·研究论文·

顺序双掺杂策略：协同提高共轭聚合物的电导率

刘 铎[1,2] 彭忠祥[1*] 韩艳春[1,2*]

([1]中国科学院长春应用化学研究所 高分子科学与技术全国重点实验室 长春 130022)
([2]中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

摘 要 共轭聚合物因具有质轻、柔性和溶液可加工等优势，在热电转换、柔性电子等领域展现出广阔的应用前景，而掺杂是实现其高导电率的关键策略. 然而，单一分子掺杂往往难以兼顾载流子浓度与结构有序性. 本研究提出一种顺序双掺杂策略，以聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)为模型体系，预先在聚合物中引入(2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷) (F4TCNQ)，随后通过$FeCl_3$进行氧化还原深度掺杂. 结果表明，通过F4TCNQ预掺杂，扩大了聚合物烷基侧链间距且保持聚合物结构的有序性，为后续$FeCl_3$的扩散与电荷转移构筑了有利通道；通过第二次掺杂$FeCl_3$，更强氧化性的$FeCl_3$部分替代了F4TCNQ，同时顺序双掺杂薄膜在保持高结晶有序性的同时，实现了更紧凑的π-π堆叠距离和稳定的分子取向. 顺序双掺杂促进了极化子向双极化子的转变趋势，自旋浓度降低，同时载流子浓度和迁移率均高于单一掺杂体系. 最优条件下，顺序双掺杂P3HT薄膜的电导率达到595.9 S/cm，分别是单一$FeCl_3$掺杂和单一F4TCNQ掺杂薄膜的10.6和9.4倍. 本研究提出的“先结构优化，后深度掺杂”策略为共轭聚合物高电导率的实现提供了有效途径.

关键词 共轭聚合物；聚(3-己基噻吩-2,5-二基)；顺序双掺杂；F4TCNQ；$FeCl_3$

引用：刘铎, 彭忠祥, 韩艳春. 顺序双掺杂策略：协同提高共轭聚合物的电导率. 高分子学报, **2026**, 57(9), 2009−2023.

Citation: Liu, D.; Peng, Z. X.; Han, Y. C. Sequential dual-doping strategy: synergistically boosting the electrical conductivity of conjugated polymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), **2026**, 57(9), 2009−2023.

共轭聚合物因具有质轻、柔性和溶液可加工等优点，在有机热电、有机场效应晶体管和有机电化学器件等领域展现出广阔的应用前景[1~4]. 实现这些应用的关键在于通过掺杂大幅提高共轭聚合物的电导率，将聚合物从半导体态转变为导电态. 掺杂通过在聚合物主链上引入电荷载流子(极化子或双极化子)，改变其电子结构，从而实现电学性能的调控，是共轭聚合物功能化的核心手段[5].

尽管分子掺杂在提升共轭聚合物电导率方面取得了显著进展，但当前共轭聚合物的电导率仍被限制在较低水平，难以满足实际应用对高性能导电材料的需求. 这一瓶颈的根源在于高载流子密度与高结构有序性往往难以兼得[6~9]. 具体而言，在分子掺杂体系中，当大量掺杂剂与聚合物在溶液状态共混时，虽能获得较高的载流子密度，但掺杂剂的过度插入会破坏链间堆叠的有序性，造成电荷传输通道的中断；而先控制聚合物形成有序结构后引入掺杂剂，掺杂剂负载量和扩散深度会受到限制，导致载流子密度不足. 因此，低掺

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑；2026-04-18收稿，2026-05-13录用，2026-07-13网络出版.
基金项目：国家自然科学基金(基金号52433009，52403254)和中国科学院战略性先导科技专项(项目号XDB 0520101).
* 通信联系人，E-mail: zxpeng@ciac.ac.cn; ychan@ciac.ac.cn
本文附有电子支持信息，与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26126; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7626

杂浓度下聚合物结构保持较好但载流子密度不足，高掺杂浓度下虽能获得较高载流子密度，却以牺牲结构有序性为代价. 这种载流子浓度与迁移率之间的相互制约关系，已成为制约共轭聚合物电导率进一步提升的关键科学问题[10,11].

针对这一困境，近年来研究者发展了一系列创新的掺杂策略，试图打破高载流子密度与高结构有序性之间的制约关系. 顺序掺杂策略通过先将聚合物薄膜成型，再将其浸泡在掺杂剂溶液中，使掺杂剂从薄膜表面向内部扩散，避免了溶液混合掺杂中聚合物与掺杂剂共混对结晶结构的破坏，从而在保持较高结构有序性的同时实现有效掺杂[6,12]. 离子交换掺杂策略则利用掺杂剂小分子与外来离子的离子交换反应，在保持聚合物原有结晶结构的同时实现更稳定的掺杂体系，从而提高导电性能[13~15]. 复合物掺杂策略则利用2种或多种小分子掺杂剂之间形成络合物，其整体掺杂能力往往优于单一掺杂剂，通过分子间的协同作用实现更高效的电荷转移[16,17]. 此外，还有研究者通过在聚合物侧链引入极性基团，增强与掺杂剂的相互作用，提高掺杂效率和结构稳定性[8,18]. F4TCNQ是典型的分子掺杂剂，能与P3HT通过电荷转移形成极化子，但掺杂能力适中导致形成载流子密度有限. $FeCl_3$则是强氧化剂，能够通过氧化还原反应直接将聚合物主链氧化产生载流子，其优势在于氧化驱动力强、可实现较高的载流子密度，但强力氧化作用容易引起链结构无序化. 通过合理设计掺杂过程和掺杂剂组合，有望突破传统分子溶液掺杂的局限性，实现高载流子密度与高结构有序性的协同统一[14,19].

针对以上问题，本研究在前期发展的负载-浸泡掺杂(loading-soaking doping，LSD)方法基础上[20]，进一步提出一种顺序双掺杂策略. 前期LSD方法的核心贡献在于：通过将掺杂剂预先负载于聚合物非晶区，再经浸泡处理实现可控掺杂，有效避免了溶液混合掺杂对结晶结构的破坏，在保持结构有序性方面展现出明显优势. 然而，该方法仍属于单一掺杂剂体系，受限于掺杂剂本身的掺杂能力，载流子密度的提升幅度有限. 本文提出的顺序双掺杂策略在LSD方法的基础上实现了以下实质性突破：首先，引入双掺杂剂协同机制——将F4TCNQ与溶剂环戊酮形成复合物，预先埋入聚合物的非晶区中. 这些位于非晶区的复合物，为后续掺杂剂的扩散构筑有利通道. 与传统溶液掺杂不同，本策略通过预埋复合物实现了对掺杂剂空间分布的控制——复合物定位于非晶区而非结晶区，避免了掺杂对结晶结构的破坏，同时为后续掺杂剂预留了扩散路径. 随后，将预掺杂薄膜浸泡于含有F4TCNQ和$FeCl_3$的乙腈溶液中，进行二次掺杂. 在这一过程中，$FeCl_3$作为强氧化剂，沿预构筑的通道快速扩散进入薄膜内部，与聚合物主链发生高效的电荷转移反应，实现载流子密度的显著提升；同时$FeCl_3$与已嵌入的F4TCNQ复合物发生相互作用，部分替代原有的F4TCNQ，形成2种掺杂剂共存且协同增效的掺杂状态. 由于预埋复合物已预先优化了链排列，$FeCl_3$的扩散和嵌入得以在保持结构有序性的前提下高效进行，避免了传统高浓度掺杂中常见的结构无序化问题. 通过这种“预埋复合物、后深度掺杂”的分步协同方式，F4TCNQ-环戊酮复合物负责结构调控与通道构筑，$FeCl_3$负责深度电荷转移与载流子密度提升，二者各司其职、协同增效，为提高共轭聚合物电导率提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT, M_n=35.2 kg/mol, PDI=2.1, Regioregularity (RR)=97.3%)购自英国Ossila公司. 掺杂剂2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(F4TCNQ，纯度>98.0%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司. 无水三氯化铁($FeCl_3$，纯度>99.99%)购自上海麦克林生化科技有限公司. 溶剂氯苯(CB，分析纯)、环戊酮(CPO，分析纯)和乙腈(ACN，分析纯)均购自上海麦克林生化科技有限公司. 所有试剂均直接使用，未经进一步纯化.

1.2 样品制备

P3HT氯苯溶液的配制：将P3HT溶于氯苯中，配制成浓度为5 mg/mL的溶液，在80 ℃下搅拌6 h. F4TCNQ环戊酮溶液的配制：将F4TCNQ溶于环戊酮中，配制成浓度为30 mg/mL的溶液，在60 ℃下搅拌6 h. $FeCl_3$乙腈溶液的配制：将$FeCl_3$溶于乙腈中，配制成浓度为1 mg/mL的溶液，在60 ℃下搅拌6 h. F4TCNQ乙腈溶液的配制：将F4TCNQ溶于乙腈中，配制成浓度为5 mg/mL的

溶液，在室温下搅拌6 h. F4TCNQ和$FeCl_3$乙腈溶液的配制：将F4TCNQ和$FeCl_3$一起溶于乙腈中，配制成浓度分别对应为5和1 mg/mL的溶液，在60 ℃下搅拌6 h. 玻璃基底的清洗：将玻璃基底在热的酸液(浓硫酸与过氧化氢体积比为7:3)中浸泡20 min，然后用去离子水超声清洗3次，最后用氮气吹干. 滴涂成膜环境：所有样品的滴涂成膜操作均在室温(约25 ℃)、常压空气环境中进行，相对湿度控制在40%~60%. 成膜后处理：滴涂成膜后，薄膜在室温空气中自然干燥，待表面溶剂挥发完全后，立即进行后续浸泡掺杂操作，未进行额外的加热退火处理，以最大程度保留薄膜的原始形貌和结构. $FeCl_3$掺杂工艺流程：取P3HT氯苯溶液取20 μL滴涂在1.5 cm × 1.5 cm的玻璃片上成膜. 成膜后将薄膜浸入$FeCl_3$乙腈溶液中浸泡2 min，然后用氮气吹干，得到$FeCl_3$掺杂P3HT薄膜. F4TCNQ掺杂工艺流程：将P3HT氯苯溶液与F4TCNQ环戊酮溶液按F4TCNQ与P3HT质量比为0.3:1.0混合，在80 ℃、100 r/min下加热搅拌1 h. 取20 μL混合溶液滴涂在长1.5 cm × 宽1.5 cm的玻璃片上成膜. 成膜后将薄膜浸入F4TCNQ乙腈溶液中浸泡2 min，然后用氮气吹干，得到F4TCNQ掺杂P3HT薄膜. 顺序双掺杂工艺流程：将P3HT氯苯溶液与F4TCNQ环戊酮溶液按F4TCNQ与P3HT质量比为0.3:1.0混合，在80 ℃、100 r/min下加热搅拌1 h. 取20 μL混合溶液滴涂在长1.5 cm × 宽1.5 cm的玻璃片上成膜. 成膜后将薄膜浸入F4TCNQ和$FeCl_3$乙腈溶液中浸泡2 min，然后用氮气吹干，得到顺序双掺杂薄膜. 薄膜厚度使用Veeco Dektak 150台阶仪测量，约为1 μm.

1.3 表征方法

二维掠入射广角X射线散射(GIWAXS)在上海同步辐射光源BL16B1线站测试，波长λ=0.124 nm，掠入射角为0.15°，样品曝光时间为30 s. GIWAXS数据按照以下方法进行分析：相干长度由(100)衍射峰根据Scherrer公式计算. 相对结晶度通过对极图数据进行积分，将积分强度归一化至纯P3HT样品(设定为1)得到. Edge-on/Face-on取向比例基于极图中(100)衍射峰强度随方位角的分布进行计算，Edge-on取向定义为0°~45°范围内的积分强度，Face-on取向定义为45°~90°范围内的积分强度[21]. 原子力显微镜(AFM)测试采用Bruker ScanAsyst仪器，所用原子力针的弹性系数为2 N/m，振动频率为70 kHz. 透射电子显微镜(TEM)测试采用JEM-1400型透射电子显微镜(日本JEOL公司)，图像在120 kV加速电压下采集. 紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)采用AvaSpec-3648光谱仪测试，波长范围为300~1000 nm. 拉曼光谱(Raman)采用LabRAM HR 800型激光共聚焦拉曼光谱仪进行测试. 激发波长为632 nm (He-Ne激光器)，曝光时间为1 s. 电子自旋共振测量(ESR)使用Bruker EMXplus-9.5/12/P/L系统. 霍尔效应测试使用Lake Shore Cryotronics公司的8400系列AC霍尔效应测量系统，采用范德堡法进行测试. X射线光电子能谱(XPS)采用Thermo Fisher Scientific K-Alpha+光谱仪进行分析，结合能分辨率为0.05 eV. 能量色散能谱(EDS)采用ZEISS公司的Sigma 300型扫描电子显微镜测试，加速电压为5 kV.

1.4 电导率测试

电导率采用四探针法测试. 通过热蒸发在样品表面沉积金，形成四条厚度约40 nm的金电极. 金电极长度为1 mm，宽度为0.2 mm，相邻金电极间距为0.2 mm. 电导率按以下公式计算：$\sigma = Iw/Vld$，其中σ为电导率(S/cm)，V为电压(V)，I为电流(A)，l为金电极长度(μm)，w为金电极宽度(cm)，d为薄膜厚度(cm). 每个掺杂条件取5个数据点求平均值.

2 结果与讨论

2.1 掺杂聚合物结构

掺杂共轭聚合物的电学性能与其微观结构密切相关. 聚合物链的有序排列决定了载流子的传输效率，而掺杂剂的引入方式则会进一步影响载流子的生成与传输行为. 因此，研究顺序双掺杂过程中聚合物微观结构的演变规律，对于理解该策略的结构基础及其性能提升机制具有重要意义. 图1展示了本工作所使用的材料结构、能级分布以及掺杂工艺流程. 如图1(a)所示，本研究采用共轭聚合物聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)、分子掺杂剂2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(F4TCNQ)和强路易斯酸三氯化铁($FeCl_3$)作为掺杂剂. P3HT的HOMO能级为−4.8 eV，F4TCNQ的LUMO能级为−5.2 eV，两者之间存在0.4 eV的能级差，为从聚合物到掺杂剂的电荷

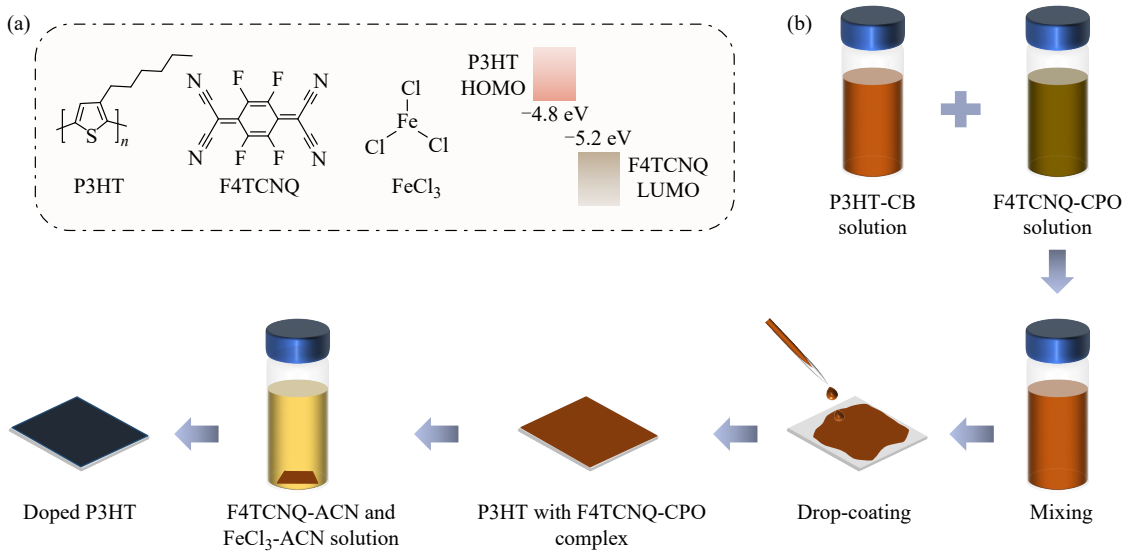


Fig. 1 (a) Chemical structures of P3HT, F4TCNQ, $FeCl_3$ and corresponding energy level diagrams; (b) Schematic of the sequential dual-doping process.

转移提供了足够的热力学驱动力[22]. 我们前期开发的负载-浸泡掺杂(loading-soaking doping, LSD)方法通过将掺杂剂预先负载于聚合物中，再经浸泡处理实现可控掺杂，在保持结构有序性方面展现出明显优势[20]. 在此基础上，本研究进一步提出一种顺序双掺杂策略，其工艺流程如图1(b)所示. 首先，将P3HT的氯苯溶液与F4TCNQ的环戊酮溶液混合，然后滴涂成膜，形成含有F4TCNQ-CPO复合物的P3HT薄膜. 随后，将该薄膜浸入含有F4TCNQ和$FeCl_3$的乙腈溶液中，进行顺序双掺杂，最终获得顺序双掺杂P3HT薄膜. 单一的$FeCl_3$掺杂工艺流程为：取P3HT氯苯溶液滴涂成膜，随后将该薄膜浸入含有$FeCl_3$的乙腈溶液中，得到$FeCl_3$掺杂的P3HT薄膜. 单一的F4TCNQ掺杂工艺流程为：将P3HT的氯苯溶液与F4TCNQ的环戊酮溶液混合，然后滴涂成膜，形成含有F4TCNQ-CPO复合物的P3HT薄膜. 随后，将该薄膜浸入含有F4TCNQ的乙腈溶液中，得到F4TCNQ掺杂P3HT薄膜.

为阐明不同掺杂处理对P3HT薄膜堆积间距，结晶结构和分子取向的影响，进行了二维掠入射广角X射线散射表征，结果如图2和3所示. 图2(a)~2(d)展示了纯P3HT、$FeCl_3$掺杂、F4TCNQ掺杂和顺序双掺杂P3HT薄膜的二维GIWAXS图样. 所有薄膜均呈现清晰的衍射特征，表明掺杂过程中聚合物的有序性得以保持. 对应的面外和面内一维衍射曲线分别如图2(e)和2(f)所示. (100)衍射峰反映了聚合物烷基侧链之间的距离，而(010)则对应聚合物主链之间的π-π堆积间距[23]. 图3(a)和3(b)分别给出了聚合物烷基侧链堆积间距和π-π堆积间距的变化规律. 面外的烷基侧链间距d(100)从纯P3HT的1.65 nm逐渐增加到$FeCl_3$掺杂薄膜的1.79 nm，进一步增至F4TCNQ掺杂薄膜的1.89 nm. 烷基侧链间距的扩大归因于掺杂剂分子插入聚合物侧链之间，其扩大程度反映了掺杂剂负载量和插入效率. 值得注意的是，顺序双掺杂薄膜的d(100)值为1.85 nm，介于2种单一掺杂薄膜之间. 这一中间值说明顺序双掺杂薄膜中的堆积结构不同于2种单一掺杂体系，可能部分的F4TCNQ被$FeCl_3$替代，然后2种掺杂剂对聚合物堆积结构可能产生了共同影响. 结合后续XPS结果，可以进一步分析2种掺杂剂在顺序双掺杂过程中的相互作用. 面内(010)间距d(010)从纯膜的0.385 nm单调递减至$FeCl_3$掺杂薄膜的0.366 nm、F4TCNQ掺杂薄膜的0.363 nm，并在顺序双掺杂薄膜中达到最小值0.361 nm. π-π堆叠距离的逐步减小表明链间相互作用逐渐增强和主链的平面化程度不断提高，有利于电荷在相邻链之间的跃迁传输[24~26].

从面外(100)衍射峰提取的晶区相干长度如图3(c)所示. 相干长度反映了晶区的有序程度和尺寸，对载流子迁移率有重要影响. 纯P3HT薄膜的相干长度为9.14 nm，表现出良好的结晶性. $FeCl_3$掺杂后，相干长度降至7.02 nm，表明强氧

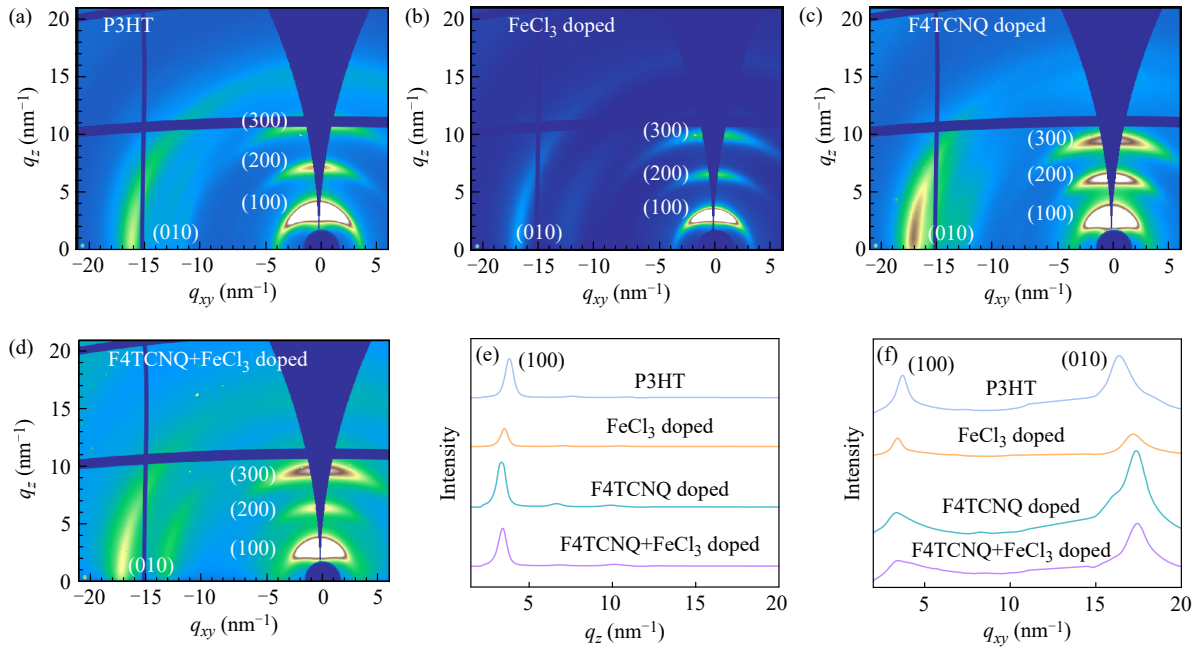


Fig. 2 (a) 2D GIWAXS patterns of pristine P3HT film; (b) 2D GIWAXS patterns of $FeCl_3$-doped P3HT film; (c) 2D GIWAXS patterns of F4TCNQ-doped P3HT film; (d) 2D GIWAXS patterns of sequentially dual-doped P3HT film; (e) Out-of-plane and (f) in-plane line-cut profiles of pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films; The (100) and (010) diffraction peaks correspond to lamellar spacing (d(100)) and π-π stacking distance (d(010)), respectively.

化性掺杂剂在一定程度上破坏了结晶有序性，这可能是由于$FeCl_3$的强力掺杂作用，引起局部链结构扰动. 相比之下，F4TCNQ 掺杂薄膜保持 8.98 nm的相干长度，显示出我们的负载-浸泡掺杂方法中分子掺杂剂对结晶结构的破坏较小. 引人注目的是，顺序双掺杂薄膜的相干长度达 9.05 nm，几乎恢复至纯膜水平. 这表明顺序双掺杂策略减轻了重掺杂常见的结构无序，保留了高载流子迁移率所必需的连通结晶区域. 这一结果表明，预先引入F4TCNQ有助于维持较高的聚合物结构有序性，并可能为后续$FeCl_3$处理提供更有利的初始堆积结构，从而减轻强氧化掺杂带来的结晶无序化.

图 3(d)显示了从面外(100)衍射峰提取的极图，用于定量分析掺杂薄膜的相对结晶度和晶粒取向分布[2,27]. 由极图导出的相对结晶度(rDoC)绘于图 3(e). 与纯 P3HT (rDoC=1)相比，$FeCl_3$掺杂降低rDoC至0.72，表明无定形化，这与相干长度的降低一致. 相反，F4TCNQ掺杂将rDoC提高至 1.18，表明掺杂诱导的分子有序化. 顺序双掺杂薄膜rDoC达到1.12，证实F4TCNQ预掺杂带来的结构优势在后续$FeCl_3$处理后得以保留. 图3(f)展示了由极图分析得到的取向比例. 主链平面平行于基底取向(face-on)有利于面外电荷传输，而主链平面垂直于基底取向(edge-on)有利于面内电荷传输. 纯膜的edge-on/face-on比例为2.12，$FeCl_3$掺杂将该比例增至2.77，表明edge-on取向有所增加. F4TCNQ掺杂将比例提高至2.45，同样提升了 edge-on 取向含量. 顺序双掺杂薄膜的比例为 2.20，与纯膜水平基本相当，有利于电荷传输. 综上所述，GIWAXS 分析揭示顺序 F4TCNQ/$FeCl_3$掺杂实现了独特的微观结构状态：扩大的层间距有利于掺杂剂容纳，收缩的π-π堆叠距离有利于链间耦合，保留的晶体相干长度维持了扩展结晶区域，稳定的分子取向兼顾了电荷传输性能. 这种优化的结构构型为顺序双掺杂 P3HT 薄膜的优异电导率提供了形态学基础.

除了结晶结构，薄膜的宏观形貌同样对电荷传输有重要影响[23,28,29]. 我们采用透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)对不同掺杂条件下 P3HT 薄膜的形貌进行了表征(图 4). 图 4(a)的 AFM 高度图显示，所有薄膜表面均较为平整，均方根粗糙度在可接受范围内(约 10 nm). 平整的表面有利于与电极形成良好接触，减少界面电阻. 图 4(b)的 AFM 相图进一步证实，不同掺杂条件下薄膜没有出现明显的掺杂剂聚集或相分离，

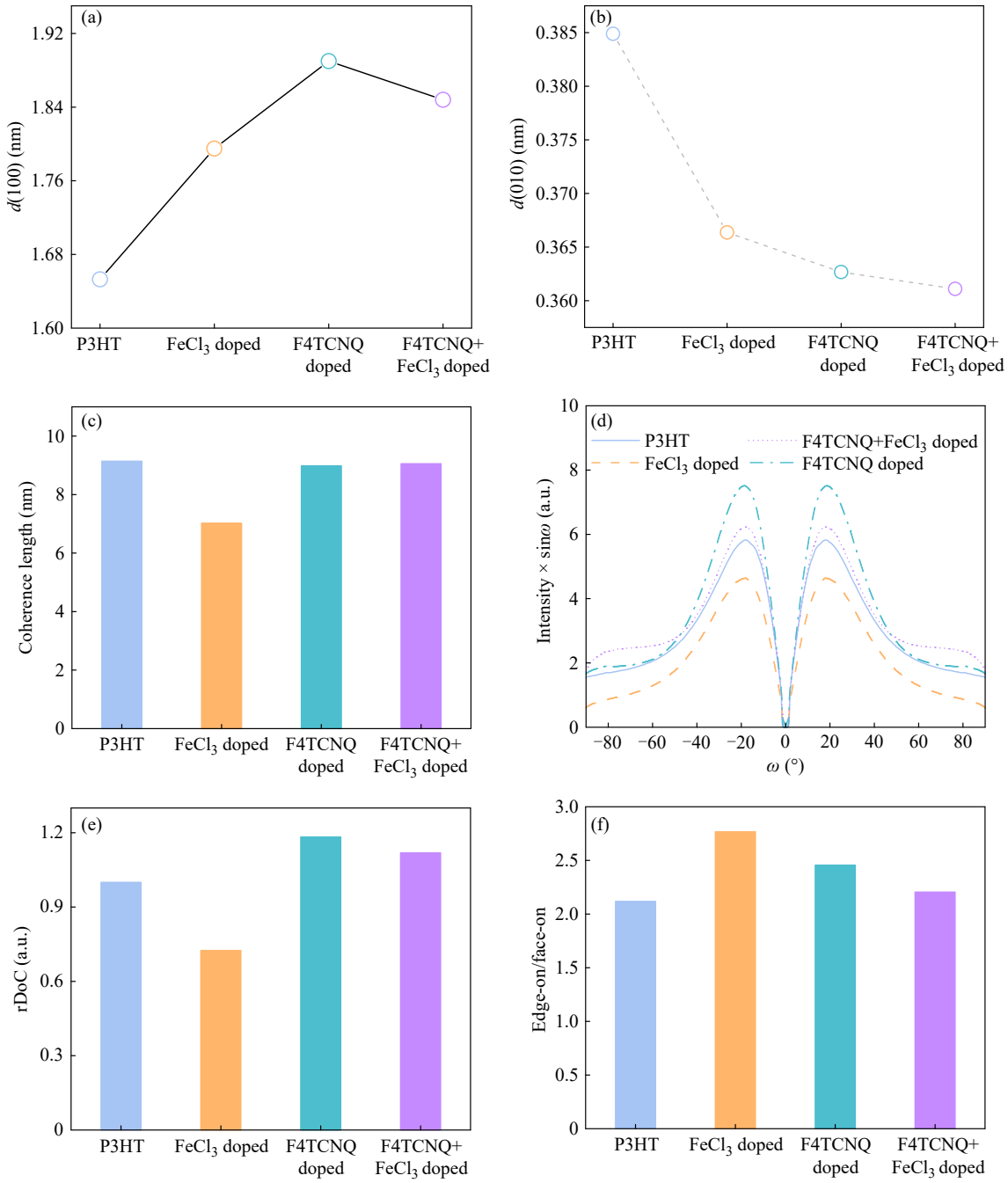


Fig. 3 (a) Lamellar spacing $d(100)$ and (b) π-π stacking distance $d(010)$ of pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films; (c) Coherence length extracted from (100) diffraction peaks; (d) Pole figures extracted from (100) reflections; (e) Relative degree of crystallinity (rDoC) and (f) face-on/edge-on fraction ratios obtained from pole figure analysis.

表明掺杂剂在聚合物基体中分散良好. 同时我们在更小尺寸下观察到形貌也是基本如此(电子支持信息图S1). 上述结果表明，不同掺杂处理后薄膜整体形貌保持较为完整，未出现明显的大尺度聚集或相分离. 这种形貌稳定性有助于维持连续的电荷传输路径，从而为高电导率的实现提供基础. 图4(c)的TEM图像显示，纯P3HT薄膜呈现典型的均匀形貌，这是半结晶共轭聚合物的特征结构. 纤维状形貌有利于形成连续的电荷传输网络. $FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜均保持了良好的结构，F4TCNQ掺杂有部分相分离结构，表明掺杂处理未破坏薄膜的微观结构完整性. 这一观察与GIWAXS结果一致——尽管掺杂引起了层间距和结晶度的变化，但薄膜的基本形貌框架得以保留，这对于维持电荷传输通道的连续性至关重要.

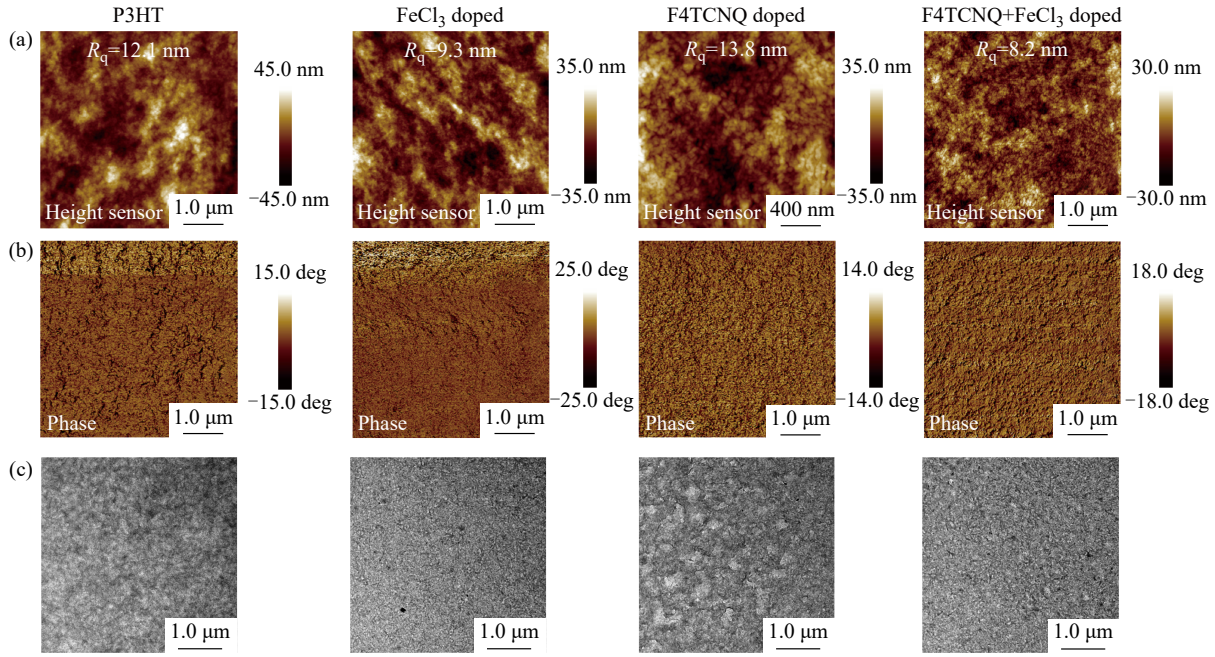


Fig. 4 (a) AFM height images, (b) AFM phase diagrams, and (c) TEM images of pristine P3HT, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

为进一步揭示掺杂过程中P3HT分子结构的变化，我们进行了光谱分析(图5). 图5(a)展示了纯P3HT薄膜和不同掺杂条件下P3HT薄膜的紫外−可见−近红外吸收光谱. 纯P3HT薄膜在约550 nm处呈现典型的吸收峰，归属于共轭主链的π-π^*跃迁[23]. 将纯P3HT薄膜浸入$FeCl_3$乙腈溶液进行单一$FeCl_3$掺杂后，光谱在近红外区域出现宽吸收尾，表明极化子的形成. F4TCNQ掺杂同样在近红外区域产生明显的吸收带，证实了有效的电荷转移. 值得注意的是，经过顺序双掺杂的薄膜展现出最强、最宽的极化子吸收带，表明其载流子密度显著高于任一单一掺杂体系. 这一现象暗示了2种掺杂剂之间可能存在协同效应，即F4TCNQ的预掺杂不仅引入了初步载流子，还可能改变了聚合物的微观结构，为后续$FeCl_3$的掺杂创造了更有利的条件.

图5(b)展示了纯P3HT、$FeCl_3$掺杂、F4TCNQ掺杂和顺序双掺杂P3HT薄膜的拉曼光谱. 可以清晰地识别出2个特征振动模式：约1380 cm^{-1}处的峰归属于噻吩环的C—C单键伸缩振动，约1450 cm^{-1}处的峰归属于C=C双键伸缩振动[30]. 这2个振动模式对聚合物的氧化状态和主链平面化程度高度敏感. 图5(c)总结了C=C与C—C键的强度比. F4TCNQ掺杂薄膜呈现最低的比值，相比之下，纯P3HT、$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜的比值相近，表明后两者的主链构象更为接近[30,31]. 图5(d)追踪了C—C和C=C振动模式的峰位变化，这是判断掺杂机制的有效依据. 4种条件下C—C峰位几乎保持不变，表明单键的电子云密度受掺杂影响较小. 然而，C=C峰的位移情况在不同掺杂条件下表现出显著差异：F4TCNQ掺杂薄膜的C=C峰从纯膜的1448 cm^{-1}显著红移至1435 cm^{-1}，这一明显红移表明分子结构向醌式转变，主链平面化程度提高，这与F4TCNQ通过电荷转移复合物形成极化子的掺杂机制一致. 值得注意的是，$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜的C=C峰位于约1451 cm^{-1}，与纯膜相近且发生了蓝移，并未出现F4TCNQ掺杂那样的显著红移. 这一现象表明这2种掺杂条件下形成了不同类型的载流子. 根据文献报道，C=C峰的蓝移是双极化子形成的特征之一[32~35]. 因此，拉曼光谱结果表明，$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜中可能以双极化子为主要载流子类型.

基于上述GIWAXS、形貌和光谱表征结果，我们提出顺序双掺杂过程中P3HT薄膜的结构演变机理，如图6所示. 在预掺杂阶段，F4TCNQ的掺杂效应有效撑开了聚合物链间的空间，将烷基侧链间距从纯P3HT的1.65 nm扩大至1.89 nm，为后续掺杂剂构筑了有利的扩散通道. 在二次掺杂阶段，$FeCl_3$作为强氧化剂，具有比F4TCNQ

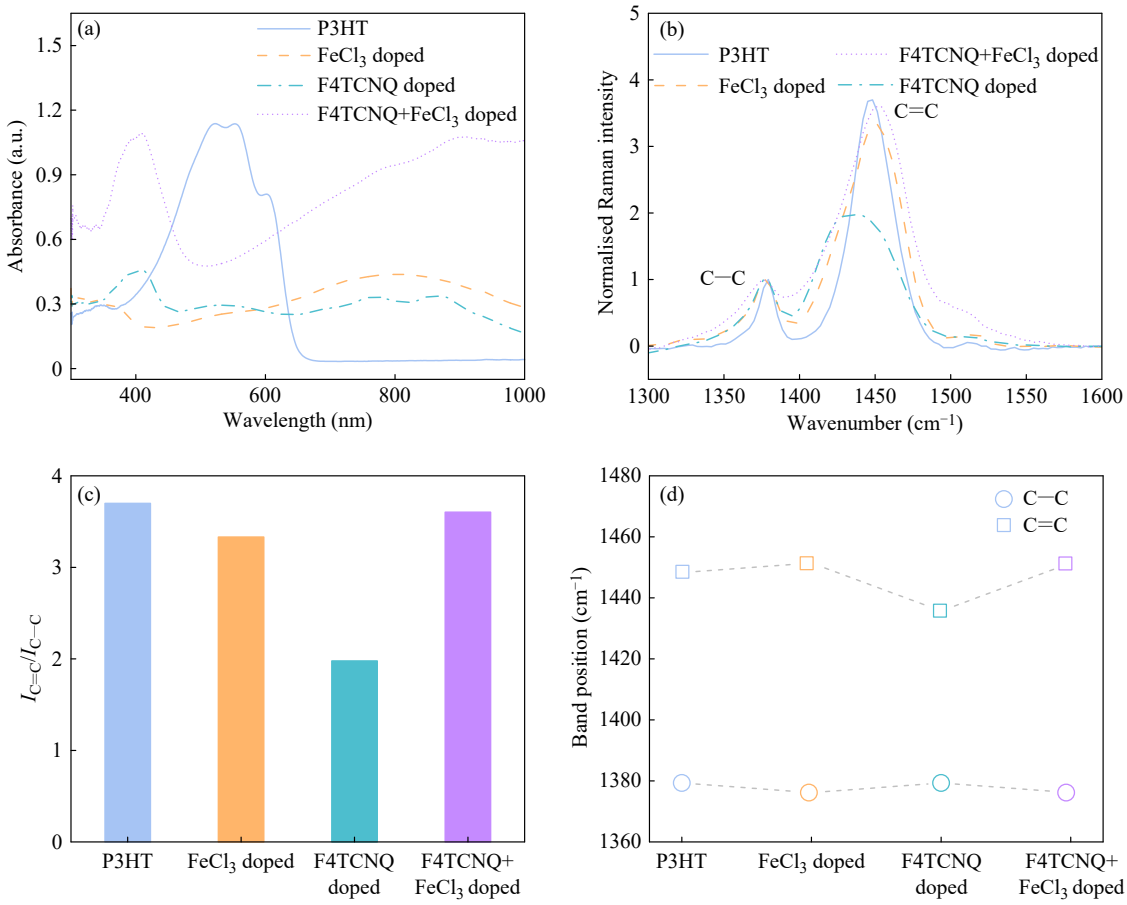


Fig. 5 (a) UV-Vis-NIR absorption spectra of pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films; (b) Raman spectra showing C—C (about 1380 cm^{-1}) and C=C (about 1450 cm^{-1}) vibrational modes; (c) Intensity ratio of C=C to C—C bonds ($I_{C=C}/I_{C-C}$), and (d) Raman peak positions of C—C and C=C bonds for pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

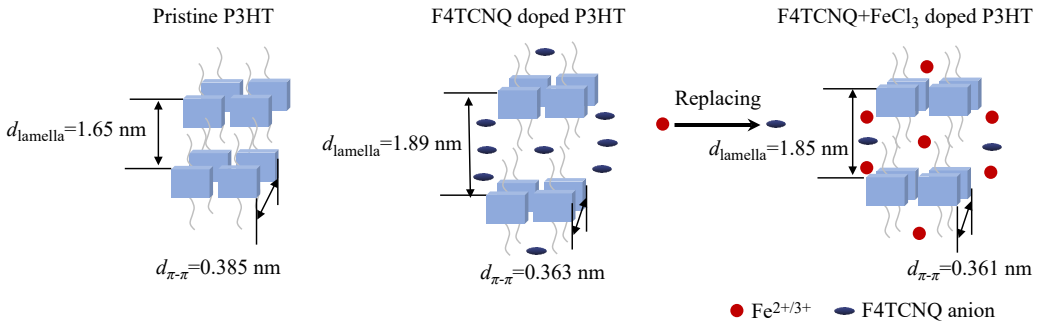


Fig. 6 Schematic illustration of the structural evolution of sequentially dual-doped P3HT films.

更强的电子接受能力，沿着预掺杂构筑的通道快速扩散进入薄膜内部. 在扩散过程中，$FeCl_3$与聚合物主链发生高效的电荷转移反应，显著提升载流子密度；同时也与已嵌入的F4TCNQ阴离子发生竞争性相互作用，部分替代了原有的F4TCNQ. 这一替代过程导致烷基侧链间距从预掺杂后的1.89 nm略微收缩至1.85 nm，但仍显著大于纯P3HT的1.65 nm，表明预掺杂构筑的结构优势在深度掺杂后得以部分保留. 与此同时，π-π堆叠距离进一步收缩至0.361 nm，达到所有样品中的最小值，表明链间相互作用显著增强. 这一结构演变过程的直接结果是：顺序双掺杂薄膜在保持高结晶有序性(相干长度9.05 nm，相对结晶度1.12)的同时，实现了扩大的层间距以容纳掺杂剂、收

缩的π-π堆叠距离以增强链间电荷传输，以及稳定的分子取向以保证电荷传输. 这种“先撑开、后优化”的结构演变路径，为后续章节中高载流子浓度、高迁移率以及双极化子主导的电荷传输机制提供了结构基础.

2.2　电学性质及掺杂机理

拉曼光谱揭示了顺序双掺杂薄膜中可能形成了双极化子，为进一步分析不同掺杂体系中的载流子自旋特征，我们进行了电子自旋共振分析，结果如图7所示. ESR是检测未配对电子的直接手段，能够有效区分极化子(具有未配对电子，ESR信号强)和双极化子(无未配对电子，ESR信号弱). 图7(a)和7(b)分别展示了3种掺杂薄膜的ESR谱图(磁场扫描和g因子扫描). F4TCNQ掺杂薄膜呈现最强的ESR信号，表明其具有高浓度的极化子自由基，这与F4TCNQ的经典掺杂机制一致——F4TCNQ接受一个电子形成阴离子自由基，同时在P3HT主链上产生极化子. 相比之下，$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜的ESR信号明显减弱，表明未配对自旋密度显著降低. 这一趋势在图7(c)的自旋浓度数据中得到量化. F4TCNQ掺杂薄膜的自旋浓度最高，达7.4×10^{14} spins/g，与大量极化子形成一致. $FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜的自旋浓度显著降低，分别为2.0×10^{13}和6.1×10^{13} spins/g. 结合拉曼光谱中C＝C峰的蓝移特征以及ESR自旋浓度的降低，可以推断在$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜中，未配对电子浓度远低于极化子占主导的F4TCNQ掺杂薄膜. 根据双极化子的定义——由2个自旋相反的极化子配对形成，总自旋为零——其ESR信号应显著减弱. 据此推测，在$FeCl_3$掺杂和顺序双掺杂薄膜中，双极化子很可能是主要的电荷载流子类型.

上述结果表明，顺序双掺杂策略优化了聚合物的分子结构、载流子类型和微观结构. 这些优化最终应体现在载流子输运特性的提升上[26,36,37]. 为定量分析不同掺杂条件下的载流子浓度和迁移率，进行了霍尔效应测试，结果如图8所示. 图8(a)展示了3种掺杂薄膜的霍尔效应测试曲线，清晰的线性关系证实了可靠的霍尔电压信号. 根据霍尔系数可以计算载流子浓度与霍尔迁移率. 图8(b)汇总了3种掺杂条件下的载流子浓度. $FeCl_3$掺杂薄膜的载流子浓度为3.9×10^{19} cm^{-3}，处于典型的氧化还原掺杂水平. F4TCNQ掺杂薄膜提升

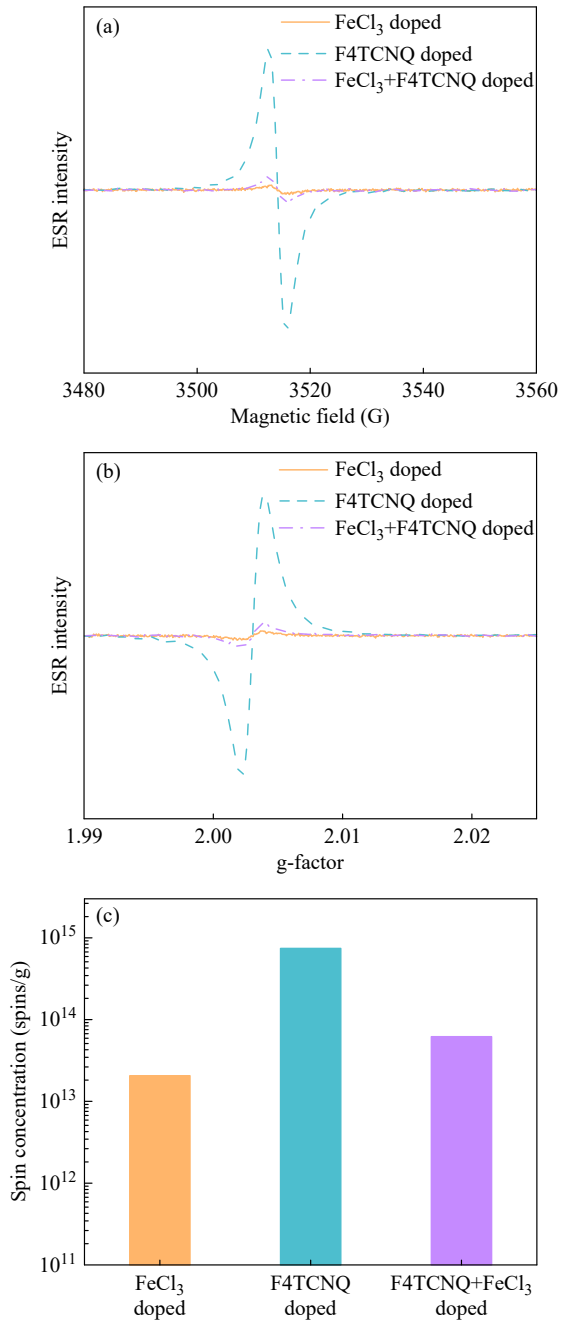


Fig. 7 (a) Magnetic field-dependent ESR spectra, (b) g-factor-dependent ESR spectra, and (c) spin concentrations of $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

至4.7×10^{20} cm^{-3}，比$FeCl_3$掺杂高出1个数量级，表明分子掺杂剂在P3HT中具有较高的掺杂效率. 而顺序双掺杂薄膜进一步达到9.2×10^{20} cm^{-3}，分别是$FeCl_3$掺杂和F4TCNQ掺杂的23.3和2.0倍. 这一显著提升直接证实了顺序双掺杂策略在提高载流子密度方面的优势——通过预构筑掺杂通道，$FeCl_3$能够更有效地进入聚合物基体并完成电

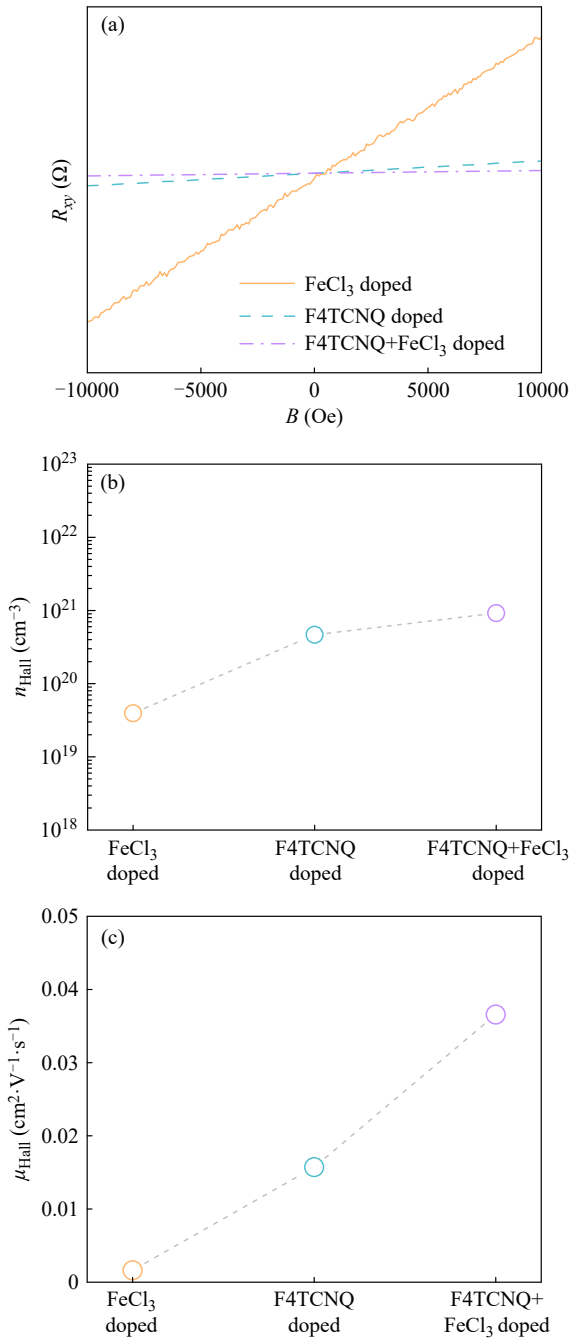


Fig. 8 (a) Magnetic field-dependent Hall resistance (1 Oe≈ 79.577 A/m), (b) Hall carrier densities, and (c) Hall mobilities of $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

荷转移，显著提高载流子浓度. 图8(c)展示了3种掺杂条件下的霍尔迁移率. $FeCl_3$掺杂薄膜的迁移率为1.6×10^{-3} cm^2·V^{-1}·s^{-1}，这一较低值与其较低的结构有序性一致. F4TCNQ掺杂薄膜的迁移率提升至1.6×10^{-2} cm^2·V^{-1}·s^{-1}，反映了其较好的结构有序性. 而顺序双掺杂薄膜的迁移率达到3.7×10^{-2} cm^2·V^{-1}·s^{-1}，分别是$FeCl_3$掺杂和F4TCNQ掺杂的22.4和2.3倍. 这一现象进一步支持了双极化子主导的电荷传输机制——双极化子具有更强的离域性，即使在较高浓度下也能保持较高的迁移率. 载流子浓度和迁移率的同步提升，会共同贡献顺序双掺杂薄膜的卓越电导率.

上述的结构和电学表征揭示，顺序双掺杂薄膜实现了独特的微观结构和优异的电学性能，但2种掺杂剂在薄膜中的相互作用机制尚不明确. 为揭示顺序双掺杂过程中F4TCNQ和$FeCl_3$的相互作用，进行了X射线光电子能谱分析，结果如图9所示. 图9(a)展示了氟元素(F 1s)的XPS谱图. F4TCNQ掺杂薄膜在约687 eV处呈现明显的氟信号，来源于F4TCNQ分子中的氟原子. 顺序双掺杂薄膜同样呈现氟信号，但强度明显低于F4TCNQ掺杂薄膜，表明部分F4TCNQ在后续$FeCl_3$处理过程中被取代或逸出. 纯P3HT和$FeCl_3$掺杂薄膜无氟信号. 图9(b)展示了铁元素(Fe 2p)的XPS谱图，Fe $2p_{3/2}$和Fe $2p_{1/2}$特征峰分别在约711和725 eV处. $FeCl_3$掺杂薄膜呈现明显的铁信

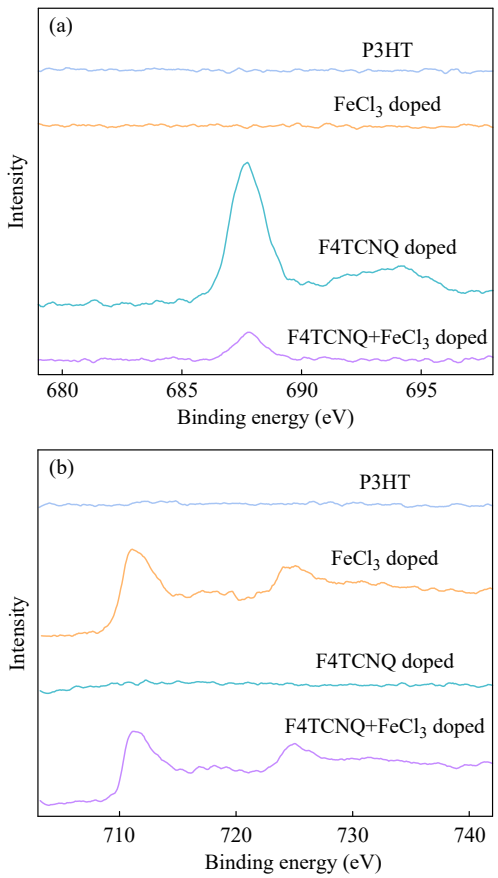


Fig. 9 (a) F and (b) Fe binding energies from XPS analysis of pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

号，顺序双掺杂薄膜同样呈现铁信号. 纯 P3HT 和 F4TCNQ 掺杂薄膜无铁信号. 综合 XPS 分析结果，顺序双掺杂薄膜中同时存在 F4TCNQ 和 $FeCl_3$，对 F 1s 峰进行峰面积积分后发现，顺序双掺杂薄膜中的 F 信号显著低于 F4TCNQ 单一掺杂薄膜. 若以相同测试条件下的 F4TCNQ 掺杂薄膜作为参照，顺序双掺杂薄膜的 F 峰面积约为其 17.2%. 该结果说明二次 $FeCl_3$ 掺杂后，薄膜中 F4TCNQ 相关组分显著减少. 结合 Fe 信号的出现以及 GIWAXS 中 $d(100)$ 的变化，我们推测 $FeCl_3$ 在二次掺杂过程中与预先引入的 F4TCNQ 发生竞争性作用，导致部分 F4TCNQ 被替代或从薄膜中移出，从而形成 Fe 与残留 F4TCNQ 共存的掺杂状态. 考虑到 $FeCl_3$ 是比 F4TCNQ 更强的氧化剂——Fe^{3+}/Fe^{2+} 的氧化还原电位高于 F4TCNQ 的 LUMO 能级——这种替代反应在热力学上是有利的. 值得注意的是，尽管发生了部分替代，但 F4TCNQ 并未被完全取代，2 种掺杂剂在薄膜中共存，为协同增效的掺杂状态提供了直接证据.

2.3　掺杂结构与性能关系

图 10 总结了各薄膜的 SEM-EDS 元素分布和相应的电导率测试结果. 图 10(a)~10(c) 的 SEM-EDS 元素分布图进一步揭示了掺杂剂在薄膜中的空间分布特征. 能谱图中，各元素对应的特征峰位置分别为：C 元素的 Kα 峰位于约 0.28 keV，S 元素的 Kα 峰位于约 2.31 keV，F 元素的 Kα 峰位于约 0.68 keV，Fe 元素的 Lα 峰位于约 0.70 keV (与 F 峰部分重叠)[38]. 通过对比上下表面的能谱信号强度，可以分析掺杂剂在薄膜厚度方向上的分布均匀性. 顺序双掺杂薄膜中，Fe 和 F 元素呈现均匀分布于上下表面的特征，表明 $FeCl_3$ 和 F4TCNQ 在聚合物基体中实现了良好的协同分散，而没有产生类似于连续掺杂中的扩散深度受限的问题[39,40]. 这种均匀的共分布有利于形成连续且高效的电荷转移网络，从而有利于提高载流子生成与传输效率. 图 10(d) 展示了各种掺杂条件下的电导

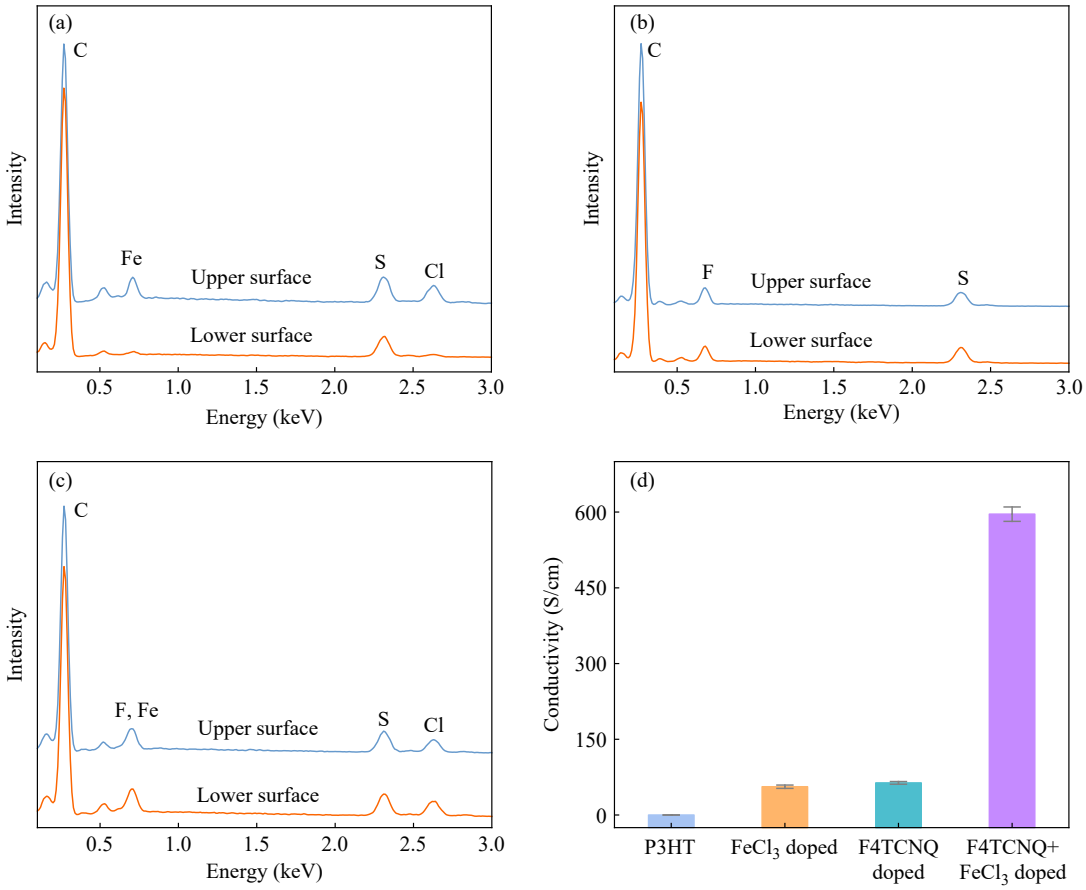


Fig. 10 (a) EDS spectra of the upper and lower interfaces of $FeCl_3$-doped P3HT film; (b) EDS spectra of the upper and lower interfaces of F4TCNQ-doped P3HT film; (c) EDS spectra of the upper and lower interfaces of sequentially dual-doped P3HT film; (d) Electrical conductivities of pristine, $FeCl_3$-doped, F4TCNQ-doped, and sequentially dual-doped P3HT films.

率值，纯P3HT薄膜的电导率仅为6.8×10^{-5} S/cm，表现出典型的半导体特性. 单一$FeCl_3$掺杂和单一F4TCNQ掺杂分别将电导率提升至56.0和63.6 S/cm，这一数值与文献报道的P3HT掺杂水平相当. 然而，顺序双掺杂薄膜实现了595.9 S/cm的卓越电导率，分别是单一$FeCl_3$掺杂和单一F4TCNQ掺杂薄膜的10.6倍和9.4倍. 这一数量级的提升远远超出了简单的加和效应，充分体现了2种掺杂剂之间的显著协同效应. 基于此，我们推测F4TCNQ的初步引入，从而促进后续$FeCl_3$更高效的扩散和电荷转移. 这种分子掺杂与氧化还原掺杂之间的协同作用为突破传统掺杂共轭聚合物的电导率极限开辟了新途径.

最终，我们提出顺序双掺杂的机理模型. 在预掺杂阶段，F4TCNQ溶解于环戊酮中，与P3HT氯苯溶液混合后滴涂成膜. 环戊酮作为高沸点溶剂，在室温成膜过程中部分残留于薄膜中. 这些残留的环戊酮分子与F4TCNQ形成复合物，为后续掺杂构筑了有利的扩散通道. 在二次掺杂阶段，将预掺杂薄膜浸入含有F4TCNQ和$FeCl_3$的乙腈溶液中. 乙腈是P3HT的不良溶剂，但能溶解$FeCl_3$和F4TCNQ，这一溶剂选择避免了聚合物再溶解. $FeCl_3$作为强氧化剂，具有比F4TCNQ更强的电子接受能力，沿着预掺杂构筑的通道快速扩散进入薄膜内部. 在扩散过程中，$FeCl_3$与聚合物主链发生电荷转移，同时也与已存在的F4TCNQ阴离子发生竞争反应，部分替代了F4TCNQ (XPS氟信号减弱). 这一过程同时实现了3个关键目标：(1) 高载流子密度——$FeCl_3$的强氧化性实现了深度掺杂，载流子浓度达到9.20×10^{20} cm^{-3}；(2) 高迁移率——F4TCNQ预掺杂维持的结构有序性(相干长度9.05 nm，rDoC 1.12)为电荷传输提供了低缺陷路径；(3) 双极化子主导的电荷传输——协同掺杂效应促进了极化子向双极化子的转变(拉曼C＝C峰位恢复，ESR信号减弱)，实现了更高效的电荷传输. 三者共同作用，最终实现了电导率的数量级提升(595.9 S/cm).

综合结构、光谱、元素分析与电荷输运结果可以看出，顺序双掺杂并非2种单一掺杂过程的简单叠加. 预先引入F4TCNQ有助于调控P3HT的聚集与堆积结构，从而为后续$FeCl_3$进一步渗入和电荷转移提供更有利的条件；而$FeCl_3$的引入则进一步提高了掺杂程度. 二者协同作用，使薄膜在保持较高结构有序性的同时，同时获得了更高的载流子浓度与迁移率，最终实现电导率的显著提升.

3 结论

提出了一种顺序双掺杂策略，通过预先将F4TCNQ-环戊酮复合物埋入聚合物中构筑掺杂通道，随后进行$FeCl_3$深度掺杂，成功在P3HT薄膜中实现了595.9 S/cm的超高电导率，分别为单一$FeCl_3$掺杂和单一F4TCNQ掺杂的10.6倍和9.4倍. 系统研究表明，F4TCNQ预掺杂为后续$FeCl_3$的高效扩散构筑了有利通道. 拉曼光谱和电子自旋共振分析表明，顺序双掺杂促进了极化子向双极化子的转变趋势. 同时自旋浓度远低于F4TCNQ单一掺杂，而电导率却高出近10倍，这与双极化子主导的电荷传输机制特征相符. 二维掠入射广角X射线散射结果显示，双掺杂薄膜在保持高结晶有序性的同时，实现了更紧凑的π-π堆叠距离和稳定的分子取向. 霍尔效应测试证实，其载流子浓度和迁移率均显著高于单一掺杂体系. X射线光电子能谱分析揭示，更强氧化性的$FeCl_3$部分替代了F4TCNQ，但预掺杂诱导的结构有序性得以保留，形成了协同增效的掺杂状态.

基于以上发现，我们提出了“先结构优化，后深度掺杂”的机理模型：F4TCNQ-环戊酮复合物预先埋入聚合物中构筑掺杂通道，随后$FeCl_3$沿通道扩散实现高效电荷转移和双极化子形成. 该策略将掺杂过程分解为结构调控和载流子注入2个阶段，突破了掺杂效率与结构有序性难以兼得的困境，为共轭聚合物的高效掺杂提供了新的设计思路.

REFERENCES

1 Kim, D.; Kim, H.; Seo, J. M.; Jeon, I.; Lee, H.; Kang, B. Recent trends in conjugated polymer-based thermoelectrics from materials to device. *EcoMat*, **2025**, 7(10), e70029.

2 Peng, Z. X.; Chen, R.; Liu, X. Y.; Zhang, Y. Z.; Wang, J. H.; Miao, J. H.; Han, Y. C.; Liu, J. Nanoconfinement effect enhances stretchability and mechanical stability of organic photodetectors. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(1), 2410390.

3 Li, J. H.; Ding, Z. C.; Wang, Z. H.; Liu, Y. T.; Jin, T. Y.; Yi, X. T.; Chen, R.; Peng, Z. X.; Zhang, R.; Han, Y. C. The short-range ordered aggregation structures obtained by controlling the chain segment movement for stretchable IDTBT films. *Macromolecules*, **2026**, 59(4), 2249−2260.

4 Rivnay, J.; Inal, S.; Salleo, A.; Owens, R. M.; Berggren, M.; Malliaras, G. G. Organic electrochemical transistors. *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3(2), 17086.

5 Wu, C. W.; Zhang, Z.; Lei, T. Doped state engineering in conjugated polymers. *Chem. Mater.*, **2026**, 38(1), 3−19.

6 Kim, J.; Ju, D.; Kim, S.; Cho, K. Disorder-controlled efficient doping of conjugated polymers for high-performance organic thermoelectrics. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(6), 2309156.

7 Min, J.; Im, J.; Kim, S. H.; Choi, H. H.; Cho, K. Morphology associated positive correlation between carrier mobility and carrier density in highly doped donor-acceptor conjugated polymers. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(19), 2212825.

8 Kim, S. H.; Yook, H.; Sung, W.; Choi, J.; Lim, H.; Chung, S.; Han, J. W.; Cho, K. Extremely suppressed energetic disorder in a chemically doped conjugated polymer. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(1), 2207320.

9 Zhong, Y. H.; Untilova, V.; Muller, D.; Guchait, S.; Kiefer, C.; Herrmann, L.; Zimmermann, N.; Brosset, M.; Heiser, T.; Brinkmann, M. Preferential location of dopants in the amorphous phase of oriented regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) films helps reach charge conductivities of 3000 S cm^{-1}. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(30), 2202075.

10 Zuo, G. Z.; Abdalla, H.; Kemerink, M. Impact of doping on the density of states and the mobility in organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, **2016**, 93(23), 235203.

11 Chai, H. Y.; Xu, Z.; Li, H.; Zhong, F.; Bai, S. Q.; Chen, L. D. Sequential-twice-doping approach toward synergistic optimization of carrier concentration and mobility in thiophene-based polymers. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2022**, 4(10), 4947−4954.

12 Murrey, T. L.; Berteau-Rainville, M.; Gonel, G.; Saska, J.; Shevchenko, N. E.; Fergerson, A. S.; Talbot, R. M.; Yacoub, N. L.; Zhang, F. Y.; Kahn, A.; Mascal, M.; Salzmann, I.; Moulé, A. J. Quantifying polaron densities in sequentially doped conjugated polymers: exploring the upper limits of molecular doping and conductivity. *J. Mater. Chem. C*, **2023**, 11(42), 14884−14895.

13 Yamashita, Y.; Tsurumi, J.; Ohno, M.; Fujimoto, R.; Kumagai, S.; Kurosawa, T.; Okamoto, T.; Takeya, J.; Watanabe, S. Efficient molecular doping of polymeric semiconductors driven by anion exchange. *Nature*, **2019**, 572(7771), 634−638.

14 Yuan, D. F.; Plunkett, E.; Nguyen, P. H.; Rawlings, D.; Le, M. L.; Kroon, R.; Müller, C.; Segalman, R. A.; Chabinyc, M. L. Double doping of semiconducting polymers using ion-exchange with a dianion. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(29), 2300934.

15 Chen, C.; Jacobs, I. E.; Kang, K.; Lin, Y.; Jellett, C.; Kang, B.; Lee, S. B.; Huang, Y. X.; BaloochQarai, M.; Ghosh, R.; Statz, M.; Wood, W.; Ren, X. L.; Tjhe, D.; Sun, Y. H.; She, X. J.; Hu, Y. Y.; Jiang, L.; Spano, F. C.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Observation of weak counterion size dependence of thermoelectric transport in ion exchange doped conducting polymers across a wide range of conductivities. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(9), 2202797.

16 Hyun Suh, E.; Beom Kim, S.; Jung, J.; Jang, J. Extremely electron-withdrawing lewis-paired CN groups for organic p-dopants. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2023**, 62(37), e202304245.

17 Mansour, A. E.; Warren, R.; Lungwitz, D.; Forster, M.; Scherf, U.; Opitz, A.; Malischewski, M.; Koch, N. Coordination of Tetracyanoquinodimethane-derivatives with Tris(pentafluorophenyl)borane provides stronger p-Dopants with enhanced stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(39), 46148−46156.

18 Gilhooly-Finn, P. A.; Jacobs, I. E.; Bardagot, O.; Zaffar, Y.; Lemaire, A.; Guchait, S.; Zhang, L.; Freeley, M.; Neal, W.; Richard, F.; Palma, M.; Banerji, N.; Sirringhaus, H.; Brinkmann, M.; Nielsen, C. B. Interplay between side chain density and polymer alignment: two competing strategies for enhancing the thermoelectric performance of P3HT analogues. *Chem. Mater.*, **2023**, 35(21), 9029−9039.

19 Yoon, S. E.; Kang, Y.; Im, J.; Lee, J.; Lee, S. Y.; Park, J.; Gao, Y. J.; Jeon, D.; Son, J. Y.; Kim, J.; Kousseff, C. J.; Kim, T.; Seo, H.; Kang, K.; McCulloch, I.; Kwak, S. K.; Choi, H. H.; Kim, B. G.; Kim, J. H. Enhancing dopant diffusion for ultrahigh electrical conductivity and efficient thermoelectric conversion in conjugated polymers. *Joule*, **2023**, 7(10), 2291−2317.

20 Liu, D.;, Peng, Z. X.;, Han, Y. C.;. Conductivity boost by the loading-soaking doping (LSD) procedure: a crystalline structure-preserving strategy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(49), 66988−66997.

21 Peng, Z. X.; Zhang, Y. W.; Sun, X. K.; Zhao, W. C.; Bian, F. G.; Geng, Y. H.; Ye, L.; Yang, C. M. Real-time probing and unraveling the morphology formation of blade-coated ternary nonfullerene organic photovoltaics with *in situ* X-ray scattering. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(14), 2213248.

22 Liu, D.; Li, J. H.; Wang, S. C.; Zhang, L.; Liu, X. Y.; Zhang, Q.; Han, Y. C. Control aggregation of P3HT in solution for high efficiency doping: ensuring structural order and the distribution of dopants. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(5), 811−823.

23 Zhang, R.; Yang, H.; Zhou, K.; Zhang, J. D.; Yu, X. H.; Liu, J. G.; Han, Y. C. Molecular orientation and phase separation by controlling chain segment and molecule movement in P3HT/N2200 blends. *Macromolecules*, **2016**, 49(18), 6987−6996.

24 Wenzel, F. A.; Welz, H.; van der Zwan, K. P.; Stäter, S.; Kreger, K.; Hildner, R.; Senker, J.; Schmidt, H. W. Highly efficient supramolecular nucleating agents for poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2861−2871.

25 Futamata, K.; Onodera, T.; Yamamoto, S.; Mitsuishi, M.; Oikawa, H. Semicrystalline structural correlations of conductivity in conjugated polymer thin films surface-doped by the vapor phase method. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2022**, 4(2), 755−760.

26 Li, J. H.; Zhang, C. J.; Zhang, Q.; Wang, S. C.; Zhang, R.; Ding, Z. C.; Han, Y. C. Revealing the role of polydispersity in multilevel assembly structures and its correlation with the mechanical and electrical properties of IDTBT thin films. *Macromolecules*, **2025**, 58(6), 3208−3220.

27 Ma, J.; Wang, J. H.; Peng, Z. X.; Hu, J. L.; Liu, J.; Liu, Y. C. Highly transparent organic photodetectors with transfer-printed PEDOT: PSS top electrodes. *Sci. China Mater.*, **2025**, 68(11), 4051−4058.

28 Zhao, K. F.; Zhang, Q.; Chen, L.; Zhang, T.; Han, Y. C. Nucleation and growth of P(NDI2OD-T2) nanowires *via* side chain ordering and backbone planarization. *Macromolecules*, **2021**, 54(5), 2143−2154.

29 Zhao, K.; Xue, L. J.; Liu, J. G.; Gao, X.; Wu, S. P.; Han, Y. C.; Geng, Y. H. A new method to improve poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) crystalline behavior: decreasing chains entanglement to promote order-disorder transformation in solution. *Langmuir*, **2010**, 26(1), 471−477.

30 Chen, L.; Wang, H. Y.; Liu, J. G.; Xing, R. B.; Yu, X. H.; Han, Y. C. Tuning the π-π stacking distance and J-aggregation of DPP-based conjugated polymer *via* introducing insulating polymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2016**, 54(8), 838−847.

31 Liu, Y. T.; Chen, R.; Jiang, Y.; Zhang, X.; Shen, Y.; Huang, S. C.; Li, H. X.; University, S.; Peng, Z. X.; Zhang, Q.; Ding, Z. C.; Duan, X. Z.; Han, Y. C. Spatial distribution regulated chemical doping toward high-performance stretchable conjugated polymer films. *Macromolecules*, **2025**, 58(15), 7802−7814.

32 Mansour, A. E.; Valencia, A. M.; Lungwitz, D.; Wegner, B.; Tanaka, N.; Shoji, Y.; Fukushima, T.; Opitz, A.; Cocchi, C.; Koch, N. Understanding the evolution of the Raman spectra of molecularly p-doped poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl): signatures of polarons and bipolarons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(5), 3109−3118.

33 Nightingale, J.; Wade, J.; Moia, D.; Nelson, J.; Kim, J. S. Impact of molecular order on polaron formation in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(51), 29129−29140.

34 Stewart, K.; Pagano, K.; Tan, E.; Daboczi, M.; Rimmele, M.; Luke, J.; Eslava, S.; Kim, J. S. Understanding effects of alkyl side-chain density on polaron formation *via* electrochemical doping in thiophene polymers. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(20), 2211184.

35 Furukawa, Y.; Shimokawa, D. Polarons, bipolarons, and electrical properties of crystalline conducting polymers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, 96(11), 1243−1251.

36 Li, H.; Xu, Z.; Song, J.; Chai, H. Y.; Wu, L. L.; Chen, L. D. Single-solution doping enabling dominant integer charge transfer for synergistically improved carrier concentration and mobility in donor-acceptor polymers. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(14), 2110047.

37 Chen, C.; Ma, H. B.; Lu, K. Q.; Zhang, X. X.; Yue, B. Q.; Song, C.; Huang, P. C.; Cheng, H. F.; Lin, Y. Boosting thermoelectric performance of semicrystalline conducting polymers by simply adding nucleating agent. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(9), 2417594.

38 Woo, G. W.; Lee, C. M.; Lee, W. W.; Jung, M. J.; Lee, S. M.; Lee, H. W.; Yoo, H.; Kim, Y. H.; Lee, E. K. Detachable and reusable: reinforced π-ion film for modular synaptic reservoir computing. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(41), 2506729.

39 Jacobs, I. E.; Aasen, E. W.; Oliveira, J. L.; Fonseca, T. N.; Roehling, J. D.; Li, J.; Zhang, G.; Augustine, M. P.; Mascal, M.; Moulé, A. J. Comparison of solution-mixed and sequentially processed P3HT: F4TCNQ films: Effect of doping-induced aggregation on film morphology. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(16), 3454−3466.

40 Yoon, S. E.; Kang, Y.; Jeon, G. G.; Jeon, D.; Lee, S. Y.; Ko, S. J.; Kim, T.; Seo, H.; Kim, B. G.; Kim, J. H. Exploring wholly doped conjugated polymer films based on hybrid doping: strategic approach for optimizing electrical conductivity and related thermoelectric properties. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(42), 2004598.

Research Article

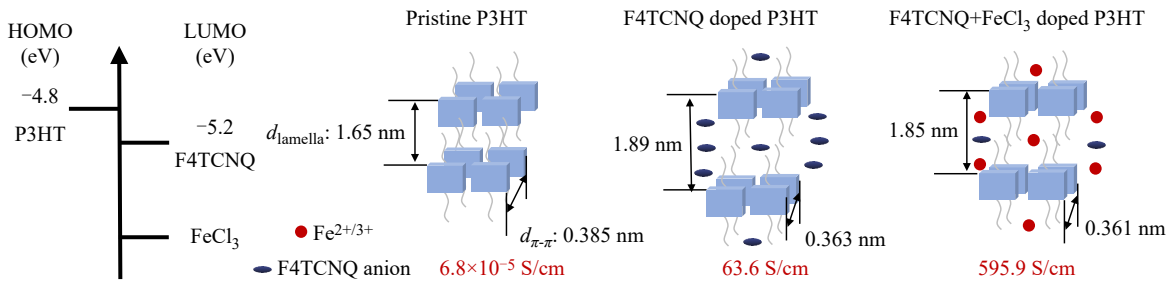
Sequential Dual-doping Strategy: Synergistically Boosting the Electrical Conductivity of Conjugated Polymers

Duo Liu[1,2], Zhong-xiang Peng[1*], Yan-chun Han[1,2*]

([1]*State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

([2]*School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Conjugated polymers exhibit broad application prospects in fields such as thermoelectric conversion and flexible electronics due to their advantages of light weight, flexibility, and solution processability, with doping being a key strategy for achieving high electrical conductivity. However, single molecular doping often struggles to simultaneously balance carrier concentration and structural order. In this work, we proposed a sequential dual-doping strategy using poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) as a model system. F4TCNQ was first introduced into the polymer, followed by deep redox doping with $FeCl_3$. The results showed that F4TCNQ pre-doping expanded the alkyl side-chain spacing while maintaining structural order, thereby constructing favorable channels for subsequent $FeCl_3$ diffusion and charge transfer. During the secondary doping step, the stronger oxidizing agent $FeCl_3$ partially replaced F4TCNQ, while the sequentially dual-doped film maintained high crystalline order along with a more compact π-π stacking distance and stable molecular orientation. Sequential dual-doping promotes the transition tendency from polarons to bipolarons, reduces spin concentration, and achieves higher carrier concentration and mobility compared to single-doping systems. Under optimal conditions, the sequentially dual-doped P3HT film achieved an electrical conductivity of 595.9 S/cm, which was 10.6-fold and 9.4-fold higher than those of films doped with $FeCl_3$ alone and F4TCNQ alone, respectively. The "structure optimization first, deep doping second" strategy proposed in this study provides an effective route toward high electrical conductivity in conjugated polymers.



Keywords Conjugated polymers; Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl); Sequential dual-doping; F4TCNQ; Ferric chloride

* Corresponding authors: Zhong-xiang Peng, E-mail: zxpeng@ciac.ac.cn
Yan-chun Han, E-mail: ychan@ciac.ac.cn