



Rekombinációs élettartammérési módszerek fejlesztése fotovoltaikus alkalmazásokhoz

Ph.D. Tézisfüzet

Krisztián Dávid

Vállalati szakértő:

Korsós Ferenc

Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt.

Témavezető:

Simon Ferenc

Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest
2025

A kutatások előzménye

A napelemek részesedése a globális energiatermelésben évről évre dinamikusan növekszik. 2023-ban a napenergia vált a világon a legnagyobb újonnan telepített kapacitással rendelkező energiaforrássá [1]. Ezen eredmények mögött évtizedes anyagtudományi és félvezető-technológiai kutatás-fejlesztés áll. Az egyátmenetes szilíciumalapú napelemcellák fotoelektromos hatásfokának jelenlegi rekordja 27,3% [2], amely jelentősen megközelíti a hatásfok közel-múltban pontosított elméleti határértékét (29,4%)[3, 4]. Ez a limit figyelembe veszi az elkerülhetetlen veszteségeket a jól ismert Shockley-Queisser-határon túl [5]. A további fejlesztésekhez ezért a releváns fizikai paraméterek még pontosabb meghatározása szükséges. Jelentős tendencia továbbá, hogy szűkül a kutatólaboratóriumokban elért rekordhatásfokok és a modern gyártósorokon készült napelemek hatásfoka közötti különbség [6]. Így nem csak a hatásfok rekordok érdekében, hanem a gyártási folyamatok megbízható szabályozása érdekében is fejlettebb és pontosabb mérésekre van szükség.

A napelemek teljesítményét meghatározó domináns fizikai paraméter a töltéshordozók rekombinációs élettartama. A szilíciumszelet belsejében uralkodó tömbi rekombinációs ráta – amelyet a növesztett kristály minősége, a rácshibák és szennyeződések koncentrációja határoz meg – központi szerepet játszik a napelem hatásfokában. A felületi rekombináció, amely a p-n átmenetnél és az elektromos kontaktusok közelében lép fel, szintén kritikus tényezővé válik a napelemcella gyártása során. A fotoelektromos hatásfok további növelése érdekében számos kutatási projekt elsődleges célja a rekombinációs veszteségek csökkentése. Ebből következőleg az egykristályos szilícium növesztéséhez használt Czochralski kristálynövesztési technika optimalizálása [7–10], valamint komplex napelemszerkezetek fejlesztése [11–15] igen aktív kutatási területek.

Célkitűzések

A szilícium rekombinációs tulajdonságainak megértése és mérése alapvető fontosságú a napelemek teljesítményének javítása szempontjából. A töltéshordozó rekombinációs élettartam pontos meghatározására mérési módszerek széles spektrumát alkalmazzák a kutatás-fejlesztésben és gyártásban egyaránt. A modern gyártási követelmények gyors és érintésmentes technológiák alkalmazását kívánják meg. Ezért a legelterjedtebb mérési megoldások jelenleg optikai gerjesztésen és a töltéshordozó koncentráció érintésmentes érzékelésén alapulnak. Kereskedelmi forgalomban elérhető mérőrendszerek általában mikrohullámú [16, 17] vagy rádiófrekvenciás örvényáramú érzékelőket [18, 19] alkalmaznak erre a célra.

Kutatási munkám a rekombinációs élettartammérési módszerek fejlesztésére és alkalmazásaira fókuszál, elsősorban napelemszerkezetek és a szilícium alapanyag vizsgálatában, mind ipari minőségellenőrzési, mind kutatási célokra. Úgy vélem, hogy az elmúlt négy évben elvégzett munkám hozzájárult a napelemek kutatás-fejlesztési folyamataihoz és az iparág fejlődéséhez. Kutatásaim három, jól szétválasztható fejlesztési területre tagozódnak.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) kutatócsoportjával újszerű, perovszkit struktúrájú fotovoltaikus anyagok rekombinációs tulajdonságait vizsgáltuk [20] egy alacsonyhőmérsékletű töltéshordozó-élettartam mérőrendszer segítségével [21, 22]. A rendszer nemlineáris viselkedésének felismerését követően egy új, önkonzisztens kalibrációs módszert dolgoztam ki és validáltam ismert szilícium szeleteken. Az alkalmazott kiértékelési rutinok fejlesztésén túl kifejlesztettem egy módszert a mérések megbízhatóságának ellenőrzésére, amely során meghatároztam az alacsony gerjesztettséghez tartozó töltéshordozó mozgékonytságot a teljes vizsgált hőmérsékleti tartományban.

A Semilab Félvezető Fizikai Laboratórium Zrt.-nél (Semilab) végzett munkám lehetővé tette a töltéshordozó-élettartam kísérleti meghatározását a napelemgyártási folyamat különböző szakaszaiban használt szilíciummintákon. Először egy új mérési és iteratív, szimulációalapú kiértékelési eljárást dolgoztam ki vastag szilíciumminták tömbi töltéshordozó-élettartamának pontos meghatározására. Ezzel a mérési és kiértékelési módszerrel vizsgáltam kiváló minőségű szilíciumrudak tömbi rekombinációs folyamatait, ami más módon jelenleg nem lehetséges ilyen pontossággal.

Továbbá kifejlesztettem egy egyedi mérési módszert, amely három független töltéshordozó-élettartam mérési elvet egyesít a passzívált szilíciumszeletek vizsgálatához. Ez a módszer lehetővé tette a töltéshordozók koncentrációjának, élettartamának és mozgékonyságának egyidejű, a korábbi érintésmentes módszereknél pontosabb meghatározását modern szilíciumalapú napelemszerkezeteknél. Ez a technika különösen fontos az újszerű félvezetőanyagok vizsgálata során, ahol a mozgékonytság nem feltétlenül ismert kellő pontossággal, vagy a nagy vezetőképességű felületi rétegekkel rendelkező modern napelemszerkezetek esetében, ahol ezen rétegek jelenléte ronthatja a hagyományos kiértékelés pontosságát.

Az eredmények hasznosítása

Kutatási munkámat egy egyetemi-ipari együttműködés keretében végeztem, így eredményeim egyaránt hasznosultak a tudományos térben és ipari alkalmazások tekintetében is.

Az új, önkonzisztens kalibrálási módszer univerzálisan alkalmazható újszerű anyagok rekombinációs tulajdonságainak vizsgálatára, ezzel hozzájárulva a perovszkitkristályok töltéshordozó-dinamikájának jobb megértéséhez a BME-n folyó kutatásokban.

A vastag szilícium minták vizsgálatára kifejlesztett szimuláció alapú kiértékelés már beépítésre került a Semilab kereskedelmi forgalomban elérhető élettartammérő készülékében, lehetővé téve a szennyeződések korai gyártási fázisban történő gyors és pontos azonosítását. Ezáltal eredményeim hozzájárultak a gyártási minőségellenőrzés megbízhatóságának növeléséhez. A módszer egyedülálló abban, hogy a felületi rekombináció torzító hatása nélkül képes vizsgálni a tömbi rekombinációs élettartamot nagy tisztaságú, modern szilíciumtömbökben. Napelemipari kutatás-fejlesztési projekteken történő hasznosítása jelenleg is folyamatban van.

A kombinált mérési technika passzívált szilíciumszeletek esetében példátlan pontosságú gerjeszttség-függő élettartam eredményeket szolgáltat, lehetővé téve a végső napelemből kinyerhető feszültség pontos előrejelzését az érintkezők kialakítása előtt (csökkentve a korábbi standard módszerek 5 – 10 mV-os bizonytalanságát). Emellett lehetővé teszi töltéshordozók mozgékonyosságának mérését olyan újszerű anyagoknál, ahol a létező mozgékonyági modellek nem érvényesek. A módszer potenciálját nemzetközi együttműködéses projektek keretében vizsgáljuk tovább.

Eredményeim további kapcsolódó kutatásokat indítottak el: a kombinált élettartammérő rendszer módosításával hőmérsékletfüggő élettartamgörbékét rögzítettünk, amely Havasi Gergely általam vezetett sikeres MSc diplomamunkának alapját képezték.

Új tudományos eredmények

1. Kifejlesztettem egy önkonzisztens kalibrálási módszert egy kutatási célú mikrohullámú fotovezetőképesség-lecsengés mérőrendszerhez. Ez a módszer független a minta és a megvilágítási feltétel változásaitól. A módszer érvényességét különböző vastagságú, passzívátlan szilícium szeleteken végzett mérésekkel ellenőriztem, ahol a mérhető élettartamot a töltéshordozók diffúziós mozgása korlátozza. Ez a teszt lehetővé tette a kisebbségi töltéshordozók mozgékonyosságának meghatározását kis gerjesztettség mellett egészen 120 K-ig [T1].
2. Részletesen vizsgáltam a felületi rekombináció időfüggő viselkedését vastag szilíciummintákon végzett fotovezetőképesség-lecsengés mérések során. Kimutattam, hogy a felületi rekombináció torzító hatása folyamatosan csökken a töltéshordozó-sűrűség csökkenésével párhuzamosan.

Vizsgáltam ezen torzító hatást az optikai gerjesztés hullámhosszának függvényében, és megállapítottam, hogy a vastag szilíciumminták mérésére a 1050 – 1070 nm hullámhossztartomány optimális. Kifejlesztettem egy fenomenológikus modellt az inhomogén töltéshordozó-eloszlások jelenlétében végzett örvényáram-alapú mérések mélységérzékenységeinek leírására, amely praktikus alkalmazásokhoz kellő pontosságot biztosít. A töltéshordozó-szimulációk és felületpasszivációs kísérletek a szimulációkkal konzisztens eredményekhez vezettek. A mérhető effektív élettartam és a felületpasszivációs kísérlettel meghatározott referenciaérték közötti eltérés 20% alatt marad az ipari szabvány 10^{15} cm^{-3} gerjesztettség mellett a felületi rekombinációs jelenségek korrekciója nélkül [T2].

3. Kifejlesztettem egy komplex szimulációs módszert vastag szilícium tömbök fotovezetőképesség-csökkenés méréseinek modellezésére, amely a töltéshordozó-dinamika mellett az örvényáramú érzékelő mélységérzékenységet is figyelembe veszi. Iteratív módon rekonstruáltam a tömbi rekombinációs élettartamot a mért lecsengési görbékből, ezzel egy új, a felületi rekombináció hatását kompenzáló kiértékelési módszert alkottam. A módszert p-típusú fotovoltaikus szilícium mintákon tesztelve kiváló egyezést kaptam a kiértékelt tömbi élettartam és a jól passzivált szomszédos szeleteken mért élettartamgörbék között. Az átmeneti vastagságtartományban lévő n-típusú minták mérései szintén megerősítették a módszer pontosságát, lehetővé téve ezen minták korai gyártási fázisban történő karakterizálását [T3].
4. A fotovezetőképesség-lecsengés és a kis perturbációjú fotovezetőképesség-lecsengés mérési módszereket egyetlen mérőrendszerbe integráltam. Ezek a technikák kiegészítik egymást a pontosnak tekinthető mérési tartományuk szempontjából. Kombinációjuk lehetővé teszi a passzivált szilíciumszeletek vizsgálatát széles gerjesztettség tartományban ($10^{13} \text{ cm}^{-3} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Ez az önkonzisztens módszer nem igényli a minta optikai tulajdonságainak vagy a töltéshordozók mozgékonyágának pontos ismeretét. Modern napelemtípusokhoz használt kiváló minőségű napelemszeletek gerjesztettség-függő rekombinációs élettartamát vizsgáltam a legmagasabb elméletileg elérhető pontossággal [T4].
5. Az "állandósult állapotú fotovezetőképesség" élettartammérési módszer megvalósításával kiegészítettem a szilícium szeletek vizsgálatára kifejlesztett mérési összeállítást a minta hőmérsékletének stabilan tartása mellett. A módszer fotovezetőképesség-lecsengés méréssel történő

kombinálásával meghatároztam a töltéshordozók mozgékonyságát p- és n-típusú kristályos szilícium szeletekben a korábban alkalmazott érintésmentes módszereknél nagyobb pontossággal. A mozgékonyági eredményeket széles körben elfogadott gerjesztettség-függő mozgékonyági modellekkel hasonlítottam össze [T5].

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] D. Krisztian *et al.*, „Novel calibration method for mw-pcd measurement,” *in preparation*, 2025.
- [T2] D. Krisztian, F. Korsos, I. Saegh, G. Parada, M. Kovács, Z. Verdon, C. Jobbágy, P. Tüttő, X. Dong, H. Deng, S. Wang, and X. Chen, „Improved accuracy of eddy-current sensor based carrier lifetime measurement using laser excitation,” *EPJ Photovoltaics*, vol. 13, p. 3, 01 2022.
- [T3] D. Krisztian *et al.*, „Determination of bulk carrier lifetime of silicon ingots using iterative simulation-base evaluation of pcd measurement,” *in preparation*, 2025.
- [T4] D. Krisztian, F. Korsos, E. Kis, G. Parada, and P. Tüttő, „Integrated measurement of the actual and small perturbation lifetimes with improved accuracy,” *AIP Conference Proceedings*, p. 110005, 01 2023.
- [T5] D. Krisztian, F. Korsos, and G. Havasi, „Simultaneous measurement of charge carrier concentration, mobility, and lifetime,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 260, p. 112461, 09 2023.

További tudományos közlemények

1. B. Sánta, Z. Balogh, A. Gubicza, L. Pósa, D. Krisztián, Gy. Mihály, M. Csontos, A. Halbritter, *Universal 1/f type current noise of Ag filaments in redox-based memristive nanojunctions*. *Nanoscale*, 11, 10.1039/C8NR09985E (2019)
2. B. Sánta, Z. Balogh, L. Pósa, D. Krisztián, T. Török, D. Molnár, Cs. Sinkó, R. Hauert, M. Csontos, A. Halbritter, *Noise Tailoring in Memristive Filaments*. *ACS applied materials & interfaces*, 10.1021/acsami.0c21156 (2021)

3. L. Pósa, Z. Balogh, D. Krisztián, P. Balázs, B. Sánta, R. Furrer, M. Csontos, A. Halbritter, *Noise diagnostics of graphene interconnects for atomic-scale electronics*. npj 2D Materials and Applications, 5. 57. (2021)
4. A. Bojtor, D. Krisztián, F. Korsós, S. Kollarics, G. Paráda, T. Pinel, M. Kollár, E. Horváth, X. Mettan, H. Shiozawa, B. Márkus, L. Forró, F. Simon, *Millisecond-Scale Charge-Carrier Recombination Dynamics in the CsPbBr₃ Perovskite*. Advanced Energy and Sustainability Research, 5. 10.1002/aesr.202400043 (2024)
5. A. Bojtor, D. Krisztián, F. Korsós, S. Kollarics, G. Paráda, M. Kollár, E. Horváth, X. Mettan, B. Márkus, L. Forró, F. Simon, *Dynamics of Photoinduced Charge Carriers in Metal-Halide Perovskites*. Nanomaterials, 14. 1742. 10.3390/nano14211742 (2024)
6. A. Bojtor, D. Krisztián, G. Paráda, F. Korsós, S. Kollarics, G. Csősz, B. Márkus, L. Forró, F. Simon, *A Versatile System for Photoconductance Decay Measurement Across a Wide Range of Semiconductor Materials*. 10.48550/arXiv.2411.16892. (2024)
7. G. Havasi, D. Krisztián, F. Korsós, S. Fu, *Implied J-V Curves Recorded at Elevated Temperatures Using Light Controlled Heating*. SiliconPV Conference Proceedings, 2. 10.52825/siliconpv.v2i.1336 (2024)

Irodalmi hivatkozások listája

- [1] Q. Hassan, P. Viktor, T. J. Al-Musawi, B. Mahmood Ali, S. Algburi, H. M. Alzoubi, A. Khudhair Al-Jiboory, A. Zuhair Sameen, H. M. Salman, and M. Jaszczur, „The renewable energy role in the global energy transformations,” *Renewable Energy Focus*, vol. 48, p. 100545, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1755008424000097>
- [2] M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, D. Hinken, M. Rauer, J. Hohl-Ebinger, and X. Hao, „Solar cell efficiency tables (version 64),” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 32, no. 7, pp. 425–441, 2024. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3831>
- [3] B. A. Veith-Wolf, S. Schäfer, R. Brendel, and J. Schmidt, „Reassessment of intrinsic lifetime limit in n-type crystalline silicon and implication on maximum solar cell efficiency,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 194–199, 2018. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818303179>

- [4] T. Niewelt, B. Steinhauser, A. Richter, B. Veith-Wolf, A. Fell, B. Hammann, N. Grant, L. Black, J. Tan, A. Youssef, J. Murphy, J. Schmidt, M. Schubert, and S. Glunz, „Reassessment of the intrinsic bulk recombination in crystalline silicon,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 235, p. 111467, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024821005079>
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, „Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 03 1961. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- [6] M. Di Sabatino, R. Hendawi, and A. S. Garcia, „Silicon solar cells: Trends, manufacturing challenges, and ai perspectives,” *Crystals*, vol. 14, no. 2, 2024. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4352/14/2/167>
- [7] W. Zhao, J. Li, and L. Liu, „Control of oxygen impurities in a continuous-feeding czochralski-silicon crystal growth by the double-crucible method,” *Crystals*, vol. 11, no. 3, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4352/11/3/264>
- [8] J. Ding, Y. Li, and L. Liu, „Effect of cusp magnetic field on the turbulent melt flow and crystal/melt interface during large-size czochralski silicon crystal growth,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 170, p. 107137, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072921002994>
- [9] J. Li, Z. Li, L. Liu, C. Wang, and Y. Jin, „Effects of melt depth on oxygen transport in silicon crystal growth by continuous-feeding czochralski method,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 610, p. 127180, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024823001069>
- [10] J. Li, J. Wang, L. Liu, Y. Wen, and C. Wang, „A novel approach to reduce the oxygen content in monocrystalline silicon by czochralski method,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 630, p. 127608, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024824000435>
- [11] S. W. Glunz, B. Steinhauser, J.-I. Polzin, C. Luderer, B. Grübel, T. Niewelt, A. M. O. M. Okasha, M. Bories, H. Nagel, K. Krieg, F. Feldmann, A. Richter, M. Bivour, and M. Hermle, „Silicon-based passivating contacts: The topcon route,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 31, no. 4, pp. 341–359, 2023. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3522>
- [12] N. Lin, Z. Yang, H. Du, Z. Ding, Z. Liu, H. Xing, M. Xiao, Y. Ou, W. Liu, M. Liao, B. Yan, S. Huang, Y. Zeng, and J. Ye, „Excellent surface passivation of p-type topcon enabled by ozone-gas oxidation with a single-sided saturation current density of 4.5 fa/cm2,” *Solar Energy*, vol. 259, pp. 348–355, 2023. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X23003560>

- [13] D. Ma, W. Liu, M. Xiao, Z. Yang, Z. Liu, M. Liao, Q. Han, H. Cheng, H. Xing, Z. Ding, B. Yan, Y. Wang, Y. Zeng, and J. Ye, „Highly improved passivation of pecvd p-type topcon by suppressing plasma-oxidation ion-bombardment-induced damages,” *Solar Energy*, vol. 242, pp. 1–9, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X22004765>
- [14] J. Panigrahi and V. K. Komarala, „Progress on the intrinsic a-si:h films for interface passivation of silicon heterojunction solar cells: A review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 574, p. 121166, 2021. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309321005299>
- [15] C. Luderer, D. Kurt, A. Moldovan, M. Hermle, and M. Bivour, „Intrinsic layer modification in silicon heterojunctions: Balancing transport and surface passivation,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 238, p. 111412, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024821004542>
- [16] T. Pavelka, A. Pap, and G. Szilagyi, „Carrier lifetime measurements in silicon for photovoltaic applications,” *ECS Transactions*, vol. 11, no. 3, p. 331, sep 2007. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.1149/1.2778675>
- [17] K. Dornich, T. Hahn, and J. Niklas, „Non destructive electrical defect characterisation and topography of silicon wafers and epitaxial layers,” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 864, 01 2005.
- [18] R. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings, „Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization,” in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, 1996, pp. 457–460.
- [19] G. Paráda, F. Korsós, and P. Tüttő, „Transient method for lifetime characterization of monocrystalline si ingots,” in *Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2014, pp. 1264–1266.
- [20] A. Bojtör, S. Kollarics, B. G. Márkus, A. Sienkiewicz, M. Kollár, L. Forró, and F. Simon, „Ultralong charge carrier recombination time in methylammonium lead halide perovskites,” *ACS Photonics*, vol. 9, no. 10, pp. 3341–3350, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c00687>
- [21] A. Bojtör, D. Krisztián, F. Korsós, S. Kollarics, G. Paráda, T. Pinel, M. Kollár, E. Horváth, X. Mettan, H. Shiozawa, B. G. Márkus, L. Forró, and F. Simon, „Millisecond-scale charge-carrier recombination dynamics in the cspbbr3 perovskite,” *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 5, no. 9, p. 2400043, 2024. [Online]. Available: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aesr.202400043>
- [22] A. Bojtör, D. Krisztián, F. Korsós, S. Kollarics, G. Paráda, M. Kollár, E. Horváth, X. Mettan, B. G. Márkus, L. Forró, and F. Simon, „Dynamics of photoinduced charge carriers in metal-halide perovskites,” *Nanomaterials*, vol. 14, no. 21, 2024. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2079-4991/14/21/1742>