

УДК 537.31

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-57-64

**ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ В КАЧЕСТВЕ ПРОВОДНИКА
В ТОКОСЪЕМНОЙ СИСТЕМЕ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА**

© А.Б. Чеботарева, Т.Н. Кост, А.Н. Лачинов, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова

Исследуются термомеханические и электрические свойства ряда термопластичных сополимеров полиариленаэфиркетонов (со-ПАЭК), содержащих флуореновые группы в основной цепи макромолекулы. Со-ПАЭК изучаются с целью их использования в контактной системе солнечного элемента с электродом из прозрачного проводящего оксида (ППО) и многопроволочной контактной сеткой. Пленки полимеров применяются в качестве проводящих адгезивов для формирования электрического контакта между металлической проволокой и ППО. Формирование электропроводящего контакта происходит в ходе ламинации при избыточном давлении 1 Атм и температуре максимальной деформации со-ПАЭК, при этом сополимер переключается из исходного диэлектрического в устойчивое высокопроводящее состояние. Синтезированы со-ПАЭК с содержанием флуореновых групп (q) 5, 10, 15, 20 и 25% мол., с одинаковой молекулярной массой и приведенной вязкостью ~ 0.38 дл/г. Для выбора оптимальной температуры формирования контактной системы для каждого со-ПАЭК из термомеханических кривых была определена температура стеклования (T_g) и температура максимальной деформации (T_d). Выявлено, что с ростом q температура T_g увеличивается от 162 до 185°C, а T_d – от 203 до 223°C. Определены удельные контактные сопротивления (ρ_c) в системе металлическая проволока/со-ПАЭК/ППО (ITO – $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), в зависимости от содержания флуореновых групп в сополимере, для круглой медной проволоки, покрытой припоем индий:олово (In:Sn), а также для проволоки, луженой оловом (Sn). Удельное сопротивление контакта ρ_c для проволоки с припоем (In:Sn) варьируется в диапазоне 0.56–0.83 мОм см², для луженой оловом – 0.84–1.43 мОм см², причем наименьшее ρ_c в обоих случаях показал со-ПАЭК с $q = 5\%$ мол. Исследовано ρ_c контактов проволока/со-ПАЭК/ITO в зависимости от удельного сопротивления ITO, выращенного методом ультразвукового спрей-пиролиза на кремниевых подложках. Изучена температурная зависимость удельного сопротивления контакта проволока/со-ПАЭК/ITO в интервале температур 5–85°C, сделан вывод о металлическом типе зависимости.

По результатам микроскопических исследований области контакта определена характерная минимальная толщина слоя со-ПАЭК между проволокой и ITO после формирования контакта, которая находится в пределах 0.5–2.4 мкм.

Ключевые слова: прозрачный проводящий оксид, электропроводящий полимер, многопроволочная металлизация, термомеханика, удельное контактное сопротивление.

Введение. Одним из ключевых направлений при решении основной задачи фотоэнергетики – снижения стоимости фотоэлектрической энергии – является разработка экономически эффективной технологии формирования токособирающей системы [1]. В настоящее время

в фотовольтаике активно развиваются новые подходы к формированию токосъемных контактов к солнечным элементам (СЭ) с верхним слоем из прозрачных проводящих оксидов (ППО), с использованием экономичных низкотемпературных процессов с сокращением

ЧЕБОТАРЕВА Алла Борисовна – к.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: A.Chebotareva@mics.msu.ru

КОСТ Татьяна Николаевна – к.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: tkost@mics.msu.ru

ЛАЧИНОВ Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: Lachinov_a@mail.ru

САЛАЗКИН Сергей Николаевич – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: snsal@ineos.ac.ru

ШАПОШНИКОВА Вера Владимировна – д.х.н., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, e-mail: vsh@ineos.ac.ru

использования серебра [2]. Так, актуально использование многопроволочной металлизации, когда вместо стандартных контактных полосок, полученных методом трафаретной печати дорогостоящих низкотемпературных серебряносодержащих паст [3], формируется токособирающая гребенка из множества луженых медных проволок, которые приклеиваются непосредственно к поверхности ППО с помощью токопроводящих полимерных материалов [4]. Для создания такого контакта могут быть использованы полимерные материалы с металлической проводимостью и хорошей адгезией к поверхности ППО и металла. Перспективным вариантом является подход, связанный с использованием уникальных термопластичных несопряженных полимерных материалов – кардовых сополимеров полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК), содержащих кардовые группы (фталидные или флуореновые), отвечающие за возникновение электропроводности при внешних воздействиях [5].

Важным параметром токособирающей системы СЭ является удельное сопротивление контактов (ρ_c), которое вносит вклад в последовательное сопротивление СЭ и, соответственно, влияет на его эффективность. Так в высокоэффективных СЭ удельное сопротивление контакта должно быть менее 1.2 мОм см^2 [6]. Ранее были исследованы сополимеры со-ПАЭК с кардовыми фталидными группами, в качестве адгезивов для прикрепления металлической контактной сетки к ППО и формирования электрического контакта с низким удельным сопротивлением (ρ_c менее 1 мОм см^2) в кремниевых СЭ [4, 7]. Данные со-ПАЭК переключаются из ди-

электрического в анизотропное высокопроводящее состояние в ходе низкотемпературной ламинации при небольшом избыточном давлении.

В данной работе исследуются термомеханические и электрические свойства ряда термопластичных со-ПАЭК, содержащих флуореновые группы в основной цепи макромолекулы, для применения в контактной системе солнечного элемента с наиболее распространенным ППО – ИТО (оксидом индия легированного оловом, Indium Tin Oxide), и многопроволочной контактной сеткой. Структурная формула со-ПАЭК, синтезированных и исследуемых в работе, приведена на рис. 1, а. Целью исследования является анализ влияния содержания флуореновых групп в макромолекуле со-ПАЭК на термомеханические свойства (температура стеклования, температура максимальной деформации) и на удельное сопротивление ρ_c контакта проволока/сополимер/ИТО (схема контакта представлена на рис. 1, б). Исследуется зависимость ρ_c от удельного сопротивления ИТО и от типа контактирующего металла на поверхности проволоки: сплав индий:олово (In:Sn) или олово (Sn). Необходимо отметить, что ранее исследования ρ_c проводились только для проволоки, покрытой низкотемпературным припоем In:Sn. Также впервые изучается температурная зависимость удельного сопротивления контакта проволока/со-ПАЭК/ИТО. С целью оценки толщины слоя со-ПАЭК между проволокой и ИТО после формирования контакта проведены исследования образцов с помощью электронной микроскопии.

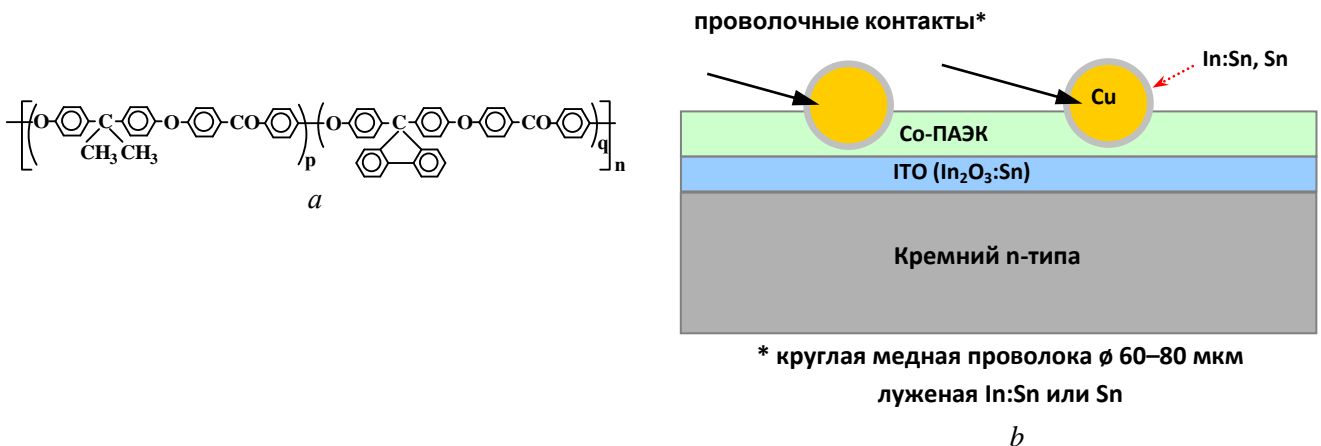


Рис. 1: а – структурная формула со-ПАЭК, где $p/q = 0.95/0.05; 0.90/0.10; 0.85/0.15; 0.80/0.20; 0.75/0.25$; б – схематическая структура тестового образца для изучения контактной системы металлическая проволока/со-ПАЭК/ИТО

Материалы и методы. Синтезированы полимеры со-ПАЭК с различным соотношением изопропилиденовых и флуореновых групп ($p:q$) (см. формулу на рис. 1, а). Концентрация флуореновых групп, q , составила 5, 10, 15, 20 и 25% мол. Далее эти полимеры будут упоминаться как F1, F2, F3, F4 и F5, соответственно.

Синтез статистических со-ПАЭК осуществляли поликонденсацией по механизму реакции нуклеофильного замещения активированного арилдигалогенида взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона с дикалиевыми фенолятами смеси бисфенола А и фенолфлуорена аналогично получению гомополимеров, описанному в работе [8]. Методика синтеза со-ПАЭК подробно описана в работе [9]. Синтезированные со-ПАЭК хорошо растворялись в широком круге растворителей (хлороформ, циклогексанон, трикрезол и другие); при формовании из раствора сополимеры образуют прозрачные прочные пленки (прочность при разрыве 77–87 МПа). Приведенную вязкость η_{red} определяли в хлороформе при 25°C и концентрации полимера 0.5 г в 100 мл растворителя на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0.6 мм. Все синтезированные полимеры обладали близкой молекулярной массой, приведенной вязкостью 0.37–0.39 дл/г, хорошо растворялись в широком круге растворителей (хлороформ, циклогексанон, трикрезол и др.); при формовании из раствора полимеры образуют прозрачные прочные пленки (прочность при разрыве 77–87 МПа). Пленки полимеров толщиной 20 ± 5 мкм изготавливались из раствора в хлороформе методом полива и последующего высушивания при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч, затем при 160°C в течение 25 ч. Толщину пленки определяли методом взвешивания, контроль однородности проводился с помощью цифрового микрометра.

С целью определения оптимальной температуры формирования контактной системы был проведен анализ термомеханических свойств полимеров. Термомеханические кривые измерялись на анализаторе TA Instruments TMA Q400 под нагрузкой 0.1 МПа со скоростью 1.5°C/мин в режиме сжатия. Исследуемый образец представлял собой прессованный полимер толщиной около 300 мкм. Из термомеханических зависимостей деформации полимеров определяли температуру начала размягчения (стеклования) T_g полимеров, а также температу-

ру, при которой деформация образца полимера достигает 100%, T_d .

Слои ИТО толщиной 85–120 нм были сформированы на поверхности высокоомного (18 Ом см) полированного кремния n-типа методом ультразвукового спрей-пиролиза. Схема установки была описана ранее [10]. Для синтеза слоев ИТО в качестве газа-носителя использовали Ag или O₂. Слои ИТО осаждали из пленкообразующего раствора 0.1M InCl₃ + 0.003M SnCl₄ + 7M H₂O в метаноле при температуре 375–400°C [11]. Слоевые сопротивления слоев ППО, R_{sh} , измеряли четырехзондовым методом с помощью установки Jandel Engineering RM 3000. Толщину слоев ППО, d , определяли на эллипсометре Sentech SE800. Удельное сопротивление ρ пленок ППО определяли как $\rho = R_{sh} \times d$. Удельное сопротивление ρ варьировалось в диапазоне 0.2–1.1 мОм см в зависимости от условий осаждения пленок.

Для изучения ρ_c контактов проволока/со-ПАЭК/ИТО методом TLM [12], изготовлены тестовые образцы со структурой проволока/со-ПАЭК/ИТО/(n-Si). Отметим, что выбор типа кремния (n-Si), используемого в качестве подложки, не случаен. При проведении TLM измерений необходимо предотвратить затекание тока из слоя ИТО в кремний, поэтому контакт ИТО/Si должен быть выпрямляющим, с диодной вольт-амперной характеристикой. Как было показано нами ранее, такой контакт реализуется при осаждении ИТО методом спрей-пиролиза именно на n-Si [13]. Для изготовления тестовых структур использовались проволоки двух типов: круглые медные проволоки диаметром 60 мкм, покрытые низкотемпературным припоем In:Sn=48%:52% с температурой плавления ~117°C, или медные проволоки диаметром 80 мкм с гальванически осажденным слоем Sn. Эти проволоки прикреплялись к поверхности ИТО, предварительно покрытой пленкой со-ПАЭК толщиной 20 мкм, методом низкотемпературного ламинирования при избыточном давлении 1 Атм и температуре выше T_d на ~10°C, которую определяли для каждого образца со-ПАЭК из TMA зависимостей. Величину ρ_c определяли согласно процедуре, описанной в работе [14]. Измеренные величины ρ_c усредняли по шести проволокам. Вольт-амперные характеристики были измерены на источнике-измерителе Keithley 2602A. Для измерения температурной зависимости ρ_c тестовые структуры помещали на термостатируемый столик, обес-

печивающий изменение температуры в диапазоне 0–90°C.

Результаты и обсуждение. Рассмотрим влияние соотношения групп в сополимерах со-ПАЭК на их термомеханические свойства. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания флуореновых групп в основной цепи сополимера растет температура T_g , от 162 до 185°C, а также T_d , от 203 до 223°C. Таким образом, температура стеклования всех синтезированных полимеров превышает 160°C. Этот результат важен, поскольку в этом случае электрические параметры контакта проволока/со-ПАЭК/ИТО не будут деградировать при последующей инкапсуляции СЭ в модуль, которую проводят, как правило, при температуре около 140°C. Кроме того, заметим, что у полимеров F1 и F2 температура 100%-й деформации, которая определяет температуру формовки контакта проволока/со-ПАЭК/ИТО, ниже 210°C, из чего следует, что эти полимеры могут быть использованы для прикрепления проволочных контактов к СЭ, содержащих слои аморфного кремния.

В табл. 1 представлены данные об удельном контактном сопротивлении ρ_C для полимеров F1-F5 в системе проволока/со-ПАЭК/ИТО. Следует отметить, что, как будет показано далее, удельное сопротивление контакта зависит от удельного сопротивления пленки ИТО, поэтому следует указать, что величины ρ_C , приведенные в табл. 1 получены для слоев ИТО с удельным сопротивлением $\rho \sim 0.4$ мОм·см. Удельное сопротивление контакта ρ_C для проволоки с припоем (In:Sn) варьируется в диапа-

зоне 0.56–0.83 мОм см², для луженой оловом – 0.84–1.43 мОм см², причем наименьшее ρ_C 0.56±0.18 мОм·см² в обоих случаях показал со-ПАЭК F1. Заметим, что значения ρ_C , полученные для контакта с проволокой, покрытой In:Sn существенно ниже, чем для проволоки покрытой Sn. Причина этого может быть связана с наличием фазового перехода металлов сплава с температурой плавления 117°C при формировании контакта с полимером при температурах выше 210°C, чего не происходит в случае с чистым Sn. Также вероятно формирование контакта большей площади в случае с низкотемпературным припоем.

Исследовано ρ_C контактов проволока/F1/ИТО в зависимости от удельного сопротивления ρ ИТО, выращенного методом ультразвукового спрей-пиролиза на кремниевых подложках в различных условиях. На рис. 2 представлены зависимости ρ_C от ρ ИТО для различных контактных систем с со-ПАЭК F1 – как с проволокой, покрытой In:Sn (ИТО/F1/In:Sn), так и с проволокой, покрытой Sn (ИТО/F1/Sn). Также для сравнения приведена ранее полученная зависимость ρ_C от ρ для прямого контакта проволоки с In:Sn припоем с ИТО (ИТО/ In:Sn). Как видно из рис. 2, для всех трех контактных систем прослеживается определенная тенденция: чем больше ρ , тем больше ρ_C , причем, в двойных логарифмических координатах график $\rho_C(\rho)$ для каждой группы имеет линейный вид, т.е. зависимость $\rho_C(\rho)$ может быть аппроксимирована степенной линией тренда:

$$\rho_C = A\rho^P. \quad (1)$$

Т а б л и ц а 1

Свойства синтезированных полимеров: приведенная вязкость (η_{red}), температура начала размягчения (стеклования) (T_g), температура максимальной (100%) деформации (T_d), удельное сопротивление контакта луженая медная проволока /со-ПАЭК/ИТО (ρ_C) (для удельного сопротивления ИТО $\rho \sim 0.4$ мОм·см). Указан тип припоя (In:Sn 48:52) или (Sn 100%). Для каждого полимера значения ρ_C усреднялись по 6 проволокам

Параметры	Со-ПАЭК				
	F1	F2	F3	F4	F5
q (% мол.)	5	10	15	20	25
η_{red} (дл/г)	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.39 ± 0.01
T_g (°C)	162.4	166.6	172.9	181.5	184.6
T_d (°C)	202.7	207.8	213.2	219.8	222.5
ρ_C (мОм см ²) (In:Sn)	0.56±0.18	0.78±0.17	0.85±0.26	0.64±0.23	0.83±0.17
ρ_C (мОм см ²) (Sn)	0.84±0.21	0.95±0.22	1.50±0.35	1.23±0.28	1.42±0.31

В табл. 2 приведены параметры линий тренда для каждой контактной системы. Заметим, что зависимости имеют практически одинаковую величину p , а коэффициенты A растут в ряду (ITO/ In:Sn), (ITO/F1/In:Sn), (ITO/F1/Sn). То есть характер зависимости $\rho_c(\rho)$ для контактных систем с полимером не отличается от характера зависимости контактной системы ITO/металл.

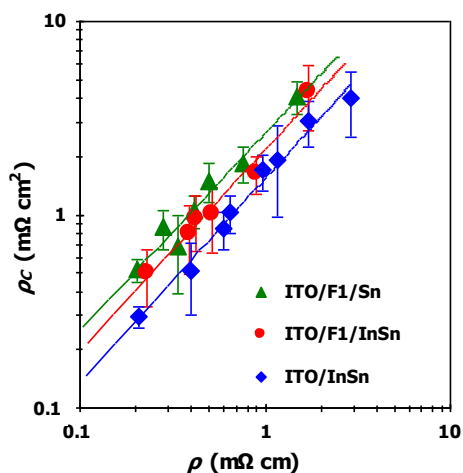


Рис. 2. Зависимость удельного контактного сопротивления ρ_c от удельного сопротивления ITO для различных контактных систем (со-ПАЭК F1 $q=5\%$ мол.): ITO/F1/In:Sn/Cu 60 мкм, ITO/F1/Sn/Cu 80 мкм, ITO/In:Sn/ Cu 60 мкм (без полимера)

Т а б л и ц а 2

Параметры степенной линии тренда для исследованных контактных систем; R^2 – величина достоверности аппроксимации (ρ_c в мОм см², ρ в мОм см)

Тип контакта	A	p	R^2
ITO/F1/Sn	2.64	1.02	0.96
ITO/F1/In:Sn	2.17	1.04	0.98
ITO/ In:Sn [14]	1.54	1.06	0.98

Необходимо отметить, что величины ρ_c для контактов ITO/F1/In:Sn сопоставимы по порядку с ρ_c , которые были получены для контактов ITO/In:Sn при том же удельном сопротивлении ITO. Этот факт может говорить лишь о небольшом изменении потенциального барьера между электродами (проволокой и ППО) после введения пленки со-ПАЭК. Согласно работе [15], инжекция заряда в полимер должна происходить на виртуальные электронные состояния, расположенные внутри запрещенной зоны вблизи инжектирующего уровня металла. На-

личие таких состояний является следствием специфического взаимодействия отдельных молекулярных фрагментов полимера с электронами объемного заряда, инжектированными из электрода. Этот механизм подразумевает такое взаимодействие с избыточным зарядом, при котором происходит перераспределение электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости, приводящее к появлению электронных состояний внутри запрещенной зоны [16, 17]. При высокой плотности таких электронных состояний в результате перекрытия волновых функций вблизи уровня Ферми полимера формируется зона, ответственная за транспорт носителей заряда. Инжекция из электродов будет происходить именно в эту зону, что и объясняет небольшую величину потенциального барьера в структуре металл/со-ПАЭК/ITO.

График температурной зависимости удельного сопротивления контакта ITO/F1/Sn в интервале температур 5–85°C представлен на рис. 3. Зависимость $\rho_c(T)$ носит линейный характер, что типично для металлических контактов.

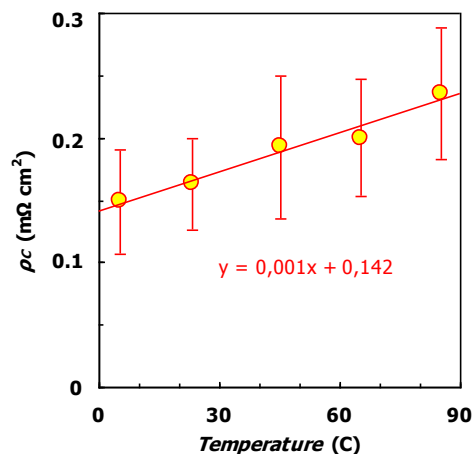


Рис. 3. Зависимость удельного контактного сопротивления в системе ITO/F1/Sn/Cu (150 мкм) от температуры. Измерения выполнены для ITO с $\rho=0.2$ мОм см

С целью оценки толщины слоя со-ПАЭК между проволокой и ITO после формирования контакта проведены исследования образцов с помощью электронной микроскопии. Снимки поперечного среза образцов Si/ITO/F1/Sn/Cu и Si/ITO/F1/In:Sn/Cu представлены на рис. 4. По результатам микроскопических исследований области контакта определена характерная минимальная толщина слоя со-ПАЭК между проволокой и ITO после формирования контакта, которая находится в пределах 0.5–2.4 мкм.

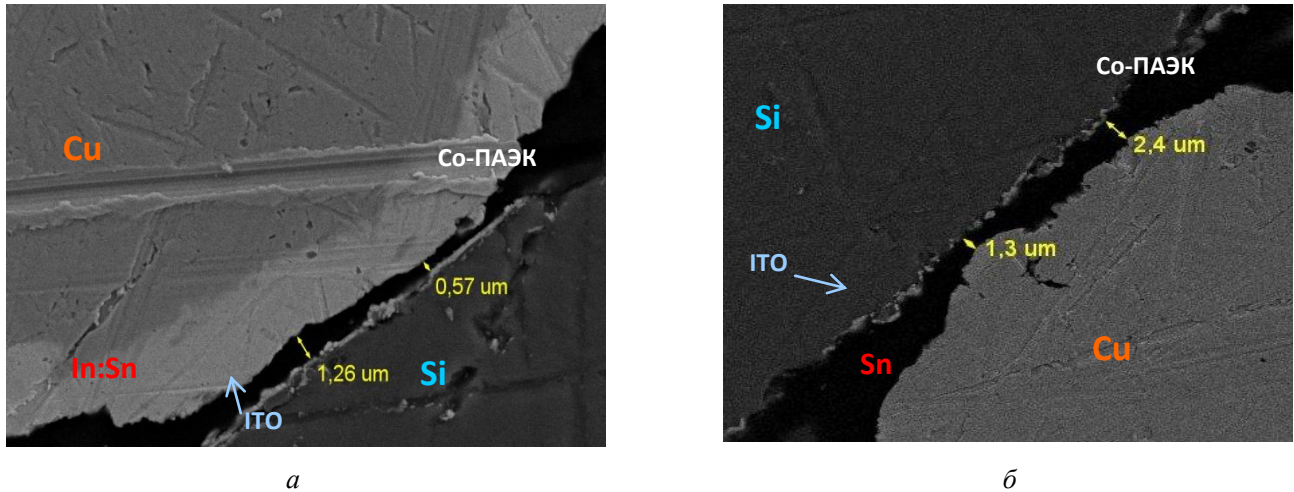


Рис. 4. Снимки срезов образцов Si/ITO/F1/In:Sn/Cu (a) и Si/ITO/F1/Sn/Cu (b) сделанные на электронном микроскопе Quattro S (Thermo Fisher Scientific Inc.)

Выводы. Таким образом, выявлено влияние химического состава термопластичных сополимеров полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК), содержащих флуореновые группы в основной цепи макромолекулы, на их термомеханические и электрические свойства. Выявлено, что с ростом концентрации флуореновых групп температура стеклования увеличивается от 162 до 185°C, а температура максимальной деформации – от 203 до 223°C. Определены удельные контактные сопротивления ρ_c в системе металлическая проволока/со-ПАЭК/ITO, в зависимости от содержания флуореновых групп в сополимере, для круглой медной проволоки, покрытой припоем индий:олово (In:Sn), а также для проволоки, луженой оловом (Sn). Удельное сопротивление контакта для проволоки с припоем (In:Sn) варьируется в диапазоне 0.56–0.83 мОм см², для луженой оловом – 0.84–1.43 мОм см², причем наименьшее ρ_c в обоих случаях показал со-ПАЭК с $q = 5\%$ мол. Величины ρ_c для всех со-ПАЭК лежат в допустимых пределах для применения в СЭ (менее 1.2 мОм см²) для всех со-ПАЭК для контактной системы с проволокой, покрытой In:Sn, и для со-ПАЭК F1 и F2 для контактной системы с проволокой, покрытой Sn. Исследовано ρ_c контактов проволока/со-ПАЭК/ITO в зависимости от удельного сопротивления ITO и типа металла на поверхности проволоки. Изучена температурная зависимость удельного сопротивления контакта проволока/со-ПАЭК/ITO в интервале температур 5–85°C, сделан вывод о металлическом типе зависимости.

Микроскопические исследования области контакта позволили увидеть присутствие слоя

со-ПАЭК между проволокой и ITO после формирования контакта и оценить его толщину.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00535), <https://rscf.ru/project/22-19-00535/>

Литература

1. Louwen A., Sark W., Schropp R., Faaij A. A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 147. P. 295–314.
2. Descoeurdes A., Allebé C., Badel N., Barraud L., Champlaud J., Christmann G., Debrot F., Faes A., Geissbühler J., Horzel J., Lachowicz A., Levrat J., Nicolas S., Nicolay M. de S., Senaud L., Ballif C., Despeisse M. Low-temperature processes for passivation and metallization of high efficiency crystalline silicon solar cells // Solar Energy. 2018. V. 175. P. 54–59.
3. Geissbühler J., Faes A., Lachowicz A., Ballif C., Despeisse M. Metallization techniques and interconnection schemes for high-efficiency silicon heterojunction photovoltaics // Photovoltaics Int. 2017. V. 37. P. 61–69.
4. Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Transparent conductive polymers for laminated multi-wire metallization of bifacial concentrator crystalline silicon solar cells with TCO layers // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 165. P. 1–8.
5. Шапошникова В.В., Ткаченко А.С., Звукова Н.Д., Перегудов А.С., Клеменкова З.С., Пономарев А.Ф., Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов в полиариленэфиркетонах без использования фталидсодержащих фрагментов в полимерных цепях // Известия академии наук, серия химическая. 2016. № 2. 502 с.

6. Yang X., Weber K., Hameiri Z., De Wolf S. Industrially feasible, dopant-free, carrier-selective contacts for high-efficiency silicon solar cells // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2017. V. 25. P. 896–904.

7. Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Bifacial silicon heterojunction 324 solar cells with advanced Ag-free multi-wire metallization attached to ITO layers using new transparent conductive PAEK copolymers // *Solar Energy*. 2019. V. 193. P. 828–836.

8. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Sergeev V.A., Blagodatskikh I.V., Dubrovina L.V., Sakunts A.A., Pavlova S.-S.A. General features of the reaction of 4,4'-difluorobenzophenone with potassium diphenoxide of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane // *Russ. Chem. Bull.* 1996. V. 45. P. 2397–2401. DOI:10.1007/BF01435391.

9. Ponomarev A.F., Moshelev A.V., Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Kornilov V.M. New possibilities for efficient effect of charge transport in phthalide-containing poly(arylene ether ketones) // *Polym. Sci. Ser. C*. 2009. V. 51. P. 46–50.

10. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. ITO/SiOx/n-Si heterojunction solar cell with bifacial 16.6%/14.6% front/rear efficiency produced by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of conditions of SiOx growth by wet-chemical oxidation // *Solar Energy*. 2020. V. 204. P. 395–405. DOI:10.1016/j.solener.2020.04.076

11. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. Effect of the tin content on the composition and optical and electrical properties of ITO films deposited onto silicon and glass by ultrasonic spray pyrolysis // *Semiconductors*. 2012. V. 46. P. 962–968.

12. Reeves G.K., Harrison H.B. Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements // *IEEE Electron Device Lett.* 1982. V. 3. P. 111–113.

13. Untila G.G., Kost T. N., Chebotareva A.B., Kireeva E.D. Contact resistance of indium tin oxide and fluorine-doped indium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis to diffusion layers in silicon solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2015. V. 137. P. 26–33.

14. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. Multi-wire metallization for solar cells: contact resistivity of the interface between the wires and In₂O₃:Sn, In₂O₃:F, and ZnO:Al layers // *Sol. Energy*. 2017. V. 142. P. 330–339.

15. Duke C.B., Fabish T.J. Charge-induced relaxation in polymers // *Phys. Rev. Lett.* 1976. V. 37. P. 1075–1078.

16. Brazovskii S.A., Kirova N.N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers // *JETP Lett.* 1981. V. 33. P. 4–8.

17. Lachinov A.N., Zhdanov E.R., Rakhmееv R.G., Salikhov R.B., Antipin V.A. Modulation of optical absorption in poly(diphenylenephthalide) films near the switching threshold // *Phys. Solid State*. 2010. V. 52. P. 195–200.

POLYARYLENE ETHER KETONES AS A CONDUCTOR IN THE SOLAR CELL CURRENT COLLECTION SYSTEM

© A.B. Chebotareva¹, T.N. Kost¹, A.N. Lachinov^{2,3,1}, S.N. Salazkin^{4,1}, V.V. Shaposhnikova^{4,1}

¹Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation

²Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

³Akmullah Bashkir State Pedagogical University
3a, ulitsa Oktyabrskoy Revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

⁴A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
28, Vavilova St., bld. 1, 119334, Moscow, Russian Federation

The paper investigates the thermomechanical and electrical properties of a number of thermoplastic copolymers poly(arylene ether ketones) (co-PAEK) containing fluorene groups in the main chain of the macromolecule. Co-PAEKs are being studied for the purpose of their use in the contact system of a solar cell with a transparent

conductive oxide (TCO) electrode and a multiwire contact grid. Polymer films are used as conductive adhesives to form an electrical contact between metal wire and TCO. The formation of an electrically conductive contact occurs during lamination at an excess pressure of 1 atm and a temperature of maximum deformation of co-PAEK, while the copolymer switches from the initial dielectric to a stable highly conductive state. Co-PAEKs with the content of fluorene groups (q) 5, 10, 15, 20 and 25 mol.% are synthesized, having the same molecular weight and the reduced viscosity of ~ 0.38 dl/g. To select the optimal contact system formation temperature for each co-PAEK, the glass transition temperature (T_g) and the peak strain temperature (T_d) were determined from thermo mechanical curves. It was found that with increasing q , the temperature T_g increases from 162 to 185°C, and T_d from 203 to 223°C. The specific contact resistances (ρ_C) in the metal wire/co-PAEK/TCO (ITO – In₂O₃:Sn) system were determined for a round copper wire coated with indium:tin (In:Sn) solder, as well as for tin-plated wire, depending on the content of fluorene groups in the copolymer. The specific contact resistance ρ_C for wire with (In:Sn) solder varies in the range of 0.56–0.83 m Ω cm², for tin-plated wire – 0.84–1.43 m Ω cm², and co-PAEK with $q = 5$ mol % showed the lowest ρ_C in both cases. The ρ_C of wire/co-PAEK/ITO contacts has been studied as a function of the resistivity of ITO grown by ultrasonic spray pyrolysis on silicon substrates. The temperature dependence of the resistivity of the wire/co-PAEK/ITO contact was studied in the temperature range of 5–85°C, and a conclusion was made about the metallic type of dependence.

According to the results of microscopic studies of the contact area, the typical minimum co-PAEK layer thickness between the wire and ITO after the formation of the contact was determined, which is in the range of 0.5–2.4 μ m.

Keywords: transparent conductive oxide, conductive polymer, multiwire metallization, thermomechanics, specific contact resistance.