

氟化富勒烯在电子材料与器件中的应用研究进展

王宇飞¹ 郑丽萍^{1*} 姚建华² 李靖靖¹

(1. 郑州工程技术学院化工食品学院, 郑州 450044; 2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘 要 氟化富勒烯因其独特的结构引起了研究者们持续而广泛的关注。在介绍氟化富勒烯电子特性的基础上,总结了其在金刚石、硅、石墨烯等材料的表面掺杂,以及有机发光二极管等电子器件的 p 型掺杂等领域的应用。最后,介绍了氟化富勒烯在其他领域中的最新应用,并对氟化富勒烯材料的发展趋势和前景进行了展望。

关键词 氟化富勒烯, 电子特性, 电子材料, 掺杂剂

Novel progress of fluorofullerene applied in electronic material and device

Wang Yufei¹ Zheng Liping¹ Yao Jianhua² Li Jingjing¹

(1. School of Chemical Engineering and Food Science, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044; 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Fluorofullerenes have attracted extensive attention due to their unique structures. Electronic characteristics of fluorofullerenes were introduced, and then the progress of surface doping of diamond, silicon and graphene, as well as bulk p-doping of organic semiconductors in electronic devices were discussed. Finally, the latest application in other fields was also reviewed, and the research trend of this area was also prospected.

Key words fluorofullerene, electronic property, electronic material, dopant

富勒烯分子具有独特的三维拓扑结构以及物理、化学性质,由该类分子构建的材料具有特殊的性能,在电子信息、生命科学、环境治理、航空航天等领域逐渐显示出其独有的应用前景^[1-4]。氟原子具有很强的电负性和弱极性,在有机分子中引入氟原子或含氟基团后,电子云集中于氟原子一侧,致使分子的电子云分布发生偏移,相邻基团的性质相应发生变化,从而使含氟有机化合物表现出一系列独特的物理化学性质。将 F 引入到富勒烯中,形成 C—F 单键对富勒烯类化合物的电子性能具有显著影响。

氟化富勒烯主要包括 C₆₀ 和 C₇₀ 等,引入 F 原子后形成的化合物,如 C₆₀F₂、C₆₀F₁₈、C₆₀F₃₆、C₆₀F₄₈、C₇₄F₃₈ 等^[5]。氟化富勒烯因具有独特的电子特性、良好的溶解性和超常的热稳定性,已经成为最近研究的热点,尤其是在现代电子材料与器件应用方面的研究^[6]。笔者重点针对近十几年的研究,对氟化富勒烯在电子材料与器件领域的新兴用途进行了综

述,并结合氟化富勒烯的电子特性,讨论了氟化富勒烯发展趋势和前景。

1 氟化富勒烯的电子特性

1.1 氟化富勒烯在气相中的电子特性

对于富勒烯而言,未衍生化的富勒烯是有效的强电子接受体,其中富勒烯 C₆₀ 和 C₇₀ 的 EA 值(电子亲和能)分别为 2.683(8)eV^[7] 和 2.765(10)eV,而且随着骨架碳数目的增加,富勒烯接受电子的能力逐渐增强^[8]。当富勒烯被化学官能化时,其结构中的一个或者多个双键转化成单键,碳原子之间形成了新的共价键,且从 sp² 杂化转化为 sp³ 杂化。这种结构的转化,减轻了碳骨架的张力,换言之,减少了富勒烯的 π 系统。例如,在单一环加成的情况下, C₆₀ 的 60-π 电子系统变成了一个 58-π 系统。如果加成基团为推电子基团,那么富勒烯衍生物的 EA 值会降低,加成的基团数目越多,富勒烯衍生物

基金项目:河南省科技开放合作计划(172106000067);河南省高校青年骨干教师资助计划(2013GGJS-297)

作者简介:王宇飞(1979-),男,硕士,副教授,从事高分子材料合成研究。

联系人:郑丽萍(1986-),女,博士,副教授,从事高分子材料应用研究。

的 EA 值越低^[9]。如果富勒烯结构中引入吸电子基团,富勒烯衍生物的 EA 值会增加,例如—F、—CF₃ 等基团。有趣的是,与三氟甲基化相比(如 CF₃ 基团的加成),氟化对于富勒烯电子特性的影响更为显著。在富勒烯 C₆₀ 三氟甲基化衍生物中,一些较强的电子受体,可以使富勒烯类化合物的 $E_{1/2}$ 值向正向移动 0.5~0.7 eV^[10],其中最强的氟化富勒烯受体 C₆₀F₄₈ 可以使富勒烯的 $E_{1/2}$ 正向移动 1.38 eV,约为 4.06 eV^[11]。图 1 为一系列氟化富勒烯的氟化程度与其 EA 值之间的线性关系图。由图 1 可知, C₆₀F_{2n-1} 均具有非常高的绝对 EA 值, DFT 计算预测闭壳氟化富勒烯和开壳氟化富勒烯的 EA 值差约为 1 eV^[12]。

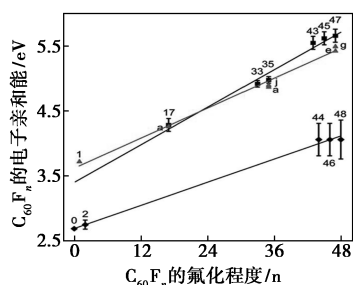


图 1 氟化富勒烯的气相电子亲和能随氟含量增加的线性曲线图^[5]

1.2 氟化富勒烯在液相中的电子特性

在液相中,富勒烯 C₆₀ 表现出非常好的可逆还原行为。其第一个还原电位 $E_{1/2}$ 为 -1.06 V(相对 FeCp₂^{+/0}),表明了富勒烯 C₆₀ 是一个强的电子受体,与其气相中的高 EA 值一致。富勒烯 C₇₀ 具有略高的 $E_{1/2}$ 值,也因此在溶液中表现出更强的接受电子能力^[13]。氟化富勒烯混合物在液相中还原电位的研究最初主要采用循环伏安法^[14-16]。值得注意的是,与富勒烯相比,氟化富勒烯在液相中的电化学行为表现出一定的相似性和不同之处,具体如下:(1)与未衍生化的富勒烯相比,由于氟的强吸电子作用,氟化富勒烯表现出正向移动的还原电位;(2)氟化富勒烯的电化学还原并不是可逆过程,与富勒烯不同;(3)电化学的还原过程中,部分氟的损失可能是导致以上电化学行为的原因。图 2 是文献中已测试得到的氟化富勒烯在液相中还原电位与分子中氟含量的线性曲线图。考虑到一些氟化富勒烯(如 C₆₀F₁₈)的还原反应是不可逆性,其 $E_{1/2}$ 值无法确定,只能获得 E_{pc} 值作为参考。如图 2 所示,随着分子中氟含量的增加,氟化富勒烯的还原电位逐渐增加。

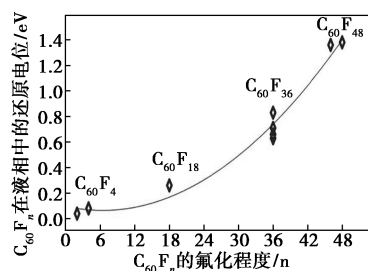


图 2 氟化富勒烯的还原电位随氟含量增加的线性曲线图^[5]

1.3 氟化富勒烯在固相中的电子特性

对于富勒烯以及氟化富勒烯在固相中的电子特性,研究者们主要采用循环伏安法以及反光子能谱(IPES)等方法进行研究。早期,文献中一般采用由循环伏安法测试获得最低未占轨道值,而且富勒烯的一些相关数据也是可用的。不同的转化方法导致最低未占轨道值稍有差别,例如,文献报道 C₆₀F₃₆ 的最低未占轨道值是 4.4 eV^[17] 和 4.1 eV^[18]。2014 年, Yoshida^[19] 报道了 IPES 技术的最新研究结果,使用超低能量束将有机材料的辐射降解降到最低,从而可靠地确定固态 EA 值。这类实验研究对氟化富勒烯具有很高的吸引力,主要是因为:(1)部分氟化富勒烯在溶液中表现出不可逆的氧化还原行为,因而无法精确测定他们的还原电位;(2)该方法使用低能量束而不是强电子束,可以防止氟化富勒 C_{3v}-C₆₀F₁₈ 烯的部分脱氟;(3)对氟化富勒烯固态电子特性的认识有助于设计高功能电子设备,以及解释高功能电子设备中有关氟化烯性能的实验现象。

2 氟化富勒烯在电子材料与器件中的应用

2.1 金刚石、硅和石墨的表面掺杂剂

通过相对便宜的方法制备的人造金刚石被认为是用于下一代电子产品中很有前景的材料,这主要归功于该类材料表现出硅和锗都不具备的一些独特的表面特性。但是,未掺杂的金刚石具有非常差的导电性,不能满足电子产品的需求。氟化富勒烯具有较强的电子亲和力,能从金刚石表面接收电子形成空穴,从而增强 p 型导体材料的电导率。2006 年, Strobel 等^[20] 的实验结果和 Sque 等^[21] 的理论分析结果证实了比 C₆₀ 更强的电子受体,如 C₆₀ 的氟化物 C₆₀F₃₆, 作为 p 型掺杂剂使用,可以更有效地降低电荷转移的激活能量,从而较大幅度地增加基质的表面导电性。相对于 C₆₀, C₆₀F₃₆ 具有较高的电子亲和力,作为 p 型掺杂剂时只需要较低的掺杂量便能达到相匹配的掺杂效果。不同的氟化富勒烯作为氢

化金刚石的表面掺杂剂使用时,其对金刚石电导率的影响均高于富勒烯 C_{60} 。正如图3所示,氟化表面掺杂剂 $C_{60}F_{48}$ 可以使金刚石的导电性得到最大程度的提高。 $C_{60}F_{36}$ 和 $C_{60}F_{18}$ 作为金刚石的表面掺杂剂使用时,可以观察到它们对金刚石的电导率表现出较小的影响,这与它们具有较弱的电子受体能力的结果是一致的。Strobel 等^[20] 将氟化富勒烯掺杂后的金刚石表面电导率与空气诱导电导率进行了对比,表明前者显示出较高的热稳定性。如图4所示,当 $C_{60}F_{48}$ 掺杂的金刚石加热至 150°C 时,其表面电导率仅仅下降1个数量级。当氟化富勒烯掺杂后的金刚石表面增加 SiO 保护膜,其电导率的热稳定性可以得到明显提高,在 250°C 下加热3d后,其电导率仅下降了1个数量级。

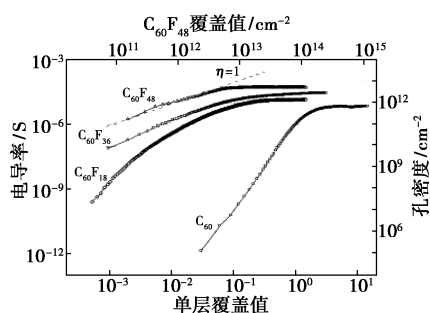


图3 C_{60} 、 $C_{60}F_{18}$ 、 $C_{60}F_{36}$ 和 $C_{60}F_{48}$ 在氢终止金刚石表面的诱导表面电导率对比图^[20]

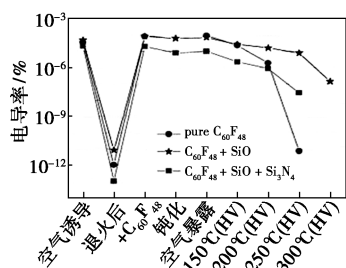


图4 $C_{60}F_{48}$ 掺杂的氢终止金刚石表面电导率随温度变化的曲线图^[20]

2007年,Tada等^[22] 采用氟化富勒烯对半导体材料氧化硅进行了电荷转移掺杂,希望在氧化硅表面形成超浅结(在小型金属氧化物半导体中起到导电作用)。发现通过 $C_{60}F_{36}$ 或 $C_{60}F_{48}$ 在硅表面沉积确实可以引发电荷转移掺杂,即界面超薄的倒置层中的空穴堆积,表明了超浅结的形成。硅表面沉积了 $C_{60}F_{36}$ 后,可测试到 0.9eV 的能带弯曲,而且可以观察到由 $C_{60}F_{36}$ 诱导引发的电荷密度 ($5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) 高于由 $C_{60}F_{48}$ 所引发的电荷密度,这与以上两种氟化富勒烯的反向受体强度的顺序是相反的。真空下氧化硅表面 $C_{60}F_{36}$ 的最低占有轨道值预测约

为 $5.6 \sim 5.7\text{eV}$,而 $C_{60}F_{48}$ 的最低占有轨道值略低,约为 5.2eV ,表明 $C_{60}F_{48}$ 可能是较弱的表面受体。不同氟化富勒烯作为掺杂剂所体现出的矛盾之处,需要研究者们对固相和不同介质表层的电子特性进行深入研究,从而为掺杂物的选择提供预测依据。

2013年,Tadich等^[23] 采用 $C_{60}F_{48}$ 作为分子掺杂剂使外延石墨烯表面得到有效的p型掺杂。石墨烯表面覆盖 $C_{60}F_{48}$ 后,可以观察到载体密度数量级的改变,以及载体由n型到p型的信号改变。这种对外延石墨烯电子特性的控制,可能成为基于石墨烯的电子器件设计中不可多得的工具。

2.2 有机发光二极管中半导体的p型掺杂剂

许多空穴传输的半导体存在低导电性的本质缺陷^[24]。研究表明,使用电子亲和性好的材料可以实现有效的p型掺杂,减少接触物之间的电荷注入势垒。半导体中过多正电荷在p型掺杂的界面累积时,p型掺杂材料中的负电荷与半导体接触。这一过程可以使半导体成为电荷增加、高导电率以及较低工作电压的理想电子导体。

2009年,Solomeshch等^[17] 研究了 $C_{60}F_{36}$ 对光伏器件聚(3-己基噻吩)(简称P3HT)性能的影响。将掺杂了10%(wt,质量分数,下同) $C_{60}F_{36}$ 的P3HT制备成薄膜晶体管(TFTs),与未掺杂的P3HT和 C_{60} 掺杂的P3HT材料进行比较,用以研究不同掺杂剂对电子导电率的影响。结果表明,与未掺杂的P3HT相比,掺杂10% $C_{60}F_{36}$ 后,TFT的电导率提高了两个数量级。2011年,Meerheim等^[25] 证明了 $C_{60}F_{36}$ 作为空穴传输层的p型掺杂剂,可有效改善基于p-i-n型结构的发光二极管和有机太阳能电池的综合性能。2016年,Günther等^[26] 观察到p型掺杂剂 $C_{60}F_{36}$ 作为薄注入层,可以有效改善垂直有机场效应晶体管(简称为VOFETs)的性能,对开路状态电流和开/关比产生了数量级的增加。

众多研究表明^[27-30], $C_{60}F_{36}$ 是一种有效的p型掺杂剂,这主要归功于亲电的氟原子引起了能级的偏移从而表现出较好的电子亲和性。氟化富勒烯的优点是低挥发性和高热稳定性,有利于在高温下进行操作。这些特性使得 $C_{60}F_{36}$ 在有机发光二极管、太阳能电池、晶体管等有机p-i-n电子领域具有很大的吸引力。

2.3 在活性金属表面的化学反应

氟化富勒烯除了作为金刚石、硅、石墨以及有机发光二极管的p型掺杂剂之外,在其他领域的应用也逐渐显露头角。2013年,Mao等^[31] 将氟化富勒

烯 $C_{60}F_{36}$ 于 120°C 在氧化铟锡 (ITO) 表面热分解, 形成高功能化阳极界面层。根据原位紫外线光电子能谱 (UPS) 的测试结果分析可知, 在界面修饰后, ITO 电极的逸出功可高达 5.62eV , 即使在空气中暴露的时间超过 1d , 也具有非常好的稳定性。这将对铟锡氧化物半导体性能起到显著的改善效果。2017 年, Streletskiy 等^[32] 报道了 3 种氟化富勒烯 (即 $C_{60}F_{18}$ 、 $C_{60}F_{36}$ 、 $C_{60}F_{48}$) 在各种活性金属表面的化学反应, 为高强度金属氟化物阴离子的产生提出了新的路径。实验结果表明, 氟化富勒烯在金属表面的反应性与金属活性有关, 而且金属氟化物阴离子的产率主要由氟化富勒烯中的氟含量决定。这项工作具有双重意义。首先, 采用氟化富勒烯在金属表面反应, 有效地生成了高强度金属氟化物阴离子。这种方法可能不仅比现有的采用 F_2 或 XeF_2 等强腐蚀性气体的方法更具有优势, 而且在以下领域具有一定的应用前景, 如氟原子光刻技术、气相沉积、离子植入、基础气相离子化学和热化学等。其次, 随着氟化富勒烯在尖端电子产品中应用领域的扩展, 氟化富勒烯的反应活性就不得不引起注意, 因为氟化富勒烯与带有化学活性组分的金属界面相互作用, 可能会对设备的性能和寿命产生不利影响。以上研究表明, 氟化富勒烯正在更大的领域发挥着优势。

3 结语

与富勒烯相比, 氟化富勒烯具有更好的电子亲和性, 作为掺杂剂应用于金刚石、硅、石墨烯等电子传输设备以及有机半导体等电子器件中, 并且在氧化铟锡与活性金属表面具有很好的反应性, 能有效改善电子设备的电子性能。随着研究的深入, 氟化富勒烯将会成为令人瞩目的研究领域, 各国的研究者已经开展了卓有成效的工作, 但仍需进一步努力。我国在这方面尽管已取得一些成绩, 但与国外相比还有较大的距离, 还要做大量、扎实的工作。

参考文献

- [1] Krueger A. Carbon materials and nanotechnology[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2010; 33-122.
- [2] Liu F, Yang S. Carbon: fullerenes[M]. John Wiley & Sons, Ltd., 2014; 1-34.
- [3] 黄飞, 徐慧敏, 黄成相, 等. 富勒烯 C_{60} 的性能及应用研究进展[J]. 五邑大学学报(自然科学版), 2017, (1): 24-28.
- [4] Filippone S, Maroto E E, Martín D, et al. Metal catalysis in fullerene chemistry[M]. John Wiley & Sons, Inc., 2013; 459-472.
- [5] Boltalina O V. 1-Electronic properties and applications of fluorofullerenes[M]. Boston: Elsevier, 2017; 1-34.
- [6] 陈薇, 曾和平. 氟化富勒烯的研究进展[J]. 有机化学, 2005, 25(3): 264-271.
- [7] Wang X B, Woo H K, Wang L S. Vibrational cooling in a cold ion trap: vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of cold $C_{60}(-)$ anions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(5): 728.
- [8] Wang X B, Woo H K, Huang X, et al. Direct experimental probe of the on-site coulomb repulsion in the doubly charged fullerene anion C_{60}^{2-} [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(14): 143002.
- [9] Lenes M, Wetzelaer G J H, Kooistra F B, et al. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells[J]. Advanced Materials, 2010, 20(11): 2116-2119.
- [10] Popov A A, Kareev I E, Shustova N B, et al. Electrochemical, spectroscopic, and dft study of $C_{60}(CF_3)_n$ frontier orbitals ($n = 2 \sim 18$): the link between double bonds in pentagons and reduction potentials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(37): 11551-11568.
- [11] Jin C, Hettich R L, Compton R N, et al. Attachment of two electrons to $C_{60}F_{48}$: coulomb barriers in doubly charged anions[J]. Physical Review Letters, 1994, 73(21): 2821-2824.
- [12] Ioffe I N, Goryunkov A A, Boltalina O V, et al. Computational study of structure and thermochemistry of some endohedral fullerene derivatives[J]. Fullerene Science & Technology, 2005, 12(1-2): 169-173.
- [13] Echegoyen L, Echegoyen L E. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives[J]. Accounts of Chemical Research, 1998, 31(9): 593-601.
- [14] Hamwi A, Fabre C, Chaurand P, et al. Preparation and characterization of fluorinated fullerenes[J]. Fullerene Science and Technology, 1993, 1(4): 499-535.
- [15] Liu N, Touhara H, Morio Y, et al. Electrochemical behavior of fluorinated fullerenes $C_{60}F_x$ and $C_{70}F_x$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(9): L214-L217.
- [16] Claves D, Giraudet J, Hamwi A, et al. Structural, bonding, and electrochemical properties of perfluorinated fullerene C_{70} [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(9): 1739-1742.
- [17] Solomeshch O, Yu Y J, Goryunkov A A, et al. Ground-state interaction and electrical doping of fluorinated C_{60} in conjugated polymers[J]. Advanced Materials, 2009, 21(44): 4456-4460.
- [18] Yu Y J, Solomeshch O, Chechik H, et al. P-type doping in organic light emitting diodes based on fluorinated C_{60} [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(12): 124505.
- [19] Yoshida H. Low-energy inverse photoemission study on the electron affinities of fullerene derivatives for organic photovoltaic cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(42): 24377-24382.