

DESARROLLOS TECNOLÓGICOS EN LA CADENA DE VALOR FOTOVOLTAICA DE SILICIO CRISTALINO Y SU INFLUENCIA EN LA REDUCCIÓN DE COSTES Y EN EL ESTADO DEL ARTE ACTUAL DE LA INDUSTRIA.

Forniés E.*, Méndez L.*, Tojeiro M.*, Souto A.**, Perez Vazquez A.**,

* Departamento de I+D, Aurinka PV Group, Marie Curie 19, Rivas Vaciamadrid, 28521, (Madrid) España, efornies@aurinkapv.com. Ponente del Máster ERMA.

** Silicio Ferrosolar. Polígono Industrial de Sabón, Arteixo, 15142 (A Coruña) España.

RESUMEN/RESUMO

En este artículo se recogen algunos de los más importantes desarrollos científico-tecnológicos aplicados a la industria fotovoltaica de silicio cristalino de los últimos años. Esos avances se han dado a lo largo de toda la cadena de valor contribuyendo a reducir el coste de producción del módulo desde los 2 \$/Wp que aproximadamente costaba en el 2007, hasta los 0.33 \$/Wp que se obtienen actualmente. Así, se expondrán algunos de los avances más importantes en la purificación de silicio, bien sea por la vía directa como por la vía indirecta, así como en la fabricación de obleas y células y en la subsiguiente fabricación de módulos. Esa reducción de costes ha sido debida tanto a la disminución del coste de producción de los distintos materiales que conforman el módulo, como a el aumento de la eficiencia.

PALABRAS CLAVE/PALAVRAS CHAVE: Fotovoltaica, silicio cristalino, cadena de valor, eficiencia

ABSTRACT

Some of the main scientific and technological developments applied to the PV industry of crystalline silicon of the last years are addressed in this paper. Those improvements have been implemented in the whole value chain leading to a reduction of costs of module production from 2\$/Wp in 2007 down to 0.33 \$/Wp of nowadays. Thus, most important developments in silicon purification -weather through direct or indirect route-, wafers, solar cells and modules manufacturing are described. That reduction in production costs has been possible due to the reduction of costs of different materials but also due to the increase of the efficiency.

KEYWORDS: Photovoltaics, crystalline silicon, value chain, efficiency

INTRODUCCIÓN/INTRODUÇÃO

Nos encontramos en un momento en el que la energía solar, y en especial la fotovoltaica, ha llegado a ser una energía competitiva, que, cuando menos, rivaliza en costes con otras energías, tanto renovables, como nucleares o fósiles. A esto se le añade su capacidad de accesibilidad y modularidad que la hace la más competitiva en ciertas localizaciones. Es necesario recordar que en 2007 el módulo fotovoltaico se pagaba a más de 3,5 \$/Wp (pvXchange, 2008). Actualmente nos encontramos en unos costes de producción de 0,3\$/Wp y un precio de venta del módulo de aproximadamente 0,37 \$/Wp (Shahan Z., 2018), es decir, ante una reducción en el precio de casi un 90%, como puede verse en la Fig. 1.

Para evitar que los factores especulativos, proteccionistas o de mercado enmascaren la tendencia de costes a la baja de esta energía, hablaremos más adecuadamente del coste de producción del módulo fotovoltaico cristalino. En esa reducción de costes, la industria fotovoltaica intervino en toda la cadena de valor. Pocas veces se ha visto de una manera tan evidente cómo los avances en investigación se implementaban satisfactoriamente y de manera tan inmediata en la industria, consiguiendo lo que tenemos en nuestros días: una energía limpia y barata que, a pesar de los ataques recibidos y sin necesidad de subvenciones ni primas, es ahora accesible a todos.

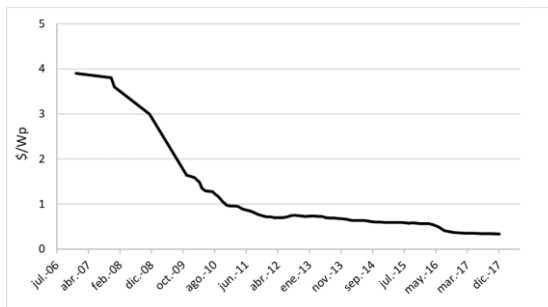


Fig. 1. Precio medio del módulo fotovoltaico desde el 2006 hasta la actualidad.

A parte del precio, otro de los argumentos esgrimidos en contra de la solar fotovoltaica ha sido que se gasta más energía en producir un módulo fotovoltaico que la que el módulo devuelve a lo largo de su vida, lo que se conoce como el retorno de energía. Recientes estudios tienen en cuenta toda la energía utilizada para la fabricación, transporte, instalación, sustitución de equipos defectuosos y desmantelamiento y la comparan con la energía devuelta por el módulo, considerando una degradación anual promedio de potencia de 0,7%. Estos datos arrojan una devolución de energía del módulo instalado de 3,4 años. Y lo que aún es más importante, la devolución en huella de carbono es de tan sólo 1 año. Teniendo en cuenta una vida de más de 30 años es fácil darse cuenta de que esta energía arroja un balance más que positivo (de Simón-Martín M. et al. 2017)

En este artículo vamos a exponer cuales han sido algunos de los desarrollos tecnológicos que han sido capaces de llevar la fotovoltaica a la situación actual y cuáles son las tecnologías que imperan hoy en día en la industria. Así, el presente documento se dividirá en cada uno de los pasos de la cadena de valor, desde la purificación del silicio metalúrgico hasta la fabricación del módulo fotovoltaico.

DESCRIPCIÓN

Purificación de silicio

La purificación del silicio metal (o grado metalúrgico) se puede llevar a cabo mediante métodos metalúrgicos o químicos. La purificación mediante procesos químicos se denomina vía indirecta y se basa en la transformación del silicio metal en otros compuestos químicos que pueden ser tratados hasta conseguir niveles de pureza muy elevados. Este tipo de procesos, en particular el proceso Siemens basado en triclorosilano, permiten la obtención de material con muy elevados niveles de pureza (hasta 99,9999999%, 9N), denominado de forma habitual polisilicio, y surgieron para cubrir la demanda de silicio de alta pureza para aplicaciones electrónicas en la década de 1950.

Ante el aumento de la demanda de silicio destinado al mercado solar, surgieron tecnologías alternativas para la producción de silicio puro, como los procesos que utilizan reactores de lecho fluidizado (FBR), que se caracterizan por un menor coste de producción, si bien las calidades obtenidas son inferiores a las de un proceso Siemens.

Más recientemente, surgieron los procesos para la obtención de silicio de calidad solar (SoG-Si) mediante técnicas metalúrgicas, denominada vía directa o física, en la que el silicio se mantiene como tal a lo largo de todo el proceso, sin combinarse con otros elementos.

Actualmente, la demanda de silicio para aplicaciones electrónicas es del orden de 30.000 Mt/año, un orden de magnitud por debajo de la demanda para aplicaciones solares. La capacidad de producción instalada de polisilicio existente actualmente está en torno a 450.000 Mt/año (Beetz, 2017).

Puede considerarse que existen actualmente cuatro soluciones tecnológicas para la producción de silicio de alta pureza: dos variaciones del proceso Siemens basado en triclorosilano, a) obtenido mediante cloración directa (DC Siemens) o b) mediante hidroclicloración (HC Siemens), c) el proceso de depósito de silano en reactores de lecho fluidizado (FBR) y d) los procesos metalúrgicos para la producción de Si-UMG (*upgraded metallurgical silicon*) con calidad solar. Los costes específicos estimados para las diferentes tecnologías se muestran en la Fig. 2 (Forniés et al. 2016).

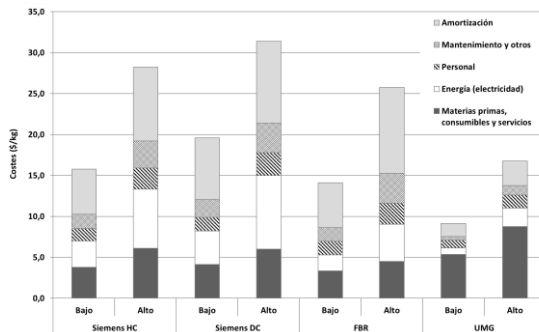


Fig. 2. Desglose de costes de producción de los distintos métodos de purificación del silicio.

Purificación indirecta. En los procesos Siemens, una vez producido y purificado hasta el nivel deseado de pureza, el triclorosilano (TCS) se mezcla con hidrógeno y se descompone en un reactor Siemens (Ceccaroli et al. 2017), generando silicio de alta pureza y gran cantidad de

tetracloruro de silicio (STC) como subproducto (en proporción 3:1 molar aproximadamente) (Eq.(1) y Eq.(2)).

Eq.1	$\text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$
Eq.2	$\text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
Eq.3	$\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Eq.4	$\text{Si}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
Eq.5	$3\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{SiHCl}_3(\text{g})$
Eq.6	$\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

Fig. 3. Principales reacciones químicas aplicadas en la producción de polisilicio.

Los reactores tipo Siemens se cargan con unas varillas de pequeño diámetro de silicio ultrapuro que se calientan eléctricamente por efecto Joule. La superficie de estas varillas es donde se produce la reacción de depósito, engordando su diámetro hasta un valor máximo que depende del tamaño y geometría del reactor. Este tipo de reactores ha sido objeto de sucesivas mejoras durante la pasada década, mejorando en gran medida su productividad, pasando de capacidades de producción de 50- 70 t/año a 250-300 t/año por el aumento de tamaño que ha podido conseguirse, y su consumo energético, que durante muchos años estuvo del orden de 75 kWh/kg y actualmente se ha reducido a la mitad.

En el caso del silano, el depósito puede llevarse a cabo tanto en reactores Siemens como en reactores de lecho fluidizado, que es lo más habitual, a los que se alimentan semillas de silicio puro de pequeño tamaño sobre cuya superficie se deposita silicio de alta pureza mediante pirólisis de silano según la Eq.(3). Durante los últimos años, tras la caída del precio del polisilicio, se ha puesto un gran esfuerzo en el desarrollo industrial de las tecnologías de depósito de silicio en lecho fluidizado, sin embargo, a pesar del potencial de bajo coste de estos procesos, que pueden operarse en continuo y tienen una demanda energética muy inferior, su industrialización no ha sido por el momento suficientemente exitosa como para sustituir a los tradicionales reactores Siemens (Roselund, 2015).

Los procesos más utilizados para la producción de triclorosilano son, la cloración directa de silicio metalúrgico y la hidrocloración de tetracloruro de silicio (SiCl_4 o STC). La primera sigue la Eq.(4) y se ha utilizado como proceso de producción de TCS desde el comienzo del desarrollo de estos procesos mientras que la hidrocloración de tetracloruro de silicio es la alternativa fundamental para la producción de triclorosilano. Como ventaja principal se encuentra la reutilización del SiCl_4 (STC), subproducto procedente del depósito de silicio (Eq.(5)). La alternativa a la recuperación del STC es el denominado proceso de conversión, que consiste en su hidrogenación a alta temperatura según la reacción descrita por la Eq.(6). Recientemente, en nuevas instalaciones, la hidrocloración ha sustituido en buena medida a la cloración directa como principal reacción para la producción de triclorosilano, ya que permite la reutilización de tetracloruro de silicio de manera simultánea a la producción de TCS a partir de silicio metal. Este ha sido el caso de los productores chinos, que a partir de 2012 adoptaron mayoritariamente esta tecnología; sin embargo, los productores tradicionales, siguen manteniendo la cloración directa como procesos de producción de triclorosilano, ya que sus desarrollos propios son mejores que otras alternativas disponibles de forma comercial.

Purificación directa. El silicio de calidad metalúrgica (MG-Si) se obtiene por reducción carbotérmica de la sílice (SiO_2) en hornos eléctricos de arco sumergido. Su pureza está entre

el 98.5% y el 99%. Este silicio contiene típicamente de 10 a 40 ppm de B, 10 a 50 ppm de P y unas 1500-2000 ppm de metales.

Desde hace unos años, el aumento en la demanda de silicio de alta pureza para la industria fotovoltaica (silicio de calidad solar, SoG-Si) ha provocado un importante esfuerzo de investigación en empresas y universidades en la búsqueda de procedimientos de purificación más baratos y menos contaminantes que el Siemens tradicional. Fruto de estos trabajos es el desarrollo de distintos procedimientos experimentales de purificación, entre los que pueden citarse la solidificación direccional, la purificación con escorias, la lixiviación ácida, los tratamientos en vacío (Souto et al., 2014) o con gases reactivos, etc. La eficiencia de cada procedimiento es variable para cada impureza o familia de impurezas, dependiendo de su naturaleza química (Fornies et al. 2016).

Desde el año 2000, el grupo Ferroglobe ha estado desarrollando un proceso integral de purificación de MG-Si por la vía metalúrgica. Esta tecnología parte de la selección y purificación de las materias primas empleadas en la producción de MG-Si, y mediante una serie de etapas sucesivas permite producir SoG-Si a escala industrial de un modo barato y eficiente, sin los problemas medioambientales asociados al proceso Siemens. Básicamente, el proceso de purificación desarrollado consta de tres etapas: La primera etapa consiste en la fusión de silicio en presencia de escorias de composición controlada con el objetivo de eliminar el B presente. Esta primera etapa se realiza en hornos de inducción. Una vez concluido el tratamiento con escorias, el silicio se cuela en moldes adecuados donde solidifica de forma controlada. En esta segunda etapa de purificación, la solidificación direccional elimina la mayor parte de las impurezas metálicas presentes en el silicio. La tercera etapa de purificación consiste en la refusión del silicio producido en la etapa 2 en hornos de alto vacío. El objetivo de la etapa 3 es la eliminación selectiva de todas las impurezas volátiles del silicio, especialmente el fósforo.

El resultado final de esta secuencia de procesos es silicio con una pureza superior al 99,9995%, con unos niveles de B y P inferiores a 0,3 ppm en peso y menos de 5 ppm de metales. El coste energético del proceso aproximadamente 1/3 del coste del Siemens. Este producto es totalmente adecuado para la industria fotovoltaica. Procesando este material con métodos convencionales en la industria (ensayos realizados con uno de los 10 mayores productores mundiales) se han fabricado células con eficiencias ponderadas de 18.15% frente al 18.30% obtenido con el polisilicio de referencia.

Con este mismo material y usando técnicas especiales de texturización se han conseguido medias de eficiencia del 19%, algo superiores al polisilicio de referencia, y se ha alcanzado un máximo de eficiencia de 19.2% (Hoffmann V. et al. 2017)

Crecimiento de silicio.

En la industria prevalecen y compiten principalmente dos tecnologías de crecimiento de silicio: La solidificación direccional para la obtención de lingotes multicristalinos (que llamaremos multi) y el crecimiento por el método Czochralski para la obtención de lingotes monocristalinos (que llamaremos mono). Tradicionalmente el crecimiento multi ha prevalecido sobre el mono a pesar de su menor potencial en eficiencia en la fabricación de células. La menor eficiencia del multi frente al mono, se debe principalmente a la presencia de las fronteras de grano, que actúan como centros de recombinación, provocando la disminución del tiempo de vida de los portadores y a la poste una menor eficiencia en célula (del Cañizo C. et al. 2016). Sin embargo, el coste de fabricación del lingote multi era significativamente menor, y por otro lado permitía la obtención de células completamente cuadradas que compensaba en potencia su menor eficiencia con respecto a las obleas mono

pseudocuadradas. Esto hizo que entre el 2008 y el 2013, el 80% del mercado cristalino fuera copado por el multi (Fig. 4).

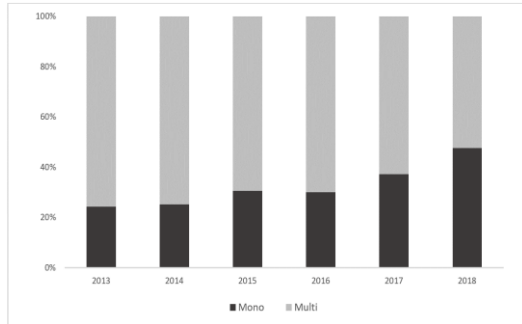


Fig. 4. Porcentaje de reparto de mercado entre mono y multi

En esta parte de la cadena de valor los avances más significativos se han producido en el crecimiento de lingotes multicristalinos, ya que el crecimiento de lingotes monocristalinos, por el método Czochralski, es esencialmente el mismo, aunque se ha aumentado la capacidad de hornos y por tanto su productividad.

El salto tecnológico más importante en lo referente al crecimiento multicristalino ha sido el crecimiento multi de alto rendimiento (HPM por sus siglas en inglés). HPM hace referencia a las propiedades finales del material crecido. Esas propiedades se caracterizan por tamaños de grano pequeños (ver Fig. 5), y consecuentemente una alta densidad de fronteras de grano. Esta estructura provoca una disminución considerable de la densidad de dislocaciones. Actualmente existen diversas técnicas que provocan la nucleación de granos de tamaño reducido tales como el enfriamiento mejorado, enfriamiento localizado, crisoles con texturizado, utilización de pequeñas semillas de polisilicio (típicamente < 5mm), recubrimiento de crisoles con una capa rugosa, etc. (Buchovska et al. 2017). El HPM ha sido capaz de conseguir un aumento tanto del tiempo de vida media de un 35% aproximadamente, como de la eficiencia absoluta de 0,6% en comparación con el multi standard. Aunque el rendimiento de lingote conseguido puede ser de hasta un 20% menor, (dependiendo de la técnica de crecimiento utilizada), la mejora en eficiencia compensa esa pérdida extra.

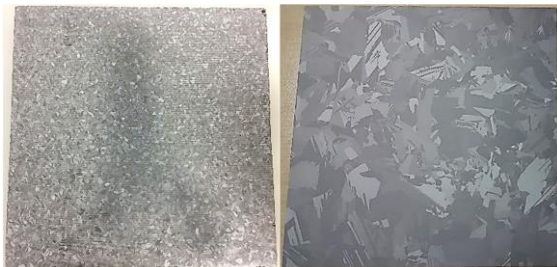


Fig. 5. Oblea multi HPM (izquierda) y multi convencional (derecha). El tamaño de grano de la oblea HPM es muy inferior a la convencional.

Como puede verse en la Fig. 4., a pesar de estos avances en el crecimiento multi, el mono ha ido ganando terreno en los últimos años esencialmente por dos tecnologías: la arquitectura de célula PERC y el corte con hilo de diamante, que comentaremos más adelante.

Fabricación de obleas

En cuanto al corte de obleas haremos mención a un solo desarrollo tecnológico cuya implementación en la industria ha sido muy extendida; el corte con hilo de diamante (llamado DWS por sus siglas en inglés). Este corte se basa en un hilo que contiene, embebidas, partículas de diamante sintético (DLC). Por tanto, para realizar el corte del lingote de silicio, no precisa de una suspensión abrasiva. En el caso del corte tradicional (MWSS), el corte se realiza mediante un hilo de metal que presiona sobre el lingote una suspensión abrasiva, llamada slurry, que contiene polietilenglicol (PEG) con partículas de carburo de silicio.

En el caso de mono, los costes de operación del DWS se reducen en un 44% (Rentsch et al. 2017). A esto contribuye la reducción de la pérdida de Kerf, ya que el surco dejado por el hilo de diamante es de unas 80 micras en comparación con las 120 micras del corte con slurry tradicional, lo que lleva de una productividad de 45 obleas por kg de lingote a unas 60 obleas por kg. Por otro lado, el fabricante se ahorra el tener que tratar con el carburo de silicio y el polietilenglicol como residuos. Esto ha hecho que la implementación del corte con hilo de diamante haya sido muy disruptiva, especialmente en mono, como puede verse en la Fig. 6 (ITRPV 2018).

Sin embargo, en el caso de multi, los números no resultan tan prometedores. Por un lado, el corte con hilo de diamante deja una superficie muy suave y con defectos heterogéneamente distribuidos, lo que hace que el texturizado ácido convencional para las obleas multi HF/HNO₃ no sea eficiente en la obtención de una textura con baja reflectancia (Ye et al. 2017). Por otro lado, la productividad (obleas/kg cortado) es aproximadamente un 8% menor en multi que en mono para el DWS.

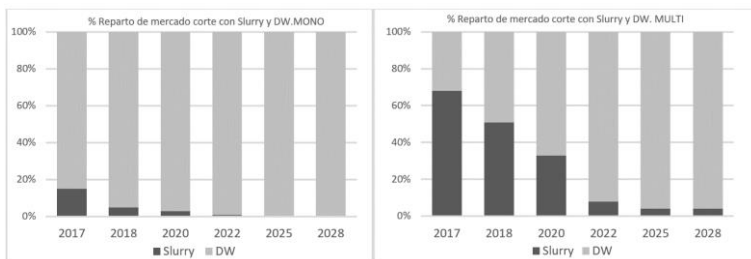


Fig. 6. Reparto de mercado del corte con hilo de diamante en el caso de mono (izq.) y multi (der.).

Fabricación de células

Según lo explicado en el apartado anterior, la tecnología PERC (o su variante bifacial PERC+), actualmente muy extendida, le está permitiendo al mono acaparar mayor cuota de mercado. La tecnología PERC, de las siglas en inglés de célula de emisor y posterior pasivados, consigue una pasivación superficial del frontal y posterior de la célula muy efectivo, de manera que el tiempo de vida del volumen comienza a ser el agente limitante (Green, 2015). En el caso del multi, el tiempo de vida media de volumen es menor, por lo

que se puede decir que el PERC no produce un aumento de eficiencia tan considerable como lo hace en el mono. En la Fig. 7 se representan las tecnologías predominantes en la industria actualmente, así como sus pasos de fabricación, aunque las células HJT tienen una presencia testimonial hoy en día.

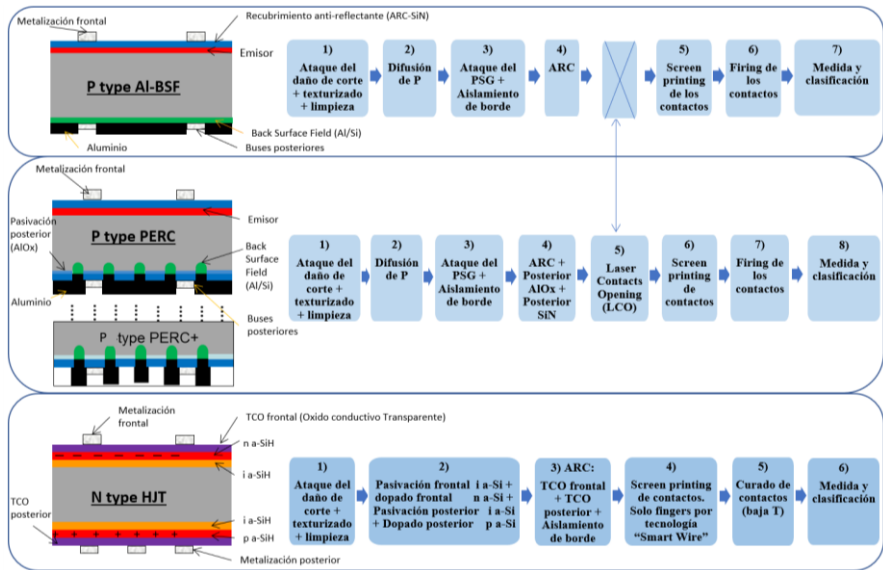


Fig. 7. Esquema de las principales arquitecturas de células que se dan hoy en día en la industria.

Sin embargo, multi está consiguiendo avances muy importantes en texturización, como es el caso de nano-texturización o "black silicon" (Liu et al. 2014). Técnicas como el ataque de iones reactivos (RIE) (Liu et al. 2014; Shim et al. 2012) o el ataque químico catalizado por partículas metálicas (MCCE) están consiguiendo una nano-texturización de la superficie de obleas multi que lleva a eficiencias de hasta 19.3% (Wang et al. 2017). Esto, unido a técnicas como el atrapamiento del P (phosphorous gettering) (Peral et al. 2014; Pasanen et al. 2018) o la hidrogenación (Hallam et al. 2015) y la flexibilidad del multicristalino para aceptar materiales de menor calidad como el UMG puede frenar e incluso invertir la tendencia de la Fig.4.

Otros de los avances importantes ha sido la mejora de la impresión de los contactos de plata. Técnicas de impresión como el Print On Print, Dual printing o Stencil Print han contribuido al ahorro de la cantidad de plata utilizada, así como a la disminución del sombreado de la célula solar mediante el aumento de la relación de aspecto de los contactos (Bottosso et al. 2012).

Fabricación de módulos

De entre las numerosas innovaciones cabe destacar aquéllas destinadas a aumentar la potencia de salida de los módulos para ello reduciendo las pérdidas eléctricas (Forniés y

Silva, 2015). Entre las más importantes están las que consisten en reducir la resistencia serie para ello aumentando la sección de contacto eléctrico, y esto se consigue aumentando el número de buses colectores por célula. En la actualidad la mayoría de las células de alta eficiencia cuentan con 4 colectores, e incluso con 5 y hasta 6 colectores. En este mismo campo de innovación se encuentra la tecnología más sofisticada de colector-múltiple (multi-busbar), (Papet et al. 2015), que no solo se centra en el aumento de eficiencia del módulo por la reducción de la resistencia serie, sino que además consigue disminuir los costes de fabricación al reducir considerablemente la cantidad de pasta de plata utilizada en los colectores de las células. Debido a la sensibilidad de las células de heterounión al choque térmico, estas no pueden ser soldadas en un proceso convencional, por tanto, la tecnología de colector múltiple es la utilizada para el ensamblaje de dichas células. Sin embargo, no ha conseguido implantarse de momento en la industria de manera significativa.

Una tecnología que consigue mejorar la eficiencia del módulo de manera muy simple, y cada vez con más peso, es la de utilización de medias células. Los beneficios que se consiguen son reducir la pérdida de potencia al reducir a la mitad la corriente de las células (Schneider et al. 2014), además está demostrado que se mejora el coeficiente térmico del módulo, así como su durabilidad.

Cabe destacar el desarrollo de materiales encapsulantes más transparentes (máxima transmisión óptica en el rango de longitudes de onda de la célula fotovoltaica), de mayor resistividad para reducir el riesgo de posible degradación inducida de potencia (efecto PID), que no cambian de color (amarilleando) o degradan debido a la acción de la radiación UV o a reacciones electroquímicas, de alta estabilidad térmica, así como mayor flexibilidad para reducir el estrés mecánico en las células, etc. En este sentido, la poliolefina termoplástica ha conseguido resultados prometedores para poder hacerse un hueco en un mercado dominado por el EVA (López Escalante et al. 2016).

No hay que olvidar tampoco las innovaciones que se están produciendo en las cajas de conexiones, especialmente para adaptarlas a instalaciones de 1500 VCC. También se ha favorecido la disipación de calor de su interior durante los periodos de activación de los diodos de protección, así como una mejor hermeticidad para evitar la entrada de agua o humedad y por tanto la degradación de los componentes activos de su interior. La mencionada disipación también se ha favorecido mediante la utilización de diodos adecuados, tipo SMD, capaces de una mejor disipación de calor y admitir un flujo de corriente mayor a través de su unión p-n,

CONCLUSIONES/COMENTARIOS FINAIS

Las distintas tecnologías implicadas en cada una de las etapas de cadena de valor fotovoltaica, desde la purificación inicial de silicio hasta los más modernos avances en la arquitectura de las células, explican el fuerte desarrollo experimentado por la industria fotovoltaica en los últimos años y su espectacular bajada de precios. En este artículo se han enumerado y explicado los avances ampliamente instaurados en la industria que han contribuido a llevar el precio del módulo hasta los niveles actuales. Existen multitud de avances y desarrollos científicos que no han sido mencionados debido a que, aunque pueden ser prometedores, no han sido implementados aún en la industria.

Por otro lado, los autores han introducido sus investigaciones actuales en el campo de la purificación de silicio por la vía directa. Los resultados en célula de la implantación de estas nuevas tecnologías son muy positivos en términos de eficiencia, y contribuirán a reducir aún más el coste de producción del módulo fotovoltaico cristalino.

REFERENCIAS/REFERÊNCIAS

Beetz, Becky. "Solar PV 2018: Installs of 111 GW, a polysilicon factory boom and \$0.30/W for modules" <https://www.pv-magazine.com/2017/12/01/solar-pv-2018-installs-of-111-gw-a-polysilicon-factory-boom-and-0-30w-for-modules-2/>

Bottozzo C., Martire M., Galiazzo M. (2012). Fine line metallization through screen and stencil print. *27th EU PVSEC*. Frankfurt. Germany.

Buchovska I., Liaskovskiy O., Vlasenko T., Beringov S., Kiessling F. M. (2017). Different nucleation approaches for production of high performance multi-crystalline silicon ingots and solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells 159*, 128-135.

Ceccaroli, B., Øvrelid, E., Pizzini, S. (2017). Solar Silicon Processes Technologies, Challenges, and Opportunities. CRC Press Taylor & Francis group

del Cañizo C., Binetti S., Buonassisi T. (2016) Purity requirements for silicon in photovoltaic applications. *Solar silicon processes. Technologies, Challenges and Opportunities*, Ceccaroli B., Øvrelid E., Pizzini S. (eds), pp 23-25. CRC Press

de Simón-Martín M., Díez-Mediavilla M., Alonso-Tristán C. (2018). Real energy payback time and carbón footprint of a GCPVS. *AIMS Energy 5(1)*, 77-95.

Forniés E., Méndez L., Tojeiro M. (2016). Polysilicon vs. Upgraded Metallurgical Grade silicon (UMG-Si): Technology, quality and costs. *Photovoltaics International 31*, 29-38.

Forniés E., Silva J. P. (2015). Cell-to-module losses in standard crystalline PV modules – An industrial approach. *Photovoltaics International 29*, 91-100.

Green M. A. (2015). The passivated emitter and rear cell (PERC): From conception to mass production. *Solar Energy Materials & Solar Cells 143*, 190-197.

Hallam B. J., Hamer P. G., Wang S., Song L., Nampalli N., Abbott M. D., Chan C. E., Lu D., Wenham A. M., Mai L., Borojevic N., Li A., Chen D., Kim M. Y., Azmi A., Wenham S. (2015). Advanced hydrogenation of dislocations clusters and boron-oxygen defects in silicon solar cells. *Energy Procedia 77*, 799-809.

Hoffmann V., Zhou S., Míguez J. M., Su X. (2017). Enhancing performance of upgraded metallurgical grade silicon solar cells nano-textured by using metal catalyzed chemical etching. *32nd EU PVSEC*. Amsterdam. Netherlands

International technology roadmap for photovoltaic. Results 2017. (2018) 9th Edition

Liu X., Coxon P. R., Peters M., Hoex B., Cole J. M., Fray D. J. (2014). Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications. *Energy & environment Science 7*, 3223-3263.

López Escalante M. C., Caballero L. J., Martín F., Gabás M., Cuevas A., Barrado J. R. (2016). Polyolefin as PID-resistant encapsulant material in PV modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 144, 691-699.

Papet P., Andreetta L., Lachenal D., Wahli G., Meixenberger J., Legradic B., Frammelsberger W., Bätzner D., Strahm B., Yao Y., Söderström T. (2015). New cell metallization patterns for heterojunction solar cells interconnected by the Smart Wire Connection Technology. *Energy Procedia* 67, 203-209.

Pasanen T. P., Laine H. S., Vähänissi V., Schön J., Savin H. (2018). Black silicon significantly enhances phosphorous diffusion gettering. *Scientific Reports. Nature*. In press.

Peral A., Míguez J. M., Ordás R., del Cañido C. (2014). Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 686-689.

pvXchange. (2008). Snapshot of spot market for PV modules – quarterly report Q2 2008. *Photovoltaics International* 1, 105-107.

Rentsch J., Kafle B., Hofmann M., Krieg K., Zimmer M. (2017). Texture etching technologies for diamond-wire-sawn mc-Si solar cells. *Photovoltaics International* 38, 56-66.

Roselund, C. (2015) The slow grind of FBR polysilicon, *PV Magazine*, vol. 09, pp. 88–91

Schneider J., Schoenfelder S., Dietrich S., Turek M. (2014). Solar module with half size solar cells. 29th EU PVSEC. Amsterdam. Netherlands.

Shahan Z. Solar panel prices continue falling quicker than expected. Feb 2018. *Cleantechnia*

Shim J. M., Lee H. W., Chou K. Y., Lee E. J., Kim J. S., Kong J. H., Jo S. J., Lee H. S. (2012). Industrial 6 inch multicrystalline silicon solar cells fabricated using reactive ion etching with efficiency exceeding 18%. *Japanese Journal of Applied Physics* 10NA14, 1-4.

Souto A., Bullón J., Ordás R., Míguez J. M. (2014). Industrial scale vacuum application in the FerroSolar project. *Silicon for the Chemical and Solar Industry XII*, pp 67-76. Trondheim. Norway

Wang X., Zou S., Xing G. (2017). 19.31%-efficient multicrystalline silicon solar cells using MCCE black silicon technology. *Photovoltaics International* 35, 67-72.

Ye Q., Dong J., Yang Y., Wang W., Sheng J., Zhang C., Huang Q., Shu H. (2017). Multicrystalline diamond wafer sawn wafers textured by metal catalyzed chemical etching. 32nd EU PVSEC. Amsterdam. Netherlands