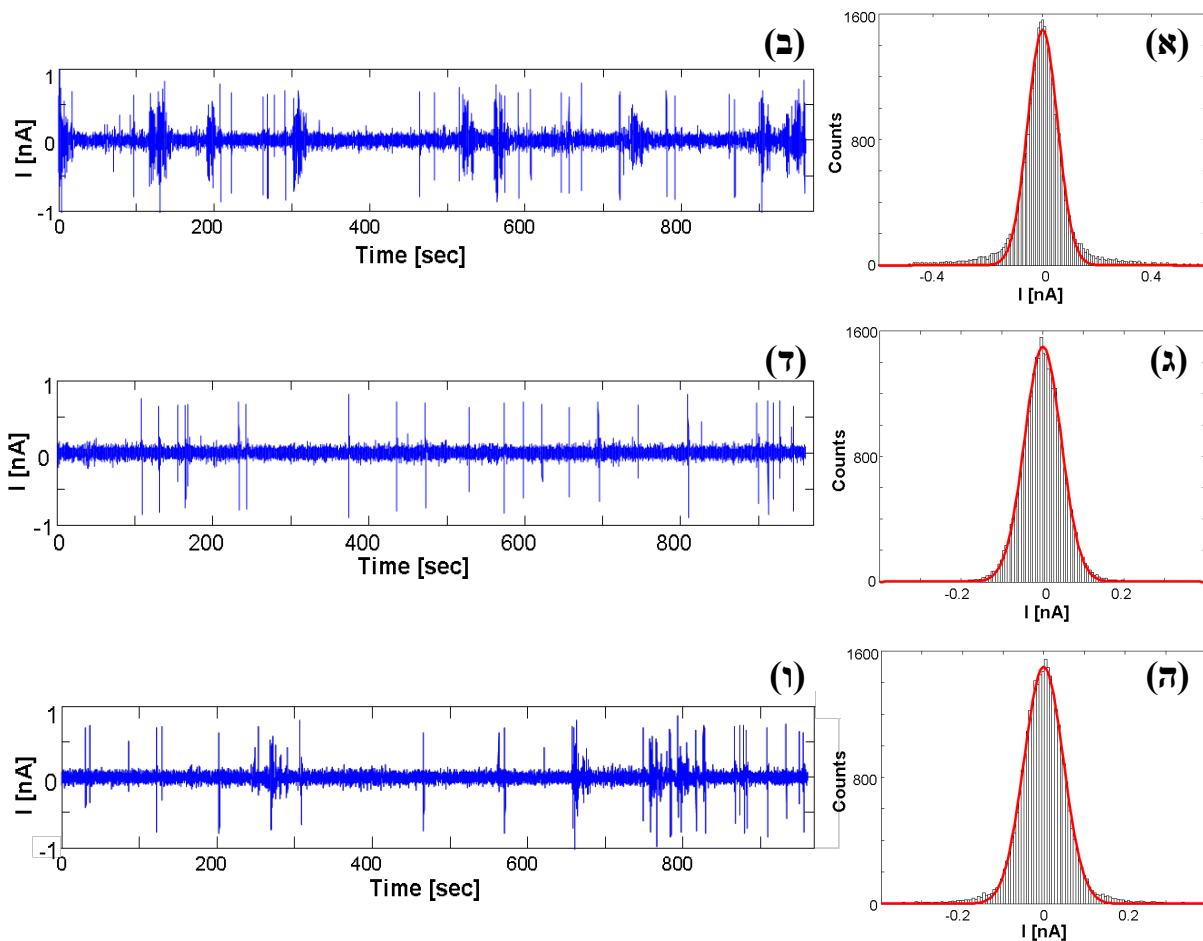


## 4.3 רעש פצפוף תלוי זמן

### 4.3.1 תלות זמנית לפי עוצמת הארה

#### 4.3.1.1 קורטוסיס

נחזור לניסויים שנעשו על הרכיב שנספח ב- *Nonanedithiol*. במהלך המדידות נמצאה תופעה מעניינת- המפולות שנצפו בתחילת המדידה הלכו ונעלמו עם הזמן. באיור 2.9 מוצגות 3 מדידות עוקבות וההיסטוגרמות המתאימות להן. כל מדידה- אורכה 16 דקות, וניתן לראות שהעלמות המפולות משפיעה על עוצמת הסטייה מההתאמה הגאוסיינית.



איור 4.9: אות הרעש וההיסטוגרמות המתאימות עבור (א)-(ב) המדידה הראשונה-  $t=0:16 \text{ min}$ .

(ג)-(ד) המדידה השנייה-  $t=16:32 \text{ min}$

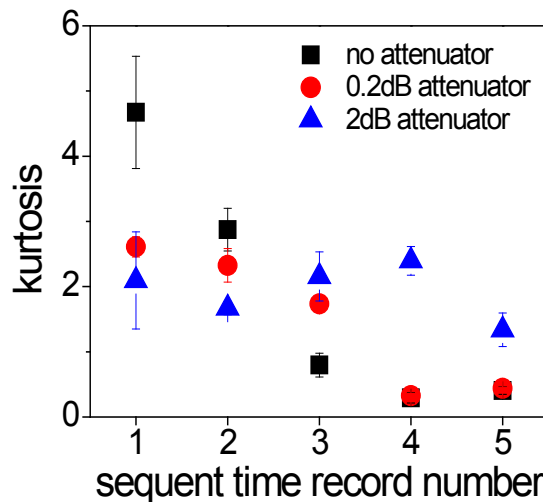
ו- (ה)-(ו) המדידה השלישית  $t=32:48 \text{ min}$

על-מנת לכמת את התופעה השתמשנו בגודל סטטיסטי מוכר הנקרא קורטוסיס (*kurtosis*), שמוודד את "כבדות" הזנבות של ההתפלגות. הוא מוגדר כמומנט הרביעי  $\mu_4$  מנורמל בריבוע סטיית התקן  $\sigma^2$ . נסמן ב-  $\mu$  את הערך הממוצע של המשתנה הסטטיסטי  $x$  ונגדיר את הגדלים הבאים:

$$kurtosis = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3 ; \mu_4 = E((x - \mu)^4)$$

עבור אות גאוסייני מושלם ערך הקורטוסיס המתקבל הוא אפס. לא מצאנו מחקרים שהשתמשו בקורטוסיס לאפיון רעש פצפוף, למרות פשטות החישובים הדרושים. כצפוי מהסתכלות על ההיסטוגרמות, ערך הקורטוסיס דועך לאפס עם הזמן, כפי שניתן לראות באיור 4.10.

ההסבר האפשרי הראשון שהעלנו בדעתנו הוא תופעת רוויה של מצבי אנרגיה של הננו-חלקיקים (*Bleaching*). נשים לב לכך שסקאלת הזמנים המתקבלת לא מתאימה לאפקטים הללו, כלומר- המפולות נעלמות רק לאחר חשיפה של הרכיב לאור למשך כחצי שעה, לכן שללנו את האפשרות הזו. לעומת זאת, תופעות תרמיות מתאימות מאוד לסקאלת הזמנים, וכפי שהסברנו בסעיף קודם המערכת אכן רגישה לטמפרטורת ההתקן.



איור 4.10: שינוי ערך הקורטוסיס עם הזמן (מספר המדידה) עבור עוצמות הארה שונות. בהארה מקסימלית מתקבלת הדעיכה המהירה ביותר לאפס, ובעוצמה המינימלית מתקבלות רק תנודות סביב ערך ממוצע.

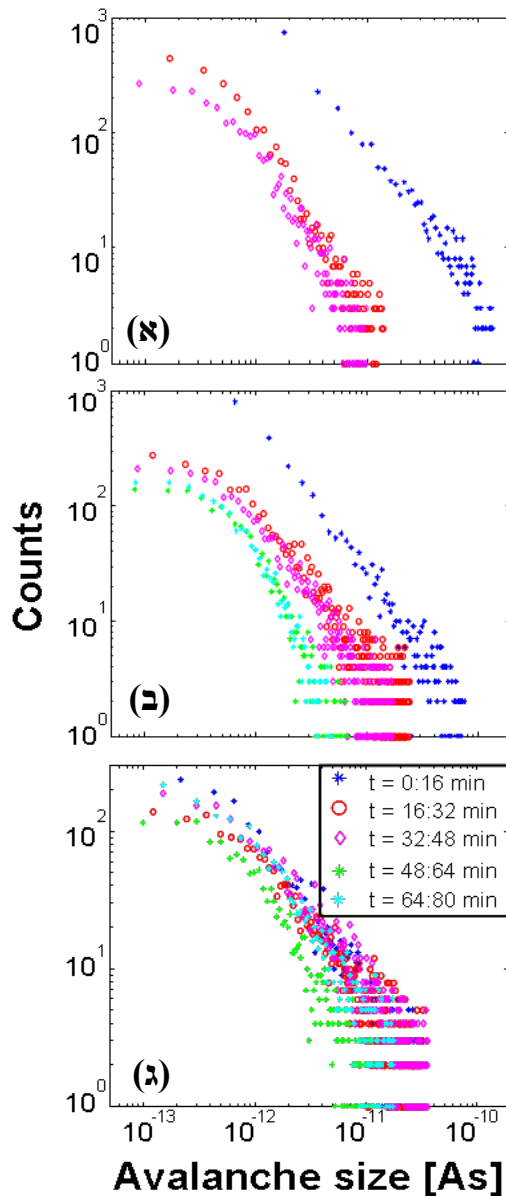
שיערנו כי החימום נוצר בעקבות ההארה בלייזר חזק. לשם כך, הנמכנו את עוצמתו בעזרת שני מנחתים – 0.2dB ו- 2dB. באיור 4.10 ניתן לראות כי עבור המקרה הראשון התקבלה דעיכה איטית יותר של ערך הקורטוסיס לאפס. ולעומתו, המקרה השני לא מציג כמעט שינויים בערך הקורטוסיס, קיימות תנודות קטנות סביב ערך ממוצע של כ- 1.9. יתכן שמתרחשת דעיכה לאפס, אולם היא לא נראית בניסוי שערך כשעה וחצי.

תוצאות אלו לא מפריכות את הטענה, אך גם לא מוכיחות אותה באופן חד משמעי. הניסויים הפשוטים ביותר שניתן לערוך על מנת לאשר או להפריך את הטענה הם, כמובן, מדידה ישירה של טמפרטורת הרכיב. השתמשנו במדי הטמפרטורה הקרובים ביותר לרכיב שנמצאים בתוך תא הקירור

ונמצא כי קצב החימום הוא כמעלה לשעה. חימום זניח שכזה לא מספיק בכדי לגרום לשינוי המשמעותי שראינו בסטטיסטיקת המפולות.

המסקנה היחידה שניתן להסיק בוודאות היא שההארה בעזרת הלייזר החזק גורמת לשינוי כלשהו במצב של המערכת, וקצב השינוי תלוי בעוצמת הלייזר.

### 4.3.1.2 היסטוגרמות ואקספוננטים



איור 4.11: היסטוגרמות גודל המפולות עבור הארה מרבית (ללא מנחת) (א), הארה בינונית- שימוש במנחת 0.2dB (ב) וההארה הנמוכה ביותר - מנחת 2dB (ג).

איור 4.11 מציג את התקדמות עם הזמן של ההיסטוגרמות המתארות את גודל המפולות. ישנה התאמה טובה בין השיטה שלנו המשתמשת בקורטסיס לבין השיטות המוכרות והמקובלות. כמו איור 4.10, גם כאן קיימת הסטה מהירה של ההיסטוגרמות עבור ההארה החזקה ביותר (ללא שימוש במנחת) והסטה איטית יותר עם שימוש במנחת 0.2dB. ובנוסף, מתקבלות שוב תנודות של ההיסטוגרמות סביב גרף ממוצע עבור המנחת החזק יותר - 2dB. מעתה והלאה לא נערוך ניתוח נרחב עבור ההארה הנמוכה ביותר מכיוון שהיא לא מציגה שינוי מגמתי מעניין.

באיור 4.12 מופיעה התלות של האקספוננטים בזמן של שתי סדרות המדידות הנ"ל, ובו מוצג שוב אותו הבדל בקצב העליה של האקספוננטים. יוצא דופן הוא איור 4.12 א בו קצב העליה הוא זהה כמעט עבור שתי הסדרות. אם נסתכל על משוואה 2.20 נזכר שהאקספוננט הזה בעל קשר ישיר לצורת הפולס של המפולות ולפי מחקרי סימולציות שונות הוא בעל תלות נמוכה מאוד בפרמטר אי הסדר של המערכת.<sup>76</sup>

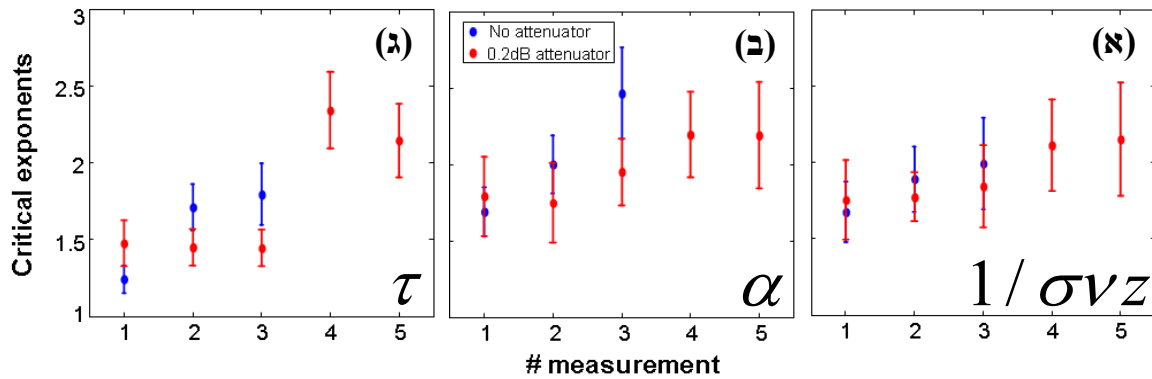
שמנו לב כי עבור ההארה המקסימלית

התקבלה קפיצה חדה בערכי האקספוננט  $\tau$  בין המדידה הראשונה והשנייה וגם קפיצה דומה בניסויי ההארה הבינונית בין המדידה השלישית לרביעית. זהו ממצא מטעה (ארטיפקט) שנובע מחישוב שיפוע הדעיכה של איזורי הקטעון. עם העלמות המפולות הרעש הגאוסייני ממסך אותן והאיזור המשמעותי בהיסטוגרמה

(לפני הקטעון) מאבד את אופיו הליניארי הייחודי. מכיוון שכך, ההתאמה הליניארית בוצעה על איזור הדעיכה שלאחר נקודת הקטעון, שאינו בעל התנהגות ליניארית, כפי שמופיע באיור 2.14. כדי לאמת זאת

חישבנו את איכות ההתאמה ( $y_1$ ) לגרף ההיסטוגרמה ( $y_2$ ) בצורה הבאה:  $\chi^2 = \frac{\sum (y_1 - y_2)^2}{N}$ .

ההסבר שלנו מאושש ע"י הקפיצה החדה בערכי  $\chi^2$ , בדיוק במיקום המתאים לקפיצה בערכי האקספוננטים.



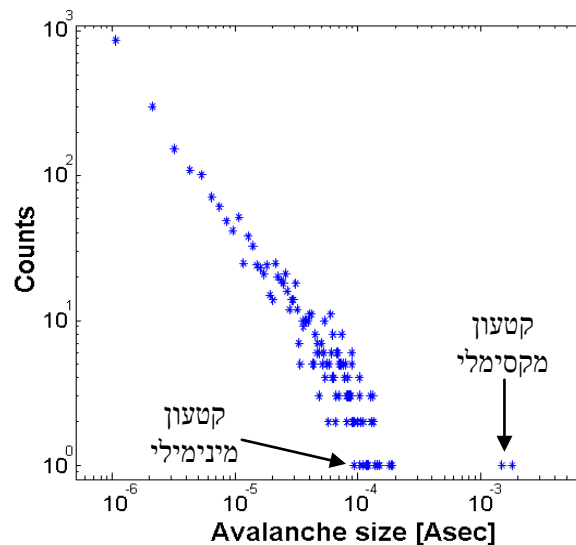
איור 4.12: התלות הזמנית של האקספוננטים הקריטיים  $1/\sigma\nu z$  (א),  $\alpha$  (ב) ו-  $\tau$  (ג) עבור הארה מרבית ובינונית. קצב עליית הערכים גדול יותר עבור ההארה המקסימלית.

### 4.3.2 תלות הקטעון בזמן

כבר ראינו באיור 2.14 שהיסטוגרמת גודל אינה בעלת התנהגות ליניארית בכל סדרי הגודל, אלא קיימות נקודות מהן "נשברת" ההתנהגות הליניארית התלויה ברמת אי-הסדר של המערכת לפי מודל *RFIM*. וככל שמתרחקים מהנקודה הקריטית, נקודת השבירה והקטעון הולכות וקטנות מכיוון שישנן הגבלות על קיום מפולות גדולות מאוד.

בסעיף קודם הסקנו שהארת הלייזר משנה את מצב המערכת באופן כלשהו. מכיוון שההתקן שלנו נמצאת תחת הארה תמידית בעזרת הלייזר, במהלך מדידה אחת האורכת 16 דקות המערכת עוברת טווח כלשהו של מצבים. מסיבה זאת לא קיימת נקודת קטעון בודדת בגרף ההיסטוגרמה אלא טווח קטעונות רציף. אנחנו נבחן רק את נקודות הקטעון המינימלית והמקסימלית לפי המתואר באיור 4.13.

נשים לב לכך שהגלאי המשמש אותנו במדידה הוא בעל גודל סופי. עובדה זו מהווה סיבה נוספת ליצירת נקודת קטעון בגרף ההיסטוגרמה, מכיוון שמפולות גדולות לא יוכלו להתפשט מעבר לגבולות הרכיב (שיוצר בצורת הר שולחן- Mesa, כזכור). ההיגיון הפשוט מניח כי הקטעון המקסימלי של המערכת משוייך להגבלת הגודל הפיסי של הרכיב, שהרי זוהי ההגבלה הבסיסית ביותר ולא יתכנו מפולות גדולות יותר.

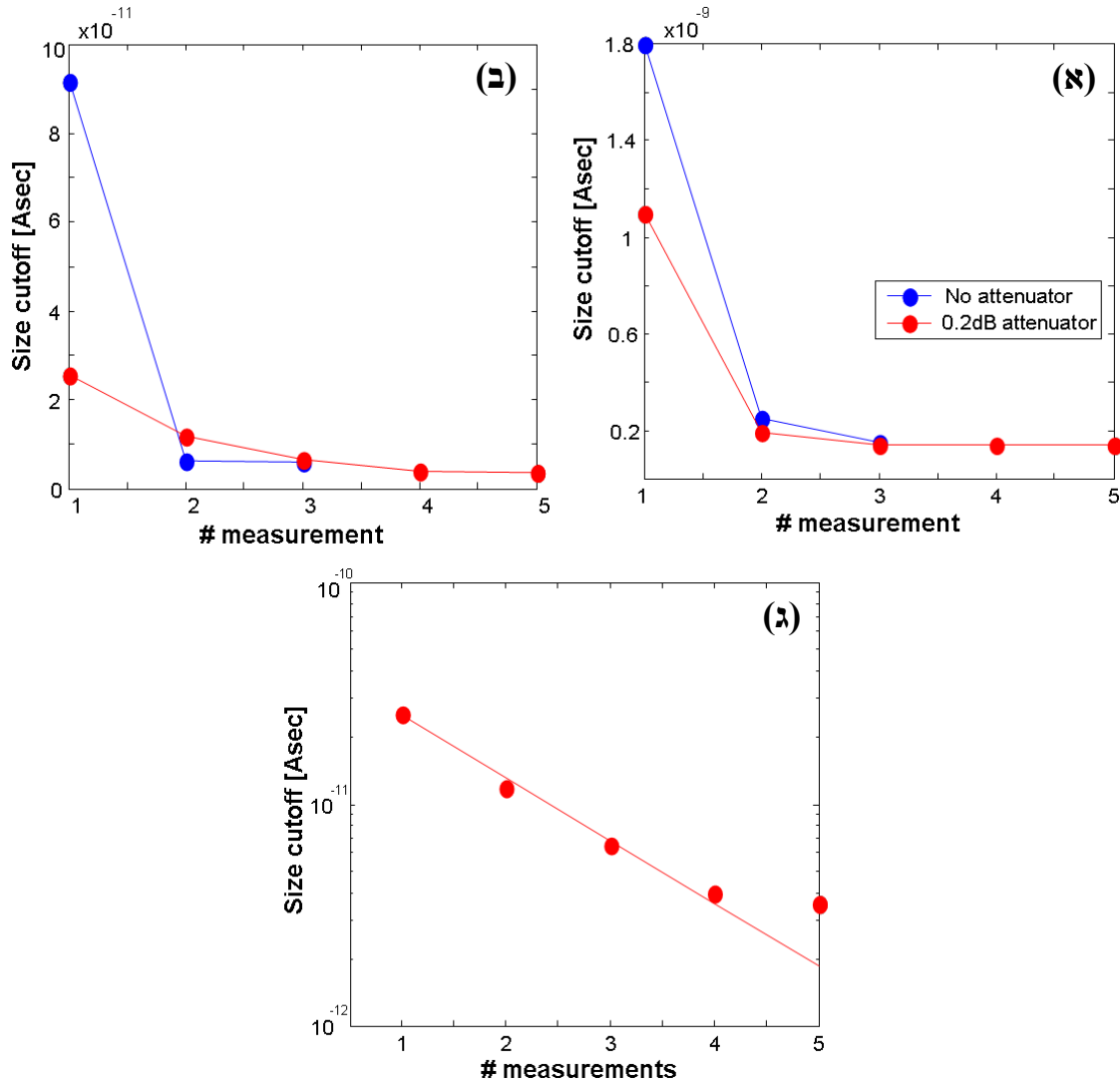


איור 4.13: דוגמה לחישוב קטעון מקסימלי ומינימלי עבור היסטוגרמת גודל מפולות.

באיור 4.14 מוצגים הקטעונות המינימליים (א) והמקסימליים (ב) של המדידות שבוצעו עבור הארה מרבית ובינונית (עם מנחת 0.2dB) בזמנים שונים. הקטעון המקסימלי בעל התנהגות דומה לשתי עוצמות ההארה- דעיכה חדה במדידה הראשונה והתייצבות על ערך בודד בהמשך. במקרה זה קצב שינוי מצבי המערכת אינו זהה בשתי ההארות, אך קצב שינוי הקטעון זהה. הסקנו כי הקטעון הזה לא נגרם משינוי במערכת בעקבות הארת הלייזר. הסבר ראשון, כפי שצינו, הוא שהקטעון המקסימלי אכן תלוי בגודל הרכיב. אפשרות אחרת היא שהקטעון הזה נובע בעיקר מהספייקים החדים שהם ארטיפקט של המערכת ובעלי גודל כמעט קבוע בכל אחת מהמדידות. מנגד, הקטעון המינימלי הוא בעל קצב דעיכה שונה עבור שתי ההארות וכנראה שהוא אכן תלוי טמפרטורה. מכיוון שהגרף עבור ההארה הנמוכה בעל פירוט רב יותר, נשתמש בו לשם החישובים הבאים.

כששרטטנו גרף המתאר את הקטעון כתלות בזמן בסקאלה חצי לוגריתמית קיבלנו התנהגות ליניארית (איור 4.14ג). ביחד עם משוואה 2.16 המתארת תלות מעריכית בין נקודת הקטעון למצב המערכת, ניתן להסיק כי ציר הזמן מתכונתי ללוגריתם של אחד מהפרמטרים הקריטיים של המערכת (שהרי משוואה העונה לחוק חזקה מוצגת כקו ישר כאשר שני הצירים בסקאלה לוגריתמית). המסקנה ההגיונית ביותר הנובעת מכאן היא שהשינוי במערכת מתאים למשוואה  $1 - e^{-t-a}$ . בנקודת המדידה האחרונה באיור 4.14ג קיימת סטייה מההתאמה הליניארית, כנראה שהסיבה היא שרעש הפצפוף נעשה קטן מאוד. לכן הרעש המשמעותי במערכת הוא הרעש הגאוסייני, והקטעון שמדדנו לא שייך למפולות.

לכאורה, ניתוח זה יכול להתבצע גם על היסטוגרמות משך הזמן של המפולות, ואכן עשינו ניסיונות להפיק מידע מועיל מכך, אבל לא קיבלנו התנהגות ליניארית כפי שמופיע באיור 4.14ג או תלות מעניינת בזמן עבור תנאי הארה שונים. אנחנו משערים כי הרזולוציה הזמנית נמוכה מדי, בגלל שימוש בתדר דגימה נמוך.

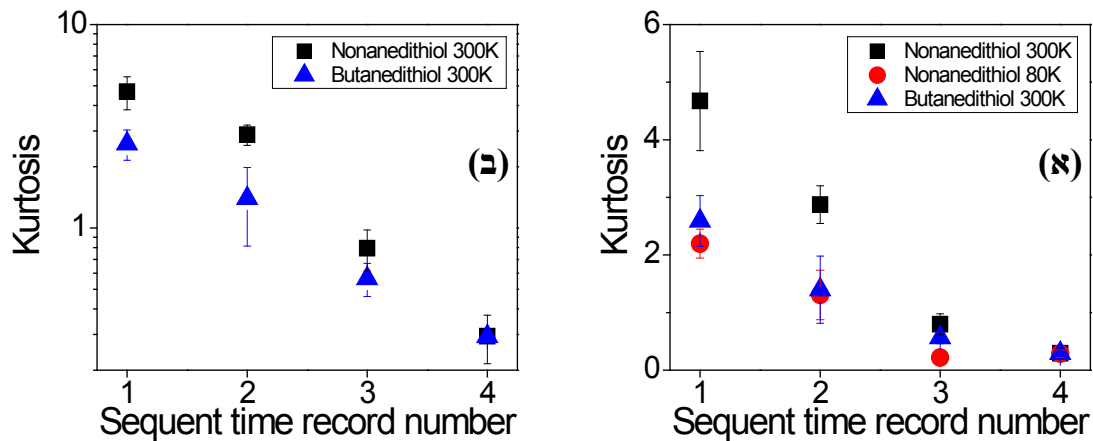


איור 4.14: תלות זמנית של הקטעון המקסימלי (א) והמינימלי (ב). באיור (ג) מוצגת התלות הזמנית של הקטעון המינימלי עבור הארה בינונית בסקאלה חצי לוגריתמית, בה קיימת התנהגות ליניארית כמעט מושלמת.

### 4.3.3 מנגנון הדעיכה

השאלה שנתרה היא מהו המנגנון הגורם להעלמות המפולות עם הזמן? השונו את השינויים בערכי הקורטוסיס בשלושה מקרים: גלאי ספוח ב- *Nonanedithiol* בטמפרטורת החדר וב-  $80K$ , וגלאי ספוח ב- *Butanedithiol* בטמפרטורת החדר. כזכור, ההשערה המרכזית שהעלנו עד כה היתה חימום הרכיב בעקבות הארה חזקה מתמשכת. עם עליית הטמפרטורה המערכת מתרחקת מהנקודה הקריטית- טמפרטורת מעבר הפאזה- והמפולות נפסקות. אם זוהי התשובה לשאלתנו, נצפה לראות עליה בקורטוסיס עם הזמן במדידות עם חנקן נוזלי ( $80K$ ), מכיוון שאנחנו הולכים ומתקרבים לטמפרטורה הקריטית שהיא בסביבות טמפרטורת החדר.

באיור 4.15 מופיע ערך הקורטוסיס כתלות במספר המדידה, (כאמור, מדובר במדידות עוקבות בנות 16 דקות כל אחת). נמצא כי ערך הקורטוסיס קטן עם הזמן גם כשהרכיב מקורר, ולכן תיאוריית החימום התבדתה. אפשר לראות כי מתקיימת דעיכה דומה מאוד גם ברכיב בעל המולקולות הקצרות. נשים לב גם להבדלים בנקודת ההתחלה של ערכי הקורטוסיס. כפי שהצגנו בסעיפים קודמים, גם כאן ניתן לראות שהרעש הנמוך ביותר (קורטוסיס מינימלי) מתקבל כאשר המדידות מתבצעות בטמפרטורות נמוכות, רחוק מהנקודה הקריטית.



איור 4.15: תלות זמנית של הקורטוסיס עבור רכיב ספוח ב- *Nonanedithiol* ב- 300K וב- 80K ורכיב ספוח ב- *Butanedithiol* ב- 300K. בסקאלה לינארית (א) ובסקאלה חצי לוגריתמית (ב).

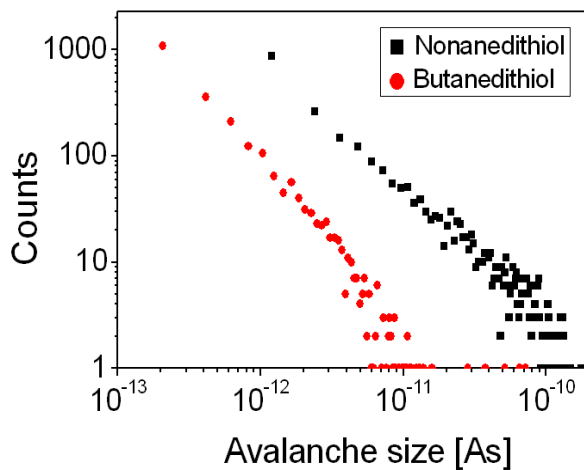
הסבר מתאים יותר להעלמות המפולות הוא החלשות הצימוד בין המולקולות. הקשרים בין המולקולות נובעים מכוחות ואן-דר-ואלס שפועלים ביניהן ומהקשרים בין הדיפולים של המולקולות.<sup>25</sup> מולקולה אלקילית חופשית הינה סימטרית ולכן אינה בעלת דיפול חשמלי. אולם, בהתקן שלנו המולקולה קשורה משני קצותיה לשני חומרים שונים- מצע *GaAs* מצד אחד, ונגו-חלקיקים בעלי מטעפת *ZnSe* מצדה השני. בצורה זו נוצרים שני קשרים בעלי אופי שונה משני קצות המולקולה, ובכך נוצר דיפול חשמלי במישור הניצב למצע. מעבר החורים לפני- השטח של ההתקן משאיר את החלקיקים טעונים, ויוצר דיפול חיצוני המשפיע על הדיפול הפנימי של המולקולה ולכן גם על הצימוד בין מולקולות השכבה. תופעת החלשות הצימוד נמשכת כל-עוד הדיפול החיצוני קיים והמטענים תפוסים בפני-השטח. למעשה, אנו טוענים כי תופעת ה"זכרון" שמוצגת כאן נובעת מטעינה של מלכודות פני-השטח שתלויה בהארה. נבחן, אם כן, את השפעת עוצמת ההארה על התלות הזמנית.

נזכר כי מספר המטענים הממונהרים לפני השטח  $N_C$  גדל עם הזמן לפי  $N_C(t) = N_0(1 - e^{-\gamma t})$ , כאשר  $\gamma$  תלוי בגובהו ורוחבו של המחסום האנרגטי, ו-  $N_0$  הוא מספר החלקיקים המעוררים. בתנאי הארה נמוכה מאוד מתקיים כי מספר המטענים המועברים לפני השטח  $N_C$  קטן משמעותית ממספר המלכודות. לכן המטען הכלוא בפני השטח  $Q$  נשלט על-ידי התחרות בין המטענים הנתפסים במלכודות לאלו המשוחררים מהן-  $Q(t) \sim N_C(1 - e^{-t/\tau_{eff}})$ , עבור

בהתאמה. כאשר  $\tau_{catch}$  ו-  $\tau_{release}$  הם הקצב הממוצע של מטענים נלכדים ומשוחררים  $\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{catch}} + \frac{1}{\tau_{release}}$

לעומת זאת, בתנאי הארה חזקה בה מעוררים מטענים רבים ומתקיים  $N_C \gg N_T$ , המטען הכלוא בפני-השטח נשלט ע"י מספר המלכודות האפשריות, ולא כפי שהוצג במקרה הקודם-  $Q(t) \sim N_T(1 - e^{-t/\tau_{eff}})$ . מכיוון שכך, קצב הדעיכה במקרה של הארה גבוה מזה שנצפה בהארה חלשה. תיאוריה זו נתמכת ע"י הממצא שתכונותיו של ההתקן חוזרות במלואן למצבן הראשוני לאחר מספר שעות של שהות בתא חשוך, מכיוון שהמטענים שנלכדו שוחררו והמערכת חזרה למצבה ההתחלתי. עד כאן הסברנו את הסיבה להבדל בין ההארה הבינונית למינימלית, והסיבה להגברת קצב הדעיכה משמעותית בהארה המקסימלית נובע מאינטראקציה בין חלקיק יחיד למספר פוטונים שיוצרת אקסיוטונים מרובים בחלקיק ומגבירה את ההסתברות למנהור.

נחזור לאיור 4.14 ג בו אנו מציגים הסטה של נקודת הקטעון עם הזמן. לפי משוואה 2.16 קיים קשר בין הערך  $R - R_c$  לבין נקודת הקטעון. אנו משערים כי לא השפענו על אי-הסדר של המערכת באופן משמעותי מאחר והטמפרטורה לא השתנתה. אולם, לפי ההסבר שהובא כאן הצימוד  $J$  השתנה,



איור 4.16: היסטוגרמת גודל מפולות למדידה ראשונה עבור רכיבים ספוחים ב- Nonanedithiol וב- Butanedithiol ב-300K בהארה מקסימלית. מתוך גרף זה ניתן להעריך את ערך נקודת הקטעון לשני הגרפים.

ולכן  $R_c$  זו, והמערכת התרחקה מנקודתה הקריטית.

באיור 4.15 רואים כי הנקודה הראשונית של הקורטוסיס קטנה יותר עבור המולקולות הקצרות, וגם הקטעון שחושב קטן יותר (איור 4.16), זאת כיוון שהצימוד של המולקולות הקצרות הוא קטן יותר, כפי שהובא בסעיפים קודמים, אך כשגרף הקורטוסיס משורטט בסקאלה חצי לוגריתמית (איור 4.15 ב) נמצא כי קצב הדעיכה לא תלוי בסוג המולקולה, כצפוי.

לסיכום, בסעיף זה הצגנו מנגנון אפשרי הגורם להעלמות המפולות, לדעיכת הקורטוסיס ולהסטת נקודת הקטעון. נמצא כי עם הזמן נחלש הצימוד בין המולקולות עקב אכלוס מלכודות בפני-השטח, ובעקבותיו המערכת מתרחקת מהנקודה הקריטית. הסברנו גם כיצד שינוי עוצמת ההארה משפיע על קצב הדעיכה. בנוסף, נשים לב להתאמת המנגנון לקצב הדרוש בו הפרמטר הקריטי משתנה אקספוננציאלית עם הזמן.



## פרק חמישי - סיכום

### 5.1 מסקנות

בעבודה זו הצגנו ניסיון להבנת מנגנון העברת מטענים בהתקן המשמש לגילוי אופטי בטווח התת-אדום הקרוב. ההתקן בנוי מטרנזיסטור *FET* בעל שער אופטי עשוי ננו-חלקיקים המצומדים למצע על-ידי שכבה של מולקולות אורגניות. ביקשנו ללמוד את דינמיקת מעברי המטענים מהחלקיקים דרך המולקולות אל המצע, בתקווה שהבנת התהליך תסייע בהבנת פעילות הרכיבים ובשיפורם והגדלת יעילותם.

במסגרת זו התקבלו המסקנות העיקריות הבאות:

- מדידות רעש משמשות כאמצעי למדידת מעברי מטען. ראינו כי רכיבים אלו בשימוש במולקולות כגון *Nonanedithiol* אינם יציבים בטמפרטורת החדר. בעזרת ניתוח הרעש מצאנו כי מעברי המטען בעלי אופי של מפולות המתרחשות בעקבות מפולות של מעברי פאזות של המולקולות. הראינו כי אופי האות המתקבל מתאים לרעש פצפוף-*Crackling noise* ומתואר על ידי מודל *Front propagation*.
- השוואה בין מדידות בטמפרטורות שונות ( $300K$ ,  $80K$ ) תמכה בהשערה כי קיים קשר בין המפולות לבין מעברי הפאזה, מכיוון שבטמפרטורה נמוכה נצפו מפולות קטנות יותר, וההיסטוגרמה דמתה יותר לגאוס. בנוסף, האקספוננטים שחושבו ב- $80K$  לא התאימו ליחס התיאורטי המצופה ממערכת בנקודת הקריטית מכיוון שטמפרטורת מעבר הפאזה נצאת קרוב לטמפרטורת החדר.
- ראינו כי ישנה השפעה של אורך המולקולה על אופי המפולות. המדידות הנוספות שבחרנו לבצע נעשו במולקולות קצרות יותר - *Butanedithiol*, ונמצא כי אופי התקדמות המפולות שונה, והמודל המתאר את המערכת כעת הוא מודל הנוקלאציה.
- חישבנו את צורת הפולס הממוצעת של המפולות ונמצא כי, בדומה לרעידות אדמה, קיימת א-סימטריה קלה המעידה על עיכוב הבתקדמות המפולות, כנראה בגלל איטיות התהליך המכני של מעבר בין שתי הפאזות המבניות.
- שמנו לב לתופעת זכרון שמתרחשת ברכיב שלא תלויה בסוג המולקולה, אלא רק בסוג ההארה. להערכתנו מקור התופעה הוא בהחלשות הצימוד בין המולקולות עקב שינוי הדיפול על המולקולות.

לסיכום, הוכחנו את קיום רעש הפצפוף במערכת שלנו, ובעזרת כלים מתאימים הסברנו את דינמיקת מעברי המטען. בדקנו כיצד שינויים בפרמטרי המערכת משפיעים על אופי הרעש, וראינו כי המערכת משמשת כסביבה ניתנת לשליטה המהווה מערכת מודל לרעש פצפוף.

## 5.2 עבודה עתידית

נושאים רבים בעבודה זו נותרו פתוחים וממתינים למחקר נוסף. ראשית, אחת מהדרכים בהן אישרנו את ההסבר שלנו להתקדמות המפולות היתה ע"י השוואת המדידות בטמפרטורת החדר לעומת טמפרטורת חנקן נוזלי. ניתן לבצע ניתוח מדויק יותר של אופי המפולות כתלות בטמפרטורה ע"י מדידות גם בטמפרטורות ביניים וניסויים מעל טמפרטורת החדר. ערכנו ניסיון ראשוני בעניין ע"י חימום הדגם בעזרת הצמדתו ל-*TEC*, אך התוצאות היו רועשות מאוד (כנראה בגלל מערכת המשוב השומרת על טמפרטורה קבועה) ולא היה ניתן לבצע מדידות רעש רגישות. הצלחנו לשפר את המדידות ע"י הצבת תא המתכת מעל פלטת חימום. שכבת המתכת העוטפת עזרה במניעת כניסה של רעש חיצוני.

שנית, איכות הספיחה תשפיע בוודאי על התוצאות. צפיפות הננו-חלקיקים תשפיע רק על הדגימה של האירועים בשכבת המולקולות האורגניות. המפולות מתרחשות באופן עצמאי, ללא תלות בחלקיקים הספוחים מעליהם, ולכן התוצאות לא צפויות להשתנות בצורה משמעותית. לעומת זאת, צפיפות הספיחה של המולקולות תשפיע על הצימוד ועל קצב התקדמות המפולות ואנחנו עשויים לראות מפולות בעלות סטטיסטיקה שונה מאוד לרכיבים בעלי צפיפות שונה.

יתר על כן, במדידת הקטעון של המערכת לא בדקנו לעומק את השפעת מימדי הרכיב על הקטעון בהיסטוגרמות גודל המפולות. אפשרות אחת היא לבצע מדידות רבות על גלאים שונים ולבדוק את השפעתם על התוצאות. אולם בצורה זו המפולות שיתקבלו יושפעו מפרמטרים חיצוניים כדוגמת התנגדות ההתקן וכו'. אפשרות אחרת המנטרלת את ההשפעות הללו היא שימוש ברכיבים שיוצרו בעזרת תהליכי ספיחה סלקטיבית. כל התקן יחולק לאזורים מוגדרים עליהם בלבד יספחו המולקולות והחלקיקים. אם נדאג לשטח ספיחה כולל שווה בכל הרכיבים, רק גודל וצורת האזורים ישפיעו על התוצאות- הקטעון, צורת הפולס והאקספוננטים הקריטיים.

בעבודה זו בחנו את המפולות עבור שני סוגים של מולקולות הנבדלים אחד מהשני באורך בלבד. אך ישנן אפשרויות נוספות להוסיף למורכבות המערכת. ניתן לבחור, לדוגמה, מולקולות עם טבעת בנזן במרכזן בעלות אופי העברה שונה מהמולקולות שהצגנו כאן. או אם נבחר מולקולות קיראליות המאפשרות מעבר של אלקטרונים בעלי כיוון ספין מסויים, נוכל לבדוק דינמיקה של מעברי ספינים, ועוד סוגי מולקולות שונות ומגוונות.

אפשרות חמישית להרחבת המחקר היא בחינה של רעש הפצפוץ ברכיב בעל מספר שכבות מולקולות. ספיחה כזו מתרחשת ע"י חזרה על תהליך הספיחה שתואר בגוף העבודה מספר פעמים. עדיין איננו יודעים מהו הסדר של השכבות המתקבלות מתהליך זה, האם מתקבלות אכן שכבות מסודרות האחת על השניה, או אולי מעט מהשכבות העליונות חודרות לחללים בשכבת הבסיס, האם השכבה העליונה

מסודרת בדיוק מעל לאתרי הספיחה של השכבה שתחתיה? ועוד. אולי בעזרת חקר הרעש של רכיב כזה נוכל להשיב על השאלות הללו, שלא מצאנו להן מענה בשימוש במיקרוסקופ *SEM* או *AFM*.

האפשרות האחרונה שנציג כאן מרתקת גם כן, וגם היא עדיין בראשית דרכה. ישנה שיטה שנמצאת בפיתוח ליצירת תעלות דקות מאוד כאשר מגדלים פולימר על גבי משטח<sup>77</sup>. אם נצליח לייצר תעלות עמוקות דיין, ובתוכן נספח את המולקולות והחלקיקים, המפולות יאולצו להתקדם אך ורק בצורה חד- מימדית. תוצאות של רכיב כזה תהיינה שונות לחלוטין מספיחה דו-מימדית. אנו צפויים לקבל שינוי באקספוננטים המחושבים ובמודלים המתארים את המערכת.

תהליך פוטוליתוגרפיה ליצור דגמים

## א. נידוף מגעים-

תחילה חותכים את הפרוסה לגודל הרצוי. לאחר מכן מנקים את הצ'יפ בעזרת הכנסת הצ'יפ לסוניקציה בתוך כוס עם אצטון תחילה, ואז איזופרופנול. בכל ממס הסוניקציה מתבצעת במשך 5 דקות. לאחר מכן מייבשים בעזרת זרם חנקן, ומחממים על פלטה ב- 120 מעלות למשך 10 דקות על מנת לאדות את כל הנוזלים.

לאחר שהצ'יפ נקי מצפים אותו בפוטורזיסט שלילי מסוג *nLof* בעזרת ספינר. השלב הראשון שמטרתו לפזר את הרזיסט על כל השכבה נמשך 4 שניות ובו הצ'יפ מסתובב ב- 600 סל"ד. השלב השני יוצר שכבה אחידה של הרזיסט בעובי  $2\mu m$ , וקצב הסיבוב בו הוא 4000 סל"ד למשך 30 שניות. הפוטורזיסט הנבחר דורש *Soft bake* - חימום על פלטה ב- 110 מעלות למשך 75 שניות על-מנת להקשות את הרזיסט ולאדות את הממס בו הוא נמצא.

את תהליך הכתיבה מבצעים בעזרת מכשיר ה- *Mask aligner*. מטענים את המסכה הרצויה ומניחים את הצ'יפ במקומו. יש לשים לב למיקום הצ'יפ יחסית למסכה, ולתקן אם מתעורר הצורך. הכתיבה נעשית ע"י הארה מסוג *Vacuum* למשך 1.5 שניות. חימום נוסף של הצ'יפ למשך 75 שניות ב- 110 מעלות לאחר החשיפה נקרא *Post-exposure bake* ומטרתו לשפר את האדהזיה למשטח וגם לחזק את הקשרים הכימיים של הרזיסט ולהכינו לפיתוח.

פיתוח התבנית שנכתבה נעשה בעזרת טבילה במפתח *AZ726MIF* למשך 120 שניות תוך בחישה מתמדת. על מנת לעצור את התהליך שטפנו את הזגם היטב במים זורמים כ- 5 פעמים, ולבסוף יבשנו בזרם חנקן.

לפני נידוף המתכות שיהוו מגעים הסרנו משקעים אורגנים בעזרת פלזמה למשך חצי דקה, והסרנו את השכבה החמצנית שנוצרה ע"י טבילה בתמיסה המורכבת ממים וחומצת *HCl 37%* ביחס של 1:1 למשך 20 שניות, ולאחר מכן טבילה במים לעצירת התהליך.

נידוף המגעים נעשה בעזרתם האדיבה של עובדי החדר הנקי במכשיר *Metal evaporator*. נודפה ראשית שכבת ניקל בעובי  $50nm$  ולאחר מכן  $40nm$  גרמניום,  $80nm$  זהב,  $15nm$  ניקל, ולבסוף  $150nm$  זהב.

על-ידי שטיפה באצטון ואיזופרופנול בסוניקציה הסרנו את הפוטורזיסט שנותר לאחר הפיתוח. בצורה זו נותרו מתכות אך ורק באיזורים בהם אנו מעוניינים. תהליך זה נקרא *Lift-off* מכיוון שע"י הסרת הפוטורזיסט שנמצא במגע ישיר עם הצ'יפ, מוסרות המתכות שמעליו.

## ב. יצירת מזות-

ציפוי הדגם בפוטורזיסט חיובי מסוג AZ1512 בשימוש בספינר באותם תנאים כנ"ל. במקרה זה עובי הרזיסט הוא  $1.2\mu m$ . גם כאן נדרש *Soft bake* למשך שתי דקות ב-100 מעלות. החשיפה ב-*Mask aligner* במקרה זה, היא מסוג *Hard* למשך 1.5 שניות. לאחר החשיפה אין צורך באפיה נוספת, והפיתוח באותו מפתח אורך הפעם רק 40 שניות. לאחר הפיתוח יש צורך לבצע *Hard bake* - חימום ל-120 מעלות במשך שתי דקות, שמטרתו היא להקנות לרזיסט עמידות תרמית, כימית ומכנית לתהליכים עתידיים שיבוצעו על הדגם (טבילה בחומצות שונות, *RIE* וכו').

מאכלים את המזות בעזרת תמיסת פיראנה העשויה  $H_2O:H_2O_2:H_2SO_4$  ביחס 40:8:1 למשך 90 שניות תוך בחישה מהירה. הפוטורזיסט המוקשה בעל קצב איכול נמוך לתמיסה זו מאשר מצע ה-*GaAs*. לכן בעוד אנו מאכלים כ- $2\mu m$  מהמצע, הרזיסט לא נותר בעינו. שטיפה של הציפ באצטון ואיזופרופנול מסירה את הרזיסט שנותר לאחר הפיתוח.

כפי שמופיע בסעיף 4.1.2, ניסינו להסיר כ- $20nm$  מהשכבה העליונה של הפרוסה בעזרת טבילות חוזרות בתמיסה המורכבת ממים וחומצת  $37\% HCl$  ביחס של 1:1 למשך 20 שניות, כאשר בין הטבילות השונות הציפ חשוף לחמצן.

1. R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim Biophys Acta* **811** (3), 265-322 (1985).
2. D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Science* **258** (5089), 1740-1741 (1992).
3. N. A. Anderson and T. Q. Lian, *Annu Rev Phys Chem* **56**, 491-519 (2005).
4. J. F. Hicks, F. P. Zamborini and R. W. Murray, *J Phys Chem B* **106** (32), 7751-7757 (2002).
5. O. Matzner and M. Devor, *J Neurophysiol* **72** (1), 349-359 (1994).
6. H. Y. Wang, S. Lin, J. P. Allen, J. C. Williams, S. Blankert, C. Laser and N. W. Woodbury, *Science* (2007) 747-750 ,(5825) 316
7. C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold and F. Evers, *J Am Chem Soc* **130** (1), 318-326 (2008).
8. H. Tributsch and L. Pohlmann, *Science* **279** (5358), 1891-1895 (1998).
9. J. P. Sethna, K. A. Dahmen and C. R. Myers, *Nature* **410** (6825), 242-250 (2001).
10. J. P. Sethna, (arXiv:cond-mat/0612418v1, 2006).
11. K. G. Wilson, *Sci Am* **241** (2), 158-& (1979).
12. C. Dedominicis, *Phys Rev B* **18** (9), 4913-4919 (1978).
13. H. Sompolinsky and A. Zippelius, *J Phys C Solid State* ,(30) 15 L059-L064 (1982).
14. H. Houston, H. M. Benz and J. E. Vidale, *J Geophys Res-Sol Ea* **103** (B12), 29895-29913 (1998).
15. J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts and J. D. Shore, *Phys Rev Lett* **70** (21), 3347-3350 (1993).
16. P. A. Houle and J. P. Sethna, *Phys Rev E* **54** (1), 278-283 (1996).
17. E. M. Kramer and A. E. Lobkovsky, *Phys Rev E* **53** (2), 1465-1469 (1996).
18. B. Gutenberg and C. F. Richter, Princeton Univ. Press, Princeton (1954).
19. P. G. deGennes, ((Benjamin, New York,, 1966).
20. N. Friedman, S. Ito, B. A. W. Brinkman, M. Shimono, R. E. L. DeVille, K. A. Dahmen, J. M. Beggs and T. C. Butler, *Phys Rev Lett* **108** (20) (2012).
21. B. I. Yakobson and R. E. Smalley, *Am Sci* **85** (4), 324-337 (1997).

22. L. Vitali, M. G. Ramsey and F. P. Netzer, *Phys Rev Lett* **83** (2), 316-319 (1999).
23. A. D. Yoffe, *Adv Phys* **50** (1), 1-208 (2001).
24. T. Aqua, R. Naaman, A. Aharoni, U. Banin and Y. Paltiel, *Appl Phys Lett* **92** (22) (2008).
25. T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan and R. Naaman, *J Phys Chem C* **111** (44), 16313-16318 (2007).
26. S. M. Lindsay, *Introduction to nanoscience*. (Oxford University Press, Oxford, 2010).
27. M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev Mod Phys* **70** (4), 1039-1263 (1998).
28. W. C. Dunlap, *An introduction to semiconductors*. (Wiley, New York, 1957).
29. R. E. Williams, *Modern GaAs processing methods*. (Artech House, Boston, 1990).
30. D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices : basic principles*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Boston, 2003).
31. A. R. Reinberg, L. A. Riseberg, R. M. Brown, R. W. Wacker and W. C. Holton, *Appl Phys Lett* **19** (1), 11-& (1971).
32. A. I. Kingon, J. P. Maria and S. K. Streiffer, *Nature* **406** (6799), 1032-1038 (2000).
33. V. M. Goldschmidt, *Faraday Soc*, (1929).
34. H. Welker, *Naturforsch* **7** (1952).
35. J. C. I. S. M. Sze, *Solid State Electron* **11** (6), 599-602 (1968).
36. C. D. Thurmond, *J Electrochem Soc* **122** (8), 1133-1141 (1975).
37. M. Suezawa, A. Kasuya, Y. Nishina and K. Sumino, *J Appl Phys* **76** (2), 1164-1168 (1994).
38. M. Suezawa, A. Kasuya, Y. Nishina and K. Sumino, *J Appl Phys* **69** (3), 1618-1624 (1991).
39. S. C. Jain, J. M. McGregor and D. J. Roulston, *J Appl Phys* **68** (7), 3747-3749 (1990).
40. T. Ando, A. B. Fowler and F. Stern, *Rev Mod Phys* **54** (2), 437-672 (1982).
41. V. Umansky, R. dePicciotto and M. Heiblum, *Appl Phys Lett* **71** (5), 683-685 (1997).
42. J. Sagiv, *J Am Chem Soc* **102** (1), 92-98 (1980).

43. C. D. Bain and G. M. Whitesides, *Science* **240** (4848), 62-63 (1988).
44. X. Y. Sun, P. G. He, S. H. Liu, J. N. Ye and Y. Z. Fang, *Talanta* **47** (2), 487-495 (1998).
45. R. K. Iler, *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. (Wiley, New York, 1979).
46. P. Y. Bruice, (2001).
47. Y. Paz, S. Trakhtenberg and R. Naaman, *J Phys Chem-Us* **97** (36), 9075-9077 (1993).
48. F. Schreiber, *Prog Surf Sci* **65** (5-8), 151-256 (2000).
49. A. P. Alivisatos, *J Phys Chem-Us* **100** (31), 13226-13239 (1996).
50. S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng and S. Charbonneau, *Science* **274** (5291), 1350-1353 (1996).
51. E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi and F. Rossi, *Phys Rev Lett* **85** (26), 5647-5650 (2000).
52. M. Gratzel, *Nature* **414** (6861), 338-344 (2001).
53. O. B. Shchekin and D. G. Deppe, *Appl Phys Lett* **80** (18), 3277-3279 (2002).
54. A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov and U. Banin, *J Am Chem Soc* **128** (1), 257-264 (2006).
55. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. (Holt, New York, 1976).
56. L. E. Brus, *J Chem Phys* **80** (9), 4403-4409 (1984).
57. U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros and M. Rosen, *J Chem Phys* **109** (6), 2306-2309 (1998).
58. U. Banin, J. C. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich and A. P. Alivisatos, *Superlattice Microst* **22** (4), 559-567 (1997).
59. D. C. Oertel, M. G. Bawendi, A. C. Arango and V. Bulovic, *Appl Phys Lett* **87** (21) (2005).
60. Y. Paltiel, A. Sher, A. Raizman, D. Majer, A. Arbel, A. Feingold, J. Levy and R. Naaman, *Ieee Sens J* **6** (5), 1195-1199 (2006).
61. W. Schottky, *Annalen der Physik* **5** (1918) 541-567, 7
62. J. B. Johnson, *Phys. Rev* **32** (110) (1928).
63. M. S. Keshner, *P Ieee* **70** (3), 212-218 (1982).
64. M. Cieplak and M. O. Robbins, *Phys Rev Lett* **60** (20), 2042-2045 (1988).



65. G. Durin and S. Zapperi, Phys Rev Lett **84** (20), 4705-4708 (2000).
66. S. Zapperi, P. Cizeau, G. Durin and H. E. Stanley, Phys Rev B **58** (10), 6353-6366 (1998).
67. Y. J. Chen, S. Papanikolaou, J. P. Sethna, S. Zapperi and G. Durin, Phys Rev E **84** (6) (2011).
68. S. Zapperi, C. Castellano, F. Colaiori and G. Durin, Nat Phys **1** (1), 46-49 (2005).
69. F. Colaiori, M. J. Alava, G. Durin, A. Magni and S. Zapperi, Phys Rev Lett **92** (25) (2004).
70. H. C. Lin, S. Senanayake, K. Y. Cheng, M. Hong, J. R. Kwo, B. Yang and J. P. Mannaerts, Ieee T Electron Dev **50** (4), 880-885 (2003).
71. H. Seiler, J Appl Phys **54** (11), R1-R18 (1983).
72. B. G. Yacobi and D. B. Holt, J Appl Phys **59** (4), R1-R24 (1986).
73. P. J. Grunthaner, R. P. Vasquez and F. J. Grunthaner, J Vac Sci Technol **17** (5), 1045-1051 (1980).
74. A. P. Mehta, A. C. Mills, K. A. Dahmen and J. P. Sethna, Phys Rev E **65** (4) (2002).
75. A. P. Mehta, K. A. Dahmen and Y. Ben-Zion, Phys Rev E **73** (5) (2006).
76. G. Durin and S. Zapperi, J Stat Mech-Theory E (2006).
77. M. J. Pavan and R. Shenhar, J Mater Chem **21** (7), 2028-2040 (2011).

במסגרת עבודה זאת המאמר הבא נמצא בשלבי הכנה.

## Light tunable criticality in 2D molecular membranes

**Y. C. Zohar, S. Yochelis, Y. Paltiel**

Applied Physics Department and Center for Nano Science and Nanotechnology,  
Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

**G. Jung**

Department of Physics, Ben Gurion University of the Negev, P.O.Box 653, 84105  
Beer-Sheva, Israel

**K. A. Dahmen**

Department of Physics, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, IL  
61801-3080, USA

### Abstract:

Charge transfer dynamics through a layer of organic molecules has been investigated by measuring current noise in a 2D electron gas channel of a field effect transistor, coupled through the self assembled 2D molecular layer to a system of nanocrystals acting as a light sensitive gate for the FET. The fluctuations of the conductivity in the transistor channel show as universal crackling noise upon illumination of the nanocrystals with infrared light. The observed critical behavior of the system is attributed to all-trans to gauche transitions in the molecular layer. Such transitions switch the molecule's state between highly conducting and insulating one. Coupling between the molecules is responsible for spatial propagation of charge avalanches. The size, duration, and height of the observed avalanches are power law distributed. Critical exponents obtained from the noise power spectra, avalanche size and duration distributions, and dependences of the average avalanche size on avalanche duration, are consistent and fulfill the critical exponent's relations. Experimentally determined exponents were found to depend on the light intensity and time of illumination. Time dependences of the statistical distributions, and in particular time evolution of the cut-off of the avalanche size distribution, indicate that observed temporal effects are due to changes of the critical disorder of the molecular system. The investigated system can be thus seen as a tool for studies of universal critical dynamics upon changing relative disorder.

PACS numbers:

05.70.Jk	Critical point phenomena
05.40.Ca	Noise
81.07.Pr,	Organic-inorganic hybrid nanostructures
82.45.Mp	Thin layers, films, monolayers, membranes

Many physical systems respond to slowly changing external force through discrete, impulsive avalanches spanning a broad range of sizes. A common feature in such systems is that statistics of various avalanche parameters, height, size, or duration, lack a characteristic scale. The far from complete list of systems exhibiting cracking avalanche dynamics includes earthquakes and landslides, Barkhausen noise in ferromagnets, crumpling of paper wraps, acoustic emission in martensitic transformations, fractures propagation, popping foam bubbles, flux penetration into superconductors, and many others.<sup>1-3</sup> There are also systems that crackle without application of apparent external force, such as bursts of neuronal activity in cortex tissue<sup>4</sup> or charge avalanches in organic molecular 2D layers.<sup>5</sup>

Scale invariance observed in systems with avalanche dynamics is often attributed to the proximity of a non-equilibrium phase transition or to the self-organization of a system to a critical point which is an attractor of the dynamics. Avalanches sizes,  $S = \int I(t)dt$  and avalanche durations,  $T$ , in the vicinity of critical disorder  $R_c$  are power law distributed,  $D(S) \propto S^{-\tau}$  and  $D(T) \propto T^{-\alpha}$ , with universal critical exponents  $\tau$  and  $\alpha$  depending on the dimensionality and type of criticality of the system.<sup>1-3</sup> These exponents are related by the critical exponent relation,  $\alpha - 1 = (\tau - 1)/\sigma\nu z$ . The product  $\sigma\nu z$  determines the exponent of the noise spectral density, which is expected to scale at high frequencies as  $S(\omega) \propto \omega^{1/\sigma\nu z}$  and appears also as the exponent of power law that characterizes the average avalanche size  $\langle S \rangle$  dependence on the avalanche duration  $\langle S \rangle \propto T^{1/\sigma\nu z}$ .<sup>1-3</sup> Along with power law distributions exponents relations the most characteristic feature of the critical dynamics is the existence of various scale collapses involving critical exponents. For example, avalanche shapes can be collapsed to a universal pulse shape using the scaling relation  $I(T,t) = T^{1/\sigma\nu z - 1} f_{shape}(t/T)$ .<sup>6</sup>

The critical disorder  $R_c$  is always determined in terms of the coupling strength in the system  $J$ . For 3D systems the ratio  $R_c/J = 2.16$ . For infinite 2D system  $R_c = 0$ , irrespectively of the coupling strength. However, for space limited 2D system, the critical disorder differs from zero and becomes system size dependent.<sup>7</sup> Disorder in the most popular random field Ising model is represented by the width of distribution of local magnetic field.<sup>1-3</sup> In strongly fully ordered system  $R \ll R_c$  the local field is fairly uniform and the single spin flip is accompanied by spin flip of the entire system.

This is subcritical dynamics. With increasing disorder at  $R=R_c$  the spin flip avalanches become scale invariant and cover all range of sizes. With disorder increasing slightly above  $R_c$  avalanche size distribution shows a disorder dependent cutoff.<sup>7</sup>

The growing interest in nonequilibrium phase transition and advanced development of theoretical models of disorder-induced critical phenomena brings a need for experiments probing crackling noise dynamics in systems with changing disorder.

The major body of experimental work concerning disorder induced criticality and associated crackling noise dynamics has been performed using magnetic systems exhibiting Barkhausen noise.<sup>8</sup> Experimentally observed disorder driven changes in the shape of magnetic hysteresis loops in thin Co/CoO films confirmed the predictions of theoretical models.<sup>9</sup> However, experimental verifications of effects of changing disorder on dynamic properties of crackling avalanches are still missing. In this paper we discuss dynamics of a hybrid organic-inorganic system that exhibits critical avalanche dynamics and in which the critical disorder can be experimentally tuned by light illumination.

Charge transfer through organic molecular frameworks, central to a wide range of chemical, physical, and biological processes, was extensively studied both theoretically and experimentally.<sup>10-12</sup> In many of the biologically related systems, the charge transfer occurs within supramolecular two-dimensional structures, such as membranes or self assembled molecular (SAM) layers. Bringing together nano crystals (NCs) and SAM allows for creation of hybrid organic-inorganic systems with unusual charge transport properties.<sup>13</sup> Electronic properties of NCs can be controlled by their size, shape, composition, and doping. The ability to self-assemble NCs with semiconductor devices via self-assembled 2D organic molecular layers makes the hybrid systems relatively simple to fabricate and flexible in terms of dimensions and type of employed NCs and molecules.<sup>14</sup>

Numerous studies on the conductance of thiolated alkene SAM show that quantum tunneling is a dominant mechanism of the molecular conductivity.<sup>15</sup> The tunneling barrier height depends not only on the type and length of the molecule but also on its isomeric structure.<sup>16</sup> It has been shown that the energy barrier for charge transfer through a molecule in all-trans state is much lower than the energy barrier in the same molecule in the gauche state.<sup>17</sup> Molecules undergo spontaneous transitions

between isomeric states. At low temperatures the all-trans configuration dominates, while the probability of occurrence of the gauche defects increases with increasing temperature. The situation in SAM is expected to be even more complex due to strong coupling between the molecules.<sup>18</sup> We have recently shown that charge transfer within a molecular layer may have a collective avalanche character associated with disorder driven criticality and nonequilibrium phase transition.<sup>5</sup>

Schematics of our experimental device are shown in Fig. 1. Nearly spherical and defect free colloidal InAs/CdSe/ZnSe nanocrystals are covalently absorbed on self-assembled organic monolayer that links them to the surface of a two dimensional electron gas (2DEG) GaAs/AlGaAs field effect transistor. The FET was made by standard lithography techniques from a conducting n-GaAs layer, grown on a superlattice buffer layer of 6 periods (Al, Ga)As, each period about 100 nm thick, and 5 nm thick insulating layer of GaAs covering the conducting layer. Shallow conducting channel in these structures is localized between 20 and 50 nm from the surface. SAM linker of 1,9 nonanedithiol HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-SH (NDT), or 1,4 butanedithiol HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SH (BDT) molecules is self-deposited between the source and drain FET electrodes from an absolute ethanol solution.<sup>19</sup> When the device is illuminated by light, with energies smaller than the GaAs energy band gap and larger than the InAs energy gap, we excite only the NCs, leaving the GaAs parts of the transistor unaffected.

The described device was originally designed to operate as a room temperature sensitive infrared photodetector with the NCs and SAM acting as light-sensitive gate for the FET.<sup>20</sup> When the NCs absorb light, the photo-excited holes are transferred to the FET surface states via the organic molecules, change the surface potential, and thus modify the conductivity of the 2DEG transistor channel. It should be underlined that FET in our experimental arrangement operates not only as a light detector but also as an amplifier of the light effect. A change in the FET current can be orders of magnitude larger than the number of photo electrons excited in the NCs.<sup>21</sup> The hole transfer is the dominant mechanism because at room temperatures the valance band offset between InAs nano crystals and GaAs FET is very small, what creates shallow potential well for holes on the GaAs side.<sup>22</sup> Holes transferred to the GaAs surface bend the conduction band, increase the 2DEG electron density and thus decrease the channel resistivity. This has been confirmed by us through measurements of DC response of our system to light illumination, which showed resistivity decrease in time, consistently with the holes transfer scenario.

Fluctuations in the FET channel conductivity reflect directly the dynamics of charge transfer through the SAM layer. Conductivity noise of a hybrid device was measured by biasing the FET with a small dc voltage bias and recording the resulting current noise in frequency and time domain. Conductivity noise of the FET channel is constituted by thermal background fluctuations of the Gaussian character and non-Gaussian component caused by occupancy variations in the FET surface state traps. When collective charge transfer appears, current noise in the FET channel is dominated by large non-Gaussian avalanche-like fluctuations. The trigger that initiates an avalanche is a spontaneous structural isomeric transition of a molecular bridge, a transition that changes the bridge conductivity for charge transfer. The propagation of an avalanche is sustained by subsequent transfer of many neighboring molecules to the all-trans isomeric configuration, as discussed in details in ref. 5.

Time records of FET current noise were registered under 100 mV dc bias of the FET and under illumination of 1064 nm wavelength light, focused into 1 cm diameter beam, at various level of light power, up to maximum one of  $630 \text{ mW/cm}^2$ . Fig. 2 shows an example of 16 minutes long time record of the current noise of a device with BDT linker, sampled at the rate of 32 Hz at 300 K. The existence of strong bipolar avalanche patterns is clearly visible in the record. Negative avalanche pulses correspond to events of charging the surface traps with photo-excited holes, while positive ones to their recombination with electrons in NPs, after the reverse back transfer through SAM linker.

Let us discuss first the statistical properties of the charge avalanches which prove that we indeed deal with the critical dynamics. Figure 3 shows examples of size, duration, and average size vs. duration distributions recorded using a device with NDT linker at 300 K, illuminated by 1064 nm wavelength light at the power attenuated by 0.2 dB from the maximum one of  $630 \text{ mW/cm}^2$ . The experimental dependences are power law distributed, suggesting that our system exhibits critical crackling dynamics. This is further confirmed by verification that experimentally determined exponents fulfill the critical exponent relation  $\alpha - 1 = (\tau - 1)/\sigma\nu z$  and, most significantly, that individual avalanches of various durations can be collapsed to an universal shape, using the scaling relation  $I(T, t) = T^{1/\sigma\nu z - 1} f_{shape}(t/T)$ , as shown in Fig. 4. The best collapse in Fig. 4 was obtained with exactly the same  $\sigma\nu z$  exponent as the one revealed from average avalanche size dependence on duration. The values of

obtained critical exponents are in extremely good agreement with the exponents obtained by numerical simulations by Olga Perkovic.<sup>7</sup> The experimental exponent  $\tau_{\text{exp}}=1.48\pm 0.12$ , while the theoretical  $\tau_{\text{sim}}=1.5$ . The experimental  $\alpha_{\text{exp}}=1.75\pm 0.26$ . The exponent  $1/\sigma\nu z$  determined from the average avalanche size dependence on duration is  $1/\sigma\nu z_{\text{exp}}=1.76\pm 0.26$ , while the theoretical  $1/\sigma\nu z_{\text{exp}}=1.56$  and the one calculated from the exponents relation is  $1/\sigma\nu z_{\text{calc}}=1.67\pm 0.29$ .

The pulse shape predicted by the random field Ising model is a symmetric one. Our experimental pulse shapes, similarly to those observed in the Barkhausen experiments, are clearly asymmetric.<sup>8</sup> The physical nature of the Barkhausen pulse asymmetry was ascribed to the delay in response associated with eddy currents.<sup>23</sup> This asymmetry is most pronounced for short pulses and becomes negligible in long ones. In a marked contrast, pulse asymmetry in our experiments, which can be quantified through the pulse skewness, is negligible for long and short pulses and becomes most pronounced for the medium length pulses. The skewness of the pulse shape shown in the inset to Fig. 4 clearly goes through a maximum around avalanche duration of 0.35 s, independently of the type of linking organic molecule. This surprising result seems consistent with the observed pulse asymmetry of earthquake events apparently becoming more asymmetric with increasing pulse length.<sup>24</sup>

Charge avalanches in the investigated system clearly propagate in two dimensions. The critical disorder should therefore depend on the system size. The disorder in our system can be associated with the amount of gauche defects in the SAM. In a very clean system the amount of such defects is low. Any avalanche will easily find a percolating path of molecules in all-trans state enabling spanning across the entire system size. The avalanche size distribution for such subcritical case will show a discrete peak associated with such largest avalanche. At the critical disorder, the avalanches will take all possible sizes and the distribution will fit the power law at all sizes. With disorder increasing above the critical point the percolation of avalanches will be hampered by increasing density of gauche defects, capable of halting the avalanche propagation, and causing appearance of exponential cutoffs in the power law distribution. The cutoffs should scale with distance from the critical disorder as  $(R-R_c)^{-1/\sigma}$ , where  $\sigma$  is yet another critical exponent.<sup>1-3</sup>

We have observed that the intensity and frequency of occurrence of the avalanches decrease with illumination time, to the extent that after some 50-80

minutes of illumination the avalanche patterns practically disappear from the records. In spite of this, by allowing the sample to rest in dark conditions for several hours, the avalanche patterns are fully restored. Since presence of avalanches causes strong deviations of the noise from Gaussianity, the changes in the avalanche patterns can be quantified by measuring the kurtosis of the amplitude distribution  $\gamma = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3$ , where  $\sigma^2$  is the variance and  $\mu_4$  the fourth moment around the mean. Figure 5 shows recorded kurtosis changes with elapsing illumination time, labeled here as the sequent number of the consecutive 16 min long time records, for different molecules and light power levels. In general, for all cases, the kurtosis decays to zero with increasing record number, consistently with the disappearance of avalanches. The rate of kurtosis decrease depends on the intensity of the light illumination, but the time of decay seems not to depend on the type of molecules when illuminated with the maximum light power.

We ascribe changes in the avalanche patterns under extended light illumination to loading of the surface states by the holes, transferred through the molecular linker from photo excited NCs to the FET surface traps. Probability of avalanche occurrences decreases with increasing fraction of surface states already loaded with charges. Kurtosis changes reflect thus the kinetics of charge build up on the FET surface. When the amount of charges transferred to the surface  $N_c$  is much higher than the amount of available traps  $N_T$ , case of high intensity illumination, the charge build up will be governed entirely by the FET surface properties through competition between charge capturing and charge releasing events from the traps. The accumulated charge will scale with time as  $Q(t) \sim N_T(1 - \exp(-t/\tau_{\text{eff}}))$ , where  $1/\tau_{\text{eff}}$  is the effective rate of charge build up,  $1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_c + 1/\tau_r$ ,  $\tau_c$  is the average rate of charge capture and  $\tau_r$  the average rate of charge release. Therefore, for full power of illumination the time of kurtosis decay to zero, time of disappearance of avalanches, does not depend on the type of linking molecule, as illustrated in Fig. 5. Observe however, that the initial Kurtosis at  $t=0$  is higher for NDT molecules for the reasons that will be discuss later.

For very low levels of the illumination power, when  $N_c \ll N_T$ , charge build up kinetics becomes controlled by number of charges transferred through the SAM,  $Q(t) \sim N_c(1 - \exp(-t/\tau_{\text{eff}}))$ . Due to tunnel nature of charge transfer the number of charges



transferred to the surface increases exponentially with time as  $N_c(t) = N_0(1 - \exp(-\gamma t))$ , where  $\gamma$  is a factor characterizing depending on the molecule through the associated tunnel barrier height and width and  $N_0$  is the initial total number of photo-excited carriers in NCs. This is the reason why the time of Kurtosis decay for attenuated light power increases with decreasing light power, as shown in the inset to Fig. 5.

Alkene molecules in 2D SAM are coupled through Van der Waals forces associated with intrinsic molecular electric dipole moment. The vector of the intrinsic moment of dithiol alkenes self assembled on the surface of GaAs points to the direction out of the surface.<sup>25</sup> Therefore, accumulation of photo-excited holes in the surface traps effectively decreases the moment and thus weakens the coupling between the molecules. The change in the moment is proportional to the effective number of charges transferred to the surface. Since the ratio between the critical disorder and the coupling  $R_c/J$  for a given system remains constant, dipole moment changes result in weakening of the coupling and thus in a decrease of the critical disorder  $R_c$ . As a consequence, at a given level of disorder in the system  $R > R_c$ , the distance from the critical disorder will increase exponentially with time as  $R - R_c \sim 1 - \exp(-\lambda t)$ .

Our experiments show that along with changes of the non-Gaussianity of the current noise, also the avalanche distributions change with elapsing illumination time. Time evolution of avalanche size distributions at different light power levels of NDT linked device are illustrated in Fig. 6. The arrows in the graph indicate the direction of elapsing time. In order to reduce the data scatter in the tails of the distributions we have binned the data using logarithmic binning. Moreover, for purposes of better comparison of various distributions we have been normalized them in such a way that for each distribution  $\int D(s) ds = 1$ . The major change occurring with elapsing illumination time is the decrease in size cutoffs. The changes are fastest for the maximal light power, Fig. 6a. At high illumination intensities one NC interacts with more than one photon. This results in creation of multiple excitons in nanocrystals, and leads to increased tunneling probability.

Theoretical models of disorder induced critical dynamics predict that the cutoffs in avalanche parameters distributions should scale as the power law of the distance from the critical point  $(R - R_c)^{-1/\sigma}$ .<sup>1-3</sup> It should be reminded that avalanche size distributions may exhibit also another cutoff associated with finite size of the system in which avalanches propagate. The latter however, does not depend on disorder and,

therefore, is expected to be time independent in our experiments. The time evolution of disorder dependent cutoff is illustrated in Fig. 7 as a function of subsequent time record number. Note that since  $R-R_c$  is proportional to  $(1-\exp(-\lambda t))$ , Fig. 7 is equivalent to presenting the cutoff changes as a function of  $\ln(R-R_c)$ . One may thus conclude that the size distribution cutoff in Fig. 7 decays as the power law of the distance. Unfortunately, at this stage we are unable to determine the critical exponent  $\sigma$  from this graph because we cannot determine the value of the parameter  $\lambda$ .

The criticality in our system varies with time due to changing coupling between the molecules through accumulation of the light induced charge on the FET surface. Further control of the coupling can be realized by changing the type of linking molecules. The coupling between the molecules decreases with decreasing molecule length, as testified by decrease of the melting temperature of 2D molecular layers with decreasing molecule length. Indeed, our experiments show that the cutoff of avalanche size distributions at short illumination times for 1,9 nonanedithiol linker is much larger than the cutoff for shorter and less strongly coupled 1,4 butanedithiol linker, compare size distributions shown in the inset to Fig. 7. These results should nevertheless, be still taken with a grain of salt as in the self assembling process we are not able to fully control the density of molecules, which constitutes yet another factor strongly influencing the inter molecular coupling.<sup>26</sup>

Difference in the coupling between BDT and NDT molecules leading to different levels of critical disorder in SAMs composed of such molecules explains observed differences in the initial kurtosis Fig. 5. BDT molecules are weaker coupled and therefore the critical disorder for them is lower than that for NDT molecules. When both systems are illuminated with light the avalanche size distribution for BDT molecules will be cutoff stronger than that of NDT device. Therefore, less large avalanches will show in the BDT device with respect to NDT device, therefore, the kurtosis for NDT device will be stronger.

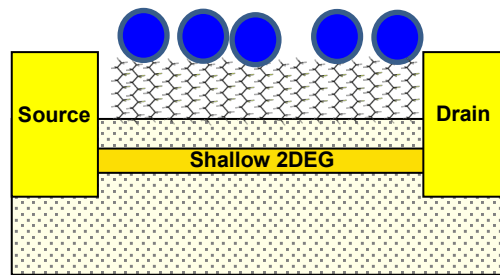
In conclusion, we have shown that self assembled molecular monolayer exhibits disorder driven critical dynamics for charge transfer. The disorder in the system can be tuned by the time of light illumination, light power, the type of molecular linker, and the temperature. The investigated hybrid system constitutes therefore a flexible and controllable new tool for experimental studies of critical dynamics in which the distance from the critical point can be tuned by the length and

intensity of light illumination. Lastly, our experiments prove that charge transfer through alkyl monolayers, frequently used as elements of molecular electronic devices, is a complicated process that can evolve into unwanted noisy avalanche dynamics decimating the performance of practical devices.

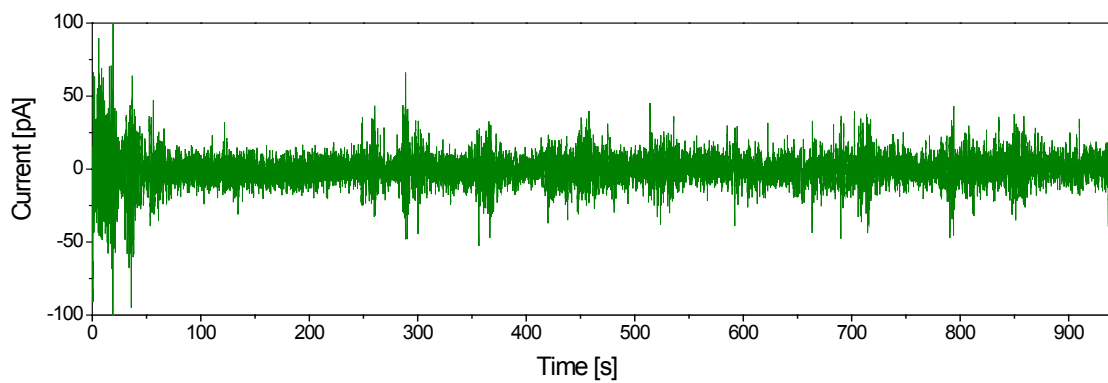
**Acknowledgments:**

YP would like to thank the Peter Brojde center for innovation. Many thanks to Achim Catalina for throwing such wonderful ideas. Special thanks to Kamil Gradkowski and Uri Banin for providing the nanocrystals.

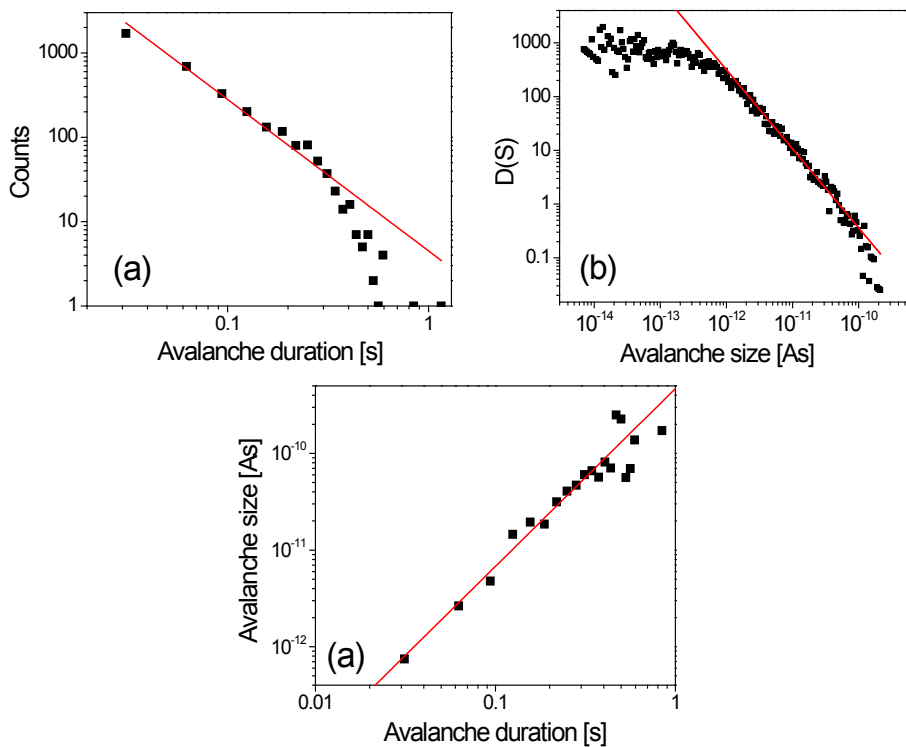
**Fig. 1:** Schematic drawing of the experimental device.



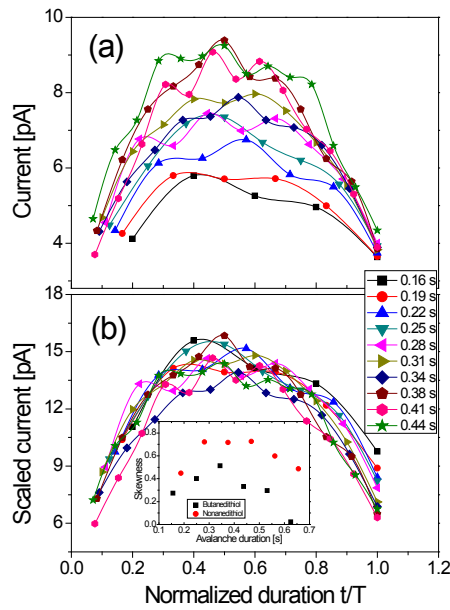
**Fig. 2:** Time record of FET channel current noise under light illumination for BDT linked device.



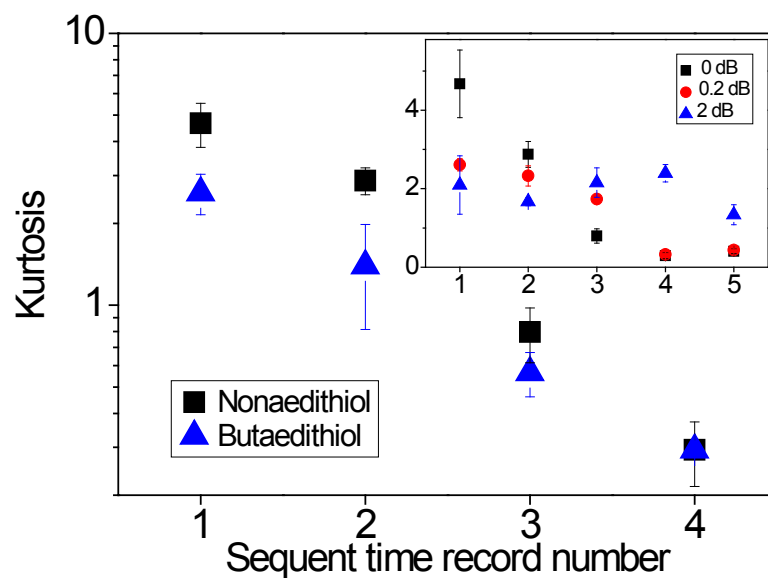
**Fig.3:** Avalanche duration histogram (a), size histogram (b) and the average avalanche size as function of the duration (c) calculated from the first measurement for NDT device under illumination with 0.2dB attenuator.



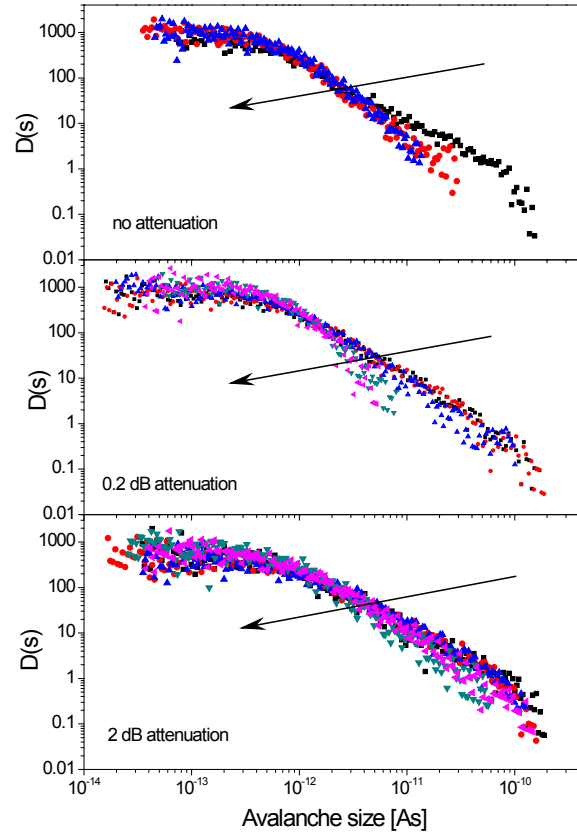
**Fig.4:** Pulse shapes for BDT device before (a) and after (b) scaling collapse. Inset shows the skewness of the pulse shape as a function of pulse duration.



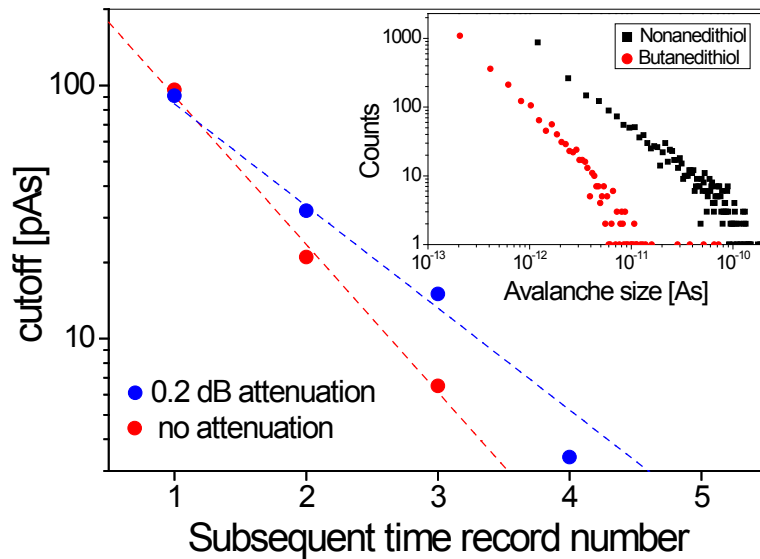
**Fig. 5:** Kurtosis of the conductivity noise for full power illumination of NDT and BDT linked device. The insert shows kurtosis as a function of sequent time record number for NDT device at different light intensities.



**Fig. 6:** Time evolution of the avalanche size logarithmically binned and normalized, see the text, histograms at different light intensities; high light intensity (a), intermediate light intensity using 0.2dB attenuator (b) and low light intensity using a 2dB attenuator (c). Time records were taken at intervals of 16 minutes (0-16 min, 16-32 min, 32-48 min, 48-64 min, and 64-80 min). Arrows indicate the direction of elapsed time.



**Fig.7:** Time evolution of cutoff as revealed from Fig. 6 for 0.2dB and 0 dB attenuation of the light power. Inset: size distributions of avalanches in NDT and BDT linked devices under full power illumination.



## References

1. J. P. Sethna, K. A. Dahmen and C. R. Myers, *Nature* 410, 242 (2001).
2. J. P. Sethna, in *Complex Systems, Volume LXXXV: Lecture Notes of the Les Houches Summer School 2006*, edited by Jean-Philippe Bouchaud, Marc Mezard, and Jean Dalibard, Elsevier, Amsterdam, p. 257 (2007).
3. J. P. Sethna, K. Dahmen, S. Kartha, J. A. Krumhansl, B. W. Roberts and J. D. Shore, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3347 (1993).
4. N. Friedman, S. Ito, B. A. W. Brinkman, M. Shimono, R. E. L. DeVille, K. A. Dahmen, J. M. Beggs and T. C. Butler, *Phys. Rev. Lett.* 108, 208102 (2012).
5. Y. Paltiel, G. Jung, T. Aqua, D. Mocatta, U. Banin and R. Naaman, *Phys. Rev. Lett.* 104, 016804 (2010).
6. A. P. Mehta, A.C. Mills, K. A. Dahmen, and J. P. Sethna, *Phys. Rev. E* 65, 046139 (2002).
7. Reference for 2D systems and 2D Rc - Karin - please fill in
8. G. F. Durin and S. Zapperi, in "The Science of Hysteresis", vol. II, G. Bertotti and I. Mayergoyz eds, Elsevier, Amsterdam, 2006.
9. A. Berger, A. Inomata, J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4176 (2000).
10. R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
11. A. Anderson and T. Q. Lian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56, 491 (2005).
12. J. F. Hicks, F. P. Zambroni, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* 106, 7757 (2002).
13. J. R. Heath and M. A. Ratner, *Phys. Today*, 56, 43 (2003).
14. Y. Zhao, K. Thorkelsson, A. J. Mastroianni, T. Schilling, J. M. Luther, B. J. Rancatore, K. Matsunaga, H. Jinnai, Y. Wu, D. Poulsen, J. M. J. Frechet, A. P. Alivisatos and T. Xu, *Nat. Mater.* 8, 979 (2009).
15. H. B. Akkerman and B. de Boer, *J. Phys. Chem.*, 20, (2008).
16. W. L. Jorgensen and J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4212 (1988).
17. Y. Paz, S. Trakhtenberg, and R. Naaman, *J. Phys. Chem.* 97, 9075 (1993)
18. C. Boulas, J. V. Davidovits, F. Rondeles, and D. Vuillaume, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4797 (1996).
19. T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan and R. Naaman, *J. Phys. Chem. C* 111, 16313 (2007).
20. T. Aqua, R. Naaman, A. Aharoni, U. Banin and Y. Paltiel, *Appl. Phys. Lett.* 92, 223112 (2008).
21. Y. Paltiel, A. Sher, A. Raizman, D. Majer, A. Arbel, A. Feingold, J. Levy and R. Naaman, *IEEE Sens. J.* 6, 1195 (2006).
22. I. T. Sorokina, K. L. Vodopyanov, *Topics in Applied Physics* 89, 8 (2003).
23. F. Colaiori, *Adv. Phys.* 57, 287359 (2008).
24. A. P. Mehta, K. A. Dahmen, Y. Ben-Zion, *Phys. Rev. E* 73, 056104 (2006).
25. T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan, and R. Naaman, *J. Phys. Chem. C* 111, 16313 (2007).
26. M. A. D. Millone, H. Hamoudi, L. Rodriguez, A. Rubert, G. A. Benitez, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, J. E. Gayone, E. A. Sanchez, O. Grizzi, C. Dablemont, and V. A. Esaulov, *Langmuir*, 25, 12945 (2009).





In this work we present our device as a unique system for studying crackling noise. First, in our system the noise is created without an external force, as signal advancing in neurons. Using our device, one can study the dynamics of the special kind of avalanches. Another interesting property unique to our system is the ability to control different features of our crackling system such as the coupling between the molecules and the magnitude of the energy barrier.

Our results analysis attributed avalanches in long organic molecules at room temperature to the front propagation model. On the other hand, the nucleation model fits the results for avalanches in short molecules under the same conditions. The latter is ascribed to systems with forces preventing or un-encouraging avalanche propagation, such as low coupling or strong random forces in the sample. Gladly, the results fit this statement.

Further measurements done at low temperature (80K), far from the phase transition temperature shows that the system is far from its critical point. This matches the previous assumption concerning the origin of the avalanches.

In addition, we found slight asymmetry saw in the average pulse shape of the avalanches. According to previous letters, we conclude that this result indicates the existence of a mechanism that detains the propagation of the avalanches. We claim that it is caused by the slowness of the mechanical phase transition process.

Finally, we pay attention to memory properties in the device- decay of the non-Gaussian noise with time, and its renewal a few hours later. We ascribe this to the weakening of the coupling between the molecules, due to change of their intrinsic dipole caused by charge transfer creating an additional external dipole.

## Abstract

The latest technological advance had lead to miniaturization in device sizes up to nanometric scale. A major advance in the field is made by the studying nano-structures of many kinds such as quantum-dots, nano-rods etc. Naturally, an increasing interest in the possibilities of incorporating quantum dots in different semi-conductor applicative devices has emerged. The uniqueness of the nano-structures is the ability to fine-tune their electrical and optical properties by controlling their size, composition and shape. This leads to easy control of the properties of the devices.

In this work we studied a hybrid device composed of semi-conductor, combined with organic molecules linking nano-dots to the device surface. The fabrication process involves the molecules' ability to self-assemble. By an adsorption process a dense and organized organic molecule monolayer is created, constitutes a covalent connection between the semi-conductor device and the nano-dots. We used a sensitive optical device based on a GaAs FET (Field effect transistor) with light-sensitive gate. The nano-dots forming the gate absorb light and affect the device properties by charge transfer through the organic molecules to the surface.

Our main goal is to monitor the charge transfer through the organic monolayer by studying the noise of the device. Under illumination, we see that there is a non-Gaussian noise, attributed to crackling noise. Dynamics of the charge transfer were investigated, using tools developed in crackling noise researches.

Crackling noise is a phenomenon existing in various systems of different fields, ranging from macroscopic phenomena such as earthquakes, to microscopic interactions between magnetic domains. This noise is characterized by discrete events, called avalanches. An avalanche propagates and spread along the sample. This is enabled by the coupling between the sample's components.

Charge transfer events in our device are related to the organic molecules' phase transfer. One of the phases is characterized by lower energy barrier for charge tunneling between the nano-dots and the surface. Due to the coupling between the dense linking molecules, a phase transition in a single molecule leads to a similar transition in the neighboring molecules. The event spreads throughout the sample, creating an avalanche. Phase transition avalanches are translated to charge transfer avalanches affecting the current through the device.



**The Hebrew University of Jerusalem**  
**The Faculty of Mathematics and Sciences**  
**Department of Applied Physics**

**Characterization of Collective Charge  
Transfer Effects in Hybrid Organic-  
Inorganic System**

**Yaalat-Chen Zohar**

**Under the supervision of: Prof. Yossi Paltiel**

**Thesis submitted for the degree Master of Science**

**January 2013**