

Phase-selective doping controls thermoelectric properties and stability in conducting polymer films

Summary

This thesis is dedicated to develop thermoelectrically efficient and long-term stable aligned thiophene based polymer films. High-temperature rubbing and sequential doping techniques are used to process doped aligned polythiophene films. In the first chapter, the impact of regioregularity on the structure-property relationship of F4TCNQ-doped rub-aligned P3HT films is investigated. It is experimentally shown that crystal phase doping with F4TCNQ enhances charge conductivity by a factor of 50 when regioregularity is increased from 71% to 97%. The second chapter introduces a novel incremental concentration anion exchange doping method to incorporate TFSI-salt into oriented regioregular P3HT films, aiming to achieve high thermoelectric performance with long-term stability. A multi-technique approach is used to quasi-quantitatively demonstrates that the distribution of dopants within the semi-crystalline polymer P3HT (whether confined to crystalline, amorphous, or both phases) determines the long-term stability of the doped polymer films. In the final chapter, a record alignment level (dichroic ratio > 50) is achieved using siloxane side chains on a PBTTT backbone with a similar HOMO energy level. Phase-selective p-type dopants (F6TCNNQ and Magic Blue) are used to investigate the impact of side chains on the thermoelectric performance among three PBTTT polymers with different side chains. This study demonstrates that both, chemical nature of side chains and semi-crystalline structure of the polymer determine the efficacy of doping that is not solely controlled by $\Delta E = EA - IP$.

Résumé

Cette thèse est dédiée au développement de films polymères à base de polythiophène alignés, thermoélectriquement efficaces et stables à long terme. Des techniques de frottement à haute température et de dopage séquentiel sont utilisées pour traiter des films de polythiophène alignés dopés. Dans le premier chapitre, l'impact de la régiorégularité sur la relation structure-propriété des films de P3HT alignés par frottement dopés au F4TCNQ est étudié. Il est démontré expérimentalement que le dopage en phase cristalline avec F4TCNQ améliore la conductivité de charge d'un facteur 50 lorsque la régiorégularité passe de 71 % à 97 %. Le deuxième chapitre présente une nouvelle méthode de dopage par échange d'anions à concentration incrémentielle pour incorporer les anions TFSI dans des films P3HT régioréguliers orientés, dans le but d'obtenir des performances thermoélectriques élevées avec une stabilité à long terme. Une approche multitechnique est utilisée pour démontrer de manière quasi quantitative que la distribution des dopants au sein du polymère semi-cristallin P3HT (qu'ils soient confinés dans les phases cristalline, amorphe ou les deux) détermine la stabilité à long terme des films polymères dopés. Dans le dernier chapitre, un niveau d'alignement record (rapport dichroïque > 50) est obtenu en utilisant des chaînes latérales siloxane sur un squelette PBTTT avec un niveau d'énergie HOMO similaire. Des dopants de type p sélectifs en phase (F6TCNNQ et Magic Blue) sont utilisés pour étudier l'impact des chaînes latérales sur les performances thermoélectriques de trois polymères PBTTT dotés de chaînes latérales différentes. Cette étude démontre que la nature chimique des chaînes latérales et la structure semi-cristalline du polymère déterminent l'efficacité du dopage qui n'est pas uniquement contrôlée par $\Delta E = EA - IP$.