

导电纳米锡锑氧化物在低温银包铜浆料中的应用与机理分析*

张先阳¹⁾²⁾ 莫丽玢^{1)†} 李鹤然¹⁾²⁾ 刁宏伟¹⁾
王文静²⁾³⁾ 周春兰¹⁾²⁾ 赵雷^{1)2)‡}

1) (中国科学院电工研究所, 高密度电磁动力与系统全国重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 101408)

3) (安徽华晟新能源科技股份有限公司, 宣城 242000)

(2025 年 12 月 30 日收到; 2026 年 1 月 15 日收到修改稿)

目前, 低温银包铜浆料已成为通过丝网印刷制备晶硅异质结 (silicon heterojunction, SHJ) 太阳能电池与各类叠层太阳能电池的金属电极的关键材料, 但与纯银浆料相比, 银包铜浆料在烧结性和导电性上仍有差距. 本文通过添加高表面能的导电纳米锡锑氧化物 (antimony tin oxide, ATO) 粉体来改善银包铜浆料的烧结和导电性能, 并以 SHJ 太阳能电池为例对其应用效果和作用机理进行研究. 结果表明, 加入适量的 ATO 粉可以有效降低电池上固化后金属电极的体电阻率和接触电阻率, 最终提升 SHJ 电池的转换效率. 高表面能导电纳米 ATO 的加入可以促进浆料中有机溶剂在固化过程中的挥发, 减少银包铜粉与亚微米银粉间的孔隙, 从而使丝印电极获得良好的低温烧结活性; 同时还能避免因树脂收缩使固化后电极与电池表面之间产生较大间隙, 有效降低二者之间的接触电阻率. 由此减小了电池串联电阻. 此外, 浆料的屈服应力和触变性也随着导电纳米 ATO 质量分数的增大而变大, 可有效减小电极栅线宽度, 降低电池表面遮光面积, 提高电池光生电流密度. 最终, 当银包铜浆料中纳米 ATO 粉的添加质量分数为 1% 时, SHJ 太阳能电池可获得最高转换效率.

关键词: 太阳能电池, 银包铜浆料, 导电纳米氧化物粉, 锡锑氧化物

DOI: 10.7498/aps.75.20251789

CSTR: 32037.14.aps.75.20251789

1 引言

可再生能源的飞跃式发展正大幅改变传统化石燃料为主的能源格局. 2024 年, 全球光伏发电累计装机容量已达 2.2 TW, 占整个可再生能源装机容量的 46%^[1]. 而太阳能电池是光伏发电的核心器件, 围绕高效率、长寿命、低成本的发展目标, 各类太阳能电池技术包括晶硅太阳能电池、薄膜太阳能电池以及各类叠层太阳能电池等均已取得显著进步, 比如: 晶硅异质结 (silicon heterojunction, SHJ) 太阳能电池的

最高转换效率已经达到 27.08%, 杂化交叉背接触 (hybrid interdigitated back-contact, HIBC) 太阳能电池转换效率达到 27.81%, 钙钛矿/SHJ 叠层电池最高效率达到了 34.85%^[2], 突破了单结太阳能电池理论极限效率 33.7%^[3], 更加新型的 II-VI 族化合物/晶硅叠层太阳能电池、III-V 族化合物/晶硅太阳能电池等也在研发之中. 基于印刷工艺对大面积电池进行金属化, SHJ 太阳能电池、钙钛矿太阳能电池以及各类叠层太阳能电池都需要采用低温固化型导电浆料. 在当前银价高企的背景下, 低温银浆加剧了众多太阳能电池的成本压力, 亟需开发低银或无银的低成本

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFB4205104) 和北京市自然科学基金 (批准号: L245003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaolei@mail.iee.ac.cn

导电浆料。

通过银包铜粉替代银粉是一种有效的导电浆料降本方案。银包铜浆料可以获得与纯银浆料相当的性能, 而其中银质量分数的降低可以带来成本的大幅下降; 并且, 相比于尚未成熟的铜浆, 银包铜浆料在持续抗氧化性和可靠性上拥有优势。因此, 银包铜浆料正成为光伏领域广泛关注的金属化材料。银包铜粉通常是粒径 1.0—7.0 μm 的球粉, 堆积孔隙较高, 因此需要亚微米银粉辅助堆积, 纳米银粉辅助低温烧结, 从而得到理想的导电性能。具体地, 提高银包铜浆料的导电性能主要依靠银包铜粉制备工艺优化、浆料粉体配比优化、有机载体优化以及新型光子固化方式优化 4 个方面。Yin 等^[4]在银包铜粉制备工艺上, 通过对 AgNO_3 浓度、pH 值、投料速率进行优化, 得到的最佳银包铜粉的电阻率达到 68.6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 且粉体氧化起始温度提高至 240 $^\circ\text{C}$; 在浆料粉体配比方面, Dong 等^[5]采用 5.4 μm 的银包铜粉结合 0.3 μm 的银粉取得最低 5.9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的体电阻率, 但银质量分数仍高达 57.1%; Park 等^[6]采用脉冲光烧结银包铜浆料, 得到银包铜粉 (3.5 μm) 与纳米银粉 (150 nm) 比例为 2:1 时, 体电阻率最低可以达到 6.54 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 与传统热风固化的效果相当; 在有机载体方面, Li 等^[7]研究了固化时间、温度、固化剂用量对低温银浆的影响; Zhang 等^[8]研究了不同硅烷偶联剂对低温银浆性能的影响。纳米银粉是不可或缺的材料, 很多研究均得出纳米银粉对低温银浆的正面作用^[9-12], 但在当前产业“去银化”的迫切需求下, 找到能够替代纳米银粉的方法对低成本改善浆料性能具有重要意义。导电纳米氧化物粉是一种具有高表面能、高电导、高熔沸点、低收缩特性的粉体, 在低温浆料的使用温度范围内不存在类似纳米银粉的强烈收缩现象, 且稳定性强, 具备替代纳米银粉的潜力, 例如纳米二氧化钛粉^[13]、纳米二氧化锡粉^[14]、纳米氧化铟锡粉^[15-17]、纳米氧化锡锑粉^[18-20]、纳米氧化锌粉^[21,22]等。上述粉体通常用来制备复合物薄膜、透明隔热涂料、电阻浆料等, 尚未发现公开的研究和报告将上述粉体作为组分导入光伏浆料中。纳米氧化锡锑粉 (antimony tin oxide, ATO) 是一种 n 型半导体粉, 自身与 SHJ 电池的窗口层氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 属于同类型半导体, 与银包铜粉、银粉接触属于欧姆接触, 且自身电阻率较低。与价格昂贵的纳米银粉对比, 性价比突出。纳米氧化铟锡粉 (ITO 粉) 虽然与窗口层材料同源,

但是其价格约为 ATO 粉的 5 倍。纳米二氧化钛粉、纳米二氧化锡粉、纳米氧化锌粉自身体电阻率较高, 掺入后对固化电极的横向导电不利。因此, 本文将纳米 ATO 粉加入银包铜浆料中, 系统研究了纳米 ATO 的加入对银包铜浆料的固化、丝印、电学性能及 SHJ 太阳能电池电学特性的影响, 并探讨相关作用机理, 最终通过优化纳米 ATO 粉的用量, 使 SHJ 太阳能电池获得了最高转换效率。

2 实验方法

2.1 浆料合成

将银包铜粉 (Cu@Ag) ($\sim 2.5\text{--}4.5\ \mu\text{m}$)、银粉 (Ag-I) ($\sim 0.5\text{--}1.5\ \mu\text{m}$)、银粉 (Ag-II) ($\sim 200\text{--}800\ \text{nm}$)、纳米 ATO 粉 ($\sim 10\text{--}50\ \text{nm}$, 锑掺杂比例 10%) 进行称重混合制备系列样品, 其中, Cu@Ag 粉占 70% (质量分数), Ag-I 粉占 20% (质量分数), ATO 粉占比在 0—2% 变化, 剩余为 Ag-II 粉。有机载体由溶剂二乙二醇单丁醚 (北京蓝弋化工, 分析纯); 环氧树脂 E-06 型 (南亚昆山); 固化剂封闭型异氰酸酯类 (万华化学); 助剂 THIXATROL PLUS 聚酰胺蜡触变剂 (海明斯德谦) 组成, 比例为 66:12:18:4。在烧杯中按比例加入环氧树脂、有机溶剂、触变剂后, 加热至 90 $^\circ\text{C}$ 进行搅拌 20 min, 溶液呈无色透明后继续搅拌恢复至室温, 再将固化剂称量加入溶液, 搅拌 20 min 后待用。之后将混合粉体与有机载体按 93:7 的比例配制总重为 50 g 的浆料, 先采用 800 r/min 的速度离心混合 1.5 min, 之后使用三辊研磨机研磨, 直至细度达到 7 μm 。

2.2 表征测试

制成的银包铜浆料静置 2 h 后采用热分析系统 (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) 进行热力学测试, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围 35—400 $^\circ\text{C}$, 气体氛围为空气 (10 mL/min), 得到热重 (TG) 和差热 (DSC) 曲线, 由 DSC 曲线放热峰的起点终点对基线积分, 并对质量归一化, 可得到浆料的固化放热焓 (ΔH_{cure})。使用流变仪 (Discovery HR-10, TA Instruments) 进行触变性测试 (3ITT: 3Intervy Thixotropic Test), 夹具为铝质锥板 (直径 D 为 40 mm, 角度 1.00472 $^\circ$, 间距为 30 μm), 3 段的剪切速率/时间设定分别为 0.1 $\text{s}^{-1}/60\ \text{s}$, 100 $\text{s}^{-1}/5\ \text{s}$,

0.1 s⁻¹/120 s; 应力扫描测试范围为 0—1000 Pa; 蠕变恢复测试 (根据前一步测试结果设定应力 τ 保持 60 s, 撤除应力后保持 180 s). 通过丝网印刷 (网版开口 22 μm) 印制金属栅线电极, 印刷完成后采用恒温箱进行热风固化 (200 $^{\circ}\text{C}$, 6 min). 固化后采用四探针方阻测试仪测得栅线电极的方块电阻 (R_{\square}), 再使用台阶仪 (Veeco Dektak 150, Bruker) 测试膜层厚度 (h), 最终体电阻率 (ρ_V) 由二者相乘得到. 接触电阻率 (ρ_C) 采用传输线法 (transmission line method, TLM) 进行测试. 电池的电流-电压 (I - V) 特性测试采用 AM1.5 条件的太阳光源模拟器 (92193A-1000, Newport Oriel) 并结合数字源表 (2400 source measure unit, SMU, Keithley) 进行. 采用扫描电子显微镜 (FESEM S4800, Hitachi) 对栅线电极的表面和截面微观形貌进行分析.

3 结果与讨论

3.1 ATO 粉对银包铜浆料固化性能的影响

图 1 是对不同纳米 ATO 粉质量分数的银包

铜浆料固化过程的热分析. 图 1(a) 是银包铜浆料的 TG 曲线, 根据浆料热重反应速率快慢将 TG 曲线分为慢响应区间 I (溶剂缓慢挥发)、快响应区间 II (溶剂快速挥发) 及稳定区间 III (溶剂挥发完毕). 图 1(b) 是 TG 曲线的一阶导数. 可以看出, ATO 粉对浆料的溶剂挥发产生明显影响. 当 ATO 粉质量分数在 0—1.5% 范围时, 溶剂的挥发速率峰值温度随着质量分数的增大而降低, 从初始的 169.83 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 149.50 $^{\circ}\text{C}$, 质量分数大于 1.5% 后, 峰值温度增加至 162.33 $^{\circ}\text{C}$. 这说明适量添加高比表面积的纳米 ATO 粉, 会增大粉体的总表面积, 使得原本位于粉间空隙处的有机载体转移吸附到 ATO 粉表面上 (润湿), 从而增大了溶剂的有效挥发面积, 有利于浆料的流动、溶剂扩散及吸热挥发. 但当 ATO 粉质量分数超过 1.5% 时, 又会使浆料分散状态变差, 反而阻碍溶剂挥发, 因为过量的 ATO 粉会导致浆料内部形成的纳米级缝隙增多, 产生毛细作用锁定溶剂使其难以挥发. 图 1(c) 是浆料的 DSC 曲线. 可以看出, 在 35—247.33 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 曲线高度 (瞬时热流率: 样品相对于参比吸热或

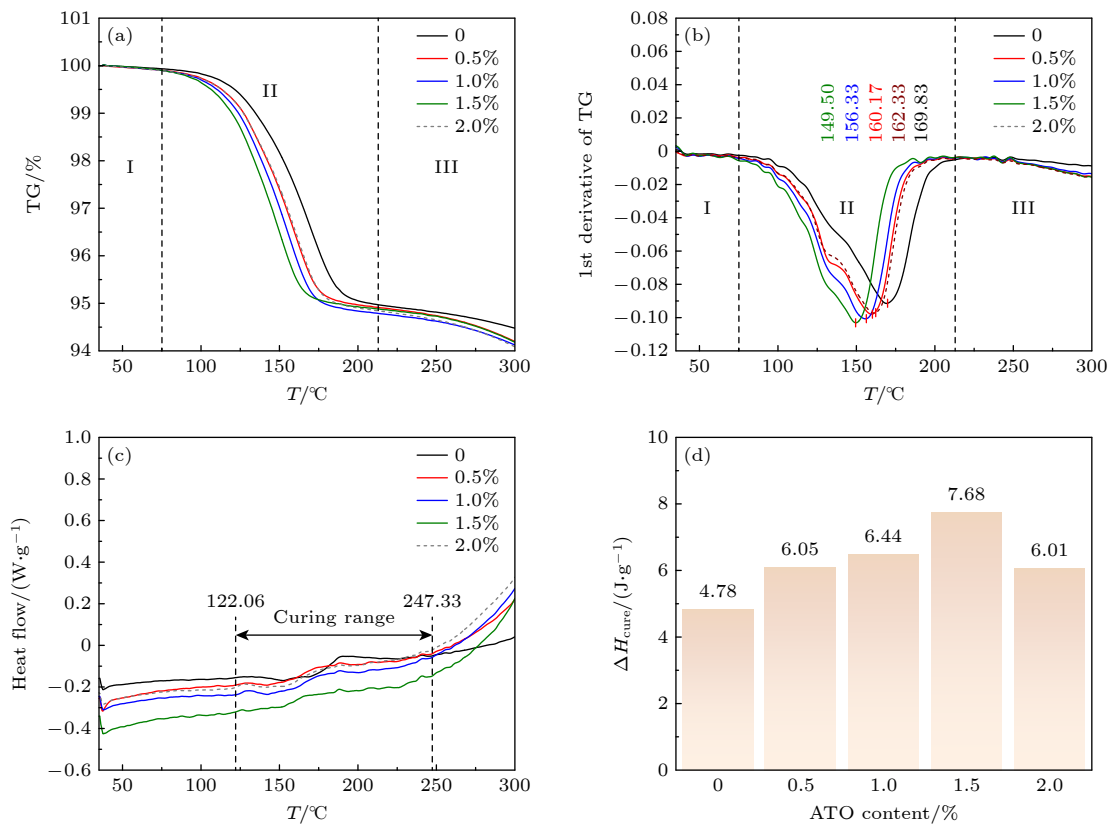


图 1 不同 ATO 质量分数浆料的热分析 (a) TG 曲线; (b) TG 曲线的一阶导数曲线; (c) DSC 曲线; (d) ΔH_{cure}

Fig. 1. Thermal analysis of the pastes with different ATO contents: (a) TG curves; (b) 1-st derivative of TG curves; (c) DSC curves; (d) ΔH_{cure} .

放热的速率)随着ATO粉质量分数的增大先降低后增高,在1.5%时高度最低.这说明对于纳米ATO粉的添加存在导热渗流阈值,即当添加量小于该阈值时,粉体被有机载体网络隔离,粉体表面吸附了高热容的水气等杂质造成浆料整体热容变大;当添加量超过该阈值后,粉体不再被树脂完全隔开,形成了连续的热传递路径,使得热容降低,导热增强.根据图1(c)中放热峰的起点和截止点,浆料的固化温度在122.06—247.33℃之间,ATO质量分数为0的样品存在较为分明的吸热峰和放热峰,ATO粉添加后会使得吸热峰变平坦,原始较窄的放热峰峰肩变宽.图1(d)为样品在放热峰对应的温度区间积分得到的 ΔH_{cure} , ΔH_{cure} 越大说明反应放热量越大,浆料树脂交联成键及银粉自由能释放程度越高,浆料固化程度越高^[23].从结果可以看出,ATO粉在0—1.5%的添加范围内促进了浆料的固化效果,使得树脂与固化剂的交联和粉体烧结的综合效果增强;当添加量超过1.5%后,破坏了有机和粉体网络的均匀性,不利于浆料的正常固化.

3.2 ATO粉对银包铜浆料的流变性能的影响

图2(a)是应力扫描得到的浆料形变率-应力曲线(γ - τ),可以得出ATO粉对浆料屈服应力(τ_y)的影响.随着ATO粉质量分数的增大,浆料的 τ_y 从197 Pa单调增大至311 Pa.由此反映ATO粉可以通过范德瓦耳斯力或静电力从宏观上增强原有粉体之间或粉体-树脂间的网状结构,使得浆料静止状态下的“类固行为”增强,抵抗剪切破坏的能力增强,有利于浆料印刷结束后保持窄线型宽度.为了进一步从微观结构分析弹性增强的机理,以及在

印刷后持续重力作用下形貌的保持度,采用蠕变恢复测试表征浆料在静态负载应力下的长期形变行为,设定应力 τ 为50 Pa(约为上述最小 τ_y 的25%,满足线性黏弹区范围),其结果如图2(b)所示.随着ATO粉质量分数的增大,浆料的总蠕变柔量 J 从 $15.71 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ 降低至 $2.41 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$,说明静态下浆料的形变程度降低,有利于印刷后的高度维持;负载应力消除后,恢复率(Recovery = J_r/J , J_r 为可恢复柔量)从5.60%增至68.88%,说明浆料微观网络中的可逆恢复结构得到增强.对蠕变恢复曲线进行拟合,发现其符合多模态的Burger模型,该模型的公式为^[24]

$$J(t) = \frac{1}{G_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) + \frac{t}{\eta_0},$$

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{G_i}, \quad t < t_c, \quad (1)$$

$$J(t) = \frac{t_c}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{G_i} (1 - e^{-t_c/\tau_i}) e^{-(t-t_c)/\tau_i}, \quad t \geq t_c, \quad (2)$$

式中 G_0 为Maxwell弹簧的弹性模量(瞬时弹性形变), G_i 为Kelvin弹簧的弹性模量(延迟弹性形变), η_i 为Kelvin黏壶的黏度(延迟黏性流动), η_0 为Maxwell黏壶的黏度(稳态黏性流动), t_c 为应力施加时间, τ_i 为松弛时间, t 为测试时间, n 为Kelvin单元个数.

拟合得到的各流变性能参数如表1所列,符合曲线变化规律的Kelvin模型个数为3,模型示意图见图3.ATO粉对于 G_0 — G_3 整体上呈现出了增大的作用,表明对于粉体的直接接触构成的短距网络和由小到大尺度的粉体-树脂分子网络结构弹性强度都呈现出增强作用.对于 τ_1 — τ_3 整体上呈现了降低的作用,说明各级结构的应力释放或结构重

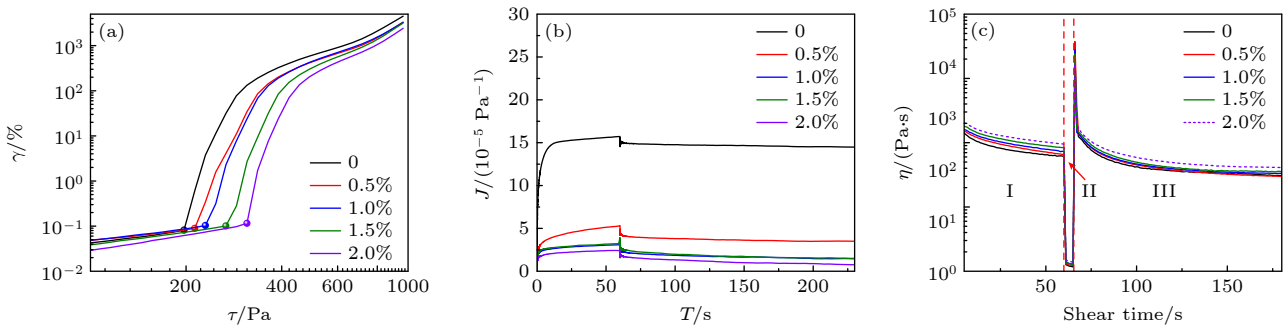


图2 不同ATO质量分数浆料的流变性能 (a) 剪切应力扫描曲线; (b) 蠕变-恢复曲线; (c) 剪切触变曲线

Fig. 2. Rheological properties of the pastes with different ATO contents: (a) Shear stress scanning curves; (b) creep-recovery curves; (c) shear thixotropic curves.

排所需时间缩短,浆料的结构变强的同时,内部重排阻力反而降低,使得其在印刷后可以迅速达到稳态. ATO 质量分数为 2.0% 的 3 个松弛时间均出现了相对变大,体现内部重排阻力略有提升,表明 ATO 粉已经处于添加量的临界水平. 图 2(c) 是不同 ATO 粉质量分数银包铜浆料的剪切触变曲线,反映浆料的动态流变性能. 从触变测试的 I, II 段可以看出, ATO 粉的加入增大了低剪切速率下的黏度,对高剪切速率下的黏度作用不显著,使得触变指数 (thixotropic index) 增大; III 段各样品经历了黏度瞬时回升后在低剪切速率作用下持续降低. 以上反映出各样品在高速剪切后发生了结构重组和取向,使得粉体网络排布更紧密, ATO 粉质量分数越高,则黏度回升越强烈. 随后黏度在持续的低剪切速率作用下逐渐降低,说明经过高剪切后形成的结构容易遭到持续性外力破坏,但高 ATO 粉质量分数的样品能够保持相对较高的黏度,维持结构稳定性. 银包铜浆料结构与 ATO 粉质量分数的关系如图 4 所示. 可以看出,随着 ATO 质量分数的逐渐增大,单个树脂分子通过锚定、缠结所结合的 ATO 颗粒数量增大,最终变得拥挤,原本颗粒

间通过树脂分子的长距作用力变成了颗粒间短距作用力,浆料逐渐呈现出“固体”的特征.

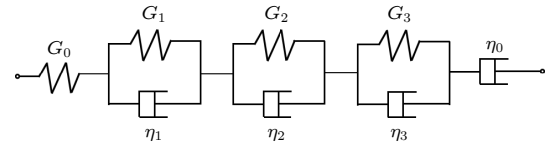


图 3 三模态的 Burger 模型结构示意图

Fig. 3. Schematic diagram of the three-modal Burger model.

3.3 ATO 粉对银包铜浆料电学性能的影响

图 5(a) 为不同纳米 ATO 粉质量分数的银包铜浆料固化后电极的体电阻率. 图中 Ref. 样品为一商用纯银浆料作为对照. 随着 ATO 粉质量分数的增大,电极的体电阻率先降低后增大,在 ATO 粉质量分数为 1% 时出现极小值 $6.42 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 这主要是由于 ATO 粉质量分数 $\leq 1\%$ 时,可以改善浆料粉体的导电网络从而提升电极的横向导通性能,但 ATO 粉质量分数 $> 1\%$ 后电极的体电阻率反而增大. 这说明少量的导电纳米 ATO 粉能够填充粉体骨架的孔隙,起到替换绝缘的或高阻的孔隙位点的作用,从而增大有效导电横截面积. 同时纳米 ATO 粉具有高比表面积和高表面能的特点,可促进粉体与粉体之间接触界面的银原子在固化温度下的扩散,从而进一步降低电极的体电阻率. 但当 ATO 粉质量分数过高时,会形成 ATO 粉之间的相互接触界面,增大了金属粉体之间的距离,使得电极的横向导电开始恶化. 图 5(b) 是不同纳米 ATO 粉质量分数的银包铜浆料固化后电极与电池片的接触电阻率. 随着 ATO 粉质量分数的增大,电极的接触电阻率逐渐降低,并在电极的接触电阻率降至 $0.250 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 后趋于稳定. 因为 ATO 粉不具备纳米银粉的受热收缩特性,因此添加适量的 ATO 粉可以提高粉体在衬底界面的接触位点密度,从而改善电学接触性能,达到一定限度后,接触位点呈现饱和,使得接触电阻率不再明显变化.

表 1 样品的流变性能测试结果

Table 1. Rheological test results of the samples.

Properties	ATO contents/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
τ_y/Pa	197	213	230	266	311
Thixotropic index	51.91	53.39	56.86	65.97	68.23
$J/(10^{-5} \text{ Pa}^{-1})$	15.71	5.27	3.08	3.23	2.41
$J_r/(10^{-5} \text{ Pa}^{-1})$	0.88	1.77	1.62	1.73	1.66
Recovery/%	5.60	33.59	52.56	53.56	68.88
$G_0/(10^5 \text{ Pa})$	1.83	7.75	14.40	9.32	11.65
$G_1/(10^5 \text{ Pa})$	0.36	0.90	0.90	0.83	1.08
$G_2/(10^5 \text{ Pa})$	0.20	0.93	1.18	1.25	1.73
$G_3/(10^5 \text{ Pa})$	0.15	0.67	1.58	1.35	1.64
τ_1/s	0.070	0.011	0.0015	0.0011	0.0018
τ_2/s	0.38	0.25	0.11	0.11	0.15
τ_3/s	3.47	4.28	2.49	2.01	3.55

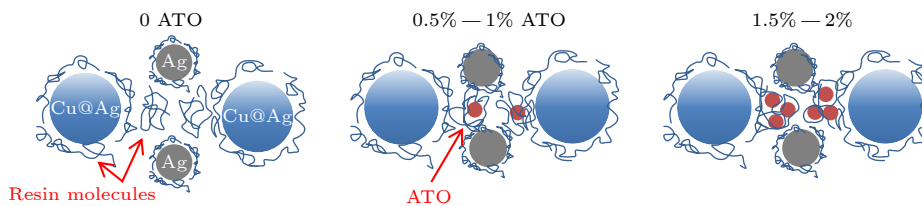


图 4 不同 ATO 粉体质量分数的银包铜浆料结构示意图

Fig. 4. Schematic diagram of structure of Cu@Ag pastes with different ATO contents.

3.4 ATO 粉对 SHJ 电池光电转换性能的影响

不同 ATO 粉质量分数的浆料经过印刷、固化后所得 SHJ 电池的电学特性如图 6 所示. 随着 ATO 粉质量分数的增大, 如图 6(a) 所示, SHJ 电池的开路电压 (V_{OC}) 呈现先增大后降低的变化规律, 1% 添加量带来的开压提升相对于 Ref. 为 9.8 mV, 当添加量超过 1% 之后, 开路电压略微

降低. 这是由于适量的 ATO 粉的吸附作用, 会降低与电极接触的透明导电薄膜 (ITO) 接触表面有机树脂的分布, 使得界面有利于电荷输运, 过量的 ATO 粉会逐渐在 ITO 表面形成氧化锡锡薄层, 其功函数通常高于 ITO^[25], 使得能带从 ITO 到 ATO 发生向上弯曲, 阻碍了载流子从 ITO 输运到电极的过程, 从而影响了开路电压. 在图 6(b) 中, 短路电流密度 (J_{SC}) 呈现出随 ATO 粉单调增大的

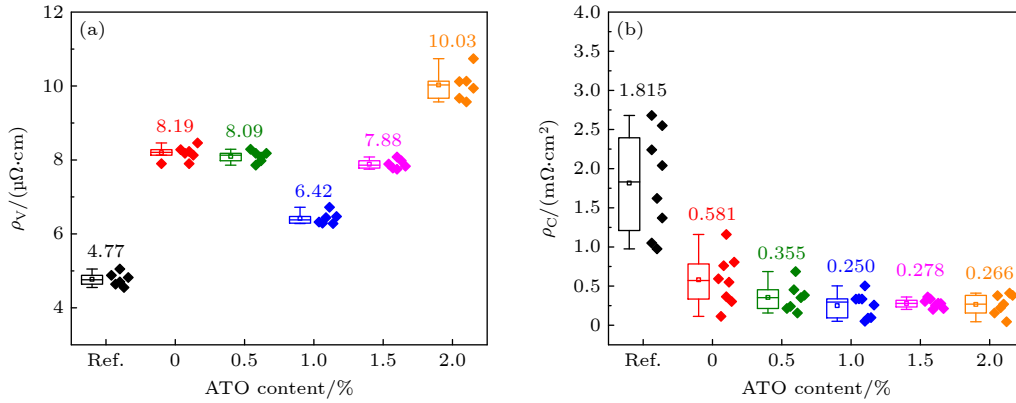


图 5 不同 ATO 质量分数的浆料固化后对应电极的电学性能 (a) 体电阻率; (b) 接触电阻率

Fig. 5. Electrical properties of the curing electrodes prepared by the pastes with different ATO contents: (a) Volume resistivity; (b) contact resistivity.

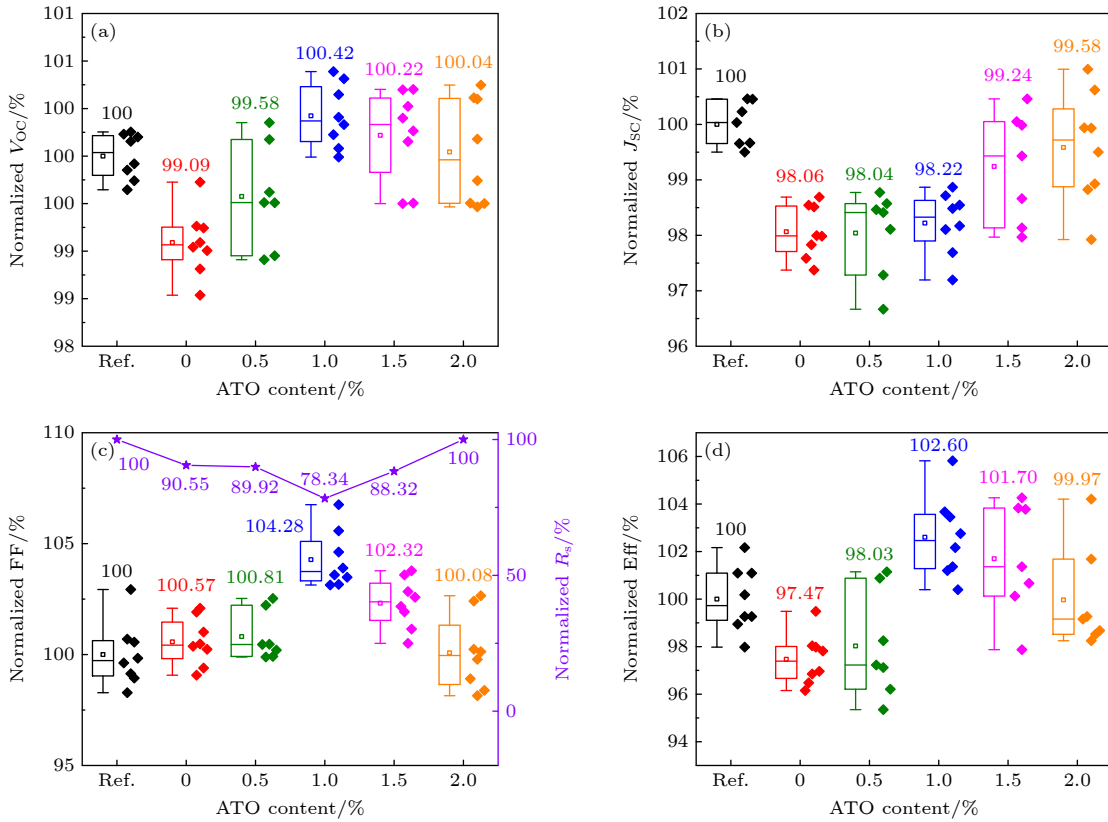


图 6 ATO 质量分数对 SHJ 电池的性能影响 (a) 开路电压; (b) 短路电流密度; (c) 串联电阻和填充因子; (d) 转换效率

Fig. 6. Effect of ATO contents on SHJ solar cells: (a) Open circuit voltage; (b) short current density; (c) series resistance and fill factor; (d) transfer efficiency.

规律,这主要是由印刷栅线宽度决定的,图 7(a)—(e) 是银包铜浆料固化后栅线电极的截面及局部放大的 SEM 图,所测电极形貌数据证实了这一现象,同时可以观察到小粒径 ATO 粉的分布及其与亚微米银粉的紧密结合结构.随着 ATO 粉质量分数的逐渐增大,ATO 粉从分布在大粒径银包铜粉/亚微米银粉间隙、粉体-电池界面间隙过渡到全区域分布.印刷效果实际体现的是浆料流变性能,浆料的黏度、触变性、屈服应力及静态结构稳定性随着添加量的增大而变大或增强,栅线宽度随之变窄.填充因子 (FF) 呈现出随添加量增大先增大后降低的规律,这主要是串联电阻决定的.测试所得到的串联电阻 (R_s) 归一化结果同样如图 6(c) 所示,说明适量的 ATO 粉可以通过电极栅线改善电池的整体导电性能,从而提高填充因子.在以上因素的共同作用下,如图 6(d) 所示,当 ATO 粉质量分数为 1% 时,SHJ 电池的转换效率 E_{ff} 出现最高值.比未添加 ATO 的样品提高了 5.13% (对应绝对值为 0.955%),比采用商用纯银浆的样品提高了 2.60% (对应绝对值为 0.485%).在太阳能电池制备过程中,通常通过优化金属电极所能带来的效率提升范围一般在 0.05%—0.2% 之间,而本文中通过添加 ATO

粉实现了 0.955% 的效率提升,因此,适量添加纳米 ATO 粉可大幅提高 SHJ 太阳电池的转换效率.

4 结 论

本研究从低温银包铜浆料的热力学、流变学、电学及电池性能 4 个方面探讨了纳米 ATO 粉对低温银包铜浆料的影响.发现纳米 ATO 粉对低温银包铜浆料的影响主要有以下几点: 1) 当纳米 ATO 质量分数 $\leq 1.5\%$ 时,可以有效降低固化过程中溶剂的挥发温度,降低溶剂残留,促进浆料粉体烧结及树脂固化. 2) 银包铜浆料的触变性、屈服应力、弹性模量等流变特性会随着 ATO 质量分数的增大而增强,静态浆料结构 (粉体与树脂分子通过缠结、分子间作用力构成的有机-无机网络结构) 增强,不易发生流挂,有利于得到较窄的印刷电极宽度和形貌保持. 3) 浆料的体电阻率随着 ATO 质量分数的增大呈现先降低后增大.但电极的接触电阻率是随着 ATO 质量分数的增大而降低. 4) ATO 粉有助于降低接触界面有机树脂的分布从而提升开路电压,同时能够减小电极栅线宽度从而提升电池的短路电流,串联电阻是随 ATO 质量分数的增

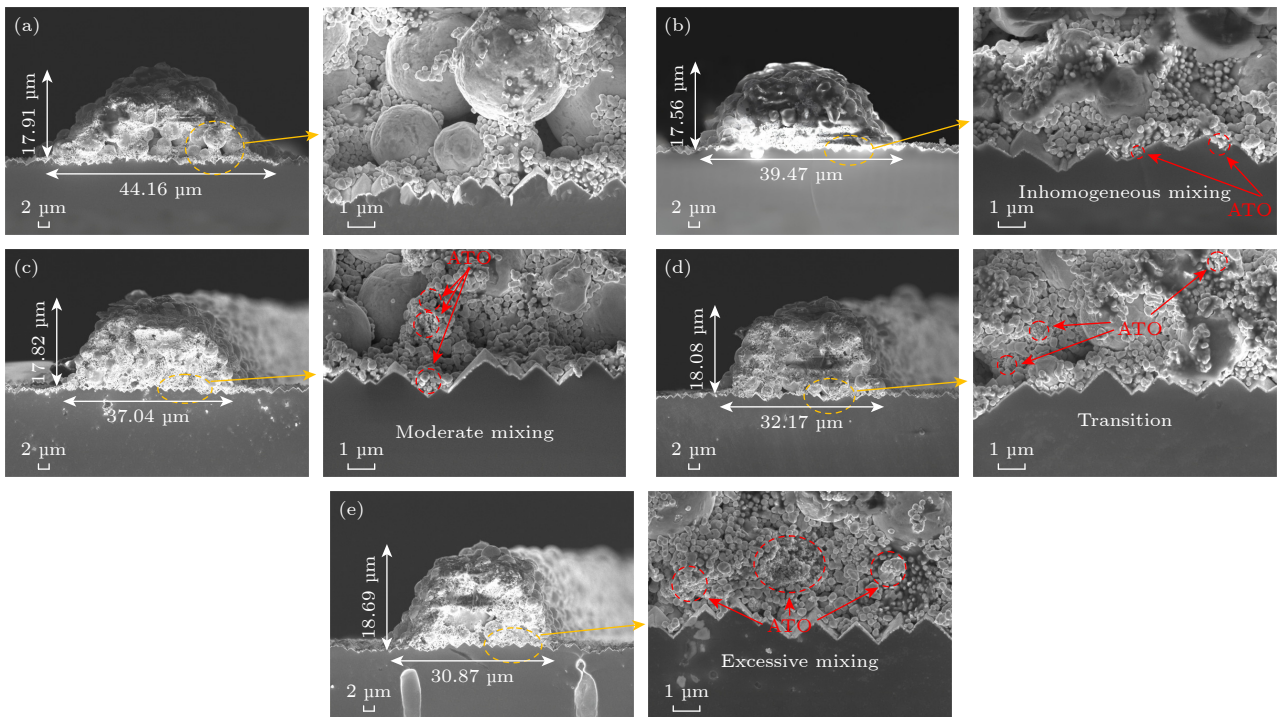


图 7 不同 ATO 质量分数的粉体混合状态及对应的电极纵向微观截面形貌 (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.5%; (e) 2.0%

Fig. 7. Mixing states of powders with varied ATO contents and the corresponding cross-sectional morphologies of electrodes: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.5%; (e) 2.0%.

大先降低后增大. 在上述影响的协同作用下, SHJ 电池的转换效率在 ATO 用量为 1% 时取得最大值, 相较于纯银浆料提高了 0.485%, 证明了纳米 ATO 的适量添加, 可以提升浆料的导电性能, 从而带来电池性能的改善.

参考文献

- [1] Masson G, Jäger-Waldau A, Kaizuka I, Lindahl J, Donoso J, de L'Epine M 2025 *IEEE 53rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* Montreal, Canada, June 8–13, 2025 p0508
- [2] Zhao X X, Su S C, Tian H, Wang W, Zong J 2025 *2nd International Symposium on New Energy Technologies and Power Systems (NETPS)* Hangzhou, China, May 23–25, 2025 p96
- [3] Ehrler B, Alarcón-Lladó E, Tabernig S W, Veeken T, Polman A 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 3029
- [4] Yin H B, Fan S W, Peng K, Li X, Wang Z Z, Chen Y X, Zhou M 2025 *Mater. Des.* **253** 113855
- [5] Dong Y W, Chen L H, Mao H M, Ren Y, Yang H W 2025 *J. Mater. Sci. : Mater. Electron* **36** 267
- [6] Park J W, Jang Y R, Shin H S, Kim H S, Kim J J 2021 *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* **8** 1649
- [7] Li X, Dong H Y, Guo S Q, Zhao L F 2020 *Appl. Sci.* **10** 4857
- [8] Zhang H, Zhou X Y, Tian Y X, Yin L X, Ma S H, Wang H 2025 *Surf. Interfaces* **58** 105832
- [9] Li Y, Kim H S, Yi J, Kim D, Huh J Y 2018 *IEEE J. Photovolt.* **8** 969
- [10] Woo Y J, Park K H, Park O O, Wang D H 2015 *Org. Electron.* **16** 118
- [11] Li X X, Zheng B Y, Xu L M, Wu D D, Liu Z L, Zhang H C 2012 *Rare Metal Mat. Eng.* **41** 4 (in Chinese) [李先学, 郑炳云, 许丽梅, 吴丹丹, 刘宗林, 张惠钗 2012 稀有金属材料与工程 **41** 4]
- [12] Yan F C, Di J Q, Xue H, Chen Y H, Qin X S, Yan L G, Zhong G H 2025 *Mater. Rep.* **40** 25040291 (in Chinese) [闫方存, 狄聚青, 薛慧, 陈应红, 秦贤松, 颜灵光, 仲光洪 2026 材料导报 **40** 25040291]
- [13] Al-Othman A, Alatoom A, Farooq A, Al-Sayah M, Al-Nashash H 2018 *IEEE 4th Middle East Conference on Biomedical Engineering (MECBME)* Tunis, Tunisia, March 28–30, 2018 p30
- [14] Kim H, Park H H 2010 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** 1071
- [15] Hong S J, Kim Y H, Han J I 2008 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **7** 172
- [16] Zhao Y, Kong X R, Zeng X F, Pu Y, Fu J W, Tao X, Chen J F 2009 *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **36** 4 (in Chinese) [赵轶, 孔祥荣, 曾晓飞, 蒲源, 付纪文, 陶霞, 陈建峰 2009 北京化工大学学报 (自然科学版) **36** 4]
- [17] Chen F X 2004 *M. S. Thesis* (Nanjing: Nanjing Tech University) (in Chinese) [陈飞霞 2004 硕士学位论文 (南京工业大学)]
- [18] Xing B Y, Ma H F, Dong B R, Li A J, Zhao J G, Ma G B 2025 *Sci. Rep.* **15** 13609
- [19] Ren Q, Tang G H, Li X, Chen Z, Duan L, Sun A H, Xu G J 2025 *Solder. Surf. Mt. Technol.* **37** 234
- [20] Haddad N, Ayadi Z B, Khiroumi K, Mir L E 2025 *Indian J. Phys.* **99** 105
- [21] Yanome K, Kiba T, Kawamura M 2017 *J. Electron. Mater.* **46** 3873
- [22] Hjiri M, El Mir L, Leonardi S G 2014 *Chemosensors* **2** 121
- [23] Barakat A, Al Ghazal M, Fono Tamo R S, Phadatara A, Unser J, Hagan J, Vaidya U 2024 *Polymers* **16** 2391
- [24] Liu Y, You Z P 2012 *Determining Burger's Model Parameters of Asphalt Materials Using Creep-Recovery Testing Data (Pavements and Materials: Modeling, Testing, and Performance)* p26
- [25] Guzman G, Dahmani B, Pütz J, Aegerter M A 2006 *Thin Solid Films* **502** 281

Application and mechanism analysis of conductive nano antimony tin oxide in low-temperature silver-coated copper paste for solar cells*

ZHANG Xianyang¹⁾²⁾ MO Libin^{1)†} LI Heran¹⁾²⁾ DIAO Hongwei¹⁾
WANG Wenjing²⁾³⁾ ZHOU Chunlan¹⁾²⁾ ZHAO Lei^{1)2)‡}

1) (*State Key Laboratory of High Density Electromagnetic Power and Systems, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China*)

3) (*Anhui Huasun Energy Co., Ltd, Xuancheng 242000, China*)

(Received 30 December 2025; revised manuscript received 15 January 2026)

Abstract

Against the backdrop of persistently high silver price, silver paste further intensifies cost pressure on crystalline silicon and tandem solar cells. There is an urgent need to develop low-silver or silver-free conductive pastes with reduced cost to achieve the dual objectives of cost reduction and efficiency enhancement in solar cells. Among the available strategies, replacing silver powder with silver-coated copper powder currently represents one of the most effective cost-reduction approaches for conductive pastes. Silver-coated copper paste not only delivers electrical performance comparable to that of conventional silver paste but also substantially lowers material cost due to its reduced silver content. Moreover, it demonstrates superior resistance to continuous oxidation and enhanced long-term reliability. Consequently, it has emerged as a key material for the metallization of both crystalline silicon and tandem solar cells.

Silver-coated copper powder typically comprises spherical microparticles with the particle size ranging from 1.0 to 7.0 μm and exhibits high packing porosity. Therefore, achieving optimal conductivity requires the incorporation of submicron silver powder to improve particle packing density and nano-silver powder to facilitate low-temperature sintering. However, driven by the industry-wide trend toward silver reduction, identifying viable alternatives to nano-silver powder is critically important for further cost-effective optimization of paste performance. Conductive nano-oxide powders possess high surface energy, high electrical conductivity, high melting and boiling points, and low shrinkage, rendering them promising candidates to replace the nano-silver powder. Nano-antimony tin oxide (ATO) powder, as a representative n-type semiconductor material, shares the same semiconductor type as the window layer in SHJ (silicon heterojunction) or tandem solar cells. It readily forms ohmic contacts when interfaced with either silver-coated copper powder or silver powder and exhibits low resistivity. Compared with costly nano-silver powder, its cost-effectiveness is particularly pronounced.

This study aims to enhance the sintering behavior and conductivity of low-temperature silver-coated copper paste through the addition of high-surface-energy nano-ATO powder. Using SHJ solar cells as the test platform, the application effects and underlying mechanisms are systematically investigated. The impact of nano-ATO is

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFB4205104) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. L245003) .

† Corresponding author. E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhaolei@mail.iee.ac.cn

evaluated with respect to the paste's thermodynamic properties, rheological behavior, electrical performance, and corresponding solar cell performance. The main findings are as follows:

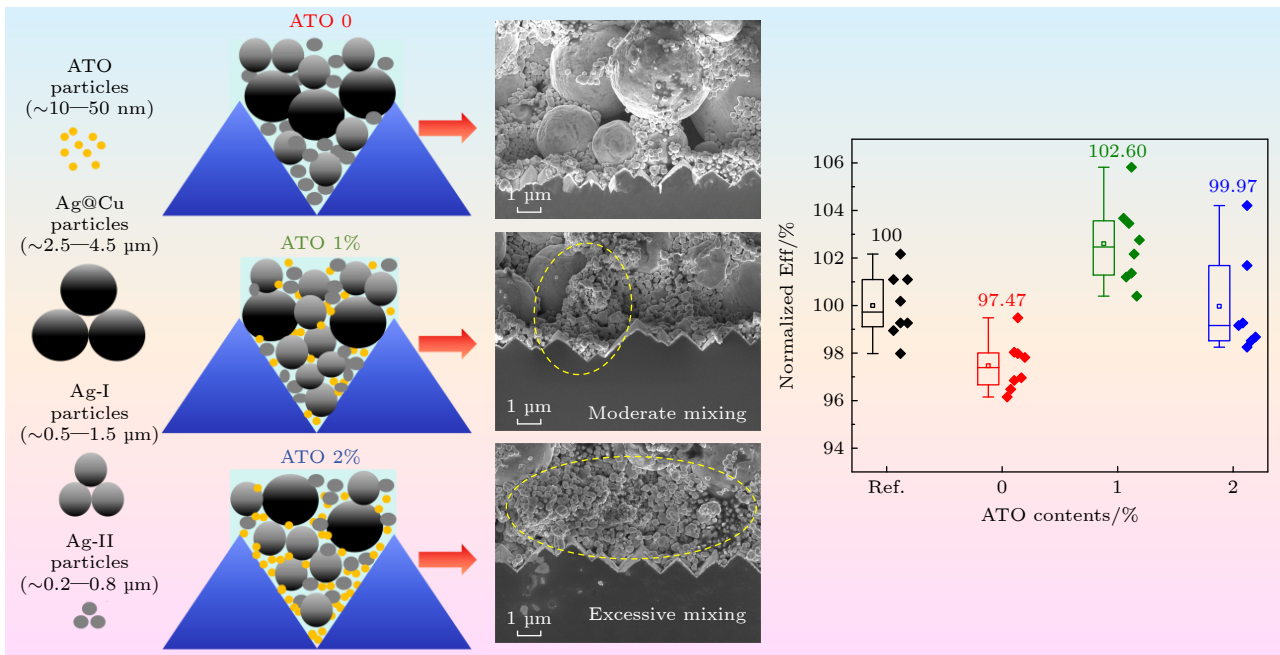
1) When the ATO content is $\leq 1.5\%$, it effectively lowers the volatilization temperature of solvents during the curing process, minimizes solvent residue, and thereby promotes both powder sintering and resin curing.

2) As the ATO content increases, key rheological properties of the paste—including thixotropy, yield stress, and elastic modulus are enhanced. The static paste structure is reinforced, which helps suppress sagging and enables the printing of narrower, more stable line widths.

3) The bulk resistivity of the paste initially decreases and subsequently increases with rising ATO content, whereas the contact resistivity between the electrode and the substrate continues to decline as ATO content increases.

4) ATO powder reduces the accumulation of organic resin at the contact interface, thereby improving the open-circuit voltage. Additionally, it facilitates the formation of finer grid lines, which enhances the short-circuit current. The series resistance of the solar cell first decreases and then increases with increasing ATO content.

Driven by the synergistic effects of these factors, the efficiency of the SHJ solar cell peaks at an ATO addition of 1% (mass fraction), achieving a relative improvement of 0.485% compared with that of the conventional solar cell prepared with silver paste. This demonstrates that an optimal amount of nano-ATO powder can effectively enhance the overall conductivity of the paste, thereby significantly improving the comprehensive performance of the solar cell.



Keywords: solar cells, silver-coated copper paste, conductive nano-oxide powder, antimony tin oxide

DOI: [10.7498/aps.75.20251789](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251789)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251789](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.75.20251789)

导电纳米锡锑氧化物在低温银包铜浆料中的应用与机理分析

张先阳 莫丽玢 李鹤然 刁宏伟 王文静 周春兰 赵雷

Application and mechanism analysis of conductive nano antimony tin oxide in low-temperature silver-coated copper paste for solar cells

ZHANG Xianyang MO Libin LI Heran DIAO Hongwei WANG Wenjing ZHOU Chunlan ZHAO Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090805 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251789

CSTR: 32037.14.aps.75.20251789

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251789>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米银粉在高性能银包铜浆料中的作用及其导电机理

Role of nano-silver powder in high-performance silver-coated copper paste and its electrical conductivity mechanism

物理学报. 2026, 75(5): 090805 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251435>

钙钛矿基三结叠层太阳能电池的研究进展

Research progress of perovskite-based triple-junction tandem solar cells

物理学报. 2024, 73(24): 248802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241187>

原子层沉积金属氧化物缓冲层制备高性能大面积钙钛矿太阳能电池

Preparation of high-performance large-area perovskite solar cells by atomic layer deposition of metal oxide buffer layer

物理学报. 2024, 73(9): 098802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240218>

反应等离子体沉积二氧化锡电子传输层及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Electron transport layer of tin dioxide deposited by reactive plasma and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2023, 72(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230693>

金属网格-透明导电氧化物复合型透明电极的瑞利分析和仿真

Rayleigh analysis and numerical simulations of metal-mesh/transparent conducting oxide composite transparent electrode

物理学报. 2024, 73(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240230>

含有预裂纹的固体氧化物燃料电池的电极裂纹扩展分析

Analysis of electrode crack propagation in solid oxide fuel cell with pre-crack

物理学报. 2024, 73(23): 238201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241176>