

CAPÍTOL 3

FILMS POLIMÈRICS BICAPA FORMATS PER METALLS

ORGÀNICS BASATS EN ELS DONADORS BET-TTF I

ETEDT-TTF

1. INTRODUCCIÓ I PRECEDENTS

Des de que el 1.950 Akamatu i Inokuchi varen introduir el concepte de semiconductors orgànics,¹ s'han obtingut un gran nombre de materials moleculars orgànics els quals presenten diferents propietats elèctriques que varien des d'aïllants i semiconductors a metàl·lics i superconductors.² Sens dubte, el fenomen de la superconductivitat en materials orgànics constituí un fascinant descobriment dins del camp dels Materials Moleculars. No obstant, i malgrat que la temperatura de transició a superconductor (T_c) està creixent a gran velocitat amb la preparació de noves classes de compostos orgànics, els cristalls d'aquests materials presenten clares i evidents limitacions tecnològiques degut a la seva fragilitat.

Els materials orgànics més versàtils des del punt de vista de processabilitat i aplicacions tecnològiques són els polímers. Així doncs, la preparació de materials compostos que combinin les interessants propietats elèctriques dels metalls orgànics amb les avantatjoses propietats mecàniques pròpies d'una matriu polimèrica obre noves portes dins les possibles aplicacions dels conductors orgànics. La dificultat rau en que per tal d'obtenir conductivitat o superconductivitat en tot el material es fa necessari que hi hagi una alta concentració del compost orgànic, però a la vegada això suposa un inconvenient si es volen preservar les propietats del polímer. Gràcies a la tècnica de dopatge reticulat modificat (*Modified Reticulate Doping Technique*, MRDT) aquest problema ha estat solventat.³ Aquesta tècnica consisteix en preparar films polimèrics que contenen una capa molt fina de microcristalls o nanocristalls d'un conductor orgànic obtinguda dopant amb un halogen un derivat del TTF contingut en el polímer. Així, a la vegada que es retenen les propietats característiques del polímer, com són flexibilitat, transparència i baixa densitat, es té un material conductor. Aquests films també es coneixen com *bi-layer films* (BL films) ja que estan formats per dues capes: una capa conductora que conté els nanocristalls del conductor orgànic i possibles traces del donador neutre i una altra aïllant que bàsicament conté polímer, encara que també poden haver restes de donador neutre que no ha reaccionat.

Així, utilitzant aquesta tècnica s'han aconseguit preparar no sols films polimèrics metàl·lics sinó també films que presenten propietats superconductores per sota de 5-7 K. Aquests films estan formats per nanocristalls del superconductor orgànic β_t -(BEDT-TTF)₂I₃.^{3a,4} Altres BL films que han estat estudiats i que mostren propietats

metàl·liques són els formats per nanocristalls de BET-TTF/I₃,^{3c} (BEDO-TTF)_{2.4}I₃ i β-(BEDO-TTF)₂Br·3H₂O⁵ [BET-TTF: bis(etilenetio)-tetratiafulvalè; BEDO-TTF: bis(etilenedioxo)-tetratiafulvalè].

En aquest treball es van preparar nous BL films basats en conductors orgànics prèviament preparats i caracteritzats en el nostre grup i que tenen halògens com a contraions. En primer lloc, es va utilitzar com a component base el metall orgànic θ-(BET-TTF)₂Br·3H₂O. L'interès que suscita aquesta sal es deu a que és un metall bidimensional estable fins a molt baixes temperatures i té una alta conductivitat a temperatura ambient (350-3900 Ω⁻¹ cm¹). Per altra banda, també es va fer servir per la preparació de nous BL films les sals [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} i [ETEDT-TTF](I_YBr_{3-Y})_{0.42}. Aquestes dues sals també són bidimensionals i tenen una notable conductivitat a temperatura ambient (24 Ω⁻¹ cm¹) i segueixen un comportament semiconductor, fet que les fa interessants per ser utilitzades com a components de dispositius electrònics. Per tant, l'objectiu d'aquesta part de la Tesi consisteix en obtenir films polimèrics que posseïxin les mateixes propietats elèctriques trobades en cristalls dels esmentats conductors orgànics.

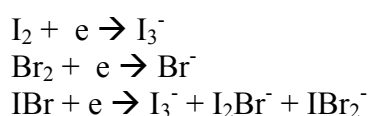
2. METODOLOGIA DE TREBALL

2.1. PREPARACIÓ DELS FILMS

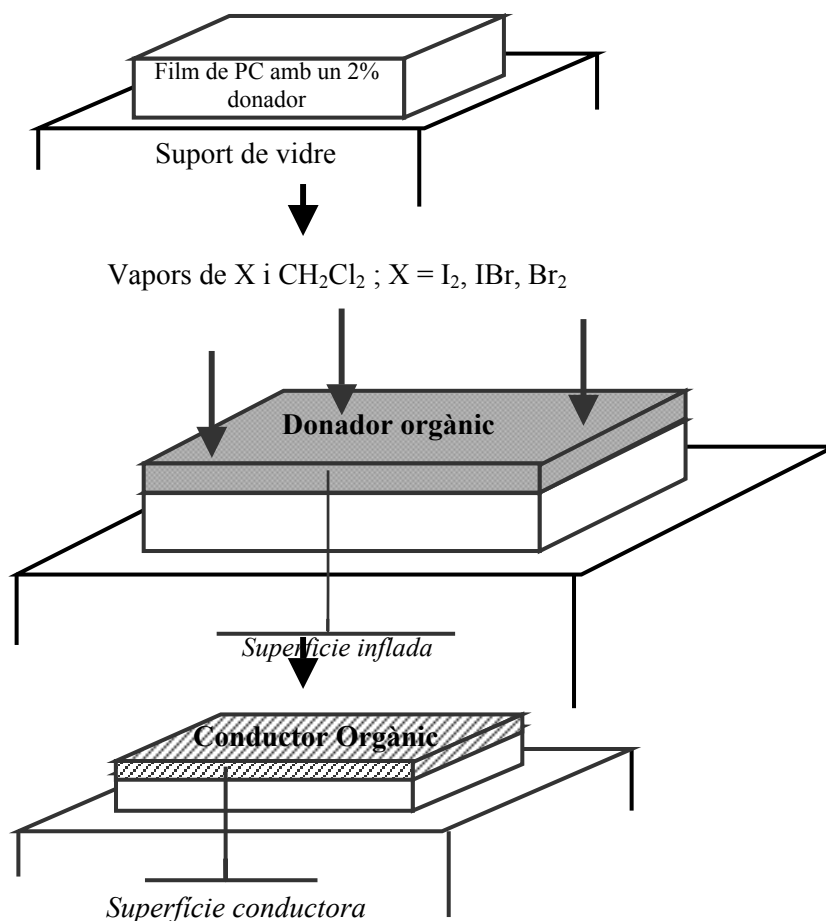
El primer pas abans de preparar els films és seleccionar el metall molecular que n'ha de formar part. Per això, cal tenir en compte que la tècnica MRDT ens limita el tipus de contraió de la sal orgànica, el qual queda restringit a anions halurs ja que tenen una baixa pressió de vapor. D'altra banda, cal considerar les propietats físiques del conductor orgànic que poden ser d'interès tecnològic: semiconductivitat, propietats metàl·liques o superconductivitat. A més, per tal de mantenir la conductivitat en tota la capa conductora, els materials moleculars amb caràcter bidimensional oferiran clares avantatges ja que hi ha més possibilitat de contacte entre parts conductores dels cristalls.

La preparació dels BL films consta principalment de dues etapes:

- 1) Es prepara una dissolució de policarbonat amb un 2% en massa del donador orgànic neutre en *o*-diclorobenzè. La solució resultant s'aboca sobre un suport de vidre que es troba a 120 °C i es deixa que s'evapori el dissolvent, obtenint així un plàstic homogeni transparent amb un gruix típic de 10-15 µm.
- 2) Es tracta el film amb vapors d'una solució de l'oxidant en clorur de metilè. Aquest tractament provoca, per una banda, que s'infla el polímer degut a l'acció del dissolvent i, per altra, que hi hagi una reacció química entre el donador que migra a la superfície i l'agent oxidant. Com a resultat d'això es forma el conductor orgànic que cristal·litza a la superfície. A mesura que reacciona el donador, la resta del TTF que es troba dispers en el polímer es va dissolent amb el clorur de metilè i desplaçant-se cap a la superfície. D'aquesta forma s'obté un material polimèric que conté una superfície conductora. Les reaccions químiques de reducció que poden tenir lloc durant aquesta etapa i que proporcionen els contraions de les sals són les següents.



L'*Esquema 1* mostra les dues etapes de la MRDT.



Esquema 1. Preparació dels films conductors per MRTD.

En la preparació dels BL films la proporció relativa en que es troba cada reactiu té un paper clau i determina la formació de la sal conductora de valència mixta o bé de la sal completament iònica dielèctrica. Existeix una proporció òptima de massa d'agent oxidant absorbida per unitat de volum de la superfície inflada ($C_{X/film}$) que es funció de la massa de l'oxidant en els vapors de la solució CH₂Cl₂/X ($m_{X/v}$) i del temps de tractament de la superfície (t). A la vegada, i segons les equacions de gasos ideals i la llei de Henry,⁶ el valor de $m_{X/v}$ és proporcional a la fracció molar d'oxidant a la solució (X_X^*). D'aquí s'arriba a la relació:

$$C_{X/film} \cong D_X C_{X/s} V_s t$$

a on D_X és la capacitat de l'oxidant a penetrar a la superfície del polímer, $C_{X/s}$ és la concentració molar de l'agent oxidant a la solució i V_s és el volum d'aquesta solució. Si els experiments es realitzen a una temperatura constant, queden fixats els paràmetres

D_x , la velocitat de reacció i la velocitat de difusió. Així, si també s'utilitza sempre una mateixa quantitat de donador, així com els mateixos volums de solució i de vapor i àrea de superfície tractada, es pot trobar el valor òptim de $C_{X/\text{film}}$ variant el temps de tractament i $C_{X/s}$.

Depenent del compost conductor, hi ha una tercera etapa per tal d'obtenir BL films metàl·lics i/o superconductors. Moltes sals conductores orgàniques que contenen anions halurs cristal·litzen en fases semiconductoras que poden ser transformades per escalfament a la fase β_t que és termodinàmicament més estable i metàl·lica. Per exemple, en calentar per sobre de 70°C cristalls de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, que presenten una transició metall-aïllant a 137 °C, es forma una nova fase β_t que es comporta com un metall orgànic quasi bidimensional i que mostra una transició a superconductor a 8 K.² Aquest tractament també es pot aplicar als BL films prenent la precaució de protegir el film amb dos plaques de vidre per tal d'evitar la pèrdua d'halur. Amb aquest tractament es va obtenir, tal i com ja s'ha dit, el primer film amb transició a superconductor format per nanocristalls de β_t -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.^{3a,4}

2.2. CARACTERITZACIÓ DELS FILMS.

Els films obtinguts per MRDT es poden caracteritzar a nivell estructural mitjançant difracció de raigs X en pols i per EPR. A més, també cal estudiar les seves propietats òptiques (NIR, Raman), elèctriques i la textura que presenten per microscopia electrònica (SEM).

2.1.1. Conductivitat[†]

Les mesures de conductivitat dels films es realitzen en trossos de film rectangulars (aproximadament 1.5 mm x 0.5 mm) i utilitzant el mètode estàndard de quatre contactes, tal i com es s'ha descrit per les mostres cristal·lines. Així, quatre elèctrodes de platí s'enganxen amb pasta de grafit a la superfície conductora del film i s'aplica un corrent elèctric entre els dos fils exteriors a la vegada que es mesura el potencial entre els fils interiors.

[†] Les mesures de conductivitat dels BL films les va realitzar el Prof. Vladimir Laukhin de l'ICMAB i la Vlada Tkacheva del IPCP de Chernogolovka.

2.1.2. Raigs X en pols^Ψ

La primera informació que es pot obtenir de la difracció en pols és saber si tenim una mostra cristal·lina o amorfa. En el cas d'una mostra cristal·lina, s'obtenen un conjunt de reflexions (hkl) que ens donen informació sobre l'orientació de la mostra en el film. Si les reflexions que s'obtenen sols provenen d'una de les direccions del cristall, aleshores es podrà afirmar que els nanocristalls formats a la superfície del film estan orientats en un mateix pla.

Prèviament s'ha demostrat que en les difraccions en pols de BL films formats per BEDT-TTF i trihalurs, les mesures de les distàncies interplanars d_{00l} i les intensitats relatives de les reflexions ($00l$) permeten la identificació de les diferents fases cristal·lines formades.⁴ D'aquesta manera, comparant les distàncies interplanars que resulten de les difraccions en pols dels films amb les que resulten dels raigs X dels monocristalls no tan sols es pot identificar les fases cristal·lines sinó que també es pot detectar si s'han obtingut barreges d'aquestes.

2.1.3. Microscopia electrònica de rastreig (SEM)

L'estudi tant de la qualitat dels nanocristalls com dels contactes entre aquests és de gran importància pel que fa a les propietats elèctriques de la superfície conductora. Així, interessa que tota la superfície sigui homogènia i que estigui tota ella recoberta per nanocristalls ben formats. Si no hi ha bons contactes entre aquests, la conductivitat quedarà interrompuda. La microscopia electrònica de rastreig (SEM) permet l'estudi de les textures dels films.

El microscopi electrònic no obté imatges utilitzant ones lluminoses com fan els microscopis òptics, sinó mitjançant un feix d'electrons. Per això, és necessari recobrir les mostres amb una capa conductora d'or, excepte quan les mostres ja siguin conductores per elles mateixes, com és el nostre cas. La preparació de les mostres dels BL films per les mesures de SEM realitzades s'han fet enganxant un tros del film (aproximadament 0.5 x 0.3 mm) sobre una superfície de grafit. Les imatges que s'obtenen per SEM provenen doncs de l'emissió d'electrons en cada punt de la mostra.

^Ψ Els espectres de difracció en pols van ser enregistrats pel Dr. Salavat Khasanov de l'ISSP de Chernogolovka.

2.1.4. Propietats òptiques[†]

Igual que en els mostres cristal·lines, l'espectre d'absorció electrònic dels films formats per sals de valència mixta presenten bandes d'absorció amples corresponents a excitacions electròniques intermoleculares de transferència de càrrega (banda A i banda B).⁷

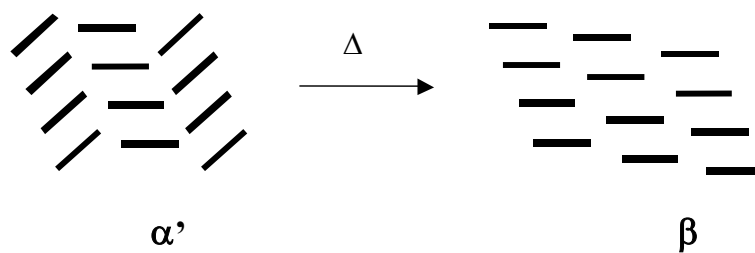
Per altra banda, mitjançant càlculs *ab initio* i mesures de Raman en monocristalls, s'ha demostrat que l'espectre de Raman és una eina molt útil per identificar la composició dels anions halurs que estan formant els nanocristalls,⁸ especialment en els casos en els que podem tenir barreja d'anions. Per exemple, quan s'utilitza IBr com agent oxidant, s'obtenen els anions I_3^- , I_2Br^- i IBr_2^- , i els cristalls formats poden incloure un o més dels anions. En l'espectre de Raman els tres anions apareixen a freqüències de vibració diferents al voltant de 110, 130 i 160 cm^{-1} per I_3^- , I_2Br^- i IBr_2^- , respectivament.

2.1.5. Ressonància Paramagnètica Electrònica

Com ja s'ha dit anteriorment, la ressonància paramagnètica electrònica és una tècnica extremadament útil per a l'estudi de conductors orgànics, que es pot aplicar als BL films de la mateixa manera que per a les mostres cristal·lines. Degut a la baixa concentració de conductor orgànic en els films, per tal de poder observar el senyal es sobreposen uns deu trossos de film amb la mateixa orientació. En els espectres d'EPR s'observa un únic senyal que prové del catió radical del donador. L'amplada de línia pic a pic i el factor g del senyal són paràmetres característics de les diferents fases cristal·lines i, per tant, tenen un paper molt important en la identificació d'aquestes. El fet de que els paràmetres d'amplada de línia i factor g siguin anisotròpics també ajuda a obtenir informació sobre l'orientació dels nanocristalls en la superfície del film.

A més, al igual que amb les SIR, l'estudi de la dependència de l'amplada de línia amb la temperatura permet veure si hi ha canvis de fase i estudiar l'estabilitat dels films. Així, les transicions per escalfament de α a β_t descrites anteriorment, poden ser estudiades per EPR ja que l'amplada de línia de les fases β (≈ 20 G) és inferior a les α (≈ 80 G).

[†] Els estudis de Raman es van realitzar en col·laboració amb el Prof. Jacek Ulanski i el Dr. Roman Wojciechowski de la Universitat Tecnològica de Łódź.



Esquema 2. Representació esquemàtica del canvi en l'apilament de les molècules donadores en la transició de fase de α' a β .

3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE FILMS CONDUCTORS BASATS EN EL DONADOR BET-TTF I L'ANIÓ Br⁻

3.1. PROPIETATS DELS CRISTALLS DE LA SIR [BET-TTF]₂Br·3H₂O (43)

Prèviament es va dur a terme al nostre laboratori la síntesi de la sal [BET-TTF]₂Br·3H₂O.⁹ Aquesta sal es va obtenir en forma de monocristall per electrocristal·lització utilitzant clorobenzè com a dissolvent i amb traces d'H₂O, EtOH o MeOH. En totes les condicions de cristal·lització es va obtenir la mateixa sal [BET-TTF]₂Br·3H₂O, **43**.

L'espectre UV-Vis-NIR d'aquesta sal presenta la banda "A" característica de sals de valència mixta a 4348 nm i la banda "B" a 863 nm. Es va determinar la seva estructura cristal·lina per raigs X, les dades cristal·logràfiques de la qual es troben recollides a la *Taula 1*. La seva estructura consisteix en capes de donador en el pla *bc* que s'alternen amb capes polimèriques d'anions i aigua al llarg de l'eix *a* (*Figura 1a*). Les capes de BET-TTF⁺ són de tipus θ i estan formades per apilaments de molècules al llarg de l'eix *c* (*Figura 1b*). Aquest tipus d'empaquetament s'ha trobat en altres metalls orgànics¹⁰ però és la primera vegada que es dona en derivats del donador BET-TTF.

Taula 1. Dades cristal·logràfiques de la sal [BET-TTF]₂Br·3H₂O

SIR	(BET-TTF) ₂ Br·3H ₂ O 43
Grup espacial	<i>P2₁/b</i>
a (Å)	15.565 (2)
b (Å)	5.169 (1)
c (Å)	9.039 (2)
α (°)	90
β (°)	101.69 (2)
γ (°)	90
V (Å³)	712.3 (2)

Hi ha dos tipus de contactes curts S...S entre les molècules de donador, un al llarg de la direcció d'apilament i un altre entre molècules d'apilaments adjacents. Aquestes interaccions donen lloc a una estructura de bandes bidimensional.

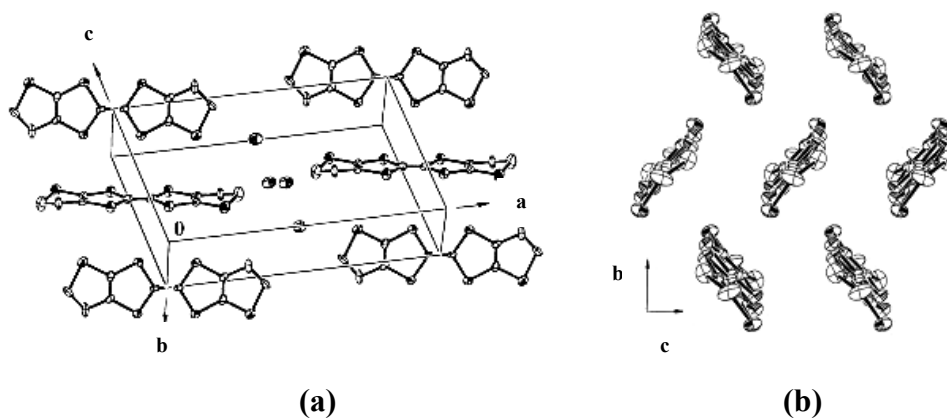


Figura 1. Estructura cristal·lina de la sal $[\text{BET-TTF}]_2\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. a) Vista de l'empaquetament; b) Projectió de la capa de cations radicals al llarg de l'eix c.

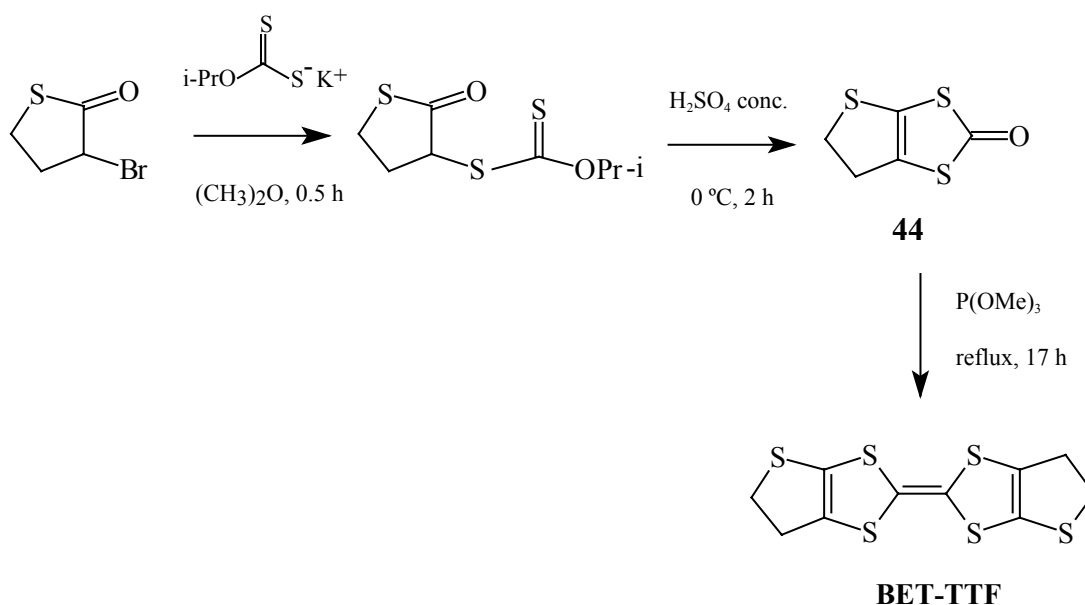
Les mesures de conductivitat en cristalls de $[\text{BET-TTF}]_2\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mostren que són metalls estables. En la majoria dels cristalls s'observa una lleugera localització electrònica entre 2 i 6 K. No obstant, per a dos dels cristalls es va observar que el caràcter metàl·lic es mantenia fins a 0.5 K i presentaven una pronunciada acceleració de la disminució de la resistivitat amb la temperatura, que pot ser considerada com l'inici d'una transició a l'estat superconductor. Per altra banda, en l'interval de temperatura 345-355 K es detecta un espectacular salt de la resistència de tres ordres de magnitud, donant lloc a una fase que segueix un comportament semiconductor. Aquesta nova fase resta estable en refredar la mostra.

Per EPR es troba que l'amplada de línia i el factor g del senyal obtingut són isotròpics en el pla bc , fet que concorda amb la seva dimensionalitat estructural i electrònica. La variació de la intensitat del senyal d'EPR amb la temperatura des de 300 a 4 K segueix un comportament tipus Pauli, concordant amb el caràcter metàl·lic estable d'aquesta sal.

3.2. OBTENCIÓ DEL DONADOR π -ELECTRÒNIC BIS(ETILÈTIO)-TETRATIAFULVALÈ (BET-TTF)

Seguint la metodologia posada a punt en el nostre grup de treball, es va sintetitzar el donador bis(etielètio)tetratiafulvalè (BET-TTF) mitjançant l'acoblament de la 4,5-etilètio-1,3-ditiol-2-ona (**44**),¹¹ que s'obté per ciclació del corresponent β -ceto- α -alquil ditiocarbonat.

L'esquema de reacció és el següent:



Esquema 3. Esquema de reacció per la síntesi del donador BET-TTF.

La reacció d'acoblament final té un bon rendiment (83 %) i, tot i que el rendiment d'obtenció de la cetona no és massa alt (28 %), és possible obtenir grams del donador en poc temps ja que la reacció es pot fer amb quantitats grans.

3.3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE BL FILMS BASATS EN NANOCRISTALLS DE LA SAL DE [BET-TTF]₂Br·3H₂O

Es varen preparar films homogenis de policarbonat (PC) amb un contingut d'un 2 % en massa del donador BET-TTF, d'un gruix típic de 10-15 μm, fent servir la metodologia descrita prèviament (*veure apartat de metodologia de treball*). Les superfícies de les mostres van ser tractades amb vapors d'una solució de Br₂ en CH₂Cl₂ donant lloc a una reacció química BET-TTF + Br₂ en la superfície inflada.

Tenint en compte la relació:

$$C_{\text{Br}/\text{film}} \cong D_{\text{Br}} C_{\text{Br}/s} V_s t$$

i definint el factor F_{Br} com:

$$F_{\text{Br}} = C_{\text{Br}/s} t,$$

es prepararen diferents films variant tant el temps de tractament (t) com la concentració de brom en la solució ($C_{\text{Br}/s}$). Tots els experiments es van realitzar amb la mateixa quantitat de BET-TTF, la mateixa àrea de superfície tractada (7 cm²), a temperatura constant i amb volums idèntics de vapor (29.5 ml) i de la solució (10.5 ml). A la *Taula 2* queden recollides les diferents condicions utilitzades en la preparació dels films.

Cal destacar que les mostres **C-G** preparades a valors de F_{Br} iguals o inferiors a $2.4 \cdot 10^{-2}$ M·min, són extremadament transparents amb una lleugera tonalitat taronja (*veure la portada d'aquesta Tesi*), mentre que les que es van preparar utilitzant valors de F_{Br} superiors tenen un color més verdós i són més opaques (*Taula 2*).

En l'estudi de les propietats elèctriques dels films es va trobar que sols les mostres produïdes a valors baixos de F_{Br} contenen una superfície conductora. A més, la conductivitat a temperatura ambient trobada per les mostres **E** i **F** (120 i 95 Ω⁻¹cm⁻¹, respectivament) és extremadament alta en comparació amb la dels BL films que es troben descrits en la literatura. A la *Figura 2a* es mostra la dependència de la resistència amb la temperatura pel film **D**, el qual segueix un comportament metàl·lic en un gran interval de temperatures (250-20 K). Les mostres **E-F** també es comporten com a metalls estables fins a 4 K (*Figura 2b*). D'altra banda, pels films **C** i **G** l'estudi de la

variació de la conductivitat amb la temperatura no es va realitzar degut a que tenen valors de conductivitat molt inferiors (*Taula 3*). D'aquesta forma, es pot concloure que els valors de F_{Br} inclosos en el rang 0.016-0.006 M·min són els òptims per obtenir BL films metàl·lics formats per BET-TTF + Br₂. Cal afegir que, al igual que s'observava pels monocristalls, en escalfar els films metàl·lics per sobre de 350 K la resistència incrementa enormement tornant-se la mostra dielèctrica.

Taula 2. *Condicions utilitzades en la preparació dels films BET-TTF + Br₂.*

Film BET-TTF + Br ₂	T (°C)	C _{Br/s} (M)	t (min)	F _{Br} (10 ⁻² M min)
A	22	2·10 ⁻¹	1	20
B	22	1·10 ⁻¹	1	10
C	22	4·10 ⁻³	6	2.4
D	24	4·10 ⁻³	4	1.6
E	24	4·10 ⁻³	2	0.8
F	24	4·10 ⁻³	1.5	0.6
G	24	4·10 ⁻³	0.5	0.2

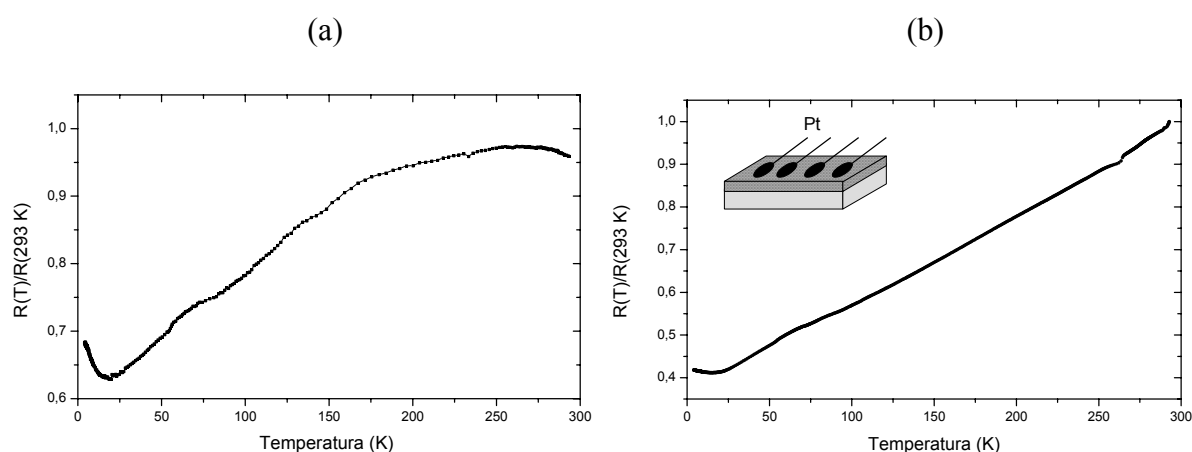


Figura 2. *Dependència de la resistència normalitzada amb la temperatura per les mostres :*

a) D i b) F.

Taula 3. Propietats elèctriques i resultats de raigs X pels BL films BET-TTF+Br₂.

Film	Propietats elèctriques		Raigs X	
	$\sigma_{293\text{ K}}$ ($\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	Comportament de la superfície	d_{001} (Å)	Composició
A	$> 10^{-5}$	Dielèctrica	amorfa	-
B	$> 10^{-5}$	Dielèctrica	amorfa	-
C	0.017	Conductora	15.285(5)	θ -(BET-TTF) ₂ Br·3H ₂ O + una altra fase (BET-TTF)Br _x *
D	21	Metàl·lica (250-20 K)	15.315(5)	θ -(BET-TTF) ₂ Br·3H ₂ O
E	120	Metàl·lica fins a 4 K	15.37(5)	θ -(BET-TTF) ₂ Br·3H ₂ O
F	95	Metàl·lica fins a 4 K	15.325(5)	θ -(BET-TTF) ₂ ·Br3H ₂ O
G	0.04	Conductora	15.30(1)	θ -(BET-TTF) ₂ Br·3H ₂ O

* d'acord amb els resultats de NIR i SEM.

Com ja s'ha dit anteriorment, els valors de la distància interplanar d_{001} junt amb les intensitats de les reflexions ($00l$) són una eina útil per identificar les diferents fases cristal·lines. Així doncs, es va realitzar l'estudi dels espectres de difracció de raigs X en pols per les mostres C-G. Per totes les mostres s'observa sols la presència de reflexions ($h00$), el que indica que els nanocristalls que cobreixen la superfície estan orientats, quedant l'eix cristal·logràfic a^* perpendicular i les capes conductores paral·leles a la superfície (Figura 3). A la Taula 3 es donen les distàncies interplanars d_{100} trobades per les diferents mostres, amb les quals queda provat que els nanocristalls de la superfície dels films C-G corresponen a la fase θ -(BET-TTF)₂Br·3H₂O (d_{100} =15.24(1) Å).⁹

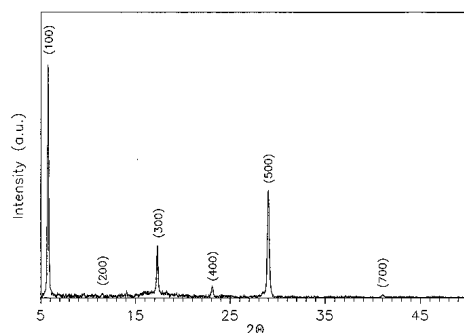


Figura 3. Espectre de difracció en pols del film *F*.

Els espectres de NIR de les mostres conductores **D-G** són pràcticament idèntics i presenten una banda a 830 nm (banda B) i una altra molt ample (banda A) centrada a 4300 nm (*Figura 4a*). A més, aquests espectres són molt similars al que es va obtenir pels cristalls θ -(BET-TTF)₂Br·3H₂O, fet que confirma els resultats obtinguts per raigs X. En canvi, en l'espectre obtingut pel film **C** apareix una nova banda a 1550 nm i la banda B guanya intensitat mentre que la banda A la perd (*Figura 4b*). Aquestes noves bandes provenen de la formació d'una altra fase que ja s'havia trobat a l'espectre de raigs-X en pols i que sembla que no és de valència mixta.

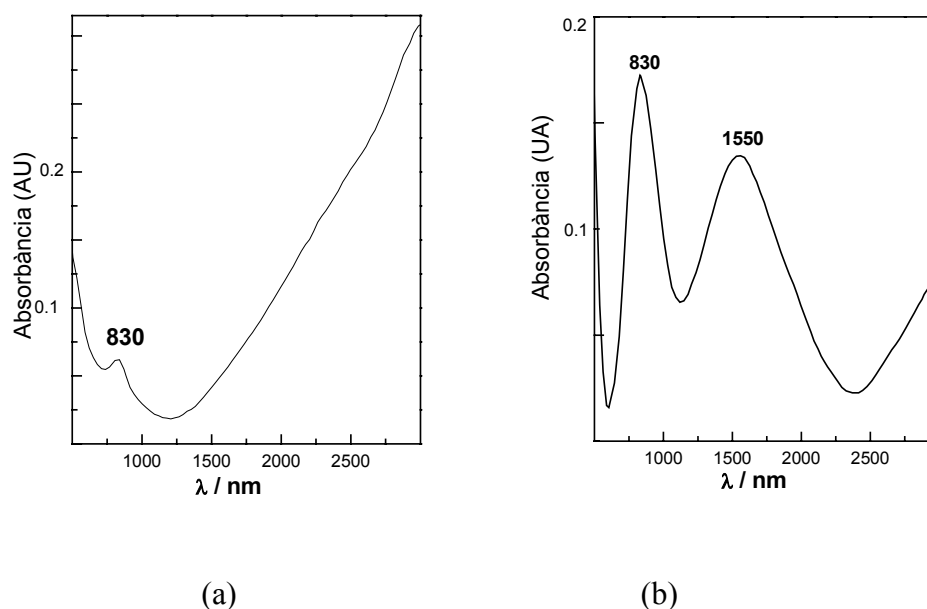


Figura 4. Espectres de NIR dels films a) *F* i b) *C*.

La textura dels films **A-G** va ser examinada per SEM. Per poder comparar l'evolució dels films a mesura que s'augmenta el valor de F_{Br} , a la *Figura 5* es

presenten les imatges obtingudes per les mostres **A**, **D**, **F** i **G**. Com es pot veure i tal i com s'esperava, en la imatge que s'obté inicialment s'observen cristalls molt petits i poc desenvolupats que impedeixen que el film pugui ser conductor (*Figura 5a*). Pels valors òptims de F_{Br} s'obtenen, en canvi, imatges que mostren com tota la superfície es troba recoberta de cristalls ben formats que presenten molts contactes entre ells que eviten interrompre el moviment dels electrons al llarg de la superfície conductora (*Figura 4b-c*). Finalment, a la *Figura 4d* s'observa una imatge d'una mostra dielèctrica en la que es veu que uns glòbuls amorfs predominen en la superfície.

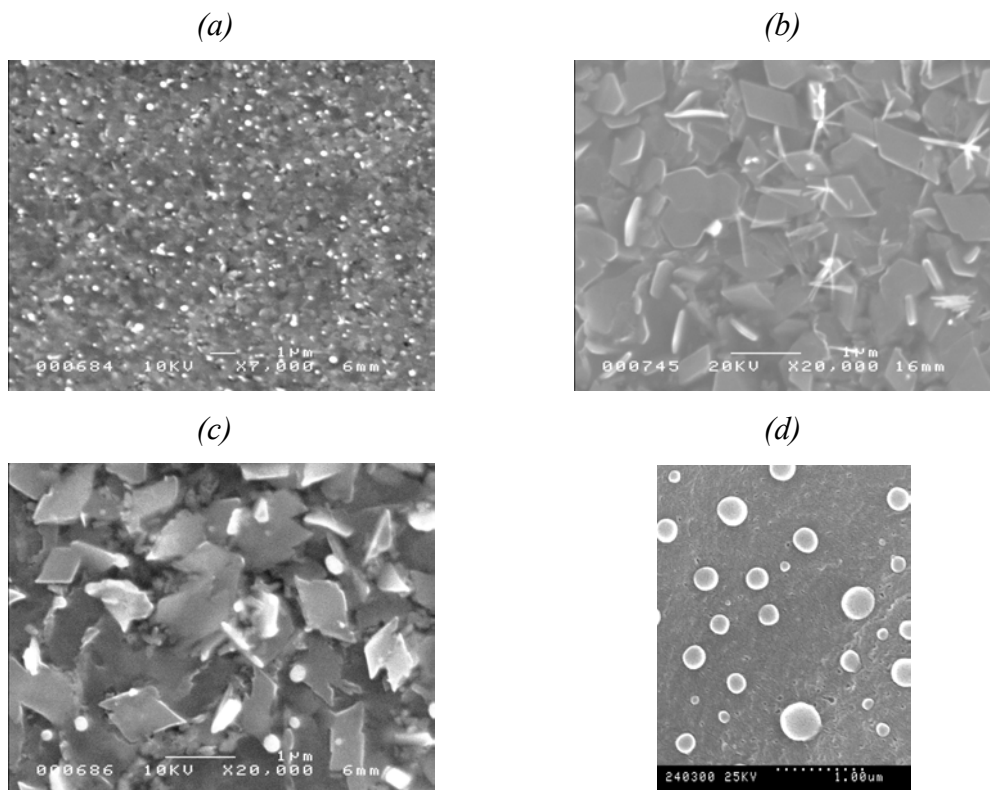


Figura 5. Imatges de SEM pels films a) **G**, b) **F**, c) **D** i d) **A**.

Mitjançant espectroscòpia d'EPR també es va veure que els cristalls estan orientats amb el pla conductor paral·lel al film ja que els paràmetres g i ΔH_{pp} coincideixen amb els de la direcció a del monocristall quan el camp magnètic aplicat és perpendicular al film i, quan el camp és paral·lel a aquest, els paràmetres obtinguts són un promig dels que s'observen per les altres dues direccions del monocristall. El canvi de fase que té lloc a altes temperatures observat en les mesures de transport va ser

estudiat també per EPR. A la *Figura 6* es mostra la dependència de la intensitat del senyal i de l'amplada de línia amb la temperatura en l'interval 250-360 K pel film **F**. Es pot observar que la intensitat de la línia segueix un comportament de tipus Pauli propi d'un material metàl·lic abans d'experimentar el canvi de fase. Al voltant de 345 K, la intensitat augmenta sobtadament i, en tornar a refredar, segueix una dependència de tipus Curie tal i com s'esperaria per un compost semiconductor. D'acord amb aquests resultats, també a la temperatura de transició l'amplada de línia disminueix bruscament de 45 G a 25 G.

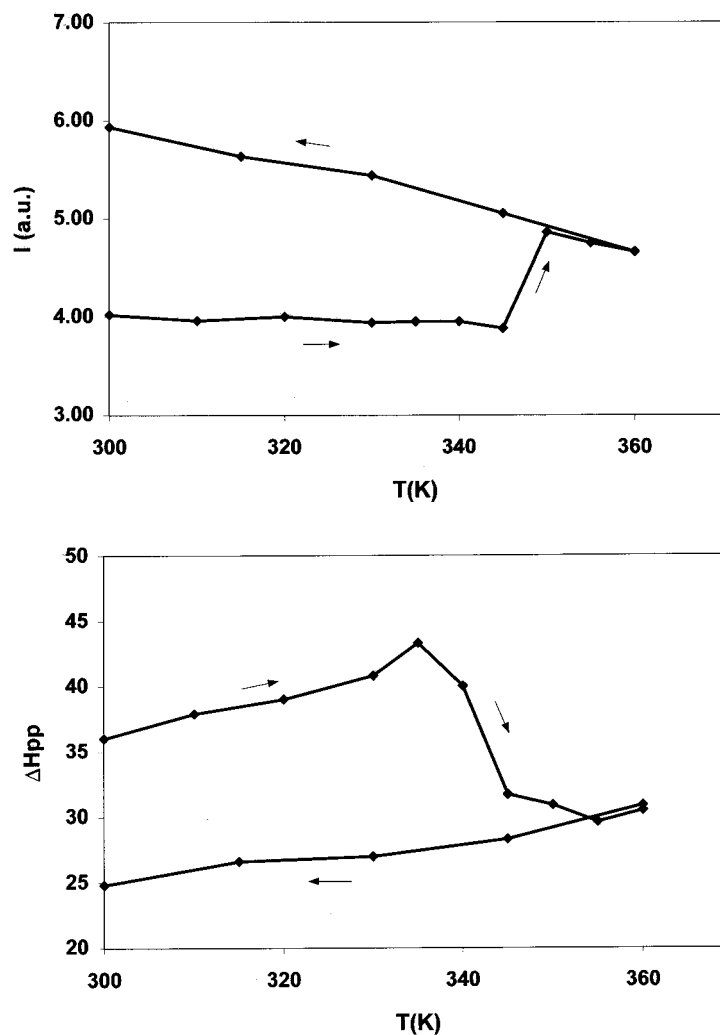


Figura 6. Dependència amb la temperatura de la intensitat i amplada de línia del senyal d'EPR pel film **F**.

Actualment s'estan realitzant estudis de difracció de raigs X a alta temperatura per tal de poder determinar quina és la nova fase semiconductor que es forma.

4. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE FILMS CONDUCTORS BASATS EN EL DONADOR ETEDT-TTF I ELS ANIONS I_3^- , I_2Br^- i IBr_2^- .

4.1. PROPIETATS DELS CRISTALLS OBTINGUTS A PARTIR DEL DONADOR ETEDT-TTF AMB TRIHALURS

Continuant l'estudi iniciat en el grup, es va acabar de completar la caracterització dels cristalls obtinguts de les electrocristal·litzacions del donador ETEDT-TTF amb I_3^- i I_2Br^- . En tots dos casos, quan s'utilitza clorobenzè com a dissolvent s'obté sols una sal iònica 1:1, mentre que quan les electrocristal·litzacions es fan en tetrahidrofurà o clorur de metilè s'obté una barreja de la fase iònica amb una fase de valència mixta. Els cristalls corresponents a la fase de valència mixta poden ser diferenciats dels primers ja que sovint són helicoidals i les seves superfícies són més llises i brillants. De totes formes, degut a la dificultat en obtenir les fases pures, la caracterització de les sals es va realitzar en cristalls seleccionats.

Mitjançant difracció de raigs X en monocristalls es va determinar l'estructura cristal·lina de les sals que tenen la fórmula $[ETEDT-TTF]I_3$ (**45a**), $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$ (**46a**) i $[ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})$ (**47a**). A la *Taula 4* es mostren les dades cristal·logràfiques d'aquestes en la que es pot veure que les dues sals iòniques són isoestructurals.

Taula 4. Dades cristal·logràfiques, paràmetres d'enregistrament de l'espectre i d'afinament de l'estructura de les sals isoestructurals $[ETEDT-TTF]I_3$ i $[ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})$ i de la sal $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$

SIR	$[ETEDT-TTF]I_3$	$[ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})$	$[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$
	45a	47a	46a
Fórmula	$C_{10}H_8I_3S_7$	$C_{10}H_8BrI_2S_7$	$C_{10}H_8I_{1.26}S_7$
Massa molecular	733.28	686.29	512.48
T (K)	293	213	293
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Ortoròmbic
Grup espacial	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$I222$
a (Å)	12.978 (3)	12.987 (2)	4.0932 (4)
b (Å)	9.303 (1)	9.230 (2)	10.980 (2)
c (Å)	15.574 (2)	15.326 (2)	34.195 (6)
α (°)	90	90	90
β (°)	95.41 (1)	95.36 (2)	90
γ (°)	90	90	90
Volum (Å³)	1871.9 (5)	1829.1 (5)	1536.8 (4)
Z	4	4	4
D_{calc} (g cm⁻³)	2.602	2.492	2.215
Intervals h, k, l	$\pm 18; -13 - 0; -22 - 0$	$0 - 12; -1 - 9; \pm 15$	$0 - 4, \pm 13, \pm 40$
$2\theta_{max}$ (°)	30.41	20.49	50
Reflexions úniques	5986	2255	2250
Reflexions mesurades	3168	1408	689
R (%)	4.3	4.8	7.8
WR2(%)	12.34	9.78	0.223
Dimensions (mm)	0.31 x 0.20 x 0.06	0.2 x 0.1 x 0.045	0.38 x 0.08 x 0.04
μ (mm⁻¹)	5.777	6.408	35.36

Les molècules de donador en les sals completament iòniques **45a** i **47a** s'organitzen formant dímers molt forts en els que les molècules tenen la mateixa orientació, encara que entre dímers estan col·locades de forma cap-i-cua. Els dímers estan orientats paral·lelament entre ells formant capes, les quals estan separades per molècules d'anió perpendiculars als donadors. Dins d'una capa els dímers no estan apilats, sinó que formen una xarxa en els forats de la qual es col·loquen els anions restants paral·lels als donadors (*Figura 7*).

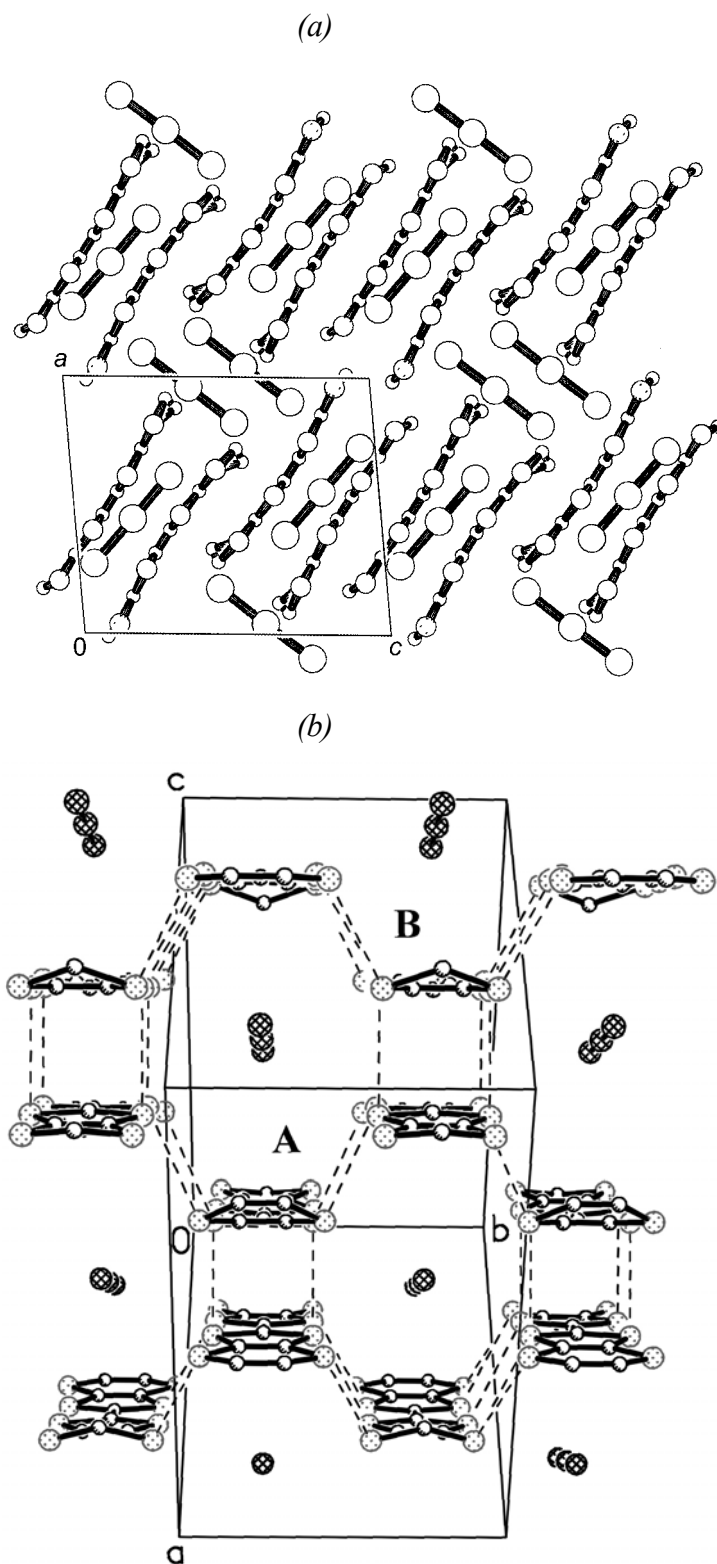


Figura 7. Vistes de l'empaquetament cristal·lí de les sals isoestructurals $[ETEDT-TTF]I_3$ i $[ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})$. (a) Vista perpendicular al pla *ac*. (b) Vista del pla *ab* mostrant els contactes intermoleculars curts intradímer i interdímer.

A la *Figura 8a* es mostra l'estructura cristal·lina de la sal de valència mixta [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} (**46a**) al llarg de l'eix *a*. Aquesta sal està formada per apilaments de molècules de donador separades al llarg de la direcció *c* per cadenes de iode que presenten desordre. La projecció de l'empaquetament cristal·lí de les molècules catiónico-radicalàries indica que es tracta d'un empaquetament de tipus θ en el que els plans moleculars de les piles adjacents es troben desviats respecte a l'eix d'apilament alternadament en direccions oposades. L'angle diedre entre els plans de molècules veïnes relacionades per l'eix de simetria és de 134° (*Figura 8b*). La distància interplanar entre les molècules de donador dins dels apilaments és de 3.723 Å. També hi ha contactes S...S entre apilaments (3.567–3.557 Å) que són responsables de la dimensionalitat electrònica de l'estructura. Finalment, podem destacar que l'estructura cristal·lina d'aquesta sal és un intermedi entre el superconductor θ -(BEDT-TTF)₂I₃^{10a} i el metall orgànic β'' -(BEDO-TTF)_{2.4}I₃,¹² ja que en l'estructura θ l'angle entre els donadors d'apilaments veïns és aproximadament de 90° mentre que en l'estructura β'' les molècules són coplanars.

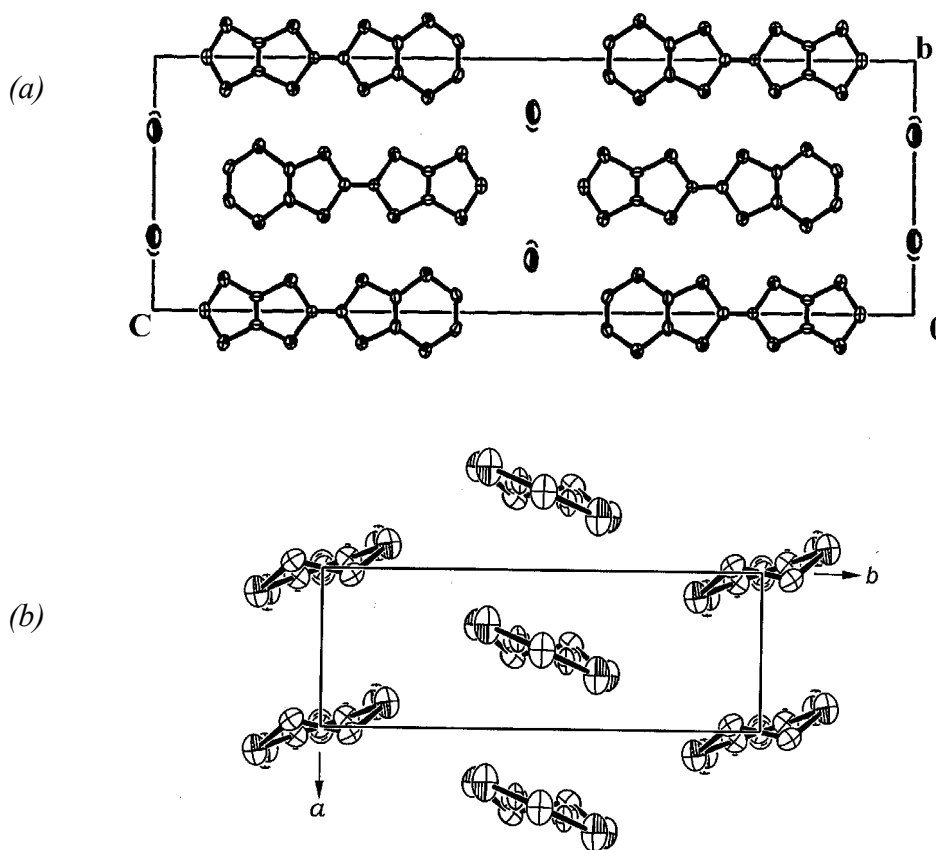


Figura 8. Estructura cristal·lina de [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} (**46a**) (a) al llarg de l'eix *a*.

(b) Projecció de l'empaquetament de les molècules de ETEDT-TTF.

Per tal de conèixer la composició de les sals es van realitzar mesures d'espectrometria d'energia dispersiva (EDX) en monocristalls. A la *Taula 5* es mostren els resultats que es van obtenir, els quals estan d'acord amb les estructures de raigs X de les sals **45a-47a**. Tot i que per la sal de valència mixta **48a** obtinguda a partir de $TBA(I_2Br)_y(I_3)_{1-y}$ (TBA: tetrabutilamoni) no es van aconseguir tenir cristalls prou bons per ser resolts per raigs X, per EDX es va veure que té la mateixa estequiometria que la sal de valència mixta obtinguda a partir de $TBAI_3$. L'espectrometria EDX és una tècnica molt útil per determinar la composició dels anions, especialment per les sals preparades amb $TBA(I_2Br)_y(I_3)_{1-y}$ ja que poden donar lloc a diferents anions. Així, cal destacar que mentre que en la sal de valència mixta obtinguda partint d'aquest anió pràcticament sols hi ha iode com a contraió, en la sal iònica hi ha una proporció considerable de brom.

Taula 5. Dades de raigs X, EDX i Raman de les sals **45a-48a** rellevants per la determinació de la seva composició.

Sal	Raigs X	EDX			Raman		
		Anàlisis (% at.)			Composició	Bandes (cm ⁻¹)	Assign.
		%S	%I	%Br			
45a	[ETEDT-TTF]I ₃	69.5	30.5	-	[ETEDT-TTF](I ₃) _{1.03}	106.2	I ₃ ⁻
46a	[ETEDT-TTF](I ₃) _{0.42}	84.5	15.5	-	[ETEDT-TTF](I ₃) _{0.43}	107.3	I ₃ ⁻
47a	[ETEDT-TTF](I _y Br _{3-y})	69.5	25.0	5.5	[ETEDT-TTF]I _{2.52} Br _{0.55} ó [ETEDT-TTF](I _y Br _{3-y}) _{1.02}	108.1 145.6 179.6	I ₃ ⁻ I ₂ Br ⁻ IBr ₂ ⁻
48a	-	84.5	14.5	1.0	[ETEDT-TTF]I _{1.20} Br _{0.08} ó [ETEDT-TTF](I _y Br _{3-y}) _{0.43}	104.4	I ₃ ⁻
TBA(I₂Br)_y(I₃)_{1-y}	-	-	-	-	-	107.7 127.4	I ₃ ⁻ I ₂ Br ⁻

El caràcter de valència mixta de les sals **46a** i **48a** va ser confirmat per l'espectre de UV-Vis-NIR amb la presència d'una banda A ampla a 3040 nm i una banda B a 840 nm. En canvi, les sals iòniques **45a** i **47a** tan sols presenten la banda B a 1128 i 955 nm, respectivament.

Per tal de determinar el tipus d'anions trihalurs que estan inclosos en cada estructura es van realitzar estudis de Raman a baixa freqüència tan de la sal de tetrabutylamoní de partida com dels nous compostos obtinguts (*Taula 5*). Com s'esperava, per les sals **45a** i **46a** sols s'observa una banda de vibració corresponent a l'anió I_3^- . D'altra banda, la sal de partida $TBA(I_2Br)_y(I_3)_{1-y}$ presenta dues bandes de vibració corresponents als anions I_3^- i I_2Br^- i la sal **47a** presenta, addicionalment, una banda poc intensa que prové de l'anió IBr_2^- . Per tant, la sal de partida que s'utilitza com electròlit en les electrocristal·litzacions conté ja una barreja d'anions. Finalment, en l'espectre de la sal **48a** sols s'observa la banda de vibració del triiodur, fet que concorda amb els resultats obtinguts per EDX.

Les mesures de conductivitat indiquen que les sals iòniques $[ETEDT-TTF]I_3$ i $[ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})$ són dielèctriques a temperatura ambient, és a dir, tenen una conductivitat menor que 10^{-5} . Aquest comportament està d'acord amb els resultats d'EPR, ja que per aquestes sals no es va detectar senyal d'EPR des de 300 a 4 K, la qual cosa significa que els electrons dels cations radicals $(ETEDT-TTF)^{+\cdot}$ es troben aparellats antiferromagnèticament en els dímers.

Per altra banda, la sal $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$ **46a** és semiconductora i exhibeix una alta conductivitat a temperatura ambient de $24 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i una energia d'activació petita (0.05 eV) (*Figura 9*).

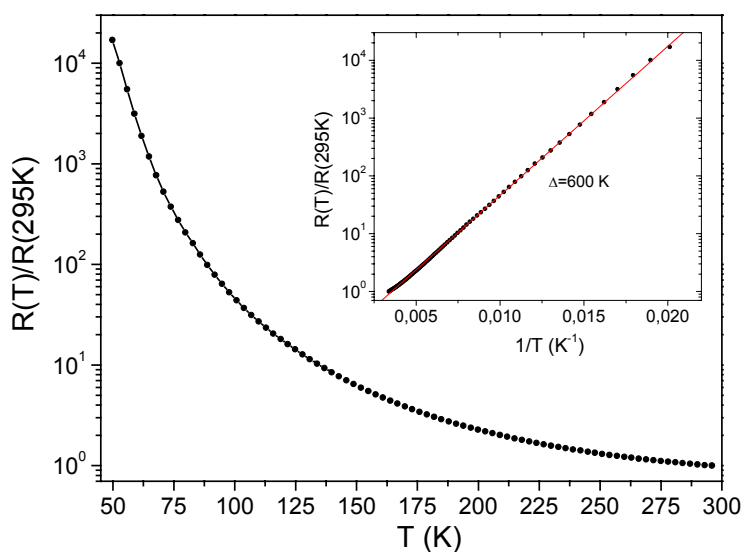


Figura 9. Variació de la resistència normalitzada amb la temperatura per la sal $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$. A l'interior de la gràfica s'observa la mateixa dependència a escala logarítmica.

Així doncs, la sal [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} **46a** que cristal·litza amb un empaquetament de tipus θ , segueix un comportament semiconductor. Per tal de poder correlacionar l'estructura cristal·lina amb les propietats elèctriques d'aquesta sal es realitzà el càlcul de la seva estructura de bandes. Degut al desordre de les capes de donador, els càlculs es van fer per: a) una capa completament ordenada, b) una capa en la qual l'anell de cinc membres s'ha substituït per dos hidrògens deixant inalterada la resta de la geometria. L'estructura de bandes i la superfície de Fermi resultants es mostren a la *Figura 10* i són les típiques esperades per una fase de tipus θ .^{13a} Els càlculs fets tant pel supòsit a) com pel b) ens porten als mateixos resultats, per tant, el desordre no sembla influenciar en la topologia de l'estructura de bandes i la superfície de Fermi, tot i que sí que podria tenir algun efecte en els propietats de transport. L'amplada de banda és de 0.53 eV, sent considerablement més petita que les de la sèrie de sals metàl·liques (ETEDT-TTF)₂XF₆ (X=P, As, Sb)¹⁴ en les quals l'amplada total de les bandes és de 0.8-0.9 eV. Tot i que sols es coneix una família de sals metàl·liques amb el donador ETEDT-TTF i conseqüentment les comparacions s'han de prendre amb precaució, sembla ser que l'inferior amplada de banda i el desordre, que pot induir la localització dels electrons, són els responsables del comportament semiconductor d'aquesta sal.

Mori i col. varen portar a terme un estudi sobre el comportament metàl·lic i semiconductor en sals de tipus θ dels donadors BEDT-TTF i BEDT-TSF en relació amb l'angle entre els plans dels donadors.¹³ En aquest treball es demostrà que la temperatura de transició metall-aïllant depèn d'aquest angle degut a que la integral de transferència (t) i, conseqüentment, l'amplada de banda ($W = 4t$) augmenta en disminuir l'angle. Així, per les sals de BEDT-TTF quan l'angle és major de 120° les sals són semiconductores i, a mesura que aquest disminueix l'estat metàl·lic esdevé més estable. Per les sals de BEDT-TSF, en tenir una relació de repulsió coulòmbica/ amplada de banda (U/W) inferior, l'estat metàl·lic és estable fins i tot a angles majors. En el cas del ETEDT-TTF, al haver un àtom de sofre menys que en el BEDT-TTF, U serà major i W menor, per tant, la relació U/W serà major que la del BEDT-TTF. Seguint aleshores la teoria de Mori, l'estat metàl·lic de les sals θ del ETEDT-TTF sols podria ser estable per angles menors de 120°. En el nostre cas, la sal [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} **46a** té un angle de 134°, així que sense tenir en compte l'efecte del desordre sembla que és clar que ha de comportar-se com un semiconductor.

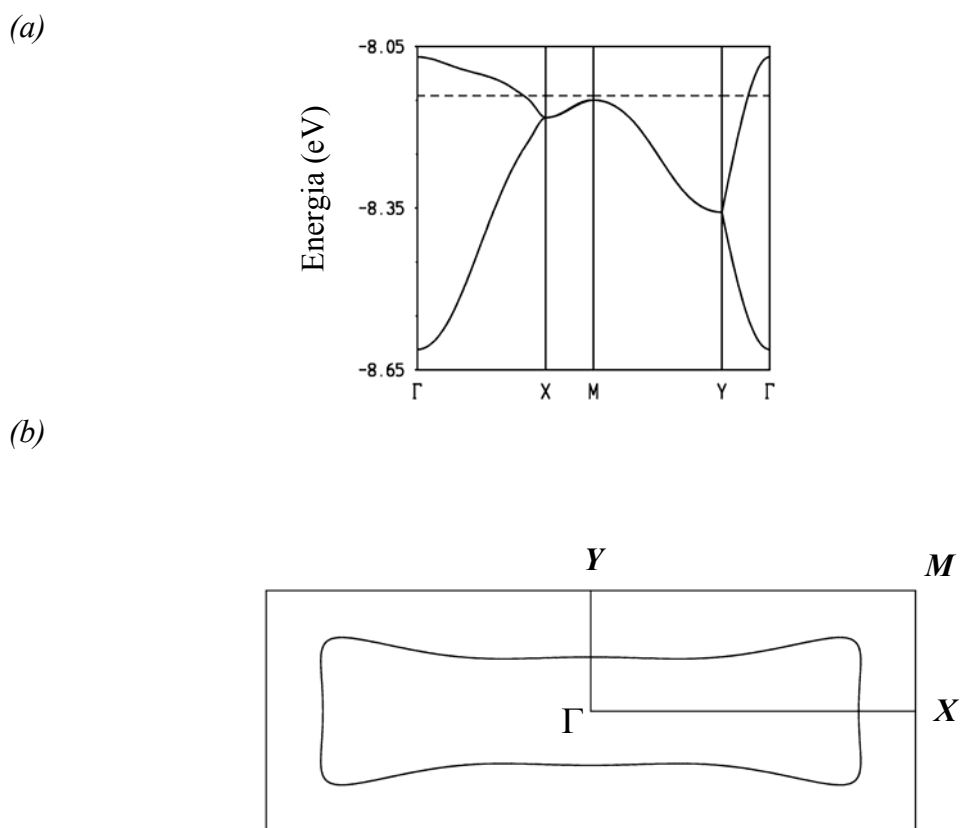


Figura 10. Estructura de bandes (a) i de Fermi (b) calculades per la sal $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$ **34a** assumint una distribució ordenada dels donadors. La línia discontinua de (a) és el nivell de Fermi assumint $\Gamma = (0, 0)$, $X = (a^*/2, 0)$, $Y = (0, b^*/2)$ i $M = (a^*/2, b^*/2)$.

En l'espectre d'EPR d'un monocristall de la sal **46a** s'observa un senyal amb un factor g i una amplada de línia en les tres direccions de: 2.0086 (64 G), 2.0060 (44 G), i 2.0022 (41 G). L'estudi de la dependència dels paràmetres d'EPR amb la temperatura concorda perfectament amb el seu caràcter conductor. Tal i com es veu a la *Figura 11*, l'amplada de línia disminueix amb la temperatura i la intensitat del senyal va augmentant progressivament en disminuir la temperatura, comportament típic d'un sistema amb electrons localitzats.

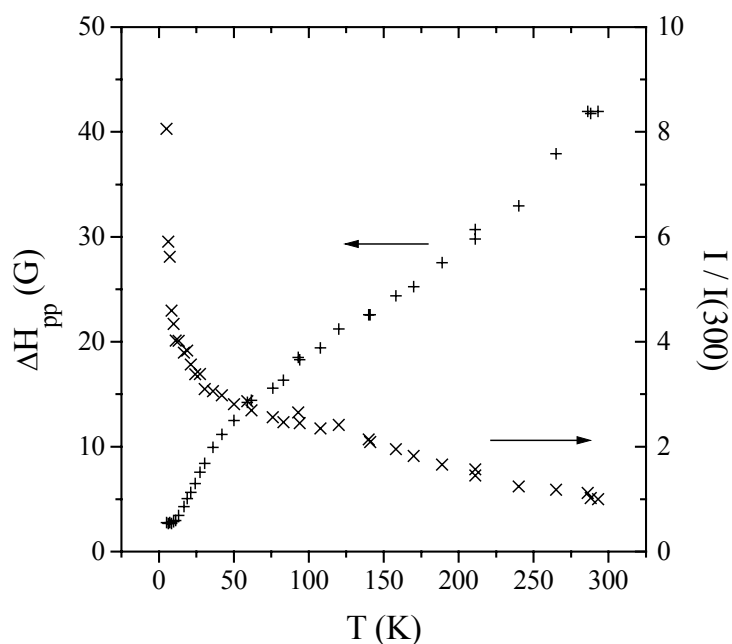
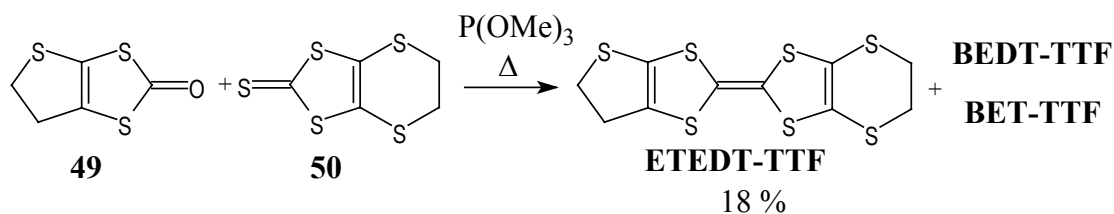


Figura 11. Variació dels paràmetres de EPR (amplada de línia i intensitat normalitzada) per la sal $[ETEDT-TTF](I_3)_{0.42}$.

4.2. OBTENCIÓ DEL DONADOR π -ELECTRÒNIC ETILÈTIO-ETILÈDITIO-TETRATIAFULVALÈ (ETEDT-TTF)

La síntesi d'aquest donador es va realitzar, seguint la metodologia posada a punt al nostre laboratori, mitjançant l'acoblament de la cetona **49**¹¹ i la 4,5-etilèditio-1,3-ditiol-2-tiona (**50**) amb $P(OMe)_3$ tal com es mostra a l'esquema següent:¹⁵



Esquema 4. Síntesi del donador ETEDT-TTF.

El producte final s'obté amb barreges dels corresponents donadors simètrics i cal aïllar-lo per cromatografia amb sílicagel.

4.3. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE BL FILMS BASATS EN NANOCRISTALLS DE LES SALS [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} (46a) I [ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})_{0.42} (48a)

Seguint la metodologia descrita anteriorment, es varen preparar BL films utilitzant ETEDT-TTF com a donador i solucions de I₂ i IBr com a dopants. Les condicions òptimes per tal d'obtenir films conductors es van trobar utilitzant solucions amb una concentració de 0.03 M d'agent oxidant en clorur de metilè i temps de tractament de les superfícies entre 1 i 3 minuts. D'aquesta forma, es varen preparar dues famílies de films, **46b** i **48b**, utilitzant I₂ i IBr respectivament.

L'espectre UV-Vis-NIR dels films **46b** i **48b** són molt similars als que es van obtenir pels cristalls de **46a** i **48a**, mostrant les bandes A i B a freqüències de 905 nm i, aproximadament, 3000 nm (*Figura 12*).

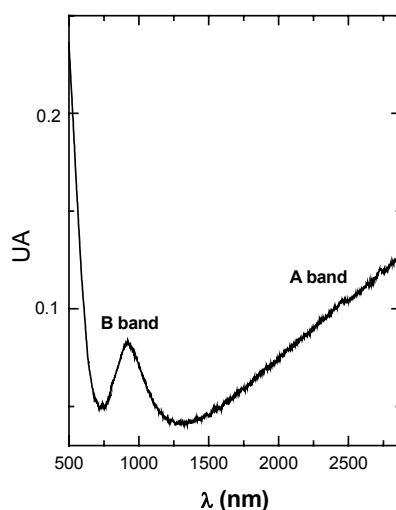


Figura 12. Espectre UV-Vis-NIR del film **48b**.

A la *Figura 13* es mostra l'espectre de Raman obtingut pel film **48b**, el qual conté tres bandes que corresponen a vibracions d'anions trihalur, I₃⁻ (105 cm⁻¹), I₂Br⁻ (125 cm⁻¹) i IBr₂⁻ (149 cm⁻¹), i els seus corresponents sobretons. Així, es pot veure que, contràriament als cristalls **48a**, els films contenen una proporció important dels contraions amb brom.

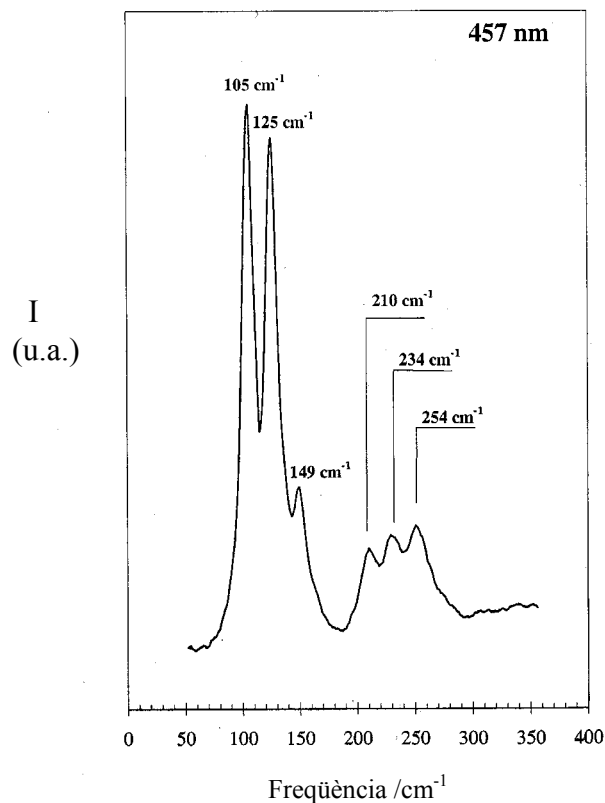


Figure 13. Espectre de Raman obtingut pel film **48b**.

La presència de tan sols les reflexions $(00l)$ en l'espectre de difracció de raigs X en pols dels film **46b** indica que els nanocristalls es troben orientats amb l'eix cristal·logràfic c^* perpendicular a la superfície del film i, conseqüentment les capes conductores dels nanocristalls són paral·leles a aquesta. Els valors mesurats de les distàncies interplanars d_{002} ens confirmen que els nanocristalls que formen la superfície conductora del film corresponen a la mateixa fase que els cristalls θ -[ETEDT-TTF](I₃)_{0.42}. [$d(002)$ =17.14 (1) Å]. Desafortunadament, per les mostres de films **48b** no es van obtenir espectres de difracció de raigs X prou bons com per poder determinar el tipus de nanocristalls que formen la superfície conductora degut a que la mostra descomponia en les condicions d'obtenció de l'espectre. Tot i així, els resultats d'EPR i les propietats elèctriques que es mostren a continuació donen prou evidència com per a poder afirmar que els nanocristalls dels films **48b** són de la mateixa fase θ que la dels films **46b**.

A la *Taula 6* es recullen els valors dels paràmetres d'EPR dels senyals obtinguts pels films **46b** i **48b**. Com es pot veure, el valor del factor g quan el camp magnètic aplicat és perpendicular al film és major que quan el camp és paral·lel a aquest, fet que confirma l'orientació dels nanocristalls en la superfície trobada per raigs X pel film **48b**. Com ja s'ha dit anteriorment, en els donadors de tipus TTF, quan el camp magnètic és perpendicular al pla de la molècula el factor g és mínim, mentre que quan és paral·lel al doble enllaç central és màxim. Per tant, es pot corroborar que l'eix central de molècules del donador ETEDT-TTF es troben perpendiculars a la superfície del film, és a dir, el pla ab dels nanocristalls és paral·lel a la superfície. El valor del factor g obtingut quan el camp magnètic és paral·lel al film és un promig dels valors que s'obtenen pel monocristall en les direccions en que g és mínim o d'un valor intermig. Això indica que els nanocristalls no tenen una orientació preferent del pla ab a la superfície, tal i com s'observa per SEM. Per altra banda, el fet que les amplades de línia dels dos films són tan similars ens proporciona una evidència més de que els nanocristalls d'ambdós films són isoestructurals.

Taula 6. Paràmetres d'EPR pels BL films basats en ETEDT-TTF.

Film	Camp paral·lel al film		Camp perpendicular al film	
	Factor g	Amplada de línia (G)	Factor g	Amplada de línia (G)
<i>via</i> ETEDT-TTF + I ₂ 46b	2.0047	42	2.0084	65
<i>via</i> ETEDT-TTF + IBr 48b	2.0047	42	2.0090	57

Les conductivitats a temperatura ambient dels films **46b** i **48b** són notablement altes per aquests tipus de materials (0.25 i $2.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivament). L'estudi de la resistència amb la temperatura en l'interval 295 - 120 K demostra el seu caràcter semiconductor (*Figura 14*). Per tant, s'ha assolit l'objectiu de traslladar les propietats de transport d'aquesta nova família de sals a una matriu polimèrica.

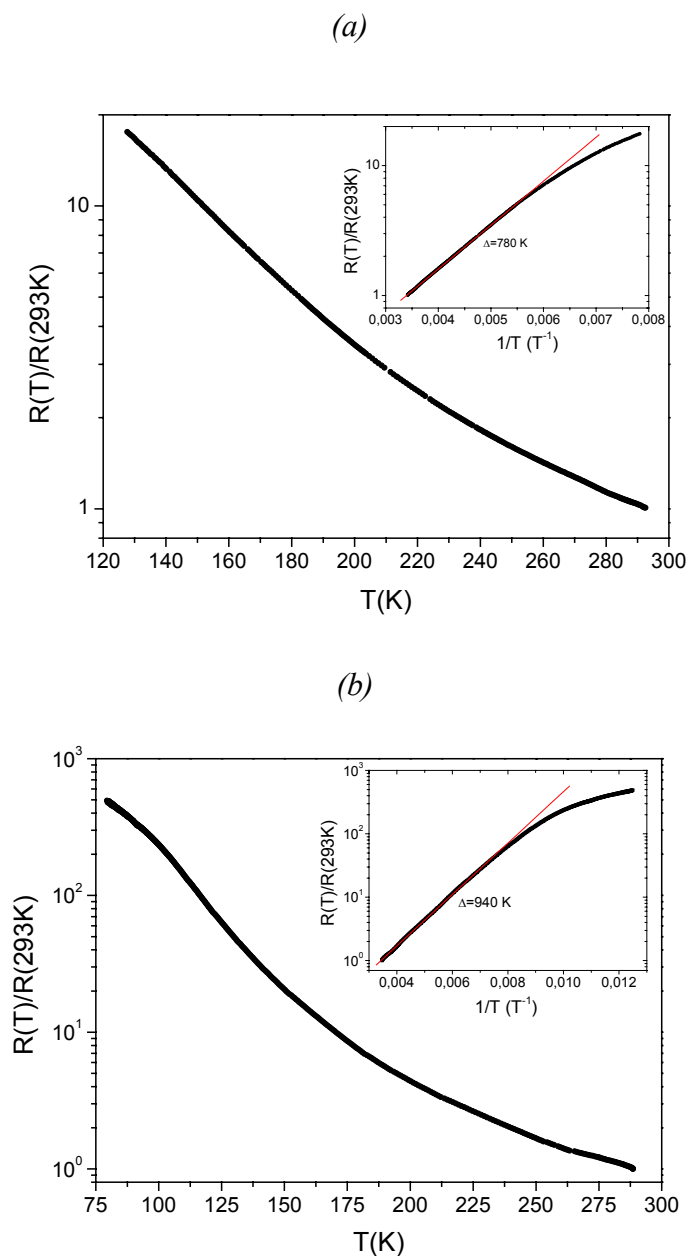


Figura 14. Dependència de la resistència normalitzada amb la temperatura pel film (a) 46b i (b) 48b.

Finalment, la textura dels films va ser estudiada per SEM. Les imatges enregistrades demostren que els nanocristalls estan orientats amb la seva cara més gran paral·lela a la superfície. També s'observa que la xarxa nanocristalina cobreix tota la superfície proporcionant bons contactes i permetent una bona conducció dels electrons al llarg d'ella (Figura 15).

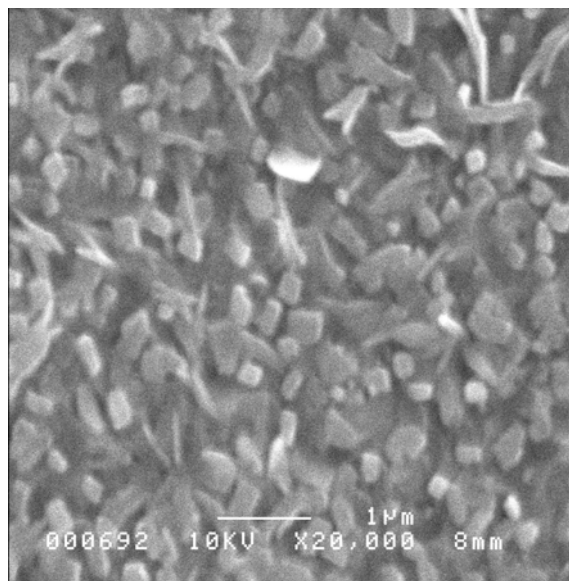


Figura 15. *Imatge de SEM pel film 48b.*

RESUM

1) La tècnica *Modified Reticulate Doping Technique* (MRDT) permet preparar films bicapa (*bi-layer*, BL), que són pel·lícules polimèriques amb una capa formada per nanocristalls d'un conductor orgànic. Aquesta tècnica permet obtenir films amb les mateixes propietats elèctriques que els cristalls dels material molecular orgànic preservant a la vegada les propietats del polímer com són flexibilitat, transparència i baixa densitat.

2) Prèviament al grup es va preparar i caracteritzar la sal θ -(BET-TTF)₂Br·3H₂O. Aquesta sal cristal·litza formant capes de donador al pla *bc* alternades per capes polimèriques d'anió al llarg d'*a*. L'estudi de les seves propietats elèctriques demostren el seu caràcter metàl·lic estable fins a 2-6 K. Per alguns cristalls es va observar, a més, una possible transició a superconductor a 0.5 K. D'altra banda, per escalfament entre 345-355 K s'observa una transició a una fase semiconductora.

3) La preparació de BL films utilitzant com a component base el metall orgànic θ -(BET-TTF)₂Br·3H₂O s'ha optimitzat variant el paràmetre F_{Br} ($F_{Br}=C_{Br/st}$). En les millors condicions s'han obtingut films metàl·lics fins a 4 K amb una alta conductivitat a temperatura ambient ($120 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Per difracció de raigs- X en pols s'ha comprovat que els nanocristalls que formen la superfície conductora són de la mateixa fase que els cristalls θ -(BET-TTF)₂Br·3H₂O i estan orientats amb el pla conductor *bc* paral·lel a la superfície. Aquests films també s'han caracteritzat i estudiat per NIR, EPR i SEM. El canvi de fase a altes temperatures també es produeix en els films, el que s'ha comprovat per EPR.

4) En les sals iòniques [ETEDT-TTF]I₃ i [ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y}) les molècules de donador cristal·litzen formant dímers molt forts, comportant-se així com aïllants. Tanmateix, també s'han obtingut les sals de valència mixta [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} i [ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})_{0.42} que cristal·litzen formant apilaments segregats de molècules de donador i d'acceptor alternadament al llarg de l'eix *c*. La sal [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} és semiconductora presentant una alta conductivitat a temperatura ambient ($24 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

5) S'ha aconseguit preparar amb èxit films polimèrics bicapa conductors en els que la capa conductora està formada per nanocristalls de [ETEDT-TTF](I₃)_{0.42} i [ETEDT-TTF](I_yBr_{3-y})_{0.42}. Aquests films han estat caracteritzats per espectroscòpia de Raman, NIR, EPR i raigs X en pols. Les propietats elèctriques revelen que són films semiconductors amb una conductivitat a temperatura ambient de 0.25 S·cm⁻¹ per la sal de iode i 2.5 S·cm⁻¹ per la sal de I_yBr_{3-y}.

- (1) Akamuto, H.; Inokuchi, H. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 810.
- (2) Yagubskii, E. B. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *230*, 139.
- (3) a) Laukhina, E. E.; Merzhanov, V. A.; Pesotskii, S. I.; Khomenko, A. G.; Yagubskii, E. B.; Ulanski, J.; Kryszewski, M.; Jeszka, J. K. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 797. b) Ulanski, J.; Kryszewski, M.; in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Bloor, D.; Brook, R. J.; Fleming, M. C.; Mahajan, S.; Cahn R. W. Eds. Pergamon, Oxford, **1994**, p. 2301. c) Laukhina, E.; Tkacheva, V.; Shibaeva, R.; Khasanov, S.; Rovira, C.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo, J.; Tracz, A.; Jeszka, J. K.; Sroczynska, A.; Wojciechowski, R.; Ulanski, J.; Laukhin, V. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1785. d) Jeszka, J. K.; Tracz, A. *Polymers Advanced Technologies* **1992**, *3*, 139. e) J. Ulanski, A. Tracz, J. K. Jeszka, E. Laukhina, A. Khomenko, P. Polanowski, D. Staerk and H.W. Helberg in *NATO ARW: Electrical and Related Properties of Organic Solids*, ed. R.W. Munn, B. Kuchta and A. Miniewich, Kluwer, Dordrecht, **1996**, p.241.
- (4) Laukhina, E. E.; Ulanski, J.; Khomenko, A. G.; Pesotskii, S. I.; Tkachev, V.; Atovmyan, L.; Yagubskii, E. B.; Rovira, C.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo J.; Laukhin, V. *J. Phys. I France* **1997**, *7*, 1665.
- (5) Horiuchi, S.; Yamochi, H.; Saito, G.; Jeszka, J. K.; Tracz, A.; Sroczyńska, A.; Ulanski, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *296*, 365.
- (6) P.W. Atkins, *Physical chemistry*, Oxford University Press, **1978**.
- (7) a) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Kaufman, F. B. *Solid State Commun.* **1975**, *17*, 1369. b) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufmann, F. B.; Seiden, P. E. *Phys. Rev.B* **1979**, *19*, 730.
- (8) Wojciechowski, R.; Ulanski, J.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Laukhina, E.; Tkacheva, V. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7634. b) Sugai S.; Saito, G. *Solid State Comm.* **1986**, *58*, 759.
- (9) Laukhina, E.; Ribera, E.; Vidal-Gancedo, J.; Khasanov, S.; Zorina, L.; Shibaeva, R.; Canadell, E.; Laukhin, V.; Honold, M.; Nam, M.-S.; Singleton, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *Adv. Materials* **2000**
- (10) a) Kobayashi, H.; Kato, R.; Kobayashi, A.; Nishio, I.; Kajita, K.; Sasaki, W. *Chem. Lett.* **1986**, *789*, 833. b) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. *Organic Superconductors*

(Including Fullerenes). *Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1992**. c) Shibaeva, R. P.; Kasanov, S. S.; Narymbetov, B. Z.; Zorina, L. V.; Rozenberg, L. P.; Bazhenov, A. V.; Kushch, N. D.; Yagubskii, E. B.; Rovira, M. C.; Canadell, E. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1151-1156.

(11) Pérez-Benítez, A.; Tarrés, J.; Ribera, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *Synthesis* **1999**, *4*, 577.

(12) a) Wudl, F., Yamochi, H., Suzuki, T., Isotalo, H., Fite, C., Kasmai, H., Liou, K., Srdanov G., Coppens, P., Maly, K., Frost-Yensen, A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2461. b) Petrichek, V., Maly, K., Coppens, P., Bu, X., Cisarova, I., Frost-Yensen, A. *Acta Cryst. Sec. A*, **1991**, *47*, 210.

(13) a) Mori, T., Mori, H.; Tanaka, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999** *72*, 179. b) Mori, H.; Sakurai, N.; Tanaka, S.; Moriyama, H.; Mori, T.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2984.

(14) Laukhin, V.; Ribera, E.; Rovira, C.; Veciana, J.; Gener, M.; Canadell, E.; Togonidze, T.; Khasanov, S. S.; Shibaeva, R.; Biberacher, W., Andres, K.; Kartsovnik, M. V., *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1772.

(15) Ribera, E.; Veciana, J.; Molins, E.; Mata, I.; Wurst, K.; Rovira, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2867.

CONCLUSIONS

En aquest treball s'han assolit satisfactòriament els objectius proposats inicialment sobre: i) estudi de sistemes tipus tríada formats per C_{60} i derivats del tetratriafulvalè. ii) obtenció i estudi de compostos moleculars derivats de donadors tipus TTF que presenten interessants propietats elèctriques i magnètiques. iii) preparació de films polimèrics bicapa formats per una capa d'un conductor orgànic amb interessants propietats elèctriques.

Com a conclusions globals del treball presentat en aquesta memòria podem dir que:

1) Per HPLC s'han pogut separar quatre dels isòmers majoritaris d'una tríada formada per una molècula de C_{60} i dues d'un derivat de TTF. Els estudis d'EPR dels cations-radicals derivats són idèntics per tots els isòmers i quan es té l'espècie de valència mixta no s'observa en cap cas en les condicions assajades transferència electrònica entre els dos TTF's a través dels diferents fragments de C_{60} . D'altra banda, tant els càlculs semi-empírics com els estudis d'EPR dels anions-radicals derivats posen de manifest que la densitat de spin difereix en els diferents isòmers estudiats. Aquesta metodologia pot ser útil per la caracterització i el disseny de noves tríades que puguin presentar transferències intramoleculares mediades pel fullerè.

2) En l'estudi de SIR's utilitzant anions del tipus $[Cr(NCS)_4(N\text{-donador})_2]^{n-}$ que poden presentar interaccions de tipus $S\cdots S$ i/o interaccions $\pi-\pi$, s'ha demostrat que aquest segon tipus d'interaccions és el responsable de que pugui haver ordenament magnètic de llarg abast en aquest tipus de sals.

3) Basant-nos amb la sal $(DT\text{-}TTF)_2Au(mnt)_2$ que constituï la primera escala de spin orgànica i amb l'objectiu d'obtenir noves escales de spin moleculars, es van sintetitzar i caracteritzar noves SIR utilitzant dues estratègies diferents: i) modificar el donador tetratriafulvalènic; ii) modificar el complex aniònic. S'ha vist que l'estratègia d'utilitzar el mateix donador aromàtic DT-TTF i diferents anions dona resultats més satisfactoris i pot donar lloc a compostos que també presenten escales de spin.

4) S'ha demostrat que la tècnica *Modified Reticulate Doping Technique* (MRDT) permet preparar films bicapa (*bi-layer*, BL), que són pel·lícules polimèriques amb una capa formada per nanocristalls d'un conductor orgànic. D'aquesta manera, s'obtenen films amb potencials aplicacions tecnològiques ja que mostren les mateixes propietats elèctriques que els monocristalls del conductor orgànic preservant a la vegada les propietats del polímer com són flexibilitat, transparència i baixa densitat.

