

纳米 Ag-Cu 粉在多晶硅太阳能电池银浆中的应用

黄霞,金崧,王堃,范贺贺,黄惠良

(上海交通大学 微纳电子学系光伏实验室,上海 200240)

摘要:采用稻米中淀粉作为稳定剂,氢氧化钠作为还原剂的方法制备了银铜纳米颗粒。利用扫描电子显微镜在高倍数下观察 Ag-Cu 纳米颗粒表面形貌;通过透射电镜定性分析了银铜纳米颗粒的空间结构;通过 X 线光电子能谱分析得到粉末中元素成分及其相对含量;通过热重分析定量地确定了太阳能电池的烧结工艺;通过太阳能模拟器分别对正电极浆料中加入纳米 Ag-Cu 颗粒(质量分数为 10%)前、后的多晶硅电池片进行光电性能测量。结果显示,在银浆中加入了质量分数为 10% 的纳米 Ag-Cu 后,电池片的各参数都有提高,其光电转化效率提高了 5.65%。实验表明,利用 Cu 纳米颗粒取代部分 Ag 纳米颗粒,可提高电池的光电转化效率。

关键词:银铜纳米颗粒;绿色合成;丝网印刷;X 线光电子能谱;太阳能电池

中图分类号:TN384

文献标识码:A

Application of Nano Ag-Cu Powders to the Silver Paste of Polysilicon Solar Cells

HUANG Xia, JIN Song, WANG Kun, FAN Hehe, HUANG Huiliang

(Photovoltaic Lab., Dept. of Micro/Nano Electronics, Shanghai Jiaotong University of China, Shanghai 200240, China)

Abstract: The silver-copper nanoparticles were prepared by using the starch in rice as the stabilizer and the sodium hydroxide as the reducing agent. The surface morphology of silver-copper nanoparticles was observed by SEM at high magnification and the structure of the silver-copper nanoparticles was qualitatively analyzed by the transmission electron microscopy. The elemental composition and the relative content of each element were determined by X-ray photoelectron spectroscopy. The solar cell sintering process was quantitatively determined by thermogravimetric analysis (TGA). The photoelectric performance measurements of the polycrystalline silicon cells with and without addition of 10% Ag-Cu nanoparticles to the positive electrode paste were performed respectively by using the solar simulator. The results showed that the addition of 10% nano-Ag-Cu to the positive electrode paste resulted in the increase of the Ag-Cu content, and the cell parameters were improved, among which the most important photoelectric conversion efficiency was increased by 5.65%. This verified that the use of cheaper Cu nanoparticles to replace part of the Ag nanoparticles was able to slightly improve the efficiency of the photoelectric conversion of the battery.

Key words: silver-copper nanoparticles; green synthesis; screen printing; X-ray photoelectron spectroscopy; solar cells

0 引言

在众多的太阳能电池中,晶体硅太阳能电池由于其无毒、资源丰富和稳定性良好及其技术的成熟度高等优势而在商用电池中扮演着吃重的角色^[1],目前仍占据光伏市场的 70% 以上。晶体硅太阳能电池的实验室效率已超过 25%,组件的效率也已超过 22%。但是与昂贵的成本相比,晶体硅太阳能电池转换效率的发展空间依旧很大,在降低成本的同时,进

一步提高晶体硅太阳能电池的转化效率已迫在眉睫^[2]。在多晶硅太阳能电池的生产工艺中,丝网印刷制备正电极通常是最后一个步骤,这一步骤是指将正面浆料配置好后,利用丝网印刷将浆料刷至太阳能电池片正表面,在其上形成一种特定的栅线结构,栅线的作用是将光照下 pn 结产生的电子和空穴收集,并传输至外电路中,电极在刷好后还需要经过烧结步骤,烧结完成后正太阳能电池片才算制备

收稿日期:2016-11-15

基金项目:“八六三”计划基金资助项目(BC3400026)

作者简介:黄霞(1991-),女,江苏南通人,硕士生,主要从事太阳能电池的制备及性能的研究。通信作者:黄惠良,博士,主要从事在大面积电子学(包括太阳能电池、平面显示器及医学影像等组件)及 ULSI 的研究。已发表论文逾 400 篇。

完成。在多晶硅太阳能电池的生产成本中,成本主要来自于硅片和电极浆料,由于多晶硅制造成本低,含银电极浆料的成本较高,本文通过利用成本较低的铜来取代部分银,期望达到降低生产成本的效果。

1 实验

实验所使用浆料包括工业中使用的银浆、纳米级 Ag-Cu 粉末^[3]。银浆是工业上已配置好的导电银浆,里面主要是导电相的银颗粒,占整个银浆相对质量密度的 80%~90%,另外还有无机粘结相的玻璃粉,含有非金属 Si、金属 Pb 和 Te 等,占整个银浆相对质量密度的 2%~10%,此外还有一些有机载体,占整个银浆相对质量密度的 5%~15%。实验中,重点研究的对象是导电相的银颗粒与无机粘结相,它们在正电极导电中起关键作用,而有机载体的主要作用是赋予银浆中各组分一定的印刷性和存放性,本文不予讨论^[4]。

1.1 纳米级 Ag-Cu 粉末的制备

纳米级 Ag-Cu 粉末是和 R. K. Mandal 教授合作制备的。Mandal 和他的团队最近主要研究的课题是具有纳米结构金属的合成和表征,制备的 Ag-Cu 粉末的直径在数十纳米范围内。

在磁力搅拌下,将 40 mL 米浆淀粉与 40 mL (0.01 mol/dm³) Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 水溶液混合。在该溶液(蓝色)中加入 4 mL (0.01 mol/dm³) NaOH 溶液并进行磁力搅拌,得到蓝色溶液。然后,滴加 40 mL (2 mol/dm³) 水合肼溶液,观察各种颜色(橙色,浅棕色,最终为深褐色)。将所得 CuNP 悬浮液搅拌约 0.5 h 以完成反应。在 CuNP 悬浮液中逐滴加入含有 10 mL (0.01 mol/dm³) AgNO₃ 的溶液,以获得 Cu-Ag 合金 NP 形成。初始红棕色逐渐变为黑棕色。在反应烧瓶的底部或侧壁上未观察到沉淀。将 NP 悬浮液以 10 000 r/min 离心 10 min,得到 Ag-Cu 合金 NP 粉末。

1.2 带有纳米 Ag-Cu 粉正面银浆的制备

实验所用的银浆为工业上已经配置好的导电银浆,银浆里面已具备无机粘结相,也称玻璃粉,因此不需要另外准备玻璃粉。

用电子天平称取一定量的工业银浆 X g,将称好的银浆转移到石英研钵中,接着利用移液枪取 Y mL 松油醇,将量好体积的松油醇滴入装有银浆的研钵中,开始研磨,研磨 5 min 直至银浆与松油醇完全混合均匀,接着用电子天平称取 X/10 g 的纳米

Ag-Cu 粉,将粉末倒入银浆和松油醇的混合物中,继续研磨 5 min,直至纳米粉也完全溶于整个浆料中。

经过不断调试,发现当 X:Y 为 9.3~12.3 时,丝网印刷后形成的栅线既不会有断线产生,也不会发生由于浆料浓度过稀栅线两侧的扩散。

1.3 正面电极的烧结

为了确定本实验的烧结工艺,首先需要确定浆料电极中的有机溶剂和有机粘结剂的挥发温度,并在挥发温度保温一段时间,让浆料中的有机物质充分挥发。为了确定这些有机物质的挥发温度,本实验在烧结前利用同步热分析仪测量配置好的浆料的热重,采用的仪器为美国 TA 公司的 Q600。图 1 为实验配置浆料的热重分析仪(TGA)曲线。

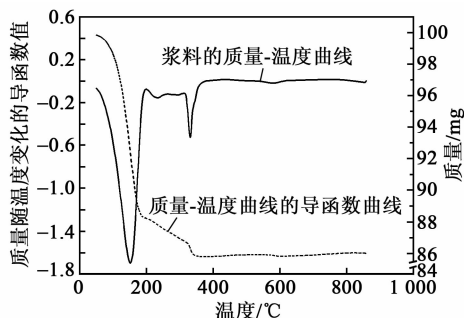


图1 实验配置浆料的 TGA 曲线

根据图 1 可知,曲线上的极值点为该温度下物质挥发的挥发温度。由图 1 可得出本实验配置的浆料有几个挥发温度,如表 1 所示。

表 1 浆料有机物质的挥发温度

挥发 温度 1/℃	挥发 温度 2/℃	挥发 温度 3/℃	挥发 温度 4/℃
100	169	227	340~380

根据表 1 可以确定实验中正电极的烧结工艺,工艺流程如下:

1) 室温下,将印刷好的电池片送入马弗炉中,设置马弗炉的升温速率为 10 °C/min,升温至 105 °C,保温 10 min,让电池片正电极中的水分完全蒸发出来^[5]。

2) 将炉子温度升高到 170 °C,升温速率为 10 °C/min,保温 10 min,让电池片正面银浆中的有机溶剂 1 完全挥发。

3) 将炉子温度升高到 230 °C,升温速率为 10 °C/min,保温 10 min,让电池片正面银浆中的有机溶剂 2 完全挥发。

4) 将炉子温度升高到 400 °C,升温速率为

10 ℃/min,并保温 10 min,让电池片正面银浆中的有机粘剂等有机物质完全挥发。

5) 继续升温,将炉子温度升高到 800 ℃,升温速率为实验用马弗炉的最高升温速率(15 ℃/min),并在 800 ℃保温 2 min^[6]。

6) 停止加热,将电池片取出,室温冷却。

在上述步骤中,前面 4 步是为了去除正电极浆料中的有机溶剂和有机粘结相,并让它们完全挥发,这是为了在后续的烧结中,银颗粒的融合过程尽量减少气孔的生成,因为气孔可能会影响电极与硅片的接触性能,造成短路电流的减少。严格地讲,第 5)步才会发生银颗粒的烧结现象,在 400~800 ℃范围内,浆料中的玻璃粉逐渐开始熔化,并且会刻蚀硅片表面的 SiN_x 减反层,甚至与减反层下面的 p 型硅表面发生反应,在这同时,银也会与表面氮化硅、二氧化硅和硅接触,或形成共晶体,使得电极与硅形成良好的欧姆接触^[7],从而能够将电池 pn 结产生的载流子传输到负载电路中。

2 实验结果与讨论

2.1 P 纳米 Ag-Cu 成分分析

利用透射电子显微镜(TEM)观察数十纳米结构的 Ag-Cu 粉末形貌可看出,纳米颗粒的尺寸基本在 40 nm 以下,形状都为规则的球形,由于 Cu 跟 Ag 的原子序数相差 28,Ag 的相对原子质量比 Cu 大,在实验所用的生物型透射电子显微镜中,能够通过图像的衬度来区分原子序数不同的原子,因此,图像中衬度大(显得更暗)的颗粒为 Ag 颗粒,衬度小(更亮)的颗粒为 Cu 颗粒。根据以上分析,可以得出 Cu 的含量比 Ag 的含量大,它们在粉末中分布都很均匀^[8]。

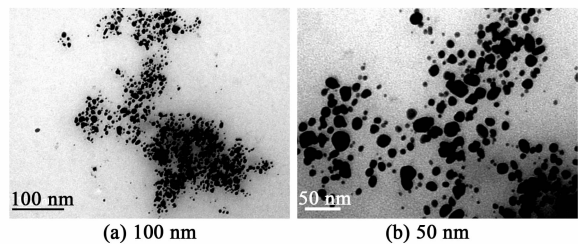


图2 纳米 Ag-Cu 颗粒的 TEM 图

利用 X 线光电子能谱(XPS)分析可得出粉末中含有元素成分及各元素的相对含量,图 3 为纳米 Ag-Cu 颗粒的 XPS 全谱图和各元素的高分辨谱图。表 2 为纳米 Ag-Cu 中各元素的相对含量。由图 3(a)可看出,实验测得的 Ag-Cu 粉末中含有 C、N、

O、Ag 和 Cu。由表 2 可看出,金属元素 Cu 占整个相对质量密度的 23%,考虑到样品表面会有 C 污染,实际数值理应比此值高。这表明在纳米颗粒中,金属元素 Cu 所占相对质量密度大,如果电池片效率得到提高,则说明此制备方法有助于降低电极成本。因此,可看作部分导电相的 Ag 被 Cu 取代,实验中主要考虑 Ag 与 Cu 的比例。由图 3(e)可看出,Ag3d 的信号较弱,在经 50 次扫描后,曲线的信噪比仍不好,说明粉末中 Ag 的含量不高。由图 3(f)可看出,粉末中的 Cu 大部分未被氧化,但有部分氧化铜存在,这是由于 Cu2p1/2 和 Cu2p3/2 的高结合能一侧各有一个小峰,而这个峰是由于氧化造成的氧化峰。根据 Ag 和 Cu 的特征峰面积及各自的特征峰灵敏度因子数值可求出 Ag 与 Cu 的比例,实验中求得 Cu 与 Ag 的原子数分数分别为 98.66%、1.34%,质量分数分别为 97.86%、2.14%。

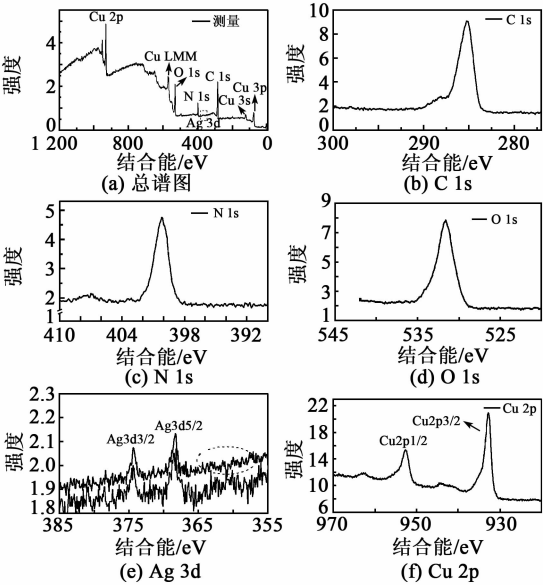


图3 纳米 Ag-Cu 的 XPS 全谱图和各元素的高分辨谱图

表2 纳米 Ag-Cu 中各元素的相对含量

元素	C	N	O	Ag	Cu
原子数分数/%	65.57	9.99	18.48	0.08	5.88
质量分数/%	49.06	8.72	18.42	0.51	23.28

本实验还对 Ag-Cu 粉末进行了 X 线荧光光谱(XRF)的测试,这是考虑到 XPS 检测的是材料表面,检测信息深度为 10 nm,而 XRF 是一种体相的表征,TEM 观察到的颗粒直径在 $\varnothing 10\sim 40$ nm,为了排除包覆结构的存在,利用 XRF 对粉末进行化学成分测量。表 3 为 XRF 的测量结果,其中 Cu 与 Ag 的相对质量分数分别是 97.84%、2.16%,这与

XPS 分析结果一致,说明了实验用的纳米 Ag-Cu 不存在空间包覆结构。

表 3 纳米 Ag-Cu 颗粒的 XRF 结果

分析物	Cu	Ag
质量分数/%	96.63	2.13

2.2 光电性能测试

本实验利用太阳模拟器分别对正电极浆料中加入质量分数为 10% 的纳米 Ag-Cu 颗粒和未加入纳米颗粒的多晶硅电池片进行光电性能测量,其伏安特性曲线如图 4 所示。

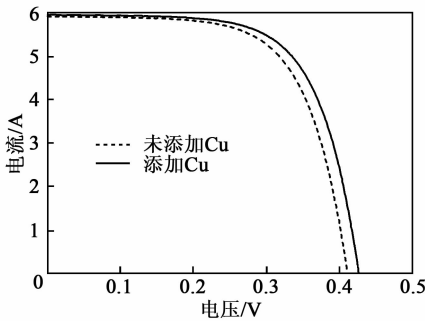


图 4 正电极中加入/未加入 Ag-Cu 粉末
电池片的伏安特性曲线

表 4 为实验测得的加入质量分数 10% 的纳米 Ag-Cu 颗粒和未加入纳米颗粒的多晶硅电池片的光电学参数。表中, $I_{\max}$ 为最大电流, $V_{\max}$ 为最大电压, I_{sc} 为短路电流, V_{oc} 为开路电压。由表可知,在正电极银浆中加入质量分数 10% 的纳米 Ag-Cu 后,电池片的各参数都得到了提高,其中最重要的光电转化效率 η 提高了 5.65%。这证明了正面银浆中加入纳米级 Ag-Cu 粉末能提高多晶硅电池片的光电效率,也说明了利用 Cu 纳米颗粒取代部分 Ag 纳米颗粒,能提高电池的光电转化效率。

表 4 正电极中加入 Ag-Cu 和未加入
Ag-Cu 的电池片的光电参数

电池片	V_{oc}/V	I_{sc}/A	填料因子(FF)
无 Ag-Cu	0.412 13	6.394 6	65.172
有 Ag-Cu	0.427 33	6.441 1	65.926
电池片	$\eta/\%$	$V_{\max}/\text{V}$	$I_{\max}/\text{A}$
无 Ag-Cu	7.057 7	0.310 99	5.522 8
有 Ag-Cu	7.456 6	0.321 92	5.636 8

3 结束语

采用稻米中的淀粉作为稳定剂和氢氧化钠作为还原剂的方法制备了银铜纳米颗粒,通过 SEM^[9],透射电镜和高分辨 X 线衍射观察到纳米 Ag-Cu 颗

粒的直径为 $\varnothing(10\sim40)$ nm, Cu 与 Ag 的质量分数分别为 98.4%、2.6%,两种金属均未被氧化;通过太阳能模拟器的光电测试结果表明,在电极中加入纳米 Ag-Cu 颗粒能将太阳能电池片的效率从 7.057 7% 提高到 7.456 6%,短路电流从 6.394 6 A 提高到 6.441 1 A,开路电压从 0.412 13 V 提高到 0.427 33 V,填充因子从 65.172 提高到 65.926;实验探究了纳米 Ag-Cu 颗粒增强太阳能电池效率的机制,因为纳米 Ag-Cu 颗粒在烧结过程中,能更易溶解到玻璃粉中^[10],且能让更多的玻璃粉熔化沉积到 Si 表面,并有更多的导电金属在玻璃粉与 Si 表面析出,从而更好地将电流在 pn 结与外电路之间进行传输。

参考文献:

[1] 游金钊. 单晶硅太阳能电池效率进一步提高探索[D]. 上海:华东师范大学,2010.

[2] 李微,黄才勇,刘兴江. 薄膜太阳电池技术发展趋势浅析[J]. 中国电子科学研究院学报,2012,7(4): 344-350.

LI Wei, HUANG Caiyong, LIU Xingjiang. Thin film solar cell technology development trend analysis[J]. Journal of China Institute of Electronics and Information Technology, 2012,7(4):344-350.

[3] 谢燕青. 纳米银导电浆料制备技术及性能研究[D]. 武汉:华中科技大学,2008.

[4] 吴昊. 晶体硅太阳能电池正面银导电浆料的研究进展[D]. 长沙:湖南大学,2011.

[5] 李彦. 固体氧化物燃料电池的电极材料研究和单电池数值模拟[D]. 杭州:浙江大学,2006.

[6] 张涛. 熔融氢氧化物直接碳燃料电池性能的研究[D]. 湘潭:湖南科技大学,2014.

[7] 郑建华,张亚萍,敖毅伟,等. 银浆组成对硅太阳电池丝网印刷欧姆接触的影响[J]. 太阳能学报,2008,29(10):1274-1277.

ZHEN Jianhua, ZHANG Yaping, AO Yiwei, et al. Influence of silver paste composition on ohmic contact of silicon solar cell screen printing[J]. Journal of Solar Energy,2012,7(4):344-350.

[8] 刘东华. 粉末冶金铁基高温合金的制备及其微观组织和高温性能研究[D]. 长沙:中南大学,2010.

[9] 董春法. 化学还原法制备单分散纳米银与纳米铜的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2014.

[10] 钟慧. 基于表面等离子体共振效应的 Ag 纳米材料光电性能的研究[D]. 湘潭:湖南科技大学,2012.