

doi: 10.3788/gzxb20174601.0116002

银铜双原子 MACE 法可控制备倒金字塔 多晶黑硅的结构与性能

郑超凡¹, 沈鸿烈¹, 蒲天^{1,2}, 蒋晔¹, 李玉芳¹, 唐群涛¹, 杨楠楠¹, 金磊¹

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

(2 江苏辉伦太阳能科技有限公司, 南京 210061)

摘 要:采用一步银铜双原子金属辅助化学腐蚀法, 室温下在多晶硅表面制备纳米陷光结构, 再利用纳米结构修正溶液在温度为 50℃ 时对硅片进行各向异性重构, 可控制备出不同尺寸的倒金字塔陷光结构. 用分光光度计测量了多晶硅表面的反射率, 用扫描电镜观察了多晶硅表面形貌, 用少数寿命测试仪测量了多晶硅钝化后的少数寿命. 结果表明: 影响倒金字塔结构尺寸的主要影响因素是制备态黑硅纳米结构的深度, 当深度越深, 最终形成的结构尺寸也越大; 纳米结构修正溶液重构时间越长, 所形成的倒金字塔结构尺寸越大, 反射率也变大; 经原子层沉积钝化后的倒金字塔结构中少数寿命随其尺寸的增大而增加; 当倒金字塔边长为 600 nm 时综合效果最佳, 反射率为 9.87%, 少数寿命为 37.82 μs.

关键词: 纳米光电材料; 太阳能; 金属辅助化学法; 多晶黑硅; 倒金字塔; 银铜双原子

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)01-0116002-7

Structures and Properties of Black Multicrystalline Silicon with a Structure of Invert Pyramid Prepared Controllably by Ag and Cu Dually Assisted Chemical Etching Method

ZHENG Chao-fan¹, SHEN Hong-lie¹, PU Tian^{1,2}, JIANG Ye¹, LI Yu-fang¹,
TANG Qun-tao¹, YANG Nan-nan¹, JIN Lei¹

(1 College of Materials Science and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2 Phono Solar Technology Co., Ltd., Nanjing 210061, China)

Abstract: Using by the method of one step Ag and Cu dual elements based Metal Assisted Chemical Etching(MACE), a nano-light trapping structure was prepared at a room temperature on the surface of the multicrystalline silicon. Then, the silicon wafers were made an anisotropic refactoring using by a Nano Structure Rebuilding (NSR) solution at a temperature of 50℃, so that the invert pyramid light trapping structures with different sizes were prepared. The reflectance and surface morphologies of multicrystalline silicon, and the minority carrier lifetime of the passivated multicrystalline silicon were measured by spectrophotometer, scanning electron microscopy and Sinton WCT-120 tool respectively. The results show that, the main factor to affect the final size of invert pyramid structure is the depth of the as-etched nanostructure. The deeper the depth is, the larger the final size of invert pyramid structure becomes. With the increase of NSR refactoring time, the size of the invert pyramid structure goes larger

基金项目:国家自然科学基金(No. 61176062),江苏省前瞻性联合创新项目(No. BY2016003-09)、江苏省科技成果转化专项资金项目(No. BA2015121)、研究生创新基地(实验室)开放基金(No. KFJJ20160605)和江苏高校优势学科建设工程项目资助

第一作者:郑超凡(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为光电材料与器件. Email:343089540@qq.com

导师(通讯作者):沈鸿烈(1958-),男,教授,博士,主要研究方向为光电材料与器件. Email:hlshen@nuaa.edu.cn

收稿日期:2016-06-23; **录用日期:**2016-09-25

<http://www.photon.ac.cn>

and the reflectance becomes higher too. While the minority carrier lifetime increases with the increasing of the size of invert pyramids after atomic layer deposition passivating, one should make a balance between anti-reflection result and passivation effect. An invert pyramid with an edge length of 600 nm is found to be an optimal size, corresponding a reflectance of 9.87% and a minority carrier lifetime of 37.82 μ s.

Key words: Nano-photoelectric material; Solar energy; MACE; Multicrystalline-black-silicon; Invert pyramid; Ag and Cu dual elements

OCIS Codes: 160.2100; 160.4236; 160.4670; 240.6645

0 引言

晶体硅(c-Si)太阳能电池占据了90%以上的光伏产业市场份额.多晶硅较单晶硅具有较低的生产成本而被广泛使用.如何降低硅片表面的反射率从而提高电池效率成为科研工作者的主要研究方向之一.工业上制备多晶硅表面减反结构主要是利用HF/HNO₃的混合溶液对硅片进行化学腐蚀^[1],但是这种方法制备的结构的反射率相对较高,在可见光波(400~900 nm)内平均反射率大于20%,减反射效果不明显,而黑硅技术^[2]的出现很好地解决了硅片表面反射率高的问题.

黑硅技术是指通过一系列的物理或化学法在硅片表面制备纳米减反结构,从而大大降低太阳能电池表面反射率的一种方法.其中,金属辅助化学腐蚀法(Metal Assisted Chemical Etching, MACE)由于其工艺简单,成本较低,最适用于规模化生产而被广泛重视.Ag作为MACE法中最有效的腐蚀剂已有相关研究报道,如彭奎庆等^[3]采用Ag辅助MACE法制备了纳米线型黑硅结构,发现与Ag颗粒接触的Si部分由于氧化还原速度较快导致腐蚀速度大于未被接触的部分,Ag颗粒在辅助腐蚀过程中会一直进入到Si纳米结构的底部,形成高长径比的纳米线结构.但是由于Ag的价格昂贵,制备成本较高,限制了它的大规模应用.Cu是比Ag要廉价得多的普通金属,它的电负性同样高于Si,也可以用于催化腐蚀Si.虞栋等^[4]采用Cu(NO₃)₂在H₂O₂/HF体系下制备出平均反射率为5%的黑硅材料,发现温度对Cu辅助催化腐蚀硅片的速率有着很大的影响,温度为60℃时的腐蚀速率是常温下腐蚀速率的11倍,且表面形成了孔状的纳米结构.

然而,一味地追求低反射率并不能得到高效率的太阳能电池,必须考虑陷光和钝化二者之间的平衡^[5-7].Jihun Oh等^[8]发现高长径比的纳米黑硅结构会导致SiN_x难以钝化到结构底部,且较高的比表面积会带来额外的表面复合以及重掺导致的俄歇复合,使得电池效率反而降低.他们通过在制备黑硅纳米结构后增加一步四甲基氢氧化铵溶液的刻蚀作用,使得硅片表面的纳米孔结构扩大为微米坑状结构,尽管反射率有所增加,制备的单晶硅太阳能电池效率仍达到18.2%.Hong-Yan Chen等^[9]通过数值模拟发现倒金字塔结构较之正金字塔结构,前者具有更好的陷光性能及钝化效果,Xiaoya Ye等^[10]通过对制备的黑硅纳米结构进行高温NaOH溶液处理得到“伪倒金字塔”结构,可见光波长范围内(400~800 nm)表面反射率为13.96%,低于常规酸制绒工艺下所制备结构的反射率,经钝化后发现该结构SiN_x钝化层的贴合度要远远高于制备态的纳米黑硅结构,最终制备的多晶太阳能电池效率达18.45%.

目前,关于倒金字塔黑硅结构的可控制备的研究不多,本文采用Cu(NO₃)₂/AgNO₃/HF/H₂O₂双金属原子体系化学辅助腐蚀法在室温下先制备多晶硅黑硅结构,所添加Cu(NO₃)₂及AgNO₃的浓度均低于相关文献报道的^[10],降低了黑硅的制备成本;再采用一种新型酸性纳米结构修饰溶液(Nano Structure Rebuilding, NSR)对黑硅进行重构,以制备出规整的倒金字塔结构,探究了NSR溶液处理时所形成倒金字塔结构形貌及其光学性能的影响;最后,通过原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)生长氧化铝层对不同尺寸倒金字塔的黑硅样品进行钝化,获得了兼顾减反射和钝化效果的倒金字塔尺寸.

1 实验

1.1 制备方法

实验样品:金刚线切割多晶硅片(p型,156 mm×156 mm,厚度为200±10 μ m,电阻率为1~3 Ω ·cm).首先采用标准的RCA工艺对硅片进行清洗,将清洗后的硅片用去离子水冲洗干净,并浸入体积浓度为5%的HF溶液中去掉硅片表面的自然氧化层.接着将清洗完的硅片置于HF:HNO₃:H₂O=1:4:3(体积

比)的混合酸溶液中进行制绒处理^[11],处理时间为2 min,在硅片表面得到微米蠕虫坑状结构,采用体积浓度为1%的 NaOH 溶液处理 1 min 以去除制绒产生的多孔结构.后配置 MACE 法腐蚀液,腐蚀参量如下:HF : 3 mol/L, H₂O₂ : 0.4 mol/L, Cu(NO₃)₂ : 2.4 mmol/L, AgNO₃ : 0.06 mmol/L, 常温下将制绒后的硅片置于腐蚀液中腐蚀 240 s, 腐蚀完毕取出并用去离子水冲洗后置于氨水 : 双氧水 = 3 : 1(体积比)的溶液进行去除金属颗粒处理.将处理完的制备态黑硅置于 H₂O₂ 和添加剂的混合 NSR 溶液中,在 50℃ 温度下重构 60~360 s,之后用去离子水反复冲洗并吹干.将制备好的样品采用 ALD(原子层沉积)沉积氧化铝薄膜,三甲基铝和水作为前躯体,衬底温度为 230℃,控制循环数以制备厚度为 80 nm 厚的薄膜,后在快速热退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)500℃下退火 10 min 激活钝化效果.

1.2 样品的表征

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 200~1 100 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,硅片的少子寿命由 Sinton WCT-120 少子寿命测试仪测得.

2 结果与讨论

2.1 倒金字塔结构的构建

经 MACE 法处理前后的多晶硅片表面形貌大致分为 3 个阶段,如图 1(a)为酸制绒后的金刚线切割多晶硅片表面形成的的大小约为 3μm 的蠕虫状结构,由于金刚线切割硅片表面具有明显的切割痕以及随机分布的非晶硅层,使得在酸性体系下无法得到有效的制绒结构,所形成的蠕虫状结构大多沿切割痕方向分布,硅片表面反射率居高不下^[12-14],如图 1(d)硅片表面反射约为 29.87%;经 Ag/Cu 双原子 MACE 法处理 240 s 后的硅片表面形貌如图 1(b),由于 Ag 颗粒在催化腐蚀硅片时总是沿着所在晶粒的<100>晶向进行腐蚀,具有取向性^[15-17],而 Cu 催化腐蚀具有各向同性,可忽略多晶硅表面不同晶粒的取向^[18].在两种金属元素的协同作用下,硅片表面形成了孔径为 20~50 nm 大小的纳米多孔状及长约 100~200 nm 的槽状复合结构,该复合结构具有优异的陷光性能,400~900 nm 波长范围内反射率仅为 6.23%,且银铜双原子催化腐蚀下的结构较之单独采用银或铜催化腐蚀的结构,具有更加平整的表面;但是这种纳米结构由于较高的比表面积和高宽比,使得钝化过程中产生未被钝化层覆盖的裸硅层,从而加重硅片表面载流子的复合,极大地影响钝化效果,所以本研究添加了 NSR 溶液的重构工艺,以制备出倒金字塔陷光结构.如图 1(c)在 50℃下 NSR 溶液

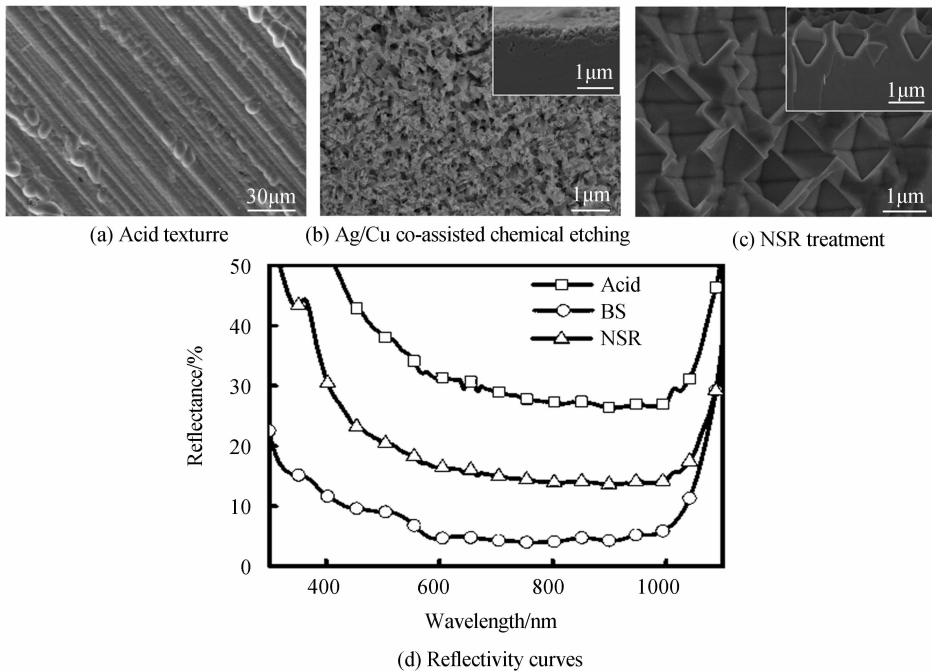


图 1 Ag/Cu 双原子辅助腐蚀化学法不同制备阶段的硅片表面 SEM 图、截面 SEM 图及反射率曲线

Fig. 1 SEM images, cross section SEM images and reflectivity curves of surface of silicon water prepared by Ag/Cu co-assisted chemical etching at different steps

各向异性重构 360 s 后,硅片表面大部分结构被随机分布的倒金字塔结构占据,边长约为 600 nm,剩余表面变为较小的倒金字塔,可以观察到其倒金字塔结构的十字形尖端依然残留,这是由于腐蚀阶段形成的纳米孔的深度不一导致的。从截面 SEM 图可以看出,倒金字塔的深度约为 500 nm,通过测量发现该截面为正三角形,各边夹角约为 60° 。这种经 NSR 重构处理后的硅片表面在 400~900 nm 波长范围内平均反射率为 16.50%,较 NSR 重构前有所提升但依然远低于酸制绒后的反射率。

2.2 NSR 溶液重构时间对倒金字塔结构及其光学性能的影响

为了进一步探究 NSR 溶液处理后倒金字塔结构的形成过程,在 50°C 下将制备态的黑硅浸入 NSR 溶液中分别重构 60 s、120 s、180 s、240 s、300 s、360 s。图 2(a) 为 NSR 溶液重构 60s 所形成的表面形貌,可以发现,反应初期时,制备态黑硅表面的纳米孔结构被 NSR 溶液中 H_2O_2 的各向异性所刻蚀,主要呈现出方孔状结构,大小均在 100~150 nm 之间;当重构反应进行到 120 s 时,如图 2(b),局部区域倒金字塔结构开始形成,硅片表面呈现出方孔与倒金字塔结构共存的形貌;随着重构反应的进行,倒金字塔结构数量越来越多,方孔结构的数量却越来越少,二者结构也越来越大。通过对图 2 各反应阶段的两种形貌结构数量统计发现,重构 60s 时,形成的倒金字塔结构占总结构数量的 5.26%;刻蚀 120 s 时这一数值上升到 41.33%;重构 180 s、240 s、300 s 所对应的倒金字塔结构数量所占比例分别为 62.12%、85.29% 及 92.59%,可见这一比例在逐渐上升,当重构时间达 360 s 时,硅片表面形成了均匀分布的倒金字塔结构,大小约为 600 nm,且方孔状结构完全消失。

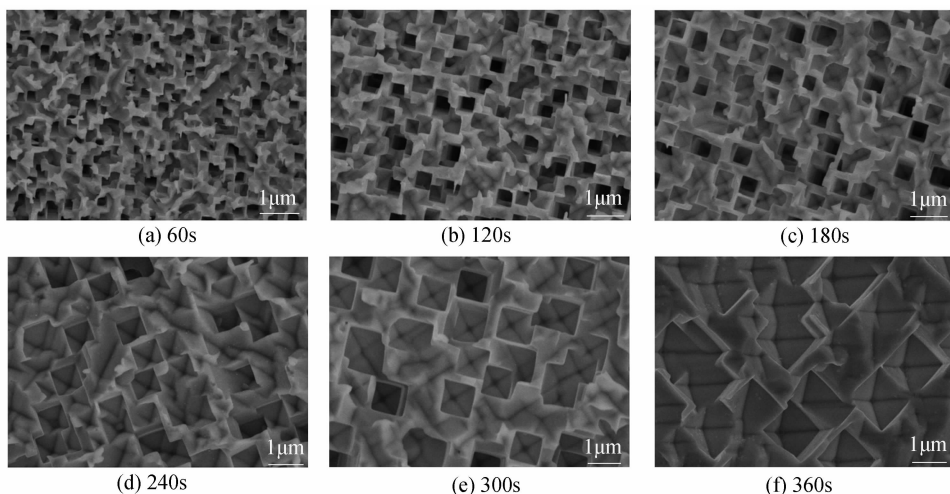


图 2 不同 NSR 溶液处理时间的硅片表面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the etched samples at different NSR treatment time

图 3(a) 为 50°C 下重构 240 s 时的截面 SEM 形貌图,通过观察可发现在倒金字塔结构形成的过程中,存在 3 种阶段的结构:方孔状结构、方孔与倒金字塔的复合结构及规则的倒金字塔结构,图中用数字标出了以上 3 种形貌,通过对比发现,三者的孔径大小均为 450 nm,但却是深度最浅的结构优先生成的倒金字塔结构。所以造成这 3 种结构并存的原因在于制备态黑硅纳米孔结构的深浅不一,不同深度的纳米孔在 NSR 溶

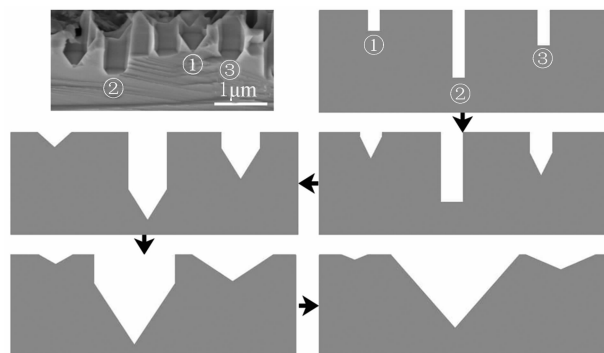


图 3 50°C 下重构 240 s 的截面 SEM 图和倒金字塔结构形成示意图

Fig. 3 Cross section SEM images of different structures after NSR treatment 240 s at 50°C and schematic diagram of invert pyramid formation at each stage

液重构过程中形成倒金字塔结构存在着先后顺序,如图 3(b)、(c)、(d)、(e)、(f),较浅的孔①最先生成倒金字塔结构,孔③生成了方孔与倒金字塔的复合结构,孔②由于深度较深依然是方孔结构;随着重构反应的进行,孔径不断扩大,孔①生成的倒金字塔经重构后逐渐抛平最后几近消失,孔③逐渐生成的倒金字塔也逐渐被刻蚀抛平,孔②由于深度最深,经重构后形成了尺寸较大的倒金字塔结构.由此可以发现影响倒金字塔尺寸的关键因素在于制备态黑硅纳米孔结构的深度,制备态黑硅纳米结构的深度越深,经 NSR 溶液刻蚀后形成的倒金字塔结构的最终尺寸也越大.

不同重构时间所形成形貌的反射率图如图 4.随着 NSR 重构反应的进行,多晶硅表面反射率逐渐升高,从重构 60 s 的 5.97% 升高到了 360 s 的 16.50% (400~900 波长范围内平均反射率),原因主要在于重构后期部分结构较小的倒金字塔结构被抛平,使得大的倒金字塔结构之间出现平面间隙,从而导致反射率提高.但这一反射率仍远低于金刚线切割多晶硅片酸制绒后的结构的,在规模化太阳能电池生产中具有很大的应用前景.继续延长 NSR 重构时间,倒金字塔结构会进一步增大,600 s 时最终制备了边长尺寸约 900 nm 的倒金字塔结构.

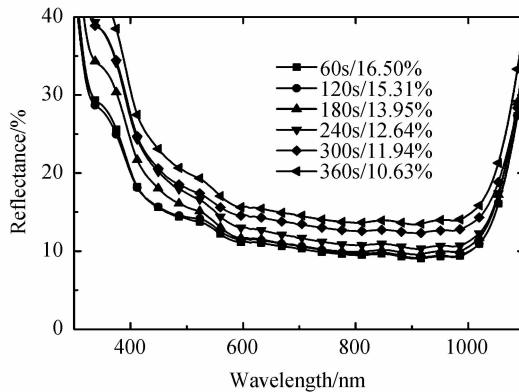


图 4 NSR 溶液中不同重构时间后硅片表面的反射率图

Fig. 4 Reflectance curves of the samples at different NSR treatment time

2.3 不同大小的倒金字塔结构钝化性能比较

为了进一步探究不同尺寸的倒金字塔结构的钝化效果,采用 ALD(原子层沉积技术)对不同尺寸边长的倒金字塔样品(200 nm、400 nm、600 nm、900 nm)、制备态的黑硅以及酸制绒样品沉积一层氧化铝钝化薄膜,该技术最大的优点在于其自限制性,因而可以精确控制薄膜的厚度和质量,从而具有很好的台阶覆盖性和大面积厚度均匀性,钝化效果优于工业化生产普遍使用的等离子体增强化学气相沉积法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)生长的 SiN_x 层.

经 ALD 钝化后,各样品的反射率比钝化前均有一定的降低,酸制绒样品降幅最大,400~900 nm 波长范围平均反射率由 29.87% 降至 16.01%;尺寸为 200 nm、400 nm、600 nm 的倒金字塔结构样品钝化后具有优异的减反射性能,其反射率分别为 6.91%、8.68% 以及 9.87%,但倒金字塔尺寸为 900 nm 时,钝化后反射率为 13.93%,接近酸制绒样品的数值.图 5 为经 ALD 钝化一层 80 nm 厚度的氧化铝薄膜后测得的硅片表面少数寿命曲线.在注入浓度为 10^{15} cm^{-3} 时,制备态黑硅的少数寿命仅为 $9.55 \mu\text{s}$,这是由于制备态黑硅结构表面较高的比表面积以及较大的长宽比使得深处的结构无法被钝化层有效覆盖,同时较多的缺陷态密度也会加剧表面复合,严重影响钝化效果;蠕虫状的酸制绒样品由于其结构的大尺寸使得钝化层能够很好地贴合硅片表面,钝化效果最优,但表面高达 30% 的反射率却无法有效地应用于工业化生产;经 NSR 溶液各向异性刻蚀处理后,硅片表面逐渐形成倒金字塔结构,200 nm 尺寸下的倒金字塔结构样品表面依旧存在大量较深的方孔状结构,钝化层贴合度较差,少数寿命为 $16.32 \mu\text{s}$;随着倒金字塔尺寸的增加,经钝化后硅片表面的少数寿命也逐渐增强,当倒金字塔边长尺寸为 600 nm 及 900 nm 时,钝化后少数寿命的数值分别为 $37.82 \mu\text{s}$ 和 $38.92 \mu\text{s}$,已接近酸制绒结构的少数寿命数值,具有很好的钝化效果.考虑到钝化后的反射率曲线,600 nm 尺寸大小的倒金字塔结构的陷光性能优于 900 nm 尺寸大小的倒金字塔结构的,故前者更适用于太阳能电池的制备.

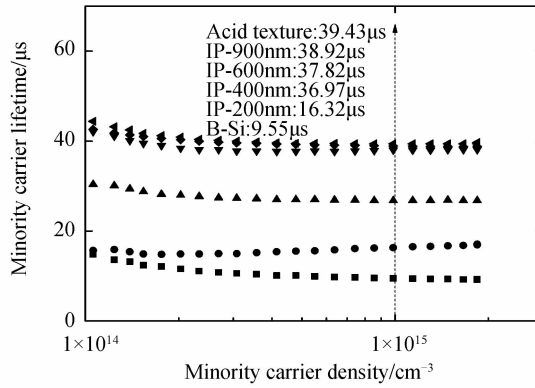


图5 不同尺寸的倒金字塔经ALD钝化后的少子寿命

Fig. 5 Minority carrier lifetime of the samples with different ledge length of invert pyramid structures after ALD passivation

3 结论

采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 双原子体系化学辅助腐蚀工艺,结合 NSR 溶液重构技术,可控制备出的倒金字塔黑硅陷光结构在一定尺寸范围内具有优异的减反射及良好的钝化性能,尺寸为 600 nm 的倒金字塔结构钝化后平均反射率在可见光波长范围内为 9.87%,较常规工艺硅片反射率($\sim 23\%$)降低 13.13%且钝化效果相仿.该工艺以 Cu 辅助腐蚀为主体,只添加微量的 Ag 做催化剂大大降低了生产成本,同时该工艺对金刚线切割多晶硅片具有优异的制绒效果,为实现高效多晶金刚线切割黑硅太阳能电池的产业化生产提供了可能,且具有广泛的应用前景.

致谢 感谢国家自然科学基金(No. 61176062),江苏省前瞻性联合创新项目(No. BY2013003-08),研究生创新基地(实验室)开放基金(No. KFJJ20160605),江苏省光伏科学与技术协同创新中心和江苏高校优势学科建设工程项目对本工作的支持.

参考文献

- [1] JIANG Ye, SHEN Hong-lie, YUE Zhi-hao, *et al.* Research progress of the back silicon and black silicon solar cells[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, (S1): 254-259.
蒋晔, 沈鸿烈, 岳之浩, 等. 黑硅与黑硅太阳能电池的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2012(S1): 254-259.
- [2] HER Tsing-hua, FINLAY R J, WU C, *et al.* Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(12): 1673-1675.
- [3] PENG Kui-qing, LU A, ZHANG R, *et al.* Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(19): 3026-3035.
- [4] YU Dong, WANG Shen, LI li, *et al.* One-step Cu-assisted chemical etching on polycrystalline silicon [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2014, **51**(004): 249-256.
虞栋, 王申, 郦莉, 等. 铜辅助单步化学刻蚀多晶硅[J]. *微纳电子技术*, 2014, **51**(004): 249-256.
- [5] LIN Long, DENG Zhen-bo, LIU Xian-de. Improvement of Ag NPs to the performance of polymer solar cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(4): 449-453.
林龙, 邓振波, 刘贤德. 银纳米颗粒对聚合物太阳能电池性能的提高[J]. *发光学报*, 2015, **36**(4): 449-453.
- [6] CHEN Yun-long, ZHENG Jian-jin, JIANG Yu-hong. Optical performance improving of organic film solar cell by multiple surface coating[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(6): 710-716.
陈云龙, 郑加金, 蒋宇宠. 镀膜法改善有机薄膜太阳能电池光学性能[J]. *发光学报*, 2014, **35**(6): 710-716.
- [7] BAI Yu, GUO Xiao-yang, LIU Xing-yuan. Theoretical study on the improvement of light absorption efficiency of organic solar cells by moth eye structure[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(5): 539-544.
白昱, 郭晓阳, 刘星元. 利用蛾眼结构提高有机太阳能电池光吸收效率的理化研究[J]. *发光学报*, 2015, **36**(5): 539-544.
- [8] OH J, BRANZ H M, YUAN H C. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(11): 743-748.
- [9] CHEN H Y, LU H L, REN Q H, *et al.* Enhanced photovoltaic performance of inverted pyramid-based nanostructured black-silicon solar cells passivated by an atomic-layer-deposited Al_2O_3 layer[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(37): 15142-15148.
- [10] YE Xiao-yan, ZOU S, CHEN K, *et al.* 18.45% efficient multi crystalline silicon solar cells with novel nanoscale pseudo pyramid texture[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(42): 6708-6716.

- [11] ZHANG Li-dian, SHEN Hong-lie, YUE Zhi-hao. Preparation and property of antireflective complex structures on multicrystalline silicon surface[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(6): 341-346.
张力典, 沈鸿烈, 岳之浩. 多晶硅减反射复合结构的制备与性能[J]. *光学学报*, 2013, **33**(6): 341-346.
- [12] KUMAGAI A. Texturization using metal catalyst wet chemical etching for multicrystalline diamond wire sawn wafer [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, **133**: 216-222.
- [13] CHUNG Chun-hui, LE V N. Depth of cut per abrasive in fixed diamond wire sawing[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, **80**(5-8): 1337-1346.
- [14] LI Ping, WEI Y, ZHAO Z, *et al.* Highly efficient industrial large-area black silicon solar cells achieved by surface nanostructured modification[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **357**: 1830-1835.
- [15] BRANZ H M, YOST V E, WARD S, *et al.* Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(23): 231121.
- [16] WU Yi, GAO F, WU H, *et al.* The effects of Ag particle morphology on the antireflective properties of silicon textured using Ag-assisted chemical etching[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **670**: 156-160.
- [17] JIA Guo-bin, WESTPHALEN J, DREXLER J, *et al.* Ordered silicon nanowire arrays prepared by an improved nanospheres self-assembly in combination with Ag-assisted wet chemical etching[J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2016, **19**: 64-70.
- [18] TOOR F, OH J, BRANZ H M. Efficient nanostructured ‘black’ silicon solar cell by copper catalyzed metal assisted etching[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, **23**(10): 1375-1380.