



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

**PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CAPES  
FINES DE MATERIALS MOLECULARS  
ORGÀNICS DERIVATS DEL TETRATIAFULVALÈ**

Sílvia Molas i Busquets

UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

**PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE CAPES  
FINES DE MATERIALS MOLECULARS  
ORGÀNICS DERIVATS DEL TETRATIAFULVALÈ**

Sílvia Molas i Busquets

Programa de Doctorat  
“Tecnologia de Materials”

Bienni 1999-2001

Memòria presentada per Sílvia Molas i Busquets  
per optar al títol de Doctora en Ciències Químiques  
per la Universitat de Barcelona

Director: Dr. Jordi Fraxedas i Caldach

Tutor: Prof. Fausto Sanz i Carrasco

Barcelona, Febrer 2003

## Agraïments

M'agradaria donar les gràcies a totes aquelles persones que d'una forma directe o indirecte i, en moltes ocasions desinteressada, han contribuït en la realització del treball d'investigació de la present tesi doctoral.

Al Prof. Carles Miravittles, director de l'ICMAB, per acollir-me al centre i permetre'm la possibilitat de portar a terme aquest treball. Al Dr. Albert Figueras per haver-me obert les portes del Departament de Creixement Cristal·lí.

Al Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona i al meu tutor, Prof. Fausto Sanz, per permetre'm la realització del tercer cicle de doctorat.

De forma especial, voldria agrair al meu director de tesi, Dr. Jordi Fraxedas, per la seva direcció, dedicació, coordinació i contínua supervisió del treball portat a terme en aquesta memòria sense els quals no hagués estat possible la realització d'aquest treball.

Les tècniques de caracterització utilitzades, durant aquests anys, han estat nombroses, per tant són moltes les persones a les quals agrair el seu suport científic i tècnic:

A en P. Bassas i X. Alcobé de la Unitat de Difracció de raigs X, a la N. Ferrer de la Unitat de Espectroscòpia Molecular, a en P. Gorostiza i F. Sanz de la Unitat de Tècniques Nanomètriques i a la Marisol de la Unitat d'Adquisició i Processament d'Imatges. Tots ells dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Al Dr. P. Batail i al Dr. M. Fourmigué del *Laboratoire Chimie Inorganique, Matériaux et Interfaces* (CNRS), de la Universitat d'Angers i al *Laboratoire de Chimie de Coordination*, a Toulouse, per la síntesi i caracterització del compostos orgànics utilitzats en la realització de la present tesi doctoral.

A la Dra. P. Auban-Senzier del *Laboratoire de Physique des Solides*, a Orsay per la realització de les mesures de resistivitat.

Al Dr. I. Jiménez del *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros* de Madrid per la caracterització mitjançant XANES.

Al Dr. S. Ferrer i al Dr. C. Quiron del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) a Grenoble, per la seva gran ajuda durant els experiments realitzats a la línia ID03. I al Dr. X. Torrelles de l'ICMAB per la interpretació dels resultats obtinguts al ESRF.

Al Dr. M. Brinkmann del *Institut Charles Sadron* a Strasbourg, per la realització de mesures TEM de les capes fines.

Al Dr. M. Goffman del *Service de Physique de l'Etat Condensé (CEA)*, a Saclay, i als Drs. F. Pérez de l'*Institut de Microelectrònica de Barcelona* (CNM-CSIC) i X. Borrisé de l'ECAS (Circuits electrònics i sistemes) de l'*Escola Tècnica Superior d'Enginyeria* (UAB) per la fabricació de transistors i mesures de les capes.

Al Dr. C. Coulon del *Centre de Recherche Paul-Pascal*, a Bordeaux, per les mesures magnètiques de les capes.

Al Dr. J. Rius i a en J. Gil (ICMAB) per les mesures de XRD de les capes.

Voldria agrair de forma especial al Dr. Jaume Caro per la seva inestimable ajuda i orientació en aquest treball, al Dr. Josep Santiso per haver compartit amb mi els seus coneixements sobre difracció i a la Dra. Gemma Garcia per la seva ajuda durant tot aquest temps. Igualment voldria agrair a la resta de membres del Laboratori de Creixement Cristal·lí la seva amistat i ajuda: Dr. Jesús García, Dra. Concepción Domingo, Dra. Anabel López, Dra. Alejandra Fanovich, Dr. Jaime Gómez, Dr. José Antonio Ayllón, Isaac Justicia, Dr. José Ángel Pardo, Dra. Eva Loste, Julio Fraile i en general als altres becaris i personal de l'ICMAB per les bones estones que hem passat.

No voldria oblidar-me d'aquells amics que han compartit amb mi aquests últims anys i que de manera indirecte han suportat part d'aquest treball: Ester M., Gemma, Jesús, Jordi, Carles, Ester V., David, Anna.

Finalment voldria expressar el més sincer agraïment als meus pares, a la meva germana, i de forma molt especial a en Ramon per la inacabable paciència, ànims i recolzament que m'han donat en tot moment.

Gràcies a tots!

## ÍNDEX

<b><u>INTRODUCCIÓ</u></b> .....	1
---------------------------------	---

### **Capítol 1: MATERIALS MOLECULARS ORGÀNICS (MMO)**

1.1 Conductors orgànics .....	5
1.2 Superconductors orgànics.....	7
1.3 Interaccions intermoleculars als MMO .....	8
1.4 Aplicacions dels MMO .....	9
1.5 Capes fines de MMO .....	13
Referències.....	14

### **Capítol 2: SISTEMA EXPERIMENTAL**

2.1 Tècnica d'obtenció de les capes fines: evaporació tèrmica en alt buit.....	21
2.2 Etapes de l'evaporació tèrmica en alt buit.....	22
2.3 Equip d'evaporació.....	24
2.4 Metodologia.....	28
2.5 Precursors i substrats.....	30
2.5.1 Precursors.....	30
2.5.2 Substrats.....	35
2.6 Tècniques de Caracterització.....	36
2.6.1 Microscòpia Òptica.....	37
2.6.2 Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM).....	37
2.6.3 Espectroscòpia d'Infraroig (FTIR).....	37
2.6.4 Microscòpia de Forces Atòmiques (AFM).....	38
2.6.5 Difracció de Raigs X (XRD).....	38
Referències.....	40

### **Capítol 3: CAPES FINES DE TTF-TCNQ**

3.1. Introducció.....	45
3.2 Condicions experimentals de creixement.....	50
3.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TTF-TCNQ.....	50
3.4 Caracterització de capes de TTF-TCNQ crescudes sobre KCl (100).....	53
3.5 Mesures de Resistivitat.....	58

3.6 Mesures d'Espectroscòpia d'Absorció de Raigs (XANES).....	60
3.7 Caracterització de capes de TTF-TCNQ crescudes sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	63
Referències.....	65

#### **Capítol 4: CAPES FINES DE TMTSF**

4.1 Introducció.....	71
4.2 Condicions experimentals de creixement.....	72
4.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TMTSF.....	72
4.4 Caracterització de capes fines de TMTSF crescudes sobre halurs alcalins.....	73
4.5 Caracterització de capes fines de TMTSF crescudes sobre altres substrats.....	80
4.5.1 Caracterització de capes preparades sobre LB i SAMs.....	80
4.5.2 Caracterització de capes preparades sobre vidre, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> i SiO <sub>2</sub> ....	83
4.6 Efecte de T <sub>S</sub> i T <sub>rec</sub> en capes fines de TMTSF.....	84
Referències.....	90

#### **Capítol 5: CAPES FINES DE TMTTF**

5.1 Introducció.....	95
5.2 Condicions experimentals de creixement.....	95
5.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TMTTF.....	96
5.4 Caracterització de capes fines de TMTTF crescudes sobre halurs alcalins.....	96
5.5 Caracterització de capes fines de TMTTF crescudes sobre altre substrats.....	100
5.6 Efecte de T <sub>S</sub> i T <sub>rec</sub> en capes fines de TMTTF.....	103
Referències.....	106

#### **Capítol 6: CAPES FINES D'EDT-TTF I DE DERIVATS NEUTRES FUNCIONALITZATS DE L'EDT-TTF**

6.1 Capes fines d'EDT-TTF.....	111
6.1.1 Introducció .....	111
6.1.2 Condicions experimentals de creixement.....	112
6.1.3 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF.....	112
6.1.4 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF crescudes sobre halurs alcalins.....	113
6.1.5 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF crescudes sobre altres substrats .....	118
6.1.6 Efecte de T <sub>S</sub> i T <sub>rec</sub> en les capes fines d'EDT-TTF.....	119

6.1.7 Estudi de la interfase d'EDT-TTF amb halurs alcalins.....	123
6.2 Capes fines de derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF.....	132
6.2.1 EDT-TTF-CN.....	132
6.2.1.1 Condicions experimentals de creixement .....	132
6.2.1.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF-CN.....	133
6.2.1.3 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF-CN.....	133
6.2.2 EDT-TTF-COOH.....	137
6.2.2.1 Condicions experimentals de creixement.....	137
6.2.2.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF-COOH.....	137
6.2.2.3 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF-COOH.....	138
6.2.2.4 Caracterització per TEM de capes fines d'EDT-TTF-COOH.....	141
6.2.3 Altres derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF.....	147
6.2.3.1 Condicions experimentals de creixement.....	149
6.2.3.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'altres derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF.....	149
6.2.3.3 Caracterització de capes fines d'altres derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF.....	150
Referències.....	158

## **Capítol 7: CAPES FINES DE BEDT-TTF I BEDO-TTF**

7.1 Introducció.....	165
7.2 Condicions experimentals de creixement.....	167
7.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de BEDT-TTF i BEDO-TTF.....	167
7.4 Caracterització de capes fines de BEDT-TTF i BEDO-TTF.....	169
7.4.1 Capes fines de BEDT-TTF.....	169
7.4.2 Capes fines de BEDO-TTF.....	174
Referències.....	179

## **Capítol 8: TRANSISTORS ORGÀNICS D'EFECTE CAMP (OFETs) EN CAPA FINA**

8.1 Introducció.....	183
8.2 Evaporació de molècules neutres sobre FETs.....	188
Referències.....	198



<b><u>CONCLUSIONS</u></b> .....	203
<b><u>Annex A: CAPES FINES DE SALS CT DE MMO</u></b> .....	207
A.1 Introducció.....	209
A.1.1 Sals CT de TTF.....	209
A.1.2 Sals CT de TCNQ.....	210
A.2 Condicions experimentals de creixement.....	210
A.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de sals de MMO.....	211
A.4 Caracterització de capes fines de sals de MMO.....	212
A.4.1 Capes fines de TTF-CA.....	212
A.4.2 Capes fines de Ni(dmit) <sub>2</sub> i TTF-[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	213
A.4.3 Capes fines de TMTSF-TCNQ.....	215
A.4.4 Capes fines de NMP-TCNQ.....	217
Referències.....	217
<b><u>Annex B: CAPES FINES DE p-NPNN I TTTA</u></b> .....	219
Referències.....	228
<b><u>Annex C: ELECTROCRISTAL·LITZACIÓ CONFINADA</u></b> .....	231
Referències.....	238
<b><u>Annex D: MODEL TERMODINÀMIC DE CREIXEMENT DE CAPES FINES</u></b> .....	241
Referències.....	246
<b><u>Annex E: ESTRUCTURES CRISTAL·LOGRÀFIQUES DELS MMO</u></b> .....	247
Referències.....	273
<b><u>ARTICLES PUBLICATS</u></b> .....	275

## Abreviacions:

A	Acceptor
AE	Afinitat Electrònica
AFM	Microscòpia de Forces Atòmiques
BEDO-TTF	bis(etilendioxo)tetratiafulvalè
BEDT-TTF	bis(etilenditio)tetratiafulvalè
CT	Transferència de Càrrega
<i>d</i>	Gruix de les capes
D	Donador
<i>D</i>	Drenador ( <i>Drain</i> )
ED	Difracció d'Electrons
EDT-TTF	6,7-etilenditiotetratiafulvalè
EDT-TTF-CN	6, 7-etilenditio-2-ciano-tetratiafulvalè
EDT-TTF-COOH	àcid 4-(4',5'-etilenditiotetratiafulvalenil) carboxílic
EDT-TTF-CONHCH <sub>3</sub>	6,7-etilenditio-2-metilamida-tetratiafulvalè
EDT-TTF-(CONHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,7-etilenditio-2,3-dimetilamida-tetratiafulvalè
F <sub>4</sub> -BPDT-TTF	tetrafluoro-bis(propilenditio)-tetratiafulvalè
FETs	Transistors d'Efecte de Camp
F <sub>2</sub> -PDT-EDT-TTF	(difluoropropilenditio)-6,7-(etilenditio)-tetratiafulvalè
FTIR	Espectroscòpia d'Infraroig per Transformada de Fourier
st	Vibració tipus <i>stretching</i>
$\delta$	Vibració tipus <i>bending</i>
$\delta$ as	Vibració tipus <i>bending</i> asimètrica
tw	Vibració tipus <i>twisting</i>
<i>G</i>	Porta ( <i>Gate</i> )
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
L <sub>m</sub>	Longitud màxima mitjana dels microcristalls
LB	<i>Langmuir-Blodgett</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MMO	Materials Moleculars Orgànics
<i>p</i> -NPNN	<i>p</i> -nitrofenil nitronil nitròxid

OCVD	<i>Organic Chemical Vapor Deposition</i>
OFETs	<i>Organic Field Effect Transistors</i>
OMBD	<i>Organic Molecular Beam Deposition</i>
OVPD	<i>Organic Vapor Phase Deposition</i>
p	Pressió base del sistema
PI	Potencial de Ionització
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
S	Font ( <i>Source</i> )
SAES	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
SAMs	<i>Self-Assembled Monolayers</i>
SEM	Microscòpia Electrònica de Rastreig
T <sub>evap</sub>	Temperatura d'evaporació
T <sub>c</sub>	Temperatura de transició a l'estat superconductor
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie
T <sub>rec</sub>	Temperatura de recuit
T <sub>S</sub>	Temperatura del substrat
TCNQ	7,7,8,8-tetraciano- <i>p</i> -quinodimetà
TEM	Microscòpia Electrònica de Transmissió
TMTSF	tetrametil-tetraselenfulvalè
TMTTF	tetrametil-tetratriafulvalè
TTF	tetratriafulvalè
TTTA	tritiatriazapentalenil
XANES	Espectroscòpia d'Absorció de raigs X propera al llindar
XRD	Difracció de Raigs X
$\Delta\Omega$	Amplada a mitja alçada de la <i>rocking curve</i> ( $\Omega$ )
$\Delta\alpha$	Balanç d'energies interfacials
$\Delta\mu$	Potencial Químic
$\delta$	Grau de Transferència de Càrrega
$\sigma_a, \sigma_b$	Conducció elèctrica al llarg dels eixos <i>a</i> i <i>b</i> , respectivament
1D	Sistemes unidimensionals
2D	Sistemes bidimensionals



## INTRODUCCIÓ

El descobriment i desenvolupament de materials moleculars orgànics (MMO) conductors, semiconductors, superconductors i magnètics ha comportat el naixement d'una nova disciplina científica pluridisciplinar, l'enginyeria de cristalls moleculars. Físics, químics, fisicoquímics, cristal·lògrafs i enginyers treballen conjuntament per estudiar les propietats químiques i físiques d'aquests materials, tant des del punt de vista fonamental com de les seves aplicacions. Una de les característiques principals d'aquests materials és precisament la seva naturalesa molecular. Així, les propietats físiques i químiques d'aquests compostos poden ser modulades mitjançant modificacions en la seva composició química (substitució de certs àtoms i funcionalització de les molècules) que indueixen canvis en les estructures. Per una aplicació concreta, les propietats del material poden ser optimitzades per adaptar-se el millor possible a les exigències de l'aplicació. Bona part de l'aplicabilitat d'aquests materials depèn de la possibilitat d'obtenir recobriments en forma de capa fina per a la fabricació de dispositius.

L'any 1995 es va iniciar al Grup de Creixement Cristal·lí de l'*Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB) una línia de recerca dirigida a la preparació de capes fines de MMO. La primera Tesi realitzada pel Dr. J. Caro en la preparació de MMO va impulsar la construcció de nous equips d'evaporació per a la realització del present treball. Així mateix, l'activa col·laboració engegada en aquell moment amb el Dr. P. Batail del *Laboratoire Chimie Inorganique, Matériaux et Interfaces* (CNRS), de la Universitat d'Angers, sobre la síntesi de MMO, ens ha permès abastar amb garanties l'estudi d'un ampli rang de materials.

En la majoria de sals de transferència de càrrega (CT) de MMO els donadors són derivats del TXF ( $X = S$  ó  $Se$ ). Per aquest motiu, es va decidir realitzar un ampli estudi dels derivats neutres funcionalitzats d'aquesta molècula. L'objectiu principal del treball ha estat l'estudi fonamental d'aquestes molècules neutres en forma de capa fina. L'any 2000, el Dr. J. H. Schön va publicar un seguit de treballs on es mostrava que alguns MMO neutres presentaven conductivitat i superconductivitat sota efecte de camp (actualment, una gran part d'aquestes resultats estan sota sospita), la qual cosa donada la nostra situació privilegiada, instrumentació i experiència adequades, es va decidir

aplicar els derivats ja estudiats, en forma de capa fina en OFETs (*Organic Field Effect Transistors*).

Aquest treball està estructurat de la manera següent: al Cap. 1 es descriuen els MMO i les seves aplicacions. Al Cap. 2 s'exposa la tècnica de preparació de les capes fines, així com els precursors, substrats i les tècniques de caracterització utilitzades. Del Cap. 3 al 7 es mostren els resultats obtinguts pels diferents derivats neutres funcionalitzats del TXF. L'aplicació d'aquests materials en OFETs es presenten al Cap. 8. Seguidament s'exposen les conclusions extretes del treball. Finalment, en els annexos es mostren els resultats de les investigacions paral·leles realitzades durant aquest treball, com són: (i) l'obtenció en capa fina de sals derivades del TXF (Annex A), (ii) preparació en capa fina de MMO amb propietats magnètiques (Annex B), (iii) preparació de sals de MMO en forma de cristalls fins per electrocristal·lització confinada (Annex C); així com la descripció d'un model termodinàmic de creixement de capes fines (Annex D) i les dades cristal·logràfiques i principals reflexions de difracció dels MMO utilitzats en aquesta memòria (Annex E).

## 1. MMO

### 1.1 Conductors orgànics

Tot i que la majoria de MMO són aïllants, l'any 1911, els estudis de H. H. McCoy i W. C. Moore van predir la possibilitat d'obtenir metalls de naturalesa purament orgànica [1]. No va ser, però, fins els anys 70 que es va sintetitzar el primer conductor orgànic amb propietats metàl·liques, el TTF-TCNQ, format a partir de la CT entre el TTF (tetratiafulvalè) i el TCNQ (7, 7, 8, 8-tetraciano-p-quinodimetà) [2]. Els MMO conductors es poden classificar en tres categories: (i) els complexos de CT, (ii) els polímers orgànics conductors i (iii) els fullerenes. Un complex de CT estable es forma a partir de la transferència parcial o total d'un electró d'un donador D a un acceptor A. Entre els donadors es poden citar els metalls alcalins, amines, alguns rics en electrons i algunes molècules aromàtiques. En quant als acceptors s'inclouen els halògens, quinones, alguns deficitaris d'electrons i algunes molècules aromàtiques. Normalment, en una sal de CT unidimensional (1D) les molècules donadores i acceptores es disposen formant cadenes que poden ser:

- (i) Cadenes mixtes, on el donador i l'acceptor es col·loquen alternadament formant un apilament molecular (*mixed stacks*)
- (ii) Cadenes separades de donadors i acceptors formant apilaments separats (*segregated stacks*)

La disposició de les molècules donadores i acceptores als apilaments determina el grau de transferència electrònica  $\delta$  i, per tant, les propietats elèctriques i magnètiques del compost (Taula 1.1) [3, 4]. En el cas d'una CT parcial del donador a l'acceptor, el compost pot exhibir un comportament metàl·lic. El solapament dels orbitals  $\pi$  deslocalitzats en la direcció de l'apilament origina la formació de bandes d'energia parcialment ocupades i una CT entre l'HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) del D al LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del A i, per tant, un comportament metàl·lic. Si el solapament orbital·lic es produeix en la direcció de l'apilament i és pràcticament nul entre cadenes, el compost resultant és un metall 1D o quasi-unidimensional. Aquests compostos mostren, en conseqüència, una conductivitat fortament anisòtropa, essent major en la direcció de l'apilament molecular que en les altres direccions. En algunes sals de CT la interacció entre cadenes pot ser important, de

manera que el compost resultant constitueix un sistema electrònicament bidimensional (2D).

Cadenes mixtes		Cadenes separades	
— A	— A <sup>-</sup>	— D <sup>+δ</sup> — A <sup>-δ</sup>	— D <sup>+</sup> — A <sup>-</sup>
— D	— D <sup>+</sup>	— D <sup>+δ</sup> — A <sup>-δ</sup>	— D <sup>+</sup> — A <sup>-</sup>
— A	— A <sup>-</sup>	— D <sup>+δ</sup> — A <sup>-δ</sup>	— D <sup>+</sup> — A <sup>-</sup>
— D	— D <sup>+</sup>	— D <sup>+δ</sup> — A <sup>-δ</sup>	— D <sup>+</sup> — A <sup>-</sup>
Neutre	Iònica	Transferència parcial	Iònica
D <sup>0</sup> A <sup>0</sup>	D <sup>+</sup> A <sup>-</sup>	D <sup>+</sup> A <sup>-</sup>	D <sup>+</sup> A <sup>-</sup>
Aïllant diamagnètic	Aïllant paramagnètic	Conductor metàl·lic paramagnètic	Aïllant de Mott- Hubbard para/diamagnètic

Taula 1.1 Classificació dels complexos de CT [3,4].

El TTF-TCNQ és un compost de CT amb una  $\delta$  de 0.59 electrons / molècula format per cadenes de molècules donadores (TTF) i acceptores (TCNQ) formant apilaments segregats [2]. Aquest compost és un conductor orgànic quasi-1D degut al solapament dels orbitals  $p_z$  que hi ha entre les molècules en l'eix d'apilament (eix  $b$ ) i, en conseqüència, és fortament anisòtrop:  $\sigma_b \sim 600\text{-}900 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a temperatura ambient amb  $\sigma_b \sim 10^3 \sigma_a$ . A  $T \sim 60 \text{ K}$  el quocient  $\sigma_a / \sigma_b$  és màxim amb un valor de  $\sim 6 \times 10^3$  [5].

Paral·lelament al desenvolupament dels conductors i superconductors orgànics de CT hi va haver un gran interès en l'estudi d'hidrocarburs polimèrics. Aquests compostos presenten conductivitat a causa de la deslocalització dels electrons  $\pi$ . Un exemple és el poliacetilè que en estat pur i a 300 K és aïllant però dopat amb agents fortament oxidants o reductors la seva conductivitat augmenta considerablement [6]. Actualment, l'estudi dels polímers conductors constitueix un camp d'investigació molt important degut, en part, a la gran adaptabilitat que presenten aquests materials per aplicacions industrials, per exemple, en sensors [7], elèctrodes per bateries [8], etc. El premi Nobel de Química l'any 2000 va ser atorgat a A. Heeger, A. McDiarmid i H. Shirakawa pel descobriment i desenvolupament de polímers conductors.



## 1.2 Superconductors orgànics

La superconductivitat en un compost orgànic va ser observada per primer cop en les sals de Bechgaard, concretament en el  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  l'any 1979 [9]. Aquesta sal presenta superconductivitat ( $T_c \sim 1 \text{ K}$ ) quan es sotmet a 8-12 kbar [10]. Aquestes sals es poden representar com  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  on X és un anió monovalent. Les molècules de TMTSF (tetrametil-tetraselenfulvalè) estan apilades en columnes, al llarg de l'eix de màxima conductivitat. Aquests compostos són sals de CT de valència mixta: la sal 2:1 es forma per transferència d'un electró de dues molècules de TMTSF a l'anió X, la qual cosa fa que es pugui considerar formalment com  $\text{TMTSF}^{\circ}$  i  $\text{TMTSF}^{\ominus}$ . Substituint X per  $\text{AsF}_6^{\ominus}$ ,  $\text{SbF}_6^{\ominus}$ ,  $\text{TaF}_6^{\ominus}$ ,  $\text{NbF}_6^{\ominus}$ ,  $\text{ReO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{BF}_4^{\ominus}$ ,  $\text{BrO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{IO}_4^{\ominus}$ ,  $\text{NO}_3^{\ominus}$ ,  $\text{FSO}_3^{\ominus}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$ ,  $\text{TeF}_5^{\ominus}$  i  $\text{ClO}_4^{\ominus}$  es van descobrir un gran nombre de superconductors orgànics de la família del TMTSF. Cal destacar la sal formada per l'anió  $\text{ClO}_4^{\ominus}$  que presenta un comportament superconductor a pressió atmosfèrica ( $T_c = 1.4 \text{ K}$ ) [11].

La segona molècula que va esdevenir d'una importància crucial en el desenvolupament dels superconductors orgànics va ser el BEDT-TTF, (bis(etilenditio)tetratiafulvalè) anomenada també ET [12]. Les molècules de BEDT-TTF formen sals amb diferents anions monovalents  $X^{\ominus}$  de la forma  $(\text{BEDT-TTF})_m\text{X}_n$ . Dins d'aquestes sals n'hi ha que són quasi-1D i presenten un comportament metàl·lic a baixa temperatura, però la majoria d'elles exhibeixen un comportament no metàl·lic a temperatura ambient [13]. La primera sal superconductora constituïda per aquesta molècula va ser  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$ , descoberta l'any 1983, amb una  $T_c = 2 \text{ K}$  a una pressió  $> 4 \text{ kbar}$  [14]. Fins al dia d'avui, la sal que mostra una  $T_c$  més elevada correspon a  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  amb una  $T_c = 12.8 \text{ K}$  a  $0.3 \text{ kbar}$  [15]. El compost anomenat  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  presenta superconductivitat a pressió atmosfèrica i en aplicar una pressió moderada (1 kbar) la  $T_c$  augmenta de  $1.5 \text{ K}$  a  $\sim 8 \text{ K}$  [16-18]. El compost  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  té el rècord de  $T_c$  a pressió atmosfèrica amb un valor de  $11.8 \text{ K}$  [19]. A diferència de la molècula de TMTSF que forma estructures isomorfes amb diferents anions, la molècula de BEDT-TTF presenta un gran nombre de polimorfs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ , etc.) [13].

Un tercer grup de compostos orgànics que són actualment objecte d'estudi són els superconductors derivats del  $\text{C}_{60}$  o fullerè. En aquests compostos la banda de conducció es forma a partir de la molècula acceptora d'electrons  $\text{C}_{60}$ . Al 1991 A. F.

Hebard i col [20] van descobrir el primer superconductor derivat del fullerè, el  $K_3C_{60}$  que presenta una  $T_c = 18$  K. La substitució del K per Rb ( $Rb_3C_{60}$ ) fa augmentar la  $T_c$  fins a 29 K [21].

Actualment tots els esforços es centren en la síntesi de noves molècules acceptores (orgàniques i inorgàniques) i donadores (per modificació i funcionalització del TTF) amb l'objectiu d'obtenir superconductors orgànics de temperatura crítica ( $T_c$ ) cada vegada més elevada. La funcionalització dels derivats del TTF permet estudiar la correlació entre les propietats òptiques i electròniques dels materials moleculars amb l'estructura molecular per tal de poder controlar i manipular tant l'estructura com les propietats físiques i químiques del sistema. Per tal de construir assemblatges moleculars amb propietats conductores predeterminades, s'ha de saber: (i) quin possible tipus d'apilament pot induir un solapament adequat dels orbitals  $\pi$  dels precursors moleculars i, (ii) com modificar les unitats moleculars per tal d'induir aquest empaquetament. Recents avenços en la funcionalització de les espècies comunament utilitzades per preparar conductors moleculars orgànics proporcionen noves oportunitats per realitzar un salt significatiu en l'enginyeria dels conductors moleculars [22-24].

### 1.3 Interaccions intermoleculares als MMO

Les interaccions en els sòlids són fonamentals, ja que determinen l'estructura i les propietats d'aquests. Depenent del tipus d'interaccions i de la intensitat d'aquestes el sòlid presentarà unes propietats o unes altres. L'empaquetament de les molècules en els MMO és degut al balanç d'una sèrie d'interaccions, totes elles dins d'un marge d'energies de menys d'1 eV [25]: enllaç d'hidrogen, solapament  $\pi$ , electrostàtiques, van der Waals, etc. Així, l'empaquetament induït per les interaccions és fonamental (per exemple el solapament dels orbitals  $\pi$ ) per tal de formar sòlids amb propietats físiques determinades. Malgrat això, les interaccions que determinen l'estructura no determinen necessàriament les propietats [26]. Per tal d'obtenir sòlids amb propietats específiques cal conèixer el tipus d'interaccions que tenen lloc en el sòlid, la intensitat i la importància relativa d'aquestes. Actualment s'estan realitzant grans esforços centrats en l'estudi d'aquest tipus d'interaccions mitjançant càlculs del tipus *ab initio*, *Extended Hückel (EH)* o simulacions de dinàmica molecular [26-29].

En el cas de la formació d'heteroestructures, per exemple, capes fines amb interfases orgàniques-inorgàniques, les interaccions a la interfase s'han de tenir en compte a l'hora de realitzar el balanç de les interaccions dominants en el sòlid i sumar-les a les que es donen entre les molècules dins del mateix sòlid. La possibilitat d'obtenir dipòsit d'un material sobre un substrat depèn, entre d'altres factors, dels desajusts de les xarxes del substrat i del material que es vol dipositar. Quan les interaccions dominants a la interfase són de tipus covalent (creixement de materials inorgànics sobre substrats inorgànics) la condició perquè hi hagi un bon creixement epitaxial és que hi hagi coincidència de xarxa entre el substrat i el material dipositat (*lattice matching* de menys del 4%). Quan les interaccions dominants són del tipus van der Waals i existeix ordre a llarg abast en el pla (*long range order*) el creixement epitaxial s'anomena epitàxia de van der Waals (o quasi-epitàxia) [30, 31]. La majoria de MMO tenen uns paràmetres de xarxa més grans que els dels substrats inorgànics utilitzats. Però, com que les interaccions amb el substrat són febles, la condició de *matching* es relaxa i s'obtenen estructures inconmensurables. Aquest tipus de creixement permet: (i) obtenir capes fines cristal·lines altament orientades, (ii) constituir la base d'una electrònica molecular sobre un suport de baix cost i, (iii) la preparació d'heteroestructures de diversos materials moleculars amb diferents propietats físiques.

## 1.4 Aplicacions dels MMO

Els materials orgànics presenten unes característiques generals que els fan especialment interessants per aplicacions tecnològiques. Es poden destacar:

- i) Diversificació i arquitectura molecular: enginyeria molecular.
- ii) Possibilitat d'arquitectures modulars: multicapes primes.
- iii) Biocompatibilitat: molts dels materials moleculars orgànics són biocompatibles i poden ser utilitzats per fabricar dispositius moleculars per implantar-los per exemple en l'organisme humà. També s'utilitzen actualment pel reconeixement molecular, per exemple d'enzims i proteïnes [32-34].
- iv) Les tècniques de preparació dels cristalls són econòmiques.
- v) El processat posterior és molt més fàcil que per molts inorgànics (es pot realitzar en condicions ambientals si es treballa amb molècules estables i poc reactives).

- vi) En general els MMO són mecànicament flexibles i compatibles amb substrats polimèrics (tot i que les interfases MMO/polímers encara estan poc estudiades).

Com a conseqüència de la possibilitat de manipular les propietats òptiques, magnètiques i electròniques dels MMO modificant l'estructura molecular dels constituents hi ha un enorme interès en aplicar-los en dispositius electrònics, sensors, *displays*, díodes, cel·les solars, làsers, FETs (*Field Effect Transistors*) i elements lògics [35-45] Algunes de les aplicacions de sals de CT són:

- i) Catàlisi i polimerització: algunes sals de CT poden actuar com a inductors o inhibidors del procés de polimerització de radicals [46].
- ii) Estudi de superfícies: per investigar algunes propietats superficials es pot utilitzar l'afinitat del TCNQ per capturar un electró. A la superfície d'alguns òxids metàl·lics existeixen centres de transferència electrònica, l'absorció del TCNQ en aquests centres es pot utilitzar per caracteritzar les propietats donadores electròniques d'aquests òxids metàl·lics [47].
- iii) Aplicacions en química analítica: els elèctrodes de sals de TCNQ són bons selectors en la determinació d'ions de  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{UO}^{2+}$ , etc. [48, 49]. Per una altra banda s'ha utilitzat el TCNQ en cromatografia en capa fina, així com en colorimetria en estudis de contaminació atmosfèrica i en l'anàlisi de precursors de radicals lliures, mercaptans, prolins, carburs aromàtics polinuclears, aminoàcids, etc. [50].
- iv) Sensors i biosensors: s'ha utilitzat el TTF-TCNQ en elèctrodes que actuen com a biosensors [51] de hipoxantina, glucosa, àcid làctic, àcid ascòrbic, paracetamol, àcid úric [52], fructosa, lactosa [53, 54], nicotina, fluorurs, colina [55]. També s'ha utilitzat el TTF-TCNQ per a la determinació de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [56] i com a element estabilitzador de capes conductores de poliacetilè per a la detecció de gasos:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  [57].

- v) Dispositius electrònics: les sals de CT presenten una baixa densitat ( $1.5-2.0 \text{ g/cm}^3$ ) comparada amb la del coure ( $9 \text{ g/cm}^3$ ) i la de les ceràmiques superconductores ( $7 \text{ g/cm}^3$ ) i una baixa generació calorífica. Aquestes característiques els fan candidats adequats per a la construcció de circuits electrònics d'alta densitat, el que permetrà una miniaturització dels dispositius. A la Fig. 1.1 es mostra una representació esquemàtica de l'evolució històrica en la recerca de dispositius electrònics orgànics [58].

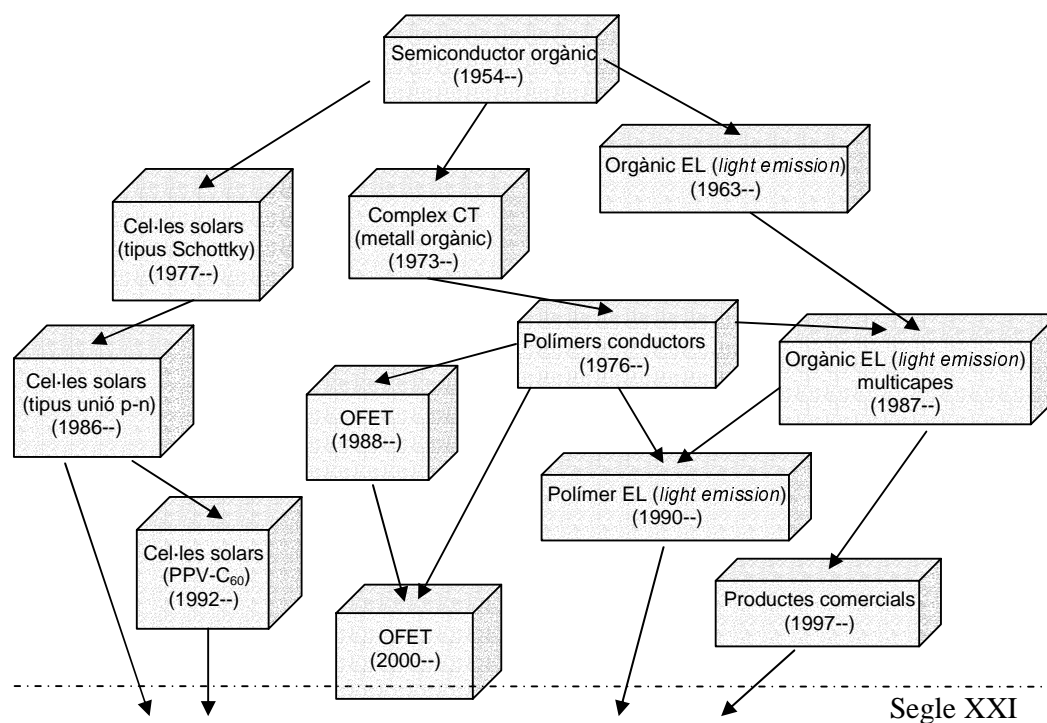


Fig. 1.1 Representació esquemàtica de l'evolució de l'electrònica orgànica [58].

Es poden destacar com a dispositius:

1. Commutadors elèctrics i dispositius de memòria: s'ha observat commutació fotoinduïda entre dos estats metaestables de resistència en capes fines de semiconductors de Cu-TCNQ [59]. Els compostos MC-TCNQ (MC, melamina cianurada) i BBDN-TCNQ (BBDN, bis(2-butè-2,3-ditiolat(2-)-s,s')-níquel) presenten estats elèctrics biestables a temperatura ambient amb un temps de commutació inferior a 100 ns, la qual cosa els fa potencialment aplicables per a la utilització de memòries ROM [46, 60, 61].

2. Condensadors electrolítics: la substitució del  $\text{MnO}_2$  en condensadors electrolítics per sals conductores permetria millorar el factor de dissipació o impedància a altes temperatures i baixes freqüències [62]. Existeix però, el problema de la temperatura de treball, ja que a temperatures relativament baixes les molècules es poden descomposar o transformar.
3. Dispositius FET, MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*). El comportament fotoelèctric i rectificador mostrat per aquests compostos els fan similars a les barreres convencionals Schottky o als dispositius MIS [63]. Els OFETs han estat estudiats àmpliament durant l'última dècada i s'ha aconseguit un gran progrés en la realització d'aquest tipus de dispositius. Per exemple, en OFETs de pentacè i oligòmers de tiofè s'ha trobat, recentment, que mostren una mobilitat de  $\sim 0.1\text{-}1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [64] mobilitats comparables a la del silici amorf hidrogenat ( $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). La majoria dels semiconductors orgànics estudiats són de tipus *p*, no obstant, recentment, han aparegut alguns articles on es descriuen semiconductors orgànics de tipus *n* [65-68]. Els OFETs basats en polímers conjugats, oligòmers o molècules aromàtiques es presenten com a una alternativa viable als sistemes inorgànics tradicionals. A causa de la relativa baixa mobilitat dels semiconductors orgànics, els OFETs no poden ser un rival en la fabricació de transistors basats en Si, Ge o GaAs, que presenten mobilitats superiors en tres o més ordres de magnitud [69]. Conseqüentment, els OFETs no són adequats per aplicacions on sigui necessari una elevada velocitat d'intercanvi. No obstant, s'ha demostrat que poden ser candidats competitius en aplicacions on sigui necessari flexibilitat estructural, baix cost i baixes temperatures de processat. A partir de l'any 2000 es va incrementar notablement l'expectativa de la utilització de MMO neutres en OFETs degut a que el Dr. J. H. Schön i col. van observar conductivitat en OFETs de pentacè [70]. En el mateix grup es va obtenir superconductivitat en MMO neutres per efecte camp [71]. Tots aquests resultats estan sota sospita degut al falsejament de les dades publicades sobre els superconductors orgànics [72].

## 1.5 Capes fines de MMO

Usualment la síntesi química dels MMO és complexa i, en general, s'obtenen com a cristalls aïllats en forma d'agulles mitjançant la tècnica de l'electrocristal·lització. Bona part de l'aplicabilitat dels materials moleculars orgànics passa per la seva obtenció en forma de capa fina, ja que es poden obtenir capes cristal·lines, altament orientades recobrint àrees grans i representen una alternativa per a l'obtenció de nous dispositius. Les capes fines de MMO es poden obtenir per OCVD (*Organic Chemical Vapor Deposition*, [73-75], PVD (*Physical Vapor Deposition*) [76-79], OVPD (*Organic Vapor Phase Deposition*) [80], OMBD (*Organic Molecular Beam Deposition*) [81-83], co-evaporació [84, 85], LB (*Langmuir-Blodgett*) [86], SAMs (*Self Assembled Monolayers*) [87, 88] i electrocristal·lització [89-91]. Recentment, s'ha descrit la preparació de monocristalls de MMO per electrocristal·lització confinada [92]. Una de les limitacions en la tècnica de l'electrocristal·lització confinada és la densitat del donador i de l'acceptor. Aquesta limitació es soluciona si s'utilitza un elèctrode sòlid (capa fina del compost molecular orgànic) on la densitat del donador és màxima i s'obté mitjançant l'evaporació tèrmica en alt buit [93].

El control de l'orientació preferencial, de la textura i de la morfologia de les capes fines de MMO és molt important i es pot portar a terme amb una selecció adequada del substrat i de la temperatura d'aquest, especialment en la preparació de capes fines de materials anisotròpics, per tal de definir la direcció de la propietat anisotròpica.

- [1] H. H. McCoy, W. C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 273 (1911)
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973)
- [3] Z. G. Soos, *Israel J. Chem.* **23**, 37 (1983)
- [4] J. Tanaka, C. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **126**, 121 (1985)
- [5] E. M. Conwell, “*Semiconductors and Semimetals*”, Ed E. M. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [6] H. Shrikawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *JCS Chem. Commun.* 578 (1977)
- [7] U. Sree, Y. Yamamoto, B. Deore, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Synth. Met.* **131**, 161 (2002)
- [8] C. M. A. Brett, C. Thiemann, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **538**, 215 (2002)
- [9] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41**, L95 (1980)
- [10] J. R. Ferraro, J. M. Williams, “*Introduction to Synthetic Electrical Conductors*”, Academic Press, Orlando (1987)
- [11] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 852 (1981)
- [12] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 301 (1986)
- [13] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, “*Organic Superconductors*”, Springer, Berlin (1998)
- [14] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 270 (1983)
- [15] U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, J. M. Williams, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, J. J. Novoa, M. H. Whangbo, *Physica C* **174**, 475 (1991)
- [16] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. Kartsovic, A. V. Zvarykina, L. I. Bubarov, *JETP Lett.* **39**, 12 (1984)
- [17] K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 1236 (1985)
- [18] V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Y. V. Sushko, I. F. Shchegolev, E. V. Yagubskii, *JEPT Lett.* **41**, 81 (1985)



- [19] M. Inokuchi, H. Tajima, A. Kobayashi, T. Ohta, H. Kuroda, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995)
- [20] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Daddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991)
- [21] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991)
- [22] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *Chem. Eur. J.* **5**, 2971 (1999)
- [23] P. Batail, K. Boubekur, M. Fourmigué, J. -C. Gabriel, *Chem. Mater.* **19**, 3005 (1998)
- [24] O. J. Dautel, M. Fourmigué, E. Canadell, *Chem. Eur. J.* **7**, 2635 (2001)
- [25] G. R. Desiraju, “*Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*”, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [26] J. D. Martin, E. Canadell, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Chem. Mater.* **5**, 1199 (1993)
- [27] C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **5**, 3689 (1999)
- [28] D. O. Cowan, M. D. Mays, T. J. Kistenmacher, T. O. Poehler, M. A. Beno, A. M. Kini, J. M. Williams, Y. Kwok, K. D. Carlson, L. Xiao, J. J. Novoa, M. H. Whangbo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 43 (1990)
- [29] Tesi doctoral, Marc Gener, “Estudi de l’estructura electrònica de materials de baixa dimensionalitat”, Universitat de Barcelona (2002)
- [30] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, Y. Zhang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **328**, 37 (1994)
- [31] Malgrat que el terme epitàxia de van der Waals s’utilitza comunament per interfases orgàniques-inorgàniques, seria més adequat utilitzar el terme coincidència de xarxes (*lattice coincidence*), ja que el terme epitàxia només es pot aplicar estrictament quan l’estructura cristal·lina del substrat es reproduïx en el material dipositat, fenomen que no ocorre en la majoria d’heteroestructures orgàniques-inorgàniques.
- [32] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, *Biosensors & Bioelectronics* **16**, 121 (2001)
- [33] J. L. L. Filho, P. C. Pandey, H. H. Weetall, *Biosensors & Bioelectronics* **11**, 719 (1996)

- [34] M. G. Loughran, J. M. Hall, A. P. F. Turner, V. L. Davidson, *Biosensors and Bioelectronics* **10**, 569 (1995)
- [35] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- [36] Y. Toda, H. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2315 (1996)
- [37] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **273**, 884 (1996)
- [38] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Org. Electron.* **2**, 1 (2001)
- [39] V. Bulovic', V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, S. R. Forrest, *Science* **279**, 553 (1998)
- [40] J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, *Synth. Met.* **127**, 210 (2002)
- [41] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos-Santos, J. L. Bredas, M. Loglund, W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999)
- [42] J. H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, *Synth. Met.* **115**, 177 (2000)
- [43] P. E. Burrows, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, J. Schwartz, P. Feuter, T. Buma, V. S. Bau, J. L. Forrest, *J. Cryst. Growth* **156**, 91 (1995)
- [44] M. Pomerantz, A. Aviram, R. A. McCorkle, L. Li, A. G. Schrott, *Science* **255**, 1115 (1992)
- [45] W. J. Pietro, *Adv. Mater.* **6**, 239 (1994)
- [46] S. Flandrois, L. Alcázar, "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids", Ed. L. Alcácer, D. Reidel Publ. Co., New York (1980)
- [47] H. Hosaka, N. Kawashima, K. Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2616 (1971)
- [48] M. Sharp, *Anal. Chim. Acta* **85**, 17 (1976)
- [49] L. Alcázar, M. R. Barbosa, R. A. Almeida, M. F. Marzagao, *Rev. Port. Quim.* **15**, 192 (1973)
- [50] E. Sawicki, C. R. Engel, W. C. Elbert, *Talanta* **14**, 1169 (1967)
- [51] G. F. Khan, *Biosensors & Bioelectronics* **11**, 1221 (1996)
- [52] P. C. Pandey, R. W. Aston, H. H. Weetall, *Bioelectronics* **10**, 669 (1995)
- [53] A. Begum, E. Kobatake, T. Suzawa, Y. Ikariyama, M. Aizawa, *Anal. Chim. Acta* **280**, 31 (1993)
- [54] Y. Sekine, E. A. H. Hall, *Biosensors & Bioelectronics* **13**, 995 (1998)
- [55] P. C. Pandey, C. Tran Minh, F. Lantreibecq, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **31**, 145 (1991)

- 
- [56] Q. -S. Li, B. -C. Ye, B. -X. Liu, J. -J. Zhong, *Biosensors and Bioelectronics* **14**, 327 (1999)
- [57] C. Jouve, D. Jullien, B. Remaki, *Sens. Actuators B* **B28**, 75 (1975)
- [58] T. Tsutsui, K. Fujita, *Adv. Mater.* **14**, 949 (2002)
- [59] E. M. Engler, F. B. Kaufman, B. A. Scott, *Ger. Offen.* **2**, 627, 828 [*Chem. Abstr.* **86**, 188, 744c (1977)]
- [60] W. Xu, G. R. Chen, R. J. Li, Z. Y. Hua, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2241 (1995)
- [61] Z. Y. Hua, G. R. Chen. W. Xu, D. Y. Chen, *Applied Surface Science* **169-170**, 447 (2001)
- [62] Y. Itoh, S. Yoshimura, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1128 (1979)
- [63] A. R. Brown, D. W. Leeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.* **66**, 257 (1994)
- [64] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
- [65] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 121 (1995)
- [66] J. G. Liquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11331 (1996)
- [67] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, *J. Appl. Phys.* **81**, 6804 (1997)
- [68] H. Fuchicami, A. Tsamura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1372 (1993)
- [69] Y. Taur, T. H. Ning, “*Fundamentals of Modern VLSI Devices*”, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [70] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.* **1**, 57 (2000)
- [71] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **408**, 549 (2000)
- [72] Informe de la revisió dels resultats obtinguts pel Dr. J. H. Schön i col. [http://www.lucent.com/news\\_events/pdf/researchreview.pdf](http://www.lucent.com/news_events/pdf/researchreview.pdf)
- [73] D. de Caro, M. Basso-Bert, J. Sakah, H. Casellas, J. P. Legros, L. Valade, P. Cassoux, *Chem. Mater.* **12**, 587 (2000)
- [74] A. Figueras, J. Caro, J. Fraxedas, V. Laukhin, *Synth. Met.* **102**, 1607 (1999)
- [75] D. de Caro, J. Sakah, M. Basso-Bert, C. Faulmann, J. -P. Legros, T. Ondarçuhu, J. Joachim, L. Ariès, L. Valade, P. Cassoux, *C. R. Chim.* **3**, 675 (2000)
- [76] P. Chandhari, B. Scott, R. Laibowitz, Y. Tomkiewich, J. Torrance, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 439 (1974)
- [77] T. H. Chen, B. H. Schetchman, *Thin Solid Films* **30**, 173 (1975)

- [78] W. Vollmann, W. Berger, C. Hamann, L. Libera, *Thin Solid Films* **111**, 7 (1984)
- [79] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2517 (1998)
- [80] M. Baldo, M. Deutsch, P. Burrows, H. Gossenberger, M. Gerstenberg, V. Ban, S. Forrest, *Adv. Mater.* **10**, 1505 (1998)
- [81] A. Koma, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **30**, 129 (1995)
- [82] A. Borghesi, A. Sassella, R. Tubino, S. Destri, W. Porzio, *Adv. Mater.* **10**, 931 (1998)
- [83] S. Prato, L. Floreano, D. Cvetko, V. DeRenzi, A. Morgante, S. Modesti, F. Biscarini, R. Zamboni, C. Taliani, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7788 (1999)
- [84] M. Yudasaka, K. Hironaga, H. Yamochi, G. Saito, *J. Appl. Phys.* **70**, 3501 (1991)
- [85] T. Nakayama, A. Miura, M. Azuma, *J. Cryst. Growth* **115**, 831 (1991)
- [86] H. -S. Wang, Y. Ozaki, *Langmuir* **16**, 7070 (2000)
- [87] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. -T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989).
- [88] A. H. Schäfer, C. Seidel, L. Chi, H. Fuchs, *Adv. Mater.* **10**, 839 (1998)
- [89] A. C. Hillier, M. D. Ward, *Science* **263**, 1261 (1994)
- [90] A. C. Hillier, J. H. Schott, M. D. Ward, *Adv. Mater.* **7**, 409 (1995)
- [91] J. A. Last, M. D. Ward, *Adv. Mater.* **8**, 730 (1996)
- [92] A. Deluzet, S. Perruchas, H. Bengel, P. Batail, S. Molas, J. Fraxedas, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 123 (2002)
- [93] Tesi doctoral, A. Deluzet, "Polymorphisme et Interface organique-inorganique en sciences des matériaux", Universitat de Nantes (2000)

## 2. SISTEMA EXPERIMENTAL

### 2.1 Tècnica d'obtenció de capes fines: evaporació tèrmica en alt buit

L'evaporació tèrmica en buit és una de les tècniques físiques més senzilles i més utilitzades per a l'obtenció de dipòsits en forma de capa fina. Consisteix en el transport en fase gas dels àtoms, molècules o agregats dels components que formaran el dipòsit des d'una o més fonts cap a la superfície del substrat situat en una cambra sotmesa a alt buit ( $\sim 10^{-6}$  mbar) o ultra alt buit ( $< 10^{-8}$  mbar).

L'estructura cristal·lina, l'orientació molecular respecte el substrat i la morfologia de la superfície de les capes obtingudes per evaporació depenen fortament de les condicions experimentals com són: la pressió residual ( $p$ ), el flux d'evaporació, les temperatures de l'evaporador ( $T_{\text{evap}}$ ), del substrat ( $T_{\text{S}}$ ) i de recuit ( $T_{\text{rec}}$ ), la naturalesa química i física del substrat, etc.<sup>†</sup> Aquest fet fa que l'estudi teòric de les interaccions que dominen en el creixement de les capes fines sigui molt difícil de realitzar, ja que molts factors que afecten al tipus de creixement difícilment poden ser modelitzats. Idealment, el control de les condicions d'evaporació hauria de permetre l'obtenció de capes fines d'un material amb una estructura cristal·lina i orientació determinades, però això no és sempre possible, ja que les condicions òptimes poden ser difícilment assolibles experimentalment. En aquest treball es mostraran exemples on alguns dels materials dipositats presenten una elevada cristal·linitat i d'altres són amorfs en funció de les condicions experimentals utilitzades.

Un dels requisits importants de l'evaporació és la utilització de baixes pressions residuals  $p$ , degut principalment a dues raons:

- i) el recorregut lliure mitjà  $\lambda$ , de les molècules o àtoms evaporats, és aproximadament proporcional a l'invers de la pressió ( $\lambda \sim p^{-1}$ ) [1]. Per  $\lambda$  de l'ordre de cm (distàncies típiques entre la font d'evaporació i el substrat),  $p \sim 10^{-6}$  mbar. Així el substrat rep un flux d'evaporació on no hi ha hagut, en mitjana, xocs interatòmics o intermoleculars (*scattering*). Per tant, les espècies evaporades viatjaran idealment en línia recta des de la font d'evaporació fins al substrat. Això permet augmentar l'eficàcia del dipòsit i la seva uniformitat podent modelitzar la distribució espacial del flux d'evaporació mitjançant lleis geomètriques [2].

<sup>†</sup> Tots aquests paràmetres constitueixen el que en anglès s'anomena *parameter space*.

- ii) el ritme d'evaporació atòmic o molecular per unitat d'àrea ( $\Gamma$ ) d'un material ve determinat per l'expressió [3]:

$$\Gamma = \alpha_e \frac{p_e - p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{molec. cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}, \quad (2.1)$$

on l' $\alpha_e$  és el coeficient d'evaporació,  $p_e$  és la pressió de vapor d'equilibri del material, que és funció de la temperatura,  $m$  la massa atòmica o molecular,  $k_B$  la constant de Boltzmann i  $T$  la temperatura del sistema. Per aconseguir ritmes d'evaporació elevats és necessari per una banda augmentar  $T$ , ja que  $p_e$  augmenta amb la temperatura, i per una altra banda utilitzar  $p$  baixes (idealment  $p_e \gg p$ ).

L'evaporació es pot dur a terme mitjançant diferents mètodes, que s'indiquen a continuació, no obstant, per a molts materials existeix només una tècnica d'evaporació òptima:

- escalfament tèrmic directe: mitjançant l'aplicació d'un corrent elèctric a través del material (limitat a metalls, aliatges metàl·lics i semiconductors).
- escalfament tèrmic indirecte: el material a evaporar està a l'interior d'un gresol que s'escalfa mitjançant un element calefactor (normalment un filament) pel qual circula un corrent elèctric. També es pot escalfar mitjançant el bombardeig d'electrons dirigit al gresol, en aquest cas necessàriament metàl·lic, que conté el material a evaporar.
- altres mètodes: ablació làser [4], radiofreqüència [3], *sputtering* [5], etc..

La gran majoria de compostos orgànics moleculars són aïllants, tenen una pressió de vapor que pot ser elevada i uns punts de fusió al voltant dels 500 K. Per tant, el mètode d'escalfament tèrmic més adequat és l'indirecte.

## 2.2 Etapes de l'evaporació tèrmica en alt buit

La deposició per evaporació tèrmica en alt buit es pot dividir en dues etapes: i) trànsit de les espècies en fase vapor fins al substrat i, ii) condensació de les espècies en fase vapor sobre el substrat.

i) trànsit de les espècies en fase vapor fins al substrat:

Podríem definir aquesta etapa com la suma de dos processos: un primer procés on es produeix la transició dels àtoms, agregats o molècules del gresol de la fase condensada a la fase vapor (sublimació), i un segon procés on els àtoms, agregats o molècules, ja en fase vapor, viatgen fins a la superfície del substrat. Els paràmetres fonamentals que intervenen en aquesta etapa són:

1. Ritme d'evaporació  $\Gamma$  (definit anteriorment).
2. Velocitat d'evaporació: les molècules en estat gasós segueixen una distribució de velocitats del tipus Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{dN/dc}{N} = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right), \quad (2.2)$$

on la  $m$  és la massa molecular,  $k_B$  és la constant de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $N$  el nombre total de molècules a la distribució,  $v$  la velocitat molecular i  $dN/dc$  l'increment del nombre de molècules  $dN$  en un increment de velocitat  $dc$  [6].

3. Distribució espacial de les molècules que s'evaporen. Per tal d'obtenir capes fines el més uniforme possible és necessari conèixer la distribució direccional de les espècies que s'evaporen, i aquesta depèn de la font utilitzada. En general, la distribució de la massa emesa per una font d'evaporació en funció de l'angle sòlid  $\omega$ ,  $dm/d\omega$ , té una forma lobulada i es pot expressar com:

$$\frac{dm}{d\omega} = m \cos^n \alpha, \quad (2.3)$$

on  $\alpha$  és l'angle entre la direcció de l'àtom, agregat o molècula emesa i l'eix de simetria de la font d'evaporació, i  $n$  determina la forma de la font d'evaporació [2].

El segon procés d'aquesta etapa consisteix en el trànsit dels àtoms, agregats o molècules en fase vapor des de la font d'evaporació fins a la superfície del substrat. Idealment, a  $p \sim 10^{-6}$  mbar, els àtoms, agregats o molècules viatgen cap al substrat sense

interaccionar amb el gas residual, com s'ha discutit anteriorment. A la realitat, però, ocorren estadísticament col·lisions amb els àtoms del gas residual. Les conseqüències d'aquestes col·lisions són canvis en la direcció i la velocitat de les espècies en fase vapor que poden afectar al gruix i a la homogeneïtat del dipòsit [3].

ii) condensació de la fase vapor sobre el substrat:

La condensació dels àtoms, agregats o molècules a partir de la fase vapor sobre una superfície sòlida involucra diferents tipus de processos: adsorció, difusió, desorció, nucleació i creixement. Els paràmetres més importants en aquest procés són: la naturalesa química i morfològica de la superfície del substrat, la temperatura del substrat ( $T_S$ ) i el grau de sobresaturació del vapor que arriba a la superfície del substrat. Els àtoms, agregats o molècules arriben a la superfície del substrat, hi resten durant un cert temps (temps de residència  $\tau$ ) i tenen una certa mobilitat [7].  $\tau \propto T_S^{-1}$  així com a la intensitat de les interaccions molècula-substrat [7]. Si per  $t > \tau$  els àtoms, agregats o molècules no s'adsorbeixen, llavors són desorbits de la superfície del substrat tornant a la fase vapor. Les espècies adsorbides interaccionen entre elles formant nuclis de creixement, els quals es formen preferencialment als defectes (esglaons) [8]. La incorporació d'àtoms, agregats o molècules als nuclis estables es produeix per difusió [9]. Les capes contínues es formen per coalescència de nuclis.

La formació d'una capa fina condensada a la superfície d'un substrat és generalment un procés irreversible. En el cas dels materials moleculars en alt buit, el material ja dipositat sublima, ja que la pressió de vapor pot ser alta i a causa de la relativament gran interfase capa-buit<sup>†</sup> podent arribar a perdre una part important de la massa condensada a la superfície.

## 2.3 Equip d'evaporació

En l'obtenció de capes fines de MMO apareixen potencialment dues grans dificultats que es poden resumir en [10]:

---

<sup>†</sup> Com es demostrarà en els capítols següents, les capes de MMO són policristal·lines (creixement tipus Vollmer-Weber), la qual cosa fa que l'àrea de la capa sigui molt més gran que si el creixement fos del tipus capa a capa (Frank-van der Merve).



- i) en general es disposa de poca quantitat de material per evaporar (pocs mg), ja que la síntesi d'aquests compostos pot ser molt complexa, i el seu rendiment és, en general, reduït. Per tant, és necessari disposar d'un sistema d'evaporació especialment dissenyat per evaporar petites quantitats ( $< 1\text{-}5$  mg) i optimitzar al màxim l'eficiència de la deposició.
- ii) alguns dels MMO que s'utilitzen per preparar les capes fines tenen pressions de vapor molt elevades, en alguns casos, fins i tot, a temperatura ambient no és possible obtenir dipòsit sobre el substrat. Per tant és necessari disposar d'un sistema en el qual es puguin realitzar dipòsits a baixa temperatura (per exemple  $\sim 273$  K), per tal de condensar el material sobre el substrat.

A partir de l'experiència del nostre grup en el disseny d'equips d'evaporació tèrmica en alt buit [10, 11] s'han dissenyat i construït dos equips per l'obtenció de MMO (Fig. 2.1 i 2.2). Els equips es componen de:

- i) sistema de bombeig: aquest està format per una bomba primària i una turbomolecular (TMP). En el cas de l'equip de la Fig. 2.1, la TMP de 30  $\ell/s$  associada a una bomba primària de membrana permet arribar a un buit de treball de  $\sim 10^{-6}\text{-}10^{-7}$  mbar i a l'equip de la Fig. 2.2 s'assoleix un buit de  $\sim 10^{-8}\text{-}10^{-9}$  mbar amb una TMP de 60  $\ell/s$  i una bomba primària rotatòria.
- ii) sistema d'evaporació: en els dos equips totes les peces modulars que constitueixen el cos central de les càmeres són comercials (acer inoxidable del tipus 304). L'evaporador és un sistema simple amb un únic gresol, ja que s'han evaporat principalment espècies monomoleculars (Fig. 2.3). Els gresols utilitzats són de coure amb una longitud de  $\sim 15$  mm, amb una tapa d'acer inoxidable amb un orifici central d'1 ó 1.5 mm de diàmetre per on surt el vapor. El sistema calefactor consisteix en un filament de Cr-Ni enrotllat al voltant d'un cilindre d'alumini on s'introdueix el gresol i que permet arribar a temperatures de  $\sim 600$  K. El filament calefactor i el cilindre estan aïllats mitjançant peces d'alúmina. Per tal de mesurar la temperatura de l'evaporador s'utilitza un termoparell tipus E (el més sensible en el

rang de temperatures de 300-600 K) situat a la vora de la tapa del gresol. Un *shutter* d'acer inoxidable permet aturar el flux de partícules cap al substrat.

L'equip de la Fig. 2.1 està format per peces modulars de 40 mm de diàmetre interior (DN40CF). L'evaporador és de fàcil instal·lació i extracció. El manipulador té un orifici central exterior que possibilita el refredament dels substrats (introduint-hi gel o líquids refrigerants) o l'escalfament (mitjançant una resistència elèctrica aïllada).

L'equip de la Fig. 2.2 pot fer servir un o dos evaporadors. La càmera d'evaporació és de 100 mm de diàmetre interior (DN100CF) permetent treballar amb substrats de dimensions majors que no en l'equip de la Fig. 2.1. Els substrats amb diàmetres inferiors a 40 mm es poden introduir a la cambra d'evaporació mitjançant un *fast-entry lock* (DN40CF) amb l'avantatge de que no s'ha de trencar el buit. També s'ha utilitzat un manipulador micromètric que permet modificar la distància substrat-evaporador per tal d'optimitzar el dipòsit.

- i) monitors de control: Per mesurar la pressió residual  $p$  s'utilitzen vacuòmetres del tipus Bayard-Alpert (Fig. 2.1) i Penning (Fig. 2.2). L'escalfament del gresol es porta a terme amb una font de tensió aplicant una tensió contínua al filament. La lectura de la temperatura del gresol es fa amb un Eurotherm 906. El registre de la temperatura del gresol i de la pressió total a l'interior de la cambra d'evaporació en funció del temps es porta a terme mitjançant una targeta d'adquisició de dades (convertidor digital analògic) instal·lada a un PC i amb un programa de control de sistemes HPVEE 3.2 [11].

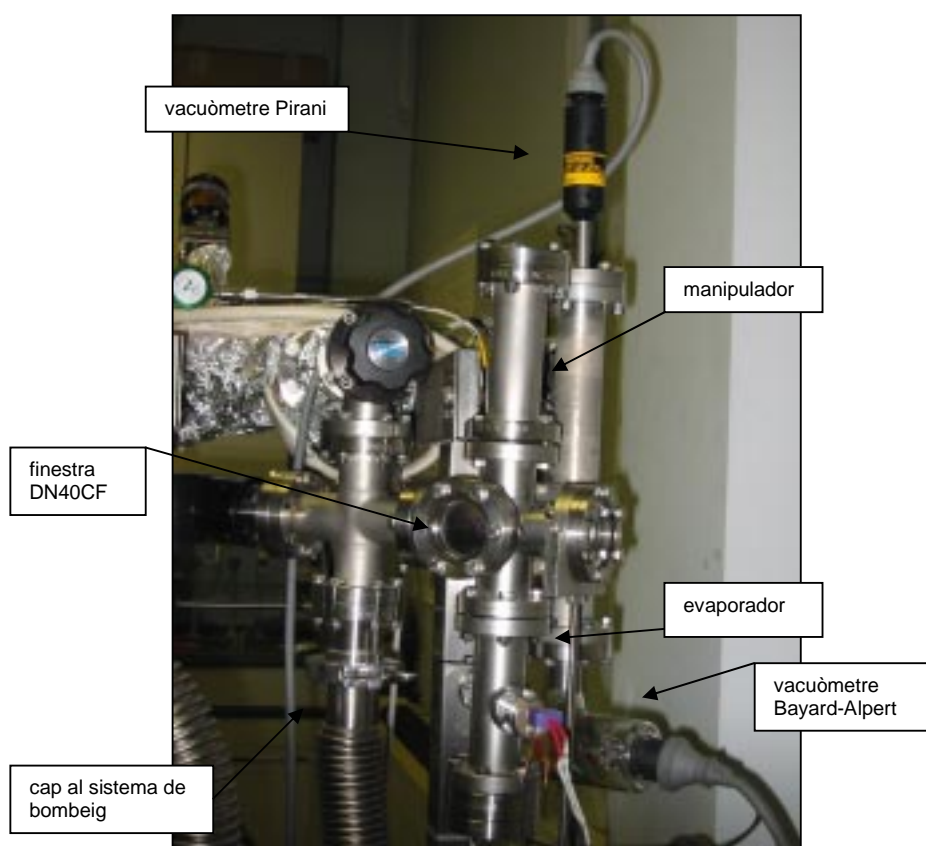


Fig. 2.1 Equip 1 d'evaporació tèrmica.

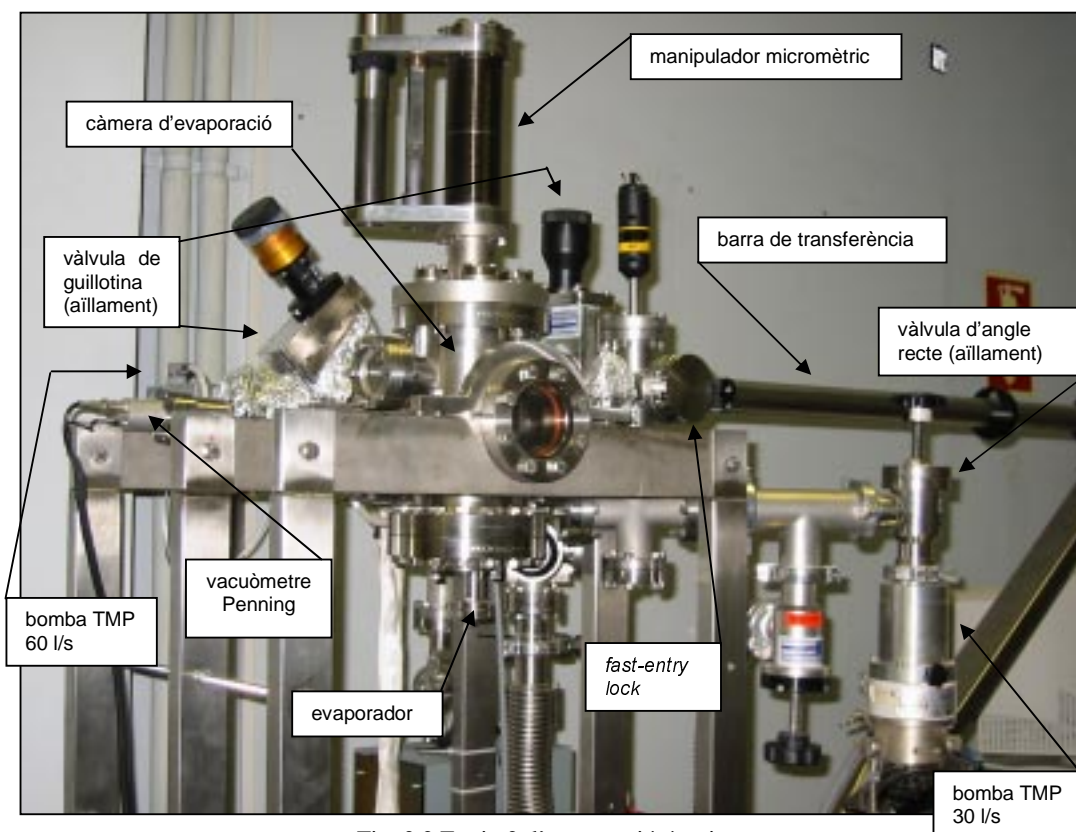


Fig. 2.2 Equip 2 d'evaporació tèrmica.

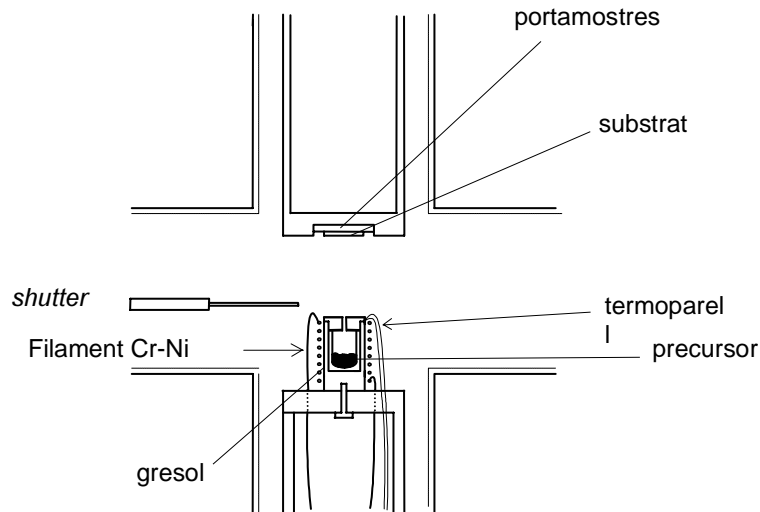


Fig. 2.3. Esquema del sistema d'evaporació.

## 2.4 Metodologia

Per tal d'obtenir capes fines de MMO es segueixen unes determinades etapes: primerament es col·loquen a l'interior de la càmera d'evaporació els substrats enganxats al portamostres, generalment amb pintura de plata, i el gresol carregat amb el precursor que s'utilitzarà. L'àrea efectiva d'evaporació és de  $\sim 300 \text{ mm}^2$ . Com que els substrats tenen unes dimensions, normalment de  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , s'aprofita per obtenir diverses mostres, la qual cosa permet portar a terme estudis sistemàtics, amb diverses tècniques, de mostres realitzades en les mateixes condicions. Immediatament després es tanca el sistema i es procedeix a fer el buit. Un cop arribat al buit desitjat es refreden o s'escalfen els substrats si és necessari. En una segona etapa, quan el buit de treball i la temperatura dels substrats estan estabilitzats, es comença a escalfar el gresol amb una rampa de temperatures determinada (típicament de  $\sim 2 \text{ K/min}$ ) fins a la temperatura de sublimació del precursor. Durant tot el procés d'escalfament del gresol el *shutter* està obert. Aquesta metodologia de treball no és la convencional, ja que el ritme d'evaporació no és constant. Hem adoptat aquesta sistemàtica perquè s'ha constatat que així s'obtenen capes fines cristal·lines altament orientades. Amb el programa HPVEE 3.2 es van adquirir les dades de pressió i temperatura en funció del temps (Fig. 2.4). La dependència de la pressió en funció del temps permet distingir tres zones: (zona I) on hi

ha un lleuger augment gradual de la pressió amb la temperatura degut bàsicament a la desorció del vapor d'aigua de les parets de l'equip d'evaporació, (zona II) on hi ha un augment considerable de la pressió, que és quan comença l'evaporació efectiva del material, i (zona III) on la pressió disminueix, el gresol va evaporant de manera contínua el material sobre un fons de vapor d'aigua provenint de l'interior del sistema de buit. A la Fig. 2.4 s'observa clarament que el ritme d'evaporació no és constant.

Finalment, quan es decideix aturar l'evaporació, es col·loca el *shutter* a sobre del gresol per tal d'aturar el flux de material cap al substrat. Es tanquen les vàlvules d'aïllament, s'introdueix sobrepressió de nitrogen a la càmera per tal d'evitar que sublimin les capes en alt buit, per poder realitzar un recuit *in situ* posterior a la deposició (durant ~ dues hores) i per evitar que entri aire directament al sistema en exposar el sistema d'evaporació a pressió atmosfèrica. Es paren les bombes de buit i un cop els substrats es troben a temperatura ambient, si s'ha realitzat algun tractament tèrmic, i quan la temperatura del gresol és  $< 310$  K per evitar la oxidació d'aquest, es poden extreure les mostres de l'equip d'evaporació. Es realitza una primera anàlisi de la morfologia de les capes mitjançant microscòpia òptica i posteriorment s'analitzen les capes utilitzant les tècniques que es descriuran a l'apartat 2.6.

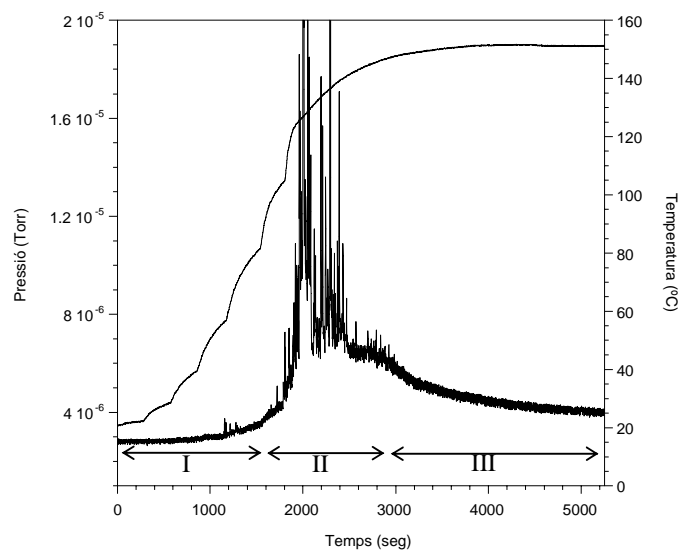


Fig. 2.4. Representació de la pressió i temperatura en funció del temps durant l'evaporació d'un MMO.

## 2.5 Precursors i substrats

### 2.5.1 Precursors

La majoria de capes fines que s'han obtingut per evaporació tèrmica en alt buit han utilitzat precursors monomoleculars derivats del TXF, on  $X = \text{Se}$  ó  $\text{S}$  (tetraselenfulvalè (TSF), tetratiafulvalè (TTF)) (Fig. 2.5).

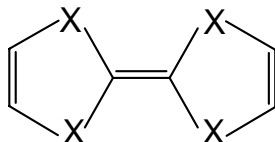
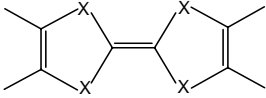
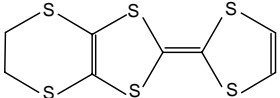
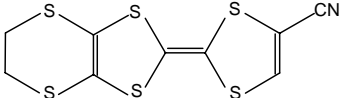
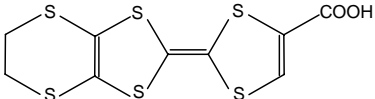
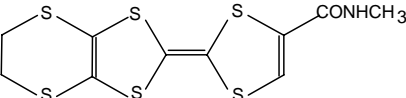


Fig. 2.5 Molècula de TXF

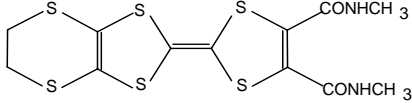
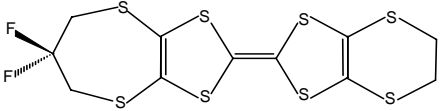
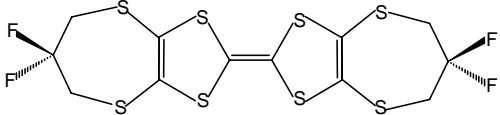
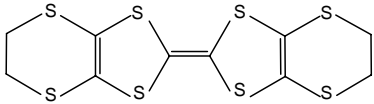
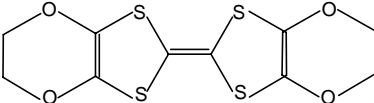
La molècula de TXF és una molècula  $\pi$  donadora que forma sals de CT amb molècules acceptores, per exemple el TCNQ, donant compostos orgànics que tenen propietats conductores, semiconductoras o superconductoras [12]. Les propietats importants que fan del TTF un bon donador d'electrons  $\pi$  es poden resumir en: (i) l'oxidació del TTF a les espècies radicalàries catióniques i dicatióniques es dona seqüencialment i reversiblement a un potencial accessible utilitzant solvents orgànics (pel TTF no substituït els potencials d'oxidació són:  $E_1 = + 0.34$  i  $E_2 = + 0.78$  V en front a  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  en  $\text{MeCN}$ ), ja que presenten una gran estabilitat a causa de l'elevada deslocalització electrònica en el sistema fulvalènic i a la presència d'àtoms de sofre que són fortament polaritzables [13], (ii) els potencials d'oxidació de la molècula poden ser modificats amb la incorporació dels substituents apropiats, (iii) els derivats del TTF i els respectius cations radicalàris formen dímers, apilaments 1D ó 2D altament orientats, estabilitzats per les interaccions intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  i sofre-sofre [14], i (iv) el TTF és estable en front a transformacions sintètiques, tot i que és important evitar condicions fortament àcides i els agents oxidants. En un principi, es van descuidar els aspectes macromoleculares de la química del TTF perquè era difícil sintetitzar derivats funcionalitzats del TTF en quantitats raonables [13]. Aquesta barrera sintètica del TTF s'ha superat recentment gràcies a: (i) el TTF es pot sintetitzar en quantitats grans ( $> 20\text{g}$ ) [15], (ii) s'ha optimitzat la metodologia que involucra la substitució electrofílica del TTF-Li que permet sintetitzar derivats mono-substituits del TTF [16, 17], i (iii) s'ha millorat la química selectiva de protecció/desprotecció dels grups

tiolats desenvolupada primerament per Becher i col. [18, 19] per obtenir quantitats multi-gram de derivats funcionalitzats del TTF. La funcionalització química del TTF permet correlacionar les propietats electròniques col·lectives de les seves sals CT amb les característiques estructurals, permeten així manipular l'estructura i les propietats físiques dels seus compostos [20].

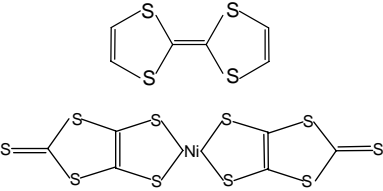
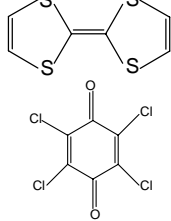
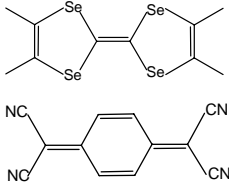
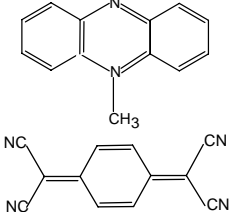
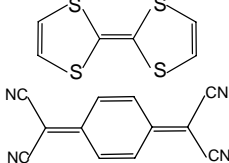
Tots els precursors monomoleculars funcionalitzats derivats del TXF que s'han utilitzat per obtenir capes fines de MMO es poden esquematitzar segons la fórmula  $F_2 \cdots F_1\text{-TXF-F}_1' \cdots F_2'$  on  $X = S$  ó  $Se$ ,  $F_1$  indica el radical i  $F_2$  el substituïent del grup radical (Taula 2.1). Un altre tipus de precursors que s'han utilitzat són sals CT. S'han utilitzat cinc tipus de sals diferents, en tres casos la molècula donadora és el TTF i varia la molècula acceptora, i en els altres dos casos la molècula acceptora és el TCNQ i s'ha variat la molècula donadora (Taula 2.2).

<p style="text-align: center;"><b>TMTXF</b></p> <p style="text-align: center;">(tetrametil-tetratiafulvalè (TMTTF), tetrametil-tetraselenfulvalè (TMTSF))</p>		<p>X = S, Se F<sub>1</sub>=F<sub>1</sub>' = (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>)</p>	<p>[21, 22]</p>
<p style="text-align: center;"><b>EDT-TTF</b></p> <p style="text-align: center;">(6,7-etilendiotetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub> = etilenditio F<sub>1</sub>' = (H, H)</p>	<p>[23]</p>
<p style="text-align: center;"><b>EDT-TTF-CN</b></p> <p style="text-align: center;">(6, 7-etilenditio-2-ciano-tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub> = etilenditio F<sub>1</sub>' = (CN, H)</p>	<p>[24]</p>
<p style="text-align: center;"><b>EDT-TTF-COOH</b></p> <p style="text-align: center;">(àcid 4-(4',5'-etilendiotetratiafulvalenil) carboxílic)</p>		<p>F<sub>1</sub> = etilenditio F<sub>1</sub>' = (COOH, H)</p>	<p>[24]</p>
<p style="text-align: center;"><b>EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub></b></p> <p style="text-align: center;">(6,7-etilenditio-2-metilamida-tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub> = etilenditio F<sub>1</sub>' = (CONHCH<sub>3</sub>, H)</p>	<p>[24]</p>



<p align="center"><b>EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> (6,7-etilenditio-2,3-dimetilamida-tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub>= etilenditio F<sub>1</sub>'= (CONHCH<sub>3</sub>, CONHCH<sub>3</sub>)</p>	<p align="right">[24]</p>
<p align="center"><b>F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF</b> (2,3-difluoropropilenditio)-6, 7-(etilenditio)-tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub>= propilenditio F<sub>2</sub>=(F, F) F<sub>1</sub>'= etilenditio</p>	<p align="right">[25]</p>
<p align="center"><b>F<sub>4</sub>-BPDT-EDT-TTF</b> (tetrafluoro-bis(propilenditio)-tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub>= F<sub>1</sub>'=propilenditio F<sub>2</sub>= F<sub>2</sub>'= (F, F)</p>	<p align="right">[25]</p>
<p align="center"><b>BEDT-TTF</b> (bis(etilenditio)tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub>= F<sub>1</sub>'= etilenditio</p>	<p align="right">[26]</p>
<p align="center"><b>BEDO-TTF</b> (bis(etilendioxo)tetratiafulvalè)</p>		<p>F<sub>1</sub>=F<sub>1</sub>'= etilendioxo</p>	<p align="right">[27]</p>

Taula 2.1 Precursors monomoleculars funcionalitzats derivats del TTF.

<b>TTF-Ni(dmit)<sub>2</sub></b>		[28]
<b>TTF-CA</b>		[29]
<b>TMTSF-TCNQ</b>		[30]
<b>NMP-TCNQ</b>		[31]
<b>TTF-TCNQ</b>		[32]

Taula 2.2 Precursors en forma de sals derivades del TTF i del TCNQ. (dmit): 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolat, CA: cloranil i NMP: N-metilphenazinium.

La gran majoria dels precursors utilitzats en l'obtenció de les capes fines de MMO han estat sintetitzats al *Laboratoire des Sciences Moléculaires aux Interfaces* (CNRS), a Nantes, França (Drs. P. Batail i M. Fourmigué) excepte el TMTSF que ha estat sintetitzat al *Laboratoire de Physique des Solides* (CNRS), a Orsay, França i el Ni(dmit)<sub>2</sub> i TTF-[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> que han estat sintetitzats al *Laboratoire de Chimie de Coordination* associat a la Universitat Paul Sabatier a Toulouse, França.

A l'annex E es mostren les estructures cristal·lines de tots els precursors utilitzats en l'obtenció de les capes fines.

### 2.5.2 Substrats

Els substrats utilitzats han estat els següents:

- i) **halurs alcalins:** monocristalls comercials de *Korth Kristalle GmbH*, Kiel, Alemanya, de KCl, KBr i NaCl. Les superfícies, cares (100), s'obtenen clivant els cristalls a l'aire. Les dimensions dels substrats han oscil·lat entre 1.5-5.0 mm × 3.5-5.0 mm × 1-3 mm.
- ii) **vidre:** cobreobjectes de microscòpia òptica formats per borosilicats amb un baix contingut d'elements alcalins. Les dimensions utilitzades han estat habitualment de 5 mm × 5 mm × 0.2 mm.
- iii) **LB:** els substrats del tipus LB han estat preparats pel Dr. D. R. Talham del Departament de Química de la Universitat de Florida, Gainesville (USA). La tècnica LB [33, 34] consisteix en la preparació de multicapes moleculars sobre un suport sòlid a partir de monocapes moleculars prèviament ordenades en una subfase líquida. Aquesta tècnica s'utilitza per preparar capes primes de MMO que presenten una naturalesa amfifílica. L'avantatge que presenta aquest tipus de substrat en front els substrats inorgànics tradicionals és la seva gran versatilitat química, ja que es pot modificar la naturalesa química de la seva superfície. S'han utilitzat quatre tipus de substrats del tipus LB:

- *BaAA* (capa d'icosanoat de bari dipositada sobre un substrat de silici)
- *OTS* (capa d'octadesiltriclorosilà sobre un substrat de silici)
- *OPA-La-OPA* (quatre bicapes d'àcid octadesilfosfonat de lantà dipositades sobre un substrat de silici on prèviament s'ha dipositat una capa d'OTS per tal de fer-la hidrofòbica)
- *EDT-LB* (bicapa de fosfonat de lantà acabada amb una molècula d'EDT-TTF dipositada sobre un substrat de silici on s'ha dipositat prèviament una monocapa d'OTS)

Tots aquests substrats, excepte l'EDT-LB, tenen com a grup terminal un grup metil.

- iv) **SAMs:** aquests tipus de substrats tenen, a l'igual que els substrats de tipus LB, la possibilitat de ser modificats químicament. En aquest cas, sobre un substrat de vidre s'ha dipositat una capa nanomètrica d'or per evaporació tèrmica en buit, i, posteriorment una capa d'alquantiol mitjançant la immersió del substrat recobert d'or en una solució del tipus (R-SH) on R és un alcà:  $(CH_2)_n$ . Aquests substrats ( $n = 12$ ) han estat preparats per les Dres. E. Barrena i C. Ocal del *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid* (CSIC) [35].
- v)  **$Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  i  $SiO_2$ :** s'han utilitzat aquests tipus de substrats, degut a que són els aïllants més utilitzats en transistors d'efecte de camp (FETs). Les dimensions dels substrats han estat d'aproximadament  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ . Els substrats de  $Si_3N_4$  i  $Al_2O_3$  estan formats per *sputtering* sobre substrats de  $SiO_x$  i han estat preparats al *Laboratoire de Physique des Solides*, a Orsay, França. Els substrats de  $SiO_2$  s'han obtingut tèrmicament ( $\sim 100\text{ nm}$  de gruix) a l'*Institut de Microelectrònica de Barcelona* (CSIC).

## 2.6 Tècniques de Caracterització

En aquest apartat s'expliquen les tècniques més usuals per caracteritzar les capes fines de MMO. A part d'aquestes tècniques també se n'han utilitzat d'altres de més específiques que es descriuran en els capítols corresponents.

### 2.6.1 Microscòpia Òptica

L'estudi de la morfologia superficial mitjançant microscòpia òptica s'utilitza com a caracterització de rutina de la qualitat de les mostres dipositades. Un dels microscopis utilitzats és un Nikon Optiphlot-M que permet l'observació de les mostres fins a 400 augments amb llum polaritzada. L'altre microscopi utilitzat és un Olympus BH-2 amb una càmera de vídeo JVC acoblada al microscopi i que permet l'observació de les mostres fins a 500 augments també amb llum polaritzada.

### 2.6.2 Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM)

Les observacions de microscòpia electrònica de rastreig (SEM: *Scanning Electron Microscopy*) s'han utilitzat per estudiar la morfologia superficial de les capes fines i han estat realitzades amb un microscopi Hitachi S-570. La resolució lateral màxima de les imatges és de l'ordre de 30-100 Å. L'augment pot variar entre 20 i 200000. Els voltatges d'acceleració proporcionats estan compresos entre 0.5 i 30 kV. Com que les mostres preparades no són, en general, conductores s'han hagut de metal·litzar prèviament amb or.

### 2.6.3 Espectroscòpia d'Infraroig per Transformada de Fourier (FTIR)

S'han estudiat els precursors en forma de pols (utilitzant una cel·la de diamant) i les capes fines crescudes sobre KBr (monocristall) mitjançant FTIR entre 700 i 4000  $\text{cm}^{-1}$  (infraroig mig). L'equip utilitzat ha estat un espectròmetre Bomem MB-120 amb un microscopi IR-plan Spectra Tech acoblat al MB-120. La resolució màxima és d'1  $\text{cm}^{-1}$ . El mode de treball ha estat amb transmissió o reflexió depenent de la mostra a estudiar. L'FTIR s'ha utilitzat bàsicament per comparar els precursors en forma de pols i les capes fines obtingudes amb el mateix precursor, identificant els modes de vibració dels enllaços, per veure si hi ha hagut degradació durant el dipòsit. Les bandes que apareixen als espectres poden ser difícils d'assignar, ja que els compostos orgànics tenen molts modes de vibració diferents, i tenen algunes parts de la molècula que són mòbils i poden adoptar conformacions diferents la qual cosa fa que augmenti el nombre

de bandes presents a l'espectre. La massa de les capes varia de 8 a 13  $\mu\text{g}$  i les masses analitzades són  $\sim 0.05 \mu\text{g}$ , ja que el diàmetre del feix és de 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.6.4 Microscòpia de Forces Atòmiques (AFM)

El microscopi de forces atòmiques (AFM: *Atomic Force Microscope*) s'ha utilitzat per obtenir imatges topogràfiques d'alta resolució. Totes les mesures s'han realitzat a l'aire. L'equip utilitzat ha estat un Nanoscope III Extended Multimode Atomic Force Microscope (Digital Instruments, Santa Bárbara, CA, USA). Aquest equip permet treballar en mode *tapping* i en mode contacte. En el nostre cas només hem utilitzat el mode *tapping* amb *cantilevers* de silici ( $\sim 36 \text{ N / m}$ ) que tenen puntes (*tips*) amb radi  $< 10 \text{ nm}$ , per tal de reduir la fricció lateral durant el rastreig. La resolució en aquest mode de treball és d'uns 5 nm de resolució lateral i de 0.1 nm de resolució vertical. Aquest microscopi permet rastrejar àrees de fins a  $15 \times 15 \mu\text{m}$  ó  $100 \times 100 \mu\text{m}$  en el pla XY i de fins a 1  $\mu\text{m}$  en l'eix Z.

### 2.6.5 Difracció de Raigs X (XRD)

La caracterització estructural de les mostres s'ha portat a terme utilitzant la tècnica de difracció de raigs X. El difractòmetre utilitzat ha estat un Philips-MRD amb un goniòmetre de textures i un col·limador tipus Soller (radiació  $\text{CuK}\alpha$ , sense monocromador). Amb aquest tipus de goniòmetre es pot moure la mostra de manera independent segons els angles d'incidència ( $\Omega$ ), de difracció ( $2\theta$  format entre la direcció del feix incident i el refractat), una rotació al voltant d'un eix perpendicular a la mostra ( $\phi$ ), i una rotació ( $\chi$ ) al voltant d'un eix format per la intersecció del pla de la mostra i el pla de difracció (format pel feix incident i refractat) (Fig. 2.6).

Fent un  $\theta$ - $2\theta$  obtenim informació sobre la família de plans paral·lels a la superfície del substrat: quan el pla de difracció és perpendicular al pla de la mostra ( $\chi = 0^\circ$ ), i es varia l'angle d'incidència ( $\Omega$ ) i l'angle de difracció ( $2\theta$ ) de manera que en tot moment es compleix que  $\Omega = 2\theta / 2$  (geometria Bragg-Bentano), s'obté un espectre discret de reflexions corresponents a les famílies de plans ( $hkl$ ) paral·lels al pla de la mostra. La cristal·linitat de les capes fines s'avalua qualitativament observant l'amplada dels pics del difractograma. El grau d'orientació d'aquests plans respecte al pla del

substrat s'obté amb una *rocking curve* ( $\Omega$ ): per una determinada reflexió ( $hkl$ ) i fixat el valor de l'angle de difracció  $2\theta$  corresponent, es fa un escombrat en l'angle  $\Omega$  que permet avaluar el grau d'orientació del pla ( $hkl$ ) respecte al pla del substrat ( $\Delta\Omega$ , valor mig de l'amplada a mitja alçada). La textura (orientació que presenten els microcristalls i els eixos cristal·logràfics d'aquests respecte a les direccions cristal·logràfiques del pla del substrat) s'analitza realitzant un  $\phi$ -scan sobre reflexions asimètriques: per una família de plans ( $hkl$ ) no paral·lels al pla de la mostra, és necessari variar els angles  $\phi$  i  $\chi$  perquè aquests plans compleixin la condició de Bragg per un valor de  $2\theta$  determinat (reflexió asimètrica). Fixats els valors de  $2\theta$ ,  $\Omega$  ( $=\theta$ ) i  $\chi$  corresponents a una determinada reflexió asimètrica ( $hkl$ ), un escombrat en l'angle de rotació  $\phi$  ( $\phi$ -scan) permet obtenir informació sobre l'orientació en el pla dels dominis cristal·lins de la mostra (textura).

Utilitzant el difractòmetre Phillips-MRD, s'ha determinat que el valor de  $\Delta\Omega$  de la reflexió (200) del KCl (100) és de  $0.13^\circ$ , que és bàsicament el límit de resolució d'aquest equip. En canvi, utilitzant el difractòmetre de sis cercles de la línia ID03 del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), a Grenoble, França, s'obté un valor de  $\Delta\Omega_{(-11-1)} = 0.004^\circ$  (Fig. 2.7) pel mateix tipus de substrat indicant l'elevada qualitat dels cristalls que s'utilitzen com a substrats.

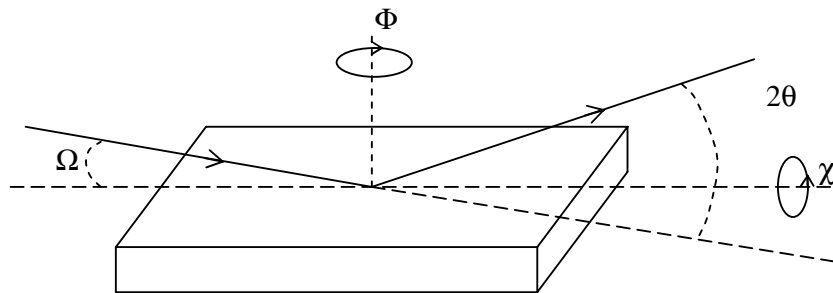


Fig. 2. 6. Esquema de la disposició dels angles en un goniòmetre de textures.

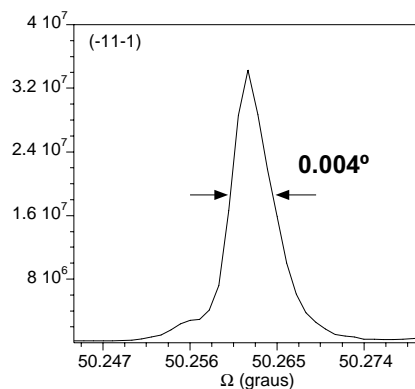


Fig. 2.7.  $\Delta\Omega$  de la reflexió (-11-1) del KCl (100) utilitzant radiació sincrotró (del ESRF).

- [1] P. A. Redhead, J. P. Hobson, E. V. Kornelsen, “*The Physical basis of ultrahigh vacuum*”, American Institute of Physics, New York (1993)
- [2] G. Deppisch, *Vakuum-Techn.* **30**, 67 (1981)
- [3] H. K. Pulker, “*Coatings on Glass*”, Elsevier Science Publishers B. V., New York (1984)
- [4] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, Wiley & Sons, New York (1994)
- [5] R. F. Bunshah, “*Deposition Technologies for films and coatings*”, Noyes Publications, New York (1982)
- [6] D. L. Smith, “*Thin-Films Deposition*”, Mc. Graw Hill, New York (1995)
- [7] R. Ueda, “*Crystal growth and Characterization*”, Eds. R. Ueda, J. B. Mullin, North Holland, Amsterdam (1975)
- [8] J. L. Robins, T. N. Inuzuka, *J. Cryst. Growth.* **3**, 346 (1964)
- [9] A. A. Chernov, “*Modern Crystallography III*”, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [10] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2449 (1997)
- [11] Tesi doctoral J. Caro, “Obtención y caracterización de capas delgadas de materiales moleculares conductores y magnéticos”, Universitat de Barcelona (1999)
- [12] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, “*Organic Superconductors*”, Springer, Berlin (1998)
- [13] M. R. Bryce, W. Devonport, L. M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* 945 (1998)
- [14] C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **5**, 3689 (1999)
- [15] A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* 407 (1997)
- [16] J. Garín, J. Orduna, J. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis* 489 (1994)
- [17] J. Garín, *Adv. Chem.* **62**, 249 (1995)
- [18] J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2715 (1994)
- [19] N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis* 215 (1995)
- [20] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *Chem. Eur. J.* **5**, 2971 (1999)
- [21] F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.* **42**, 768 (1977)
- [22] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, P. Shu, D. O. Cowan. *Acta Cryst.* **B35**, 772 (1979)



- 
- [23] B. Garreau, D. de Montauzon, P. Cassoux, J. -P. Legros, J. -M. Fabre, K. Saoud, S. Chakroune. *New. J. Chem.* **19**, 161 (1995)
- [24] Tesi doctoral Karine Heuzé, “Constructions moléculaires basées sur des donneurs- $\pi$  multifonctionnels: de la liaison hydrogène aux propriétés électroniques collectives”, Universitat de Nantes (1998)
- [25] Tesi doctoral O. Dautel, “Rôle structurant du fluor organique par interaction d'exclusion: composés lamellaires de tétrathiafulvalènes fluorés, de la chaîne de spin au semi-conducteur”, Universitat de Nantes (2000)
- [26] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 301 (1986)
- [27] M. A. Beno, H. H. Wang, , K. D. Carlson, A. M. Kini, G. M. Frankenbach, J. R. Ferraro, N. Larson, G. D. McCabe, J. Thompson, C. Purnama, M. Vashon, J. M. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 145 (1990)
- [28] M. Bousseau, L. Valade, J.-P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1908 (1986)
- [29] J. J. Meyerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley. *Acta Cryst.* **B35**, 2988, (1979)
- [30] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **937** (1974)
- [31] C. J. Fritchie Jr, *Acta Cryst.* **20**, 892 (1966)
- [32] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Malatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973)
- [33] L. I. Maissel, “*Handbook of Thin Film Technology*”, Eds. L. I. Maissel, R. Gland, Mc. Graw-Hill, New York (1970)
- [34] T. Bjørnholm, T. Hassenkam, N. Reitzel, *J. Mater. Chem.* **9**, 1975 (1999)
- [35] Tesi doctoral E. Barrena, “Fricción y estructura molecular de películas de alcanosilanos y alcanotioles por debajo de la monocapa”, Universitat Autònoma de Madrid (2001)

### 3. CAPES FINES DE TTF-TCNQ

#### 3.1. Introducció

El primer metall purament orgànic que es va sintetitzar fou el TTF-TCNQ l'any 1973 per J. Ferraris i col. [1]. La seva conductivitat és fortament anisòtropa degut al seu caràcter 1D. Gràcies a la seva fàcil preparació i a l'elevada estabilitat ha estat un dels compostos més estudiats, a més, al ser un metall 1D presenta, en conseqüència, una transició metall-aïllant a baixa temperatura (transició de Peierls).

El TTF-TCNQ és una sal de CT que presenta una única fase cristal·logràfica i cristal·litza en el sistema monoclínic ( $P2_1/c$ ,  $a = 12.298 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.819 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.468 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.46^\circ$ ,  $\rho = 1.62 \text{ g/cm}^3$ ) [2]. Està formada per molècules donadores d'electrons (TTF) i molècules acceptores d'electrons (TCNQ). Aquestes molècules estan disposades en forma de cadenes separades de donadors i d'acceptors (*segregated stacks*) apilades al llarg de l'eix cristal·logràfic  $b$ . A la Fig. 3.1, es mostra la projecció del pla  $ac$  de l'estructura cristal·lina del TTF-TCNQ i a la Fig. 3.2 es mostra la del pla  $bc$ . La unidimensionalitat de l'estructura ve determinada per l'equilibri entre les interaccions per pont d'hidrogen i les de tipus  $\pi$ - $\pi$ . Les interaccions intermoleculares del tipus pont d'hidrogen que s'estableixen entre les molècules veïnes de TTF i TCNQ al llarg de la direcció  $a$  són les responsables de la configuració en forma de X que adopten aquestes molècules (Fig. 3.2) [3], mentre que les interaccions del tipus  $\pi$ - $\pi$  entre molècules al llarg de la direcció  $b$  són les responsables de la conducció electrònica. En general, les interaccions dominants que determinen l'estructura d'un MMO no defineixen necessàriament les seves propietats físiques [4]. Com que les molècules de TTF i TCNQ es disposen en cadenes amb distàncies interplanars entre les molècules veïnes petites, es produeix el solapament dels orbitals al llarg de les cadenes donant lloc a la formació de bandes d'energia. El resultat, és l'obtenció d'un compost metàl·lic 1D amb una conducció electrònica fortament anisòtropa, essent la conductivitat al llarg de l'eix cristal·logràfic  $b$  de l'ordre de  $10^3$  vegades superior a la corresponent a l'eix  $a$  ( $\sigma_b \sim 600\text{-}900 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 300K i en monocristall) i amb un màxim de  $\sigma_b \sim 1.4 \cdot 10^4 \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a 60 K [5].

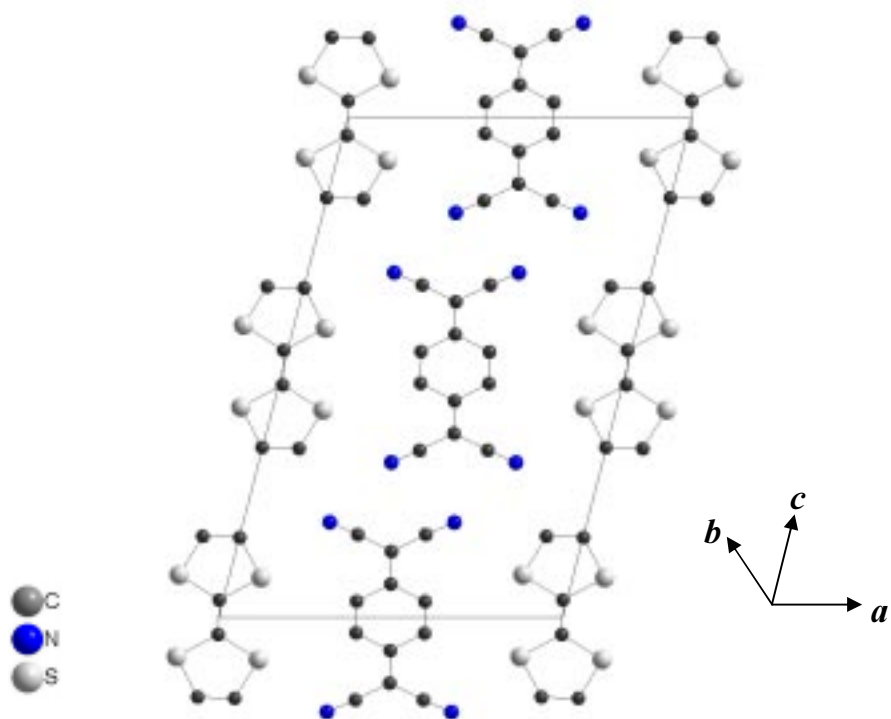


Fig. 3.1 Projecció del pla *ac* del TTF-TCNQ [2].

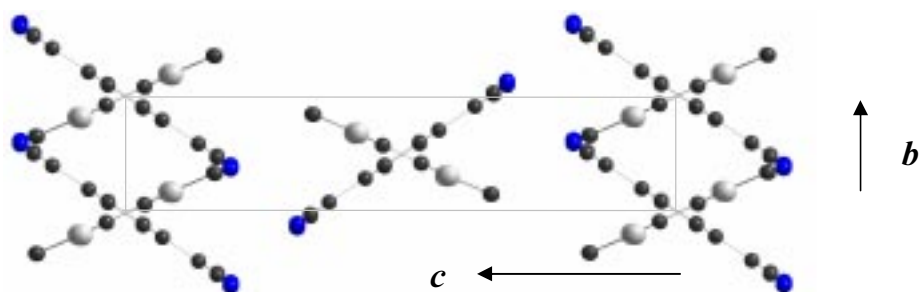


Fig. 3.2 Projecció del pla *bc* del TTF-TCNQ [2].

El grau de CT entre el TTF i el TCNQ és  $\delta = 0.59$  electrons / molècula [6] (TTF-TCNQ =  $\text{TTF}^{\delta+} + \text{TCNQ}^{\delta-}$ ). Les molècules de TTF i TCNQ presenten unes característiques determinades que afavoreixen la formació del complex de CT:

- i) per tal de que es formi un sòlid orgànic estable, les molècules que constitueixen aquest sòlid han de ser capaces de formar radicals estables (Fig. 3.3). Aquesta

condició la compleixen les molècules de TTF i TCNQ perquè formen radicals estabilitzats per deslocalització de càrrega.

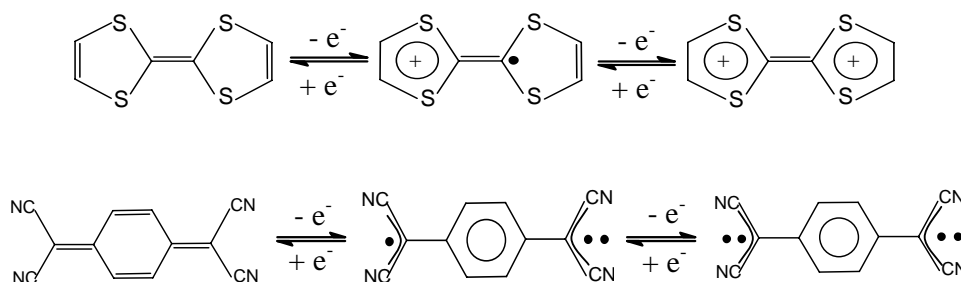


Fig. 3.3 Formació de radicals estables de TTF i TCNQ.

- ii) les molècules de TTF i de TCNQ tenen una mida, simetria ( $D_{2h}$ ) i un pes molecular molt similar ( $204.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pel TTF i  $204.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pel TCNQ). Aquests paràmetres influeixen decisivament en l'empaquetament de les molècules orgàniques [7] i per tant, en el solapament dels orbitals [8].
- iii) ambdues molècules són planes, afavorint la deslocalització electrònica del tipus  $\pi$  perpendicular al pla molecular.
- iv) el valor del potencial de ionització (PI) del donador és similar al valor de l'afinitat electrònica (AE) de l'acceptor, afavorint-se així la CT.

Al 1955, R. E. Peierls [9] va predir que els sistemes 1D eren inestables en front a distorsions estructurals donant lloc a transicions metall-aïllant. A la Fig. 3.4 es mostra una representació esquemàtica de la transició de Peierls en l'estructura de bandes d'un conductor 1D [10], on es mostra una cadena 1D formada per molècules separades una distància  $b$  (Fig. 3.4 (a)). En aquest exemple, la banda formada es troba  $1/3$  ocupada i, per tant, el material pot presentar un comportament metàl·lic. Una distorsió de la xarxa (distorsió de Peierls) pot obrir un *gap* en la densitat d'estats al nivell de Fermi ( $E_F$ ) de manera que el material passa a tenir un comportament semiconductor o aïllant depenent de la magnitud del *gap* format. Pot esdevenir energèticament més favorable per les cadenes de molècules distorsionar-se estructuralment amb una dimerització o tetramerització de les molècules en els apilaments, provocant la localització dels

electrons i, per tant, obtenint orbitals completament ocupats donant lloc a un estat aïllant. A la Fig. 3.4 (b), les molècules s'han trimeritzat, de forma que el paràmetre de xarxa passa a ser  $3b$  i s'obre un *gap* d'energia  $E_g$  just a  $E_F$  per un vector d'ona  $k_F = \pi/3b$ . La transició metall-aïllant té lloc a baixes temperatures i resulta del solapament entre els electrons de la banda de conducció i els fonons, amb un vector d'ona  $2k_F$ , de manera que l'estat aïllant o semiconductor corresponent a la xarxa distorsionada és termodinàmicament estable. A la Fig. 3.5 es representa la superfície de Fermi d'un metall 1D (on les interaccions són fortes al llarg de la direcció  $a'$  de la xarxa cristal·lina i nul·les en la direcció  $b'$ ). Quan una superfície de Fermi, en representació 2D, està constituïda de línies aïllades, aquesta correspon a un sistema 1D. En alguns casos, una part de la superfície de Fermi es pot traslladar mitjançant un vector de *nesting* ( $\vec{q}$ ) de tal manera que es superposa perfectament a la part restant, es diu aleshores que la superfície de Fermi accepta un vector de *nesting* [11]. En la superfície de Fermi de la Fig. 3.5, és possible obtenir un nombre infinit de vectors  $\vec{q}$  que permetin superposar perfectament una de les línies de la superfície sobre l'altre línia. La existència del vector  $\vec{q}$  fa que els sistemes corresponents puguin presentar una modulació estructural amb vector d'ona  $\vec{q}$ . Com a resultat de la modulació, s'obre un *gap* d'energia i, per tant, es destrueix la superfície de Fermi. La existència de tal vector en la superfície de Fermi d'un compost metàl·lic significa que el sistema és electrònicament inestable, i susceptible a patir una transició de fase. Els sistemes quasi-1D i 2D no presenten transicions de Peierls perquè les xarxes cristal·lines són molt més difícils de distorsionar [12].

Al TTF-TCNQ la primera transició de Peierls apareix a 54 K i està associada a la distorsió de les cadenes moleculars de TCNQ. A 34 K apareix la segona transició que correspon a la distorsió de les cadenes de TTF [10].

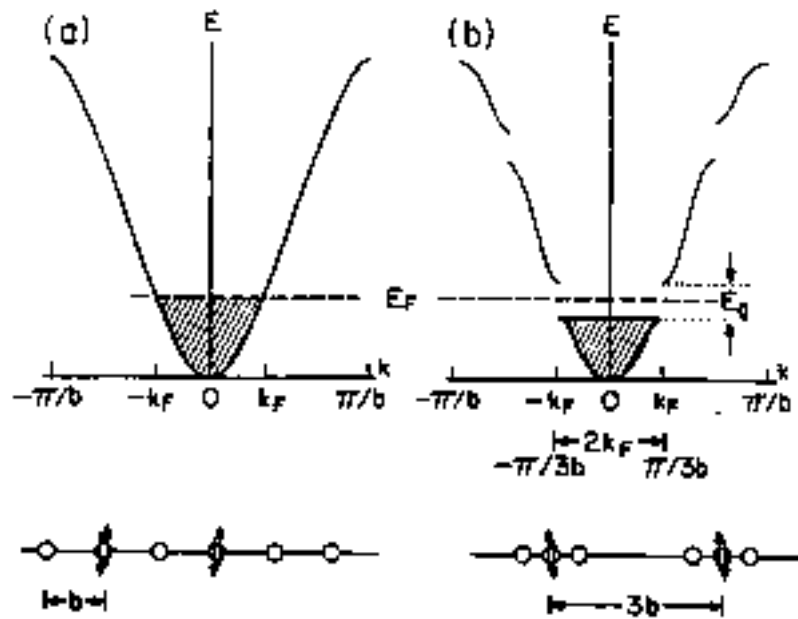


Fig. 3.4 Representació esquemàtica de l'estructura de bandes d'un metall 1D (a) i el corresponent estat aïllant induït per la distorsió de Peierls (b) [10].

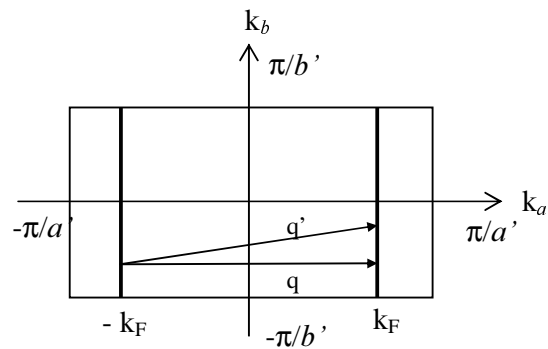


Fig. 3.5 Superfície de Fermi per un metall perfectament unidimensional en el pla  $k_a$ - $k_b$  i vectors de *nesting*.

### 3.2 Condicions experimentals de creixement

Les condicions experimentals d'obtenció de les capes fines ( $1 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$ ) per evaporació en alt buit ( $p < 10^{-6}$  mbar) es poden resumir en els següents punts:

- i) les capes s'han preparat a partir de l'evaporació tèrmica del complex de CT en forma de pols microcristal·lina [13].
- ii)  $T_{\text{evap}} \sim 433$  K, amb un ritme d'escalfament mitjà  $\sim 2.0$  K/min a partir de 300 K, mantenint  $T_{\text{evap}}$  amb una variació de  $\pm 2$  K durant  $\sim 45$ -90 minuts.
- iii) substrats:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i KCl.
- iv) a part d'obtenir capes fines a  $T_S = 300$  K també s'han realitzat experiments escalfant els substrats i efectuant recuits posteriors a diferents temperatures. A la Taula 3.1 es resumeixen les condicions d'obtenció de les capes fines. Aquests recuits s'han realitzat *in situ* mantenint les capes en sobrepressió de nitrogen (1.2-1.3 bar) durant el tractament tèrmic [14].  $T_S < 320$  K, ja que a temperatures més elevades el dipòsit en alt buit sublima.

	$T_S$ (K)	$T_{\text{rec}}$ (K)
# 1	300	–
# 2	300	350
# 3	310	360
# 4	325	350

Taula 3.1  $T_S$  i  $T_{\text{rec}}$  de les capes fines de TTF-TCNQ.

### 3.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TTF-TCNQ

En forma de capa fina el TTF-TCNQ ha estat preparat utilitzant diferents tècniques: OCVD [15-20], evaporació tèrmica en alt buit [21-25], co-evaporació [26-28] i LB [29-31]. L'any 1974 va aparèixer el primer treball publicat referent a l'obtenció de capes fines de TTF-TCNQ [21]. En aquest treball P. Chaudhari i col. van obtenir capes fines a partir de la sublimació en buit del complex TTF-TCNQ en forma de pols microcristal·lina. La tècnica de preparació de les capes fines més extensament utilitzada

correspon a l'evaporació tèrmica del complex o a la co-evaporació del TTF i TCNQ neutres. En la majoria de les tècniques utilitzades, les capes obtingudes són policristal·lines, formades per microcristalls de forma generalment rectangular que creixen amb l'eix  $c^*$  perpendicular al substrat<sup>†</sup>. Els valors de la conductivitat elèctrica ( $\sigma$ ) a temperatura ambient de les capes fines oscil·len entre  $\sigma = 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [21] i  $\sigma = 75 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [23, 32] per les capes obtingudes per evaporació tèrmica en alt buit, amb energies d'activació en la regió d'alta temperatura compreses entre 10 meV [22] i 50 meV [33],  $\sigma = 6\text{-}24 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [16, 19, 20] per les obtingudes per OCVD i  $\sigma = 2 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  per les capes del tipus LB [29].

Per tal de comprovar que durant l'obtenció de les capes fines de TTF-TCNQ no hi ha hagut degradació del precursor s'han realitzat mesures FTIR del TTF-TCNQ en forma de capa fina i de la pols del TTF i TCNQ neutres (Fig. 3.6 (a)). La intensitat dels pics d'absorció de l'espectre de la capa fina és inferior a la intensitat dels pics de la pols, ja que  $d \sim 1 \mu\text{m}$ . A més a més inevitablement apareixen a l'espectre el  $\text{CO}_2$  ( $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$ ) i el vapor d'aigua atmosfèrics (a la zona de freqüències elevades) que podrien emascarar algun pic d'absorció de la capa. En l'espectre de la pols del TTF podem distingir diferents bandes: (i) a  $1590 \text{ cm}^{-1}$  apareix la banda que es podria assignar a  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  st [34], (ii) a  $1518 \text{ cm}^{-1}$  la que pertany a  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  st, (iii) a  $1094 \text{ cm}^{-1}$  la  $\nu_{\text{S}-\text{C}-\text{H}}$  st [35] i (iv) a la regió de freqüències baixes apareix un doblet a  $\sim 786 \text{ cm}^{-1}$  que es pot assignar a  $\nu_{\text{C}-\text{S}}$  st [36]. Per la molècula de TCNQ les bandes més importants apareixen a:  $2223 \text{ cm}^{-1}$  i a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  i corresponen a les  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  st i  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  st, respectivament. En les dues molècules neutres també apareixen a la regió de freqüències elevades, zona de  $2900\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes que corresponen a la  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  st [37]. S'observa que en l'espectre d'absorció del compost hi ha pics de les molècules neutres que continuen apareixent en l'espectre i n'hi ha d'altres que desapareixen o es desplacen degut a les interaccions intermoleculares que formen el complex i que modifiquen les freqüències vibracionals dels enllaços: aquestes variacions concorden amb les descrites a la literatura [36, 37]. En conclusió, cap alteració de les bandes d'absorció infraroig dels compostos ha estat observada, indicant que sota aquestes condicions no existeixen processos degradatius durant l'evaporació. Això quedarà confirmat també amb la caracterització per XRD.

<sup>†</sup> L'eix  $c^*$  s'obté de la projecció de l'eix  $c$  a la direcció normal al pla  $ab$ .



Una altra de les informacions que aporta la tècnica FTIR és l'evidència de la CT. Per aplicar aquest mètode per una molècula específica és necessari seleccionar un mode de vibració que tingui un desplaçament important amb el canvi de ionització però que no es vegi afectat per l'entorn molecular. Chappell i col. [38] van utilitzar el mode de vibració de l'enllaç  $C\equiv N$  del TCNQ per determinar  $\delta$  per diferents sals de TCNQ. Els seus resultats van determinar que quan el valor de la transferència de càrrega és diferent de zero hi ha un desplaçament de la banda de la  $\nu$  de l'enllaç  $C\equiv N$  st cap a freqüències més baixes i que aquest desplaçament s'incrementa si augmenta  $\delta$  [35]. A la Fig. 3.6 (b) es mostra un detall de l'espectre FTIR de la Fig. 3.6 (a) on es representa només el pic d'absorció de la  $\nu_{C\equiv N}$ . Aquest pic apareix a  $\sim 2223\text{ cm}^{-1}$  en l'espectre de pols del TCNQ neutre i a  $\sim 2204\text{ cm}^{-1}$  en l'espectre de la sal en forma de capa fina. Un altre exemple recent de la relació entre la  $\delta$  i el desplaçament de la banda d'absorció del  $\nu_{C\equiv N}$  s'observa en el [TTF-(OH)TEMPO][TCNQ] on  $\nu_{C\equiv N}$  apareix a  $2179\text{ cm}^{-1}$ , el que implica que  $\delta \cong 1$  [39].

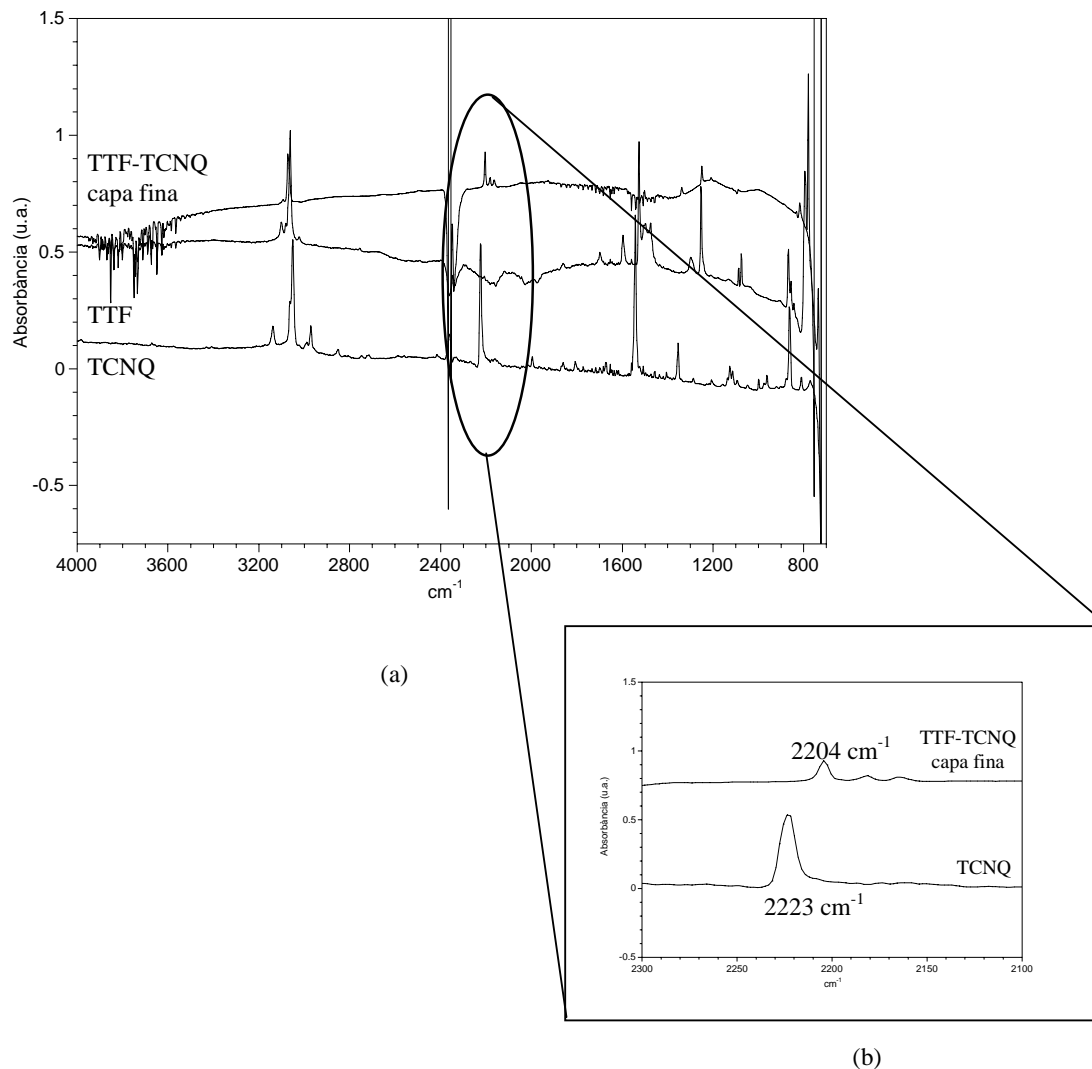


Fig. 3.6 (a) Espectre FTIR d'una capa fina de TTF-TCNQ i de les molècules neutres TTF i TCNQ i (b) detall de l'espectre on apareix només el pic corresponent a la  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ .

### 3.4 Caracterització de capes de TTF-TCNQ crescudes sobre KCl (100)

L'objectiu principal de la preparació de capes fines de TTF-TCNQ sobre substrats de KCl (100) en aquest treball ha estat la optimització de les condicions d'obtenció d'aquestes per tal d'aconseguir capes de molt bona qualitat per realitzar mesures de conductivitat. Les capes fines han estat preparades a diferents  $T_{\text{S}}$  i  $T_{\text{rec}}$  i s'han caracteritzat estructuralment mitjançant XRD. A la Fig. 3.7 es mostra el difractograma d'una capa de TTF-TCNQ crescuda sobre KCl (100) a  $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$  (# 1).

El difractograma està format per 3 pics corresponents a reflexions del tipus  $(00l)$  amb  $l$  parells, identificades com la  $(002)$  a  $2\theta \approx 9.7^\circ$ ,  $(004)$  a  $2\theta \approx 19.2^\circ$  i  $(008)$  a  $2\theta \approx 38.6^\circ$  del TTF-TCNQ [40], indicant que les capes creixen amb els plans moleculars  $(002)$  (plans  $ab$ ) paral·lels al pla del substrat. Al difractograma s'observa l'absència de la reflexió  $(006)$ . Això és degut a que la intensitat de la reflexió  $(006)$  en el diagrama de pols del TTF-TCNQ és molt baixa (per qüestions de simetria)<sup>†</sup> i potser també al fet de que la sal s'obtingui en forma de capa fina. Aquestes capes també presenten textura en el pla, amb els eixos  $a$  i  $b$  paral·lels a les direccions  $[110]_s$  i  $[-110]_s$ , respectivament, degut a la simetria cúbica del substrat [41]. Per totes les condicions experimentals utilitzades (Taula 3.1) s'han obtingut els mateixos plans paral·lels al pla del substrat.

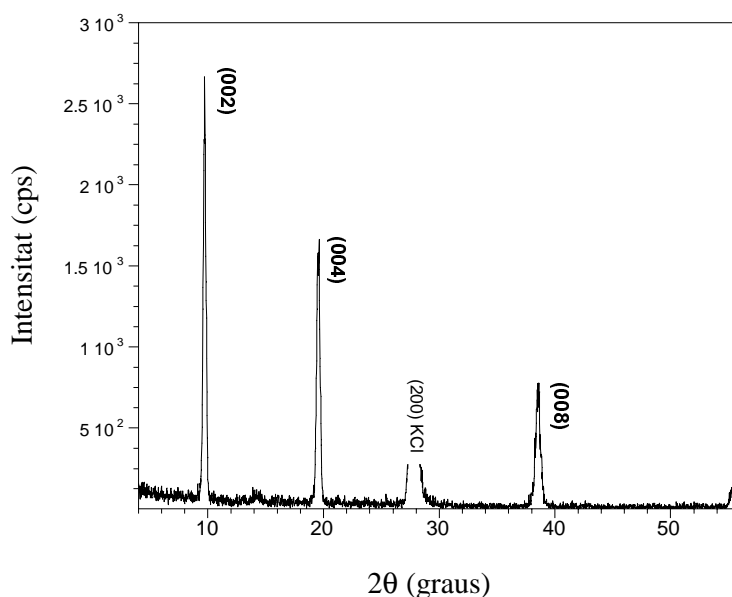


Fig. 3.7 Difractograma d'una capa de TTF-TCNQ sobre KCl (100) (#1).

A la Fig. 3.8 es mostren les  $\Delta\Omega$  de la reflexió  $(002)$  de les capes fines crescudes sobre KCl (100) per les diferents condicions experimentals emprades.

<sup>†</sup> Intensitats de les principals reflexions del TTF-TCNQ calculades amb el programa Cerius 2.1:  $(002)$  100%,  $(004)$  59.5%,  $(006)$  4.7% i  $(008)$  21.6%.

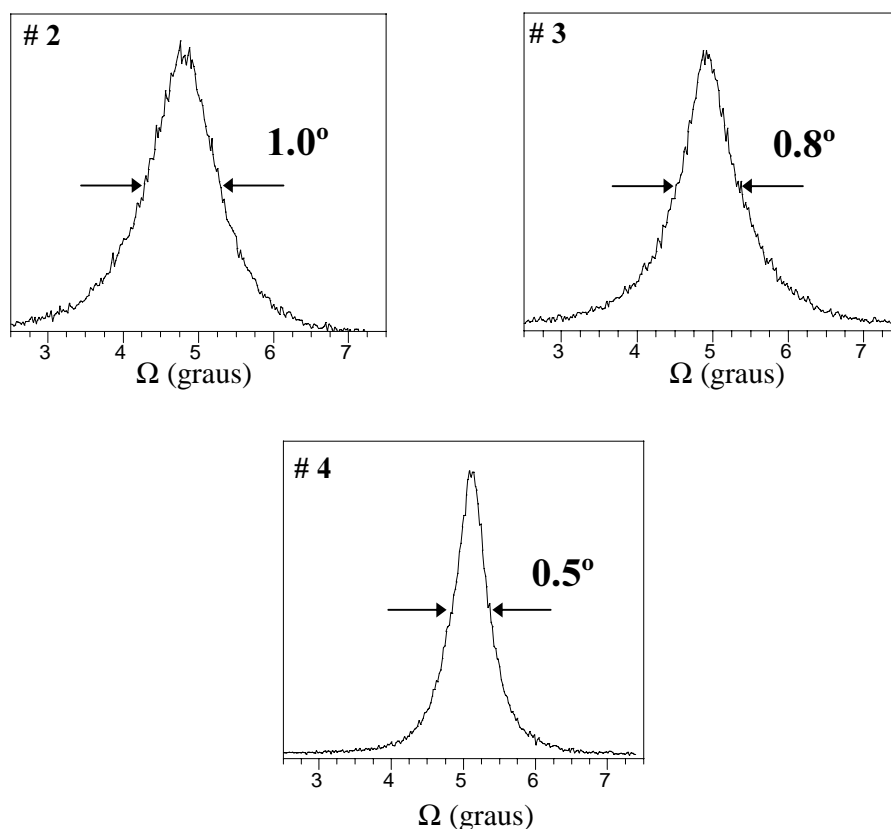


Fig. 3.8  $\Delta\Omega$  de la reflexió (002) de les capes fines de TTF-TCNQ sobre KCl (100). # 2, # 3 i # 4 (les condicions d'obtenció d'aquestes capes s'han descrit a l'apartat 3.2).

En general, les capes fines presenten una elevada orientació respecte al pla del substrat, fins i tot les obtingudes a  $T_S = 300$  K amb  $\Delta\Omega \cong 1^\circ$  (# 1) [42]. Si estudiem l'efecte de la  $T_S$  i  $T_{rec}$  a les capes fines comparant els resultats obtinguts per difracció de les mostres # 1 i # 2 obtenim que els valors de  $\Delta\Omega$  són molt similars ( $\sim 1^\circ$ ), és a dir, l'efecte d'un recuit a 350 K no té cap influència significativa en el grau d'orientació de les capes. En canvi, si estudiem la variació de  $\Delta\Omega$  per les mostres # 2, #3 i # 4 observem que en incrementar  $T_S$  durant l'evaporació, el grau d'orientació de la capa respecte al pla del substrat augmenta, com es fa evident per la disminució de  $\Delta\Omega$  de 1 a  $0.5^\circ$  quan  $T_S$  augmenta de 300 a 325 K. Podem concloure, que el grau d'orientació augmenta en incrementar  $T_S$  i no ho fa durant els recuits posteriors. L'efecte tant clar de l'augment de l'orientació per petits increments de  $T_S$  ( $\sim 25$  K) és deu a que les interaccions intermoleculars i substrat-molècula són de tipus feble (van der Waals i pont d'hidrogen) i un petit increment en  $T_S$  és suficient perquè les molècules puguin vibrar i difondre

eficientment. Suposant que tota la capa sigui cristal·lina, es pot avaluar la pèrdua de massa per reevaporació que té lloc durant el dipòsit mitjançant el càlcul de l'àrea de les *rocking curves*, el qual és proporcional al volum de material dipositat. A la Taula 3.2 es mostren els valors de les àrees de les *rocking curves* calculades per tres de les condicions experimentals utilitzades. S'observa que al variar  $T_S$  les àrees són pràcticament les mateixes, la qual cosa indica que, o bé la reevaporació d'aquest material no depèn de la temperatura dels substrats (en aquest rang de temperatures) o bé que aquesta és menyspreable.

	$T_S$ (K)	$T_{rec}$ (K)	$\Delta\Omega$	Àrea de $\Delta\Omega$ ( $^{\circ}\Omega.cpts$ )
# 2	300	350	1,0	1590,3
# 3	310	360	0,8	1590,1
# 4	325	350	0,5	1550,5

Taula 3.2  $T_S$ ,  $T_{rec}$ ,  $\Delta\Omega$  i àrea de les *rocking curves*.

També s'ha realitzat la caracterització morfològica mitjançant SEM de la superfície de les capes fines de TTF-TCNQ sobre KCl (100) en funció de  $T_S$  i  $T_{rec}$ . A la Fig. 3.9 es mostren quatre imatges SEM on s'observa que les capes estan formades per microcristalls rectangulars plans distribuïts paral·lelament al pla del substrat i texturats al llarg de les direccions [110] i [-110] del substrat, com s'ha discutit anteriorment [41]. A la Taula 3.3 es mostra la longitud màxima mitjana dels microcristalls ( $L_m$ ) en funció de  $T_S$  i  $T_{rec}$ .

	$T_S$ (K)	$T_{rec}$ (K)	$L_m$ ( $\mu m$ )
# 1	300	–	1,5
# 2	300	350	1,4
# 3	310	360	2,7
# 4	325	350	4,9

Taula 3.3  $T_S$ ,  $T_{rec}$  i  $L_m$  de les capes fines de TTF-TCNQ / KCl (100) obtingudes amb les condicions #1, #2, #3 i #4.

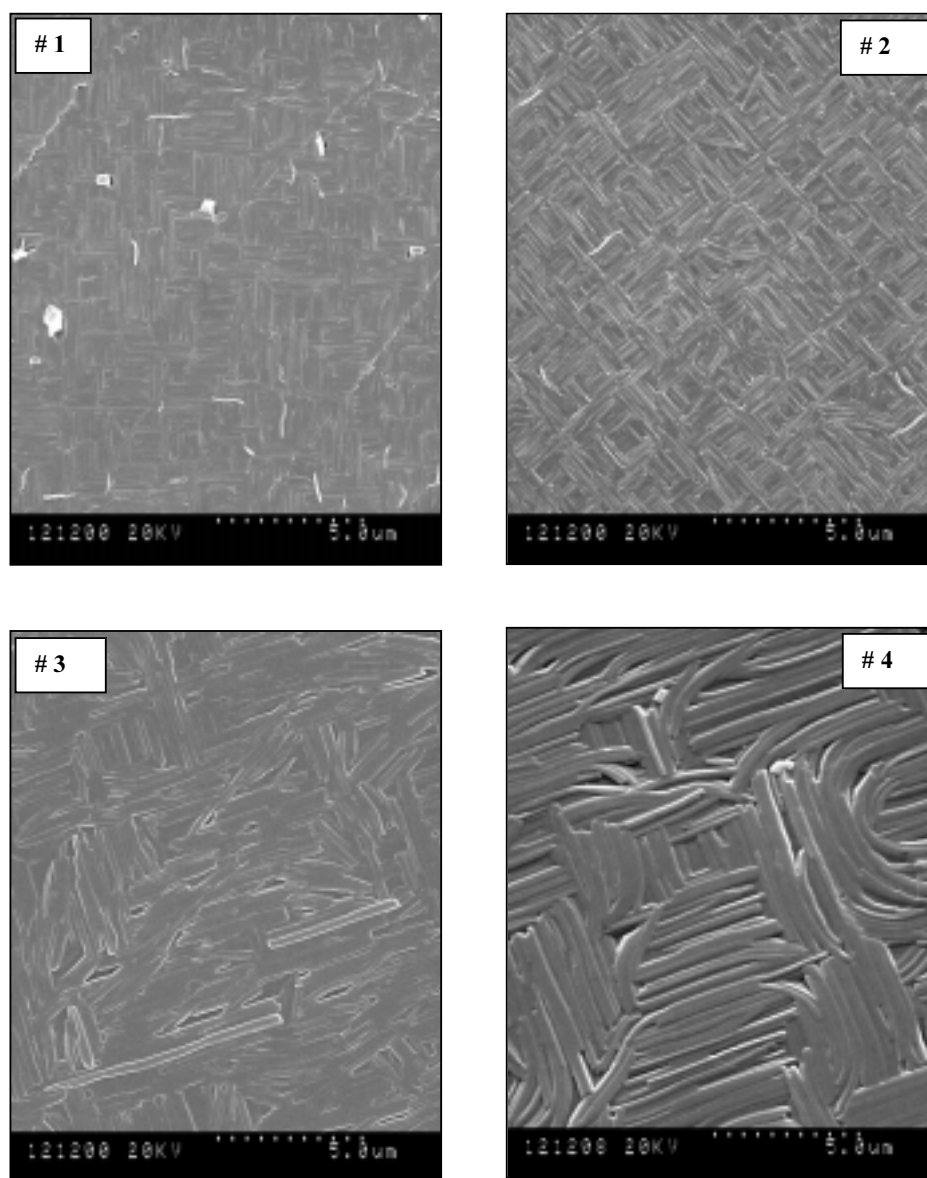


Fig. 3.9 Imatges SEM de capes fines de TTF-TCNQ sobre KCl (100): # 1, # 2, # 3 i # 4.

Observem que realitzar un recuit després de l'obtenció de la capa fina no afecta a  $L_m$  (# 1 i # 2). En canvi, en incrementar  $T_S$  i mantenir  $T_{rec}$  (# 2 i # 4)  $L_m$  augmenta considerablement. Sembla clar que l'augment de l'orientació de les capes fines i de  $L_m$  ve definit per  $T_S$  i no per  $T_{rec}$ .

La textura de les capes fines de TTF-TCNQ es pot explicar amb un model proposat per J. Caro [17] basat en la minimització de l'energia total (van der Waals i electrostàtica). En el cas de substrats de KCl (100) l'energia total presenta mínims a angles de rotació  $\xi$  (definit, per exemple, entre l'eix  $b$  del TTF-TCNQ i la direcció [110] del substrat) de  $0^\circ$  i  $90^\circ$ , és a dir, quan els eixos  $a$  i  $b$  són paral·lels a les direccions [110]

i [-110] del substrat. Aquests mínims energètics tenen el mateix valor, indicant que les dues textures són igualment probables d'obtenir: els microcristalls estaran distribuïts al llarg de les dues direccions amb un 50% de probabilitat, morfologia que es confirma en les imatges de SEM (Fig. 3.9 # 1 i # 2). Observem però, que a la imatge SEM de la Fig. 3.9 # 4 apareix una doble textura. Aquesta, és deguda a que els substrats s'han escalfat a temperatura més elevada i apareix un mínim local en l'energia total a  $\theta = 45^\circ$  [17]. Aquesta nova textura coexisteix amb la textura on els microcristalls estan alineats al llarg de les direccions [110] i [-110] [17]. Anteriorment, s'havia observat aquesta doble textura en capes preparades per OCVD en co-evaporar TTF i TCNQ a 330 K i 393 K respectivament, amb un flux d'argó a 12.5 sccm i utilitzant substrats de KCl (100) escalfats entre 343 K i 355 K [17].

### 3.5 Mesures de Resistivitat

Les mesures de resistivitat ( $\rho$ ) de les capes fines de TTF-TCNQ sobre KCl (100) han estat realitzades al *Laboratoire de Physique des Solides*, a Orsay, França, per P. Auban-Senzier mitjançant el mètode de quatre contactes. Utilitzant aquest mètode és possible eliminar la resistència deguda al propi contacte i mesurar només la resistència deguda a la capa. En el nostre cas s'han enganxat quatre fils d'or de  $\sim 17 \mu\text{m}$  de diàmetre amb pintura de plata a uns contactes d'or dipositats prèviament sobre la superfície de la capa fina, s'ha aplicat un corrent elèctric entre els dos fils exteriors i s'ha mesurat la diferència de potencial entre els dos fils interiors, obtenint així la resistència al pas de corrent.

A la Fig. 3.10 es representa  $\rho$  en funció de la temperatura de les capes de TTF-TCNQ crescudes sobre KCl (100) a diferents  $T_S$  i  $T_{\text{rec}}$ : la mostra # 4 correspon a  $T_S = 325 \text{ K}$  i  $T_{\text{rec}} = 350 \text{ K}$  i les mostres # 2a i # 2b corresponen a dues capes obtingudes en diferents evaporacions sota les mateixes condicions ( $T_S = 300 \text{ K}$  i  $T_{\text{rec}} = 350 \text{ K}$ ). Les corrents aplicades han estat  $10 \mu\text{A}$  per # 2a i  $0.1 \mu\text{A}$  per # 2b i # 4. S'observa que les capes mostren un comportament semiconductor en tot el rang de temperatures ( $\sim 5\text{-}300 \text{ K}$ ) degut a les fronteres de gra (*grain boundaries*). Com s'ha demostrat en l'apartat 3.5 les capes de TTF-TCNQ creixen amb l'eix  $c^*$  perpendicular al pla del substrat i, per tant la  $\sigma$  de les capes és la mitjana de  $\sigma_a$  i  $\sigma_b$ .

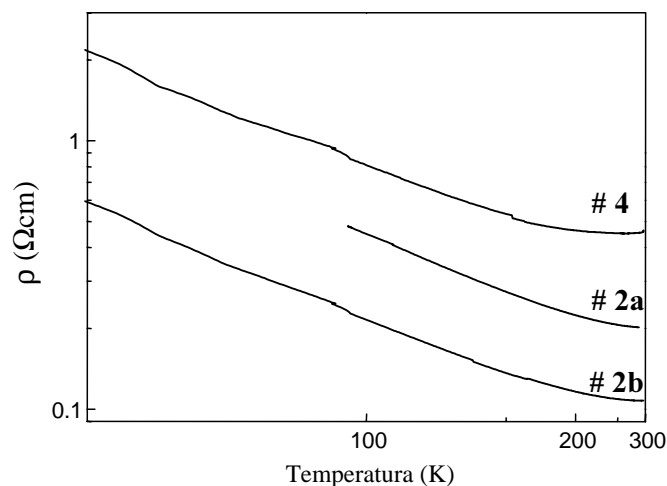


Fig. 3.10 Resistivitat en funció de la temperatura de capes fines de TTF-TCNQ/ KCl (100).

Extraient el pendent de l'equació d'Arrhenius per la  $\rho$  que es presenta a la Fig. 3.10, s'ha calculat la barrera energètica de conducció o energia d'activació ( $E_A = \Delta/k_B$ ). A la Taula 3.4 es donen els valors de  $E_A$ ,  $\sigma$  i  $L_m$ .

	$\Delta/k_B$ (K)	$\sigma$ ( $\text{Scm}^{-1}$ ) a 300 K	$L_m$ ( $\mu\text{m}$ )
# 4	273.7	2.2	4.9
# 2a	296.8	5.0	1.4
# 2b	295.4	9.1	

Taula 3.4 Valors de  $E_A$ ,  $\sigma$  i  $L_m$  de TTF-TCNQ / KCl (100).

$E_A$  disminueix en augmentar  $L_m$  degut a que hi ha menys fronteres de gra a la capa i, per tant, els electrons troben menys impediments per a la seva mobilitat.  $\sigma$  (300 K) per les diferents mostres són:  $\sigma = 2.2 \text{ Scm}^{-1}$  (# 4),  $\sigma = 5.0 \text{ Scm}^{-1}$  (# 2a) i  $\sigma = 9.1 \text{ Scm}^{-1}$  (# 2b). Aquests valors són comparables als valors trobats a la literatura científica per capes fines de TTF-TCNQ ( $5 < \sigma < 30 \text{ Scm}^{-1}$ ) [19, 20, 27, 33]. Per un monocristall de TTF-TCNQ a 300 K  $\sigma_b \sim 500 \text{ Scm}^{-1}$  [5]. La mostra # 4 és la que presenta una  $L_m$  més gran i una  $E_A$  més baixa: hauria de presentar la  $\sigma$  més elevada, en canvi, presenta la més baixa. Seria necessari realitzar més mesures de  $\rho$  per tal de poder fer una bona estadística però degut a la complexitat d'aquesta tècnica no s'han pogut portar a terme.



A la Fig. 3.11 es representa en detall la variació de la  $\rho$  en funció de la temperatura per la mostra # 4 on es pot observar un augment de la  $\rho$  per sota de  $\sim 50$  K. Aquest augment correspon a la primera transició metall-aïllant (transició de Peierls) del TTF-TCNQ (54 K). L'observació d'aquesta transició posa de manifest l'elevada qualitat cristal·lina de les capes obtingudes. En la mostra # 4 s'ha pogut observar la transició gràcies a que  $E_A$  és suficientment petita. La transició de Peierls havia estat observada anteriorment en capes fines de TTF-TCNQ crescudes per OCVD [20].

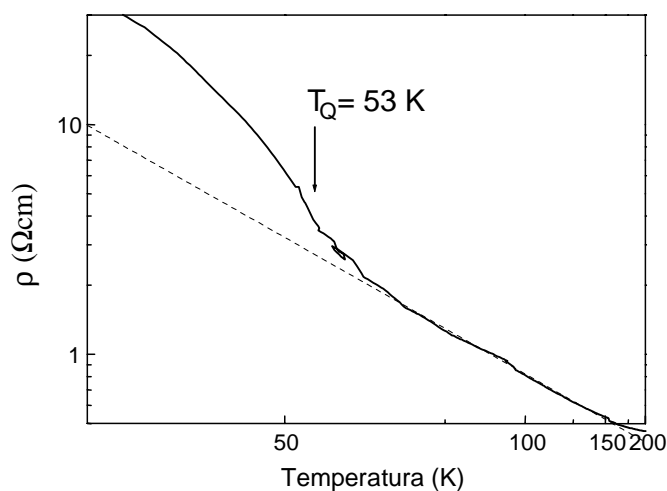


Fig. 3.11  $\rho$  en funció de la temperatura per una capa de TTF-TCNQ crescuda sobre KCl (100) (# 4). La línia discontinua correspon a la interpolació lineal de la regió de temperatures elevades.

### 3.6 Mesures d'Espectroscòpia d'Absorció de Raigs X (XANES)

L'espectroscòpia d'absorció de raigs X (XAFS) es divideix en dos règims: XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) i EXAFS (*X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*). Les mesures XAFS permeten l'obtenció d'informació sobre l'entorn local dels àtoms al voltant d'un àtom central que absorbeix la radiació X. L'avantatge que presenta aquesta tècnica és que es pot utilitzar tant en sòlids cristal·lins com en materials sense un ordre a llarg abast, determinant-se l'ordre atòmic local al voltant de cada tipus d'àtom separadament. L'EXAFS és més sensible a les distàncies, números de coordinació i als àtoms al voltant de l'àtom que absorbeix els raigs X (*single scattering*). El XANES permet obtenir informació de l'estructura electrònica del material i es pot interpretar, en una primera aproximació, com a transicions òptiques

entre els nivells interns i els estats no ocupats per sota del nivell buit [43, 44]. El desenvolupament de les fonts de radiació sincrotró ha potenciat l'ús cada vegada més ampli d'aquesta tècnica.

En el cas dels compostos de CT és interessant determinar la modificació de l'estructura electrònica de les molècules al formar el compost. La caracterització mitjançant XANES s'ha realitzat a la línia SA72, estació experimental ABS3 del *Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique* (LURE), a Orsay, França i al *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory* (SSRL), a Stanford CA, USA pel Dr. I. Jiménez del *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros* (Madrid). S'ha estudiat la densitat electrònica dels estats no ocupats del compost TTF-TCNQ i s'ha comparat amb les dues molècules neutres TTF i TCNQ per tal de determinar les diferències en l'estructura electrònica. La Fig. 3.12 mostra l'espectre XANES d'una mostra de TTF-TCNQ crescuda sobre KCl (100) a 300 K. A la part esquerra de la figura es mostra l'espectre corresponent al llinar d'absorció S2p<sup>†</sup>, al centre el C1s i a la dreta el N1s. A la part superior dels tres espectres es mostren els resultats obtinguts pel TTF-TCNQ, a la part central els del TCNQ neutre i a la part inferior els del TTF neutre. S'ha realitzat l'espectre d'absorció de la pols microcristal·lina de TTF-TCNQ, que s'ha utilitzat per tal d'obtenir les capes, i s'han obtingut uns resultats similars als obtinguts per la capa fina de TTF-TCNQ, però en el cas de la pols microcristal·lina es van observar traces de contaminació. Aquesta contaminació desapareix al realitzar l'evaporació, per tant, durant la sublimació es purifica el precursor.

En l'anàlisi de l'espectre d'absorció del S2p (Fig. 3.12, esquerra) no apareix cap pic d'absorció a l'espectre del TCNQ neutre, com és d'esperar, ja que el TCNQ no conté sofre. Així mateix, el TTF neutre no conté nitrogen i, per tant, tampoc apareix cap pic a l'espectre d'absorció N1s (Fig. 3.12, dreta). Una observació més detallada de l'espectre S2p revela que la línia espectral del TTF neutre és més ample que no pel TTF-TCNQ. En canvi, pels espectres del C1s i N1s ocorre el contrari: la línia espectral del TCNQ neutre és més estreta que no la de la sal. L'explicació d'aquest fenomen és la CT del donador (TTF) a l'acceptor (TCNQ) per tal de formar la sal: la càrrega que guanya el TCNQ al formar el compost indueix un eixamplament de les bandes a causa de la repulsió coulombiana. En canvi, quan una molècula perd càrrega, com és el cas del

<sup>†</sup> S'ha escollit S2p, tot i posseir un desdoblament d'spin-òrbita de ~1 eV, en comptes del S2s, ja que aquest presenta pics molt amples (vida mitja molt curta), com a conseqüència de transicions electròniques intraatòmiques 2p → 2s.

TTF, hi ha menys repulsió, i en conseqüència, les línies de l'espectre d'absorció apareixen més estretes. La tècnica XANES és doncs, un mètode directe per determinar, al menys qualitativament, la influència de la CT en els estats electrònics no ocupats propers al nivell de Fermi.

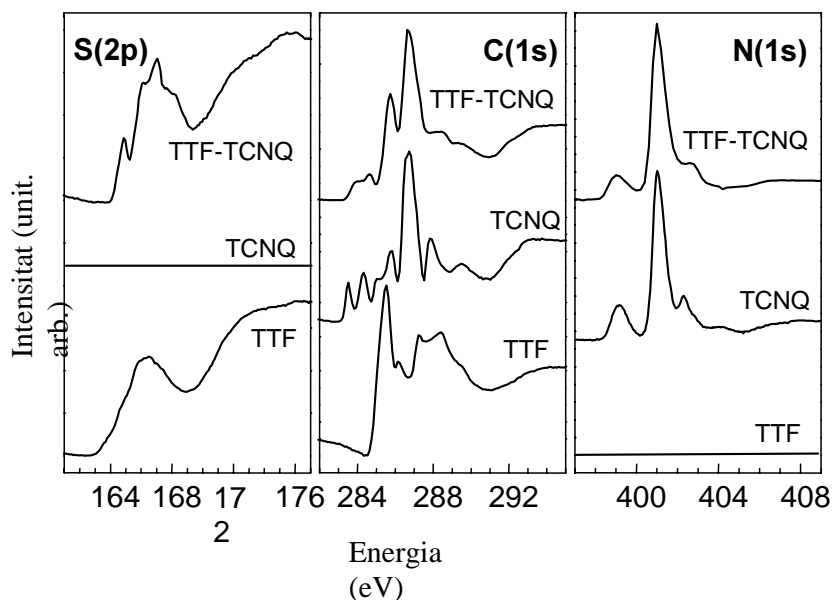


Fig. 3.12 Espectres XANES del S2p, C1s i N1s d'una capa fina de TTF-TCNQ crescuda sobre KCl (100) i de TTF i TCNQ neutres en forma de pols.

Si comparem l'espectre d'absorció del C1s de la capa fina de TTF-TCNQ i el de la suma de les molècules neutres TTF i TCNQ (Fig. 3.13) observem que els pics que apareixen a l'espectre del compost en forma de capa fina són bàsicament la suma dels pics de les molècules neutres. Però si analitzem amb més detall l'espectre d'absorció del TTF-TCNQ veiem que els pics que provenen del TCNQ han variat lleugerament: els dos pics de més baixa energia a 283.5 i 284.3 eV s'han desplaçat  $\sim 0.35$  eV cap a energies més elevades i apareixen més amples que no en l'espectre del TTF i TCNQ neutres. El pic que apareixia a 287.9 eV en l'espectre de la suma de les molècules neutres ha gairebé desaparegut en l'espectre del compost. A l'actualitat s'estan comparant els llindars d'absorció determinats experimentalment amb càlculs de la densitat d'estats utilitzant l'aproximació DFT (*Density Functional Theory*) [45].

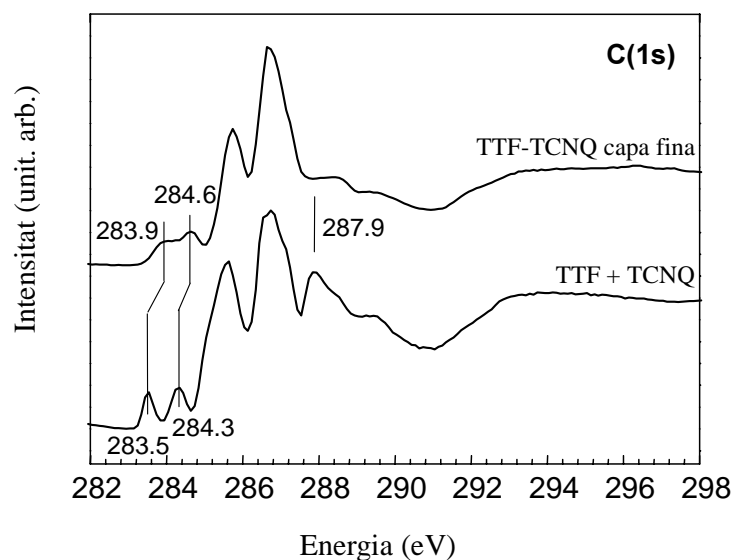


Fig. 3.13 Espectre XANES del C1s d'una capa fina de TTF-TCNQ comparada amb la suma dels espectres de TTF i TCNQ neutres.

### 3.7 Caracterització de capes de TTF-TCNQ crescudes sobre $\text{Si}_3\text{N}_4$

S'han preparat capes fines de TTF-TCNQ utilitzant com a substrat  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a diferents  $T_S$  i  $T_{\text{rec}}$  (# 1, # 2, # 3 i # 4). En utilitzar com a condició experimental la # 4 ( $T_S = 325$  K i  $T_{\text{rec}} = 350$  K) no es va obtenir capa degut a la reevaporació del material dipositat. L'anàlisi XRD mostra que les capes són amorfes per les condicions #1, #2 i #3. La barrera energètica de cristallització del TTF-TCNQ sobre substrats de nitrur de silici és doncs més elevada i seria necessari augmentar més la temperatura per tal d'afavorir la difusió de les molècules de TTF-TCNQ sobre el substrat. Això però, ens portaria a la pèrdua de la capa per sublimació. En aquest cas observem que la tècnica d'evaporació en alt buit no és la més indicada per créixer aquest compost sobre substrats d'aquest tipus. En principi, la tècnica OCVD semblaria la més adequada, ja que es mostra molt eficient pel creixement del TTF-TCNQ sobre substrats amorfs com el vidre [17].

L'observació morfològica per SEM (Fig. 3.14) mostra que les capes preparades utilitzant les condicions experimentals # 2 i # 3 estan formades per microcristalls allargats sense una orientació preferencial aparent. També s'observa que  $L_m$  augmenta

en augmentar  $T_s$  (#2 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  i #3 ~ 3.0  $\mu\text{m}$ ). La presència de microcristalls deformats (corbats) pot ser de caràcter intrínsec (microcristalls amb gruixos submicromètrics) o induït pel recobriment d'or, el qual generaria una certa tensió als microcristalls (per exemple, tensió de tracció o compressiva [46]). Com es discutirà al Cap. 5 (Apt. 5.4.2) l'observació de microcristalls ben definits amb imatges SEM pot estar en contradicció amb els resultats de XRD que suggereixen un caràcter amorf.

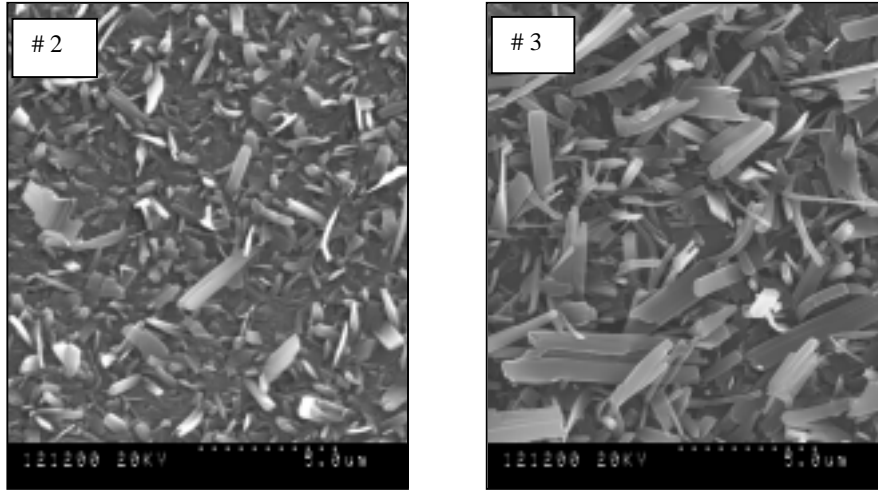


Fig. 3.14 Imatges SEM de capes fines de TTF-TCNQ crescudes sobre substrats de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

- 
- [1] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Malatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973)
- [2] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr.* **B30**, 763, (1974)
- [3] D. O. Cowan, M. D. Mays, T. J. Kistenmacher, T. O. Poehler, M. A. Bono, A. M. Kini, J. M. Williams, Yai-Kwong Kwok, K. D. Carlson, Li Xiao, J. J. Novoa, M. H. Whangbo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 43 (1990)
- [4] J. M. Martin, E. Canadell, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Chem. Mater.* **5**, 1199 (1993)
- [5] E. M. Conwell, “*Semiconductors and Semimetals, Highly Conducting Quasi-one-dimensional Organic Crystals*”, Ed. E. M. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [6] S. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Comes, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **16**, 1468 (1977)
- [7] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **18**, 261 (1985)
- [8] Y. Tomkiewicz, E. M. Engles, J.D. Kuptsis, R. G. Schad, V. V. Patel, “*Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids*”, Ed. L. Alcácer, D. Reidel Publ. Co., New York (1980)
- [9] R. E. Peierls, “*Quantum Theory of Solids*”, Oxford University Press, London (1955)
- [10] D. O. Cowan, “*Proceedings of 4th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry*”, Ed. Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Ohshiro, Kodansha Ltd., Tokyo (1989)
- [11] E. Canadell, M. H. Whangbo, *Chem. Rev.* **965** (1991)
- [12] Tesi doctoral Marc Gener, “Estudi de l’estructura electrònica de materials de baixa dimensionalitat“, Universitat de Barcelona (2002)
- [13] La síntesi del TTF-TCNQ amb una puresa  $\geq 99\%$  va ser realitzada per E. Ribera del grup de Materials Orgànics del Departament de Materials Moleculars i Supramoleculars de l’Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).
- [14] J. Fraxedas, S. Molas, A. Figueras, I. Jiménez, R. Gago, P. Auban-Senzier, M. Goffman, *J. Solid State Chem.* **168**, 384 (2002)
- [15] S. Garelik, J. Vidal Gancedo, A. Figueras, J. Caro, J. Veciana, C. Rovira, E. Ribera, E. Canadell, A. Seffar, J. Fontcuberta, *Synth. Met.* **76**, 309 (1996)
- [16] J. Caro, S. Garelik, A. Figueras, *Chem. Vap. Deposition* **2**, 251 (1996)
- [17] J. Caro, J. Fraxedas, A. Figueras, *Chem. Vap. Deposition* **3**, 263 (1997)

- [18] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Surf. Sci.* **395**, 205 (1998)
- 
- [19] D. de Caro, J. Sakah, M. Basso-Bert, C. Faulmann, J. -P. Legros, T. Ondarçuhu, C. Joachim, L. Ariès, L. Valade, P. Cassoux, *C. R. Chim.* **3**, 675 (2000)
- [20] A. Figueras, J. Caro, J. Fraxedas, V. Laukhin, *Synth. Met.* **102**, 1607 (1999)
- [21] P. Chaudhari, B. A. Scott, R. B. Laibowitz, Y. Tomkiewicz, J. B. Torrance, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 439 (1974)
- [22] T. H. Chen, B. H. Schechtman, *Thin Solid Films* **30**, 73 (1975)
- [23] W. Vollmann, W. Bergen, C. Hamann, L. Libera, *Thin Solid Films* **111**, 7 (1984)
- [24] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *J. Vac. Sci., Technol.* **A16**, 2517 (1998)
- [25] K. Yase, N. Ara, A. Kawazu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **247**, 185 (1994)
- [26] T. Sumimoto, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, *Synth. Met.* **247**, 225 (1994)
- [27] T. Sumimoto, K. Kudo, T. Nagashima, S. Kuniyoshi, , K. Tanaka, *Synth. Met.* **70**, 1251 (1995)
- [28] M. Yudasaka, K. Hironaga, H. Yamochi, G. Saito, *J. Appl. Phys.* **70**, 3501 (1991)
- [29] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki, *Synth. Met.* **41-43**, 1501 (1991)
- [30] M. Fujiki, H. Tabei, *Synth. Met.* **18**, 815 (1987)
- [31] H. -S. Wang, Y. Ozaki, *Langmuir* **16**, 7070 (2000)
- [32] C. Hamann, M. Müller, H. J. Höhne, F. Przyborowski, C. Reinhardt, M. Starke, W. Vollmann, *Materials Science* **7**, 181 (1984)
- [33] C. Reinhardt, W. Vollmann, C. Harmann, L. Libera, S. Trompler, *Krist. Tech.* **13**, 243 (1980)
- [34] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, “Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectrocópicos”, Alhambra Longman, Madrid (1996)
- [35] C. S. Jacobsen, “*Semiconductors and Semimetals, Highly Conducting Quasi-one-Dimensional Organic Crystals*”, Vol. 27, Ed. E. M. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [36] W. T. Wozniak, G. Despasquali, M. V. Klein, R. L. Sweany, T. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 33 (1975)
- [37] C. Benoit, M. Galtier, A. Montaner, J. Deumie, H. Robert, J. M. Fabre, *Solid State Commun.* **20**, 257 (1976)

---

[38] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2442 (1981)

---

[39] H. Casellas, D. de Caro, L. Valade, J. Fraxedas, *New J. Chem.* **26**, 915 (2002)

[40] la identificació dels pics s'ha realitzat comparant els valors dels pics del difractograma de la capa fina obtinguts experimentalment amb una simulació del difractograma utilitzant el programa Cerius 2.1.

[41] J. Caro, J. Fraxedas, J. Santiso, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Synth. Met.* **102**, 1603 (1999)

[42] Tesi doctoral J. Caro, "Obtención y caracterización de capas delgadas de materiales moleculares conductores y magnéticos", Universitat de Barcelona (1999)

[43] A. Curioni, W. Andreoni, R. Treusch, F. J. Himpsel, E. Haskal, P. Seidler, C. Heske, S. Kakar, T. Van Buuren and L. J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1575 (1998)

[44] C. E. Fuggle, "Unoccupied Electronic States. Fundamentals for XANES, EELS, IPS and BIS", Topics in Appl. Phys., Ed. C. E. Fuggle, J. E. Inglesfield, Springer-Verlag, Berlin (1992)

[45] E. Canadell, resultats no publicats

[46] M. Ohring, "The Material Science of Thin Films", Academic Press, San Diego (1992)



## 4. CAPES FINES DE TMTSF

### 4.1 Introducció

La superconductivitat en un compost orgànic va ser observada per primer cop per K. Bechgaard en el  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  l'any 1979 [1] (Fig.4.1). Aquest compost esdevé superconductor a  $T_c \sim 1 \text{ K}$  quan es sotmet a una pressió hidrostàtica de 8-12 kbar [2]. Aquestes sals són quasi-1D i es poden representar com  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  on X és un anió monovalent. Els grups metil del TMTSF redueixen el potencial de ionització obtenint-se un compost donador més fort [3], i la substitució dels sofres per selenis fa augmentar la dimensionalitat de les sals formades [4]. Les molècules de TMTSF són planes i estan apilades en columnes, al llarg de l'eix de màxima conductivitat. El caràcter quasi-1D d'aquests compostos afavoreix la transició a l'estat superconductor a l'aplicar pressió gràcies a les interaccions laterals que existeixen entre les molècules que constitueixen les cadenes. Aquests compostos són sals de CT de valència mixta: la sal 2:1 es forma per transferència d'un electró de dues molècules de TMTSF a l'anió X, la qual cosa fa que es pugui considerar formalment com a  $\text{TMTSF}^{\circ}$  i  $\text{TMTSF}^{\cdot-}$ . Substituint X per  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{NbF}_6^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{TeF}_5^-$  i  $\text{ClO}_4^-$  s'han descobert un gran nombre de superconductors orgànics de la família del TMTSF. Cal destacar la sal formada per l'anió  $\text{ClO}_4^-$  que presenta un comportament superconductor a pressió atmosfèrica ( $T_c = 1.4 \text{ K}$ ) [5].

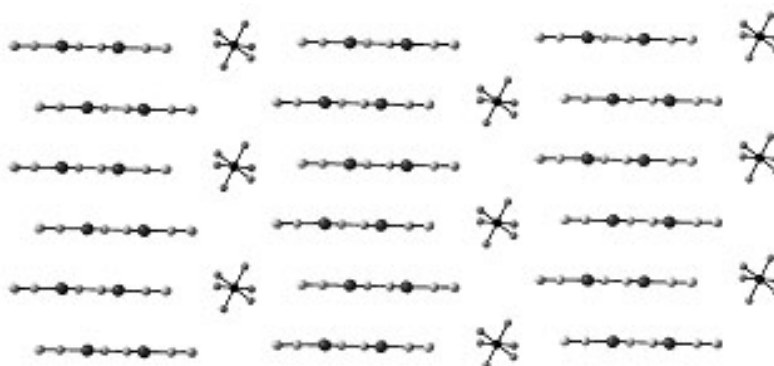


Fig. 4.1 Estructura cristal·lina del  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ .

## 4.2 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines de TMTSF ( $d \sim 1 \mu\text{m}$ ) s'han obtingut per sublimació ( $p < 10^{-6}$  mbar) a partir de la pols microcristal·lina recristal·litzada amb toluè [6] sobre halurs alcalins (KCl (100), KBr (100) i NaCl (100)), LB, SAMs, vidre,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiO}_2$ .  $T_{\text{evap}} \sim 430$  K amb una variació de  $\pm 2$  K durant  $\sim 2$  hores.  $T_{\text{S}} = 300$  K i  $320$  K i els recuits s'han realitzat a  $T_{\text{rec}}=320$  K.

## 4.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TMTSF

A la Fig. 4.2 es mostren els espectres FTIR de la pols microcristal·lina i de la capa fina del TMTSF. Observem que les bandes més intenses apareixen en ambdós espectres, per tant, la molècula de TMTSF no s'ha degradat durant el dipòsit. Podem assignar les diferents bandes que apareixen als espectres: (i) la banda més intensa a  $1436 \text{ cm}^{-1}$  podria correspondre a la  $\nu_{\text{H-C-H}}$   $\delta$  as, (ii) la banda a  $1064 \text{ cm}^{-1}$  a la  $\nu_{\text{C-Se}}$ , (iii) a  $1616 \text{ cm}^{-1}$  la que pertany a la  $\nu_{\text{C=C}}$  st i, finalment (iv) les bandes que apareixen entre  $2840$  i  $2972 \text{ cm}^{-1}$  corresponen a les  $\nu_{\text{C-H}}$  st [7, 8].

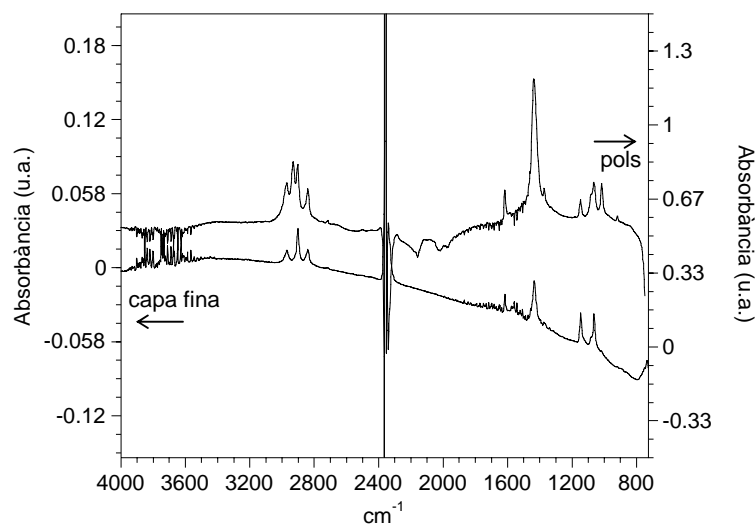


Fig. 4.2 Espectre FTIR del TMTSF en forma de pols microcristal·lina i de capa fina.

#### 4.4 Caracterització de capes fines de TMTSF crescudes sobre halurs alcalins

S'han caracteritzat mitjançant XRD les capes fines de TMTSF crescudes sobre halurs alcalins a  $T_S = 300$  K. A la Fig. 4.3 es mostren els difractograms corresponents a les capes fines de TMTSF sobre (a) KCl (100) i (b) NaCl (100) i en els quadres interiors les  $\Delta\Omega$  de les reflexions més intenses. Les reflexions observades corresponen als plans (100) i (0-21) del TMTSF paral·lels al pla del substrat [9]. La relació d'intensitats (100)/(0-21) pel KCl (100) és de 1.2:1 i pel NaCl (100) és de 1:4. Pel KCl (100)  $\Delta\Omega_{(100)} \cong \Delta\Omega_{(0-21)} \cong 0.2^\circ$  i pel NaCl (100)  $\Delta\Omega_{(100)} \cong \Delta\Omega_{(0-21)} \cong 0.4^\circ$ . El fenomen de l'epitàxia de van der Waals, també anomenat quasi-epitàxia, es dona en la majoria de MMO crescuts sobre substrats del tipus halur alcalí [10-14]. En general, les capes fines estan orientades preferentment amb l'empaquetament dels plans moleculars més densos paral·lels a la superfície del substrat. Això és degut, possiblement, a que aquests plans són els que contenen les interaccions intermoleculars més fortes i, en conseqüència, tenen l'energia superficial més baixa, la qual cosa fa que les interaccions pla-substrat siguin febles (veure Annex D). Tradicionalment, les interaccions dominants s'identifiquen mitjançant els contactes intermoleculars més curts presents a l'empaquetament [15], que se suposa que són els més forts tot i que hi ha excepcions [16, 17]. Així, els plans (100) i (0-21) contenen o bé l'eix  $c$  d'empaquetament o bé l'eix  $a$  i coexisteixen perquè els paràmetres de xarxa  $a$  i  $c$  de l'estructura són molt similars [18]. Això ens indica que quan utilitzem substrats de KCl (100) i NaCl (100) l'energia interfacial capa-substrat és similar per aquestes dues orientacions [19]. Quan el substrat és KCl (100) obtenim capes altament orientades ( $\Delta\Omega_{(100)} \cong 0.2^\circ$ ), valor comparable amb la mesura de la  $\Delta\Omega$  de la reflexió (200) del monocristall de KCl utilitzat com a substrat que té un valor mesurat de  $\Delta\Omega \cong 0.13^\circ$ .

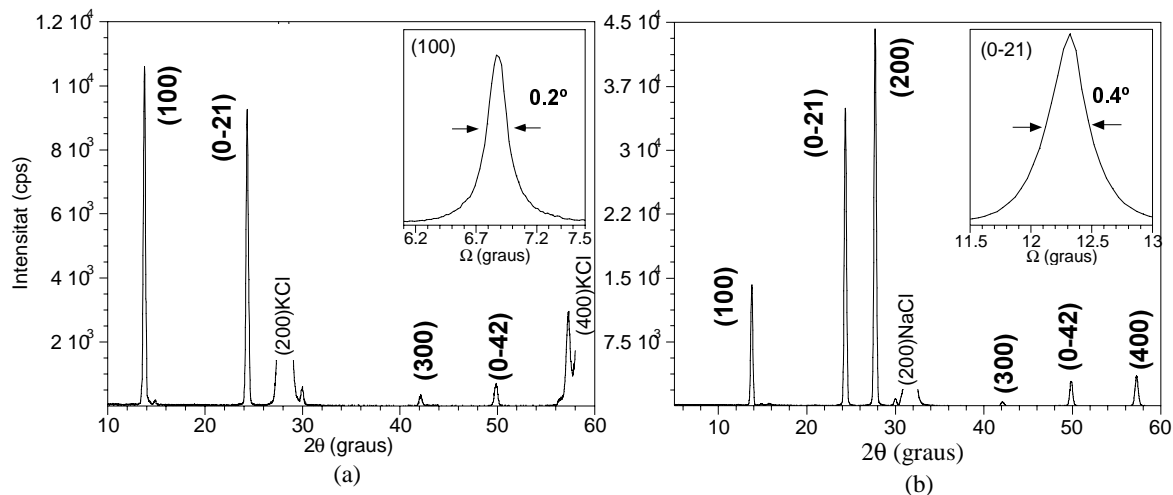


Fig. 4.3 Difractograma d'una capa fina de TMTSF sobre: (a) KCl (100) i (b) NaCl (100).

A la Fig. 4.4 es mostren les projeccions dels plans (100) i (0-21). El pla (100) conté l'eix  $c$  (i el  $b$ ) (Fig. 4.4 (a)) i el (0-21) l'eix  $a$  (Fig. 4.4 (b)). Aquests dos eixos són els eixos d'apilament i corresponen als paràmetres de xarxa més petits i, per tant, als plans moleculars més empaquetats. Al pla (100) (Fig. 4.4 (a)) les molècules estan disposades en columnes al llarg de l'eix  $c$  del TMTSF i lleugerament inclinades respecte a la perpendicular a la superfície del substrat. Les distàncies més curtes corresponen als contactes  $\text{Se}\cdots\text{CH}_3$ :  $d_1 = 3.90 \text{ \AA}$  i  $d_2 = 3.93 \text{ \AA}$  [18]. Respecte al pla (0-21) (Fig. 4.4 (b)) les molècules estan disposades en apilaments al llarg de l'eix  $a$  del TMTSF i són paral·leles a la superfície del substrat. Les distàncies més curtes  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  són  $d_1 = 3.91 \text{ \AA}$  i  $d_2 = 4.04 \text{ \AA}$  i la distància  $\text{Se}\cdots\text{CH}_3$  més curta és  $d_3 = 3.87 \text{ \AA}$  [18].

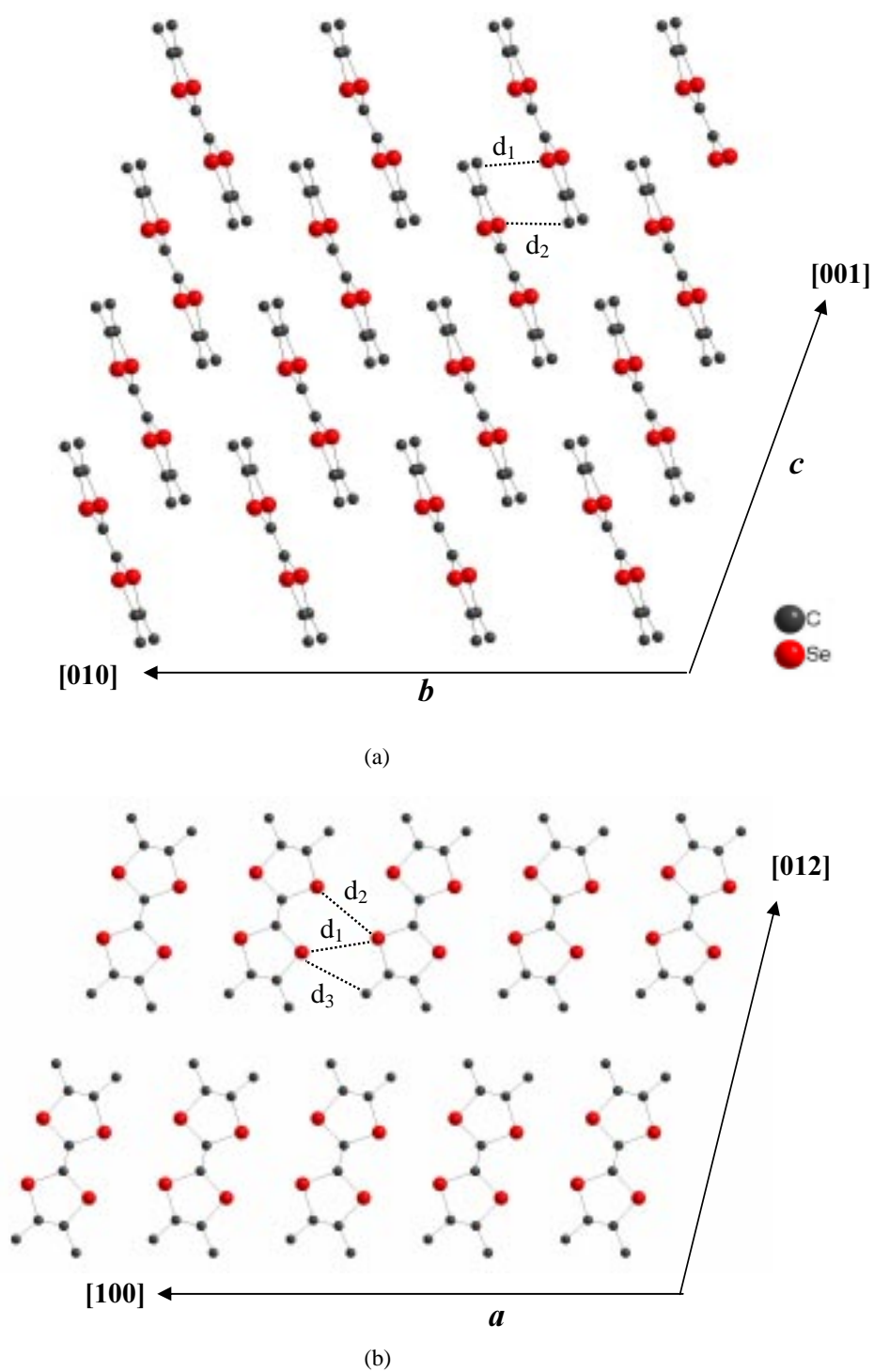


Fig. 4.4 Projeccions dels plans: (a) (100) i (b) (0-21) del TMTSF.

L'anàlisi de la textura en el pla per mitjà de  $\phi$ -scan (veure apartat 2.6.5) de les capes fines de TMTSF crescudes sobre halurs alcalins és força complex. En aquests substrats la textura depèn de l'orientació preferencial de les capes i en cada orientació apareixen diferents textures. Quan el substrat és KCl (100) i analitzem la textura que presenta l'orientació (100) observem que l'angle que hi ha entre l'eix  $c$  del TMTSF i la direcció  $[100]_s$  és  $\pm 16.5^\circ$  (Fig. 4.5 (a)). En canvi, quan analitzem la textura de l'orientació (0-21) obtenim que els angles que hi ha entre la  $[100]_s$  i l'eix  $a$  del TMTSF són  $\pm 0^\circ$  i  $\pm 16^\circ$  (Fig. 4.5 (b)).

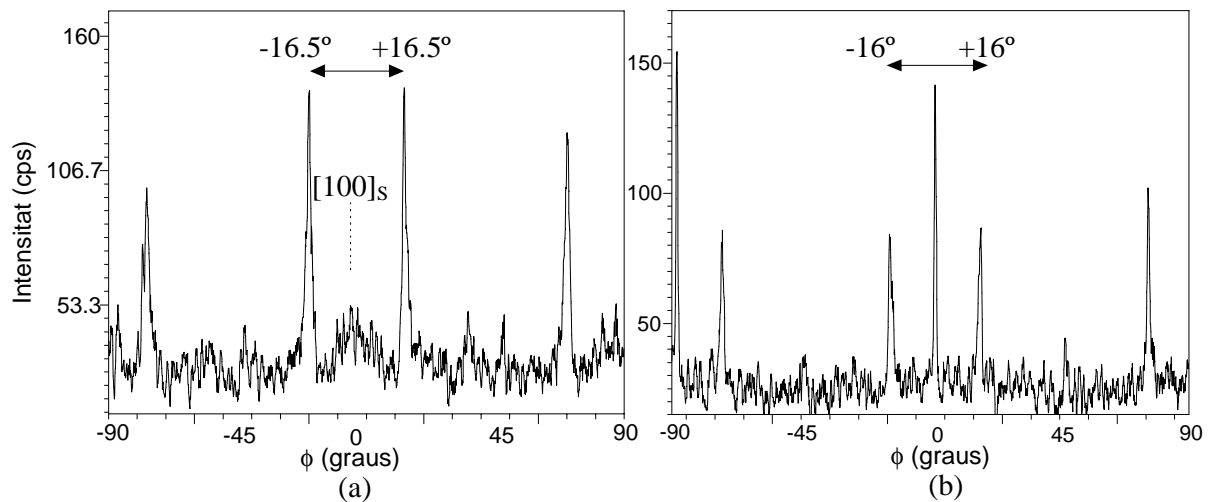


Fig. 4.5 (a)  $\phi$ -scan de la reflexió (010) de l'orientació (100) del TMTSF / KCl (100) i (b)  $\phi$ -scan de la reflexió (010) de l'orientació (0-21) del TMTSF / KCl (100). Les direccions equivalents  $[100]$  del substrat es troben a  $\phi = 0^\circ$  i  $\phi = 90^\circ$ .

Quan el substrat utilitzat és NaCl (100) també trobem diferents textures depenent de l'orientació preferencial que presenta la capa en el pla. Si l'orientació preferent és la (100) trobem que els angles entre la  $[100]_s$  i l'eix  $c$  del TMTSF són  $\pm 7.2^\circ$ ,  $\pm 27.9^\circ$  i  $\pm 45^\circ$  (Fig. 4.6 (a)). Quan l'orientació preferent és la (0-21) obtenim que els angles entre l'eix  $a$  del TMTSF i la  $[001]_s$  són  $\pm 28.3^\circ$  i  $\pm 43.6^\circ$  (Fig. 4.6 (b)).

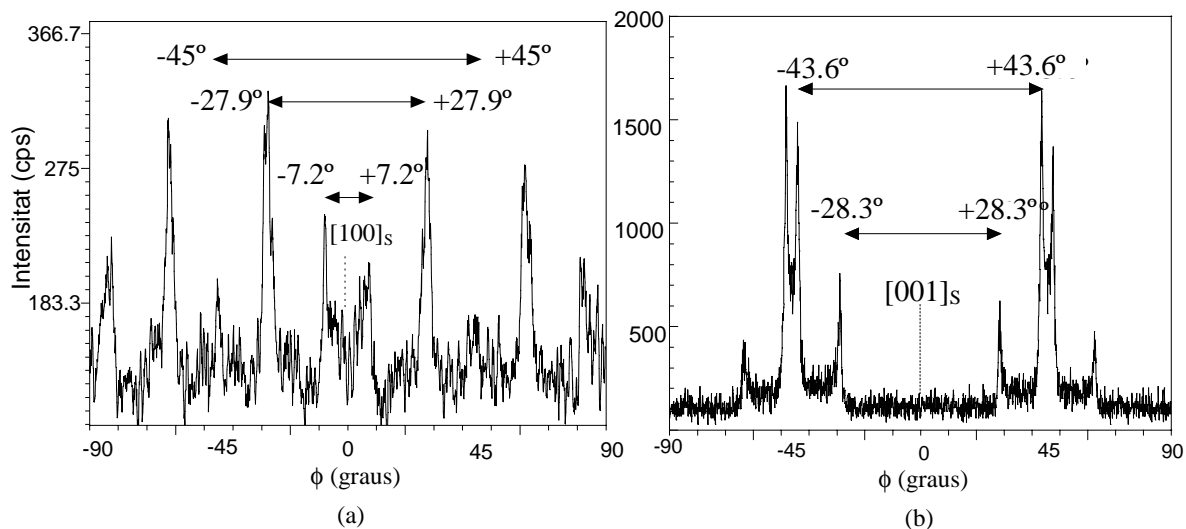


Fig. 4.6 (a)  $\phi$ -scan de la reflexió (010) de l'orientació (100) del TMTSF / NaCl (100) i (b)  $\phi$ -scan de la reflexió (010) de l'orientació (0-21) del TMTSF / NaCl (100). Les direccions equivalents  $[100]$  del substrat es troben a  $\phi = 0^\circ$  i  $\phi = 90^\circ$ .

L'anàlisi XRD de les capes de TMTSF preparades sobre KBr (100) mostra que la reflexió (0-21) domina clarament sobre la (100), la relació d'intensitats és de  $\sim 75:1$ , (Fig. 4.7 (a)). A diferència del KCl (100) i NaCl (100) hi ha una selecció preferencial entre les dues orientacions. El grau d'orientació d'aquest pla respecte al pla del substrat és elevat ( $\Delta\Omega \cong 0.8^\circ$ ). L'anàlisi de la textura en el pla d'aquestes mostres és més senzilla que no en els altres substrats perquè tenim una única orientació. L'angle entre l'eix  $a$  del TMTSF i la  $[100]_s$  és  $\pm 16.3^\circ$  (Fig. 4.7 (b)).

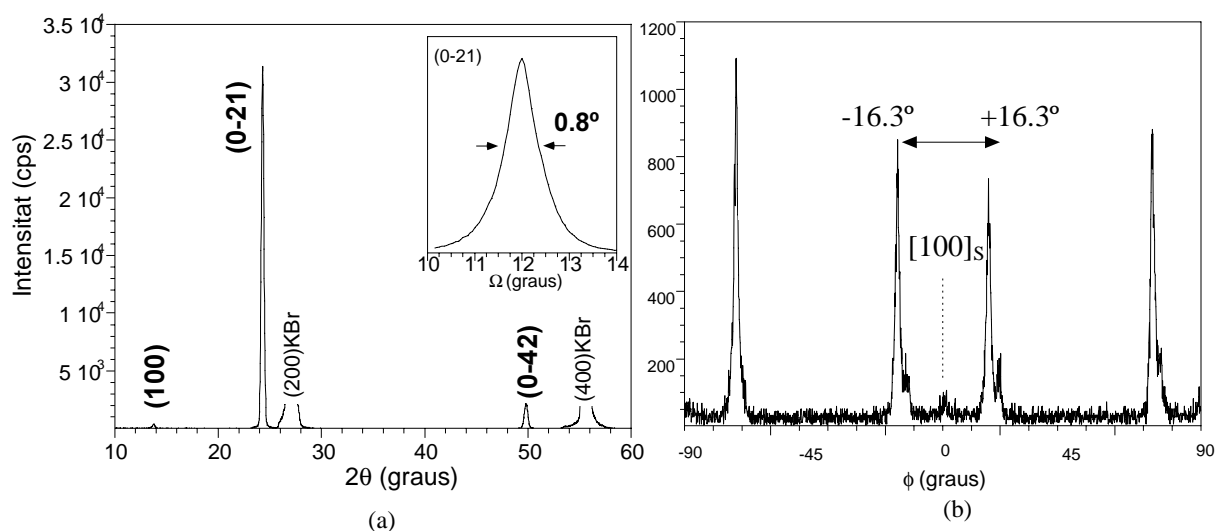


Fig. 4.7 (a) Diffractograma d'una capa fina de TMTSF / KBr (100) i (b)  $\phi$ -scan de la reflexió (010) del TMTSF / KBr (100). Les direccions equivalents  $[100]$  del substrat es troben a  $\phi = 0^\circ$  i  $\phi = 90^\circ$ .

Hem determinat que el KBr (100) indueix una diferenciació en les energies interfacials capa-substrat entre les orientacions (100) i (0-21), seleccionant-ne només una, la (0-21), que *a priori*, optimitza el número de contactes molècula-superfície. La textura en el pla evidència un elevat grau d'epitàxia de van der Waals, malgrat que el sistema sigui inconmensurat: per  $\phi \approx 16^\circ$  l'eix *a* del TMTSF és gairebé paral·lel a la direcció [410] del substrat. Al llarg d'aquesta direcció la distància anió-catió és de 13.60 Å i la distància  $2a = 13.87\text{Å}$ .

L'observació directe de les capes fines mitjançant microscòpia òptica per reflexió amb llum polaritzada permet contrastar dominis amb diferent orientació. A la Fig. 4.8 es mostren dues imatges de microscòpia òptica de la superfície de les capes preparades sobre NaCl (100) i KBr (100). Les capes obtingudes són contínues i estan constituïdes per microcristalls rectangulars i texturats. La diferent coloració dels microcristalls posa de manifest la diferent orientació dels microcristalls que apareixen més clars o més foscos en funció de la seva orientació respecte a la direcció de polarització de la llum incident. En les capes crescudes sobre KBr (100) (Fig. 4.8 (b)) s'observa que a la capa existeixen zones formades per agregats de microcristalls orientats en la mateixa direcció. Quan el substrat utilitzat és NaCl (100)  $L_m$  és lleugerament més gran.

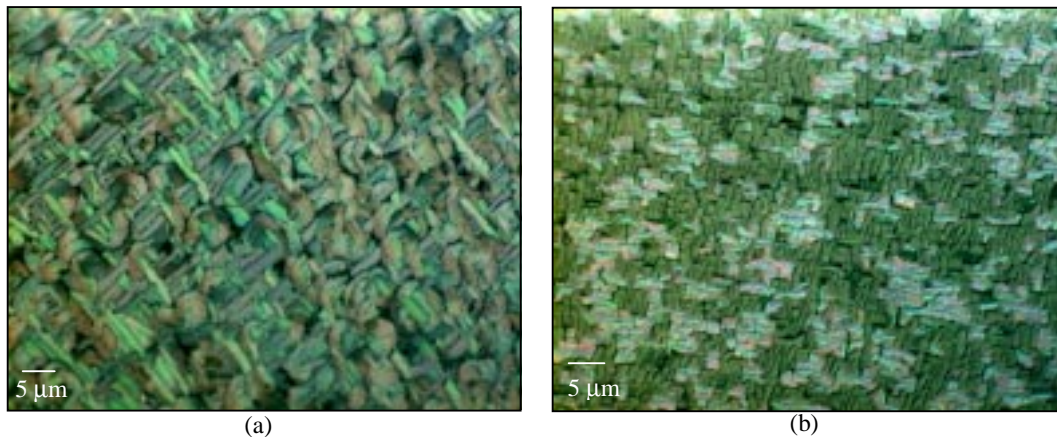


Fig. 4.8 Imatges de microscòpia òptica obtingudes amb polaritzadors creuats d'una capa de TMTSF sobre: (a) NaCl (100) i (b) KBr (100) ( $\times 500$  augments).



L'anàlisi mitjançant SEM (Fig. 4.9) mostra que les capes estan formades per microcristalls rectangulars amb unes dimensions que varien en funció del substrat utilitzat. Les capes fines que presenten unes dimensions més grans són les crescudes sobre NaCl (100), entre 3.0-9.0  $\mu\text{m}$  de llargada i 1.0-2.0  $\mu\text{m}$  d'amplada. Les capes crescudes sobre KCl (100) presenten microcristalls amb 4.0-7.0  $\mu\text{m}$  de llargada i  $\sim 0.7$   $\mu\text{m}$  d'amplada, i finalment sobre KBr (100) les mides són 2.5-6.0  $\mu\text{m}$  de llargada i 0.5-1.0  $\mu\text{m}$  d'amplada. Un fet curiós que només s'observa a les capes de TMTSF sobre KCl (100) és que les fronteres d'alguns microcristalls apareixen en forma de crestes. Les arestes estan orientades a l'atzar. També s'observa que les capes presenten una certa rugositat superficial, més accentuada en les capes crescudes sobre NaCl (100), rugositat que podria ser deguda a l'efecte del vapor d'aigua atmosfèric a la superfície del substrat, ja que el clivatge s'efectua a l'aire i el NaCl és el compost més higroscòpic dels substrats utilitzats. Cal dir que les capes fines s'han obtingut al mateix experiment i han estat sotmeses a l'aire durant el mateix temps.

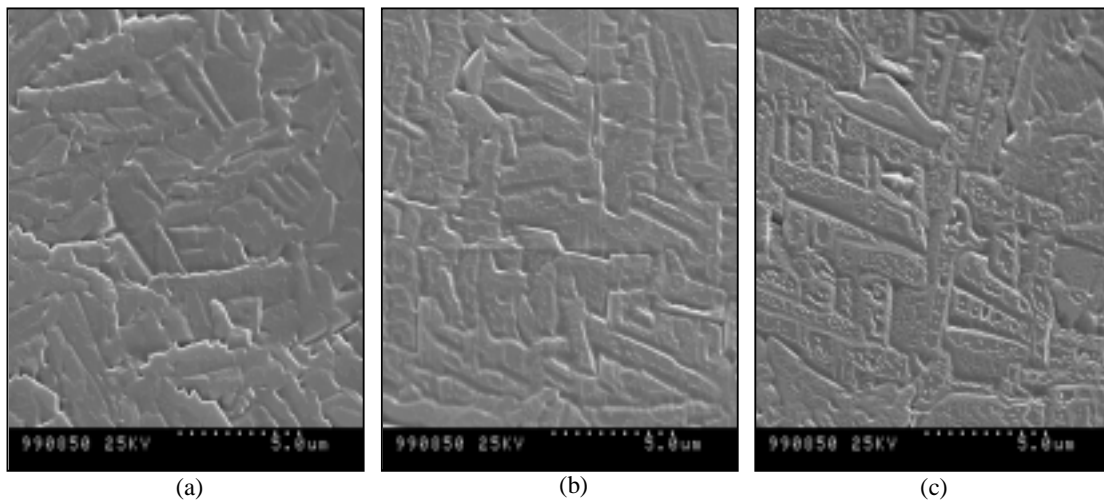


Fig. 4.9 Imatges SEM de la superfície de capes fines de TMTSF crescudes sobre: (a) KCl (100), (b) KBr (100) i (c) NaCl (100).

Com a tècnica complementària per analitzar la morfologia de les capes fines s'ha utilitzat l'AFM. L'estudi s'ha centrat principalment en les capes preparades sobre KBr (100). L'anàlisi superficial a una escala de  $15 \times 15$   $\mu\text{m}$  (Fig. 4.10) posa de manifest a l'igual que les imatges de microscòpia òptica i SEM que les capes estan formades per microcristalls rectangulars orientats i texturats formant un angle entre la  $[010]_S$  i l'eix  $a$  del TMTSF (únic eix d'apilament paral·lel al pla del substrat per aquest tipus de

substrat) de  $\sim 16^\circ$  (comparar amb  $\phi = 16.3^\circ$  obtingut al  $\phi$ -scan de la Fig. 4.7 (b)). En principi sembla que els microcristalls són força plans però l'anàlisi a una escala de 600 nm mostra que són piramidals. Degut a aquesta morfologia, en la qual no hi ha cares paral·leles a la superfície del substrat, no s'ha pogut determinar l'alçada dels esglaons per poder-ne extreure la distància entre plans (0-21) ( $d = 3.6577 \text{ \AA}$ ).

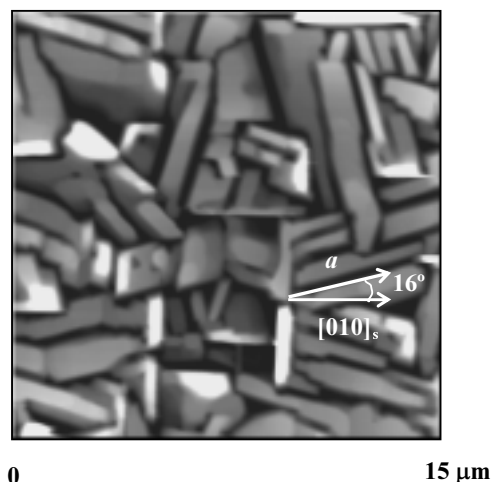


Fig. 4.10 Imatge d'AFM (topografia) de la superfície d'una capa de TMTSF / KBr (100).

## 4.5 Caracterització de capes fines de TMTSF crescudes sobre altres substrats

### 4.5.1 Caracterització de capes preparades sobre LB i SAMs

Una avantatge important d'utilitzar substrats del tipus LB i SAMs és que ofereixen la possibilitat de modificar els seus grups terminals i, en certa manera, dissenyar la naturalesa química de les seves superfícies [20]. Tots els substrats utilitzats tenen com a grup terminal un grup metil, a excepció del EDT-LB que té com a grup terminal una molècula d'EDT-TTF. La caracterització XRD de les capes obtingudes a  $T_s = 300 \text{ K}$  sobre substrats del tipus LB (Fig. 4.11) mostra que en funció del substrat utilitzat les capes presenten orientacions diferents. Quan els substrats utilitzats són OTS i EDT-LB (Fig. 4.11 (a) i (b)) obtenim capes sense una orientació preferencial majoritària. Quan s'utilitza OTS  $\Delta\Omega_{(200)} \cong 1.9^\circ$  indicant que les capes estan lleugerament orientades respecte al pla del substrat. L'anàlisi del difractograma de les capes

crescudes sobre BaAA (Fig. 4.11 (c)) mostra que obtenim capes cristal·lines amb una orientació preferencial majoritària, la (100), la relació d'intensitats (100)/(0-21) és de 29:1. Aquestes capes creixen altament orientades respecte al pla del substrat, amb  $\Delta\Omega_{(100)} \cong 0.2^\circ$ . Quan el substrat utilitzat és OPA-La-OPA (Fig. 4.11 (d)), també s'obté majoritàriament el pla (100), amb una relació d'intensitats (100)/(0-21) de 12:1. El valor de  $\Delta\Omega_{(100)} \cong 1.4^\circ$  indicant que l'orientació del pla (100) respecte al substrat és menor que no quan s'utilitza el BaAA. Aquestes diferències en l'orientació poden ser causades per les diferents rugositats dels substrats de BaAA i OPA-La-OPA.

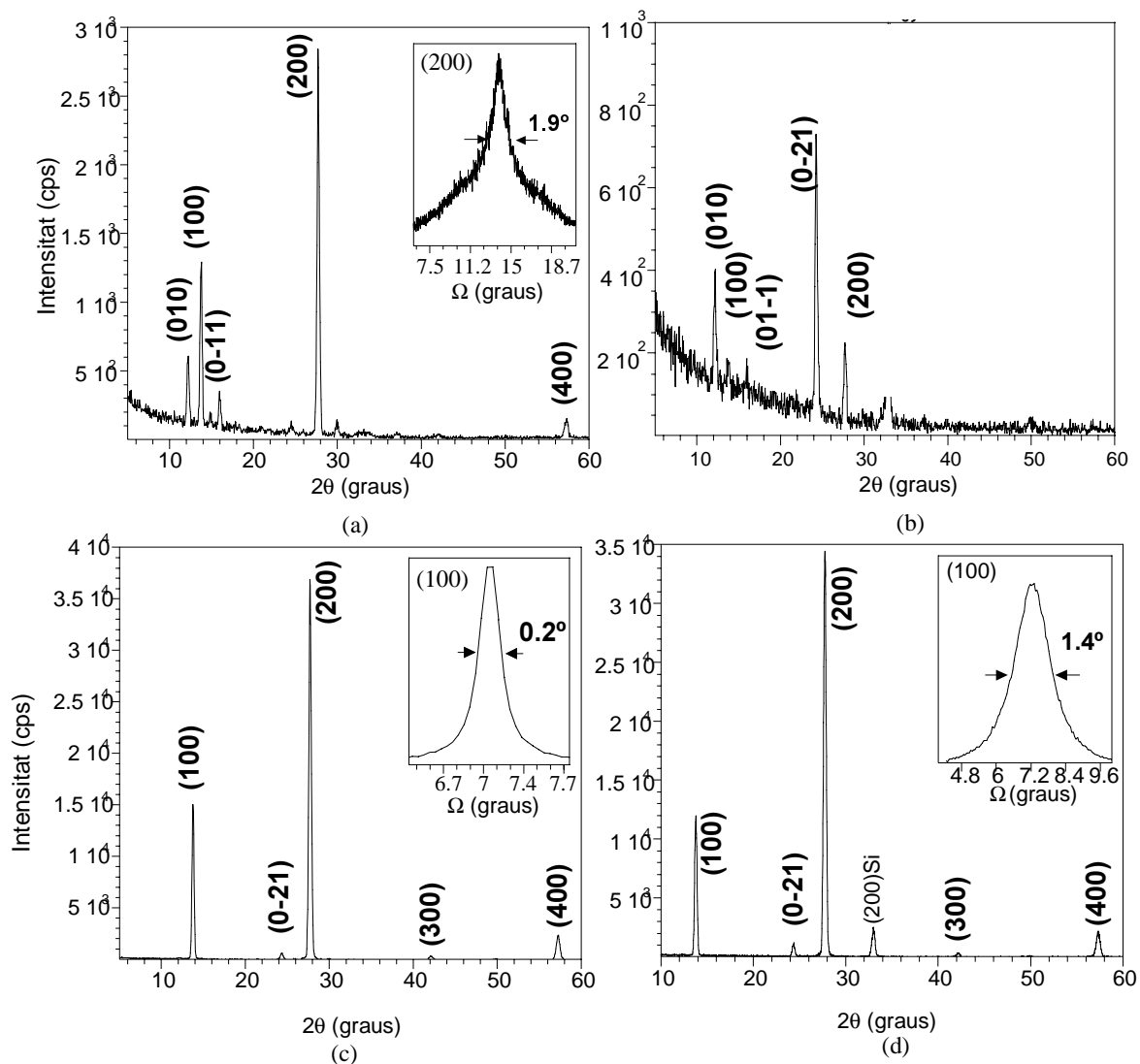


Fig. 4.11 Difractograma d'una capa de TMTSF crescuda sobre: (a) OTS, (b) EDT-LB, (c) BaAA i (d) OPA-La-OPA.

L'estudi utilitzant XRD de les capes fines sobre substrats del tipus SAMs (Fig. 4.12) mostra a l'igual que les capes obtingudes sobre BaAA i OPA-La-OPA que obtenim un únic pla preferent, el (100). En aquest cas però, la intensitat dels pics de difracció són menors que no quan s'utilitzen LB com a substrats, la relació d'intensitats (100)/(0-21) és de 6:1, degut a que la superfície de l'or és més rugosa que no la de les LB perquè s'ha realitzat un recuit a l'or (or *flambé*) per tal d'obtenir l'orientació (111) [21] ( $\Delta\Omega \cong 2^\circ$ ).

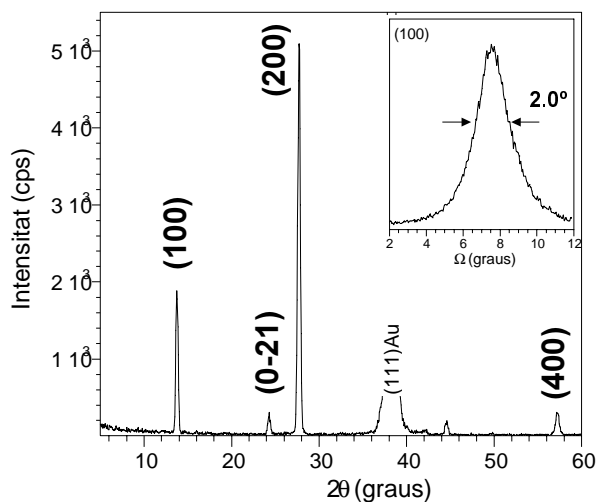


Fig. 4.12 Diffractograma d'una capa de TMTSF sobre una SAM.

Les capes crescudes sobre OTS observades al microscopi òptic (Fig. 4.13 (a)) són contínues i constituïdes per microcristalls de mides molt reduïdes. En canvi, quan el substrat utilitzat és el EDT-LB (Fig. 4.13 (b)) les capes estan formades per microcristalls allargats orientats a l'atzar en el pla del substrat.

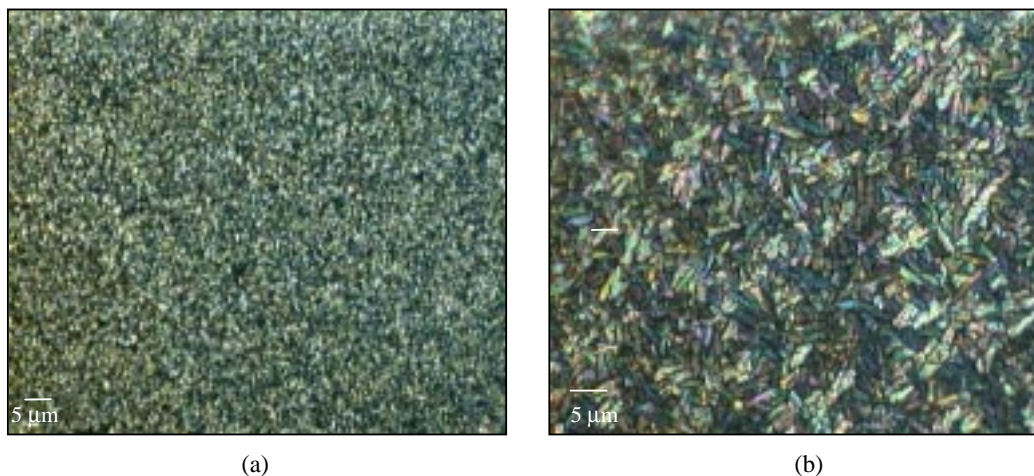


Fig. 4.13 Imatges de microscòpia òptica obtingudes amb polaritzadors creuats de la superfície d'una capa de TMTSF sobre: (a) OTS, (b) EDT-LB ( $\times 500$  augment).

## 4.5.2 Caracterització de capes preparades sobre vidre, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ i $\text{SiO}_2$

L'estudi mitjançant XRD de les capes preparades sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiO}_2$  mostra que les capes presenten un baix grau de cristal·linitat amb absència d'orientacions preferencials. Quan els substrats són  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.14) i vidre apareix una certa orientació respecte al pla del substrat:  $\Delta\Omega_{(100)} \sim 1.7^\circ$  pel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\Delta\Omega_{(100)} \sim 3^\circ$  pel vidre, orientació no observada quan els substrats són  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiO}_2$ .

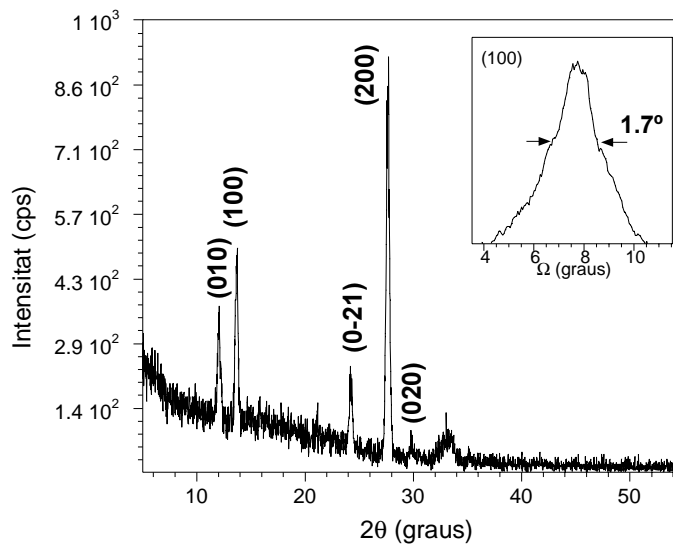


Fig. 4.14 Diffractograma d'una capa de TMTSF sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'anàlisi morfològic mitjançant SEM de la superfície d'una capa crescuda sobre  $\text{SiO}_2$  (Fig. 4.15) mostra que les capes no són contínues i creixen formant agregats de microcristalls de formes irregulars distribuïts en totes les direccions del substrat.

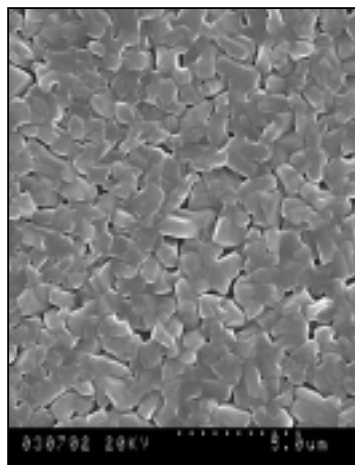


Fig. 4.15 Imatge SEM de la superfície d'una capa de TMTSF crescuda sobre  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.6 Efecte de $T_S$ i $T_{rec}$ en capes fines de TMTSF

S'ha realitzat un estudi de l'efecte de la  $T_S$  i  $T_{rec}$  a les capes fines de TMTSF crescudes sobre KCl (100), KBr (100), NaCl (100) i  $Al_2O_3$ . Els experiments han estat realitzats a  $T_S = 320$  K i a  $T_S = T_{rec} = 320$  K. En l'apartat anterior s'ha mostrat que les capes fines crescudes sobre  $Al_2O_3$  a  $T_S = 300$  K no presenten una orientació preferencial dominant. Quan incrementem  $T_S$  a 320 K durant l'evaporació i analitzem el difractograma (Fig. 4.16) observem que la reflexió (100) ha desaparegut i es mantenen les reflexions associades a les orientacions (010) i (0-21). L'increment de  $T_S$  es tradueix també en un augment de la longitud màxima mitjana dels microcristalls (Fig. 4.17). Un recuit posterior ( $T_{rec} = 320$  K) no augmenta el grau de cristal·linitat de les capes. De fet, indueix la sublimació d'una part del material dipositat donant lloc a microcristalls aïllats. Obtenim doncs, que incrementant  $T_S$  s'afavoreix la preferencialitat de l'orientació en capes crescudes sobre l' $Al_2O_3$ .

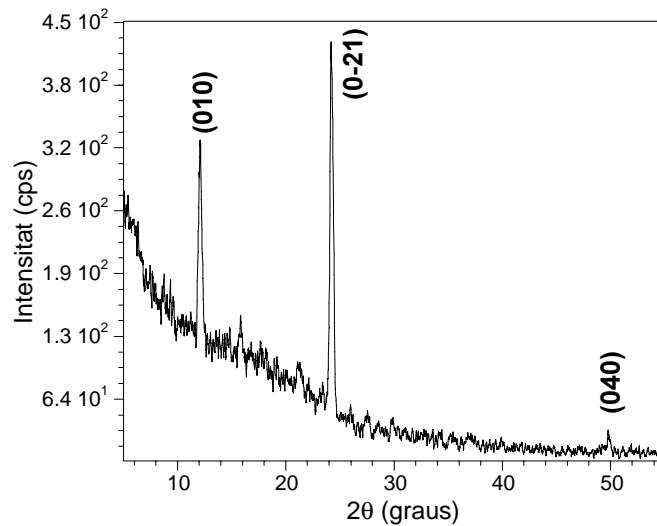


Fig. 4.16 Difractograma d'una capa de TMTSF crescuda sobre  $Al_2O_3$ ,  $T_S = 320$  K.

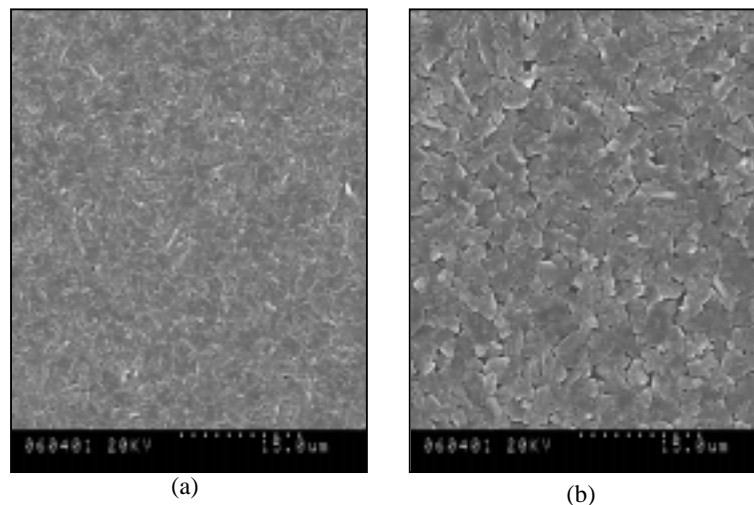


Fig 4.17 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTSF crescuda sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a)  $T_S = 300$  K i (b)  $T_S = 320$  K.

Les capes fines de TMTSF crescudes sobre  $\text{KCl}$  (100) i  $\text{NaCl}$  (100) a  $T_S = 300$  K mostraven dues orientacions preferencials: (100) i (0-21) (Fig. 4.3). En escalfar els substrats a  $T_S = 320$  K s'observa que el pla (0-21) domina sobre el (100) amb una relació d'intensitats de 150:1 pel  $\text{KCl}$  (100) (Fig. 4.18 (a)) i de 40:1 pel  $\text{NaCl}$  (100) (Fig. 4.18 (b)). En els substrats de  $\text{KCl}$  (100)  $\Delta\Omega_{(0-21)} \cong 0.2^\circ$ , mentre que pel  $\text{NaCl}$  (100)  $\Delta\Omega_{(0-21)} \cong 1^\circ$ . L'anàlisi de la textura en les capes preparades sobre  $\text{KCl}$  (100) mostra que obtenim la mateixa textura que les mostres preparades a temperatura ambient per l'orientació (0-21), l'angle que hi ha entre  $[001]_S$  i l'eix  $a$  del TMTSF és  $\pm 0^\circ$  i  $\pm 16^\circ$  (Fig. 4.19).

Observem que la selecció d'orientacions preferencial es pot assolir amb la naturalesa química de la superfície dels substrats (per exemple el  $\text{KBr}$  (100)) o bé tèrmicament ( $\text{KCl}$  (100) i  $\text{NaCl}$  (100)). Per substrats de tipus halur alcalí la interfase (0-21) de la capa / (100) del substrat és termodinàmicament més estable. No podem esbrinar però, si la interfase (100) de la capa / LB és la més estable, ja que no podem escalfar les LB en alt buit per tal d'observar si, per exemple, la intensitat de la reflexió (0-21) augmenta amb  $T_S$ .

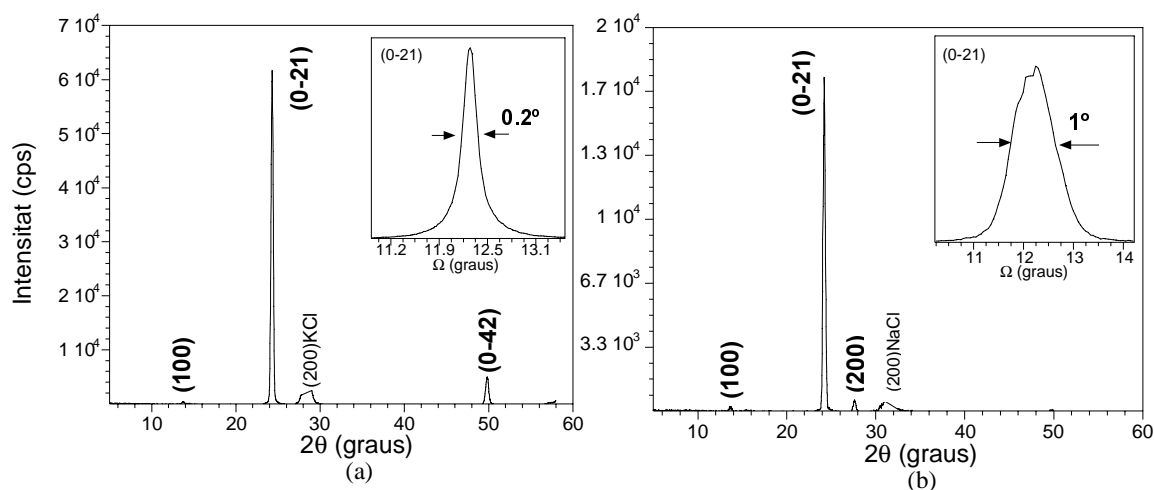


Fig. 4.18 Difractograma d'una capa de TMTSF crescuda sobre: (a) KCl (100) i (b) NaCl (100),  $T_S = 320$  K.

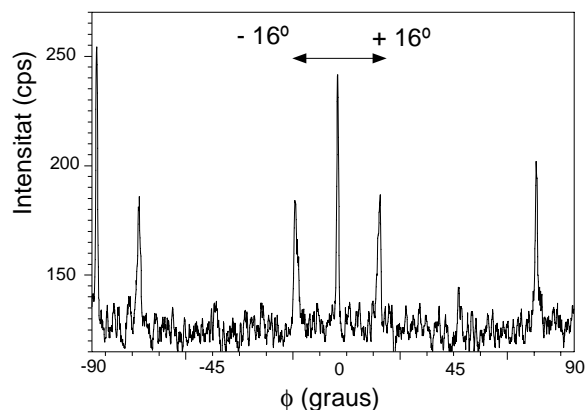


Fig. 4.19  $\phi$ -scan de la reflexió (010) d'una capa de TMTSF crescuda sobre KCl (100),  $T_S = 320$  K.

A la Fig. 4.20 es mostren imatges SEM de la superfície de les capes de TMTSF crescudes sobre KCl (100) a  $T_S = 300$  K (Fig. 4.20 (a)) i  $T_S = 320$  K (Fig. 4.20 (b)). La morfologia que presenten les dues capes és molt similar. Les capes obtingudes a temperatura ambient estan formades per microcristalls rectangulars amb  $L_m = 6.5$   $\mu\text{m}$ . En canvi,  $L_m \sim 15$   $\mu\text{m}$  en les capes obtingudes a  $T_S = 320$  K, una mida sorprenentment gran. Cal destacar l'augment espectacular de  $L_m$  quan s'escalfen els substrats tant sols  $\sim 20$  K per sobre de la temperatura ambient. Aquestes grans variacions en morfologia, ordre, etc. amb petits canvis de temperatura són unes característiques intrínseques dels MMO, tal i com s'ha posat de manifest, per exemple, al TTF-TCNQ (Cap. 3).



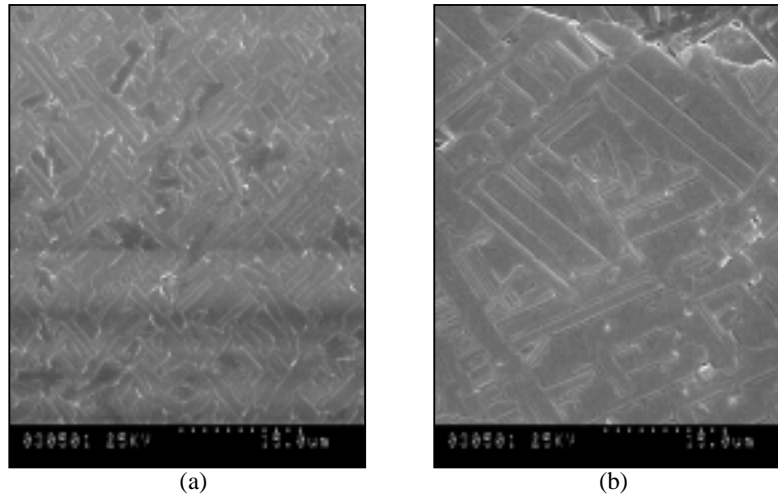


Fig 4.20 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTSF crescuda sobre KCl (100): (a)  $T_S = 300$  K i (b)  $T_S = 320$  K.

Com hem vist anteriorment, les capes de TMTSF sobre KBr (100) preparades a  $T_S = 300$  K (apartat 4.3.1) presenten una única orientació preferencial, la (0-21) amb  $\Delta\Omega \cong 0.8^\circ$ . Quan s'escalfen els substrats a 320 K es manté l'orientació preferencial, però s'incrementa notablement el grau de cristal·linitat (Fig. 4.21):  $\Delta\Omega_{(0-21)} = 0.4^\circ$ . La textura que presenten aquestes capes és la mateixa que les capes obtingudes a  $T_S = 300$  K. Un recuit a  $T_{rec} = 320$  K no incrementa ni el grau de cristal·linitat ni el d'orientació.

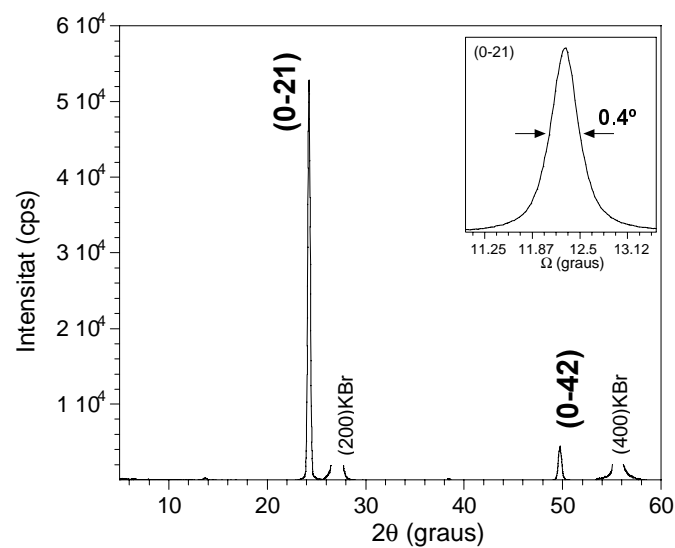


Fig. 4.21 Diffractograma d'una capa de TMTSF crescuda sobre KBr (100),  $T_S = 320$  K.

Si analitzem la morfologia superficial que presenten les capes sobre KBr (100) a  $T_S = 300$  K i  $T_S = 320$  K mitjançant SEM (Fig. 4.22 (a) i (b)) observem que les capes estan formades per microcristalls rectangulars. Si analitzem la variació de  $L_m$  amb la temperatura obtenim que a  $T_S = 300$  K  $L_m \sim 3.0$   $\mu\text{m}$  i a  $T_S = 320$  K és de  $5.5$   $\mu\text{m}$ . Obtenim doncs, un increment de  $L_m$  amb la  $T_S$ . Aquest increment ( $\sim$  un factor 2) és del mateix ordre que l'observat pel KCl (100). La gran diferència és en la mida notablement més gran pels substrats de KCl (100). Una possible explicació podria ser que al clivar el KCl (100) s'obtenen, en general, superfícies que presenten menys esglaons que en el cas del KBr (100), la qual cosa afavoriria microcristalls de dimensions més grans.

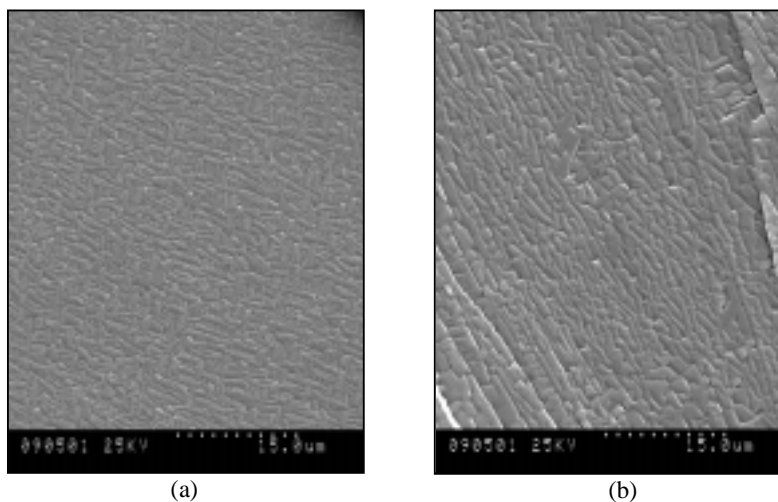


Fig 4.22 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTSF crescuda sobre KBr (100): (a)  $T_S = 300$  K i (b)  $T_S = 320$  K.

L'elevat grau de cristal·linitat i d'orientació que presenten les capes fines de TMTSF crescudes sobre KCl (100), NaCl (100) i KBr (100) a  $T_S = 320$  K permeten, utilitzant reflexions asimètriques<sup>†</sup>, calcular els paràmetres de xarxa del TMTSF en forma de capa fina [22] i comparar-los amb els paràmetres coneguts del compost en forma de monocristall [18]. A la Taula 4.1 es mostren els paràmetres de xarxa calculats per les capes de TMTSF crescudes sobre KCl (100) i NaCl (100) i els paràmetres de xarxa coneguts [18]. No s'observen diferències significatives quan el substrat utilitzat és KCl (100). En canvi, quan s'utilitza NaCl (100), s'observa que els paràmetres de xarxa

<sup>†</sup> Per poder calcular els paràmetres de xarxa de les capes fines de TMTSF sobre KCl (100) i NaCl (100) s'han utilitzat les asimètriques següents: (0-21), (0-42), (010), (01-1), (2-21), (002), (011), (2-2-1), (1-2-1) i (1-10).

$\beta$  i  $\gamma$  varien lleugerament ( $\sim 0.3\%$  en el paràmetre  $\beta$  i  $\sim 0.5\%$  en el  $\gamma$ ), la qual cosa indica una petita distorsió. Aquesta distorsió podria ser causada per l'efecte del vapor d'aigua sobre el NaCl, ja que les mostres s'han clivat a l'aire. Quan el substrat utilitzat és KBr (100) no s'han pogut determinar asimètriques suficients per poder afinar correctament els paràmetres de xarxa.

<b>Paràmetres Xarxa</b>	<b>Monocristall</b>	<b>Capa fina sobre KCl (100)</b>	<b>Capa fina sobre NaCl (100)</b>
$a$ (Å)	6.935	6.965 ( $\pm 0.03$ )	6.913 ( $\pm 0.03$ )
$b$ (Å)	8.092	8.095 ( $\pm 0.01$ )	8.107 ( $\pm 0.014$ )
$c$ (Å)	6.314	6.322 ( $\pm 0.005$ )	6.316 ( $\pm 0.006$ )
$\alpha$ (°)	105.51	105.620 ( $\pm 0.07$ )	105.649 ( $\pm 0.08$ )
$\beta$ (°)	95.39	95.435 ( $\pm 0.109$ )	95.13 ( $\pm 0.13$ )
$\gamma$ (°)	108.90	108.934 ( $\pm 0.193$ )	109.44 ( $\pm 0.22$ )

Taula 4.1 Paràmetres de xarxa afinats del TMTSF en forma de capa fina sobre KCl (100) i NaCl (100) comparades amb les dades obtingudes a partir de monocristalls [18].

En conclusió, hem vist com en funció del substrat utilitzat i de la temperatura d'aquest es pot seleccionar l'orientació preferencial. Això ens indica que es pot influir sobre l'energia lliure interfacial d'una forma relativament simple i que les barreres energètiques entre orientacions preferencials són molt baixes ( $\sim 20$  K).

- [1] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. K. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **33**, 1119 (1980)
- [2] J. R. Ferraro, J. M. Williams, “*Introduction to Synthetic Electrical Conductors*”, Academic Press, Orlando (1987)
- [3] M. Kilitziraki A. J. Moore, M. C. Petty, M. R. Bryce, *Thin Solid Films* **335**, 209 (1998)
- [4] A. Sato, E. Ojima, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **9**, 2365 (1999)
- [5] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 852 (1981)
- [6] el TMTSF que ha estat sintetitzat al “*Laboratoire Physique des Solides*”, Orsay (França)
- [7] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.* **80**, 6210 (1984)
- [8] C.S. Jacobsen, D. B. Tanner, K. Bechgaard, *Phys. Rev. B* **28**, 7019 (1983)
- [9] La identificació dels pics s’ha realitzat comparant els valors del difractograma de la capa fina obtinguts experimentalment amb una simulació de la difracció utilitzant el programa Cerius 2.1
- [10] T. Kobayasi, “*Crystals: Growth, Properties and Applications 13. Organic crystals I: Characterization*”, Ed. H. C. Freyhard i Müller, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [11] Y. Zhang, S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2765 (1993)
- [12] A. Koma, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **30**, 129 (1995)
- [13] K. Matsushige, *MRS Bull.* **26** (1995)
- [14] D. E. Hooks, T. Fritz, M. D. Ward, *Adv. Mater.* **13**, 227 (2001)
- [15] A. I. Kitaigorodsky, “*Molecular Crystals and Molecules*”, Academic Press, New York (1973)
- [16] D. Braga, F. Grepioni, J. J. Novoa, *Chem Commun.* 1959 (1998)
- [17] D. Braga, F. Grepioni, D. Tagliavini, J. J. Novoa, F. Mota, *New J. Chem.* 755 (1998)
- [18] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, P. Shu, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B35**, 772 (1979)
- [19] S. Molas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Cryst. Growth* **218**, 399 (2000)
- [20] S. Molas, P. Batail, A. Figueras, M. A. Petruska, J. Santiso, D. R. Talham, J. Fraxedas *J. Mater. Chem.* **10**, 2662 (2000)

[21] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, K. H. Besocke, *J. Chem. Phys.* **95**, 2193 (1991)

[22] S'ha utilitzat el programa CELREF per determinar els paràmetres de xarxa afinats.

## 5. CAPES FINES DE TMTTF

### 5.1. Introducció

La molècula de TMTTF forma, a l'igual que la molècula de TMTSF (veure Cap. 4), sals de CT quasi-1D [1] que es poden representar com  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , on X és un anió monovalent. Aquestes sals es coneixen com a sals de Fabre. La molècula de TMTTF es va sintetitzar anteriorment a la molècula de TMTSF [2] i es pot combinar amb el mateix tipus d'anions ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) per formar sals. Aquestes sals són isoestructurals amb les sals de  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  [3] i per tant, s'esperava que també presentessin superconductivitat. La majoria d'elles són semiconductores a pressió ambiental, amb un màxim de la conductivitat a una temperatura propera als 200 K [4], i esdevenen metàl·liques quan es sotmeten a pressió. Algunes d'aquestes sals mostren una transició d'spin-Peierls a baixes temperatures, i, quan s'incrementa la dimensionalitat mostren fases metàl·liques i superconductores [5]. Actualment, la superconductivitat en les sals de TMTTF només s'ha observat en el compost  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  amb una  $T_c = 0.8$  K a l'aplicar una pressió de 26 kbar [6]. L'anisotropia electrònica i l'ordenament magnètic indica que les sals de  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  són més unidimensionals que no les de  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ . Això es confirma pel fet que  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  pateix una transició de spin-Peierls a pressió ambiental però canvia a una fase SDW (*Spin density wave*) a pressions elevades [7].

### 5.2 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines de TMTTF ( $d \sim 1 \mu\text{m}$ ) s'han preparat per sublimació ( $p < 10^{-6}$  mbar) del precursor en forma de pols microcristal·lina recristal·litzada amb toluè [8] sobre halurs alcalins (KCl (100), KBr (100) i NaCl (100)), LB, SAMs, vidre,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiO}_2$ .  $T_{\text{evap}} \sim 436$  K, amb una variació de  $\pm 2$  K durant unes dues hores,  $T_S = 300, 310$  i  $320$  K. Els recuits s'han realitzat a  $T_{\text{rec}} = 310$  K.

### 5.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de TMTTF

Analitzant l'espectre d'infraroig obtingut a partir de la pols microcristal·lina (Fig. 5.1) podem distingir diferents zones. A la regió de freqüències elevades observem unes bandes a  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  que es poden assignar a la  $\nu_{\text{C-H}}$  st dels grups metil [9]. A la zona de freqüències baixes apareixen diferents bandes: (i) la banda més intensa a  $1442\text{ cm}^{-1}$  correspon a la  $\nu_{\text{C-H}}$   $\delta$  as de l'enllaç del grup metil [10], (ii) a  $1590\text{ cm}^{-1}$  apareix una banda poc intensa que es pot assignar a la  $\nu_{\text{C=C}}$  st [11] i (iii) la banda que apareix a  $1094\text{ cm}^{-1}$  correspon a la  $\nu_{\text{S-C-H}}$  st [12]. Com que s'obtenen les mateixes bandes tant per les capes fines com per la pols microcristal·lina, podem afirmar que les molècules no es degraden durant la formació de la capa i que el material que obtenim en forma de capa fina és el mateix que teníem en forma de pols.

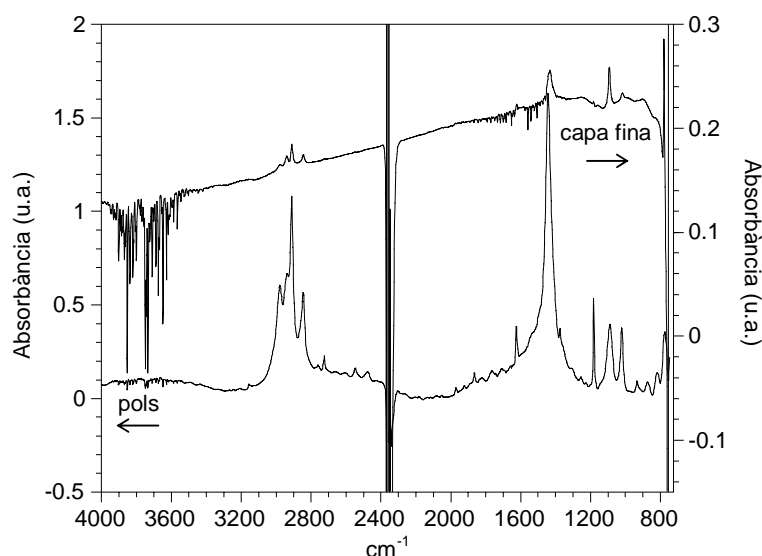


Fig. 5.1 Espectres FTIR del TMTTF en forma de capa fina i de pols microcristal·lina.

### 5.4 Caracterització de capes fines de TMTTF crescudes sobre halurs alcalins

A la Fig. 5.2 (a) es mostra l'espectre XRD d'una capa crescuda sobre NaCl (100) a  $T_S = 300\text{ K}$  on s'observa la presència d'una reflexió de forma asimètrica a  $2\theta \approx 13.6^\circ$  i els homòlegs d'aquesta en forma de doblets. L'increment sistemàtic de la separació entre parelles de doblets suggereix que es tracta d'una fase principal (monoclínica, per  $2\theta$  més baixos) [13, 14], i d'una estructura estretament relacionada

amb la principal, per exemple originada per distorsió. Aquesta nova estructura la designarem amb un asterisc i assignarem *a priori* les reflexions com a distorsions de les principals. La distorsió en el paràmetre  $c^*$  és  $\sim 2\%$  ( $d_{(020)} = 6.523 \text{ \AA}$  i  $d_{(020)^*}^* = 6.387 \text{ \AA}$ ). Com que no tenim informació estructural addicional sobre aquesta nova estructura, no s'ha pogut determinar si existeixen canvis en les altres direccions ( $a$ ,  $b$ ), perquè no s'han trobat reflexions asimètriques suficients per realitzar el càlcul. El valor de  $\Delta\Omega_{(-202)} \cong 0.4^\circ$  per les capes preparades sobre NaCl (100), indicant un elevat grau d'orientació d'aquest pla respecte al pla del substrat. Si s'utilitzen KCl (100) ó KBr (100) s'obtenen uns difractograms similars (Fig. 5.2 (b)), amb  $\Delta\Omega_{(-202)} \approx 0.6^\circ$  pel KCl (100) i  $\approx 0.5^\circ$  pel KBr (100). En les capes preparades sobre KCl (100) (Fig. 5.2 (b)) apareix, a més a més, una altra reflexió a  $2\theta = 25^\circ$  que s'ha indexat com la (-204) de la fase monoclinica. En aquest difractograma observem que la reflexió (-404)\* està superposada amb la (200) del substrat, molt més intensa.

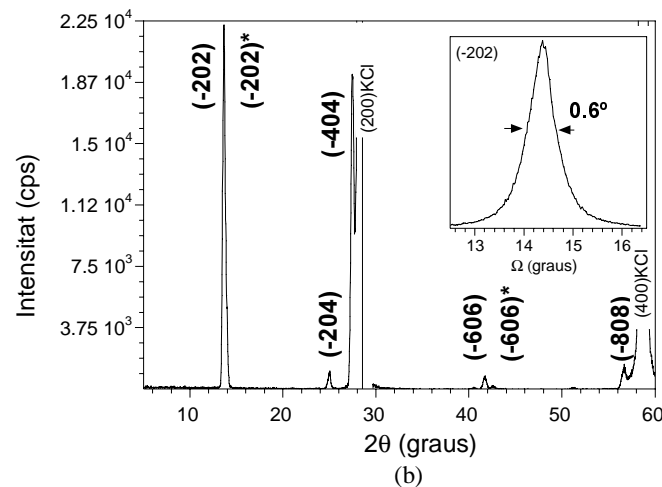
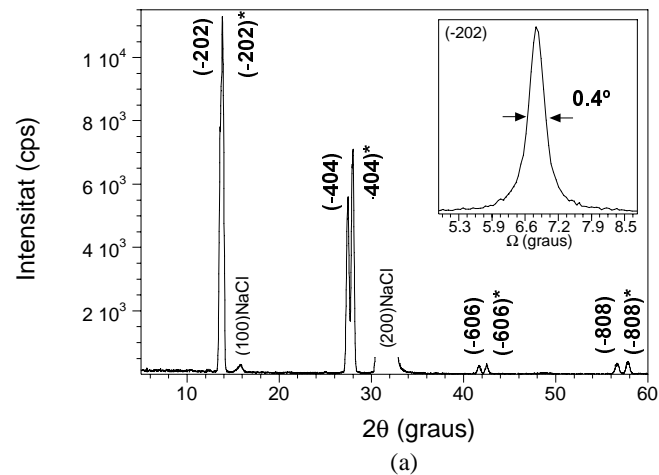


Fig. 5.2 Difractograma d'una capa de TMTTF sobre: (a) NaCl (100) i (b) KCl (100).



De les capes preparades sobre halurs alcalins a  $T_S = 300$  K, tant sols les crescudes sobre KBr (100) presenten textura (Fig. 5.3) on l'angle que formen l'eix  $b$  del TMTTF amb la  $[100]_S$  és  $\pm 32.9^\circ$ . A la Fig. 5.4 (a) es mostra la projecció del pla (-202). Aquest pla conté l'eix  $b$ , l'eix més curt de l'estructura del TMTTF que correspon a l'eix d'apilament  $i$ , per tant, correspon al pla molecular més empaquetat. Les distàncies  $S \cdots S$  més curtes en el pla (-202) són 4.077 i 6.06 Å i les més curtes  $CH_3 \cdots S$  són 3.851 i 4.120 Å [13]. A la Fig. 5.4 (b) es mostra la secció transversal de l'apilament dels plans (-202) al llarg de la direcció  $b$  i la distància interplanar ( $d$ ) d'aquests.

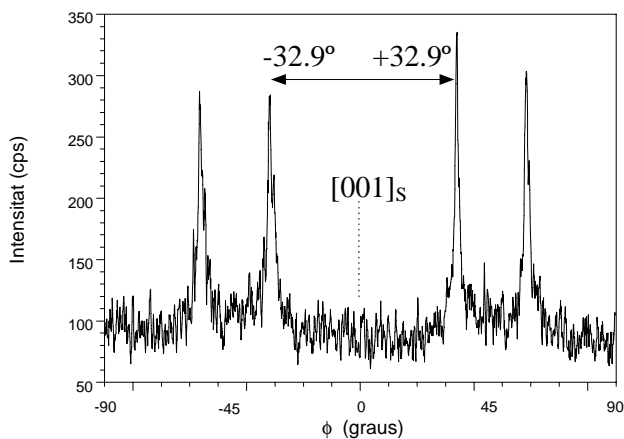
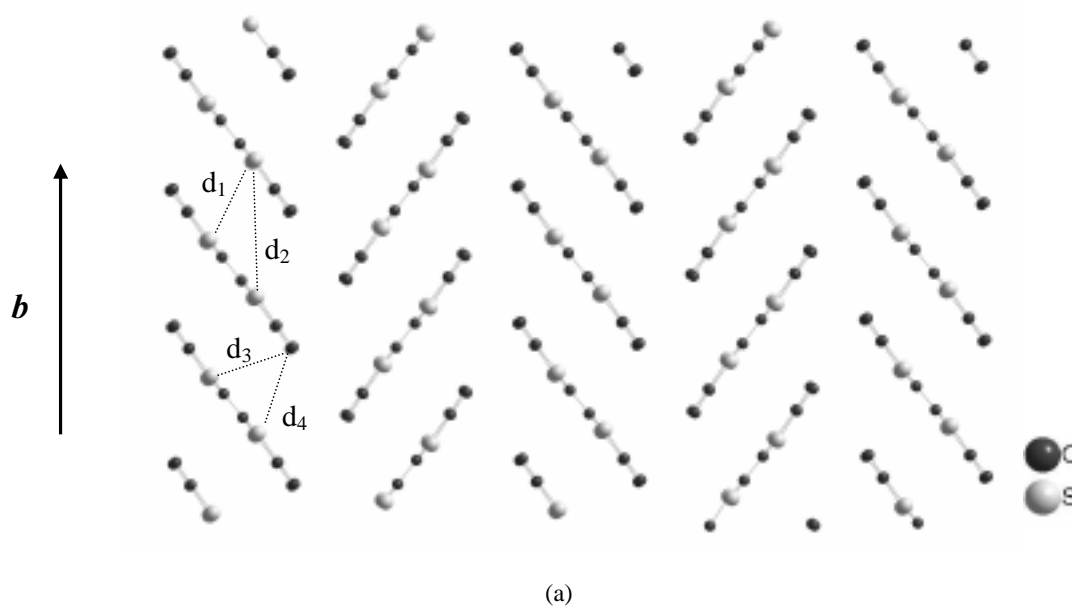


Fig. 5.3  $\phi$ -scan de la reflexió (200) d'una capa de TMTTF crescuda sobre KBr (100).



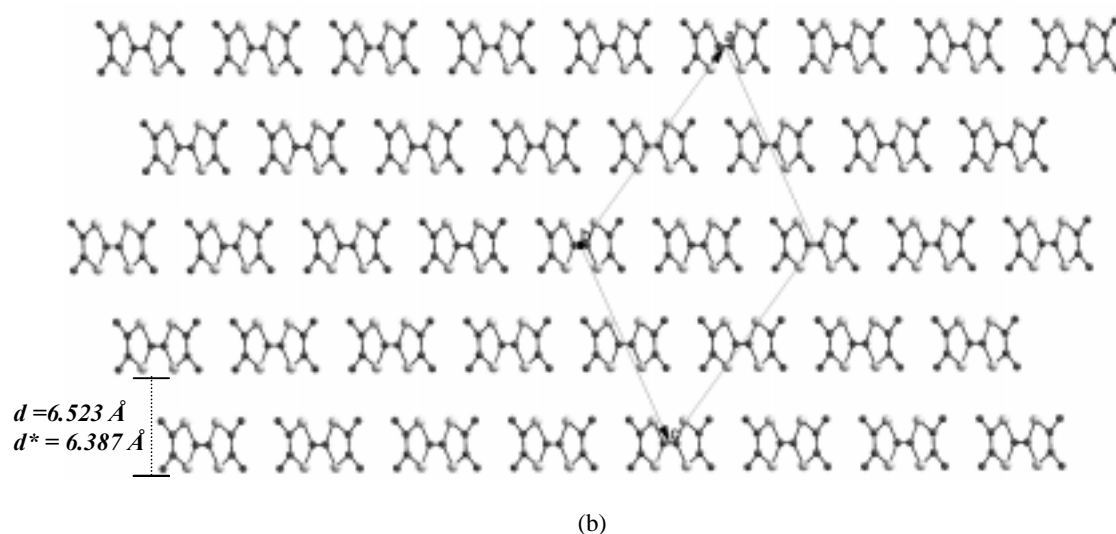


Fig. 5.4 (a) Projectió del pla (-202). Distàncies més curtes S...S:  $d_1 = 4.07 \text{ \AA}$  i  $d_2 = 6.06 \text{ \AA}$  i  $\text{CH}_3 \cdots \text{S}$ :  $d_3 = 3.851$  i  $d_4 = 4.120 \text{ \AA}$  i (b) secció transversal de l'apilament dels plans (-202) vista al llarg de la direcció  $b$  del TMTTF.

La caracterització morfològica mitjançant SEM (Fig. 5.5) mostra que les capes són contínues. Quan el substrat és KCl (100) (Fig. 5.5 (a)) els microcristalls presenten unes dimensions força regulars amb  $3.0 < L_m < 4.6 \mu\text{m}$ . En canvi, quan el substrat és KBr (100) (Fig. 5.5 (b)) hi ha una dispersió considerable en  $L_m$ :  $1.5\text{-}5.5 \mu\text{m}$ . Tot i que la difracció indica que les mostres crescudes sobre KBr (100) presenten textura en el pla, aquesta no és evident en les imatges de SEM.

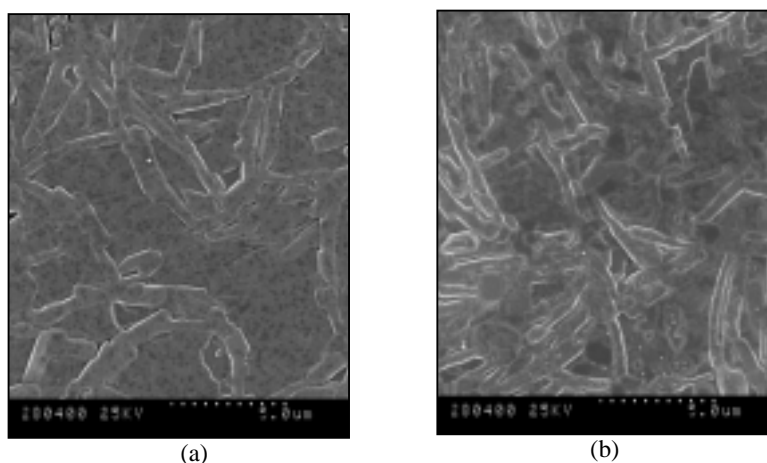


Fig. 5.5 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTTF sobre: (a) KCl (100) i (b) KBr (100).

Per tal de poder estudiar la morfologia amb més detall s'ha utilitzat la tècnica d'AFM. A la Fig. 5.6 es mostra una imatge en 3D de la superfície d'una capa preparada sobre KCl (100). L'alçada dels esglaons de les superfícies paral·leles a la superfície del substrat és  $\approx 0.68$  nm i es correspon amb la distància entre dos plans moleculars (-202) consecutius, que és de 0.64 nm [14].

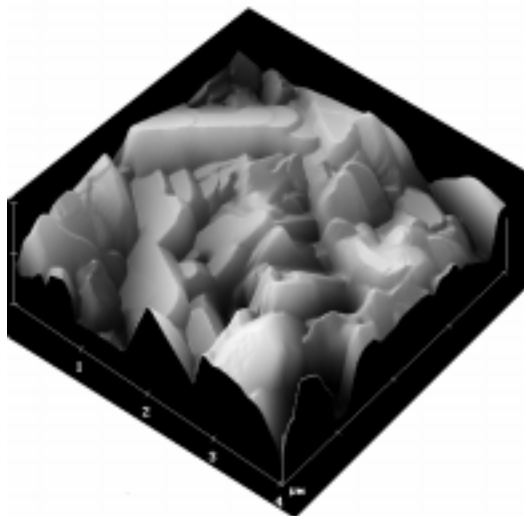


Fig. 5.6 Imatge 3D d'AFM (amplitud) de la superfície d'una capa de TMTTF sobre KCl (100).

## 5.5 Caracterització de capes fines de TMTTF crescudes sobre altres substrats

Com hem mostrat en l'apartat anterior, en utilitzar halurs alcalins com a substrats, apareix una nova estructura que probablement està relacionada amb una distorsió de la fase monoclínic. Ens preguntem fins a quin punt els substrats són els responsables de l'aparició de la nova estructura i, per aquest motiu, s'han utilitzat diferents substrats de naturalesa diversa: OTS, BaAA, EDT-LB, vidre i  $\text{SiO}_2$  (Fig. 5.7). En el cas de substrats d'OTS (Fig. 5.7 (a)) observem la presència, a part de la fase monoclínic i la distorsionada, de les orientacions (200) i (-204), la qual cosa ens indica una baixa orientació preferencial, possiblement deguda a la degradació de les capes d'OTS en alt buit. En canvi, en les capes crescudes sobre BaAA (Fig. 5.7 (b)), les quals són més estables en alt buit, s'indueix l'orientació preferencial dels plans (-202) sobre els (-202)\*. La contribució de la nova estructura s'observa com una asimetria del pic més intens a angles més baixos així com un doblet en els homòlegs. L'habilitat de les

capas de BaAA per seleccionar orientacions preferencials ha estat discutida també per les capas de TMTSF (apartat 4.5.1). Els substrats de SiO<sub>2</sub> (Fig. 5.7 (c)) orienten preferencialment la nova estructura (-202)\* tot i observar-se també la monoclínic. El vidre també mostra la capacitat de selecció (Fig. 5.7 (d)), però el grau de cristal·linitat es redueix notablement, així com pels substrats de EDT-LB (Fig. 5.7 (e)). El fet de que el SiO<sub>2</sub> sigui capaç de seleccionar la nova estructura indica que aquesta és suficientment estable, tot i tenir probablement el seu origen en una distorsió de la fase monoclínic. No tenim evidències experimentals suficients per afirmar si aquesta nova estructura és una nova fase cristal·logràfica fins ara desconeguda del TMTTF (tant sols es coneix la fase monoclínic). No seria sorprenent l'obtenció d'una nova fase cristal·logràfica, ja que: (i) les barreres energètiques entre polimorfs són baixes pels MMO [15], (ii) el TTF presenta polimorfisme [16] i (iii) l'obtenció de les capas per sublimació en alt buit és una ruta de preparació molt diferent de la, per exemple, preparació en fase líquida.

Comparant els resultats obtinguts pel TMTSF (Cap. 4) sorprèn el fet que aquest no mostra polimorfs utilitzant condicions de creixement similars al TMTTF. L'única diferència entre les molècules de TMTTF i TMTSF és la presència de S i Se, respectivament. Com que les interaccions de tipus van der Waals pel Se són més dèbils, l'energia d'activació cap a altres polimorfs (suposant que n'hi hagi) és menor que en el cas del TMTTF. Per altre banda, l'estabilització en forma de capas fines de fases que termodinàmicament no són les més estables ha estat demostrat en els casos del *p*-NPNN [17] i *p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-CNSSN [18], les quals cristal·litzen en les seves respectives fases  $\alpha$  (les fases  $\beta$  són les més estables). En el cas de capas fines de TTF-TCNQ obtingudes per OCVD s'observa així mateix l'existència d'una nova estructura [19]. Els difractograms XRD són molt semblants als aquí presentats del TMTTF: hi ha reflexions d'intensitat feble a angles  $2\theta$  més elevats acompanyant les principals (00 $l$ ). Aquesta textura no ha estat observada quan les capas es preparen per evaporació en alt buit ([20] i Cap. 2). Es podria doncs, tractar d'una nova fase cristal·logràfica del TTF-TCNQ (tant sols es coneix la monoclínic) o una distorsió de la monoclínic estabilitzada en forma de capa fina. En el cas de les sals de CT es coneixen un gran nombre de polimorfs. Per exemple, les sals del BEDT-TTF presenten varies estructures [4] i del TMTSF-TCNQ se'n coneixen dues fases [21, 22].

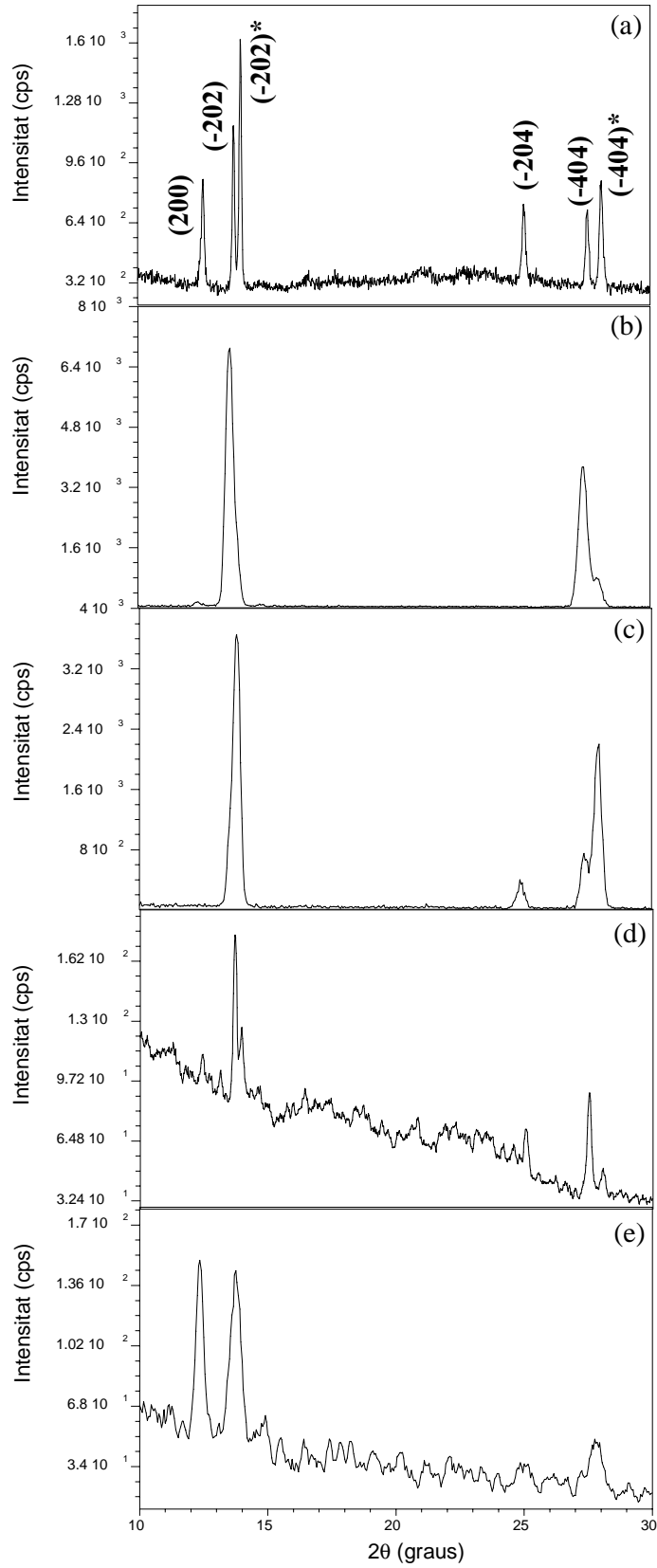


Fig. 5.7 Difractogrames de capes de TMTTF preparades sobre: (a) OTS, (b) BaAA, (c) SiO<sub>2</sub>, (d) vidre i (e) EDT-LB.

## 5.6 Efecte de $T_S$ i $T_{rec}$ en les capes fines de TMTTF

S'ha estudiat l'efecte de la temperatura de substrat i de recuit en l'estructura i morfologia de les capes fines de TMTTF preparades sobre  $Al_2O_3$  i  $KCl$  (100). Les temperatures utilitzades han estat:  $T_S = 320$  K i  $T_S = T_{rec} = 310$  K. L'anàlisi estructural mitjançant XRD de les capes preparades sobre  $KCl$  (100) a  $T_S = 320$  K i a  $T_S = T_{rec} = 310$  K (Fig. 5.8 (a) i (b)) mostra que apareixen les dues estructures discutides als apartats anteriors. La reflexió  $(-606)^*$  no s'observa degut possiblement, a la seva poca intensitat. A  $T_S = 320$  K el valor de  $\Delta\Omega_{(-202)} \approx 0.2^\circ$  i a  $T_S = T_{rec} = 310$  K és de  $\approx 0.3^\circ$  indicant un elevat grau d'orientació d'aquest pla respecte al pla del substrat. En efectuar un recuit a 310 K disminueix considerablement la intensitat del pic corresponent a la reflexió  $(-204)$  però no s'observa cap influència sobre la relació d'intensitats entre els plans  $(-202)$  i  $(-202)^*$ .

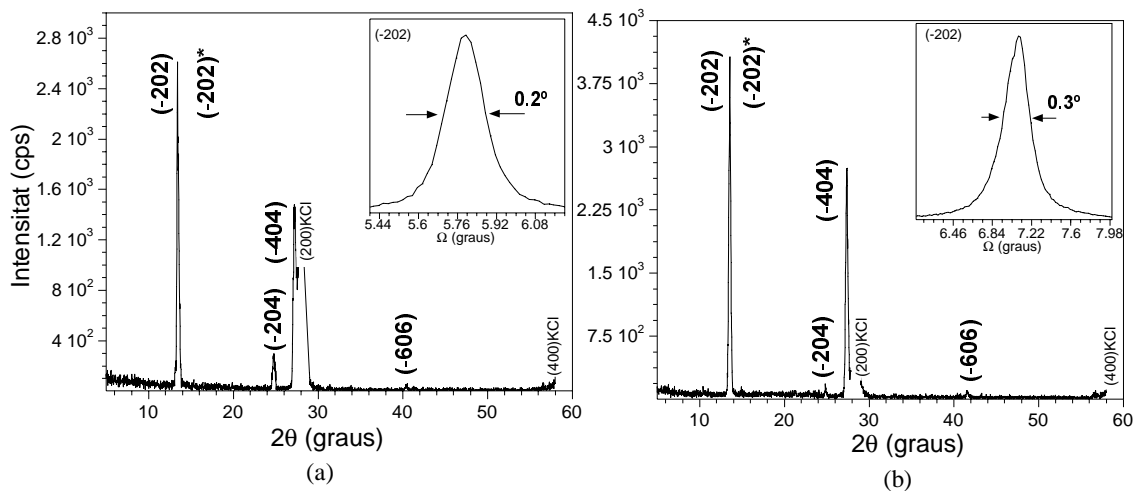


Fig. 5.8 Diffractogrames de capes fines de TMTTF crescudes sobre  $KCl$  (100): (a)  $T_S = 320$  K i (b)  $T_S = T_{rec} = 310$  K.

A la Fig. 5.9 es mostren dues imatges SEM de la superfície de les capes fines crescudes sobre  $KCl$  (100) per les dues condicions experimentals utilitzades. La qualitat de les imatges no ens permet determinar-ne la morfologia.

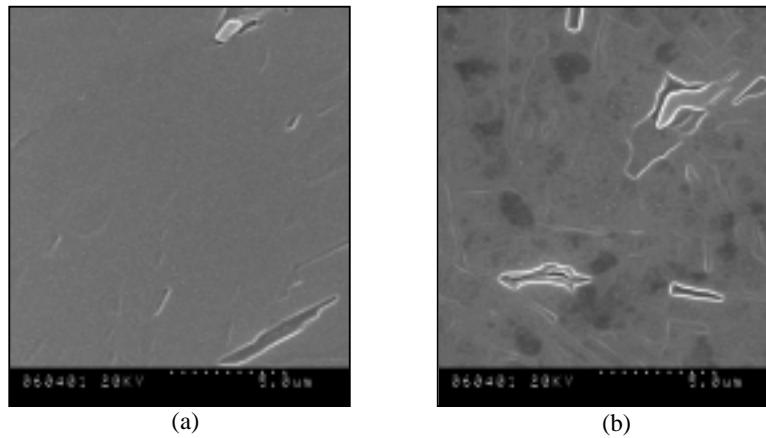


Fig. 5.9 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTTF sobre KCl (100): (a)  $T_S = 320$  K i (b)  $T_S = T_{rec} = 310$  K.

En el cas de les capes crescudes sobre  $Al_2O_3$  a  $T_S = 300$  K (Fig. 5.10 (a)) s'observa que apareixen les dues estructures a més de la reflexió (-204) (a  $2\theta = 25^\circ$ ). En aquest substrat s'indueix l'orientació preferencial de la fase monoclínic en front a la distorsionada, a diferència dels substrats d'OTS i  $SiO_2$  (Fig. 5.7 (a) i (c), respectivament). A  $T_S = 320$  K no s'obté dipòsit, la reevaporació del material és massa elevada. Per tant, vam intentar obtenir capes cristal·lines disminuint  $T_S$  a 310 K i amb  $T_{rec} = 310$  K (Fig. 5.10 (b)). L'anàlisi XRD mostra també les dues estructures, però en aquest cas, la intensitat de les reflexions de la fase monoclínic són superiors que a  $T_S = 300$  K. Ha desaparegut el pic corresponent a l'orientació (-204) i ha aparegut una nova reflexió a  $2\theta = 32.7^\circ$  que no s'ha pogut assignar amb les fitxes cristal·logràfiques de l'estructura monoclínic.

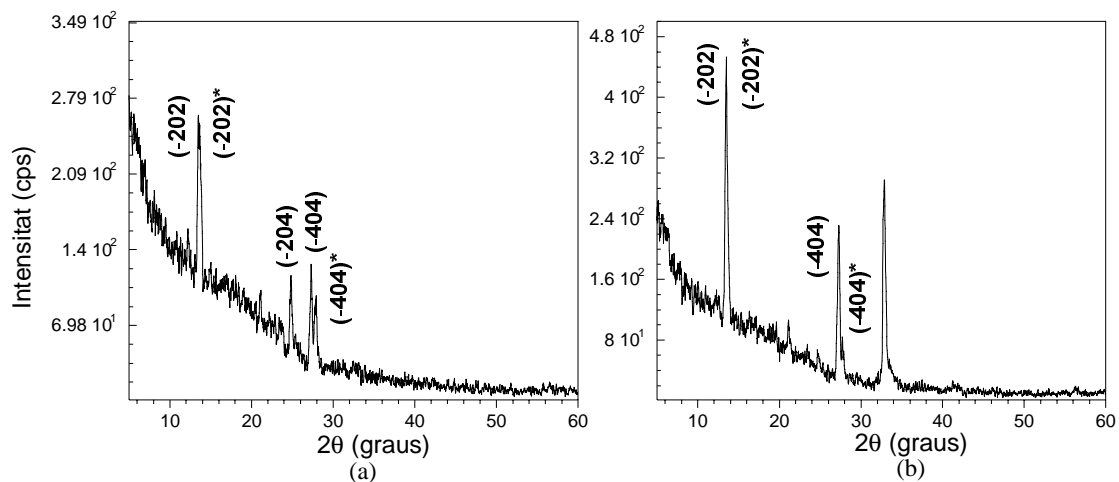


Fig. 5.10 Difractogrames de capes fines de TMTTF crescudes sobre  $Al_2O_3$ : (a)  $T_S = 300$  K i (b)  $T_S = T_{rec} = 310$  K.

La caracterització morfològica utilitzant SEM de les capes crescudes sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 5.11) mostra que les capes estan formades per microcristalls rectangulars de formes irregulars distribuïts a l'atzar.  $L_m \sim 2 \mu\text{m}$  per  $T_S = 300 \text{ K}$  i  $T_S = T_{\text{rec}} = 310 \text{ K}$ . Contràriament al que s'havia observat pel TTF-TCNQ (cap. 3) i TMTSF (cap. 4) no s'observa un augment de  $L_m$  amb la  $T_S$  per aquestes condicions de creixement.

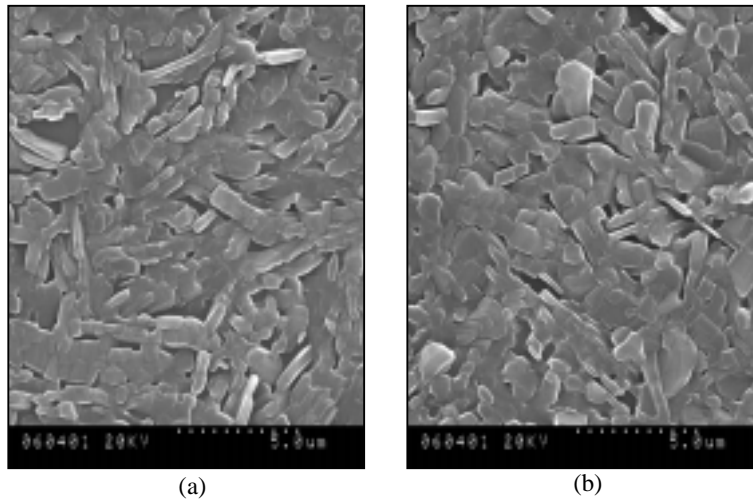


Fig. 5.11 Imatges SEM de la superfície d'una capa de TMTTF sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a)  $T_S = 300 \text{ K}$  i (b)  $T_S = T_{\text{rec}} = 310 \text{ K}$ .



- [1] K. Yonemitsu, *Physica B* **515**, 284 (2000)
- [2] F. Wudl, “*Chemistry and Physics of One Dimensional Metals*”, Ed. H. J. Keller, New York (1977)
- [3] B. Liautard, S. Peytaven, G. Brun, M. Maurin, *J. Physique* **44**, C3-951 (1983)
- [4] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, “*Organic Superconductors*”, Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [5] T. Ishiguro, *Synth. Met.* **102**, 1595 (1999)
- [6] L. Balicas, K. Behnia, W. Kang, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, M. Ribault, J. M. Fabre, *J. Physique* **4**, 1539 (1994)
- [7] A. Maaroufi, S. Flandrois, G. Fillion, J. P. Morand, *Mol. Crys. Liq. Cryst.* **119**, 311 (1985)
- [8] El TMTTF ha estat sintetitzat al “*Laboratoire Sciences Moléculaires aux Interfaces*”, Nantes, França pels Drs. P. Batail i M. Fourmigué
- [9] C. Benoit, M. Galtier, A. Montaner, J. Deumie, H. Robert, J. M. Fabre, *Solid State Comm.* **20**, 257 (1976)
- [10] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, 5th ed, Ed. John Wiley & Sons, New York (1991)
- [11] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, “*Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*”, Alhambra Longman, Madrid (1996)
- [12] C. S. Jacobsen, “*Semiconductors and Semimetals, Highly Conducting Quasi-one-dimensional Organic Crystals*”, Ed. E. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [13] Les dades cristal·logràfiques del TMTTF han estat determinades per K. Boubekeur (resultats no publicats), veure Annex E.3
- [14] la identificació dels pics s’ha realitzat comparant els valors dels pics del difractograma de la capa fina obtinguts experimentalment amb una simulació de la difracció utilitzant el programa Cerius 2.1
- [15] J. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* **28**, 193 (1995)
- [16] A. Ellern, J. Bernstein, J. Y. Becker, S. Zamir, L. Shahal, S. Cohen, *Chem. Mater.* **6**, 1378 (1994)
- [17] J. Fraxedas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz, *Europhys. Lett.* **48**, 461 (1999)

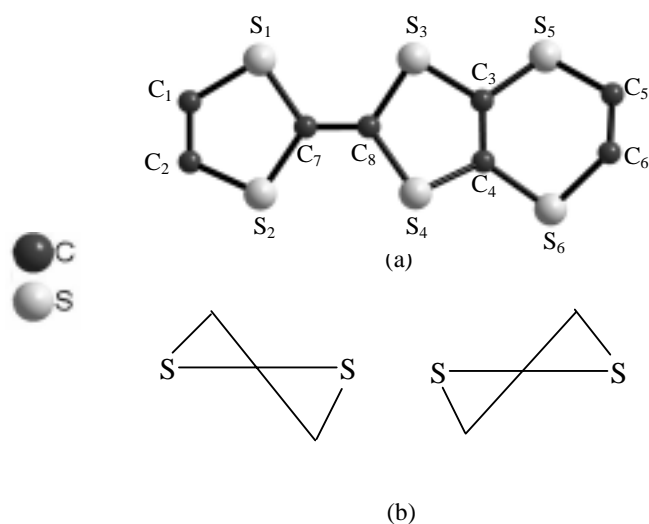
- [18] J. Caro, J. Fraxedas, J. Santiso, A. Figueras, J. M. Rawson, J. N. B. Smith, G. Antorrena, F. Palacio, *Thin Solid Films* **352**, 102 (1999)
- [19] Tesi doctoral H. Casellas, “Films minces et nanofils de matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques”, Universitat de Toulouse (2002)
- [20] Tesi doctoral, J. Caro, “Obtención y caracterización de capas delgadas de materiales moleculares conductores y magnéticos”, Universitat de Barcelona (1999)
- [21] K. Bechgaard, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B33**, 417 (1977)
- [22] T. J. Kistenmacher, T. J. Emge, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B38**, 1193 (1982)

## 6. CAPES FINES D'EDT-TTF I DE DERIVATS NEUTRES FUNCIONALITZATS DE L'EDT-TTF

### 6.1 CAPES FINES D'EDT-TTF

#### 6.1.1 Introducció

El derivat asimètric EDT-TTF (Fig. 6.1 (a)) és una molècula  $\pi$  donadora híbrida entre l'estructura del TTF i la del BEDT-TTF que conté un sol grup etilenditio ( $S-CH_2-CH_2-S$ ) a la part exterior de la molècula no coplanar amb el TTF i que indueix un desordre del tipus *flip-flop* a l'estructura ( $S_6-C_6-C_5-S_5$ ) (Fig. 6.1 (b)) [1], aquest desordre també s'ha observat pel compost anàleg EDS-TTF (6,7-etilendiotetraselenfulvalè) [2] així com per les sals de BEDT-TTF [3]. L'EDT-TTF presenta dues avantatges: d'una banda conté 6 àtoms de sofre que afavoreixen les interaccions orbitalàries laterals i permeten augmentar la dimensionalitat de les seves sals orgàniques i, d'altra banda, la seva asimetria afavoreix la funcionalització selectiva de l'estructura molecular [1, 4]. Les molècules d'EDT-TTF s'organitzen en el sòlid formant dímers invertits (Fig. 6.1 (c)), una estructura anàloga a la fase anomenada  $\kappa$  on els dímers estan disposats, en els apilaments conductors, ortogonalment entre ells formant una xarxa 2D [5, 6]. Gràcies a la possibilitat d'obtenir estructures 2D hi ha un gran interès en la síntesi de derivats no simètrics del TTF, com són els derivats de la molècula d'EDT-TTF [6, 7, 8].



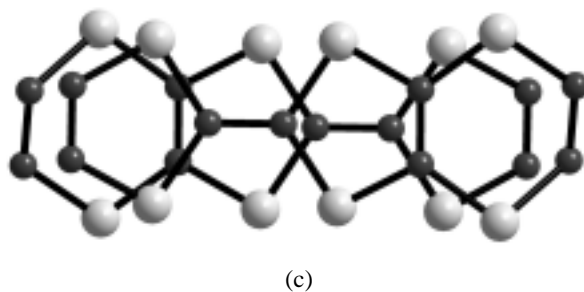


Fig. 6.1 (a) Representació d'una molècula d'EDT-TTF, (b) desordre de tipus *flip-flop* i (c) dímer d'EDT-TTF.

S'han desenvolupat conductors d'EDT-TTF amb anions inorgànics:  $\text{AuI}_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  [9-12] i amb complexos de metalls de transició:  $\text{Ni}(\text{dmit})_2^-$ ,  $\text{Pd}(\text{dmit})_2^-$  i  $\text{Ni}(\text{dmise})_2^-$  (dmise: 1,3-ditiol-2-selona-4,5-ditiolat) [13-16]. Els compostos d'EDT-TTF amb anions octaèdrics o tetraèdrics són conductors a temperatura ambient i aïllants a baixa temperatura excepte el  $\alpha$ -[EDT-TTF][Ni(dmit)<sub>2</sub>] [17-20] que fou el primer superconductor ( $T_c = 4.2$  K) [9] a pressió atmosfèrica basat en metalls de transició i pels anàlegs amb Pd  $\alpha$  i  $\gamma$ -[EDT-TTF][Pd(dmit)<sub>2</sub>] que presenten estats metàl·lics o semimetàl·lics [14, 21, 22].

### 6.1.2 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines d'EDT-TTF ( $0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$ ) han estat obtingudes per sublimació ( $p < 10^{-6}$  mbar) a partir del precursor en forma de pols microcristalina recristal·litzada amb acetonitril : toluè (1:2) [23] sobre halurs alcalins (KCl (100), KBr (100) i NaCl (100)), LB, SAMs, vidre,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiO}_2$ .  $T_{\text{evap}} \sim 470$  K amb una variació de  $\pm 2$  K durant unes dues hores.  $T_S = 300$  i  $320$  K i  $T_{\text{rec}} = 320$  K.

### 6.1.3 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF

Com s'ha discutit anteriorment, la molècula d'EDT-TTF pot adoptar diferents conformacions a l'espai [1] la qual cosa provoca que l'assignació de les bandes que apareixen a l'espectre FTIR sigui més complicat que no en les molècules estudiades anteriorment més rígides. En l'espectre de l'EDT-TTF en forma de capa fina (Fig.6.2) apareixen els mateixos pics que en l'espectre de la pols però amb una intensitat menor

degut al gruix de la capa. Aquest fet ens indica que les molècules són estables durant el procés de sublimació en buit. En ambdós espectres podem observar: (i) a la zona de freqüències elevades, entre  $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , apareixen unes bandes degudes a les  $\nu_{\text{C-H}}$  st dels enllaços CH i  $\text{CH}_2$ , (ii) a  $1448\text{ cm}^{-1}$  la banda que s'assigna a la  $\nu_{\text{C=C}}$  st [7], (iii) a la regió entre  $700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  observem que apareixen diverses bandes degudes possiblement a les  $\nu_{\text{C-S}}$  st, a les  $\nu_{\text{C-H}}$   $\delta$  dels enllaços del  $\text{CH}_2$  o les  $\nu_{\text{S-C-H}}$  st, (iv) a  $1590\text{ cm}^{-1}$  apareix la banda que es pot assignar a  $\nu_{\text{C=C-S}}$  st [24], i finalment, (v) la banda que apareix a  $1094\text{ cm}^{-1}$  es pot assignar a la  $\nu_{\text{S-C-H}}$  st [25].

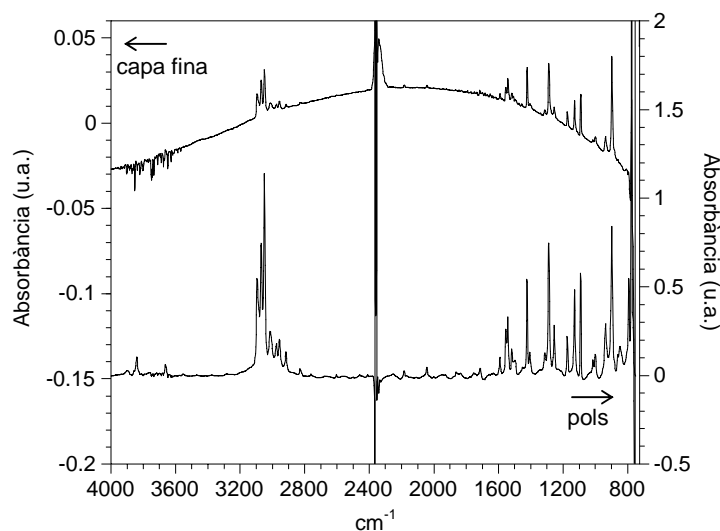


Fig. 6.2 Espectres FTIR de l'EDT-TTF en forma de capa fina i de pols microcristal·lina.

#### 6.1.4 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF crescudes sobre halurs alcalins

S'han preparat capes fines d'EDT-TTF sobre substrats del tipus halur alcalí (KCl (100), KBr (100) i NaCl (100)) a  $T_S = 300\text{ K}$ . A la Fig. 6.3 es mostra el difractograma d'una capa crescuda sobre KCl (100) on s'observa que apareix un pic a  $2\theta = 15.5^\circ$  i els seus homòlegs que corresponen a la família de plans (-101) de l'EDT-TTF paral·lel al pla del substrat [26].  $\Delta\Omega_{(-202)} \approx 0.2^\circ$  indicant un grau d'orientació molt elevat. Per la resta de substrats del tipus halur alcalí s'obté la mateixa orientació preferencial (-101) amb  $\Delta\Omega \approx 0.3^\circ$  pels substrats de NaCl (100) i de  $\approx 0.5^\circ$  pels substrats de KBr (100).

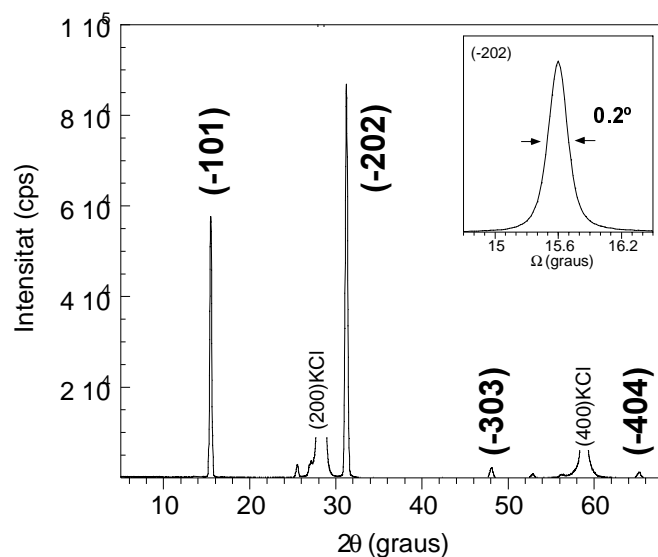


Fig. 6.3 Difractograma d'una capa d'EDT-TTF sobre KCl (100).

A la Fig. 6.4 es mostra la projecció del pla (-101). Aquest pla està format per dímers, i aquests estan empaquetats amb les dues molècules situades en direccions oposades, de manera que els sofres interiors (els més propers al doble enllaç dels carbonis centrals) cauen gairebé uns damunt dels altres afavorint la interacció  $\sigma$  entre els orbitals HOMO de les molècules [27] (Fig. 6.1 (c)). Els extrems corresponents al grup etilenditio de cada molècula es torcen en direcció a l'altra molècula del dímer. S'ha demostrat per mitjà de càlculs *ab initio* del tipus MP2/ 6-31+G (d, p) que aquest pla és el que conté les interaccions intermoleculars més fortes, localitzades en les unitats dimèriques [28]. Utilitzant càlculs del tipus *Extended Hückel* (EH) [29] s'han obtingut els resultats de les  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}^{\dagger}$  entre les diferents molècules que formen l'empaquetament: la  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  entre dues molècules que constitueixen la unitat dimèrica és de 0.2426 eV i entre dues molècules d'unitats dimèriques diferents és de 0.0137 eV en el mateix pla i 0.0761 eV, 0.0280 eV, 0.0176 eV i 0.0200 eV entre diferents plans [30]). Tot i que les distàncies entre sofres als dímers són molt curtes (entre 3.392 i 3.560 Å), no es pot afirmar *a priori* que corresponguin a les interaccions més fortes, ja que les interaccions S...S són anisotròpiques [28].

<sup>†</sup> Per expressar el valor numèric de les interaccions entre les molècules s'utilitza l'expressió:  $\beta = \langle \text{HOMO}_1 | H | \text{HOMO}_2 \rangle$  on H és el Hamiltonià. Aquest terme defineix la interacció entre els orbitals moleculars HOMO dins de l'aproximació *Extended Hückel* (EH) tenint en compte els recobriments entre orbitals [29].

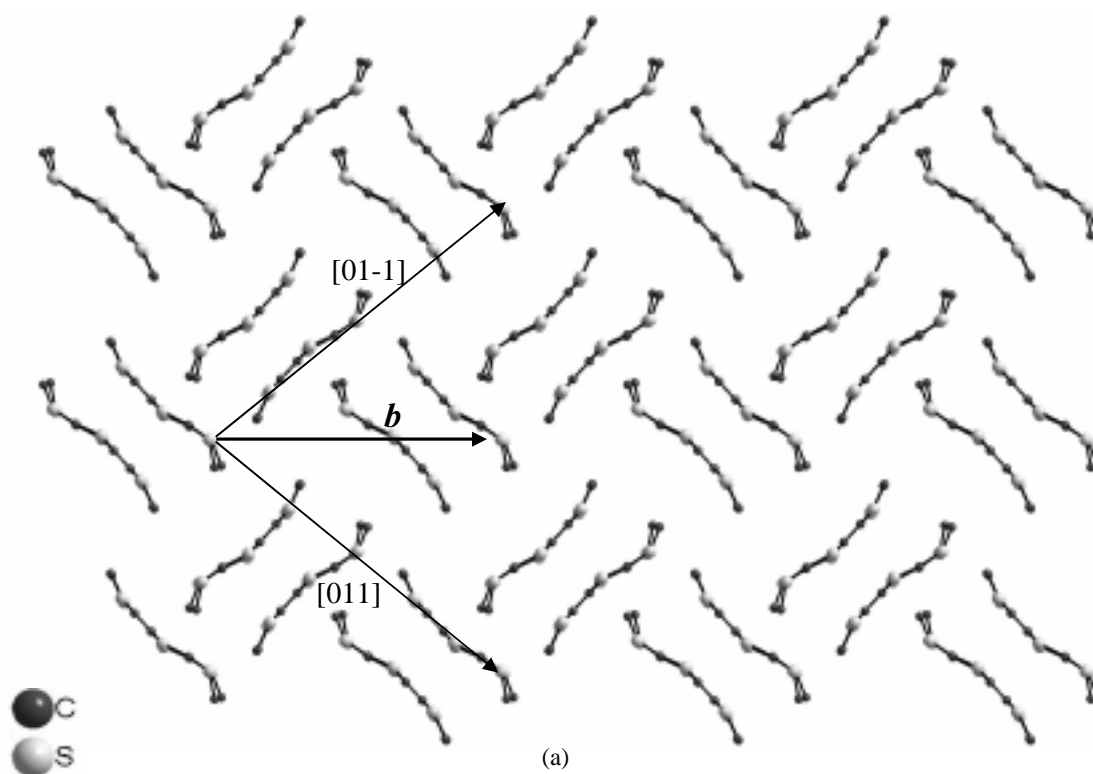


Fig. 6.4 Projecció del pla (-101) de l'EDT-TTF.

L'anàlisi de la textura en el pla de les capes fines d'EDT-TTF mostra que les capes preparades sobre NaCl (100) no presenten textura en el pla. En canvi, les crescudes sobre KCl (100) i KBr (100) sí, amb uns angles entre la  $[100]_S$  i l'eix  $b$  de l'EDT-TTF de  $30^\circ$  i  $22^\circ$  pels substrats de KCl (100) (Fig. 6.5 (a)) i KBr (100) (Fig. 6.5 (b)), respectivament. Aquesta diferència de textura és remarcable si tenim en compte la semblança en els paràmetres de xarxa dels substrats: 0.629 nm pel substrat de KCl i 0.660 nm pel de KBr. Per tal d'entendre els resultats obtinguts experimentalment és essencial la modelització teòrica de les interaccions. Els mecanismes d'ordenament quasi-epitaxial a les interfases de capes fines de MMO s'han modelitzat substituint el potencial convencional de van der Waals àtom-àtom per un potencial elipsoidal senzill, centrat al pla molecular [31-33]. Existeixen mètodes analítics computacionals (Epicalc), basats en la coincidència geomètrica de les xarxes del substrat i de la capa fina que han mostrat que reproduïxen efectivament un gran nombre de resultats experimentals obtinguts en heteroestructures orgàniques-inorgàniques [34]. En el cas de l'EDT-TTF, s'ha obtingut que per substrats de KBr (100) l'Epicalc prediu valors de  $\phi = 23^\circ$  i  $33.5^\circ$ , que estan parcialment d'acord amb els resultats experimentals, mentre que pels substrats

de KCl (100) prediu un valor de  $\phi = 90^\circ$  que no reproduïx l'obtingut experimentalment. Per tal de poder comparar amb els resultats experimentals s'haurien d'utilitzar models teòrics més sofisticats que tinguin en compte la naturalesa de totes les interaccions presents a la interfase. Per exemple, simulacions de dinàmica molecular *ab initio*.

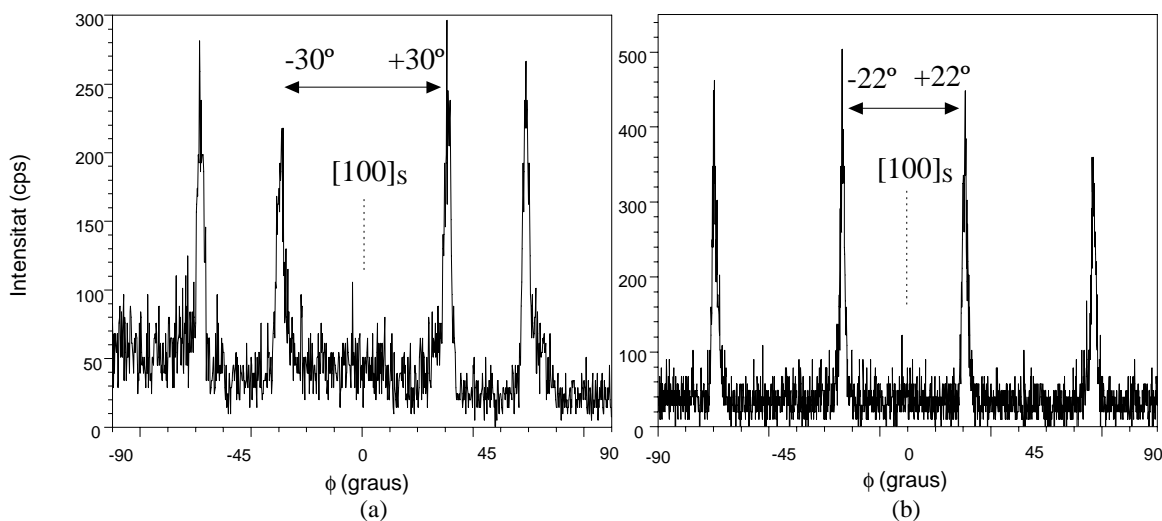


Fig. 6.5 (a)  $\phi$ -scan de la reflexió (200) d'EDT-TTF sobre KCl (100) i (b)  $\phi$ -scan de la reflexió (200) d'EDT-TTF sobre KBr (100).

A la Fig. 6.6 es mostra una imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF crescuda sobre KCl (100) on s'observa que la capa és contínua i està formada per microcristalls rectangulars de  $L_m \sim 2 \mu\text{m}$ . Es pot apreciar la textura en el pla de la capa fina observant que els microcristalls presenten arestes paral·leles entre elles (a la imatge es desconeixen les direccions cristal·logràfiques del substrat).

L'anàlisi utilitzant AFM (Fig.6.7 (a)) de les capes d'EDT-TTF sobre KCl (100) a una escala de  $5 \mu\text{m}$  mostra que hi ha dos tipus de microcristalls: uns mostren terrasses sense esglaons ( $>2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) i uns altres, en canvi, presenten esglaons a la seva superfície (*bunching*). A la Fig. 6.7 (a) s'ha representat l'eix  $b$  de l'EDT-TTF, les  $[001]_s$  i  $[010]_s$  i les direccions dels microcristalls d'EDT-TTF  $[01-1]$  i  $[011]$ . Aquestes direccions cristal·logràfiques s'han obtingut tenint en compte que l'eix  $b$  de l'EDT-TTF forma un angle de  $30^\circ$  amb la  $[001]_s$  i observant que l'eix  $b$  és la bisectriu de l'angle que formen les direccions  $[01-1]$  i  $[011]$  de l'EDT-TTF. Observem que aquestes direccions coincideixen amb les arestes dels microcristalls d'EDT-TTF [35]. Com que els microcristalls presenten cares paral·leles al pla del substrat s'ha pogut determinar l'alçada dels esglaons  $\approx 0.59 \text{ nm}$  (Fig. 6.7 (b)), valor que correspon a la distància entre



dos plans (-101) consecutius (0.571 nm [7]). L'alçada dels microcristalls que no presenten esglaons és de  $\sim 250$  nm, en canvi els que presenten esglaons tenen una alçada  $> 350$  nm indicant que en el cas dels microcristalls sense esglaons el creixement s'ha aturat en algun moment durant del procés d'evaporació. Aquest efecte es pot entendre si el treball de formació d'un nucli homogeni en absència d'esglaons és prou gran en les condicions experimentals que s'han utilitzat [36].

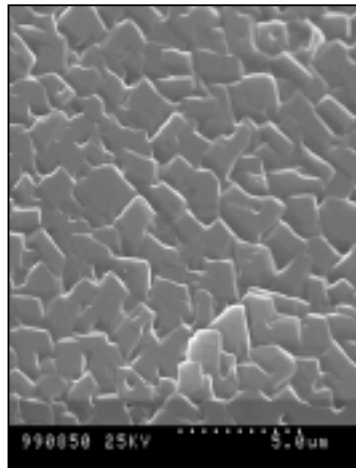


Fig. 6.6 Imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre KCl (100).

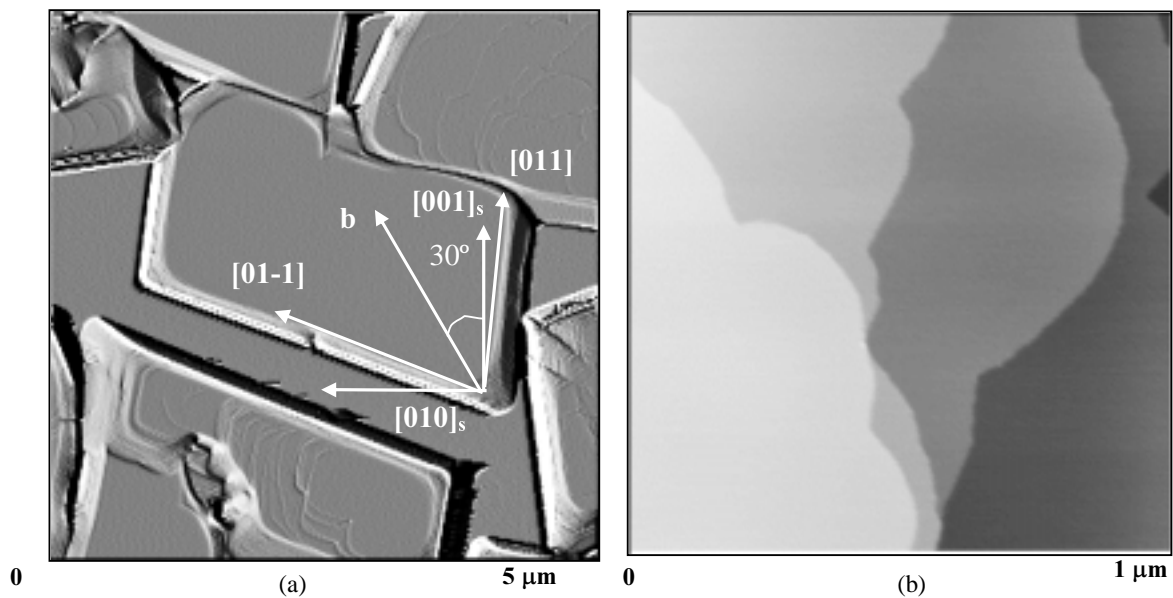


Fig. 6.7 (a) Imatge AFM (amplitud) de la superfície d'una capa d'EDT-TTF / KCl (100) i (b) detall dels esglaons d'una superfície d'una capa d'EDT-TTF preparada sobre KCl (100).

### 6.1.5 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF crescudes sobre altres substrats

A part d'obtenir capes fines d'EDT-TTF sobre substrats de tipus halur alcalí també s'han utilitzat altres substrats: LB (OTS, BaAA, OPA-La-OPA i EDT-LB), SAMs,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A la Fig. 6.8 es mostra el difractograma d'una capa d'EDT-TTF crescuda sobre OPA-La-OPA on s'observa que la capa fina presenta també l'orientació preferencial (-101). Cal destacar l'elevat grau de cristal·linitat d'aquestes capes. Així mateix el valor de  $\Delta\Omega_{(-202)} \cong 0.7^\circ$  ens indica un elevat grau d'orientació d'aquest pla respecte al pla del substrat. En la resta de capes fines s'ha obtingut la mateixa orientació preferencial, a excepció de quan els substrats utilitzats són  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on les capes són amorfes, com era d'esperar pels resultats anteriors de TMTSF (Cap. 4) i TMTTF (Cap. 5). D'entre els substrats del tipus LB es volia estudiar l'efecte de tenir superfícies amb grups terminals diferents: el EDT-LB té, precisament, com a grup terminal una molècula d'EDT i la resta grups metil. Al dipositar el mateix tipus de molècula que hi ha a la superfície es volia estudiar si canviava l'orientació preferencial de la capa. Però, s'ha determinat que aquesta és la mateixa en totes les capes, per tant, la terminació química del substrat no afecta en l'orientació preferencial de les capes fines d'EDT-TTF, en les condicions experimentals utilitzades.

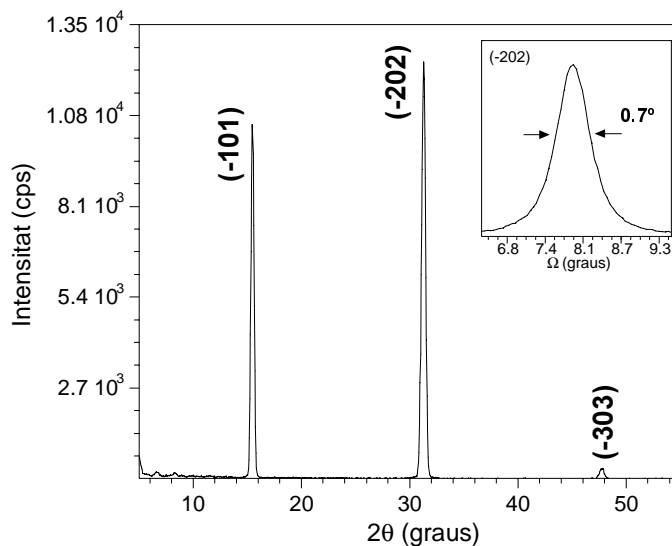


Fig. 6.8 Difractograma d'una capa d'EDT-TTF sobre OPA-La-OPA.

A la Fig. 6.9 (a) i (b) es mostren imatges SEM de la superfície d'una capa fina d'EDT-TTF crescuda sobre EDT-LB on s'observa que la capa està formada per dos tipus de microcristalls: uns de dimensions reduïdes que formen una matriu i uns altres de mides més grans ( $L_m \sim 1.0 \mu\text{m}$  de llarg i  $\sim 0.6 \mu\text{m}$  d'amplada) de formes rectangulars similars als microcristalls que formen les capes fines d'EDT-TTF sobre halurs alcalins. A la Fig. 6.9 (c) s'observa la superfície d'una capa crescuda sobre  $\text{SiO}_2$ . En aquest cas, la capa està formada per aglomerats de microcristalls de formes irregulars que, en general, adopten formes arrodonides ( $\sim 4 \mu\text{m}$  de radi) on es pot observar algun aglomerat que comença a coalescir. L'obtenció d'una capa no contínua a  $T_S = 300 \text{ K}$  ens indica que l'EDT-TTF no mulla suficientment al substrat.

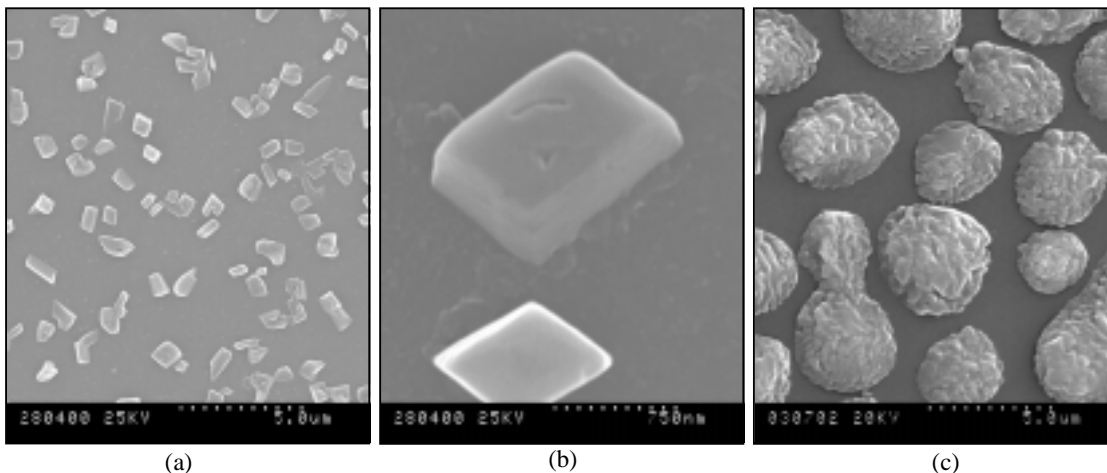


Fig. 6.9 (a) Imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre EDT-LB, (b) detall de la Fig. (a) i (c) imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF crescuda sobre  $\text{SiO}_2$ .

### 6.1.6 Efecte de $T_S$ i $T_{rec}$ en les capes fines d'EDT-TTF

L'estudi de l'efecte de  $T_S$  i  $T_{rec}$  en capes fines d'EDT-TTF s'ha realitzant utilitzant com a substrats  $\text{KCl}$  (100),  $\text{KBr}$  (100) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i les temperatures utilitzades han estat:  $T_{rec} = 320 \text{ K}$  i  $T_S = T_{rec} = 320 \text{ K}$ . Malgrat els diferents tractaments tèrmics les capes crescudes sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sempre són amorfes. L'anàlisi morfològic utilitzant SEM (Fig. 6.10 (a)) mostra que les capes obtingudes en les condicions experimentals utilitzades són contínues formades per aglomerats de microcristalls de formes irregulars. Els aglomerats mostren unes dimensions  $< 2 \mu\text{m}$  a  $T_S = 300 \text{ K}$  (Fig. 6.10 (a)). A  $T_{rec} = 320 \text{ K}$  (Fig. 6.10 (b)), no s'observa un augment significatiu de la mida dels

microcristalls. En canvi, a  $T_S = T_{rec} = 320$  K  $L_m$  augmenta fins a  $\sim 3.0$   $\mu\text{m}$  (Fig. 6.10 (c)) posant novament de manifest l'augment amb la  $T_S$ .

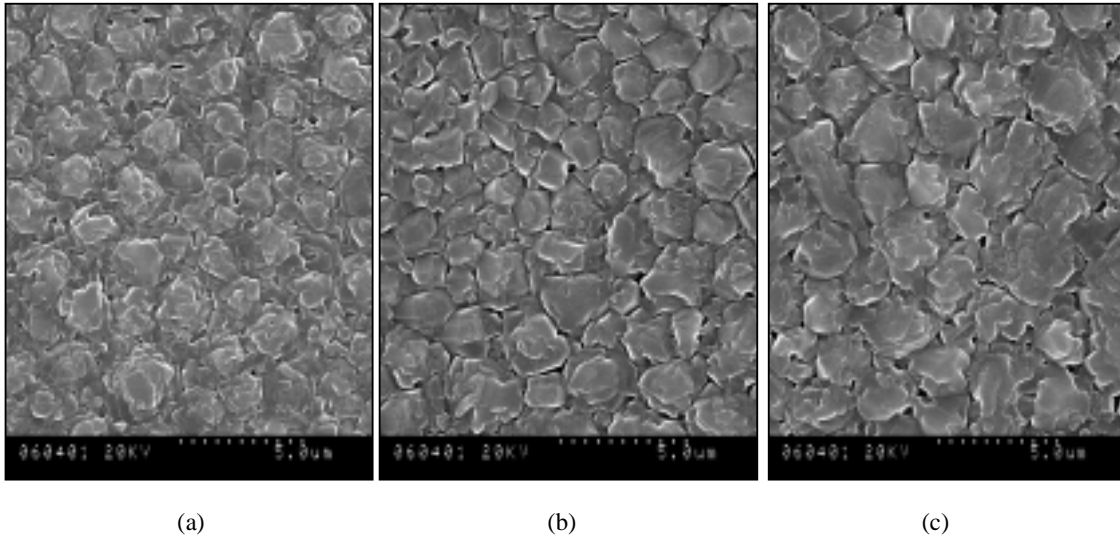


Fig. 6.10 Imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_{rec} = 320$  K i (c)  $T_S = T_{rec} = 320$  K.

Quan el substrat utilitzat és  $\text{KCl}$  (100) i es realitza un recuit posterior a  $T_{rec} = 320$  K (Fig. 6.11 (a)) no s'observa un augment considerable del grau de cristal·linitat de les capes però  $\Delta\Omega \approx 0.8^\circ$ , indicant que el grau d'orientació del pla (-101) respecte al pla del substrat ha disminuït ( $\Delta\Omega \approx 0.2^\circ$  a 300 K (Fig. 6.3)). Quan s'obtenen capes a  $T_S = T_{rec} = 320$  K (Fig. 6.11 (b))  $\Delta\Omega_{(-101)} \approx 0.3^\circ$  mostrant que les capes estan més ben orientades quan s'escalfen els substrats durant l'evaporació que no quan es realitza només un recuit posterior. En aquest cas, s'observa que no és necessari un tractament tèrmic, ja que les capes obtingudes a  $T_S = 300$  K ja són altament orientades ( $\Delta\Omega \approx 0.2^\circ$ ). Si examinem la morfologia que presenten les capes a  $T_{rec} = 320$  K i a  $T_S = T_{rec} = 320$  K mitjançant mesures SEM (Fig. 6.12) s'observa que les capes estan formades per microcristalls de formes rectangulars. Cal destacar l'augment considerable de  $L_m$ ,  $\sim 2$   $\mu\text{m}$  a  $T_{rec} = 320$  K (Fig. 6.12 (a)) i  $\sim 6$   $\mu\text{m}$  a  $T_S = T_{rec} = 320$  K. (Fig. 6.12 (b)). Un cop més constatem el considerable augment de  $L_m$  per petits increments (20 K) de  $T_S$ .

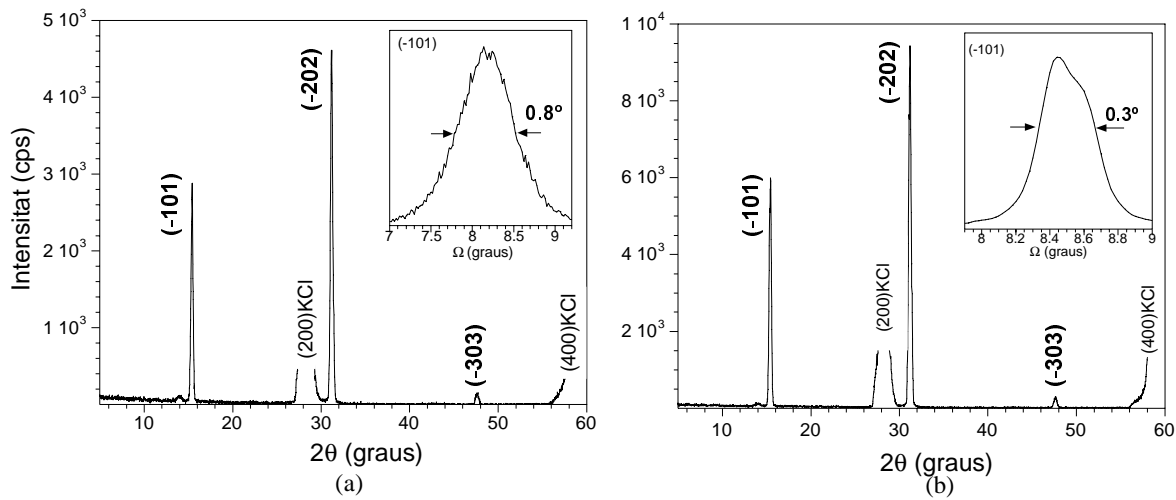


Fig. 6.11 Difractograma d'una capa d'EDT-TTF sobre KCl (100): (a)  $T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$  i (b)  $T_{\text{S}} = T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$ .

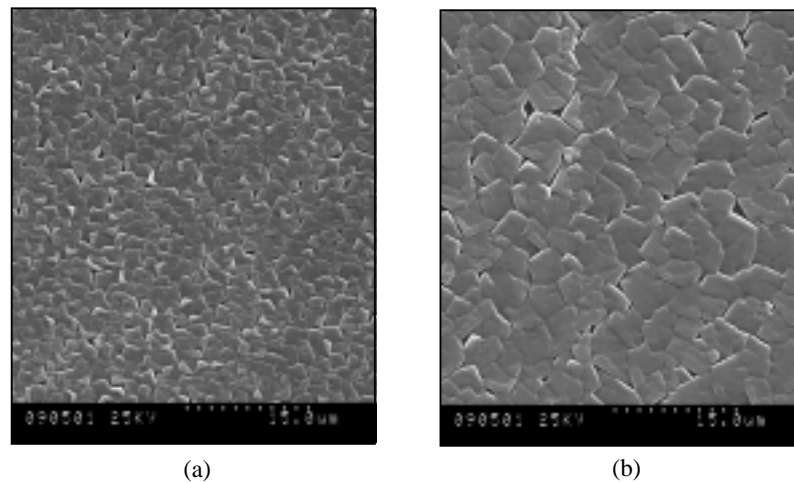


Fig. 6.12 Imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre KCl (100): (a)  $T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$  i (b)  $T_{\text{S}} = T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$ .

En el cas de capes d'EDT-TTF / KBr (100) crescudes a  $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$  (Fig. 6.13 (a)) observem una inversió de les intensitats relatives (-101) / (-202) respecte a les capes preparades sobre KCl (100) (Fig. 6.3). A  $T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$   $\Delta\Omega_{(-101)}$  augmenta lleugerament, de  $0.5^\circ$  a  $0.6^\circ$ , mostrant una lleugera disminució de l'orientació respecte al pla del substrat (Fig. 6.13 (b)). El més remarcable és que la reflexió (-202) és més intensa a  $T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$  que a  $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ . A  $T_{\text{S}} = T_{\text{rec}} = 320 \text{ K}$  (Fig. 6.13 (c)) s'obté la mateixa relació d'intensitats que s'obtenia a  $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ , augmentant l'orientació respecte al substrat  $\Delta\Omega = 0.3^\circ$ .

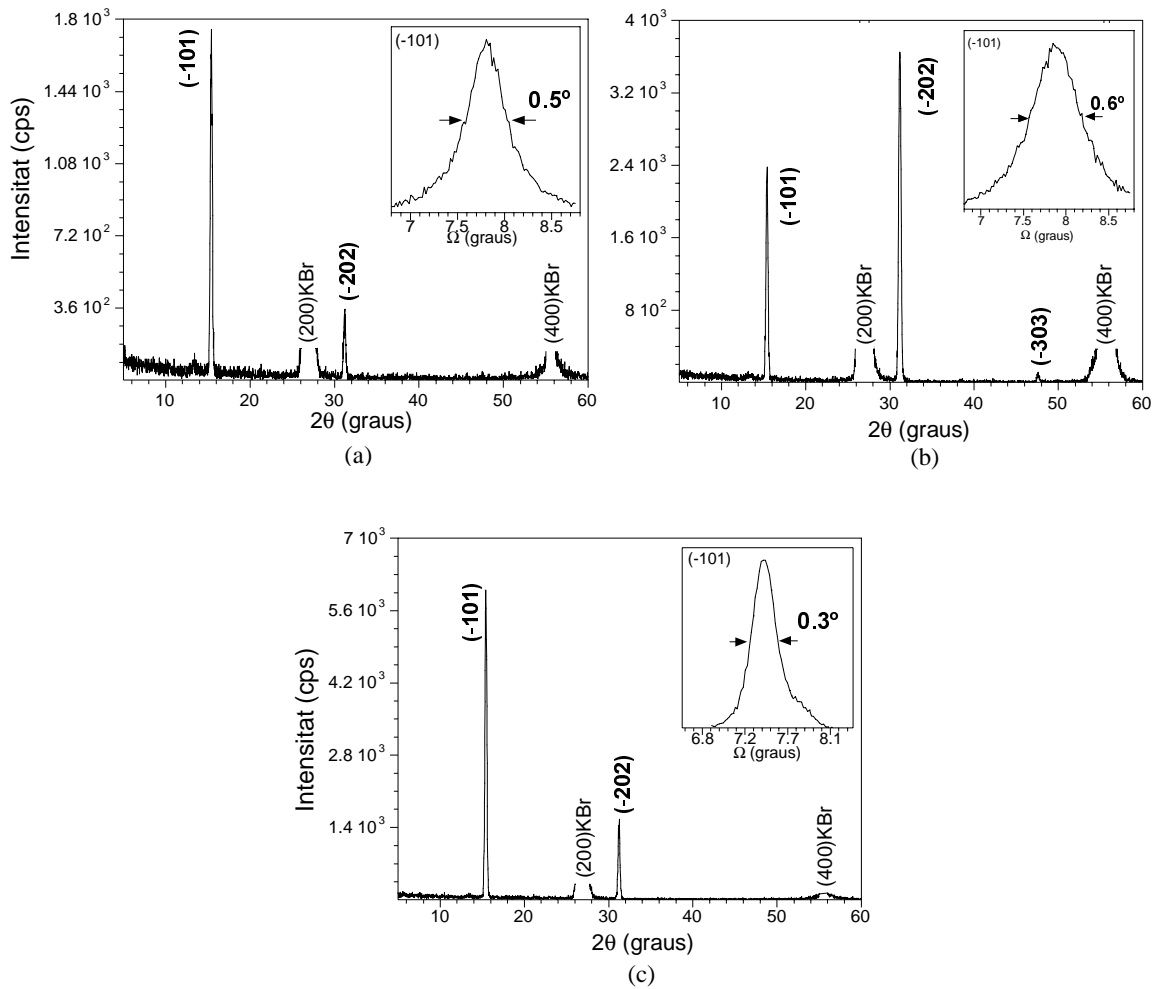


Fig. 6.13 Difractograma d'una capa d'EDT-TTF sobre KBr (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_{rec} = 320$  K i (c)  $T_S = T_{rec} = 320$  K.

A la Fig. 6.14 es mostren dues imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF crescuda sobre KBr (100) on s'observa que les capes estan formades per microcristalls de formes rectangulars. Igual que les capes obtingudes sobre KCl (100) també s'observa l'augment considerable de  $L_m$  en augmentar  $T_S$ :  $L_m \sim 2 \mu\text{m}$  a  $T_{rec} = 320$  K i  $\sim 5 \mu\text{m}$  a  $T_S = T_{rec} = 320$  K.

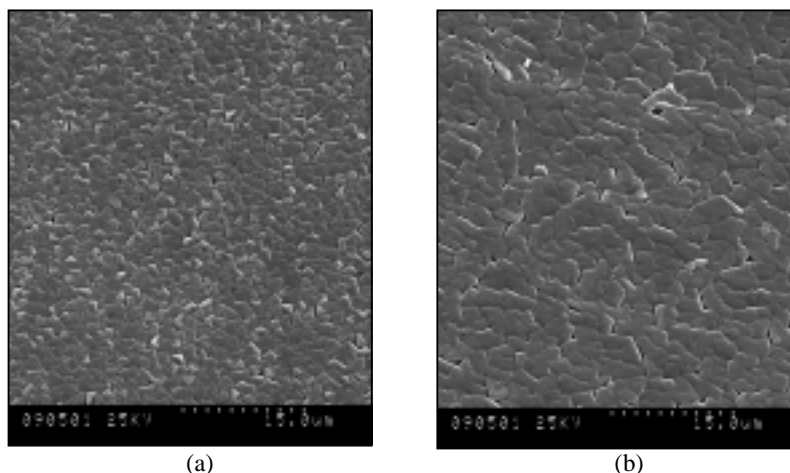


Fig. 6.14 Imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre KBr (100): (a)  $T_{\text{rec}} = 320$  K i (b)  $T_{\text{S}} = T_{\text{rec}} = 320$  K.

### 6.1.7 Estudi de la interfase EDT-TTF amb halurs alcalins

Per tal de comprendre la textura de les capes d'EDT-TTF sobre halurs alcalins s'ha intentat caracteritzar la interfase durant la formació de les capes a temps real. Per portar a terme aquest estudi s'han realitzat mesures preliminars amb difracció a angle rasant a la línia ID03 del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) a Grenoble, França en col·laboració amb el Prof. S. Ferrer. La idea original consisteix en fer incidir un feix col·limat i monocromat de radiació sincrotró sobre un substrat prèviament clivat i, un cop seleccionada la zona de l'espai recíproc d'interès, créixer *in situ* la capa mentre es van observant modificacions als difractogrames. Com que els raigs X són molt penetrants ( $\sim 10^4$  plans cristal·lins), per determinar l'estructura de la superfície / interfase és necessari operar en condicions de reflexió total, utilitzant angles d'incidència molt petits (típicament inferiors a  $0.5^\circ$ ) [37]. Per tal d'obtenir un senyal prou intens de les poques capes il·luminades de la superfície del cristall és necessari utilitzar una font de raigs X molt intensa, com la radiació sincrotró.

El ESRF consisteix en un anell d'emmagatzematge d'electrons de 6 GeV amb una circumferència de 844 m. La trajectòria dels electrons a l'anell es controla utilitzant imants (64 *bending magnets* i un elevat nombre d'imants per focalitzar (*focussing magnets*)). Entre els *bending magnets*, a les seccions rectes, existeixen 29 posicions possibles pels *insertion devices* (*wigglers* i *undulators*). La radiació sincrotró s'utilitza per realitzar estudis en un gran nombre de camps diferents, com la física, química,

biologia, medicina, ciència de materials, etc. [38, 39]. A la línia ID03 (Fig. 6.15) la font és un ondulator estàndard del ESRF amb un període de 44 mm, l'energia dels fotons es selecciona, en el rang de 5-30 keV, utilitzant un monocromador de doble cristall de Si (111) refredat amb nitrogen líquid [40]. La mida del feix entrant al monocromador (a 30 m de la font) és de  $6.5 \times 1.2 \text{ mm}^2$  amb una potència d'uns 140 W. Abans de que la radiació passi pel monocromador hi ha unes esclatxes primàries (resolució  $10 \mu\text{m}$ ) i un atenuador (conjunt de filtres). Entre l'habitacle experimental (*experimental hutch*) i el monocromador hi han les esclatxes secundàries. A l'habitacle experimental (a 44 m de la font), hi ha un monitor per determinar la forma i posició del feix [41] i està situat a 1 m de l'equip de difracció [42].

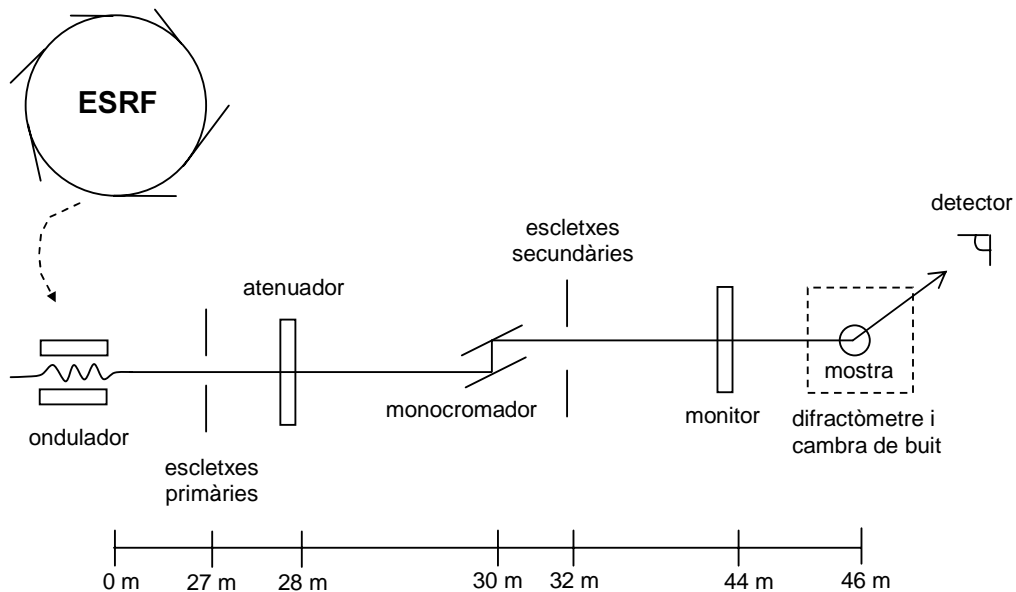


Fig. 6.15 Representació esquemàtica de la línia de difracció de superfícies ID03 del ESRF.

L'equip de difracció consta d'un difractòmetre de 6 angles (Fig. 6.16). Per tal de realitzar la caracterització de les capes fines d'EDT-TTF durant el creixement es va modificar la geometria de l'equip de difracció, ja que aquest està pensat per treballar a valors positius de gamma, però pel fet de que l'evaporació es fa a partir de la pols microcristal·lina el flux molecular es desplaça per valors positius de z-axis la qual cosa obliga a treballar a valors negatius de gamma. Es va adaptar un evaporador sobre la placa base del difractòmetre (Fig. 6.17) (zona 1 de la Fig. 6.16). L'equip d'evaporació consisteix en un cub DN40CF de 70.2 mm de costat (E-CU-150-6 de Caburn MDC Ltd,



Sussex, Anglaterra) on s'instal·la horitzontalment l'evaporador especialment dissenyat pels Drs. M. Murgia i F. Biscarini del *Istituto di Spettroscopia Molecolare*, a Bologna, Italia. Les brides en el pla horitzontal s'utilitzen per les finestres, un vacuòmetre i per la connexió a la bomba TMP amb tubs d'acer flexibles per permetre les rotacions de la placa base. A sobre del cub hi ha un cilindre de beril·li de 119 mm de longitud que permet passar els raigs X i, finalment, a 170 mm de la placa base (centre geomètric del difractòmetre) es troba la mostra.

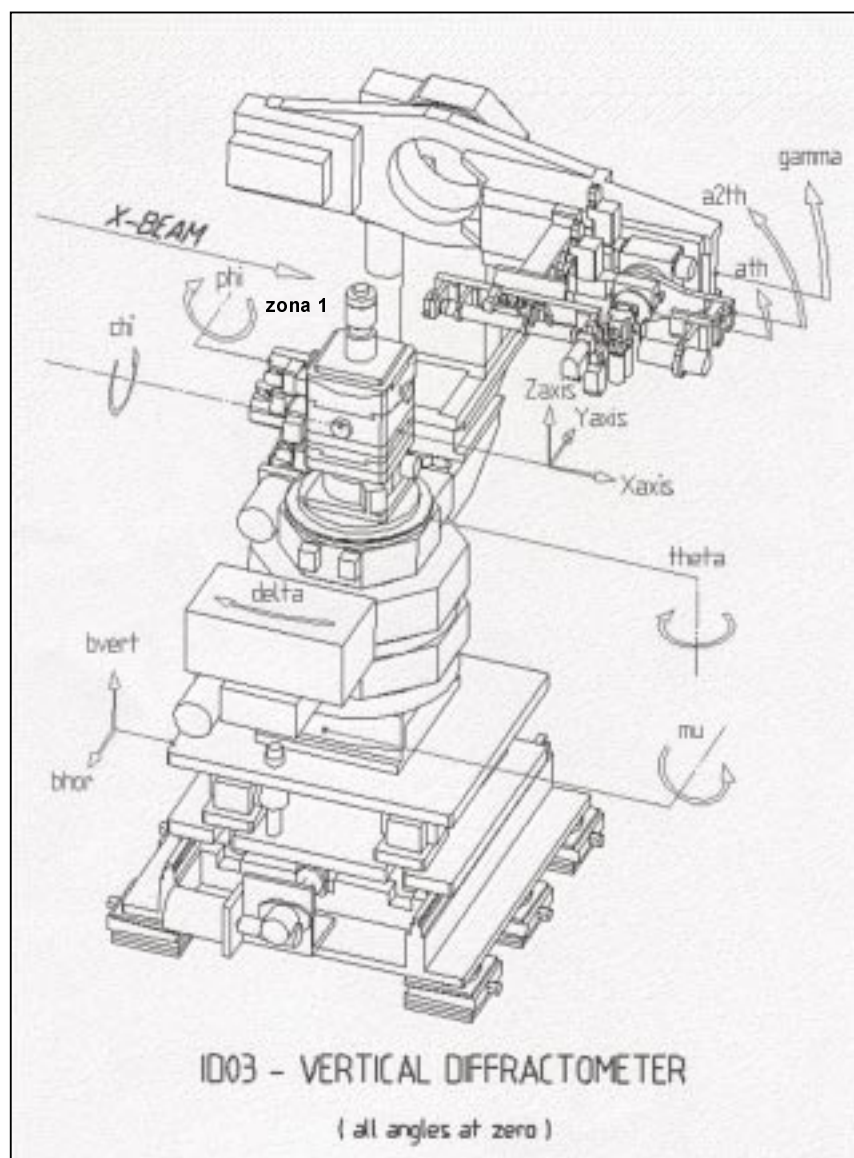


Fig. 6.16 Representació esquemàtica del difractòmetre de 6 angles utilitzat. [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID3/user\\_guide/](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID3/user_guide/)

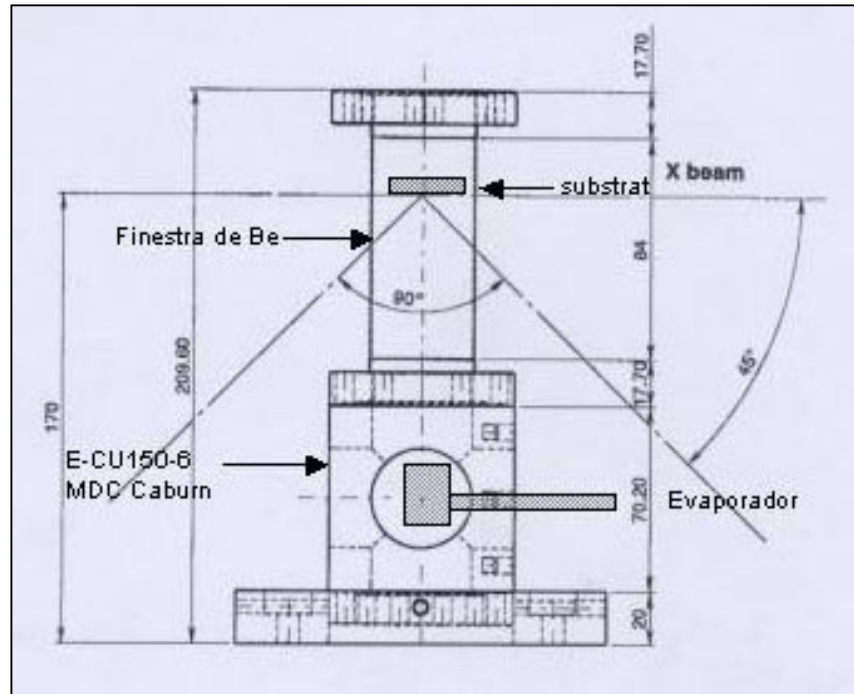


Fig. 6.17 Disseny de l'evaporador utilitzat al ESRF.

El primer pas per realitzar la difracció de raigs X a angle rasant consisteix en l'alineament del cristall (en el nostre cas del substrat) determinant l'orientació d'aquest respecte al difractòmetre. Això es va fer amb un làser i girant els motors *theta*, *phi* i *chi* (Fig. 6.16) [43]. Un cop el cristall està orientat s'ha de determinar la matriu cristal·logràfica d'orientació del cristall (*U*) realitzant *rod-scans* (distribució contínua d'intensitats al llarg de la direcció normal a la superfície degut al trencament de la simetria de translació al llarg de la direcció normal a la superfície del cristall). Es busquen reflexions del cristall amb *h* i *k* fixats i es varia *l*.

Per tal d'estudiar el creixement *in situ* de les capes fines d'EDT-TTF es va escollir inicialment com a substrat un monocristall clivat a l'aire de KCl (100) i, després d'alinearlo, es va procedir a realitzar l'evaporació del precursor. Un dels problemes és que la radiació ( $\lambda = 0.72 \text{ \AA}$ ), altament energètica, afecta al substrat creant vacants i centres de color durant l'anàlisi (el substrat canvia de color durant l'exposició del feix) [44]. Un problema addicional és que la capa fina sublima en alt buit ( $10^{-5}$  mbar). A la Fig. 6.18 es mostra una imatge de microscòpia òptica del cristall de KCl (100) amb una capa d'EDT-TTF després de les mesures on s'observen els senyals induïts pel feix. L'anàlisi dels resultats obtinguts es mostren a la Fig. 6.19 on es representen les *rods*: (-20L) (Fig. 6.19 (a)) i (-22L) (Fig. 6.19 (b)). La corba discontinua simula la superfície

ideal del substrat, la corba contínua mostra el resultat de l'ajust tenint en compte les possibles relaxacions del substrat, la corba amb (•) correspon a les dades experimentals del substrat sense capa fina i la corba amb ( ) correspon a les dades experimentals mesurades per la capa fina. L'anàlisi ha estat realitzat pel Dr. X. Torrelles de l'*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB)*.

Les correccions que s'apliquen a les dades adquirides per tal d'avaluar els factors d'estructura (F) de les diferents reflexions (*hkl*) són les següents:

- i) correcció de l'àrea il·luminada: l'àrea de la part il·luminada de la superfície que contribueix a la intensitat dels pics de difracció depèn de les dimensions de les esclatxes que hi ha abans i després de la mostra [45].
- ii) Factor de Lorentz (LF): aquest és un factor geomètric que depèn de la geometria experimental. En el nostre cas l'expressió és  $(\sin\delta\cos\beta\cos\alpha)^{-1}$  [46], on  $\alpha$  és l'angle d'incidència,  $\beta$  és l'angle de sortida de la radiació i  $\delta$  és l'angle definit entre les projeccions del pla superficial dels vectors d'ona entrant i sortint.
- iii) Factor de polarització (P): com que la radiació emesa per l'ondulador està gairebé 100% polaritzada en el pla de l'anell, la intensitat s'ha de corregir segons un factor  $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi \cos^22\theta$  [47], on  $2\theta$  és l'angle de difracció i  $\varphi$  és l'angle entre el pla de difracció i el pla horitzontal.
- iv) finestra de resolució: la resolució ( $\Delta q$ ) del vector de difracció al llarg de la normal a la superfície ve donada per l'expressió  $\Delta q = (2\pi/\lambda)SL \cos\beta/D$ , essent SL les esclatxes del detector (2 mm),  $\beta$  l'angle de sortida i D la distància entre el detector i la mostra (550 mm) [45].

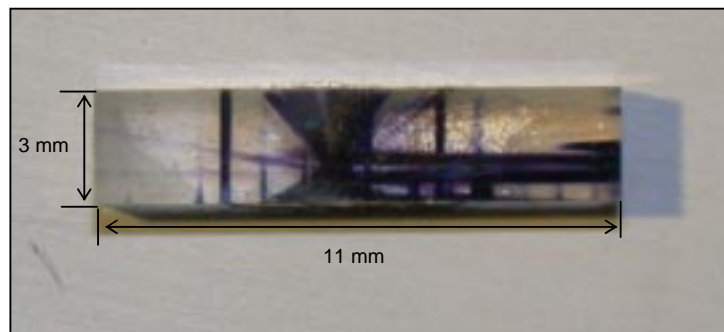


Fig. 6.18 Imatge de microscòpia òptica d'un cristall irradiat de KCl (100) amb una capa d'EDT-TTF dipositada a la seva superfície.

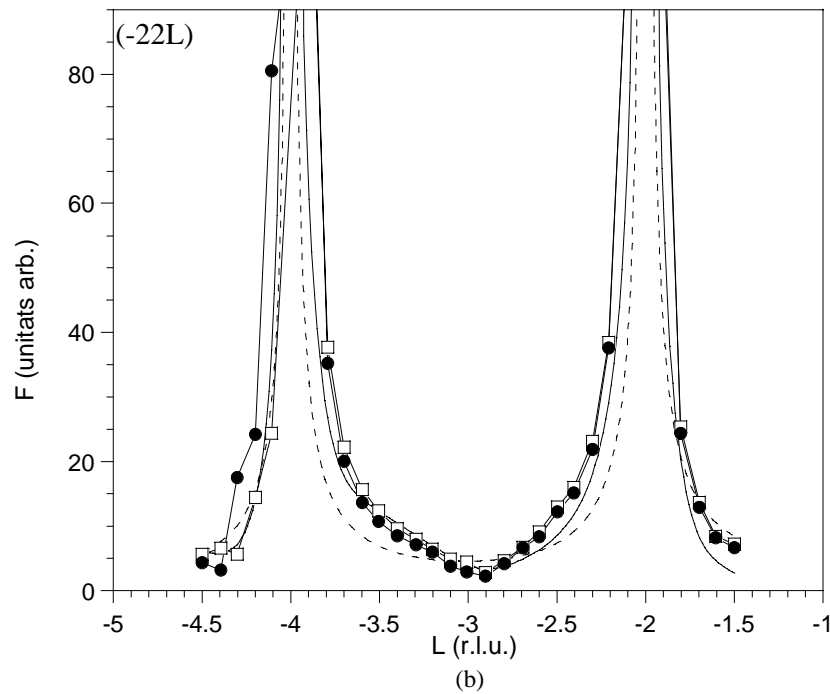
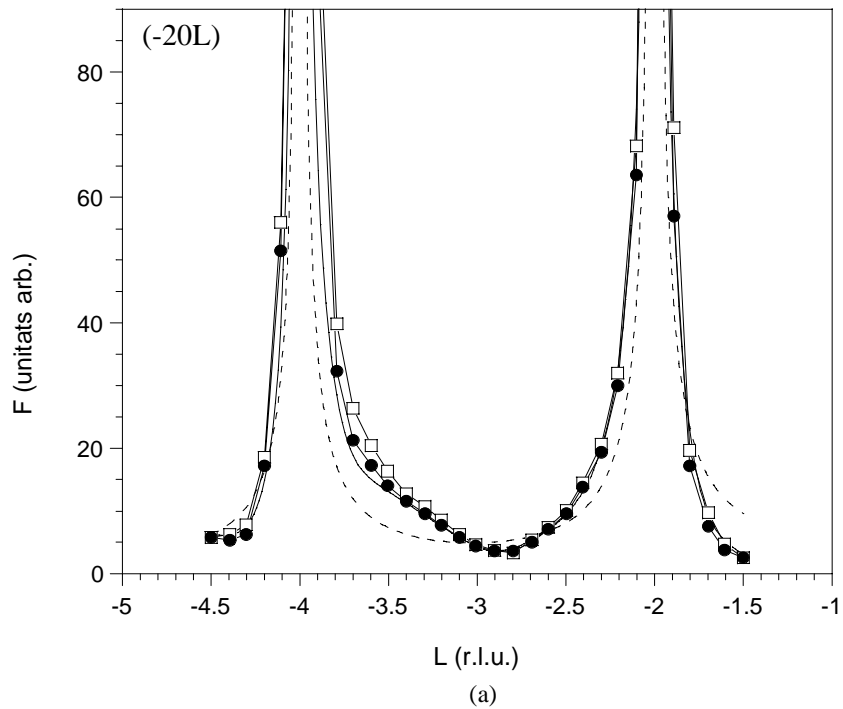


Fig. 6.19 Representació de les *rods* (a) (-20L) i (b) (-22L). ---- superfície ideal del substrat, — ajust tenint en compte les possibles relaxacions del substrat, ●— dades experimentals del substrat sense capa i —□— dades experimentals un cop s’ha dipositat la capa fina.

Els resultats obtinguts per les dues *rods* són compatibles amb el fet de que la superfície del substrat estigui relaxada. Això significa que els àtoms de la capa atòmica més externa estan desplaçats de la seva posició ideal. La relaxació es determina

comparant la corba simulada del substrat ideal (discontínua) amb la corba obtinguda experimentalment pel substrat net (•) i amb l'obtinguda si es tenen en compte les relaxacions del substrat (contínua). S'ha determinat que els àtoms estan desplaçats, de mitjana, un 18% respecte a la posició ideal<sup>†</sup>. Per tal de determinar si la capa fina dipositada afecta a la relaxació del substrat es compara la corba obtinguda experimentalment per la capa fina ( ) amb la corba del substrat tenint en compte les relaxacions (corba contínua). S'obté, que la capa no afecta a la relaxació del substrat, dins dels límits experimentals.

Davant de la problemàtica que suposa no conèixer les reflexions pròpies de la capa per la geometria d'aquest difractòmetre (no coneixem, a priori, la matriu U per la capa) es va procedir a preparar les capes fines amb el mateix evaporador però ex situ, mesurant-les amb la geometria convencional del difractòmetre ( $\gamma > 0$ ). Les condicions d'evaporació que es van utilitzar foren  $p \sim 10^{-5}$  mbar i  $T_{\text{evap}} = 420$  K. Com que l'anàlisi es realitzava a l'aire es solucionava el problema de la desorció de la capa fina i es va minimitzar l'efecte de la radiació il·luminant tant sols durant les mesures (durant els moviments del difractòmetre, quan no es mesurava, es tancava el *shutter*). A la Fig. 6.20 es mostra el difractograma ( $0 < \theta < 30^\circ$ ) on apareix un pic a  $7.20^\circ$  que correspon al pla (-101) paral·lel al pla del substrat ( $0 < \gamma < 60^\circ$ , no es treballa a angle rasant). Per tant, les capes d'EDT-TTF crescudes sobre KCl (100) mostren el mateix pla paral·lel al substrat també per aquestes condicions de creixement. Es va procedir a explorar sistemàticament diverses *rods* i l'espai recíproc per tal de determinar la commensurabilitat o incommensurabilitat de la interfase. L'anàlisi és molt complex, ja que tot i treballar a angles rasants, la contribució del substrat és dominant i apareixen sempre cues de les reflexions principals (les intensitats de les reflexions de Bragg (200) i (400) són  $\sim 10^{10}$  cps (Fig. 6.20)), així com pics poc intensos probablement causats per imperfeccions dels monocristalls, però que són del mateix ordre que les que provenen de les capes. Una altra contribució, de menys intensitat i d'aparició esporàdica, és la causada pels anells de difracció dels microcristalls de la finestra de beril·li. Tenint en compte tots aquests factors observem diverses reflexions pròpies de la capa (comparant amb substrats nets) i que no hi ha cap nova periodicitat induïda per la capa, la qual cosa indica que el sistema

<sup>†</sup> La posició ideal dels àtoms a la primera monocapa del substrat és:  $K_1$  (0.0, 0.0, 2.5),  $K_2$  (0.5, 0.5, 2.5),  $Cl_1$  (0.0, 0.5, 2.5) i  $Cl_2$  (0.5, 0.0, 2.5). La posició després de l'ajust és:  $K_1$  (0.0, 0.0, 2.345),  $K_2$  (0.5, 0.5, 2.3447),  $Cl_1$  (0.0, 0.5, 2.5295) i  $Cl_2$  (0.5, 0.0, 2.5295). D'aquestes dades s'extreu que la relaxació dels àtoms de K és  $\sim 20\%$  i  $\sim 6\%$  pels àtoms de Cl. A la segona i tercera monocapa la relaxació és de  $\sim 2\%$  pels dos tipus d'àtoms i en monocapes posteriors és menyspreable.

és incommensurat. Aquest estudi preliminar ha permès determinar els paràmetres experimentals idonis amb els que es presentarà una nova proposta d'experiment a la propera convocatòria del ESRF.

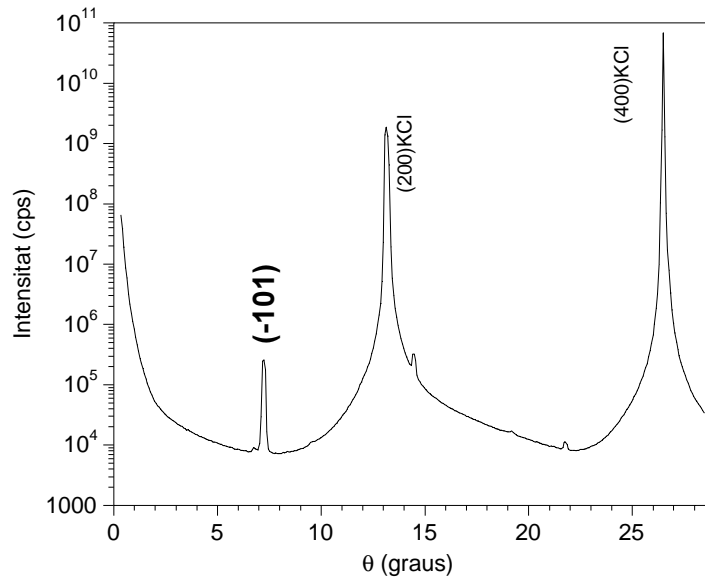


Fig. 6.20 Diffractograma (reflectivitat) d'una capa d'EDT-TTF crescuda sobre KCl (100).

La caracterització morfològica utilitzant AFM de les capes preparades en aquestes condicions es mostra a la Fig. 6.21 (a) on s'observa que la capa fina està formada per microcristalls aïllats ben definits ( $\sim 300$  nm d'alçada) formant estructures tancades. A l'interior, hi ha material amb alçades inferiors (entre 47 i 90 nm (Fig. 6.21 (b)) sense arestes ben definides (recorda la imatge d'un líquid que mulla una superfície). Aquesta morfologia del material a l'interior podria ser causada pel seu confinament, on la superfície de difusió és menor, contràriament al que passa a l'exterior dels microcristalls ben definits. També s'observen microcristalls en els primers estadis de creixement alineats entre ells a les terrasses del substrat (Fig. 6.21 (c)) amb una alçada entre 1 i 3 nm (Fig. 6.21 (d) i (e)). Aquest fenomen és remarcable, ja que en els primers estadis de creixement s'esperaria que els nuclis es col·loquessin als esglaons del substrat i no a les terrasses. Els angles que formen les arestes dels microcristalls amb les direccions  $[010]_S$  i  $[001]_S$  són de  $\sim 5^\circ$ ,  $\sim 25^\circ$ ,  $\sim 12^\circ$  i  $\sim 32^\circ$ . Sabent que l'eix  $b$  és la bisectriu de les direccions  $[011]$  i  $[01-1]$  de l'EDT-TTF (apartat 6.1.4) obtenim que els angles de  $\sim 5^\circ$  i  $\sim 25^\circ$  corresponen a angles entre l'eix  $b$  de l'EDT-TTF i la  $[100]_S$  de  $\sim 30^\circ$  (Fig. 6.22 (a)), i els angles de  $\sim 12^\circ$  i  $\sim 32^\circ$  corresponen a angles entre l'eix  $b$  i la  $[100]_S$  de  $\sim 22^\circ$  (Fig. 6.22 (b)) valors que coincideixen amb la textura observada en les

capas crescudes sobre KCl (100) i KBr (100), respectivament (apartat 6.1.4). Sembla doncs, que en les condicions utilitzades, les dues textures coexisteixen, en canvi, en les condicions de l'apartat 6.1.2 estaven clarament diferenciades. Per tant, la textura que presenten les capes d'EDT-TTF també depèn del flux d'evaporació.

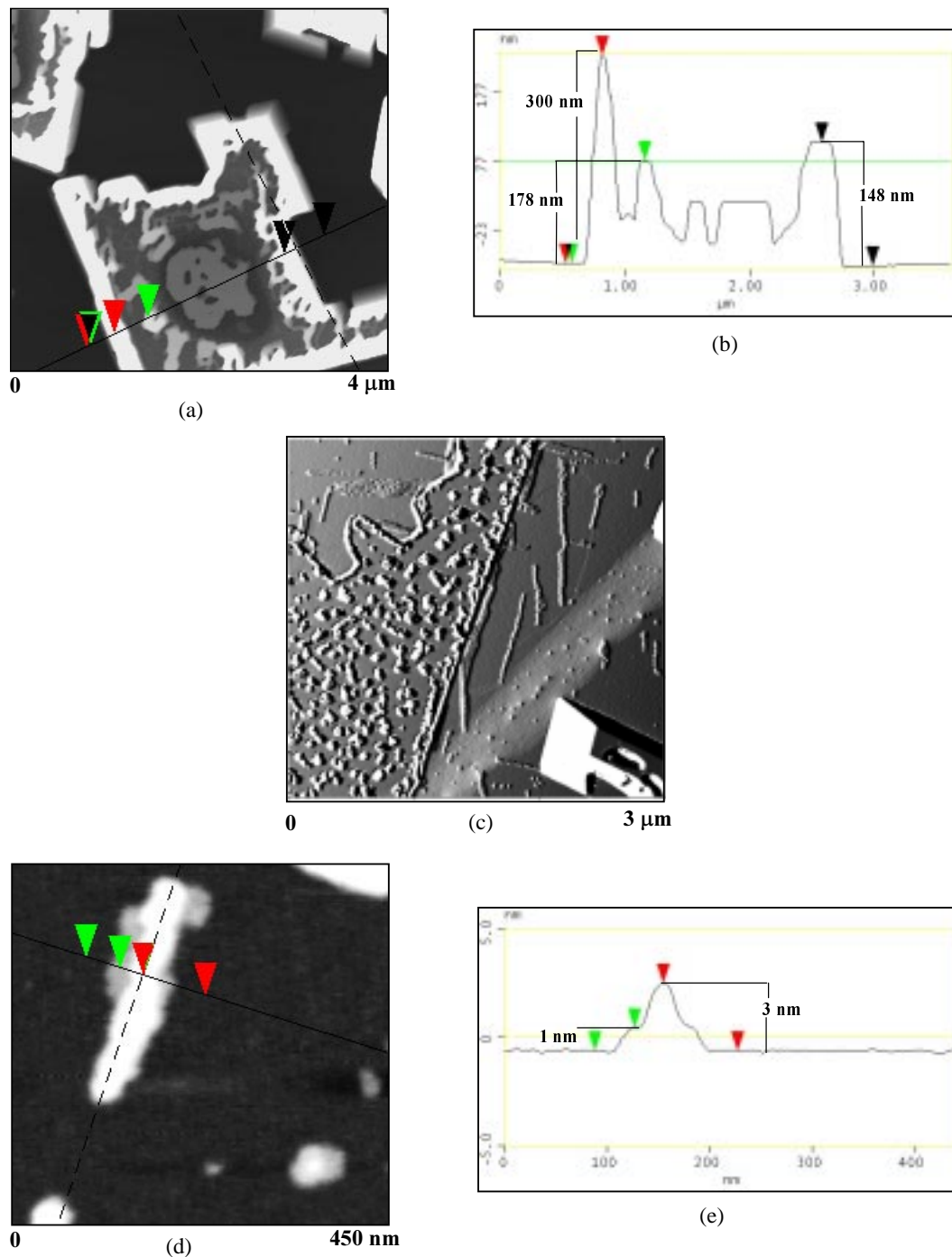


Fig. 6.21 (a) Imatge AFM (topografia) de la superfície d'una capa d'EDT-TTF sobre KCl (100), (b) anàlisi d'alçades de la imatge (a), (c) imatge AFM (amplitud) d'una capa crescuda sobre KCl (100), (d) imatge AFM (topografia) d'una capa preparada sobre KCl (100) i (e) anàlisi d'alçades de la imatge (d).

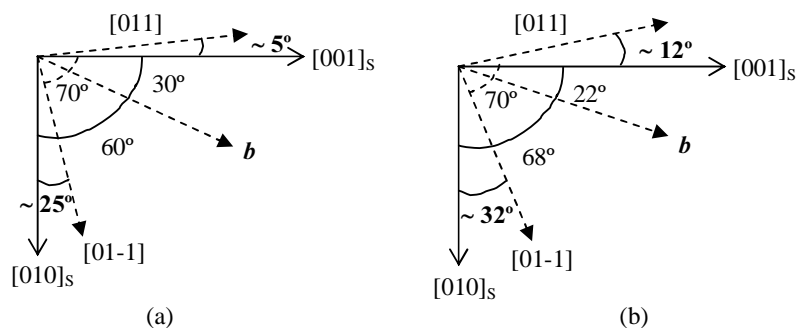


Fig. 6.22 Representació de la textura observada en les capes fines d'EDT-TTF crescudes al ESRF: (a) KCl (100) i (b) KBr (100).

## 6.2 CAPES FINES DE DERIVATS NEUTRES FUNCIONALITZATS DE L'EDT-TTF

En aquest apartat i en els apartats següents s'exposaran els resultats obtinguts al preparar capes fines de derivats neutres monofuncionalitzats de l'EDT-TTF. La monofuncionalització de la molècula d'EDT-TTF amb grups àcid, alcohol, amida, ciano, etc. grups susceptibles a formar ponts d'hidrogen fan que s'afavoreixi la cohesió de les molècules en el sòlid, tot i conservar els recobriments orbital·lics  $\sigma$  i  $\pi$  de les molècules no funcionalitzades. L'organització estructural dels derivats funcionalitzats de l'EDT-TTF en el sòlid resultarà de la competició entre tots els tipus d'interaccions: recobriment orbitalari, interaccions van der Waals i enllaços d'hidrogen.

### 6.2.1 EDT-TTF-CN

#### 6.2.1.1 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines d'EDT-TTF-CN ( $0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$ ) s'han preparat per sublimació ( $p < 10^{-6}$  mbar) de la pols microcristal·lina recristal·litzada [23] sobre halurs alcalins, LB i  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .  $T_{\text{evap}} \sim 463 \text{ K}$ , amb una variació de  $\pm 2 \text{ K}$  durant unes dues hores,  $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ ,  $310 \text{ K}$  i  $320 \text{ K}$ .



### 6.2.1.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF-CN

A la Fig. 6.23 es mostren els espectres FTIR per l'EDT-TTF-CN en forma de pols microcristal·lina i de capa fina. En ambdós espectres apareixen els mateixos pics indicant que la molècula no s'ha degradat durant l'evaporació. Podem assignar els pics que apareixen entre: (i) 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$  a la  $\nu_{\text{C-H}}$  st [48, 49] i (ii) la banda que apareix a 2223  $\text{cm}^{-1}$  a la  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  [50].

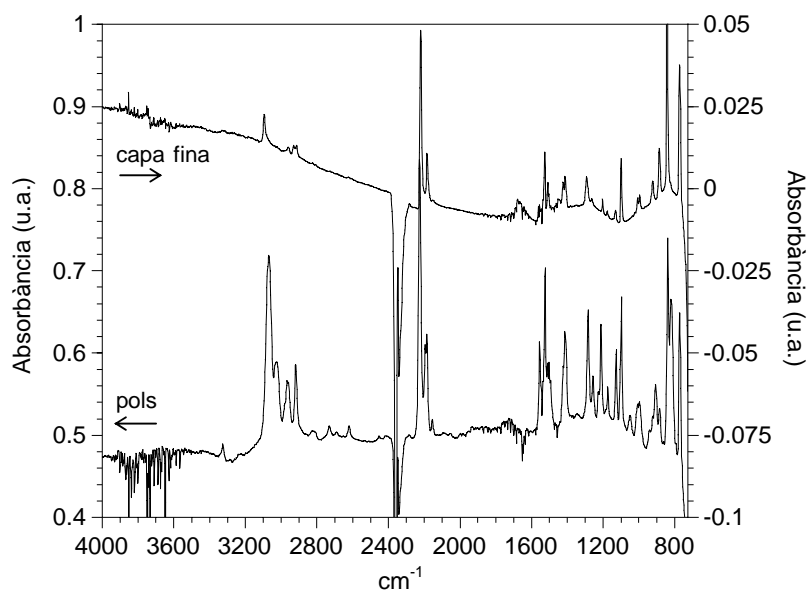


Fig. 6.23 Espectres FTIR de l'EDT-TTF-CN en forma de pols microcristal·lina i de capa fina.

### 6.2.1.3 Caracterització de capes fines d' EDT-TTF-CN

La caracterització mitjançant XRD de les capes fines d'EDT-TTF-CN crescudes sobre substrats del tipus halur alcalí a  $T_s = 300$  K mostra, en tots els substrats utilitzats, un pic a  $2\theta = 24.75^\circ$  que correspon al pla (02-2) [26] paral·lel al pla del substrat.  $\Delta\Omega_{(02-2)} = 2.3^\circ$  per substrats de KCl (100),  $3.4^\circ$  pel NaCl (100) i  $1.2^\circ$  pel KBr (100) (Fig. 6.24) mostrant un grau d'orientació notablement inferior al de les capes d'EDT-TTF. No s'ha observat textura en cap de les capes preparades sobre aquest tipus de substrats. A la Fig. 6.25 es mostra la projecció del pla (02-2), pla molecular més empaquetat que conté l'eix  $a$ , eix més curt de l'estructura de l'EDT-TTF-CN [51]. Basant-se en la polaritat del grup ciano, hom esperaria una afinitat d'aquest grup cap als cations tal i com s'observa

en les capes de TTF-TCNQ [52]. El pla (02-2) fa compatible aquesta afinitat amb la disposició del pla més energètic paral·lel a la superfície del substrat.

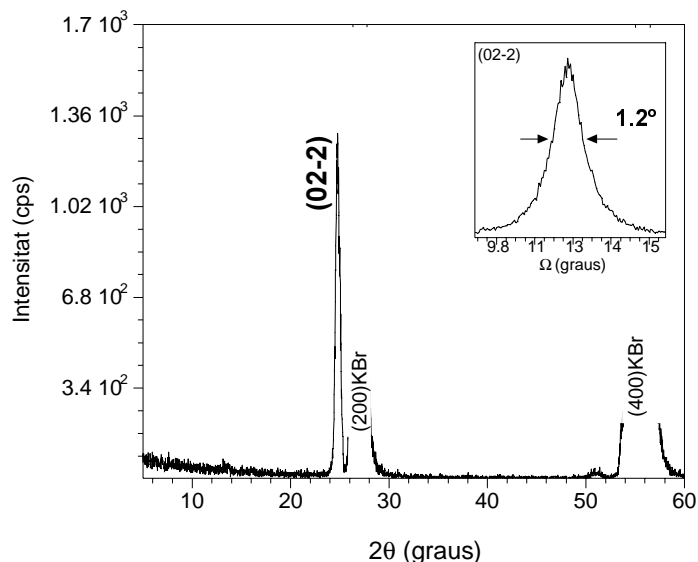


Fig. 6.24 Diffractograma d'una capa d'EDT-TTF-CN sobre KBr (100).

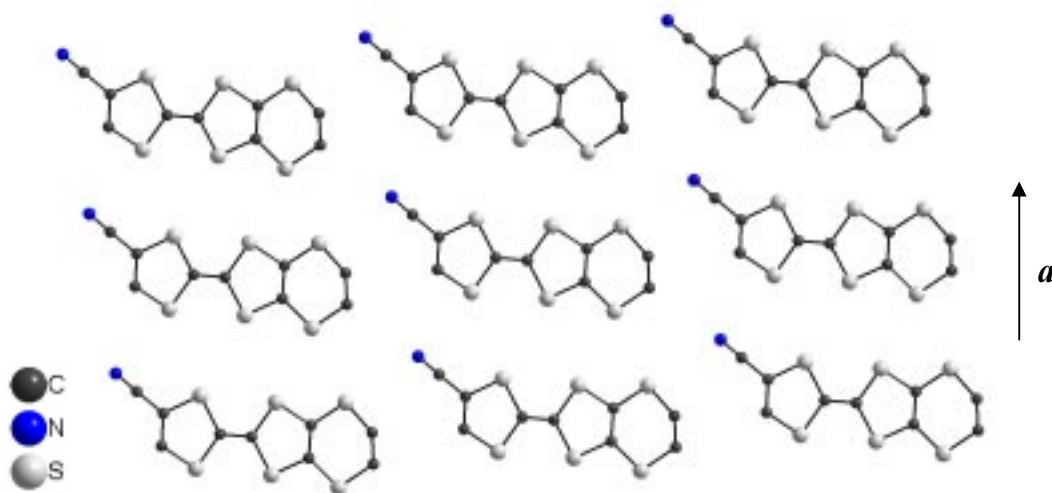


Fig. 6.25 Projecció del pla (02-2) de l'EDT-TTF-CN.

L'anàlisi XRD per diferents  $T_S$  (310 i 320 K) mostra que les capes presenten la mateixa orientació preferencial que les obtingudes a  $T_S = 300$  K, la (02-2). En augmentar  $T_S$  no millora el grau de cristal·linitat de les capes, però sí el grau d'orientació del pla (02-2). A  $T_S = 320$  K  $\Delta\Omega_{(02-2)} = 1.3^\circ$  pels substrats de KCl (100),  $2.7^\circ$  pel NaCl (100) i  $1.0^\circ$  pel KBr (100).

A la Fig. 6.26 es mostren tres imatges SEM de la superfície d'una capa preparada sobre KBr (100) on s'observa un augment espectacular de  $L_m$  en incrementar  $T_S$ . A  $T_S = 300$  K  $L_m \sim 2$   $\mu\text{m}$ , a  $T_S = 310$  K  $\sim 5$   $\mu\text{m}$  i a  $T_S = 320$  K  $> 20$   $\mu\text{m}$ <sup>†</sup>. Aquest fet ens confirma, un cop més, la influència directe de la  $T_S$  sobre  $L_m$ . Un petit increment energètic ( $\sim 10$  K) en  $T_S$  és suficient perquè les molècules pugin vibrar i difondre. A  $T_S = 320$  K (Fig. 6.26 (c)) els microcristalls apareixen orientats en una mateixa direcció. Semblaria que aquestes capes haurien de presentar textura, però aquesta no s'ha pogut determinar per difracció de raigs X, potser per la limitació instrumental del difractòmetre utilitzat (Apt. 2.6.5). Aquest augment de  $L_m$  amb la  $T_S$  també s'observa en les capes crescudes sobre KCl (100) i NaCl (100): quan el substrat és NaCl (100),  $L_m$  passa de  $\sim 2.5$   $\mu\text{m}$  a  $T_S = 300$  K a  $\sim 10$   $\mu\text{m}$  a  $T_S = 320$  K (Fig. 6.27) i pel KCl (100) a  $T_S = 300$  K és  $\sim 3$   $\mu\text{m}$  i a  $T_S = 320$  K és  $> 10$   $\mu\text{m}$  a (Fig. 6.28). Es confirma doncs, experimentalment que les barreres energètiques de difusió en els MMO són petites.

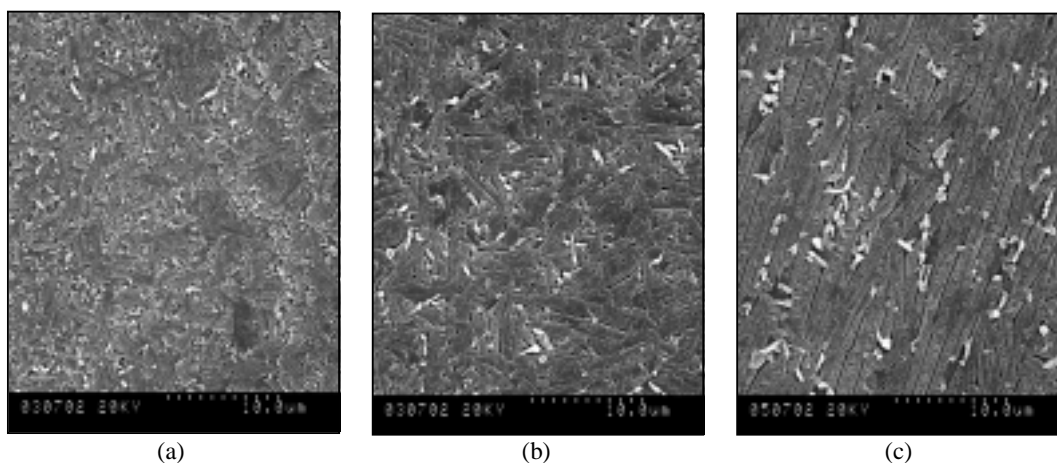


Fig. 6.26 Imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-CN sobre KBr (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 310$  K i (c)  $T_S = 320$  K.

<sup>†</sup> Sorpren l'increment de  $L_m$  en un factor de 4-5 per una variació de tant sols 10 K. Es podria sospitar que els microcristalls s'alineen. Les imatges revelen que  $L_m (T_S = 320 \text{ K}) > L_m (T_S = 310 \text{ K})$ . També cal destacar el canvi radical en la distribució dels microcristalls que indica la superació d'una barrera energètica de difusió, per exemple.

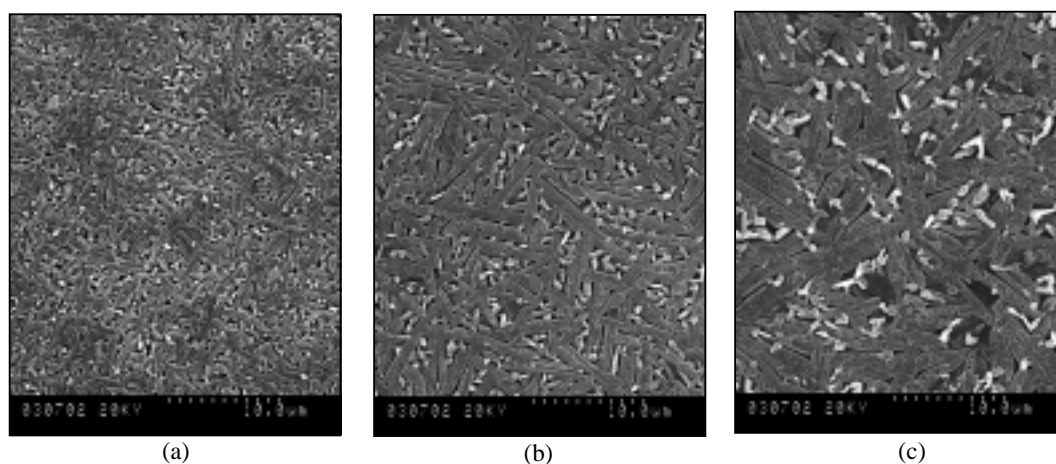


Fig. 6.27 Imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-CN sobre NaCl (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 310$  K i (c)  $T_S = 320$  K.

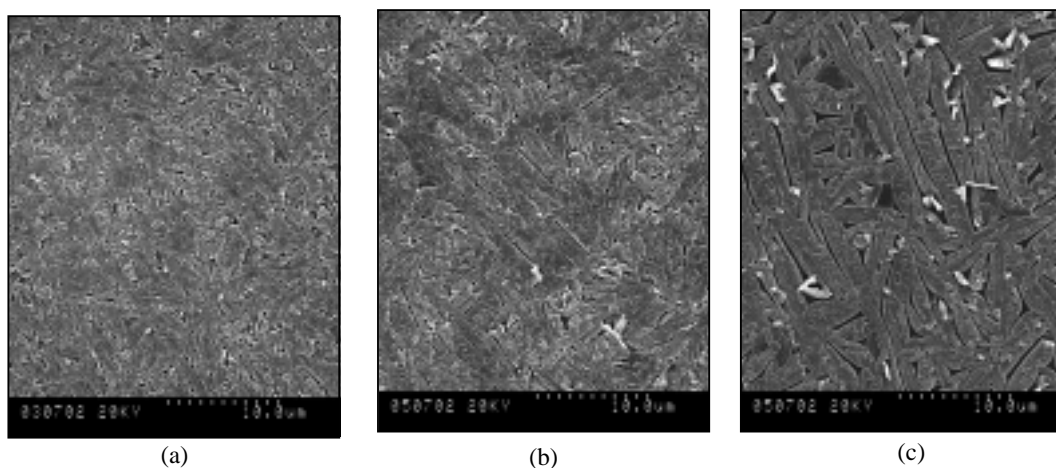


Fig. 6.28 Imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-CN sobre NaCl (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 310$  K i (c)  $T_S = 320$  K.

Un altre tipus de substrats que s'ha utilitzat per preparar capes fines d'EDT-TTF-CN han estat substrats del tipus LB (BaAA, OTS i EDT-LB). Es va escollir un substrat del tipus LB amb una molècula d'EDT-TTF com a grup terminal (EDT-LB) per tal d'estudiar els possibles canvis en l'orientació preferencial sobre un substrat que conté com a grup terminal una molècula molt similar. Les capes que s'obtenen però, són amorfes. La caracterització de les capes preparades sobre BaAA (Fig. 6.29 (a)) i OTS mostren un baix grau de cristal·linitat, amb un pic poc intens a  $2\theta = 24.7^\circ$  que correspon al pla (02-2). La imatge SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-CN sobre BaAA (Fig. 6.29 (b)) mostra que la capa és contínua i formada per microcristalls de formes lleugerament allargades distribuïts en totes les direccions del substrat ( $L_m = 1.3 \mu\text{m}$ ).

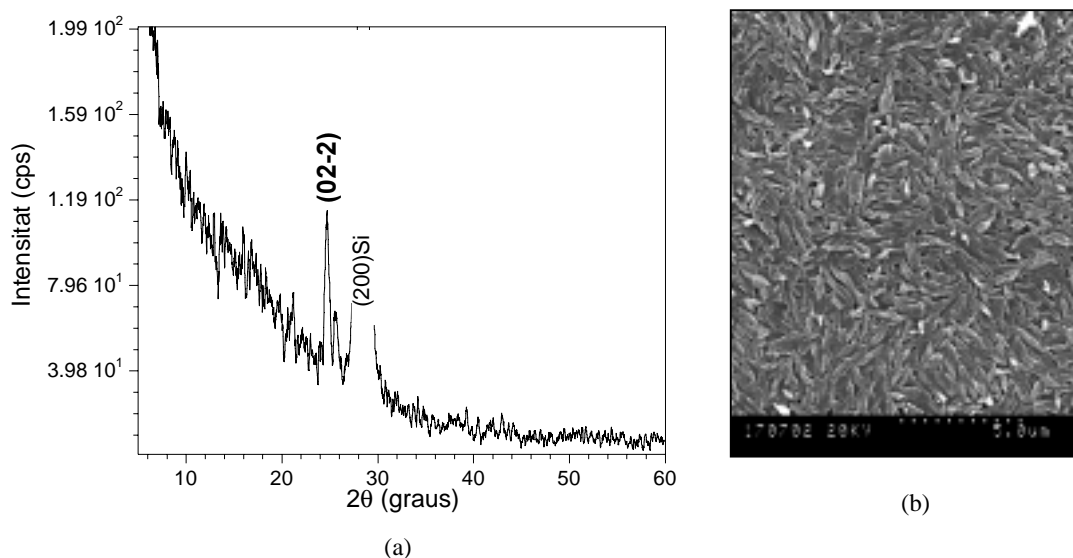


Fig. 6.29 EDT-TTF-CN / BaAA: (a) XRD i (b) imatge SEM.

## 6.2.2 EDT-TTF-COOH

### 6.2.2.1 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines d'EDT-TTF-COOH ( $0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$ ) s'han preparat a partir del precursor en forma de pols microcristal·lina recristal·litzada [23] per sublimació ( $p < 10^{-6}$  mbar). Els substrats han estat: halurs alcalins i LB.  $T_{\text{evap}} \sim 443$  K amb una variació de  $\pm 2$  K durant aproximadament dues hores.  $T_S = 300$  i  $320$  K.

### 6.2.2.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'EDT-TTF-COOH

Els àcids carboxílics en solució líquida o en estat sòlid poden existir com a grups funcionals aïllats o formant dímers degut a l'enllaç d'hidrogen (Fig. 6.30). En l'anàlisi FTIR normalment s'obtenen espectres on hi ha una mescla de grups àcid aïllats i de dímers. Els àcids carboxílics en forma de dímers tenen una banda ampla i intensa a l'interval entre  $2500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  que correspon al grup hidroxil. Les bandes degudes a les  $\nu_{\text{C-H}}$  st poden quedar solapades per la banda del grup hidroxil [53].

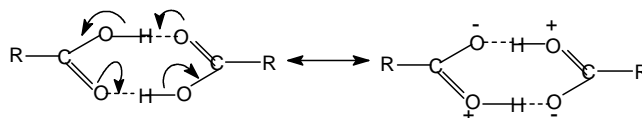


Fig. 6.30 Representació dels dímers que poden formar els àcids carboxílics.

A la Fig. 6.31 es mostra l'espectre FTIR de la pols microcristal·lina de l'EDT-TTF-COOH on es pot observar la banda ampla a  $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  corresponent al grup hidroxil. La banda intensa a  $1652\text{ cm}^{-1}$  s'assigna a la  $\nu_{\text{C=O}}$  st [24]. L'enllaç d'hidrogen i l'efecte de la ressonància fan que la banda de vibració d'aquest enllaç aparegui a freqüències més baixes del que apareixeria la  $\nu_{\text{C=O}}$  sense aquests efectes [53]. La banda que apareix a  $774\text{ cm}^{-1}$  correspon a les  $\nu_{\text{C-S}}$  st dels enllaços C-S adjacents al C=C central, a  $1429\text{ cm}^{-1}$  la correspon a la  $\nu_{\text{C-H}}$   $\delta$  [54] i a  $1529$  i  $1561\text{ cm}^{-1}$  les bandes que s'assignen a les  $\nu_{\text{C=C}}$  st [25]. No s'ha pogut obtenir l'espectre de l'EDT-TTF-COOH en forma de capa fina degut a que la capa no absorbeix prou radiació.

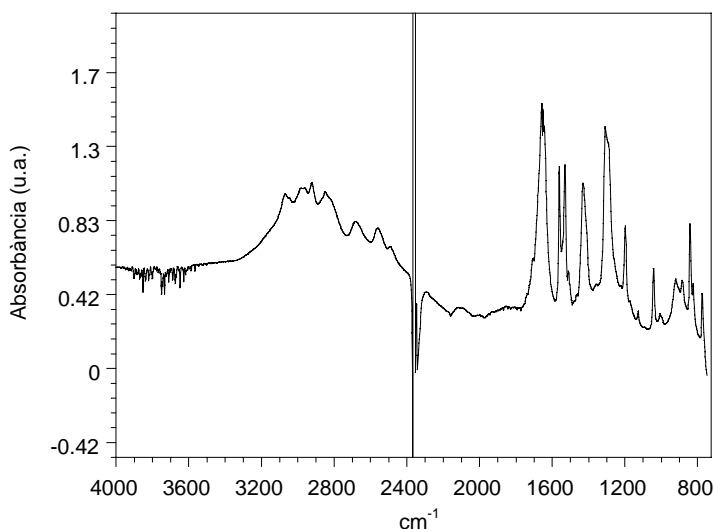


Fig. 6.31 Espectre FTIR de l'EDT-TTF-COOH en forma de pols microcristal·lina.

### 6.2.2.3 Caracterització de capes fines d'EDT-TTF-COOH

Per preparar capes fines d'EDT-TTF-COOH a  $T_s = 300\text{ K}$  s'han utilitzat dos tipus de substrats diferents: uns de naturalesa cristal·lina (KCl (100), NaCl (100), KBr (100) i LiF (100)) i uns de tipus LB (EDT-LB, BaAA, OPA-La-OPA). Es va escollir el LiF com a substrat perquè el Li és un catió més petit que el K i el Na, i el F és un anió

més petit i més electronegatiu que els anions utilitzats en els altres substrats. Es volia determinar si la utilització de substrats “més iònics” afectava en l’orientació de les molècules d’àcid a les capes. La caracterització XRD mostra que les capes, en els dos tipus de substrats utilitzats, són amorfes. Es va canviar el procediment experimental escalfant els substrats a 320 K. Les capes fines que es van obtenir en aquest cas tampoc presentaven cap pic de difracció. Aquesta manca de cristal·linitat podria ser deguda al fet de que la barrera energètica de cristal·lització sigui més elevada i necessitem per tant, escalfar més els substrats o bé, a que les molècules mitjançant ponts d’hidrogen s’enllacin entre elles formant estructures complexes sense ordre a curt abast [51].

Les imatges SEM de les capes preparades sobre halurs alcalins a  $T_S = 320$  K (Fig. 6.32) mostra que les capes estan formades per microcristalls allargats sense arestes ben definides. Les mides dels microcristalls oscil·len entre els 3-5  $\mu\text{m}$  de llarg i una amplada de  $\sim 500$  nm. Quan els substrats utilitzats són NaCl (100) i KCl (100) observem que els microcristalls estan orientats aleatòriament en totes direccions del substrat. En canvi, quan utilitzem KBr (100) la capa presenta una certa textura. A part dels  $90^\circ$  deguts al caràcter cúbic del substrat, els microcristalls formen entre sí angles de  $\sim 70^\circ$ . Les imatges d’AFM de les capes crescudes sobre KBr (100) (Fig. 6.33) confirmen aquesta textura, tot i que no s’ha pogut determinar per XRD.

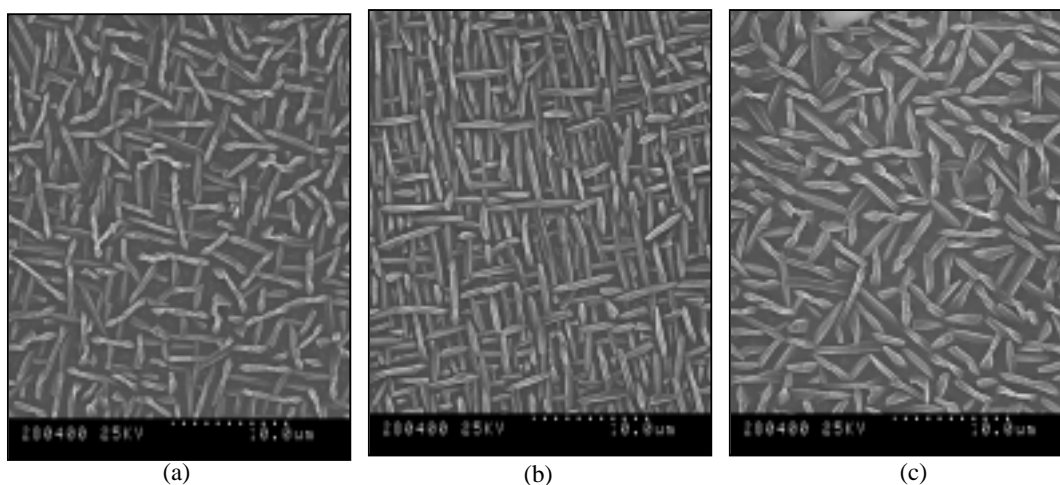


Fig. 6.32 Imatges SEM de la superfície d’una capa d’EDT-TTF-COOH sobre: (a) KCl (100), (b) KBr (100) i (c) NaCl (100),  $T_S = 320$  K.

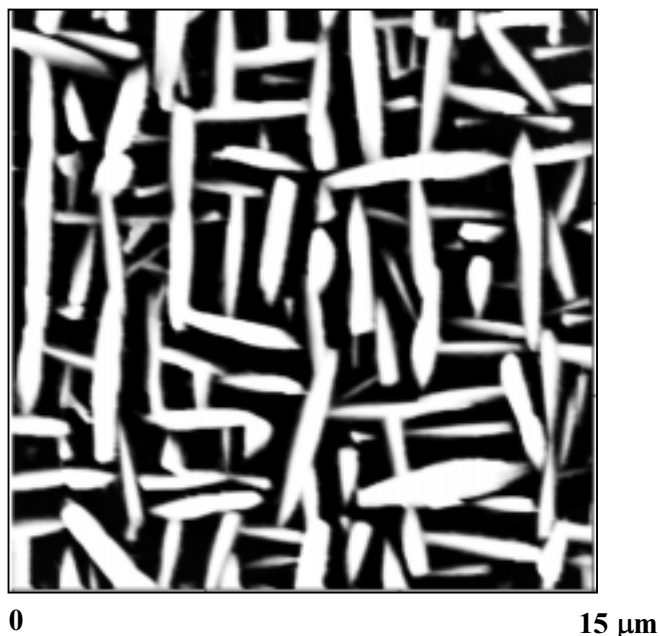


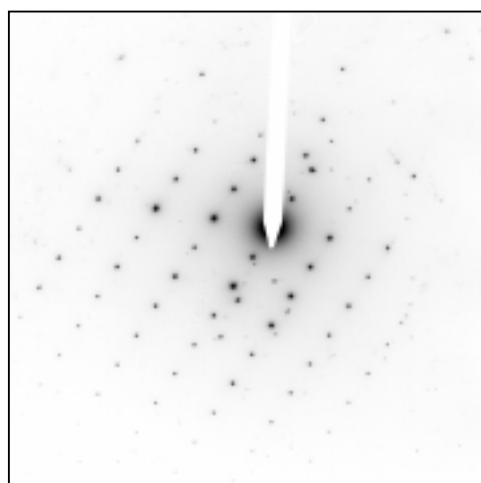
Fig. 6.33 Imatge AFM (topografia) de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-COOH sobre KBr (100),  $T_S = 320$  K.

Els resultats obtinguts en evaporar EDT-TTF-COOH sobre substrats del tipus halur alcalí, a  $T_S = 300$  K i 320 K, són ben sorprenents. Tot i que els difractograms indiquen que les capes són amorfes la caracterització morfològica mitjançant SEM i AFM mostra que les capes estan formades per microcristalls ben definits, i fins i tot mostrant textura com en el cas del KBr (100). Es va decidir realitzar mesures de difracció d'electrons mitjançant TEM (*Transmission Electron Microscopy*) per tal de resoldre aquesta aparent contradicció. Aquesta tècnica és molt complexa, en particular, en la preparació de les mostres. En el nostre cas aquest punt queda, al menys parcialment, resolt pel fet de preparar les mostres sobre substrats que es dissolen en aigua. Un cop dissolt el substrat es transporta la capa, la qual ha de ser mecànicament estable (contínua), al microscopi. S'observa *a posteriori* que l'aigua no afecta a la capa. Un problema que apareix en estudiar MMO per TEM és l'efecte destructiu del feix d'electrons, ja que s'han de realitzar moltes mesures sobre diferents cristalls. Les mesures que es presenten a continuació han estat realitzades pel Dr. M. Brinkmann de *Institut Charles Sadron* a Strasbourg, França.

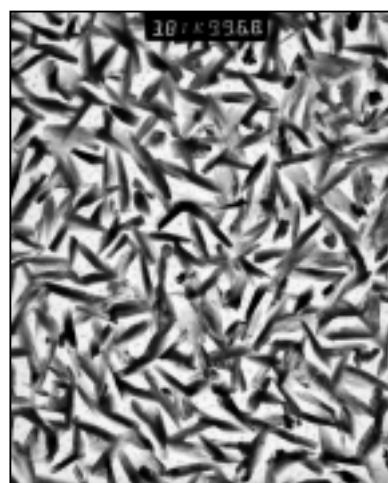


#### 6.2.2.4 Caracterització per TEM de capes fines d'EDT-TTF-COOH

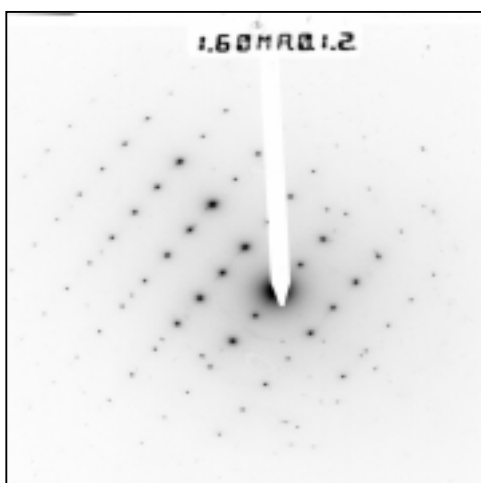
Per tal de determinar si existeix un cert ordre a les capes fines d'EDT-TTF-COOH utilitzant mesures TEM, s'han preparat capes a  $T_S = 300$  K i a  $T_S = 320$  K, els substrats utilitzats han estat KCl (100), NaCl (100) i KBr (100). La preparació de les mostres per a les mesures TEM ha estat la següent: es diposita una capa fina de carboni a la superfície de les capes i es submergeix el substrat en aigua destil·lada per tal de dissoldre'l, es col·loca la capa amb la capa fina de carboni en una reixeta de coure i s'introdueix al microscopi. El microscopi utilitzat és un Philips CM12 amb un voltatge d'acceleració de 12 kV. A la Fig. 6.34 es mostren els difractogrames d'electrons (ED) i les imatges de les mostres preparades a  $T_S = 300$  K pels diferents substrats utilitzats.



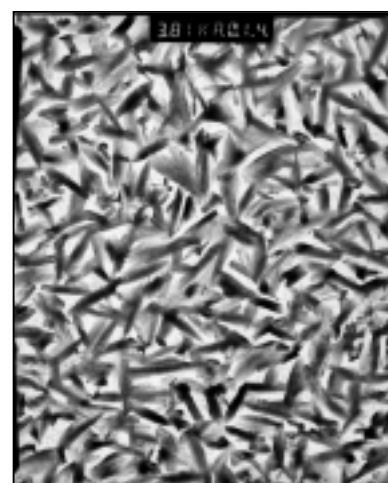
(a)



(b)



(c)



(d)

(c)

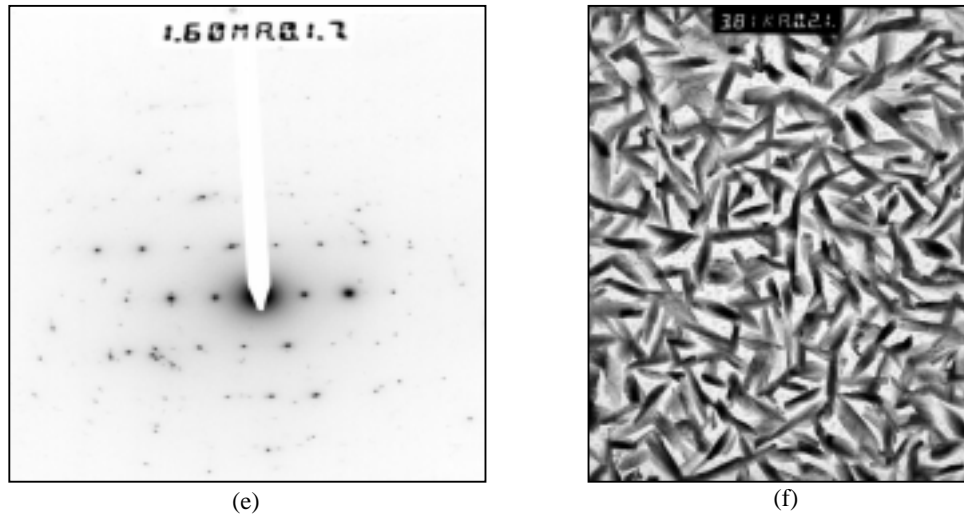


Fig. 6.34 (a) ED d'una capa d'EDT-TTF-COOH crescuda a  $T_S = 300$  K sobre NaCl (100), (b) imatge de la capa / NaCl (100), (c) ED d'una capa crescuda a  $T_S = 300$  K sobre KCl (100), (d) imatge de la capa / KCl (100), (e) ED d'una capa crescuda a  $T_S = 300$  K sobre KBr (100) i (f) imatge de la capa / KBr (100).

La morfologia de les capes preparades sobre els diferents tipus de substrats és molt similar (Fig. 6.34 (b), (d) i (f)), les capes estan formades per microcristalls allargats ( $L_m \sim 7 \mu\text{m}$ ) sense arestes ben definides distribuïts en totes les direccions del substrat. L'absència de textura en el pla es confirma amb l'obtenció d'ED en forma d'anells contínus. Gràcies a l'elevada mida dels microcristalls s'ha pogut realitzar SAES (*Selected Area Electron Diffraction*) (Fig. 6.34 (a), (c) i (e)). Utilitzant el programa Cerius, que permet la simulació dels patrons d'ED, s'ha determinat que els patrons que coincideixen més exactament amb els experimentals són els definits pels eixos de zona [01-2], [012] i [1-12]. A la Fig. 6.35 es mostra la simulació dels patrons d'ED amb els eixos de zona [01-2] i [1-12], no es mostra la simulació del patró amb l'eix de zona [012] ja que és molt similar al del [01-2]. La determinació dels eixos de zona permet obtenir els plans de contacte dels cristalls amb la superfície del substrat, però això no és senzill, ja que la cel·la unitat és monoclínic i per tant  $a^*$  no és paral·lel a  $a$  ni  $b^*$  a  $b$ , etc. L'eix de zona [01-2] dóna el pla de contacte (0-21), el [012] el pla (021) i, finalment, el [1-12] dóna els plans de contacte (1-84) i (1-63). La representació dels plans (0-21) i (021) mostra que són molt similars i els plans (1-84) i (1-63) són gairebé iguals al (021), per tant només considerarem aquest pla com a pla de contacte.

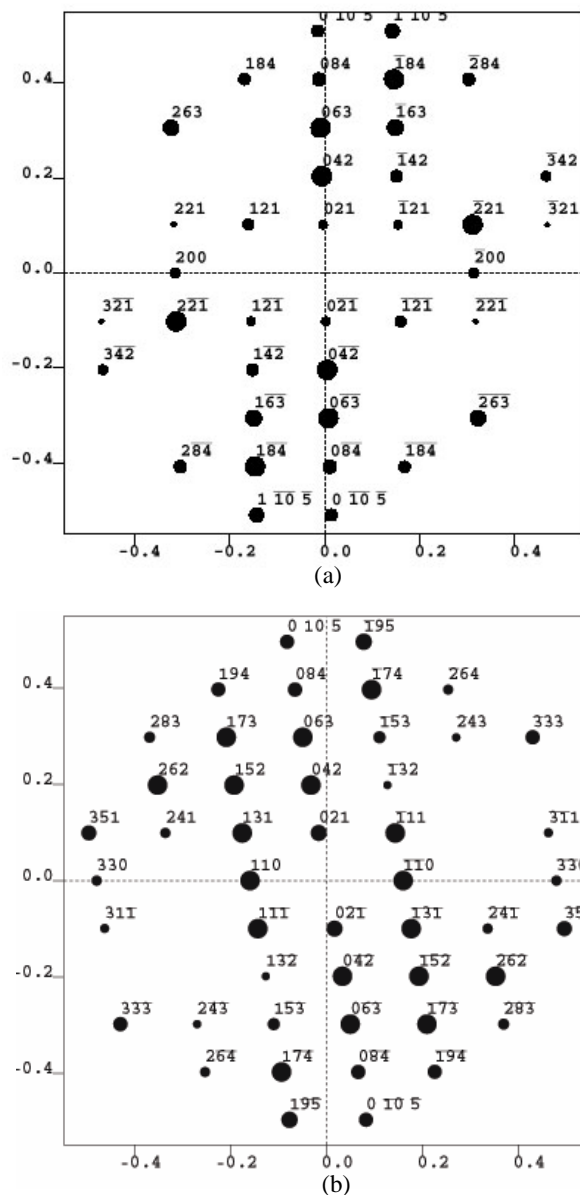


Fig 6.35 Simulació dels patrons d'ED amb eixos de zona: (a) [0-12] i (b) [1-12].

Les molècules d'EDT-TTF-COOH en el sòlid s'agrupen formant dímers A-B mitjançant dos enllaços per pont d'hidrogen O-H...O i formen un motiu cíclic de vuit àtoms anomenat  $R_2^2(8)$  (Fig. 6.36) [55] observat, típicament, en els àcids carboxílics [56, 57]. A la Fig. 6.37 (a) es mostra el pla (021) on s'observa que conté l'eix  $a$ , eix més curt de l'estructura i per tant, defineix un pla molecular empaquetat. Algunes molècules estan disposades gairebé planes respecte al substrat i d'altres perpendiculars a aquest. A la Fig. 6.37 (b) es mostra la secció transversal de l'apilament dels plans (021) vista al llarg de la direcció  $a$ . Observem que el pla de contacte obliga al trencament dels dímers

afavorint la formació d'enllaços del grup carboxílic amb el substrat iònic. Des del punt de vista energètic la ruptura dels dímers és favorable, però un cop formada la interfase el material creix amb la seva estructura cíclica.

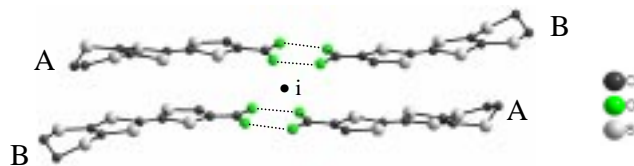


Fig. 6.36 Dímers d'EDT-TTF-COOH formant un motiu cíclic  $R_2^2(8)$  [55].

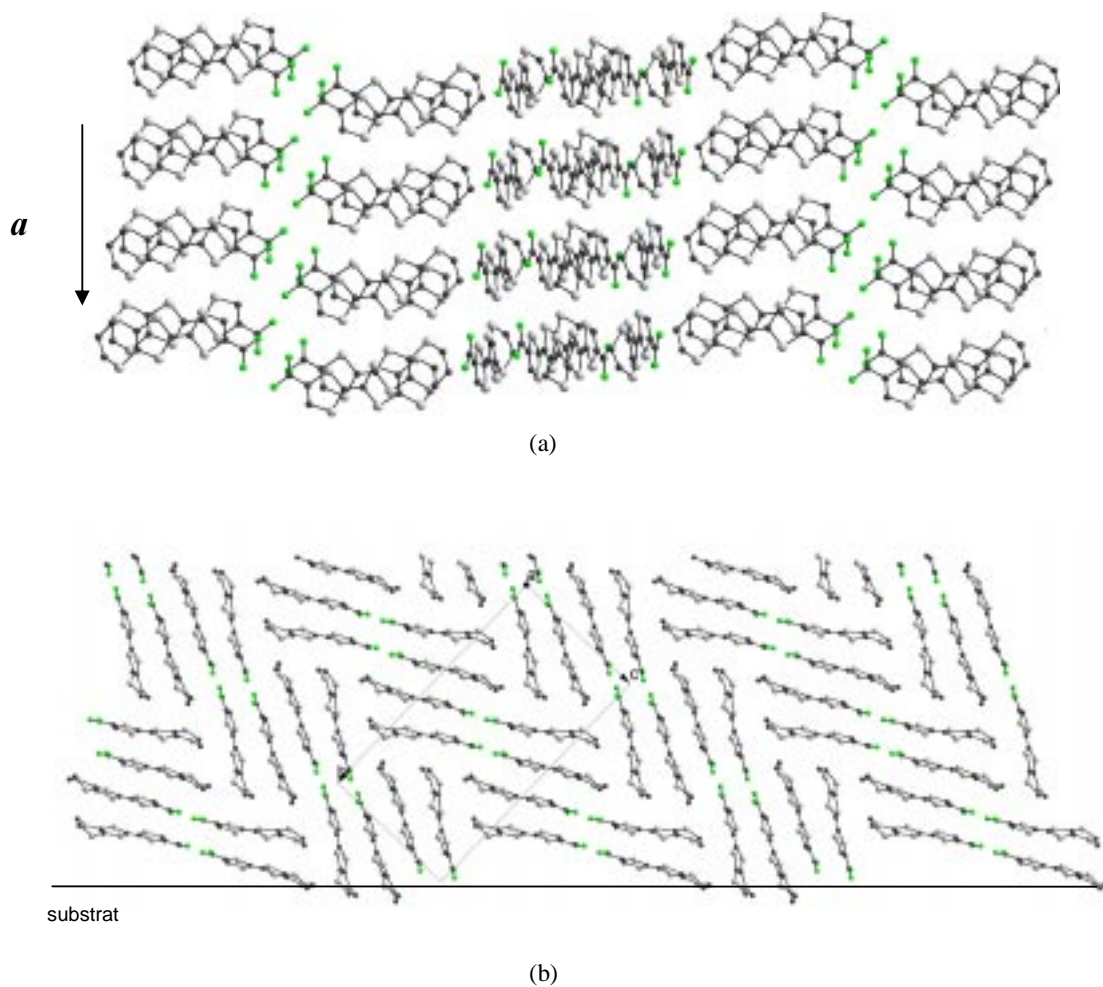
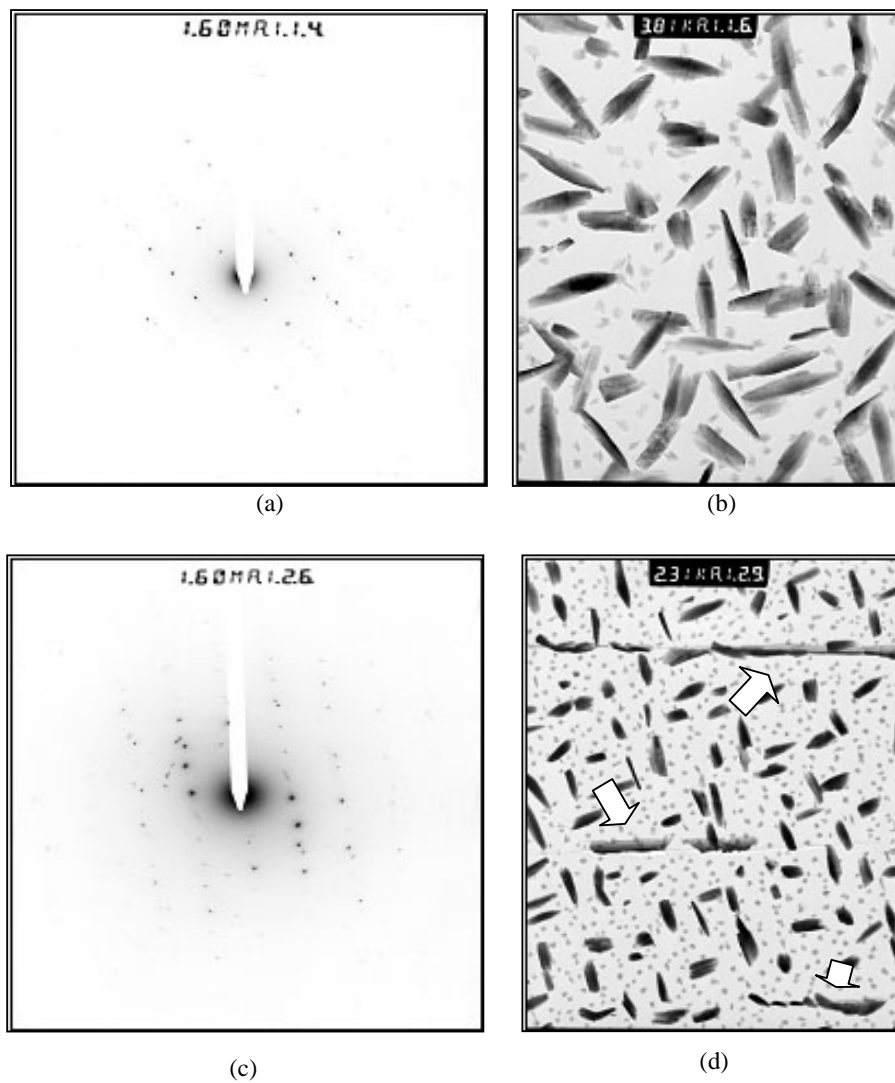


Fig. 6.37 (a) Projecció del pla (021) de l'EDT-TTF-COOH i (b) secció transversal de l'apilament dels plans (021) vista al llarg de la direcció  $a$ .

A la Fig. 6.38 es mostren els ED i les imatges de les mostres preparades a  $T_S = 320$  K. La morfologia de les capes crescudes sobre els diferents substrats també és molt similar, les capes estan formades per microcristalls grans allargats amb microcristalls de mides més reduïdes entremig dels microcristalls grans. Una observació més detallada de la Fig. 6.38 (d) mostra una nucleació preferencial dels microcristalls als esglaons del substrat. Observem també, que la densitat de microcristalls a les capes crescudes a  $T_S = 320$  K és menor que a les capes preparades a 300 K, degut a la desorció del material. L'anàlisi mitjançant SAES (Fig. 6.38 (a), (c) i (e)) mostra que els capes presenten la mateixa orientació respecte al substrat que a 300 K, essent doncs, el pla de contacte el (021).



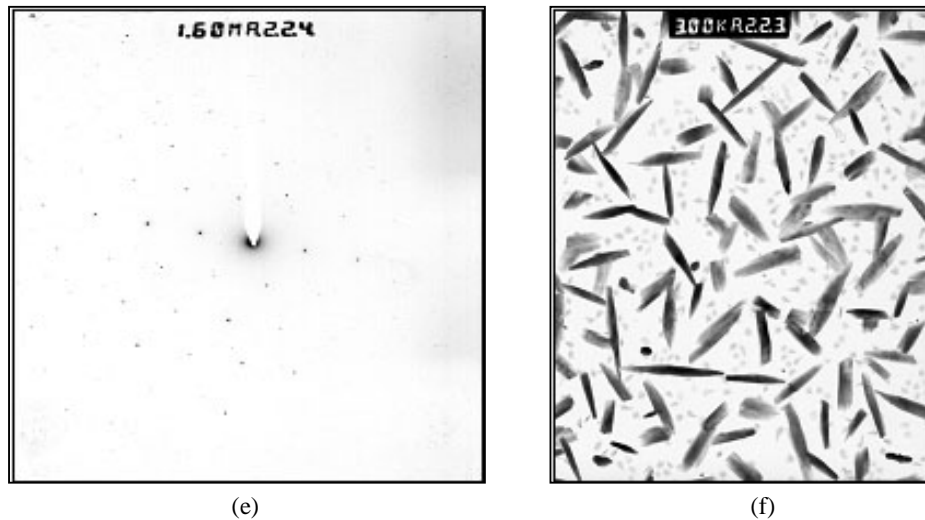


Fig. 6.38 (a) ED d'una capa d'EDT-TTF-COOH crescuda a  $T_S = 320$  K sobre NaCl (100), (b) imatge de la capa / NaCl (100), (c) ED d'una capa crescuda a  $T_S = 320$  K sobre KCl (100), (d) imatge de la capa / KCl (100), (e) ED d'una capa crescuda a  $T_S = 320$  K sobre KBr (100) i (f) imatge de la capa / KBr (100).

L'anàlisi de la textura en el pla ha revelat que només s'observa a les capes preparades sobre KCl (100). L'absència de textura es posa de manifest amb l'obtenció d'anells continus al difractograma. En canvi, si analitzem la Fig. 6.39 (a) observem que els anells presenten pics de més intensitat, indicant una certa textura. A la Fig. 6.39 (b) es representen els punts de màxima intensitat indicant, conjuntament amb la Fig. 6.38 (d) que els cristalls formen angles de  $\sim 90^\circ$  entre ells degut a que el substrat és cúbic. No es pot determinar quin és l'angle entre la direcció dels cristalls i les direccions cristal·logràfiques del substrat, ja que aquest es dissol.

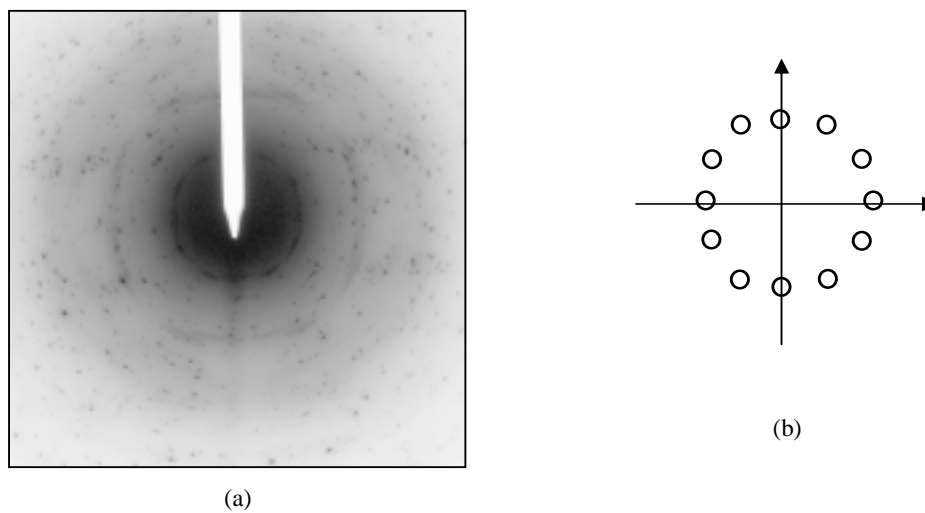


Fig. 6.39 (a) ED d'una capa d'EDT-TTF-COOH / KCl (100) i (b) representació dels punts de més intensitat de l'ED.  $T_S = 320$  K.

La tècnica TEM ens ha permès determinar el pla de contacte (orientació de la capa respecte al substrat), cosa que no ha estat possible amb XRD per raons experimentals (insuficient sensibilitat combinada amb una possible baixa intensitat de les reflexions (021))<sup>†</sup>. Resta esbrinar la incògnita de la textura, en unes condicions trobades a KBr (100) i en d'altres a KCl (100). Tot sembla indicar que les condicions experimentals per a l'obtenció de mostres texturades són crítiques.

### 6.2.3 ALTRES DERIVATS NEUTRES FUNCIONALITZATS DE L'EDT-TTF

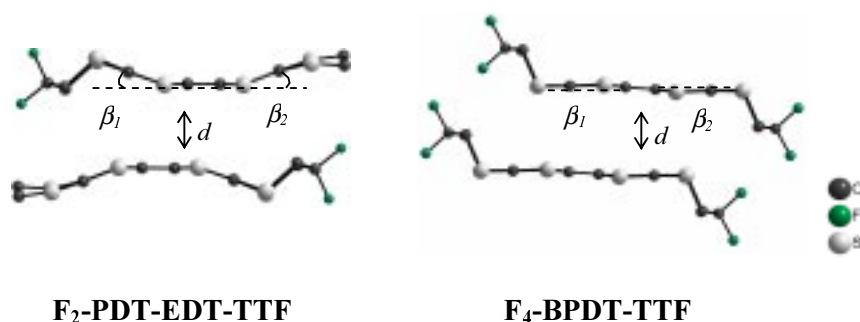
En aquest apartat es resumiran els resultats obtinguts en preparar capes fines de derivats funcionalitzats d'EDT-TTF contenint o bé amides secundàries o fluor. En el cas de les amides secundàries (EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub> i EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) les interaccions per pont d'hidrogen juguen un paper important i les dobles amides formen fàcilment cristalls en forma d'agulles al llarg de l'eix cristal·logràfic *a*. Els compostos de fluor que s'estudiaran són F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF ((difluoropropilenditio)-6,7-(etilenditio)-tetraiafulvalè) i F<sub>4</sub>-BPDT-TTF (tetrafluoro-bis(propilenditio)-tetraiafulvalè). La introducció selectiva d'àtoms de fluor a les molècules orgàniques és força difícil [58] degut a les propietats que presenta aquest halogen: una forta electronegativitat, un mida petita i una feble polaritzabilitat<sup>‡</sup> [59]. En la molècula de F<sub>4</sub>-BPDT-TTF el fet de tenir quatre àtoms de sofre enllaçats al TTF juguen dos papers importants: per una banda multipliquen en nombre d'interaccions de van der Waals S...S i, per extensió, el recobriment dels HOMO dels TTF per formar materials 2D. I per altre banda, els electrons no enllaçats del S contraresten l'efecte electroattractor dels àtoms de fluor. L'organització d'aquestes molècules en el sòlid és en forma d'apilaments inclinats on el TTF és gairebé pla (Taula 6.1). Aquests donadors d'electrons rics en àtoms de sofre estableixen generalment les estructures "cara a cara" mitjançant la formació de dímers centrosimètrics degut a les interaccions de van der Waals S...S [60]. Els enllaços d'hidrogen CH...FC, encara que siguin febles, juguen un paper molt important en l'estructura del sòlid degut al seu efecte direccional [58]. L'electrocristal·lització d'aquest donador fluorat en presència d'anions lineals del tipus

<sup>†</sup> La intensitat de la reflexió (021) de l'EDT-TTF-COOH és de 2.26%.

<sup>‡</sup> Electronegativitat (Pauling) = 4.0, radi de van der Waals (Å) = 1.47 i polaritzabilitat per CH<sub>3</sub>X (10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>) = 2.97 [59].

$I_m X_n^-$  ofereix una sèrie de sals de ions radicals 1/1 del tipus  $F_4\text{-BPDT-TTF}^+/I_m X_n^-$  amb una organització 2D del tipus de sal de Bechgaard [58].

El  $F_2\text{-PDT-EDT-TTF}$  cristal·litza en una fase tipus  $\kappa$  formant dímers centrosimètrics, degut a la seva asimetria [5]. Així, les distàncies intradímers són més curtes en aquesta molècula que la distància intemolecular observada en els apilaments del  $F_4\text{-BPDT-TTF}$  (Taula 6.1). Aquestes distàncies són el resultat de la forta distorsió que pateixen les dues molècules asimètriques: els extrems etilenditiol enllaçats al TTF formen un angle de  $20.18^\circ$  i de  $19.20^\circ$  per  $F_2\text{-PDT-EDT-TTF}$ . Un augment de la relació S / F sembla multiplicar el nombre d'interaccions de van der Waals  $S \cdots S$  afavorint la cristal·lització en una fase tipus  $\kappa$  [58]. Aquesta organització és excepcional a l'estat neutre, ja que en els compostos neutres sense presència de fluor no s'observa  $\ddagger$  [1, 61]. És precisament el fet de que a l'estat neutre cristal·litzen en la fase  $\kappa$  el que ens ha portat a preparar el  $F_2\text{-PDT-EDT-TTF}$  en forma de capa fina.



Compost	Angle de torsió $\beta_1$ (°)	Angle de torsió $\beta_2$ (°)	Distància $d$ (Å)
<b><math>F_2\text{-PDT-EDT-TTF}</math></b>	20.18 (5)	19.20 (5)	3.443 (1)
<b><math>F_4\text{-BPDT-TTF}</math></b>	7.6 (3)	7.6 (3)	4.094 (8)

Taula 6.1 Distàncies intradímers ( $d$ ) i angles de torsió dels extrems etilenditiol de  $F_2\text{-PDT-EDT-TTF}$  i  $F_4\text{-BPDT-TTF}$  [58].

$\ddagger$  La transició superconductora més alta ( $T_c = 11.8$  K) d'una sal CT de valència mixta correspon a la fase  $\kappa$  del  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  [61].



### 6.2.3.1 Condicions experimentals de creixement

Les capes fines d'EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub>, EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF i F<sub>4</sub>-BPDT-TTF ( $0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$ ) s'han obtingut per evaporació ( $p < 10^{-6}$  mbar) dels precursors en forma de pols microcristal·lina recristal·litzada [23] sobre halurs alcalins, LB, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i vidre.  $T_{\text{evap}} = 473$  K per l'EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub>, 523 K per l'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 500 K pel F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF i 600 K pel F<sub>4</sub>-BPDT-TTF.  $T_{\text{S}} = 273, 300, 310$  i  $320$  K i els recuits s'han efectuat a  $T_{\text{rec}} = 320$  K.

### 6.2.3.2 Anàlisi per FTIR de capes fines d'altres derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF

L'anàlisi FTIR de les capes fines d'EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub> mostra bandes molt poc intenses degut al poc gruix de la capa fina. A causa de l'elevada intensitat de les bandes corresponents al vapor d'aigua atmosfèric (entre  $1100\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ ) es poden emascarar algunes de les bandes corresponents al compost. Quan s'analitza la capa fina del F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF aquesta deixa passar gairebé tota la radiació i difícilment es pot obtenir l'espectre de la capa. A la Fig. 6.40 es mostren els espectres del F<sub>4</sub>-BPDT-TTF en forma de pols microcristal·lina i de capa fina. En aquest compost, i a diferència del F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF, s'ha pogut realitzar l'espectre de la capa, ja que aquesta absorbeix més radiació. Les bandes més indicatives d'aquest compost són: (i)  $2936 \text{ cm}^{-1}$  que es pot assignar a la vibració  $\nu_{\text{C-H}}$  st [7] i (ii)  $1246 \text{ cm}^{-1}$  i  $1075 \text{ cm}^{-1}$  que corresponen a la vibració  $\nu_{\text{C-F}}$  st [58]. Comparant els espectres de la pols microcristal·lina i de la capa fina podem extreure que les molècules que constitueixen la capa no han sofert cap alteració durant el dipòsit, ja que apareixen les mateixes bandes d'absorció en els dos espectres. Amb aquest resultat i tenint en compte l'experiència anterior amb altres MMO suposem que no hi ha hagut degradació de les molècules dels compostos utilitzats durant el dipòsit, tot i que no s'ha pogut confirmar.

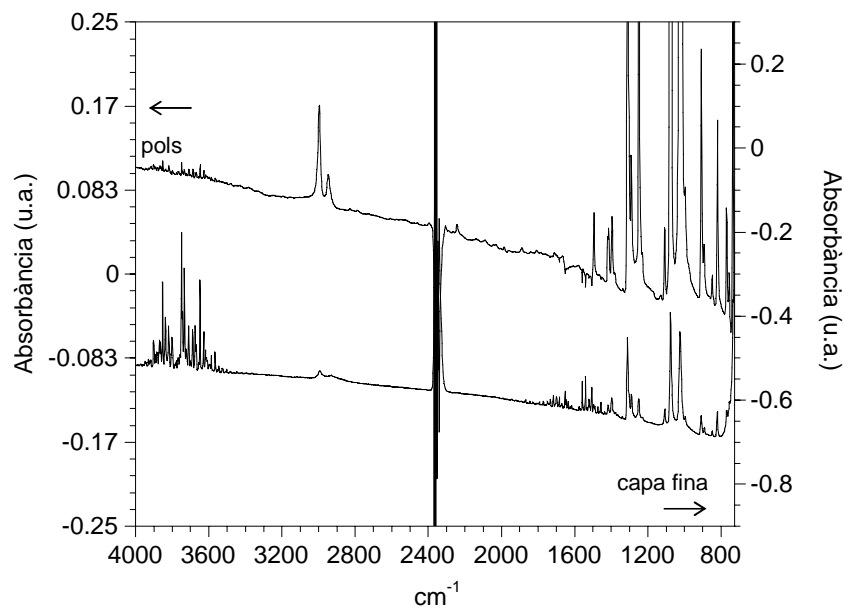


Fig. 6.40 Espectres FTIR de F<sub>4</sub>-BPDT-TTF en forma de capa fina i de pols microcristal·lina.

### 6.2.3.3 Caracterització de capes fines d'altres derivats neutres funcionalitzats de l'EDT-TTF

Les capes fines d'EDT-TTF-CONHCH<sub>3</sub> crescudes a T<sub>S</sub> = 300 K i 320 K estan formades per agrupacions de microcristalls aïllats que no donen cap senyal de difracció. A T<sub>S</sub> = 273 K les capes també són amorfes però contínues.

Les capes d'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> crescudes sobre halurs alcalins a T<sub>S</sub> ~ 273 K, 300 K i 320 K analitzades per XRD indica també que les capes són amorfes. Les imatges SEM (Fig. 6.41) mostren que les capes són contínues i formades per microcristalls de mides molt reduïdes. Quan els substrats són de tipus LB i vidre les capes són també amorfes. A la Fig. 6.42 es mostren imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> crescuda sobre BaAA on s'observa que a T<sub>S</sub> = 300 K (Fig. 6.42 (a)) les capes estan formades per gotes que han començat a coalescir. En augmentar la T<sub>S</sub> a 320 K (Fig. 6.42 (b)) obtenim també gotes (diàmetre mitjà màxim φ<sub>m</sub> 1.3 μm). La morfologia obtinguda tant a T<sub>S</sub> = 300 K com a 320 K és un indicatiu de que l'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mulla poc la superfície del substrat. A T<sub>S</sub> ~ 273 K (Fig. 6.42 (c)), s'obté una morfologia similar a la que presenten les capes crescudes sobre substrats de tipus halur alcalí, la capa està formada per nanocristalls o gotes. Aquesta diferent morfologia en funció del substrat utilitzat i de la T<sub>S</sub> és deguda, probablement, al tipus de

substrat utilitzat. Si la interacció molècula substrat és feble i la superfície és hidròfoba (substrats de tipus LB) el material difon fàcilment per la superfície del substrat i tendeix a formar gotes. En disminuir  $T_S$  es redueix la difusió i les molècules tendeixen a formar capes contínues. En canvi, si la superfície és hidròfila (substrats de tipus halur alcalí) les molècules difonen poc i tendeixen a formar capes contínues.

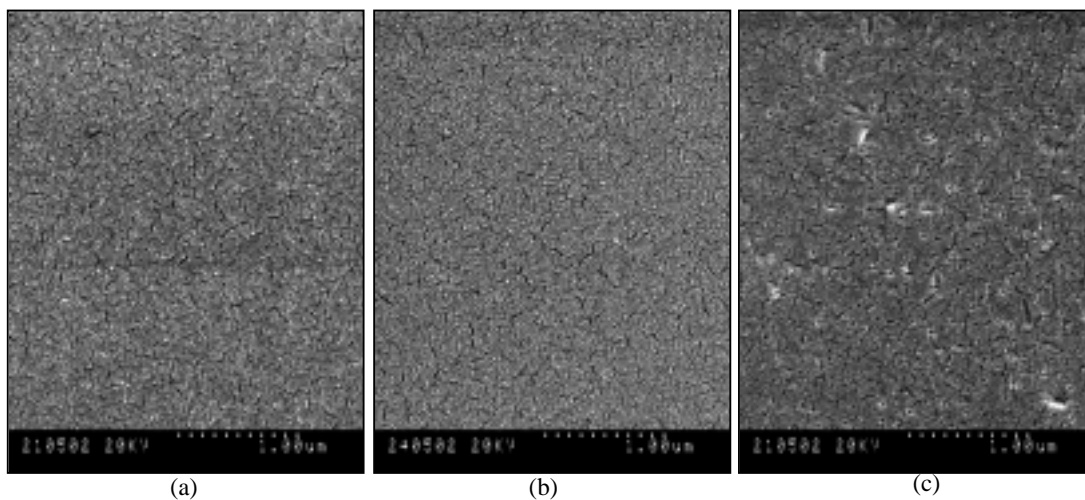


Fig. 6.41 Imatges SEM d'una capa d'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> crescuda sobre KCl (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 320$  K i (c)  $T_S \sim 273$  K.

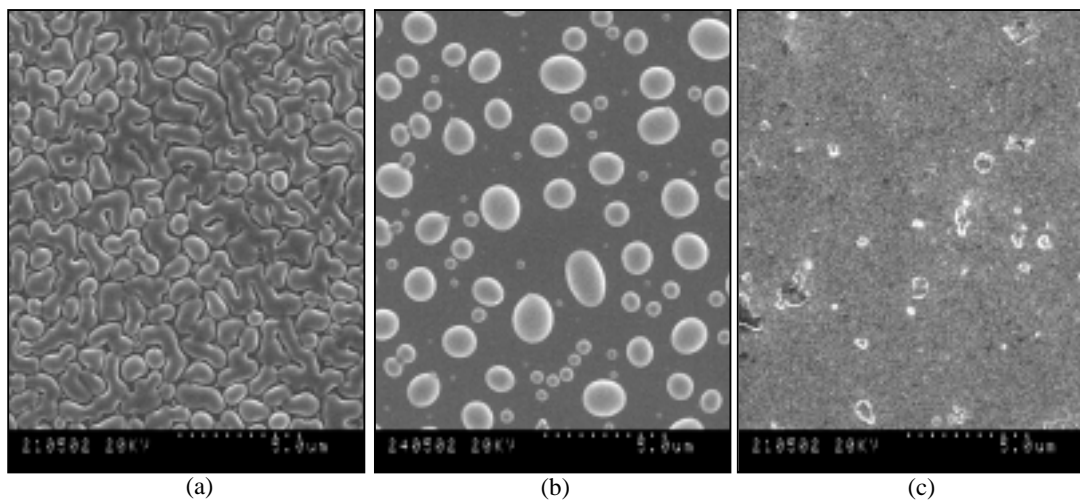


Fig. 6.42 Imatges SEM de la superfície d'una capa d'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre BaAA: (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 320$  K i (c)  $T_S \sim 273$  K.

Un estudi més detallat amb AFM de les gotes de la Fig. 6.42 (b) es mostra a la Fig. 6.43, on s'observa que les gotes estan formades per micro/nanocristalls, és a dir que després de la formació de les gotes aquestes posseeixen una mida suficientment gran per cristal·litzar (l'energia lliure de volum és superior a la de superfície). Aquest fet es veu afavorit per la facilitat amb la que l'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> forma cristalls.

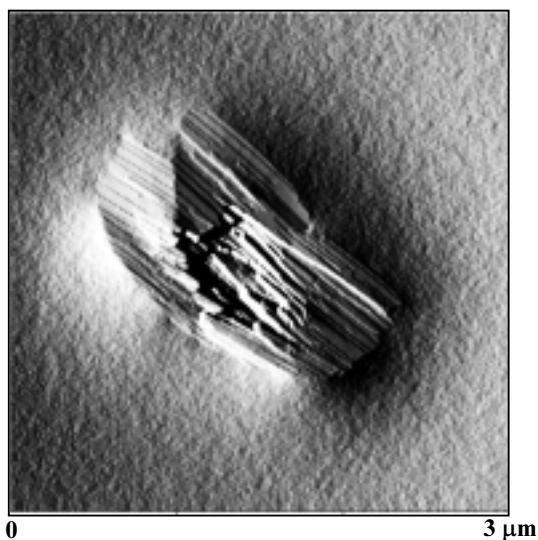


Fig. 6.43 Imatge d'AFM (topografia) d'una capa d'EDT-TTF-(CONHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> crescuda sobre BaAA, T<sub>S</sub> = 320 K.

La caracterització XRD de capes fines de F<sub>4</sub>-BPDT-TTF preparades sobre substrats de tipus halur alcalí a T<sub>S</sub> = 300 K indica que les capes són amorfes. A T<sub>S</sub> = 320 K i a T<sub>S</sub> = 310 K-T<sub>rec</sub> = 320 K tampoc s'indueix cristal·linitat a les capes. A la Fig. 6.44 es mostren imatges SEM de la superfície d'una capa de F<sub>4</sub>-BPDT-TTF preparades utilitzant les condicions esmentades anteriorment. Quan el substrat és KBr (100) (Fig. 6.44 (a), (b) i (c)) les capes estan formades per microcristalls lleugerament rectangulars distribuïts a l'atzar. No s'observa un augment en L<sub>m</sub> al variar les condicions d'evaporació. Quan el substrat és KCl (100) (Fig. 6.45 (a), (b) i (c)) s'observa una diferència apreciable en la morfologia de les capes en funció de T<sub>S</sub>: a T<sub>S</sub> = 300 K i T<sub>S</sub> = 310 K-T<sub>rec</sub> = 320 K les capes fines estan formades per microcristalls rectangulars distribuïts en totes les direccions del substrat (Fig. 6.45 (a) i (c)). En canvi, a T<sub>S</sub> = 320 K s'obtenen dos tipus de microcristalls, uns orientats respecte al substrat (L<sub>m</sub> ~ 1.5 μm) i uns altres de mides més reduïdes distribuïts a l'atzar (Fig. 6.45 (b)). Semblaria que per

tal d'obtenir capes formades per microcristalls de mides més grans i orientats respecte al substrat hauríem d'augmentar  $T_S$  ( $> 320$  K), ja que hem observat que a  $T_S = 310$  K no apareixien aquest tipus de microcristalls. L'inconvenient és la sublimació en alt buit.

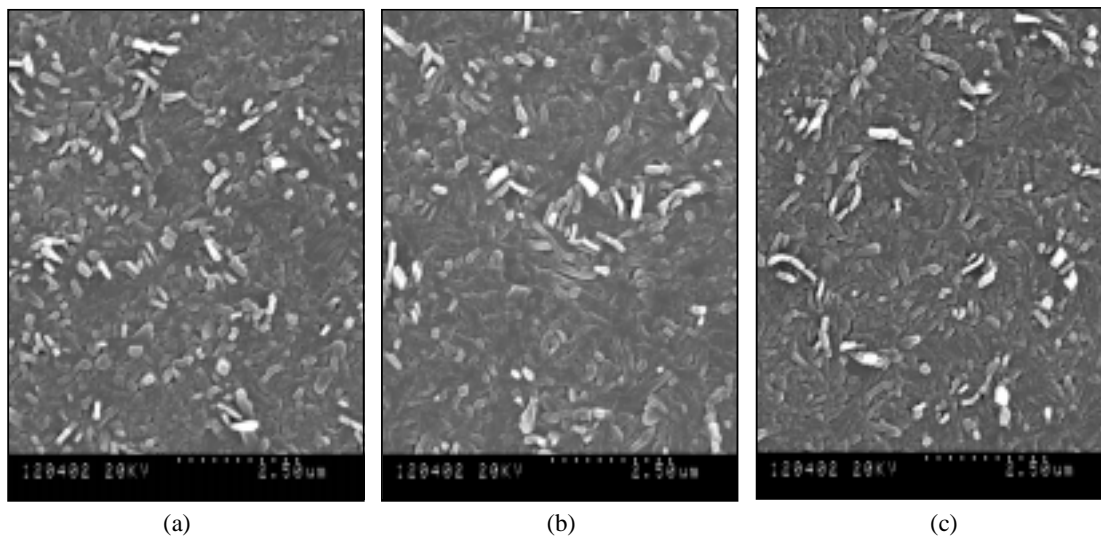


Fig. 6.44 Imatges SEM de la superfície d'una capa de  $F_4$ -BPDT-TTF preparada sobre KBr (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 320$  K i (c)  $T_S = 310$  K- $T_{rec} = 320$  K

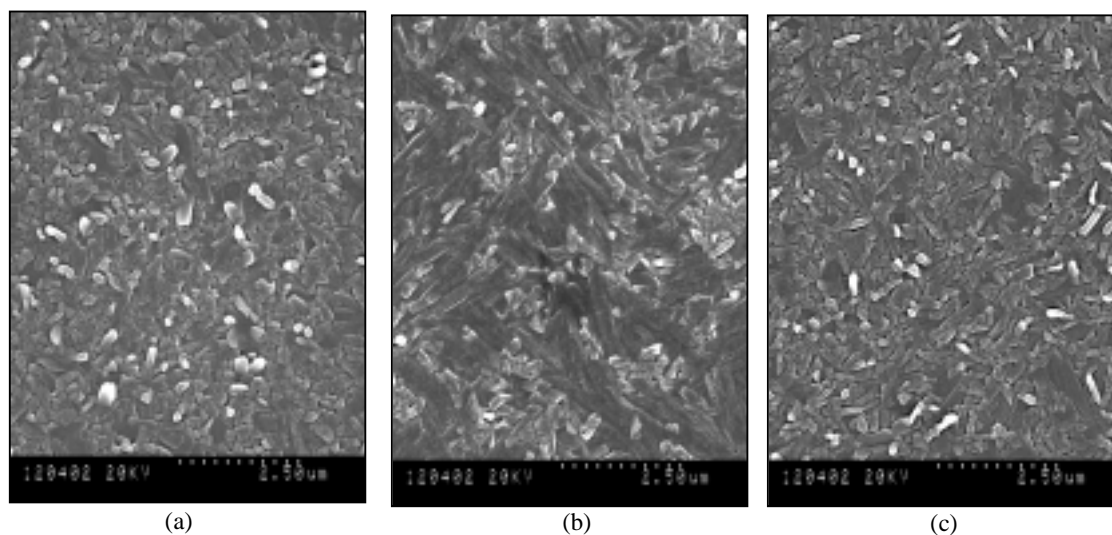


Fig. 6.45 Imatges SEM de la superfície d'una capa de  $F_4$ -BPDT-TTF preparada sobre KCl (100): (a)  $T_S = 300$  K, (b)  $T_S = 320$  K i (c)  $T_S = 310$  K- $T_{rec} = 320$  K .

La caracterització XRD de les capes preparades de  $F_2$ -PDT-EDT-TTF sobre halurs alcalins i  $Al_2O_3$  a  $T_S = 300$  K,  $320$  K i  $T_S = 310$  K- $T_{rec} = 320$  K mostra, a l'igual que el compost fluorat simètric, que les capes són amorfes. No s'ha aconseguit

augmentar el grau de cristal·linitat de les capes augmentant  $T_S$  ni realitzant recuits posteriors. L'observació utilitzant el microscopi òptic amb llum polaritzada en la geometria de polaritzadors creuats<sup>†</sup> de les capes fines de  $F_2$ -PDT-EDT-TTF crescudes sobre halurs alcalins i  $Al_2O_3$  a  $T_S = 300$  K mostra, a excepció de les capes preparades sobre NaCl (100), un canvi de morfologia amb el temps. Les capes evolucionen d'una morfologia inicial constituïda per microcristalls de mides reduïdes a la formació d'esferulits 2D. El creixement de tipus esferulític es caracteritza per una distribució radial de fibres cristal·lines al voltant d'un centre de nucleació. En general, la direcció radial de les fibres correspon a una determinada direcció cristal·logràfica del material. La característica més important que presenten aquests sistemes és que les fibres cristal·lines presenten la propietat de ramificació donant lloc a noves fibres que s'aparten lleugerament de la direcció radial [62-65]. Es podria pensar que el creixement esferulític és un cas particular de creixement dendrític. Però és conegut que la morfologia esferulítica no és dendrítica des del punt de vista cristal·logràfic, ja que en el creixement dendrític el procés de ramificació és cristal·logràfic, és a dir, les direccions en les quals es ramifiquen les dendrites segueixen determinades direccions cristal·logràfiques del sistema. En canvi, en el creixement esferulític la direcció radial de les fibres cristal·lines és paral·lela o gairebé paral·lela a una determinada direcció cristal·logràfica però la ramificació que té lloc no és cristal·logràfica [62]. Es pot descriure el creixement esferulític com aquell procés en el qual una fibra es ramifica donant lloc a noves fibres que formen un angle arbitrari amb la direcció de la fibra original. La textura d'un esferulit es pot descriure des d'un punt de vista macroscòpic en funció dels termes: compacte, obert, gruixut i fi [64]. El terme obert fa referència a aquells casos en els que les fibres estan separades per una extensió relativament gran de material no cristal·litzat. El compacte s'utilitza per descriure la situació on la major part del material ha cristal·litzat i, per tant, la distància entre les fibres és menor. I els termes fi i gruixut fan referència a la major o menor secció transversal de les fibres. A la Fig. 6.46 es mostra un detall d'una capa de  $F_2$ -PDT-EDT-TTF ( $T_S = 300$  K) on es poden observar diversos esferulits. Utilitzant la nomenclatura abans anomenada podem dir que els esferulits que s'han obtingut són oberts. Tot i que en l'evolució d'aquests s'observarà com van evolucionant d'una textura oberta a una de més compacte.

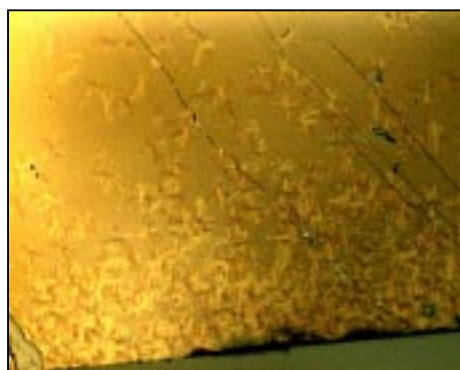
---

<sup>†</sup> En la geometria de polaritzadors creuats les direccions de pas del polaritzador i de l'analitzador són paral·leles a l'horitzontal i vertical de les imatges respectivament.

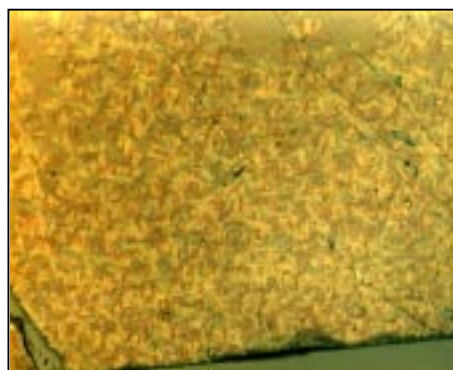


Fig. 6.46 Imatge de microscòpia òptica amb llum polaritzada d'una capa de  $F_2$ -PDT-EDT-TTF,  $T_s = 300$  K.

A la Fig. 6.47 es mostra una sèrie d'imatges de microscòpia òptica amb llum polaritzada ( $\times 10$  augment) d'una capa de  $F_2$ -PDT-EDT-TTF crescuda sobre KBr (100). Un cop obtingudes les capes fines per evaporació en alt buit es realitza una primera observació utilitzant el microscopi òptic i no es va observar la presència d'esferulits. Una observació posterior durant diferents dies va revelar l'aparició i creixement dels esferulits. S'ha pogut realitzar l'anàlisi de l'evolució de la mida mitjana de les fibres ( $L_{mf}$ ) amb el temps fins a 600 hores, ja que a partir d'aquest temps la capa està totalment transformada.



(a)



(b)

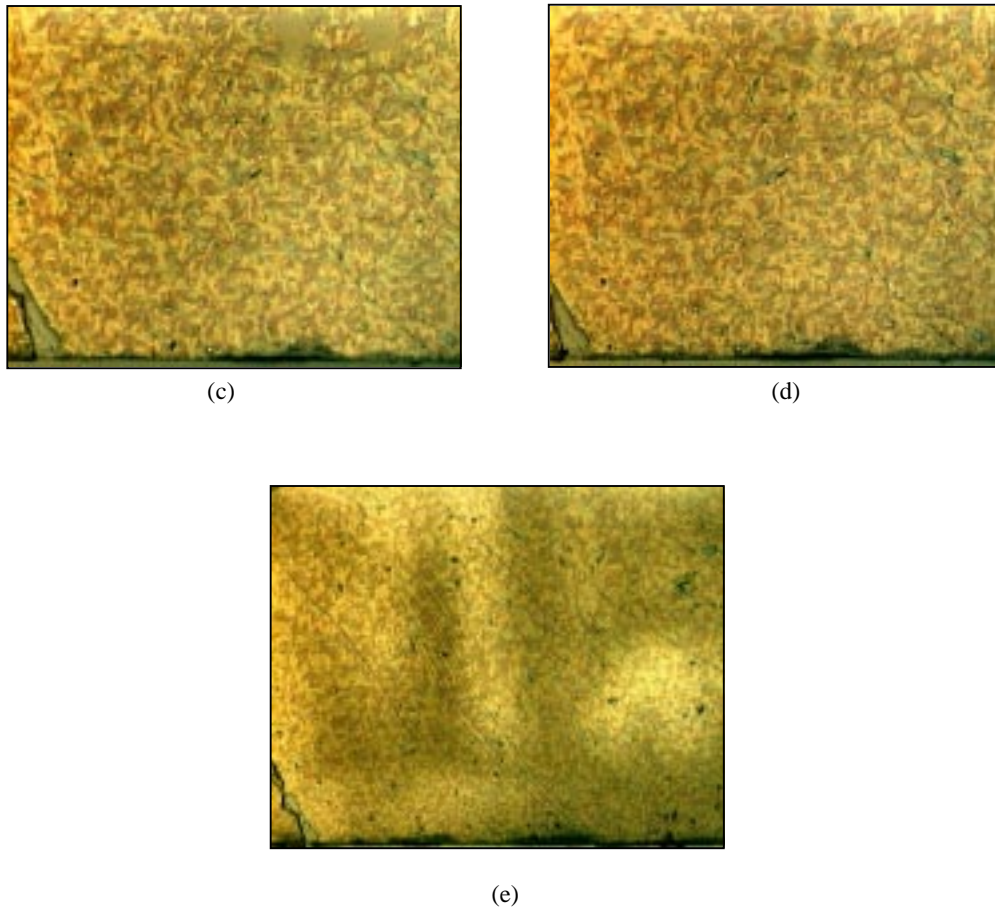


Fig. 6.47 Imatges de microscòpia òptica d'una capa fina de F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF sobre KBr (100), T<sub>S</sub> = 300 K. El temps (t) transcorregut entre l'obtenció de la capa i l'observació ha estat: (a) t = 48 hores, (b) t = 192 hores, (c) t = 264 hores, (d) t = 432 hores i (e) t = 600 hores.

Com es pot observar a la seqüència d'imatges (Fig. 6.47) l'aparició dels esferulits s'inicia majoritàriament a les cantonades del substrat i als defectes d'aquest. La densitat de centres de nucleació esferulítics constitueix un dels paràmetres de creixement més incontrolables i aleatoris. De forma general, s'ha observat que a mesura que transcorre el temps el nombre de centres de nucleació augmenta, com també augmenten les ramificacions dels esferulits. No s'ha pogut portar a terme una anàlisi de l'evolució dels centres de nucleació esferulítics degut a la interramificació dels esferulits, la qual cosa fa que no es puguin definir clarament les fronteres interesferulítics. A la Fig. 6.48 es mostra una representació de  $L_{mf}$  en funció del temps per les capes preparades sobre KBr (100), KCl (100) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el cas d'esferulits suficientment aïllats. Als primers estadis de creixement, s'observa que  $L_{mf}$  augmenta considerablement fins a tendir a un valor constant. Aquest fet és degut a que



les fibres es troben entre elles i no poden evolucionar, a més de que la quantitat de matèria amorfa que pot transformar disminueix en augmentar la mida de les fibres. Un estudi interessant sobre l'evolució d'esferulits de *p*-NPNN (*p*-nitrofenil nitronil nitròxid) ha estat publicat recentment per J. Caro [66] on es mostra que els esferulits (quasi-circulars) es formen a partir d'un gruix crític de la capa (~ 35 nm) la qual cosa condiona la velocitat de propagació d'aquests. En el cas del F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF la forma no circular dels esferulits no permet, malauradament, la realització d'aquest tipus d'estudi.

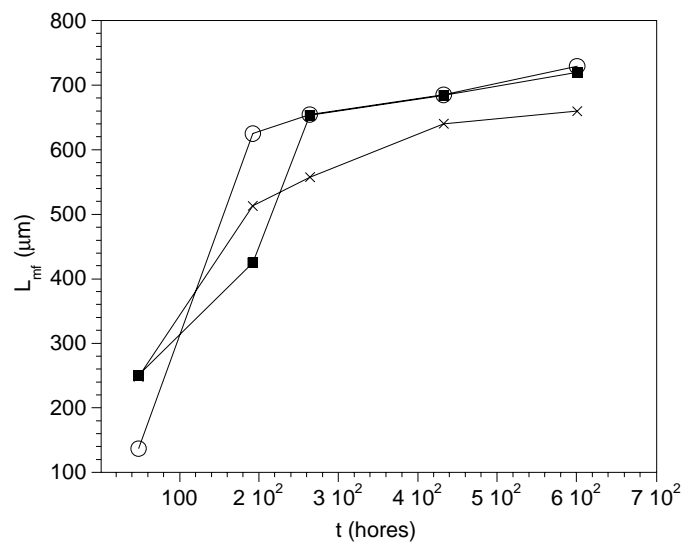


Fig. 6.48 Representació de  $L_{mf}$  en funció del temps de capes fines de F<sub>2</sub>-PDT-EDT-TTF sobre. —x—KBr (100), —■— KCl (100) i —○— Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>s</sub> = 300 K.

- [1] B. Garreau, D. de Montauzon, P. Cassoux, J. –P. Legros, J. –M. Fabre, K. Saoud, S. Chakroune, *New J. Chem.* **19**, 161 (1995)
- [2] A. J. Moore, M. R. Bryce, G. Cooke, G. J. Marshallsay, P. Skabara, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. A. K. Daley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 1403 (1993)
- [3] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Ayashi, Y. Saki, G. Saito, H. Inokuchi *Chem. Lett.* 759 (1983)
- [4] B. Garreau, B. Pomarede, C. Faulmann, J. –M. Fabre, P. Cassoux, J. –P. Legros, *C. R. Chim.* **313**, 509 (1991)
- [5] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, J. S. Zambounis, A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C. W. Mayer, J. Pfeiffer, *Synth. Met.* **27**, B379 (1988)
- [6] M. Fourmigué, F. C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis* 509 (1993)
- [7] Tesi doctoral B. Garreau, “Conducteurs moléculaires dérivés de complexes métalliques à ligand dimercaptoisotrihione (dmit): systèmes à donneur asymétrique ou à contre-cation ammonium méthylé”, Université de Nantes (1996)
- [8] A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. N. Heaton, C. W. Lehmann, J. A. K. Howard, N. Robertson, A. E. Underhill, I. F. Perepichka, *J. Mater. Chem.* **8**, 1541 (1998)
- [9] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Chem. Lett.* 781 (1989)
- [10] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, “*The Physics and Chemistry of the Organic Superconductors*”, Ed. G. Saito, S. Kagoshima, Springer Proc. Phys. (1990)
- [11] T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **70**, 823 (1989)
- [12] A. Hountas, A. Terzis, G. C. Papavassiliou, B. Holti, M. Burkle, C. W. Meyer, J. Zambounis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **46**, 228 (1990)
- [13] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Naito, M. Tamura, H. Tajima, H. Kuroda, *Chem. Lett.* 1839 (1989)
- [14] A. Kobayashi, A. Sato, K. Kawano, T. Naito, H. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **5**, 1671 (1995)
- [15] T. Naito, A. Sato, K. Kawano, A. Tateno, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 351 (1995)
- [16] A. Kobayashi, T. Naito, A. Sato, H. Kobayashi, *Synth. Met.* **86**, 1841 (1997)
- [17] H. Tajima, M. Inokuchi, A. Kobayashi, T. Ohta, R. Kato, H. Kobayashi, H. Kuroda, *Chem. Lett.* 1235 (1993)

- 
- [18] H. Tajima, M. Inokuchi, S. Ikeda, M. Arifuku, T. Naito, M. Tamura, T. Ohta, A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, H. Kuroda, *Synth. Met.* **70**, 1035 (1995)
- [19] H. Tajima, M. Inokuchi, A. Kobayashi, A. Sato, T. Naito, H. Kobayashi, H. Kuroda, *Synth. Met.* **79**, 141 (1996)
- [20] H. Tajima, A. Kobayashi, Y. Ootuka, A. Sato, T. Naito, H. Kobayashi, *Synth. Met.* **85**, 1585 (1997)
- [21] L. Brossard, M. Ribault, B. Garreau, B. Pomarède, P. Cassoux, *Europhys. Lett.* **19**, 223 (1992)
- [22] L. Brossard, M. Ribault, M. L. Doublet, E. Canadell, B. Garreau, J P. Legros, *Synth. Met.* **56**, 2833 (1993)
- [23] L'EDT-TTF i els seus derivats neutres funcionalitzats han estat sintetitzats al "Laboratoire Sciences Moléculaires aux Interfaces", a Nantes, França, pels Drs. P. Batail i M. Fourmigué
- [24] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra Longman, Madrid (1996)
- [25] C. S. Jacobsen, "Semiconductors and Semimetals, Highly Conducting Quasi-one-Dimensional Organic Crystals", Ed. E. Conwell, Academic Press, London (1988)
- [26] La identificació dels pics s'ha realitzat comparant els valors dels pics del difractograma de la capa fina obtinguts experimentalment amb una simulació de la difracció utilitzant el programa Cerius 2.1
- [27] Tesi doctoral Marc Gener, "Estudi de l'estructura electrònica de materials de baixa dimensionalitat", Universitat de Barcelona (2002)
- [28] càlculs MP2/6-31+G(d,p) realitzats per C. Rovira, J. J. Novoa, M. Gener, E. Canadell (resultats no publicats)
- [29] M. H. Whangbo, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978)
- [30] E. Canadell, M. Gener, resultats no publicats
- [31] Y. Zhang, S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2765 (1993)
- [32] K. Kern, R. David, R. L. Palmer, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2823 (1986)
- [33] B. Narloch, D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 163 (1997)
- [34] D. E. Hooks, T. Fritz, M. D. Ward, *Adv. Mater.* **13**, 227 (2001)
- [35] N. Yoshimoto, H. Maehara, Y. Ueda, J. Ni, K. Omote, M. Yoshizawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **316**, 129 (1998)

- [36] S. Molas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas, C. Mézière, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Cryst. Growth* **218**, 399 (2000)
- [37] E. Vlieg, J. F. Van der Veen, J. E. Macdonald, M. Miller, *J. Appl. Cryst.* **20**, 330 (1987)
- [38] S. Ferrer, *Revista Española de Física* **4**, 4 (1990)
- [39] C. Kunz, “*Photoemission in Solids II*”, Eds. L. Ley, M. Cardona, “*Topics in Applied Physics*”, Vol. 27, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- [40] F. Comin, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2082 (1995)
- [41] P. Fajardo, S. Ferrer, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1882 (1995)
- [42] Tesi doctoral E. Van der Vegt, “*Surfactants in homoepitaxial metal growth*”, Universitat d’Amsterdam (1995)
- [43] X. Torrelles, H. A. Van der Vegt, V. H. Etgens, P. Fajardo, J. Alvarez, S. Ferrer, *Surf. Sci.* **364**, 242 (1996)
- [44] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*”, 7th ed., John Wiley & Sons, New York (1996)
- [45] R. Feidenhans’l, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989)
- [46] W. H. Zachariasen, “*Theory of X-ray Diffraction in Crystals*”, Dover, New York (1967)
- [47] P. Coppens, D. Cox, E. Vlieg, I. K. Robinson, “*Synchrotron Radiation Crystallography*”, T. J. Press, Padstow (1992)
- [48] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.* **80**, 6210 (1984)
- [49] C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, K. Bechgaard, *Phys. Rev. B* **28**, 7019 (1983)
- [50] C. Benoit, M. Galtier, A. Montaner, J. Deumie, H. Robert, J. M. Fabre, *Solid State Commun.* **20**, 257 (1976)
- [51] Tesi doctoral Karine Heuzé, “*Constructions moléculaires basées sur des donneurs- $\pi$  multifonctionnels: de la liaison hydrogène aux propriétés électroniques collectives*”, Universitat de Nantes (1998)
- [52] J. Caro, J. Fraxedas, A. Figueras, *Chem. Vap. Deposition* **3**, 263 (1997)
- [53] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, “*Spectrometric identification of organic compounds*”, J. Wiley & Sons, New York (1991)
- [54] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.* **80**, 6210 (1984)

- 
- [55] K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **9**, 2373 (1999)
- [56] L. Leiserowitz, *Acta. Cryst.* **B32**, 775 (1976)
- [57] F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta. Cryst.* **B35**, 2888 (1979)
- [58] Tesi doctoral O. Dautel, “Rôle structurant du fluor organique par interaction d’exclusion: composés lamellaires de tétrathiafulvalènes fluorés, De la chaîne de spin au semi-conducteur”, Universitat de Nantes (2000)
- [59] L. Pauling, “*The nature of the chemical Bond*”, Cornell University Press, Ithaca, New York, 82 (1960)
- [60] C. Mezière, M. Fourmigué, *C. R. Chim. SIIc*, (2000)
- [61] M. Inokuchi, H. Tajima, A. Kobayashi, T. Ohta, H. Kuroda, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995)
- [62] H. D. Keith, “*Physics and Chemistry of the Organic Solid State*”, Ed. D. Fox, M. Labes, A. Weissberger, Interscience Publishers, New York (1963)
- [63] P. J. Phillips, “*Handbook of Crystal Growth*”, Ed. D. T. J. Hurle, Elsevier Science Publishers, New York (1993)
- [64] L. Mandelkern, “*Growth and Perfection of Crystals*”, J. Wiley & Sons, New York (1958)
- [65] A. Keller, “*Growth and Perfection of Crystals*”, J. Wiley & Sons, New York (1958)
- [66] J. Caro, J. Fraxedas, A. Figueras, *J. Cryst. Growth* **209**, 146 (2000)

## 7. CAPES FINES DE BEDT-TTF i BEDO-TTF

### 7.1 Introducció

Després de la descoberta de la superconductivitat a les sals orgàniques del TMTSF al 1980 per K. Bechgaard [1], es van sintetitzar un gran nombre de donadors  $\pi$  de la família del TTF. Aquest entusiasme es va veure incrementat amb la descoberta, més tard, de les sals superconductores de BEDT-TTF (anomenat també ET) [2]. Les molècules de BEDT-TTF formen sals amb diferents anions monovalents  $X^-$  de la forma  $(\text{BEDT-TTF})_m X_n$ . Dins d'aquestes sals n'hi ha que són quasi-1D i presenten un comportament metàl·lic a baixa temperatura, però la majoria d'elles exhibeixen un comportament no metàl·lic a temperatura ambient [3]. El caràcter 2D de les sals de BEDT-TTF, igual que per la molècula d'EDT-TTF, és degut a la presència dels grups etilenditio ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ) als extrems de la molècula, que permeten augmentar la dimensionalitat d'aquesta nova família de compostos orgànics, augmentant el nombre d'interaccions entre les molècules donadores que constitueixen els apilaments: interaccions tipus  $\sigma$  entre els apilaments dels donadors per recobriment dels orbitals HOMO (orbitals moleculars de tipus  $\pi$ ), pels recobriments laterals de tipus  $\pi$  entre les cadenes (a les fases  $\alpha$  i  $\beta$ ), o entre les unitats dimèriques (fase  $\kappa$ ). A més a més els grups etilenditio són flexibles i permeten la formació d'enllaços per pont d'hidrogen febles  $\text{C-H}\cdots\text{X}$  amb l'aníó [4, 5, 6].

A diferència de la molècula de TMTSF que forma estructures cristal·lines isomorfes amb diferents anions ( $X^-$ ), la molècula de BEDT-TTF presenta polimorfisme. És a dir, al combinar la molècula de BEDT-TTF amb diferents composicions d'anions monovalents la sal que es forma presenta diferents estructures ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ , etc.) (Fig.7.1) [3].

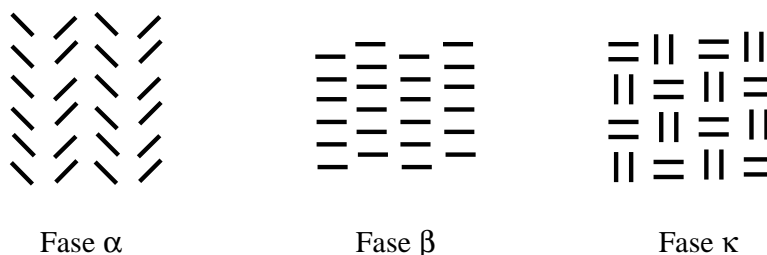


Fig. 7.1 Exemples de tipus d'organització 2D de les molècules de donadors en un compost orgànic del tipus  $(\text{BEDT-TTF})_2X$ .

La primera sal superconductora de la família del BEDT-TTF fou el (BEDT-TTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> amb  $T_c = 2$  K a una pressió  $> 4$  kbar [2]. Fins al dia d'avui, el compost  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br té el rècord de  $T_c$  a pressió atmosfèrica amb un valor de 11.8 K [7].

La molècula de BEDO-TTF (anomenada també BO) actua com a donador en la formació de sals de CT i és anàloga a la molècula de BEDT-TTF on s'han substituït els àtoms de sofre dels grups etilenditio per àtoms d'oxigen, donant lloc a estructures cristal·lines molt diferents [8, 9]. La diferència entre el PI del donador i la AE de l'acceptor és fonamental per determinar les propietats conductores del complex de CT que es forma [10, 11]. L'augment del PI dels donadors derivats del TTF segueix el següent ordre: BEDO-TTF (6.49 i 6.12 eV respectivament)  $<$  TTF (6.70 i 6.26 eV)  $\approx$  BEDT-TTF (6.7 i 6.30 eV) [12]. El BEDO-TTF és més bon donador que el BEDT-TTF però pitjor que el TTF [12]. Aquest donador no només forma un gran nombre de sals metàl·liques quasi-2D a baixes temperatures amb anions inorgànics [3, 13] sinó que també presenta una elevada tendència a formar metalls orgànics amb molècules orgàniques acceptores [12, 14]. Dins dels complexos de BEDO-TTF cal destacar dues sals que mostren un comportament superconductor: el  $\beta_m$ -(BEDO-TTF)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub> amb una  $T_c = 1.06$  K a pressió atmosfèrica, essent el primer superconductor obtingut amb la molècula donadora BEDO-TTF [15] i el (BEDO-TTF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O) [16] amb una  $T_c = 1.5$  K també a pressió atmosfèrica. En la substitució dels sofres perifèrics per oxígens es disminueix la grandària i la polaritzabilitat dels àtoms responsables de les interaccions moleculars que influeixen en les propietats de transport. Per tant, semblaria que aquesta substitució podria ser contraproduent per aquestes propietats. En canvi, té dues conseqüències importants: d'una banda s'estabilitza l'estat metàl·lic degut a que la densitat electrònica de l'HOMO es concentra principalment en els sofres del fulvalè central [12, 17], minimitzant així l'efecte de la major electronegativitat dels oxígens respecte als sofres. Per altre banda, el menor diàmetre dels oxígens permet que les molècules es disposin de manera que les distàncies entre els sofres del fulvalè central siguin més curtes i s'afavoreixi la creació de contactes més curts i possiblement d'interaccions més fortes entre les molècules [12]. Els enllaços per pont d'hidrogen que es formen entre les molècules de BEDO-TTF H $\cdots$ O són mes forts que els H $\cdots$ S de les molècules de BEDT-TTF, i, per tant, és d'esperar que les estructures de les sals dels dos donadors puguin ser estructuralment diferents [18].

## 7.2 Condicions experimentals de creixement

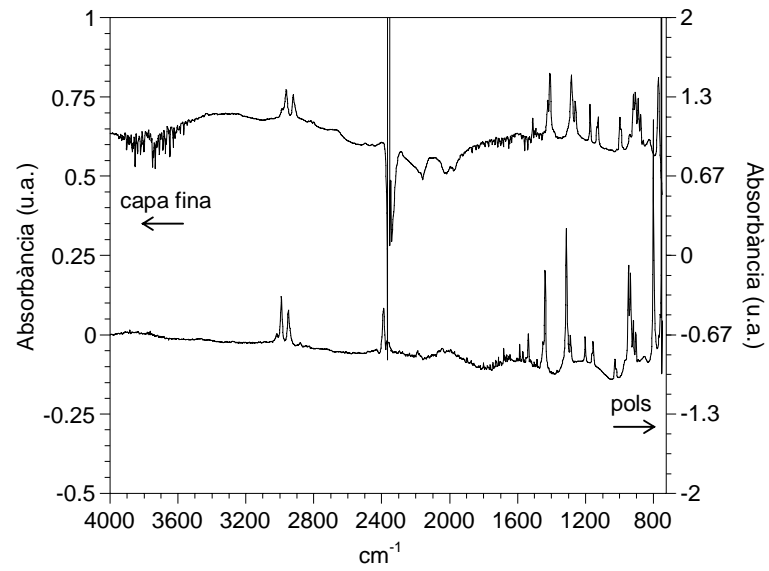
Les capes fines de BEDT-TTF i BEDO-TTF ( $0.5 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$ ) s'han preparat per evaporació en alt buit ( $p < 10^{-6}$  mbar) a partir dels precursors en forma de pols microcristal·lina [19] sobre substrats de tipus halur alcalí, LB i SAMs.  $T_{\text{evap}} \sim 473$  K pels dos compostos.  $T_{\text{S}} = 300$  K, 310 K, 320 K i 350 K.

## 7.3 Anàlisi per FTIR de capes fines de BEDT-TTF i BEDO-TTF

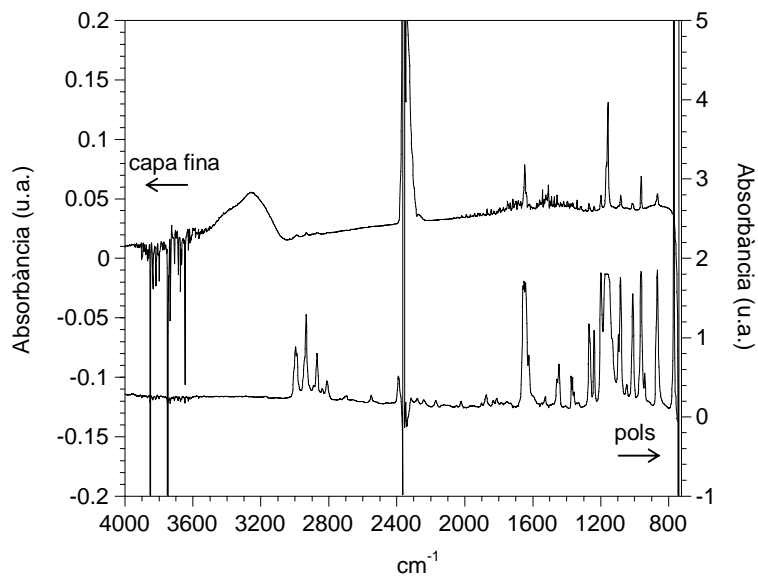
A la Fig. 7.2 (a) es mostra l'espectre FTIR de la pols microcristal·lina i d'una capa fina de BEDT-TTF on apareixen diverses bandes: (i) el doblet que apareix a  $2921 \text{ cm}^{-1}$  i  $2961 \text{ cm}^{-1}$  correspon a la  $\nu_{\text{C-H}}$  st [20], (ii) la banda a  $997 \text{ cm}^{-1}$  correspon a  $\nu_{\text{C-C}}$  st de grup etilenditiol, (iii) a  $1125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1173 \text{ cm}^{-1}$  i  $1283 \text{ cm}^{-1}$  apareixen les bandes que es poden assignar a la  $\nu_{\text{C-H}}$  tw, (iv) a  $1408 \text{ cm}^{-1}$  i  $1421 \text{ cm}^{-1}$  les bandes corresponents a la  $\nu_{\text{C-H}}$   $\delta$  [20] i, (v) a  $1508 \text{ cm}^{-1}$  la banda corresponent a la  $\nu_{\text{C=C}}$  st del doble enllaç central de l'estructura [21]. Comparant els dos espectres, s'observa que apareixen les mateixes bandes, per tant, podem afirmar que durant el dipòsit la molècula de BEDT-TTF no ha sofert cap degradació en la seva estructura.

A la Fig. 7.2 (b) es mostren els espectres FTIR del BEDO-TTF en forma de pols microcristal·lina i de capa fina. Les bandes d'absorció més característiques del compost es poden assignar com: (i) les quatre bandes que apareixen a  $2811 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2869 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2934 \text{ cm}^{-1}$  i  $2993 \text{ cm}^{-1}$  corresponen a la  $\nu_{\text{C-H}}$  st simètric i asimètric del  $\text{CH}_2$  dels anells externs [22, 23], (ii) la banda que apareix a  $1646 \text{ cm}^{-1}$  es pot assignar a la  $\nu_{\text{C=C}}$  st del doble enllaç central [12] i (iii) a  $1198 \text{ cm}^{-1}$  apareix la banda que correspon a  $\nu_{\text{C-O-C}}$  st [24]. Les bandes que apareixen a l'espectre estan desplaçades cap a freqüències més elevades si les comparem amb les del BEDT-TTF degut a la substitució dels sofres per oxígens [22]. Als dos espectres de la Fig. 7.2 (b) apareixen les mateixes bandes, per tant, tampoc hi ha hagut degradació de la molècula de BEDO-TTF durant el dipòsit.





(a)



(b)

Fig. 7.2 Espectres FTIR en forma de pols microcristal·lina i de capa fina de: (a) BEDT-TTF i (b) BEDO-TTF.

## 7.4 Caracterització de capes fines de BEDT-TTF i BEDO-TTF

### 7.4.1 Capes fines de BEDT-TTF

S'han preparat capes fines de BEDT-TTF sobre substrats de tipus halur alcalí a  $T_S = 300$  K. En aquestes condicions experimentals, l'anàlisi XRD mostra que les capes són amorfes. Es va decidir, en conseqüència, augmentar  $T_S$  per tal d'augmentar el grau de cristal·linitat de les capes. A  $T_S = 350$  K, les capes crescudes sobre NaCl (100) segueixen essent amorfes però, sobre substrats de KCl (100) (Fig. 7.3) i KBr (100), mostren un pic a  $2\theta = 14.9^\circ$  que correspon al pla (-102) [25].  $\Delta\Omega_{(-102)} \sim 0.4^\circ$  per ambdós substrats, indicant un elevat grau d'orientació respecte al pla del substrat. El fet de que en augmentar  $T_S$  s'aconsegueixi un cert grau de cristal·linitat indica que existeix una barrera energètica de cristal·lització però que es pot superar escalfant els substrats a temperatures moderades. Aquesta barrera energètica és més elevada pel BEDT-TTF que no per l'EDT-TTF (Cap. 6). L'anàlisi de la textura en el pla de les capes preparades a  $T_S = 350$  K revela que aquesta només s'observa en les crescudes sobre KCl (100) (Fig. 7.4) on apareixen dos tipus de pics (A i B) que defineixen dos dominis diferents. La bisectriu dels pics del domini A  $((010)^A)$  ó B  $((010)^B)$  defineixen l'eix  $b$  del BEDT-TTF i formen un angle de  $\sim 5^\circ$  amb la  $[100]_s$ . Aquesta textura en el pla també es posarà de manifest en les imatges d'AFM i SEM.

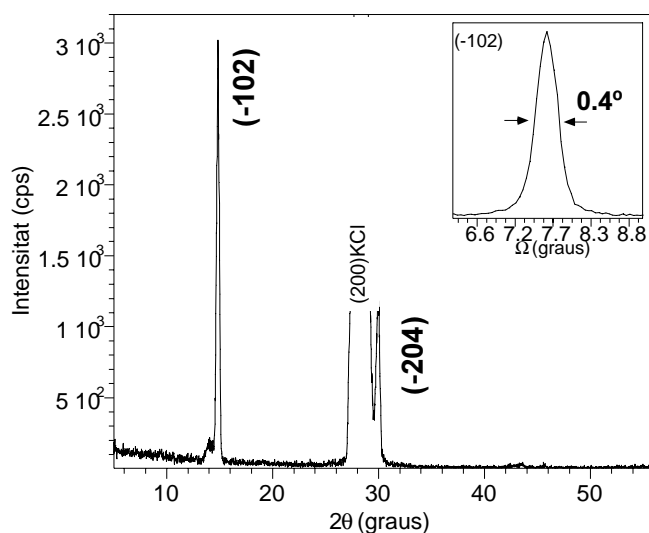


Fig. 7.3 Difractograma d'una capa de BEDT-TTF crescuda sobre KCl (100),  $T_S = 350$  K.

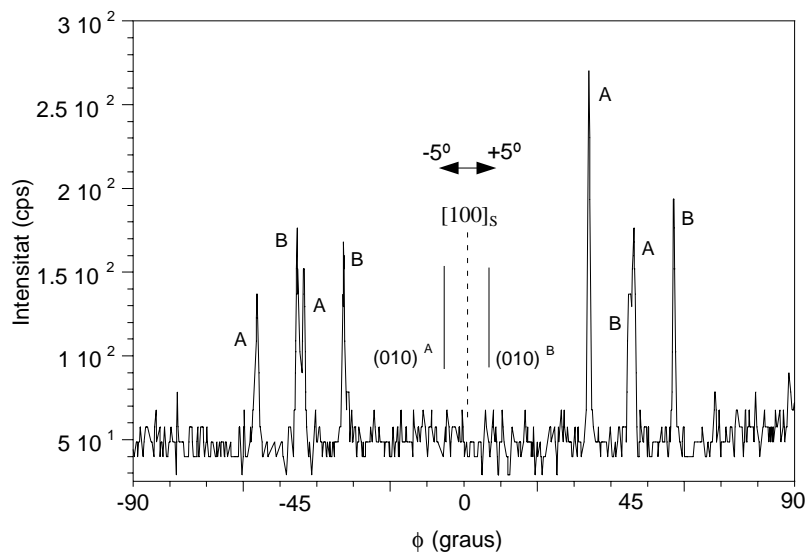


Fig. 7.4  $\phi$ -scan de la reflexió (120) d'una capa de BEDT-TTF sobre KCl (100),  $T_s = 350$  K.

A la Fig. 7.5 (a) es mostra la projecció del pla (-102) on s'observa que aquest pla és el que conté l'eix  $b$  i està constituït per unitats dimèriques formades per molècules de BEDT-TTF que presenten una distribució dels àtoms simètrica al voltant del doble enllaç dels carbonis centrals (Fig. 7.5 (b)). Aquesta estructura en forma de dímers, també s'observa al pla (-101) de l'EDT-TTF (apartat 6.1.4), ja que el BEDT-TTF i l'EDT-TTF neutres són isomorfs. El càlcul de les interaccions entre les molècules que constitueixen la unitat dimèrica i els diferents dímers s'ha realitzat utilitzant càlculs del tipus *Extended Hückel* (EH) [26, 27] revelant que les interaccions més fortes es donen entre les molècules que constitueixen el dímer (la  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  entre dues molècules que constitueixen la unitat dimèrica és de 0.3188 eV i entre dues molècules d'unitats dimèriques diferents és de 0.0062 eV en el mateix pla i 0.0384 eV, 0.0533 eV, 0.0314 eV, 0.0106 eV i 0.0086 eV entre diferents plans [28]). A l'igual que el pla (-101) de l'EDT-TTF els sofres més propers al doble enllaç C=C central estan gairebé uns davant dels altres en el dímer afavorint la interacció de tipus  $\sigma$  entre les molècules que constitueixen el dímer, a més a més els grups etilenditio de cada molècula es torcen en direcció a l'altre molècula que forma el dímer. Les distàncies S...S més curtes són  $d_1 = 3.88 \text{ \AA}$  i  $d_2 = 3.86 \text{ \AA}$  [29].

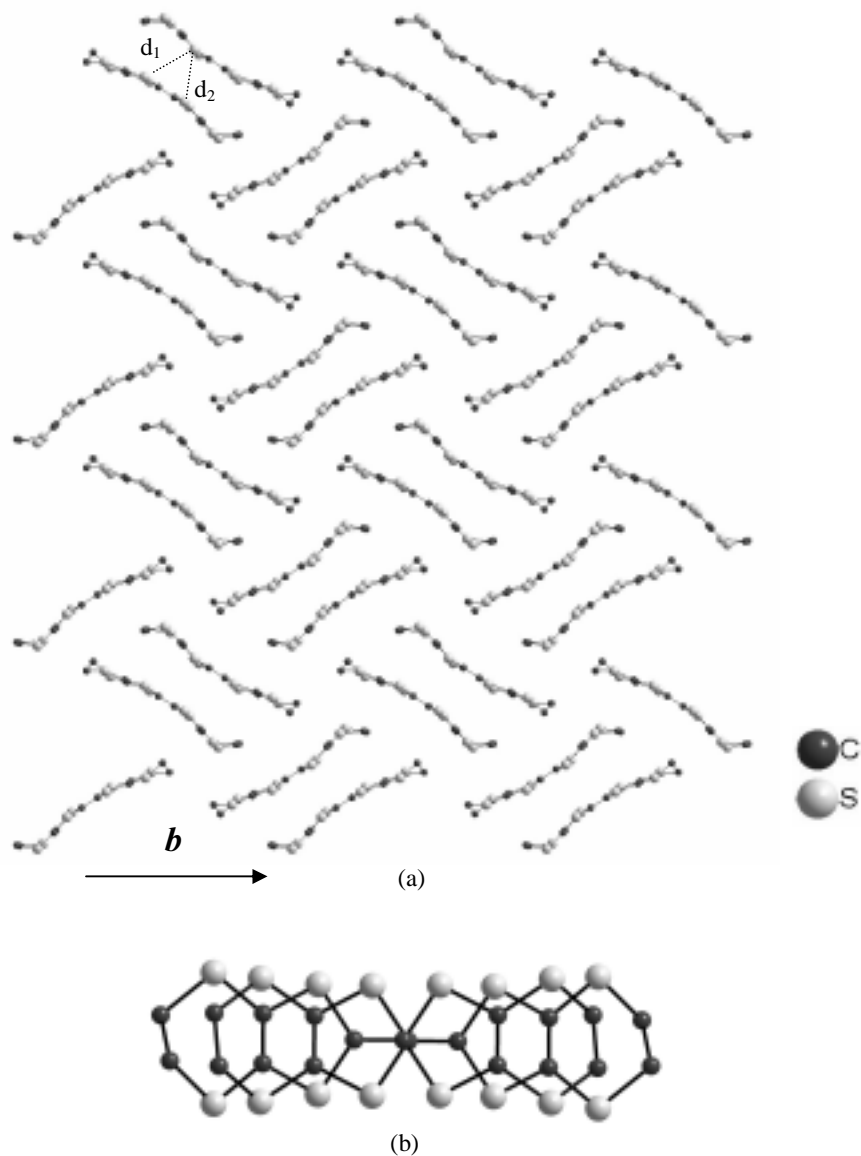


Fig. 7.5 (a) Projecció del pla (-102) del BEDT-TTF. Distàncies S··S més curtes:  $d_1 = 3.88 \text{ \AA}$  i  $d_2 = 3.68 \text{ \AA}$  i (b) recobriment de dues entitats de BEDT-TTF que constitueixen un dímer .

Si es disminueix  $T_S$  a 320 K les capes també s'orienten preferencialment amb el pla (-102). Cal indicar que a aquesta  $T_S$  les capes crescudes sobre NaCl (100) presenten un cert grau de cristal·linitat que no s'obtenia a  $T_S = 350 \text{ K}$ , però no mostren cap orientació respecte al pla del substrat. Pels substrats de KCl (100) (Fig. 7.6) i KBr (100)  $\Delta\Omega_{(-102)} \approx 0.3^\circ$ . El valor de  $\Delta\Omega$  és molt similar a l'obtingut a  $T_S = 350 \text{ K}$ , la qual cosa indica que les capes ja estan orientades a  $T_S = 320 \text{ K}$ . No s'ha trobat textura en cap de les capes preparades a  $T_S = 320 \text{ K}$ .

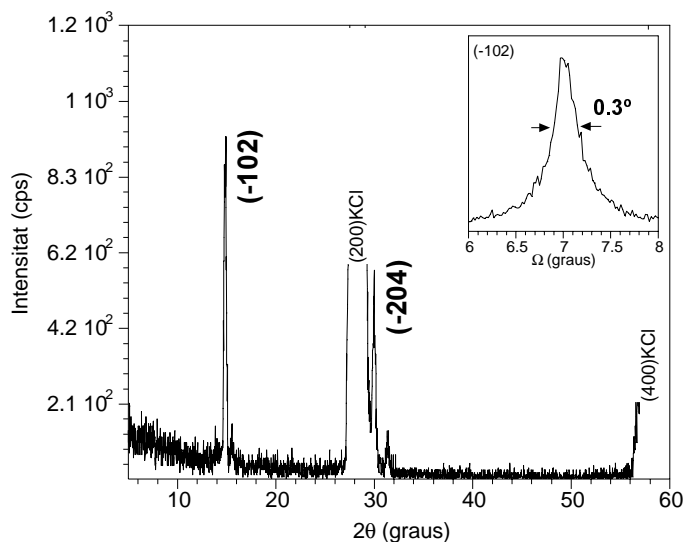


Fig. 7.6 Difractograma d'una capa de BEDT-TTF preparada sobre KCl (100),  $T_S = 320$  K.

L'anàlisi morfològica utilitzant mesures SEM de les capes preparades a  $T_S = 350$  K es mostra a la Fig. 7.7. Observem que les capes estan formades per microcristalls aïllats i que la morfologia varia lleugerament en funció del substrat utilitzat: a les capes crescudes sobre KCl (100) (Fig. 7.7 (a)) els microcristalls presenten una forma majoritàriament rectangular però no estan ben definits ( $1 \mu\text{m} < L_m < 3 \mu\text{m}$  i  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  d'amplada). Quan el substrat és KBr (100) (Fig. 7.7 (b)) la densitat de microcristalls és superior a la de la capa de KCl (100) i està constituïda per microcristalls de mides reduïdes de forma regular i rectangular ( $0.5\text{-}0.8 \times 0.6\text{-}0.8 \mu\text{m}$ ). En canvi, a les capes crescudes sobre NaCl (100) (Fig. 7.7 (c)) apareixen dos tipus de microcristalls: uns presenten una forma rectangular ( $3\mu\text{m} < L_m < 5 \mu\text{m}$  i  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  d'amplada) i uns altres una forma més quadrada ( $\sim 0.9 \mu\text{m}$ ). Les imatges de la Fig. 7.7, en especial les Fig. 7.7 (a) i (c), són bastant similars a les de la Fig. 6.6 i 6.7 (a) de les capes d'EDT-TTF / KCl (100). Això demostra la similitud en el procés de formació d'aquests derivats del TTF (veure Cap. 6, apartat 6.1.4) com era d'esperar, ja que són compostos isoestructurals. Només s'ha pogut determinar per XRD la textura de les mostres crescudes sobre KCl (100) perquè els pics que apareixen als difractogrames de les capes preparades sobre KBr (100) i NaCl (100) són poc intensos i no permeten la realització dels  $\phi$ -scan (amb l'equip que s'ha utilitzat). Tot i els resultats obtinguts per XRD les mesures SEM semblen indicar una certa textura fins i tot a les capes crescudes sobre KBr (100) i KCl (100).

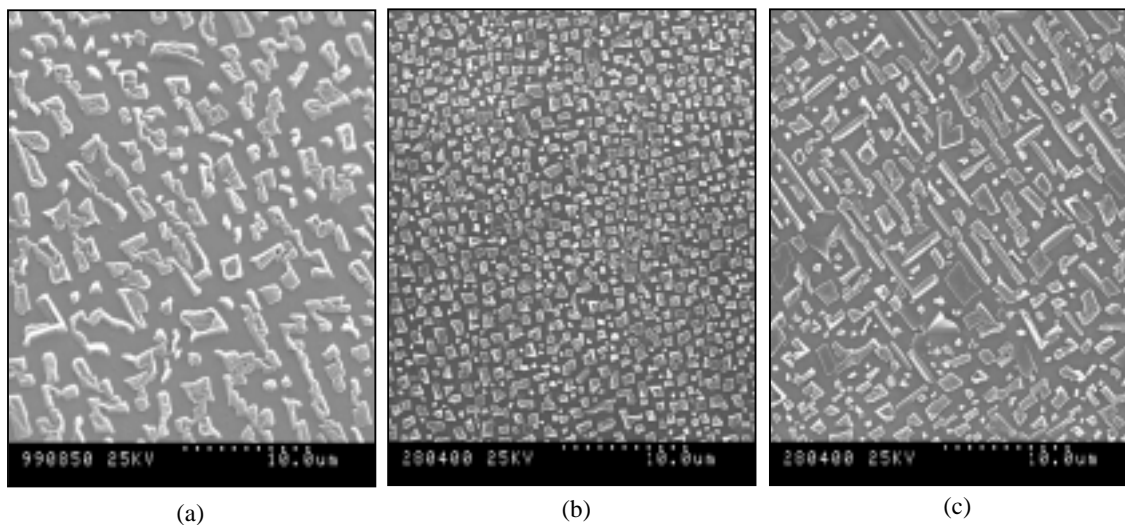
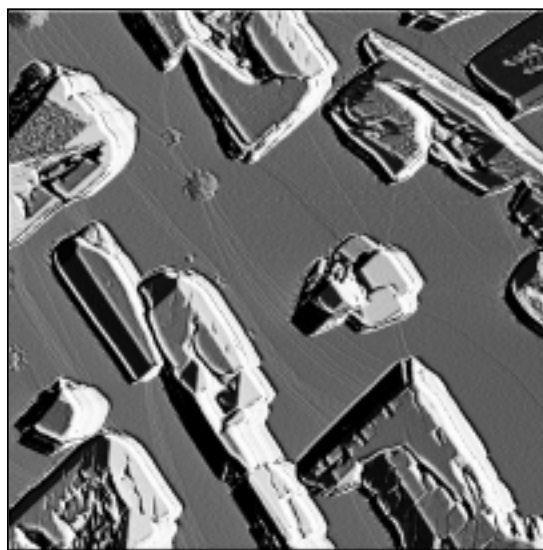


Fig. 7.7 Imatges SEM de la superfície d'una capa de BEDT-TTF preparada sobre: (a) KCl (100), (b) KBr (100) i (c) NaCl (100),  $T_S = 350$  K.

A la Fig. 7.8 es mostra una imatge d'AFM d'una capa de BEDT-TTF crescuda sobre KCl (100) a  $T_S = 350$  K on es pot observar que a l'igual que a les imatges SEM la capa està formada per microcristalls aïllats de formes lleugerament rectangulars. S'observa que alguns dels microcristalls que constitueixen la capa presenten superfícies planes ben definides.



0 5  $\mu$ m

Fig. 7.8 Imatge d'AFM (amplitud) de la superfície d'una capa de BEDT-TTF crescuda sobre KCl (100),  $T_S = 350$  K.

L'anàlisi XRD de les capes preparades sobre LB (OTS, OPA-La-OPA, EDT-LB i BaAA) i SAMs a  $T_S = 300$  K revela que només les mostres crescudes sobre BaAA presenten un cert grau de cristal·linitat amb el pla (-102) paral·lel al pla del substrat amb  $\Delta\Omega_{(-102)} \approx 0.3^\circ$  (Fig. 7.9). Les capes crescudes sobre la resta de substrats són amorfes. Utilitzant el BaAA s'obtenen capes amb la mateixa orientació preferencial (-102) que s'obtenen utilitzant substrats de tipus halur alcalí, en aquest cas però, no ha estat necessari escalfar els substrats. Aquest fet indica que la barrera energètica de cristal·lització és menor quan s'utilitza el BaAA.

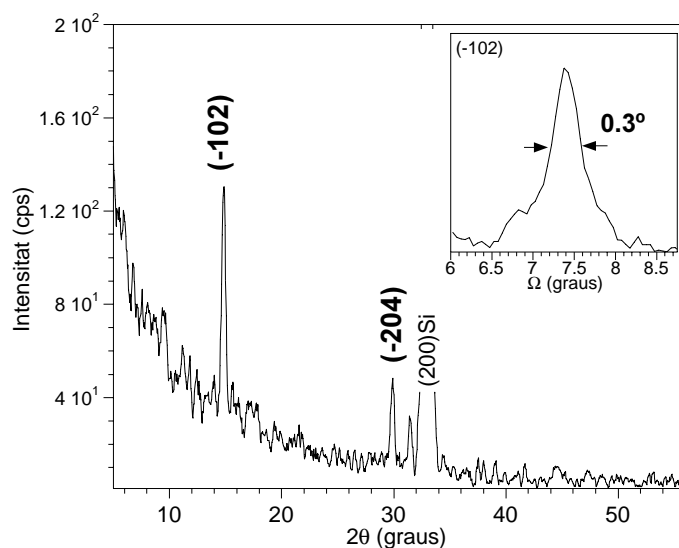


Fig. 7.9 Difractograma d'una capa fina de BEDT-TTF crescuda sobre BaAA.

#### 7.4.2 Capes fines de BEDO-TTF

L'anàlisi XRD de les capes fines de BEDO-TTF a  $T_S = 300$  K sobre substrats de tipus halur alcalí revela que les capes són amorfes. A l'igual que pel seu homòleg BEDT-TTF, es va suposar que la barrera energètica de cristal·lització era elevada i es va decidir incrementar  $T_S$  a 320 K. Quan els substrats utilitzats són KCl (100) (Fig. 7.10 (a)) i NaCl (100) les capes mostren un pic a  $2\theta = 23.4^\circ$ , amb  $\Delta\Omega \approx 0.8^\circ$  i  $\approx 0.9^\circ$ , respectivament. Aquesta reflexió no es pot assignar directament a cap reflexió coneguda de la fase ròmbica. El valor  $2\theta$  més proper ( $2\theta = 23.87^\circ$ ) correspon al pla (020) [25]. Per tant, anomenarem aquest pla (020)\* en analogia al TMTTF (Cap. 5). Es podria tractar d'una distorsió de l'estructura ròmbica del BEDO-TTF o de l'aparició d'una nova fase cristal·logràfica (tant sols es coneix la ròmbica) induïda (i) pel fet de créixer com a

capes fines, (ii) per la cinètica de creixement a partir de la fase vapor o (iii) degut a la feble barrera energètica entre polimorfs de MMO [30]. Quan el substrat utilitzat és KBr (100) (Fig. 7.10 (b)) obtenim un pic poc intens a  $2\theta = 22.1^\circ$  amb  $\Delta\Omega \approx 0.4^\circ$  que no s'ha pogut assignar, per proximitat, a cap reflexió de les fitxes cristal·logràfiques de la fase ròmbica, i que podria provenir d'una nova fase cristal·logràfica. L'anàlisi de la textura en el pla ha determinat que només s'observa textura quan s'utilitza el KCl (100), mostrant un angle entre l'eix  $a^*$  i la  $[100]_S$  de  $\sim 7^\circ$ <sup>†</sup> (Fig. 7.11) suposant que es tracta d'una deformació de la fase ròmbica. En disminuir  $T_S$  a 310 K l'anàlisi XRD mostra que les capes presenten les mateixes reflexions i uns valors de  $\Delta\Omega$  molt similars als que s'obtenien a  $T_S = 320$  K, indicant que les capes a  $T_S = 310$  K ja estan orientades.

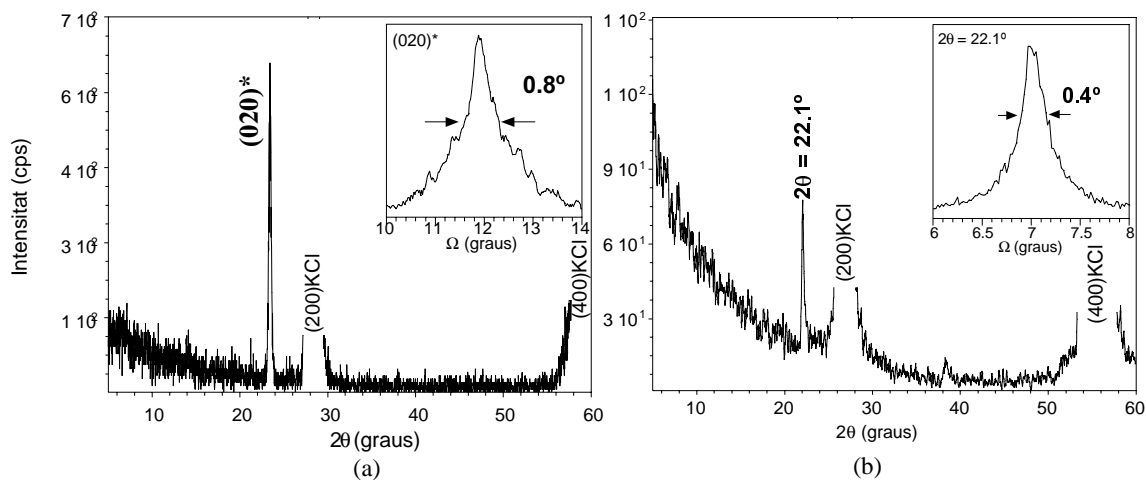


Fig. 7.10 Difractograms d'una capa de BEDO-TTF crescuda sobre: (a) KCl (100) i (b) KBr (100),  $T_S = 320$  K.

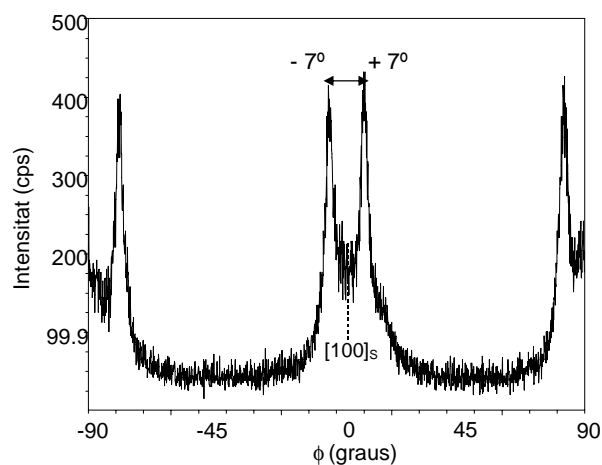


Fig. 7.11  $\phi$ -scan de la reflexió asimètrica  $(021)^*$  d'una capa de BEDO-TTF sobre KCl (100),  $T_S = 320$  K.

<sup>†</sup> Per obtenir la textura que presenten les capes fines de BEDO-TTF sobre KCl (100) s'han analitzat dues reflexions asimètriques: la  $(112)^*$  i la  $(021)^*$ .



A la Fig. 7.12 (a) es mostra la projecció del pla (020) on es pot observar que les molècules no formen unitats dimèriques, a diferència del BEDT-TTF, sinó que s'ordenen formant files en la direcció  $a$ . Aquest pla conté l'eix  $a$  i  $c$ . La substitució dels sofres externs per oxígens afavoreix l'existència d'enllaços més curts gràcies a la mida més reduïda dels àtoms d'oxigen [29]. La distància S...S més curta al pla (020) és 3.43 Å ( $d_1$ ) i la distància S...O més curta és 3.29 Å ( $d_2$ ). L'angle  $\eta$  entre molècules veïnes de files adjacents (Fig. 7. 12 (a)) és de 110°. En canvi, les distàncies S...S més curtes en el pla (-102) del BEDT-TTF (apartat 7.4.1) són més grans: 3.88 Å i 3.68 Å. A la Fig. 7.12 (b) es mostra la secció transversal de l'apilament dels plans (020) vista al llarg de la direcció  $a$  on s'observa que l'apilament que formen les molècules és complex i que els extrems d'aquestes es dobleguen cap al centre de les molècules que formen la capa inferior o superior.

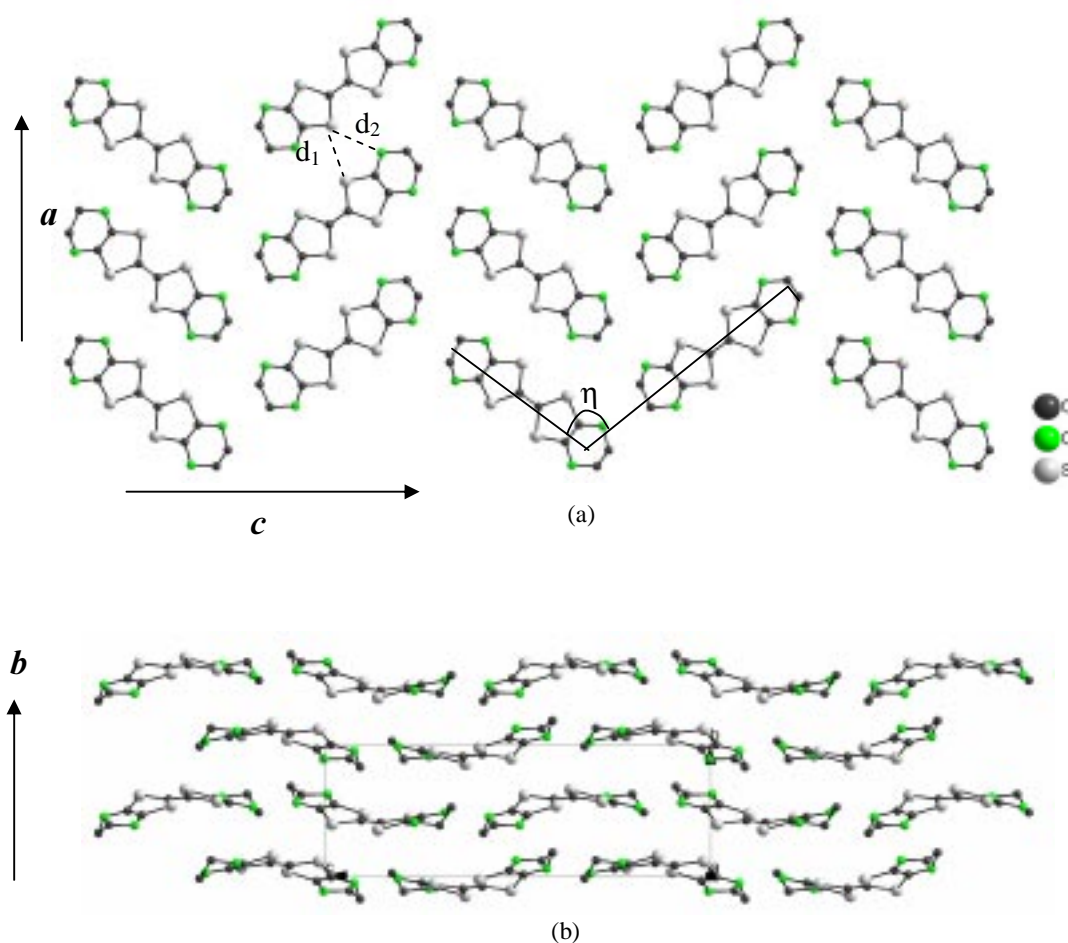


Fig. 7.12 (a) Projecció del pla (020) del BEDO-TTF. Distància S...S ( $d_1$ ) = 3.43 Å i S...O ( $d_2$ ) = 3.29Å,  $\eta$  = 110° i (b) secció transversal de l'apilament dels plans (020) vista al llarg de la direcció  $a$ .

S'han determinat els nous paràmetres cristal·logràfics  $a^*$ ,  $b^*$  i  $c^*$  de l'estructura del BEDO-TTF en forma de capa fina crescuda sobre KCl (100) a  $T_S = 320$  K (Taula 7.1) gràcies a la determinació de les posicions de la reflexió (020)\* i de les asimètriques (021)\* i (112)\* i, suposant que l'estructura del BEDO-TTF segueix essent ròmbica. En les capes preparades sobre els altres substrats no s'han trobat asimètriques suficients per realitzar els càlculs.

Paràmetres xarxa	Monocristall	Capa fina
$a$ (Å)	7.40	7.22 ( $\pm 0.04$ )
$b$ (Å)	7.45	7.60 ( $\pm 0.01$ )
$c$ (Å)	21.67	23.54 ( $\pm 0.09$ )
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90	90
$\gamma$ (°)	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1197	1290 ( $\pm 10$ )

Taula 7.1 Paràmetres de xarxa del BEDO-TTF en forma de capa fina preparada sobre KCl (100),  $T_S = 320$  K, comparades amb les dades obtingudes a partir de monocristalls [15].

Comparant els paràmetres cristal·logràfics obtinguts experimentalment amb els obtinguts a partir de monocristalls [15] s'observa que la variació en el paràmetre  $a$  és de  $\sim -2.5\%$ , en el paràmetre  $b$  de  $\sim 2\%$ , en el  $c$  de  $\sim 8\%$  i en el volum de la cel·la unitat de  $\sim 7.8\%$ . La deformació observada en el pla  $ac$  de l'estructura podria explicar-se simplement per un estirament de les cadenes de molècules al llarg de la direcció  $c$  la qual cosa comporta un augment de l'angle  $\eta$  entre els eixos de les molècules (Fig. 7.12 (a)) i, conseqüentment, un escurçament de l'eix  $a$ .

A la Fig. 7.13 es mostren imatges SEM de la superfície d'una capa de BEDO-TTF crescuda sobre halurs alcalins a  $T_S = 320$  K. Quan el substrat és KCl (100) (Fig. 7.13 (a)) les capes estan formades per agrupacions de microcristalls allargats orientats perpendicularment entre ells, en canvi, en les capes preparades sobre NaCl (100) (Fig. 7.13 (c)) la textura no està tant ben definida. En les capes crescudes sobre KBr (100) (Fig. 7.13 (b)) observem dos tipus de microcristalls: uns d'allargats amb  $1.0 \mu\text{m} < L_m <$

5.0  $\mu\text{m}$  de llargada i uns altres de mides més reduïdes i formes irregulars distribuïts entremig dels microcristalls de formes allargades. Aquesta imatge recorda lleugerament a la de la Fig. 7.7 (a) del BEDT-TTF, però com que els microcristalls més grans no formen estructures tancades no es pot considerar que tinguin un mecanisme de creixement semblant.

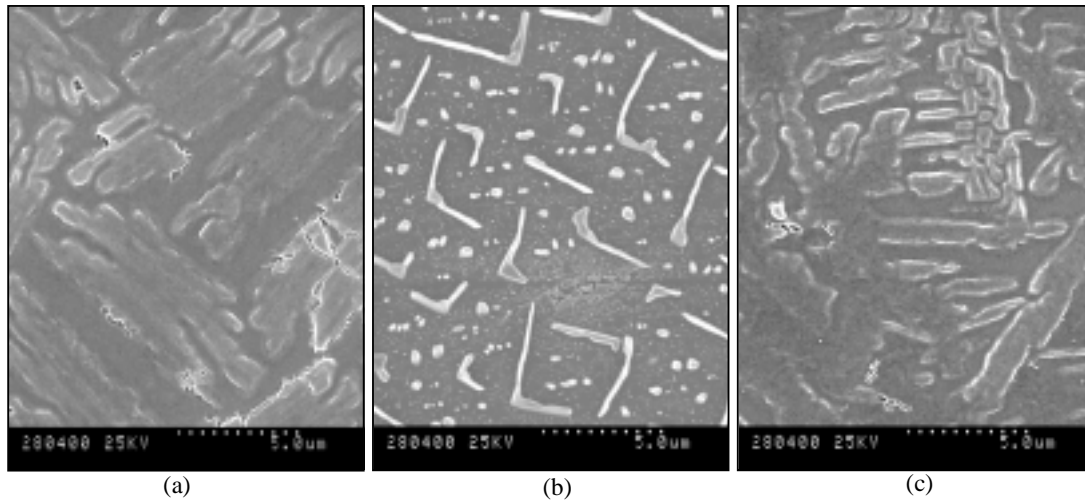


Fig. 7.13 Imatges SEM de la superfície d'una capa de BEDO-TTF,  $T_S = 320$  K sobre: (a) KCl (100), (b) KBr (100) i (c) NaCl (100).

Les capes fines de BEDO-TTF preparades sobre substrats de tipus LB (OTS, BaAA i EDT-LB) a  $T_S = 300$  K són amorfes. En canvi, les capes crescudes sobre OPA-La-OPA mostren una reflexió de baixa intensitat a  $2\theta = 18.8^\circ$  que correspon al pla (112) de la fase ròmbica [25] (Fig. 7.14) amb  $\Delta\Omega_{(112)} \approx 2.5^\circ$  degut, en part, a la rugositat superficial del substrat.

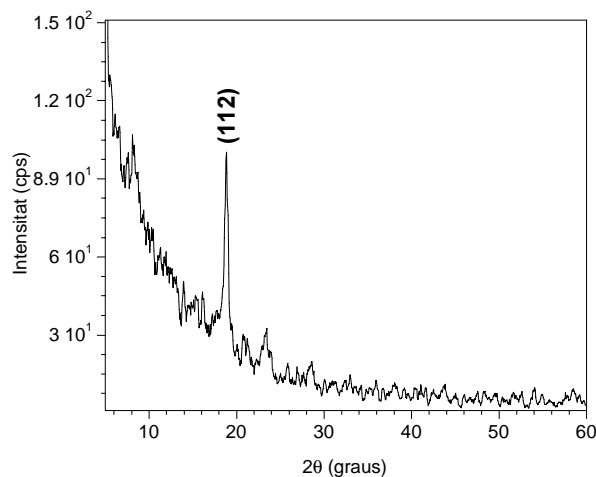


Fig.7.14 Difractograma d'una capa fina de BEDO-TTF crescuda sobre OPA-La-OPA.

- 
- [1] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Comm.* **33**, 1119 (1980)
- [2] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **50** (4), 270 (1983)
- [3] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, "Organic Superconductors", Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [4] J. R. Ferraro, H. H. Wang, U. Geiser, A. M. Kini, M. A. Beno, J. M. Williams, S. Hill, M. -H. Whangbo, M. Evain, *Solid State Commun.* **68** (10) 917 (1988)
- [5] B. H. Ward, G. E. Granroth, K. A. Abboud, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.* **10**, 1102 (1998)
- [6] C. Mezière, M. Fourmigué, *M. C. R. A. S. SIIC* (2000)
- [7] M. Inokuchi, H. Tajima, A. Kobayashi, T. Ohta, H. Kuroda, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995)
- [8] T. Suzuki, H. Yamochi, G. Srdanov, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3108 (1989)
- [9] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 301 (1986)
- [10] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **12**, 79 (1979)
- [11] G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2141 (1980)
- [12] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8604 (1996)
- [13] I. R. Ferraro, J. M. Williams, "Introduction to Synthetic Electrical Conductors", Academic Press, Orlando (1987)
- [14] H. Yamochi, S. Horiuchi, G. Saito, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, T. Kikuchi, S. Sato, *Synth. Met.* **55-57**, 2096 (1993)
- [15] M. A. Beno, H. H. Wang, A. M. Kini, K. D. Carlson, U. Geiser, W. K. Kwok, J. E. Thompson, J. M. Williams, J. Ren, M. -H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 1599 (1990)
- [16] S. Kalich, D. Schweitzer, I. Heinen, E. Lan Song, B. Nuber, H. J. Keller, K. Winzer, H. W. Helberg, *Solid State Commun.* **80**, 191 (1991)
- [17] S. Khasanov, B. Zh. Narymbetov, L. V. Zorina, L. P. Rozenberg, R. P. Shibaeva, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, R. Rousseau, E. Canadell, *Eur. Phys. J.* **B1**, 419 (1998)
- [18] F. Wudl, H. Yamochi, T. Suzuki, H. Isotalo, C. Fite, H. Kasmai, K. Liou, G. Srdanov, P. Coppens, K. Maly, A. Frost-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2461 (1990)

- [19] La pols microcristal·lina recristal·litzada de' BEDT-TTF i el BEDO-TTF ha estat sintetitzada al "Laboratoire Sciences Moléculaires aux Interfaces" Nantes, (França)
- [20] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia, A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta* **43A**, 323 (1987).
- [21] J. Moldenhauer, Ch. Horn, K. I. Pokodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, H. J. Keller, *Synth. Met.* **60**, 31 (1993)
- [22] K. I. Pokhodnia, M. E. Kozlov, V. G. Onischenko, D. Schweitzer, J. Moldenhauer, R. Zamboni, *Synth. Met.* **55-57**, 2364 (1993)
- [23] M. Meneghetti, R. Bozio, I. Zanon, C. Pecile, C. Ricotta, M. Zanetti, *J. Chem. Phys.* **80**, 6210 (1984)
- [24] J. Moldenhauer, K. I. Pokhodnia, D. Schweitzer, I. Heinen, H. J. Keller, *Synth. Met.* **55-57**, 2548 (1993)
- [25] la identificació dels pics s'ha realitzat comparant els valors dels pics del difractograma de la capa fina obtinguts experimentalment amb una simulació de la difracció utilitzant el programa Cerius 2.1
- [26] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
- [27] M. H. Whangbo, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978)
- [28] E. Canadell, M. Gener, resultats no publicats
- [29] Tesi doctoral Marc Gener, "Estudi de l'estructura electrònica de materials de baixa dimensionalitat", Universitat de Barcelona (2002)
- [30] J. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* **28**, 193 (1995)

## 8. TRANSISTORS ORGÀNICS D'EFECTE CAMP (OFETs) EN CAPA FINA

### 8.1 Introducció

El primer transistor d'efecte camp (FET) es va fabricar al 1930 per Lilienfeld [1] però no va ser fins al principi de la dècada dels 80 quan es van començar a descriure els primers OFETs (Fig. 8.1) [2, 3]. A partir de llavors hi ha hagut un interès creixent en la seva fabricació i estudi. A l'igual que pels semiconductors inorgànics, els materials orgànics dipositats a la superfície poden actuar com a tipus  $p$  ó  $n$ . En els semiconductors tipus  $p$  els portadors de càrrega són forats, mentre que en els tipus  $n$  els portadors són electrons. La majoria dels semiconductors orgànics estudiats són de tipus  $p$ , no obstant, recentment han aparegut alguns articles on es descriuen semiconductors orgànics tipus  $n$  [4-7]. Els OFETs basats en polímers conjugats, oligòmers o molècules aromàtiques es presenten com una alternativa viable als sistemes inorgànics tradicionals. Degut a la relativa baixa mobilitat dels semiconductors orgànics, els OFETs no poden ser un rival en la fabricació de transistors basats en semiconductors inorgànics cristal·lins, com el Si, el Ge o el GaAs, que presenten una mobilitat dels portadors de càrrega ( $\mu$ ) de tres o més ordres de magnitud superiors als semiconductors orgànics [8]. Conseqüentment, els OFETs no són adequats per aplicacions on sigui necessari una elevada velocitat d'intercanvi. No obstant, s'ha demostrat que els OFETs poden ser candidats competitius en aplicacions on sigui necessari recobrir una gran àrea, flexibilitat estructural, baix cost i baixes temperatures de processat. Per exemple, com a dispositius electroluminiscents, pantalles de cristall líquid, etc.

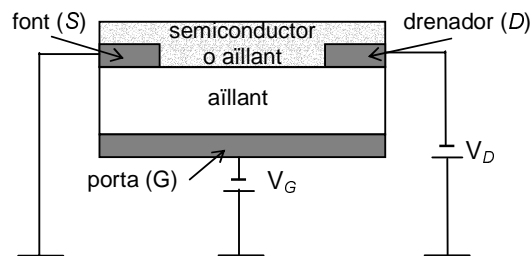


Fig. 8.1 Estructura típica d'un dispositiu OFET.

A la Taula 8.1 es mostra l'evolució dels semiconductors orgànics tipus  $p$  des del 1984 fins a l'actualitat [9]. Observem que durant el pas dels anys s'ha incrementat notablement la mobilitat, degut a l'optimització del processat, de la configuració del transistor, a la síntesi de nous materials orgànics i a l'optimització dels paràmetres de deposició. Fins al dia d'avui, la mobilitat més elevada obtinguda en un OFET preparat en capa fina correspon al pentacè ( $2.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , a 300 K) [10], valor proper a l'observat en monocristalls ( $3.2$  i  $2.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [11]. En aquest camp s'ha produït una explosió d'activitat a partir dels treballs dels Drs. J. H. Schön i B. Batlogg l'any 2000 on mostraven que materials com l'antracè, el pentacè, el  $\text{C}_{60}$ , etc. presentaven transicions superconductoras per efecte camp [12, 13]. Moltes d'aquestes dades han estat falsejades, com es va demostrar pel Comitè de *Lucent Technologies*, la qual cosa fa dubtar sistemàticament de tots els resultats presentats especialment pel Dr. J. H. Schön [14]. S'ha de dir també, que els resultats publicats de l' $\alpha$ -sexitiofè, el pentacè, etc. per altres autors són perfectament reproduïbles i que aquesta polèmica no afecta al fenomen de conducció elèctrica per efecte camp.

A la Taula 8.2 es mostren alguns exemples de semiconductors tipus  $n$  [15]. S'observa que l'evolució d'aquests semiconductors és molt més recent que no els de tipus  $p$ , degut a que els anions orgànics mostren una inherent inestabilitat, en particular els carboanions, reaccionant amb l'aigua i l'oxigen ambientals i formant, per tant, dispositius inestables. La baixa solubilitat d'aquests materials fa que només es puguin obtenir per deposició en buit [9].

Any	$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) [a]	Material (mètode deposició) [b]	$I_{on}/I_{off}$ [c]	W/L	Ref.
1964	NR [d]	Cu-phtalocyanine (v) (Primer OFET amb molècules orgàniques petites)	NR	NR	[16]
1983	NR	Polyacetylene (s) (Primer OFET amb polimers)	NR	200	[17]
1984	$1.5 \times 10^{-5}$	Merocyanine	NR	7000	[18]
1986	$10^{-5}$	Polythiophene (s)	$10^3$	NR	[19]
1988	$10^{-4}$	Polyacetylene (s)	NR	750	[20]
	$10^{-3}$	Phtalocyanine (v)	NR	3	[21]
	$10^4$	Poly(3-hexylthiophene) (s)	NR	NR	[22]
1989	$10^{-3}$	Poly(3-alkylthiophene) (s)	NR	NR	[23]
	$10^{-3}$	$\alpha$ -sexithiophene (v)	NR	NR	[24]
1992	0.027	$\alpha$ -sexithiophene (v)	NR	100	[25]
	$2 \times 10^{-3}$	Pentacene (v)	NR	NR	[25]
1993	0.05	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-sexithiophene (v)	NR	100-200	[26]
	0.22 [e]	Polythienylenevinylene (s)	NR	1000	[7]
1994	0.06	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-sexithiophene (v)	NR	50	[27]
1995	0.03	$\alpha$ -sexithiophene (v)	$> 10^6$	21	[28]
	0.038	Pentacene (v)	140	1000	[29]
1996	0.02	Phtalocyanine (v)	$2 \times 10^5$	NR	[30]
	0.045	Poly(3-hexylthiophene) (v)	340	20.8	[31]
	0.62	Pentacene (v)	$10^8$	11	[32]
1997	1.5	Pentacene (v)	$10^8$	2.5	[33]
	0.13	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-sexithiophene (v)	$> 10^4$	7.3	[34]
	0.05	Bis(dithienothiophene) (v)	$10^8$	500	[35]
1998	0.1	Poly(3-hexylthiophene) (s)	$> 10^6$	20	[36]
	0.23	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-quaterthiophene (v)	NR	1.5	[37]
	0.15	Dihexyl-anthraditiophene	NR	1.5	[38]
2000	0.1	$\alpha$ - $\omega$ -dihexyl-quinquethiophene(s)	NR	NR	[39]
	2.4	Pentacene (v)	$10^8$	10-100	[10]

Taula 8.1 Evolució dels OFETs tipus *p* des del 1984 fins al 2000,  $\mu$ ,  $I_{on}/I_{off}$ , W/L relació amplada llargada.

[a] mesurat a 300 K, [b] (v) deposició en buit, (s) solució, [c] valors de  $I_{on}/I_{off}$  no comparables entre ells perquè corresponen a diferents voltatges de G, [d] NR = no mesurat i [e] resultat no reproduït [9].



Any	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Material	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	W/L	Ref.
1990	$2 \times 10^{-4}$	Pc <sub>2</sub> Lu (lutetium bisphthalocyanine)	NR	0.1 cm/ 50 $\mu\text{m}$	[40]
1990	$1.4 \times 10^{-3}$	Pc <sub>2</sub> Tm (thulium bisphthalocyanine)	NR	0.1 cm/ 50 $\mu\text{m}$	[40]
1993	$10^{-4}$	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub> (2:1)	NR	8 cm/ 5 $\mu\text{m}$	[41]
1994	$3 \times 10^{-5}$	TCNQ	4-450	10 mm/ 5 $\mu\text{m}$	[42]
1995	0.08	C <sub>60</sub> (fullerene)	$10^6$	400	[4]
	0.3		22	400	
1996	$1.5 \times 10^{-5}$	PTCDI-Ph (N,N'-diphenyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide)	NR	0.5 cm/ 50 $\mu\text{m}$	[43]
1996	0.003	TCNNQ (11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane)	8	250 $\mu\text{m}$ / 12 $\mu\text{m}$	[44]
1996	$10^{-4}$	NTCDI (1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide)	$10^2$	250 $\mu\text{m}$ / 12 $\mu\text{m}$	[44]
1996	0.003	NTCDA (1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride)	$10^3$	250 $\mu\text{m}$ / 12 $\mu\text{m}$	[44]
1997	$10^{-4}$ - $10^{-5}$	PTCDA (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)	NR	250 $\mu\text{m}$ / 12 $\mu\text{m}$	[6]
1998	0.03	F16CuPc (perfluorinated phthalocyanine)	$5 \times 10^4$	250 $\mu\text{m}$ / 12 $\mu\text{m}$	[45]
2000	0.06	NTCDI-C8F (1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic diimide fluorinated)	$10^5$	17	[46]
	0.1			1.5	
2000	0.02	DHF-6T ( $\alpha,\omega$ -diperfluorohexylsexithiophene)	$10^5$	1.5 mm/ 75 $\mu\text{m}$	[47]
	0.5	Pentacene	NR	10-100	[11]
2001	0.6	PTCDI-C8 (N,N'-dioctyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide)	$10^5$	1500 $\mu\text{m}$ / 95 $\mu\text{m}$	[15]

 Taula 8.2 Evolució dels OFET tipus *n* del del 1990 fins a l'actualitat [9].

El límit de la mobilitat microscòpica en MMO a 300 K, és de  $1\text{-}10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [48] determinat mitjançant TOF (*time-of-flight*). Per exemple, en OFETs de pentacè i d'oligòmers del tiofè, les mobilitats obtingudes són comparables a les del Si amorf hidrogenat [9]. Com s'ha discutit anteriorment, les interaccions intermoleculars en els MM són dèbils, típicament de tipus van der Waals i són les responsables d'aquest límit, ja que l'energia vibracional de les molècules assoleix un valor proper a les energies intermoleculars dels enllaços (a 300 K). Per contra, en els semiconductors inorgànics, com el Si, Ge o GaAs, els àtoms estan units mitjançant enllaços covalents forts permetent una mobilitat més elevada ( $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Un dels paràmetres més importants que afecten a la mobilitat en OFETs basats en capes fines de MMO són els límits de gra, ja que provoquen el fenomen de *scattering* als portadors de càrrega. Per

tant, és necessari obtenir capes fines de MMO amb pocs límits de gra o bé estar formades per microcristalls amb dimensions més elevades que la distància entre la font i el drenador i amb interfases ben definides que afavoreixin l'acumulació de càrrega i disminueixin l'efecte de *scattering* als defectes [49]. Un altre factor important és l'orientació de les capes respecte al substrat, ja que les direccions d'apilament paral·leles al pla faciliten el transport de càrrega [50].

La fabricació dels FETs s'inicia amb la implantació de la porta, seguit pel creixement de la capa aïllant, normalment  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , per tractaments tèrmics, la font i el drenador es disposen a la capa aïllant mitjançant tècniques microlitogràfiques convencionals i finalment, es disposen els elèctrodes i s'elaboren els contactes. Les capes fines MMO es poden depositar sobre FETs utilitzant diferents tècniques:

- i) Polimerització electroquímica: utilitzada per la síntesi de polímers conductors. Un dels problemes que presenta aquesta tècnica és que l'electropolimerització només es dona en substrats conductors, per aquesta raó el semiconductor es disposa primer sobre la font i el drenador i dona lloc a capes desorientades, un altre inconvenient és que els polímers s'obtenen oxidats i s'han de reduir, generalment electroquímicament, per tal d'esdevenir semiconductors donant lloc a una altra font de desordre [51]. Avui en dia aquesta tècnica no es gaire utilitzada en l'obtenció d'OFETs.
- ii) Deposició en solució: també s'utilitza en la síntesi de polímers. El problema que presenta aquesta tècnica és que els polímers han de ser solubles, però un elevat nombre d'aquests presenten poca solubilitat i s'han d'introduir precursors polimèrics solubles que poden introduir un cert desordre a la capa [51].
- iii) Evaporació en buit: s'utilitza per depositar molècules petites (no per polímers). Els paràmetres importants en aquesta tècnica són el flux d'evaporació i la temperatura del substrat que influencien dramàticament en la morfologia de les capes i per tant en les característiques del transport, així com la puresa del precursor i la utilització de substrats nets, ja que les impureses afecten a la mobilitat dels portadors i provoquen *scattering* [9].
- iv) Langmuir-Blodgett: aquesta tècnica també s'utilitza per obtenir capes fines de molècules petites, tot i que està restringida a molècules amfifíliques [51].

El mode d'operació d'un FET basat en MMO aïllants segueix el mateix mode que un semiconductor inorgànic [52]. La font es connecta a terra i la porta es polaritza negativament, en el cas de semiconductors tipus  $p$  (Fig. 8.1). La major part de la càrrega positiva es desplaça a la interfase MMO-aïllant. Degut a la baixa conductivitat dels MMO, es pot formar un canal conductor a la interfase a través del qual el corrent pot passar de la font al drenador. Els paràmetres crítics en un FET són: (i) l'amplada dels contactes ( $W$ ), (ii) la llargada d'aquests ( $L$ ) i (iii) la capacitat per unitat d'àrea de la capa aïllant de gruix  $e$  ( $C$ ). Quan es representa  $I_D$  en funció de  $V_D$  a  $V_G$  constant s'observen dos règims: el primer règim és lineal, seguint la llei d'Ohm i s'obté a valors de  $V_D$  baixos, el segon règim s'anomena de saturació i  $I_D$  esdevé constant [51, 53].

En aquest capítol es presentaran els resultats obtinguts en dipositar TMTTF i TMTSF per evaporació en alt buit sobre FETs.

## 8.2 Evaporació de molècules neutres sobre FETs

Degut a l'interès creixent en els darrers anys en la preparació d'OFETs de molècules neutres, com per exemple el pentacè o l' $\alpha$ -sexitiofè ( $\alpha$ -6T), s'han dipositat molècules neutres derivades del TXF sobre FETs per tal d'estudiar si condueixen per injecció de càrrega. En col·laboració amb el Dr. M. Goffman del *Service de Physique de l'Etat Condensé (CEA)*, a Saclay, França, s'ha dissenyat un FET amb  $Al_2O_3$  com a capa aïllant. Quan s'evapora EDT-TTF les capes són amorfes i estan formades per aglomerats de microcristalls de formes irregulars amb  $L_m < 2 \mu m$  (Fig. 8.2 (a)) (apartat 6.1.6). En el cas de la molècula de TMTSF no s'obté una orientació preferencial dominant a les capes i estan formades per microcristalls rectangulars amb  $L_m < 2 \mu m$  (Fig. 8.2 (b)) (apartat 4.5.2). Finalment, al dipositar TMTTF s'obtenen capes que presenten dues estructures, la monoclínic i la distorsionada ((-202) i (-202)\*) a més del pla (-204) i la morfologia és de microcristalls allargats amb  $L_m = 2 \mu m$  (Fig. 8.2 (c)) (apartat 5.6). Per tant, dels tres candidats, la molècula neutre més adequada per dipositar sobre  $Al_2O_3$  és el TMTTF, ja que és la que presenta una  $L_m$  més gran i una certa orientació preferencial.

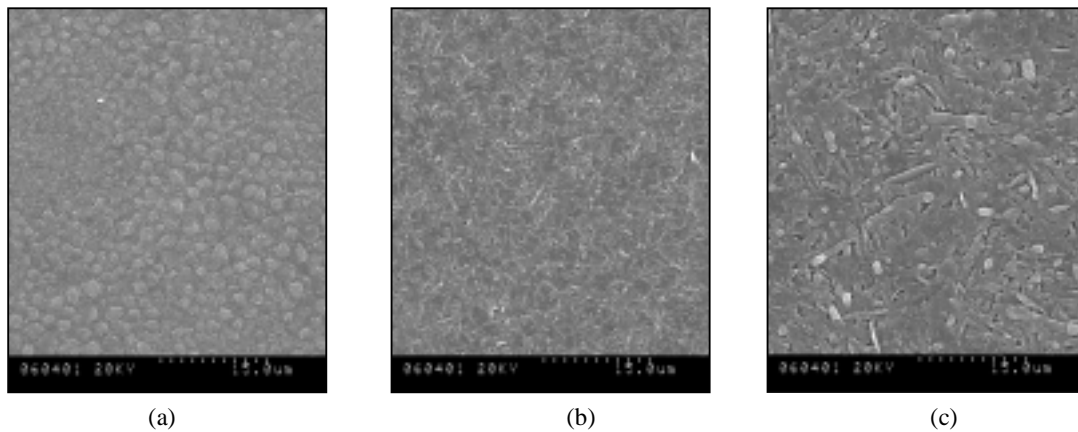
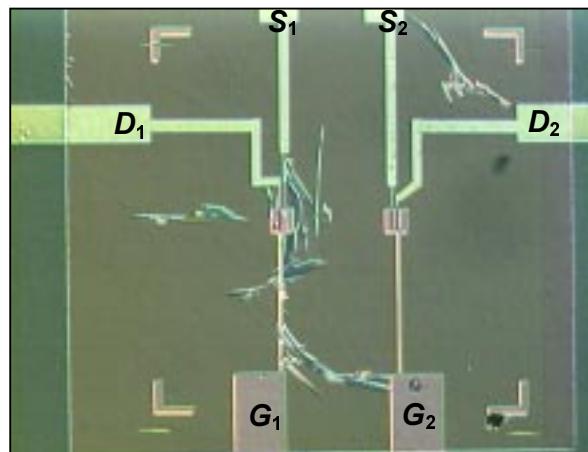


Fig. 8.2 Imatges SEM de capes fines obtingudes sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de: (a) EDT-TTF, (b) TMTSF i (c) TMTTF.  $T_S = 300$  K.

A la Fig. 8.3 (a) es mostra una imatge de dos transistors independents fabricats sobre un substrat de silici amb una capa aïllant de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 nm, obtinguda per *sputtering*). Les fonts ( $S_1$  i  $S_2$ ) i drenadors ( $D_1$  i  $D_2$ ) són de Pt/Au (3 nm/30 nm), i les portes ( $G_1$  i  $G_2$ ) de Al/Au/ $\text{AlO}_x$  (10 nm/15 nm/2 nm) (Fig. 8.3 (b)). El transistor de l'esquerra està contaminat i, per tant, no el podem utilitzar. La zona dels transistors està recoberta amb una capa de tiols ( $\text{C}_{12}\text{SH}$ ) per tal de protegir-los durant el transport, per treure aquesta capa, s'escalfa el suport a 310 K abans d'iniciar l'evaporació. A la Fig. 8.3 (c) es mostra en detall un transistor on es pot veure que la geometria dels contactes (*pads*) de la font i del drenador és la més simple ja que són dos contactes rectes.



(a)

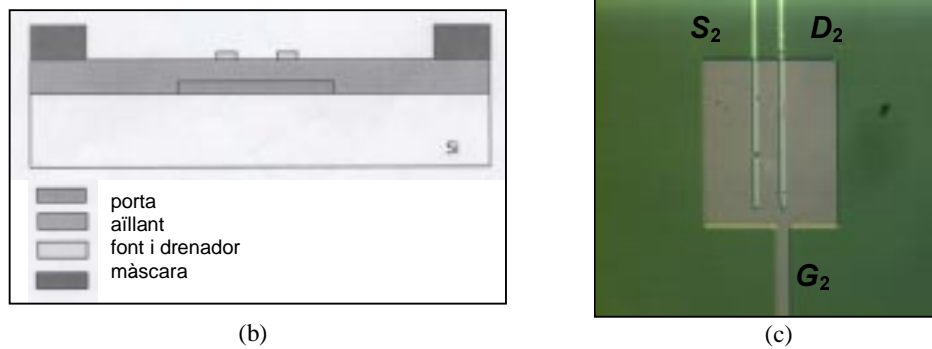


Fig. 8.3 (a) Imatge de microscòpia òptica del suport dels transistors, (b) esquema del FET i (c) detall d'un transistor.

A la Fig. 8.4 (a) es mostra una imatge d'un transistor després de l'evaporació de TMTTF a la seva superfície ( $T_S = 300$  K). S'observa que la capa que formen les molècules de TMTTF sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i entre els contactes és contínua i formada per microcristalls allargats amb  $L_m \sim 2 \mu\text{m}$  orientats en totes les direccions. A la Fig. 8.4 (b) es mostra una imatge d'AFM de la capa on s'observa millor la morfologia d'aquesta.

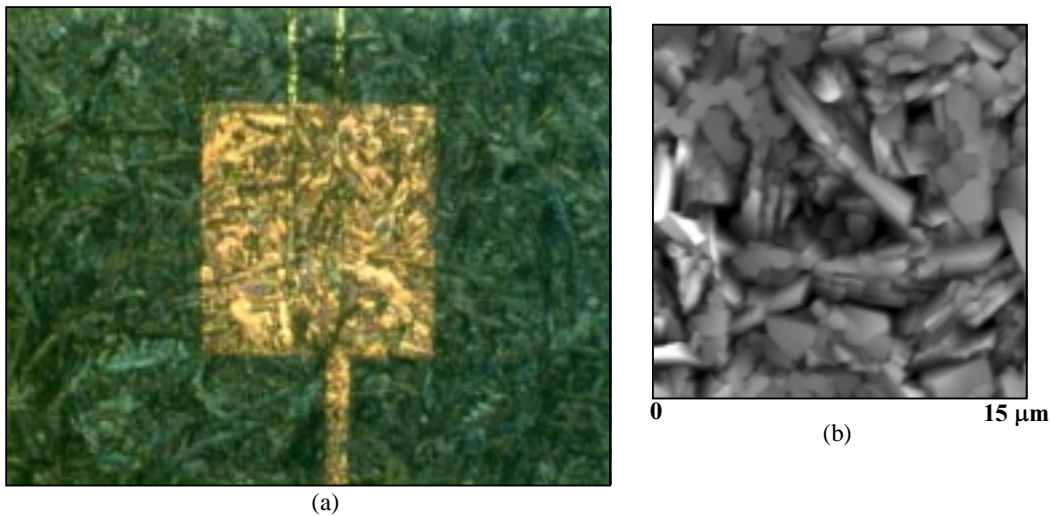


Fig. 8.4 (a) Imatge de microscòpia òptica del transistor amb una capa de TMTTF a la superfície ( $\times 50$  augments) i (b) imatge d'AFM (topografia) de la superfície de la capa sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les mesures de conducció del TMTTF sobre el transistor han estat realitzades per la Dra. P. Auban-Senzier del *Laboratoire de Physique des Solides*, a Orsay, França i s'ha vist que les capes són totalment aïllants. Per motius administratius la col·laboració amb el Dr. M. Goffmann es va interrompre i es va iniciar una nova col·laboració amb el Dr. F. Pérez-Murano de l'*Institut de Microelectrònica de Barcelona (IMB-CSIC)* i el Dr. X. Borrisé de l'*Escola Tècnica Superior d'Enginyeria (UAB)*. Aquest canvi ens ha

obligat a utilitzar FETs basats en silici amb  $\text{SiO}_2$  com a capa aïllant. Així doncs, aprofitant les eines de microfabricació de l'IMB s'han dissenyat FETs amb diferents geometries (Fig. 8.5) per tal de poder estudiar, a més de la potencial conducció de les capes, l'efecte de la geometria d'aquests en la morfologia de les capes dipositades. Els contactes tenen una amplada de  $10\ \mu\text{m}$ ,  $7\ \mu\text{m}$ ,  $5\ \mu\text{m}$  i  $2\ \mu\text{m}$  i la distància entre els contactes de la font i del drenador són:  $1\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m}$  i  $5\ \mu\text{m}$ . Hi ha transistors que mostren les tres distàncies entre contactes i n'hi ha d'altres on s'han suprimit les d' $1\ \mu\text{m}$  per evitar possibles curts circuits.

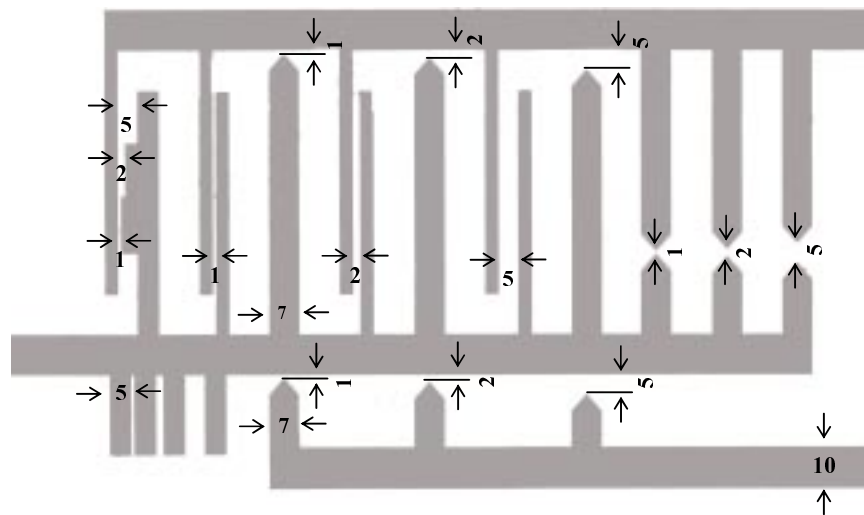


Fig. 8.5 Esquema de la màscara dissenyada per fabricar els transistors. Les mides són en  $\mu\text{m}$ .

El suport del transistor (Fig. 8.6 (a)) s'ha fabricat amb PMMA (polimetil metacrilat, material compatible en alt buit). El disseny d'aquest suport està limitat per les dimensions de la càmera d'evaporació utilitzada (Fig. 2.2). El suport és de  $50\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$  on hi ha un substrat de silici (tipus  $p$ ,  $\rho = 24\ \Omega\cdot\text{cm}$ ) de  $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$  adherit al suport amb pintura de plata i amb una capa aïllant de  $\text{SiO}_2$  de  $100\ \text{nm}$  de gruix aconseguida per tractament tèrmic. A la superfície de la capa de  $\text{SiO}_2$  hi ha dipositats 26 transistors fabricats amb alumini ( $\sim 1\ \mu\text{m}$  d'alçada) a partir de la màscara de la Fig. 8.3. Les fonts, drenadors i portes es connecten a *pads* de coure amb *bondings* d'alumini (99% Al / 1% Si,  $\phi = 25\ \mu\text{m}$ ) enganxats mitjançant ultrasons. Hi ha dos forats de  $3\ \text{mm}$  de diàmetre per on es subjectarà mecànicament el suport al manipulador de l'equip d'evaporació. A la Fig. 8.6 (b) es mostra un detall del transistor on es poden observar els 26 transistors, 15 dels quals estan connectats a les portes i als drenadors.

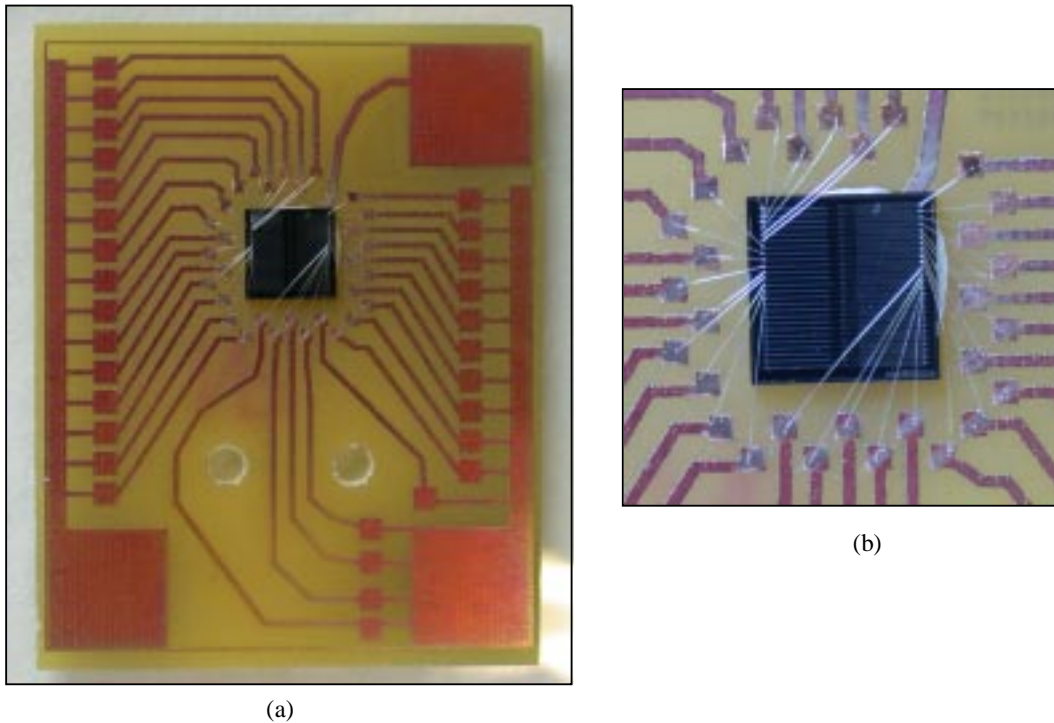


Fig. 8.6 Imatges de microscòpia òptica de: (a) suport del transistor i (b) detall del transistor.

Uns dels factors més importants en la fabricació de transistors és que superfície aïllant sigui poc rugosa i que la interfase capa aïllant-contactes sigui el més perfecte possible. S'ha aconseguit mitjançant *sputtering* una rugositat mitjana de 3.75 nm determinada per AFM<sup>†</sup>. La Fig. 8.7 (a) mostra una imatge de dos pads d'alumini (alçades de  $\approx 1 \mu\text{m}$ , Fig. 8.7 (b)) i de la superfície del SiO<sub>2</sub>.

<sup>†</sup> Les imatges d'AFM s'han obtingut amb un Nanoscope Dimension 3100 de l'IMB.

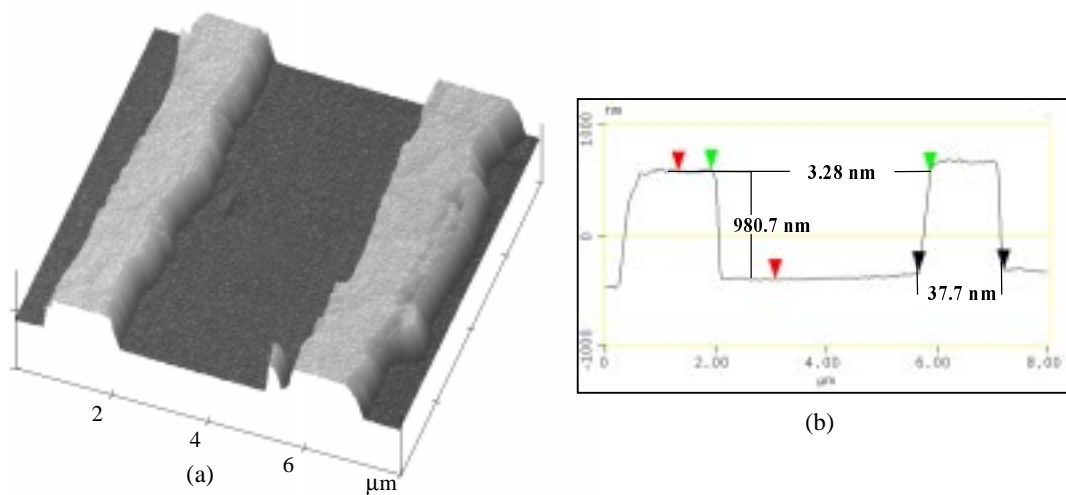


Fig. 8.7 (a) Imatge AFM (amplitud) de la interfase capa aïllant-contactes i (b) anàlisi de les alçades dels contactes.

Als Cap. 4, 5 i 6 s'han discutit els resultats de l'obtenció de capes fines de TMTSF, TMTTF i EDT-TTF sobre  $\text{SiO}_2$  obtingut tèrmicament. Recordem breument que les capes fines de TMTTF sobre  $\text{SiO}_2$  s'orienten preferencialment amb l'estructura  $(-202)^*$ , tot i que també apareix la fase monoclínic. La morfologia que presenten és de microcristalls llargs aïllats,  $L_m \sim 4 \mu\text{m}$ , (Fig. 8.8 (a)) (apartat 5.5). Les capes fines d'EDT-TTF són orientades, amb el pla  $(-101)$  paral·lel al pla del substrat i estan formades per aglomerats de microcristalls aïllats irregulars, que en general adopten una forma arrodonida ( $\sim 4 \mu\text{m}$  de radi) (Fig. 8.8 (b)) (apartat 6.1.5). Finalment, les capes de TMTSF no presenten una orientació preferencial, i la seva morfologia és d'agregats de microcristalls de formes irregulars amb  $L_m \sim 2.5 \mu\text{m}$  distribuïts en totes les direccions del substrat (Fig. 8.8 (c)) (apartat 4.5.2). Dels tres MMO s'ha escollit el TMTSF perquè, és el que forma capes fines més contínues i homogènies.

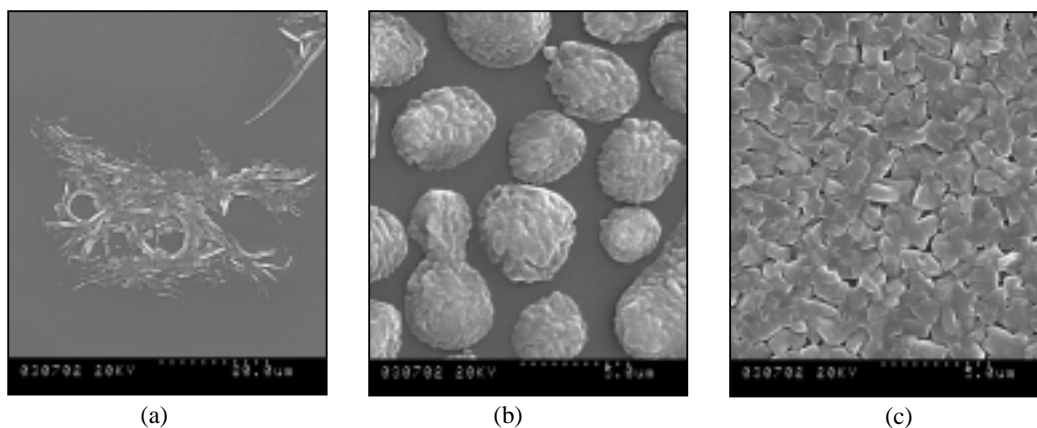


Fig. 8.8 Imatges SEM de capes fines obtingudes sobre  $\text{SiO}_2$  de: (a) TMTTF, (b) EDT-TTF i (c) TMTSF sobre  $\text{SiO}_2$ .  $T_S = 300 \text{ K}$ .



Una primera idea ha estat aprofitar l'existència de transistors connectats a la font i al drenador per polaritzar la font durant l'evaporació del TMTSF per estudiar la morfologia de les capes sota la polarització i poder-la comparar amb la morfologia observada a les capes sobre transistors no connectats. S'han realitzat dos tipus d'experiments, a  $V_S = +38$  V i a  $V_S = +15$  V. En els dos casos el drenador i la porta s'han mantingut a terra. A la Fig. 8.9 es mostra una imatge de AFM de la capa de TMTSF crescuda a  $V_S = +38$  V on s'observa que la capa no és contínua sinó que forma aglomerats de formes irregulars alguns dels quals han crescut entre els contactes, essent aquest l'objectiu de l'experiment. A la Fig. 8.10 es mostren dues imatges de microscòpia òptica de la capa obtinguda a  $V_S = +15$  V (Fig. 8.10 (a)) i a  $V_S = 0$  V (Fig. 8.10 (b)). Observem que en ambdós casos la capa no és contínua sinó que, a l'igual que quan  $V_S = +38$  V, està formada per microcristalls aïllats la majoria dels quals creixen preferentment sobre l'alumini dels contactes i no sobre el  $\text{SiO}_2$ , degut a la major rugositat de l'alumini (de fet es tracta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ja que ha estat exposat a l'aire). No s'observa un canvi de morfologia en els aglomerats crescuts sobre contactes polaritzats o no polaritzats.

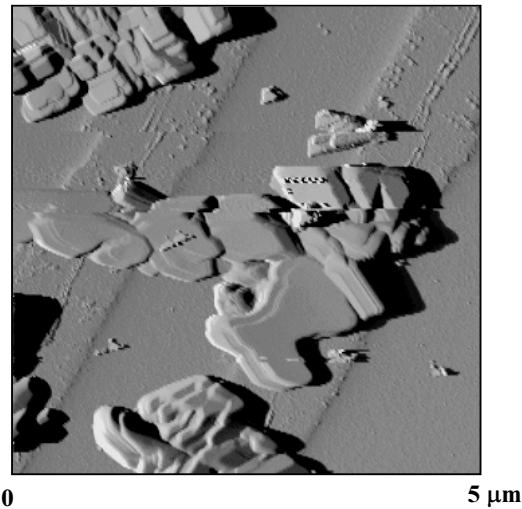


Fig. 8.9 Imatge d'AFM (amplitud) de la capa de TMTSF sobre un dels transistors.  $V_S = +38$  V. En diagonal s'observen els dos *pads* d'alumini.

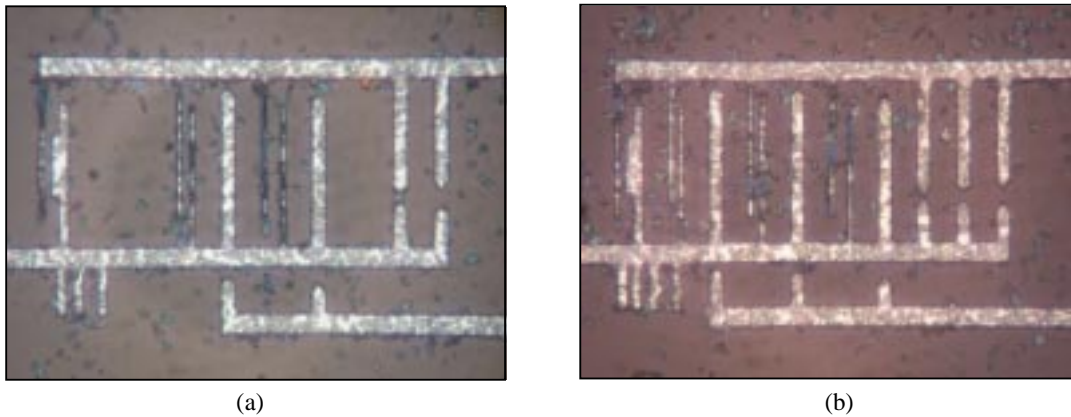


Fig. 8.10 Imatges de microscòpia òptica d'una capa de TMTSF dipositada sobre: (a) un transistor polaritzat a  $V_S = +15$  V i (b) a  $V_S = 0$  V.

Les mesures de conducció s'han realitzat utilitzant un sistema HP4.155B, tenint la font a terra i variant el voltatge aplicat al drenador i a la porta ( $V_D$  i  $V_G$ ). En les mesures de les capes crescudes polaritzant la font a  $V_S = +38$  V i a  $V_S = +15$  V hem observat que en la majoria dels contactes es detecta una corrent de fuga entre el drenador i la porta degut a que el voltatge aplicat durant l'evaporació era massa elevat<sup>†</sup>. En els contactes sense fuga no s'ha observat cap indicati de conducció entre el drenador i la font per efecte camp (polaritzant  $V_G$ ). Al no observar variació en la morfologia dels aglomerats polaritzant la font s'ha optat per evaporar el TMTSF sobre els transistors sense polarització. Les mesures de conducció, en aquestes condicions, tampoc han donat cap indicati de conducció a excepció d'un sol transistor que mostra un comportament de díode rectificador a  $V_G = -10$  V i que condueix a partir de  $V_D \sim 10$  V (Fig. 8.11). S'ha observat conducció fins a  $V_G = -20$  V. Aquest transistor va suportar uns quants cicles però a partir d'un moment ja no va conduir més. Una possible explicació d'aquest fenomen podria ser que s'hagués sublimat un microcristall col·locat entre dos contactes. A la Fig. 8.12 es mostra la representació de  $I_{DS}$  en funció de  $V_{DS}$  a  $V_G = -40$  V on s'observa que la capa no condueix però on no es detecta corrent de fuga entre el drenador i la porta.

<sup>†</sup> El camp de ruptura de l'òxid és 1V/nm.

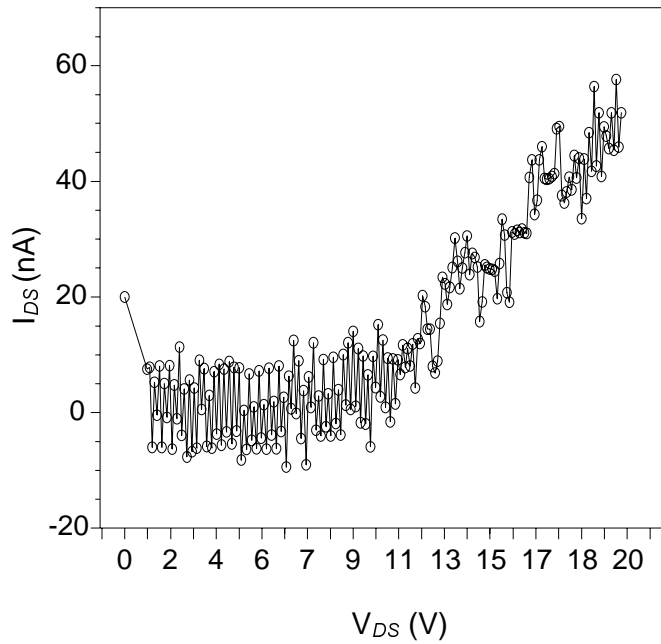


Fig. 8.11 Representació  $I_{DS}$  en funció de  $V_{DS}$ .  $V_G = -10$  V.

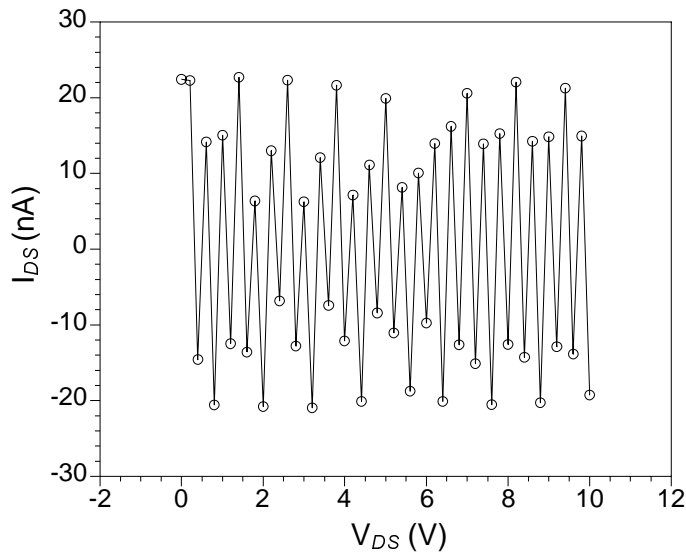


Fig. 8.12 Representació  $I_{DS}$  en funció de  $V_{DS}$ .  $V_G = -40$  V.

Així doncs, hem observat en un sol cas corrent entre la font i el drenador en aplicar un camp (porta) en més de 50 transistors estudiats. Evidentment no podem afirmar res sobre les propietats del TMTSF com a OFET. De fet, la Fig. 8.9 podria ser un efecte no relacionat amb el TMTSF (restes d'alumini entre contactes?). D'altra banda no hi ha cap control de la interfase TMTSF /  $\text{SiO}_2$ . Com que els microcristalls es formen preferencialment sobre l'òxid dels contactes d'alumini podria ser que es

formessin ponts de microcristalls entre contactes, la qual cosa faria que no hi hagués interfase amb el SiO<sub>2</sub>.

Aquest estudi s'ha de considerar preliminar, però es demostra que, amb els mitjans adequats, es pot realitzar un estudi sistemàtic d'OFETs basats en derivats del TTF amb FETs de silici i contactes d'alumini amb separacions inferiors a 2 μm.

- [1] J. E. Lilienfeld, Patent US 1745 175 (1930)
- [2] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **18**, 699 (1987)
- [3] H. Koezuka, Y. Ando, *Synth. Met.* **25**, 11 (1988)
- [4] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 121 (1995)
- [5] J. G. Liquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11331 (1996)
- [6] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H. E. Katz, *J. Appl. Phys.* **81**, 6804 (1997)
- [7] H. Fuchicami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1372 (1993)
- [8] Y. Taur, T. H. Ning, “*Fundamentals of Modern VLSI Devices*”, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [9] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
- [10] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Org. Electron.* **1**, 57 (2000)
- [11] J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **287**, 1022 (2000)
- [12] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **408**, 549 (2000)
- [13] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **406**, 702 (2000)
- [14] Informe de la revisió dels resultats obtinguts pel Dr. J. H. Schön i col. [http://www.lucnet.com/news\\_events/pdf/researchreview.pdf](http://www.lucnet.com/news_events/pdf/researchreview.pdf)
- [15] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, T. Blevé-Zacheo, *Solid-State Electronics* **45**, 1479 (2001)
- [16] C. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 603 (1964)
- [17] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983)
- [18] K. Kudo, M. Yamashina, T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 130 (1984)
- [19] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986)
- [20] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **335**, 137 (1988)
- [21] C. Clarisse, M. T. Riou, M. Gauneau, M. Le Contellec, *Electron. Lett.* **24**, 674 (1988)
- [22] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 195 (1988)
- [23] J. Paloheimo, E. Punkka, H. Stubb, P. Kuivalainen, “*Lower Dimensional Systems and Molecular Devices*”, R. M. Metzger, Plenum, New York (1989)
- [24] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **72**, 381 (1989)

- 
- [25] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **51**, 419 (1992)
- [26] F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Dellofre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8716 (1993)
- [27] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994)
- [28] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **268**, 270 (1995)
- [29] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80**, 2501 (1996)
- [30] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3066 (1996)
- [31] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996)
- [32] Y. -Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *54th Annual Device Research Conference Digest* (1996)
- [33] Y. -Y. Lin, D. J. Gundlach, S. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 606 (1997)
- [34] C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hegde, S. Purushothaman, *Synth. Met.* **92**, 47 (1998)
- [35] H. Sirringhaus, R. H. Friend, X. C. Li, S. C. Moratti, A. B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3871 (1997)
- [36] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998)
- [37] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquindanum, *Chem. Mater.* **10**, 457 (1998)
- [38] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 897 (1998)
- [39] H. E. Katz, J. G. Laquindanum, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **10**, 633 (1999)
- [40] G. Guillaud, M. Al Sadound, M. Maitrot, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 503 (1990)
- [41] J. Kastner, J. Paloheimo, H. Kuzmany, "Solid State Sciences", Eds. H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink, Springer-Verlag, New York (1993)
- [42] A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.* **66**, 257 (1994)
- [43] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Nogues, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **8**, 242 (1996)
- [44] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11331 (1996)
- [45] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 207 (1998)
- [46] H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7787 (2000)
- [47] A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 4547 (2000)

- [48] M. Pope, C. E. Swenberg, “*Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*”, Oxford University Press, Oxford (1999)
- [49] J. Fraxedas, *Adv. Mater.* **14**, 1603 (2002)
- [50] Z. Bao, J. A Rogers, H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **9**, 1895 (1999)
- [51] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998)
- [52] S. M. Sze, “*Physics of Semiconductors Devices*”, Wiley, New York (1981)
- [53] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.* **81**, 163 (1996)

En aquesta Tesi Doctoral s'ha portat a terme la preparació i caracterització de capes fines de derivats neutres funcionalitzats del TXF ( $X = S$  ó  $Se$ ) així com de compostos relacionats. Per aquesta tasca s'han posat a punt dos equips d'evaporació en alt buit.

Les conclusions generals del treball presentat en aquesta memòria es poden resumir en:

- S'han preparat capes fines d'alta qualitat i amb graus elevats de cristal·linitat. Això ha permès, en el cas del TTF-TCNQ, la realització de mesures de resistivitat on s'ha observat amb claredat la transició de Peierls.
- Un augment moderat ( $\sim 10$ - $25$  K) de  $T_S$  durant el dipòsit de MMO comporta, en general, un increment notable de  $L_m$  (fins a  $L_m \sim 20 \mu\text{m}$ !) i de l'orientació de les capes fines respecte al substrat. Aquest augment es deu a que les interaccions intermoleculars i substrat-molècula són febles (van der Waals, pont d'hidrogen, etc.) i un petit augment de  $T_S$  és suficient perquè les molècules puguin vibrar i difondre eficientment. L'augment de  $L_m$  amb  $T_S$  és independent del substrat utilitzat i del compost (precursor) sublimat, contràriament a l'aparició de textura que sí que depèn del substrat. La  $T_{rec}$  no afecta a  $L_m$  ni a l'orientació de les capes respecte al substrat, si afecta però, a la cristal·linitat de les capes.
- En general, les capes fines de MMO s'orienten preferentment amb els plans moleculars més densos paral·lels a la superfície del substrat. Això és degut a que aquests plans són els que contenen les interaccions intermoleculars més fortes i, en conseqüència, tenen les energies interfacials més baixes. Aquest fet es pot il·lustrar, per exemple, amb l'EDT-TTF, el qual s'orienta amb els plans ( $-101$ ) paral·lels al pla del substrat, plans que contenen els dímers que posseeixen les interaccions més fortes.
- Hem pogut posar de manifest que és possible seleccionar l'orientació molecular, quan hi ha plans amb energies interfacials semblants, variant la naturalesa química dels substrats o bé tèrmicament. Això s'ha demostrat en capes fines de TMTSF i amb els seus plans moleculars (0-21) i (100). La barrera energètica entre plans és molt baixa ( $\sim 20$  K). L'elevada cristal·linitat i orientació que mostren les capes de TMTSF a 320 K ha permès la determinació dels paràmetres de xarxa en forma de capa fina resultant molt similars als de la fase triclínic.



- Al contrari del TMTSF, la seva molècula anàloga, el TMTTF presenta una estructura addicional a part de la monoclínic. No podem afirmar si es tracta d'una distorsió d'aquesta fase o d'un polimorf. El que sí sorprèn i que mereixeria un estudi més aprofundit és el fet de que l'única diferència entre les dues molècules és la presència de S o bé Se. En el cas del BEDO-TTF s'ha pogut observar una nova estructura cristal·logràfica que tampoc es pot afirmar si és una modificació de la fase ròmbica, la qual no s'obté en forma de capa fina, o bé una nova fase. Les barreres energètiques entre polimorfs són baixes pels MMO, per tant, no seria sorprenent l'obtenció de noves fases cristal·logràfiques. A més a més l'obtenció de les capes per sublimació en alt buit és una ruta de preparació molt diferent de la, per exemple, preparació en fase líquida.
- Quan la interacció molècula-substrat és relativament forta les capes no s'orienten necessàriament amb els plans més energètics paral·lels al substrat. En el cas de l'EDT-TTF-COOH sobre substrats d'halurs alcalins resulta energèticament més favorable trencar els enllaços per pont d'hidrogen dels dímers a l'interfase mantenint en les monocapes posteriors l'estructura monoclínic.
- La tècnica d'evaporació en alt buit no és universal, en el sentit de que no s'obtenen sempre capes cristal·lines altament orientades. Aquesta limitació radica en la cinètica del procés, la qual no és favorable en molts casos. L'experiència acumulada ens ensenya que no es pot dir *a priori* si un tipus de material formarà capes cristal·lines o no. Arguments com mida, forma, asimetria, massa, funcionalització, etc. de les molècules no són, sorprenentment, bons indicadors.
- Els resultats relatius als OFET amb derivats neutres de TXF no són concloents. El sistema TMTTF / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presenta conducció per efecte camp però potser sí el presentaria en altres condicions experimentals (millors interfases i microcristalls, voltatges de porta, contactes, etc.). En el cas del TMTSF / SiO<sub>2</sub> tant sols en una ocasió s'ha observat increment de corrent entre la font i el drenador en funció del voltatge de porta. Aquest és un tema complex que caldria continuar investigant en el futur.

Aquesta Tesi mostra d'una forma fidedigne que la preparació i caracterització de capes fines de MMO és un camp que ofereix amples possibilitats tant des del punt de vista fonamental com de l'aplicat. Avui en dia la major part d'aplicacions es troben en dispositius basats en polímers però hi manca un estudi més fonamental del caràcter de l'enginyeria molecular i dels cristalls que sí que es pot assolir amb els MMO.