



RESONANCE RAMAN ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ TCNQ.

Ε.Ι.Καμίτσος

Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας. Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
Λεωφ. Βασ. Κωνσταντίνου 48, 116/35 Αθήνα.

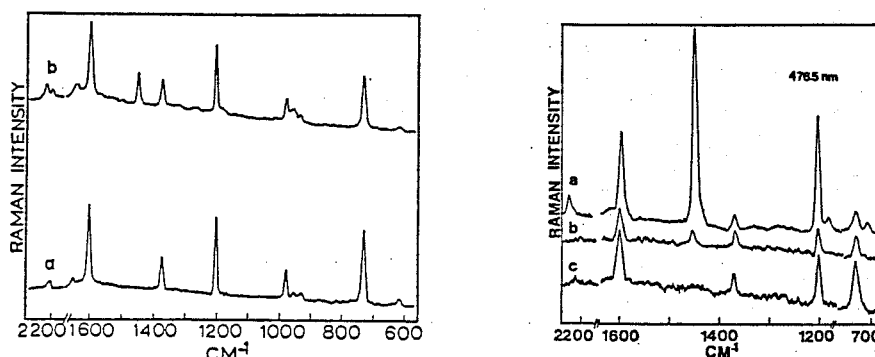
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεγάλη ποικιλία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι ενώσεις του TCNQ (tetracyanoquinodimethane) έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για οργανικούς ημιαγωγούς. Το TCNQ, ένας ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων ($A=2.8\text{eV}$), φτιάχνει μεγάλο αριθμό υλικών τόσο με ανόργανα όσο και με οργανικά κατιόντα. Χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι η σχεδόν παράλληλη τοποθέτηση των μορίων TCNQ, δημιουργώντας μονοδιάστατες "κολόνες". Τα σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου με Cu και Ag (CuTCNQ, AgTCNQ) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της μεταβολής της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (electrical switching) ή δέσμης laser (photoswitching). Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν υποψήφια υλικά για χρήσιμες τεχνολογικές εφαρμογές. Για την κατανόηση των φαινομένων αυτών η φασματοσκοπία laser Raman αποτελεί χρήσιμο εργαλείο.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Πολυκρυσταλλικά φιλμς του CuTCNQ ή AgTCNQ παρουσιάζουν αντιστρεπτή μεταβολή της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, με χρόνο μετάβασης στην υψηλότερης αγωγιμότητας κατάσταση περίπου 10 nsec και φαινόμενα μνήμης στην κατάσταση αυτή (1). Η κατανόηση του φαινομένου απαιτεί κατ'αρχήν κατανόηση των χημικών μεταβολών που γίνονται. Δεδομένου ότι οι ενώσεις του TCNQ παρουσιάζουν ισχυρή απορρόφηση στο ορατό και επιπλέον τα φάσματα Raman είναι ευαίσθητα στο φορτίο του TCNQ, αναμένεται ότι εφαρμογή της resonance Raman φασματοσκοπίας θα βοηθήσει στην ερμηνεία του φαινομένου.

CuTCNQ φιλμ παρασκευάστηκε με εμβαπτισμό καθαρού ελάσματος Cu σε διάλυμα TCNQ/CH₃CN. Το φιλμ του CuTCNQ επικαλύφθηκε στη συνέχεια με διαπερατό φιλμ Cr, με εξάχνωση υπο κενό. Το φάσμα Raman του συστήματος φαίνεται στην Εικ.1α, και είναι τυπικό resonance Raman φάσμα του ανιόντος



Εικ.1 Raman φάσματα CuTCNQ film διαμέσου ηλεκτροδίου Cr (α) και CuTCNQ film μετά την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (β). 476.5nm δέσμη Ar laser. Εικ.2 Φαινόμενα μνήμης σε CuTCNQ (α) φάσμα μετρημένο με 60mw/mm², (β) φάσμα μετά 8h, 10mw/mm² και (γ) μετά 10h από την μέτρηση του (α), 10mw/mm²

TCNQ⁻ (2). Επομένως η αρχική κατάσταση του φιλμ είναι Cu⁺TCNQ⁻. Οι παρατηρούμενες Raman κορυφές αποδίδονται σε τελείως συμμετρικές δονήσεις, Ag του TCNQ⁻, οι οποίες κερδίζουν ένταση λόγω του resonance Raman φαινομένου. Η μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής του TCNQ επηρεάζει κυρίως τη συχνότητα των δονήσεων $\nu_2=2205\text{cm}^{-1}$ (C≡N τάση δεσμού) και $\nu_4=1375\text{cm}^{-1}$ (C=C εκτός δακτυλίου). Ειδικά η ν_4 εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από το φορτίο του TCNQ (3). Οι δονήσεις $\nu_3=1600\text{cm}^{-1}$ (C=C δακτυλίου) και $\nu_5=1204\text{cm}^{-1}$ (C-H κάμψη) παρουσιάζουν ελάχιστη εξάρτηση από το φορτίο.

Μετά την μέτρηση του φάσματος 1α, εφαρμόζεται δυναμικό στο Cu/CuTCNQ/Cr σύστημα ($E=1.5 \times 10^4 \text{V/cm}$) και αφού παρατηρηθεί η απότομη αύξηση του διερχόμενου ρεύματος (electrical switching) μετράται απευθείας το φάσμα Raman (Εικ.1β). Δυο νέες ταινίες παρουσιάζονται στα 2223 και 1451 cm^{-1} , ενώ οι σχετικές εντάσεις των 1375, 980 και 734 cm^{-1} ταινιών παρουσιάζουν ελάττωση. Οι ταινίες στα 2223 και 1451 cm^{-1} οφείλονται στις ν_2 και ν_4 χαρακτηριστικές δονήσεις του ουδέτερου TCNQ (TCNQ⁰) (4), η παρουσία του οποίου εξηγεί και την υψηλότερη αγωγιμότητα στην νέα κατάσταση. Δημιουργείται δηλ. μια μικτού σθένους "κολόνα" όπου συνυπάρχουν TCNQ⁻ και TCNQ⁰. Κατ' αυτό τον τρόπο οι αποστικές δυνάμεις Coulomb ελαττώνονται σημαντικά μια και τα ηλεκτρόνια μπορούν τώρα να καταλαμβάνουν και τα κενά μοριακά τροχιακά του TCNQ⁰.

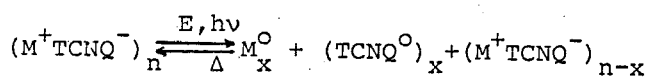
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER

Βασική προϋπόθεση για την μέτρηση των φασμάτων Raman του CuTCNQ και AgTCNQ είναι χρησιμοποίηση δέσμης laser ισχύος μικρότερης ενός ορισμένου ορίου. Όταν το όριο αυτό υπερβαίνεται παρατηρούνται φαινόμενα

παρόμοια με εκείνα της επίδρασης ηλεκτρικού πεδίου (5).

Η Εικ.2α δείχνει το φάσμα Raman CuTCNQ μετρημένο με 60 mw/mm^2 της 476.5 γραμμής, όπου φαίνεται η 1451cm^{-1} ταινία του TCNQ^0 , ενώ η αντίστοιχη $\nu_4=1325\text{cm}^{-1}$ ταινία του TCNQ^- είναι ελαττωμένης εντάσεως. Οι δονήσεις $\nu_{3,1}$ και ν_5 παρουσιάζονται και για το TCNQ^0 και το TCNQ^- περίπου στα 1600cm^{-1} και 1204cm^{-1} αντίστοιχα, και φυσικά δεν υφίστανται ελάττωση εντάσεως. Το φάσμα Raman μετρημένο μετά 8h και ισχύ 10mw/mm^2 (Εικ.2b) παρουσιάζει ελάττωση της εντάσεως της 1451cm^{-1} ταινίας. Μετά παρέλευση 2h επιπλέον η ταινία αυτή (άρα και το TCNQ^0) έχουν τελείως εξαφανιστεί (Εικ.2c). Επομένως το σύστημα επανέρχεται στην αρχική κατάσταση (Cu^+TCNQ^-).

Το ηλεκτρικό πεδίο, όπως και οι δέσμες laser μπορούν να θεωρηθούν ότι προκαλούν μια οξειδοαναγωγή στην στερεά κατάσταση, που περιγράφεται ως εξής:

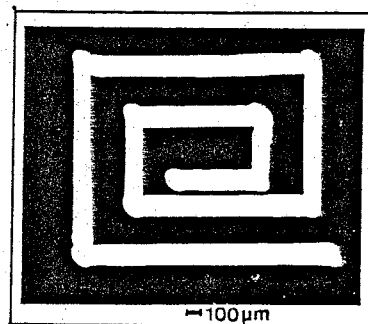


Η μετάβαση στην αρχική κατάσταση (M^+TCNQ^-) είναι βραδεία σε συνθήκη θερμοκρασία. Επιταχύνεται όμως με θέρμανση διευκολύνοντας την διάχυση και αντίδραση του μετάλλου με TCNQ^0 , προς σχηματισμό M^+TCNQ^- .

Χρήση υψηλότερης ισχύος δέσμης laser οδηγεί την ισορροπία τελείως προς τα δεξιά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μετάλλου (M^0) και TCNQ^0 . Μια τέτοια περίπτωση φαίνεται στην Εικ.3, όπου το TCNQ^0 έχει τελείως εξαχνωθεί, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται γραμμές αργύρου στις περιοχές που επέδρασε η δέσμη laser. Παρόμοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί και με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων.

BΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. Potember et al Appl. Phys. Lett. 34, 405 (1979)
2. R. Bozio et al, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 71, 1237 (1975)
3. E. Kamitsos, W. Risen, J. Chem. Phys. 79, 5808 (1983)
4. A. Girlando, C. Pecile, Spectrochim. Acta A 29, 1859 (1973)
5. E. Kamitsos, W. Risen, Sol. State Commun. 45, 165 (1983)



Εικ. 3 Επίδραση της 488nm δέσμης laser σε ένα $0.3\mu\text{m}$ AgTCNQ λεπτό φιλμ. Διάμετρος δέσμης: $120\mu\text{m}$, ένταση: 250mw