

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:54

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude par résonance magnétique de la dynamique des excitons dans un sel semi-conducteur du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ NH₄)

J. Alizon^a, G. Berthet^a, J. P. Blanc^a, J. Gallice^a & H. Robert^a

^a Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, 24, Avenue des Landais, B.P., 45-63170, Aubiere

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: J. Alizon, G. Berthet, J. P. Blanc, J. Gallice & H. Robert (1976): Etude par résonance magnétique de la dynamique des excitons dans un sel semi-conducteur du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ NH₄), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 245-249

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083663>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude par résonance magnétique de la dynamique des excitons dans un sel semi-conducteur du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ NH_4)

J. ALIZON, G. BERTHET, J. P. BLANC, J. GALLICE et H. ROBERT

*Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique, 24, Avenue des Landais, B.P.
45-63170 Aubiere*

Du fait de la complexité des sels du tétracyanoquinodiméthane les interprétations de mesures expérimentales sont très délicates (préparation des échantillons, anisotropies, modèles théoriques etc.). C'est pour cette raison que nous avons choisi un sel relativement simple mais peu conducteur le sel d'ammonium du TCNQ. Nous présentons des résultats de polarisation nucléaire dynamique et de relaxation nucléaire des protons. La deutériation sélective sur l'anion ou sur le cation s'est avérée indispensable et elle nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de relaxation.

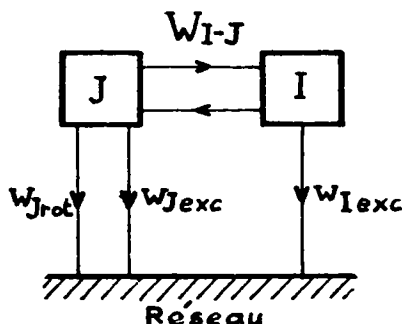
L'interprétation des résultats n'est faite qu'à température supérieure à celle de la transition de phase. Pour cela nous avons utilisé le modèle théorique le plus simple à notre connaissance, celui des excitons de Frenkel introduit par Soos vers les années 1966. Le choix du modèle est déterminé par les mesures de susceptibilité paramagnétique électronique.

Nous avons ainsi montré que:

- 1°) les excitons sont localisés sur les chaînes TCNQ.
- 2°) la dynamique des excitons est en accord avec le caractère unidimensionnel du système.

Nous avons étudié la relaxation nucléaire des protons du sel d'ammonium du TCNQ (TCNQ NH_4) et des deux sels deutériés soit sur le TCNQ ($\text{TCNQ D}_4\text{NH}_4$) soit sur l'ammonium (TCNQ ND_4).^{1,2} Ceci nous a conduit au schéma ci-dessous permettant d'interpréter correctement et simplement les

différents mécanismes de relaxation nucléaire.³ Nous noterons *I* les protons TCNQ et *J* les protons NH₄.



W_{I-J} : probabilité de transition entre les deux systèmes de protons (cross-relaxation)

$w_{I,Jexc}$: probabilité de transition provenant du couplage exciton-proton

w_{Jrot} : probabilité de transition provenant de la réorientation de l'ion ammonium.

$W_{I-J}^{-1} \sim 10^{-4}$ s; $w_{mini}^{-1} \sim 10^{-2}$ s.

Nous pouvons ainsi définir un temps de relaxation unique pour les protons *I* et *J*. Les résultats présentés concernent essentiellement les probabilités de transition $w_{I,Jexc}$ provenant de la modulation du couplage hyperfin excitons-protons, par le "mouvement" au sens le plus large (réorientation, déplacement etc.) des excitons. Dans le modèle des excitons de Frenkel,^{4,5} les excitons sont dans des états triplets localisés. Nous noterons S_n^α la composante α (+; -; *z*) du spin de l'exciton au site *n* du réseau. La fluctuation dans le temps de S_n^α est décrite par un hamiltonien d'échange effectif⁶ (mouvement de réorientation). La dynamique des excitons est ainsi caractérisée par les fonctions d'autocorrélations $\langle S_n^{\alpha+}(t) S_n^{\alpha}(0) \rangle$ dont le temps de corrélation est⁵

$$\tau_c = \hbar J_{eff}^{-1} \quad J_{eff} = \frac{1}{4} J \gamma \rho \quad (1)$$

J: écart singulet triplet; γ : paramètre d'alternation; ρ : concentration en excitons. En R.P.E., comme dans tous les sels alcalins, nous observons une seule raie dans toute la gamme de température d'une largeur minimum voisine de 0,3 gauss.⁷ Compte tenu de l'ordre de grandeur de 100 gauss du champ local dipolaire statique donné par Chesnut⁸ pour le [Φ_3 PCH₃] TCNQ₂ on peut raisonnablement penser que $J_{eff} \hbar^{-1} \gg 10^{11}$ s⁻¹. La

probabilité totale de relaxation nucléaire liée au couplage hyperfin s'écrit

$$\frac{1}{T_1} = \rho[K_1^2 J(\omega_e) + K_2^2 J(\omega_n)] \quad (2)$$

K_1^2, K_2^2 : constantes du couplage hyperfin; la partie scalaire du couplage est contenue dans $K_1^2 \cdot J(\omega)$: transformées de Fourier des fonctions d'auto-corrélations définies ci-dessus à la pulsation électronique ω_e ou nucléaire ω_n . L'accroissement limite A_L du signal polarisé des protons

$$A_L = \left| \frac{\omega_e}{\omega_n} \right| \cdot K \cdot \frac{\rho J(\omega_e)}{(1/T_1)} \quad (3)$$

K : constante dépendant du type de couplage et de la géométrie du système. Cette constante est en général positive pour un couplage scalaire et négative pour un couplage dipolaire. Les résultats expérimentaux (Figure 1) font apparaître une transition de phase.⁹ En dessous de la température de transition ($T < 300$ K) le nombre d'excitons diminue très rapidement pour tendre vers une valeur constante à basse température. Signalons que cette constante dépend de la préparation des échantillons. L'accroissement limite A_L diminue

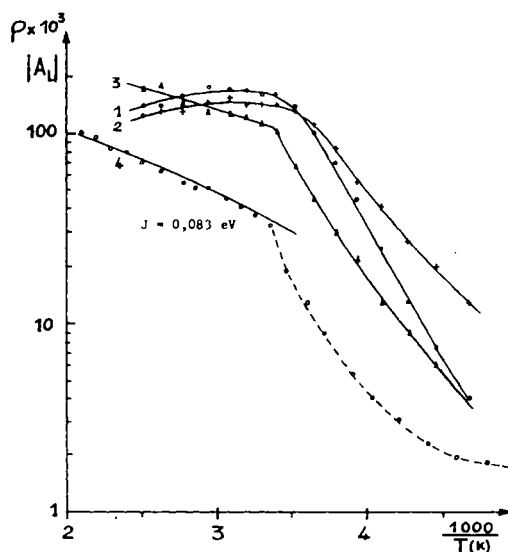


FIGURE 1 A_L : accroissement limite de polarisation nucléaire dynamique

1. TCNQ NH₄: A_L
2. TCNQ ND₄: A_L
3. TCNQ D₄NH₄: A_L
4. densité ρ en excitons

En trait plein courbe théorique pour un état triplet.

également très rapidement dans cette zone par la chute brutale du nombre d'excitons d'une part et d'autre part à cause de la fuite supplémentaire provenant de la réorientation de l'ion ammonium.²

Nous nous intéresserons plutôt au domaine de températures supérieures à la température de transition pour plusieurs raisons:

1°) les résultats de R.P.E. donnant la densité en excitons ρ sont très reproductibles et en excellent accord avec le modèle d'excitons triplet: $J \simeq 0,083$ eV.

2°) Dans cette zone, la réorientation de l'ion ammonium peut être négligés dans la relaxation,² de plus le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire s'établit suivant une loi exponentielle ce qui permet de définir un T_1 sans ambiguïté.

3°) La forte concentration en excitons $0,3 \cdot 10^{-1} < \rho < 10^{-1}$ permet de supposer que la modulation de S_n^α est essentiellement conditionnée par l'échange effectif. L'effet le plus saillant qui résulte des mesures de l'accroissement limite A_L pour les trois sels est la différence de signe entre A_{LJ} et A_{LI} ; ($A_{LJ} \simeq -100$; $A_{LI} \simeq 100$) ceci confirme que les excitons sont localisés sur les chaînes TCNQ: couplage fortement scalaire excitons protons I , essentiellement dipolaire excitons protons J . D'autre part nous remarquons

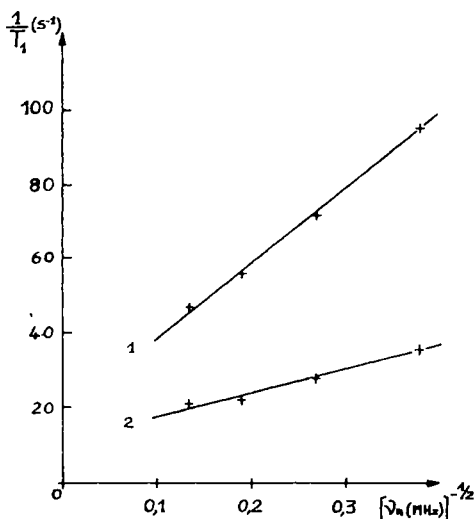


FIGURE 2 Temps de relaxation spin réseau des protons (T_1) en fonction de la fréquence nucléaire ν_n .

$$T_1^{-1} = f(\nu_n^{-1/2})$$

1. TCNQ NH_4

2. TCNQ D_4NH_4

que A_{LJ} , A_L sont sensiblement constants en fonction de la température, alors que A_{LJ} suit la variation en température du nombre d'excitons. La Figure 2 donne les variations en fonction de la fréquence de $1/T_1$: $1/T_1 = k_1\omega^{-1/2} + k_2$. La pente k_1 est environ 4 fois plus faible pour les protons J . Ceci implique que la dépendance en $\omega^{-1/2}$ provient des densités spectrales à ω_e (2) (pas d'interaction scalaire pour les protons J).

Cette dépendance en $\omega^{-1/2}$ des densités spectrales est caractéristique des systèmes unidimensionnels^{10,11} pour lesquels les fonctions d'autocorrélations électroniques décroissent en $t^{-1/2}$ aux temps longs, ce qui se traduit par une divergence en $\omega^{-1/2}$ des densités spectrales du côté des basses fréquences. Cette divergence est interrompue par différents mécanismes de coupure (chaîne non idéale, couplage inter-chaîne etc.). D'après les variations de $1/T_1$ en fonction de la fréquence, ω_e correspondrait au côté basse fréquence des $J(\omega)$ soit $\omega_e \ll \hbar^{-1} J_{\text{eff}}$ ceci confirme $J_{\text{eff}} \hbar^{-1} \gg 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et $\omega_n \sim (\omega_e/660) < \omega_c$; ω_c : pulsation de coupure.

Les variations en fonction de la température des accroissements et des T_1 conduisent à une variation en température de ω_c du même type que celle de $J_{\text{eff}} \hbar^{-1}$.

Bibliographie

1. J. Alizon, G. Berthet, J. P. Blanc, J. Gallice, et H. Robert, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **58**, 349 (1973).
2. J. Alizon, *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **65**, 577 (1974).
3. J. Alizon, thèse d'Etat, Université de Clermont-Ferrand (1974).
4. Z. G. Soos, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4284 (1967).
5. R. M. Lynden Bell and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **37**, 794 (1962).
6. R. M. Lynden Bell and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2393 (1962).
7. J. P. Faucher et H. Robert, c, r; *Hebd. Sean. Acad. Sci.*, **B270**, 174 (1970).
8. M. T. Jones and D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1311 (1963).
9. J. G. Vegter, T. Hibma, et J. J. Kommander, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 427 (1969).
10. F. Carboni et P. M. Richards, *Phys. Rev.*, **177**, 889 (1969).
11. F. B. McLean et M. Blume, *Phys. Rev.*, **B7**, 1149 (1973).