

溶剂沸点对聚(3-己基噻吩)薄膜内链结构与分子取向的影响

刘珂*, 杨清雷, 唐亚明, 王泽华

(青岛科技大学数理学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 以聚(3-己基噻吩)(P3HT)为研究对象, 借助荧光相关光谱、紫外-可见光谱和掠角红外光谱考察了溶剂性质对旋涂膜内P3HT的链结构与分子取向的影响。结果表明: 溶液中P3HT的分子链构象受溶解度的影响, 当P3HT溶解在高溶解度的溶剂中时链构象更伸展; 其固体薄膜内P3HT的物理结构却不受溶解度的影响而具有沸点依赖性, 溶解在高沸点溶剂中的P3HT旋涂后薄膜内P3HT主链平面性与 π - π 相互作用均得到提高; 此外, 溶剂沸点的增加导致分子取向由“面朝上”方式转变为“边朝上”方式。

关键词: 聚(3-己基噻吩); 链结构; 分子取向; 溶剂沸点

中图分类号: R318.08

文献标志码: A

Effects of Solvent Boiling-Point on Chain Structure and Molecular Orientation in Poly(3-hexylthiophene) Thin Film

LIU Ke*, YANG Qing-lei, TANG Ya-ming, WANG Ze-hua

(College of Mathematics and Physics, Qingdao University of Science & Technology, 266061 Qingdao, China)

Abstract: Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) used in organic field effect transistors, polymer solar cells and so on has been receiving continuous attentions. The conformation of individual chains and the degree of the π - π stacking are considered to be the important factors to determine the device performance. As the solution-processing material, there is no doubt that the solvent property such as solubility and boiling-point affects the structures in poly(3-hexylthiophene) solid film. However, there is no consistent conclusion that which factor makes the main contribution. In this work, by using Fluorescence correlation spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, and reflection-absorption infrared spectroscopy, the effect of the solvent property including solubility and boiling-point on the P3HT lamellar structure in the solid film is investigated. Four different solvents-carbon disulfide, chloroform, toluene, and chlorobenzene were employed. Here we find that P3HT molecules take the more extended conformation in the good solvents of carbon disulfide and chlorobenzene which show the higher solubility to P3HT,

收稿日期: 2018-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(21604047); 山东省自然科学基金(ZR2016BB28)

作者简介: 刘珂(1978-), 男, 山东临沂人, 工程硕士, 实验师, 主要研究方向为高分子物理。E-mail: liuke@qust.edu.cn

compared to the poor solvents of toluene and chloroform. However, in the solid state, the solvent boiling-point plays the important role in the lamellar structure. Firstly, the better backbone planarity comes from the film deposited from the solution in which the solvent has higher boiling-point. Furthermore, the π - π interaction between adjacent molecular chains is also improved with the increasing solvent boiling-point. Besides, the molecular orientation is also affected by the solvent boiling-point. The prolonged solvent evaporation time attributed from the higher boiling-point of toluene and chlorobenzene prefers to induce the “edge-on” orientation of P3HT, whereas the “face-on” orientation exists in the film spin-coated from carbon disulfide and chloroform with lower boiling-points.

Key words: poly(3-hexylthiophene); chain structure; molecular orientation; boiling-point of solvent

立构规整聚(3-己基噻吩) (rr-P3HT) 近年来一直受到持续的关注^[1-4]。基于P3HT制造的有机场效应晶体管具有高载流子迁移率和大开-关比, P3HT也作为重要的电子供体应用在高性能聚合物太阳能电池中^[5]。这种共轭高分子以片层形式自组装, 片层中相邻的聚噻吩骨架间被己基侧链填充^[6-7]。由于骨架是 π 共轭结构, 沿主链的载流子传输速度相对较快, 电荷沿 π 堆叠方向的离域导致片层内的载流子传输也得以实现^[8]。因此, 单链构象与 π - π 堆叠的程度成为决定器件性能的重要因素。P3HT作为一类溶液加工的材料, 其固体薄膜的分子结构势必受溶剂的性质包括溶解度与沸点的影响, 然而迄今为止对二者中哪种因素起到决定性作用没有得出一致的结论。

首先考虑溶剂溶解性的影响。P3HT在溶液中的分子构象随高分子链段与溶剂分子间相互作用的不同而改变。大分子链在溶解性好的良溶剂中采取伸展构象^[9], 而在不良溶剂中塌缩并发生聚集^[10-12]。溶剂溶解性对溶液中高分子结构的影响通常会持续到成膜后的固体结构中^[13-15]。此外, 溶液中的聚集体能够在薄膜制备过程中(例如旋涂成膜)作为晶体生长的成核点^[16]。链间 π - π 相互作用的程度因此受溶剂性质控制^[11, 17]。另一方面, 鉴于用不同沸点的溶剂加工成膜后器件的场效应迁移率会变化, 因此人们认为溶剂的沸点也会影响固态薄膜中的高分子结构。研究证实得益于更有效的结晶时间, 利用高沸点的溶剂成膜后结构的有序程度与结晶度均得以提高^[3, 13, 18]。

虽然薄膜内的分子取向很大程度上会影响器件性能, 但有关取向影响的研究却相对薄弱。根据加工条件与P3HT立构规整度的不同, π -堆叠的片层平面采取两种不同的取向方式: 平行于基底取向(即所谓的“面朝上”取向)和垂直于基底取向(即所谓的“边朝上”取向)^[6]。不同的光电器件要求的取向方式不同, 例如光伏器件要求“面朝上”取向而有机场效应晶体管要求“边朝上”取向。有研究证实不受溶剂种类的影响, 滴涂膜与旋涂膜均表现出相同的“边朝上”的分子取向^[3, 18]。另有研究表明基底处理^[19-21]或热退火^[22-23]能够引发分子再取向。受上述工作启发, 我们期望通过改变溶剂性质从而控制P3HT薄膜的分子取向。

本工作综合运用荧光相关光谱、紫外-可见光谱与掠角反射红外光谱, 考察了溶剂性质包括溶解度与沸点对P3HT薄膜片层结构的影响。使用的溶剂分别是二硫化碳、三氯甲烷、甲苯和氯苯。研究表明高溶解性

的溶剂并不利于制备高规整度薄膜, 链结构主要受溶剂沸点的影响。此外当溶剂沸点提高时, 分子取向由“面朝上”转变为“边朝上”。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

立构规整聚(3-己基噻吩)(P3HT): 立构规整度 90%~94%, $M_w=3.7\times 10^4$, American Dye Source 公司; 二硫化碳、三氯甲烷、甲苯、氯苯: 色谱纯, Sigma-Aldrich 公司。所有原料和试剂使用前未经任何处理。

1.2 测试与表征

蔡司共聚焦显微镜(德国 Jana): 荧光相关光谱(FCS)测试在商业化的蔡司共聚焦显微镜中进行。蔡司共聚焦显微镜包括 confocor 2 模块、倒置显微镜和 40 倍多重浸没物镜。波长为 488 nm 的氩气激光器用于激发共轭高分子, 经 LP530 长通滤波镜片滤波后收集荧光信号。样品池使用 attofluo 样品池(荷兰莱顿生产, 直径 25 mm、采用厚度约为 0.15 mm 的显微镜载玻片)。对于每个样品, 最终结果是平均 3~5 次实验值, 总持续时间为 3~5 min; 紫外-可见吸收光谱仪(日本 Shimadzu 公司 UV-2550): 扫描范围为 400~700 nm, 分辨率为 1 nm, 比色皿厚度为 1 mm, 测试所用溶液质量浓度为 0.01 mg/mL, 测试所用固态薄膜从 1 mg/mL 的溶液中以 1500 r/min 的转速旋涂在石英基底上而得, 涂覆层数为一层, 所得薄膜厚度在 50~60 nm; 红外光谱仪(德国 Bruker 公司布鲁克 tensor27): MCT 检测器, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数 32; 掠角测试附件(德国 Bruker 公司): 掠角反射红外(RAIR)测试的掠入射角度设置为 83° , 入射光束平行于入射平面(p-偏振)。RAIR 测试的机理见图 1。测试所用薄膜从 1%质量浓度的溶液中以 1500 r/min 的转速旋涂在金基底上而得, 涂覆层数为一层; 原子力显微镜(德国 Bruker 公司 MultiMode AFM Nanoscope V): 测试模式为智能模式, 硅悬臂, 弹簧常数为 0.4 N/m, 共振频率为 50~90 kHz, 扫描尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$, 测试所用薄膜从 1 mg/mL 的溶液中以 1500 r/min 的转速旋涂在硅基底上而得, 涂覆层数为一层, 所得薄膜厚度在 50~60 nm。

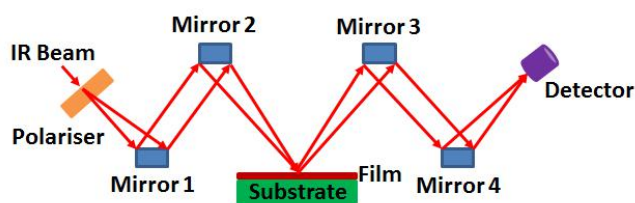


图 1 掠角反射红外测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of RAIR measurement

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对 P3HT 的溶解性

在讨论溶剂溶解度对 P3HT 固态薄膜片层结构的影响之前, 实验中先借助 FCS 考察了不同溶剂对 P3HT 的溶解性。FCS 技术对单粒子水平上粒子的扩散非常敏感^[24-25], 针对自由扩散荧光团的集合, 荧光涨落自相关函数可通过公式 (1) 求得^[26]:

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{N^*} \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D} \right)^{-1} \left(1 + \frac{\tau}{S^2 \tau_D} \right)^{-1/2} \quad (1)$$

式中 N^* 为观测区域内荧光团的平均数目, τ 为观察时间, τ_D 为荧光团的扩散时间, 结构参数 (S) 定义为 $S = z_0/x_0$, 其中 z_0 和 x_0 分别为观测区域的轴向尺寸与径向尺寸。此外, 根据自相关曲线可计算扩散系数 (D): $D = x_0^2/4\tau_D$ 。根据公式 (1) 拟合自相关函数即可得到荧光团的扩散时间和扩散系数。由于在通常情况下 x_0 未知, 此值一般由校正实验例如通过测试已知流体力学半径荧光团 (比如二甲苯的流体力学半径 (R_H) 为 0.725 nm) 的扩散时间确定^[27]。根据 Stokes-Einstein 公式简单计算: $R_H = k_B T / 6\eta\pi D$ (其中 k_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表实验温度, η 代表体系黏度)。

图 2 为 4 种 P3HT 溶液在约 1 nmol/L 浓度下的荧光强度函数及相应的自相关函数曲线。由图 2 (a) ~ 2 (d) 可见在 5min 内跟踪强度波动时没有观察到大的尖峰, 表明 P3HT 在 4 种溶剂中完全溶解。由图 2 (e) ~ 2 (h) 可见根据公式 (1) 能够得到拟合度很高的自相关曲线, 表明溶液中仅存在单扩散荧光团。在此基础上, 本文依据 Stokes-Einstein 公式计算出 P3HT 在 4 种溶剂中的流体力学半径, 结果见图 3。

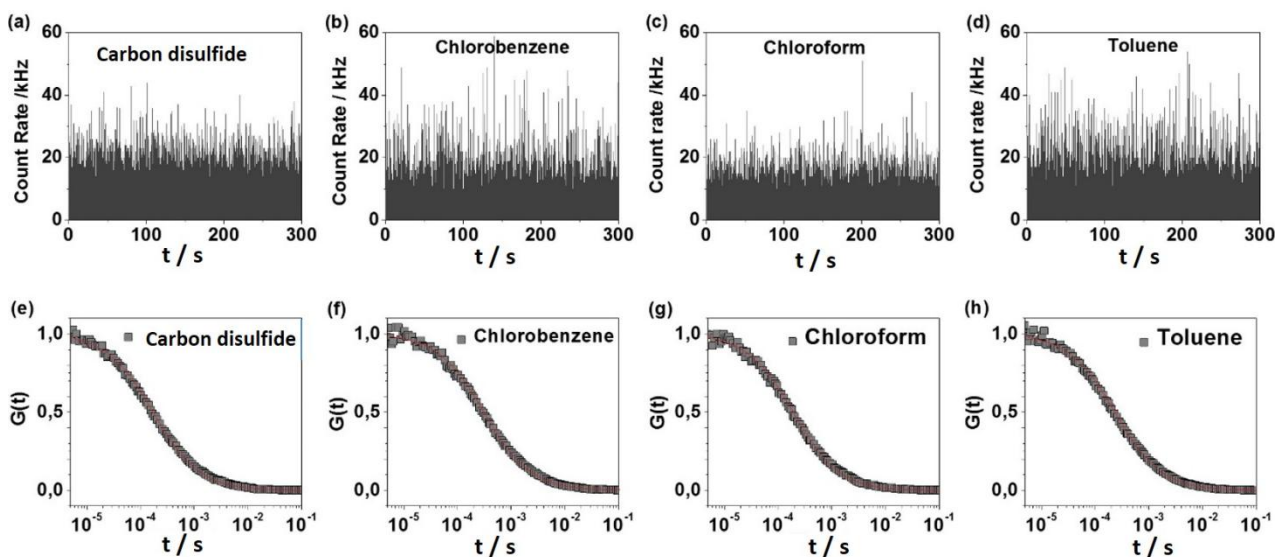


图2 1nmol/LP3HT溶解在 (a) 二硫化碳、(b) 氯苯、(c) 三氯甲烷、(d) 甲苯中的时间轨迹; (e) ~ (h) 为相应的归一化自相关函数曲线, 红色实线为由公式 (1) 得出的拟合曲线

Fig. 2 Time traces for 1 nmol/L P3HT dissolved in (a) carbon disulfide, (b) chlorobenzene, (c) chloroform, and (d) toluene. Corresponding normalized autocorrelation curves for the samples are shown in (e)–(h). The solid lines represent the fitting curves by Equation (1)

众所周知, 传统高分子链在良溶剂中采取伸展构象而在不良溶剂中塌缩。P3HT 的链构象与传统高分子类似^[9-12]。实验中测试了极稀溶液中 P3HT 单链的流体力学半径, 针对高分子单链在给定溶剂中的尺寸测试结果能够直接评判溶剂的溶解性好坏。由图 3 可知, P3HT 在三氯甲烷、甲苯、氯苯以及二硫化碳中的流体力学半径分别为 (6.3 ± 0.8) 、 (6.7 ± 0.5) 、 (7.7 ± 0.3) nm 以及 (8.2 ± 1.1) nm, 表明 4 种溶剂对 P3HT 的溶解性好坏顺序为二硫化碳>氯苯>甲苯>三氯甲烷。

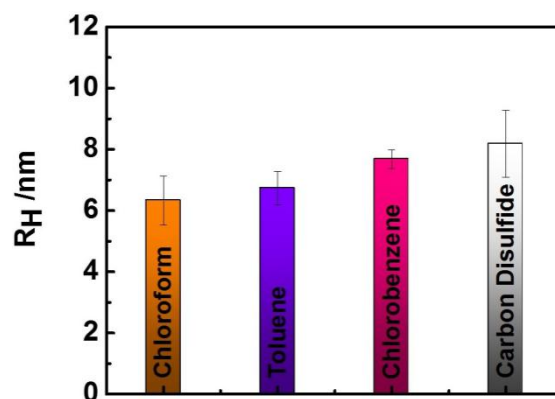


图3 溶解在不同溶剂中的P3HT的流体力学半径

Fig. 3 Hydrodynamic radius of P3HT dissolved in various solvents

2.2 溶剂性质对P3HT片层结构的影响

图4 (a) 为从4种溶液中旋涂的P3HT薄膜的紫外-可见吸收光谱图, 图中4条光谱的主吸收峰出现在 500~550 nm, 此外在更长的波长处观察到2个肩峰。根据文献报道, P3HT主吸收峰(即图4 (a) 中的峰 1) 的位置对共轭高分子的链构象敏感^[28-29], 而吸收光谱中 π - π^* 跃迁区域的峰(即图4 (a) 中的峰 3) 强度则与链间相互作用的程度有关^[30-32]。与图4 (b) P3HT溶液的紫外-可见吸收光谱相比, 图4 (a) 中固态薄膜的最大吸收峰由于成膜过程中P3HT的结晶而明显红移。结晶时的链间相互作用导致形成了片层结构, 限制了噻吩环之间的单键扭转, 因此薄膜中高分子的主链采取更伸展的构象。如前言中所述, 通常溶剂的极性(良溶剂和不良溶剂)对薄膜中P3HT分子链结构与取向有更大的影响, 然而通过比较图4 (a) 与图4 (b) 可知, 用二硫化碳溶解P3HT时溶液的主吸收峰波长在4种溶剂中最长, 而成膜后的主吸收峰波长最短。换句话说, 由紫外-可见光谱得到的P3HT主链构象的结论与从FCS测试得到的溶剂溶解度的结果没有相关性。实际上, 旋涂膜中P3HT共轭骨架的主吸收峰与溶剂的沸点相关。图5所示为由不同溶液旋涂得到的P3HT薄膜在紫外-可见吸收光谱中吸收峰1的波长、吸收峰3与吸收峰1的相对强度随溶剂沸点的变化规律。由图5可知, 薄膜最大吸收峰(峰1)的波长随溶剂沸点的提高而增加。

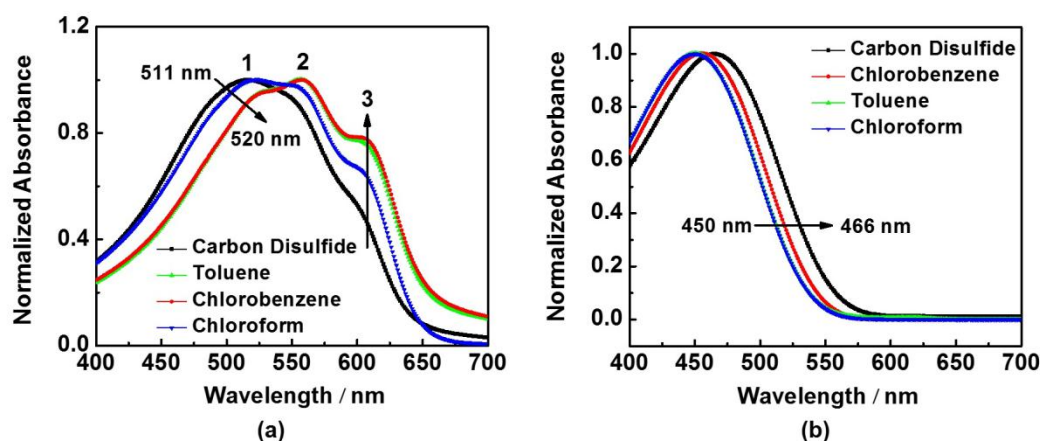


图4 由不同溶液旋涂的P3HT薄膜 (a) 和4种P3HT溶液 (b) 的紫外-可见吸收光谱, 光谱均以最大吸收强度作了归一化处理

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of P3HT films spin-coated from different solutions (a) and the spectra of P3HT solutions (b). The spectra are normalized to the maxima of the absorbance

共轭高分子在紫外-可见吸收光谱中由振动耦合引发的波长高于600 nm的吸收经常被用来估计链间相互作用的强弱^[30-32]。图5显示了由不同溶液旋涂得到的P3HT薄膜在610 nm处的吸收峰强度与主吸收峰强度的比值 I_{A3}/I_{A1} , 由图可见, 此相对强度明显也随溶剂沸点的提高而增加, 表明P3HT的链间相互作用在由高沸点溶剂旋涂的薄膜中更强。综合分析图4和图5的紫外-可见光谱数据得知, 得益于更有效的结晶时间, 固态薄膜中的P3HT链构象与链堆叠的有序程度均随溶剂沸点的提高而增加, 不受溶剂溶解度的影响。

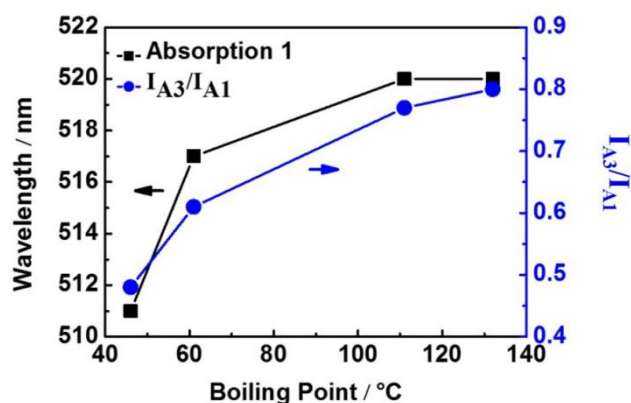


图5 由不同溶液旋涂得到的P3HT薄膜在紫外-可见吸收光谱中吸收峰1的波长、吸收峰3与吸收峰1的相对强度随溶剂沸点的变化规律

Fig. 5 Wavelength change of absorbance 1 and the change of intensity ratio of absorbance 3 to absorbance 1 as a function of solvent boiling-point

以共轭高分子作为活性层的光电器件性能不仅仅由结构的有序程度决定, 还取决于分子的取向情况^[33-36]。鉴于此, 研究中借助掠角反射红外光谱 (RAIR) 这一对振动方向敏感且不受结晶度影响的表征技术

[38-40], 进一步考察了旋涂膜中P3HT的分子取向。由图1RAIR的测试示意图可知, 电场矢量垂直于基底表面, 假如吸附在基底上的分子产生择优取向, 那么那些跃迁偶极矩垂直于基底的振动模式与平行于基底的模式相比将展现更高的红外强度。RAIR技术已被成功应用于确定高分子薄膜的链取向[38-40]。

图6为4种P3HT旋涂膜在1540~790 cm^{-1} 的RAIR谱图, 此区间内的1466 cm^{-1} 峰归属为噻吩环双键碳的面内对称伸缩振动 ($\nu_s(\text{C}=\text{C})$) [41], 823 cm^{-1} 峰归属为 $\text{C}_\beta\text{-H}$ 面外变形振动 ($\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$) [42-43]。两种振动模式的振动方向如图7所示。由图6可见, 面外 $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ 振动与面内 $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 振动的强度比随溶剂种类改变, 两种振动的相对强度与溶剂沸点的关系见图8。很明显, $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ 振动的相对强度随溶剂沸点几乎呈线性下降。基于 $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ 与 $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 模式的振动方向判断: 当从低沸点溶剂中旋涂成膜时, $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ 振动强度高于 $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 振动, 只有当薄膜中P3HT分子优先采取噻吩环平行于基底的取向方式, 也就是如图8插图所示的“面朝上”取向方式时才能满足; 当从高沸点溶剂中旋涂成膜时, $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ 振动强度弱于 $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ 振动, 只有当薄膜中P3HT分子优先采取噻吩环垂直于基底的取向方式, 也就是如图8插图所示的“边朝上”取向方式时才能满足。这一结果证实“边朝上”的取向方式(要求足够的自组装时间)是热力学有利的取向。

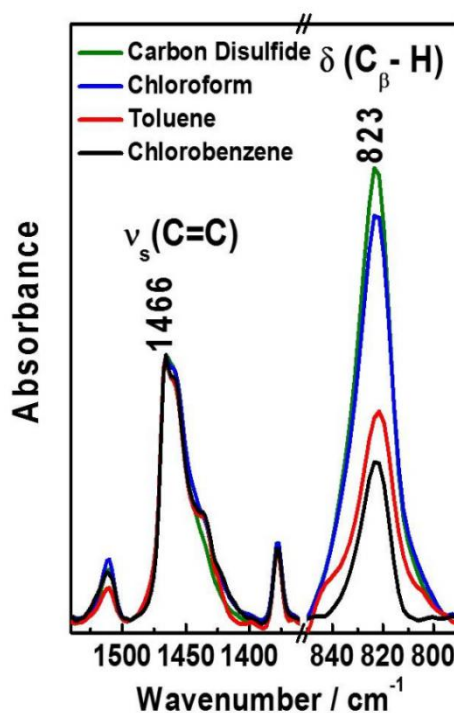


图6 由不同溶液旋涂得到的P3HT薄膜在1540~790 cm^{-1} 的掠角反射红外光谱图(光谱用1466 cm^{-1} 峰作了归一化处理)

Fig. 6 RAIR spectra in the region of 1540~790 cm^{-1} for P3HT films spin-coated from different solutions (The spectra are normalized to the band at 1466 cm^{-1})

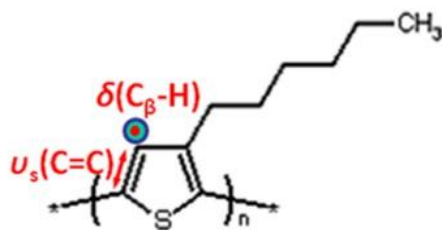


图7 P3HT的化学结构示意图

Fig. 7 Chemical structure of P3HT

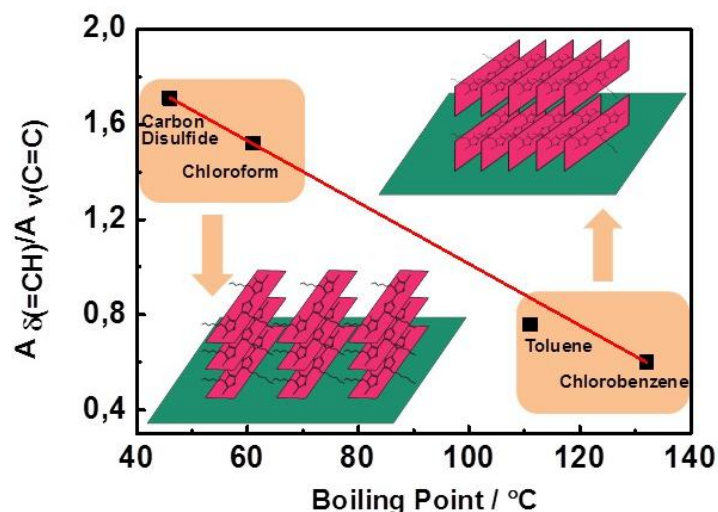


图8 $\delta(C\beta-H)$ 振动与 $\nu_s(C=C)$ 振动的强度比值随溶剂沸点的变化规律（红线为数据点的线性拟合结果，插图为“面朝上”与“边朝上”取向的示意图）

Fig.8 Change of intensity ratio of $\delta(C\beta-H)$ mode to $\nu_s(C=C)$ as a function of solvent boiling-point (The red line is the result of the linear fit to the data points; The inset shows the schematic diagram of the “plane-on” orientation and the “edge-on” orientation)

图9为从两种沸点不同的溶剂中旋涂而得的P3HT薄膜的原子力照片，可以看出薄膜中P3HT自组装后显著的形貌差异：利用低沸点的二硫化碳成膜后显示片状形貌，表明薄膜内部P3HT分子链的取向方式为“面朝上”，而借助高沸点的氯苯成膜后显示纳米线形貌，表明薄膜内部P3HT分子链的取向方式为“边朝上”。因此原子力的测试结果进一步证实了RAIR中关于P3HT分子链取向的推断。

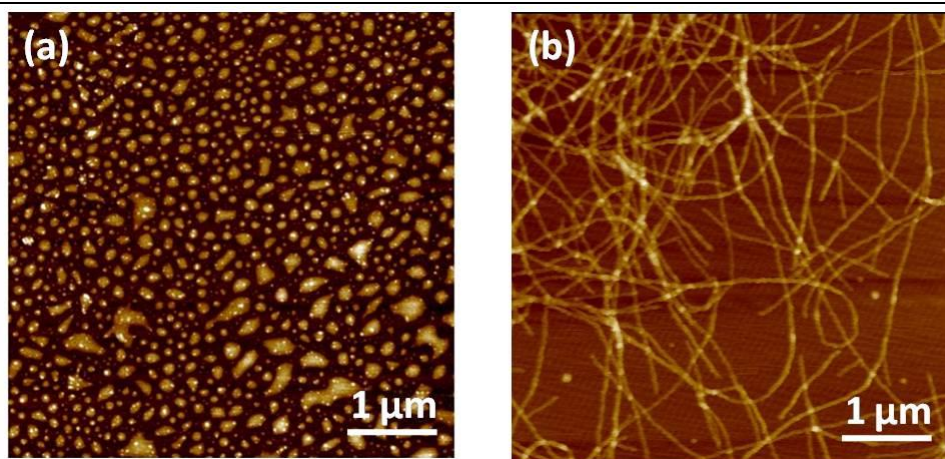


图9 从二硫化碳(a)和氯苯(b)中旋涂的P3HT薄膜的原子力高度图

Fig. 9 AFM topography images of P3HT film spin-coated from carbon disulfide (a) and chlorobenzene (b)

3 结论

(1) 相比于不良溶剂甲苯和三氯甲烷, P3HT分子在高溶解度的良溶剂二硫化碳和氯苯中采取更伸展的构象, 而固态旋涂膜中P3HT的片层结构主要受溶剂沸点的影响: 溶剂沸点越高, 主链平面性越好; 相邻主链的 π - π 相互作用越强。

(2) 溶剂沸点影响旋涂膜内P3HT的分子取向: 成膜过程中甲苯和氯苯的挥发时间长导致P3HT分子采取“边朝上”的取向方式, 而在由低沸点的二硫化碳和三氯甲烷旋涂的P3HT薄膜内部, 分子采取“面朝上”取向。

参考文献:

- [1] 佟拉嘎, 王锦艳, 蹇锡高, 等. 烷基取代聚噻吩的化学合成与光电性能研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 535-541.
- [2] ZHANG T, Yuan Y, CUI X, et al. Impact of side-chain length on the phase structures of P3ATs and P3AT:PCBM films as revealed by SSNMR and FTIR [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56(14): 751-761.
- [3] YANG H, SHIN T, YANG L, et al. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexyl thiophene) in thin-film transistors [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(4): 671-676.
- [4] GOFFRI S, MÜLLER C, STINGELIN-STUTZMANN N, et al. Multicomponent semiconducting polymer systems with low crystallization-induced percolation threshold [J]. Nature Materials, 2006, 5(12): 950-956.
- [5] KIM JY, LEE K, COATES NE, et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. Science, 2007, 317(5835): 222-225.
- [6] SIRRINGHAUS H, BROWN PJ, FRIEND RH. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility

conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, 401(6754): 685-688.

[7] PROSA TJ, WINOKUR MJ. Evidence of a novel side chain structure in regioregular poly(3-alkylthiophenes) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3654-3656.

[8] STREET RA, NORTHRUP JE, SALLES A. Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(16): 165202.

[9] HEFFNER GW, PEARSON DS. Molecular characterization of poly(3-hexylthiophene) [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(23): 6295-6299.

[10] KIRIY N, JÄHNE E, ADLER HJ, *et al.* One-dimensional aggregation of regioregular polyalkylthiophenes [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 707-712.

[11] SCHARSICH C, LOHWASSER RH, SOMMER M, *et al.* Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(6): 442-453.

[12] YAMAMOTO T, KOMARUDIN D, ARAI M, *et al.* Extensive studies on π -stacking of poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by optical spectroscopy, NMR analysis, light scattering analysis, and X-ray crystallography [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 1998, 120(9): 2047-2058.

[13] BAO Z, DODABALAPUR A, LOVINGER AJ. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(26): 4108-4110.

[14] SCHWARTZ BJ. Conjugated polymers as molecular materials: how chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, 54: 141-172.

[15] LEE S, LEE JY, LEE H. Solvent effects on the characteristics of conductive and luminescent polymers [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101(1-3): 248-249.

[16] KHAN ALT, BANACH MJ, KÖHLER A. Control of β -phase formation in polyfluorene thin films via Franck-Condon analysis [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(3): 905-907.

[17] HO PKH, CHUA LL, DIPANKAR M, *et al.* Solvent effects on chain orientation and interchain π -interaction in conjugated polymer thin films: direct measurements of the air and substrate interfaces by near-edge x-ray absorption spectroscopy [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(2): 215-221.

[18] CHANG J, SUN B, BREIBY DW, *et al.* Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point Solvents [J]. *Chemical Materials*, 2004, 16(23): 4772-4776.

[19] KLINE RJ, MCGEHEE MD, TONEY MF. Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 222-228.

[20] PORZIO W, SCAVIA G, BARBA L, *et al.* Depth-resolved molecular structure and orientation of polymer thin films

by synchrotron X-ray diffraction [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(3): 273-283.

[21] KLINE RJ, MCGEHEE MD, KADNIKOVA EN, *et al.* Dependence of regioregular poly(3-hexylthiophene) film morphology and field-effect mobility on molecular weight [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(8): 3312-3319.

[22] CHO S, LEE K, YUEN J, *et al.* Thermal annealing-induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(11): 114503.

[23] SALAMMAL ST, MIKAYELYAN E, GRIGORIAN S, *et al.* Impact of thermal annealing on the semicrystalline nanomorphology of spin-coated thin films of regioregular poly(3-alkylthiophene)s as observed by high-resolution transmission electron microscopy and grazing incidence x-ray diffraction [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5575-5585.

[24] WANG D, YORDANOV S, PAROOR HM, *et al.* Probing diffusion of single nanoparticles at water-oil interfaces [J]. *Small*, 2011, 7(24): 3502-3507.

[25] KUMAR P, MEHTA A, MAHURIN SM, *et al.* Formation of oriented nanostructures from single molecules of conjugated polymers in microdroplets of solution: the role of solvent [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6132-6140.

[26] RIGLER R, ELSON E. *Fluorescence correlation spectroscopy: theory and applications* [M]. Springer Verlag, 2001, 75-81.

[27] Thipphaya C, Andreas B, Kaloian K, *et al.* Diffusion in polymer systems studied by fluorescence correlation spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2009 113 (11), 3355-3359. DOI: 10.1021/jp809707y.

[28] CHEN SA, NI JM. Structure/properties of conjugated conductive polymers. 1. Neutral poly(3-alkylthiophene)s [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(23): 6081-6089.

[29] YANG C, ORFINO FP, HOLDCROFT S. A phenomenological model for predicting thermochromism of regioregular and nonregioregular poly(3-alkylthiophenes) [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(20): 6510-6517.

[30] BROWN PJ, THOMAS DS, KÖHLER A, *et al.* Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene) [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(6): 064203.

[31] ZHAO K, XUE L, LIU J, *et al.* A new method to improve poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) crystalline behavior: decreasing chains entanglement to promote order-disorder transformation in solution [J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 471-477.

[32] SCHARSICH C, LOHWASSER RH, SOMMER M, *et al.* Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(6): 442-453.

[33] SCHERF U, LIST EJW. Semiconducting polyfluorenes-towards reliable structure-property relationships [J]. *Advanced Materials* 2002, 14(7): 477-487.

[34] MCCULLOCH I, HEENEY M, BAILEY C, *et al.* Liquid-crystalline semiconducting polymers with high

charge-carrier mobility [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(4): 328-333.

[35] WU Y, LIU P, ONG BS, *et al.* Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for high-performance organic thin-film transistors [J]. *Applied Physical Letters*, 2005, 86(14): 142102.

[36] LI G, SHROTRIVA V, HUANG J, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(11): 864-868.

[37] FRANCIS SA, ELLISON AHJ. Infrared spectra of monolayers on metal mirrors [J]. *Journal of Optical Society of America*, 1959, 49(2): 131-137.

[38] ZHANG J, ZHANG D, SHEN D. Orientation study of atactic poly(methyl methacrylate) thin film by SERS and RAIR spectra [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(13): 5140-5144.

[39] ZHANG Y, MUKOYAMA S, HU Y, *et al.* Thermal behavior and molecular orientation of poly(ethylene 2,6-naphthalate) in thin films [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(11): 4009-4015.

[40] DONG H, LI H, WANG E, *et al.* Molecular orientation and field-effect transistors of a rigid rod conjugated polymer thin films [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(13): 4176-4180.

[41] CURTIS MD, NANOS JI, MOON H, *et al.* Side chain disorder and phase transitions in alkyl-substituted, conjugated oligomers. relation to side-chain melting in P3ATs [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2007, 129(48): 15072-15084.

[42] WANG X, YUAN Y, HAN L, *et al.* Effect of solvent annealing temperature on crystal modifications and phase transition behavior of regioregular poly(3-octylthiophene) [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(9): 1158-1166.

[43] YUAN Y, ZHANG Y, CUI X, *et al.* Rotation-assisted formation of poly(3-butylthiophene) nanowires: morphology, microstructure, and electrical property [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2018, 56(14): 1027-1034.