

アニオン交換ドーピング(AED)の展開の第3報としてLuら¹⁾の研究を紹介する。AEDは結晶及び非晶のいずれの領域でもキャリア輸送を改善する効果があり、過剰ドーピングは導電性ポリマーの固体構造をedge-onからface-onに変化させるなどの知見を得ている。

1. 導電性ポリマー及びイオン液体の化学構造とAED後の電気伝導度

用いた導電性ポリマーは側鎖にエーテル結合をもったポリチオフェン誘導体で、酸化剤としてFeCl₃を用い、AEDのドーパントとしてはTFSIアニオンを持ったイオン液体を用いた(Fig.1 a)。イオン液体はFeCl₃の100倍量用いている。AED後のXPS分析ではFeおよびClは検出されずF及びNが検出されることより、AEDが100%近い効率で進行したことを確認している。

Fig.1 bはFeCl₃濃度がポリマーの電気伝導度に与える影響を検討した結果である。FeCl₃濃度が1 mM付近で電気伝導度は最大の340 S/cmを示し、それ以上の濃度では低下する傾向にあり、いわゆる過剰ドーピングの領域になる。

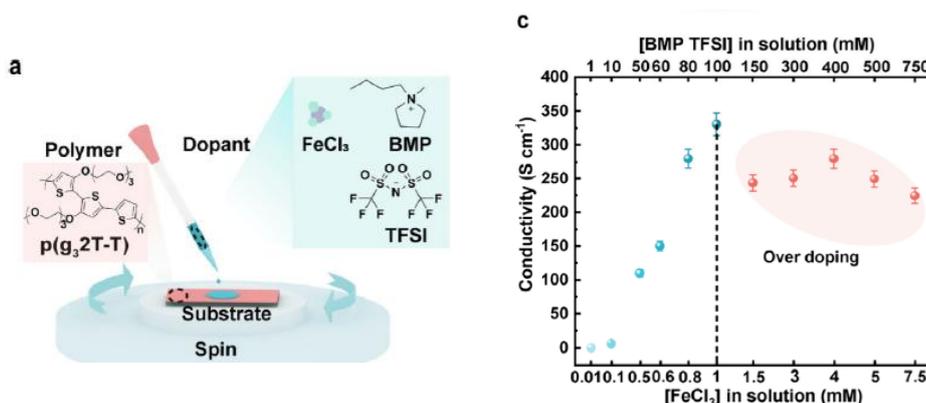


Fig.1 Doping mechanism and its impact on the structure-performance relationship in p(g₃₂T-T). **a)** Chemical structures of the materials employed alongside the doping method utilized. **c)** Electrical performance of films at various doping levels. The doping solutions were composed of 100/1 mM BMP-TFSI/FeCl₃ in AN.

2. AEDによるポリマーP(g₃₂T-T)の固体構造の変化

GIWAXSを用いてAEDがポリマーの固体構造に与える影響を検討した(Fig.2 b,c)。電気伝導度の最大値を示すFeCl₃濃度が1mM付近を境にポリマーの固体構造に変化が起こっている。

① FeCl₃が1mM以下ではedge-onがメインであるが、1mM以上、すなわち過剰ドーピングが起こっている領域ではface-onに変化する。

② π-πスタックの規則性を表す(010)回折の強度はキャリア移動に重要な役割を担う。未ドーピングのP(g₃₂T-T)は幅広い回折ピークを示し、π-πスタックが不規則であることを示す。AED後には(010)回折ピークが明瞭に現れ、そのピークがシャープになっていることよりポリマー主鎖の平面性が改善していることが分かる。

③ 未ドーピングポリマーではパラクリスタル不規則性(g₀₁₀)は大きく、AED後には40%~50%程度小さくなり、過剰ドーピング領域でもその大きさは変化しない。

④ 図には示していないが、(h00)の回折から電気伝導度が最大となるドーピングレベルでは側鎖のラメラスタックの相関長が 100 Å から 137 Å と 37%も大きくなり、結晶領域が拡大していることを示しているが、過剰ドーピング領域では 1/3 に減少する。過剰ドーピング領域で(h00)のパラクリスタル不規則性が大幅に大きくなることと一致し、結晶領域の拡大が抑制されていることを示す。

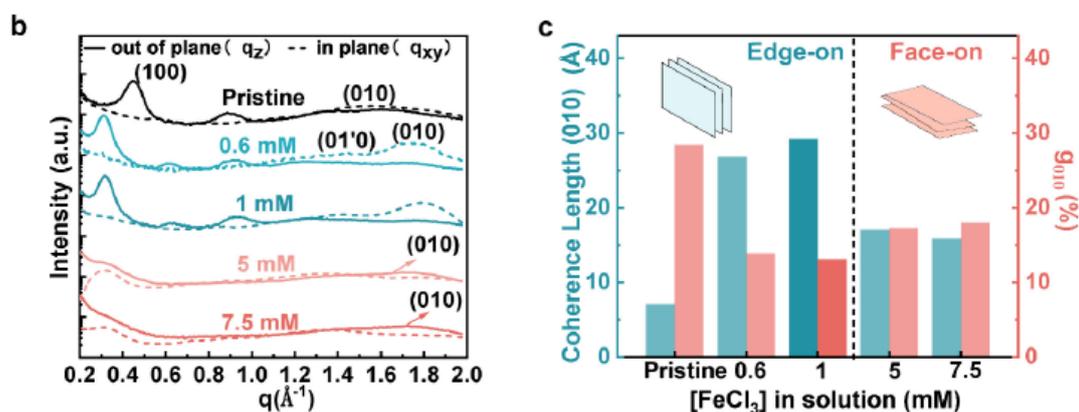


Fig.2 Structural Analysis of p(g₃2T-T) Films with Varying Doping Concentrations. b) GIWAXS line cut profiles showing the out-of-plane (solid line) and in-plane (dashed line) orientations for pristine and FeCl₃-doped films at concentrations of 0 mM, 0.6 1, 5, and 7.5 mM. c) An analysis of the coherence length and paracrystallinity in relation to $\pi-\pi$ stacking directions.

3. ドーパント濃度がポリマーの電気伝導度、キャリア数及び移動度に及ぼす影響

Fig.3 に FeCl₃ 濃度と得られたポリマーの電気伝導度、キャリア数及び移動度との関係を示した。過剰ドーピング領域では FeCl₃ 濃度の増加と共に電気伝導度及び移動度は低下するが、キャリア数(ドーピング率はほぼ 100%)は増加する。過剰ドーピングがキャリア移動に対して負の効果をもたらしていることが分かる。

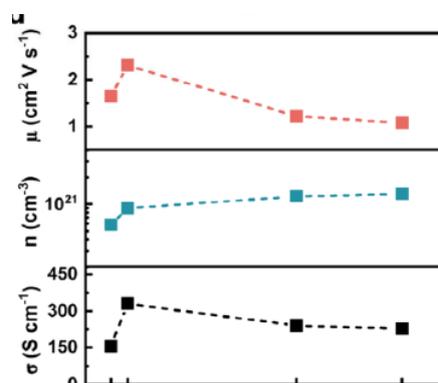


Fig.3 Graphs depicting the variations in conductivity, charge carrier density, and mobility for doped p(g₃2T-T) films at incremental doping levels, with carrier density inferred from part c and mobility computed using the equation $\sigma = e \mu n$.

4. 導電機構を包括的に表現する W_γ 指数の導入

適切なドーピング率の範囲ではアレニウス式から計算される活性化エネルギー E_a 低下することからも、ドーピングによるエネルギーの不規則性の低下は明らかである。しかし、過剰ドーピング領域では E_a が大きくなるが、それにはエネルギー不規則性の増大と固体構造の変化の二つの因子を包含している。Kang-snyder モデルから求めた輸送係数 σ_{E0} の温度依存性より次式を用いて

$$\sigma_{E0} \propto \exp\left[-\left(\frac{W_\gamma}{k_B T}\right)^\gamma\right]$$

活性化エネルギー W_γ を計算することが出来る。 W_γ は E_a とは異なりドメイン間の輸送に関する指標となるものである。 W_γ の詳細については原文を参照して下さい。

Fig.4 に FeCl_3 濃度と E_a 及び W_γ との関係を示した。 E_a はドーピングと共に低下するが過剰ドーピング領域では増加する。一方、 W_γ は過剰ドーピング領域でもドーピング率と共に低下する傾向にある。このことは、過剰ドーピング領域でも領域間のエネルギー障壁を小さくなることを示している。

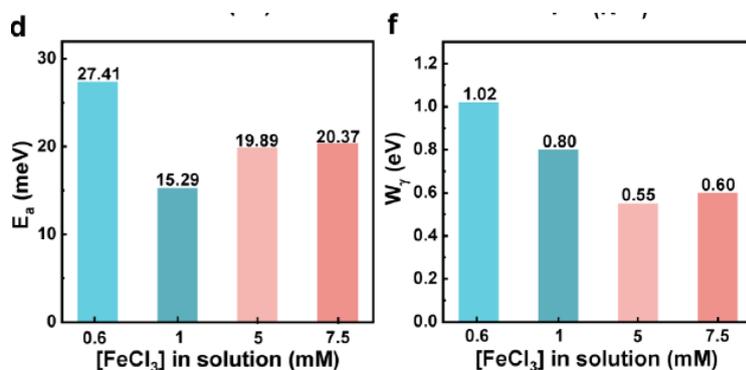


Fig.4 d) activation energies for p(g₃2T-T): TFSI films were made with varying BMP TFSI/FeCl₃ ratios (100/1 mM, 500/5 mM, and 750/7.5 mM) and f) transport energy barriers for p(g₃2T-T): TFSI films at the specified doping levels.

5. キャリア輸送の模式図

上記の結果を踏まえて Lu らは下記のキャリア輸送の模式図を提案している。

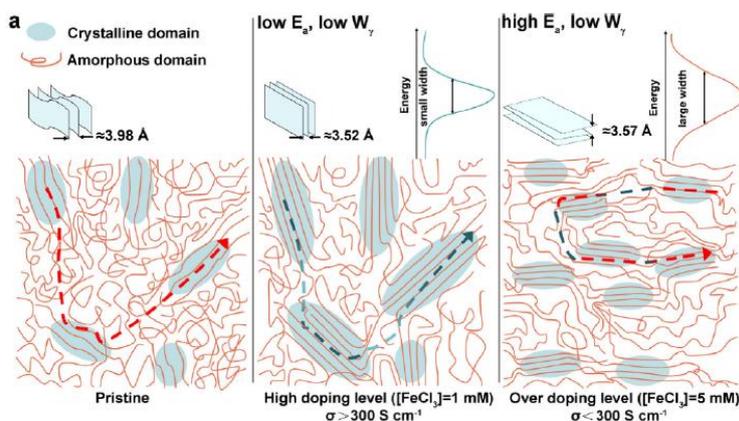


Fig.5 Schematic representation of microstructural transitions in p(g₃2T-T) films across a doping level, highlighting the molecular reorganization.

6. まとめ

Luらは本研究の結果、次の新しい知見を得ている。

- ① AEDは結晶領域と非晶領域のいずれにおいてもキャリア輸送を促進する。
- ② 過剰ドーピングはポリマーの固体構造を edge-on から face-on に変化させる。
- ③ 過剰ドーピングはドメイン間のキャリア輸送を向上させるもの、結晶領域のキャリア移動度は低下させる。
- ④ 新しく導入した活性化エネルギー W_{γ} はドメイン間のキャリアの輸送効率を評価する指標として有効である。

文 献

- ¹⁾ K. Lu et al., Molecular Doping-Driven Modulation of Domain Charge Transport Elevates Thermoelectric Performance in Polar Polythiophene, *ACS Mater. Lett.*, 2024, **6**, 435

以上

HPのトップへ:<https://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>