

Classification

Physics Abstracts

07.75 — 61.40 — 61.80J

Etude par microanalyse ionique de films de poly(paraphénylène) et des phénomènes induits par implantation ionique

B. Ratier ⁽¹⁾, M. Gauneau ⁽²⁾, A. Moliton ⁽¹⁾, G. Froyer ⁽²⁾, R. Chaplain ⁽²⁾,
C. Le Hüe ⁽¹⁾ et J. P. Moliton ⁽¹⁾

⁽¹⁾ LEPOFI, Faculté des Sciences, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

⁽²⁾ CNET/LAB/OCM/MPA, 22301 Lannion Cedex, France

(Reçu le 23 décembre 1991, révisé le 13 avril 1992, accepté le 12 mai 1992)

Résumé. — L'étude par microanalyse ionique de films de polyparaphénylène nous a permis de mettre en évidence la présence d'atomes d'azote et d'oxygène ; à partir de l'implantation préliminaire d'isotopes ¹⁵N et ¹⁸O nous avons pu évaluer les concentrations atomiques en azote et oxygène qui sont respectivement inférieures à 1 % et de l'ordre de 4 %. Ces atomes d'impuretés sont localisés dans une zone de défauts, située à l'arrière de la couche implantée, et dont l'importance croît avec la valeur des paramètres d'implantation.

Abstract. — The study by SIMS of polyparaphenylene films has allowed us to show the presence of nitrogen and oxygen atoms ; with ¹⁵N and ¹⁸O preliminary implantation we have determined nitrogen and oxygen atomic concentrations which are respectively inferior to 1 % and about 4 %. These atomic impurities are located behind the implanted layer in a defect zone whose importance increases with implantation parameters.

1. Introduction : les polymères électroactifs modifiés par implantation ionique.

Du point de vue électrique, les polymères sont essentiellement utilisés comme isolants : ils correspondent à des matériaux macromoléculaires à chaînes saturées qui peuvent être linéaires (polyéthylène par exemple) ou présenter des groupes pendants aromatiques (polystyrène) ou non aromatique (polyméthyle méthacrylate : PMMA). L'étude [1] de l'effet des faisceaux d'ions dans ces polymères a été menée, ainsi que dans le cas de polymères particuliers, toujours à chaînes saturées mais sur lesquelles sont localisés des groupes aromatiques (polyimide) : ces derniers confèrent au matériau une très grande stabilité qui permet d'obtenir finalement un matériau conducteur ($\sigma \approx 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) à la suite d'irradiations avec des ions suffisamment énergétiques ($E \geq 300 \text{ keV}$). L'étude de cette conductivité donne lieu à de nombreuses recherches et est essentiellement rattachée à la dégradation du matériau qui produit une phase carbonée dont la caractérisation fait encore l'objet de controverses [2] ; l'utilisation en connectique de ces propriétés est actuellement envisagée.

Par ailleurs, et au cours de la dernière décennie, de nouveaux types de polymères, dits polymères conducteurs [3], ont été développés : ce sont des polymères insaturés (polyacétylène noté $(\text{CH})_x$, polyparaphénylène noté PPP, ...) qui, intrinsèquement isolants, tiennent l'origine de leurs propriétés électroniques [3-5] dans la présence de ces liaisons insaturées. A l'état intrinsèque, le système présente soit une alternance de simples et doubles liaisons (cas du $(\text{CH})_x$), soit une structure benzenoïde (cas du PPP), qui confèrent au matériau des propriétés peu conductrices ($\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour le $(\text{CH})_x$) ou isolantes ($\sigma < 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour le PPP) caractérisées respectivement par des bandes interdites de 1,5 eV ($(\text{CH})_x$) et 3 eV (PPP). A la suite d'un transfert de charge approprié vers la chaîne du polymère et à partir d'un dopant, il est possible de localiser sur la chaîne du matériau des porteurs qui donnent naissance à des quasi-particules dont la nature (solitons dans le $(\text{CH})_x$, polarons et bipolarons dans le PPP) dépend de la structure de la chaîne : des niveaux localisés associés à ces quasi-particules apparaissent dans la bande interdite et le remplissage de ces niveaux dépend de la nature de l'atome dopant qui produit soit un dopage n (transfert d'électron à partir d'un alcalin), soit un dopage p (capture d'un électron de la chaîne par un halogène, ou de façon plus générale, par un oxydant). Au fur et à mesure du dopage, ces niveaux donnent naissance à la formation de bandes de solitons ($(\text{CH})_x$) ou de bandes polaroniques et bipolaroniques (PPP) que l'on peut qualitativement assimiler aux états localisés des queues de bande que la théorie [6, 7] des semi-conducteurs amorphes introduit.

Le dopage de ces polymères électroactifs n'a été jusqu'alors effectué essentiellement que selon deux techniques [8] : le dopage chimique en phase liquide ou gazeuse (AsF_5 par exemple) et le dopage électrochimique, avec migration d'un contre-ion. Dans les deux cas, les sites de dopage sont atteints sans contrainte physique, ce qui conduit pratiquement à un dédopage immédiat lors de la remise à l'air libre des matériaux (avec un effet d'oxydation intense dans le cas du $(\text{CH})_x$) : les espèces dopantes exodiffusent très facilement des zones amorphes et peu denses seules atteintes lors de ces dopages (chimiques et électrochimiques). Pour remédier à cet inconvénient, des dopages par implantation ionique ont été réalisés dans ces matériaux : $(\text{CH})_x$ [9], PPP [10], polyparaphénylène sulfure PPS [11]. Pour notre part et dans le cas du PPP, nous avons montré [10] que les sites alors atteints correspondent à des zones denses et plus cristallines dans lesquelles sont piégés les atomes implantés : le dopage ainsi généré apparaît stable après le passage par une zone transitoire (attribuée à une oxydation partielle du matériau) lors de la remise à l'air libre. Dans le cas du $(\text{CH})_x$, Koshida [12] a montré récemment que le dopage par implantation crée un gonflement des fibrilles et que le changement morphologique était plus uniforme que dans le cas du dopage chimique, ce qui explique la meilleure stabilité.

Le problème essentiel qui se pose alors est celui de la génération des défauts induits par le processus d'implantation : l'utilisation de paramètres élevés et notamment d'une énergie E d'implantation supérieure à 150 keV conduit à un état conducteur (conductivité $\sigma > 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ et pouvoir thermoélectrique S petit : $S \approx 2 \mu\text{V/K}$ caractéristique d'un matériau dégénéré) proche de celui relevé dans le cas du polyimide implanté dans ce même domaine d'énergie. Le recours à des paramètres plus faibles (notamment $E \leq 50 \text{keV}$) permet d'obtenir avec le PPP [13] des conductivités voisines de celles d'un semi-conducteur ($\sigma \approx 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) dont le type est caractérisé par le signe de S qui dépend de la nature de l'ion implanté : $S < 0$ avec des alcalins (type n), $S > 0$ avec des halogènes (type p) ; la valeur absolue de S reste cependant toujours faible ($|S|$ reste généralement inférieur à $50 \mu\text{V/K}$ et apparaît plus élevé avec les halogènes qu'avec les alcalins) et caractéristique d'un semi-conducteur dégénéré. Cette dégénérescence qui subsiste même aux faibles dopages ne peut être attribuée qu'aux défauts (liaisons pendantes) générés par l'implantation qui produisent une bande de défauts proche du niveau de Fermi [14, 15] ; l'augmentation de $|S|$ lorsque l'énergie diminue montre que pour les basses énergies cette bande de défauts est limitée et

nous avons relevé [16] que la conduction dans les queues de bande (assimilées aux bandes polaroniques) peut alors apparaître au voisinage de la température ambiante (aux basses températures, il subsiste la conduction dans les états localisés de la bande de défauts). La confirmation de l'existence d'un dopage électronique (à partir d'ions chimiquement actifs) a été obtenue à l'aide de l'étude de la réversibilité du dopage obtenue à la suite de deux implantations successives en halogène (iode qui produit un $S > 0$) puis en alcalin (césium qui change le signe de S qui devient alors négatif).

Finalement, des composants actifs polymères ont pu être obtenus : jonctions pn réalisées soit par une double implantation (halogène, puis alcalin) dans un matériau intrinsèquement isolant [17] (PPP), soit par une seule implantation (de sodium) dans un substrat intrinsèquement de type p [18] ($(\text{CH})_x$). L'amélioration nécessaire des caractéristiques macroscopiques (paramètres électriques σ , S , courbes $I = f(V)$ des jonctions) passe par l'étude des propriétés microscopiques de ces matériaux implantés.

Les techniques classiques de spectroscopie infrarouge ou UV-visible par transmission sont difficilement utilisables compte tenu de la mince couche implantée (typiquement de l'ordre de 100 nm à ces basses énergies) et elles conduisent à des résultats limités : dans le cas du PPP implanté, par spectroscopie UV-visible on a cependant pu confirmer [19] le schéma de bande général alors que par spectroscopie infrarouge on a mis en évidence, aux basses énergies d'implantation, une seule bande située à 750 cm^{-1} que l'on attribue [20] à une monosubstitution sur le groupe phényl d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène ; aux plus hautes énergies ($E \geq 200 \text{ keV}$) on observe la disparition des bandes caractéristiques du PPP. Dans le cas du $(\text{CH})_x$ et par spectroscopie Raman résonnant, Wada [21] a montré que lors de l'implantation à basse énergie ($E = 50 \text{ keV}$), les modifications de structure sont très minimes, ce qui n'est pas le cas aux énergies plus élevées ($E > 100 \text{ keV}$). Par spectroscopie d'électrons XPS (ESCA), Koshida [22] a confirmé lors d'implantation de sodium à basse énergie que le matériau n'était pratiquement pas altéré : un très faible élargissement de la raie $1s$ du carbone est seulement noté. Pour notre part [23] et dans le cas du PPP, on a pu mettre en évidence par cette même méthode d'analyse (ESCA) la présence de liaisons $\text{C} = \text{O}$ et $\text{C} - \text{O}$ à la suite de l'implantation d'ions iode : la concentration en atomes de type carbonyl croît en fait avec la fluence, c'est-à-dire avec le nombre d'atomes implantés par unité de surface. Ce résultat nous a permis d'expliquer la chute de conductivité observée [10] aux fluences ϕ les plus élevées : $\phi \geq 3 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$. Cette analyse limitée aux premières couches atomiques ($\approx 10 \text{ nm}$) doit en fait être étendue à la totalité de la couche implantée : l'étude par microanalyse ionique que nous proposons dans cet article a pour but de déterminer l'importance de l'altération à une plus grande profondeur de la couche obtenue par implantation et de préciser les effets néfastes qui apparaissent à la suite de cette dernière perte d'hydrogène avec production sans doute de liaisons pendantes, diffusion d'oxygène et d'azote dans la couche à partir de l'interface en contact avec l'air ambiant).

2. Procédés expérimentaux.

Nous avons étudié par microanalyse ionique l'effet de l'implantation dans le polyparaphénylène mis sous forme de films : leur état de surface permet de fixer avec une bonne précision l'origine des profondeurs analysées alors que le caractère granuleux des plaquettes de PPP obtenus par compactage de poudres introduirait des fluctuations liées aux discontinuités produites par les joints de grain. Deux types de films ont alors été étudiés :

- des films de PPP obtenues par électro-réduction d'un dérivé aromatique [24] (p-tribromobiphényl) sur substrat conducteur ITO (notés par la suite PPP/ITO),
- des films de PPP obtenus à partir de copolymères séquencés polystyrène-polyparaphénylène [25], déposés sur des substrats de verre (notés PPP/PS).

Toutes les implantations ont été réalisées avec un accélérateur HVEE 400 kV ; les courants d'irradiation de densité j ont été contrôlés à l'aide d'une cage de Faraday reliée à un intégrateur de courant. Tous les échantillons ont ensuite été remis à l'air plusieurs jours avant d'être analysés par microanalyse ionique. Ces expériences ont été faites avec un microanalyseur CAMECA (IMS 3 F ou 4 F) soit sous bombardement césium pour la détermination des éléments hydrogène, carbone, azote, hydrogène, soit sous bombardement oxygène pour la détermination des éléments alcalins : sodium et césium. Sous césium les ions primaires avaient une énergie primaire de 14,5 keV et formaient un courant de 20 nA ; les ions secondaires collectés étaient négatifs : $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26\text{ ou }27}\text{CN}^-$ et $^{16}\text{O}^-$. Sous oxygène les ions primaires avaient une énergie de 5,5 keV et formaient un courant typiquement de 100 nA ; les ions secondaires collectés étaient positifs : $^{23}\text{Na}^+$ ou $^{133}\text{Cs}^+$. En mode négatif nous avons choisi de collecter les ions $^{26\text{ ou }27}\text{CN}^-$ pour rendre compte des teneurs en azote parce que les ions $^{14\text{ ou }15}\text{N}^-$ (ou N^+) ont des rendements d'ionisation très faibles qui ne permettent pas des mesures précises. Au contraire, la molécule CN a une grande affinité électronique (3,82 eV) et donne beaucoup d'ions négatifs avec des rendements d'ionisation utiles de l'ordre de $1,4 \times 10^{-3}$. Dans ces couches riches à la fois en carbone et en hydrogène on pouvait craindre la formation d'ions moléculaires C_2H_2^- , C_2H_3^- et leur interférence avec les ions intéressants : $^{26,27}\text{CN}^-$. Mais, bien que les expériences aient été faites avec une faible résolution en masse ($M/\Delta M \sim 500$), nous n'avons pas relevé d'interférence notable. Dans les conditions expérimentales de mesure : collection des ions dans un champ très petit (100 μm) avec un diaphragme de contraste aussi très petit (20 μm), le rendement ionique des ions C_2H_2^- et C_2H_3^- était faible par rapport à celui des ions $^{26}\text{CN}^-$ ou $^{27}\text{CN}^-$ très émissifs.

Les mesures de vitesse de pulvérisation ont été effectuées après abrasion complète des couches (arrêt de l'abrasion à l'interface PPP/ITO ou PPP/PS/verre) par mesure des profondeurs des cratères correspondants à l'aide d'un talystep (Taylor Hobson). La comparaison des vitesses d'abrasion des deux matériaux a montré qu'elles étaient identiques dans la limite de la précision des mesures (erreur relative inférieure ou égale à 10 %).

L'intensité des signaux ioniques secondaires a été calibrée pour l'azote, l'oxygène, le sodium et le césium, en atomes cm^{-3} , à partir d'implants de ces éléments dans le PPP. Les profils des signaux ioniques secondaires sont intégrés et les intensités moyennes pour chaque élément, sont supposées correspondre aux concentrations moyennes définies comme les quotients des fluences implantées par les profondeurs d'analyse (atomes cm^{-3}). Les coefficients de sensibilité relative (ou constantes de calibration) permettent alors de convertir les signaux obtenus pour les différents éléments en leurs concentrations, pourvu que les expériences soient faites dans les mêmes conditions. La précision de ces mesures, généralement observée, est de l'ordre de 10 à 20 %.

3. Résultats et discussions.

Les figures 1a et 1b décrivent les profils de carbone, hydrogène, azote et oxygène enregistrés au cours de l'abrasion ionique des deux types de couches de polyparaphénylène d'environ 400 nm d'épaisseur : PPP/PS (Fig. 1a) et PPP/ITO (Fig. 1b) ; il s'agit ici des mesures des intensités de signaux ioniques secondaires, en coups/seconde, ne permettant qu'une étude qualitative. On constate néanmoins, qu'outre les constituants majeurs (carbone, hydrogène) et par comparaison à eux, les matériaux contiennent une grande proportion d'oxygène et d'azote. Les profils montrent qu'à l'état vierge, l'oxygène et l'azote sont répartis uniformément dans toute l'épaisseur des films, avec parfois une légère accumulation en surface. La brusque augmentation du signal oxygène en profondeur est due seulement au support du film : ITO ou verre. Il apparaît en outre une plus grande proportion de ces éléments dans les films PPP/ITO que dans les films PPP/PS ; de plus la concentration en azote est plus

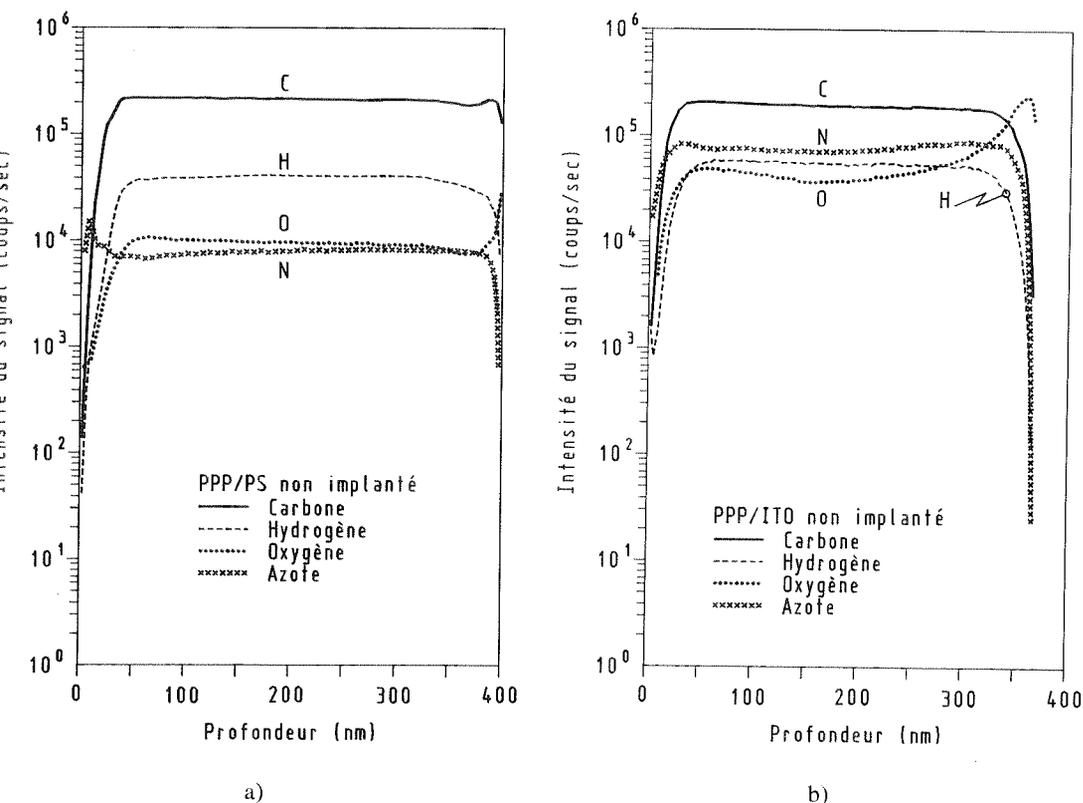


fig. 1. — Profils des ions secondaires de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et l'oxygène dans des couches de polyparaphénylène : a) PPP/PS, b) PPP/ITO. Les expériences de microanalyse ionique sont réalisées sous bombardement primaire de césium et les ions secondaires collectés sont : $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{16}\text{O}^-$.

SIMS profiles for H, C, N, O in PPP films : a) PPP/PS, b) PPP/ITO. SIMS measurements are realized with Cesium as primary ions and secondary collected ions are $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{16}\text{O}^-$.]

importante que celle d'oxygène dans le PPP/ITO, alors que c'est l'inverse dans le PPP/PS. L'enregistrement simultané des signaux correspondant aux principaux isotopes : ^{16}O et ^{18}O pour l'oxygène, ^{26}CN et ^{27}CN pour l'azote, montrait respectivement des rapports voisins de 500 et 170, bien en accord avec les abondances isotopiques pour l'oxygène (valeur théorique égale à 490) mais indiquant une possible interférence à la masse 27 (valeur théorique $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 270$) pour l'azote. Ceci est probablement dû au fait que les spectres de masse des ions négatifs moléculaires hydrogénés du carbone montrent un renforcement des compositions C_2H_3 , C_2H_4 par rapport aux espèces moins hydrogénées (C_2H , C_2H_2). La mesure de l'azote à la masse 26 n'était nullement entachée d'erreur pour autant. On peut voir par exemple sur la figure 3b, que les deux profils de l'azote, $^{26}\text{CN}^-$ et $^{27}\text{CN}^-$ pour ^{14}N et ^{15}N , montrent des détails identiques indiquant qu'il s'agit bien d'azote.

Sans avoir une idée exacte des rendements d'ionisation, différents d'un élément à un autre, une telle proportion d'oxygène et d'azote nous a semblé inquiétante et nous avons voulu essayer de déterminer les concentrations réelles. Pour ce faire, des implantations de ^{16}O et ^{15}N (provenant de la filiale EURISO-TOP du CEA) ont été effectuées et dans un premier temps nous allons expliciter un tel choix déjà décrit dans un cas similaire [26]. Les

films de PPP ont une masse volumique de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, soit une concentration de 10^{22} monomères (C_6H_4) par cm^3 ou 10^{23} atomes. cm^{-3} . En supposant que les signaux observés (Figs. 1a et 1b) correspondent à des concentrations en oxygène ou azote de 10^{21} atomes. cm^{-3} (soit environ 1 % par rapport à l'ensemble des atomes), les concentrations des isotopes ^{18}O et ^{15}N dans les matériaux seraient respectivement de $2,0 \times 10^{18}$ et $3,7 \times 10^{18}$ atomes. cm^{-3} . En implantant des ions ^{18}O et ^{15}N avec des fluences par exemple égales à 10^{15} atomes. cm^{-2} et en supposant un profil gaussien, un calcul approché ($\bar{n} = \phi/2,5 \sigma$, avec \bar{n} : concentration au maximum, ϕ : fluence, σ : écart-type de la distribution avec $2,5 \sigma = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}$) montre que la concentration au maximum ($3,3 \times 10^9$ atomes. cm^{-3}) serait supérieure d'un facteur 10 à la concentration réelle dans le matériau et donc mesurable par microanalyse ionique. Les résultats sont décrits sur les figures 2 et 3.

3.1 DOSAGE QUANTITATIF DE L'AZOTE. — Sur les figures 2a, b et c sont représentés les profils ^{15}N (mesurés par microanalyse ionique sous formes d'ions $^{27}\text{CN}^-$) après implantation dans le PPP/ITO de ces atomes à 50 keV avec des fluences respectivement égales à 5×10^{14} , 1×10^{15} , 5×10^{15} atomes. cm^{-2} . Sur la figure 2d, il s'agit du profil ^{15}N à la même énergie, dans le PPP/PS pour une fluence 1×10^{15} atomes. cm^{-2} .

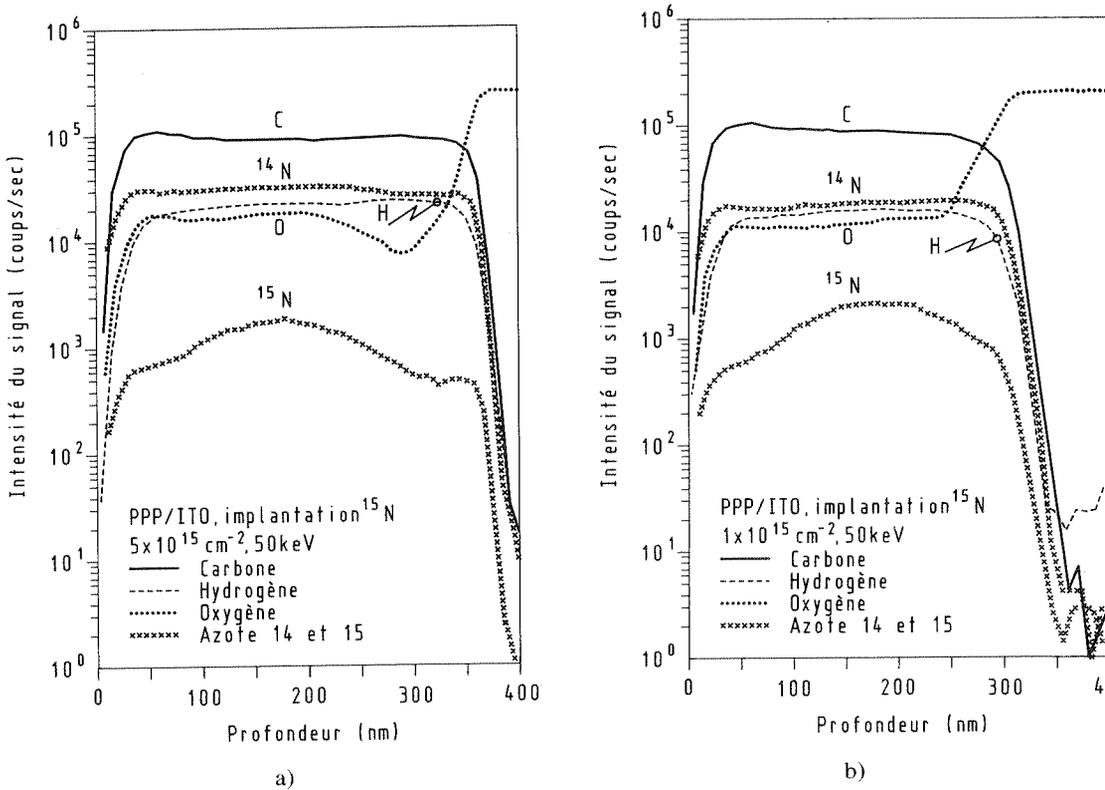
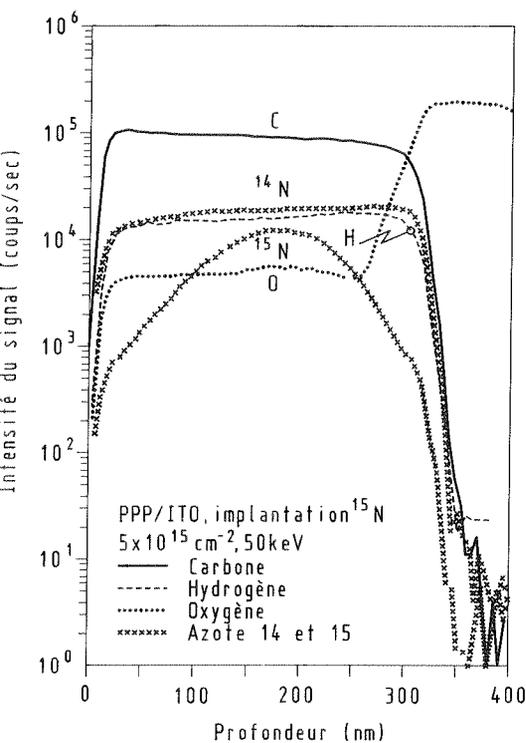
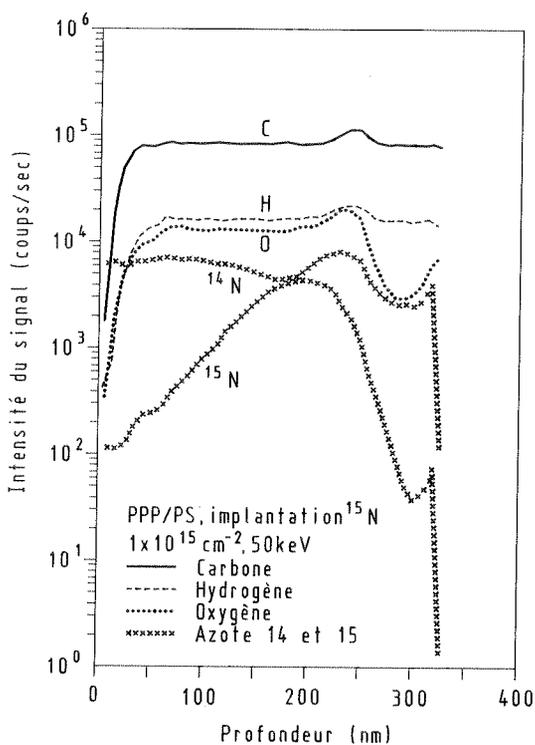


Fig. 2. — Profils implantés d'azote (^{15}N) à 50 keV et différentes fluences dans le PPP/ITO : a) $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, b) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, c) $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ou le PPP/PS : d) $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Les profils $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$ et $^{16}\text{O}^-$ sont également reportés pour comparaison.

[^{15}N] implanted profiles for $E = 50 \text{ keV}$ and various Fluence D . For PPP/ITO : a) $D = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, b) $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, c) $D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for PPP/PS, d) $D = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$, $^{16}\text{O}^-$ profiles are also mentioned for comparisons.]



c)



d)

Fig. 2 (suite).

On observe que les maxima de concentration de ces profils sont bien supérieurs au niveau résiduel (des ions $^{15}\text{N}^- + \text{C}_2\text{H}_3^-$) hormis pour la plus faible fluence dans le PPP/ITO, de 5×10^{14} atomes. cm^{-2} . Dans ce dernier cas, l'écart entre le bruit de fond et le maximum n'est que de 3 à 4 ; ceci entraîne une petite imprécision sur la détermination du coefficient de sensibilité relative (ou constante de calibration) pour l'azote : après intégration nous trouvons une constante de $1,39 \times 10^6$. Dans les trois autres cas, les constantes calculées sont : $2,55 \times 10^6$, $2,75 \times 10^6$ et $2,29 \times 10^6$ pour les profils des figures 2b, c et d. Prenant pour constante la moyenne de ces trois dernières valeurs, soit $2,5 \times 10^6$, on en déduit que la concentration moyenne en ^{14}N dans nos films de PPP est 9×10^{20} atomes. cm^{-3} dans le PPP/ITO et 2×10^{20} atomes. cm^{-3} dans le PPP/PS. Ces concentrations sont calculées en prenant l'intensité du signal $^{26}\text{CN}^-$ moins concerné par l'interférence éventuelle avec C_2H_2 . On suppose également qu'il n'y a pas d'effet isotopique de collection ; si celui-ci existe, il est en tout cas inférieur aux erreurs de mesure.

La concentration moyenne en azote dans les échantillons vierges et implantés est de l'ordre 1,5 % et 2 % (par rapport au nombre de monomères), soit une concentration de 0,9 % et 0,2 % par rapport au nombre total d'atomes pour le PPP/ITO et le PPP/PS respectivement (on obtient des rapports respectifs N/C égaux à 1,5 % et 0,3 %).

2.2 DOSAGE QUANTITATIF DE L'OXYGÈNE. — La même démarche expérimentale a été appliquée pour l'oxygène dont les profils ^{18}O sont décrits figures 3a et 3b pour une énergie de 50 keV et une même fluence : 2×10^{15} ions/ cm^2 , dans PPP/ITO et PPP/PS. Les coefficients de sensibilité relative, ou constante de calibration, calculés sont $7,0 \times 10^{17}$ et $8,8 \times 10^{17}$, soit une valeur moyenne de $7,9 \times 10^{17}$. Cette valeur est plus élevée que pour les ions CN^- , en bon

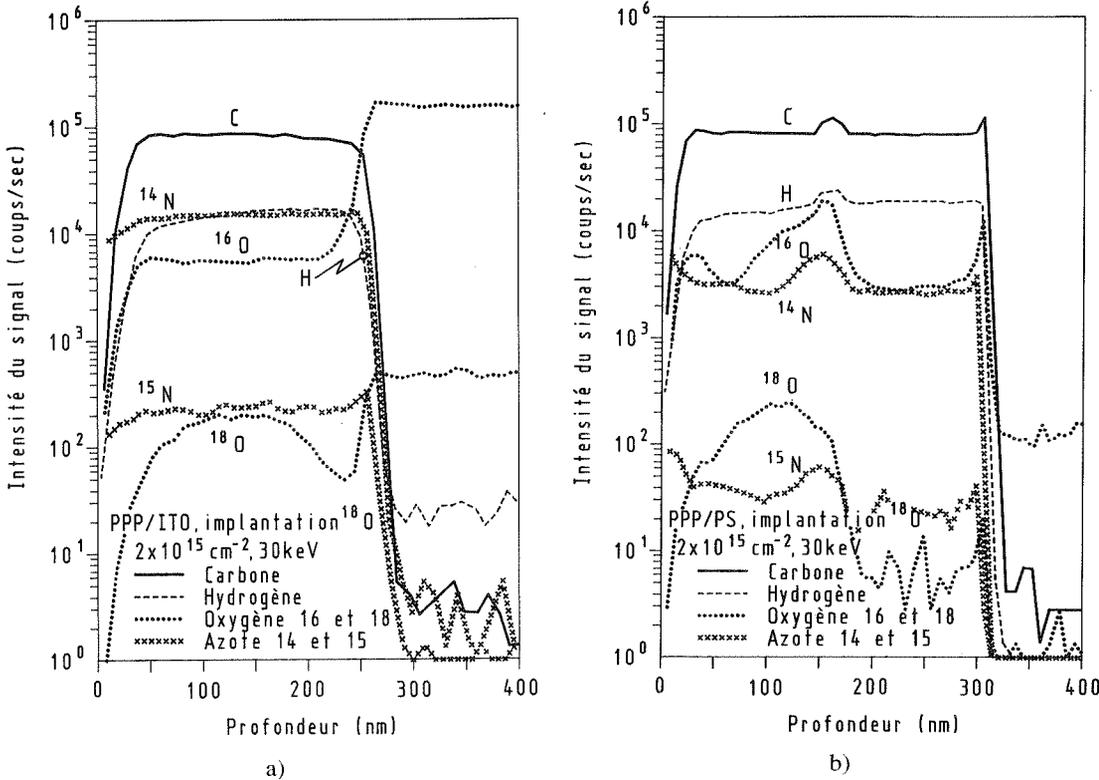


Fig. 3. — Profils implantés d'oxygène (¹⁸O) à 30 keV et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ dans : a) PPP/ITO, b) PPP/PS. Les profils ¹H⁻, ¹²C⁻, ²⁶CN⁻, ²⁷CN⁻ et ¹⁶O⁻ sont également décrits pour comparaison.

[(¹⁸O) implanted profiles for $E = 30 \text{ keV}$ and $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for : a) PPP/ITO, b) PPP/PS. ¹H⁻, ¹²C⁻, ²⁶CN⁻, ²⁷CN⁻ and ¹⁶O⁻ are also described for comparisons.]

accord avec le fait que les profils ¹⁸O des figures 3a et b sont moins élevés (en nombre de coups/s) que les profils ²⁷CN⁻ ; ceci indique que les rendements d'ionisation utiles de l'oxygène sont moins grands que ceux des ions CN⁻ et de fait, nous trouvons respectivement $3,8 \times 10^{-5}$ et $1,4 \times 10^{-3}$.

Les concentrations en oxygène dans le PPP sont alors, dans la région des films non affectée par l'implantation, de l'ordre de $5,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (50 % par rapport au nombre d'unités monomères) dans le PPP/ITO, et $3,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (30 % par rapport au nombre d'unités monomères) dans le PPP/PS, soit 5 % et 3 % par rapport au nombre total d'atomes dans les matériaux.

Ces concentrations en azote et oxygène dans le PPP sont relativement importantes et leur origine n'est pas encore bien comprise. On sait que le PPP est assez poreux et on peut supposer que azote et oxygène seraient adsorbés en provenant de l'environnement gazeux des couches.

L'hypothèse semble se confirmer si l'on considère les échantillons implantés. On peut voir, notamment figures 2a, 2d et 3b, que dans la couche implantée les quantités d'azote et d'oxygène sont plus importantes. L'épaisseur concernée, 200 à 300 nm, correspond à la zone d'implantation allant de la surface à $R_p + \Delta R_p$ (R_p étant le parcours projeté et ΔR_p la déviation standard). Cette zone très perturbée, voire amorphisée, absorberait encore plus

l'azote et l'oxygène. On observe même des pics de concentration, en azote ou en oxygène, à $R_p + \Delta R_p$ qui peut être considéré comme la zone d'interface entre la couche implantée et la partie vierge du matériau. Nous décrivons ce phénomène de « piégeage » plus en détail ci-après pour des implantations avec les atomes utilisés lors du dopage électronique (sodium, césium, iode).

3.3 ETUDE DES ÉCHANTILLONS IMPLANTÉS EN FONCTION DE L'ÉNERGIE, DE LA MASSE ET DE LA NATURE CHIMIQUE DES IONS.

3.3.1 Distribution des ions. — Les distributions théoriques dans le PPP ont été obtenues à l'aide du programme de calcul TRIM 89 : les distributions à 30 keV pour les ions césium sont représentées sur la figure 4a et pour les ions sodium sur la figure 4b ; à 250 keV, les distributions du césium sont représentées sur la figure 4c. Expérimentalement, on peut constater sur les figures 5a et 6a pour le césium, et sur la figure 7a pour le sodium, que pour les basses énergies (30 keV), les profils expérimentaux sont très élargis par rapport aux profils théoriques ; ceci est d'autant plus vrai que la masse de l'ion est élevée (le rapport des largeurs à mi-hauteur des profils expérimentaux et théoriques est de l'ordre de 3 pour le sodium alors qu'il est de 5 pour le césium). De plus et pour ces basses énergies, les profils présentent une queue de distribution vers les plus grandes profondeurs. Pour les énergies plus élevées (250 keV), cette queue de distribution est très limitée et les largeurs à mi-hauteur expérimentales et théoriques ne diffèrent plus que d'un facteur voisin de 2 pour le césium. L'effet d'un recuit étant précisément d'élargir les pics de distribution, nous attribuons l'élargissement observé expérimentalement à un échauffement local de l'échantillon pendant l'implantation : plus la masse de l'ion est élevée, plus cet échauffement est important.

Par ailleurs, à plus haute énergie les ions étant distribués dans une zone plus large pour une même fluence, l'échauffement est réparti dans cette zone élargie et par conséquent, il est plus limité localement : ceci explique le plus faible élargissement relevé expérimentalement pour les plus hautes énergies (250 keV).

3.3.2 Cas des ions alcalins (Figs. 5, 6 et 7). — Les échantillons PPP/ITO ont été implantés avec des ions alcalins de masses différentes, $^{133}\text{Cs}^+$ et $^{23}\text{Na}^+$, à des énergies de 30, 150 et 250 keV, avec une fluence constante de 2×10^{15} ions cm^{-2} et avec une densité de courant d'irradiation de $0,2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Les échantillons PPP/PS ont été implantés uniquement avec des ions $^{133}\text{Cs}^+$, les autres paramètres restant identiques.

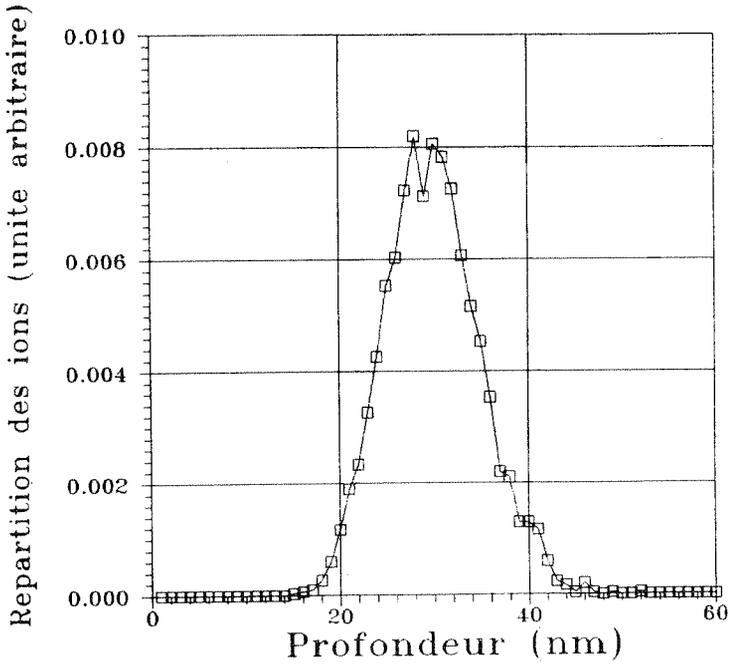
Sur les figures 5, 6 et 7, les signaux H, C, N et O sont en unités arbitraires, en coups/seconde, et n'ont pour but que de comparer l'évolution relative des profils élémentaires :

- i) dans une même couche pour des conditions d'implantation définies ;
- ii) d'une couche à l'autre en fonction de l'énergie d'implantation.

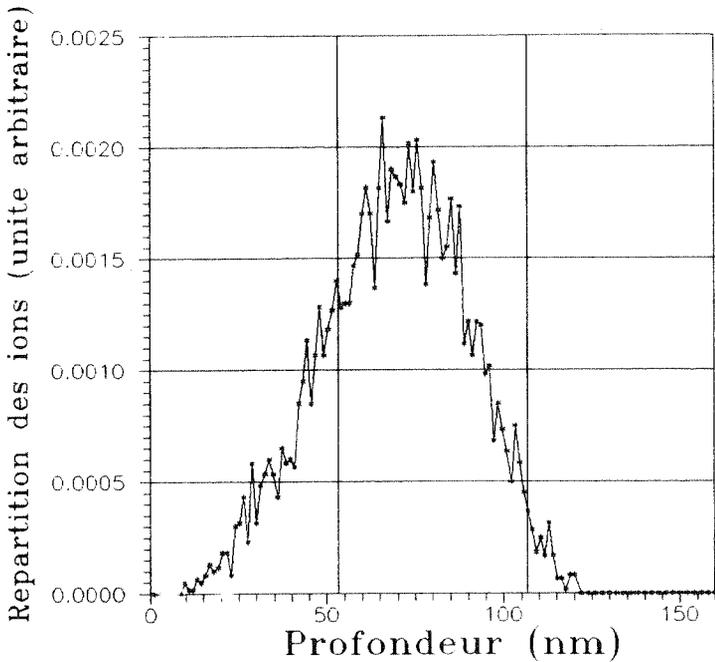
3.3.1 Implantation de césium dans le PPP/ITO. — Les figures 5a, b et c montrent les résultats de l'implantation en $^{133}\text{Cs}^+$:

— la concentration d'hydrogène diminue à la surface des échantillons sur une épaisseur d'autant plus importante que l'énergie d'implantation croît. L'épaisseur concernée est de 100 nm pour 30 keV, 150 nm pour 150 keV et 200 nm pour 250 keV. En fait ces épaisseurs correspondent aux couches modifiées par l'implantation entre la surface et des profondeurs $R_p + \Delta R_p$. Dans la suite de cette discussion nous distinguerons, dans les couches implantées, des régions allant de 0 à R_p et les zones $R_p + \Delta R_p$ qui correspondent aux interfaces couches implantées/matériau vierge ;

— comme nous l'avons remarqué précédemment pour les implantations d'azote et



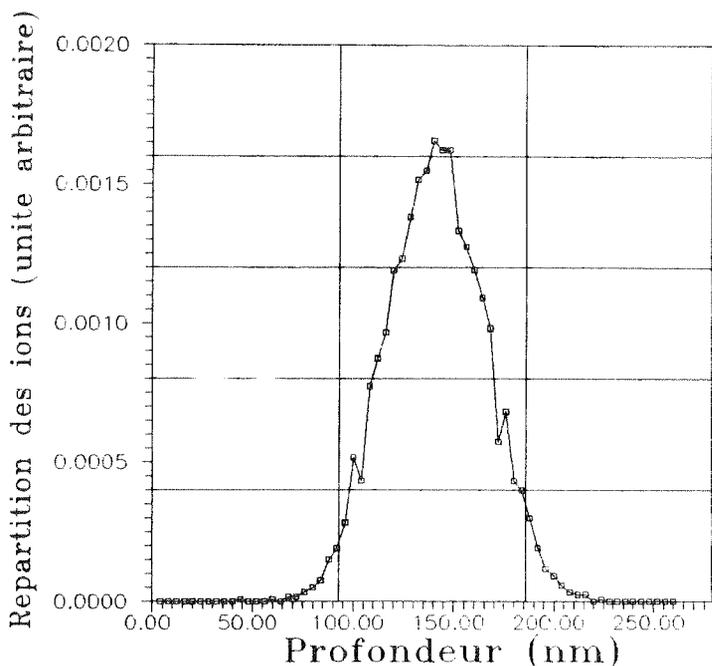
a)



b)

Fig. 4. — Distributions théoriques (à partir de TRIM 89) dans le PPP des ions sodium et césium implantés à : a) 30 keV (césium), b) 30 keV (sodium) et c) 250 keV (césium).

[Theoretical distribution (with TRIM 89) in PPP for Na^+ and Cs^+ ions implanted with : a) $E = 30$ keV (Cs), b) $E = 30$ keV (Na), c) $E = 250$ keV (Cs).]



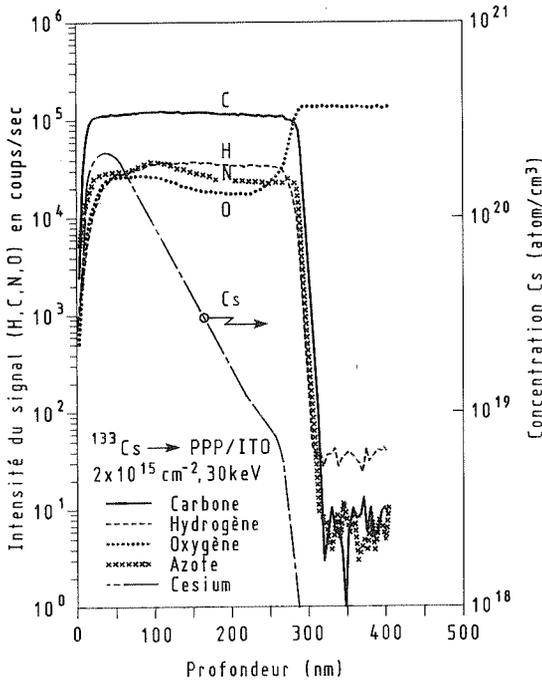
c)

Fig. 4 (suite).

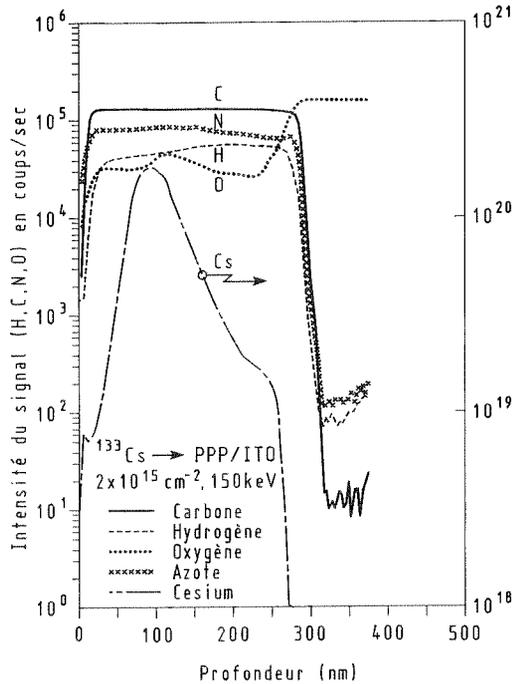
l'oxygène, les concentrations d'azote et d'oxygène augmentent dans la région implantée ($0 - R_p$) avec apparition de pics d'oxygène et d'azote, plus marqués pour l'oxygène, à $R_p + \Delta R_p$.

Autrement dit la zone implantée est profondément perturbée ; il y a perte d'hydrogène mais fixation d'azote et d'oxygène. La perte d'hydrogène peut s'expliquer par la rupture des liaisons du composé et désorption due à l'échauffement. Au contraire, l'azote et l'oxygène, provenant de l'atmosphère résiduelle dans l'implanteur, puis de l'atmosphère ambiante après la remise à l'air libre, seraient fixés dans le matériau soit par simple adsorption, soit par fixation sur les liaisons ouvertes. Dans la zone ($0 - R_p$), les niveaux de concentration, tout au moins pour l'oxygène, restent constants quelle que soit l'énergie, le phénomène ne semble pas lié au nombre de défauts créés par l'implantation dans cette région : alors que l'énergie augmente, le pic des ions césium implantés s'étale, et le nombre de défauts créés par unité de profondeur diminue. Ce comportement privilégie la première hypothèse.

L'accumulation d'oxygène, et d'azote, qui intervient à $R_p + \Delta R_p$ est proche de l'interface zone implantée-zone vierge. L'examen des figures 5a, b, c indique dans cette région ($R_p, R_p + \Delta R_p$) que le rapport des valeurs intégrées (représentatives des concentrations) des profils en césium et en oxygène diminue lorsque l'énergie d'implantation croît : cette observation est d'importance car elle permet d'expliquer la décroissance de l'effet du dopage au césium lorsque l'énergie d'implantation augmente (par accroissement de la concentration relative en oxygène qui peut se traduire par deux effets : effet chimique de compensation et développement de la bande de défauts). Par ailleurs, des accumulations d'impuretés à l'interface zone amorphe-zone cristalline sont souvent observées dans les semi-conducteurs monocristallins implantés jusqu'à des fluences élevées. Cet interface favorise la concentration des défauts structuraux (dislocations, défauts d'empilement, macles) et on peut penser qu'il s'agit du même comportement dans le cas du PPP.



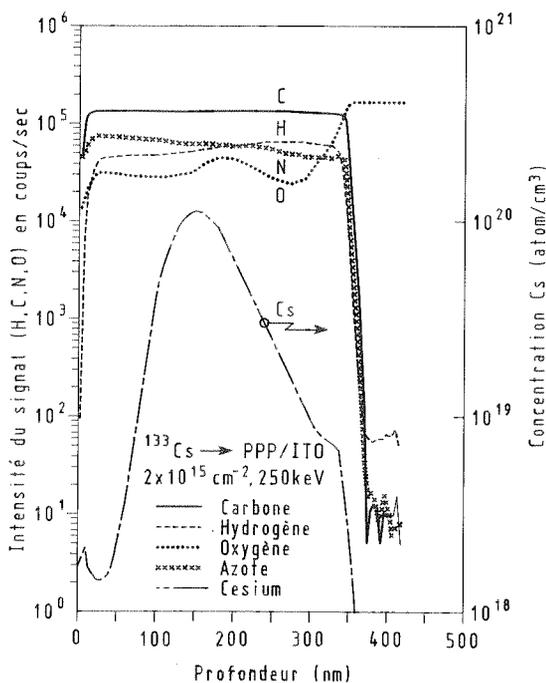
a)



b)

Fig. 5. — Implantation de césium dans le PPP/ITO d'une fluence de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (courant ionique de $0,2 \mu\text{A/cm}^2$) à différentes énergies : a) 30, b) 150, c) 250 keV. Les profils de césium obtenus par microanalyse ionique sous bombardement d'oxygène sont calibrés en $\text{atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$, alors que les profils $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$, et $^{16}\text{O}^-$ obtenus sous bombardement de césium sont en unités relatives.

[Implantation of Cs^+ in PPP/ITO with $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $j = 0.2 \mu\text{A/cm}^2$ and various energies : a) 30 keV, b) 150 keV, c) 250 keV. Cesium profiles are obtained with oxygen primary beam and units are $\text{atoms} \times \text{cm}^{-3}$; $^1\text{H}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{26}\text{CN}^-$ and $^{16}\text{O}^-$ are obtained with Cesium primary beam and are in relative units.]



c)

Fig. 5 (suite).

3.3.2.2 Implantation de césium dans le PPP/PS. — Les figures 6a, b et c décrivent le cas de l'implantation du césium dans le PPP/PS pour les mêmes paramètres. On observe le comportement suivant :

— Perte d'hydrogène dans la zone implantée ($0, R_p$), d'autant plus importante que l'énergie d'implantation est élevée.

— Fixation d'azote et d'oxygène dans la zone implantée ($0, R_p$) ; les concentrations sont cependant moins importantes dans cette zone que pour le PPP/ITO : l'azote et l'oxygène se fixent moins facilement dans le PPP/PS. On peut en outre faire trois remarques :

- i) les concentrations dans le PPP/PS sont plus faibles d'un facteur voisin de 10 ;
- ii) l'azote est plus abondant que l'oxygène dans le PPP/ITO alors que c'est l'inverse dans le PPP/PS ;
- iii) dans cette couche implantée, avant R_p , il n'y a pas non plus de corrélation entre les concentrations d'azote, d'oxygène et le nombre de défauts créés. Ces éléments provenant de la phase gazeuse diffuseraient très rapidement pour venir se fixer dans la zone perturbée ($R_p, R_p + \Delta R_p$) proche de l'interface que l'on va maintenant étudier.

— L'accumulation dans la zone ($R_p, R_p + \Delta R_p$) est nettement plus marquée (pics de concentration) dans le PPP/PS (comparer les Figs. 5 et 6). Les pics d'azote et d'oxygène s'élargissent ici lorsque l'énergie augmente, montrant que la zone d'interface région implantée-région vierge croît en épaisseur ; ceci est en accord avec l'élargissement de la gaussienne d'implantation (ΔR_p plus grand) aux plus hautes énergies. Cet interface, beaucoup plus perturbé dans le cas du PPP/PS, entraîne même des modifications de rendements d'ionisation du carbone et de l'hydrogène visualisés par des pics d'intensité du signal pour l'énergie la plus basse (Fig. 6a). Ceci laisse à penser que le PPP/PS est mieux cristallisé, avec

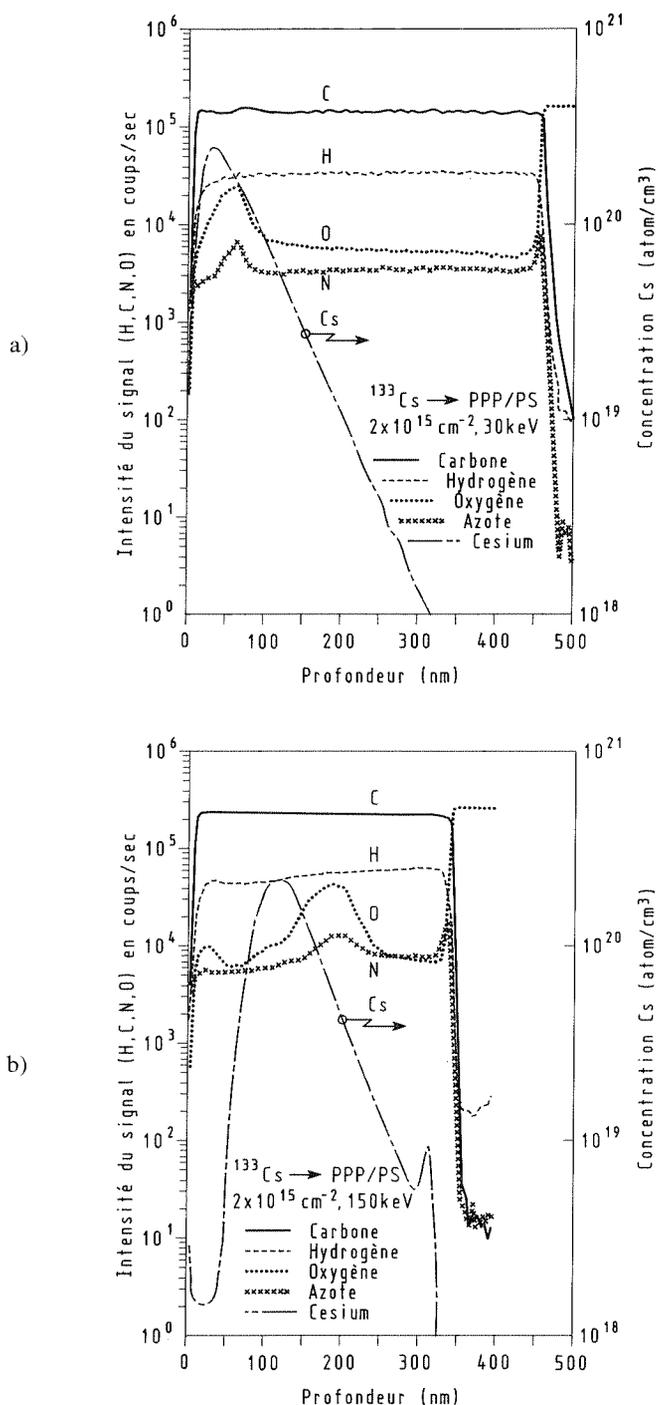
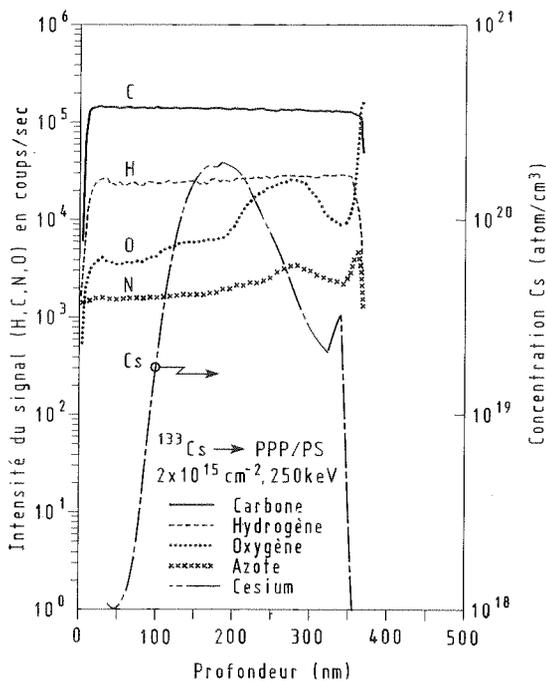


Fig. 6. — Implantation de césium dans le PPP/PS d'une fluence de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (densité de courant ionique de $0,2 \mu\text{A/cm}^2$) à différentes énergies : a) 30, b) 150, c) 250 keV. Les conditions de mesure sont identiques à celles de la figure 5.

[Implantation of Cs^+ in PPP/PS with $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $j = 0.2 \mu\text{A/cm}^2$ and various energies : a) 30 keV, b) 150 keV, c) 250 keV. Measurement conditions are the same as in figure 5.]



c)

g. 6 (suite).

es cristaux plus gros que le PPP/ITO. La zone d'interface est mieux définie, plus étroite. L'oxygène et l'azote diffusent rapidement dans un volume plus petit (moins de joints de grains) dans la zone $0 - R_p$, où leur concentration est moins abondante, et viendraient se concentrer relativement plus à l'interface situé à $R_p + \Delta R_p$. La plus grande valeur relative du pic d'oxygène par rapport à celui en atomes implantés (césium) lorsque l'énergie augmente permet là aussi de donner une explication de la baisse du dopage avec les énergies d'implantation croissantes.

3.2.3 Implantation de sodium dans le PPP/ITO. — Ce cas est plus difficile à traiter car les figures 7a, b et c montrent que, pour ces implantations, les films de PPP/ITO n'étaient pas d'épaisseur constante et pas suffisamment épais à 150 keV et 250 keV. Dans ces deux derniers cas, le maximum de la distribution de sodium est soit à l'interface film PPP/substrat verre (Fig. 7b), soit carrément dans le substrat verre (Fig. 7c). Toutefois, le comportement du matériau est semblable au cas de l'implantation de césium :

— la perte d'hydrogène dans la zone implantée ($0, R_p$) est bien visible pour l'énergie la plus basse (30 keV, Fig. 7a). A plus haute énergie elle intervient dans toute la couche du fait que celle-ci a été traversée par les ions implantés. On remarque en effet que le niveau d'hydrogène à 2×10^4 coups/seconde sur les figures 7b et c correspond au niveau de la surface de l'échantillon implanté à 30 keV (Fig. 7a). Ce niveau est inférieur au niveau en profondeur, 7×10^4 coups/seconde, de la couche vierge.

— la fixation d'azote et d'oxygène intervient dans la couche implantée, avec accumulation à $R_p + \Delta R_p$ (voir Fig. 6a). Il est difficile de conclure pour les figures 7b et c.

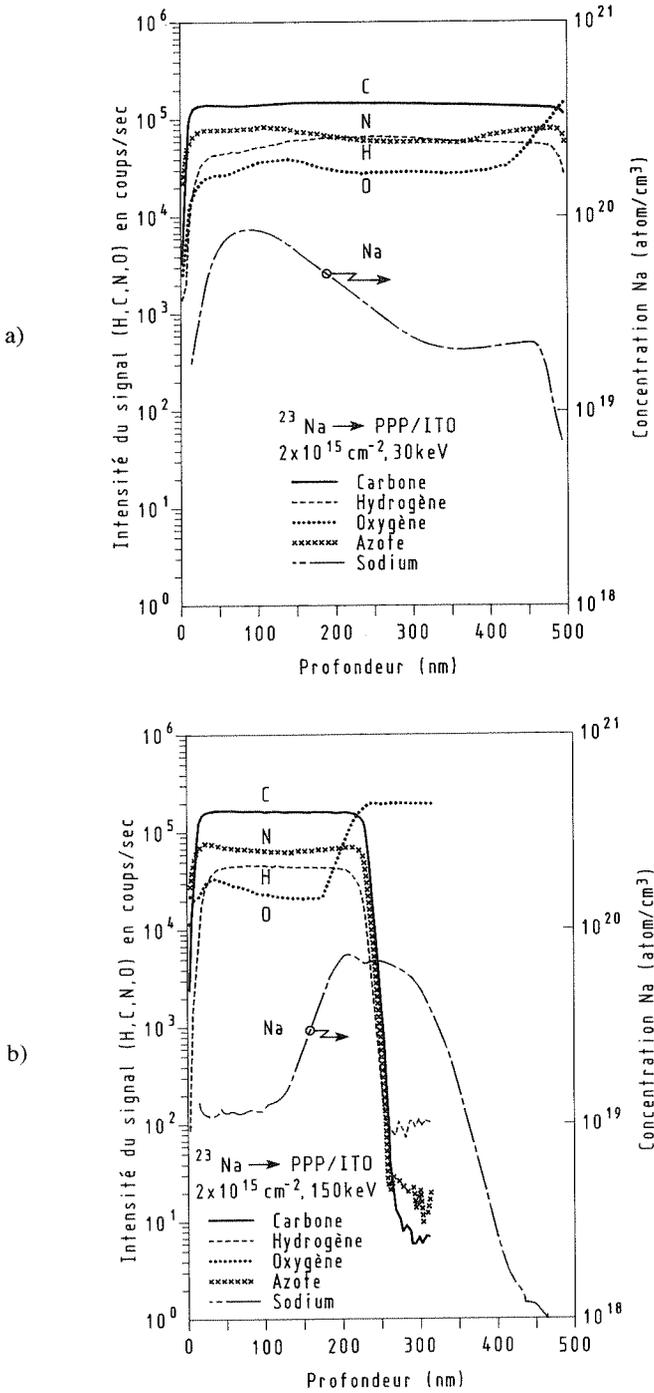


Fig. 7. — Implantation de sodium dans le PPP/ITO d'une fluence de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (densité de courant ionique de $0,2 \mu\text{A/cm}^2$) à : a) 30, b) 150 et c) 250 keV. Mêmes conditions de mesure que les figures 5 et 6.

[Na⁺ implantation in PPP/ITO with $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^2$, $j = 0.2 \mu\text{A/cm}^2$ and : a) $E = 30 \text{ keV}$, b) $E = 150 \text{ keV}$, c) $E = 250 \text{ keV}$. Experimental conditions are the same as in figures 5 and 6.]

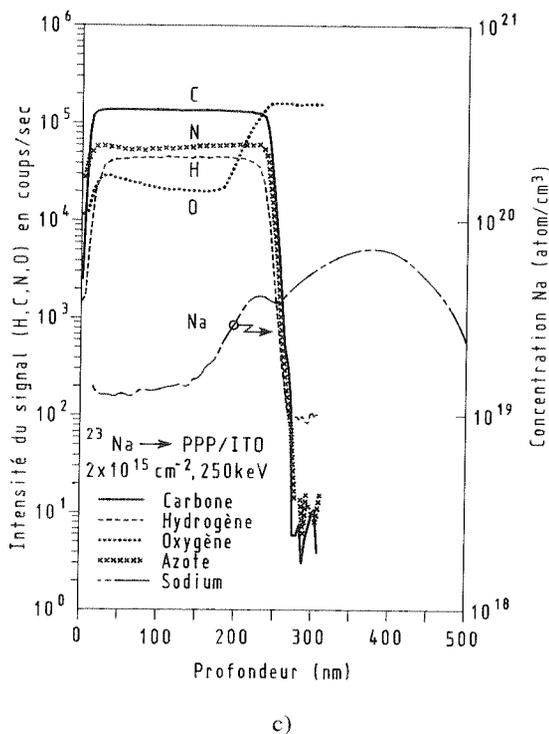


Fig. 7 (suite)

3.3 Cas de l'iode. — Les implantations d'iode ont été faites dans le PPP/PS à 30, 50, 100 et 200 keV pour une même fluence de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. On note de la même façon (Figs. 8a, b, c et d) :

— une perte d'hydrogène dans la zone implantée ($0, R_p$). Bien que la quantité d'hydrogène perdue augmente au fur et à mesure que l'énergie croît, la concentration limite reste constante,

— par rapport aux couches vierges, la fixation d'azote et d'oxygène dans la couche implantée ($0, R_p$) n'est pas importante,

— par contre l'accumulation de ces éléments à $R_p + \Delta R_p$ augmente avec l'énergie et les pics s'élargissent comme au cours de l'implantation du césium (Figs. 6a, b et c),

— la concentration moyenne d'oxygène paraît systématiquement supérieure dans le cas des échantillons implantés avec des ions césium, de masse pourtant voisine de celle des ions iode.

Ce résultat est en accord avec l'étude du pouvoir thermoélectrique effectuée avec le PPP, qui montre que l'amplitude du pouvoir thermoélectrique est plus élevée avec des échantillons implantés en iode qu'avec ceux implantés en césium (tous paramètres d'implantation égaux par ailleurs) : la plus forte concentration en atomes d'oxygène dans les couches implantées en césium peut alors produire un dopage p antagoniste à celui des ions césium et la semi-conduction finalement obtenue présente un pouvoir thermoélectrique plus faible [13].

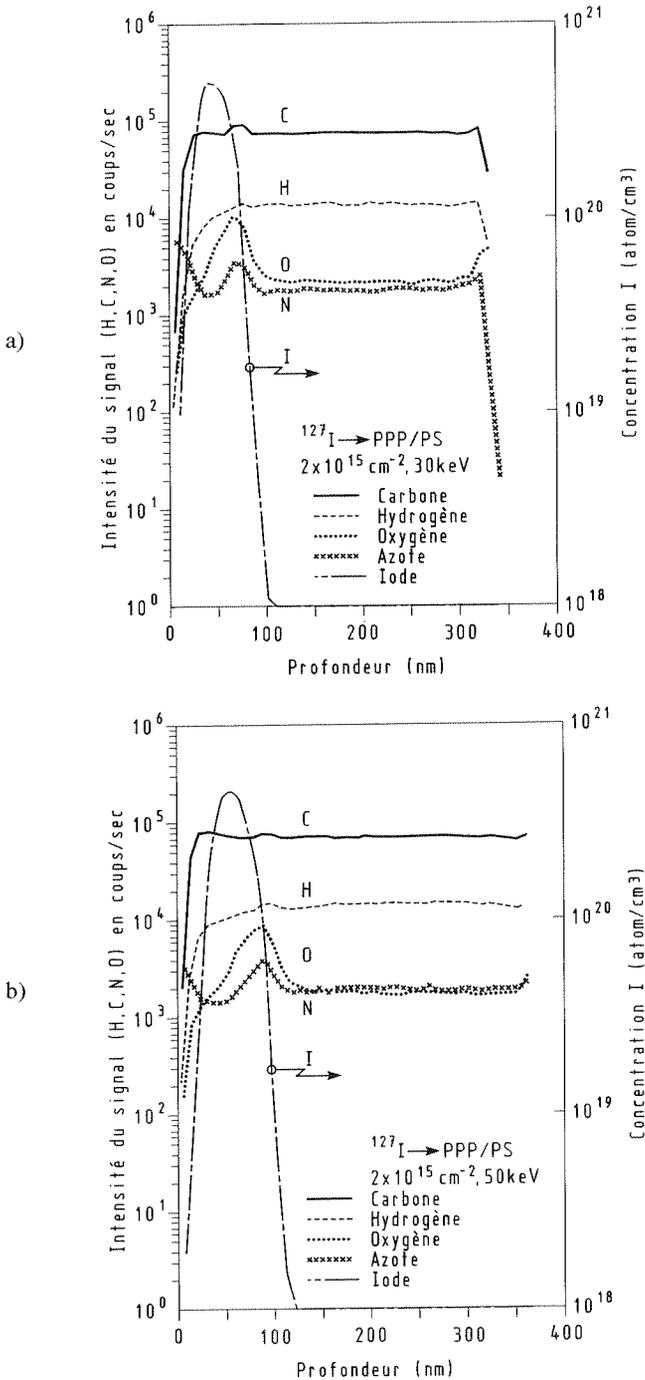
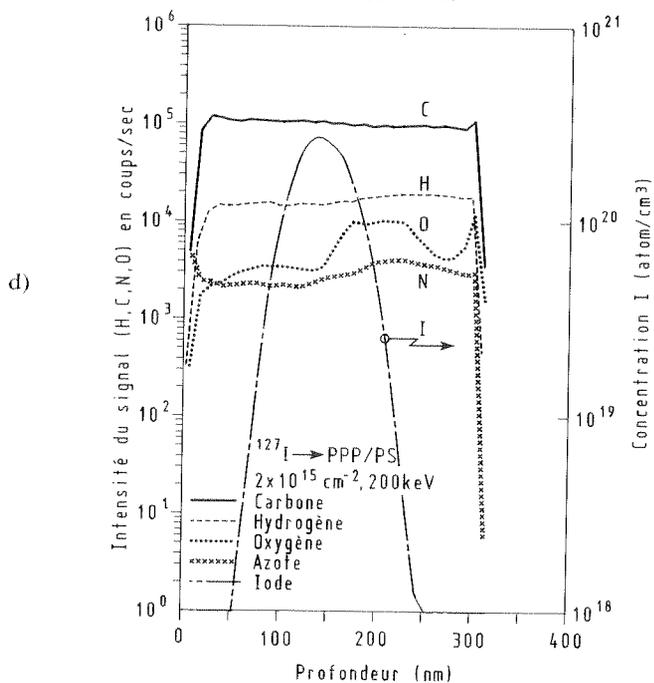
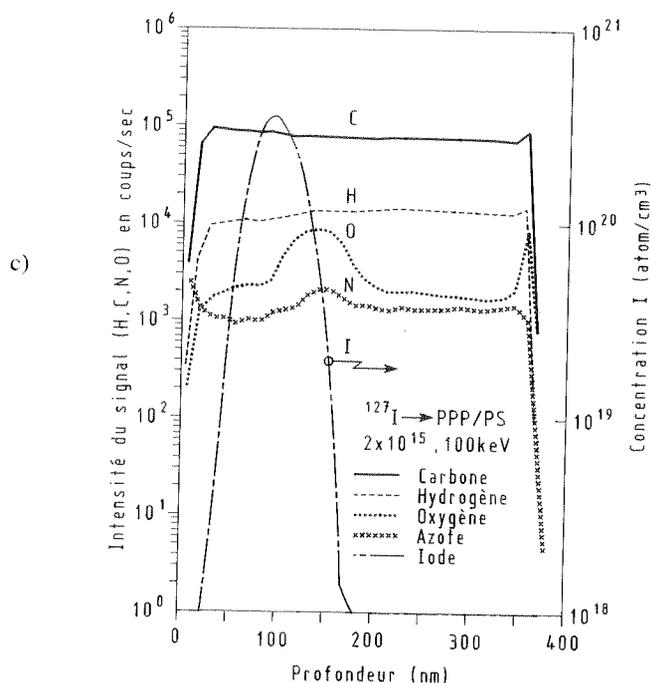


Fig. 8. — Implantation d'iode dans le PPP/PS d'une fluence de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (densité de courant ionique de $0,2 \mu\text{A/cm}^2$) à : a) 30, b) 50, c) 100 et d) 200 keV. Les profils d'iode sont obtenus sous bombardement primaire de césium en collectant les ions secondaires $^{127}\text{I}^-$.

[I⁺ implantation in PPP/PS with $D = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $j = 0.2 \mu\text{A/cm}^2$ and : a) $E = 30 \text{ keV}$, b) $E = 50 \text{ keV}$, c) $E = 100 \text{ keV}$ and d) $E = 200 \text{ keV}$. Iodine profiles are obtained with a Cesium primary beam and secondary collected ions are $^{127}\text{I}^-$.]



g. 8 (suite).

Conclusion.

L'étude des profils obtenus par microanalyse ionique nous a permis de déterminer avant et après implantation les éléments constitutifs du PPP ; nous avons pu notamment voir que :
— les films de PPP (obtenus aussi bien par électrochimie qu'à partir d'un copolymère) présentent à l'état vierge et à l'état implanté des concentrations non négligeables en azote et oxygène ;

— les concentrations d'azote et d'oxygène augmentent dans la région implantée ($0, R_p$), avec apparition de pics d'oxygène et d'azote, plus marqués pour l'oxygène $R_p + \Delta R_p$ et ce d'autant plus que la masse et l'énergie des ions implantés sont élevés ;

— si l'on compare les implantations d'iode et de césium, de masses voisines et pour des paramètres d'implantation identiques, l'oxydation apparaît plus importante pour les alcalins que pour les halogènes ;

— les échantillons perdent une partie de leur hydrogène sur une épaisseur d'autant plus importante que la masse de l'ion et l'énergie d'implantation sont élevées (ces pertes restent toutefois assez faibles).

Ces études par microanalyse ionique confirment finalement l'intérêt que l'on doit avoir d'utiliser des paramètres d'implantation peu élevés pour limiter les défauts créés par l'implantation et favoriser l'apparition du dopage électronique lié à la nature chimique des ions implantés.

Bibliographie

- [1] VENKATESAN T., CALCAGNO L., ELMAN B. S., FOTI G., Ion beam effects in organic molecular solids and polymers, dans Ion beam modification of insulators, P. Mazzoldi et G. W. Arnold Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1987).
- [2] Voir par exemple : a) YOSHIDA K., IWAKI M., *Nucl. Inst. Meth.* **B 19/20** (1987) 878 ;
 b) LOH I. H., OLIVER R. W., SIOSHANSI P., *Nucl. Inst. Meth.* **B 34** (1988) 337 ;
 c) MERHARI L., BELORGEOT C., MOLITON J. P., *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9** (1991) 2511 ;
 d) DAVENAS J., BOITEUX G., *Adv. Mater.* **2** (1990) 521 ;
 e) XU D., XU X. L., ZOU S. C., *Mat. Lett.* **12** (1991) 12.
- [3] Handbook of conducting polymers, T. A. Skotheim Ed. (Marcel Dekker, New York, 1986).
- [4] BREDAS J. L., CHANCE R. R., SILBEY R., *Phys. Rev. B* **26** 1982, 5843.
- [5] MOLITON A., DUROUX J. L., FROYER G., *Ann. Phys. France* **13** (1988) 261.
- [6] MOTT N. F., DAVIS E. A., Electronic processes in non-crystalline materials (Clarendon Press Oxford, 1979).
- [7] MOLITON A., RATIER B., *Ann. Phys. France* **16** (1991) 261.
- [8] FROYER G., JERPHAGNON J., *L'écho des recherches* **114** (1983) 49.
- [9] a) ALLEN W. N., BRANT P., CAROSELLA C. A., DE CORPO J. J., EWING C. T., SHALFELD F. E., WEBER D. C., *Synth. Met.* **1** (1979/80) 151 ;
 WEBER D. C., BRANT P., CAROSELLA C., BANKS L. G., *J.C.S. Chem. Soc.* (1981) 522.
 c) DAVENAS J., XU X. L., MAITROT M., GAMONDI M., GUILLAUD G., ANDRÉ J. J., FRANÇOIS B., MATHIS C. **44** (1983) C 3-183 ;
 d) LIN S., SHENG K., BAO J., RONG T., ZHOU Z., ZHANG L., ZHU D., SHEN Z., YAN M., *Nucl. Inst. Meth.* **B 39** (1989) 778.
- [10] a) DUROUX J. L., MOLITON A., FROYER G., *Nucl. Inst. meth.* **B 34** (1988) 450 ;
 b) FROYER G., PELOUS Y., GAURNEAU M., CHAPLAIN R., MOLITON A., RATIER B., *NATO AS Series J. L. Bredas et R. R. Chance Eds.* **182** (Kluwer Academic Pub., 1990) p. 263.
- [11] MAZUREK H., DAY D. R., MABY G. W., ABEL J. S., SENTURIA S. D., DRESSSELHAUS M. S., DRESSSELHAUS G., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* **21** (1983) 537.
- [12] KOSHIDA N., HIRAYAMA N., *Nucl. Inst. Meth.* **B 59/60** (1991) 1292.
- [13] MOLITON A., RATIER B., GUILLE B., FROYER G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **186** (1990) 223.
- [14] ELLIOTT S. R., Physics of amorphous materials (Longman, New York, 1983) p. 250.
- [15] DRESSSELHAUS M. S., Proceedings of the fifth Philip Morris Science Symposium (1985) p. 152. Voir aussi : Wasserman B., Thesis, MIT (1985).
- [16] MOLITON A., RATIER B., FROYER G., *J. Phys. III France* **1** (1991) 809.

- [17] MOLITON A., DUROUX J. L., RATIER B., FROYER G., *Elect. Lett.* **24-7** (1988) 383.
- [18] KOSHIDA N., WACHI Y., *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 436.
- [19] RATIER B., PELOUS Y., FROYER G., MOLITON A., *Synth. Met.* (1991) **41-43** 1483.
- [20] BELORGEOT C., LUCAS B., RATIER B., MOLITON A., FRANÇOIS B., *J. Chim. Phys.* (sous presse).
- [21] WADA T., TAKENO A., IWAKI M., SASABE H., *Synth. Met.* **18** (1987) 585.
- [22] KOSHIDA N., SUZUKI Y., AOYAMA T., *Nucl. Inst. Meth. B* **37/39** (1989) 708.
- [23] NGUYEN T. P., LEFRANT S., FROYER G., PELOUS Y., RATIER R., MOLITON A., *Synth. Met.* **41-43** (1991) 291.
- [24] FAUVARQUE J. F., PETIT M. A., DIGUA A., FROYER G., *Makromol. Chem.* **188** (1987) 1833.
- [25] ZHONG X. F., FRANÇOIS B., *Synth. Met.* **29** (1989) E 35.
- [26] ROBINET S., GAUNEAU M., SALVI S., CLARISSE C., CHAPLAIN R., *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 66.

