

Photovoltaic Performance of Chemical Polishing Etching Treated and APTES Modified Si Texture/Organic Polymer Solar Cells

Ryuya NAITO^{*1}Keisuke SATO^{*2‡}

化学研磨エッチング処理および APTES 修飾を施した Si テクスチャー / 有機ポリマー太陽電池の性能評価

内藤竜也^{*1}佐藤慶介^{*2‡}

Abstract

Silicon (Si)/organic polymer solar cells show a high power conversion efficiency (PCE) by introducing a micro-textured structures on the Si surface. The textured structures are effective tools to increasing the absorption efficiency of sunlight. However, when the organic polymers were applied to the textured Si surface, it was difficult to uniformly cover on the textured structures due to high viscosity of polymers, leading to the degradation of PCE. In this study, we discuss the effects of chemical polishing etching treatment and APTES modification of the Si textures to improve the photovoltaic performance for the Si/organic solar cells.

Keywords: silicon/organic solar cell, textured structure, surface modification, power conversion efficiency

キーワード: シリコン/有機太陽電池, テクスチャー構造, 表面修飾, エネルギー変換効率

1. はじめに

近年, n 型 Si 基板に p 型導電性有機ポリマーを被覆した Si/有機ポリマー太陽電池の開発が行われている. この太陽電池は, 従来広く用いられてきた Si 系無機太陽電池の課題である材料および製造コストの削減に加え, 有機系薄膜太陽電池の課題である発電効率, 耐久性の向上が見込まれており, 発電効率および材料, 製造コストの両方を改善することが可能な次世代太陽電池として期待されている¹⁻¹³⁾. また, Si/有機ポリマー太陽電池の製造プロセスにおいて, Si 基板表面にケミカルエッチング処理を施し, 微小な凹凸形状のテクスチャー構造を設けることで, 構造間での光多重反射による Si 基板表面の光反射率を低下させることができ, より多くの光をシリコン内に取り込ませることができる^{6,8-12)}. しかし, 有機ポリマーは粘性が高いため, Si テクスチャー構造の凹部分に密着させることが困難であり, 構造と有機ポリマー間に空隙が発生する. この空隙がセル性能に悪影響を及ぼし, エネルギー変換効率(PCE)の低下を引き起こす

原因となっている. 本研究では, テクスチャー構造としてポーラスデザート構造を有する Si 基板に対して, 化学研磨エッチング(Chemical Polishing Etching: CPE)処理や表面修飾を施し, PCE の向上を図った. CPE 処理は, テクスチャー構造の形態改質による Si と有機ポリマー間の密着性向上や Si テクスチャー表面の欠陥除去に有効であり, キャリア再結合を低減させる効果が期待される. 一方, 表面修飾は, テクスチャー構造表面に親水性の官能基を形成することで水溶性有機ポリマーをテクスチャー構造内部に浸透させることができる. 以上の効果により, Si 基板に対する有機ポリマーの密着性を高められ, 太陽電池の性能を向上させることが可能である. 本研究では, ポーラスデザート構造を有する Si/有機ポリマー太陽電池に対して CPE 処理および表面修飾とセル性能の相関性について検討することを目的とした.

*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 3, 2021, Accepted: June 2, 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 東京都足立区千住旭町 5 番)

‡e-mail: satok@mail.dendai.ac.jp

(原稿受付: 2021 年 3 月 3 日, 受理日: 2021 年 6 月 2 日)

2. 実験方法

2.1 ポーラスデザート構造の形成

ポーラスデザート構造とは、丘陵のようななだらかな形態をし、高さ数十 μm 程度の凹凸構造(マイクロデザート構造)表面に微細な円筒状細孔を形成した構造である。この構造は、大掛かりな機材を要さずに化学試薬のみによる安価かつ簡便なケミカルエッチング法により作製が可能である¹³⁾。マイクロデザート構造は以下の手順により作製した。下地基板には、 2.25 cm^2 の面積、 $525\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ、 $1\sim 10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗率、(100)の面方位を有するn型Siを用いた。Si基板表面の有機物は、アセトン、エタノールの順序で各10分間、超音波処理することで除去した。洗浄後、ポリマー製容器内にSi基板、 $75\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有するリン粉末(1g)、48 wt%フッ化水素酸(HF)と60wt%硝酸(HNO_3)溶液を1:1の割合で混合させた溶液(2 mL)を設置し、密閉状態で4.5 hour 放置した。密閉状態にすることでHFと HNO_3 の蒸気が容器内に生成され、その雰囲気下においてSi基板表面のエッチングを行った。このとき、Si基板のエッチング面上にはリンとの化学反応物が生成されるため、0.01wt%水酸化ナトリウム(NaOH)溶液内に基板を浸漬させ、10分間、超音波処理することで表面のマイクロ粒子を除去した。最後に、純水洗浄することでNaOHを除去し、マイクロデザート構造を形成した。次に、マイクロデザート構造に対して金属援用化学エッチング(MACE: Metal Assisted Chemical Etching)法¹⁴⁾により円筒状細孔を形成し、ポーラスデザート構造を形成した。MACE法は以下の手順で行った。マイクロデザート構造を形成したSi基板を49 wt% HF 1.4 mL/硝酸銀(AgNO_3) 6.8 mg/純水 8.6 mLの混合溶液、49 wt% HF 2.5 mL/30 wt%過酸化水素水(H_2O_2) 0.18 mL/純水 7.3 mLの混合溶液の順に浸漬させた。その後、 HNO_3 溶液に浸漬させることにより、生成された銀(Ag)微粒子を除去した。

2.2 ポーラスデザート構造へのCPE処理と表面修飾

CPE処理は、49 wt% HF 1 mL/ HNO_3 1 mL混合溶液内にポーラスデザート構造を形成したSi基板を浸漬させることで行った。表面修飾は、ポーラスデザート構造を形成したSi基板をピラニア溶液(混合比は H_2SO_4 : 30 wt% $\text{H}_2\text{O}_2=3:1$)、2v/v% (3-アミノプロピル)トリエトキシシラン(APTES)溶液の順で浸漬し、 40°C で30 min 攪拌することで行った。その後、APTESが付着したSi基板を 80°C で20 min 加熱し、Siとアミノ基を化学的に結合させた。APTES水溶液は、親水基であるアミノ基の修飾が可能であるために使用した¹⁵⁾。

2.3 各処理を施したSiポーラスデザート構造/有機ポリマー太陽電池の作製

2.1, 2.2に記した方法により作製したポーラスデザート構造のn型Si基板に対して、p型有機ポリマーを滴下し、スピコート法により塗布することでpn接合を形成した。スピコートは有機ポリマーの滴下後、(a)2500 rpm, 10 sec (b)7500 rpm, 120 secの2段階で行った。p型有機ポリマーには、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT:PSS,

Heraeus社製 Clevious PH1000)に4.8 wt%のジメチルスルホキシド、0.1 wt%のFS-31を混合したものをを用いた。その後、照射面となるp型有機ポリマー層表面に開口面積 37.4 mm^2 を有するマスクを用いて、 100 nm の厚みを有する楕形の銀電極を、Si基板裏面に開口面積 196 mm^2 を有するマスクを用いて、 100 nm の厚みを有するアルミニウム電極をスパッタリング法により形成することで太陽電池を作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 CPE処理効果

3.1.1 テクスチャー構造の形状評価

CPE処理がポーラスデザート構造に与える形状の影響を評価するため、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。Fig. 1にCPE処理前後のポーラスデザート構造を有するSi基板の断面SEM像を示す。Fig. 1(a)より、約 50 nm の細孔径と約 150 nm のピッチ幅を有した円筒状細孔が形成されているが、その細孔密度が低いことが確認できる。これに対して、5 secのCPE処理を行った場合、円筒状細孔部分が約 50 nm の直径を有したワイヤ形状に改質され、ワイヤ間の空隙部分が 75 nm に拡大されていることがFig. 1(b)より確認できる。CPE処理時間を10 secにした場合では、ワイヤ形状が崩壊し、不均一な外観を呈していることがFig. 1(c)より確認された。

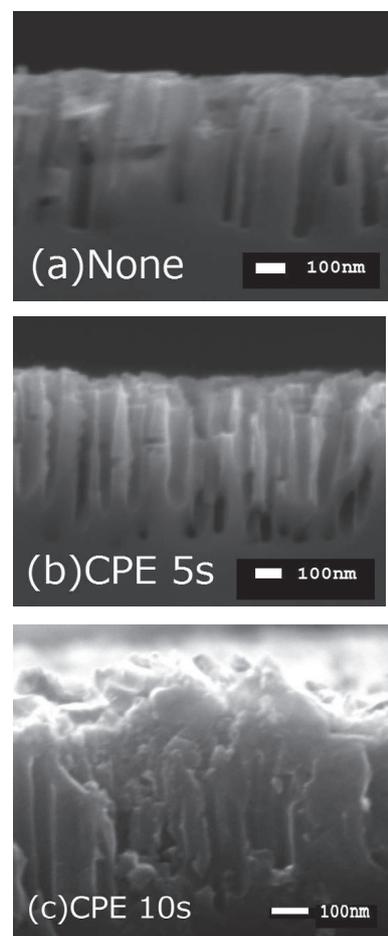


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of Si texture (a) before and after CPE treatment for (b) 5 sec and (c) 10 sec.

3.1.2 光反射率の評価

CPE 処理前後のポーラスデザート構造の光反射特性を評価するために、可視・紫外分光法(UV-Vis)による測定を行った。Fig. 2 に CPE 処理前後のポーラスデザート構造を有する Si 基板表面での波長に対する光反射率を示す。また、比較のためにポーラスデザート構造を形成していない平坦な Si 基板(Planar)のデータを併せて記載する。Planar においては 300~1100 nm の波長の入射光に対して 45~94% の光反射率を示したが、ポーラスデザート構造を有する Si 基板においては 3.8~47.5% を示している。ポーラスデザート構造を Si 基板表面に形成することにより、光反射率を大幅に低減できることが確認された。また、ポーラスデザート構造を形成した Si 基板に対して、5 sec の CPE 処理を施した場合では 6.5~53.9%、10 sec の CPE 処理を施した場合では 7.5~59.3% を示しており、光反射率の軽微な増加を確認した。これは、CPE 処理によって円筒状細孔が削られたことで Si 基板内への光の取り込みが抑制され、外部に再び射出される光が増加したためであると考えられる。

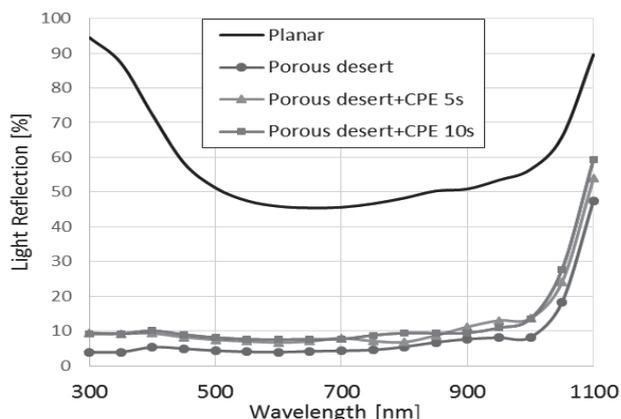


Fig. 2 Reflectance of planar Si and Si texture before and after CPE treatment for 5 sec and 10 sec.

3.1.3 有機ポリマーの密着性評価

Fig. 3 に CPE 処理後のポーラスデザート構造を有する Si 基板に対して、有機ポリマーを塗布した試料の断面 SEM 像を示す。Fig. 3(a) より、CPE 処理を行っていない試料では、円筒状細孔の深部まで十分に有機ポリマーが密着されておらず、ポーラスデザート構造上部のみに有機ポリマーが被覆されていることが確認された。一方、CPE 処理した試料では、5 sec、10 sec の処理時間においてワイヤ間の空隙部分が拡大されたことにより、細孔深部まで一様に有機ポリマーが密着されていることが Fig. 3(b)、3(c)より確認された。

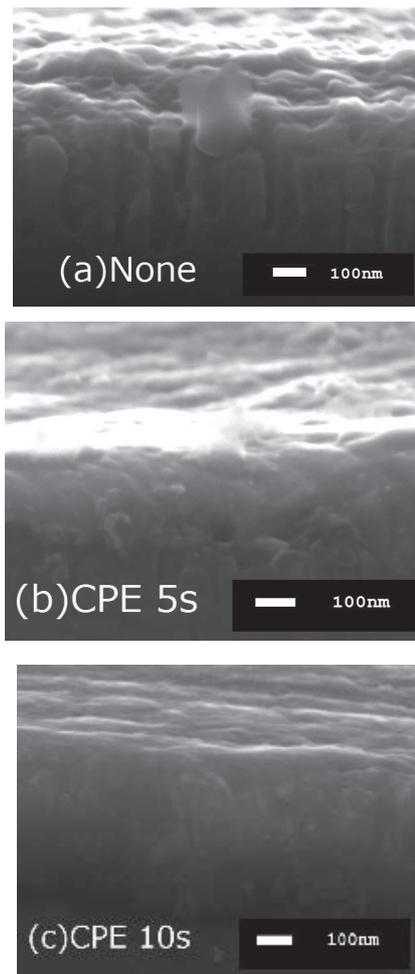


Fig. 3 Cross-sectional SEM images of Si texture/organic polymer structure (a) before and after CPE treatment for (b) 5 sec and (c) 10 sec.

3.2 APTES 修飾効果

3.2.1 化学組成の分析

APTES 修飾を行ったポーラスデザート構造表面の化学組成を日本分光製 FT/IR-4600 を用いてフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により分析した。Fig. 4 に APTES 修飾したポーラスデザート構造を有する Si 基板の FT-IR スペクトル、Fig. 5 に APTES が修飾された Si の組成図¹⁶⁾を示す。Fig. 4 より、 460 cm^{-1} および $1038\sim 1108\text{ cm}^{-1}$ に Si と APTES の結合に由来する Si-O-Si 基(シロキサン基)の scissoring mode と asymmetric stretching mode、 $1488\sim 1662\text{ cm}^{-1}$ にアミノ基に由来する NH_2 の deformation mode、 2930 cm^{-1} にシロキサン基とアミノ基間の結合に存在する CH_2 の stretching mode の IR 吸収ピーク¹⁷⁾が観測された。これより、APTES 修飾を行ったポーラスデザート Si には、アミノ基がシロキサン基を介して結合していることが示唆された。

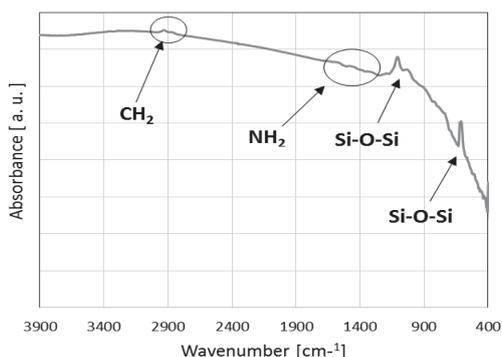


Fig. 4 FT-IR spectrum of APTES modified Si texture.

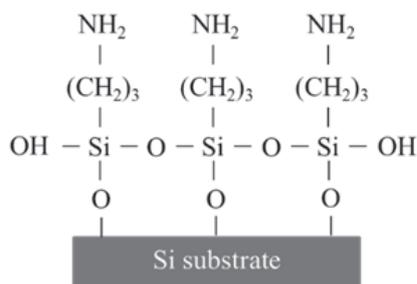


Fig. 5 Chemical bond of APTES modified Si texture.

3. 2. 2 光反射率の評価

APTES 前後のポラスデザート構造の光反射特性を評価するために、日本分光製 V-770 を用いて可視・紫外分光法 (UV-Vis) による測定を行った。Fig. 6 に各種の Si 基板表面での波長に対する光反射率を示す。何も処理を行っていないポラスデザート構造の場合は、300~1100 nm の波長の入射光に対して 47.5~3.8% であるが、APTES 修飾を行ったポラスデザート構造においては、43.5~4.6% を示している。基板表面に修飾された APTES により、光反射スペクトルが変化したと考えられる。また、5 sec の CPE 処理を行ったポラスデザート構造に対し APTES 修飾を行った Si 基板では、37.6~7.5% を示しており、光反射率の軽微な増加を確認した。これは、CPE 処理によって構造がエッチングされ平坦な形状へと近づき、Si 基板内に取り込まれず、外部に反射される光が増加したためであると考えられる。

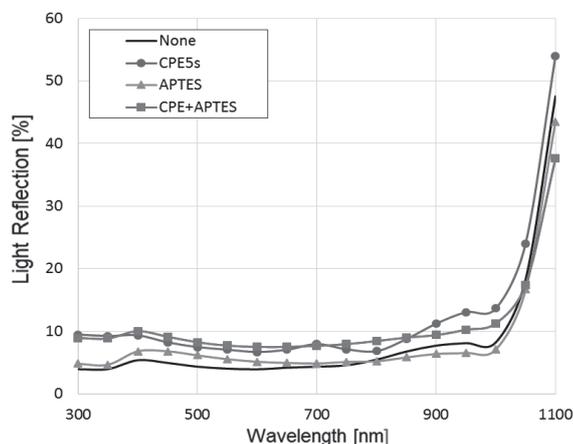


Fig. 6. Light Reflection of porous desert structures before and after APTES modification and CPE treatment.

3. 2. 3 有機ポリマーの密着性評価

Fig. 7 に APTES 修飾を施したポラスデザート構造を有する Si 基板に対して、有機ポリマーを塗布した試料の断面 SEM 像を示す。APTES 修飾を行っていない Si 基板に対して有機ポリマーを塗布した場合、有機ポリマーが円筒状細孔の深部まで密着しておらず、空隙が生じていた (Fig. 7(a))。一方で、APTES 修飾により Si 基板表面に親水性のアミノ基を修飾したことで有機ポリマーが円筒状細孔の深部まで浸透され、Si 基板と有機ポリマー間の空隙が減少し、密着性の改善が見られた (Fig. 6(b))。さらに、5 sec の CPE 処理を施した試料に対して APTES 修飾を行った場合、ワイヤ間の空隙部分に対して有機ポリマーの密着性が向上していることが確認された (Fig. 7(c))。

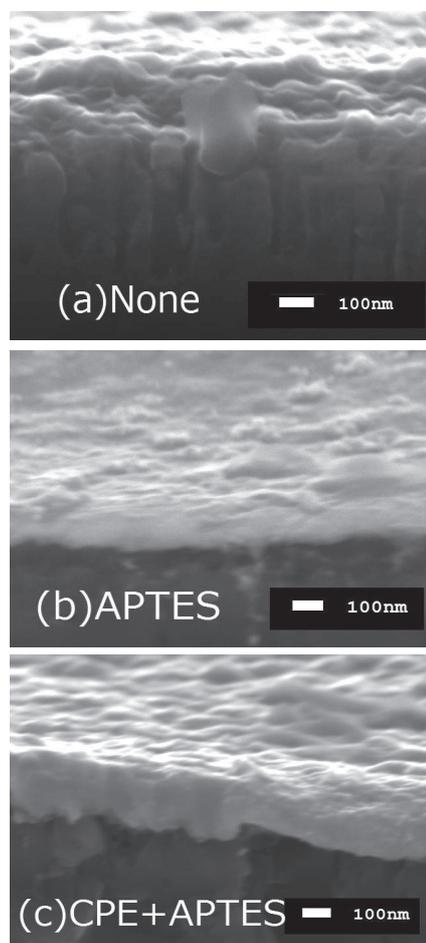


Fig. 7. Cross-sectional SEM images of Si texture/organic polymer structure (a) before and after (b) APTES modification and (c) CPE treatment and APTES modification.

3. 3 Si ポラスデザート構造/有機ポリマー太陽電池の性能評価

3. 3. 1 CPE 処理効果

本研究で作製したすべてのセルの性能は、電流密度-電圧 (J-V) 特性を朝日分光製 HAL-C100 ソーラーシミュレータを用いて室温において太陽光をシミュレートして測定し、外部量子効率 (EQE) を分光計器製 BQE100、分光分布 (AM) 1.5、放射照度 100 mW で測定した。なお J-V 特性, EQE 特性

のいずれも、太陽電池の受光部面積が 0.25 cm^2 となるマスクを用いて測定を行った。また、Table 1 に、異なる CPE 処理条件に対する Si ポーラスデザート構造/有機ポリマー太陽電池の諸特性を示す。また、Fig. 8 に電流密度-電圧(J - V)特性、Fig. 9 に外部量子効率(EQE)スペクトルを示す。 V_{oc} は開放電圧、 J_{sc} は短絡電流密度、FFは曲線因子、PCEはエネルギー変換効率、 R_s は直列抵抗を示す。Table 1 より、CPE 処理を 5 sec 行った太陽電池は最も高い 7.46% の PCE を示した。これは、CPE 処理により Si 基板と有機ポリマーの密着性が向上したことで、pn 界面の接触面積拡大に伴う直列抵抗成分の減少と Si テクスチャー表面の欠陥縮小が PCE の向上の要因であると考えられる。Fig. 9 より、CPE 処理を施した太陽電池では外部量子効率の低下が確認された。5 sec の CPE 処理では、未処理の太陽電池と比較して 350~650 nm の波長域で外部量子効率の低下がみられる。10 sec の CPE 処理では、全体的に外部量子効率が低下していることが確認された。これは、Fig. 2 の CPE 処理前後の光反射率特性に示したように、CPE 処理によって Si 基板表面における光反射率が上昇したことで発生したキャリア数の減少が影響したものと考えられる。一方、10 sec の CPE 処理した太陽電池では大きく特性低下が見られた。これは、Fig. 1(c)に示したようにワイヤ形状が崩壊した状態になっていることから、Si 基板と有機ポリマー間の密着不良を引き起こしたことが原因であると考えられる。また、ソーラーシミュレータによる測定で得られた J_{sc} と、BQE100 による測定結果による EQE から求められた J_{sc} との間には相違がみられ、以下に記すような結果となった。None では、ソーラーシミュレータで 33.8 mA/cm^2 であったのに対し、 29.4 mA/cm^2 と 13%減少、同様に CPE 5s では 31.7 から 29.5 mA/cm^2 と 14%減少、CPE 10s では 28.8 から 25.9 mA/cm^2 と 10%減少していた。値が低下した原因は、 J - V 特性を測定した後に EQE を測定したため、有機ポリマーが空気中で劣化したことや、太陽電池上のポリマー塗布状態のむらによる導電性変化の影響を受けたことが考えられる。

Table 1 Cell parameters of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatment.

Treatment time	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF	PCE [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0s (none)	0.422	33.8	0.481	6.88	0.597
5s	0.383	31.7	0.625	7.46	0.247
10s	0.369	28.8	0.560	5.96	0.476

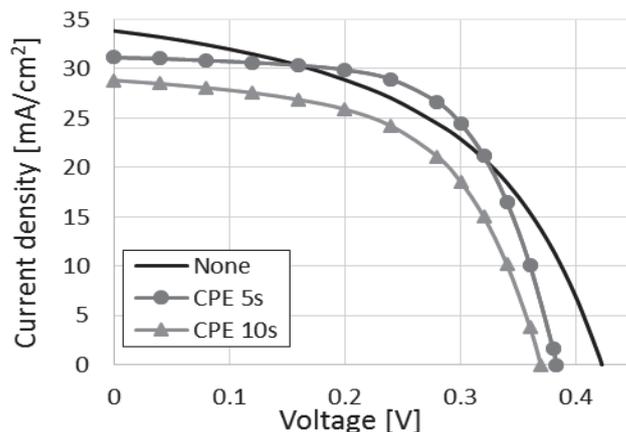


Fig. 8 J - V characteristics of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatment.

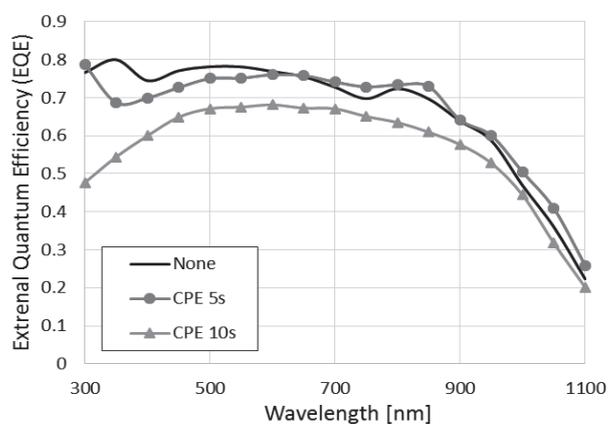


Fig. 9 EQE spectra of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatment.

3.3.2 APTES 修飾効果

Table 2 に、APTES 修飾を施した Si ポーラスデザート構造/有機ポリマー太陽電池の諸特性を、Fig. 10 に J - V 特性を、Fig. 11 に、外部量子効率(EQE)特性を示す。Si ポーラスデザート構造の太陽電池は、6.88% の PCE を示した。これに対して、APTES 修飾を施した太陽電池は 8.46% まで PCE 値を増加させることができた。これは、ポーラスデザート構造表面の親水性向上により円筒状細孔内の有機ポリマーの密着性が向上したことで pn 界面領域が拡大し、キャリアを効率的に回収できたためであると考えられる。さらに、5s の CPE 処理を行った後、APTES 修飾を施した太陽電池からは 9.07% の最も高い PCE 値を得ることができた。これは、CPE 処理によるポーラスデザート構造からワイヤ形状への改質と APTES 修飾による親水性向上の相乗的な効果によって、ワイヤ間の空隙部分への有機ポリマーの密着性改善の効果が得られたためであると考えられる。この結果より、pn 界面の拡大と表面欠陥の縮小は、Si テクスチャー/有機ポリマー間を移動するキャリアの再結合の抑制をもたらし、PCE の向上に寄与したことが示唆された。一方で、APTES 修飾することで太陽電池の外部量子効率が低下した。APTES が Si 基板に修飾されたことで、基板表面における光反射率に影響

したと考えられる。また、5 sec の CPE 処理を行った後、APTES 修飾を施した太陽電池では、APTES 修飾のみを行った試料と比較して 300~500 nm の波長域において EQE が改善した。これは、CPE 処理による形態改質と APTES 修飾による Si 基板と有機ポリマー間の親和性の向上により、密着状態が最適化されたことが要因であると考えられる。また、ソーラーシミュレータによる測定で得られた J_{sc} と、BQE100 による測定結果による EQE から求められた J_{sc} との間には相違がみられ、以下に記すような結果となった。APTES では、ソーラーシミュレータで 32.7 から 28.8 mA/cm² と 12% 減少、CPE+APTES では 34.3 から 29.6 mA/cm² と 14% 減少していた。これらの減少は、3.3.1 の CPE 処理効果で述べた原因が関与していることで生じたものと考えられる。

Table 2 Cell parameters of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatments and APTES modification.

Treatment	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE	R_s [$\Omega \cdot$ cm ²]
None	0.422	33.8	0.481	6.88	0.597
CPE(5s)	0.383	31.7	0.625	7.46	0.247
APTES	0.426	32.7	0.607	8.46	0.255
CPE(5s)+APTES	0.437	34.3	0.605	9.07	0.233

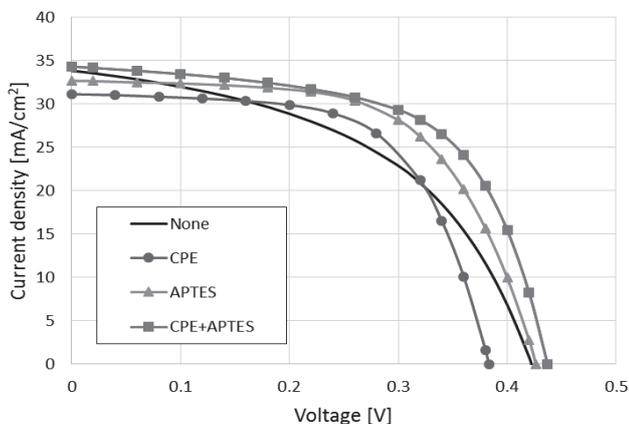


Fig. 10 J - V characteristics of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatments and APTES modification.

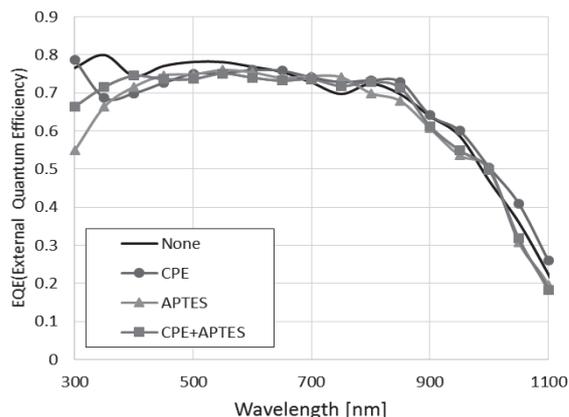


Fig. 11 EQE spectra of Si texture/organic polymer solar cells before and after CPE treatments and APTES modification.

4. 総括

本研究により、Si テクスチャー/有機ポリマー太陽電池の性能向上において、CPE 処理および APTES 修飾の有効性が示唆された。これらの手法は、いずれも高額な装置や材料を必要とせず、化学試薬により簡便に行うことが可能である。そのため、低コストが特徴である Si/有機ポリマー太陽電池の性能向上において大変有効であり、次世代の再生可能エネルギーのさらなる普及に貢献しうる技術であると考えられる。

参考文献

- 1) S. Jäckle, M. Mattiza, M. Liebhaber, G. Brönstrup, M. Rommel, K. Lips and S. Christiansen, Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells, Scientific Reports, **5**, 13008, (2015).
- 2) L. Yu, T. Chen, N. Feng, R. Wang, T. Sun, Y. Zhou, H. Wang, Y. Yang, Z. Lu, Highly Conductive and Wettable PEDOT:PSS for Simple and Efficient Organic/c-Si Planar Heterojunction Solar Cells, RRL Solar, **4**, 1900513, (2020).
- 3) Q. Liu, I. Khatri, R. Ishikawa, A. Fujimori, K. Ueno, K. Manabe, H. Nishino, and H. Shirai, Improved photovoltaic performance of crystalline-Si/organic Schottky junction solar cells using ferroelectric polymers, Appl. Phys. Lett. **103**, 163503, (2013).
- 4) K. Park, H. Kim, M. Park, J. Jeong, J. Lee, D. Choi, J. Lee, J. Choi, 13.2% efficiency Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cell using a transfer-imprinted Au mesh electrode, Scientific Reports, **5**, 12093, (2015).
- 5) D. Khang, Recent progress in Si-PEDOT:PSS inorganic-organic hybrid solar cells, J. Phys. D: Appl. Phys., **52**, 503002, (2019).
- 6) X. Zhang, D. Yang, Z. Yang, X. Guo, B. Liu, X. Ren, S. Liu, Improved PEDOT:PSS/c-Si hybrid solar cell using inverted structure and effective passivation, Scientific Reports, **6**, 35091, (2016).
- 7) T. Subramani, J. Chen, Y. L. Sun, W. Jevasuwan, N. Fukata, High-efficiency silicon hybrid solar cells employing nanocrystalline Si quantum dots and Si nanotips for energy management, Nano Energy, **35**,

- 154–160, (2017).
- 8) Y.-T. Lee, F.-R. Lin, C.-H. Chen, and Z. Pei, Organic/silicon nanoholes hybrid solar cell via interfacial engineering by solution-processed inorganic conformal layer, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 34537-34545, (2016).
 - 9) K. Park, H. Kim, M. Park, J. Jeong, J. Lee, D. Choi, J. Lee, J. Choi, 13.2% efficiency Si nanowire/PEDOT:PSS hybrid solar cell using a transfer-imprinted Au mesh electrode, *Scientific Reports*, **5**, 12093, (2015).
 - 10) P. Yu, C.-Y. Tsai, J.-K. Chang, C.-C. Lai, P.-H. Chen, Y.-C. Lai, P.-T. Tsai, 13% efficiency hybrid organic/silicon-nanowire heterojunction solar cell via interface engineering, *ACS Nano*, **12**, 10780-10787, (2013).
 - 11) Y.-T. Lee, F.-R. Lin, C.-H. Chen, and Z. Pei, Highly Transparent Wafer-Scale Synthesis of Crystalline WS₂ Nanoparticle Thin Film for Photodetector and Humidity-Sensing Applications, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 34537-34545, (2016).
 - 12) Y. Zhang, W. Cui, Y. Zhu, F. Zu, L. Liao, S.-T. Lee, and B. Sun, High efficiency hybrid PEDOT:PSS/nanostructured silicon Schottky junction solar cells by doping-free rear contact, *Energy and Environmental Science*, **8**, 297-302, (2015).
 - 13) Y. Han, Y. Liu, J. Yuan, H. Dong, Y. Li, W. Ma, S. Lee, B. Sun, Naphthalene Diimide-Based n-Type Polymers: Efficient Rear Interlayers for High-Performance Silicon–Organic Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano*, **10**, 704-712, (2016).
 - 14) M. Suzuki, K. Sato, K. Hirakuri, H. Sugekawa, Optical and Magnetic Properties of Fluorescent Ammonium Silicon Fluoride Microparticles with Magnetic Function. *Illum. Engng. Inst. Jpn.*, **102**, **6**, 211-214, (2018).
 - 15) K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.-T. Lee, J. Zhu, Fabrication of Single - Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles, *Advanced Functional Materials*, **16**, 387-394, (2006).
 - 16) B. Arkles, *Chemtech, Tailoring Surfaces with Silanes*, *Chemtech*, **7**, 766-778, (1977).
 - 17) N. Majoul, S. Aouida, B. Bessaïs, Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations, *Applied Surface Science*, **331**, 388-391, (2015).