doi:10.3788/gzxb20174611.1116002

# 衬底温度对 ITO 薄膜及黑硅 SIS 型太阳电池性能影响

# 金磊,李玉芳,沈鸿烈,唐群涛,蒋晔,郑超凡,杨楠楠,王洪美

(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)

摘 要:结合反应离子刻蚀法和掩膜法在 n 型硅片表面制备出圆锥状结构黑硅,利用湿法氧化法在硅片 表面氧化出一层超薄 SiO<sub>x</sub>,采用磁控溅射法在其表面沉积一层掺锡氧化铟(IndiumTinOxide,ITO)薄 膜,在黑硅衬底上制备出 ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si 太阳电池。通过硅片表面纳米结构,增加光吸收,进而提高电 池转化效率。研究结果表明,在不同衬底温度下沉积 ITO 时,薄膜都呈现出了良好的光学和电学性能. 250 ℃时,ITO 薄膜性能最优,在 400~1 000 nm 波长范围内,平均透过率达到 93.1%,并展现出优异的 电学性能.通过优化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间,减小了 SiO<sub>x</sub> 层中氧空位缺陷,SIS 电池短路电流得到明显提高, 从未处理前的 26.84 mA/cm<sup>2</sup> 提升到经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理 15 min 后的 34.31 mA/cm<sup>2</sup>.此时,电池性能最优,转 化效率达到 3.61%.

# Effect of Substrate Temperature on the Properties of ITO Film and Black Silicon SIS Solar Cells

JIN Lei, LI Yu-fang, SHEN Hong-lie, TANG Qun-tao, JIANG Ye, ZHENG Chao-fan, YANG Nan-nan, WANG Hong-mei

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

Abstract: The cone nanostructures on n-silicon were fabricated by combination mask with reactive ion etching. After forming ultra-thin SiO<sub>2</sub> on black silicon by wet oxidation method, the Indium Tin Oxide (ITO) film was deposited by magnetron sputtering equipment. Finally, the ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si solar cell was fabricated. The photoelectric conversion efficiency of cells improved because of nanostructures, which can increase the absorption of light. Results showed that ITO deposited at different temperatures and presented the good optical and electrical properties. The ITO film grown at 250 °C exhibited the excellent optical and electrical properties. In 400~1 000 nm wavelength, the average transmittance of ITO up to 93.1%. By optimizing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment time, the short circuit current of SIS solar cell increased from 26.84 mA/cm<sup>2</sup> to 34.31 mA/cm<sup>2</sup> due to the oxygen vacancy defects decrease in SiO<sub>x</sub> layers. When using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreated black silicon for 15 min and deposited ITO at 150 °C, the SIS solar cell conversion efficiency reached 3.61%.

Key words: Electro-optical materials; Solar energy; Magnetron sputtering; SIS solar cell; Black silicon; ITO film; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment; Photoelectric conversion efficiency OCIS Codes: 160.2100; 160.4670; 240.6645; 310.7005

基金项目:国家自然科学基金(No.61176062)和江苏省前瞻性联合研究项目(No.BY2016003-09)资助

第一作者:金磊(1991一),男,硕士研究生,主要研究方向为光电材料与器件.Email:18601409894@163.com

导师(通讯作者):李玉芳(1974-),女,副教授,博士,主要研究方向为光电材料与器件.Email:lyf\_msc@nuaa.edu.cn 收稿日期:2017-04-28;录用日期:2017-06-26

# 0 引言

在制备传统硅基太阳电池时,往往会涉及到高温处理,这将导致能耗提高,进而提升电池制备成本.为了 降低成本,20世纪70年代末,在金属一绝缘体一半导体(Metal Insulator Semiconductor, MIS)的基础上提 出半导体一绝缘体一半导体(Semiconductor Insulator Semiconductor, SIS)异质结太阳电池,制备工艺简 单,不需要高温处理.

SIS 太阳电池由顶层透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)—中间绝缘层—基体单晶 硅组成.其中 TCO 由 SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO、AZO 等材料,其与晶体硅之间功函数的差值将直接影响电池的开 路电压.中间绝缘层的主要作用是钝化界面层,主要有 SiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>和本征 a-Si<sup>[3]</sup>,其中 SiO<sub>2</sub> 的制备方法 有干法氧化和湿法氧化两种.绝缘层的势垒高度和厚度将影响电池中载流子的隧穿,一般以 p 型或 n 型硅作 为基体.研究发现,对于 p 型半导体而言,TCO 薄膜的功函数不能大于基底半导体的电子亲和力;而对 n 型 半导体而言,功函数不能小于基底半导体的禁带宽度与电子亲和力之和<sup>[4]</sup>.

1967年,Kajiyama 等人<sup>[5]</sup>首次制备出具有转化效率的 SnO<sub>2</sub>/Si 太阳电池.1978年,Ghosh 等人<sup>[6]</sup>制备 出效率达到 8.8%的 SnO<sub>2</sub>/Si 太阳电池.1979年,Shewchun 等人<sup>[7]</sup>采用 ITO 作为窗口层,成功制备出转化效 率为 12.8%的 ITO/p-Si 太阳电池,并提出 SiO<sub>2</sub> 薄层对钝化界面态密度起到了至关重要的作用.为了进一步 降低成本,1991年,Kobayashi<sup>[8]</sup>通过溶胶凝胶法沉积 ITO,制备出效率达到 12.7%的 ITO/n-Si 太阳电池, 同时发现采用溶胶凝胶法制备 ITO 时,所生成的 SiO<sub>2</sub> 层厚薄不均,在 SiO<sub>2</sub> 较薄的地方,载流子的隧穿几率 更大.2008年,Malik 等人<sup>[9]</sup>研究了 SiO<sub>2</sub> 厚度对器件性能的影响,并制备出转化效率 10.8%的 ITO/n-Si 太 阳电池.2013年,H.W.Fang 等人<sup>[10]</sup>研究了氧化铟锌(Indium-Zinc Oxide,IZO) 沉积温度对器件的影响,发 现沉积温度的不同主要影响氧化层的厚度和 IZO 薄膜的电学性能,最终制备出转化效率 3.4%的 IZO/n-Si 太阳电池.2014年,H.W.Fang 等人<sup>[11]</sup>研究了 IZO 薄膜中掺铟量对器件性能的影响,并将 IZO/n-Si 太阳电 池效率提高到 8.4%.2015年,S.M.Chen 等人<sup>[12]</sup>研究了石墨烯的插入对 SIS 太阳电池的影响,发现石墨烯插 入位置的不同,对电池性能影响不同,最终制备出的 ITO/Graphene/n-Si 电池转化效率为7.54%.目前基于 n 型黑硅作吸收层的 SIS 电池研究还未见报道,本文尝试利用黑硅引入表面陷光结构同时提高载流子抽取能 力,将有利于增加电池光生电流和转换效率<sup>[13-14]</sup>.

本文首先通过 RIE 掩膜法制备出了圆锥结构的黑硅,并以此为基底,通过磁控溅射设备沉积 ITO 薄膜 制备出了 ITO/SiO<sub>x</sub>/n-Si 太阳电池.通过射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)、紫外可见分光光度计、扫面 电镜及霍尔测试研究了衬底温度对制备 ITO 薄膜物理性能的影响.随后又研究了衬底温度及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理 时间对电池性能的影响.

#### 1 实验

实验采用太阳电池级 n 型单晶硅片作为基底,电阻率约为 2 Ω•cm,厚度为 180 μm.采用传统碱抛光工 艺去除硅片表面机械损伤后,通过旋涂法在硅片表面制备 SiO<sub>2</sub> 纳米球掩膜,然后以 O<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub>作为刻蚀气 体,采用反应离子刻蚀设备在硅片表面制备出圆锥结构.再将刻蚀后的硅片用 HF 漂洗,去除硅片表面残留 的 SiO<sub>2</sub> 纳米球,然后再用 80 ℃的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液氧化硅片,使其表面生成一层 SiO<sub>x</sub>.最后通过射频磁控溅射设 备于不同温度下(50 ℃、150 ℃、250 ℃)沉积 ITO 薄膜并制备成电池,具体研究了沉积温度及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理 时间对 SIS 电池性能的影响.

采用德国布鲁克公司的 D8ADVANCE 型 XRD 来表征 ITO 薄膜结晶性能,日本日立公司的 S-4800SEM 对所制备的 ITO 薄膜进行形貌及厚度表征,岛津 UV-3600 分光光度计测试 ITO 薄膜透过,最后 采用太阳电池 I-V 特性测试仪来测试在不同衬底温度及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间下所制备的 SIS 太阳电池的光电转化效率.

## 2 分析与讨论

#### 2.1 衬底温度对 ITO 薄膜结构的影响

ITO薄膜作为优异的TCO材料,广泛应用于半导体工业制造中.然而对于光伏器件中的窗口层,ITO

薄膜不仅需要优异的光学性能,还需要优异的电学性能.为了研究衬底温度对制备 ITO 薄膜微结构的影响,在不同衬底温度(50 ℃、150 ℃、250 ℃)下磁控溅射沉积了 ITO 薄膜.图 1 是不同衬底温度下磁控溅射沉积 ITO 薄膜的 XRD 图谱.由图 1 可知,衬底温度对 ITO 薄膜的结晶状态有一定影响.在50 ℃、150 ℃、250 ℃温度下制备的 ITO 薄膜基本呈非晶态,但随着沉积温度的上升,ITO 薄膜结晶性有一定上升.这是因为衬底温度会影响薄膜表面沉积原子的迁移和扩散;另外衬底温度还会影响靶材溅射出原子的能量,其能量越高,薄膜结晶性能越好.





作为光伏器件的窗口层,ITO 薄膜厚度需要控制在一定范围内,薄膜过厚,将降低入射光的透过率;而 薄膜过薄,将增加器件的串联电阻,不利于载流子的收集.两者均会导致器件的光电转换效率降低.图 2 为玻 璃衬底上制备的 ITO 薄膜的 SEM 图.由图 2 可知,在玻璃衬底上 ITO 薄膜具有较高的致密性,表面平整.由 截面图可以知道 ITO 薄膜的厚度约为 150 nm.ITO 薄膜表面的平整性和均匀性对后期制备 SIS 太阳电池的 性能影响很大,实验所得到的 ITO 薄膜比较适合作 Si 基太阳电池的窗口层.







(b) Cross section



#### 2.2 衬底温度对 ITO 薄膜光学性能的影响

ITO 薄膜的光学性能是由价带电子、光学声 子、导带电子等共同决定<sup>[15]</sup>.图 3 是不同衬底温度 下制备的 ITO 薄膜透过率曲线图.由图 3 可知:ITO 薄膜在可见光范围内具有较高的透过率,是性能优 良的透明薄膜.这是因为可见光光子的平均能量不 足以引起 ITO 薄膜内载流子的本征激发,因此薄膜 在此范围能具有高透性.在 400~1 000 nm 波长内, 衬底温度为 50 ℃时,所制备的 ITO 薄膜透过率最 低,为88.6%.随着衬底温度的上升,ITO 薄膜的透 过率呈上升趋势,250 ℃时,达到最高,为93.1%.这 是由于衬底温度的上升,制备所得的 ITO 薄膜质量 较高,结晶性能有一定提升.





(1)

ITO 作为直接带隙半导体,其光吸收系数  $\alpha$  与薄膜厚度 d 和光学透过率 T 的关系为

$$\alpha = d^{-1} \ln T^{-1}$$

而光学带隙 Eg 可由 Tauc plot 法推导出

$$\alpha h v = \sqrt{A \left( E_g^{\text{opt}} - h v \right)}$$

$$1116002 - 3$$
(2)

式中 α 为薄膜的吸收系数,h 为普朗克常数,v 为光 子频率,A 为常数.利用式(2)可以画出(ahv)<sup>2</sup> 与 hv 关系图,如图 4 所示.由图 4 可以知道,ITO 的光学 带隙随衬底温度的变化而变化,由于 Tauc plot 法 推算薄膜光学带隙与实际有一定偏差,实验中,ITO 的光学带隙在 3.48~3.72 eV 之间变化.

#### 2.3 衬底温度对制备 ITO 薄膜电学性能的影响

ITO 与其它半导体导电机理类似,在晶体结构中存在杂质及本征缺陷.ITO 薄膜中,本征缺陷为氧空位,杂质缺陷是由 Sn 的掺杂所引起.一方面,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构存在氧空位,所以 ITO 薄膜中将会存在多余的电子,使薄膜具有导电能力,另一方面,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中In<sup>3+</sup>

Table 1



图 4 不同衬底温度制备的 ITO 薄膜(ahv)<sup>2</sup> 与 hv 曲线图 Fig. 4 (ahv)<sup>2</sup> and hv curves of ITO films prepared at different substrate temperatures

将被部分 Sn<sup>4+</sup>离子取代,这部分 Sn<sup>4+</sup>离子周围会形成一个正电荷中心而捕获一个电子,但是这个电子与 Sn<sup>4+</sup>之间 的束缚较差,很不稳定,将成为载流子来源之一.当 ITO 薄膜中存在电场时,薄膜中自由电子将定向移动生成电流.

磁控溅射沉积 ITO 薄膜过程中,衬底温度对薄膜的电学性能有很大影响,因为衬底温度的不同,会影响薄膜的组织结构,从而影响薄膜的物理性能.通过霍尔测试仪可以测出所制备 ITO 薄膜的电阻率、载流子浓度及迁移率,如表1所示.图5是不同衬底温度下制备的 ITO 薄膜电学性能图,从图5中可以发现.ITO 薄膜的电阻率随衬底温度的升高而呈下降趋势.这是因为在较低温度下沉积 ITO 薄膜时,溅射出的靶材原子所获得的能量 较低,在衬底表面形成的薄膜内部缺陷比较多,其会影响载流子的运输,从而影响薄膜电阻率.而随着衬底温度的上升,溅射出的靶材原子所获得的能量升高,ITO 薄膜结晶性得到一定改善,内部缺陷减少,从而导致薄膜电阻率下降.电阻率从衬底温度为 50 ℃时的 13.1×10<sup>-3</sup> Ω•cm 下降到250 ℃时的 3.8×10<sup>-3</sup> Ω•cm.ITO 薄膜的载流子浓度随衬底温度的上升而逐渐提高.这是因为在制备完 ITO 薄厚后没有进行热退火,在较低温度下沉积薄膜时,薄膜内部存在大量吸附氧,其会捕获电子,从而使载流子浓度降低;而当温度升高时,薄膜内的吸附氧脱附,从而导致载流子浓度的上升.另外,低温下制备的 ITO 薄膜中氧空位是载流子的主要来源;而在高温下制备的 ITO 薄膜,Sn<sup>4+</sup>对 In<sup>3+</sup>的替代成为载流子的主要来源.当沉积温度从 50 ℃升高到 250 ℃时,载流子浓度由 1.99×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>变为 3.68×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>.ITO 薄膜中载流子的迁移率随衬底温度的上升而逐渐升高,这是因为迁移率主要受散射机制的影响<sup>[16]</sup>.当薄膜中晶粒尺寸较小时,晶界散射占主导;随着晶粒尺寸的增加,当其尺寸大于电子平均自由程时,晶界散射可以忽略,从而使迁移率增加.迁移率由 50 ℃时的 28.3 cm<sup>2</sup>/V•s 上升到250 ℃时的 55.6 cm<sup>2</sup>/V•s.在不同衬底温度下制备的 ITO 薄膜都具有良好的电学性能.

表 1 不同衬底温度下溅射制备的 ITO 薄膜电学性能
Electrical properties of ITO film prepared at different substrate temperature





#### 2.4 ITO 沉积温度对 SIS 太阳电池的影响

以 n 型黑硅作为吸收层,制备 SIS 太阳电池.图 6 是实验中 SIS 电池结构及能带示意图.由于 ITO 与基 底硅之间功函数的差异,会在硅片表面形成反型层,从而起到类似 pn 结的作用,实现电子空穴对的分离;而 载流子通过隧穿效应到达 ITO 中并被收集.



图 6 SIS 电池结构及能带

Fig.6 Structure and band diagram of SIS solar cells

图 7 是采用 SiO<sub>2</sub> 纳米球掩膜技术和反应离子刻蚀技术所制备的黑硅衬底.由图 7 可知,黑硅衬底表面 呈周期排列的圆锥形貌,圆锥直径约 500 nm,高约 400 nm.



(a) Surface



(b) Cross section



由于 n 型半导体和 Al 之间功函数的差异,两者之间比较难以形成欧姆接触.采用磁控溅射在 Si 衬底上沉积一层 200 nm 左右的 Al,在 Ar 气氛围下 500 ℃退火 30 min.为了验证 Al 背电极与 Si 之间的接触情况,测了其*I-V* 曲线如图 8.由图 8 可知,*I-V* 曲线呈一条直线,表明 Al 背电极和 Si 衬底形成了理想的欧姆接触.



采用磁控溅射在黑硅衬底上沉积了一层 150 nm 的 ITO 薄膜,制备成 SIS 太阳电池.研究衬底温度对 SIS 太阳电池性能的影响,J-V 曲线如图 9 所示.在标准 AM1.5G 太阳光照射下,器件表现出良好的光伏特性,最高效率为 2.84%(其中  $V_{\alpha}$ :348 mV; $J_{sc}$ :28.27 mA/cm<sup>2</sup>;FF:28.9%),说明 SIS 器件内有足够的内建电

势将电子-空穴对分离,并被两端电极收集.从图中可以发现,V<sub>oc</sub>随着溅射温度的不同而变化很大,说明溅射 温度会对 SIS 器件的 V<sub>oc</sub>有重要影响.V<sub>oc</sub>随着衬底温度的升高先上升后下降,J<sub>sc</sub>变化较小,基本在 26~ 28 mA/cm<sup>2</sup>.这是因为 SIS 中界面态的高低影响着开路电压,随着衬底温度的上升,在 ITO 与 Si 之间形成的 SiO<sub>x</sub> 越厚,对界面的钝化效果越好,但是随着 SiO<sub>x</sub>变厚,载流子的隧穿几率变小.填充因子比较低,这是由 于界面缺陷引起的界面层-基体半导体势垒的下降,并联电阻小,导致填充因子下降.

#### 2.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间对 SIS 太阳电池的影响

为了进一步提高 SIS 太阳电池的转化效率,选用 150 ℃的衬底温度沉积 ITO.但是在沉积 ITO 薄膜之 前,采用 80 ℃的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液对黑硅衬底进行预处理, 通过湿法氧化法优先形成一层 SiO<sub>x</sub>,通过改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理时间,得到不同厚度的 SiO<sub>x</sub> 层,最终制备成 SIS 太阳电池.在标准太阳光源 AM1.5G 下,SIS 器件的光 伏特性如图 10.可见不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理时间制备的 SIS 器件均有光伏特性,最高转化效率可达 3.67%(其中  $V_{oc}$ :368 mV;  $J_{sc}$ :34.31 mA/cm<sup>2</sup>; FF:29.2%).SIS 器 件的光伏特性与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间相关,开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流  $J_{sc}$ 随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间的变 化 而变化,呈现出先上升后下降的趋势. $V_{oc}$ 的提高是因为界面钝化性能的改善,使界面态密度



Fig.10 J-V curves of SIS solar cells prepared at different  $H_2 O_2$  pretreatment times

减少,J<sub>sc</sub>的提高是因为通过湿法氧化所形成的 SiO<sub>x</sub>减少了 ITO 中氧扩散到 Si 中,从而减少了界面处的氧空位 所导致的缺陷.随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理时间的继续增加,导致 SiO<sub>x</sub> 过厚,降低载流子隧穿效应.通过优化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处 理时间,电池短流从 26.84 mA/cm<sup>2</sup>提升到34.31 mA/cm<sup>2</sup>,短路电流有了大幅度提高.本文中制备的 SIS 太阳电 池的填充因子都比较低,在 30%左右,一部分原因是磁控溅射会改变 SiO<sub>2</sub> 与 Si 界面的电子结构,导致复合增 加;而更大的原因是实验中采用黑硅作为基底,虽然提高了短路电流,但是过大的比表面积,增大了复合效率, 并且将影响 ITO 与 Si 基底的接触.

### 3 结论

通过磁控溅射在黑硅基底上沉积 ITO 薄膜成功制备出了具有光伏特性的 SIS 太阳电池.发现 ITO 薄膜 的光学和电学性能会随着沉积温度的变化而变化.在 250 ℃时,ITO 薄膜透过率达到最高为 93.1%,同时展 现出优异的电学性能.当采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理 15 min 并在 150 ℃沉积 ITO 薄膜时,SIS 太阳电池性能达到最 优,转化效率为 3.67%.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预处理能有效改善界面钝化层 SiO<sub>x</sub> 的质量,提高电池短流.在黑硅衬底上制备 SIS 太阳电池虽然能提高电池短流,但同时也会降低电池的填充,该研究对进一步研究在黑硅衬底上制备出 高转化效率的 SIS 太阳电池具有一定参考意义.

#### 参考文献

- [1] HAUG H, OLIBET S, ØRNULF N, et al. Modulating the field-effect passivation at the SiO<sub>2</sub>/c-Si interface: Analysis and verification of the photoluminescence imaging under applied bias method[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114 (17): 174502.
- [2] GASTROW G V, ALCUBILLA R, ORTEGA P, et al. Analysis of the atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> field-effect passivation in black silicon[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 142: 29-33.
- [3] SCHULZE T F, KORTE L, RECH B. Impact of a-Si: H hydrogen depth profiles on passivation properties in a-Si: H/c-Si heterojunction[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(13): 4439-4444.
- [4] SINGH R, GREEN M A, RAJKANAN K. Review of conductor-insulator-semiconductor (CIS) solar cells[J]. Solar Cells, 1981, 3(2): 95-148.
- [5] KAJIYAMA K, FUUKAWA Y. Electrical and optical properties of SnO<sub>2</sub>-Si heterojunctions[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1967, **6**(7): 905-906.
- [6] GHOSH A K, FISHMAN C, FENG T. SnO<sub>2</sub>/Si solar cells-Heterostructure of Schottky-barrier or MIS-type device[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(6): 3490-3498.

- [7] SHEWCHUN J, DUBOW J, WILMSEN C W, et al. The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: Experiment[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(4): 2832-2839.
- [8] KOBAYASHI H, ISHIDA T, NAKATO Y, *et al.* Mechanism of carrier transport in highly efficient solar cells having indium tin oxide/Si junctions[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, **69**(3): 1736-1743.
- [9] MALIK O, HIDALGA W, ZUNIGA C, et al. Efficient ITO-Si solar cells and power modules fabricated with a low temperature technology: Results and perspectives [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(19-25): 2472-2477.
- [10] FANG H W, HSIEH T E, JUANG J Y.Influences of SiO<sub>x</sub> layer thickness on the characteristics of In-Zn-O/SiO<sub>x</sub>/n-Si hetero-junction structure solar cells[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 231(9): 214-218.
- [11] FANG H W, HSIEH T E, JUANG J Y. Effects of indium concentration on the efficiency of amorphous In-Zn-O/SiO<sub>x</sub>/ n-Si hetero-junction solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014, 121(2): 176-181.
- [12] CHEN S M, GAO M, FANG X H, et al. Modifications and multiple roles of graphene film in SIS structural solar cells [J]. Solar Energy, 2015, 122: 658-666.
- [13] DOU Wei-jiang, QIN Ying-xiong, JU Xiao-bao, et al. Diffusion processing and its matching property of multicrystalline silicon solar cells through reactive ion etching texturing[J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(6): 649-653. 豆维江,秦应雄,巨小宝,等. 多晶硅片反应离子刻蚀制绒后扩散工艺的匹配性[J]. 光子学报,2013,42(6):649-653.
- [14] ZHENG Chao-fan, SHEN Hong-lie, PU Tian, et al. Structures and properties of black multicrystalline silicon with a structure of invert pyramid prepared controllably by Ag and Cu dually assisted chemical etching method [J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(1): 0116002.
   郑超凡,沈鸿烈,蒲天,等. 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[J]. 光子学报,2017,46(1):
- [15] HAMBERG I, GRANQVIST C G. Optical properties of transparent and heat-reflecting indium-tin-oxide films: Experimental data and theoreticalanalysis[J]. Solar Energy Material, 1984, 11(3): 239-248.

0116002.

[16] VENKATACHALAM S, NANJO H, KAWASAKI K, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline ITO thin films on glass and clay substrates by ion-beam sputter deposition method[J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (21): 8923-8928.

Foundation item: The National Science Foundation of China (No.61176062), the Joint Frontier Research Project of Jiangsu Province (No. BY2016003-09).