

给受体型共轭聚合物的附生结晶行为研究

闫敬越^{1†} 李明芯^{1†} 刘贞玲¹ 王俊杰² 卜振卿¹ 刘玉敏^{1*} 高 灿^{1*} 董焕丽^{1,3*}

(¹中国科学院化学研究所 北京分子科学国家重点实验室 北京 100190)

(²青岛科技大学 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室 青岛 266042)

(³中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 给受体(D-A)型共轭聚合物因其独特的分子内电荷转移特性,在有机场效应晶体管、有机太阳能电池等光电器件领域展现出重要的应用潜力.分子链的高度有序排列是构筑载流子与激子高效传输通道、实现优异光电性能的关键前提,然而如何在薄膜尺度上精准调控D-A共轭聚合物的取向结构,仍是该领域面临的重要挑战.本研究基于附生结晶策略,利用取向聚乙烯(PE)基底与共轭聚合物之间的晶格匹配关系,成功制备了2种高度取向的D-A型共轭聚合物薄膜.角分辨偏振紫外-可见吸收光谱及拉曼光谱测试表明,2种聚合物薄膜均呈现出显著的光学各向异性,分子链实现了单轴取向排列.透射电子显微镜与二维掠入射X射线衍射进一步揭示,2种聚合物薄膜在PE基底上分布均匀、连续致密、结晶性良好.两者均以edge-on构型外延生长于基底表面,主链取向方向与PE分子链方向一致,形成清晰的外延晶格匹配关系.研究表明,附生结晶策略可有效诱导D-A共轭聚合物的取向生长,为精准调控共轭聚合物薄膜微观结构提供了普适性实验路径,并为大面积高取向光电薄膜的可控制备奠定了重要基础.

关键词 附生结晶; 共轭聚合物; 晶格匹配; 结构调控

Epitaxial Crystallization Behavior of Donor-Acceptor Conjugated Polymers

Jing-yue Yan^{1†}, Ming-xin Li^{1†}, Zhen-ling Liu¹, Jun-jie Wang², Zhen-qing Bu¹, Yu-min Liu^{1*}, Can Gao^{1*},
Huan-li Dong^{1,3*}

(¹*National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(²*State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*)

(³*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract Donor-acceptor (D-A) conjugated polymers show great promise in organic field-effect transistors and organic solar cells due to their intramolecular charge transfer, yet achieving large-area, precisely controlled molecular orientation remains challenging. Here, we employed an epitaxial crystallization strategy on oriented polyethylene (PE) substrates to fabricate highly oriented thin films of two D-A polymers, BDTI-2F2T and IIDSiC₁₂. Angle-resolved polarized UV-Vis absorption and Raman spectroscopy revealed significant optical anisotropy and uniaxial molecular alignment in both films, while transmission electron microscopy and two-dimensional grazing-incidence X-ray diffraction confirmed uniform, dense morphologies with good crystallinity. Both polymers adopted an edge-on configuration with backbones parallel to the PE chain direction, establishing a

Received 2026-05-31, Accepted 2026-07-14, Published online .

[†] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding author, E-mail: liuyumin@iccas.ac.cn; cangao@iccas.ac.cn; dhl522@iccas.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).

clear epitaxial lattice relationship. Spin-coating from *o*-dichlorobenzene (5 mg/mL, 2000 r/min, 180 s) yielded dichroic ratios of 1.46 (686 nm) and 1.05 (696 nm) from polarized UV-Vis absorption, and four-lobed Raman patterns for C=C stretching (1441 and 1435 cm^{-1}) confirmed uniaxial order, with energy-dispersive X-ray spectroscopy showing homogeneous sulfur distribution. Lattice mismatches between the polymer (010) and PE (110) planes were only 5% for BDTI-2F2T and 3% for IIDSiC₁₂, while IIDSiC₁₂ exhibited denser π - π stacking ($q_{\pi-\pi}$ = 0.153 nm^{-1}) than BDTI-2F2T (0.156 nm^{-1}), favoring charge transport.

Keywords Epitaxial crystallization; Conjugated polymers; Lattice matching; Structural control

引用: 闫敬越, 李明芯, 刘贞玲, 王俊杰, 卜振卿, 刘玉敏, 高灿, 董焕丽. 给受体型共轭聚合物的附生结晶行为研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26171.

Citation: Yan, J. Y.; Li, M. X.; Liu, Z. L.; Wang, J. J.; Bu, Z. Q.; Liu, Y. M.; Gao, C.; Dong, H. L. Epitaxial crystallization behavior of donor-acceptor conjugated polymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26171.

1977年, Heeger等^[1]发现碘掺杂聚乙炔具有导电性, 打破了聚合物仅作为绝缘体的传统认知, 从此开创了共轭聚合物研究的新纪元. 四十余年来, 研究人员在共轭聚合物的合成设计上付出了大量努力, 材料体系已从聚乙炔、聚苯胺为代表的第一代发展到以给-受体(D-A)型共轭聚合物为代表的第三代^[2-6]. 其中, D-A型共轭聚合物通过给体与受体单元间的分子内电荷转移效应, 能够有效调控能带隙和前线分子轨道能级, 显著提升载流子迁移率和光电转换效率^[3,7-11]. 加之其化学结构易剪裁、质轻、加工方式多样、兼具本征柔性与可大面积制备等特点, 因此D-A型共轭聚合物在有机场效应晶体管(OFETs)、有机发光二极管(OLEDs)、有机光伏电池(OPVs)、有机热电材料(OTEs)、生物电子和柔性电路等领域均得到了广泛应用^[12-21].

尽管D-A型共轭聚合物在光电性能上展现出显著优势, 但其性能进一步提升仍受到电荷运输效率的制约^[22-24]. 这是由于共轭聚合物分子链柔性、分子量高、分子间相互作用复杂造成了无序的聚集态, 分子堆积中的链扭转、缺陷及晶界会成为电荷的散射中心, 极大抑制了链内及链间电荷运输^[25-31]. 引导分子链有序排列, 实现单轴取向, 构建定向电荷传输通道, 是进一步提升器件性能、理解材料构效关系的关键^[32-39]. 分子长链的有序排列需克服显著的熵增阻力^[40-42], 常规制备方法如 spin-coating 和 drop-casting 等, 在制备共轭聚合物薄膜时虽具有大面积加工的优势, 但会产生复杂的多向流动, 难以精确控制分子聚集方向和薄膜取向^[40,43-47]. 而诸多基于溶液组装的方法, 如缓慢挥发法^[48-50]、自晶种法^[51-53]、溶剂蒸汽退火法^[51,54,55]等, 虽然可以制备结晶质量较高的共轭高分子晶体甚至是单晶, 但是形态常为纤维状微纳晶, 大面积制备较为困难,

无法满足规模化应用的需求^[22,40,56-58]. 因此, 发展兼具普适性与高效性的策略, 实现共轭聚合物大面积取向薄膜的制备, 已成为当前研究的重点与难点.

附生结晶(epitaxial crystallization)作为一种高效的聚集态调控方法, 为解决上述难题提供了全新思路. 其核心原理是利用基底表面的晶格匹配或分子间相互作用, 诱导共轭聚合物分子链在基底表面定向成核与生长, 从而实现结晶取向的精准调控^[59-63]. 与传统方法相比, 附生结晶具有以下显著优势: (1) 调控精度高, 可通过选择合适基底实现目标材料分子链的单轴取向提升结晶度与有序性, 减少晶界缺陷; (2) 易于规模化, 利用大面积的取向基底即可制备大面积、均匀性良好的取向薄膜, 兼顾性能与实用需求. 近年来, 附生结晶已成为共轭聚合物聚集态调控的核心技术之一, 为突破大面积单晶薄膜制备瓶颈、优化电荷传输性能提供了关键支撑. 目前, 有机半导体在高取向聚合物或无机单晶基底上的附生结晶方法已取得重大进展. 例如, Dong等^[64]通过外延结晶技术在聚四氟乙烯基底上沉积 TAPPE 聚合物薄膜, 使大分子主链沿器件沟道取向, 显著提升了 TAPPE 薄膜的光电性能. 实验表明附生结晶法较旋涂法制备的取向 TA-PPE 薄膜光开关比提升了近 50 倍, 光电导提升了近 22 倍. Yan等^[65,66]进一步拓展了这一理念, 利用表面诱导与限域辅助外延技术, 进一步实现了聚(3-己基噻吩)(P3HT)以及 N2200 在取向基底上的结晶, 2 种体系均展现出显著提升的电荷传输性能, 其中 N2200 的电子迁移率较无序薄膜有着 5 倍的提升.

本研究基于附生结晶策略, 采用高度取向聚乙炔(PE)为基底, 以晶格匹配为核心驱动力, 选择了 2 种 D-A 型共轭聚合物 3,3'-二氟-2,2'-联噻吩基苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩二酰亚胺共聚物(BDTI-2F2T)与

(IIDSiC₁₂). 2种聚合物均具有高度线性且刚性的共轭主链, 为附生过程中聚合物链沿PE取向排列提供了结构基础. 其中, BDTI-2F2T采用刚性苯并二噻吩二酰亚胺(BDTI)受体和二氟取代联噻吩(2F2T)单元, 氟取代不仅增强了分子链内平面性, 同时适度提高了侧向位阻; IIDSiC₁₂则由异靛蓝(IID)受体与硅氧烷侧链组成, 大面积共轭平面赋予其较强的链间 π - π 相互作用, 而其高度线性的骨架构型与PE链方向具有良好的几何匹配性. 上述结构特征共同促进了聚合物链在附生结晶过程中优先沿PE取向排列, 为构筑高取向、高结晶度共轭聚合物薄膜奠定了结构基础. 然后, 我们成功制备成单轴取向薄膜. 结合偏光显微镜(POM)、透射电子显微镜(TEM)及二维掠入射X射线衍射(2D-GIXRD)等技术手段, 系统研究了BDTI-2F2T与IIDSiC₁₂在PE基底上的取向行为、聚集态形貌与链堆积模式. 在此基础上, 进一步分析了BDTI-2F2T与IIDSiC₁₂同

PE基底之间的晶格匹配特性, 证实了2种D-A聚合物的(010)晶面与PE基底(110)晶面均有着良好的适配性.

1 实验部分

1.1 主要原料

3,3'-二氟-2,2'-联噻吩基苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩二酰亚胺共聚物(BDTI-2F2T)及含支链6-(二十二烷基(甲基)硅基)己基碳硅烷侧链的异靛蓝基共轭聚合物(IIDSiC₁₂)的化学结构如图1(a)和1(b)所示. 二甲苯, 分析纯, 北京化工厂, 购于康科德公司. 邻二氯苯, 分析纯, 北京化工厂, 购于百灵威公司.

1.2 高取向聚乙烯薄膜及D-A型共轭聚合物溶液的制备

将高密度聚乙烯(HDPE)以5 mg/mL浓度溶于二甲苯溶液中, 加热至120 °C并持续搅拌(300 r/min) 40 min, 使其充分溶解. 随后, 用滴管将HDPE溶

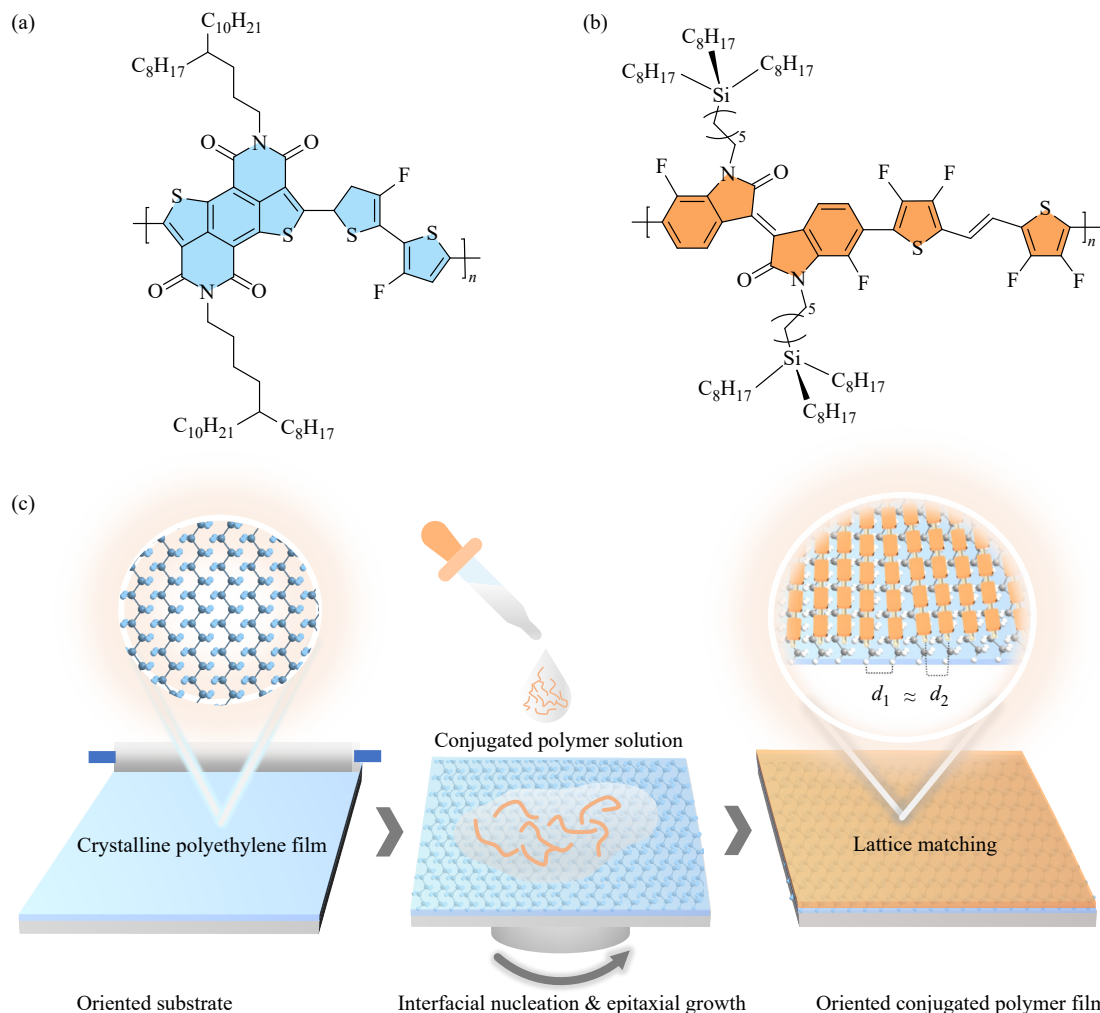


Fig. 1 Chemical structures of BDTI-2F2T (a) and IIDSiC₁₂ (b); (c) Scheme of the preparation process of conjugated polymer crystallized epitaxially on an oriented polyethylene (PE) substrate.

液均匀铺展在预热玻璃板上,并用玻璃棒均匀刮平,待溶剂彻底挥发后,用机械转动滚筒将玻璃板上聚合物溶胶提起,用玻璃架收集平整薄膜,便可得到取向聚合物薄膜.将玻璃架上的PE薄膜缓慢平整的覆在双面抛光硅片基底上,即可得到取向基底.将BDTI-2F2T和IIDSiC₁₂以5 mg/mL浓度溶于邻二氯苯中,溶解过程加热100 °C持续搅拌90 min,使其充分溶解,便得到了聚合物溶液.

1.3 D-A型共轭聚合物与取向PE复合膜的制备

如图1(c)所示,取60 μ L的5 mg/mL的BDTI-2F2T和IIDSiC₁₂溶液,滴加在匀胶机高速旋转的取向PE基底上,溶剂蒸发后获得聚合物与PE复合薄膜.本实验选用KW-4B型的匀胶机,转速设在2000 r/min,旋转时间均设为180 s.

1.4 取向PE基底及D-A型共轭聚合物薄膜结构表征

分别采用偏光显微镜(POM)、偏振紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、原子力显微镜(AFM)和2D-GIXRD对制备的复合膜进行结构表征.另外,需将一部分复合膜转移到透射电子显微镜(TEM)铜网上用于TEM测试,采用JEOL JEM-2100 TEM仪器,操作电压为200 kV.

2 结果与讨论

2.1 取向性表征

为了初步表征2种D-A型共轭聚合物BDTI-2F2T与IIDSiC₁₂在取向PE基底上的分子取向特性,首先开展了偏振光学表征.图2(a)和2(d)分别为BDTI-2F2T/PE和IIDSiC₁₂/PE复合薄膜的POM照片.图中十字标记表示起偏器的透光轴方向,单箭头所指方向则与PE分子链的实际排列方向一致.当POM的偏振片方向与复合薄膜的拉伸方向呈45°夹角时,样品展现出明显的双折射现象;而当偏振片方向与拉伸方向平行(0°)时,则出现显著的消光行为.这一典型的偏振依赖光学响应特征,初步证实了2种共轭聚合物在取向PE基底中均实现了良好的定向排列,其分子链或主链跃迁偶极矩沿PE分子链方向择优取向.

角分辨偏振紫外-可见吸收光谱测试进一步量化了2种共轭聚合物在取向PE基底上的光学各向异性.图2(b)展示了BDTI-2F2T/PE复合薄膜在不同偏振角度下的吸收光谱.该聚合物的最大吸收峰位于686 nm,与文献报道的681 nm基本一致^[67].类似

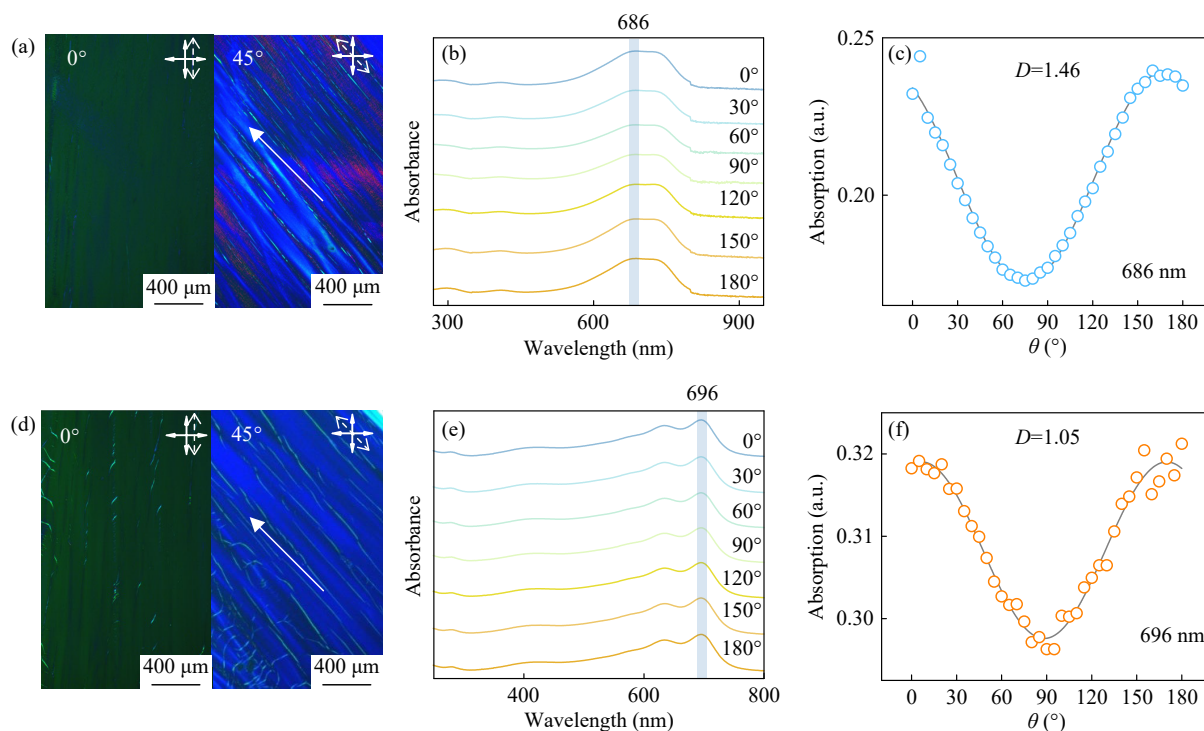


Fig. 2 Polarized optical micrographs of BDTI-2F2T (a) and IIDSiC₁₂ (d) on oriented PE substrate. The right half of the two micrographs were acquired from the identical sample region as left but rotated 45° clockwise about the light beam. The cross and single arrows indicate the directions of polarizers and PE chains, respectively. Polarized UV-Vis absorption spectra of highly oriented BDTI-2F2T (b) and IIDSiC₁₂ (e) thin films; The angle indicates the electronic vector aligned with the direction of the PE molecular chain. Dichroic ratios of absorption intensity of BDTI-2F2T/PE (c) and IIDSiC₁₂/PE (f) films, defined as $D = A_{\parallel}/A_{\perp}$.

地, 图 2(e)为 IIDSiC₁₂/PE 复合薄膜的偏振吸收光谱, 偏振角度变化方式与前者相同, 其最大吸收峰位于 696 nm, 与文献值 694 nm 吻合^[68].

从光谱变化趋势可见, 当偏振方向与 PE 拉伸方向角度从 0° 增加到 180° 时, 2 种材料的吸收峰强度均呈现周期性变化, 表明 BDTI-2F2T 与 IIDSiC₁₂ 分子在取向 PE 基底中形成了显著的定向排列. 为了定量评价分子取向程度, 引入紫外吸收二向色性比 $D = A_{\parallel}/A_{\perp}$, 其中 $A_{\parallel}$ 和 $A_{\perp}$ 分别为偏振方向平行与垂直于 PE 分子链方向时的吸收强度. 图 2(c)为 BDTI-2F2T/PE 复合薄膜的二向色性比曲线, 以最大吸收峰位 686 nm 处拟合得到 $D=1.46$. 值得注意的是, 其最大吸收强度出现在偏振角为 160° 而非 0° 的位置, 这是由于样品在覆膜过程中 PE 薄膜未与硅片完全平行所致, 但整体曲线仍呈对称分布, 不影响取向趋势的判断. 图 2(f)为 IIDSiC₁₂/PE 复合薄膜的二向色性比曲线, 在 696 nm 处拟合得到 $D=1.05$, 其最大吸收强度对应于偏振角 0°. 对比可知, BDTI-2F2T 的二向色性比明显高于 IIDSiC₁₂, 表明前者在取向 PE 基底上具有更优的分子链取向排列能力.

IIDSiC₁₂ 中碳硅烷支化侧链因其较大的空间体积, 引入了强烈的位阻效应. 该效应抑制了聚合物主链间的紧密 π - π 堆积, 致使体系的结晶度明显降低. 这一结构无序化过程进而减少了附生结晶的驱动力与有效程度, 是造成该取向性差异的本质原因^[69].

为了从分子振动各向异性的角度深入揭示 2 种 D-A 型共轭聚合物在取向 PE 基底上的分子排列行为, 进一步开展了角分辨偏振拉曼光谱研究. 该技术能够灵敏地探测与分子链内共价键振动耦合的偶极跃迁方向, 从而为分子取向提供独立于电子吸收的补充证据, 结果如图 3 所示.

图 3(a)和 3(b)分别展示了 BDTI-2F2T/PE 复合薄膜在平行与垂直偏振配置下的局部拉曼光谱, 测试角度以 30 (°)/step 从 0°~360° 连续变化, 完整的拉曼光谱详见电子支持信息图 S1. 在所有光谱中, 位于 1441 cm⁻¹ 处显著的拉曼特征峰, 可归属为 BDTI-2F2T 分子中 C=C 的伸缩振动模式. 为了定量分析该峰强度随偏振角度的演变规律, 对其进行了拟合, 结果如图 3(e)和 3(f)所示. 在平行与垂直 2 种偏振模式下, 1441 cm⁻¹ 峰的强度均呈现清晰的周期性变化, 具体表现为每 90° 出现一个极大值的四瓣形图案. 这一典型的偏振依赖行为直接反映了分子振动偶极矩在空间中的各向异性分布, 证实了 BDTI-2F2T

分子在 PE 基底表面形成了高度规整的取向排列, 且两者之间存在较强的分子间导向作用.

类似地, 图 3(c)、3(d)、3(g)和 3(h)给出了 IIDSiC₁₂/PE 复合薄膜的偏振拉曼分析结果. 该体系在 1435 cm⁻¹ 附近同样表现出 C=C 伸缩振动的特征拉曼峰, 其偏振强度随角度变化亦呈现四瓣形对称图案, 表明 IIDSiC₁₂ 分子在 PE 基底上同样实现了有序取向.

结合偏振紫外吸收结果可知, 2 种聚合物在 PE 基底上均实现了一定程度的取向排列, 验证了附生结晶策略对 D-A 型共轭聚合物具有一定的普适性. 然而, IIDSiC₁₂ 表现出较低的二向色比, 说明其超长碳硅烷侧链产生的空间位阻显著削弱了模板诱导作用, 限制了聚合物链沿 PE 方向的有序排列.

2.2 复合膜形貌表征

图 4 所示 BDTI-2F2T/PE 和 IIDSiC₁₂/PE 取向复合薄膜开展明场透射电子显微镜(BF-TEM)表征, 图中白色箭头标示为取向 PE 薄膜拉伸方向. 图 4(a)可观测到垂直于拉伸方向具有平行排列的条带片晶结构, 证明 BDTI-2F2T/PE 形成了主链沿拉伸方向排列的折叠链片晶结构, 进一步证实 BDTI-2F2T 分子在 PE 基底上形成了规整的取向排列结构. 图 4(b)为 BDTI-2F2T/PE 复合薄膜中硫元素的 EDS 元素面分布(mapping)图像(详见电子支持信息图 S2). 硫元素作为 BDTI-2F2T 分子的特征标识元素, 其 mapping 图像可直接反映 BDTI-2F2T 分子在 PE 基底上的空间分布特征. 从 mapping 测试结果可见, 硫元素在整个观测视场内呈现出均匀且连续的分布状态, 无明显的团聚现象, 实现 BDTI-2F2T 分子在 PE 基底上的均匀分散(具体均匀度描述见电子支持信息 S3), 且其取向排列具有良好的空间一致性, 表明可以获得大面积的均一取向薄膜. IIDSiC₁₂/PE 复合薄膜的相关微观结构表征结果如图 4(c)和 4(d)所示, 可以看出其复合薄膜同样具有均一的取向片晶结构, 但是片晶尺寸相较于 BDTI-2F2T/PE 明显减少, 往往表明其结晶度的下降, 这也与前期表征所示的取向度减少的结果相符.

2.3 BDTI-2F2T 和 IIDSiC₁₂ 在取向 PE 基底上的堆积模式

为深入探究复合薄膜中共轭聚合物的晶体结构特征及取向有序性, 对样品开展了 2D-GIXRD 测试(如图 5 所示). 图 5(a)为 BDTI-2F2T/PE 复合薄膜垂直拉伸方向的 2D-GIXRD 衍射图谱, 在面外方向上, 可以清晰地观察到 PE 的(200)和(110)衍射点和

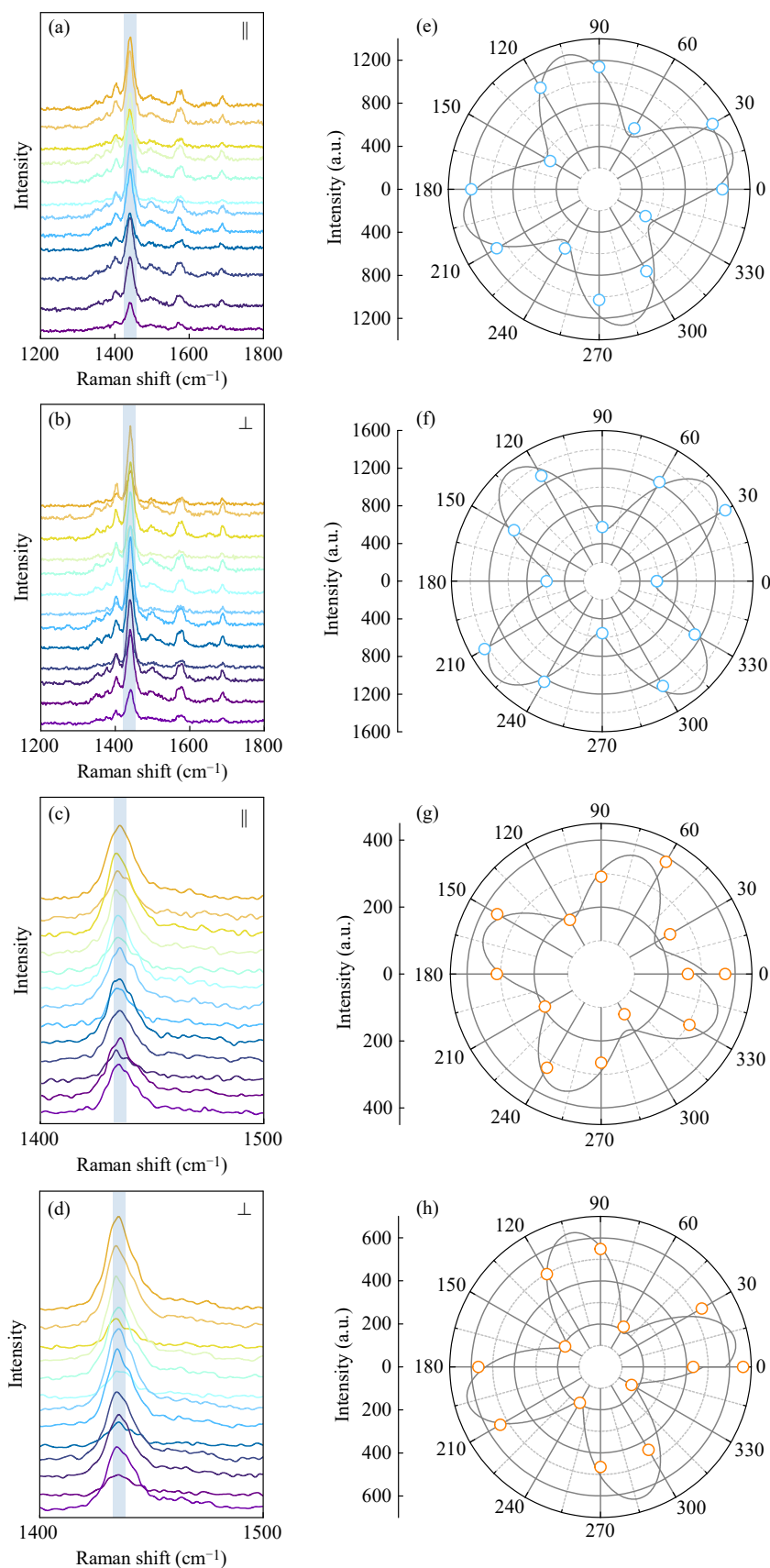


Fig. 3 Representative Raman spectra of BDTI-2F2T/PE (a, b) and IIDSiC₁₂/PE (c, d) recorded under parallel (||) and vertical (⊥) polarization configurations, with the incident polarization angle increasing sequentially from top to bottom. Polar (e, f) plots of Raman intensity at 1441 cm⁻¹ versus polarization angle under parallel and vertical configurations for BDTI-2F2T/PE, and polar (g, h) plots for IIDSiC₁₂/PE. The periodically distributed experimental data showing a four-lobed profile were fitted by the function $\alpha(\delta) = \alpha_2 \sin^2(2\delta + \varphi)$.

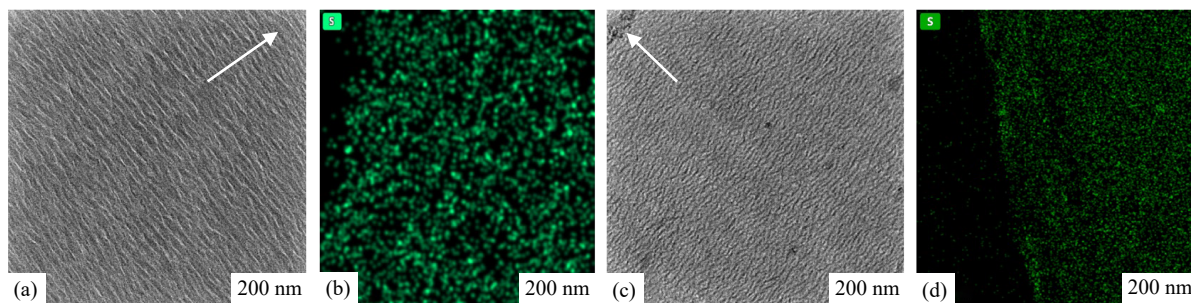
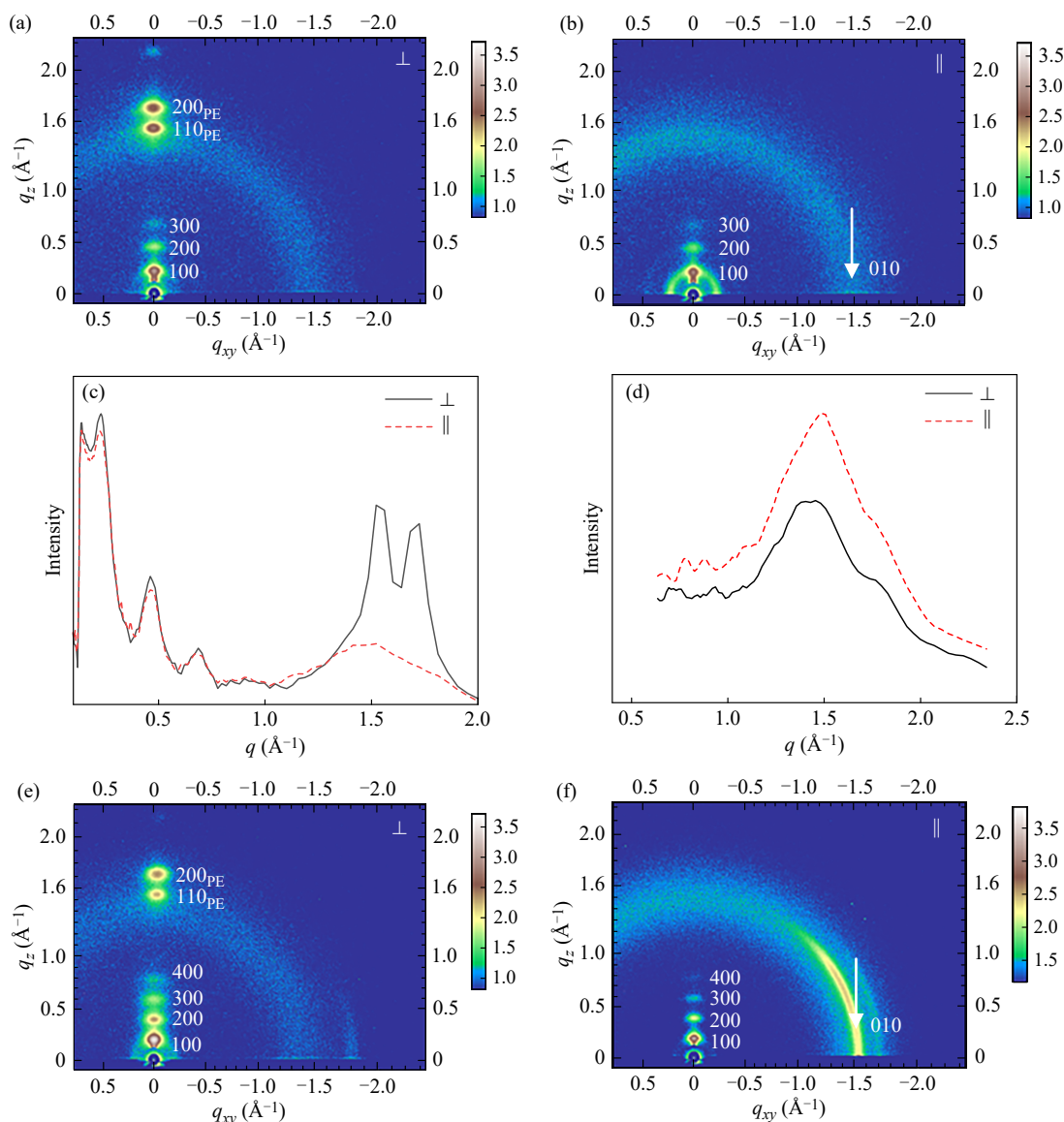


Fig. 4 Bright-field (BF) transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) elemental mapping images of oriented BDTI-2F2T/PE (a, b) and IIDSiC₁₂/PE (c, d) thin films.

BDTI-2F2T的(100), (200), (300)衍射点, 强(h00)衍射点的出现表明半导体聚合物晶体沿 a 轴取向, 即晶体的 a 轴垂直于薄膜平面取向, b 轴沿垂直于膜平面方向排列, 证明BDTI-2F2T以edge-on堆叠方式生长于PE基底上. 图5(b)为其平行拉伸方向的衍射图, 图中在面内方向上仅有微弱的(010)谢勒

衍射环, 这表明BDTI-2F2T的 π - π 堆积较弱.

图5(e)为IIDSiC₁₂/PE复合薄膜垂直方向的2D-GIXRD衍射图谱, 可以清晰地观察到PE的(200)和(110)衍射点和BDTI-2F2T的(h00)衍射点, 同样证明其 a 轴垂直于薄膜平面取向, 与BDTI-2F2T略有不同的是, 其出现了更高阶的(400)衍射点, 这表明



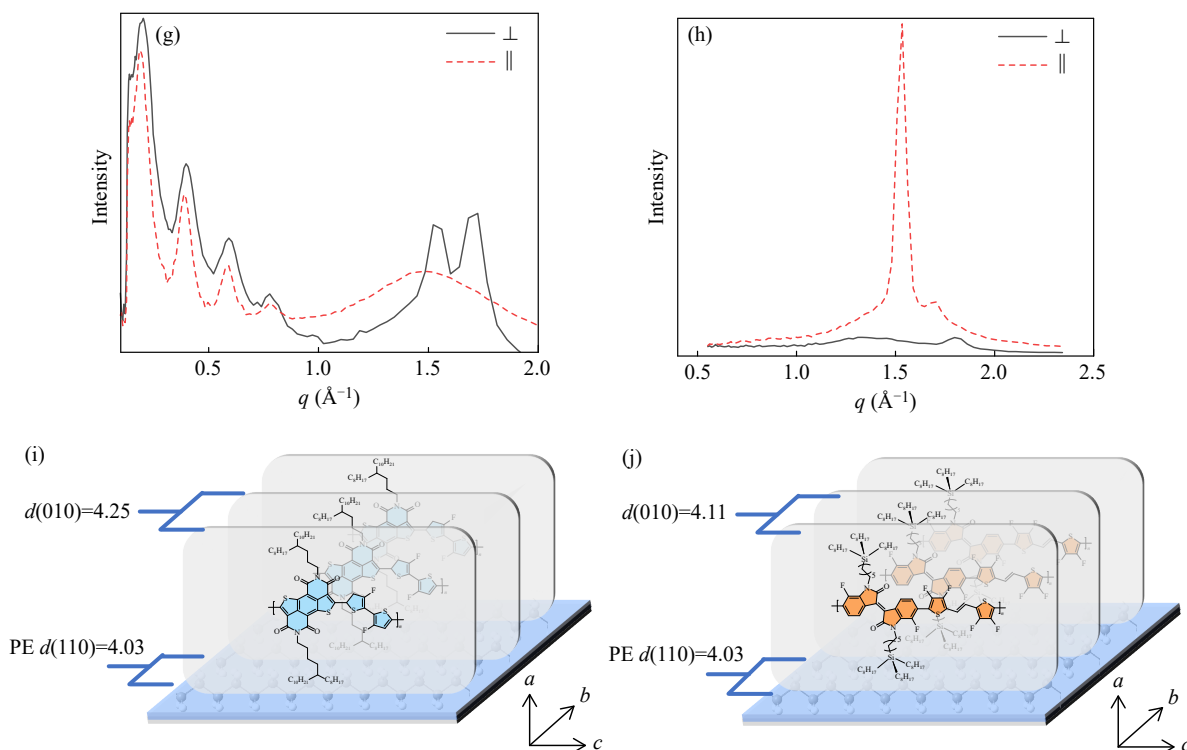


Fig. 5 Two-dimensional grazing incidence X-ray diffraction (2D-GIXRD) maps and corresponding 1D profiles of BDTI-2F2T/PE (a–d) and IIDSiC₁₂/PE (e–h) films measured with incident X-ray beams perpendicular ($\perp$) and parallel ($\parallel$) to the PE chain direction. Schematic diagram of edge-on stacking of BDTI-2F2T and IIDSiC₁₂ and their respective epitaxial relationship with PE (i, j).

具有更高取向度的edge-on堆叠方式. 同时在面内方向上观察到IIDSiC₁₂明显的(001)谢勒环, 这也再次印证了 c 轴面内取向且与PE分子链方向一致. 图5(f)为其平行模式下的衍射图谱, 与BDTI-2F2T略有不同的是, 在面内方向上观察到IIDSiC₁₂明显的(010)谢勒环, 同样说明IIDSiC₁₂薄膜edge-on的堆叠方式且 π - π 堆积更为紧密. 图5(c)、5(d)、5(g)和5(h)分别为BDTI-2F2T/PE和IIDSiC₁₂/PE复合薄膜在平行垂直拉伸方向模式下面外和面内方向的一维X射线衍射对比线图, 经过对比分析可知IIDSiC₁₂/PE ($q_{\pi-\pi}=0.153 \text{ nm}^{-1}$)相较于BDTI-2F2T/PE ($q_{\pi-\pi}=0.156 \text{ nm}^{-1}$)具有更紧密的 π - π 堆积, 综上IIDSiC₁₂和BDTI-2F2T均形成取向的edge-on堆积, 而IIDSiC₁₂具有和更紧密的 π - π 堆积, 这往往更有利于电荷传输.

为探索共轭聚合物(BDTI-2F2T和IIDSiC₁₂)与高取向PE基底的附生机理, 首先需要明确其分子间相互作用关系, 由于共轭聚合物均包含羰基和噻吩单元, 可以与PE上的氢原子形成较强的分子间非共价相互作用力, 利于共轭聚合物优先与PE基底发生附生结晶行为, 促进共轭聚合物沿拉伸高取向PE的晶格附生长; 同时共轭聚合物之间的 π - π 相互作用促进自PE基底而向上的附生行为发生, 起到协同促进晶格匹配作用. 随后图5(i)和5(j)是

BDTI-2F2T与IIDSiC₁₂分子在取向PE基底上的堆积构型的示意图. 由于熔体拉伸的PE薄膜是单轴取向, 即 a 、 b 轴沿 c 轴无规旋转, 故其110晶面在面内和面外方向均有序排列. 基于聚合物之间的附生机理, 由于BDTI-2F2T的(010)晶面间距(4.25 nm)与PE的(110)晶面间距(4.03 nm)完美匹配, 其错配率仅为5%, 远低于聚合物可以发生外延生长的上限(约15%), 故BDTI-2F2T可以与PE基底上发生附生结晶. 同理, IIDSiC₁₂的(010)晶面与PE的(110)晶面同样有完美匹配(错配率仅为3%). 即BDTI-2F2T与IIDSiC₁₂二者的 b 轴均与PE基底于面内接触发生外延生长.

结合2D-GIXRD与偏振紫外吸收光谱结果可知, 尽管IIDSiC₁₂展现出更紧密的 π - π 堆积($q_{\pi-\pi}=0.153 \text{ nm}^{-1}$), 其取向度($D=1.05$)反而低于BDTI-2F2T ($D=1.46$). 这一差异可归因于 π - π 堆叠驱动力与侧链构象熵之间的竞争关系. IIDSiC₁₂的大体积碳硅烷支化侧链导致分子链具有较高的构象熵, 其在PE基底表面的有序排列需承担更大的熵减代价, 从而削弱了 π - π 堆叠与晶格场之间的协同取向效率. 而BDTI-2F2T的侧链空间位阻较小, 其主链 π - π 堆叠作用能够与PE基底的外延诱导效应高效耦合, 因此虽然其表现出较差的 π - π 堆积, 仍具有更

优的取向性. 晶格匹配的本质在于通过界面能最小化驱动异相成核, 但基底模板效应的有效传递需与聚合物主链间 π - π 堆叠及侧链构象熵之间达成协同.

3 结语

以高度取向聚乙烯为基底, 借助附生结晶策略, 系统探究了 BDTI-2F2T 与 IIDSiC₁₂ 2 种 D-A 共轭聚合物在 PE 基底上的聚集态形貌、分子取向及晶体堆积模式, 并结合多维度表征手段, 明确了聚合物与 PE 基底间的晶格匹配机制. 研究证实, 取向 PE 基底可高效诱导 2 种 D-A 共轭聚合物分子实现规整的单轴取向排列, 其中 BDTI-2F2T 的取向有序性显著优于 IIDSiC₁₂. 同时, 2 种聚合物与 PE 基底均呈现良好的匹配性, 晶格失配率约 5%, 可制备出结构稳定、形貌均匀的复合薄膜. 该策略为解决共轭聚合物薄膜微观聚集无序、结晶性低等核心难题提供了普适高效的实验路径, 对大面积高取向光电功能薄膜的可控制备具有重要参考价值.

为深化研究并拓展应用, 后续工作会围绕 2 方面展开: (1) 拓展基底体系, 选取不同晶体结构的聚合物或无机单晶基底, 系统揭示基底结构与共轭聚合物取向结晶行为的构效关系, 丰富附生结晶调控理论; (2) 开展器件性能表征, 系统测试复合薄膜的载流子迁移率、光电响应、光电转换效率等关键性能, 建立微观聚集态结构与宏观光电性能的关联机制, 实现薄膜结构与器件性能的协同优化, 推动其在有机场效应晶体管、有机太阳能电池等光电器件中的实用化发展.

致谢

中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(项目号 YSBR-053), 国家自然科学基金(基金号 52233010, 22021002, 52522311, 62504132)和山东省属普通本科高校教师访学研修经费.

感谢中国科学院化学研究所张德清研究员和天津大学耿延候教授、徐晨辉教授提供 BDTI-2F2T 和 IIDSiC₁₂ 分子.

REFERENCES

- 1 Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**(16), 578.
- 2 戴学新, 成晓东, 阚志鹏, 肖泽云, 段泰男, 胡超, 陆仕荣. 基于给体-受体-给体型稠环模块的小分子光伏材料的研究进展. *有机化学*, **2020**, 40(12), 4031-4045.
- 3 Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(7), 2354.
- 4 Al-Azzawi, A. G. S.; Aziz, S. B.; Dannoun, E. M. A.; Iraqi, A.; Nofal, M. M.; Murad, A. R.; Hussein, A. M. A mini review on the development of conjugated polymers: steps towards the commercialization of organic solar cells. *Polymers*, **2022**, 15(1), 164.
- 5 Liu, C. C.; Shao, L.; Chen, S. H.; Hu, Z. W.; Cai, H. J.; Huang, F. Recent progress in π -conjugated polymers for organic photovoltaics: solar cells and photodetectors. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 143, 101711.
- 6 Hu, W. P.; Feng, L. L.; Gu, P. C.; Dong, H. L.; Yao, Y. F. High-mobility polymeric semiconductors. *Chin. Sci. Bull.*, **2015**, 60(23), 2169-2187.
- 7 Hacıfendioglu, T.; Yildirim, E. The role of donor units in band gap engineering of donor-acceptor conjugated polymers. *J. Mol. Graph. Model.*, **2025**, 138, 109033.
- 8 Zhao, R. Y.; Wang, W.; Liu, Y. M.; Petkov, P.; Khan, A. H.; Gao, L.; Zhang, P.; Brunner, E.; Wang, H. I.; Singh, S.; Huang, S. R.; Panes-Ruiz, L. A.; Vaynzof, Y.; Bonn, M.; Cuniberti, G.; Wang, M. C.; Feng, X. L. A donor-acceptor-type two-dimensional poly(arylene vinylene) for efficient electron transport and sensitive chemiresistors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(24), e202504302.
- 9 Yin, F. X.; Wang, W.; Zhang, J. J.; Wan, S. J.; Cheng, B.; Luo, G. Q.; Wang, C. B.; Yu, J. G.; Cao, S. W. Topology regulation of donor-acceptor conjugated polymers for solar-driven hydrogen production. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(47), e202513602.
- 10 Feng, G. T.; Li, J. Y.; Colberts, F. J. M.; Li, M. M.; Zhang, J. Q.; Yang, F.; Jin, Y. Z.; Zhang, F. L.; Janssen, R. A. J.; Li, C.; Li, W. W. "Double-cable" conjugated polymers with linear backbone toward high quantum efficiencies in single-component polymer solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(51), 18647-18656.
- 11 Zhang, W. H.; Fang, H. S.; Liu, L. J.; Tang, H. H.; Xiao, C. Y.; Li, W. W. Spacer isomerization engineering in double-cable conjugated polymers for optimized molecular packing and enhanced photovoltaic performance. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2025**, 100229.
- 12 Wang, H. L.; Zhao, Q.; Ni, Z. J.; Li, Q. Y.; Liu, H. T.; Yang, Y. C.; Wang, L. F.; Ran, Y.; Guo, Y. L.; Hu, W. P.; Liu, Y. Q. A ferroelectric/electrochemical modulated organic synapse for ultraflexible, artificial visual-perception system. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(46), 1803961.

- 13 Wang, Z. Y.; Bo, Y. W.; Bai, P. J.; Zhang, S. C.; Li, G. H.; Wan, X. J.; Liu, Y. S.; Ma, R. J.; Chen, Y. S. Self-sustaining personal all-day thermoregulatory clothing using only sunlight. *Science*, **2023**, 382(6676), 1291–1296.
- 14 Li, P. Y.; Sun, W. X.; Li, J. L.; Chen, J. P.; Wang, X. Y.; Mei, Z.; Jin, G. Y.; Lei, Y. Q.; Xin, R. Y.; Yang, M.; Xu, J. C.; Pan, X. R.; Song, C.; Deng, X. Y.; Lei, X.; Liu, K.; Wang, X.; Zheng, Y. T.; Zhu, J.; Lv, S. X.; Zhang, Z.; Dai, X. C.; Lei, T. *N*-type semiconducting hydrogel. *Science*, **2024**, 384(6695), 557–563.
- 15 Jiang, Z. L.; Ye, D. K.; Xiang, L. Y.; He, Z. H.; Dai, X. J.; Yang, J. F.; Xiong, Q.; Ma, Y. Q.; Zhi, D. F.; Zou, Y.; Peng, Q.; Wang, S.; Li, J.; Zhang, F. J.; Di, C. A. A drug-mediated organic electrochemical transistor for robustly reusable biosensors. *Nat. Mater.*, **2024**, 23(11), 1547–1555.
- 16 Qin, Z. S.; Zhang, Y.; Wang, T. Y.; Gao, H. K.; Gao, C.; Zhang, X. T.; Dong, H. L.; Hu, W. P. Intrinsically white organic polarized emissive semiconductors. *Nat. Photonics*, **2025**, 19(4), 378–386.
- 17 Wang, D. Y.; Ding, J. M.; Ma, Y. Q.; Xu, C. L.; Li, Z. Y.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Zhao, Y.; Di, Y. Q.; Liu, L. Y.; Dai, X. J.; Zou, Y.; Kim, B.; Zhang, F. J.; Liu, Z. T.; McCulloch, I.; Lee, M.; Chang, C.; Yang, X.; Wang, D.; Zhang, D. Q.; Zhao, L. D.; Di, C. A.; Zhu, D. B. Multi-heterojunctioned plastics with high thermoelectric figure of merit. *Nature*, **2024**, 632(8025), 528–535.
- 18 Zhang, Y. H.; Liu, Q. Q.; Gao, C.; Xie, Z. Y.; Hu, B. N.; Dong, H. L. Packing adjustment towards high mobility luminescent conjugated polymers. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2023**, 39(5), 731–735.
- 19 Qin, Z. S.; Gao, H. K.; Liu, J. Y.; Zhou, K.; Li, J.; Dang, Y. Y.; Huang, L.; Deng, H. X.; Zhang, X. T.; Dong, H. L.; Hu, W. P. High-efficiency single-component organic light-emitting transistors. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(37), 1903175.
- 20 Miao, Z. G.; Gao, C.; Shen, M. L.; Wang, P.; Gao, H. K.; Wei, J. B.; Deng, J.; Liu, D.; Qin, Z. S.; Wang, P.; Lei, Y. N.; Lo, S. C.; Zhang, X. T.; Yuan, G. C.; Namdas, E. B.; Ma, Y. G.; Dong, H. L.; Hu, W. P. Organic light-emitting transistors with high efficiency and narrow emission originating from intrinsic multiple-order microcavities. *Nat. Mater.*, **2025**, 24(6), 917–924.
- 21 Zhong, D. L.; Wu, C.; Jiang, Y. W.; Yuan, Y. J.; Kim, M. G.; Nishio, Y.; Shih, C. C.; Wang, W. C.; Lai, J. C.; Ji, X. Z.; Gao, T. Z.; Wang, Y. X.; Xu, C. Y.; Zheng, Y.; Yu, Z. A.; Gong, H. X.; Matsuhisa, N.; Zhao, C. Z.; Lei, Y. S.; Liu, D. Y.; Zhang, S.; Ochial, Y.; Liu, S. H.; Wei, S. Y.; Tok, J. B.; Bao, Z. N. High-speed and large-scale intrinsically stretchable integrated circuits. *Nature*, **2024**, 627(8003), 313–320.
- 22 Ma, B. W.; Shi, Q. Q.; Huang, H. Precise synthesis of conjugated polymers *via* reducing homocoupling defects. *Chem. Soc. Rev.*, **2026**, 55(3), 1755–1791.
- 23 Kim, M.; Ryu, S. U.; Park, S. A.; Choi, K.; Kim, T.; Chung, D.; Park, T. Donor-acceptor-conjugated polymer for high-performance organic field-effect transistors: a progress report. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(20), 1904545.
- 24 Zheng, H.; Guo, Y. N.; Lin, Z. Q.; Peng, J. Tailoring multiscale crystalline structures in conjugated polymers: bridging fundamental insights and applications in organic field-effect transistors. *Acc. Mater. Res.*, **2025**, 6(9), 1158–1171.
- 25 Yao, Z. F.; Wang, J. Y.; Pei, J. Controlling morphology and microstructure of conjugated polymers *via* solution-state aggregation. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 136, 101626.
- 26 Sirringhaus, H. 25th Anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(9), 1319–1335.
- 27 Syafutra, H.; Toyoda, J.; Pandey, M.; Kumari, N.; Bente, H.; Nakamura, M. Perfectness of the main-chain alignment in the conjugated polymer films prepared by the floating film transfer method. *Appl. Phys. Lett.*, **2022**, 120(20), 203301.
- 28 顾鹏程, 姚奕帆, 董焕丽, 胡文平. 共轭聚合物微纳晶的制备与表征及其在场效应晶体管器件中的应用. *高分子学报*, **2014**, (8), 1029–1040.
- 29 Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nat. Mater.*, **2013**, 12(11), 1038–1044.
- 30 Fratini, S.; Nikolka, M.; Salleo, A.; Schweicher, G.; Sirringhaus, H. Charge transport in high-mobility conjugated polymers and molecular semiconductors. *Nat. Mater.*, **2020**, 19(5), 491–502.
- 31 Ding, Z. C.; Zhao, K.; Han, Y. C. Strain-induced morphology evolution and charge transport in conjugated polymer films. *Interdiscip. Mater.*, **2025**, 4(1), 138–161.
- 32 Xiao, M. F.; Kang, B.; Lee, S. B.; Perdigão, L. M. A.; Luci, A.; Warr, D. A.; Senanayak, S. P.; Nikolka, M.; Statz, M.; Wu, Y. T.; Sadhanala, A.; Schott, S.; Carey, R.; Wang, Q. J.; Lee, M.; Kim, C.; Onwubiko, A.; Jellett, C.; Liao, H. L.; Yue, W.; Cho, K.; Costantini, G.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Anisotropy of charge transport in a uniaxially aligned fused electron-deficient polymer processed by solution shear coating. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(23), 2000063.
- 33 Yang, J. X.; Liu, Q. Q.; Hu, M. X.; Ding, S.; Liu, J. Y.; Wang, Y. S.; Liu, D.; Gao, H. K.; Hu, W. P.; Dong, H. L. Well-balanced ambipolar diketopyrrolopyrrole-based copolymers for OFETs, inverters and frequency doublers. *Sci. China Chem.*, **2021**, 64(8), 1410–1416.
- 34 Liu, Q. Q.; Yang, J. X.; Zhao, M.; Gao, C.; Guan, B.; Dong, H. L. Regioregular asymmetric diketopyrrolopyrrole copolymers with good molecular ordered assembly ability for high-performance polymer transistors. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(8), 1215–1222.

- 35 Wang, Y. S.; Zhang, Q.; Li, X. Z.; Shu, Z. B.; Zhang, Y. H.; Gao, C.; Li, Y.; Liu, H.; Li, C. G.; Fang, H. H.; Sun, H. B.; Zhang, X. T.; Hu, W. P.; Dong, H. L. Highly fluorescent semiconducting two-dimensional conjugated polymer films achieved by side-chain engineering showing large exciton diffusion length. *CCS Chem.*, **2023**, 5(10), 2366–2377.
- 36 Wang, Y. S.; Dong, H. L. Long-range ordered C₆₀-based polymer crystals for high-performance conducting materials. *Sci. Bull.*, **2023**, 68(6), 562–564.
- 37 Ramer, S. G.; Gaurav, K. V.; Palani, I. A.; Ando, Y.; Pandey, S. S.; Singh, V. Boosting the performance of organic phototransistors utilizing oriented thin-films of liquid crystalline conjugated polymer PBTTT C-14. *Phys. Status Solidi RRL*, **2025**, 19(12), 2500011.
- 38 Khim, D.; Luzio, A.; Bonacchini, G. E.; Pace, G.; Lee, M. J.; Noh, Y. Y.; Caironi, M. Uniaxial alignment of conjugated polymer films for high-performance organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(20), 1705463.
- 39 Yokoyama, T.; Tajima, K. Quantifying anisotropic mobility enhancement in uniaxially aligned polythiophene films via ion-exchange doping. *J. Mater. Chem. C*, **2026**, 14(1), 243–251.
- 40 Zhao, C. Y.; Lai, X. L.; Liu, D. W.; Guo, X. R.; Tian, J. M.; Dong, Z. Y.; Luo, S. C.; Zhou, D. S.; Jiang, L.; Huang, R.; He, M. Molecular-dipole oriented universal growth of conjugated polymers into semiconducting single-crystal thin films. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 1509.
- 41 Vohra, V.; Anzai, T. Molecular orientation of conjugated polymer chains in nanostructures and thin films: review of processes and application to optoelectronics. *J. Nanomater.*, **2017**, 2017, 3624750.
- 42 Noriega, R. Efficient charge transport in disordered conjugated polymer microstructures. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(14), e1800096.
- 43 Xu, Y. C.; Zhou, Y. Y.; Ding, L.; Gao, Y. M.; Zhang, X. Y.; Yao, Z. F.; Wang, J. Y.; Zhang, W. B.; Pei, J. Tuning solution-state aggregation for shearing-induced alignment and high mobility transport in conjugated polymers. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(17), e21831.
- 44 Yao, Y. F.; Dong, H. L.; Hu, W. P. Ordering of conjugated polymer molecules: recent advances and perspectives. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(20), 5197.
- 45 Yuan, Y. B.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J. H.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J. S.; Bao, Z. N. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3005.
- 46 Wong, L. Y.; Png, R. Q.; Silva, F. B. S.; Chua, L. L.; Repaka, D. V. M.; Gao, X. Y.; Ke, L.; Chua, S. J.; Wee, A. T. S.; Ho, P. K. H. Interplay of processing, morphological order, and charge-carrier mobility in polythiophene thin films deposited by different methods: comparison of spin-cast, drop-cast, and inkjet-printed films. *Langmuir*, **2010**, 26(19), 15494–15507.
- 47 Dai, F. H.; Liu, X. Y.; Yang, T. Z.; Qian, J.; Li, Y.; Gao, Y.; Xiong, P.; Ou, H.; Wu, J.; Kanehara, M.; Minari, T.; Liu, C. Fabrication of two-dimensional crystalline organic films by tilted spin coating for high-performance organic field-effect transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(7), 7226–7234.
- 48 Zheng, H.; Guo, Y. N.; Guan, Y.; Wu, B. J.; Shi, L. N.; Xu, Q. M.; Lin, Z. Q.; Peng, J. Harnessing thin-film polymorphism via regulating conjugated polymer-solvent interactions for organic field-effect transistors. *Nano Lett.*, **2026**, 26(14), 4676–4683.
- 49 Zhao, K.; Yu, X. H.; Li, R. P.; Amassian, A.; Han, Y. C. Solvent-dependent self-assembly and ordering in slow-drying drop-cast conjugated polymer films. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(38), 9842–9848.
- 50 Cao, X. X.; Han, Y. C. Control of donor-acceptor conjugated polymer crystallization for optimized film structures in organic transistors. *Polym. Sci. Technol. Washington D C*, **2025**, 1(5), 413–435.
- 51 Botiz, I. Single crystals of established semiconducting polymers. *Polymers*, **2024**, 16(6), 761.
- 52 Kim, D. H.; Han, J. T.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Cho, K. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly. *Adv. Mater.*, **2006**, 18(6), 719–723.
- 53 Kim, H.; Lee, J.; Hwang, S. H.; Yun, N.; Park, S.; Choi, T. L. Highly efficient preparation of length and width-controllable donor-acceptor nanoribbons via polymerization-induced crystallization-driven self-assembly of fully conjugated block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(30), 20750–20757.
- 54 Xiao, X. L.; Wang, Z. B.; Hu, Z. J.; He, T. B. Single crystals of polythiophene with different molecular conformations obtained by tetrahydrofuran vapor annealing and controlling solvent evaporation. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(22), 7452–7460.
- 55 He, Z. L.; Li, S. Y.; Hao, Z.; Lin, Y.; Tang, Z.; Zhong, H. L. High-crystallinity fluoropolymer collaborating fluoruous solvent post-treatment for efficient thick-film organic solar cells. *Sci. China Mater.*, **2025**, 68(11), 4204–4212.
- 56 Ma, J. Y.; Lu, G. L.; Huang, X. Y.; Feng, C. π -Conjugated-polymer-based nanofibers through living crystallization-driven self-assembly: preparation, properties and applications. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(98), 13259–13274.
- 57 Shi, B. Y.; Shen, D.; Zhang, J. W.; Wu, X. X.; Liu, C. G.; Wang, G. W. Role of the middle block on crystallization-driven self-assembly of ABC copolymers containing the crystalline π -conjugated polythiophene end block. *Macromolecules*, **2025**, 58(16), 8670–8685.

- 58 Xie, W. H.; Deng, Q. Z.; Wu, J. B.; Li, F. S.; Dan, W. Y.; Wang, X. F.; Han, L.; Gu, H. B. Highly oriented semiconducting polymer nanofilm with enhanced crystallinity. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 10680.
- 59 Li, Y. P.; Wang, S. J.; Xin, R.; Zhao, W. P.; Li, H. H.; Sun, X. L.; Yan, S. K. Development and puzzles of polymer epitaxy. *Polymer*, **2025**, 323, 128207.
- 60 李丽, 刘庆华. 聚合物在取向聚合物薄膜上的附生结晶研究进展. *中国塑料*, **2014**, 28(10), 8–13.
- 61 张杰, 阮杰, 闫寿科. 左旋聚乳酸/聚(ϵ -己内酯)共混物在取向聚乙烯基底上的附生结晶行为. *高分子学报*, **2017**, (9), 1524–1530.
- 62 闫敬越, 刘玉敏, 黄华东, 高灿, 董焕丽, 李忠明. 附生结晶调控有机高分子半导体材料聚集态结构与性能. *高分子学报*, **2024**, 55(11), 1441–1462.
- 63 Liu, M. Q.; Cui, T. H.; Feng, J. W.; Wu, Y.; Bi, J. S.; Aierken, A.; Liu, X. F.; Wang, G. G.; Liu, Z. Low-temperature growth of centimeter-sized 2D PdSe₂ by self-limiting liquid-phase edge epitaxy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(11), 9122–9133.
- 64 Dong, H. L.; Li, H. X.; Wang, E. J.; Wei, Z. M.; Xu, W.; Hu, W. P.; Yan, S. K. Ordering rigid rod conjugated polymer molecules for high performance photoswitchers. *Langmuir*, **2008**, 24(23), 13241–13244.
- 65 Zhou, H. X.; Jiang, S. D.; Yan, S. K. Epitaxial crystallization of poly(3-hexylthiophene) on a highly oriented polyethylene thin film from solution. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115(46), 13449–13454.
- 66 Wang, J. J.; Liu, Y. C.; Li, H. H.; Yan, S. K.; Sun, X. L.; Tu, D. D.; Guo, X.; Ren, Z. J. Enhanced charge transport and thermoelectric performance of P(NDI2OD-T2) by epitaxial crystallization on highly oriented polyethylene substrates. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(2), 661–668.
- 67 Shanguan, Z. C.; Yin, Z.; Li, C.; Shang, W. S.; Chen, L. L.; Gao, C. Y.; Xue, X.; Zhang, X. S.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q. Benzo [1,2-b:4,5-b'] dithiophenedimides as an electron-deficient building block for *n*-type polymer semiconductors. *Macromolecules*, **2024**, 57(14), 6540–6547.
- 68 Xu, C. H.; Wang, Z. L.; Dong, W. J.; He, C. Y.; Shi, Y. B.; Bai, J. H.; Zhang, C.; Gao, M. Y.; Jiang, H. Q.; Deng, Y. F.; Ye, L.; Han, Y.; Geng, Y. H. Aggregation behavior and electrical performance control of isoindigo-based conjugated polymers via carbosilane side chain engineering. *Macromolecules*, **2022**, 55(23), 10385–10394.
- 69 Yao, Z. F.; Wang, J. Y.; Pei, J. Side chain engineering toward chemical doping of conjugated polymers. *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(9), 1496–1508.

利用附生结晶策略,以取向聚乙烯为基底,成功诱导2种D-A共轭聚合物单轴取向生长,实现了晶格失配率仅3%~5%的精准附生,为大面积制备高度有序光电薄膜提供了普适性方法.

