

# 等离子体噻吩聚合膜的研究及 $I^+$ 注入的 掺杂效应\*

童志深 吴美珍 张铮扬 浦天舒 金若鹏 张 菁

(中国纺织大学基础部, 上海 200051)

朱福英 曹德新 曹建清 朱德彰

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

(1995 年 3 月 20 日收到)

以噻吩为单体, 在等离子体环境中聚合成致密的有机膜. 利用 Rutherford 背散射(RB2S)和质子弹性反冲(ERD)、傅里叶红外谱(FTIR)测定了膜的成分和结构; 从近红外-可见-紫外光的反射和透射谱, 运用传递矩阵方法研究了膜的光学性质; 此外, 还探讨了 24 keV 的  $I^+$  离子束的注入对等离子体噻吩聚合膜的掺杂效应. 结果表明, 注入层内电荷载流子的运输机理可用 Mott 的可变自由程跳跃(VRH)理论给以解释.

PACC: 5275; 6140K; 7220; 7865

## 1 引 言

电传导聚合物有重要应用前景. 这类聚合物主要是利用化学或电化学方法合成, 但近年来的工作表明, 用辉光放电方法对有机化合物单体进行等离子体聚合, 并通过化学掺杂, 有可能得到电活性传导聚合膜<sup>[1-3]</sup>. 但单体结构常受到不同程度破坏, 使有机膜内存在许多自由基和交联键, 并吸附氧, 所以在等离子体聚合有机膜内有较高的无序性<sup>[4]</sup>. 本文以噻吩为单体, 在等离子体环境下聚合得到有机膜, 利用傅里叶红外、核技术分析(RBS, ERD)分析了膜的结构和成分; 从近红外-可见-紫外光的反射谱和透射谱, 运用传递矩阵方法计算得到等离子体噻吩聚合膜的光学常数, 进而探讨了膜的光学性质; 此外, 还研究了 24 keV 的  $I^+$  离子束的注入对等离子体噻吩聚合膜的掺杂效应, 并讨论了掺杂层内电荷载流子的运输机理.

## 2 实 验

等离子体聚合是在频率为 13.56 MHz 的电容耦合管式反应器中进行的, 文献[5]给出等离子体苯胺聚合膜的聚合装置示意图. 当反应器气压降至 0.5 Pa 时通入单体, 气压稳定后加电压使辉光放电, 在聚合过程中, 反应器气压维持在 9 Pa, 功率为 25 W. 致密的

\* 中国科学院上海原子核研究所核分析技术研究实验室资助的课题.

聚合膜呈黄色,聚合速率为  $6.5 \text{ nm/min}$ ,膜的密度为  $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,低于 Tanaka 等<sup>[1]</sup>的结果,但接近于电化学合成的聚噻吩膜的密度值.

试样的 FTIR(膜的基底为 Si 片)及近红外-可见-紫外光的反射和透射谱的测量(基底为玻璃片)分别在 FTIR-7199C 和 PERKIN-ELMER LAMBDA 9 UV/VIS/NTR 谱仪上进行.RBS 和 ERD 分析束分别为 2 和 3 MeV 的  $^4\text{He}^+$ . 试样在进行  $\text{I}^+$  注入时, $\text{I}^+$  离子束的能量和剂量分别为  $24 \text{ keV}$  和  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,束流密度  $0.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 在室温下用高阻仪测量得到原始膜的体电阻率. 用 Van der Pauw 方法在  $163-256 \text{ K}$  温度范围内测量聚合膜在  $\text{I}^+$  离子注入后的电阻,由此薄膜电阻的测量值及导电层厚度求得  $\text{I}^+$  注入层内的体电阻率.(导电层厚度近似为  $24 \text{ keV}$  的  $\text{I}^+$  在试样内的平均射程  $R_p$  及射程歧离  $\Delta R_p$  之和,由 TRIM-91 程序算得  $R_p = 22.4 \text{ nm}$  及  $\Delta R_p = 4.2 \text{ nm}$ ).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 FTIR 谱

图 1 为试样的 FTIR 谱,由于单体的破坏,等离子体聚合有机膜的红外谱常常比较含糊而不易分辨<sup>[1,2]</sup>,但图 1 表明在等离子体环境下尚有部分噻吩环被保留在聚合膜内,因为根据文献<sup>[1,2,6-10]</sup>,在图 1 中仍可观察到噻吩环某些特征性的振动模: $706$ ,  $783$  和  $850 \text{ cm}^{-1}$  分别为 2 取代、2.5 二取代及 2.5 二甲基噻吩环的 CH 面外弯曲; $1372$ ,  $1435$  和  $1580 \text{ cm}^{-1}$  为环的振动模;而  $3100 \text{ cm}^{-1}$  则为环的 CH 伸缩振动. 此外,由于环的破坏以及氧和水汽的吸附,膜内尚含有羰基 ( $1673 \text{ cm}^{-1}$ )、羟基 ( $3280-3500 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{sp}^2\text{CH}_2$  ( $3023 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及饱和的碳-氢结构 ( $2965$  和  $2920 \text{ cm}^{-1}$  分别为  $\text{sp}^3\text{CH}_3$  和  $\text{sp}^3\text{CH}_2$  反对称伸缩模). 至于  $1040$  和  $1210 \text{ cm}^{-1}$  可能分别由环的 CH 面内弯曲和 C—O 振动引起<sup>[11,12]</sup>, 亦可能是由于氧的某种掺杂作用所产生的新的吸收带<sup>[6]</sup>(见本文关于吸收系数和光学电导率的讨论).

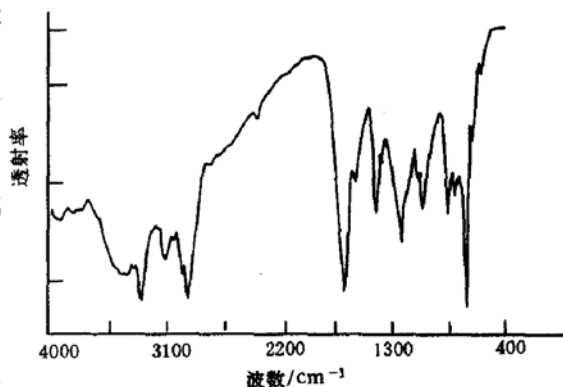


图 1 等离子体噻吩聚合膜的 FTIR 谱

#### 3.2 核技术分析(ERD 和 RBS)

图 2 为等离子体噻吩聚合膜在弹性反冲探测(ERD)时所得到的反冲质子能谱. 为了定量测定试样内的氢含量,采用高纯度 Mylar 膜 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ )<sub>n</sub> 作标样. 从试样 ERD 谱表面道高度  $H$  与标样的表面道高度  $H'$  之比可以得到试样内氢的浓度(原子百分比)  $x_H$  为

$$x_H = x'_H \frac{H[\epsilon]}{H'[\epsilon]}, \quad (1)$$

式中  $x'_H$  为标样内氢的原子百分比;  $[\epsilon]$  和  $[\epsilon]'$  分别为试样和标样中的弹性反冲阻止截面因子.

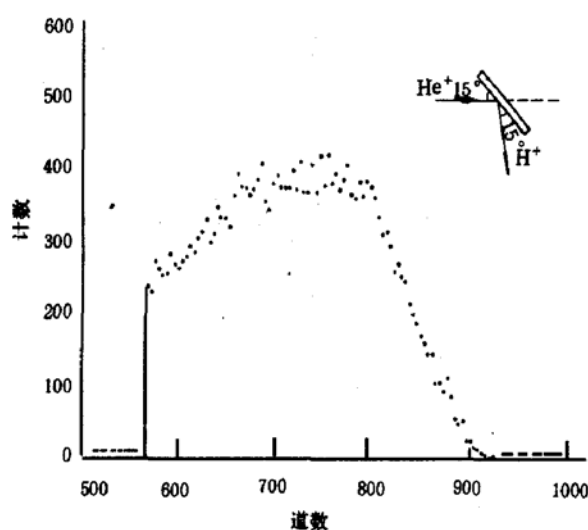


图2 等离子体噻吩聚合膜的 ERD 能谱  
( $^4\text{He}^+$  能量为 3 MeV)

$$[\epsilon] = \frac{K}{\sin \alpha} \epsilon_{\text{in}}(E_0) + \frac{1}{\sin(\theta - \alpha)} \epsilon_{\text{out}}(KE_0),$$

$K$  为反冲质子的运动学因子,  $\epsilon_{\text{in}}$  和  $\epsilon_{\text{out}}$  分别为试样内平均一个原子对入射  $^4\text{He}^+$  离子和出射质子的阻止截面。

图3是原始膜的 RBS 谱, 按 RBS 理论, 由 C, S 和 O 各元素产生的背散射表面道高度之比为

$$\frac{H_i}{H_j} = \frac{x_i \sigma_i [\epsilon]_i^R}{x_j \sigma_j [\epsilon]_j^R}, \quad (2)$$

$i$  和  $j$  分别代表元素 C, S 或 O;  $x_i$  是试样内元素  $i$  的原子百分比;  $[\epsilon]_i^R$  为  $^4\text{He}^+$  离子在样品中被元素  $i$  背散射时的阻止截面因子,

$$[\epsilon]_i^R = \frac{K_i}{\cos \theta_1} \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(K_i E_0),$$

其中  $K_i$  为元素  $i$  的背散射运动学因子。

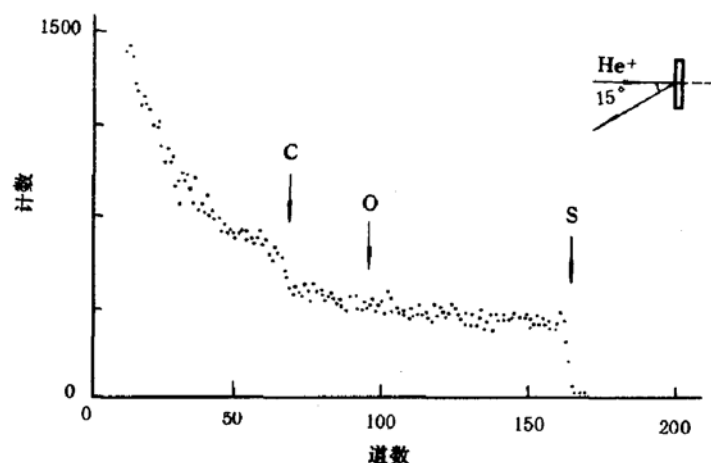


图3 等离子体噻吩聚合膜的 RBS 谱 ( $^4\text{He}^+$  能量为 2 MeV)

从图2和图3, 应用(1)和(2)式可以得到试样内 C, H, S, O 四个元素的成分. 但这必须先知道试样中每个原子对  $^4\text{He}^+$  或  $\text{H}^+$  的平均阻止截面  $\epsilon$ , 由 Bragg 近似,  $\epsilon = \sum_{i=1}^4 x_i \epsilon_i$ , 式内  $\epsilon_i$  是元素  $i$  的阻止截面, 所以此计算必然是个迭代过程. 计算表明, 经 4-5 次迭代后, 得到 C, H, S, O 原子百分浓度的收敛值分别为 0.4948, 0.3784, 0.1266 和 0.0002, 所以原始膜的化学式为  $\text{C}_4 \text{H}_{3.06} \text{S}_{1.02} \text{O}_{0.002}$ , C 与 S 原子数之比为 3.92, 与聚噻吩基本一致. 需要说明, 在我们的等离子体噻吩聚合膜内, 低浓度的 O 已超出了背散射的测量精度, 但 FTIR 的分析表明了 O 的存在, 所以核分析的计算按原始膜内含 C, H, S, O 四个元素进行

迭代.其实质是 O 的浓度  $x_O$  是由  $x_C, x_H$  和  $x_S$  的值及归一化条件  $\sum_{i=1}^4 x_i = 1$ , 经多次迭代后得到的.

### 3.3 光学性质

根据 Harbecke<sup>[13]</sup>的工作,一个多层结构的复振幅反射系数和透射系数可以用矩阵积表示.当平面波沿  $z$  方向正入射到界面彼此平行的多层结构时,任一层膜内的电场都可写成沿正、负  $z$  方向传播的平面波的迭加,若它们的复振幅分别以  $E^+$  及  $E^-$  表示,则不同界面处的复振幅矩阵(见图 4)可通过下式彼此进行变换:

$$\begin{Bmatrix} E_l^+ \\ E_l^- \end{Bmatrix}_{z_{l+1}} = \frac{1}{\phi_l} \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \phi_l^2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_l^+ \\ E_l^- \end{Bmatrix}_{z_l}, \quad (3)$$

$$\begin{Bmatrix} E_l^+ \\ E_l^- \end{Bmatrix}_{z_l} = \frac{1}{\tau_{l,l-1}} \begin{Bmatrix} 1 & \rho_{l,l-1} \\ \rho_{l,l-1} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} E_{l-1}^+ \\ E_{l-1}^- \end{Bmatrix}_{z_l}, \quad (4)$$

此处

$$\phi_l = \exp(i \frac{\omega}{c} N_l d_l),$$

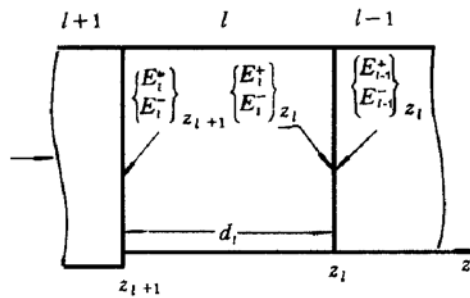


图 4 第  $l$  层前、后表面以及第  $l-1$  层前表面的复振幅矩阵 ( $\rightarrow$  表示光束的入射方向)

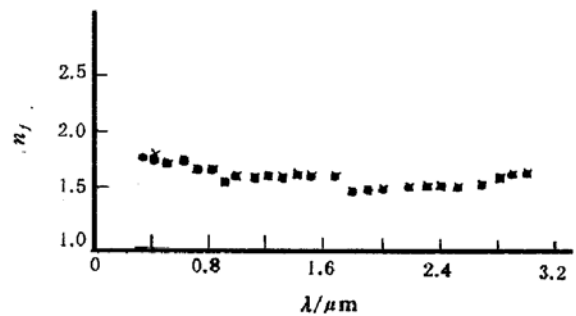


图 5 等离子体噻吩聚合膜的折射率  $n_f$  ( $d_f = 0.48 \mu\text{m}$ ,  $d_s = 1 \text{ mm}$ )  $\times$  为光束从基底正入射时的计算结果;  $\bullet$  为光束从膜正入射时的计算结果

$N_l$  为第  $l$  层的复数折射率,  $N_l = n_l + i k_l$ ;  $\rho$  和  $\tau$  分别为 Fresnel 复振幅反射和透射系数. 现考虑如下系统: 媒质  $a$ /膜  $f$ /基底  $s$ /媒质  $b$  (在我们实验条件下, 媒质  $a$  和  $b$  均近似为真空), 连续应用传递方程(3)和(4), 再考虑到由于基底  $s$  很厚, 在其前、后表面的光彼此不相干, 这样就得到此系统的光强反射率和透射率为

$$R_{ab} = |r_{as}|^2 + \frac{|t_{as} t_{sa} \rho_{sb}|^2 \exp(-4\omega c^{-1} k_s d_s)}{1 - |r_{as} \rho_{sb}|^2 \exp(-4\omega c^{-1} k_s d_s)}, \quad (5)$$

$$T_{ab} = \frac{|t_{as} \tau_{sb}|^2 \exp(-2\omega c^{-1} k_s d_s)}{1 - |r_{as} \rho_{sb}|^2 \exp(-4\omega c^{-1} k_s d_s)}, \quad (6)$$

式中  $r_{as}$  和  $t_{as}$  分别为当光通过系统: 媒质  $a$ /膜  $f$ /基底  $s$  时的复振幅反射系数和透射系数,

$$r_{as} = \frac{\rho_{af} + \phi_f^2 \rho_{fs}}{1 + \rho_{af} \phi_f^2 \rho_{fs}},$$

$$t_{as} = \frac{\tau_{af} \phi_f \tau_{fs}}{1 + \rho_{af} \phi_f^2 \rho_{fs}}$$

从(5)和(6)式,得到的等离子体噻吩聚合膜的折射率  $n_f$  和消光系数  $k_f$  分别如图 5 和图 6 所示.

从  $\epsilon = N^2$  可得到复数介电函数,  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ . 对于非晶半导体,  $\omega^2 \epsilon_2(\omega)$  一般比例于价带和导带内态密度的卷积, 由于非晶材料中不存在长程序, 所以当电子吸收光子在能带间跃迁时, 只须满足能量守恒, 而并不必需满足动量守恒条件. 若设带边是抛物线型的, 则可得

$$\omega^2 \epsilon_2(\omega) = B(\hbar\omega - E_g)^2, \quad (7)$$

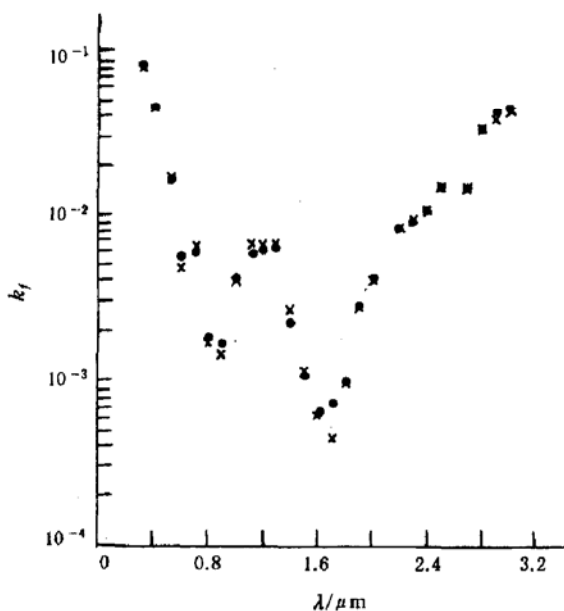


图 6 等离子体噻吩聚合膜的消光系数  $k_f$  × 为光束从基底正入射时的计算结果; ● 为光束从膜正入射时的计算结果

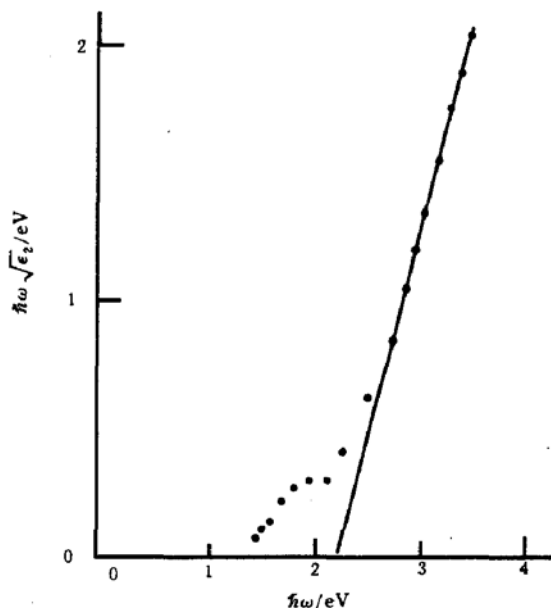


图 7 等离子体噻吩聚合膜  $\hbar\omega\sqrt{\epsilon_2}$  与  $\hbar\omega$  的线性关系

$\epsilon_2(\omega)$  为介电函数的虚部 ( $\epsilon_2 = 2n_f k_f$ ),  $E_g$  为光学能隙. 图 7 表明了  $\hbar\omega\sqrt{\epsilon_2}$  对光子能量  $\hbar\omega$  的线性关系. 在低能区, 数据对线性关系的偏离是由于能带吸收边附近的指数型尾巴引起的, 这是非晶半导体的典型特征<sup>[14]</sup>. 从图 7 得到等离子体噻吩聚合膜的光学能隙  $E_g = 2.2$  eV, 略低于 Tamaka 等<sup>[1]</sup> 的实验结果, 但与电化学合成的聚噻吩 (PT)、聚二噻吩 (PBT) 和聚三噻吩 (PTT) 等结果一致<sup>[15-17]</sup>.

由  $\alpha_f = 4\pi k_f / \lambda$ , 得到等离子体噻吩聚合膜的吸收系数  $\alpha_f$  (见图 8). 从文献<sup>[15-18]</sup>, 电化学合成的噻吩基聚合膜在还原后, 中性膜的  $\pi-\pi^*$  吸收峰出现在 2.6 eV 处, 其能隙为 2.1-2.2 eV. 由于掺杂,  $\pi-\pi^*$  峰的强度明显降低. 当掺杂剂浓度不太低时, 能隙内出现由双极化子能级所引起的二个吸收峰, 在碘和其它单电荷阴离子掺杂情况下 (如  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  等), 这二个峰位置分别在 0.5 和 1.6 eV 附近; 若掺杂剂为双电荷阴离子 (如  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 峰位移至 1.1 和 1.9 eV 处. 但低浓度掺杂, 能隙内出现三个吸收峰, 如

PMT·ClO<sub>4</sub>, 这三个峰在 0.5, 1.2 和 1.7 eV 处; 而 PTT·SO<sub>4</sub> 则分别为 0.62, 1.1 和 1.8 eV 处. 我们从光学常数的计算, 得到的  $\pi$ - $\pi^*$  能隙值与电化学合成的噻吩基聚合膜虽然符合得很好, 但在图 8 中并未观察到明显的  $\pi$ - $\pi^*$  吸收峰, 这主要是由于环被破坏的结果. 然而在 0.75, 1.12 和 1.9 eV 处却存在三个能隙内吸收峰, 这可能是由于氧的某种掺杂作用在能隙内引进了缺陷态. 我们知道, 等离子体聚合膜内含有大量自由基, 当它与大气接触时要吸附氧, 若单体内有环结构, 这种吸附现象更明显<sup>[1,4]</sup>. 从膜的成分和密度可以知道, 在我们聚合的等离子体噻吩聚合膜内, 氧原子数密度为  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.4 光学电导率

原始膜的室温直流电导率很低, 其数量级为  $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . 我们知道电导率决定于电荷载流子浓度与迁移率的乘积, 而载流子的输运过程包括了载流子的链内输运和链间跳跃, 显然直流电导率主要受到链间跳跃过程的约束. 等离子体聚合的有机膜内无序化程度很高, 由链间跳跃过程所制约的迁移率很低, 因此原始膜的直流电导率很小. 但与电子跃迁及极化紧密关联的光学电导率(光频范围内的电导率)主要反映链内的输运过程, 为此, 我们根据  $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_2$  计算了等离子体噻吩聚合膜的光学电导率<sup>[19,20]</sup>. 图 9 表明, 即使在近红外区域, 原始膜尚有相当高的光学电导率, 这显然与电子的隙内跃迁有关.

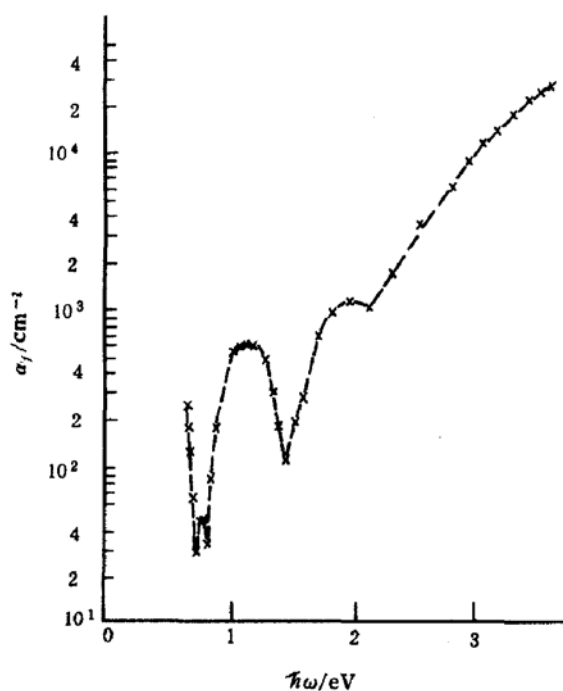


图 8 等离子体噻吩聚合膜的吸收系数  $\alpha_f$

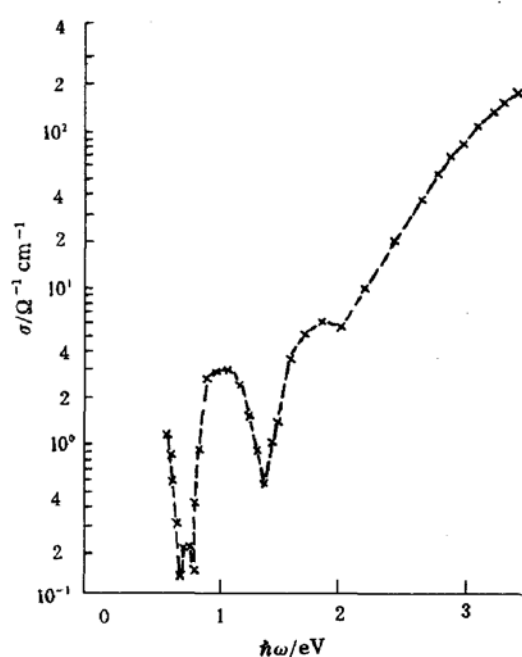


图 9 等离子体噻吩聚合膜的光学电导率

### 3.5 I<sup>+</sup> 离子束注入的掺杂效应

以噻吩、3-甲基噻吩和 1-苯噻吩为单体, 在等离子体环境中聚合得到的有机膜虽然电导率很低(低于  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 但在碘蒸汽中进行化学掺杂, 电导率可提高至  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[1,2]</sup>. 我们用 Van der Pauw 法测量了试样在 24 keV,  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 I<sup>+</sup> 离子注入后的电阻, 得到注入层在 287 K 时的体电阻率为  $1.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ . 图 10 表示了在

163 至 256 K 温度范围内, 注入层电阻率随温度的变化情况, 它表明在此温度范围, 24 keV 的  $I^+$  注入层内电荷载流子的输运过程可用 Mott 的可变自由程跳跃模型 (VRH) 给以解释<sup>[21]</sup>, 根据此理论,

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}, \quad (8)$$

此处  $T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$ , 而电荷载流子最可能的跳跃距离  $R$  则为

$$R = \left[ \frac{3}{2\alpha(4\pi/3)N(E_F)k_B T} \right]^{1/4},$$

式中  $\alpha^{-1}$  为局域态波函数的半径,  $N(E_F)$  为 Fermi 能级处的态密度. 若认为  $\alpha^{-1} = 0.5$  nm, 由图 10 得到  $N(E_F) = 2 \times 10^{18} (\text{eV} \cdot \text{cm}^3)^{-1}$ , 则  $R = 8$  至 9 nm, 与 Tanaka 等<sup>[22]</sup> 对试样 PTCDA-10W 的结果很接近.

在研究离子束注入对聚合物成分、结构和性能的影响时, 淀积的能量密度虽然是一个重要因素, 但不是唯一参量, 还必须同时考虑到能损机制、电离的空间分布以及入射离子的化学活性等因素<sup>[23-25]</sup>. 当电活性聚合物被受主或施主杂质的离子辐照时, 经常存在着电荷转移掺杂和损伤二种效应之间的竞争. Duroux 等<sup>[25]</sup> 的工作表明, 低能量 ( $< 100$  keV) 的钾和碘离子注入到 PPP 时所观测到的电导率提高主要是掺杂作用的结果. 最近林森浩等<sup>[26]</sup> 也研究了 40 keV 的  $K^+$  注入在 PNB 内的掺杂效应. 他们的工作表明, 40 keV 的  $K^+$  注入所引起的试样成分变化在实验误差范围之内. 需要指出, 聚合膜经惰性离子注入后, 在其 RBS 谱上, 我们从未观察到惰性离子的背散射峰. 但  $I^+$  注入的聚合膜即使在一年后进行背散射分析时, 其 RBS 谱仍出现由碘产生的背散射峰, 这说明作为受主杂质的碘与聚合物内的某些基团进行了电荷转移, 使其 p 型掺杂, 由于彼此间的静电库仑引力, 使碘离子不能像惰性离子那样通过扩散而逸出试样. 实验表明, 在室温及普通实验室环境下, 注入层内的电导率也是稳定的.

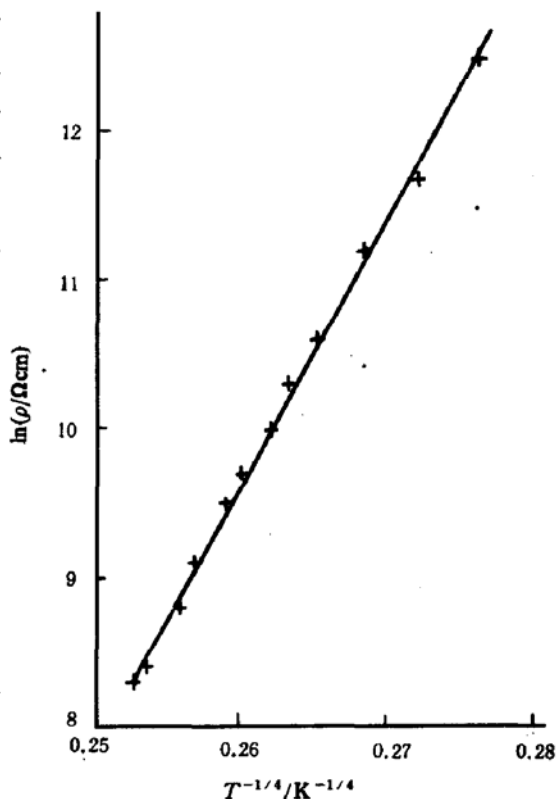


图 10 等离子体噻吩聚合膜  $I^+$  离子注入层内的电阻率随温度的变化

## 4 结 论

以噻吩为单体在等离子体环境下聚合得到黄色致密的有机膜, 原始膜的化学式为

$C_4H_{3.06}S_{1.02}O_{0.002}$ . 从近红外-可见-紫外光的反射和透射谱,应用传递矩阵方法求出了原始膜的光学常数,由此得到的  $\pi$ - $\pi^*$  能隙值为 2.2 eV. 由于环的破坏以及氧或水汽的吸附,在吸收谱中没有明显的  $\pi$ - $\pi^*$  峰,但存在三个隙内吸收(0.75, 1.12 和 1.9 eV). 原始膜的直流电导率很低( $10^{-13} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),但即使在近红外区域,却仍有相当高的光学电导率,这显然与电子在隙内能级的跃迁有关. 24 keV,  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的  $I^+$  离子注入产生明显的掺杂效应,使直流电导率提高 10-11 个数量级. 在测量的温度范围内(163-256 K),注入层电荷载流子的输运机理可用 Mott 提出的 VRH 模型给以解释,从而得到 Fermi 能级处的态密度  $N(E_F) = 2 \times 10^{18} (\text{eV}\cdot\text{cm}^3)^{-1}$ ,最可能的跳跃距离  $R = 8$  至 9 nm.

本实验工作中,曾得到陈 森、邹志宜等的帮助,以及中国科学院上海冶金研究所和上海光学精密机械研究所的支持,作者深表感谢.

- [1] K. Tanaka, K. Yoshizawa, T. Takeuchi, T. Yamabe and J. Yamauchi, *Synth. Met.*, **38**(1990),107.
- [2] K. Tanaka, T. Yamabe, T. Takeuchi, K. Yoshizawa and S. Nishio, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991),5653.
- [3] X. Xie, J. U. Thiele, R. Steiner and P. Oelhafen, *Synth. Met.*, **63**(1994),221.
- [4] H. Yasuda, Plasma Polymerization, United Kingdom Edition (Academia Press INC (London) LTD, 1985),chap. 10.
- [5] Z.S. Tong, M.Z. Wu, F. Zhou, T.S. Pu and H.Z. Liu, *Synth. Met.*, **68**(1995),125.
- [6] Y. Cao, R. Qian, *Solid State Commun.*, **54**(1985),211.
- [7] C. Taliani, R. Danieli, R. Zamboni, P. Ostojic and W. Porzio, *Synth. Met.*, **18**(1987),177.
- [8] M. Akimoto, Y. Furukawa, H. Takeuchi, I. Harada, Y. Soma and M. Soma, *Synth. Met.*, **15**(1986),353.
- [9] Y. Furukawa, M. Akimoto and I. Harada, *Synth. Met.*, **18**(1987),151.
- [10] B. Dischler, A. Bubenzer and P. Koidl, *Solid State Commun.*, **48**(1983),105.
- [11] D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, N. Savvides and L.C. Botten, *Philosophical Magazine*, **B48**(1983),341.
- [12] 沈德言,红外谱法在分子研究中的应用(科学出版社,北京,1982),第 67 页.
- [13] B. Harbecke, *Appl. Phys.*, **B39**(1986),165.
- [14] N. Savvides, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986),4133.
- [15] Y. Yumoto, K. Morishita and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **18**(1987),203.
- [16] J. Fink, N. Nucker, B. Scheerer and H. Neugebauer, *Synth. Met.*, **18**(1987),163.
- [17] K. Kaneto and K. Yoshino, *Synth. Met.*, **18**(1987),133.
- [18] Y. Cao, D. Guo, M. Pang and R. Qian, *Synth. Met.*, **18**(1987),189.
- [19] S.R. Elliott, *Adv. Phys.*, **36**(1987),135.
- [20] J.T. Lei, Z.H. Cai and C.R. Martin, *Synth. Met.*, **46**(1992),53.
- [21] N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979), chap.2.
- [22] K. Tanaka, S. Nishio, Y. Matsuura and T. Yamabe, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993),5017.
- [23] R.M. Papaleo, M.A. de Araujo and R.P. Livi, *Nucl. Instr. Meth.*, **B65**(1992),442.
- [24] G. Marletta, A. Licciardello, L. Calcagno and G. Foti, *Nucl. Instr. Meth.*, **B37/38**(1989),712.
- [25] J.L. Duroux, A. Moliton and G. Froyer, *Nucl. Instr. Meth.*, **B34**(1988),450.
- [26] S.H. Lin, T.W. Rong, J.R. Bao, H.H. Wan, W.M. Wang, J.H. Sun, X.B. Jing, L.X. Wang and H. Jiang, *Synth. Met.*, **63**(1994),17.

## INVESTIGATION OF THE PLASMA-POLYMERIZED THIOPHENE FILM AND THE DOPING EFFECT WITH $I^+$ IMPLANTATION

TONG ZHI-SHEN   WU MEI-ZHEN   ZHANG ZHENG-YANG   PU TIAN-SHU  
JIN RUO-PENG   ZHANG JING

(Department of Basic Sciences, China Textile University, Shanghai 200051)

ZHU FU-YING   CAO DE-XIN   CAO JIAN-QING   ZHU DE-ZHANG

(Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 20 March 1995)

### ABSTRACT

Plasma-Polymerized organic film starting from thiophene has been prepared. The elemental composition of pristine film was determined by elastic recoil detection (ERD) and Rutherford backscattering spectrum (RBS). FT-IR technique has been used to characterize the sample film. From the near-IR to UV reflectance and transmittance data, we calculated the optical constants of the film,  $N(\omega) = n + ik$ , by using the transfer matrix method. In view of the calculations, we investigated the optical properties of the pristine in detail. Moreover, the doping effect in the plasma-polymerized thiophene film with 24 keV  $I^+$  implantation has been also explored. The result shows that the transport process of charge carrier in bombarded layer can be interpreted by Mott's VRH model.

PACC: 5275; 6140K; 7220; 7865