

Performance Evaluation of Hybrid Solar Cells Combining Silicon Nanoporous Particles and Secondary Structured Silicon Substrate

Naoya HASEGAWA^{*1}Keisuke SATO^{*2‡}

シリコンナノ多孔粒子と2次構造シリコン基板を組み合わせたハイブリッド太陽電池の性能評価

長谷川 由哉¹佐藤 慶介^{2‡}

Abstract

Currently, renewable energy sources have been focused on around the world. One of them is solar cells, but their power conversion efficiency (PCE) has been reaching the theoretical limit (~30%). In order to overcome these problems, inorganic / organic hybrid solar cells combining silicon (Si) and conductive polymers are developing. However, there are growing concerns about the low PCE of the hybrid solar cells. We have focused on silicon nanoparticles that can modulate the absorption bands of solar light. In this presentation, we will discuss the photovoltaic performance of the hybrid solar cells combining boron-doped Si nanoporous particles with high specific surface areas and pyramid structured Si substrates, secondary structured Si substrates.

Keywords : solar cells, nanoporous particles, power conversion efficiency

キーワード : 太陽電池, ナノ多孔粒子, 発電効率

1. はじめに

現在, 再生可能エネルギーが有望視されている. その中の1つが太陽光発電である. 太陽光発電は他の再生可能エネルギーを用いた発電方法に比べて, 発電量が増えてきており, 注目を浴びている^{1,2)}.

太陽光発電において, 重要な要素の1つとして変換効率がある³⁾. エネルギー変換効率とは, 太陽電池が受けた光エネルギーを電力に変換できるかを示した値である. この値が高いほど多くの光エネルギーを電力に変換可能である⁴⁾. 現在, 最も普及しているシリコン系太陽電池のエネルギー変換効率は31.2%であり²⁾, 理論限界に達しつつある. このエネルギー変換効率を向上させる方法の1つとしてシリコンナノ粒子 (SiNPs : Silicon nanoparticles) を利用することが有望視されている⁵⁾.

SiNPs とは, Si 粒子をナノメートルオーダーまで微細化した粒子であり, 資源豊富, 人体に無害, バンドギャップ制御可能, 比表面積が大きいという様々な特徴を有している. 比表面積が大きいという特徴から, 太陽電池に応

用することにより pn 界面領域を拡張させることができるため, エネルギー変換効率に寄与する光キャリア (電子正孔対) を増強することができる⁶⁻¹⁰⁾. しかし, pn 界面領域の拡張により光キャリア数が増加することで, キャリア再結合確率の増加も生じる. キャリア再結合を抑制させる一つの方法として, 電子と正孔のブロッキング層の導入について検討する必要があるが, 本稿では, 比表面積を拡張したときのセル性能について検討を行った.

そこで, 本研究ではさらなる pn 界面の拡張, 性能向上に向けて, SiNPs (Alfa Aesar 社, 平均粒径 100nm, 純度 99%) に金属援用化学エッチング (MACE) 法による局所エッチングを行うことで微細孔形状を有したシリコンナノ多孔粒子 (SiNPPs) を作製した. 加えて, SiNPPs 単体の導電性が低いため, 不純物としてボロン (B) を添加することに改善を行った¹¹⁾. また, 光反射率の低減には下地 Si 基板表面への異方性エッチングによるピラミッド構造, MACE 法により 2 次構造ナノホール, 2 次構造ナノワイヤ構造の形成を行った¹²⁻¹⁵⁾. 本稿では, Si/有機ボ

*1 Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University

*2 Professor, Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Denki University, 5 Senju-asahi-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-8551, Japan

‡e-mail: satok@mail.dendai.ac.jp

Received: March 1, 2021, Accepted: May 27, 2021

*1 東京電機大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻

*2 東京電機大学 工学部 電気電子工学科 教授
(〒120-8551 足立区千住旭町 5 番)

‡e-mail: satok@mail.dendai.ac.jp

(原稿受付: 2021 年 3 月 1 日, 受理日: 2021 年 5 月 27 日)

リマー太陽電池の性能に対して、光キャリア数の増大に寄与する純物添加 SiNPPs と光反射率低減に寄与するピラミッド構造や 2 次構造を有した下地 Si 基板の導入による効果について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 SiNPPs への微細孔構造の形成

MACE 法によりシリコンナノ多孔粒子 (B-SiNPPs: B doped Silicon nanoporous particles) を作製した。Fig.1 に MACE 法の原理を示す。

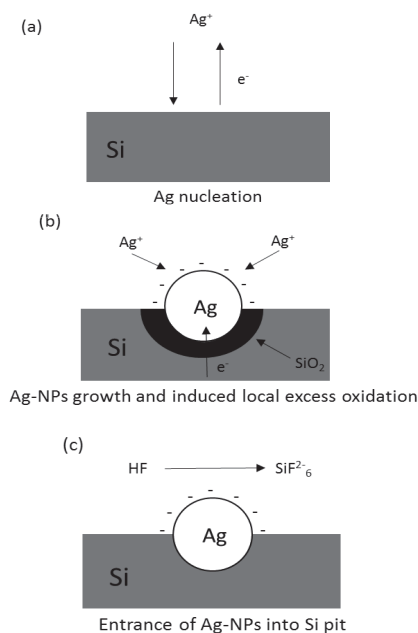


Fig.1 Formation processes of mesopore

はじめに、洗浄した SiNPPs をフッ化水素酸/硝酸銀/純水混合溶液に浸漬させる。このようにすることで溶液内に生成された銀イオンが SiNPPs 内の電子を受け取ることで還元反応が生じ、銀の核が形成される (Fig.1(a))。銀の核は溶液内で処理を行っている間、連続的な電子の受け渡しにより負に帯電し、他の銀イオンが引き寄せられることで銀ナノ粒子が生成される (Fig.1(b))。この過程においてシリコンは電子を放出しているため、銀ナノ粒子とシリコンの界面において局所酸化層が形成される。この酸化層は、溶液内のフッ化水素酸によって除去され、エッチング部分に銀ナノ粒子が沈降する (Fig.1(c))。銀ナノ粒子の沈降後はシリコンから電子を受け取ることで銀ナノ粒子とシリコンの界面に局所酸化層が再形成され、溶液内のフッ化水素酸により局所酸化層は再び除去される。シリコンと銀ナノ粒子間の連続的な電子の受け渡しにより、銀ナノ粒子がシリコン内部に沈降していくことで微細孔が形成される。

次に、フッ化水素酸/過酸化水素/純水混合溶液に浸漬させると局所酸化層の形成とその除去が促進されるため、より深い微細孔が形成される。そのエッチング溶液の条件を Table 1 と 2 に示す。これらの処理後、硝酸に浸漬させることで銀ナノ粒子を完全に除去し、SiNPPs を作製した。形成された微細孔状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) と BET 窒素吸着法による比表面積/細孔分布測定で評価した。

Table 1 Formation conditions of Ag

	HF	AgNO ₃
mol concentration [mol/L]	0.115	0.0005
processing time [min]	1	

Table 2 Etching conditions of Ag nanoparticle/Si

	HF	H ₂ O ₂
mol concentration [mol/L]	2	0.005
processing time [min]	10	

2.2 SiNPPs 内への不純物添加

エタノール中に作製した SiNPPs を加え、超音波ホモジナイザーで 5 min 処理することでエタノール中にナノ粒子が十分に分散された溶液を作製した。その溶液をアルミナ基板上に塗布し、粒子層上にボロン添加剤 (東京応化工業社製 3P-20A) を滴下させ、窒素雰囲気下で高温加熱処理を 60 min 行うことで SiNPPs 内に B 原子を添加させた。加熱温度は、900~1100°Cで行った。この処理において、アルミナ基板からナノ粒子を剥離させる際に、スパチュラと超音波処理を施した。その際、ナノ粒子の一部はアルミナ基板に付着した状態になるが、ほとんどのナノ粒子はアルミナ基板から剥離された状態になっていた。B の添加状態は、ラマン分光法より評価した。

2.3 n 型 Si 基板のテクスチャ構造形成

n 型 Si 基板 (厚さ 525 μm) 表面にテクスチャ構造を形成した。マイクロピラミッド構造は、表面の有機物と酸化膜を洗浄した後、アルカリ性溶液中に 20 分間浸漬させることで形成した。

また、作製したマイクロピラミッド構造の下地基板に MACE 法を用いて 2 次構造ナノホール の作製を行った。洗浄後のマイクロピラミッド Si 基板をフッ化水素酸/硝酸銀/純水混合液中に 5 秒間浸漬させ、その後すぐにフッ化水素酸/過酸化水素/純水混合液中に 30 秒間浸漬させた。その後、純水に 10 分間の浸漬を 3 回行った後、HNO₃ 溶液中に 10 分間浸漬させることで銀ナノ粒子を除去し、2 次構造ナノホール構造を形成する。さらに、2 次構造ナノホール構造を有する Si 基板をフッ硝酸溶液中に 5 秒間浸漬させることで化学研磨エッチング (CPE) 処理を行った。CPE 処理は硝酸溶液により、ナノホール構造の細孔内壁部分を酸化させ、SiO₂層を形成させた。この SiO₂層をフッ

化水素酸溶液で除去することで再びシリコン表面を露出させた。CPE 処理時間である 5 秒間において、SiO₂ 層の再形成と除去が繰り返し生じることで細孔内壁を溶解させた。その結果、ナノホール構造の細孔内壁の溶解の進行により、細孔部分が拡張し、ナノホール構造に改質された形態にした。また、基板裏面側にナノホール構造やナノワイヤ構造を形成させないために、基板裏面側に古河電気工業社製半導体ウエハ保護用テープ (SP-594M-130) を張り付け、それぞれの処理を行った。以上の工程より 2 次構造ナノワイヤの下地基板を作製した。Fig.2 に、ナノホール構造とナノワイヤ構造の Si 基板の概略図を示す。

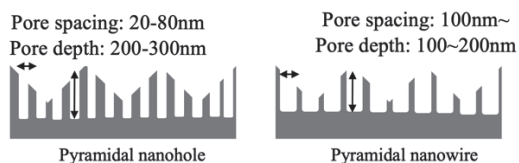


Fig.2 Schematic diagrams of pyramidal nanohole substrate and pyramidal nanowire substrate

2.4 ハイブリッド太陽電池の作製

下地基板にはピラミッドまたは 2 次構造を有した Si 基板を用いた。また、導電性有機ポリマーには、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) に DMSO (ジメチルスルホキシド) 及び FS-31 添加したものを用いた。FS-31 は界面活性剤であり、PEDOT:PSS の濡れ性を向上させることでシリコン/PEDOT:PSS 間の密着性を改善させるために使用した。不純物添加 SiNPPs を塗布後、下地基板と SiNPPs 間の密着度向上のため、600 度で 10 分間熱拡散を用いて加熱処理を行った。その後、下地基板に PEDOT:PSS (p 型有機ポリマー) をスピンコーティングし、pn ヘテロ接合を形成した¹⁶⁾。PEDOT:PSS 内の水分を除去するために 130°C で 5 min 加熱処理を行った。PEDOT:PSS の乾燥後、スパッタリング装置を用いて、表に銀、裏にアルミニウムを蒸着させる。作製した太陽電池はソーラーシミュレーターによる J-V 測定により性能評価を行った。ソーラーシミュレーターによる J-V 測定は、朝日分光社製光量チェッカー CS-30 を用いて 1SUN になるように光の校正を行った。また、サンプルへの照射面積は、25 mm² のマスクを用いた。Fig.3 に、各基板を用いて作製した太陽電池の概要図を示す。

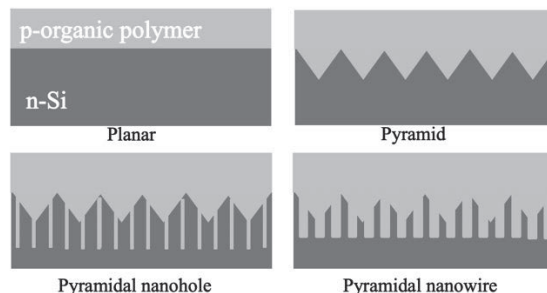


Fig.3 Schematic diagrams of solar cells using each substrate

3. 実験結果

3.1 SiNPPs の細孔形態評価

SiNPPs の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び BET 窒素吸着法による比表面積/細孔分布測定により評価した。Fig.4(a) に SiNPPs と B 添加 SiNPPs の SEM 像を示す。Fig.4(b) より粒径や細孔サイズは異なるものの 20~50 nm の微細孔構造が SiNPPs 表面に一樣に形成されていることが確認できた。Table.3 に SiNPPs の細孔径及び表面積、Fig.5 に BET 窒素吸着曲線を示す。Table.3 からナノ粒子表面の多孔形態の作製による大きな比表面積を得られたことが示唆された。また、Fig.5 は吸着側と脱着側の等温線にヒステリシスが生じており、メソ細孔を有していることが示唆される。一方で SiNPPs の粒径や細孔サイズがまばらであることも確認できた。また、MACE 法を用いたことで SiNPPs の細孔数に差が出てしまうことも確認できた。

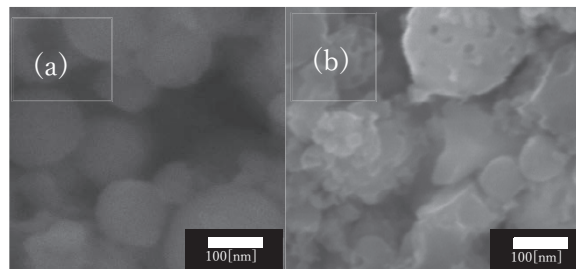


Fig.4 (a) SEM image of SiNPPs (b) B doped SiNPPs

Table 3 Pore size and Surface area of SiNPPs

平均細孔径[nm]	1g あたりの表面積[m ² g ⁻¹]
31.441	5.85×10

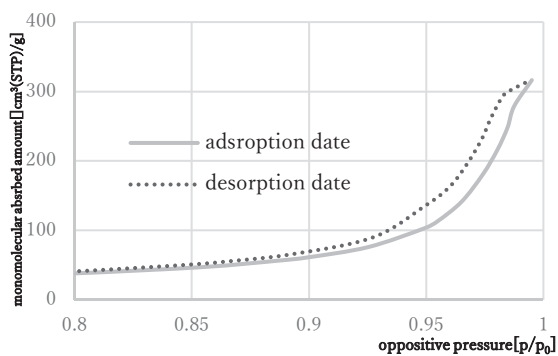


Fig.5 N₂ absorbed curves of B doped SiNPPs

3.2 不純物添加した SiNPPs の評価

Fig.6 に 900~1100°Cの加熱温度で B 添加した SiNPPs のラマンスペクトルを示す. 全ての試料において, 520cm⁻¹ 付近にシリコン光学フォノンピークの高波数側への Fano ブロードニングと 620 cm⁻¹ 付近に B¹¹ とシリコンの結合による局在振動ピークが観測された. Fano ブロードニング現象は, 一般的に高濃度のホールが p 型シリコン内に存在しているときに確認されている¹⁷⁾. このことから, 本研究において作製した SiNPPs 内には B 原子がシリコン結晶格子に局在していることが示唆された^{17,18)}. また, 今回は 900~1100°Cで加熱処理を行ったが, 1100°Cの時のほうがより添加できていることが示唆され, 以下, 使用する SiNPPs は 1100°Cで添加したものである.

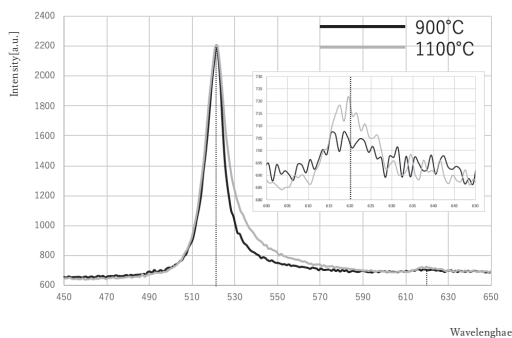


Fig.6 Raman spectra of B doped SiNPPs

3.3 テクスチャ構造を有する n 型 Si 基板の反射率評価

Fig.7 に各構造の多重散乱, 多重反射の概略図, Fig.8 に加工をしていないプラナー基板, ピラミッド基板, 2次構造ナノホール基板, 2次構造ナノワイヤ基板及び粒子塗布を行った各基板の反射率特性, Fig.9 にナノワイヤ基板の断面 SEM 画像を示す.

300~1100 nm の入射波長においてプラナー基板では平均反射率は 60.2%であった. この基板表面にテクスチャ構造を加えることでピラミッド基板は 26.9%, 2次構造ナノホール基板は 8.86%, 2次構造ナノワイヤ基板は 20.2%とプラナー基板と比較して, すべてのテクスチャ構造を有した基板の反射率を大幅に低減できることが確認できた.

この結果は, Fig.7 に示したように下地基板にテクスチャ構造を形成することによって表面部分で太陽光の多重散乱や多重反射が生じる. その結果, 基板内に太陽光が効率よく吸収したことで生じる光トラッピング効果が促進されたために, テクスチャー基板において反射率の低下が生じたと考えられる.

一方で2次構造ナノワイヤ基板の際は SiNPPs を塗布した際に反射率が増加している. これは Fig.2, 7 に示したようにナノワイヤ構造にする際, CPE 処理を行ったことで基板表面のテクスチャ構造の細孔が拡張かつ細孔深部までの距離が短くなり, 太陽光が反射しやすくなっていることが示唆された. また, Fig.7 より大きく反射率が増加した理由は細孔が CPE 処理により崩れてしまったことや太陽電池を作製する段階でワイヤ構造が崩れてしまったことが考えられる. そのため, 今後は下地基板の細孔拡張をしつつ, 反射率が低下しないナノワイヤ構造に適した CPE 処理の最適条件を検討していく必要がある.

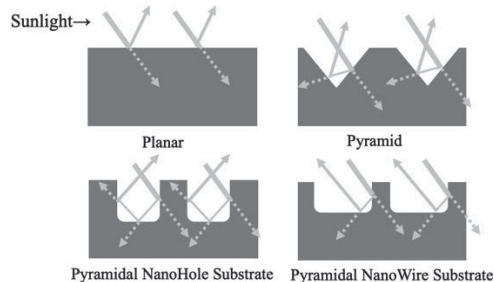


Fig.7 Schematic diagrams of multiple scattering and multiple reflection for each substrate

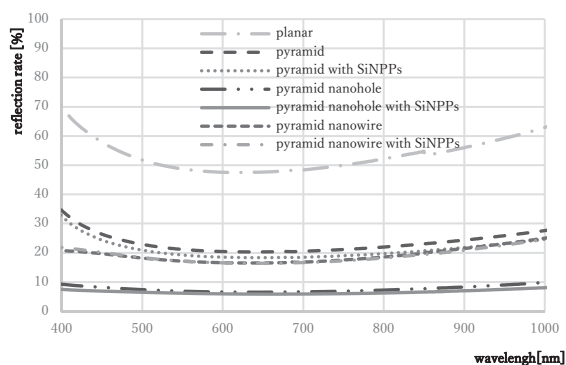


Fig.8 Reflection spectra of various typed Si substrate

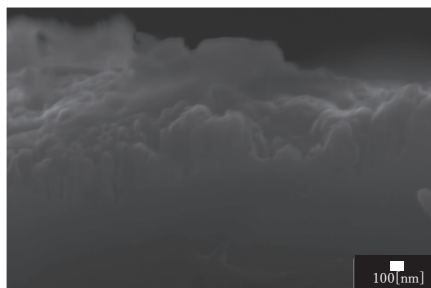


Fig.9 Cross-sectional SEM image of pyramidal nanowired Si substrate with B doped SiNPPs

3.4 不純物添加 SiNPPs を用いたハイブリッド太陽電池の性能評価

Table.4 に Pyramid 基板上に未添加 SiNPPs と B 添加 SiNPPs を塗布した太陽電池のセルパラメーター、Table.5 に各種下地基板を使用した太陽電池のセルパラメーター、Fig.10 に 2 次構造ナノホール基板の断面 SEM をそれぞれ示す。

Table.4 の結果より、未添加 SiNPPs の太陽電池では、短絡電流密度 J_{sc} が 27.3 mA/cm^2 、開放電圧 V_{oc} が 0.420 V 、曲線因子 FF が 0.513 、発電効率が 5.87% の性能を示した。一方、B 添加 SiNPPs を用いた太陽電池では、開放電圧 V_{oc} が 0.418 V とほぼ同程度の値を示したが、短絡電流密度 J_{sc} が 31.3 mA/cm^2 、曲線因子 FF が 0.567 に増加しており、 7.41% まで発電効率の向上を確認できた。これより、B 添加 SiNPPs 内で生成したキャリアが性能向上に寄与していることが示唆された。

Table.4 Cell parameters of hybrid solar cells with undoped and B-doped Si nanoporous particles on pyramid substrate

SiNPPs	Current density $J_{sc}[\text{mA/cm}^2]$	Voltage $V_{oc}[\text{V}]$	Fill Factor FF	PCE $\eta[\%]$
undoped SiNPPs	27.3	0.420	0.521	5.87
B-doped SiNPPs	31.3	0.418	0.567	7.41

Table.5 の結果から、SiNPPs を塗布することにより、プレーナ、ピラミッド、2 次構造ナノホール基板において太陽電池の発電効率の向上が見られた。一方で、2 次構造ナノワイヤ基板では発電効率の低下が見られた。これは 3 の 3 項でも記述したが、CPE 処理を行ったことや太陽電池の作製工程で下地基板の構造が崩れてしまったことが挙げられる。加えて、構造が崩れたことにより、SiNPPs が均一に塗布できず、本来の役割を果たせていないことが考えられる。

また、ピラミッド基板では粒子塗布前は短絡電流密度 J_{sc} が 32.3 mA/cm^2 、開放電圧 V_{oc} が 0.412 V 、曲線因子 FF が 0.537 、発電効率が 7.15% を示したのに対して、粒子塗布後は短絡電流密度 J_{sc} が 31.3 mA/cm^2 、開放電圧 V_{oc} が 0.418 V 、曲線因子 FF が 0.567 を示し、発電効率が 7.41% に向上した。さらに、加熱処理を行うことで短絡電流密度 J_{sc} が 34.9 mA/cm^2 、開放電圧 V_{oc} が 0.453 V 、曲線因子 FF が 0.617 へと増加し、発電効率も 9.74% まで大幅に性能向上が見られた。以上より、 J_{sc} が向上していることから、SiNPPs を塗布したことによる pn 界面の拡張ができていたことが示唆された。熱処理した場合には、SiNPPs と下地基板間の密着度が向上し、SiNPPs 内で発生した電子を逃すことなく、電極へ送ることができたことで最も高い発電効率を得られた要因であると考えられる。また、高速回転下で SiNPPs を塗布したことで薄膜化かつ基板全体に塗布できたことも発電効率の向上の大きな要因の一つだと考えられる。

ピラミッド基板と比べ、比表面積が向上している 2 次構造ナノホール基板ではピラミッドの発電効率 9.74% を超えることができなかったが、短絡電流密度 J_{sc} が 34.9 mA/cm^2 から 36.1 mA/cm^2 に上昇していることが確認できた。これは Fig.7 に示したが、2 次構造ナノホール化によって pn 界面の拡張かつ光吸収率の増加ができていたことが示唆される。一方で、SiNPPs 塗布前後ともに 2 次構造ナノホール基板ではピラミッド基板と比べ、塗布前は開放電圧が 0.009 V 、曲線因子が 0.016 の低下、塗布後は開放電圧が 0.043 V 、曲線因子が 0.027 の低下が見られた。これはナノホール構造の細孔サイズが $20\sim 80 \text{ nm}$ であるため、PEDOT:PSS が細孔深部まで到達できず、下地基板/PEDOT:PSS 間に空隙ができてしまい、結果として pn 界面の欠損による開放電圧や曲線因子の低下に繋がったと考えられる。これは Fig.10 の結果から見ても下地基板の細孔径が小さいことは明らかである。そのため、今後はこの細孔サイズの拡張に加えて、PEDOT:PSS の浸透性の向上を検討する必要がある。また、ナノホールの細孔サイズと粒径が合っていないことも原因の一つとして挙げられる。Fig.4 で示したように作製した SiNPPs の粒径は 100 nm に対して、ナノホール構造の細孔径は $20\sim 80 \text{ nm}$ と下地基板の細孔が小さいため、SiNPPs がナノホールの細孔を妨げてしまっていることが考えられる。この改善策として、今後 CPE 処理を施したナノワイヤ基板にすることで細孔の拡大を行う。

以上のことから、不純物添加 SiNPPs をハイブリッド太陽電池に導入することで比表面積の拡大、pn 界面の拡大ができ、発電効率の向上ができることが示唆された。また、熱処理を行うことで、密着度の向上ができ、下地基板と PEDOT:PSS 間の欠損が少なく、開放電圧、曲線因子が高い値を示すことが示唆された。

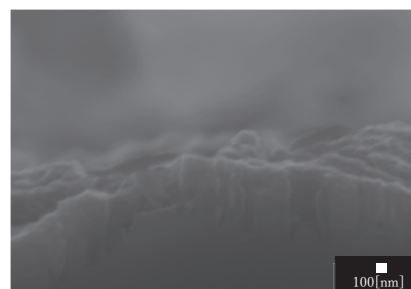


Fig.10 Cross-sectional SEM image of pyramidal nanoholed Si substrate with B doped SiNPPs.

Table 5 Cell parameters of hybrid solar cells combining B-doped Si nanoporous particles and various Si substrates

substrate	SiNPPs	annealing	Current density J_{sc} [mA/cm ²]	Voltage V_{oc} [V]	Fill Factor FF	PCE η [%]
Planar	-	-	26.7	0.261	0.487	3.39
	○	-	26.0	0.377	0.448	4.39
Pyramid	-	-	32.3	0.412	0.537	7.15
	○	-	31.3	0.418	0.567	7.41
	○	○	34.9	0.453	0.617	9.74
Pyramidal nanohole	-	-	34.1	0.403	0.521	7.16
	○	-	37.6	0.409	0.561	8.64
	○	○	36.1	0.410	0.590	8.73
Pyramidal nanowire	-	-	34.1	0.403	0.521	7.16
	○	○	32.7	0.389	0.546	6.95

4. まとめ

本研究では、Si/有機ポリマー太陽電池におけるpn界面を拡張するために、より比表面積を増大させた不純物添加SiNPPsを作製した。この粒子は、MACE法により簡便かつ効率よく粒子の形状を保ったまま微細孔を形成できることが最大の特徴である。

ピラミッド構造やナノホール構造等の表面改質を行ったSi基板を用いたSi/有機ポリマー太陽電池に不純物添加SiNPPsを導入したことでエネルギー変換効率の改善も確認することができた。B添加SiNPPsの使用かつ加熱処理を行ったセルは光反射率が低下し、エネルギー変換効率が高くなる傾向を示した。これは、より大きい比表面積と細孔径を有する粒子を導入することでpn界面が拡張し、それに伴って光キャリア数も増強することが可能であることを示唆している。したがって、不純物添加SiNPPsとピラミッド構造や2次構造ナノホール構造を有したSi/有機ポリマー太陽電池を組み合わせることで性能をより向上させることが可能であることが明らかになった。今後は、2次構造ナノワイヤ基板の作製手順・条件の見直しPEDOT:PSSの浸透性向上をすることで更なる発電効率の向上が図れると考えられる。

謝辞

本研究は、競輪(2018M-168、2020M-191)の補助ならびに東京電機大学総合研究所研究(Q17E-01)の補助を受けて実施した。

参考文献

- 1) <https://www.iseip.or.jp/archives/library/13188>
- 2) 杉山正和, “太陽光発電の最新動向と今後の展望”, 電気設備学会誌, 40, 269-272, (2020).
- 3) L.A. Dobrzański, L. Wosińska, B. Dolżańska, A. Drygała, Comparison of electrical characteristics of silicon solar cells, Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering, 18, 215-218, (2006).

- 4) Harald Hoppea, Niyazi Serdar Sariciftci, Organic solar cells: An overview, Journal of Materials Research, 19, 1924-1945, (2004).
- 5) K. Kato, K. Sato, N. Fukata and K. Hirakuri, “Photovoltaic performance of inorganic-organic heterojunction solar cells using boron-doped silicon nanoparticles with controlled conductance”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19, 2913-2924, (2019).
- 6) Manisha Sharma, Pushpa Raj Pudasaini, Francisco Ruiz-Zepeda, David Elam, and Arturo A. Ayon, Ultrathin, Flexible Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Silicon Nanowires and PEDOT: PSS, ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 4356-4363, (2014).
- 7) Ying-Shu Kou, Song-Ting Yang, Subramani Thiyagu, Chien-Ting Liu, Jia-Wei Wu, Chig-Fuh Lin, “Solution-processed carrier selective layers for high efficiency organic/nanostructured-silicon hybrid solar cells”, nanoscale, 8, 5379-5385, (2016).
- 8) Yu-Tsu Lee, Fang-Ru Li, Chien-Hsun Chen, Zingway Pei, “A 14.7% Organic/silicon Nanoholes Hybrid Solar Cell via Interfacial Engineering by Solution-Processed Inorganic Conformal Layer”, ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 34537-34545, (2016).
- 9) Thiyagu Subramani, Junyi Chen, Youg-Lie Sun, Wiapakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, “High-efficiency silicon hybrid solar cells employing nanocrystalline Si quantum dots and Si nanotips for energy management”, Nano Energy, 7, 154-160, (2017).
- 10) Xiangyu Jiang, Pengbo Zhang, Juan Zhang, Jilei Wang, Gaoferi Li, Xiaohong Fang, Liyou Yang, “High Performance of PEDOT:PSS/n-Si Solar Cells Based on Textured Surface with AgNWs Electrodes”, Nanoscale Research Letters, 13:53, (2018).
- 11) K. Sato, M. Dutta and N. Fukata, “Inorganic/organic hybrid solar cells: Optimal carrier transport in vertically aligned silicon nanowire arrays”, Nanoscale, 6, 6092-6101, (2014).
- 12) Kuiqing Peng, Juejun Hu, Yunjie Yan, Yin Wu, Hui Fang, Ying Xu, Shuit-Tong Lee, and Jing Zhu, Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles, Advanced Function Materials, 16, 387-394, (2006).
- 13) In-Ji Lee, Ungyu Paik, Jea-Gun Park, Solar cell implemented with silicon nanowires on pyramid-texture silicon surface, Solar Energy, 91, 256-262, (2013).
- 14) Kazuya Tsujino, Michio Matsumura, Wet Etching for Fabricating Low Reflective Textured Surface on Crystalline Silicon Wafers for Solar Cells, Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 56, 843-846, (2005).
- 15) Takahiro KAWASHIMA, Tohru SAITOH, Minoru FUJII, Fabrication of Silicon Nanowires and Transistors with Silicon Nanowire-Channels, Journal of the Vacuum Society of Japan, 52, 327-334, (2009).
- 16) Zhixin Zhang, Xinshu Luo, Bin Wang, Jingbo “Zhang Electron Transport Improvement of Perovskite Solar Cells via aZIF-8-

Derived Porous Carbon Skeleton”, ACS Applied Energy Materials, **2**, 2760-2768, (2019).

17) U. Fano, “Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts”, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).

18) K.Sato,N.Fukata,K.Hirakuri,”Doping and characterization of boron atoms in nanocrystalline silicon particles”, Applied Physics Letters, **94**, 161902, (2009).