

Facultad de Ciencias



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Caracterización de tensión residual en células solares Ribbon mediante espectroscopia RAMAN

Alberto Tejero Rioseras

Julio 2013



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Caracterización de tensión residual en células solares Ribbon mediante espectroscopia RAMAN

realizado por

Alberto Tejero Rioseras

bajo la dirección de

Tutor principal cotutor:

Dra. Pilar Íñiguez de la Torre Bayo

Dr. Juan Ignacio Jiménez López

en el

GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES Y NANOESTRUCTIRAS PARA LA OPTOELECTRÓNICA

del

DPTO. FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

junto al

DPTO. FÍSICA TEÓRICA, ATÓMICA Y ÓPTICA

en la

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

para la obtención del título

MÁSTER DE INSTRUMANTACIÓN EN FÍSICA

JULIO, 2013

Los profesores Pilar Íñiguez de la Torre Bayo del Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica de la Universidad de Valladolid y Juan Ignacio Jiménez López del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid,

CERTIFICAN: que D. Alberto Tejero Rioseras ha realizado el trabajo titulado: "Caracterización de tensión residual en células solares Ribbon mediante espectroscopia RAMAN" en el Grupo de Materiales Semiconductores y Nanoestructuras para la Optoelectrónica de la Universidad de Valladolid, para la asignatura "Trabajo Fin de Máster" del "Máster de Instrumentación en Física" de la Universidad de Valladolid.

Valladolid, a 16 de Julio de 2013

Inan Janeing

Fdo:. Juan Ignacio Jiménez López

Fdo:. Pilar Íñiguez de la Torre Bayo

The development of affordable, inexhaustible and clean solar energy technologies will have huge longer-term benefits. It will increase countries' energy security through reliance on an indigenous, inexhaustible and mostly import-independent resource, enhance sustainability, reduce pollution, lower the costs of mitigating climate change, and keep fossil fuel prices lower than otherwise. These advantages are global. Hence the additional costs of the incentives for early deployment should be considered learning investments; they must be wisely spent and need to be widely shared.

"Solar Energy Perspectives: Executive Summary"

Agencia Internacional de la Energía, 2011

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la directora de este Trabajo Fin de Máster Pilar Íñiguez de la Torre, por haber confiado en mí para la realización de este proyecto de investigación con un talante abierto y generoso, guiándome sin ser directivo, así como por sus recomendaciones, críticas y sugerencias.

Deseo agradecer profundamente al director del grupo de investigación Juan Jiménez la oportunidad que me brindó de colaborar en este proyecto por su orientación y asistencia aportando valiosas observaciones en la interpretación de los resultados y superación de obstáculos.

Agradecer también al resto del grupo de investigación de semiconductores por ayudarme siempre que lo he necesitado con total entrega y dedicación, con especial atención a los que se han tenido que marchar del país para continuar con sus investigaciones en estos momentos difíciles de crisis económica. A todos ellos por transmitirme su pasión por la investigación sin el cual la realización de este Trabajo Fin de Máster no hubiese sido posible.

La realización del presente Máster ha requerido de sacrificios, de perseverancia y de un gran esfuerzo a lo largo de todo este último año. Quiero dar las gracias a mis padres por su paciencia, comprensión y por su apoyo incondicional. Les estoy enormemente agradecido por creer siempre en mí y por enseñarme todo lo que hoy soy como persona.

Resumen

La generación de energía mediante paneles solares se considera un factor clave para superar el

agotamiento de las reservas de energía en el futuro. Esto se refleja en un incremento tanto en

la producción fotovoltaica como en la demanda. Los objetivos principales en la investigación y

desarrollo de dispositivos fotovoltaicos son aumentar la eficiencia de conversión de los paneles

solares, o bien mejorar el proceso de producción. Para alcanzar estos objetivos es necesario un

conocimiento detallado de la micro y macro estructura de las células solares, además de las

propiedades químicas.

Una herramienta valiosa para estas investigaciones consiste en las imágenes Raman, ya que no

solo revela información óptica, sino también información relativa a la composición química,

cristalinidad y tensiones del material. El siguiente estudio describe la aplicación de imágenes

Raman para el análisis de tensión residual utilizando un equipo de microscopía Raman HORIBA,

las tensiones residuales son cruciales para la fractura de las células durante su procesado, lo

que hace que disminuya el rendimiento de fabricación; por ello el análisis de las tensiones

residuales es crucial para optimizar el riesgo de fractura durante el proceso de fabricación.

Además las tensiones juegan un papel relevante en la distribución de impurezas, las cuales son

actores relevantes en la limitación de la longitud de difusión de los portadores minoritarios, y

por consiguiente actúan sobre el rendimiento de las células fotovoltaicas.

Palabras clave: Solar, silicio, Ribbon, espectroscopia, Raman, caracterización, tensión, MPa.

Índice general

Introducción	5
Motivación	5
Situación actual del sector fotovoltaico	6
Células solares Ribbon	7
Fundamentos teóricos	9
Efectos de interacción entre la luz y la materia	9
Dispersión de la luz. Efecto Rayleigh y efecto Raman	9
Absorción de radiación infrarroja	10
Fluorescencia	10
Medidas Raman de tensión	11
Equipo de medida	13
Láser de excitación y zoom	13
Filtros y espejos	15
Red de difracción	15
Mesa posicionadora	17
Metodología	19
Calibración del equipo	19
Tratamiento de datos	20
Mapas de tensión residual	23
Resultados	27
Muestra 01 – Zona A	27
Muestra 01 – Zona B	29
Muestra 02	31
Muestra 03	32
Conclusiones	33
Referencias hiblingráficas	25

Índice de figuras, tablas y ecuaciones

FIGURAS

Figura 1 – Evolución del precio del barril Brent de petróleo5
Figura 2 – a) Evolución de las renovables en España. b)c) Contribución de cada energía a
sistema eléctrico español6
Figura 3 — Evolución de los rendimientos conseguidos según el tipo de tecnología utilizada er
células solares
Figura 4 – Diagrama del proceso de fabricación de células solares Ribbon con tecnología RST 8
Figura 5 — Representación en diagrama de bandas (Izq.) y espectral de las dispersiones Ramar
y Rayleigh (der.)10
Figura 6 - Diagrama de bandas de la fluorescencia10
Figura 7 – Desplazamiento del pico Raman de Silicio a la derecha o izquierda para tensiones de
tracción y compresión respectivamente12
Figura 8 – Representación simbólica de las partes del equipo de medida micro-Raman 13
Figura 9 – Rango espectral y resolución de redes de difracción de 600gr/mm y de 1200 gr/mm
Figura 10 – Curva de índice de refacción VS longitud de onda de varios materiales 15
Figura 11 – Desplazamiento del pico de la lámpara de Neón y del pico Raman del Silicio cor
respecto a su posición original debido a calentamiento de la red de difracción en función de
tiempo16
Figura 12 — Estabilización del desplazamiento del pico de la lámpara de Neón y del pico Ramar
del Silicio con respecto a su posición original una vez alcanzado el equilibrio térmico en la rec
de difracción17
Figura 13 – Espectro Raman de calibración 01 ajustado21
Figura 14 - Espectro Raman de calibración 02 ajustado22
Figura 15 — Mapa de desplazamiento del pico de la lámpara de Neón (Izq.) y del pico Ramar
del Silicio (Der.) con respecto a sus posiciones teóricas de 433,10 Rcm ⁻¹ y 520,70 Rcm ⁻¹
respectivamente
Figura 16 – Mapa de desplazamiento del pico Raman del Silicio corregido con respecto a su
posición teórica24

Figura 17 – Mapas de tensión residual a las que se han aplicado distintos filtros gaussiano)S
para disminuir el ruido	5
Figura 18 – Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Izq.). Mapa d	e
tensiones residuales de la muestra antes (Centro) y después (Der.) del recocido2	7
Figura 19 – Perfil del mapa de tensión residual de la Figura 18 para X = - 20 μm antes y despué	S
del recocido	8
Figura 20 – Histogramas de tensión residual de la Figura 18	9
Figura 21 - Mapa de amplitud del pico Raman de Silicio (Izq.). Mapa de tensiones residuales d	e
la muestra antes (Centro) y después (Der.) del recocido	9
Figura 22 - Perfil del mapa de tensión residual de la Figura 21 para X = 20 μm antes y despué	S
del recocido	0
Figura 23 - Histogramas de tensión residual de la Figura 21	0
Figura 24 - Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Izq.). Mapa de amplitu	d
del pico Raman de Silicio (Centro). Mapa de tensiones residuales (Der.)	1
Figura 25 – Histograma del mapa de tensiones residuales de la Figura 24 3	1
Figura 26 – Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Arriba Izq.). Mapa d	e
amplitud del pico Raman de Silicio (Arriba Der.). Mapa de tensiones residuales (Abajo.) 3	2
TABLAS	
Tabla 1 - Penetración en Silicio de la luz en función de su longitud de onda 1	4
Tabla 2 - Diámetro de la zona iluminada en función de los aumentos y tipo de objetivo utilizad	
(632,8 nm)	4
Tabla 3 – Parámetros de las curvas gaussianas y lorenzanas con que se ha ajustado el espectr	О
de la Figura 13	1
Tabla 4 - Parámetros de las curvas gaussianas y lorenzanas con que se ha ajustado el espectr	o
de la Figura 14	2
ECUACIONES	
Ecuación 1 – Aproximación al cambio en frecuencias producido debido a la tensión mecánica1	1
Ecuación 2 – Autovalores de la Ecuación 1	
Ecuación 3 – Autovalores de la Ecuación 1	

Ecuación 4 – Desplazamiento del modo Raman longitudinal, LO, en retrodifusión sobre una
superficie (100)
Ecuación 5 - Desplazamiento del pico Raman del Silicio en función de la tensión aplicada, en
MPa, en una dirección
Ecuación 6 – Desplazamiento del pico Raman del Silicio en función de la tensión aplicada en
dos direcciones
Ecuación 7 – Conversión a Rcm $^{-1}$ a partir de $\lambda_{incidente}$ (nm) y de λ_{Raman} (nm)

Introducción

La espectroscopia Raman es una herramienta de caracterización óptica no destructiva que suministra información detallada de la estructura de los materiales, tales como la composición química, tensión residual, defectos, tamaño y orientación del cristal. Al combinar esta técnica con un microscopio óptico, se pueden dibujar mapas de intensidad de un determinado pico Raman de una porción de superficie con precisión micrométrica. Por ejemplo, películas delgadas de silicio policristalino están siendo estudiadas como paneles solares de bajo coste, pero los altos valores de tensión residual influyen en su integridad mecánica y eléctrica. La espectroscopia Raman permite dibujar mapas de tensión residual fundamentalmente alrededor de las fronteras de grano, y las dislocaciones, alcanzando valores en el rango de unos cientos de MPa.

En este trabajo se explica en qué consiste el efecto Raman, cual es el equipo de trabajo utilizado y los parámetros que influyen en las medidas, las características de las muestras medidas, la metodología de trabajo, y por último se muestran los resultados obtenidos.

Motivación

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de una sociedad. El concepto de "crisis energética" aparece cuando las fuentes de energía de las que se abastece la sociedad se agotan. Un modelo económico como el actual, cuyo funcionamiento depende de un continuo crecimiento, exige también una demanda igualmente creciente de energía. Puesto que las fuentes de energía fósil y nuclear son finitas, es inevitable que en un determinado momento la demanda no pueda ser abastecida y todo el sistema colapse, salvo que se descubran y desarrollen otros nuevos métodos para obtener energía: éstas serían las energías alternativas.

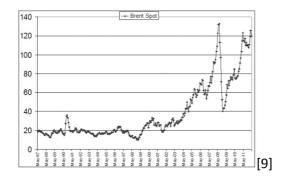


Figura 1 – Evolución del precio del barril Brent de petróleo

En la Figura **1** se muestra gráficamente la evolución del precio del barril Brent de petróleo desde 1987 hasta 2011 en dólares, la sobre-explotación de este recurso hace que cada día sea más difícil de extraer provocando la escalada alcista de su precio.

Además, el abuso de las energías convencionales actuales tales como el petróleo o la combustión de carbón, entre otras consecuencias, acarrea consigo problemas de agravación progresiva de la contaminación, y el aumento de los gases invernadero. Así, la Unión Europea [7] se ha comprometido por la directiva 406/2009/CE a reducir en un 20% sus emisiones de gases de efecto invernadero antes de 2020 con respecto a los niveles de 1990.

La discusión energía alternativa/convencional no es una mera clasificación de las fuentes de energía, sino que representa un cambio de paradigma que necesariamente tendrá que producirse durante este siglo. La energía solar es la más abundante, inagotable y limpia de todas las energías renovables. Se estima que la tierra recibe aproximadamente 1.8×10^{11} MW del sol [10]. Puesto que la tecnología fotovoltaica permite la generación de electricidad directamente a partir de la radiación solar, su mejor aprovechamiento resulta esencial para el futuro. Para ello es necesario continuar investigando en mejorar su eficiencia y reducir costes.

Situación actual del sector fotovoltaico

En los gráficos de la Figura 2 – a) Evolución de las renovables en España. b)c) Contribución de cada energía al sistema eléctrico español se puede observarse como las energías renovables representan hoy en día alrededor del 30 % de la energía eléctrica que se consume en España. Sin embargo la fotovoltaica representa solamente el 4,2% de la instalada.

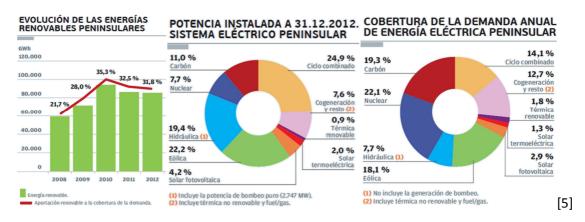


Figura 2 – a) Evolución de las renovables en España. b)c) Contribución de cada energía al sistema eléctrico español

Para aumentar la contribución de la fotovoltaica al sector energético es necesario reducir el coste de producción. Esto se puede conseguir bien aumentando la eficiencia o disminuyendo los costes de fabricación. En la Figura 3 se muestran las eficiencias máximas obtenidas según el tipo de célula y su evolución en el tiempo.

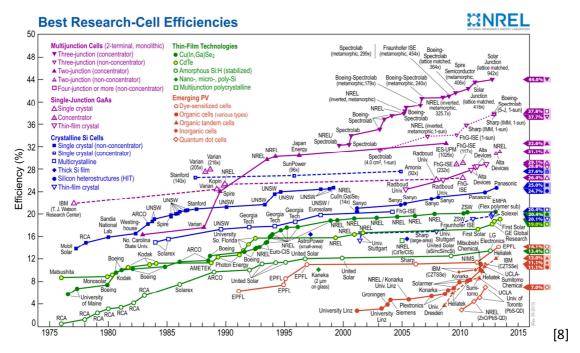


Figura 3 – Evolución de los rendimientos conseguidos según el tipo de tecnología utilizada en células solares

Aproximadamente el 90% de las células solares comercializadas hoy en día están basadas en silicio. En este trabajo se estudian las células Ribbon (en cinta) RST que se agrupan en las thin film de silicio.

Células solares Ribbon

Las muestras analizadas son células solares fotoeléctricas de silicio Ribbon (en cinta) fabricadas con tecnología RST finalizadas o en alguno de sus pasos intermedios.

La tecnología RST utiliza como substrato una cinta flexible de carbono producida para otras aplicaciones. Esta cinta se purifica y se impregna con carbón pirolítico. A continuación se le hace pasar a través de un horno con silicio purificado en estado líquido que se adhiere al substrato de carbono por ambos lados y se tira de la cinta de carbono. Una vez ha solidificado se corta al tamaño adecuado. Entonces se introduce de nuevo en un horno donde el substrato se quema hasta ser eliminado. A continuación se somete a procesos químicos de dopado y atacado por el que se añade algunas impurezas deseables como el fósforo y se eliminan otras indeseables como el cobre, níquel, cobalto, oro, hierro y cromo. Finalmente se hidrogena, se crea una capa anti-reflectante para atrapar mejor la luz y se colocan los contactos.

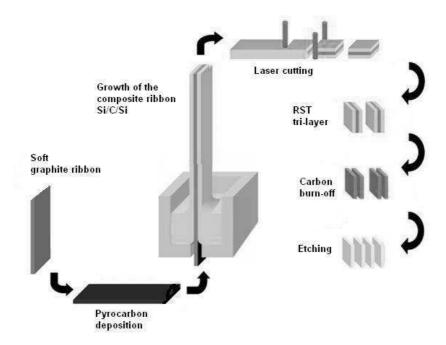


Figura 4 – Diagrama del proceso de fabricación de células solares Ribbon con tecnología RST

En la Figura 4 se muestra en un diagrama los pasos necesarios para fabricar las células solares Ribbon con tecnología RST a partir de una cinta de carbono y silicio fundido.

Las células solares con tecnología RST son ligeramente menos eficientes que las de mc-Si de lingote pero en contrapartida se desperdicia menos energía y material ya que no es necesario cortar las obleas y se consiguen espesores menores.

Fundamentos teóricos

A continuación se explica los tipos de interacción más importantes que se pueden producir entre la luz y la materia. Es importante conocerlas ya que pueden ocurrir simultáneamente al efecto Raman que nos interesa. Por último se desarrolla la base teórica sobre la cual es posible realizar medidas Raman de tensión desde que fuera descrito por Ganesan *et al* [2].

Efectos de interacción entre la luz y la materia

Dispersión de la luz. Efecto Rayleigh y efecto Raman

Alrededor de uno de cada diez mil fotones que atraviesan un material transparente son dispersados elásticamente por el efecto Rayleigh.

En el efecto Rayleigh, un fotón interacciona con una molécula polarizando la nube de electrones y alcanzando un estado virtual de energía. Esto dura apenas un instante (alrededor de 10^{-14} segundos) y después la molécula vuelve a su estado fundamental de energía liberando un fotón en cualquier dirección, con la misma energía que el fotón que incidió con la molécula y por lo tanto con la misma longitud de onda. La probabilidad de que se produzca este efecto es directamente proporcional a λ^{-4} . Este hecho es el que hace que durante el día veamos el cielo azul y el sol amarillo.

Una proporción muy pequeña de la luz que es dispersada, alrededor de un 0.1% o un 0.01%, lo hace de por efecto Raman. La dispersión Raman es diferente en el sentido de que es inelástica, luego el fotón dispersado gana o pierde energía y por lo tanto su longitud de onda es menor o mayor respectivamente.

La dispersión Raman puede ser de dos tipos:

- Dispersión Stokes. Si la molécula es excitada del estado fundamental a uno virtual y al liberar energía llega a un estado vibracional, entonces el fotón liberado tiene menos energía que el incidente y su longitud de onda es mayor.
- Dispersión anti-Stokes Si la molécula al ser excitada parte de un estado vibracional a uno virtual y al liberar energía llega a su estado fundamental, entonces el fotón liberado tiene más energía que el incidente y su longitud de onda es menor. Esta es aún menos frecuente que la Stokes ya que debe partir de un estado vibracional.

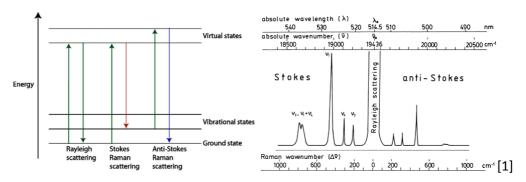


Figura 5 – Representación en diagrama de bandas (Izq.) y espectral de las dispersiones Raman y Rayleigh (der.).

En la Figura **5** se muestra como en la dispersión Rayleigh o elástica ni se gana ni se pierde energía al contrario que en la Raman y además es mucho más intensa.

El cambio de energía entre el fotón incidente y el liberado, y por tanto de su longitud de onda, depende de la energía del estado vibracional. No obstante no todos los estados vibracionales son activos apareciendo en el espectro Raman, para que lo sean se deben cumplir algunas condiciones como producirse un cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a la posición de equilibrio

Absorción de radiación infrarroja

Esta es una técnica muy útil para determinar la composición de sólidos, líquidos y gases. La radiación infrarroja generalmente no tiene suficiente energía para inducir transiciones electrónicas, pero si la energía del fotón coincide con la energía necesaria para alcanzar un estado vibracional esta puede ser absorbida siempre y cuando esta vibración produzca un cambio en el momento dipolar de la molécula.

Fluorescencia.

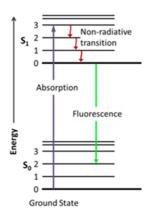


Figura 6 - Diagrama de bandas de la fluorescencia

La fluorescencia es la interacción de una onda electromagnética, como la luz, con la materia. Esta absorbe energía de la onda electromagnética pasando a un estado electrónico excitado y luego vuelve a su estado fundamental. Al volver la sustancia a su estado fundamental puede ocurrir que vuelva en una sola transición, emitiendo con la misma energía que lo excitó ó lo que es más interesante que como se muestra en la Figura 6 sufra una relajación progresiva hacia estados electrónicos intermedios de menor energía y finalmente se libere energía en forma de fotón de longitud de onda mayor que la de excitación.

El efecto de fluorescencia es más lento que el efecto Raman pero generalmente de mayor intensidad por lo que debe evitarse utilizar longitudes de onda cortas que la produzcan para no ocultar la señal Raman.

Medidas Raman de tensión

Para materiales cristalinos la luz dispersada por efecto Raman depende de la polarización y del plano de incidencia de la luz incidente. Por lo que cambiando el ángulo de incidencia es posible determinar las contribuciones de la señal Raman. Si la luz incidente incide perpendicularmente a la muestra, decimos que la dispersión es sobre la cara (001) y es ese caso solo los fotones polarizados en z serán observados.

La tensión mecánica en el material altera la distancia interatómica y por lo tanto desplaza la posición de los estados vibracionales, por lo que la frecuencia de la luz dispersada por efecto Raman varía ligeramente. Una primera aproximación al cambio en frecuencia debido a la tensión mecánica viene dada por Ecuación 1 [2][3]:

$$\begin{vmatrix} p \cdot \varepsilon_{11} + q \cdot (\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \lambda & 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{12} & 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{13} \\ 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{12} & p \cdot \varepsilon_{22} + q \cdot (\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11}) - \lambda & 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{23} \\ 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{13} & 2 \cdot r \cdot \varepsilon_{23} & p \cdot \varepsilon_{33} + q \cdot (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Ecuación 1 – Aproximación al cambio en frecuencias producido debido a la tensión mecánica

Donde p, r y q son constantes del material (también llamados potenciales de deformación) y ϵ_{ij} son las componentes del tensor de deformación. La diferencia de frecuencias con respecto a las frecuencias del material sin tensión pueden ser calculadas de los autovalores:

$$\lambda_j = w_j^2 - w_{j0}^2$$

Ecuación 2 – Autovalores de la Ecuación 1

$$\Delta w_j = w_j - w_{j0} \approx \frac{\lambda_j}{2 \cdot w_{j0}}$$

Ecuación 3 – Autovalores de la Ecuación 1

Si se realizan medidas Raman con una configuración en retrodifusión (back scattering, la luz incidente y reflejada tienen la misma dirección pero diferente sentido) sobre una superficie (100) solo el modo Raman longitudinal óptico, LO, es activo:

$$\Delta w_3 = \frac{1}{2 \cdot w_0} \cdot [p \cdot \varepsilon_{33} + q \cdot (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})]$$

Ecuación 4 – Desplazamiento del modo Raman longitudinal, LO, en retrodifusión sobre una superficie (100)

Si aplicamos la ley de Hooke suponiendo un esfuerzo uniaxial en la dirección (100):

$$\Delta w_3 \text{ (cm}^{-1}) = \frac{1}{2 \cdot w_0} \cdot [p \cdot S_{12} + q \cdot (S_{11} + S_{12})] \cdot \sigma \approx -2 \times 10^{-3} \cdot \sigma \text{ (MPa)}$$

Ecuación 5 - Desplazamiento del pico Raman del Silicio en función de la tensión aplicada, en MPa, en una dirección Donde S_{ij} es la constante elástica de deformación y σ es la tensión.

Si el esfuerzo aplicado es biaxial:

$$\Delta w_3 \text{ (cm}^{-1}) = \frac{1}{w_0} \cdot \left[p \cdot S_{12} + q \cdot (S_{11} + S_{12}) \right] \cdot \left(\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \right) \approx -4 \times 10^{-3} \cdot \sigma \text{ (MPa)}$$

Ecuación 6 – Desplazamiento del pico Raman del Silicio en función de la tensión aplicada en dos direcciones

Se deduce que si se aplica un esfuerzo de compresión se producirá un desplazamiento positivo
de la señal Raman y si se aplica un esfuerzo de tensión el desplazamiento en frecuencia será
negativo.

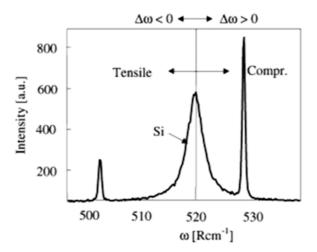


Figura 7 – Desplazamiento del pico Raman de Silicio a la derecha o izquierda para tensiones de tracción y compresión respectivamente

La Figura 7 muestra como el pico Raman de Silicio se desplaza a la derecha para tensiones de tracción y a la izquierda para compresión

Equipo de medida

Las medidas Raman de tensión residual necesitan una gran precisión y exactitud de los resultados. En este capítulo se describen las partes de un equipo para medidas Raman indicando la influencia de cada uno de ellos sobre la medida final Raman y su exactitud.

Un equipo de medidas micro-Raman consta de una fuente coherente de luz, láser, espejos para dirigir la luz, filtros de línea y notch, un microscopio óptico con diferentes objetivos, mesa posicionadora para mover la muestra, red de difracción ó monocromador y cámara CCD refrigerada para una mayor sensibilidad y bajo ruido.

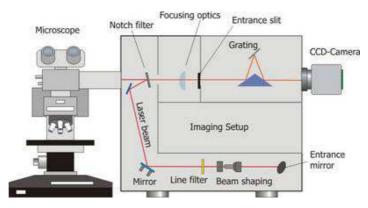


Figura 8 – Representación simbólica de las partes del equipo de medida micro-Raman

La Figura 8 representa esquemáticamente las partes de que consta un equipo de medida micro-Raman como el utilizado y el trayecto que sigue la luz hasta que llega a la cámara CCD.

El equipo que se ha utilizado para realizar las medidas es un HR800UV de la marca HORIBA JOBIN YBON con microscopio óptico BX41 de Olympus y cámara CCD-1024X256-OPEN-3S9 refrigerada con nitrógeno líquido.

El equipo de medida consta de láseres para excitar la muestra de Helio-Neón a 632.81nm, de Nd-Yag a 532nm y de Helio-Cadmio a 325nm; un microscopio con objetivos de x10, x50LWD y x100; un filtro notch para eliminar la luz de excitación, mucho más intensa que la luz dispersada por efecto RAMAN; redes de difracción de 1200gr/mm y 1800gr/mm. La muestra va montada en una mesa motorizada con sistema de autofoco.

Láser de excitación y zoom

La elección del láser influirá en los siguientes parámetros:

• Cantidad de señal recogida. La intensidad de la señal RAMAN es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda: $I_{RAMAN} \propto (1/\lambda)^4$

- Estabilidad. Es importante que durante la sesión de medida el láser suministre una intensidad de luz constante. Para ello es aconsejable esperar al menos media hora antes de empezar a medir.
- Coherencia espacial. Puesto que la frecuencia de la señal Raman depende de la frecuencia de la onda incidente es necesario que sea coherente espacialmente.
- Volumen de la muestra examinado depende del tamaño del spot del láser y de la capacidad de penetración en el material. El diámetro del spot está limitado por el fenómeno de difracción: T=1.22•(λ/NA)=1.22•(632.81 nm/0.9) = 0.86 μm.
- La señal de fluorescencia que frecuentemente oculta la señal RAMAN y que puede aparecer excitando principalmente con longitudes de onda cortas.
- Efectos de resonancia cuando existe una fuerte dependencia de ciertas bandas
 RAMAN con la luz de excitación.
- La resolución espectral de la red de difracción en el rango espectral de la medida.

Laser wavelength (nm)	Penetration depth in Si (nm)
633	3000
514	762
488	569
457	313
325	~10
244	~6

Tabla 1 - Penetración en Silicio de la luz en función de su longitud de onda

Optical characteristics of the main objectives used:

Type of objective	10 X	40X	50 X	50 X	100 X	100 X
		UVB	LWD	MPlan	LWD	MPlan
Half aperture	14,5°	30°	33°.4	48°.6	53°.1	64°.2
max (θm)						
NA=n.sin (θm)	0.25	0.5	0.55	0.75	0.8	0.9
W. D. (mm)	7	0,3	8.1	0.38	3.2	0.21
Spot diameter	3.1	1.52	1.4	1.03	0.96	0.86
(nm) at 632.8 nm						

Tabla 2 - Diámetro de la zona iluminada en función de los aumentos y tipo de objetivo utilizado (632,8 nm)

La Tabla 1 muestra como para una potencia dada la luz penetra más en el Silicio cuanto mayor sea su longitud de onda. La Tabla 2 muestra cual es el diámetro de la zona iluminada con un láser de 632,8 nm en función del tipo y los aumentos del objetivo utilizado. Gracias a la información de la Tabla 1 y la Tabla 2 podemos hacernos una idea del volumen de muestra analizada en cada medida.

Filtros y espejos

Se utiliza una serie de espejos de alta reflectividad para hacer llegar la luz láser a la muestra. Dichos espejos normalmente son ajustables con la ayuda de tres tornillos para el alineamiento del láser. Puesto que se utilizan varios láseres en el caso de que sea necesario alinearlos se realiza de afuera a dentro. De cualquier otra forma al alinear un láser se desalinearían el resto.

Además de los espejos se utilizan una serie de filtros. El filtro de línea se coloca a la entrada y solo deja pasar la longitud de onda del láser. El filtro notch se coloca a la salida y elimina la luz proveniente de la reflexión y de la dispersión Rayleigh. Estos filtros deben ser lo más selectivos posible, especialmente el de salida si se quiere medir frecuencias próximas a la de excitación ya que si no se ocultaría la señal Raman mucho más débil.

Red de difracción

La red de difracción separa la luz incidente en función de su longitud de onda y determina la resolución y el rango espectral.

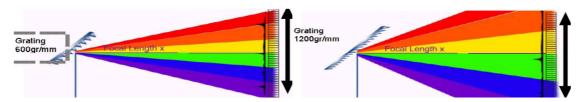


Figura 9 – Rango espectral y resolución de redes de difracción de 600gr/mm y de 1200 gr/mm

La Figura 9 muestra como la red de difracción de 600 gr/mm tiene mayor rango espectral pero menor resolución que la de 1200 gr/mm.

Algunos factores a tener en cuenta sobre la red de difracción son:

 Linealidad. Prácticamente todos los detectores presentan un comportamiento no lineal del índice de difracción con respecto a la longitud de onda como se muestra en la Figura 10. Por ello es necesario utilizar un detector que a la frecuencia de utilización esté lejos de su zona de saturación.

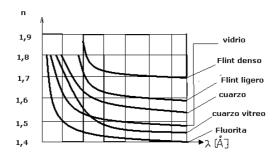


Figura 10 – Curva de índice de refacción VS longitud de onda de varios materiales

• Movimiento de la red de difracción. Es esencial que la red de difracción esté bien sujeta ya que las vibraciones del motor y su propia inercia podrían hacer que se mueva. También es necesario que los movimientos sean exactos. Para corregir el posible desplazamiento de la red de difracción al moverse y la no linealidad se dispone de una muestra y un láser de referencia con el que se calibra el equipo en el punto de trabajo.

Factores ambientales.

Temperatura. Es inevitable que se produzca un cierto calentamiento en la red de difracción que varíe muy ligeramente su índice de refracción [4]. Para corregirla se utiliza una lámpara de Neón muy estable que emite a una frecuencia de 433,10 Rcm⁻¹. En la siguiente gráfica se muestra la desviación en la medida del pico Raman del silicio en una muestra aparentemente sin tensión residual con respecto a 520,70 Rcm⁻¹ y la deviación en la medida del pico de la lámpara de Neón con respecto a su posición de referencia en 433,10 Rcm⁻¹.

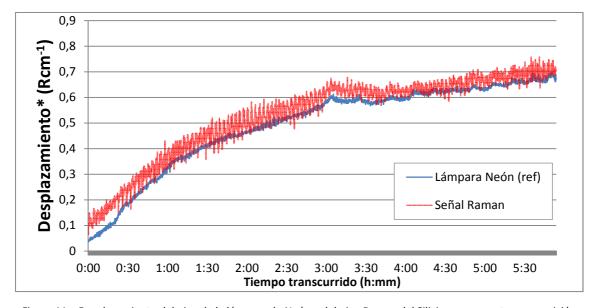


Figura 11 – Desplazamiento del pico de la lámpara de Neón y del pico Raman del Silicio con respecto a su posición original debido a calentamiento de la red de difracción en función del tiempo

La red de difracción se calienta exponencialmente según la ley de calentamiento/enfriamiento de Newton. Dado que sabemos que la lámpara de Neón (azul) emite a una frecuencia prácticamente constante se deduce que el desplazamiento observado en la gráfica es debido al calentamiento.

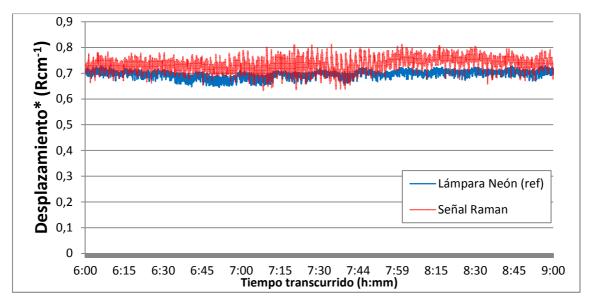


Figura 12 – Estabilización del desplazamiento del pico de la lámpara de Neón y del pico Raman del Silicio con respecto a su posición original una vez alcanzado el equilibrio térmico en la red de difracción

Una vez alcanzado el equilibrio térmico la medida de la posición del pico de la lámpara de Neón (azul) se mantiene prácticamente estable. La variación en la posición del pico Raman del silicio (rojo) con respecto a su posición a las 6 horas es debida a la tensión residual de la muestra.

 Vibraciones. Las vibraciones son una fuente de error si su amplitud es suficientemente grande para afectar a la red o a cualquiera de los componentes ópticos. Para evitarlo el equipo se apoya en una mesa antivibratoria.

Para las medidas Raman de tensión se suele utilizar redes de difracción de más líneas por milímetro para realizar medidas más precisas.

Además para evitar las vibraciones el equipo está montado encima de una mesa anti-vibratoria serie 2000 de Newport.

Mesa posicionadora

Las mesas posicionadoras utilizadas para realizar medidas en las que hace falta realizar movimientos micrométricos utilizan motores piezoeléctricos. Dichos motores utilizan el efecto piezoeléctrico para cambiar de forma y así se genera en varios pasos el movimiento en un tornillo de avance sujeto a la mesa posicionadora. Primero el actuador se ancla al tornillo y se estira produciendo un avance micrométrico de este, entonces se contrae liberando el tornillo y recuperando su forma original. Esta operación se repite sucesivamente hasta que el sensor de posición indica que la mesa se ha movido a la posición deseada.

La mesa posicionadora utilizada es la EK-32 75X50 de Märzhäuser y consta de tres motores piezoeléctricos que realizan movimientos en X, Y y Z.

Metodología

Como a se ha explicado en capítulos anteriores para realizar medidas Raman de tensión residual es necesario conseguir una gran precisión de las medidas. Hay algunos parámetros como el volumen de muestra analizado que dependen del láser y del zoom utilizado o la resolución espectral que dependen del número de líneas por milímetro de la red de difracción y la los pixeles de la CCD. Sin embargo otros parámetros como la estabilidad de los láseres, la no linealidad de la red de difracción, su calentamiento y el de la CCD que no se pueden controlar totalmente. De todos ellos los más importantes son la desviación producida por el calentamiento y la no linealidad de la red de difracción. Como ya se ha explicado para corregir el calentamiento se utiliza una lámpara de Neón que emite luz a una longitud de onda conocida. Para corregir su no linealidad se calibra el equipo en la zona de trabajo antes de comenzar la medida. Por otro lado para aumentar la precisión de los resultados se realiza un tratamiento matemático de los espectros obtenidos ajustando los picos Raman a curvas gaussianas o lorenzanas.

Calibración del equipo

Los espejos que se utilizan para alinear el láser pueden, con el tiempo, cambiar de posición por lo que llegaría menos señal a la muestra. Puesto que la señal Raman es débil, es necesario comprobar que la luz sigue la trayectoria idónea a través del equipo y así la intensidad de luz que llega a la muestra es máxima. En caso contrario es preciso alinear los espejos de fuera a dentro.

La red de difracción se puede mover para obtener la respuesta Raman de una muestra en un rango espectral más amplio y por lo tanto es posible que al empezar a medir no se encuentre en la posición esperada, además esta no es totalmente lineal. El software del equipo de media permite modificar el "Offset" y la constante de proporcionalidad de la red, es decir, ajustar la respuesta de la red a una recta.

Las frecuencias de las señales Raman dependen de la frecuencia de la luz incidente por lo que se suelen representar los resultados en Rcm⁻¹.

$$w(Rcm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda_{incidente}(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_{Raman}(nm)}$$

Ecuación 7 – Conversión a Rcm⁻¹ a partir de $\lambda_{incidente}$ (nm) y de λ_{Raman} (nm).

Para ajustar el Offset se mueve la red de difracción hasta centrarla en la longitud de onda del láser y se centra el pico en 0 cm⁻¹.

Para ajustar la constante de proporcionalidad se mueve la red de difracción hasta la zona de trabajo considerando que el pico del silicio se encuentra en 520.70 Rcm⁻¹ y se enciende la lámpara de Neón. Puesto que el Neón emite a una longitud de onda conocida se modifica el valor de la constante de proporcionalidad hasta que el pico del Neón coincide con su posición teórica en el espectro.

Una vez ajustado los parámetros de la red de difracción se hace una medida utilizando una muestra conocida especial sin tensión residual y se anota el valor en que aparece el pico del silicio que debería ser 520,70 Rcm⁻¹.

Tratamiento de datos

Utilizando una red de difracción de 2400 líneas por milímetro y una cámara CCD con 1024 pixeles obtenemos una resolución espectral de 0,170 Rcm⁻¹ cuando se centra la red en la zona de trabajo. Esta puede ser aumentada mediante el adecuado tratamiento matemático del espectro. Para ello se ajustan los picos Raman y de la lámpara de neón a curvas gaussianas, lorenzanas o una combinación de ellas. También es posible utilizar otro tipo de curvas, por ejemplo asimétricas, si se ajustan mejor a los datos. De esta forma es posible reducir el error cometido simplemente de la observación de los espectros. Además se obtiene de forma más fiable parámetros como la anchura a media altura o la amplitud que son comúnmente asociados con la deformación o la orientación cristalina respectivamente.

El ajuste matemático de los datos experimentales a estas curvas se realiza por mínimos cuadrados. Cuando los picos a ajustar están aislados el ajuste es muy sencillo pudiendo utilizar incluso métodos exactos. Sin embargo cuando los picos a ajustar se superponen, se recomienda utilizar el algoritmo de Levenberg-Mardquardt. Este algoritmo realiza un ajuste por mínimos cuadrados por aproximaciones sucesivas disminuyendo el paso según nos acercamos a la solución. Además es posible imponer condiciones de contorno lo que lo hace idóneo para ajustar automáticamente mapas en que cada punto es un espectro.

A continuación se muestran dos espectros obtenidos durante la calibración con sus respectivos ajustes.

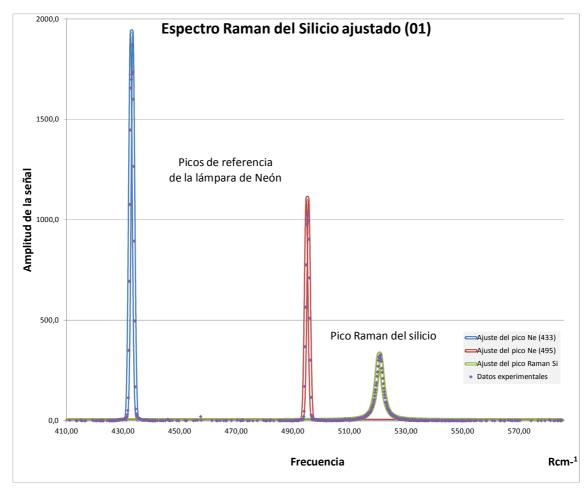


Figura 13 – Espectro Raman de calibración 01 ajustado

			1
Peak nº 1 (Gaussian)	Offset	0,000	Error estandar
	Centro	433,116	0,003
	FWHM	1,480	0,007
	Area	3056,849	13,281
	Amplitud	1939,415	
Peak nº 2 (Gaussian)	Offset	0,000	Error estandar
	Centro	495,249	0,005
	FWHM	1,418	0,013
	Area	1675,516	12,832
	Amplitud	1110,356	
Peak nº 3 (Lorentz)	Offset	0,000	Error estandar
	Centro	520,738	0,028
	FWHM	2,720	0,080
	Area	1419,023	29,476
	Amplitud	332,095	

Tabla 3 – Parámetros de las curvas gaussianas y lorenzanas con que se ha ajustado el espectro de la Figura 13

La Figura 13 muestra un espectro de calibración y como se ajustan las curvas gaussianas y lorenzanas definidas por los parámetros de la Tabla 3, a los datos experimentales Además la Tabla 3 muestra el error estándar cometido al ajustar las curvas a los datos.

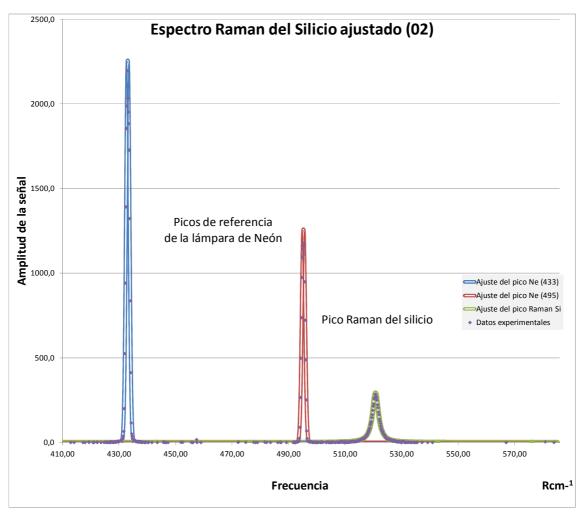


Figura 14 - Espectro Raman de calibración 02 ajustado

	Offset	0,000	Error estandar
Peak nº 1 (Gaussian)			
	Centro	433,060	0,003
	FWHM	1,468	15,747
	Area	3524,354	0,008
	Amplitud	2254,764	
Peak nº 2 (Gaussian)	Offset	0,000	Error estandar
	Centro	495,214	0,006
	FWHM	1,415	15,257
	Area	1892,884	0,013
	Amplitud	1256,729	
Peak nº 3 (Lorentz)	Offset	0,000	Error estandar
	Centro	520,784	0,037
	FWHM	2,571	0,105
	Area	1180,905	34,122
	Amplitud	292,429	

Tabla 4 - Parámetros de las curvas gaussianas y lorenzanas con que se ha ajustado el espectro de la Figura 14

La Figura 14 muestra un espectro de calibración y como se ajustan las curvas gaussianas y lorenzanas definidas por los parámetros de la Tabla 4, a los datos experimentales

Como puede observarse el error estándar relativo al centro de los picos cometido tras el ajuste matemático de los datos es típicamente inferior a 0,04 Rcm⁻¹.

Mapas de tensión residual

A partir de los ajustes de los espectros obtenidos en las medidas Raman en un punto concreto y moviendo la mesa posicionadora en el plano X Y es posible obtener los mapas de tensión residual de una muestra. Como ya se ha explicado anteriormente, es necesario corregir los resultados de la desviación del pico Raman del silicio con los de la lámpara de Neón.

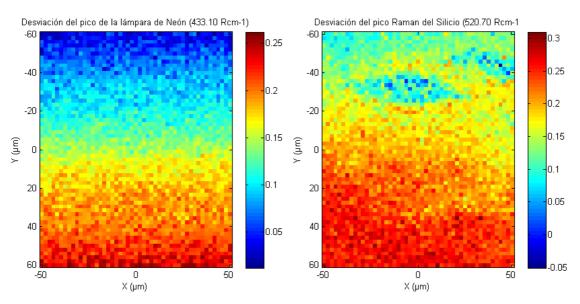


Figura 15 – Mapa de desplazamiento del pico de la lámpara de Neón (Izq.) y del pico Raman del Silicio (Der.) con respecto a sus posiciones teóricas de 433,10 Rcm⁻¹ y 520,70 Rcm⁻¹ respectivamente

En la Figura 15 en la imagen de la izquierda se muestra el mapa de desplazamientos de la posición del pico de la lámpara de Neón con respecto a su posición teórica (433,10 Rcm⁻¹). Puede observarse que según va avanzando la medida este pico se desplaza hacia valores positivos y del mismo modo lo hace el pico Raman del silicio en la imagen de la derecha, esto es debido al calentamiento de la red de difracción.

Por lo tanto se debe restar al mapa del desplazamiento del pico Raman del Silicio el del desplazamiento del pico de la lámpara de Neón. De esta forma obtendremos el mapa de tensión residual de la muestra. A continuación se muestra el resultado:

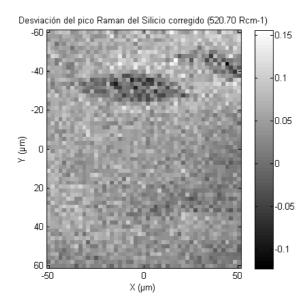


Figura 16 - Mapa de desplazamiento del pico Raman del Silicio corregido con respecto a su posición teórica

En la Figura 16 se puede apreciar que la tensión residual es bastante uniforme en toda la imagen salvo en dos isletas donde se hace negativa. Estas dos zonas se corresponden a granos con diferente orientación cristalina como se confirma en los mapas de amplitud de la señal Raman del silicio obtenidos en el ajuste.

En la imagen anterior está presente un cierto nivel de ruido debido al error cometido durante el ajuste frente al contraste de la imagen. Este efecto indeseable puede ser reducido aplicando una serie de filtros a la imagen. Para no perder información importante durante el filtrado deben establecerse el número mínimo de pixeles adyacentes que definen una misma zona con valores de tensión residual semejantes y como son los bordes de la imagen.

Se conseja usar el filtro gaussiano porque da más importancia a los pixeles centrales lo que reduce la información que se pierde en los bordes. El tamaño del filtro afecta únicamente al tiempo de computación, debiendo ser lo suficientemente grande para contener la mayor parte del área de la función gaussiana utilizada para filtrar la imagen.

A continuación se muestra el resultado de aplicar filtros gaussiano de diferente desviación típica a la Figura 16:

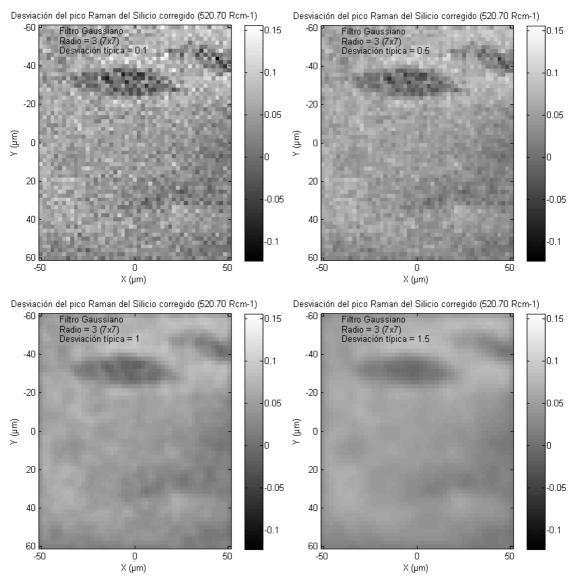


Figura 17 – Mapas de tensión residual a las que se han aplicado distintos filtros gaussianos para disminuir el ruido En la figura Figura 17 se observa como el parámetro de la desviación típica óptimo es de 0,5 ya que el de 0,1 apenas suaviza la imagen mientras que el de 1 y 1,5 la suaviza demasiado.

Es deseable utilizar un paso suficientemente pequeño para que los defectos estén definidos a ambos lados con al menos 4 puntos en X y en Y. De esta forma es posible disminuir el error a la mitad. Cuanto menor sea el paso, mayor es el número de puntos adyacentes que definen una misma zona por lo que el filtro a aplicar puede ser más agresivo. Sin embargo el tiempo de medida de una misma área aumenta cuatro veces al reducir a la mitad el paso por lo que es necesaria una solución de compromiso.

Resultados

A continuación se muestran los resultados de una serie de muestras que presentan diferentes defectos los cuales originan en la muestra tensiones residuales indeseadas. Los principales defectos son:

- Fracturas
- Rugosidades
- Fronteras de granos
- Inclusiones

Con una cámara instalada en el microscopio del equipo micro-Raman se puede realizar una reconstrucción óptica de la superficie en la que se va a medir. Gracias a esta es posible identificar las rugosidades, fracturas e inclusiones. Si se combina con las medidas Raman también se pueden identificar los diferentes granos ya que el pico Raman del silicio varía su intensidad en función de la orientación del cristal. En el caso de las fracturas el espectro Raman revelará la presencia de carbono y en el caso de las inclusiones de la aleación correspondiente.

Muestra 01 - Zona A

A continuación se muestran los resultados de una muestra que en la que se han medido las tensiones residuales antes y después de practicar un recocido de 30 minutos a 450 °C. Se verá tal y como predice la teoría como las tensiones se relajan tras el recocido. Esto se aprecia mejor con los histogramas.

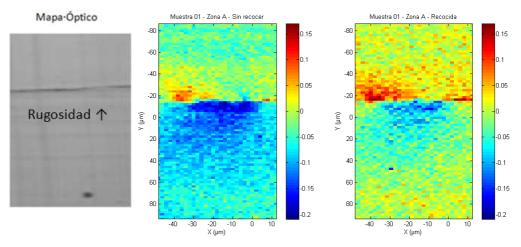


Figura 18 – Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Izq.). Mapa de tensiones residuales de la muestra antes (Centro) y después (Der.) del recocido.

En la Figura 18, la imagen de la izquierda muestra la reconstrucción óptica de la superficie utilizando un objetivo de 10 aumentos en el microscopio. En ella se puede apreciar una línea horizontal que corresponde a una rugosidad relativamente importante. En la imagen central y de la derecha se muestran los mapas de tensión residual antes y después del recocido. En la parte inferior de la rugosidad la tensión es de tracción y en la parte superior es de compresión. Se puede apreciar como después del recocido los azules ya no son tan intensos, lo que indica que las tensiones de tracción se han suavizado.

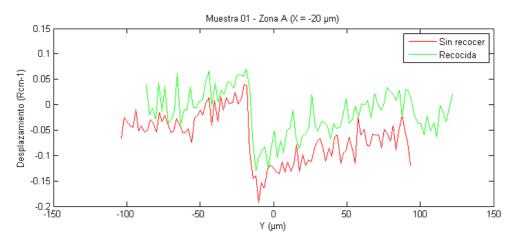


Figura 19 – Perfil del mapa de tensión residual de la Figura 18 para X = - 20 μm antes y después del recocido

En la Figura **19** se observa como a ambos lados de la rugosidad se produce una variación brusca de las tensiones residuales. Además las tensiones después del recocido se han desplazado hacia valores positivos de compresión, por lo que el valor medio de los desplazamientos es más próximo a 0.

Atención: Se ha tratado de identificar lo mejor posible las zonas medidas antes y después del recocido, pero estas medias han sido realizadas en momentos diferentes y es imposible que por ejemplo los perfiles correspondan exactamente a las mismas zonas punto a punto. Esto puede explicar que no disminuya la variación de tensiones a ambos lados de la rugosidad.

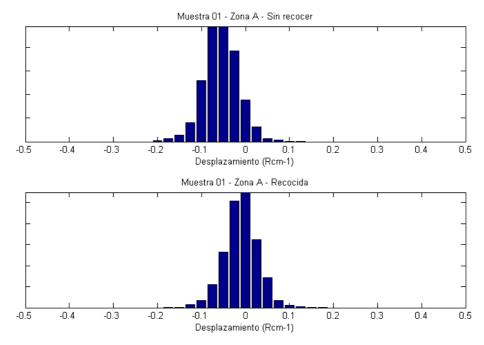


Figura 20 – Histogramas de tensión residual de la Figura 18

En la Figura 20 muestra los histogramas de tensiones residuales antes y después del recocido y se aprecia claramente como después del recocido se ha relajado el histograma alrededor de 0,1 Rcm⁻¹, es decir, aproximadamente 25 MPa.

Muestra 01 - Zona B

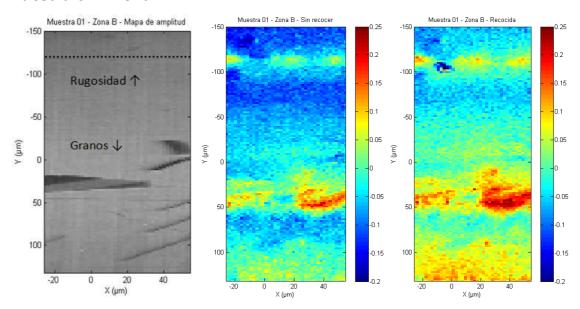


Figura 21 - Mapa de amplitud del pico Raman de Silicio (Izq.). Mapa de tensiones residuales de la muestra antes (Centro) y después (Der.) del recocido.

En la Figura 21, la imagen de la izquierda es un mapa de amplitudes del pico Raman del Silicio, gracias a este mapa es posible apreciar zonas con diferente orientación cristalográfica. La imagen del centro muestra el mapa de tensiones residuales antes del recocido y la imagen de la derecha después del recocido. En este caso las tensiones son más importantes en las

fronteras de grano. Después del recocido las tensiones se han desplazado hacia valores de compresión y en general los colores son más suaves lo que indica que las tensiones se han relajado.

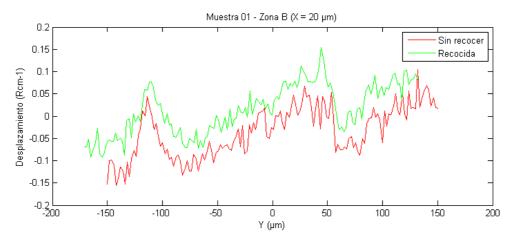


Figura 22 - Perfil del mapa de tensión residual de la Figura 21 para X = 20 μm antes y después del recocido

En la Figura 22 se aprecia como las tensiones se desplazan hacia valores positivos de compresión relajándose en general las tensiones. Al igual que en el caso anterior los valores más extremos que aparecen después del recocido se pueden explicar porque no se han identificado perfectamente los perfiles antes y después del recocido.

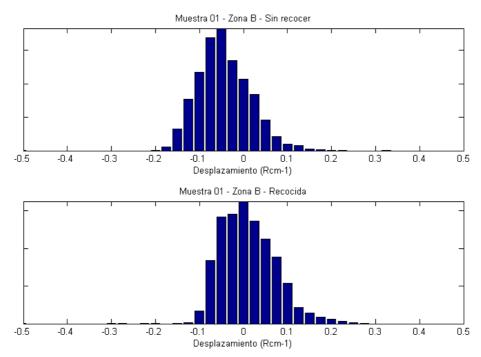


Figura 23 - Histogramas de tensión residual de la Figura 21

Al igual que en el caso anterior, en la Figura 23 se aprecia claramente como después del recocido se ha relajado el histograma alrededor de 0,1 Rcm⁻¹

Muestra 02

En esta muestra se ha medido en una zona donde hay una fractura que hace que se pierda la señal del pico Raman del silicio. Además hay una frontera de grano que origina esfuerzos de tracción.

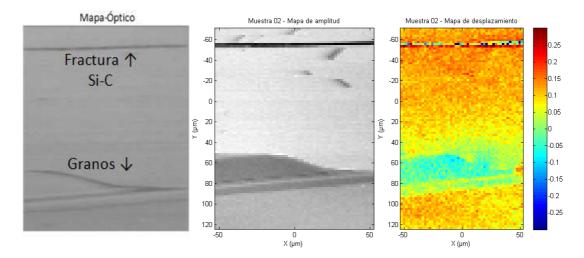


Figura 24 - Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Izq.). Mapa de amplitud del pico Raman de Silicio (Centro). Mapa de tensiones residuales (Der.)

En la Figura 24, la imagen de la izquierda muestra la reconstrucción óptica de la superficie utilizando un objetivo de 10 aumentos en el microscopio y revela las rugosidades y una fractura. La imagen central es un mapa de amplitudes del pico Raman del Silicio y revela los granos con diferente orientación cristalina. La imagen de la derecha es un mapa de tensiones residuales. En la línea horizontal en la parte superior de la imagen se pierde la señal del pico Raman de Silicio lo que indica que es una fractura.

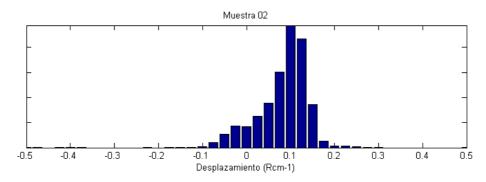


Figura 25 – Histograma del mapa de tensiones residuales de la Figura 24

La Figura 25 muestra el histograma de tensiones residuales de la muestra y se puede apreciar como predominan las tensiones de compresión que se encuentran hacia la zona de la fractura.

Muestra 03

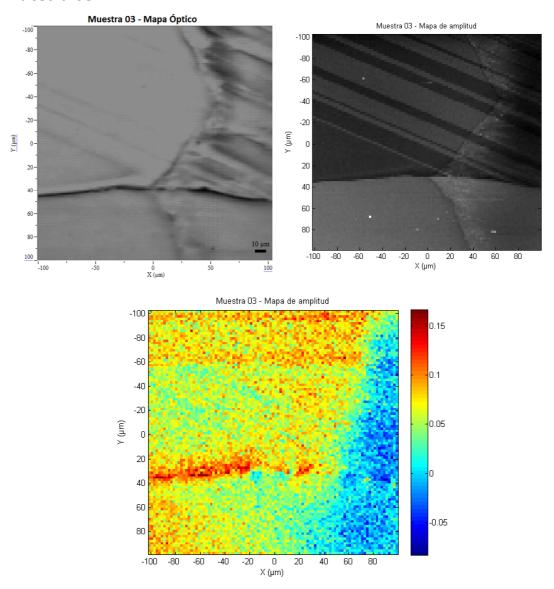


Figura 26 – Mapa obtenido de la reconstrucción óptica de la superficie (Arriba Izq.). Mapa de amplitud del pico Raman de Silicio (Arriba Der.). Mapa de tensiones residuales (Abajo.)

Tal y como se ve en la Figura 26, en esta muestra hay una zona rugosa a la izquierda de la imagen y otra más brusca horizontalmente que en un principio parece una fractura pero que no lo es ya que no aparece el carbono. Alrededor de estas dos zonas es donde se producen los cambios más bruscos de tensión residual. En menor medida también se aprecian las líneas oblicuas que se corresponden a los distintos granos.

Conclusiones

La espectroscopia Raman demuestra ser una técnica válida y suficientemente precisa para medir tensiones residuales en silicio si se conoce como corregir las desviaciones durante la medida. El error cometido se puede incluso reducir por debajo de 0,04 Rcm⁻¹ (≈10 MPa) aplicando filtros a los mapas de tensión residual.

También es posible identificar zonas con diferente orientación cristalina mediante los mapas de amplitud del pico Raman del silicio.

Se concluye que las principales fuentes de tensión residual en las células Ribbon están en: las fronteras de grano las rugosidades superficiales; las inclusiones y las fracturas.

Se confirma que de acuerdo con la teoría es posible relajar las tensiones residuales después de un proceso de recocido.

Mediante espectroscopia Raman es posible dibujar mapas de tensión residual que permiten conocer las probabilidades de que una célula de silicio Ribbon se rompa durante el proceso de manufactura. Además esta información resulta útil para realizar controles de calidad y modificar el proceso de fabricación mejorándolo hacia un mayor aprovechamiento del material y una reducción de costes.

Referencias bibliográficas

- [1] DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8
- [2] DOI: 10.1016/0003-4916(70)90029-1
- [3] Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. Ingrid De Wolf. Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 139–154
- [4] Metrología de Refracción. La Guía MetAs. 2008-diciembre.
- [5] Informe del sistema eléctrico español 2012. Red Eléctrica de España.
- [6] http://www.theoildrum.com/node/9221
- [7] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change
- [8] http://www.rankia.com/blog/ecos-solares/1623929-ley-moore-fotovoltaica
- [9] http://www.theoildrum.com/node/9221
- [10] DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.032