

## 外场对聚(3-己基噻吩)溶液结晶行为的影响

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,借助紫外-可见光谱与原子力显微镜,详细考察了旋转剪切场、紫外光照射、超声处理3种外场对P3HT/混合溶剂( $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )体系结晶行为的影响。研究表明旋转场能够显著提高P3HT的结晶度,而紫外光照射和超声处理由于使溶液中分子链的活动性增加,对结晶性的影响不显著。施加外场并没有改变溶液中纳米线的聚集形式,仍为H聚集。此外,论文中还研究了P3HT溶液结晶的“记忆效应”,结果表明P3HT溶液的初始态不同,其结晶过程中的晶体微结构及形貌也会发生变化。通过本论文的研究,我们期望加深对导电高分子结晶行为的理解,对提高以导电高分子作为活性层的器件性能提供理论指导。

**关键词:** 聚(3-己基噻吩); 溶液结晶; 外场; 记忆效应

**中图分类号:** R318.08

**文献标志码:** A

## Effect of External Field on Poly (3-hexylthiophene) Solution Crystallization Behavior

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:** Because of the regularity of the nanowire and its large length to diameter ratio, it can greatly improve the electron mobility along the nanowire growth direction, therefore nanowire become the research focus in the photoelectric polymer field. Literature shows that external field can influence the order degree of polymer chain. In order to investigate the effect of the external field on the order degree of poly(3-alkylthiophene) chains in detail, by using UV-Vis spectroscopy and AFM, the influence of the rotating shearing field, the ultraviolet radiation, and the ultrasonic treatment field on the crystallization behavior of the P3HT/mixed solvent ( $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2 volume ratio) was investigated in this paper. It is worthy that the *in-situ* UV-Vis characterization for the effect of the rotating shearing field on the structure is performed on the home-made instrument. It shows that under the rotating shear field, ultraviolet irradiation and ultrasonic treatment, the degree of crystallization and aggregation of

**收稿日期:** 2018-08-07

**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:高分子物理。E-mail: liuke@qust.edu.cn

P3HT / mixed solvents is different. The degree of crystallization of P3HT is significantly improved by rotating at 1500 rpm for 24 hours, and under ultraviolet light of 254 and 365 nm for 20 minutes. The crystallinity of P3HT solution is also improved. The external fields have not changed the *H* aggregation of the nanowires. In addition, we also studied the "memory effect" of P3HT solution crystallization. The results show that the crystal microstructure and morphology change depends on different initial state of the P3HT solution. Through the research of this paper, we expect to deepen the understanding of conductive polymer crystallization behavior, and provide theoretical guidance to improve the device property using conductive polymer as the active layer.

**Key words:** poly(3-hexylthiophene); solution crystallization; external field; memory effect

聚(3-己基噻吩)(P3HT)在有机溶剂中具有良好的溶解性及相对较高的电子迁移率,从而能够在有机光电材料中广泛应用<sup>[1-4]</sup>。对于P3HT来说,一维结构相比二维结构能够有效提高其结晶度及电子迁移速率<sup>[5-8]</sup>。已报道的P3HT纳米线的结构调控通常是依赖其自身的自组装特性,在静态场下通过控制晶体的成核与生长机制实现的。实际上,从高分子结晶学的角度出发,外场的施加同样是驱动结晶及影响具体结晶方式的重要因素。目前针对P3HT纳米线的外场研究多集中在对纳米线溶液进行超声处理<sup>[9-10]</sup>。超声振荡能够促进溶液中分子链的解缠结,增强链扩散和移动性,从而使P3HT的结晶度提高。此外,Ye等人<sup>[8]</sup>对P3HT的纳米线薄膜施加强电场,借助电场与高分子链端的偶极作用,实现了分子链沿纳米线的轴向取向。在以往对传统柔性高分子结晶行为的研究中人们发现,相比于电场、机械振动等外场,剪切场不仅能够有效提高高分子晶体的结构有序程度、控制分子取向,并且能够调控晶型结构<sup>[11]</sup>。受“剪切诱导结晶”理论启发,Wie等人<sup>[12]</sup>考察了剪切场对P3HT纳米线流变性能与形貌的影响。他们的研究指出,剪切场同样能够促进P3HT结晶,由此得到的纳米线更长、结构更加有序。

相对于传统的静态场结晶,在形成纳米线前对P3HT的溶液施加外场处理(例如超声处理或紫外光照)能够加速P3HT结晶,提高结晶度,甚至改变聚集形式。通常P3HT分子链在纳米线中形成*H*聚集,而Niels等人<sup>[13]</sup>首次发现高结晶度P3HT纳米线在甲苯中以*J*聚集的形式自组装,两者的区别在于*H*聚集是链间耦合占主导,而*J*聚集是以链内耦合为主,P3HT的*J*聚集的主链有序程度和平面性优于*H*聚集。目前*J*聚集的形成只能选择高分子量的P3HT并以甲苯作溶剂,这一制备条件的劣势在于:高分子量的P3HT链缠结的数量多,结晶速度慢,很难得到边界清晰的纳米线;甲苯溶剂毒性高,对人体伤害较大。为了改进制备方法,Chang等人<sup>[14]</sup>将中等分子量的P3HT( $M_n = 19.7$  kDa,  $M_w = 43.7$  kDa)溶于氯仿中随后进行超声或紫外光照处理,也能够引发*J*聚集的形成。

为了深入理解外场对P3HT纳米线形成影响的分子机理,实验中选用中等分子量的样品,详细考察了旋转剪切场、紫外光照射、超声处理3种外场对P3HT/混合溶剂( $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )体系溶液结晶行为的影响。此外还研究了与之相关的P3HT溶液结晶的“记忆效应”。通过本论文的研究,我们期望加深对导电高分子溶

液结晶行为的理解, 对提高以导电高分子作为活性层的光电器件性能提供理论指导。

## 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%,  $M_w = 3.7 \times 10^4$  g/mol, American Dye Source 公司; 三氯甲烷(氯仿)、二氯甲烷: 色谱纯, 成都科龙化工试剂厂。所有原料和试剂使用前未经任何处理。

### 1.2 P3HT 纳米线溶液配制

首先将 P3HT 和三氯甲烷+二氯甲烷(1:2 体积比)混合溶剂配成浓度为 3 mmol/L 的溶液, 将溶液置于 35 °C 水浴锅中加热 30 min 至样品完全溶解, 溶液呈亮橙色。随后将溶液缓慢降温至室温后取出放置于通风橱内避光静置 24 h。

### 1.3 测试与表征

紫外-可见吸收光谱仪(日本 Shimadzu 公司 UV-2550): 扫描范围为 300-800 nm, 分辨率为 1 nm, 比色皿厚度为 1 mm, 测试所用溶液浓度为 3 mmol/L; 紫外测试附件(自制): 将配置好的 P3HT/混合溶剂溶液置于如图 1 所示的石英管中, 用聚四氟乙烯膜和聚乙烯膜缠紧密封, 防止漏液, 插入电机装置中, 调节转速为 1500 rpm, 使溶液在旋转剪切场条件下结晶; 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  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ , 测试所用样品 3 mmol/L 的溶液中以 2000 rpm 的转速旋涂在硅基底上而得; 超声波清洗槽(中国昆山舒美超声仪器有限公司 KQ3200DE): 仪器参数为 150 W, 40 kHz。

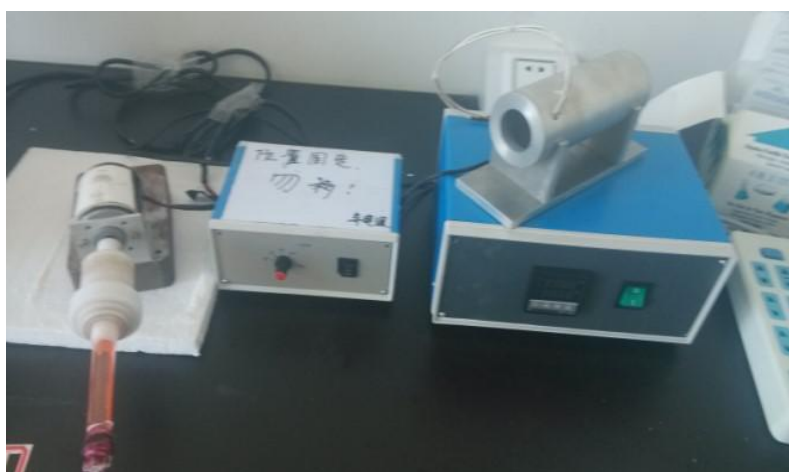


图 1 自制剪切场附件照片

Fig. 1 Photo of the home-made rotating shear-field device

## 2 结果与讨论

### 2.1 外场对P3HT溶液结晶行为的影响

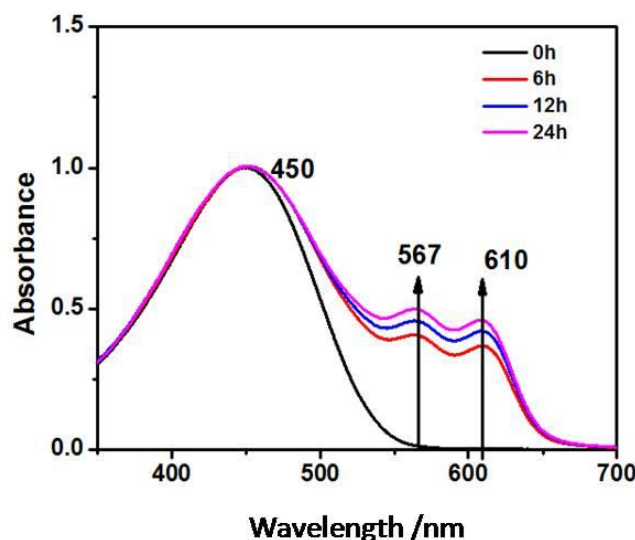


图 2 P3HT/混合溶剂体系在 20℃ 下等温结晶 24h 的紫外光谱, 光谱均以最大吸收强度作了归一化处理

Fig. 2 UV-Vis spectra of P3HT solution isothermal crystallization at 20℃ for 24h. The spectra are normalized to the maximum of the absorbance

根据文献的报道<sup>[6]</sup>, P3HT 溶液在 453 nm 附近的吸收归属为非晶峰, 在 567 和 623 nm 附近的 0-1 吸收和 0-0 吸收归属为结晶峰。实验中首先考察了静态场下中等分子量的 P3HT 在氯仿/二氯甲烷混合溶剂(制备 P3HT 纳米线的常用溶剂体系)中结晶行为的时间依赖性。图 2 为 P3HT 溶液在室温下结晶过程中的紫外光谱。从图中可以看出, 在结晶初始时, 溶液为完全溶解的状态, 因此只在 450 nm 处显示非晶峰, 随着结晶行为的发生, 567 和 610 nm 处的结晶峰出现, 且两个峰的强度随时间逐渐增加, 表明结晶度逐渐提高。

前人的报道中指出, 高分子量的 P3HT 在苯甲醚溶液中能够形成 *H* 聚集, 在缓慢冷却的甲苯溶液中能够形成 *J* 聚集, 两种聚集形式可以通过紫外光谱中高波长处吸收峰的相对强度确定<sup>[13]</sup>。判断 *J* 聚集与 *H* 聚集的标准为相对吸收强度  $A_{610}/A_{567}$  比值的大小: 当  $A_{610}/A_{567} > 1$  时为 *J* 聚集; 当  $A_{610}/A_{567} < 1$  时为 *H* 聚集。P3HT/混合溶剂体系紫外吸收双峰比均超过 0.9, 高于文献报道的 P3HT 在其他溶剂中形成纳米线的双峰比(0.5-0.8), 其中结晶时间为 12 h 时双峰比最大(0.937), 表明通过改变溶剂种类和结晶时间, 能够在一定程度上调控 P3HT 在溶液中的聚集形式。

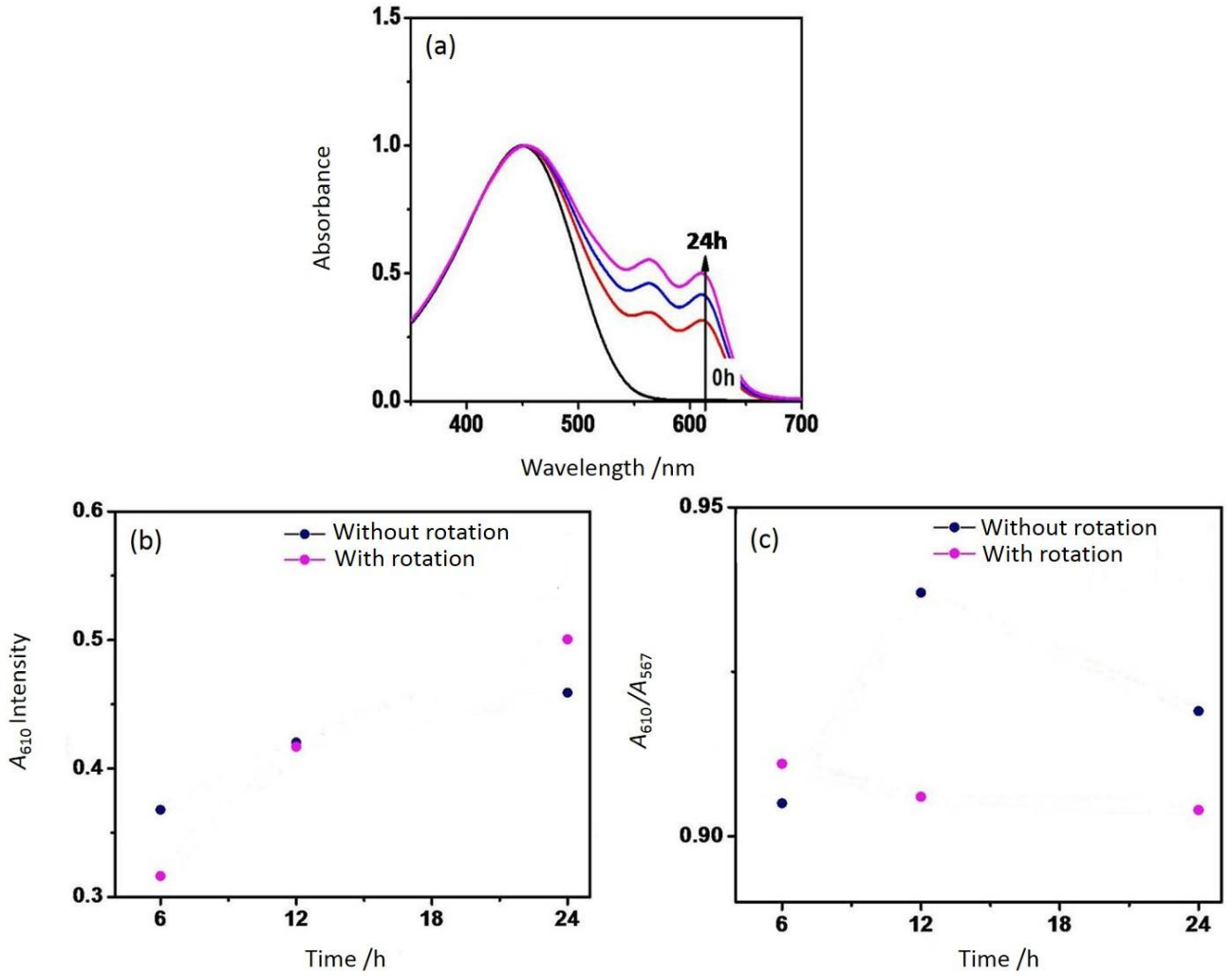


图 3 (a) P3HT/混合溶剂体系在旋转场下等温结晶 24h 的归一化紫外光谱图, (b, c) P3HT/混合溶剂体系静置 24h 和旋转 24h 的 623 nm 处峰强度变化的对比 (b) 和  $A_{610}/A_{567}$  双峰比的对比 (c)

Fig. 3 (a) Normalized UV-Vis spectra of the P3HT/mixed solvent solution isothermal crystallization for 24h under the rotating shearing field. (b, c)  $A_{610}$  intensity (b) and  $A_{610}/A_{567}$  (c) of the P3HT/mixed solvent solution under the static field and the rotating shearing field as a function of time

借助如图 1 所示的自制附件, 我们考察了旋转剪切场下 P3HT/混合溶剂体系的溶液结晶行为, 并与传统静态场下的结晶行为进行了对比, 结果见图 3。如图 3 (b) 所示, 剪切场处理前期 (0-12 h), 610 nm 结晶峰的强度相对于静态场有所下降, 原因推测为在结晶初期, P3HT 的成核和生长受到了外场的干扰, 导致结晶程度下降。进一步对溶液施加旋转场, P3HT 分子链发生了“剪切诱导结晶”, 使得结晶程度比静态场下有较大提高。旋转剪切场对 P3HT 在溶液中聚集形式的影响见图 3 (c)。由图可见, 相对于静态场,  $A_{610}/A_{567}$  双峰比在整个实验时间内变化不大, 均小于 1, 结晶后期还有略微下降的趋势, 表明剪切场虽然能够提高 P3HT 的结晶程度, 但并没有改变 H 聚集的形式。

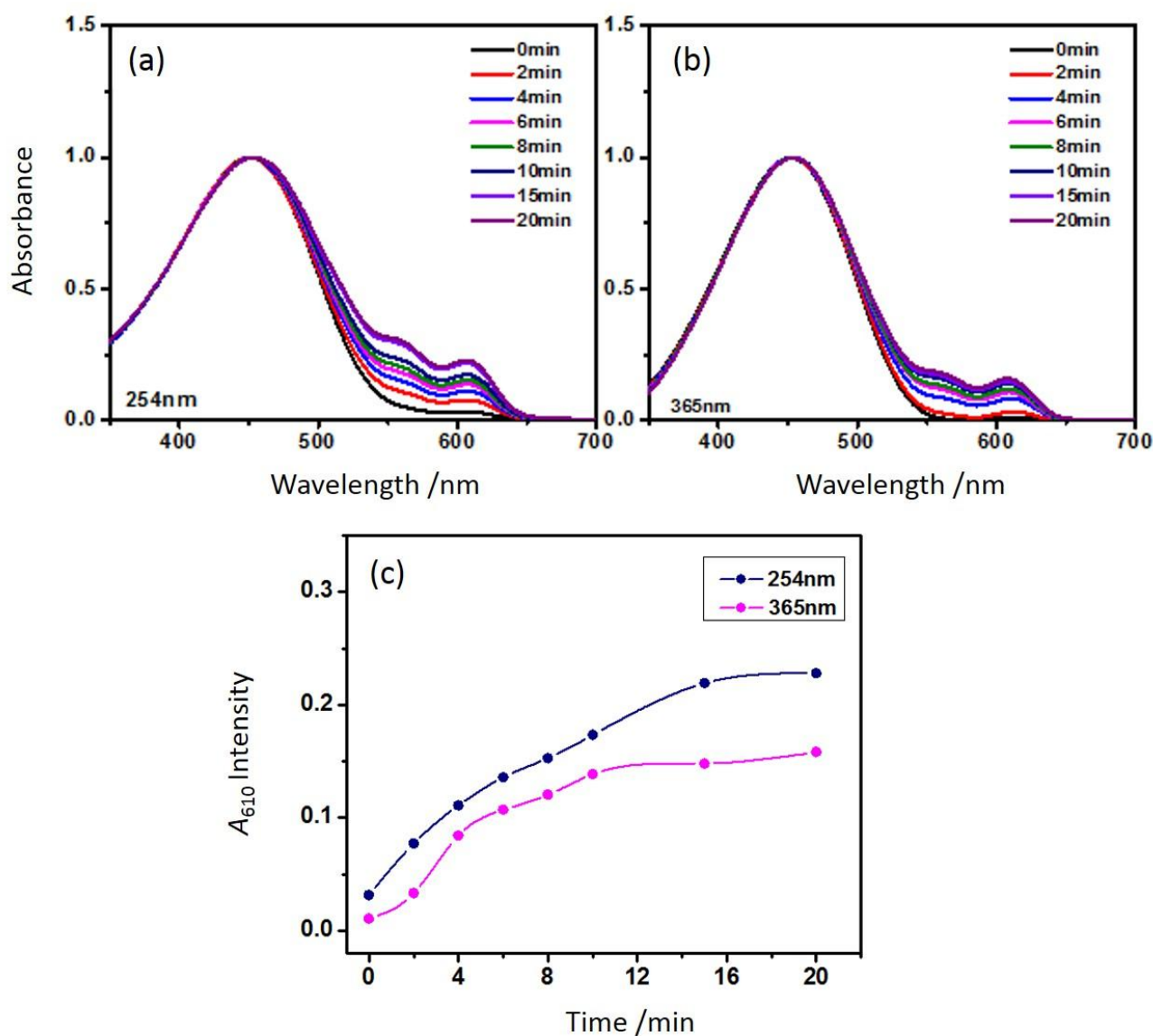


图4 (a, b) P3HT/混合溶剂体系用 254nm (a) 及 365nm (b) 紫外光照射后的归一化紫外光谱, (c) 不同波长紫外光照射后 P3HT 溶液在 623 nm 处峰强度随时间的变化

Fig. 4 (a, b) Normalized UV-Vis spectra of P3HT solution by 254 (a) and 365 nm (b) UV irradiation for 20min, (c)  $A_{610}$  intensity of the P3HT solution under UV irradiation as a function of time

根据文献的报道<sup>[14]</sup>, 对 P3HT 的氯仿溶液进行紫外光照射后, 其聚集形式发生由 *H* 聚集向 *J* 聚集的转变。受此文献启发, 我们考察了紫外光照射对 P3HT/混合溶剂体系的影响。实验中采用手提式紫外灯两个波长 (分别为 254 和 365 nm) 的紫外光对完全溶解后的溶液进行照射, 溶液的紫外吸收随光照时间的变化如图 4 (a, b) 所示。由图可见, 两个波长的紫外光照射均能促进溶液中的 P3HT 结晶, 且结晶度随光照时间的延长而增加。为了进一步对比紫外光波长对 P3HT 结晶行为的影响, 我们绘制了不同波长下 610 nm 结晶峰的吸收强度随光照时间的变化, 结果见图 4 (c)。相对于 365 nm 波长的紫外光照射, 经能量更高的 254 nm 波长紫外光照射后, P3HT 溶液在 610 nm 处的吸收强度更高, 结晶度更大, 照射 15 分钟后结晶度接近最大值。此外, 通过经 365 nm 波长紫外光照射过程中 P3JT 溶液的 610 nm 峰强度随时间的变化可知, 峰强

度呈现典型的 S 形变化, 表明 P3HT 在外场辅助下的结晶行为遵循传统的结晶动力学。

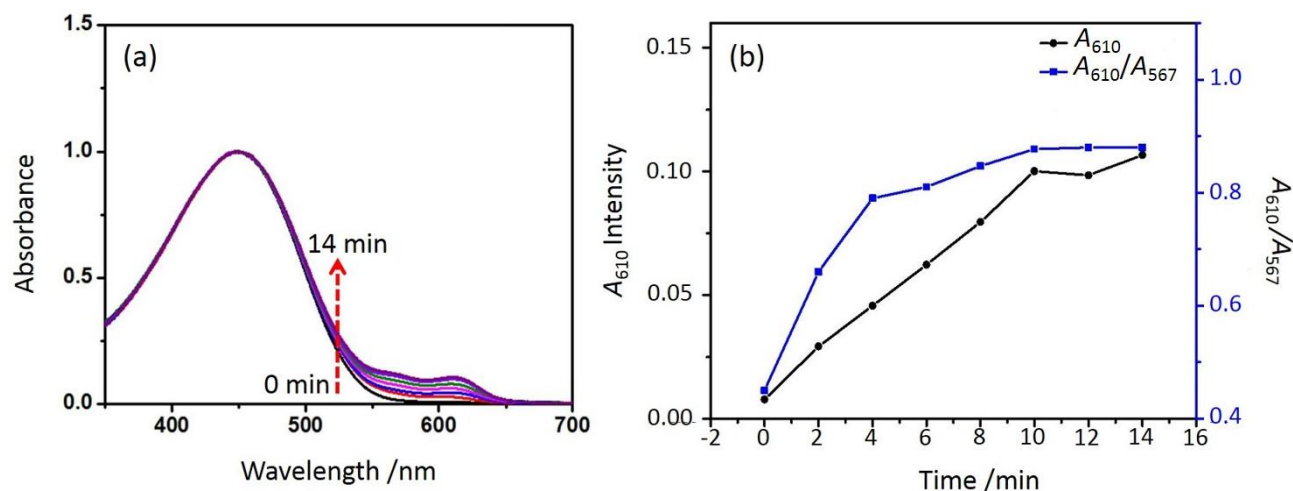


图 5 (a) P3HT/混合溶剂体系经超声处理的归一化紫外光谱图, (b) P3HT 溶液在 623 nm 处峰强度与  $A_{610}/A_{567}$  双峰比随超声时间的变化

Fig. 5 (a) Normalized UV-Vis spectra of P3HT solution after ultrasonication. (b)  $A_{610}$  intensity and  $A_{610}/A_{567}$  of the P3HT solution as a function of time

前人的研究表明对 P3HT 溶液进行超声处理能够提高结晶度<sup>[9, 15]</sup>。本工作中将 P3HT/混合溶剂体系置于超声波清洗槽中进行超声处理, 测试溶液的紫外吸收随超声时间的变化, 结果如图 5 所示。从图中可以看出, 结晶峰强度和  $A_{610}/A_{567}$  双峰比 (见图 5b) 随超声时间的延长均提高, 表明超声不但使 P3HT 溶液的结晶度提高, 还能够改变聚集形式。这是由于超声处理能够促进长分子链的解缠结, 使得高分子在自组装过程中的分子扩散和移动性增强。此外研究发现当超声时间为 10 分钟时 P3HT 的结晶度最高, 这说明此时长分子链的解缠结与分子链的短化达到了平衡。

表 1 不同外场下 P3HT/混合溶剂体系中 610nm 处峰强度 (a) 和  $A_{610}/A_{567}$  双峰比 (b) 的对比, 图中 WR 代表静置条件, R 代表旋转场, UV 代表紫外光照射, U 代表超声

Table 1 The contrast of  $A_{610}$  intensity (a) and  $A_{610}/A_{567}$  (b) of the P3HT solution under different external fields, in which WR means without rotation, R means rotation field, UV means under the UV light, U means under the

ultrasonic treatment		
External Field	$A_{610}$ (a.u.)	$A_{610}/A_{567}$
WR-24h	0.46	0.92
R-24h	0.50	0.90
UV-20min	0.23	0.82



U-14min

0.21

0.88

综上所述, 实验中分别考察了旋转剪切场、紫外光照和超声对 P3HT/混合溶剂体系结晶行为的影响。不同外场对 P3HT 结晶度和聚集形式的影响对比如表 1 所示。从表 1 中可以看出在静态场静置 24 h、旋转场 24 h、紫外光照射 20 min 和超声 14 min 的处理下, 610 nm 处峰强度分别为 0.46、0.50、0.23 和 0.21, 结果表明旋转场下诱发了剪切诱导结晶, 使得结晶度提高, 相反紫外照射和超声处理不利于 P3HT 的结晶。由表 1 可以看出, 静置 24 h、旋转场 24 h、紫外照射 20 min 和超声 14 min 处理后  $A_{610}/A_{567}$  双峰比分别为 0.92、0.90、0.82 和 0.88, 表明虽然外场能在一定程度上调控 P3HT/混合体系溶液结晶的聚集形式。相比于其他外场, 旋转剪切场结晶度和双峰比都比较高, 是调控 P3HT 结晶性的最理想外场。

## 2.2 P3HT溶液结晶的记忆效应

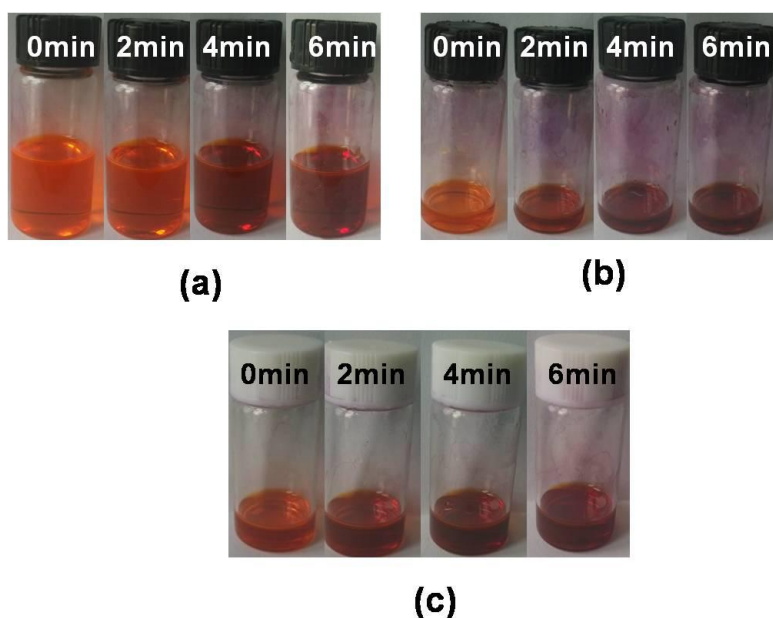


图 6 P3HT/混合溶剂体系 (a) 新配制溶液、(b) 超声后立刻重新溶解、(c) 超声后再老化 60 min 后重新溶解的二次超声的溶液颜色变化照片

Fig. 6 Photos of P3HT solutions prepared from 0, 2, 4 and 6 min ultrasonication after no treatment (a), immediately dissolved solutions after first ultrasonication (b), and aging for 60 min after first ultrasonication (c)

在对 P3HT 溶液进行超声处理的实验过程中发现, 初始溶液状态不同, 超声处理后溶液的结晶度有所变化, 当溶液的初始态为预结晶的状态时 (做过超声处理, 然后再 35 °C 溶解), 结晶度明显高于初始态为新配制溶液的状态。这一观察与传统高分子熔融结晶时的“记忆效应”非常相似, 即溶液中保留了一部分的有序结构, 使得二次结晶的结晶性提高。“记忆效应”常见于传统高分子的熔融结晶, 而对于类似 P3HT 这种梳状高分子结晶的“记忆效应”却鲜有报道。鉴于此, 我们从 P3HT/混合溶剂体系的不同初始态出发, 考察了 P3HT 溶液结晶的“记忆效应”。图 6 为不同初始态溶液随二次超声时间的颜色变化照片, 其中图 (a) 为新配制的溶液, 图 (b) 为一次超声后立刻溶解的溶液, 对比两图可以发现图 (b) 中的溶液颜色变化的



速度更快。图(c)为一次超声后老化 60 min 再重新溶解的溶液, 相同的二次超声时间时溶液颜色变化速度比前两种溶液更快。对比图 6 中的三种溶液二次超声 6 min 后的照片可以发现, 初始态对 P3HT 溶液的颜色变化影响很大, 预示着溶液中 P3HT 的结晶程度受初始态影响。

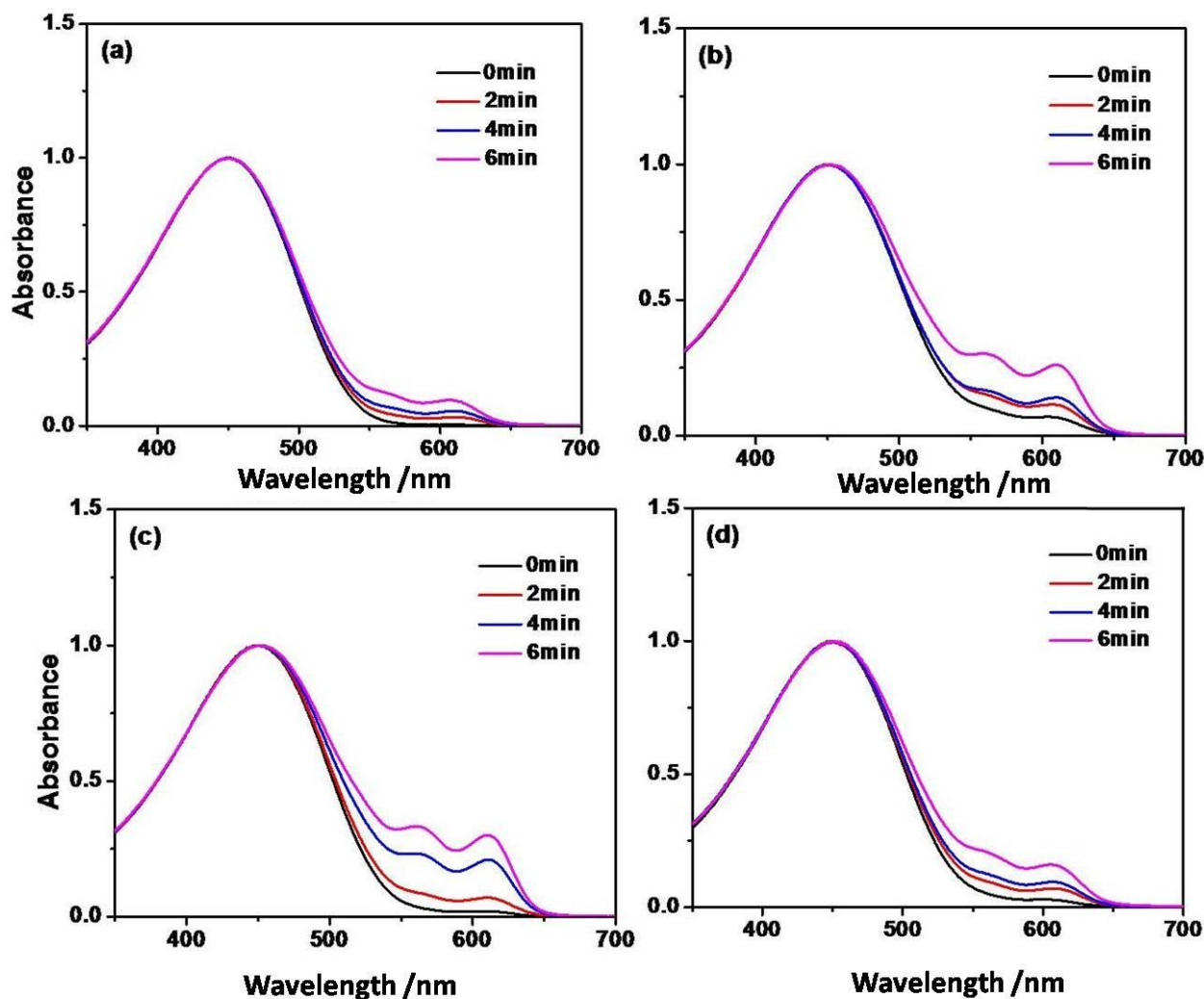


图 7 P3HT/混合溶剂体系二次超声 0、2、4、6 min 的归一化紫外谱图: (a) 新配制溶液、(b) 超声后立刻重新溶解溶液、(c, d) 超声后再老化 15 (c) 和 60 min (d) 后重新溶解溶液

Fig. 7 Normalized UV-Vis spectra of P3HT solutions after ultrasonic treatment of 0、2、4、6 min for no treatment (a), immediately dissolved solutions after first ultrasonic treatment (b), aging for 15 (c) and 60 min (d) after first ultrasonic treatment

P3HT 溶液颜色的变化反映了溶液中高分子结晶程度的不同。实验中借助紫外光谱表征了不同初始态的 P3HT 在超声过程中的结构变化, 结果见图 7。由图可见, P3HT 溶液在经过不同预处理后的超声过程中, 567 和 610 nm 吸收峰的强度和双峰比会发生明显的变化。为了定量地描述这一变化, 我们绘制了图 8。从图 8 (a) 中可以看出, 经过预处理的溶液的初始结晶程度均高于新配制的溶液, 其中超声后立即重新溶解的溶液结晶程度最高, 但超声 6 min 后, 老化 15 min 后重新溶解的溶液结晶程度最高; 图 8 (b) 中可以看

出,  $A_{610}/A_{567}$  双峰比呈现相似的变化趋势。由此可见由于结晶时的“记忆效应”, 对 P3HT 溶液进行一定的预处理(一次超声并选择合适的老化时间老化), 能够进一步提高 P3HT 的结晶度、调控聚集形式。

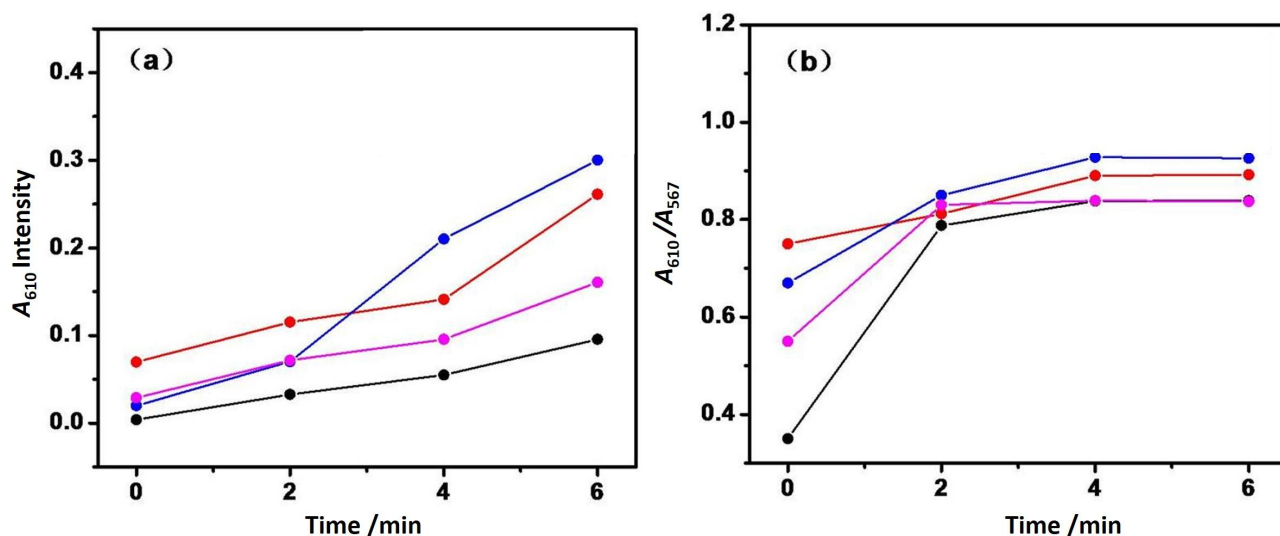


图 8 P3HT/混合溶剂体系不同初始态超声后的 (a) 610 nm 处的峰强度及 (b)  $A_{610}/A_{567}$  双峰比的变化, 图中黑色点线数据代表“新鲜溶液”, 红色点线数据代表“超声后立即重新溶解溶液”, 蓝色点线数据代表“老化 15 min 后重新溶解溶液”, 紫色点线数据代表“老化 60 min 后重新溶解溶液”

Fig. 8  $A_{610}$  intensity (a) and  $A_{610}/A_{567}$  (b) after ultrasonic treatment for the P3HT solutions at different initial states, in which the data of black dot-line represents fresh solution, the red one represents the solution prepared by re-dissolution immediately after ultrasonic treatment, the blue one represents the solution prepared by re-dissolution after ultrasonic treatment for 15 min, and the purple one represents the solution prepared by re-dissolution after ultrasonic treatment for 60 min

溶液初始态不同除了能够影响溶液中 P3HT 的结晶性, 同样能够改变由溶液结晶得到的晶体形貌。图 9 显示了不同预处理后二次溶解再超声的 P3HT 薄膜的 AFM 高度图。从图 9 (a) 可以看出, 超声处理后薄膜内部呈现纳米纤维的形貌, 在此溶液状态的基础上经老化处理、二次溶解再超声后, 薄膜内部晶须的含量变少, 片晶结构形成 (见图 9b, c)。晶体形貌的改变推测可能是由分子链取向形式变化导致的, 由 edge-on 取向变为 face-on 取向。进一步观察发现, 老化 15 min 样品的片晶数量要多于老化 60 min 的样品, 这与紫外的数据一致。

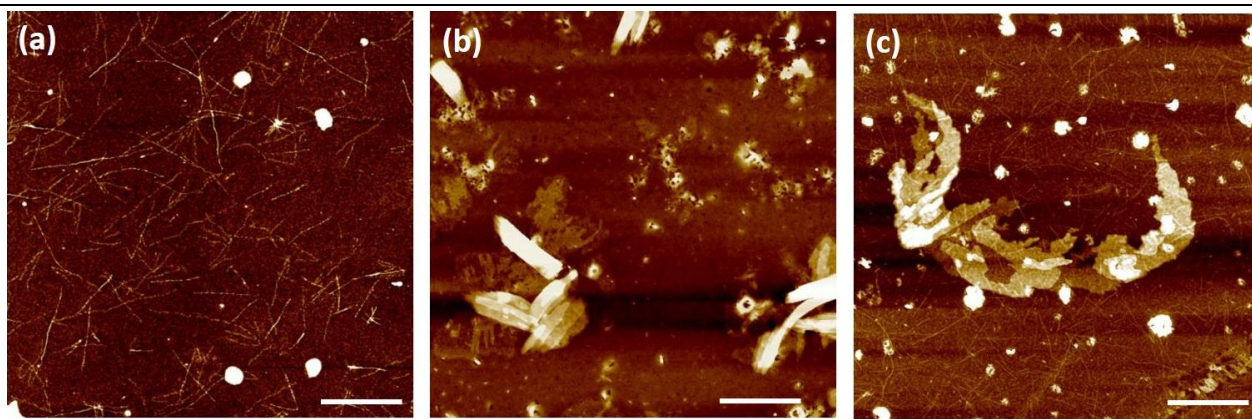


图9 P3HT 溶液 (a) 直接超声、(b) 老化 60 min 重溶后超声、(c) 老化 15 min 重溶后超声的 AFM 高度图, 图中标尺为 2 $\mu$ m

Fig. 9 AFM topography images of P3HT solution after direct ultrasonic treatment (a), aging for 60min (b), and aging for 15 min (c). The scale bar is 2 $\mu$ m

### 3 结 论

(1) P3HT/混合溶剂(氯仿+二氯甲烷)体系在旋转剪切场、紫外光照射、超声处理3种外场影响下, P3HT的结晶程度和聚集形式不同: 在旋转剪切场1500 rpm的转速下旋转24 h, 结晶程度有显著提高; 在254和365 nm的紫外光下照射20 min, 结晶度也有一定程度的提高, 能量较高的254 nm的紫外光相比于365 nm的紫外光照射后P3HT结晶程度更高; 对P3HT溶液进行超声处理14 min, 结晶度变化幅度很小。

(2) 对P3HT/混合溶剂体系施加外场, 虽然并没有改变溶液中纳米线的聚集形式, 仍为H聚集, 但能够在一定程度上调控H聚集的程度。

(3) P3HT溶液的初始态不同, 其随后的结晶过程中的分子链取向方式、晶体微结构及晶体形貌也会发生变化。

#### 参考文献:

- [1] WU Z, PETZOLD A, Henze T, *et al.* Temperature and molecular weight dependent hierarchical equilibrium structures in semiconducting poly(3-hexylthiophene) [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4646-4653.
- [2] YU Z, YAN H, LU K, *et al.* Self-assembly of two-dimensional nanostructures of linear regioregular poly(3-hexylthiophene) [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(1): 338-343.
- [3] YUAN Y, SHU J, LIU P, *et al.* Study on  $\pi$ - $\pi$  interaction in H- and J-aggregates of poly(3-hexylthiophene) nanowires by multi-techniques [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(26): 8446-8456.
- [4] NAWROCKI RA, PAVLICA E, ĆELIĆ N, *et al.* Fabrication of poly(3-hexylthiophene) nanowires for high-mobility

transistors [J]. *Organic Electronics*, 2016, 30, 92-98.

[5] SUN S, SALIM T, WONG LH, *et al.* A new insight into controlling poly(3-hexylthiophene) nanofiber growth through a mixed-solvent approach for organic photovoltaics applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 377-386.

[6] OH JY, SHIN M, LEE TI, *et al.* Self-seeded growth of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibrils by a cycle of cooling and heating in solutions [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(18): 7504-7513.

[7] FU CM, JENG KS, LI YH, *et al.* Effects of thermal annealing and solvent annealing on the morphologies and properties of poly(3-hexylthiophene) nanowires [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2015, 216(1): 59-68.

[8] YE Z, YANG X, CUI H, *et al.* Nanowires with unusual packing of poly-(3-hexylthiophene)s induced by electric fields [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(33): 6773-6780.

[9] KIM BG, KIM MS, KIM J. Ultrasonic-assisted nanodimensional self-assembly of poly-3-hexylthiophene for organic photovoltaic cells [J]. *ACS NANO*, 2010, 4(4): 2160-2166.

[10] ZHAO K, KHAN HU, LI R, *et al.* Entanglement of conjugated polymer chains influences molecular self-assembly and carrier transport [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(48): 6024-6035.

[11] WANG Z, MA Z, LI L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-1517.

[12] WIE JJ, NGUYEN NA, CWALINA CD, *et al.* Shear-induced solution crystallization of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3343-3349.

[13] NILES ET, ROEHLING JD, YAMAGATA H, *et al.* J-aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(2): 259-263.

[14] CHANG M, LEE J, CHU PH, *et al.* Anisotropic assembly of conjugated polymer nanocrystallites for enhanced charge transport [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21541-21549.

[15] 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.