

펨토초 및 나노초 레이저를 이용한 박막태양전지의 레이저 플라즈마 분광 분석

이석희*, 최장희*, J.J. Gonzalez**, H. Hou**, V. Zorba**, R.E. Russo**, 정성호*[✉]

*광주과학기술원 기전공학부, **Lawrence Berkely National Laboratory, †Applied Spectra Inc.

Application of a LIBS technique using femtosecond and nanosecond pulses for the CIGS films analysis

S.H. Lee*, J.H. Choi*, J.J. Gonzalez**, H. Hou**, V. Zorba**, R.E. Russo**, S.H. Jeong*[✉]

*School of Mechatronics, Gwangju Institute of Science and Technology

**Lawrence Berkeley National Laboratory

†Applied Spectra Inc.

Abstract

In this work, the application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the composition analysis of thin Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cell films (1-2 μ m thickness) is reported. For the ablation of CIGS films, femtosecond (fs) laser (wavelength = 343nm, pulse width = 500fs) and nanosecond (ns) laser (wavelength = 266nm, pulse width = 5ns) were used under atmospheric environment. The emission spectra were detected with an intensified charge coupled device (ICCD) spectrometer and multichannel CCD spectrometer for fs-LIBS and ns-LIBS, respectively. The calibration curves for fs-LIBS and ns-LIBS intensity ratios of Ga/Cu, In/Cu, and Ga/In were generated with respect to the concentration ratios measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Keywords: 펨토초 레이저, 나노초 레이저, LIBS(레이저유도붕괴 분광분석), CIGS(Cu(In,Ga)Se₂), 박막태양전지

1. 서론

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 박막형 태양전지는 높은 효율(-20%), 안정성, 그리고 낮은 제작비용으로 인해 많은 주목을 받고 있다.^{1,2} CIGS 태양전지에서는 Cu, In, Ga 그리고 Se과 같은 주성분의 농도비가 CIGS 흡수층의 전기적, 광학적 특성을 결정한다. 캐리어 농도는(Ga+In)/Cu의 농도비율에 영향을 받으며,³ 특히 CIGS 밴드갭 에너지는 Ga/(Ga+In)비율에 영향을 받는다.⁴ 따라서 CIGS 태양전지의 불량감소 및 생산 성향상을 위해 제조과정 중에 CIGS 흡수층의 구성 성분을 정확히 측정하는 것이 요구된다.

레이저 유도 붕괴 분광분석(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)는 레이저를 시편의 표면에 집중시킬 때 발생하는 플라즈마를 측정하여 시편의 구성성분을 정성적 또는 정량적으로 분석할 수 있

는 방법이다. 주기율표에 있는 대부분의 원소들을 분석할 수 있으며, 측정시간이 짧고, 특별한 시편 준비를 필요로 하지 않으며 수백 마이크로미터 크기로 집속된 레이저 빔을 사용하여 소량의 시편으로 분석이 가능하다는 장점이 있다. 위와 같은 장점 때문에 CIGS 태양전지를 LIBS를 이용하여 분석한 연구결과들이 최근 다수 보고되었으며,⁵⁻¹⁰ 이들 연구에서는 안정적이고 소형인 나노초 레이저가 주로 사용되었다.⁹ 하지만 펨토초 레이저를 사용하면 레이저유도 플라즈마와 조사되는 레이저 간의 상호작용이 거의 없으며, 상대적으로 작은 열적 효과로 인해 화학적 조성이 유지된 상태로 어블레이션이 가능하다는 장점이 있어 최근에는 펨토초 레이저를 LIBS 분석에 사용하는 경우가 늘고 있다.¹¹⁻¹³ 펨토초레이저를 이용한 LIBS 분석에서 선형의 캘리브레이션 커브를 얻기 위해 저압에서 측정한 보고가 있으나,¹² 실제 생산현장에 적용하기 위해서는, 가스의 주입이나 제조라인에서 비용절감의 문제 때문에 대기압 조건에서 LIBS 측정이 요구된다.

투고일 : 2014년 12월 8일 심사완료일 : 2014년 12월 23일

계재승인일 : 2014년 12월 24일

교신저자 : 정성호 ✉ shjeong@gist.ac.kr

본 연구에서는, 대기압에서 펨토초와 나노초 레이저를 이용하여 CIGS 박막태양전지 흡수층의 성분을 분석한 LIBS 측정 결과를 보고하였다.

2. 실험방법

2.1 CIGS 박막 제작

Table 1 Concentration and thickness of CIGS thin films

Sample No.	Concentration (at.%)				Thickness (μm)	
	Cu	In	Ga	Se	CIGS	Mo
1	25.72	23.31	3.05	47.92	1.72	0.98
2	25.31	20.91	4.82	48.96	1.89	0.99
3	25.50	19.40	7.41	47.69	2.18	0.97
4	25.59	16.82	8.16	49.43	2.02	1.10
5	25.77	17.27	9.14	47.82	1.89	1.09
6	25.43	15.18	10.91	48.49	1.36	1.10
7	26.32	13.12	12.97	47.59	1.34	0.93

실험에 사용된 CIGS 박막은 Mo가 코팅된 소다석 화유리에 아래의 3단계 동시 증발법으로 성장하였다. 먼저(In, Ga) Se 전구체(precursor)를 이용하여 박막을 성장한 후에 Cu와 Se을 Cu가 풍부한 상태가 될 때 까지 동시증착한 후 마지막으로 In, Ga 그리고 Se을 증착하여 전체적인 Cu의 농도를 다시 조정하였다.^{1,14} CIGS 박막의 Ga과 In의 비율은 Ga과 In의 증발유속을 변경하여 조절하였다. 증착된 CIGS 박막의 In, Ga그리고 Se의 성분은 ICP-OES (Verian, 720-ES)를 이용하여 검증하였으며, Cu의 경우 원자 흡수 분광법(Thermo Scientific, iCE 3000)을 이용하여 검증하였다. Table 1에 측정된 CIGS 박막의 성분별 평균 농도 값을 나타내었다. CIGS 흡수층과 Mo층의 두께는 전자현미경(Hitachi, S-4800)을 이용하여 단면 이미지를 측정하여 구하였다.

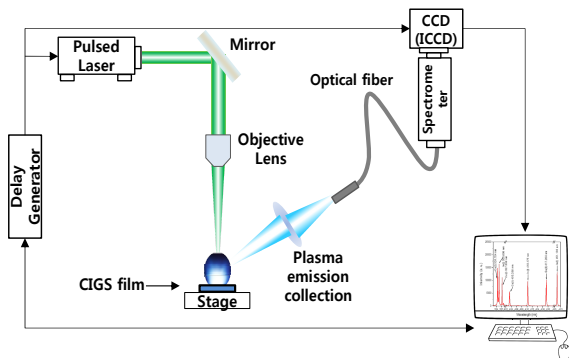


Fig. 1 Schematic diagram of typical LIBS setup.

2.2 LIBS 측정

Fig. 1은 LIBS 시스템의 개략도이다. 펄스 레이저 빔은 대물렌즈를 통해 시편 표면에 집광되며, 그 때 발생하는 플라즈마의 분광은 광섬유를 통하여 CCD 혹은 ICCD로 측정된다. 각각의 물질마다 고유의 파장에서 방출되는 분광선을 측정하여 시편의 성분조성을 정성적 혹은 정량적으로 분석할 수 있다.

CIGS 박막의 나노초 LIBS 분석에는 Q-switched Nd:YAG레이저(펄스 폭 = 5ns, 파장 = 266nm)와 약 0.1nm의 해상도를 갖는 6채널 CCD분광기(채널: (I) 187-311nm, (II) 306-462nm, (III) 458-590nm, (IV) 585-696nm, (VI) 883-1041nm)로 구성된 상업용 LIBS 시스템(Applied Spectra Inc., RT100EC)이 사용되었다.⁵ CCD분광기의 측정시간(gate width)와 측정 지연(gate delay)은 각각 1.05ms 및 300ns 로 고정되었으며, 시편 표면에 조사된 레이저의 펄스 에너지는 14.5mJ(fluence = 82.06J/cm²), 초점크기는 150 μm 이다. 펨토초 LIBS 분석에는 다이오드 펄핑 이터르븀(Yb) 펨토초 레이저(펄스 폭 = 500fs, 파장 = 343nm)가 광원으로 사용되었으며, 시편표면에서의 초점크기는 20 μm 로 집광되었다. 펨토초 LIBS 측정에서는 플라즈마의 냉각이 매우 빨리 일어나기 때문에 본 실험에서는 ICCD 분광기를 이용하여 신호를 측정하였다.

LIBS 측정 시 표면산화막이나 오염물질을 제거하여 신호의 정밀도를 향상시키기 위하여 측정 위치에 미리 수차례 레이저를 조사하기도 하는데, 이 경우플라즈마 신호가 다중펄스에 의한 크레이터의 용융 또는 증발에 따른 영향을 받을 수 있다(fractionation effect).¹⁵⁻¹⁷ 따라서 본 실험에서는, 다른 네 지점에 단일 펄스의 레이저를 조사하여 LIBS 스펙트럼을 측정한 후 평균하여 신호를 구하였다. 어블레이션 크레이터의 표면형상은 SEM으로 확인하였으며 크레이터의 단면은 3차원 표면분석기(NanoFocus Inc., μsurf)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 어블레이션 크레이터

대기압에서 나노초 레이저에 의해 CIGS 박막 표면에 생성된 크레이터는 용융 및 증발을 통해

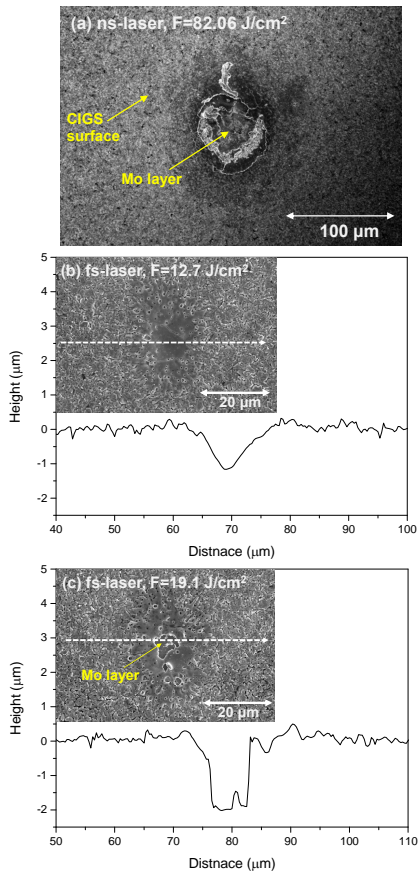


Fig. 2 Crater morphology produced by (a) ns-laser ($F = 82.06 \text{ J/cm}^2$) and surface profile produced by fs-laser; (b) $F = 12.7 \text{ J/cm}^2$ and (c) 19.7 J/cm^2 .

생성된 많은 기공(void)을 포함한 표면형상의 특징이 보고되었지만,^{8,14} 본 연구에서 펄스 레이저에 의해 생성된 크레이터는 나노초 레이저와는 다른 표면 형상을 보이는 것을 확인하였다. Fig. 2(a)는 CIGS 박막 표면에 단일 나노초 레이저 펄스($F = 82.06 \text{ J/cm}^2$)에 의해 생성된 크레이터 표면 형상을 보여준다. 샘플 표면에 조사된 상대적으로 높은 펄스에너지로 인해 어블레이션이 진행되는 동안에 발생된 열적영향 및 CIGS 박막 파편들이 크레이터 주변에서 관찰되었다. 이와 달리, Fig. 2(b)와 2(c)는 펄스 레이저의 서로 다른 펄스에너지($F = 12.7 \text{ J/cm}^2$, $F = 19.1 \text{ J/cm}^2$)에 의해 생성된 CIGS 시편의 크레이터 표면형상 및 단면 형상을 보여준다. 펄스 레이저에 의해 생성된 크레이터는 현저히 줄어든 열영향부와 함께 크레이터 주변부의 손상 없이 CIGS 층이 제거되었음을 알 수 있다. Fig. 2(b)에서 12.7 J/cm^2 에너지밀도의 펄스 레이저에 의해 생성된 크레이터는 $2 \mu\text{m}$

두께의 CIGS 층이 원뿔형태로 부분적으로 제거되었지만, Fig. 2(c)에서 보는 것처럼, 에너지를 19.1 J/cm^2 로 증가시켰을 때 CIGS층이 단 펄스에 의해 완전히 제거됨을 EDX 측정을 통해 확인하였다. 크레이터 중앙부에서 Mo 79.7at%와 Se 14.6at%가 검출되었으며, 이는 CIGS 흡수층이 완전히 제거되고 후면전극인 Mo층이 드러났음을 알 수 있다. 실험을 통해 19.1 J/cm^2 (초점크기 = $20 \mu\text{m}$, 펄스 에너지 = $60 \mu\text{J}$)의 에너지밀도가 어블레이션 임계조건에 가깝다는 것이 확인되었으며, 본 실험에서는 펄스 LIBS 분광신호의 세기를 증가시키기 위해 이보다 높은 47.75 J/cm^2 의 에너지밀도를 사용하였다. 펄스 레이저 펄스의 높은 에너지강도로 인해 작은 초점크기와 펄스에너지 조건에서도 시편의 어블레이션이 가능하였으며, 이는 LIBS 측정 시 CIGS 흡수층의 손상영역을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

3.2 LIBS 스펙트럼

Fig. 3은 나노초와 펄스 레이저를 이용하여 측정된 시편3의 Ga, In 그리고 Cu성분의 원자 분광선을 나타낸다. Ga(I) 417.204nm, In(I) 451.1nm 그리고 Cu(I) 521.82nm의 분광선을 측정하기 위하여, 나노초 LIBS의 경우 CCD 분광기 채널 II, III (306-590nm)를 이용하여 측정하면 300ns에서 측정하였으며, 펄스 LIBS의 경우 ICCD의 중심파장을 470 nm 로 하여 (415-525nm) 측정하면 40ns, 측정시간 300ns, 레이저 에너지밀도 47.75 J/cm^2 를 이용하여 측정하였다. 나노초와 펄스 LIBS 검출기의 효율이 다르기 때문에 두 LIBS 분광선은 각각 Ga(I) 417.204nm 신호로 표준화하였다.⁶ Fig. 3에서 보듯 Ga(I)과 In(I) 신호는 나노초와 펄스 LIBS에서 모두 강하게 측정되었다. 하지만 Ga와 In의 신호와는 다르게, Cu(I)신호의 경우 펄스 LIBS에서 상대적으로 약하게 측정되었는데 이는 ICCD 분광기의 효율이 500nm 파장 부근에서 50% 정도로 낮기 때문이다. 뿐만 아니라, 나노초 LIBS의 경우 CCD분광기 채널 III의 효율이 채널 II보다 약 1.5배 강하여 상대적으로 펄스 LIBS 보다 Cu의 신호가 더 강하게 측정되었다. 펄스 LIBS 신호의 선폭이 나노초 LIBS보다 큰 이유는 ICCD 분광기의 해상도(0.8 nm)가 CCD의 해상도(0.1 nm)보다 낮기 때문이다.

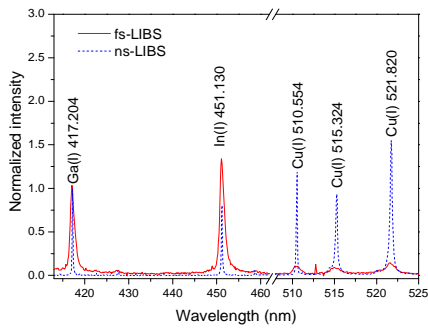


Fig. 3 fs- and ns-LIBS spectra normalized by Ga(I) 417.204nm atomic emission peak (sample 3).

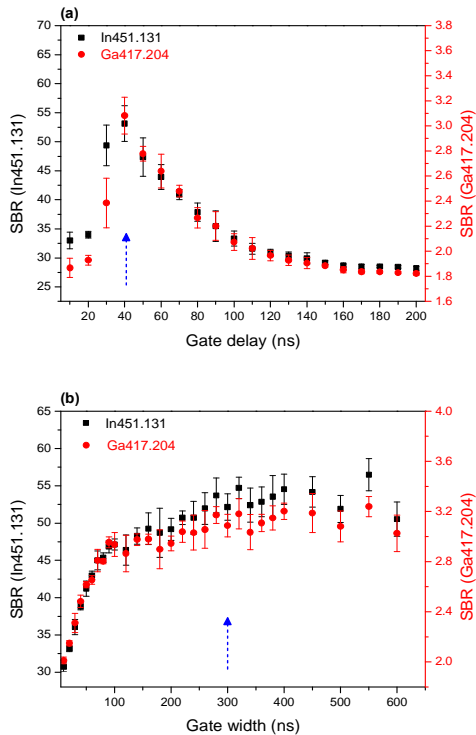


Fig. 4 Signal-to-background ratio to optimize the (a) gate delay and (b) gate width for fs-LIBS analysis (Sample No.3).

분광선 세기는 주로 플라즈마 온도와 전자밀도에 의해 영향을 받는다. 이러한 특성을 비교하기 위하여 나노초와 펨토초 LIBS의 측정지연을 각각 300ns, 40ns로 다르게 하여 측정하였다. Cu(I) 510.554nm, Cu(I) 521.82nm의 분광선을 이용하여 볼츠만 그래프방법으로 플라즈마 온도를 구하였으며,¹⁸ 나노초와 펨토초 LIBS에서 각각 12000K, 8400K으로 계산되었다. 전자밀도의 경우 Ga(I) 417.204nm의 스타크 브로드닝 (Stark broadening)을 이용하여 구하였으며,¹⁹ 나노초와 펨토초 LIBS에서 각각 $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 계산되었다.

3.3 펨토초 LIBS에서 최적화된 검출 변수

펨토초 LIBS의 경우, 최적의 측정시간이나 측정 지연을 결정하기 위해 측정지연 10-200ns, 측정시간 10-600ns의 범위에서 최대의 신호대배경비(Signal to background ratio; SBR) 값을 얻을 수 있는 조건을 구하였다. 이를 위해 시편3을 사용하여 25.47J/cm²의 펄스 에너지 조건에서 Ga(I) 417.204nm, In(I) 451.131nm 분광선들의 세기를 측정하였다. Fig. 4(a)는 측정지연에 따른 Ga과 In의 SBR값 변화를 보여주는데, 측정지연이 40ns일 때 최대값을 갖고 지연시간이 길어질수록 점점 감소한다. Fig. 4(b)는 같은 측정지연(40ns)에서 SBR값이 측정시간이 300ns일 때 까지 증가하다가, 측정시간이 더 길어지면 변화가 거의 없음을 보여준다. 위의 실험을 바탕으로 펨토초 LIBS 캘리브레이션 분석을 위해 40ns의 측정지연과 300ns의 측정시간을 사용하였다.

3.4 캘리브레이션 분석

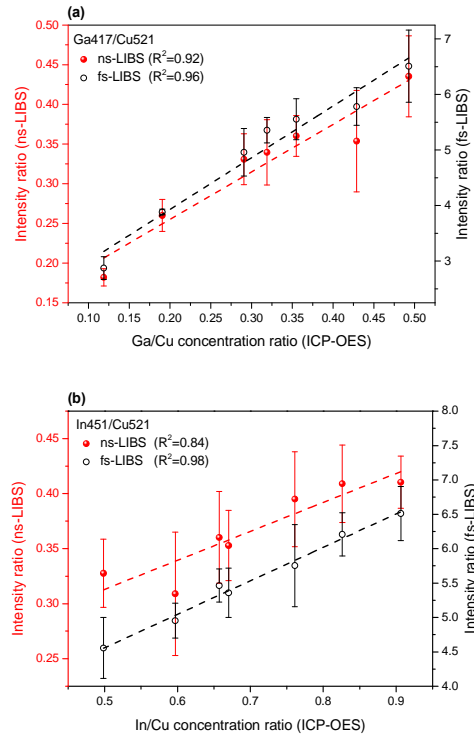


Fig. 5 Calibration curves of (a) Ga/Cu and (b) In/Cu intensity ratios for ns- and fs- LIBS.

Fig. 5는 ICP-OES로 측정된 농도비에 대한 (a) Ga/Cu와 (b) In/Cu의 LIBS 신호비의 캘리브레이션 결과를 나타낸다. Cu의 성분비가 모든 CIGS

시편에 대하여 약 25at.%로 동일하게 제작되었기 때문에 Cu(I) 521.820nm 신호를 내부표준(Internal standard)으로 사용하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, 펄초 LIBS로 측정된 Ga/Cu 및 In/Cu 캘리브레이션 곡선이 나노초 LIBS로 측정된 것보다 다소 향상된 선형성, 즉 더 큰 R²값을 보였다.¹² 펄초 LIBS의 캘리브레이션 결과에서 RSD값(-6%) 역시 나노초 LIBS(-10%)보다 다소 낮은 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 1에서처럼 어블레이션 크레이터의 특성과 관계가 있다고 추측된다. Cu와 Ga(혹은 In)의 기화점(Cu: 2835K, Ga: 2477K)이나 용융점(Cu: 1357K, Ga: 303K)이 크게 달라 낮은 에너지에서 어블레이션이 일어날 경우 각각의 원소가 차례로 증발되는 fractionation이 큰데 반해, 펄초 레이저의 경우 높은 에너지 강도로 인해 fractionation이 감소했기 때문이라 추측된다.^{12,14,20} 그럼에도 불구하고, 펄초레이저에 의한 선형성 및 정밀도의 향상은 나노초 레이저에 비해 월등히 우수하지는 못한 것으로 평가된다.

CIGS 태양전지에서는, Ga과 In의 비율에 따라 CIGS 박막의 밴드갭 에너지가 달라지고 또한 광변환 효율이 민감하게 변하기 때문에 CIGS 태양전지의 전기적 특성을 조절하기 위하여 Ga과 In의 농도를 변화시킨다.^{4,21,22} 따라서, Ga과 In의 비율을 공정 중에 정확하게 예측하는 것은 매우 중요하다. Fig. 6은 LIBS로 측정된 CIGS 시편의 Ga/In 신호비를 ICP-OES로 측정된 성분비에 대하여 표시하였다. 펄초 LIBS 와 나노초 LIBS 에서 Ga/In 캘리브레이션 곡선의 R²값은 각각 0.95 와 0.97로 비슷한 기울기를 보였다. 또한 펄초 레이저의 캘리브레이션 결과가 나노초 레이저와 거의 유사한 비선형성을 보였는데, 이는 펄초레이저 LIBS에서도 플라즈마 분광이 플라즈마 내부에서 일부 흡수되는 자기흡수(self-absorption)^{12,23} 현상이 사라지지 않는다는 것을 의미한다. Fig. 5에서 Cu를 내부표준으로 사용했을 때와는 달리, Fig. 6의 Ga/In 신호비는 펄초 LIBS와 나노초 LIBS에서 모든 시편에 대해 거의 동일한 평균 RSD(< 5%)값을 가졌다. 이러한 결과는 LIBS 신호비를 기준으로 측정된 Ga/In 캘리브레이션 곡선이 레이저 조사조건에 상관없이 CIGS 박막태양전지의 상대적인 농도를 빠르고 정확하게 예측할 수 있음을 나타낸다.²⁴

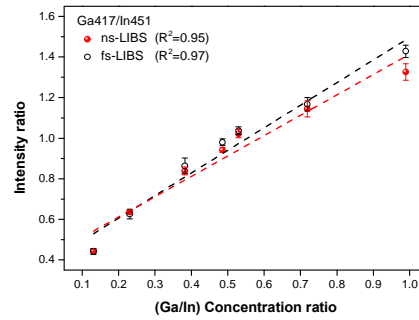


Fig. 6 Calibration curves of Ga/In intensity ratio for ns- and fs-LIBS.

4. 결론

본 연구에서는 CIGS 박막태양전지 흡수층을 시편으로 사용하여 대기압 하에서 펄초와 나노초 레이저를 이용한 LIBS 분석 결과를 비교하였다. ICP-OES 측정결과를 기준으로 각 레이저로 측정된 Ga/Cu, In/Cu 그리고 Ga/In LIBS 신호비의 캘리브레이션 결과를 통해 펄초 레이저와 나노초 레이저의 차이가 크지 않음을 확인하였다. 펄초 레이저의 높은 에너지강도 및 낮은 열 영향에도 불구하고 비선형적인 LIBS 캘리브레이션 결과를 나타내는 이유는 펄초레이저 플라즈마가 자기흡수에 상당한 영향을 받기 때문으로 판단된다.

Acknowledgement

This work was supported by a National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (Ministry of Education, Science, and Technology) (No. 2013-064113) and RER, XM and JJG acknowledge support from the Chemical Science Division, Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy under contract number DE-AC02-05CH11231 at the Lawrence Berkeley National Laboratory. JHY acknowledges support from the DOD, DARPA, and the DOE SBIR at Applied Spectra.

References

1) A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D.L.

- Bätzner, R.J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A.N. Tiwari, "Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 12., 93-111, 2004.
- 2) H. Komaki, S. Furue, A. Yamada, S. Ishizuka, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki, "High-efficiency CIGS submodules", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20., 595-599, 2012.
 - 3) R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, K. Deb, "Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂", *Appl. Phys. Lett.*, 45., 668-670, 1984.
 - 4) S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, K. Anestou, C. Cobet, N. Esser, "Optical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ quaternary alloys for solar-energy conversion", *Semicond. Sci. Technol.*, 24., 015014 (8pp), 2009.
 - 5) J.H. In, C.K. Kim, S.H. Lee, S.H. Jeong, "Reproducibility of CIGS thin film analysis by laser-induced breakdown spectroscopy", *J. Anal. At. Spectrom.*, 28., 473-481, 2013.
 - 6) J.H. In, C.K. Kim, S.H. Lee, H.S. Shim, S. Jeong, "Quantitative analysis of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films with fluctuation of operational parameters using laser-induced breakdown spectroscopy", *J. Anal. At. Spectrom.*, 28., 890-900, 2013.
 - 7) J.H. In, C.K. Kim, S.H. Lee, H.J. Lee, S.H. Jeong, "Improvement of selenium analysis during laser-induced breakdown spectroscopy measurement of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cell films by self-absorption corrected normalization", *J. Anal. At. Spectrom.*, 28., 1327-1337, 2013.
 - 8) C.K. Kim, J.H. In, S.H. Lee, S. Jeong, "Influence of Ar buffer gas on the LIBS signal of thin CIGS films", *J. Anal. At. Spectrom.*, 28., 460-467, 2013.
 - 9) D.A. Cremers, L.J. Radziemski, "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", John Wiley & Sons, 2006.
 - 10) A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy", Cambridge University Press, 2006.
 - 11) J.M. Vadillo, J.J. Laserna, "Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool", *Spectrochim. Acta Part B.*, 59., 147-161, 2004.
 - 12) V. Margetic, A. Pakulev, A. Stockhaus, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenroder, "A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of brass samples", *Spectrochim. Acta Part B.*, 55., 1771-1785, 2000.
 - 13) S.H. Kim, I.B. Shhn, Y.C. Noh, J.M. Lee, S. H. Jeong, "Precision microdrilling of alumina ceramic substrates by femtosecond laser ablation", *Journal of KSLP.*, 11., 25-31, 2008.
 - 14) S.H. Lee, C.K. Kim, J.H. In, H.S. Shim, S.H. Jeong, "Selective removal of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ absorber layer with no edgy melting using a nanosecond Nd:YAG laser", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46., 105502 (10pp), 2013.
 - 15) B.C. Castle, K. Talabardon, B.W. Smith and J.D. Winefordner, "Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements", *Appl. Spectrosc.*, 52., 649-657, 1998.
 - 16) J.J. Gonzalez, A. Fernandez, X. Mao, R.E. Russo, "Scanning vs. single spot laser ablation ($\lambda = 213$ nm) inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochim. Acta Part B.*, 59., 369-374, 2004.
 - 17) Haichen Liu,^a Xianglei Mao^a, Richard E. Russo, "Representative sampling using single-pulse laser ablation with inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 16., 1115-1120, 2001.
 - 18) S. Rai, A.K. Rai, S.N. Thakur, "Identification of nitro-compounds with LIBS", *Appl. Phys. B.*, 91., 645-650, 2008.
 - 19) V. Detalle, R. Héon, M. Sabsabi, L. St-Onge, "An evaluation of a commercial Échelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy", *Spectrochim. Acta Part B.*, 56., 1011-1025, 2001.
 - 20) D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 2004.
 - 21) A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, A.V. Karotki, V.B. Zalesski, M.V. Yakushev, F. Luckert, R.

- Martinc, "Structural and optical properties of thin films of Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor compounds", *J. Appl. Spectrosc.*, 77., 371-377, 2010.
- 22) M.I. Alonso, M. Garriga, C.A. Durante Rincón, E. Hernández, M. León, "Optical functions of chalcopyrite CuGaxIn1-xSe₂ alloys", *Appl. Phys. A.*, 74., 659-664, 2002.
- 23) J.P. Singh, S.N. Thakur, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy", pp 166, Elsevier Science, 2007.
- 24) C. Kim, J. In, S. Lee, S. Jeong, "Independence of elemental intensity ratio on plasma property during laser-induced breakdown spectroscopy", *Opt. Lett.*, 38., 3032-3035, 2013.