

07.1;07.2;13.1

Особенности транспорта носителей заряда в структуре полупроводник—полимер—металл

© А.Н. Лачинов^{1,2}, Д.Д. Карамов^{1,2}, А.Ф. Галиев^{1,2}, С.Н. Салазкин^{1,3}, В.В. Шапошникова^{1,3}, Т.Н. Кост¹, А.Б. Чеботарева¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: AChebotareva@mics.msu.su

Поступило в Редакцию 10 октября 2022 г.

В окончательной редакции 26 октября 2022 г.

Принято к публикации 27 октября 2022 г.

Впервые изучен механизм транспорта носителей заряда в структуре оксид индия, легированный оловом (ИТО)/полимер/медь, где использовались тонкие пленки полимера полиариленаэфиркетона, обладающего свойствами электронного переключения из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Изучаемая система может рассматриваться как модель токособирающего контакта в солнечном элементе с верхним слоем ИТО.

Ключевые слова: прозрачный проводящий оксид, электропроводящий полимер, контактная система, энергия активации, туннелирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54052.19388

В настоящее время в фотовольтаике активно развиваются новые подходы к формированию токосъемных контактов к солнечным элементам с верхним слоем из прозрачных проводящих оксидов (ППО) с применением экономичных низкотемпературных процессов с сокращением использования серебра [1]. Одним из перспективных вариантов создания такого контакта является подход, связанный с использованием уникальных термопластичных полимерных материалов — кардовых полиариленаэфиркетонов (ПАЭК), содержащих боковые флуореновые группы. ПАЭК применяются в качестве адгезивов для прикрепления металлической контактной сетки к ППО и формирования электрического контакта с низким удельным сопротивлением (менее $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) [2]. Данные полимеры спонтанно переключаются из диэлектрического в высокопроводящее состояние в ходе низкотемпературной ламинации (менее 220°C) при небольшом избыточном давлении (до 1 atm). Однако недостатком контактной системы ППО/ПАЭК/металл является увеличение удельного контактного сопротивления со временем. В первую очередь для понимания причин подобной деградации и разработки в дальнейшем стабильного электрического контакта необходимо изучить механизмы транспорта носителей зарядов в системе ППО/ПАЭК/металл.

Целью настоящей работы является изучение механизмов транспорта носителей зарядов в системе ППО/ПАЭК/металл, где в качестве ППО использовался оксид индия, легированный оловом (ИТО), а в качестве металла — медь. ИТО является наиболее распространенным материалом верхнего электрода в солнечных элементах. Диапазон толщин полимерных пленок

(до $2 \mu\text{m}$) соответствовал расстояниям между металлическими проволочными контактами и поверхностью солнечного элемента после ламинации.

Образец представлял собой многослойную структуру типа Si/ИТО/ПАЭК/Cu (рис. 1, b). Слой ИТО толщиной около 100 nm с удельным сопротивлением $0.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ был сформирован на поверхности полированного кремния методом ультразвукового спрей-пиролиза [3]. Структура Si/ИТО имитировала поверхность солнечного элемента.

Синтез статистического сополимерного ПАЭК осуществлялся путем поликонденсации по механизму реакции нуклеофильного замещения активированного арилдигалогенида при взаимодействии 4,4'-дифторбензофенона с дикалиевыми фенолятами смеси бисфенола А (90 mol.%) и фенолфлуорена (10 mol.%) аналогично получению гомополимеров, описанному в работе [4]. Методика синтеза ПАЭК подробно описана в работе [5]. Синтезированный ПАЭК хорошо растворялся в широком круге растворителей (хлороформ, циклогексанон, трикрезол и др.); при формовании из раствора полимер образует прозрачные прочные пленки (прочность при разрыве 77–87 МПа). Температура стеклования полимера 164°C . Структурная формула ПАЭК представлена на рис. 1, a.

Полимерная пленка наносилась на поверхность слоя ИТО методом спин-коутинга из раствора полимера в циклогексаноне при 1500 rpm в течение 1 min. Толщина полимерных пленок задавалась путем изменения концентрации растворов в пределах от 1.25 до 15 wt.%.

После нанесения полимерной пленки образец подвергался двухэтапной сушке: 60 min при нормальных

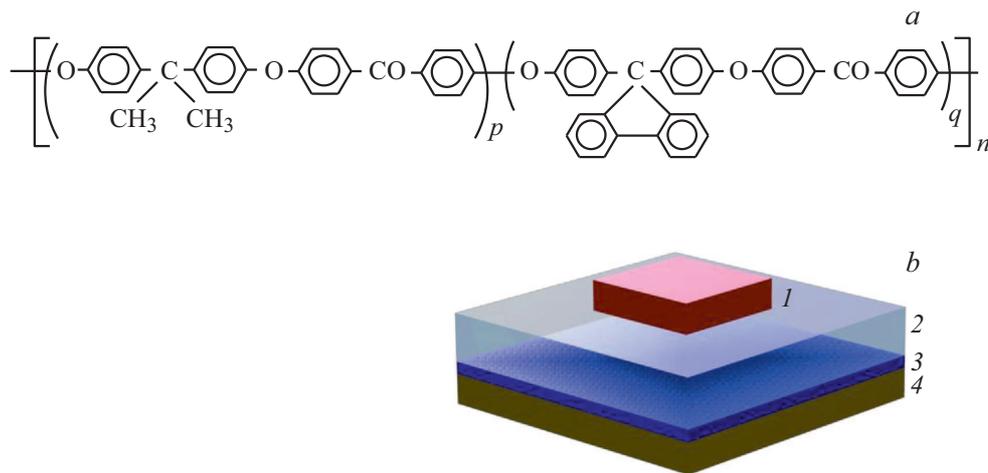


Рис. 1. *a* — структурная формула ПАЭК, $p/q = 0.90/0.10$; *b* — схематическая структура образца: 1 — Cu, 2 — ПАЭК, 3 — ИТО, 4 — Si.

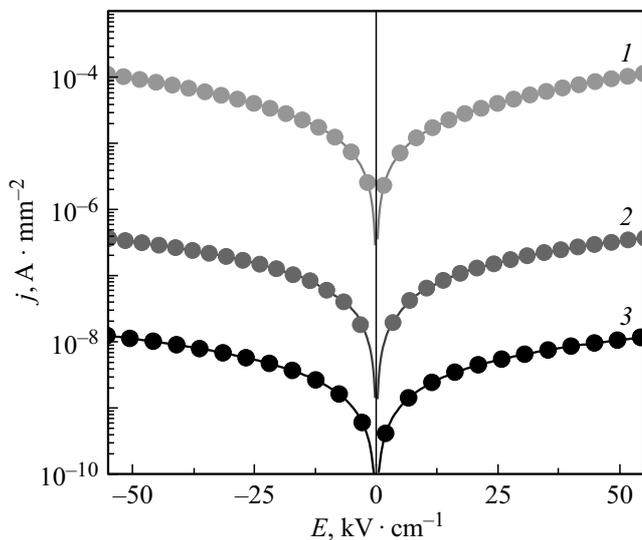


Рис. 2. ВАХ структур ИТО/ПАЭК/Cu, измеренные при комнатной температуре, для различных толщин ПАЭК: 1 — 50 nm, 2 — 850 nm, 3 — 2.1 μm.

условиях, затем 60 min при температуре 150°C. Медный электрод размером 6 × 6 mm с толщиной 2 μm наносился методом термодиффузионного осаждения в вакууме.

Анализ морфологии поверхности и измерение толщины полимерных пленок проводились методом атомно-силовой микроскопии. Толщины варьировались в диапазоне от 50 nm до 2.1 μm в зависимости от концентрации раствора. С увеличением толщины полимерной пленки среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q уменьшалась от 1.4 до 1.0 nm. Учитывая зернистый характер слоя ИТО ($R_q \sim 5.0$ nm), можно утверждать, что в процессе изготовления пленок полимер заполняет все неровности поверхности подложки. Полученные оценки свидетельствуют о малой степени шероховатости

полимерных пленок и их высоких пленкообразующих свойствах.

Электропроводность экспериментальной структуры изучалась путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структуры ИТО/ПАЭК/Cu с помощью источника-измерителя B2902A на зондовой станции MPT ETS50 в температурном интервале 25–125°C. Для измерения ВАХ формировались контакты к ИТО и Cu с использованием индия для мягкого прижима. Температурный интервал был выбран с учетом условий эксплуатации солнечных элементов.

Измеренные ВАХ демонстрировали близкую к линейной зависимость для разных толщин полимерных пленок при двух полярностях приложенного напряжения, при этом величина приложенного электрического поля изменялась в пределах ± 60 kV/cm. Исключение составляет пленка толщиной 50 nm, образец с которой продемонстрировал ВАХ, имеющую участок с незначительной нелинейностью. При этом для всех образцов характерен симметричный вид ВАХ (рис. 2). При уменьшении толщины от 2.1 μm до 50 nm происходит значительное уменьшение удельного сопротивления полимерной пленки (в 10^4 раз).

В работе была оценена применимость нескольких моделей транспорта носителей заряда в структуре полупроводник/полимер/металл, в частности модели Френкеля–Пула [6], термоэлектронной эмиссии Фаулера–Нордгейма [7], надбарьерной эмиссии Шоттки [6], инжекции, ограниченной объемным зарядом [8]. Последняя часто используется в структурах металл/полимер/металл. Проведенный анализ показал, что в данном случае наиболее вероятно инжекция, ограниченная объемным зарядом. Если рассматривать инжекционный механизм, то отсутствие сверхлинейного участка может означать, что либо мы работаем в области транспорта собственных носителей заряда в

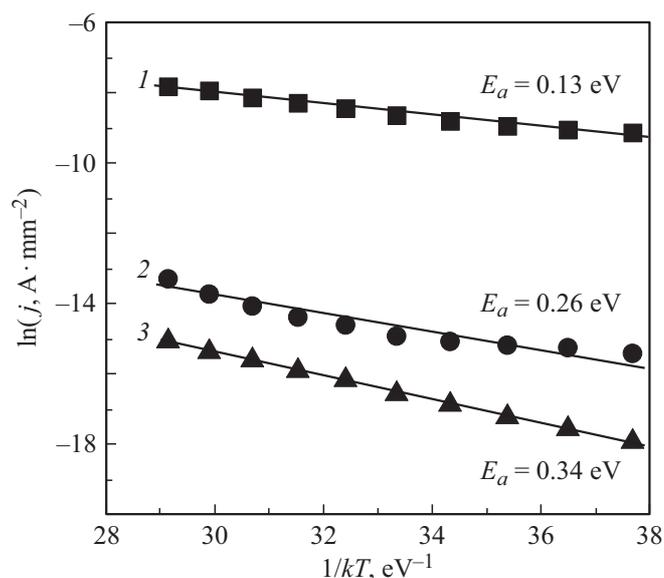


Рис. 3. Температурные зависимости тока, протекающего в структуре ПТО/ПАЭК/Си, в координатах Аррениуса для различных толщин ПАЭК: 1 — 50 nm, 2 — 850 nm, 3 — 2.1 μm . Величина приложенного электрического поля $E = 10 \text{ kV/cm}$.

заданном интервале напряжений, либо этот формализм не подходит для конкретного применения.

Перестроение температурных зависимостей тока в координатах Аррениуса (рис. 3) позволило оценить энергию активации электронных состояний, по которым происходит перенос носителей заряда. Уменьшение толщины полимерных пленок приводит к уменьшению энергии активации от 0.34 до 0.13 eV, что и проявляется в уменьшении сопротивления полимерных пленок.

Симметрия вольт-амперных характеристик означает, что относительные положения инжекционных уровней ПТО и Си близки по энергии. Это вполне допустимо, так как ПТО отличает широкий спектр электронных состояний в запрещенной зоне, в том числе и вблизи середины щели [9,10].

Таким образом, установлено, что в структуре ПТО/ПАЭК/Си транспорт носителей заряда обусловлен туннелированием в области электронных состояний в полимерной пленке. Энергия активации этих состояний уменьшается по мере уменьшения толщины полимерных пленок. С учетом того, что в таких структурах транспорт происходит по электронным состояниям вблизи середины запрещенной зоны, симметрия ВАХ по напряжению становится возможной из-за наличия соответствующих по энергиям электронных состояний в запрещенной зоне ПТО.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Descoeurdes, C. Allebé, N. Badel, L. Barraud, J. Champlaud, G. Christmann, F. Debrot, A. Faes, J. Geissbühler, J. Horzel, A. Lachowicz, J. Levrat, S.M. de Nicolas, S. Nicolay, B. Paviet-Salomon, L.-L. Senaud, C. Ballif, M. Despeisse, *Solar Energy*, **175**, 54 (2018) DOI: 10.1016/j.solener.2018.01.074
- [2] А.Б. Чеботарева, Т.Н. Кост, А.С. Степанов, С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **71** (2), 368 (2022). [A.B. Chebotareva, T.N. Kost, A.S. Stepanov, S.N. Salazkin, V.V. Shaposhnikova, *Russ. Chem. Bull.*, **71** (2), 368 (2022). DOI: 10.1007/s11172-022-3421-6].
- [3] G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, *Solar Energy*, **204**, 395 (2020). DOI: 10.1016/j.solener.2020.04.076
- [4] В.В. Шапошникова, С.Н. Салазкин, В.А. Сергеев, И.В. Благодатских, Л.В. Дубровина, А.А. Сакунт, С.-С.А. Павлова, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 10, 2526 (1996). [V.V. Shaposhnikova, S.N. Salazkin, V.A. Sergeev, I.V. Blagodatskikh, L.V. Dubrovina, A.A. Sakunts, S.-S.A. Pavlova, *Russ. Chem. Bull.*, **45** (10), 2397 (1996). DOI: 10.1007/BF01435391].
- [5] A.F. Ponomarev, A.V. Moshelev, V.Kh. Il'yasov, A.N. Lachinov, S.N. Salazkin, V.V. Shaposhnikova, D.S. Sharapov, V.M. Kornilov, *Polym. Sci. C*, **51**, 46 (2009). DOI: 10.1134/S1811238209010081
- [6] S.H. Deshmukh, D.K. Burghate, V.P. Akhare, V.S. Deogaonkar, P.T. Deshmukh, M.S. Deshmukh, *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 51 (2007). DOI: 10.1007/s12034-007-0009-6
- [7] В.В. Плотников, А.В. Дроздовский, Г.А. Шишмакова, *Соврем. проблемы науки и образования*, № 5, 148 (2013).
- [8] А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мазин, *Прикл. физика*, № 5, 81 (2021). DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-81-87
- [9] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, M. Wang, *J. Appl. Phys.*, **86** (3), 1688 (1999). DOI: 10.1063/1.370948
- [10] Z. Huang, Y. Mao, G. Lin, Y. Wang, C. Li, S. Chen, W. Huang, *J. Xu, Mater. Sci. Eng. B*, **224**, 103 (2017). DOI: 10.1016/j.mseb.2017.07.01