

纳米银粉在高性能银包铜浆料中的作用及其导电机理*

张先阳¹⁾²⁾ 莫丽芬^{1)†} 李鹤然¹⁾²⁾ 王光红¹⁾²⁾ 刁宏伟¹⁾
周春兰¹⁾²⁾ 王文静²⁾³⁾ 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10月21日收到; 2025年11月30日收到修改稿)

采用高性能银包铜浆料进行金属化电极制备是晶硅异质结 (silicon heterojunction, SHJ) 等单结太阳能电池、叠层太阳能电池降本增效的有效手段, 但受限于银包铜粉的粒径通常在较大的微米量级, 银包铜浆料性能仍有待改善. 本文通过将纳米银粉引入银包铜浆料中, 利用其优异的低温烧结活性来提升浆料的导电性能, 并系统地分析了纳米银粉对浆料特性及 SHJ 电池性能的影响机理. 研究发现, 纳米银粉在浆料固化中因其更强的收缩效应, 产生了对大粒径银包铜粉间隙改善的有利影响, 降低了浆料体电阻率; 但也同时在粉体和 SHJ 电池接触界面产生了新的孔隙, 增大了浆料接触电阻率, 由此还导致界面处的有机层相对较厚, 降低了 SHJ 电池的开路电压. 纳米银粉可以增强浆料的触变性, 使得印刷电极的宽度减小, 降低了遮光面积, 从而增大了短路电流密度; 印刷电极的高度增高, 电极横截面积增大, 提高了填充因子. 最终, 在银包铜浆料中纳米银粉添加量为 15% 时, 所得电池转换效率与纯银电极相当, 验证了银包铜浆料在降低 SHJ 电池等多类型太阳能电池制造成本方面具备重要潜力.

关键词: 太阳能电池, 银包铜浆料, 纳米银粉, 导电机理

DOI: 10.7498/aps.75.20251435

CSTR: 32037.14.aps.75.20251435

1 引言

2024 年全球可再生能源发电量已经达到全球发电量的 40.9%, 其中光伏发电量达到了 6.9%, 同比增长率达到 29%, 创下新的纪录^[1]. 截至 2024 年, 全球光伏累计装机容量达到了 2.2 TW, 占整个可再生能源装机容量的 46%^[2], 领先于其他形式可再生能源. 在当前的太阳能电池技术路线中, 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%^[3], 钙钛矿/SHJ 叠层电池最高效率达到了 34.85%, 突破了单结太阳能电池理论极限效率 33.7%^[4]. 在单结向叠层电池演变的过程中, 在电池电极金属化环节, 都需要采用低温固化型浆料, 存在降低银耗量, 提升电池效率的巨大需求. 在“降本增效”的需求驱动下, 丝网印刷浆料开始采用银包铜粉替代银粉, 达成降低银耗量目的, 再通过优化有机和无机组分提高导电性能, 已经成为当前太阳能电池电极实现少银化的主要途径.

银包铜粉的特征尺寸一般在几微米量级, 影

* 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

响电极堆积密度, 粉体组分中辅助添加纳米银粉, 可以在改善粉体堆积的同时, 利用纳米效应改善银包铜浆料的导电性能. Dong 等^[5]选择不同银含量银包铜粉与纳米银粉进行组合, 得到了最低 $5.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的体电阻率; Mo 等^[6]合成了 48—176 nm 不同平均粒径的银粉, 发现随着粒径的增大, 对应的油墨膜电阻率逐渐降低, 与金属熔点随着颗粒尺寸减小到纳米级而逐渐降低的经典理论矛盾, 这主要是粉体的实际使用中, 与比表面积大小相关的包覆剂会使得粉体的性质偏离理想模型; 纳米银粉在高温浆料中可以使更多的银离子在玻璃料和硅衬底之间还原, 从而降低接触电阻^[7]; Oh 等^[8]在温度低于理想固化温度下固化添加了纳米银粉的浆料, 体电阻率就与正常固化温度工艺的体电阻率相当, 这体现了纳米银粉的低温“烧结活性”, 即在较低的温度下粉体表面银原子扩散速率较高; Li 等^[9]在低温银浆中加入纳米银粉后体电阻率降低至 $2.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 用纳米银墨水当作接触“种子层”使得接触电阻率降低至 $0.55 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$; 为了让纳米银粉更好地发挥改善浆料导电性能的作用, 银粉的晶向选择性生长、纳米银粉的包覆剂改性等研究都证明了特殊处理的粉体在浆料最终性能上表现更优^[10-12]. 通常粒径 $\leq 100 \text{ nm}$ 的银粉被视为纳米银粉, 粒径在 100—1000 nm 的银粉应被视为亚微米银粉, 两种粒径范围的银粉在物理性质上有着较为明显的差异, 且对应的粉体制备方法有着明显的不同, 成本也差异较大. 但诸多研究对于纳米银粉的定义标准较为模糊, 很多研究实际研究的是亚微米银粉^[5,13]. 并且, 纳米银粉在多数研究中关注的是浆料单方面的性能改善, 少有研究从全局充分关注浆料的完整性能, 包括浆料接触电阻率、印刷固化形貌、电池各性能参数以及老化性等. 纳米银粉对浆料乃至电池性能可能存在的负面影响较少被重视. 因此, 充分研究纳米银粉对于低温浆料的作用, 掌握其一般性规律就显得十分重要. 通常, 高性能低温固化型浆料的粉体是由粒级差较大的两组分或三组分复合堆积而成, 这样的设定是为了增大初始堆积密度, 匹配紧密堆积模型^[14]. 本文将微米级银包铜粉 (约 3—5 μm)、亚微米银粉 (约 500 nm) 和纳米银粉 (约 100 nm) 为三组分, 研究纳米银粉添加量变化对银包铜浆料性能和 SHJ 电池光电转换效率的影响, 得到相应的变化规律并分析相应的作用机制, 为纳米银粉在低温

银包铜浆料中的应用提供指导和参考.

2 实验方法

2.1 银包铜浆料的制备

采用的微米级银包铜粉、亚微米银粉、纳米银粉的规格如表 1 所列. 将银包铜粉的比例固定为粉体总质量的 70%, 亚微米银粉和纳米银粉之和为 30%. 浆料样品按照纳米银粉含量的增大依次设定为 S1—S7, 另外增设商用纯银浆料作为参照 (Ref.), 如表 2 所列. 有机溶剂为二乙二醇单丁醚、苯甲酸乙酯、苯甲醇 (厂家: 翁江试剂) 三组分混合构成 (4:3:1), 兼顾溶解性和表面张力平衡; 环氧树脂为 E-06 型 (厂家: 南亚昆山); 固化剂为潜伏型 594 固化剂 (厂家: 双凤凰); 助剂为 THIXATROL MAX 聚酰胺蜡触变剂 (厂家: 海明斯德谦) 以及 VOK-550 P 炔二醇消泡剂 (厂家沃克尔). 载体中的有机溶剂混合物、环氧树脂、固化剂、触变剂、消泡剂的组分比例为 65.62:27.7:3.32:2.4:0.96.

表 1 粉体的规格

Table 1. Powder specifications.

粉体类别	平均粒径
银包铜粉	3.5—5.5 μm
亚微米银粉	500—600 nm
纳米银粉	100—120 nm

表 2 不同样品的纳米银粉添加量

Table 2. Samples with different nano silver powder ratio.

样品编号	Ref.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
纳米银粉含量/%	—	0	2	5	10	15	20	30

将称量好的有机溶剂、触变剂、环氧树脂进行加热搅拌; 当树脂溶解完成后, 自然降至室温, 后加入固化剂和消泡剂, 室温下再对载体进行二次搅拌约 30 min 后待用. S1—S7 样品, 每个样品总粉体质量称量为 50 g. 将每个样品粉体与有机载体以 92:8 的比例进行混合, 使用三辊研磨机进行研磨, 直到浆料的细度达到 7 μm 为止.

2.2 浆料的测试表征

制备完成的浆料在室温下静置 2 h 后, 使用黏度计 (DVT2, Brookfield)14 号转子进行黏度测试, 转速设定为 5, 10, 20, 50, 100 r/min, 采用单点平

均法记录样品在每个转速 2 min 条件下的旋转剪切黏度. 使用丝网印刷机进行浆料印刷, 印刷参数设置如表 3 所列. 印刷网版的图案如图 1 所示, 细栅线 25 根 (开口 22 μm), 主栅线 3 根 (开口 150 μm), 细栅线间距 1.743 mm, 细栅密度等同于 95 根/M6 硅片尺寸, 电池的正反面印刷均采用该网版. 固化后电极栅线的体电阻率测试采用四探针方阻测试仪测得方块电阻 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 由二者相乘得到. 接触电阻率采用传输线法 (TLM) 进行测试. 使用 TGA-DSC 同步热分析仪 (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) 以及单独的差示扫描量热仪 (DSC3, 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). 使用扫描电子显微镜 (FESEM S4800, Hitachi) 测试栅线的截面形貌以及能量色散谱仪 (EDS) 检测栅线与电池片接触区元素分布. 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 (92193 A-1000,

Newport Oriel) 进行, 并结合数字源表 (2400 Source Measure Unit (SMU), Keithley) 进行数据采集.

对于最佳固化条件的确定, 选择 S1 (银粉为亚微米银粉) 和 S7 (银粉为纳米银粉) 两个差异最显著的样品, 采用热力学测试得到浆料固化温度的合理区间; 再采用“变温固化”法, 即固化温度设为 130, 150, 170, 180, 200, 210 $^{\circ}\text{C}$, 时间均为 10 min, 观察浆料的电学性能和电池性能变化规律, 两种测试结合得出最佳固化条件. 纳米银粉含量对电极栅线电学性能和电池性能的影响, 再在上述所得最佳固化条件的基础上进行测试.

3 结果与讨论

3.1 浆料的固化过程分析

样品 S1 和 S7 的热重分析测试结果如图 2(a) 所示, 可以将图分为 I—IV 区间, 分界线选取的依据是热重 (TG) 迅速下降的起点、终点以及热分解的起点, 依次为 T_1 , T_2 , T_3 , 分别为 69.16, 180.33, 249.33 $^{\circ}\text{C}$. 4 个区间可定义慢响应区间、快响应区间、稳态区间和分解氧化区间. 在本实验中, 35 $^{\circ}\text{C} < T < T_1$ 为慢响应区间, 浆料质量缓慢下降, 对应溶剂的缓慢挥发; $T_1 < T < T_2$ 为快响应区间, 溶剂快速挥发, 差热曲线 (DSC) 向上弯曲, 浆料整体呈现放热, 表明树脂固化放热和粉体表面自由能的释放, 如图 2(b) 所示; $T_2 < T < T_3$ 为稳态区间, 溶剂挥发完毕, 树脂固化结束; $T_3 < T < 400$ $^{\circ}\text{C}$, 浆料质量持续下降后反升, 差热曲线产生一个较宽的放热峰, 在设备的排气口观察到有轻微烟雾, 表明树脂在该区间逐渐分解, 分解峰温度为 329.55 $^{\circ}\text{C}$. 树脂分解会使得粉体进一步接触和致密化, 但由于空气与粉体开始直接接触, 氧透过了表面银层造成银包铜粉的铜核开始氧化, 使得其质量开始逐渐反增. 通过差热曲线, 可以发现样品在 250 $^{\circ}\text{C}$ 之前存在两个较为微弱的小峰, 这是由于所采用的 594 固化剂是硼杂烷叔胺类潜伏型固化剂, 该固化剂与环氧树脂反应平稳, 无剧烈放热效应, 因此没有出现类似异氰酸酯类固化剂作用下的剧烈放热反应而出现的窄放热峰 [15].

上述热重测试结果和 Oh [8], Schube 等 [16] 的测试结果较为相似. 本实验发现 S7 的差热曲线始终高于 S1, 而且 S7 热重一阶导数的第一峰值 141.74 $^{\circ}\text{C}$ 比 S1 低约 10 $^{\circ}\text{C}$, 说明纳米银粉比亚微

表 3 丝网印刷参数

Table 3. Screen printing parameters.

丝印参数	设定值
版间距/mm	1.4
印刷速率/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	300
回墨速率/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	100
印刷压力/N	52
刮刀高度偏移/mm	0.8
墨刀高度偏移/mm	0.3

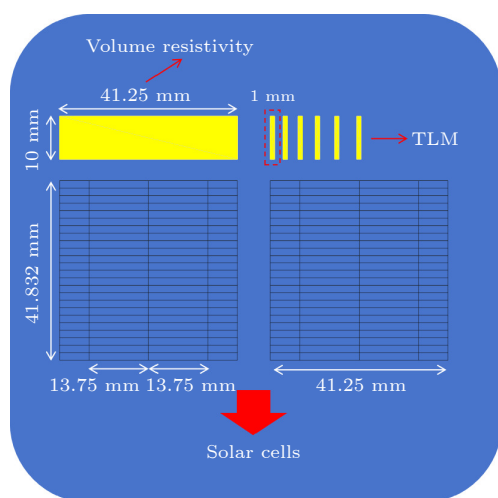


图 1 电池片上金属电极的印刷图案

Fig. 1. Printing pattern for the metal grids on the solar cells.

米银粉在浆料固化过程中放热效应更强,使得有机溶剂更易于挥发,这符合纳米银粉表面自由能更高的特点.浆料的固化温度应选择达到其理想服役电学性能且不产生破坏的温度区间.由浆料的热重曲线可以得出,180—249 °C 是有机溶剂完全挥发且热重变化相对稳定的温度范围,可以视为合适的固化温度区间.结合 SHJ 电池对于固化温度的耐受上限通常为 210 °C,因此样品的固化温度实验范围选择为 180—210 °C.

3.2 固化温度对固化体电阻率和接触电阻率的影响

样品 S1 和 S7 的体电阻率和接触电阻率与固化温度的关系如图 3 所示.随着固化温度的逐渐升高,样品的体电阻率呈现出逐渐下降的趋势,S1 的体电阻率始终高于 S7,二者的差距随温度升高逐渐缩小.样品的接触电阻率也呈现类似的随温度升

高逐渐下降趋势,且 S1 的接触电阻率始终低于 S7,固化温度高于 180 °C 后,各自的接触电阻率趋于稳定,呈现出平台效应. S1 和 S7 体电阻率的差异体现了纳米银粉的加入产生了降低浆料体电阻率的效果,且在较宽的固化温度范围,即便固化温度低于理想固化温度区间 (180—210 °C),依然有明显的效果.随着温度升高,溶剂的挥发和树脂与固化剂的交联成键共同产生收缩效应,使得粉体和衬底的间距减小,增大了粉体与衬底接触的几率和电子隧穿的几率,使得接触电阻率降低.但是在同样固化温度条件下,纳米银粉并没有产生改善作用,而是起到相反的作用,这与 Marinkovic^[17] 在制绒的铜铟硫太阳能电池表面测试含有不同粒径纳米银粉的低温银浆所得到的粒径越小,接触电阻率越小的实验结果不一致. S7 用粒径更小的纳米银粉替代了亚微米银粉,在衬底电池片上初始堆积时,理应具有更多的接触位点,但是出现了相反的测试

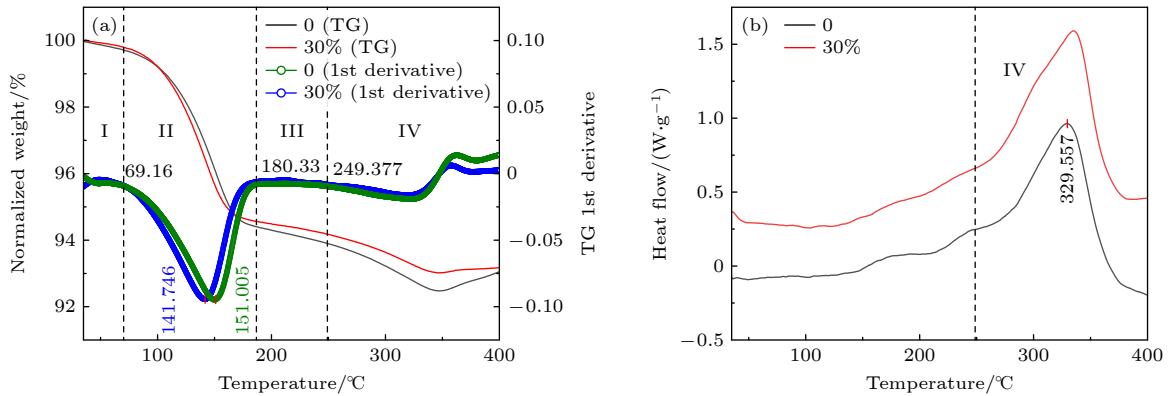


图 2 S1(0), S7(30%) 样品的热分析测试曲线 (a) TG 曲线; (b) DSC 曲线

Fig. 2. Thermal analysis of S1(0), S7(30%): (a) Thermo-gravimetric analysis (TG) curves; (b) differential scanning calorimeter analysis (DSC) curves.

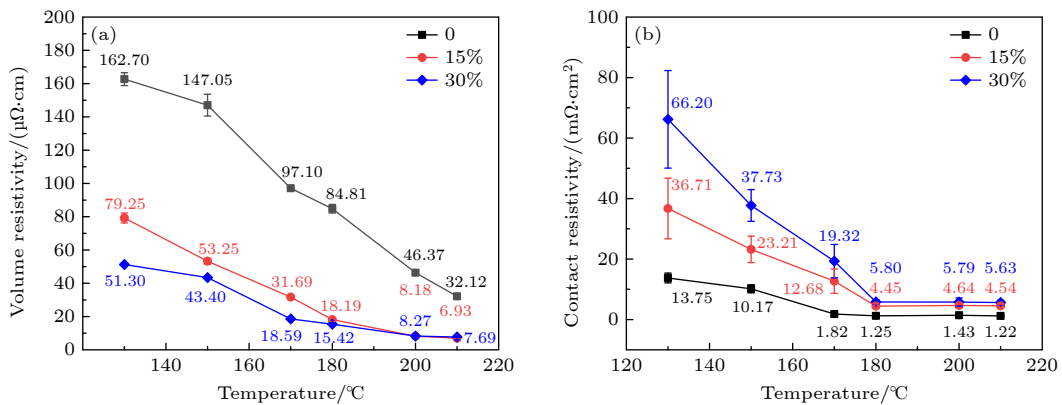


图 3 S1(0), S5(15%), S7(30%) 的 (a) 体电阻率和 (b) 接触电阻率与固化温度的关系

Fig. 3. Sample S1(0), S5(15%), S7(30%): (a) Relationship between volume resistivity and curing temperature; (b) relationship between contact resistivity and curing temperature.

结果,这是由于与衬底表面的掺锡氧化铟膜层(ITO)的表面能(0.03—0.065 J/m²)相比^[18],银的表面能(1.12—1.29 J/m²)高出2个数量级^[19],加之纳米银粉的表面能应比文献中的更高,所以粉体更倾向于自身的团聚和原子扩散.粉体粒径越小,表面能差值越大,在固化过程中越易团聚、相融、收缩,减小了与衬底的实际接触面积,使得相同固化温度下含纳米银粉的浆料接触电阻率更高,这是纳米银粉参与“低温烧结”释放自由能的正常效果,其微观形貌变化如图4所示,从图4(c)和图4(d)可以看到,纳米银粉发生显著收缩后在银-硅界面留下明显的缝隙,而从图4(a)和图4(b)可以看到亚微米银粉没有明显收缩,仍与界面接触良好.接触电阻率是由粉体的特性和有机载体的热动力学过程这两个作用叠加的结果.达到理想固化温度之后,溶剂挥发完毕,分布在孔隙和粉体-衬底间距的树脂交联结构稳定,间距几乎不再变化,因此接触电阻率几乎不变.

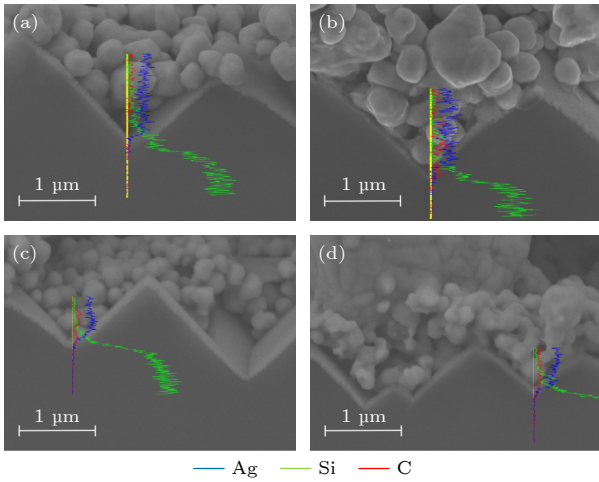


图4 EDS模式下电池界面及元素分布 (a) S1(0) (130 °C); (b) S1(0) (210 °C); (c) S7(30%) (130 °C); (d) S7(30%) (210 °C)
Fig. 4. Distribution of elements in the interface region of samples and solar cells under EDS mode: (a) S1(0) (130 °C); (b) S1(0) (210 °C); (c) S7(30%) (130 °C); (d) S7(30%) (210 °C).

3.3 固化温度对SHJ太阳能电池性能的影响

纳米银粉作为变量导入浆料,会影响丝网印刷后的栅线线形、固化过程以及与ITO的相互作用,进而影响SHJ电池效率.图5(a)展示出S1和S7样品在同样的丝印条件下按不同的固化温度所得到的归一化电池效率.随着固化温度升高,S1对应的电池效率平稳增大,没有明显的阶跃变化;S7对应的电池效率也同样随温度升高而变大,只是

在170 °C < T < 180 °C区间存在明显的阶跃式增大,且相对S1产生了效率翻转,在180 °C < T < 210 °C区间趋于平稳,没有显著增大.S1和S7的填充因子也呈现与效率几乎一致的变化规律,如图5(b)所示.图5(d)开路电压随固化温度的升高而升高,但未出现翻转现象,S1的开路电压始终高于S7.图5(c)短路电流密度也同样随温度的升高而升高,S1的短路电流密度始终低于S7.相较于二者开路电压和短路电流密度在固化温度变化中大小关系恒定且差异较小,电池效率的差异主要取决于二者填充因子的变化.根据Honsberg和Bowden^[20]以及Green^[21]的研究,决定填充因子相关的参数包括开路电压、串联电阻和并联电阻,其中显著的影响参数是串联电阻,串联电阻越小所对应的填充因子越大.图5(f)展示了S1与S7的串联电阻与固化温度的关系,随着固化温度升高,二者串联电阻减小,在170—180 °C出现数值大小翻转,由此可知,是串联电阻的翻转最终造成的电池效率的翻转.而造成S7的串联电阻低于S1的原因是S7的接触电阻率从19.32降低至5.8 mΩ·cm².

接下来将从计算的角度证明串联电阻的翻转是由浆料的接触电阻率而不是体电阻率造成的.通过太阳能电池等效电路可以计算出构成串联关系的各单元对串联电阻的贡献值,有如下公式:

$$R_{\text{finger}} = \frac{(L_1 - mw_b)\rho_V}{12m^2(n-1)w_f h_f}, \quad (1)$$

$$R_C = \frac{\rho_c}{nL_1 w_f + mL_2 w_b - mnw_f w_b}, \quad (2)$$

$$R_{\text{bus}} = \frac{(2n-1)(2n-3)(L_2 - nw_f)\rho_V}{12m(n-1)^2 w_b h_b q^2}, \quad (3)$$

$$R_{\text{ITO}} = \frac{(L_2 - nw_f)R_{\square}}{12(L_1 - mw_b)(n-1)^2}, \quad (4)$$

$$R_{\text{base}} = \frac{\rho_{\text{base}} h_{\text{base}}}{L_1 L_2}, \quad (5)$$

$$R_s = 2R_{\text{finger}} + 2R_{\text{bus}} + R_{\text{base}} + 2R_C + 2R_{\text{ITO}}, \quad (6)$$

$$R_s = R_{\text{finger}} + R_{\text{bus}} + R_{\text{base}} + 2R_C + 2R_{\text{ITO}}. \quad (7)$$

(1)式—(6)式是在王军等^[22]的研究基础上进行了主栅根数,以及SHJ电池双面对称结构的修正.由于本实验I-V测试时采用铜背板接触,因此可以忽略背面栅线的串联电阻,总串联电阻按照(7)式计算,各物理量的含义如表4所列.

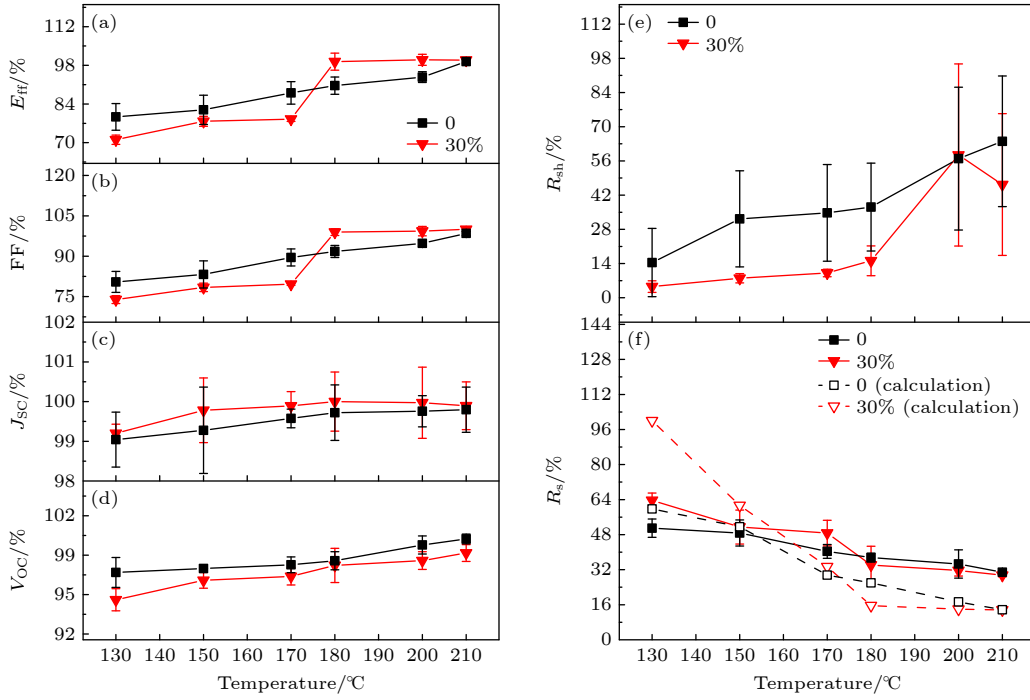


图 5 S1(0) 和 S7(30%) 在不同固化温度所得到的归一化电池性能参数 (a) 电池效率; (b) 填充因子; (c) 短路电流密度; (d) 开路电压; (e) 并联电阻; (f) 串联电阻

Fig. 5. Normalized SHJ performance parameters obtained for S1(0) and S7(30%) at different curing temperature: (a) Conversion efficiency; (b) fill factor; (c) short circuit current density; (d) open circuit voltage; (e) shunt resistance; (f) series resistance.

表 4 物理量、含义、数值

Table 4. The physical quantity, meaning, and value.

物理量	物理含义	数值
$R_s/R_{\text{finger}}/R_{\text{bus}}/R_C/R_{\text{ITO}}/R_{\text{base}}/R_{\square}$	电池串联电阻/细栅线体电阻/主栅线体电阻/栅线接触电阻/ ITO-细栅线横向电阻/电池片基区电阻/ITO方块电阻	各电阻由公式计算得出, 串联电阻 归一化后如图5(f) ($R_{\square}=40 \Omega/\square$)
$\rho_{\text{base}}/\rho_V/\rho_C$	电池片基区电阻率/浆料体电阻率/浆料接触电阻率	$1 \Omega\cdot\text{cm}/(\rho_V/\rho_C)$ 如图3)
L_1/L_2	电池片的长度/宽度	41.25 mm/41.832 mm
$w_f/w_b/h_f/h_b/h_{\text{base}}$	细栅线宽度/主栅线宽度/细栅线高度/ 主栅线高度/电池片基区厚度	35 μm /200 μm /10 μm /10 μm /120 μm
$n/m/p$	细栅根数/主栅根数/探针点个数	25/3/12

表 4 中栅线的宽度和高度为设定值, 当 $R_{\text{bus}} + R_f = R_C$ 时, 可得体电阻率每降低 $2.72 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 所带来的串联电阻的减小量等同于接触电阻率减小 $1.0 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. 170—180 $^{\circ}\text{C}$, S7 由接触电阻率和体电阻率减小带来的串联电阻减小量分别为 22.29 $\text{m}\Omega$ 和 1.92 $\text{m}\Omega$, S1 的减小量分别为 0.94 $\text{m}\Omega$ 和 7.45 $\text{m}\Omega$, 因此 S7 接触电阻率的大幅下降结合更低的体电阻率是其串联电阻、填充因子、电池效率对 S1 翻转的原因. 采用接触电阻率和体电阻率测试值, 通过理论计算得到的串联电阻-固化温度曲线与 $I-V$ 测试得到的曲线变化规律一致, 如图 5(f) 所示. 理论计算与测试曲线没有完全重合, 这是栅线印刷固化后的实际尺寸与设定值有所偏差造成的结果. 以上结果说明添加纳米银粉的浆

料, 可以获得更低的体电阻率, 此时接触电阻率替代了体电阻率成为制约串联电阻的主要因素, 因此固化温度仍需要满足在其热力学分析测试得到的理想固化温度区间之中, 方能有效降低接触电阻率, 达到提升导电性能和电池转换效率的作用, 不能仅以体电阻率的高低为判断依据.

S1 和 S7 的开路电压、并联电阻随固化温度升高逐渐变大, 说明有机挥发物随着固化温度的升高而减少, 在接触界面剩余树脂固化物形成的有机层在逐渐收缩变薄的趋势下, 会改善电池的开路电压和减少漏电路径. 但 S7 的数值始终低于 S1, 原因来自两个方面, 一个是纳米银粉由于粒径小, 在浆料固化中银原子可能从 ITO 薄膜局部微孔或晶界向内部扩散, 造成更多的缺陷; 另一个是纳米银粉

收缩性更强,使得残留在粉体-ITO 界面的有机层相对更厚,影响了银-ITO 欧姆接触的实现. EDS 模式下元素在界面区域的分布如图 4 所示,可以看出 S1 和 S7 的银元素在界面的分布差异不大,银并没有扩散进入 ITO 内部及深层,因此说明 S7 的开压偏低是由于纳米银粉的收缩更强,使得界面有机层相对更厚导致的结果. 短路电流密度随温度升高而有所提升,主要是升温使得电池膜层钝化效果有所改善带来的有益作用. S1 和 S7 的短路电流密

度的大小差异体现的是栅线宽度的差异, S7 的线宽相对更窄,使得短路电流密度相对更高.

3.4 纳米银粉添加量对浆料及电池性能的影响

S1—S7 在 210 °C 固化后的电学性能如图 6 所示. 当纳米银粉添加量由 0 增加到 5%, 体电阻率由 32.12 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 迅速下降至 6.42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在 10% 添加量取得最低值 6.33 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 然后随着添加量的升高

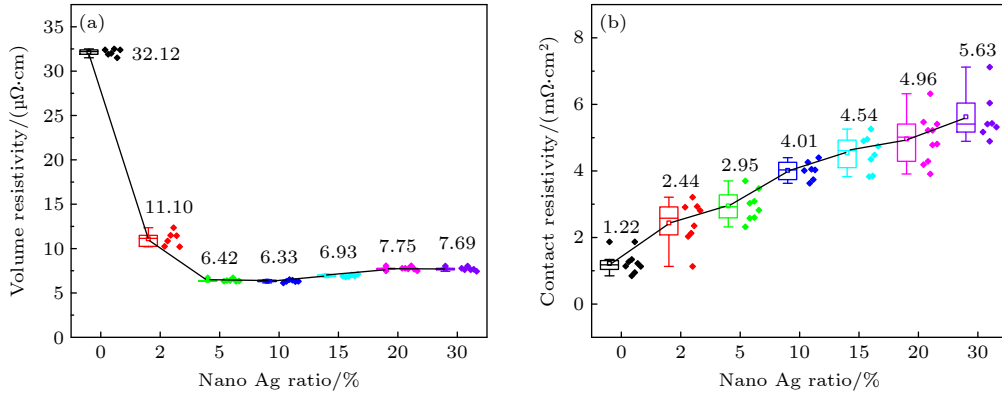


图 6 S1(0)—S7(30%) 在 210 °C 固化的电学性能 (a) 体电阻率; (b) 接触电阻率

Fig. 6. Electrical properties of S1(0)—S7(30%) cured at 210 °C: (a) Volume resistivity; (b) contact resistivity.

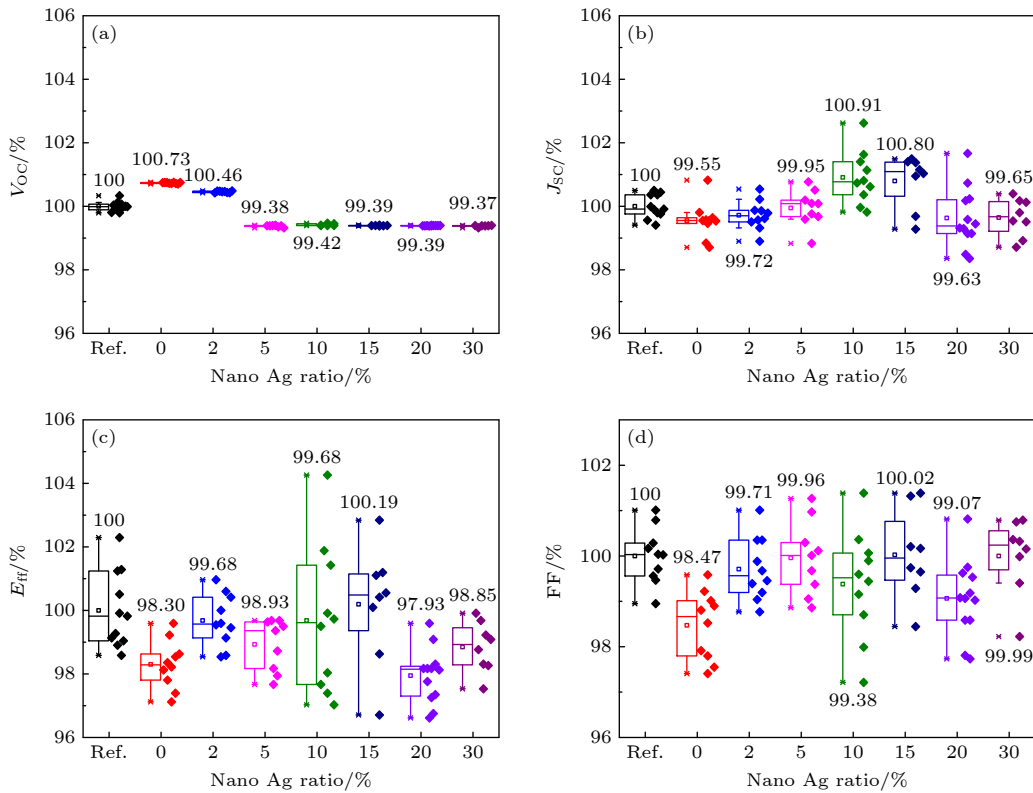


图 7 不同纳米银粉含量的银包铜浆料归一化电池性能参数 (a) 开路电压; (b) 短路电流密度; (c) 电池效率; (d) 填充因子

Fig. 7. Normalized SHJ cell performance parameters of Cu@Ag paste with different nano-silver ratio: (a) Open circuit voltage; (b) short circuit current density; (c) conversion efficiency; (d) fill factor.

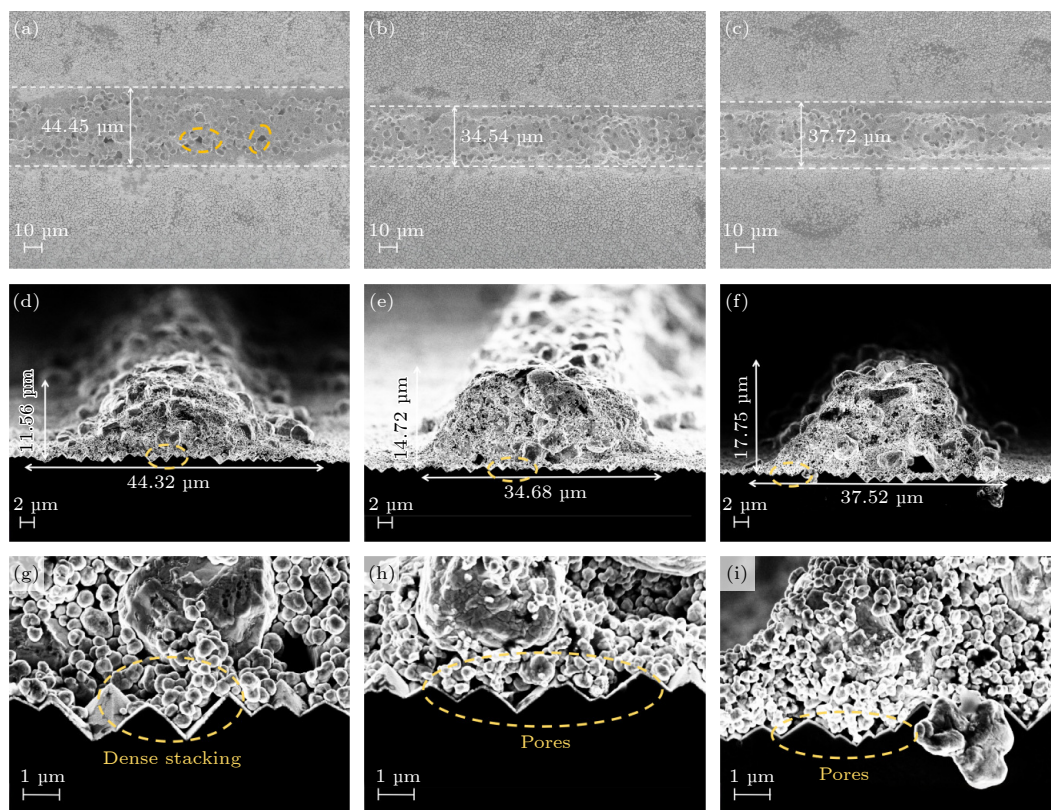


图 8 扫描电镜下电极栅线的形貌 平面形貌 (a) S1(0); (b) S5(15%); (c) S7(30%). 截面形貌 (d) S1(0); (e) S5(15%); (f) S7(30%). 接触界面 (g) S1(0); (h) S5(15%); (i) S7(30%)

Fig. 8. Finger line morphology of the samples under SEM: Planar morphology of the finger line of (a) S1(0), (b) S5(15%) and (c) S7(30%); cross-sectional morphology of the finger line of (d) S1(0), (e) S5(15%), and (f) S7(30%); contact interface of (g) S1(0), (h) S5(15%) and (i) S7(30%).

而略有增大. 这可以从图 8(a)—(c) 中得以证实, S1 的栅线表面有明显的孔洞, S5 和 S7 的栅线表面没有明显孔洞, 证明了纳米银粉改善了粉体间接触. 各样品的接触电阻率如图 6(b) 所示, 随着纳米银粉添加量的增加, 接触电阻率逐渐增大, 图 8(g)—(i) 证明了纳米银粉的添加, 对浆料固化后界面粉体最终的堆积效果产生不利影响, 孔洞明显增加.

电池性能参数与纳米银粉添加量的关系如图 7 所示. 随着纳米银粉添加量的逐渐增加, 电池的开路电压呈现逐渐降低的趋势, 2%—5% 降幅最大, 接近 10 mV(实际值). 当含量超过 10% 之后, 开路电压变化趋于稳定. 根据之前的结论分析, 纳米银粉添加量越高的样品, 粉体收缩效应越大, 使得界面处有机树脂层越厚, 反向势垒宽度越大, 因此开路电压越低. 短路电流密度呈现出先变大后回落的现象, 这主要是由印刷栅线宽度决定的, 该变化趋势反映出栅线的宽度随着纳米粉添加量的增加, 先变窄后变宽. 图 8 的栅线平面和截面所测得的数据

证实了这一现象. 根据浆料黏度测试得到的黏度—转速曲线, 如图 9 所示, S1—S7 曲线逐渐增高, 黏度逐渐变大, 将各样品在 10 和 100 r/min 的黏度提取并计算触变指数, 如表 5 所列, S1—S7 的触变性也在逐渐增强, 所反映出纳米银粉增大了粉体比表面积, 增强了粉体之间的作用力, 因此浆料屈服应力会相应变大, 这对栅线宽度可能起到减小作用^[23]. 但是实验发现, 相比 S5, S7 栅线两边小粒径粉体溢出严重, 造成了遮挡面积变大, 说明纳米银粉添加量超过一定限度后, 有机载体无法形成理想包裹, 粉体容易在外力的作用下与有机载体分离而向栅线边缘运动. 填充因子的变化较为复杂, 若各样品的栅线线形一致, 填充因子的变化规律应与电阻率的变化规律一致, 即 S1—S3 的填充因子逐渐变大, 从 S3 之后的样品填充因子逐渐降低. 但实测发现 S4 之后的样品偏离了这种规律, 反向增大, 特别是 S5 的填充因子为实验中的最高值. 这一反常的现象与栅线的实际印刷形貌有关. 由图 8(d)—

(f) 可以看出栅线的高度逐渐增加, 使得栅线横截面积逐渐变大, 这在一定程度上抵消了电阻率变大带来的不利影响, 使得串联电阻不至于显著增高, 填充因子没有出现明显减小. 在上述因素的共同作用下, 电池效率与纳米银粉添加量的关系呈现出波动变化, 在含量为 15% 时效率达到了最高值, 比商用纯银浆料高出 0.04% (实际值). 根据测试结果可以得出, 相较于不含纳米银粉的浆料, 纳米银粉的加入整体上是改善电池效率的, 但由于有利和有害影响共同作用, 使得效率-纳米银粉含量不呈现连续性曲线变化规律, 只有在特殊范围 (10%—15%) 内才能取得最优效率.

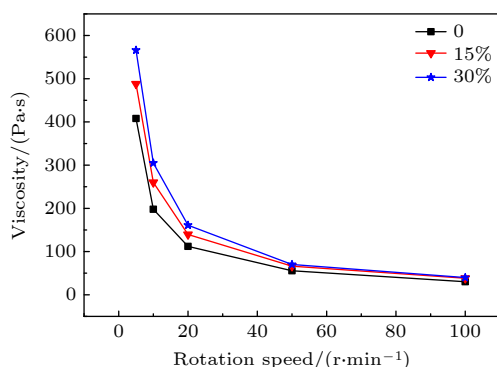


图 9 S1(0), S5(15%) 和 S7(30%) 样品的黏度-转速曲线
Fig. 9. Viscosity-rotation speed curves of S1(0), S5(15%) and S7(30%).

表 5 10, 100 r/min 下的 S1(0), S5(15%) 和 S7(30%) 样品黏度和触变指数

Table 5. Viscosity and thixotropic index of S1(0), S5(15%), S7(30%) at 10 and 100 r/min.

样品编号	S1	S5	S7
黏度/(Pa·s)(10 r/min)	198	260	305
黏度/(Pa·s)(100 r/min)	30.3	38.3	39.8
触变指数	6.53	6.80	7.66

4 结论

纳米银粉的加入对银包铜浆料性能有显著影响. 纳米银粉添加使浆料固化后体电阻率的降低较为明显, 相对于粒径较大的亚微米粉, 可在更低的温度下达到理想的横向导电性能. 浆料的体电阻率随纳米银粉添加量增加到 5% 时, 取得最低值 $6.33 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 之后开始变大, 说明纳米银粉对于体电阻率的改善存在添加量上限; 浆料的接触电阻率随纳米银粉添加量的增加而增大, 说明纳米银粉不利于接触电阻率的改善. 纳米银粉引入浆料后, 对

晶硅异质结 (SHJ) 太阳能电池的开路电压有不利影响, 开路电压随着纳米银粉添加量的增大逐渐降低, 添加量高于 5% 后降幅接近 10 mV; 对于短路电流的影响呈现出随着添加量先变大后变小的规律, 这体现的是纳米银粉对于栅线宽度的影响规律, 当添加量超过 15% 后, 纳米银粉在栅线两边外溢, 增大了遮光面积; 栅线高度随着添加量逐渐增加, 结合栅线宽度的变化, 横截面积也随之变大, 使得填充因子没有显著降低. 在上述因素的协同作用下, 电池效率随纳米银粉含量的增加呈现出波动性上升的趋势. 当银包铜浆料中纳米银粉的添加量达到 15% 时, 所制备的电池转换效率已与纯银电极相当, 从而验证了银包铜浆料在降低 SHJ 电池成本方面具备重要潜力. 所述纳米银粉对银包铜浆料和 SHJ 太阳能电池的性能影响规律及其作用机理, 可为银包铜浆料的优化推广提供理论基础和实验依据.

参考文献

- [1] Graham E, Fulghum N, Altieri K <https://ember-energy.org/app/uploads/2025/04/Report-Global-Electricity-Review-2025.pdf> [2025-4-8]
- [2] 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 08-13, 2025 pp508-510
- [3] Zhao X, Su S, Tian H, Wang W, Zong J 2025 *2nd International Symposium on New Energy Technologies and Power Systems (NETPS)* Hangzhou, China, 2025 pp96-100
- [4] He M R, Zhang M, Li Z, Liu X, Sun K W, Liu Z H, Hao X J 2025 *Adv. Mater.* **37** 2411858
- [5] Dong Y W, Chen L H, Mao H M, Ren Y, Yang H W 2025 *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **36** 267
- [6] Mo L, Guo Z, Wang Z, Yang L, Fang Y, Xin Z, Li X, Chen Y, Cao M, Zhang Q 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 197
- [7] Li W, Wu T, Jiao R, Zhang B P, Li S, Zhou Y, Li L 2015 *Colloids Surf., A* **466** 132
- [8] Oh D, Yousuf H, Dhungel S K, Khokhar M Q, Zahid M A, Rabelo M, Park J, Kim Y, Yi J 2022 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **11** 095002
- [9] Li Y, Kim H S, Yi J, Kim D, Huh J Y 2018 *IEEE J. Photovoltaics* **8** 969
- [10] Tang S W, Li P Z, Dong H N, Huang Z, Ma Y Z, Liu W S 2023 *24th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)* Shihezi, China, August 08-11, 2023 pp1-5
- [11] Wang R C, Lin Y X, Huang M R, Chao C Y 2013 *Nanotechnology* **24** 045601
- [12] Woo Y J, Park K H, Park O O, Wang D H 2015 *Org. Electron.* **16** 118
- [13] Chen D, Zhao L, Diao H, Zhang W, Wang G, Wang W 2015 *J. Alloys Compd.* **618** 357
- [14] Wang Y P, Yang D S, Wu P, Wang S, Huang Y L, Feng J Y,

- Wen J Y, Tian Y H 2023 *24th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)* Shihezi, China, August 08–11, 2023 pp1–4
- [15] Wang X Q, Gan W P, Xiang F, Li B Y 2019 *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **30** 2829
- [16] Schube J, Tutsch L, Fellmeth T, Bivour M, Feldmann F, Hatt T, Maier F, Keding R, Clement F, Glunz S W 2018 *IEEE J. Photovoltaics* **8** 1208
- [17] Marinkovic M 2013 *Ph. D. Dissertation* (Bremen: Jacobs University Bremen)
- [18] Kim J, Friend R, Cacialli F 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2774
- [19] Skriver H L, Rosengaard N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7157
- [20] Honsberg C B, Bowden S G <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance>[2025-9-30]
- [21] Green M A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 081111
- [22] Wang J, Wang H, Yang H, Zhang L 2008 *Chin. J. Power Sources* **32** 681 (in Chinese) [王军, 王鹤, 杨宏, 张伶 2008 *电源技术* **32** 681]
- [23] Xu C, Fieß M, Willenbacher N 2016 *IEEE J. Photovoltaics* **7** 129

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

ZHANG Xianyang¹⁾²⁾ MO Libin^{1)†} LI Heran¹⁾²⁾ WANG Guanghong¹⁾²⁾
DIAO Hongwei¹⁾ ZHOU Chunlan¹⁾²⁾ WANG Wenjing²⁾³⁾ 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 21 October 2025; revised manuscript received 30 November 2025)

Abstract

In the field of solar cell technology, the conversion efficiency of silicon heterojunction (SHJ) solar cells has reached 27.08%. Meanwhile, perovskite/SHJ tandem solar cells based on this structure have achieved an efficiency of 34.85%, exceeding the theoretical limit of 33.7% for single-junction devices. In the industry transitions from single-junction to tandem configurations, SHJ cells, due to their unique structure and low-temperature fabrication process, exhibit superior compatibility with perovskite layers. This makes SHJ technology play a critical role in the development of perovskite/tandem solar cells.

The application of high-performance silver-coated copper (Cu@Ag) paste to electrode metallization provides a feasible method to reduce the costs and improve the performance of SHJ cells. However, the micron-scale particle size of Cu@Ag powder (typically several micrometers) limits the packing density of the electrode layer. To address this, nano-silver powder (about 100 nm) is commonly used as an additive, which enhances both the packing density of the powder and the electrical conductivity through nano-effects. Although many studies focus on isolated aspects such as paste conductivity, a systematic evaluation covering contact resistivity, printed and cured electrode morphology, overall cell performance, and long-term stability remains scarce. Potential adverse effects of nano-silver addition have also been overlooked. Therefore, a thorough investigation on the role of nano-silver in low-temperature Cu@Ag pastes is necessary.

Highly conductive low-temperature curing pastes generally use binary or ternary composite powders with well-separated particle sizes to achieve high packing density according to the dense packing theory. In this work, we systematically adjust the proportions of three conductive powders: micro-sized Cu@Ag (3–5 μm),

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

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

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

sub-micron silver (500 nm), and nano-silver (100 nm), to study the effects of nano-silver on key properties of Cu@Ag paste. These include curing temperature and sintering behavior, microstructure of cured electrodes, interface structure between electrodes and the silicon wafer, electrical resistivity, and the overall conversion efficiency of SHJ solar cells. The aim is to clarify the underlying mechanisms and optimize the nano-silver content.

This research reveals several significant influences of nano-silver addition on Cu@Ag paste properties. 1) It markedly reduces the resistivity of the cured electrode. Compared with sub-micron silver, nano-silver facilitates improved lateral conductivity at lower sintering temperatures. 2) It introduces additional pores at the contact interface with the silicon wafer, thereby increasing contact resistivity. A thickened organic layer at the interface also forms, which reduces the open-circuit voltage of the cell. 3) It enhances paste thixotropy, resulting in narrower printed electrode lines to reduce shading loss and increase short-circuit current density. At the same time, it raises electrode height and cross-sectional area, which helps improve the fill factor. 4) When the nano-silver content is controlled at 15%, the efficiency of SHJ cells is comparable or close to that of reference cells with pure silver electrodes, mainly due to the improvement of fill factor and short-circuit current density.

In summary, an optimized amount of nano-silver powder (e.g., 15%) can simultaneously enhance electrode conductivity, printability, and opto-electrical performance, resulting in SHJ cells with efficiency comparable to those using pure silver electrodes. This demonstrates the potential of Cu@Ag pastes as a cost-effective alternative without compromising performance. Future studies should focus on the long-term reliability of such paste and its scalability, which will support the mass adoption of this technology in various tandem solar cells.

Keywords: solar cells, silver-coated copper paste, nano silver powder, conductive mechanism

DOI: [10.7498/aps.75.20251435](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251435)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251435](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251435)



纳米银粉在高性能银包铜浆料中的作用及其导电机理

张先阳 莫丽玢 李鹤然 王光红 刁宏伟 周春兰 王文静 赵雷

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

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 050806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251435

CSTR: 32037.14.aps.75.20251435

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251435>

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

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>

铯掺杂提升反梯度结构二维(CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈钙钛矿薄膜及太阳能电池的性能

Cesium doping for improving performance of inverse-graded 2D (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ perovskite film and solar cells

物理学报. 2023, 72(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230357>

激光诱导烧结对TOPCon太阳能电池接触性能影响

Influence of laser induced sintering on contact performance of TOPCon solar cells

物理学报. 2024, 73(24): 248801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241372>

砷化镓太阳能电池的电磁脉冲损伤效应

Electromagnetic pulse damage effects on gallium arsenide solar cells

物理学报. 2025, 74(15): 154101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250469>

硒化亚锗异质结太阳能电池模拟研究

Numerical simulation of germanium selenide heterojunction solar cell

物理学报. 2023, 72(24): 248801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231220>

不同环境下硫化镉/铜基薄膜异质结退火对太阳能电池性能调控

Regulation of solar cell performance by cadmium sulfide/copper-based thin film heterojunction annealing under different atmospheres

物理学报. 2023, 72(8): 088802 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230105>