

多晶硅减反射复合结构的制备与性能

张力典¹ 沈鸿烈^{1,2} 岳之浩¹

(¹ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016
² 南京航空航天大学纳米智能材料器件教育部重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要 结合传统的混合酸腐蚀法与 Ni 辅助腐蚀法, 在多晶硅表面制备了减反射复合结构。研究了 Ni 溅射时间对多晶硅表面反射率、形貌以及光致发光性能的影响。用分光光度计测量了多晶硅表面的反射率, 用扫描电镜观察了表面形貌, 并用光致发光仪测试了表面的光致发光谱。研究发现, 经过混合酸腐蚀与 Ni 辅助腐蚀的共同作用后, 在多晶硅表面形成了一种附有细小针柱状微结构的“U”形腐蚀坑的复合结构, 理论和实验分析表明这种复合结构具有良好的陷光效果。当溅射 Ni 的时间为 500 s 时, 双重腐蚀后的多晶硅表面在 300~900 nm 波长范围内的平均反射率最低, 仅为 10.1%。

关键词 薄膜; 光电子学; 多晶硅; Ni 辅助腐蚀; 复合结构; 减反射

中图分类号 TM914.4 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201333.0631002

Preparation and Property of Antireflective Complex Structures on Multicrystalline Silicon Surface

Zhang Lidian¹ Shen Honglie^{1,2} Yue Zhihao¹

¹ College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

² Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of the Ministry of Education, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract By combining nitric acid etching and Ni-assisted etching, the antireflective complex structure on multicrystalline silicon surface is prepared. Effects of the sputtering time of Ni on the performances including surface reflectance, morphology and photoluminescence property are studied. The surface reflectance of the multicrystalline silicon wafers is analyzed by spectrophotometer. The morphologies are observed by scanning electron microscopy and the photoluminescence properties are analyzed by photoluminescence measurement system. It is found that U-shaped etching pits with many needle-like structures inside are formed after the combined nitric acid etching and Ni-assisted etching. The results show that this kind of complex microstructures can significantly reduce the surface reflectance. The minimum surface reflectance in the range from 300 nm to 900 nm is only 10.1% when the sputtering time of Ni is 500 s.

Key words thin films; optoelectronics; multicrystalline silicon; Ni-assisted etching; complex structure; antireflection

OCIS codes 310.1210; 350.6050; 240.6700; 040.6040

1 引 言

为了提高硅基太阳能电池的光电转换效率, 通过制备硅表面减反射结构提高表面对光的吸收率是个

有效的方法。工业上制备多晶硅表面减反射结构主要是利用 HF/HNO₃ 的混合溶液与硅片进行化学腐蚀^[1], 但这种方法制备的表面减反射结构反射率

收稿日期: 2013-01-24; 收到修改稿日期: 2013-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(61176062)和江苏省高校优势学科建设工程资助课题。

作者简介: 张力典(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: ahhfzld@163.com

导师简介: 沈鸿烈(1958—), 男, 教授, 主要从事新能源材料与应用等方面的研究。E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn

(通信联系人)

相对较高,在可见光范围内平均反射率大于 20%,2011 年,Cheng 等^[2]用 HF/HNO₃/H₂O 的混合溶液制得的表面在 300~900 nm 波长范围内平均反射率为 21.4%。近年来,金属辅助腐蚀法制备硅表面微结构越来越受到科学家的重视^[3,4],利用金属辅助腐蚀法制备出的单晶硅表面陷光结构的反射率比传统方法制备出的下降 50%以上^[5]。

单一的表面结构对减少反射率的效果是有限的,若是通过在硅表面制备两种或两种以上的复合结构,陷光效果会更好。多晶硅表面复合结构的研究报道较少,2011 年,清华大学的 Sun 等^[6]在 HNO₃ 酸腐蚀后的多晶硅表面上利用 Ag 的辅助腐蚀制备了纳米线的复合结构,但并没有研究其反射率以及形貌变化等性质。同时由于目前金属辅助腐蚀法主要采用的是 Au,Ag,Pt 等贵金属,不适合在工业生产中广泛使用。

本文结合混合酸腐蚀与廉价 Ni 辅助腐蚀多晶硅表面,制备具有低反射率的多晶硅表面复合结构。研究了溅射 Ni 的时间对二次腐蚀后的复合结构的反射率和形貌的影响,并对其光致发光(PL)性质进行了初步探讨。

2 实验方法

1) 混合酸腐蚀多晶硅表面。根据本课题组前期的优化结果,将清洗好的多晶硅片放在 HF/HNO₃/H₂O 体积比为 5:1:2 的混合酸溶液中腐蚀 3 min,腐蚀过程中用冰水浴控制温度。反应结束后先用稀释的碱液清洗,再用去离子水冲洗后吹干。

2) 磁控溅射 Ni。将混合酸腐蚀好的多晶硅片置于磁控溅射腔室中,待溅射室的气压抽至 10⁻⁴ Pa 后,通入 20 sccm(sccm 为标准状态下毫升每分钟)的 Ar 气,调节溅射功率至 150 W,衬底温度为室温,衬底转盘转速控制为 10 r/min,接着开始溅射 Ni 层。通过改变溅射时间来研究其对硅片表面反射率及形貌的影响。

3) Ni 辅助腐蚀多晶硅。配制辅助腐蚀液:4 mL H₂O₂(质量分数为 30%),8 mL HF(质量分数为 40%)和 40 mL H₂O(18.2 MΩ)。将表面溅射了 Ni 的多晶硅片放在配制好的辅助腐蚀液中腐蚀,实验温度为室温,腐蚀时间为 5 min。反应结束后用去离子水冲洗并吹干。

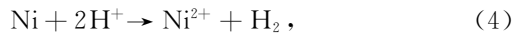
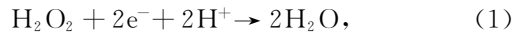
硅片反射率由日本岛津生产的 UV-3600 分光光度计测得,测试波长范围为 300~1100 nm,硅片的表面形貌和断面形貌由日本日立公司生产的

HITACHI S-4700 扫描电子显微镜测得。对多晶硅表面微结构进行了光致发光测试,测试系统为 PEX-Fluorolog,根据相关文献^[7],激发波长选为 330 nm,测试波长范围为 500~800 nm。

3 实验结果与讨论

3.1 Ni 辅助腐蚀多晶硅机理研究

通过磁控溅射法将 Ni 沉积到多晶硅表面上,在 H₂O₂/HF/H₂O 体系的腐蚀液中,Ni 与硅的界面形成一个原电池^[8]。由于 Ni 的电负性(1.91)比硅的电负性(1.90)高^[9],电负性高的原子得电子能力强,所以 Ni 形成阴极,在与 Ni 原子团簇接触的硅形成阳极,在 Ni 和硅接触的界面处发生了电极反应^[10]:



在 Ni 原子团簇的周围,发生阴极反应,腐蚀液中的氧化剂 H₂O₂ 得到电子^[11],其中的 O¹⁻ 得到电子还原成 O²⁻ [(1)式]。在与 Ni 原子团簇接触的硅表面处发生阳极反应,硅被氧化成二氧化硅 [(2)式]^[12]。氧化反应形成的二氧化硅在 HF 的作用下反应形成 H₂SiF₆ 溶解在溶液中^[13] [(3)式]。随着氧化还原反应的进行,在硅表面与 Ni 原子团簇接触的地方,硅不断被腐蚀,腐蚀深度不断变大,于是形成了柱状结构。

图 1 为 Ni 辅助腐蚀硅的示意图,在 Ni 与硅的接触面,硅被氧化后形成的二氧化硅又被 HF 溶解,Ni 原子团簇不断往下沉积,又与新的硅表面接触,继续辅助腐蚀硅,所以随着反应的进行,渐渐形成了柱状的微结构。然而相对于 Ag,Au,Pt 等金属,Ni 与 Si 的电负性差很小,只有 0.01,这导致 Ni 在具有氧化性的酸性溶液中会缓慢溶解形成 Ni²⁺ 并放出

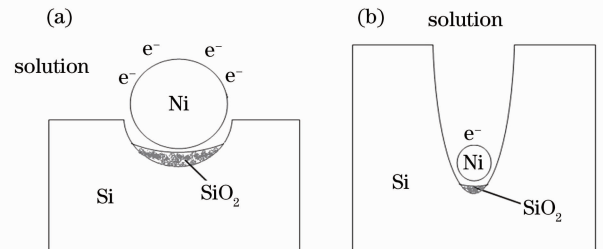


图 1 Ni 辅助腐蚀硅原理。(a) 反应初期;(b) 反应后期

Fig. 1 Principles of Ni-assisted etching. (a) Initial stage; (b) later stage

H₂ 气[(4)、(5)式],所以随着反应的进行,Ni 原子团簇的体积会变得越来越小,直至完全溶解在溶液中。由于 Ni 的这种性质,使得腐蚀后形成的柱状结构远比 Ag, Au, Pt 等金属辅助腐蚀后形成的线状结构要短,也是由于 Ni 的这种性质,与 Ag, Au, Pt 不同^[14],在腐蚀结束后无需再用其他溶液去除留在表面的金属原子,这有利于减少多晶硅太阳能电池中的复合中心,提高了电池中少子寿命,从而有利于提高太阳能电池的光电转换效率^[15]。同时相对于 Ag, Au, Pt 等贵金属来说, Ni 的成本更低,更能应用到实际生产中。

3.2 Ni 的溅射时间对多晶硅反射率及腐蚀坑形貌的影响

主要研究磁控溅射 Ni 的时间对腐蚀后多晶硅的反射率和表面形貌的影响,选取不同的溅射时间分别为 200, 500, 800 s。为了进行对比,做了另外一组实验:在去损伤层并清洗后的多晶硅片上直接磁控溅射 Ni,溅射时间为 500 s,之后再再用混合酸腐蚀液 H₂O₂/HF/H₂O 腐蚀(编号 1#)。实验编号及其对应的实验工艺过程如表 1 所示。

表 1 Ni 辅助腐蚀多晶硅表面的实验参数

Table 1 Experimental parameters of Ni-assisted etching on multicrystalline silicon surface

Number	HF/HNO ₃ /H ₂ O etched	Sputtering time /s	H ₂ O ₂ /HF/H ₂ O etching time /min
1#	No	500	5
2#	Yes	200	5
3#	Yes	500	5
4#	Yes	800	5

图 2 为 1#, 2#, 3# 和 4# 多晶硅样品的表面反射率曲线。经计算,1#, 2#, 3# 和 4# 的样品在 300~900 nm 波长范围内表面平均反射率分别为 12.4%, 15.3%, 10.1% 和 11.2%。可以看出经过混合酸腐蚀和 Ni 辅助腐蚀后的多晶硅表面反射率比只经过混合酸腐蚀后的多晶硅表面反射率有大幅

度降低,随着溅射 Ni 的时间从 200 s 增加到 500 s,腐蚀后的多晶硅表面反射率有显著降低,继续增加溅射 Ni 的时间到 800 s 后,表面反射率有小幅回升。还发现经过 HF/HNO₃/H₂O 混合酸预先腐蚀后的多晶硅,溅射 Ni 200 s 再辅助腐蚀后的表面反射率(2#)比未经过混合酸腐蚀直接溅射 Ni 500 s (1#)辅助腐蚀后的表面反射率还高。

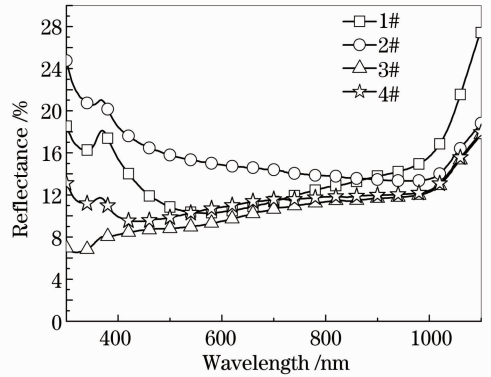


图 2 多晶硅样品表面的反射谱

Fig. 2 Reflectance spectra of the surface of multicrystalline silicon samples

图 3 反映了溅射 Ni 的时间对腐蚀后的多晶硅表面形貌的影响。发现 Ni 辅助腐蚀硅片表面后形成的微结构与 Ag, Au, Pt 等金属辅助腐蚀后形成的纳米线结构^[7]有很大不同, Ni 辅助腐蚀后形成的是短而粗的柱状结构,而 Ag, Au, Pt 等金属辅助腐蚀后形成的是细而长的线状结构。这是因为 Ni 在具有氧化性的酸性腐蚀液溶液中容易形成 Ni²⁺ 离子, Ni 辅助腐蚀过程与 Ni 被氧化溶解过程同时进行,当 Ni 完全形成 Ni²⁺ 离子后,辅助腐蚀便停止了,所以形成了短而粗的柱状结构,而 Ag, Au, Pt 等金属辅助腐蚀时由于其金属的电负性高,在腐蚀液中很难形成离子溶解到溶液中,导致其金属原子团簇会一直沿硅片表面的法线方向向下腐蚀^[11]直至结束,从而形成的是细而长的线状结构。

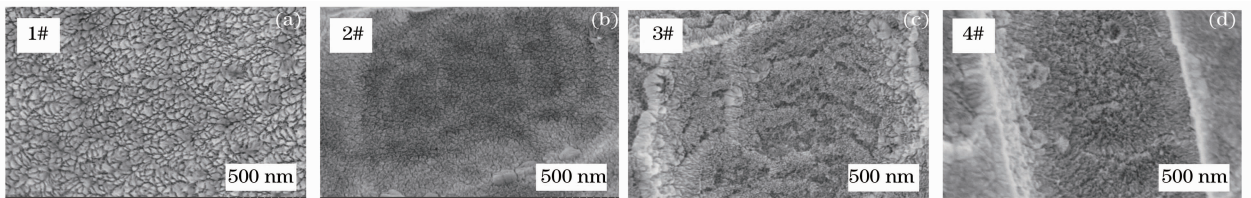


图 3 多晶硅样品表面的形貌图

Fig. 3 Morphologies of the surface of multicrystalline silicon samples

从图 3 中还可以看出经过 HF/HNO₃/H₂O 混合酸溶液腐蚀再用 Ni 辅助腐蚀后(图 3 中的 2#, 3#, 4#)的多晶硅表面结构较直接用 Ni 辅助腐蚀

后(1#)的结构更细小。可以看出溅射 Ni 的时间为 200 s 时,辅助腐蚀形成的结构最细,这是因为溅射时间较短时, Ni 的沉积量少,在辅助腐蚀的过程中

Ni 会很快溶解在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀液中,使得 Ni 辅助腐蚀多晶硅的时间过短,腐蚀效果较差,只是在硅表面形成密集的裂纹后腐蚀反应便停止了。随着溅射 Ni 的时间增加,辅助腐蚀效果加强,腐蚀后形成的结构更大。图中 2#, 3#, 4# 样品的表面形貌图像中,在混合酸腐蚀过程中形成的“蚯蚓状”腐蚀坑边缘腐蚀结构较大,这是因为在这些边缘处,磁控溅射 Ni 时, Ni 原子更容易聚集,从而辅助腐蚀效果较强。

图 4 为 1#, 2#, 3# 和 4# 样品的断面形貌图。可以看到直接进行 Ni 辅助腐蚀后的硅片表面形成了短而粗的柱状结构,而经过 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合酸腐蚀液腐蚀后的多晶硅再经过 Ni 辅助腐蚀后形成了一种“U”形腐蚀坑,且其内附有细小的针柱状的微结构。当溅射 Ni 的时间为 200 s 时(2#),反射率较高,比直接溅射 Ni 500 s(1#)后辅助腐蚀后的表面反射率还高,这是因为溅射时间较短时,多晶硅表面沉积的 Ni 较少,在辅助腐蚀过程中 Ni 很快溶解在溶液中,使得辅助腐蚀形成的结构较浅,减反射效果并不明显。随着溅射 Ni 的时间增加到 500 s, Ni 的辅助腐蚀的效果加强,形成的针柱状结构更大更深,表面反射率较溅射 Ni 200 s 后的更低,在 300~900 nm 波长范围内表面平均反射率仅为 10.1%。

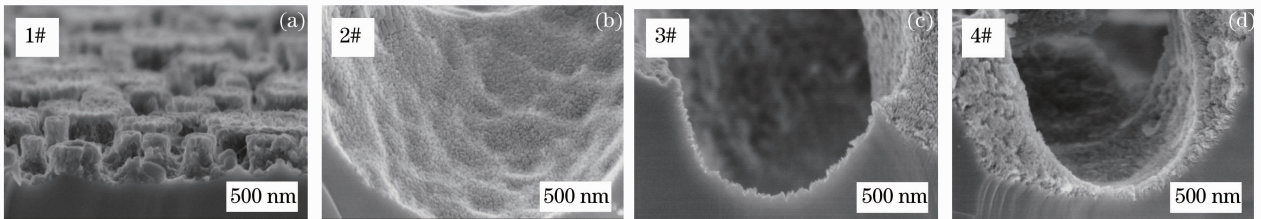


图 4 腐蚀后多晶硅样品的断面形貌图

Fig. 4 Cross-section morphologies of the etched multicrystalline silicon for samples

表 2 为 3# 样品的表面成分能谱分析(EDS)。从表中可以发现 Ni 辅助腐蚀后,硅片表面无残留的 Ni,说明 Ni 完全形成离子溶解在腐蚀液中了,由于太阳能电池中的金属原子是主要的复合中心, Ni 的这种辅助腐蚀特点有利于减少多晶硅太阳能电池中的复合中心,增加电池的少子寿命,从而有利于提高太阳能电池的光电转换效率。从表中还可以发现腐蚀后的多晶硅片表面上存在含量极少的氧元素,这是由于腐蚀后残留极少量的二氧化硅以及腐蚀后的硅片在空气中缓慢氧化导致的,这些含量极少的氧元素对实验结果及讨论几乎无影响。

当 Ni 的溅射时间继续增加到 800 s 后(4#),针柱状结构变得更大,这是因为增加溅射 Ni 的时间后,硅片表面的 Ni 含量增加,溶解 Ni 原子形成 Ni^{2+} 需要一定量的 H_2O_2 和 HF,导致辅助腐蚀时腐蚀液中的 H_2O_2 和 HF 浓度降低,而低浓度的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 腐蚀液在辅助腐蚀多晶硅后形成的结构更大^[16]。其表面反射率也比溅射 500 s 后的有所回升。同时,同样是溅射 Ni 辅助腐蚀后,辅助腐蚀之前未经过混合酸腐蚀的样品(1#),在 Ni 辅助腐蚀后形成的表面柱状结构要比先经过混合酸腐蚀后再经过 Ni 辅助腐蚀的样品(2#, 3#, 4#)表面柱状结构更大。这是因为先经过混合酸腐蚀液腐蚀后,多晶硅表面形成了凹凸状的腐蚀坑,从而使得多晶硅表面积迅速增加,同样是溅射 Ni,当溅射 Ni 的时间相同时,未经过混合酸腐蚀液腐蚀直接溅射 Ni 的样品在单位面积上的 Ni 的聚集程度比经过混合酸腐蚀再溅射 Ni 的样品高很多。这就导致了在辅助腐蚀过程中,1# 样品的 Ni 原子团簇比较大,使得 Ni 溶解所需的时间较长,导致 Ni 的辅助腐蚀时间更长,而 2#, 3#, 4# 样品表面单位面积上的 Ni 的原子团簇较小, Ni 溶解的速度也加快了,以致辅助腐蚀时间较短,于是形成了图 4 中针柱状的结构。

表 2 腐蚀后的多晶硅表面成分分析

Table 2 EDS result of etched multicrystalline

Si surfaces		
Element	Mass fraction /%	Atom fraction /%
Si	98.32	97.10
O	1.68	2.90

3.3 复合结构减反射机理分析

为了提高太阳能电池的转换效率,应设法降低硅片表面的反射率,提高硅片表面对光的吸收^[17]。在混合酸腐蚀的基础上用磁控溅射在多晶硅表面溅射 Ni 后,通过 Ni 辅助腐蚀多晶硅表面,形成了一种附有细小的针柱状微结构的“U”形腐蚀坑,如图 5 所示。这种结构能极大地提高光在腐蚀坑内的折射和反射次数,从而能显著地降低表面反射率。

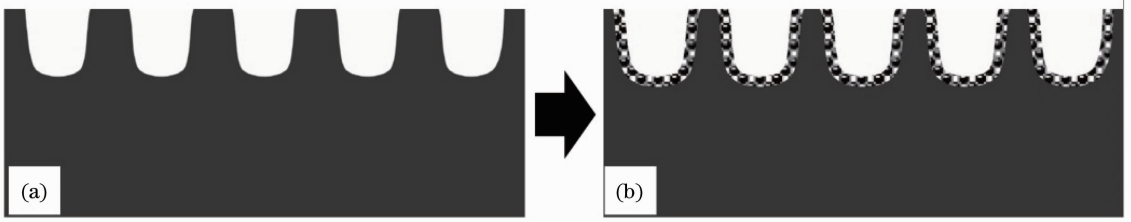


图5 多晶硅断面形貌变化的示意图。(a)经过混合酸腐蚀液腐蚀；(b)经过混合酸腐蚀液腐蚀后再经过Ni辅助腐蚀
Fig. 5 Diagram of the change of multicrystalline cross-section morphology. (a) After nitric acid etching;

(b) after nitric acid etching and then Ni-assisted etching

为了解释这种复合结构的减反射机理,王坤霞等^[18]曾做过相关研究,设 S 为腐蚀坑内原来的表面积, S_0 为腐蚀坑开口处的平面面积, I_0 为入射光强, n 为腐蚀坑内表面经过二次腐蚀后内表面积增大的系数(大于1),则腐蚀坑内光子被吸收的概率 P 为

$$P = \frac{nS}{nS + S_0}, \quad (6)$$

被多晶硅吸收的总光强 I_t 为

$$I_t = \frac{I_0 n S_0 S}{nS + S_0}. \quad (7)$$

从(7)式可以发现:被多晶硅吸收的总光强 I_t 与腐蚀坑内原表面积 S ,腐蚀坑开口面积 S_0 以及腐蚀坑内表面积增大系数 n 有关。在 S 和 S_0 变化不大的情况下, n 越大,硅片表面吸收的总光强 I_t 越大,即反射率越低。表现为腐蚀坑内的微结构越密集细小,其表面反射率越低。实验中,通过两步腐蚀,制备出了具有这种微结构的多晶硅形貌,其表面反射率较一步混合酸腐蚀液腐蚀后有很大幅度的下降。Ni辅助腐蚀结合混合酸腐蚀液腐蚀过的多晶硅中,溅射Ni 800 s辅助腐蚀后的(4#),多晶硅发光峰的峰位在波长650 nm附近,并且发光峰很强,这是由于溅射Ni的时间增加,使辅助腐蚀后形成的表面结构缺陷增多,这些缺陷起到了发光中心的作用,使得发光峰变强^[21,22]。可见在这种腐蚀工艺条件下形成的复合结构,在发光材料领域有潜在的研究价值。

3.4 复合结构的光致发光性能研究

图6为1#,2#,3#和4#样品的稳态下的光致发光光谱。发现溅射Ni 200 s辅助腐蚀多晶硅后,多晶硅表面没有明显的PL谱响应(2#)。溅射Ni 500 s辅助腐蚀后,未经混合酸腐蚀的多晶硅(1#)发光峰的峰位在波长600 nm附近,这是腐蚀后Si-O和Si-Si键共同作用的结果^[19],而预先经过混合酸腐蚀的多晶硅(3#)发光峰的峰位在波长650 nm附近,可以用量子限制效应(QCE)来解释这一现象:当晶体的尺寸在某一维度上足够小时,这一维度将产生量子限制效应^[20],从图4中可以发现3#样品表面上

形成了均匀的纳米针柱状结构,从而发生了量子限制效应。对比1#和3#样品,发现预先经过混合酸腐蚀后的多晶硅表面Si-O和Si-Si键的发光现象减弱,而由量子限制效应产生的发光现象增强。溅射Ni 800 s辅助腐蚀后(4#),多晶硅发光峰的峰位在波长650 nm附近,并且发光峰很强,这是由于溅射Ni的时间增加,使辅助腐蚀后形成的表面结构缺陷增多,这些缺陷起到了发光中心的作用,使得发光峰变强^[21,22]。可见在这种腐蚀工艺条件下形成的复合结构,在发光材料领域有潜在的研究价值。

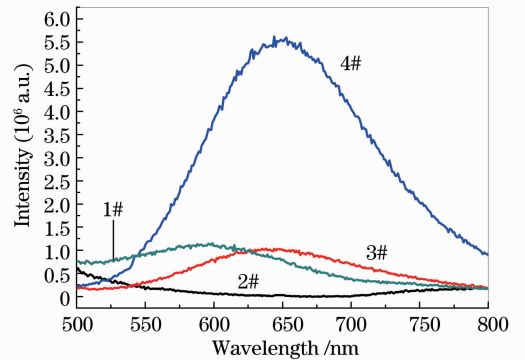


图6 腐蚀后多晶硅样品的光致发光谱

Fig. 6 PL spectra of the etched multicrystalline silicon samples

4 结 论

通过结合HF/HNO₃/H₂O混合酸腐蚀和Ni辅助腐蚀两种工艺,在多晶硅表面上形成了一种附有细小针柱状微结构的“U”形腐蚀坑复合结构,这种复合微结构具有很好的减反射效果。磁控溅射Ni的时间对辅助腐蚀后多晶硅的表面反射率和形貌有重要影响,Ni的溅射时间从200 s增加到800 s时,多晶硅表面平均反射率先降低后升高。当溅射时间为500 s时,双重腐蚀后的多晶硅在300~900 nm波长范围内表面平均反射率最低,为10.1%。随着Ni的溅射时间增加,腐蚀后的多晶硅腐蚀坑内的针柱状结构更

为明显。由于 Ni 在辅助腐蚀的过程中,会慢慢溶解在溶液中,腐蚀反应结束后,多晶硅表面不会有残留的 Ni 元素,这更有利于减少多晶硅电池中的复合中心,提高多晶硅太阳能电池的光电转换效率。溅射 Ni 的时间对腐蚀后的多晶硅的光致发光性能有重要影响,溅射时间为 200 s 时,腐蚀后的多晶硅表面无光致发光现象,溅射时间为 500 s 时,可以观察到硅片表面的发光,当溅射时间为 800 s 后,可以在 650 nm 波长附近发现高强度的发光峰。

参 考 文 献

- 1 S. W. Park, J. Kim, S. H. Lee. Application of acid texturing to multicrystalline silicon wafers [J]. *J. Korean Physical Society*, 2003, **43**(3): 423~426
- 2 Y. T. Cheng, J. J. Ho, S. Y. Tsai *et al.*. Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy*, 2011, **85**(1): 87~94
- 3 Geng Xuewen, Qi Zhe, Li Meicheng *et al.*. Fabrication of antireflective layers on silicon using metal-assisted chemical etching with *in situ* deposition of silver nanoparticle catalysts [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **103**(6): 98~107
- 4 R. M. El-Sherif, S. A. Khall, W. A. Badawy. Metal-assisted etching of p-silicon-pore formation and characterization [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2011, **509**(10): 4122~4126
- 5 Zhang Baohua, Wang Haishui, Lu Lehui *et al.*. Large-area silver-coated silicon nanowire arrays for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(16): 2348~2355
- 6 Xianzhong Sun, Ran Tao, Linhan Lin *et al.*. Fabrication and characterization of polycrystalline silicon nanowires with silver-assistance by electroless deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(9): 3861~3866
- 7 Mohamed L. Chouroua, Kazuhiro Fukamia, Tetsuo Sakka *et al.*. Metal-assisted etching of p-type silicon under anodic polarization in HF solution with and without H₂O₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(3): 903~912
- 8 M. A. Domínguez-Crespo, A. M. Torres-Huerta, B. Brachetti-Sibaja *et al.*. Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium [J]. *International J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**(1): 135~151
- 9 R. T. Sanderson. Chemistry of the M8 elements and electronegativity [J]. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1965, **27**(5): 989~992
- 10 Gwiw-Sang Chung. Study of electrochemical etch-stop for high-precision thickness control of single-crystal Si in aqueous TMAH: IPA: pyrazine solutions [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, **85**(2): 271~277
- 11 X. Li, P. W. Bohn. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(16): 2572~2574
- 12 S. Chattopadhyay, P. W. Bohn. Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(11): 6888~6894
- 13 E. S. Kooij, K. Butter, J. J. Kelly. Silicon etching in HNO₃/HF solution; charge balance for the oxidation reaction [J]. *Electrochim Solid State Lett.*, 1999, **2**(4): 178~180
- 14 Yingli Cao, Aimin Liu, Honghao Li *et al.*. Fabrication of silicon wafer with ultralow reflectance by chemical etching method [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(17): 7411~7414
- 15 R. Jayakrishnana, Shreyans Gandhib, Prakash Suratkar. Correlation between solar cell efficiency and minority carrier lifetime for batch processed multicrystalline Si wafers [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2011, **14**(3-4): 223~228
- 16 T. Nakamura, S. Adachi. Photoluminescence decay dynamics of silver/porous-silicon nanocomposites formed by metal-assisted etching [J]. *J. Luminescence*, 2012, **132**(11): 3019~3026
- 17 Qian Yong, Feng Shimeng. Effect of multi-crystalline silicon pit-trap shape on the optical reflectance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(2): 0224001
钱 勇, 冯仕猛. 多晶硅表面陷阱坑形貌对表面光反射率的影响 [J]. *光学学报*, 2012, **32**(2): 0224001
- 18 Wang Kunxia, Feng Shimeng, Xu Huatian *et al.*. Relation between the multicrystalline silicon surface structure and the pit-trap effect [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(3): 0324001
王坤霞, 冯仕猛, 徐华天等. 多晶硅不同晶面陷阱坑形貌与陷光效应的关系 [J]. *光学学报*, 2012, **32**(3): 0324001
- 19 O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon; a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics [J]. *Surf. Sci. Rep.*, 2000, **38**(1): 1~126
- 20 J. H. Kim, K. A. Jeon, S. Y. Lee. Formation mechanism and optical properties of nanocrystalline silicon in silicon oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **98**(1): 014303
- 21 T. Nonkamura, S. Aadelli, M. Fujii *et al.*. Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: photoluminescence properties [J]. *Phys. Rev.*, 2012, **85**(4): 045441
- 22 M. R. Gartia, Y. Chen, G. L. Liu. Photoluminescence and cathodoluminescence from nanostructured silicon surface [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(15): 151902

栏目编辑: 韩 峰