

# 비파괴 분석법을 적용한 결정질 태양전지 모듈의 Snail trail 현상 연구

김다정<sup>1)</sup> · 김남수<sup>1)\*</sup> · 황경준<sup>1)</sup> · 이주호<sup>2)</sup> · 정신영<sup>3)</sup> · 정대홍<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>부품소재물리연구센터, 전자부품연구원, 성남시, 463-816

<sup>2)</sup>신뢰성평가연구센터, 전자부품연구원, 성남시, 463-816

<sup>3)</sup>화학교육학과, 서울대학교, 서울시, 151-744

## Non-destructive Analysis of Snail Trail on Silver Grid Line in PV Module

Dajung Kim<sup>1)</sup> · Namsu Kim<sup>1)\*</sup> · Kyung-Jun Hwang<sup>1)</sup> · Ju Ho Lee<sup>2)</sup> · Sinyoung Jeong<sup>3)</sup> · Dae Hong Jeong<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Components & Materials Physics Research Center, KETI, Seongnam-si, 463-816

<sup>2)</sup>Reliability Technology Research Center, KETI, Seongnam-si, 463-816

<sup>3)</sup>Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul, 151-744

**ABSTRACT:** In recent years, discoloration defects, called as snail trail, have been observed at many crystalline photovoltaic modules after a period of time ranging from several months to several years after initial installation. It has been reported that this phenomenon doesn't impact on the performance of photovoltaic modules, but it can be detected through simple visual inspection. The origin and detailed mechanism for the formation have not been identified. In this study, non-destructive analysis by Raman spectroscopy has been carried out to investigate the origin of this phenomenon. In parallel, destructive analysis by scanning electron microscop and transmission electron microscopy was also performed in order to confirm the results from non-destructive method. Through the extensive analysis, it was found that the main cause for discoloration is the formations of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  and  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Detailed mechanism for the formation of these particles was indentified through systematic studies.

**Key words:** Snail trail, Non-destructive analysis, PV module, Silver carbonate, Silver acetate, Failure analysis

### Nomenclature

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  : silver carbonate

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  : silver acetate

### Subscript

SEM : scanning electron microscopy

TEM : transmission electron microscopy

EDS : energy disoersive spectroscopy

XRD : x-ray diffraction

EVA : ethylene-vinyl acetate

EL : electroluminescence

### 1. 서론

태양전지 모듈에서 발생하는 snail trail 현상에 대해서 많은 태양광 산업분야에서 관심을 갖고 있다<sup>1-5)</sup>. Snail trail 현상은, 결정질 실리콘 태양전지의 Ag grid의 갈변 현상으로, 현재까지 성능에는 큰 영향이 없으나, 육안을 통해 확인할 수 있을 만큼 뚜렷하게 보이므로 실제 태양전지 모듈을 설치한 소비자들의 불만이 나 문의가 증가하고 있다. 이러한 snail trail 현상은 모듈을 설치한 후 몇 달 혹은 몇 년 사이에 걸쳐 발생한다고 보고되어지고 있으나, 그 발생 원인에 대해서는 아직 명확히 밝혀지지 않은 상황이다<sup>2,3,6)</sup>.

본 연구에서는 snail trail 현상의 원인과 생성과정을 규명하기 위하여 옥외 설치된 모듈 중에서 snail trail이 발생된 태양전지 모듈을 대상으로 고장 분석을 하였다. SEM 분석, TEM 분석을 비롯한 여러 분석을 시도하였지만, 그 중에서 비파괴, 비접촉 분석을 할 수 있는 라만분광분석이 snail trail의 원인물질 규명에 큰 역할을 하였다. 라만분광분석은 공초점 형식을 이용하여 시

\*Corresponding author: nkim@keti.re.kr

Received May 30 2014; Revised June 17 2014;

Accepted June 17 2014

료의 국부적인 점을 관찰, 분석하기 용이한 분석법이다. 다른 분석법은 시료를 분해하여 파괴검사를 실시해야하는 반면, 라만 분광분석은 시료를 파괴하지 않고도 분석이 가능하다는 큰 장점이 있다<sup>7-12)</sup>. 라만분광분석을 비롯한 비파괴 분석은 실리콘 태양전지 모듈에서 매우 유용한 분석법이다. 이와같이 본 논문에서는 여러 가지 분석법을 토대로 snail trail 현상의 원인물질과 생성 메커니즘을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 태양전지 모듈에서 발생한 Snail trail 관찰 및 분석

Snail trail 현상을 관찰 및 분석하기 위하여 snail trail 현상이 발견된 결정질 태양전지 모듈의 일부분을 사용하여 시료를 제작하였다(Fig. 1 (a)-(c)). 결정질 실리콘 태양전지 모듈은 단면을 보았을 때, 위에서부터 강화유리, 전면EVA, 실리콘 Cell, 후면EVA 그리고 Backsheet의 순으로 구성되어있다. 이를 분석하기 용이한 크기로 자르기 위하여 강화유리를 절단할 수 있는 워터젯 방식을 이용하여 모듈을 절단하였다(Fig. 1 (d)).

시료는 약 25 mm<sup>2</sup> 크기로 만들었고, 파괴검사와 비파괴검사 모두 시행할 수 있도록 유리/EVA를 제거한 파괴시료와, 유리

와 EVA를 제거하지 않은 상태의 비파괴시료를 나누어 준비하였다. 그리고 snail trail 현상이 관찰 되어지는 부분, 다시 말해 Ag grid의 갈변현상이 있는 부분과, 갈변현상이 나타나지 않은 부분도 각각 구분하여 시료를 준비하였다(Fig. 2).

이와 같이 준비되어진 시료를 분석하기 위하여 다양한 장비를 이용하여 분석을 시행하였다. 표면을 관찰하기 위한 전계방사형 주사전자현미경(FEI Quanta 3D DualBeam), 화학적 성분을 분석하기 위한 공초점 형식의 라만분광 분석(LabRam 300, JY-Horiba), 그리고 미세입자의 단면을 분석하여 구조 및 성분을 규명하기 위한 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-ARM200F) 및 EDS분석을 시행하였다.

우선 변색된 Ag grid와 변색되지 않은 Ag grid의 표면을 관찰 비교하기 위하여 유리/EVA를 제거한 파괴시료를 이용하여 FE-SEM 분석을 시행하였다. 그 후, Ag grid 위 미세입자들의 성분을 알아보기 위한 라만분광분석을 진행하였는데, 이 라만분광분석은 측정하고자 하는 부분의 초점면을 조절할 수 있으므로, 원하는 지점에서의 분석이 가능하며, 비파괴, 비접촉 분석을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 태양전지 모듈의 EVA 봉지재는 가교체이며, 셀이나 백시트에 강하게 접착하고 있으므로 파괴 분석이 어려운 분석 대상물이다. 그러기에 라만분광분석을 비롯한 비파괴 분석은 실리콘 태양전지 모듈에서 매우 유용한 분석법이다. 분석하고자 하는 시료위치를 광학현미경(BX41, Olympus)으로 관찰한 후, 동일한 위치에서의 라만 산란을 광학현미경을 통해 얻을 수 있다. 조금 더 세부적으로 설명하자면, 레이저 광원이 광학현미경의 대물렌즈(N.A. 0.25, Olympus)를 통해 수렴되어 측정하고자 하는 시료위에 초점이 입사되고, 이 시료의 국부적인 영역으로부터의 산란광은 다시 대물렌즈를 거쳐 핀홀 구경을 통과하여 최종적인 라만 스펙트럼을 얻게 된다 (Fig. 3).

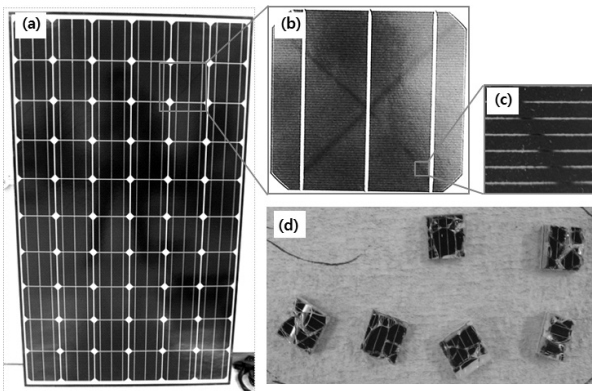


Fig. 1. 태양전지 모듈의 snail trail (a),(b), Ag grid의 갈변현상 (c), 워터젯 방식을 이용하여 절단된 시료들 (d)

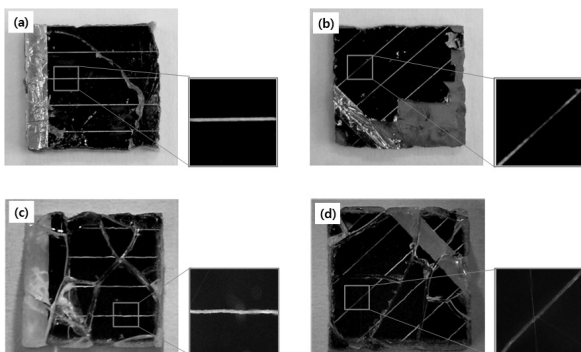


Fig. 2. 변색되지 않은(a), 변색된(b) 파괴시료, 변색되지 않은 (c), 변색된 (d) 비파괴시료

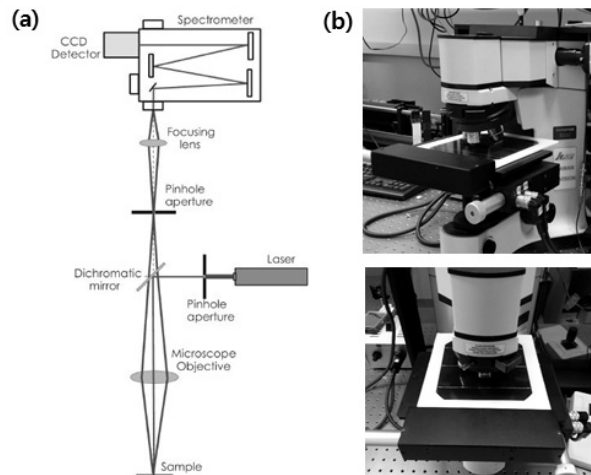


Fig. 3. 공초점 라만분광분석의 원리(a), 제작한 미니 모듈의 라만분광분석 측정 (b)

라만분광분석을 시행한 후, 그 결과를 확실히 뒷받침 할 수 있도록 TEM 분석을 이용해 미세입자의 구조와 성분분석을 시행하였다. 포커스 이온 빔인 FIB (FEI, Quanta 3D DualBeam)를 이용하여 시료의 단면을 깎은 후, TEM 분석을 통하여 미세입자의 격자구조를 살펴보고, 이어 EDS (200 kV) 분석으로 snail trail 현상의 원인인 미세입자의 화학적 성분도 확인하였다.

## 2.2 Snail trail 현상의 재현 실험

Snail trail 현상의 원인인 생성 메커니즘을 분석하고, 그 현상의 재현을 위해 미니 모듈을 제작하였다. 실제 필드에서 사용되는 모듈처럼 여러 개의 실리콘 셀을 배치하는 방법과는 다르게, 하나의 단결정 실리콘 셀과 EVA 봉지체를 150°C에서 12분간 접합시킨 뒤, 셀의 전면부는 유리, 후면부는 backsheet 을 이용하여 모듈을 완성한 뒤, 밀봉재를 이용하여 가장자리부분을 밀봉하였다. 이렇게 만들어진 미니 모듈의 실리콘 셀 부분에 임의로 크랙을 만들었고, EL 측정을 통하여 크랙의 패턴을 분석하였다.

보다 빠른 snail trail 현상의 재현을 위하여 실제 외부 기온과 습도에 비해 극단적인 환경에서의 실험 설계를 하였다. 전원공급장치를 이용하여 미니모듈에 8A의 전류가 흐를 수 있도록 장치하고, 두 가지 조건의 챔버에서 두고 실험을 진행하였다. 첫 번째는 고온과 고습의 조건하에서 관찰을 보기 위한 Damp heat 실험(85°C 85% RH, IEC 61215)이며, 두 번째는 온도가 오르내림에 따른 모듈의 변화를 관찰하기 위한 Thermal cycle (-40 ↔ 65°C, IEC 61215) 조건이었다(Fig. 4(a)).

그리고, 실제 필드에 설치하였을 때의 환경조건과 같게 옥외에 모듈을 설치하여 변화를 살펴보았다. 옥외설치 모듈에는 0.05Ω의 시멘트저항을 연결하여 모듈 내에서 전류가 흐를 수

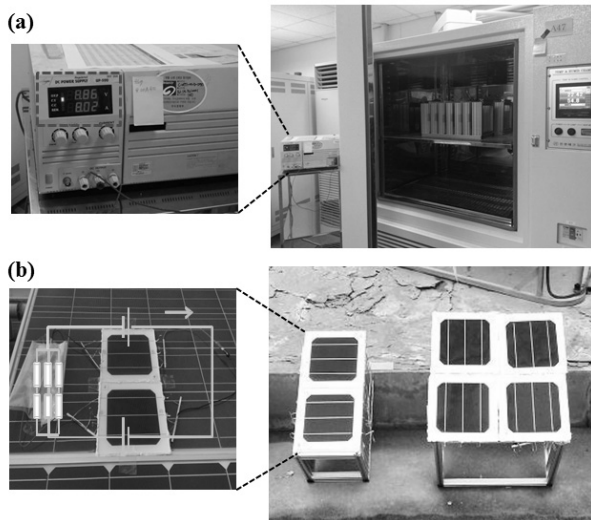


Fig. 4. snail trail 재현을 위한 실험, Damp heat 과 Thermal cycle 챔버(a) 옥외 설치된 모듈 (b)

있도록 장치 한 후 모듈의 변화를 관찰하였다(Fig. 4 (b)).

또한,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 의 생성이 확인 된 모듈에 임의로 아세트산 증기를 넣어줌으로써  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 와 아세트산의 반응에 의한  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 의 생성을 관찰하는 실험도 진행하였다. 아세트산 증기는 아세트산 용액을 90°C에서 가열 하여 발생시켰고, 모듈 후면부의 backsheet 부분에 스크래치를 내어 증기가 모듈 안으로 잘 스며 들 수 있도록 하였다. 이는 EVA의 오랜시간 열화에 의해 생성되는 아세트산을 임의로 넣어주어 snail trail 생성시간을 단축시켜 재현하기 위함이었다.

## 3. 결 과

### 3.1 Snail trail 현상의 원인 규명

Fig. 2에서 보이는 것처럼 유리나 EVA를 제거한 파괴시료와, 제거하지 않은 비파괴시료 모두에서 snail trail이 발생한 부분의 Ag grid 변색을 육안으로도 확실히 구분 할 수 있었다.

변색된 Ag grid의 관찰을 위해 SEM 분석을 시행하였다. 분석 결과, Fig. 5에서 보이는 것처럼 변색되지 않은 부분의 Ag grid에 비해 갈색으로 변색 된 부분의 Ag grid 위에서 나노 크기의 미세입자가 많이 발견되었다<sup>4)</sup>.

이 미세입자의 화학적 성분을 분석하기 위하여 라만분광분석을 시도하였다. Fig. 6의 라만 분석 결과를 살펴보면, 변색된 Ag grid와 변색되지 않은 Ag grid 위 물질들의 뚜렷한 성분차이를 알 수 있었다. 변색되지 않은 Ag grid에서는 어떠한 성분도 검출되지 않은 반면, 변색 된 Ag grid에서는 카보네이트 이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )에 해당하는 피크가 확실히 나타났다. 강한 신축진동 피크인  $\nu_1$  (C-O symmetric stretching)  $1053\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  (C-O asymmetric stretching)  $1438\text{ cm}^{-1}$ , 그리고 카보네이트 이온의  $\nu_4$  ( $\text{CO}_3$  in-plane deformation)  $708\text{ cm}^{-1}$  피크들이 변색된 Ag grid에서 검출된 대표적인 값이다<sup>4,13,14)</sup>. 또한, 430, 578 그리고  $926\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 Ag-O 결합의 신축진동을 나타내며<sup>15)</sup>,  $933\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크(C-CH<sub>3</sub> Symmetric in-plane bending)는  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  화합물의 존재 가능성을 뒷받침한다. 라만분석의 결과로부터, 변색된 Ag grid 위의 물질은  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  라는 것을 알 수 있었다.

이러한 라만 분석을, 이번에는 유리나 EVA를 제거하지 않은

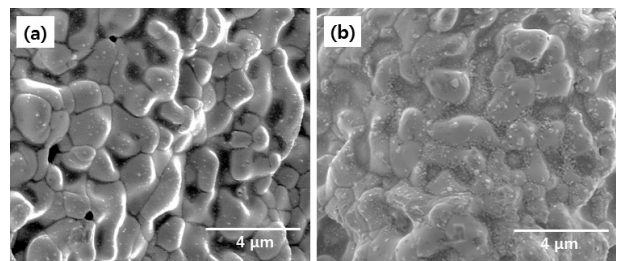
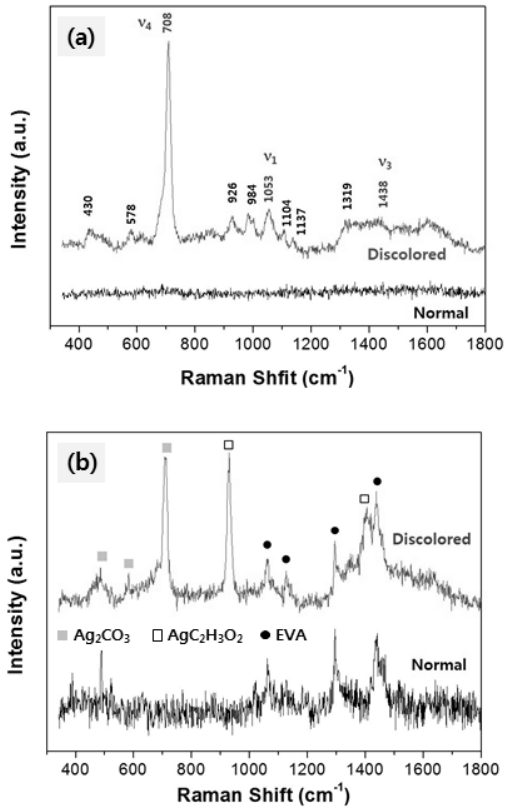


Fig. 5. SEM 사진, 변색되지 않은 Ag grid(a), 변색 된 Ag grid (b)

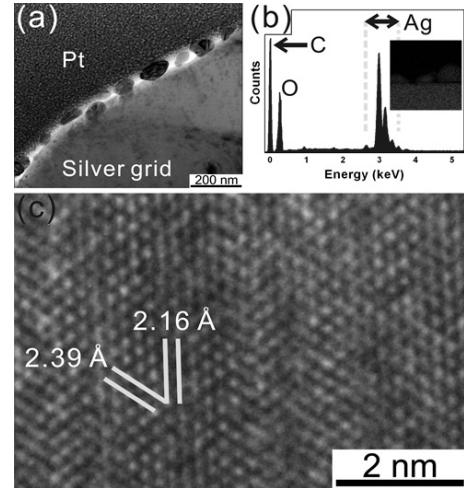


**Fig. 6.** 라만 분광분석 스펙트럼, 파괴시료 분석(a), 비파괴시료 분석(b)

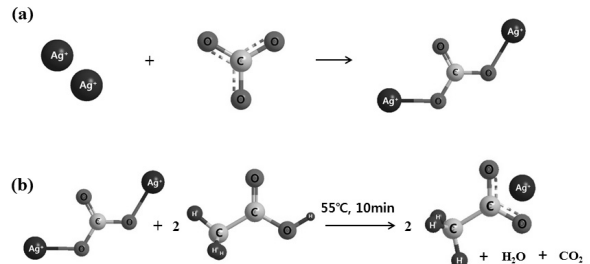
비파괴 시료에 적용 해 보았다(Fig. 6 (b)). 그 결과 비파괴 시료에서도 변색되지 않은 Ag grid 분석에서는 어떠한 물질도 발견되지 않았고, 변색된 Ag grid에서는 봉지재로 사용된 EVA와 함께  $Ag_2CO_3$ ,  $AgC_2H_3O_2$  물질에 해당하는 피크를 확인 할 수 있었고, 이로써  $Ag_2CO_3$ ,  $AgC_2H_3O_2$  두 물질 모두 snail trail 현상의 주된 물질인 것을 알 수 있었다.

라만분석을 토대로 얻은 결론을 확실히 하기 위하여 TEM 시료를 제작하여 분석하였다. Fig. 7(a)는 시료의 단면을 TEM 분석한 이미지이며, Ag grid와 백금코팅사이에 50 ~ 135 nm 크기의 입자를 확인할 수 있었다. 이 입자의 성분원소를 확인하기 위하여 EDS 분석을 시행하였고, Fig. 7(b)를 통해 확인한 결과  $Ag_2CO_3$ 를 이루는 실버, 탄소, 산소 원소가 이 미세입자에 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 하지만,  $AgC_2H_3O_2$ 에 포함되어 있는 수소는 검출이 되지 않았는데, 이는 수소를 비롯한 매우 가벼운 원소들은 EDS로 검출이 어렵기 때문이다. 이어서 좀 더 정확한 분석을 위해 고분해능 TEM (HR-TEM) 측정을 하였고(Fig. 7(c)), 측정된 격자의 면간거리와 면간각도 값(2.16과 2.39 Å)을 토대로 분석한 결과 입자의 성분은  $Ag_2CO_3$ 라는 것을 알 수 있었다<sup>16)</sup>.

결론적으로, TEM EDS분석과 HR-TEM 분석 결과 변색된 Ag grid 위에는  $Ag_2CO_3$ 가 존재한다는 것은 입증이 되었으나, 라만분석에서 검출된  $AgC_2H_3O_2$ 는 확인되지 못했다. 하지만



**Fig. 7.** TEM 분석, FIB 이용한 단면 구조 확인 (a) EDS를 이용한 미세입자의 성분분석 (b), HR-TEM을 통해 본 미세입자의 격자구조 (c)



**Fig. 8.**  $Ag_2CO_3$  (a),  $AgC_2H_3O_2$  (b)의 생성 반응

TEM분석이 수많은 입자들 중에 한 입자에 초점을 맞추어 분석하는 작업인 것을 감안한다면,  $AgC_2H_3O_2$ 가 존재하더라도 검출이 되지 않았을 가능성도 있었을 것이라 예측된다.

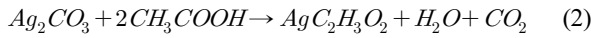
### 3.2 Snail trail의 생성 메커니즘

변색된 Ag grid의 라만 분석 결과,  $Ag_2CO_3$ 와  $AgC_2H_3O_2$  두 물질이 snail trail 현상의 주된 원인 물질임을 알 수 있었다. Fig. 8에  $Ag_2CO_3$ ,  $AgC_2H_3O_2$  두 물질의 생성 메커니즘을 나타내었다.

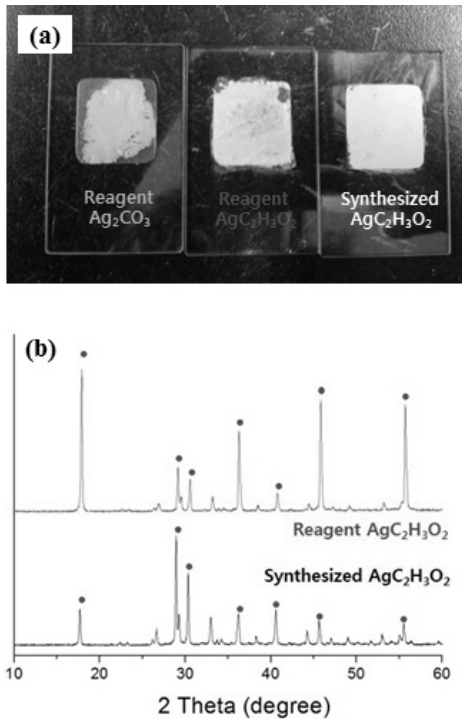
우선,  $Ag_2CO_3$ 의 생성과정을 살펴보면 모듈 내의 Ag grid에 전류가 흐르고 그 주위에 수분이 존재하게 되면 Ag grid 상태의 Ag가 이온화되어 Ag이온이 만들어진다. 그리고 이산화탄소와 수분이 만나 만들어진 탄산이온( $CO_3^{2-}$ )이 이 실버이온과 반응하여  $Ag_2CO_3$ 가 생성되게 된다(1)<sup>4,17)</sup>.



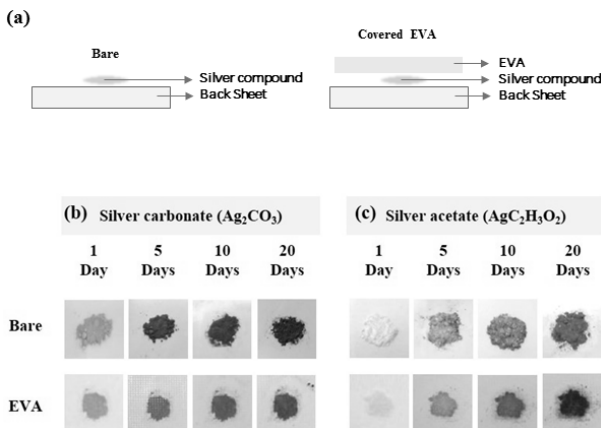
이렇게 만들어진  $Ag_2CO_3$ 는 EVA의 열화에 의한 부산물인 아세트산과 반응하여 아래의 반응식대로  $AgC_2H_3O_2$ 가 생성될 것이다(2)<sup>18-21)</sup>.



이러한 반응을 직접 검증해보기 위하여, 55°C 온도의 아세트산용액과  $Ag_2CO_3$  시약을 10분간 반응시켜 얻은 물질을 충분히 건조한 뒤 XRD 분석을 하였다. Fig. 9에서처럼 합성된 물질과 기존의  $AgC_2H_3O_2$  시약의 XRD 피크를 비교해 본 결과, 합성된 물질이  $AgC_2H_3O_2$  인 것을 확인 할 수 있었다. 실험 조건인 55°C 는 실제 모듈이 필드에서 적용 되었을 때의 가능한 온도 조건이며, 실험을 통해서 이 연구에서 세운 가설이 가능하다는 것을 입증 할 수 있었다.



**Fig. 9.**  $Ag_2CO_3$  시약,  $AgC_2H_3O_2$  시약, 합성 된  $AgC_2H_3O_2$ , 세 물질의 색 비교 (a)  $AgC_2H_3O_2$ 시약과 합성된  $AgC_2H_3O_2$ 의 XRD스펙트럼(b)



**Fig. 10.** EVA와  $Ag_2CO_3$ ,  $AgC_2H_3O_2$ 의 열화 반응 실험 제작 시료의 단면 구조 (a), 시간에 따른 물질의 색 변화 (b)

Snail trail이 발생된 모듈분석을 통해서  $Ag_2CO_3$ 와  $AgC_2H_3O_2$ 가 snail trail 현상의 원인임을 확인하고, 또한 생성 메커니즘도 규명을 하였지만, 실제로 snail trail의 Ag grid를 살펴보면 그 색이 갈색임에 반해 원인으로 규명된 두 물질은 밝은 색을 띤다 (Fig. 9(a)). 그렇다면 생성된  $Ag_2CO_3$ 와  $AgC_2H_3O_2$ 가 어떠한 과정에 의해 변색현상이 일어난다는 것을 가정하고, 실제 모듈에서 Ag grid가 봉지재인 EVA와 접촉해 있는 것을 감안해서  $Ag_2CO_3$ 와  $AgC_2H_3O_2$  위에 EVA를 덮고 열을 가해주며 그 변화를 관찰하였다(Fig. 10).

그 결과,  $AgC_2H_3O_2$  위에 EVA를 덮어 둔 물질이 snail trail 현상의 색과 동일한 갈색으로 변하는 것을 육안으로 관찰 할 수 있었다.

본 현상에 대한 세부적인 분석결과와 이를 바탕으로 미니 모듈에서의 snail trail 현상의 재현이 확인되었으며, 해당 연구 내용은 타저널에 투고되어 심사 중이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지 모듈에서 발생되어지는 snail trail 현상에 관해 관찰과 분석을 통하여 snail trail 현상의 생성 메커니즘을 규명하였다.

Snail trail 현상 관찰에서 가장 용이한 분석법은 비파괴, 비접촉 분석의 하나인 라만분광분석법이었다. 공초점 형식을 사용하여 원하는 부분만을 선택적으로 분석 할 수 있는 이 분석법을 이용하여 변색된 Ag grid위의 snail trail을 유발하는 물질이  $AgC_2H_3O_2$ 임을 알 수 있었고, 이 물질은 EVA의 열화에 의해 생성되는 아세트산과  $Ag_2CO_3$ 가 반응하여 생성된 후 모듈의 열화에 의해 물질의 색이 변화하면서 최종적인 snail trail현상의 원인인 갈색물질이 된다는 것을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 2013년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP) 과제의 일환으로 수행되었습니다(No. 2013 3030011150).

#### References

1. M. W. S. Richter, S. Swatek, C. Hagendorf, "Understanding the snail trail effect in silicon solar modules on microstructural scale", 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, EU PVSEC, Frankfurt, Germany, pp. 3439-3441, 2012.
2. I. Rutschmann, "Unlocking the secret of snail tracks", Photon

- International, PHOTON Publishing GmbH, Germany, pp. 76-79, 2012.
3. M. D. M. Ines Rutschmann, "Define all findings", Photon International, PHOTON Publishing GmbH, Germany, pp. 82-89, 2012.
  4. A. H. Peng Peng, Wenda Zheng, Peter Su, David He, Ken Oakes, Albert Fu, Ruijing Han, Swee Lim Lee, Jing Tang, Y. Norman Zhou, "Microscopy study of snail trail phenomenon on photovoltaic modules", RSC Advances, 2, pp. 11359-11365, 2012.
  5. S. L. L. Alan Xu, Ruijing Han, "Identifying the cause of the growing phenomenon of discoloration and crisscrossing narrow dark lines on solar module surfaces", Today's Energy Solutions, GIE Media Inc., USA, 2012.
  6. S. R. Sylke Meyer, Sebastian Timmel, Marcus Gläser, Martina Werner, Sina Swatek, Christian Hagendorf, "Snail trails : Root cause analysis and test procedures", Energy Procedia, 38, pp. 498-505, 2013.
  7. W. J. Gambogi, E. F. McCord, H. D. Rosenfeld, R. H. Senigo, S. Peacock and K. M. Stika, "Failure analysis methods applied to PV module reliability", Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems, ed. J. H. W. Neelkanth G. Dhere, Dan T. Ton, Long Term PV module reliability by SPIE, San Diego, CA, USA, 2009.
  8. L. L. Kazmerski, "Photovoltaics characterization : A survey of diagnostic measurements", Journal of Materials Research, 13, pp. 2684-2708, 1998.
  9. H. Li, R. Kikuchi, M. Kumagai, T. Amano, H. Tang, J.-M. Lin, K. Fujiwar and N. Ogawa, "Nondestructive estimation of strength deterioration in photovoltaic backsheets using a portable near infrared spectrometer", Solar Energy Materials and Solar Cells, 101, pp. 166-169, 2012.
  10. C. Peike, T. Kaltenbach, K.-A. Weiß and M. Koehl, "Non-destructive degradation analysis of encapsulants in PV modules by Raman spectroscopy", Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, pp. 1686- 1693, 2011.
  11. I. Martina, R. Wiesinger and M. Schreiner, "Micro-Raman investigations of early stage silver corrosion products occurring in sulfur containing atmospheres", Journal of Raman Spectroscopy, 2013, In press.
  12. S. Graham, S. P. Kearney, L. M. Phinney and J. R. Serrano, "Simultaneous mapping of temperature and stress in micro-devices using micro-Raman spectroscopy", Review of scientific instruments, 78, pp. 061301- 061309, 2007.
  13. D. E. J. U. Wehrmeister, A. L. Soldati, N. Loges, T. Häger, W. Hofmeister, "Amorphous, nanocrystalline and crystalline calcium carbonates in biological materials", Journal of Raman Spectroscopy, 42, pp. 926-935, 2011.
  14. M. B. A. M. M. Tlili, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, P. Rousseau, "Characterization of CaCO<sub>3</sub> hydrates by micro-Raman spectroscopy", Journal of Raman Spectroscopy, 33, pp. 10-16, 2001.
  15. R. W. I. Martina, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, "Micro-Raman characterization of silver corrosion product : Instrumental set up and reference database", e-Preservation Science, 9, pp. 1-8, 2012.
  16. J. C. G. R. Masse, A. Durif, "Structure du carbonate d'argent", Acta Crystallographica Section B, 35, pp. 1428-1429, 1979.
  17. S. W. L. Rosa María Felix-Navarro, Arturo Zizumbo-López, Sergio Pérez-Sicairos, Edgar Alonso Reynoso-Soto, José Heriberto Espinoza-Gómez, "1,4-Dioxane degradation using persulfate ion and Ag( I ) ion", J. Mex. Chem. Soc., 57, pp. 127-132, 2013.
  18. D. D. J. Marius C. Costache, Charles A. Wilkie, "Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites", Polymer, 46, pp. 6947-6958, 2005.
  19. E. F. Sandrine Morlat-Therias, Jean-Luc Gardette, Sophie Peeterbroeck, Michael Alexandre, Philippe Dubois, "Polymer/ carbon nanotube nanocomposites : Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation", Polymer Degradation and Stability, 92, pp. 1873-1882, 2007.
  20. G. J. J. Micwehhael D. Kempe, Kent M. Terwilliger, Tom J. McMahon, Cheryl E. Kennedy, Theodore T. Borek, "Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic device", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, pp. 315-329, 2007.
  21. M. E. Peter Klemchuk, Gary Lavigne, William Halley, James Susan Agro, "Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules", Polymer Degradation and Stability, 55, pp. 347-365, 1997.