

Capas primes de conductors orgànics moleculars

J. Caro,* A. Figueras,[†] J. Fraxedas[‡] i C. Rovira[§]
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)

Introducció

La preparació de materials en forma de capa prima obre una via alternativa a les convencionals, ja que les propietats dels compostos així obtinguts estan en una regió intermèdia entre les d'una superfície (material estrictament bidimensional) i les corresponents a un material massiu (material tridimensional).

Els materials obtinguts en forma de capa prima presenten un ampli ventall d'aplicacions tecnològiques, sobretot dins el camp de la microelectrònica.

Si bé l'electrònica basada en materials convencionals (com el silici) està encara lluny d'esgotar totes les seves possibilitats, es comença a albirar, a llarg termini, un competidor seriós en els materials orgànics moleculars. Les propietats elèctriques, magnètiques i òptiques que presenten alguns compostos moleculars els fan especialment interessants per a aplicacions tecnològiques. Dins d'aquests compostos, mereixen especial atenció els conductors orgànics que poden presentar un comportament elèctric metàl·lic, semiconductor o, fins i tot, superconductor. Les aplicacions creixents dels materials orgànics conductors al món de l'electrònica està generant el que alguns ja denominen *electrònica molecular o orgànica*, que està donant lloc a la creació dels primers dispositius electrònics amb aquests materials.

D'altra banda, els compostos moleculars orgànics conductors presenten certes característiques que propicien el seu ús per a aplicacions tecnològiques. Entre aquestes podem citar: reserves il·limitades de les matèries primeres que els constitueixen, materials poc contaminants i amb un escàs impacte ambiental, baixa densitat i generació calorífica i, per tant, miniaturització dels dispositius, biocompatibilitat, etc.

Bona part de l'aplicabilitat d'aquests materials a dispositius electrònics passa per la seva obtenció en forma de capa prima. Les propietats físiques, químiques i morfològiques de les capes orgàniques obtingudes són en ge-

neral molt sensibles a petits canvis en els paràmetres d'obtenció del dipòsit. És per això que, tant la tècnica de creixement escollida com el control dels paràmetres d'obtenció i el tipus de substrat, constitueixen factors determinants en la qualitat i en les propietats de les capes obtingudes.

L'objectiu d'aquest treball és acostar el lector a la problemàtica de la preparació i caracterització de capes primes de materials orgànics moleculars que gaudeixen d'un comportament elèctric semblant al d'un conductor convencional.

Fase preparativa

El substrat

Un material preparat en forma de capa prima ha de ser dipositat sobre un substrat al qual s'ha d'exigir un cert nombre de propietats. Entre aquestes podem citar: resistència mecànica i tèrmica (ja que molts dipòsits poden ser realitzats a temperatures molt elevades), noexistència de canvis de fase dins el rang de temperatures de treball, així com una bona coincidència estructural entre els paràmetres de xarxa i una gran semblança dels coeficients de dilatació tèrmica. En el cas que el substrat sigui un monocristall i que es compleixin les dues últimes condicions, es podrà aconseguir el que s'anomena un *creixement epitaxial*, és a dir, el creixement d'una capa d'un material monocristallí sobre un substrat també monocristallí.

En el present treball s'han fet servir substrats amorfs (vidre) i monocristallins (KCl(001)).

El material

Encara que la majoria de compostos orgànics tenen un comportament elèctric aïllant, el repte per a la preparació de materials orgànics conductors va ser llançat per H. H. McCoy i W. C. Moore el 1911. Existeixen dos tipus de materials orgànics que compleixen els requisits necessaris per esdevenir conductors: les sals de transferència de càrrega i els polímers conjugats. En el primer cas, la transferència parcial electrònica des d'una molècula donadora a una acceptadora dóna lloc a l'ocupació parcial de les bandes al nivell de Fermi i, per tant, a una conductivitat metàl·lica. En el segon cas, un polímer conjugat aïllant esdevé conductor mitjançant un procés d'oxidació o reducció parcial. De fet, quan el ma-

* **Jaume Caro** (Manresa, 1971) és llicenciat en Ciències Físiques i actualment realitza la seva tesi doctoral a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB).

[†] **Albert Figueras** (Barcelona, 1950) és doctor en Ciències Físiques i actualment és investigador de l'ICMAB.

[‡] **Jordi Fraxedas** (Tarragona, 1962) és doctor en Ciències Físiques i actualment és investigador contractat de l'ICMAB.

[§] **Concepció Rovira** (Vic, 1949) és doctora en Ciències Químiques i actualment és investigadora de l'ICMAB.

terial neutre s'oxida, es converteix en un compost iònic format per un catió polimèric i un contraió que correspon a la forma reduïda de l'agent oxidant.

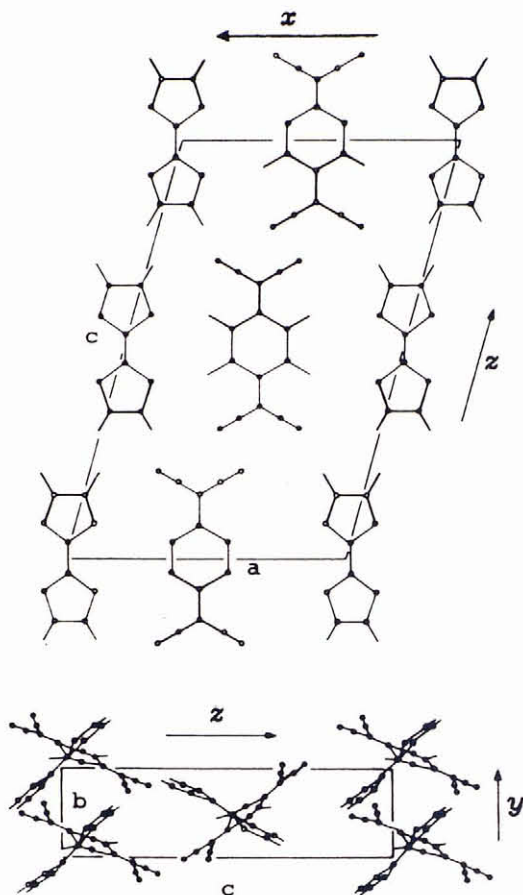


Figura 1: Visió dels plans ac i bc de l'estructura cristal·lina del TTF-TCNQ

El material que hem escollit per dipositar-lo en forma de capa prima és el TTF-TCNQ (TTF: *tetrathiafulvalè*, TCNQ: *7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimetà*) que constitueix el primer metall orgànic vertader i que fou sintetitzat el 1973 per Ferraris i els seus col·laboradors. Aquesta sal de transferència de càrrega (TTF donador, TCNQ acceptor) exhibeix una estructura cristal·lina formada per cadenes paral·leles separades de donadors i acceptors (figura 1) al llarg de l'eix cristal·logràfic \vec{b} . L'apilament de les molècules planes dona lloc al solapament dels orbitals π , que juntament amb una transferència parcial de 0,59 electrons del TTF al TCNQ origina la formació de bandes d'energia parcialment ocupades i, per tant, un comportament metàl·lic. El TTF-TCNQ és, tant des del punt de vista estructural com electrònic, un conductor unidimensional o quasiunidimensional, i presenta una conductivitat elèctrica fortament anisòtropa, sent un factor 500 superior al llarg de l'eix d'apilament de les molècules (eix \vec{b}) que a les altres direccions ($\sigma_b = 500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\sigma_a = 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Una característica comuna dels metalls fortament unidimensionals és que presenten transicions metall-aïllant a baixes temperatures. Aquestes transicions, conegudes com a *transicions de Peierls*, estan associades a distorsions estructurals de la xarxa cristal·lina a baixes temperatures. El TTF-TCNQ monocristallí presenta dues transicions a $T = 54 \text{ K}$ i $T = 38 \text{ K}$ que destrueixen successivament la conductivitat metàl·lica de les cadenes de TTF i TCNQ, respectivament.

La tècnica de dipòsit

Per a l'obtenció de capes primes de TTF-TCNQ es va dur a terme una nova tècnica de creixement derivada del CVD (*Chemical Vapor Deposition*) convencional: OCVD (*Organic Chemical Vapor Deposition*). A la figura 2 es mostra un esquema general d'aquesta tècnica. Com a materials de partida s'utilitzen TTF i TCNQ comercials en forma de pols. Ambdós precursors són coevaporats, des d'uns gresols d'acer, i transportats cap a una zona de barreja, i finalment al substrat, mitjançant un flux de gas portador (argó). La pressió total dins el reactor és mantinguda a 1 Torr.

L'estequiometria dels dipòsits fou controlada mitjançant la temperatura d'evaporació dels precursors. Es varen obtenir capes estequiomètriques amb temperatures d'evaporació de 57°C per al TTF i 120°C per al TCNQ.

En els nostres experiments, la temperatura del substrat, T_s , fou variada entre 70°C i 82°C . L'alta reactivitat química del TTF i del TCNQ evaporats suggereix que, a la zona de barreja, les unitats de creixement de TTF-TCNQ són ja preformades. La temperatura de la zona de barreja es mantingué a 170°C . La variació d'aquest paràmetre ens permeté controlar la nucleació tridimensional en fase vapor.

Resultats

Morfologia i estructura

A continuació presentem els resultats obtinguts sobre el creixement de capes primes sobre substrats de vidre i KCl(001)

En ambdós casos, els resultats obtinguts de l'anàlisi de difracció de raigs X indiquen que les capes creixen amb l'eix cristal·logràfic \vec{c} perpendicular al substrat. A la figura 3 es mostra el difractograma d'una capa obtinguda sobre vidre. L'aparició únicament de reflexions del tipus (001) indica que les capes han crescut amb l'eix cristal·logràfic \vec{c} perpendicular al pla del substrat.

Quant a la morfologia de les capes, hem de tenir en consideració el tipus de substrat i la temperatura de dipòsit, T_s .

Substrats de vidre

A la figura 4 es mostra la microfotografia obtinguda per microscòpia electrònica de rastreig (SEM) d'una capa

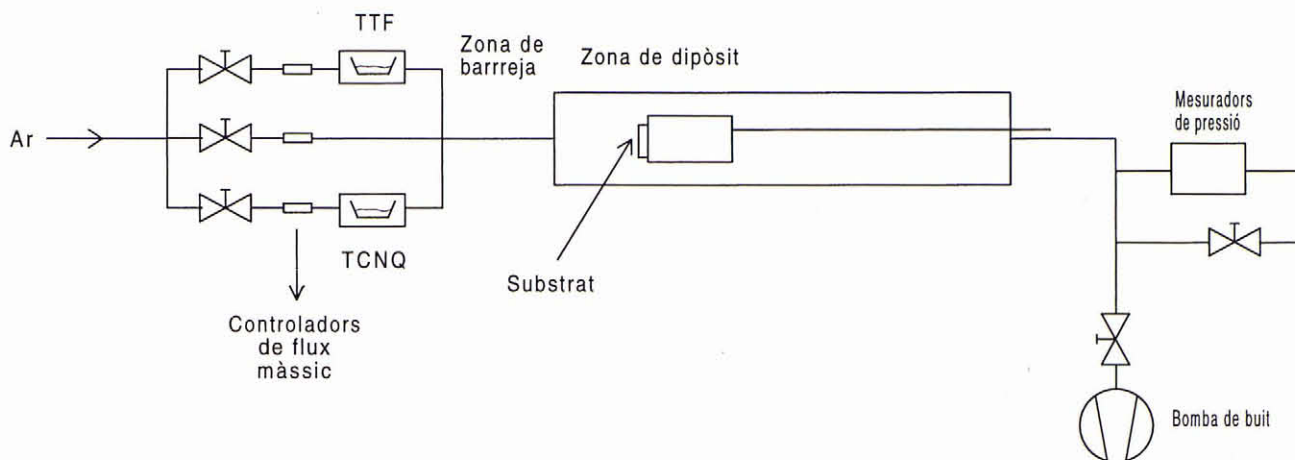


Figura 2: Esquema de l'equip d'OCVD

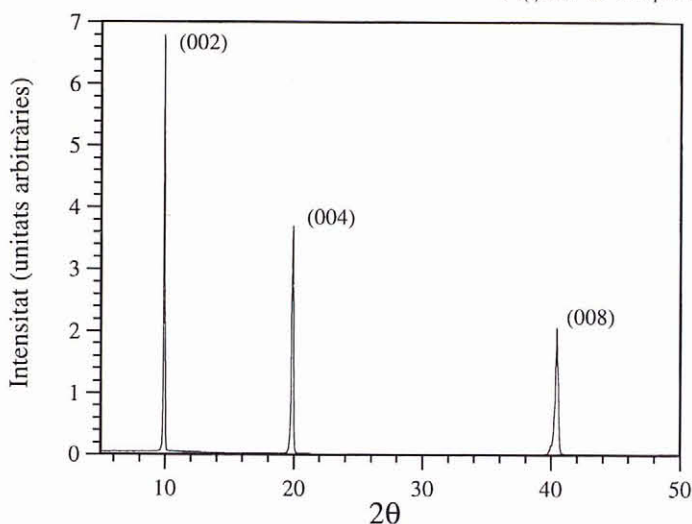


Figura 3: Espectre de difracció d'una capa de 4 nm de gruix obtinguda sobre vidre

de 3 μm de gruix obtinguda sobre vidre. La capa està formada per microcristalls rectangulars amb cares planes que es distribueixen a l'atzar sobre el pla del substrat. Observacions fetes amb microscòpia d'efecte túnel demostren que el costat llarg dels microcristalls es correspon a l'eix cristal·logràfic b , eix de conducció elèctrica i d'apilament de les molècules, i que el costat curt correspon a l'eix a .

Capas amb aquesta morfologia foren obtingudes a temperatures del substrat compreses entre 70 °C i 80 °C.

Substrats de KCl(001)

a) Temperatures del substrat compreses entre 70 °C i 78 °C.

A la figura 5 es mostra la imatge SEM d'una capa obtinguda sobre KCl(001) a temperatura del substrat de 75 °C. En aquest cas, els microcristalls no es distribueixen a l'atzar sinó que presenten una forta texturació seguint dues orientacions ortogonals que corresponen a les

direccions cristal·logràfiques $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$ del substrat, en una proporció aproximada del 50 % en cada direcció.
b) Temperatures del substrat compreses entre 78 °C i 82 °C.

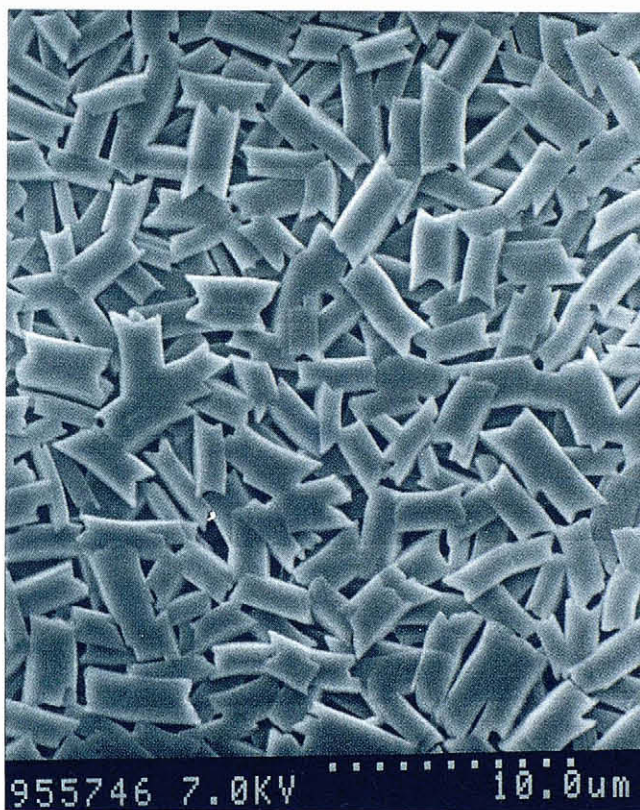


Figura 4: Imatge SEM de la superfície d'una capa obtinguda sobre vidre

A la microfotografia SEM de la figura 6 es mostra la morfologia de les capes obtingudes en aquest rang de temperatures del substrat. En aquest cas, apareix una

nova orientació dels microcristalls al llarg de les direccions $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$ del substrat. Cal dir que aquesta darrera orientació no havia estat observada mai fins ara.

Estudi per espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica (RPE) de la textura sobre el pla

L'anàlisi de les figures de pols realitzada sobre reflexions fora del pla és la manera habitual de realitzar estudis de textura mitjançant difracció de raigs X. Tot i així, descriurem a continuació una aproximació diferent a aquest problema, que ha estat realitzada per espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica (RPE) i que presenta l'avantatge de poder-se realitzar en un període de temps d'uns pocs minuts. L'objectiu d'aquest estudi és confirmar les observacions morfològiques quant a l'orientació dels microcristalls per a substrats de vidre i de KCl(001).

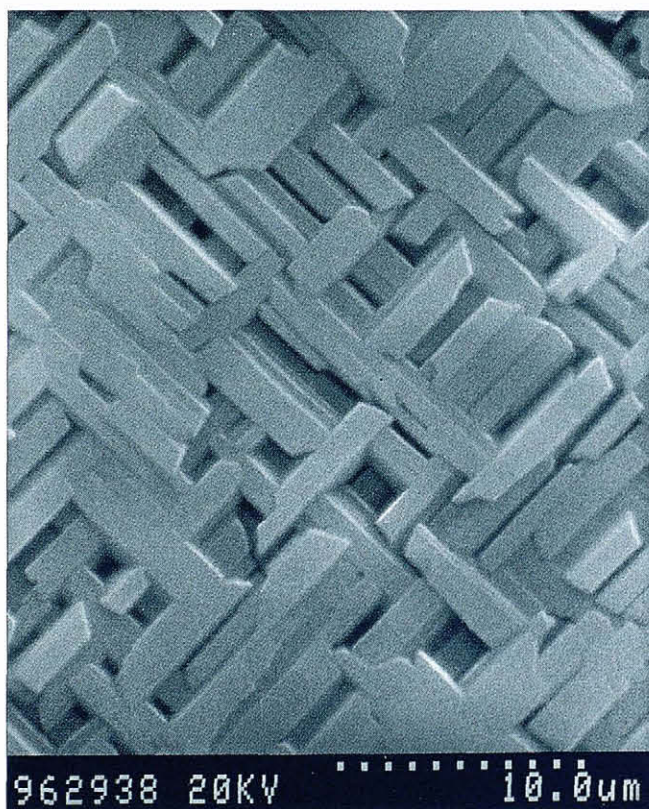


Figura 5: Imatge SEM d'una capa obtinguda sobre KCl(001) a $T_s = 75^\circ\text{C}$

Alguns paràmetres d'RPE, com ara la constant giro-magnètica (g) i l'amplada de línia (Γ), són anisòtrops. Això permet determinar l'orientació de les molècules de capa electrònica oberta dins d'un cristall. La comparació dels tres valors principals de g i de Γ per a les capes de TTF-TCNQ amb els del monocristall ens permetrà determinar l'orientació preferencial dels microcristalls a

les capes.

Als monocristalls de TTF-TCNQ el valor més petit del factor g (2,0026) i el valor de Γ (0,56 mT) corresponen a l'orientació de l'eix cristal·logràfic \vec{b} paral·lel al camp magnètic estàtic; quan el camp és paral·lel a l'eix \vec{a} , els valors són 2,0057 i 0,60 mT, mentre que quan és paral·lel a l'eix \vec{c} , els valors són més grans: 2,0076 i 0,65 mT.

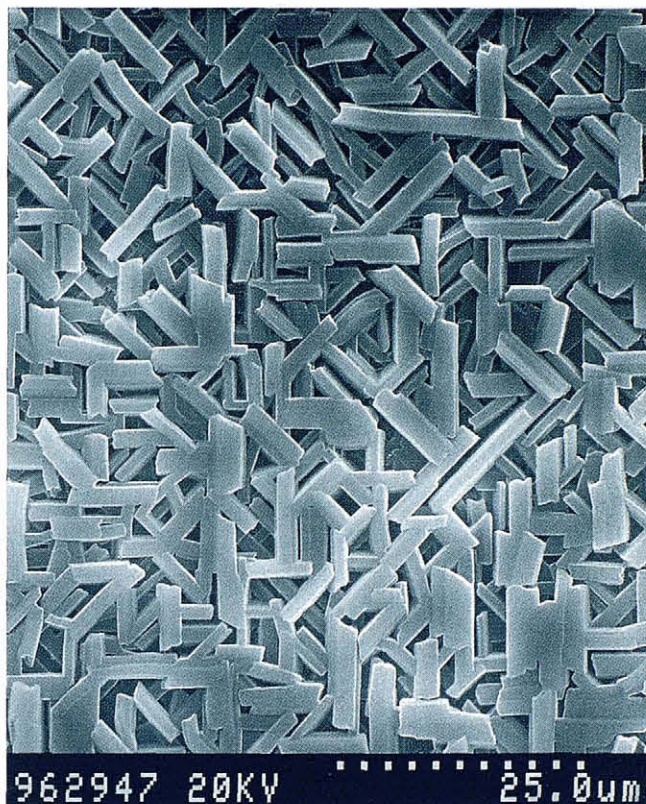


Figura 6: Imatge SEM d'una capa obtinguda sobre KCl(001) a $T_s = 80^\circ\text{C}$

Els valors de g i Γ obtinguts per a capes de TTF-TCNQ tant sobre vidre com sobre KCl(001), quan el camp magnètic és perpendicular al substrat, coincideixen amb els de l'eix \vec{c} del monocristall, cosa que indica que en ambdós casos els microcristalls creixen amb l'eix \vec{c} perpendicular al substrat tal com s'havia observat per difracció de raigs X. Tanmateix hi ha una diferència notable entre les capes crescudes sobre vidre i KCl (obtingudes a $T_s = 70^\circ - 78^\circ\text{C}$) quan s'estudia el comportament dels dos paràmetres d'RPE, g i Γ , amb el camp magnètic paral·lel al substrat. Així, quan es fa una rotació al voltant de l'eix \vec{c} a les capes sobre vidre, no s'observa cap variació ni en la posició ni en la forma del senyal, és a dir, aquest és igual per a qualsevol posició paral·lela al substrat del camp magnètic estàtic, cosa que indica que no s'ha produït cap texturació en el pla. Per contra, en el cas de les capes sobre KCl(001), en fer el

mateix estudi s'observa un senyal asimètric en totes les posicions del substrat paral·leles al camp magnètic excepte en la que correspon a 45° respecte de la direcció cristal·logràfica (110) del KCl. Tant a 0° com a 90° el senyal es pot desconvolucionar en dos senyals simètrics de la mateixa intensitat i amb valors de g i Γ coincidents amb els dels eixos \vec{a} i \vec{b} del monocristall. Aquest resultat indica que els microcristalls es troben texturats al llarg de les direccions (110) i $\langle -110 \rangle$ del substrat en una proporció aproximada del 50%, confirmant d'aquesta manera els resultats morfològics presentats anteriorment.

Mesures elèctriques

La conductivitat elèctrica de les capes fou estudiada mitjançant la tècnica de les quatre puntes. Els contactes consisteixen en quatre fils de platí de $20 \mu\text{m}$ de gruix adherits a la superfície mitjançant pintura de plata.

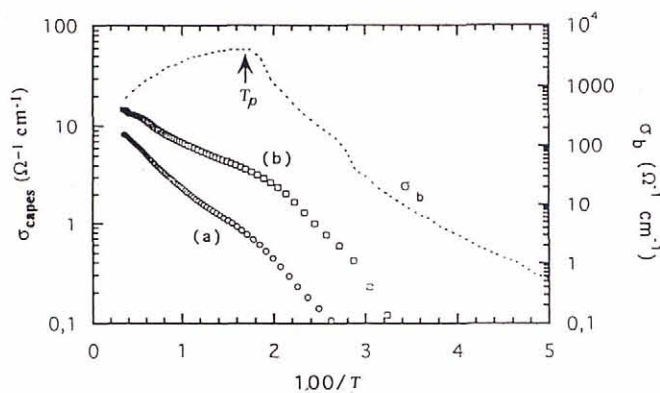


Figura 7: Variació de la conductivitat elèctrica en funció de la inversa de la temperatura per a una capa obtinguda sobre vidre (corba a) i sobre KCl(001) (corba b). La línia discontinua correspon a la conductivitat del monocristall al llarg de l'eix \vec{b}

Recordem que les capes creixen amb l'eix \vec{c} perpendicular al substrat i que, per tant, l'eix de conducció elèctrica del TTF-TCNQ, eix \vec{b} , està contingut en el pla paral·lel al substrat. Així, la conductivitat elèctrica de les capes serà la mitjana de les conductivitats al llarg dels eixos \vec{a} i \vec{b} . Ja que les capes obtingudes sobre KCl(001) són texturades i que, a més a més, els microcristalls presenten una millor connectivitat, la conductivitat serà més gran que en el cas de capes obtingudes sobre vidre.

A la figura 7 es representa la variació de la conductivitat elèctrica en funció de la inversa de la temperatura per a una capa obtinguda sobre vidre (corba a) i sobre KCl(001) (corba b). També es representa la variació de la conductivitat amb la temperatura al llarg de l'eix \vec{b} per al monocristall (eix dret de la gràfica, línia discontinua). Les capes presenten un comportament semiconductor al rang de temperatures estudiat (4,2 K-300 K) amb valors de la conductivitat a temperatura ambient de $\sigma = 10$

$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ i $\sigma = 15 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ per a capes obtingudes sobre vidre i KCl, respectivament. El comportament no metàl·lic de les capes és degut, molt probablement, a la contribució de les fronteres de gra. Podem observar que en disminuir la temperatura s'observa un decreixement abrupte de la conductivitat entre 55 K i 60 K associat a la primera transició de Peierls metall-aïllant, T_p , que manifesta el monocristall de TTF-TCNQ. Per a temperatures superiors a 60 K es troben energies efectives d'activació de 13 meV i 9 meV per a les capes sobre vidre i KCl, respectivament.

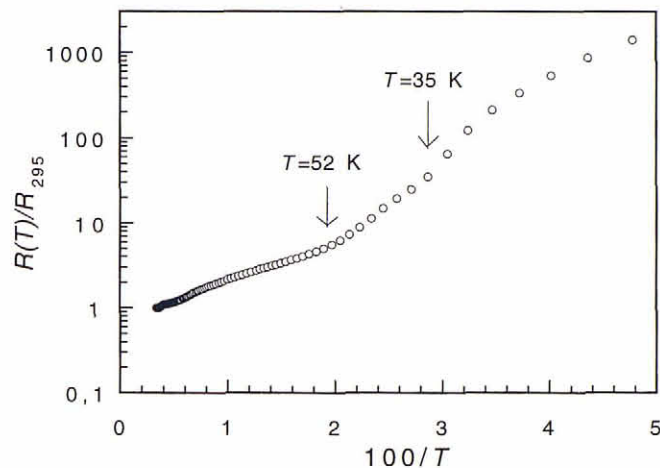


Figura 8: Resistència elèctrica en funció de la inversa de la temperatura per a una capa obtinguda sobre KCl(001)

A la figura 8 es representa la variació de la resistència elèctrica (normalitzada respecte del seu valor a temperatura ambient) en funció de la inversa de la temperatura per a la capa anterior obtinguda sobre KCl(001). En aquesta representació podem observar clarament dues transicions: una $T = 52 \text{ K}$, primera transició de Peierls, i una segona a $T = 35 \text{ K}$, segona transició de Peierls. El fet d'observar les dues transicions de Peierls confirma la bona qualitat cristal·lina de les capes obtingudes sobre substrats de KCl(001).

Interacció capa-substrat

Epitàxia de van der Waals

La possibilitat d'obtenir dipòsit d'un material sobre un substrat donat depèn, entre d'altres factors, del desajust entre els paràmetres de xarxa del substrat i el material que hi volem dipositar a sobre. Les interaccions que tenen lloc en la interfície capa-substrat determinaran les característiques morfològiques i estructurals de la capa finalment obtinguda.

En el cas de creixement de materials inorgànics sobre substrats inorgànics (figura 9(a)), on els enllaços són de tipus covalent, l'ajust entre ambdues xarxes esdevé una condició molt estricta de creixement, ja que la longitud i l'angle dels enllaços covalents no pot variar-se fàcilment.

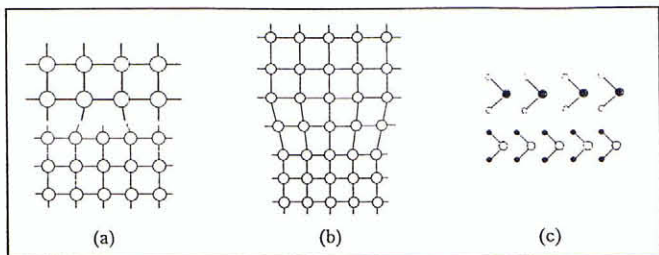


Figura 9: Interfície capa-substrat per a diferents tipus de materials

En el cas de substrats i capes inorgàniques d'hàlurs alcalins, la condició d'ajust de les xarxes no és tan crítica. El desajust entre els dos materials es va compensant a través d'unes capes d'uns quants nanòmetres de gruix on la constant de xarxa canvia gradualment des del substrat fins al material crescut (figura 9(b)).

A la figura 9(c) s'illustra el creixement de capes de materials moleculars sobre substrats laminars (MoS_2 , grafit,...). Les forces d'interacció en la interfície capa-substrat són molt febles, de tipus van der Waals, cosa que permet un desajust dels paràmetres de xarxa de fins a un 300%. En particular, quan el substrat utilitzat és un material amorf, com ara el vidre, no existeix cap restricció de tipus estructural. El creixement epitaxial de materials moleculars sobre aquests tipus de substrats s'anomena *epitàxia de van der Waals*.

Model d'interacció capa-substrat. Textura de les capes obtingudes sobre KCl(001)

Presentem a continuació un model de càlcul de l'energia d'interacció capa-substrat que ens permeti predir les direccions de texturació obtingudes experimentalment sobre substrats de KCl(001). Cal dir que aquest model no té en consideració la dependència amb la temperatura.

L'energia d'interacció, E_{int} , entre la capa de TTF-TCNQ i el substrat de KCl(001) ha estat calculada sota la premissa que la primera monocapa orientada en la direcció de \vec{c} és la principal responsable de la interacció i que determina, per tant, la texturació dels microcristalls durant el creixement. En aquest model hem considerat que l'energia d'interacció capa-substrat és el sumatori de l'energia d'interacció entre tots els parells d'àtoms del substrat i la capa, respectivament. En aquest càlcul s'ha considerat la contribució de dos termes d'energia:

$$E_{\text{int}} = \sum_{i \in \text{TTF-TCNQ}} \sum_{j \in \text{KCl}} (E_{\text{vdW}})_{ij} + (E_{\text{elec}})_{ij} \quad (1)$$

El primer terme, E_{vdW} , correspon a l'energia d'interacció de les forces de van der Waals i que hem caracteritzat

mitjançant un potencial de Lennard-Jones (12-6):

$$(E_{\text{vdW}})_{ij} = (D_0)_{ij} \left[\left(\frac{(R_0)_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{(R_0)_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right],$$

on R_{ij} és la distància entre l'àtom i i el j . Els paràmetres $(D_0)_{ij}$ i $(R_0)_{ij}$ són les constants de van der Waals per a un parell d'àtoms i i j , respectivament. Aquest terme d'energia inclou una part repulsiva que varia segons $(1/R_{ij})^{12}$ deguda al solapament dels orbitals i al principi d'exclusió de Pauli, i una part atractiva amb dependència $(1/R_{ij})^6$ que té el seu origen en la interacció dels dipòls elèctrics instantanis formats o induïts entre dos àtoms.

El segon terme de l'expressió (1), E_{elec} , té en consideració l'energia d'interacció electrostàtica entre els cations K^+ i anions Cl^- del substrat i les càrregues dels àtoms de les molècules de TTF i TCNQ:

$$(E_{\text{elec}})_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i Q_j}{R_{ij}},$$

on Q_i i Q_j són les càrregues dels àtoms i i j , respectivament.

Per a la realització dels càlculs necessitem conèixer els paràmetres $(D_0)_{ij}$, $(R_0)_{ij}$ i la distribució de càrregues del TTF-TCNQ.

Els paràmetres de van der Waals corresponents a l'interacció entre un àtom i i un àtom j : $(D_0)_{ij}$ i $(R_0)_{ij}$ es troben a partir dels paràmetres D_0 i R_0 de l'àtom i i del j : $(D_0)_{ii}$, $(D_0)_{jj}$, $(R_0)_{ii}$ i $(R_0)_{jj}$, utilitzant la mitjana geomètrica:

$$(D_0)_{ij} = \{(D_0)_{ii}(D_0)_{jj}\}^{1/2}$$

$$(R_0)_{ij} = \{(R_0)_{ii}(R_0)_{jj}\}^{1/2}.$$

La distribució de càrregues del TTF-TCNQ utilitzada en aquest treball fou calculada per E. B. Starikov mitjançant l'aproximació de Hartree-Fock per a un cristall tridimensional de TTF-TCNQ. A la figura 10 i a la taula es mostra la distribució electrònica per a les molècules de TTF i TCNQ.

Àtom	Càrrega
N(1)	-0,24
C(4)	0,09
C(6)	-0,04
C(7)	0,05
C(8)	-0,05
H(8)	0,05
H(1)	0,10
C(1)	-0,19
S(1)	0,37
C(3)	-0,29

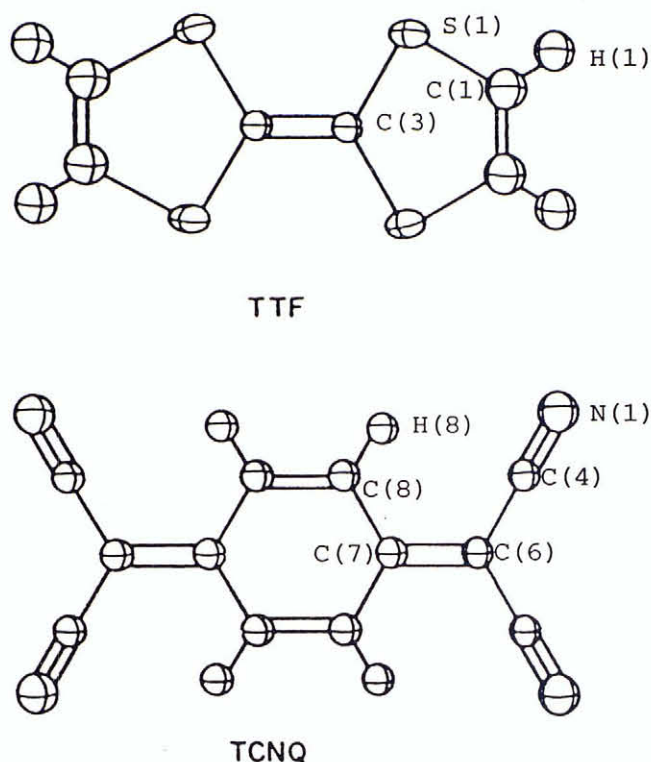


Figura 10: Molècules de TTF i TCNQ

Amb els paràmetres anteriorment descrits ja es pot avaluar l'energia d'interacció capa-substrat a partir de l'expressió (1). L'avaluació numèrica comporta un gran nombre de càlculs que necessàriament obliguen a l'ús d'una computadora suficientment potent per disposar de temps de càlcul raonables. El programa de càlcul fou realitzat en llenguatge FORTRAN i executat a un servidor VMS Alpha 3000 de Digital.

Per a la realització dels càlculs es va considerar un substrat de KCl(001) de forma circular de 200 Å de radi amb l'objectiu d'evitar possibles efectes de contorn. A més a més, per garantir la neutralitat elèctrica es va considerar un substrat format per dues monocapes d'àtoms.

Per al TTF-TCNQ es va escollir una monocapa orientada en la direcció de \vec{c} formada per 40 molècules de TTF i 40 de TCNQ, disposades d'acord amb la seva estructura cristal·logràfica.

A la figura 11 es representa esquemàticament la disposició de la monocapa orientada en la direcció de \vec{c} de TTF-TCNQ centrada sobre el substrat de KCl(001) a una alçada h . Es defineix φ com l'angle format entre la direcció $\langle 110 \rangle$ del substrat i l'eix cristal·logràfic \vec{a} de la monocapa de TTF-TCNQ. Per a cada angle de rotació, de $\varphi = 0^\circ$ a $\varphi = 90^\circ$ en passos d' 1° , es va avaluar l'expressió (1) efectuant escombratges en l'alçada h (en passos de 0,1 Å) i desplaçaments de 0,1 Å al llarg de les direccions x i y . D'aquesta manera s'avalua per a cada angle de rotació el mínim absolut de l'energia d'inte-

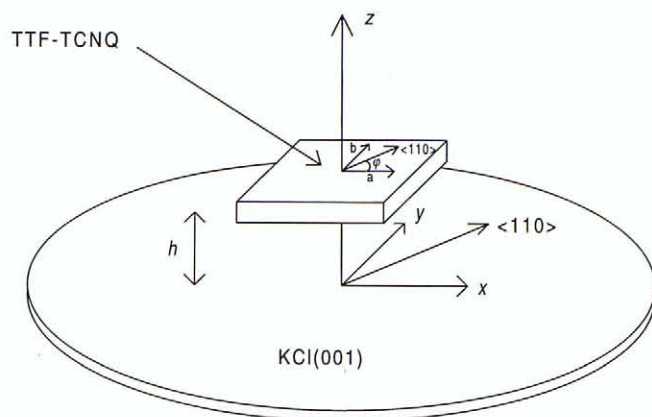


Figura 11: Esquema de la disposició de la monocapa de TTF-TCNQ i el substrat de KCl(001)

racció monocapa-substrat a fi d'obtenir les orientacions de texturació energèticament més favorables. A la figura 12 es mostra la disposició molecular de la monocapa orientada en la direcció de \vec{c} de TTF-TCNQ sobre el pla del substrat per a $\varphi = 0^\circ$.

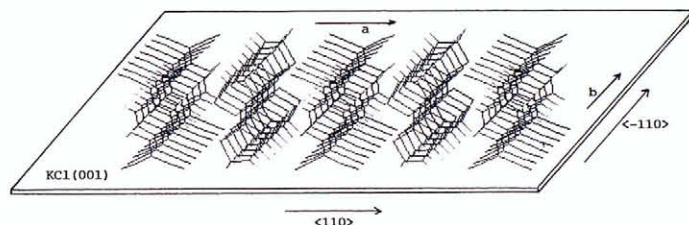


Figura 12: Disposició molecular de la monocapa de TTF-TCNQ sobre el substrat per a $\varphi = 0^\circ$

Validesa del model proposat

Es van dur a terme diverses comprovacions per tal de ratificar la validesa del model de càlcul proposat:

1) L'addició d'una segona monocapa de TTF-TCNQ incrementa en un 1,5% l'energia d'interacció total. L'addició d'una tercera monocapa suposa un augment de tan sols un 0,2% de l'energia, cosa que indica que la validesa del model està limitada, bàsicament, a la interacció entre la primera monocapa orientada en la direcció de \vec{c} i el substrat.

2) Un increment del diàmetre del substrat té una influència negligible en l'energia total d'interacció (menys del $10^{-3}\%$).

3) Un augment del nombre de monocapes que formen el substrat comporta una petita variació en l'energia d'interacció. Per exemple, per a un substrat de KCl format per 4 monocapes amb un diàmetre de 400 Å l'energia canvia en un 4%, però es manté la mateixa variació amb φ de l'energia total d'interacció.

Dels resultats anteriors es conclou que les condicions de càlcul emprades respecte del nombre de monocapes de TTF-TCNQ i de KCl(001) i el radi del substrat són les òptimes per a les conclusions que se'n deriven.

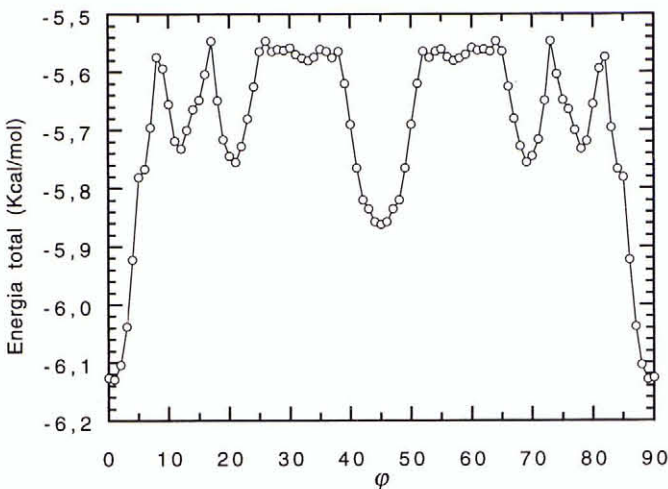


Figura 13: Variació de l'energia d'interacció (per molècula de TTF-TCNQ) amb l'angle de rotació φ

Resultats

A la figura 13 es mostra l'energia (minimitzada) d'interacció monocapa-substrat, per molècula de TTF-TCNQ, en funció de l'angle de rotació. Com pot observar-se, els mínims es troben a $\varphi = 0^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$, és a dir, quan l'eix \vec{a} o \vec{b} són paral·lels a les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$ del substrat, i es troben per a una alçada $h = 3 \text{ \AA}$ entre la monocapa i el substrat. A causa de la simetria cúbica del KCl la corba és simètrica respecte a 45° i els mínims tenen el mateix valor a $\varphi = 0^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$, és a dir, els microcristalls es disposaran amb la mateixa probabilitat al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$ del substrat, resultat que coincideix amb els obtinguts experimentalment. D'altra banda, observem que a $\varphi = 45^\circ$ apareix un mínim local a l'energia que es correspondria amb la segona orientació trobada a les capes crescudes a temperatures del substrat compreses entre 78°C i 82°C . A aquestes temperatures del substrat, el mínim local d'energia trobat a $\varphi = 45^\circ$ suposaria una orientació metaestable dels microcristalls alineats al llarg de les direccions $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$ del substrat, que coexistiria amb els microcristalls alineats al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$.

A la figura 14 es mostra la part contributiva de l'energia de van der Waals i la corresponent a l'energia electrostàtica. Com pot observar-se, la contribució majoritària a l'energia total és deguda a les forces de van der Waals, mentre que les forces electrostàtiques contribueixen de forma minoritària. És, però, la contribució electrostàtica la que modula la variació de l'energia amb

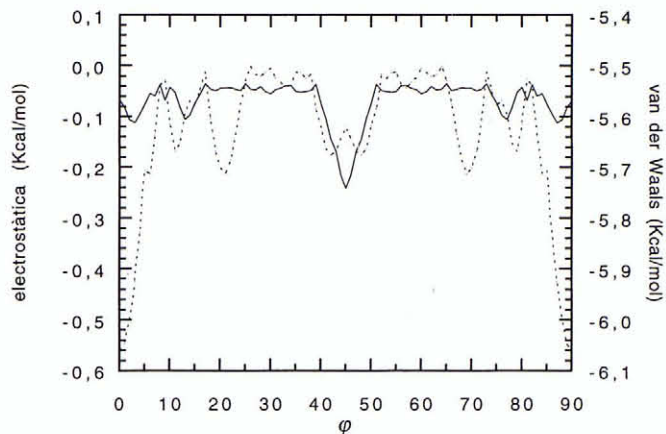


Figura 14: Variació amb φ de les contribucions de van der Waals i electrostàtica a l'energia d'interacció

φ , presentant els mínims a $\varphi = 0^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$, mentre que la contribució de van der Waals presenta un marcat mínim a $\varphi = 45^\circ$. Pot concloure's, per tant, que la interacció electrostàtica entre la capa i el substrat és la responsable de la texturació dels microcristalls al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$ del substrat, mentre que l'orientació metaestable al llarg de les direccions $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$, $\varphi = 45^\circ$, seria deguda al fet que, per a aquesta orientació, l'energia de van der Waals presenta un mínim molt accentuat.

Tot i que el marc d'aquest article no ens permet exposar l'estudi detallat de les texturacions anteriors, tot seguit assenyalarem les conclusions que hem extret de l'anàlisi exhaustiva de les contribucions de les diferents forces d'interacció (van der Waals i electrostàtiques) per molècula de TTF i TCNQ:

–La texturació al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$ dels microcristalls és deguda a la forta interacció electrostàtica de les molècules de TCNQ i, en concret, als àtoms de nitrogen.

–La texturació afegida al llarg de les direccions $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$ per a capes obtingudes a temperatures del substrat compreses entre 78°C i 82°C , és deguda, principalment, a la contribució de van der Waals de les molècules de TTF.

Origen físic de la textura més estable

A la figura 15 s'illustra gràficament l'origen físic de la texturació dels microcristalls al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$, orientació més estable. En aquesta figura es mostra la disposició molecular de la monocapa orientada en la direcció de \vec{c} de TTF-TCNQ (visió transversal) quan l'eix \vec{a} és paral·lel a la direcció $\langle 110 \rangle$ del substrat, és a dir, per a un angle de $\varphi = 0^\circ$. La distància entre els nitrògens d'una molècula de TCNQ és de $4,46 \text{ \AA}$, que coincideix perfectament amb la distància entre

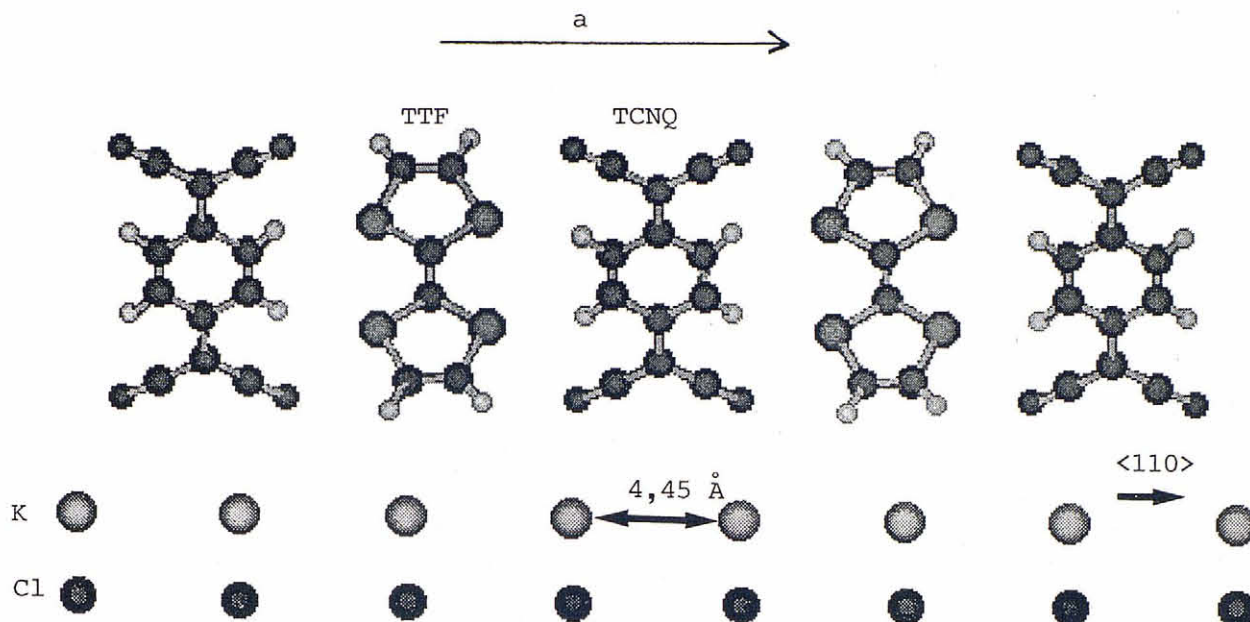


Figura 15: Visió transversal de les molècules de TTF i TCNQ sobre el substrat per a $\varphi = 0^\circ, 90^\circ$

els cations K^+ del substrat (4,45 Å). La forta interacció electrostàtica entre els nitrògens (amb una càrrega negativa de -0,24 electrons) i els cations K^+ , juntament amb la coincidència espacial, són els responsables de la texturació dels microcristalls al llarg de les direccions $\langle 110 \rangle$ i $\langle -110 \rangle$.

Substrats de vidre

En el cas de substrats de vidre, la manca d'ordre atòmic i estructural d'un substrat amorf comporta la inexistència de cap orientació privilegiada en la qual els microcristalls de TTF-TCNQ trobin una posició energèticament favorable. És per això que es distribueixen a l'atzar en totes les direccions sobre el pla del substrat.

El creixement de capes orgàniques de TTF-TCNQ sobre substrats de vidre és un clar exemple d'epitàxia de van der Waals, ja que les forces d'interacció capa-substrat que tenen lloc són essencialment de tipus van der Waals. En el KCl tenim també epitàxia de van der Waals, ja que la contribució majoritària a l'energia total d'interacció és deguda a les forces de van der Waals, mentre que la contribució minoritària és deguda a les forces electrostàtiques.

Conclusions

La idea que volíem transmetre al lector és que mitjançant una tècnica senzilla que ha estat emprada per primera vegada i que, a més a més, pot ser fàcilment transportable a produccions industrials, és possible preparar materials moleculars conductors d'alta qualitat en

forma de capa prima.

La preparació i caracterització de capes primes d'un material molecular orgànic conductor tal com el TTF-TCNQ, ha estat el cas paradigmàtic que hem descrit i que ens ha permès demostrar, d'una manera pràctica, el control que es pot aconseguir sobre l'estequiometria i el creixement preferencial de capes primes de materials moleculars. En el cas del TTF-TCNQ hem vist com les propietats de la capa es veuen afectades pel tipus de substrat emprat. Així, amb substrats de KCl(001) es produeix una texturació dels microcristalls que és molt sensible a petits canvis en la temperatura de dipòsit, T_s . Així mateix, s'ha desenvolupat un model molt simple de càlcul de l'energia d'interacció capa-substrat, basat en interaccions de tipus van der Waals i electrostàtiques, que ens ha permès predir i entendre els resultats experimentals obtinguts per a substrats monocristal·lins de KCl(001).

S'ha estudiat la textura de les capes mitjançant espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica. Els resultats obtinguts confirmen les observacions morfològiques de les capes.

Les mesures elèctriques de les capes ens han permès d'identificar la primera transició de Peierls. Sobre substrats de KCl(001) s'ha observat, a més a més, la segona transició de Peierls, resultat que confirma la bona qualitat de les capes obtingudes.

La preparació en forma de capa prima de materials orgànics aïllants, semiconductors, conductors i supercon-

ductors obre la possibilitat de començar una nova etapa dins de l'electrònica que estaria fonamentada en aquests tipus de materials. El concepte de control de la microestructura en el cas de materials inorgànics ha estat una idea molt fecunda que ha donat lloc a grans desenvolupaments tecnològics en la preparació d'aliatges metàl·lics i materials ceràmics o semiconductors. La transposició d'aquest concepte als materials orgànics està donant

lloc, ara mateix, a nous materials obtinguts sota la forma de superxarxes. Aquests materials exhibeixen propietats elèctriques i òptiques que no poden ser observades en materials isotròpics convencionals. En conseqüència, tot fa pensar que aquest camp de recerca és extremadament interessant, no solament per la ciència fonamental que s'hi pot fer sinó també pel desenvolupament tecnològic que en pot derivar.

Bibliografia

- McCOY, H. H. i MOORE, W. C., Organic amalgams: substances with metallic properties composed in part of non-metallic elements, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 273-292 (1911).
- FERRARIS, J., COWAN, D. O., WALATKA, V. i PERLSTEIN, J. H., Electron transfer in new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948-949 (1973).
- PEIERLS, R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press (1955).
- KOMA, A., Molecular beam epitaxial growth of organic thin films, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **30**, 129-152 (1995).
- RAPPÉ, A. K., CASEWIT, C. J., COLWELL, K. S., GODDARD, W. A. i SKIFF, W. M., UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10.024-10.035 (1992).
- STARIKOV, E. B., A crystal-orbital calculation of three-dimensional crystal of TTF-TCNQ, *Solid State Communications*, **91**, 45-47 (1994).
- YASE, K., OKUMURA, O., KOBAYASHI, T. i UYEDA, N., Epitaxial growth of highly conductive charge transfer complex from vapor phase TTF-TCNQ, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **62**, 242-250 (1984).
- TOMKIEWICZ, Y., ENGLER, E. M., KUPTSIS, J. D., SCHAD, R. G. i PATEL, V.V., *The physics and chemistry of low dimensional solids*, Ed. L. ALCACER, Dordrecht Reidel Publishing Company (1980).
- SCOTT, J. C., *Highly conducting quasi-one-dimensional organic crystals*, Ed. E. CONWELL, Academic Press Inc. (1988).