

十八烷基三甲氧基硅烷在低温银包铜浆料中作用的机理分析

张先阳^{1,2}, 莫丽珍^{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)

摘要: 本文采用十八烷基三甲氧基硅烷 (ODTMS: Octadecyltrimethoxysilane) 作为太阳电池用银包铜浆料的有机包覆剂, 系统研究了包覆剂对银包铜粉的抗氧化性、浆料的丝印电极形貌及相关太阳电池性能的影响规律, 并分析了包覆剂的作用机理。结果表明, ODTMS 可使银包铜粉的疏水性增强, 氧化起始温度从 250.00°C 提高到 297.33°C。400°C 的氧化增重从 3.48% 降低至 0.91%; 适量的 ODTMS 可以改善银包铜粉体的分散性及浆料中树脂的分布状态, 使浆料固化后形成的银包铜电极的体电阻率和接触电阻率都有所降低, 并使太阳电池的开路电压略微增大, 最终, ODTMS 使用量为 0.04% 时 SHJ 太阳电池获得最高转换效率, 并低于粉体表面能最低值 (0.12%)。当 ODTMS 使用量 $\geq 0.08\%$, 银包铜粉表面形成 Si-O-Si 网络造成电极导电性逐渐变差, 电池的开路电压和填充因子逐渐降低。

关键词: 银包铜浆料; 有机包覆; 晶硅异质结太阳电池; 硅烷偶联剂; 导电机理

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X

太阳电池金属化工艺通常采用导电银浆制备金属电极。当前银价急剧上涨, 促使导电浆料“去银化”成为光伏乃至整个电子产业亟待解决的关键问题。采用铜代替银是目前导电浆料最可行的降本方案。虽已有采用激光固化方式, 或进行粉体表面复合包覆的相关研究表明铜浆能在空气条件下固化烧结^[1-7], 但其在光伏组件长达 25-30 年使用寿命内的长期抗氧化与防腐蚀能力仍是较大问题^[8-11]。银包铜 (Cu@Ag) 粉的银含量现已降至 3%-8%, 其导电性和稳定性也优于铜粉, 因此银包铜浆料是目前光伏行业优选的金属化材料。然而随着银包铜粉银含量的减少, 其表面银镀覆均匀性下降, 使其壳层粗糙度、比表面积、吸油值都不稳定, 导致粉体分散问题凸显; 且较薄银镀层在固化温度下更易在铜表面“解润湿”^[12], 从而失去对铜芯的保护。采用有机分子通过物理化学吸附成键在银包铜粉表面形成自组装单分子层 (SAM: Self-Assembled Monolayer) 或多分子膜, 进而对粉体进行保护, 是粉体有机改性技术的核心目的。该技术成为当前解决上述问题的关键。Kim^[13, 14]等人采用硬脂酸包覆不同银含量的银包铜粉, 发现 10% 银含量的银包铜粉经包覆后抑制银“解润湿”效果最佳, 40% 银含量的银包铜粉体电阻率变化最大, 从 0.151 mΩ·cm 降至 0.0667 mΩ·cm。Zhang^[15]等人研究了硅烷偶联剂对低

温银浆性能的影响, 发现有机载体中加入 2%KH-560 可以最大程度改善银浆导电性, 使得体电阻率从 0.371 mΩ·cm 降至 0.233 mΩ·cm。Wang^[16]等人采用十八烷基硫醇包覆铜粉形成 SAM 后在氩气下固化铜胶得到的电导率与银胶相当, 并发现硫醇在固化中会从铜粉上解吸附, 分散在树脂层中。郭^[17]等人进一步研究了不同链长硫醇在金表面的自组装吸附动力学, 证明了硫醇的吸附符合扩散控制的 Langmuir 模型, 同时长链硫醇更容易自发吸附到金的表面。但上述研究都是通过将粉体浸渍于有机溶液中依靠有机分子的自发吸附作用形成分子膜后, 再经过清洗干燥工序进行包覆, 过程较为繁琐。因此本文对银包铜粉体的包覆工艺进行了简化改进并精确控制包覆剂用量。同时系统观察包覆状态对粉体、浆料和电池性能的综合影响, 得出 ODTMS 对银包铜粉体的作用规律。

1 实验方法

1.1 银包铜粉处理

将银包铜粉 (2.5~4.5 μm)、ODTMS、环戊己甲醚 (CPME) 进行混合处理, 银包铜粉质量比为 80%, ODTMS 为银包铜粉质量的 0.02%、0.04%、0.08%、0.12%、0.16% 和 0.22%。将银包铜粉放入离心机中按 1000

收到初稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2024YFB4205104); 北京市自然科学基金项目 (L245003)

通讯作者 1: 莫丽珍, 女, 1986 年生, 博士, 中国科学院电工研究所, 北京 100190, E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn

通讯作者 2: 赵雷, 男, 1979 年生, 博士, 中国科学院电工研究所, 北京 100190, E-mail: zhaolei@mail.iee.ac.cn

RPM/min 旋转 1.5 min 后静置于 70℃ 的热风烘箱 30 min, 最后取出干粉待用。

1.2 浆料合成

将有机溶剂、环氧树脂、固化剂按 65.62:24.08:10.3 的比例混合, 加入处理的银包铜粉和亚微米银粉 (300-1100 nm), 所述有机载体、银包铜粉和亚微米银粉按比例 7.55:64.75:27.70 混合, 通过三辊研磨机进行研磨混合, 直到浆料细度达到 7 μm 。制成的银包铜浆料静置两小时, 通过丝网印刷 (网版开口 20 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℃, 8 min), 获得银包铜电极。将银包铜浆料同样通过丝网印刷工艺用于晶硅异质结 (SHJ: Silicon Heterojunction) 金属电极的制备。

1.3 表征测试

使用漫反射傅里叶变换红外光谱仪 (DRIFTS, Thermo Fisher) 对银包铜粉表面有机层进行分析; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Excalibur 3100, Varian) 测试 ODMTS 的透射谱; 采用座滴法测试银包铜粉的表面水滴角 (JY-82C, 承德鼎盛); 使用流变仪 (Discovery HR-10, TA Instruments) 进行浆料触变性测试, 夹具为不锈钢平板 (直径: 40 mm, 间距: 500 μm); 采用同步热分析仪 (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) 对银包铜粉进行热力学测试, 升温速率为 10℃/min, 空气气氛 (10 ml/min); 固化后银包铜电极采用四探针法测量栅线电阻 R , 其长度为 L , 通过 3D 共聚焦显微镜 (ME-PT300, 美能光伏) 测量栅线横截面积 S , 通过 R/L 与 S 相乘可得电极体电阻率 (ρ_V)。接触电阻率 (ρ_C) 采用传输线法 (TLM: Transmission Line Method) 进行测试。SHJ 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 (Keithley 2400) 进行。采用扫描电子显微镜 (FESEM S4800, Hitachi) 观测银包铜栅线电极的表面和截面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 ODTMS 对粉体的改性

图 1 (a) 是 ODTMS 包覆的银包铜粉表面 DRIFTS 及其 FTIR 曲线。未包覆的银包铜粉表面红外反射谱可看到 3430 cm^{-1} 、1625 cm^{-1} 、1400 cm^{-1} 、1385 cm^{-1} 、1118 cm^{-1} 共 5 个吸收峰, 分别对应 O-H 伸缩振动、H-O-H 弯曲振动、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 非对称伸缩及其分裂峰 (双峰) 和 C-O 伸缩振动。说明未包覆银包铜粉表面并不纯净。ODTMS 透射红外谱可以看到烷基链及亚甲基特征峰: 2920 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 、1465 cm^{-1} ; 以及 1192 cm^{-1} (I)、1093 cm^{-1} (II)、820 cm^{-1} (IV)、790 cm^{-1} (V)。I、II 对应 Si-O-CH₃ (非对称伸缩)、Si-O-Si (非对称伸缩)

特征峰, IV和V对应 Si-O-CH₃ (对称伸缩)、Si-O-Si (对称伸缩) 特征峰^[18], 随着 ODTMS 含量增大, 只有 1118 cm^{-1} 吸收峰发生蓝移和减弱, 其它特征峰无明显变化, 说明 ODTMS 未改变粉体已存在的吸附状态。当 ODTMS 含量为 0.02% 时, 生成新特征峰 960 cm^{-1} (III), 对应 Si-OH^[19, 20], 说明 ODTMS 含量较低时, Si-O-CH₃ 也易与粉体表面水分子发生反应。当 ODTMS 含量为 0.08% 时, 在 790 cm^{-1} 出现吸收峰; 含量继续增至 0.12%, 820 cm^{-1} 出现吸收峰, 且 1192 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 吸收峰强度增大, 说明含量 < 0.08% 时 ODTMS 可完全吸附在粉体表面并使得 Si-O-CH₃ 反应完全, 在这过程中未形成 Si-O-Si 键, ODTMS 生成的 Si-OH 优先与粉体表面吸附; 当 ODTMS 含量在 0.08%-0.12%, Si-O-CH₃ 过量开始形成 Si-O-Si 键, 粉体表面有机包覆结构趋于致密完整的临界范围。图 1 (b) 是 ODTMS 含量与银包铜粉体表面水滴角的关系。随着 ODTMS 含量增加, 水滴角也随之增大。ODTMS 含量为 0.12% 时, 水滴角达到极大值 122.99°, 说明此时粉体表面疏水性最强, 表面能最低, 长烷基链呈竖直紧密排列向外伸展。当 ODTMS 含量 > 0.12%, 粉体表面疏水性又逐渐减弱, 因为冗余的 ODTMS 会在第一层膜表面通过烷基链的缔合作用造成极性基团 (Si-O-CH₃ 或脱水形成 Si-OH) 向外伸展, 致使疏水结构破坏使粉体表面能增大。图 1 (c, d) 是银包铜粉和 ODTMS 的热重 (TG) 及对应差热 (DSC) 曲线, 可看到 ODTMS 对银包铜粉抗氧化性的影响。TG 曲线的起始增重点为银包铜粉开始氧化温度 (T_{onset}), DSC 曲线放热峰为 ODTMS 的热分解峰, 峰值温度为 T_{peak} , 图 1 (e) 为不同 ODTMS 含量相对应的 T_{onset} 和 T_{peak} 。未处理银包铜粉的氧化起始温度为 250.00℃, 无明显放热峰, 说明未发生有机物分解。经 ODTMS 处理的粉体可看到有明显放热峰。ODTMS 热分解峰在 317.00℃, 图 1 (d) 所示。银包铜粉的 T_{peak} 随 ODTMS 含量增加从 231.00℃ 增大至 286.33℃, 但超过 0.12% 后 T_{peak} 略微降低。说明其 T_{peak} 变化由 ODTMS 与粉体的相互作用决定, 随着 Si-OH 数量增多, 与粉体表面作用增强, 达到饱和后破坏包覆结构。热分解为 Si-OH、Si-O-CH₃ 和 Si-C 键的分解, Si-O-Si 键在 400℃ 内不分解^[20]。粉体的 T_{onset} 与 T_{peak} 规律相近, 但 ODTMS 含量 ≤ 0.04% 时 $T_{\text{peak}} < 250.00^\circ\text{C}$, ODTMS 对银包铜粉未起保护作用, 其 T_{onset} 为 250.00℃。当 ODTMS 含量 > 0.04% 后开始起作用, 使 T_{onset} 增大且大于对应的 T_{peak} , 说明粉体氧化是发生在 ODTMS 分解后, 这与 Kim^[14] 等人使用硬脂酸效果不同, 其粉体氧化是发生在硬脂酸分解前。当含量 > 0.12% 时银包铜粉 T_{peak} 与 T_{onset} 均出现降低, 这是由于过量 ODTMS 会破坏分子层的致密结构, 产生缺陷

使粉体的抗氧化性降低。此外, ODTMS 含量对粉体氧化的增重影响也呈现类似规律。未处理粉体在 400°C 下氧化增重为 3.48%, ODTMS 含量为 0.12% 时粉体氧化增重降低至 0.91%, 随着含量增大提升至 0.98%。另外, 图 1(c) 中 ODTMS 含量 $>0.04\%$ 时, 在 $180.33\sim 288.00^{\circ}\text{C}$ (由 TG 一阶导数可得) 粉体有失重现象。由于 ODTMS 含量较低 ($\leq 0.04\%$) 时 ODTMS 分子在粉体表面无法形成完整包覆易受热分解, 其分解温度区间与粉体氧化增重的起始温度重合, 未发生明显失重; 当 ODTMS 含量 $>0.04\%$ 时, 表面包覆达到饱和及过量吸附, 而过量

ODTMS 分子未与粉体表面吸附或成键, 其热稳定性较差, 分解温度低于粉体氧化增重起始温度, 因此发生 ODTMS 含量大于 0.04% 后出现热重曲线下降的现象。图 1(f) 是 ODTMS 对浆料触变性能的影响。随着 ODTMS 含量增大, 浆料在低剪切下的黏度逐渐降低。在高剪切下也呈现类似规律, 但差异较小, 黏度在 $20\sim 30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。说明 ODTMS 包覆能改善粉体分散性及浆料印刷。

2.2 ODTMS 对银包铜电极的电学性能及 SHJ 电池转换效率的影响

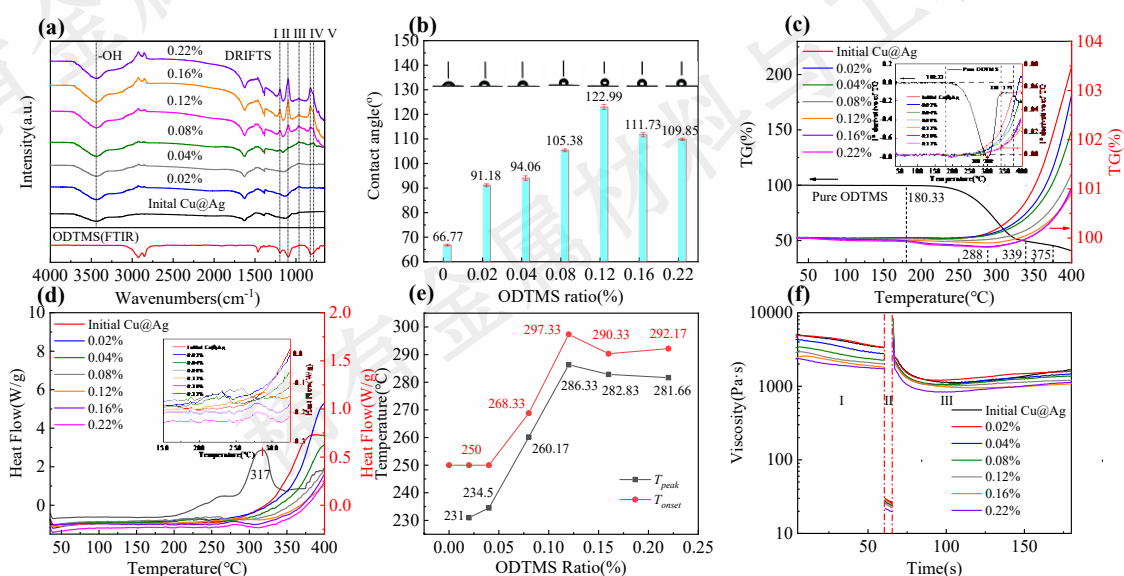


图 1 ODTMS 处理前后银包铜粉的 (a) 表面漫反射红外光谱; (b) 表面水滴角; (c) TG 曲线; (d) DSC 曲线; (e) 氧化起始温度 (T_{onset}) 和 ODTMS 的热分解峰 (T_{peak}); (f) 浆料的触变曲线

Fig.1 Cu@Ag powder before and after ODTMS treatments: (a) surface DRIFTS curves; (b) surface water contact angle; (c) TG curves; (d) DSC curves; (e) oxidation onset temperature (T_{onset}) and thermal decomposition peak (T_{peak}) of ODTMS; (f) thixotropic curves of corresponding pastes

图 2 (a, b) 是不同 ODTMS 含量银包铜电极的体电阻率 (ρ_v) 和接触电阻率 (ρ_c)。 ρ_v 和 ρ_c 都是随着 ODTMS 含量增加先减小后增大。当 ODTMS 含量为 0.04% 时都出现极小值, 说明 ODTMS 形成完整包覆时分子膜能提供更低表面能有利于浆料分散, 但头基分子间形成的 Si-O-Si 网络又会阻碍粉体银壳层的接触与银原子扩散, 导致电极体电阻增大。当 ODTMS $\leq 0.04\%$ 时, Si-O-Si 网络尚未形成, ODTMS 通过 Si-OH 与粉体表面水分子-OH 的氢键和少量化学键锚定在粉体表面, 因此在浆料固化过程中 ODTMS 仅表现出烷基链的增强分散作用, 使粉体排列均匀且有助于导电相的网络搭建, 从而提高电极导电性。图 2 (c-f) 是 ODTMS 对 SHJ 电池的性能影响。SHJ 电池的开路电压 (V_{oc}) 随着 ODTMS 含量增加先增大后降低, 在 0.04% 取得最大值。说明粉体表面 Si-O-Si 网络会在电池片和电极间形成势垒, 造成 V_{oc} 损失。SHJ 电池的短路电流 (J_{sc}) 差异较小, 但

低于未包覆样品。因为粉体包覆后分散性增强使浆料黏度降低, 流动性变好, 电极宽度增大如图 3 所示。图 2 (f) 是 SHJ 电池的填充因子 (FF) 和计算的串联电阻 (R_s) (栅线高宽值与未处理样品相同)。当 ODTMS 含量 $\leq 0.04\%$ 时计算出的 R_s 与 FF 变化规律相同, 但含量 $>0.04\%$ 时计算值高于未处理样品, 偏离 FF 变化规律。因为栅线宽度增大可抵消电阻率变大对导电性能不利影响。在上述因素协同作用下, 银包铜粉的 ODTMS 含量为 0.04% 时, SHJ 电池获得最高转换效率, 比未包覆处理电池的转换效率提高 0.60%。

3 结论

本研究通过 ODTMS 对银包铜粉进行包覆处理, 探讨 ODTMS 包覆对银包铜粉及其浆料性能的影响。发现银包铜粉体表面包覆 ODTMS 含量高于 0.04% 后方可有效提高粉体抗氧化及疏水性能。当 ODTMS 含量 $\leq 0.04\%$

时粉体表面不会形成 Si-O-Si 网络只起分散作用, 可提高浆料的导电性及 SHJ 电池的 V_{OC} 和 FF , 使电池的 E_{ff} 提高 0.60%; 当 ODTMS 含量大于 0.04%, 银包铜粉表

面开始形成 Si-O-Si 网络, 该结构会在电池片与电极之间形成势垒, 导致电池电阻增大和 V_{OC} 降低, 从而对 E_{ff} 产生不利影响, 因此需控制 ODTMS 含量在 0.04% 以内。

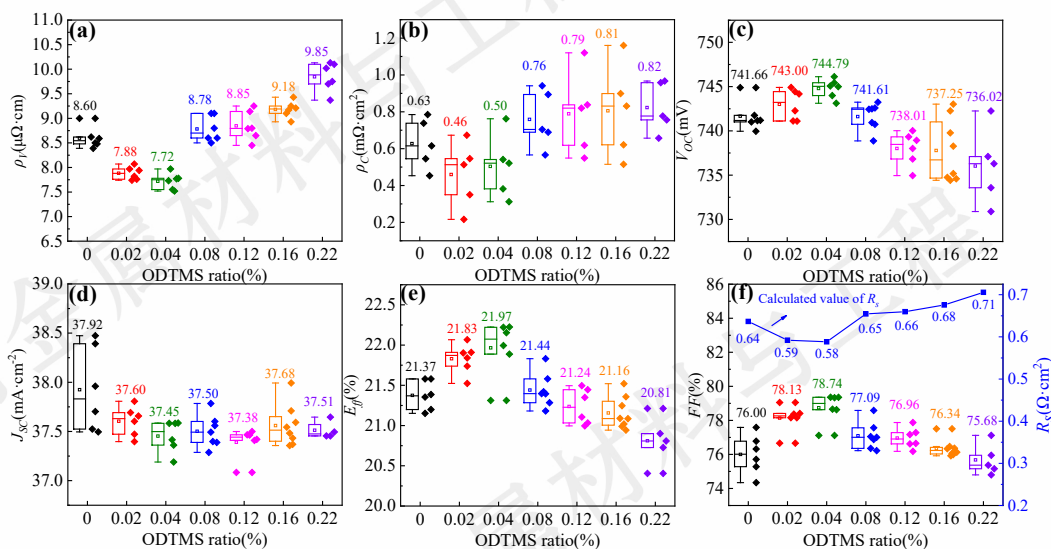


图 2 不同 ODTMS 含量银包铜粉制备出的电极及其 SHJ 电池的电气特性, (a) 体电阻率; (b) 接触电阻率; (c) 开路电压; (d) 短路电流密度; (e) 转换效率; (f) 填充因子 (串联电阻由未处理样品栅线电极的高度和宽度计算得出)

Fig.2 Electrical properties of grids and SHJ solar cells fabricated using Cu@Ag powder treated with different ODTMS contents: (a) ρ_v ; (b) ρ_c ; (c) V_{OC} ; (d) J_{SC} ; (e) E_{ff} ; (f) FF (Note: R_s was calculated based on the height and width of the electrode grid of the untreated sample)

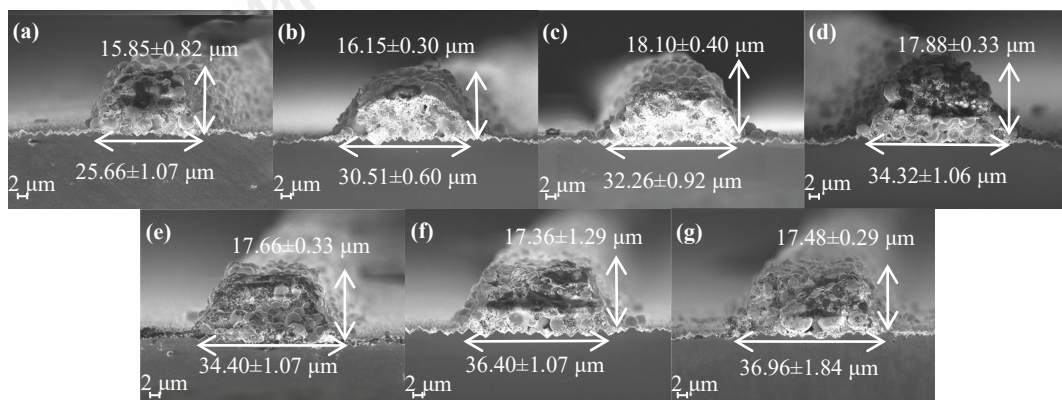


图 3 不同 ODTMS 含量银包铜粉制备出电极的横截面 SEM 图: (a) 0%; (b) 0.02%; (c) 0.04%; (d) 0.08%; (e) 0.12%; (f) 0.16%; (g) 0.22%

Fig.3 Cross-sectional SEM images of the grids prepared with Cu@Ag powder at different ODTMS contents: (a)0%; (b)0.02%; (c)0.04%; (d)0.08%; (e)0.12%; (f)0.16%; (g)0.22%

4 参考文献

- [1] Ebong AbasiFREKE, Intal Donald, Huneycutt Sandra, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2024, 265: 112633
- [2] Liu Shuai, Tokura Rintaro, Nguyen Mai Thanh, *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2020, 31(11): 4570
- [3] Kwon Soonyong, Lee Tae-Ik, Lee Hoo-Jeong, *et al. Materials Letters*[J], 2020, 269: 127656
- [4] Frasson Nicola, Galiazzo Marco. *AIP Conference Proceedings*[J], 2022, 2709(1): 10.
- [5] Enaganti Prasanth K., Chen Chien-Hsuan, Zeile Margaret, *et al. Physica Status Solidi. A: Applications & Materials Science*[J], 2025, 222(22): 2500493
- [6] Nam Hyun Jin, Lee Wan Geun, Jung Sang Hoon, *et al. Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2025, 22(5): 1775
- [7] Sun Jinhua, Martinsen Kristoffer Harr, Klement Uta, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2023, 15(32): 38857
- [8] Yu Jian, Li Junjun, Zhao Yilin, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2021, 224: 110993
- [9] Yu Jian, Bai Yu, Li Junjun, *et al. Solar Energy Materials and Solar*

- Cells*[J], 2023, 250: 112057.
- [10] Chen Leihao(陈雷昊), Dong Yiwei(董一苇), Yang Hongwei(杨宏伟), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 281
- [11] Lopes G Rodrigues, Jourdan J, Bastide S, *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2025, 292: 113690.
- [12] Choi Eun Byeol, Lee Jong Hyun. *Applied Surface Science*[J], 2019, 480: 839
- [13] Kim Yeongjung, Eom Yong-Sung, Choi Kwang-Seong, *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2025, .35(6): 2008
- [14] Kim Yeongjung, Lee Jong-Hyun. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 30: 3558
- [15] Zhang Hao, Zhou Xingyu, Tian Yuxin, *et al. Surfaces and Interfaces*[J], 2025, 58: 105832
- [16] Wang Shanda, Zhou Zhaoxia, Goulas Athanasios, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2023, 16(1): 1846
- [17] Guo Yan(郭彦), Li Jun(李俊), He Hui(何辉), *et al. Journal of Analytical Science*[J], 2014, 30(1): 39
- [18] Issa Ahmed, Luyt Adriaan. *Polymers*[J], 2019, 11(3): 537
- [19] Naat Johnson Nune, Suyanta Suyanta, Nuryono Nuryono. *Materials Advances*[J], 2025, 6(10): 3220
- [20] Li Yan, Zhang Boping, Zhao Cuihua, *et al. Journal of Materials Research*[J], 2012, 27: 3141

Mechanism Analysis on Role of Octadecyltrimethoxysilane in Low-temperature Silver-coated Copper Paste

Zhang Xianyang^{1,2}, Mo Libin^{1*}, Li Heran^{1,2}, Diao Hongwei¹, Wang Wenjing^{2,3}, Zhou Chunlan^{1,2}, 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)

Abstract: Surface organic coating represents a pivotal technology for enhancing the performance of silver-coated copper (Cu@Ag) powder and its corresponding paste. However, the adsorption behavior of coating agents on the powder surface and their underlying mechanisms governing the properties of the powder, paste, and the overall performance of solar cells remain to be systematically investigated. In this study, octadecyltrimethoxysilane (ODTMS) was employed as the coating agent for Cu@Ag powder, with varying dosages of ODTMS used to fabricate Cu@Ag pastes. The application efficacy and action mechanisms were explored using silicon heterojunction (SHJ) solar cells as a model system. The results indicate that ODTMS treatment enhances the hydrophobicity of Ag-Cu powder, elevating its oxidation onset temperature from 250.00°C to 297.33°C. An optimal dosage of ODTMS improves powder dispersibility and resin distribution, leading to reduced bulk resistivity and contact resistivity of the cured metal electrodes on the cells, as well as a slight increase in the open-circuit voltage (V_{oc}) of the devices. When the ODTMS dosage reaches or exceeds 0.08%, the formation of a Si-O-Si network on the Cu@Ag powder surface progressively degrades the electrical conductivity of the electrodes, moreover, a gradual decrease is also manifested in V_{oc} and fill factor (FF) of the SHJ cells. The printed line width of ODTMS-treated samples is marginally larger than that of untreated sample, but the difference is negligible among the treated samples, resulting in no significant variation in short-circuit current density (J_{sc}). Ultimately, the SHJ solar cells achieve the highest conversion efficiency when the ODTMS dosage is 0.04%.

Key words: Silver-coated copper paste; Organic coating; Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells; Silane coupling agent; Conduction mechanism

Corresponding author 1: Mo Libin, Ph. D., Assistant Professor, State Key Laboratory of High Density Electromagnetic Power and Systems, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn

Corresponding author 2: Zhao Lei, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of High Density Electromagnetic Power and Systems, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, E-mail: zhaolei@mail.iee.ac.cn