



## Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

### Etude du Polythiophene Par Spectrometrie Raman

J. P. Lere-porte<sup>a b</sup>, J. L. Sauvajol<sup>a c</sup>, S. Hasoon<sup>a c</sup>, D. Chenouni<sup>a c</sup>, M. Caltier<sup>a c</sup> & J. Petrissans<sup>a b</sup>

<sup>a</sup> Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060, Montpellier, FRANCE

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Générale, U.A. 233

<sup>c</sup> Groupe de Dynamique des Phases Condensées, U.A. 233

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: J. P. Lere-porte, J. L. Sauvajol, S. Hasoon, D. Chenouni, M. Caltier & J. Petrissans (1988): Etude du Polythiophene Par Spectrometrie Raman, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 161:1, 223-230

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070250>

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 DU POLYTHIOPHENE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

J.P. LERE-PORTE<sup>a</sup>, J.L. SAUVAJOL<sup>b</sup>, S. HASOON<sup>b</sup>,  
D. CHENOUNI<sup>b</sup>, M. GALTIER<sup>b</sup>, J. PETRISSANS<sup>a</sup>.  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,  
34060 Montpellier, FRANCE, a) Laboratoire de Chimie  
Générale, b) Groupe de Dynamique des Phases Condensées,  
U.A. 233.

Abstract Raman investigations have been carried out on neutral and p doped ( $\text{BF}_4^-$ ) polythiophene films electrochemically prepared. The frequencies of Raman lines observed between 600 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  are reported. Analysis of the data points out two features:

- the shapes of the bands centered around 1450 and 1500  $\text{cm}^{-1}$  are strongly dependent on the level of doping,
- the photoluminescence structure observed for the neutral polythiophene under vacuum (1.96 e.V.) vanishes when doped or under exposure to air or oxygen atmosphere.

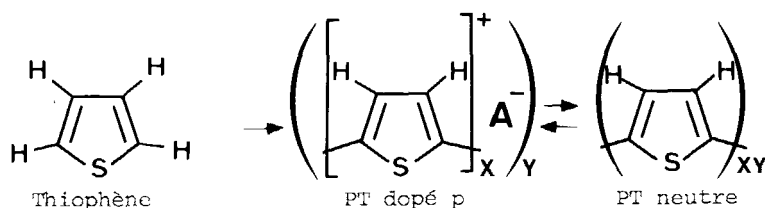
### INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude de "polymères électroactifs" obtenus par polymérisation d'hétérocycles chalcogénés (S,Se), nous présentons dans ce mémoire des données déduites de l'examen des spectres Raman du polythiophène (PT).

Le polythiophène est un matériau qui suscite à l'heure actuelle un vif intérêt tant du point de vue théorique que pratique<sup>1</sup>. Il constitue en effet un modèle pour l'étude des conducteurs unidimensionnels; facile à doper, il possède en outre une structure susceptible de présenter des défauts topologiques tels que les polarons et bipolarons, modèles conçus pour rendre compte de l'évolution des propriétés

électriques et magnétiques de polymères au cours de leur dopage. Le polythiophène présente par ailleurs des applications potentielles dans des domaines aussi divers que l'électrocatalyse, la visualisation de l'information, la production et le stockage d'énergie.

Le polythiophène est préparé par électropolymérisation du thiophène; il est obtenu sous une forme dopée et conductrice (PT dopé) et peut être chimiquement ou électrochimiquement réduit (PT neutre).



## PARTIE EXPERIMENTALE

### SYNTHESE

Les films de polythiophène ont été élaborés soit électrochimiquement suivant le mode opératoire décrit par KANETO<sup>2</sup> soit à l'aide d'une méthode mise au point en tenant compte des protocoles expérimentaux utilisés par différents auteurs<sup>3-5</sup>.

#### Méthode 1<sup>2</sup>

Une différence de potentiel de 5 Volts est appliquée à deux électrodes de Platine plongeant dans une solution de thiophène (0,4 M) et  $\text{LiBF}_4$  (0,5 M) dans l'acétonitrile. Le film dopé ainsi obtenu ( $x=3^2$ ) est électrochimiquement réduit sous une différence de potentiel de -0,5 V.

### Méthode 2

La polymérisation est réalisée potentiostatiquement sur une électrode de Platine (1,5 x 2 cm) plongeant dans une solution de thiophène ( $3 \cdot 10^{-2}$  M) et  $\text{LiBF}_4$  (0,1 M) dans l'acétonitrile. Une contre électrode de Platine est placée à 1,5 cm de l'électrode de travail. La polymérisation débute pour un potentiel d'électrode de travail de 1,32 V, valeur mesurée par rapport à une électrode de référence constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent ( $10^{-2}$  M) dans l'acétonitrile. Le film dopé ( $x = 3,5$ ) est chimiquement réduit par lavage dans du méthanol. Le dédopage est contrôlé par spectrométrie d'absorption dans l'I.R. Le taux de dopage est déterminé en pesant un film dopé avant et après lavage dans du méthanol.

### SPECTROMETRIE RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à triple monochromateur de marque CODERG en utilisant les raies à 514,5 nm (2,41 eV) et 487,9 nm (2,54 eV) d'un laser à Argon ionisé. La largeur spectrale des fentes était de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . En vue d'éviter tout échauffement et dégradation des échantillons, la puissance du laser a été limitée à 20 mW et le faisceau incident n'était pas focalisé sur l'échantillon. Le film était placé dans un cryostat de marque Air-Liquide ou dans une enceinte permettant d'effectuer des mesures sous vide ou, suivant les cas, sous une atmosphère d'argon ou d'oxygène, la pression était alors de une atmosphère.

### RESULTATS, DISCUSSION

Le spectre Raman d'un film de polythiophène neutre examiné

sous vide ( $P=10^{-6}$  mBar) à température ambiante ( $T=300$  K) présente une série de raies de diffusion à 702, 1045, 1222, et 1461  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que des raies de faible intensité liées à l'existence de défauts (figure 1, Tableau I). Le polythiophène dopé présente les mêmes raies de diffusion que le polythiophène neutre, leurs intensités sont toutefois sensiblement plus faibles. L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux publiés récemment<sup>6,7</sup>.

TABLEAU I Bandes de diffusion relevées sur le spectre Raman du polythiophène neutre (600-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
649	
682	
702	cycle
739	
1045	$\delta_{\text{C-H}}$
1152	
1176	
1222	$\nu_{\text{C-C}}$
1461	$\nu_{\text{C=C}}$
1497	
2900	$2\nu_{\text{C=C}}$
2950	$\nu_{\text{C-H}}$

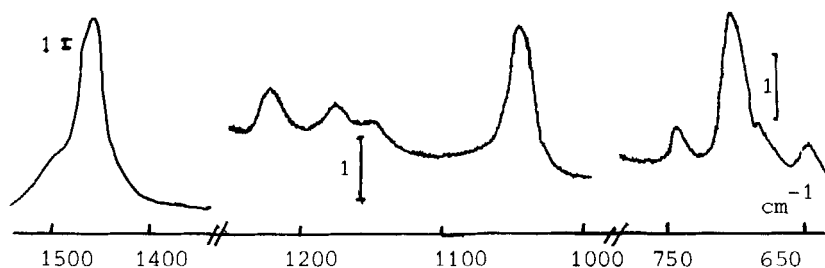


FIGURE 1, Spectre Raman du polythiophène neutre (600-1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

La bande la plus intense du spectre ( $1461\text{ cm}^{-1}$ ) constitue l'une des composantes d'un massif de diffusion mal résolu (Figure 2) qui comporte par ailleurs un épaulement vers les hautes fréquences ( $1497\text{ cm}^{-1}$ ). La température de l'échantillon et la longueur d'onde excitatrice ne semblent pas avoir d'incidence notable sur le profil du massif de diffusion. En revanche, la dopage électrochimique du polythiophène se traduit par un déplacement de la bande à  $1461\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 5\text{ cm}^{-1}$ ) et un accroissement important de l'épaulement à  $1497\text{ cm}^{-1}$  (figure 2).

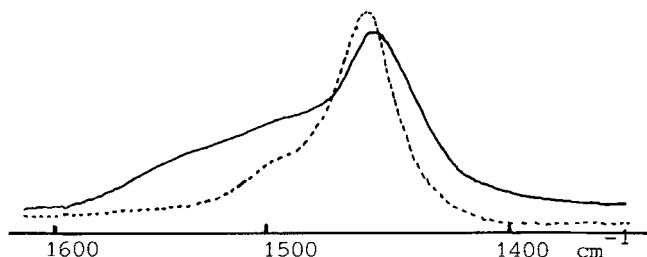


Figure 2. Massif de diffusion enregistré entre  $1600$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  pour le PT neutre (....) et dopé (—).

Le spectre Raman du polythiophène neutre examiné sous vide ( $P=10^{-6}\text{ mBar}$ ) présente une bande de photoluminescence (notée par la suite PL) de forte intensité (figure 3.a). Les intensités de la bande de PL corrigées de l'efficacité du photomultiplicateur et mesurées pour  $\lambda=514,5\text{ nm}$  et  $487,9\text{ nm}$  sont reportées sur la figure 4. La bande de PL présente une structure à deux composantes centrées à  $1,96\text{ eV}$  et  $1,83\text{ eV}$ , valeurs inférieures à celles du gap ( $E_g = 2,1^8\text{ eV}$ ). L'intensité de la bande à  $1,83\text{ eV}$  dépend des conditions de synthèse des films; elle est plus intense pour des échantillons préparés suivant la méthode 1. L'origine de ce pic

pourrait être liée à des traces de dopant existant dans les films préparés suivant cette dernière méthode. Le pic à 1,96 eV est classiquement associé à un état excitonique<sup>8,9</sup>.

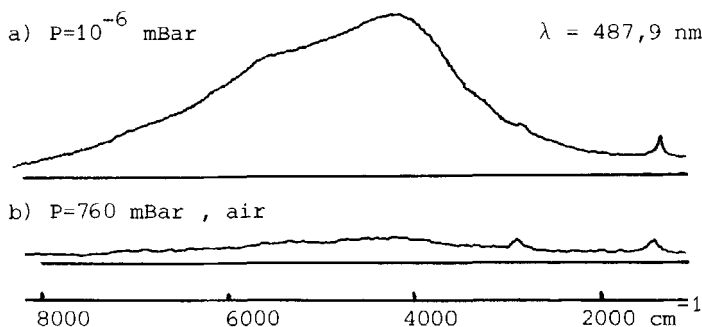


Figure 3. Spectre Raman du polythiophène examiné à 300 K a) sous vide ( $P=10^{-6}$  mBar), b) à l'air ( $P=760$  mBar).

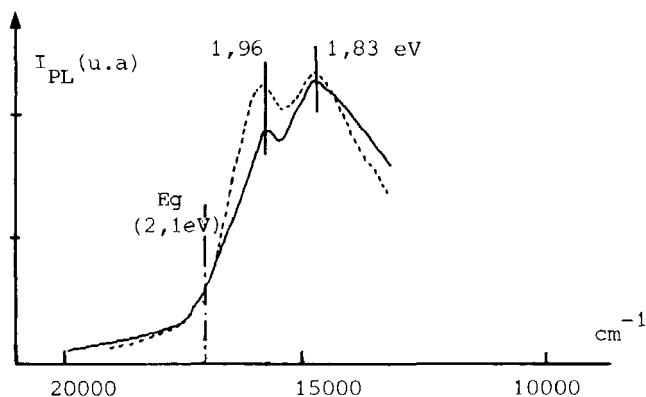


Figure 4. Bandes de photoluminescence du PT neutre ( $10^{-6}$  mBar) enregistrées pour  $\lambda=514,5$  nm (...) et  $\lambda=487,9$  nm (—).

Comme on peut le voir sur la figure 3.b, la bande de PL n'est pratiquement pas décelable lorsque le film est examiné à l'air sous la pression atmosphérique. Nous avons tenté de préciser les causes de cette importante diminution d'in-



tensité en replaçant le film dans les conditions propices à l'existence de la photoluminescence ( $P=10^{-6}$  mBar,  $T=300\text{K}$ ), puis en le soumettant successivement à une atmosphère d'argon (expérience 1) et d'oxygène (expérience 2), la pression étant dans les deux cas de 760 mBar. On peut constater sur la figure 4 que l'introduction d'argon dans la cellule de mesure est sans effet sur la photoluminescence. En revanche,

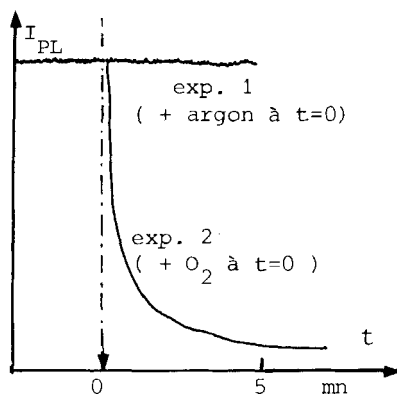


Figure 4. Evolution de la bande de photoluminescence mesurée à 1,96 eV lors de l'introduction d'argon (exp. 1) et d'oxygène (exp. 2).

on observe la disparition quasi-instantanée de la bande d'émission sous une atmosphère d'oxygène; celle-ci réapparaît après plusieurs heures d'un pompage dynamique ( $P=10^{-6}$  mBar). Ces résultats montrent que l'oxygène inhibe le phénomène de photoluminescence du polythiophène neutre et révèlent, pour la première fois, une dépendance des propriétés optiques de ce polymère vis à vis de l'oxygène.

Le spectre Raman du polythiophène dopé ne présente pas la bande de photoluminescence observée pour l'échantillon neutre. L'effet de l'oxygène mentionné plus haut semble donc comparable à celui d'un dopage électrochimique.

CONCLUSION

La spectrométrie Raman (RRS) se révèle une technique appropriée à l'étude des films de polymères électro-actifs. Des mesures complémentaires tendant à préciser les différents points abordés dans le cadre de ce travail ainsi qu'une étude comparative du polysélénophène récemment synthétisé par notre groupe de recherche sont en cours de réalisation et feront l'objet d'une publication ultérieure.

Résumé Des films de polythiophène neutre et dopé p (dopant  $\text{BF}_4^-$ ) préparés électrochimiquement sont étudiés par spectrométrie de diffusion Raman. Les fréquences des bandes relevées entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont répertoriées et les données présentées mettent en évidence:

- une évolution appréciable d'un massif de diffusion situé entre 1450 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  sous l'influence du dopage,
- l'existence pour le polythiophène neutre examiné sous vide d'une large bande de photoluminescence centrée à 1,96 eV, disparaissant lorsque le polythiophène est dopé ou placé sous atmosphère gazeuse contenant de l'oxygène.

REFERENCES

1. B.D. MALHORTA, N. KUMAR et S. CHANDRA, Progress in Polymer Science, édité par A.D. JENKINS et V.T. STANNETT, (Pergamon, Londres), 12, 179 (1986).
2. K. KANETO, Y. KOHNO, K. YOSHINO et Y. INUISHI, J. Chem. Soc, Chem Commun., 382(1983).
3. G.TOURILLON et F. GARNIER, J. Electroanal. Chem., 135, 173(1982).
4. A.J. DOWNARD et D. PLETCHER, J. Electroanal. Chem., 206, 147(1986).
5. H. NEUGEBAUER, A. NECKEL, G. NAUER, N. BRINDA-KONOPIK, F. GARNIER et G. TOURILLON, Journal de Physique, 44, C10-517(1983).
6. C. YONG et Q. RENYUAN, Solid St. Commun., 54, 211(1985).
7. M.AKIMOTO, Y. FURUKAWA, H. TAKEUCHI, I. HARADA, Y.SOMA, et M. SOMA, Synth. Metals, 15, 353(1981).
8. K. KANETO, Y. KOHNO et K. YOSHINO, Technology Reports of Osaka University, 34, 285(1984).
9. J. SHINAR, Z. VARDENY, E. EHRENFREUD et O.BRAFMAN, Synth. Metals, 18, 199 (1987).