

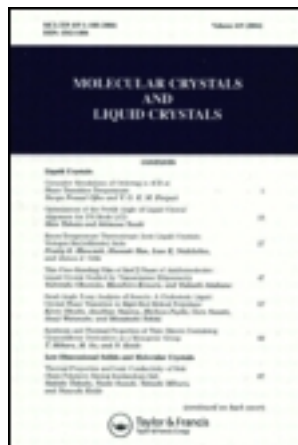
This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:50

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>

Propriétés Magnétiques du Sel TEA (TCNQ)₂

S. Flandrois ^a, J. Amiell ^a, F. Carmona ^a & P. Delhaes ^a

^a Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405, Talence, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: S. Flandrois, J. Amiell, F. Carmona & P. Delhaes (1976): Propriétés Magnétiques du Sel TEA (TCNQ)₂, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 255-259

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083665>

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.

Propriétés Magnétiques du Sel TEA (TCNQ)₂

S. FLANDROIS, J. AMIELL, F. CARMONA et P. DELHAES

Centre de Recherches Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence, France

Les sels du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) peuvent être classés en fonction de leurs propriétés électriques: on distingue les sels conducteurs ($\sigma_{300K} \sim 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), les sels isolants ($\sigma \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et ceux de conductivité intermédiaire ($\sigma \sim 1 \text{ à } 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). C'est dans ces deux dernières catégories que l'on trouve des sels présentant un spectre de RPE caractéristique d'excitons triplets.¹ L'existence de ces excitons est liée à l'interaction électronique entre entités TCNQ s'assemblant par "diades," "triades" ou "tétrades" suivant la stoechiométrie du composé.

Le sel formé avec le cation triéthylammonium, TEA (TCNQ)₂, est un bon semiconducteur ($\sigma_{\max} \sim 7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Il présente l'intérêt de fournir de gros monocristaux et sa structure cristallographique est bien connue:² les empilements de TCNQ sont irréguliers.

I ETUDE EXPERIMENTALE RPE

La variation thermique de la susceptibilité paramagnétique χ_p est présentée sur la Figure 1. Ce résultat obtenu par RPE sur un monocristal est en excellent accord avec les mesures statiques antérieures effectuées sur des échantillons polycristallins.³ En-dessous de 40 K la susceptibilité suit une pure loi de Curie. Au-dessus de 40 K la susceptibilité obtenue après soustraction de cette composante de Curie peut être représentée quantitativement par une loi singulet-triplet (encart de la Figure 1) avec une séparation des niveaux singulet et triplet de 0,036 eV. On peut donc considérer le TEA (TCNQ)₂ comme une chaîne de dimères, chacun étant constitué de deux radicaux (TCNQ)₂⁻.

Le spectre RPE présente une raie unique, de forme lorentzienne, à température ordinaire qui se dédouble en-dessous de 90 K en deux raies

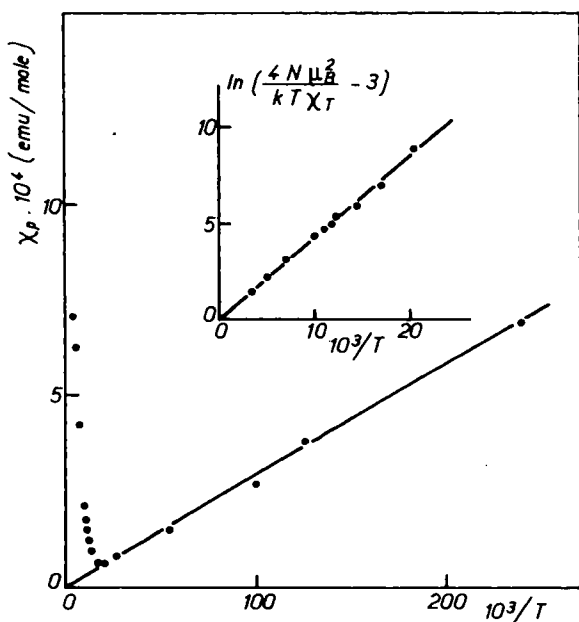


FIGURE 1

également lorentziennes disparaissant en-dessous de 40 K. Il ne subsiste plus alors qu'une raie centrale dont l'intensité suit la loi de Curie. L'écartement entre les deux raies après dédoublement dépend à la fois de la température et de l'orientation du monocristal comme le montre la Figure 2. La présence de ce doublet lié à l'interaction dipolaire entre les deux électrons du dimère, est une preuve du caractère triplet de l'excitation paramagnétique.

La Figure 3 représente la variation thermique de la largeur de raie pour deux positions du monocristal correspondant respectivement au maximum d'écartement du doublet (courbe supérieure) et à l'absence de dédoublement ($d = 0$) (courbe inférieure).

II ANALYSE DES RESULTATS ET DISCUSSION

Paramètres du tenseur d'interaction dipolaire

A partir des figures de rotation de l'écartement du doublet obtenues sur monocristaux, l'orientation des axes principaux et les valeurs des paramètres D et E du tenseur d'interaction dipolaire ont été déterminées.⁴ Les valeurs obtenues: $|D| = 44 \pm 2$ G et $|E| = 5,5 \pm 1$ G sont relativement faibles. Des études antérieures⁵ semblaient montrer que les valeurs de D et E ne

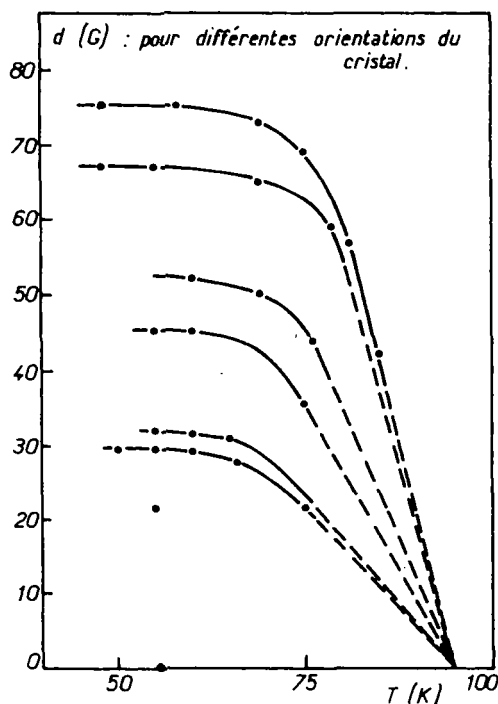


FIGURE 2

dépendent que de la stoechiométrie et non de la nature du cation. Dans le cas du seul autre sel connu de stoechiométrie 1-2 présentant un spectre d'excitons triplets, $(\phi_3\text{PCH}_3)(\text{TCNQ})_2$, les valeurs de $|D|$ et $|E|$ sont respectivement 66 G et 10,5 G. Ces valeurs, plus grandes que dans le cas du TEA, signifient que les spins de l'exciton triplet sont plus proches l'un de l'autre de sorte qu'ils interagissent plus fortement. Ceci n'est pas en désaccord avec les structures cristallines connues seulement à température ambiante et non aux températures où les excitons sont mis en évidence. Cependant, il doit exister une interaction exciton-phonon à relier aux propriétés thermiques et structurales aux basses températures de ce matériau.

Largeurs de raie

L'évolution des largeurs de raie représentée sur la Figure 3 peut être expliquée qualitativement par l'échange de spin entre états triplets mobiles. Si l'on essaie d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'échange (fréquence

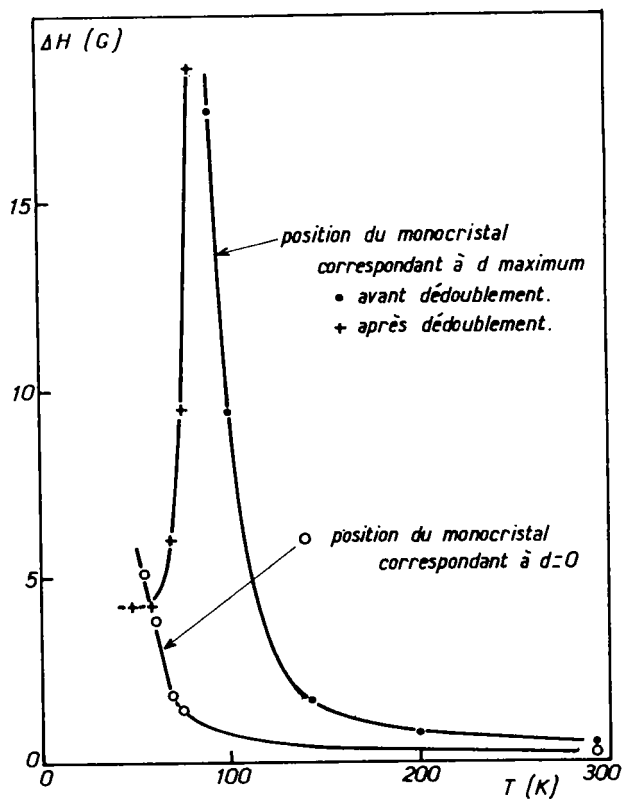


FIGURE 3

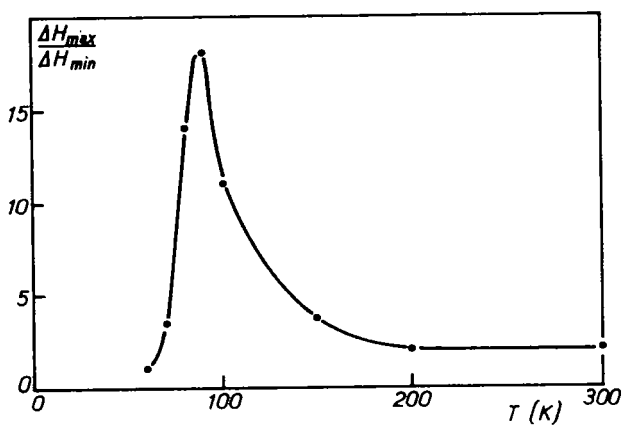


FIGURE 4

et énergie d'activation), on obtient des valeurs qui dépendent de l'approximation utilisée. En outre, nos résultats montrent que les paramètres dépendent de l'orientation du cristal.

Plus intéressante est l'évolution du rapport entre les largeurs de raie correspondant aux positions du dédoublement maximal et du dédoublement nul (Figure 4). Ce rapport est égal à 2 de 300 à 200 K, température au-dessous de laquelle il varie fortement. Ce résultat est à rapprocher du comportement de la conductivité électrique:⁶ au-dessus de 200 K les mesures en courant continu et en courant alternatif donnent des résultats identiques, alors qu'on obtient des résultats différents en-dessous de cette température. Si au-dessus de 200 K on est en présence de porteurs de charge libres on peut comparer avec la théorie de Yafet.⁷ Cet auteur a montré, dans le cas des métaux, que lorsque l'effet de moyennisation sur la forme et la position de la largeur de raie est complet le rapport des valeurs extrémales des largeurs de raies ne peut dépasser 2 en l'absence du phénomène de saturation. Nous observons donc le passage progressif d'un état excitonique triplet isolant vers un état semiconducteur.

Bibliographie

1. T. Hibma, *Thèse*, Groningen (1974).
2. J. Jaud, D. Chasseau, J. Gaultier, et C. Hauw, *C. R. Acad. Sci.*, **278C**, 769 (1974).
3. S. Flandrois, P. Dupuis, P. Delhaes, J. Amiell, et J. Neel, *J. Chim. Phys.*, **69**, 1305 (1972).
4. S. Flandrois, J. Amiell, F. Carmona, et P. Dalhaes, *Solid State Comm.*, **17**, 287, (1975).
5. D. B. Chesnut et coll., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1002 (1961); **36**, 2969 (1962); **51**, 5118 (1969).
6. J. P. Farges, *Thèse*, Nice (1974).
7. Y. Yafet, *Solid State Physics*, **14**, 67 (1963).