

이중펄스 라만-플라즈마 분광 시스템을 이용한 우주탐사용 암석 분석연구

양준호¹, 여재익²

Double pulse Raman-Laser induced plasma spectroscopy system for space exploration

Jun-Ho Yang¹, and Jai-Ick Yoh²

Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

A new double-pulse laser system that combines Raman and laser induced plasma spectroscopy (LIPS) in a single unit is proposed. The study attempts to enhance the laser induced plasma signals while simultaneously extracting the desired molecular signals from Raman spectroscopy. In low pressure conditions such as the lunar atmosphere, the measuring of plasma emission is hard because of the low electron density and short persistence time causing a rapid plasma expansion. Furthermore, in the integration of the detecting system aimed at space exploration, the minimization of laser system is important in terms of the payload mass. Simultaneous molecular and atomic detection that gave highly resolved spectral data at pressure below 0.07 torr is demonstrated amongst eight rock samples test. The plasma stacking produced from the double-pulse laser enhanced the signal intensity of calcium and oxygen lines in calcite matrix by twofold, compared to a conventional LIPS.

초 록

본 논문에서는 라만 분광법과 레이저 유도 플라즈마 분광법 (LIPS)을 단일 유닛으로 결합한 새로운 형태의 이중 펄스 레이저 시스템을 제안하였습니다. 본 연구는 라만 분광법으로부터 분자 신호를 추출하면서, 동시에 레이저 유도 플라즈마 방출 신호를 향상 시키고자 하였습니다. 달의 대기압과 같은 저압 조건에서는 플라즈마 신호 검출은 낮은 전자 밀도와 짧은 지속시간, 빠른 플라즈마 팽창 때문에 어려움을 마주치게 됩니다. 또한, 우주 탐사를 목표로 하는 검출 시스템의 통합에서, 레이저 시스템의 무게 최소화는 payload의 무게 측면에서 중요합니다. 0.07 torr 미만의 저압 조건에서 높은 분해능의 스펙트럼 데이터를 제공하는 본 연구의 동시 분자 및 원자 검출방식은 8개의 암석을 이용하여 증명되었습니다. 이중 펄스 레이저로부터 생성된 연속된 플라즈마는 종래의 플라즈마 분광과 비교하여 방해석의 산소와 칼슘 신호를 2배 향상시킬 수 있었습니다.

Key Words : Double-pulse laser system(이중 펄스 레이저 시스템), Laser-induced plasma spectroscopy(레이저 유도 플라즈마 분광법), Raman spectroscopy(라만 분광법), Signal enhancement(신호 향상)

I. 서 론

우주 탐사 기술은 ChemCam을 거쳐 SuperCam까지 계속해서 발전하고 있는 영역이다. 최근의 우주

† Received : January 1, 2019 Revised : February 1, 2018 Accepted : March 1, 2018

¹ Ph D. Candidate, ² Professor

² Corresponding author, E-mail : jjyoh@snu.ac.kr

© 2018 The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences

탐사 기술은 무인 로봇에 탑재되어 암석이나 토양을 직접적으로 가져오거나 실시간으로 데이터를 전송하는 수준에 이르렀다. 달이나 화성 탐사 연구에서 자원탐사나 달의 물의 존재 유무등을 밝히는 연구를 수행하였다. 다양한 선행 과학자들은 우주 탐사용 로봇에 탑재될 기술로써 분광 장치를 사용하였는데 [1, 2], 이는 실시간으로 성분분석이 가능하다는 것과 원거리 성분분석이 용이하다는 점을 이용하였다. 레이저 유도 플라즈마 분광법 (LIPS)과 라만 분광법은 대표적으로 현재와 미래의 우주 탐사용 분광법으로 각광을 받고 있는 방식이다.

LIPS는 원자 성분분석용 분광법으로써, 대략적으로 5~100 mJ 정도의 레이저 에너지가 분석하고자 하는 물질에 조사가 되면, 수 나노초 안에 열 에너지를 전달시켜 플라즈마를 발진하는 방식이다. 플라즈마가 발생된 뒤에, 수천 나노초 이후 이온화되었던 원자가 바닥상태로 되돌아가며 방출하는 해석함으로써 원자 성분 상태를 유추할 수 있다. LIPS의 장점은 높은 정밀도와 민감도 (~10 ppm), 원거리 검출이 용이하며, 상대적으로 간단한 광학 셋업이 필요하다는 것이다. 이러한 장점을 기반으로 실시간 분석과 원거리 검출이 가능한 우주 탐사용 분광 장치 연구가 다양한 연구자들에 의하여 수행되었다 [3-8].

라만 분광법은 라만 산란 현상을 기반으로 분자 내부와 외부의 진동을 기반으로 분자 구조를 검출하는 분광법이다. 이는, 레이저가 조사되면 광자의 에너지가 검출하고자 하는 샘플과 교환되게 된다. 이때 vibrational, rotational 신호를 계측함으로써 분자 구조를 검출할 수 있다 [9-11].

라만 분광법과 LIPS는 실제 우주 탐사 영역에서 유용하게 동시에 사용될 수 있었다. 왜냐하면 두 분광법은 상호 보완적인 분광법이기 때문이다. 라만 분광법은 분자 구조는 검출할 수 있지만, 원자 성분은 검출할 수 없기 때문에 siderite (FeCO_3)와 calcite(CaCO_3)와 같은 분자구조는 같지만 원자 성분이 다른 암석을 구분하는 것이 불가능하다. 그러나 LIPS는 원자 성분이 다른 두 암석을 구분할 수 있으며, 반대로 원자 성분이 같고 분자 구조가 다른 aragonite(CaCO_3)와 calcite(CaCO_3)의 암석 종류는 구별하지 못한다. 반대로 라만 분광법은 분자 구조를 검출할 수 있기 때문에, 라만 분광법과 LIPS는 상호 보완적인 분광법이라 볼 수 있다. 또한 두 분광법은 동일한 분광기와 비슷한 광학 장비를 공유하고, 동시에 원거리 검출을 할 수 있다는 점에서 우주 탐사용 분광 장비로써 유용합니다. 또한 나노초 레이저의 발전은 기존의 라만 분광 장치의 낮은 신호대 잡음비를 해결할 수 있게되어, LIPS와의 통합을 시도할 수 있게 되었습니다. 기존의 라만과 LIPS 통합 연구로는 폭약 성분을 검출하는 연구 [12-14]와 지리학적인 연구 [15, 27], 심해 탐사 연구 [16], 그리고 우주 탐사 연구 [17,18,25]까지 다양하게 확장되었습니다.

라만 분광법과 LIPS의 주요한 차이는 레이저 에너지 차이입니다. 대부분, LIPS의 경우 표면을 삭마시키면서 플라즈마를 발생시키기 때문에 상대적으로 높은 에너지가 요구되며, 라만 분광법은 thermal alteration을 피해야하기 때문에 상대적으로 작은 레이저 에너지가 요구된다. 그러므로 이를 해결하기 위해서 선행 연구자들은 첫 번째 방법으로, 다른 레이

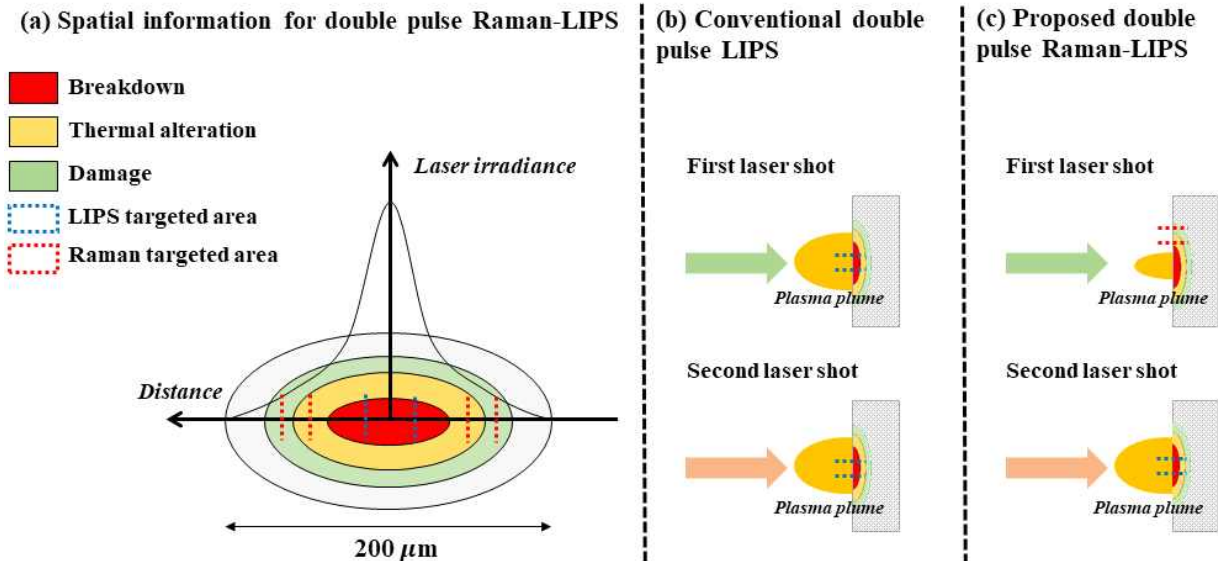


Fig 1. Schematic of the targeted area for Raman and LIPS. (a) Proposed double-pulsed system and (b) conventional double-pulsed system

저 source를 사용하여 레이저를 발진하는 방법 [19-21], 두 번째로는 하나의 장치에서 에너지 차이를 이용하여 라만 분광과 플라즈마 분광을 시행하는 방법 [14, 22-24], 세 번째 방법은 시간 차이와 공간 이

동을 통해 동시에 분석하는 방법 [12, 25-27]이 존재한다.

휴대용 라만-LIPS 소형 분광기를 이용하여 벽에 존재하는 painting을 분석한 사례 [19], He-Ne CW 레이저와 Nd:YAG 레이저를 혼합하여 하나의 레이저 시스템을 구축하는 연구 [20], 화성 탐사용 ESA 미션을 위하여 소형 라만-LIPS 분광기를 설계한 연구 [21], 하나의 나노초 Nd:YAG 레이저를 이용하여 레이저 에너지 조절을 0.01 ~ 100 mJ 변화하여 하이브리드 시스템 구축 [22], 이 연구는 gated CCD와 non-gated CCD를 동시에 사용하였다. 또 다른 연구로는 diode pumped Nd:YLF 레이저를 이용하여 소형 라만-플라즈마 분광을 만드는 연구 [23], 하나의 장치에서 원거리 검출용 라만-플라즈마 분광 장치 [12, 14], 레이저 빔을 펼쳐서 라만 산란 현상과 플라즈마 생성의 영역을 구별하여 검출을 하는 연구 [25] 등도 존재한다.

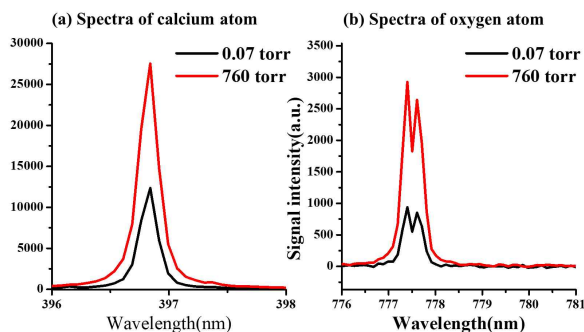


Fig 2. Plasma emission spectra of (a) Ca atom and (b) O atom for Calcite(CaCO₃) in 0.07 torr conditions

본 연구에서는 기존에 존재하는 라만-플라즈마 분광의 장점과 플라즈마의 신호를 증폭하는 이중 펄스 조사 방식을 조합하여 우주 탐사용 라만-플라즈마 한국형 장치를 구축하는 것을 목표로 하였다. 동일한 Nd:YAG 레이저 (532 nm)를 이용하였고 second harmonic generator를 사용하였다. 기존의 이중 펄스 방식은 수 나노초에서 수 마이크로초 사이에 펄스를 두 번 발생시켜 플라즈마의 수명과 온도를 높임으로써 신호를 증폭시키는 방법이다. 본 연구에서는 두 번의 레이저 빔에서 첫 번째는 약한 레이저 빔으로 라만 산란 현상을 계측하고, 두 번째 상대적으로 에너지가 높은 레이저 빔으로 플라즈마를 발생시켜 원자 성분을 검출하는 방식을 고안하였다. 자세한 설명은 Fig. 1의 그림과 같다. 계측하는 방식에서도 첫 번째 레이저 빔이 발진될 때는 주변부 계측을 통하여 플라즈마 현상이 배제된 라만 산란 현상을 계측할 수 있었으며, 두 번째 레이저 빔이 발진될 때에는 가운데 부분에서 계측을 하여 플라즈마 신호를 검출하였다. 또한 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 저압 조

건에서 빠른 플라즈마 팽창에 의해 플라즈마 방출광의 세기가 급격히 약화되는데, 본 연구에서는 단일 검량 곡선을 그림으로써 이중 펄스 라만-LIPS 방식이 얼마나 민감도를 향상시켰는지를 확인하였다.

II. 레이저 분광법 분석 원리 및 방법

2.1 실험 샘플 및 장비 구성

2.1.1 암석 샘플 구성

본 연구를 위해서, 8가지 암석을 사용하였으며 실제 지구 환경에서는 다양하게 존재하는 암석이다. 지구 환경에서 존재하는 암석을 사용하여, 달의 암석의 종류를 추정하는 기초 연구로써 본 연구는 수행되었다.

Table 1. Component of Molecule about soil power

Samples	Molecular information	Atomic information
Pyrite	FeS_2	Fe (238.2, 239.56, 248.32 nm), S (545.38, 543.28 nm)
Talc		Mg (285.213, 279.55 nm), Si (221.09, 221.67, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm), H (656.3 nm)
Calcite	$CaSO_4$	Ca (393.37, 396.85, 442.54m 445.48, 643.91, 646,26 nm), C (283.67, 283.76 nm), O (777.298 nm)
Fluorite		Ca (393.37, 396.85, 442.54m 445.48, 643.91, 646,26 nm), F (703.74, 685.60, 384.71, 384.99, 385.17, 402.47 nm)
Quartz	$CaCo_3$	Si (221.09, 251.61, 288.159 nm), O (777.298 nm)
Dolomite		Ca (393.37, 396.85, 442.54m 445.48, 643.91, 646,26 nm), Mg (285.213, 279.55 nm), C (283.671 nm), O (777.298 nm)
Barite	$CaCo_3$	Ba (455.403, 553.548 nm), S (545.38, 543.28 nm), O (777.298 nm)
Aragonite		Ca (393.37, 396.85, 442.54m 445.48, 643.91, 646,26 nm), C (283.67, 283.76 nm), O (777.298 nm)

모든 암석은 Hansol Education Co.에서 구매하였으며, 암석의 크기는 가로, 세로, 높이 모두 대략 4cm 정도이다. 각각의 암석은 순도 96% 이상으로

구성되어 있으며, 레이저 분광법을 사용하기 전에 어떠한 화학적 전처리도 사용하지 않았다. 자세한 분자 및 원자 성분에 대한 암석 정보는 Table 1에 기재되어 있다.

2.1.2 이중 펄스 발진과 계측을 위한 광학 셋업

본 연구의 대략적인 이중 펄스 라만-립스 실험 구성은 아래 Fig 3와 동일하다. Dual-pulse의 Nd:YAG 레이저(Minilite, Continuum Inc.)를 사용하였으며, 시간 차이를 준 상태로 irradiation을 발생시켰다. 각 레이저 시스템은 독립적인 파워 서플라이와 동일한 광학 장비 구성을 공유한다. 레이저는 532 nm 파장을 사용하였는데, 이는 라만 분광법이 사용한 레이저보다 높은 파장 영역의 신호를 계측할 수 있는 것을 기준으로 설정하였다. 라만과 립스의 레이저 펄스가 발생되고, 분광기가 triggering 하는 시간, Q-switched time은 전부 펄스 발생기를 사용하여 제어하였다. 펄스 발생기 (BNC 565-8CG)에서 발생하는 전기적 신호를 오실로스코프 (Tektronix TDS-2014)를 이용하여 계측하였다. 결과적으로 각 레이저빔의 발진 시간 차이를 조절이 가능하였다.

본 연구에서 활용한 레이저 장비는 Q-switched time이 144 마이크로 초 인 상황에서 최대의 레이저 파워인 25 mJ을 발진할 수 있는 형태이다. 라만 분광법의 경우, 최대한 열에 의한 상호작용을 최소화하고자 대략 4~5 mJ 정도의 레이저 에너지가 발진되도록 Q-switched time을 조절하였으며, LIPS의 경우에는 상대적으로 높은 에너지를 발진하여, 플라즈마를 생성해야하기 때문에 Q-switched time을 조절하여, 대략 15 mJ 정도의 레이저 에너지를 도출하였다.

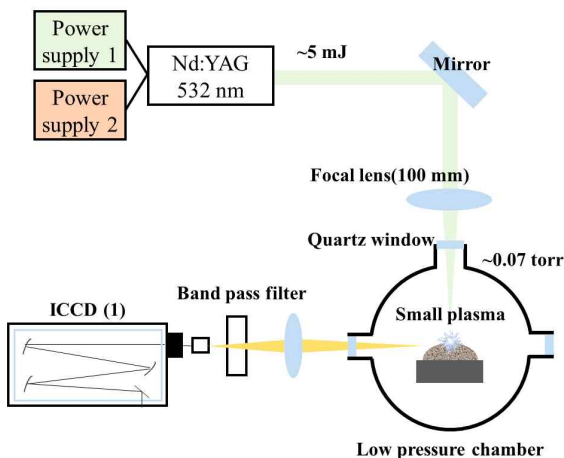
torr

대략 LIPS의 경우는 114 마이크로 초, 라만은 89 마이크로 초를 사용하여 레이저 에너지를 조절하였다. 레이저 빔은 fused silica lens를 사용하여 100 mm 집광 거리를 가지는 셋업을 구축하였다. 계측을 위한 광학 fiber는 대략 600 마이크로 미터의 직경을 지닌다. 라만 산란 현상을 계측하기 위해서는 Rayleigh scattering을 제거하기 위하여 band-pass filter (LP03-532RU-25, Thorlab)을 사용하였다. 우주 탐사 환경과 유사한 저압을 구축하기 위해, 가로, 세로, 높이가 20 cm인 챔버를 사용하였으며 rotary pump (EHP 600)를 사용하여, 0.01 ~0.07 torr의 저압을 설정할 수 있었다.

본 연구에서는 라만 계측을 위해서는 Czerny-Turner 분광기 (MonoRa320i, Andor)와 ICCD (iStar, Andor)를 사용하였다. 라만 산란을 계측하기 위한 분광기의 해상도는 0.10 나노 미터로 10 마이크로 미터의 slit과 1200 groove/mm인 상태였다. 게이트 지연 시간과 너비는 0초와 7 마이크로 초가 사용되었다. LIPS 실험의 경우에는, 다른 분광기 (Mechelle 5000, Andor)와 ICCD (iStar, Andor)가 사용되었다. ICCD의 게이트 지연시간은 1 마이크로 초로 설정하였으며, 게이트 너비는 20 마이크로 초로 설정하였다.

라만과 LIPS는 수 마이크로초 간격을 두고, 이중 펄스가 발진되었다. 두 레이저빔의 적절한 레이저 에너지를 실험한 데이터는 Fig 4에서 확인할 수 있다. 두 레이저 빔이 발진될 때, 게이트 지연 간격을 각 레이저가 발진하는 Q-switched opening을 기준으로 하였

1st laser shot: Raman with small plasma



2nd laser shot: LIPS with large plasma

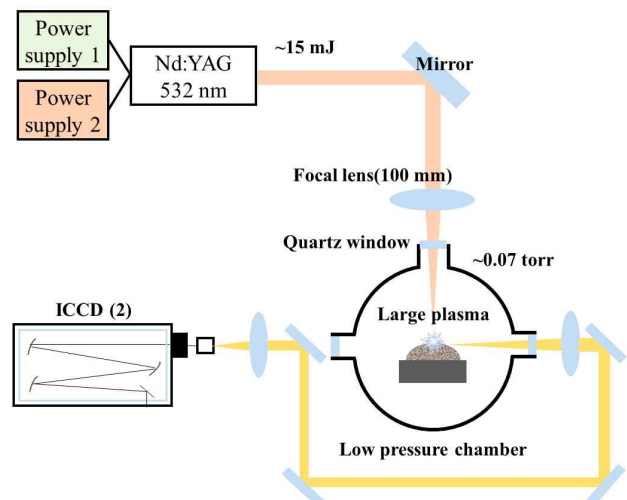


Fig 3. Schematic of proposed double pulse Raman-LIPS system at low pressure below 0.07

다. 첫 번째 레이저 펄스는 아주 소량의 레이저 삭마 현상을 만들고, 레이저 삭마 현상의 주변부에서 계측

을 통하여 라만 형상을 계측할 수 있었다. LIPS의 계측은 두 번째 레이저 빔이 레이저 삭마 현상을 일으키고, 1 마이크로 초 뒤에 계측을 하였다. 이때 이중으로 중첩된 레이저 유도 플라즈마는 플라즈마 내부의 들뜬 상태의 원자 총량을 상승시켜, 일반적인 LIPS 방식보다 신호 세기가 향상된 형태의 결과를 검출하는 것이 가능하다. 이중 펄스 라만-립스 시스템의 시간적 순서는 Fig 5에서 확인할 수 있다.

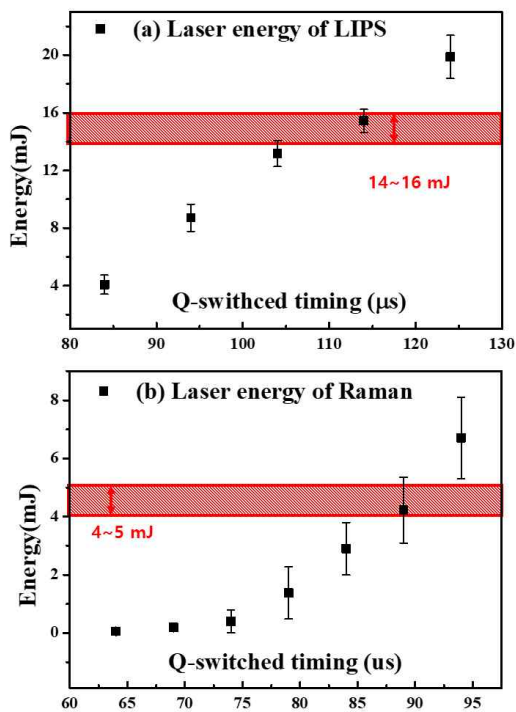


Fig 4. Laser energies of (a) LIPS and (b) Raman for optimization of the double-pulse system.

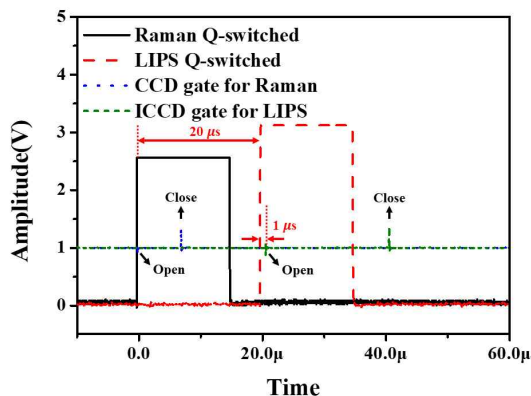


Fig 5. Double-pulse laser synchronization scheme using Q-switched time and ICCDs gate.

2.2 실험 결과

2.2.1 이중 펄스 라만-립스를 이용한 암석 샘플 실험 결과

라만 분광법은 라만 산란 현상의 빛을 0에서 3500 (1/cm) 범위의 빛을 계측하였다. 립스 실험의 경우 180에서 1000 nm 범위의 빛을 해석하였다. 모든 실험은 0.07 torr 이하의 압력에서 진행되었다. Fig 6-8는 이중 펄스 라만-립스의 실험 결과를 보여준다. 화학적으로 96%이상의 순도를 가지는 Pyrite, Talc, Calcite, Fluorite, Quartz, Dolomite, Barite, Aragonite 를 사용하였다.

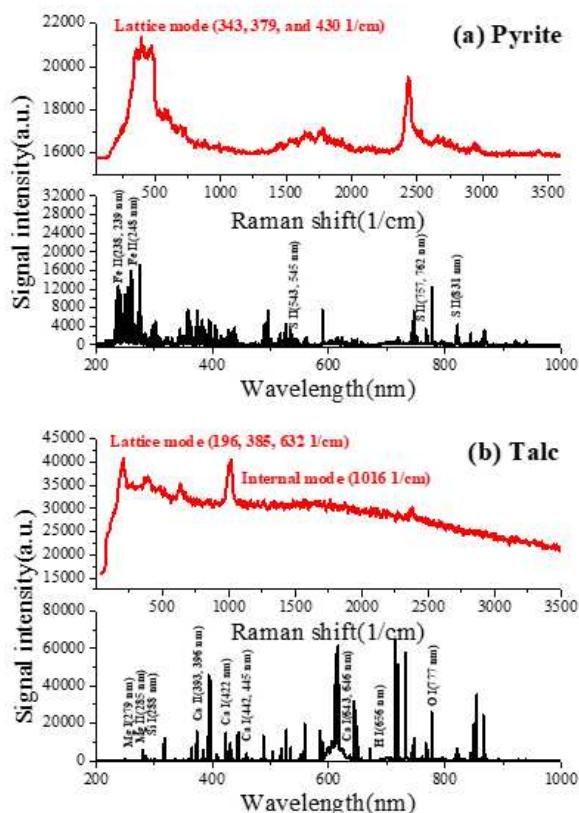


Fig 6. Double-pulse Raman-LIPS spectra of (a) Pyrite, and (b) Talc.

Fig 6에서 확인할 수 있듯이, Pyrite의 결과는 라만 분광에서 lattice mode의 신호로써 343, 379, 430 (1/cm)를 검출하였으며, 립스의 결과로는 철을 의미하는 238, 248 nm, 황을 의미하는 545, 543 nm의 파장을 검출하였다. Talc의 신호 검출에서도 talc 신호를 의미하는 라만 산란 빛의 파장인 196, 385, 632, 1016 (1/cm) 신호와 립스 결과에서 마그네슘, 실리콘, 산소를 의미하는 285, 288, 777 nm 파장의 빛을 검출하였다. 마찬가지로 결과를 Fig 7에서도 확인할 수 있었는데, Calcite 실험의 경우, 라만 분광의 결과

로 lattice mode (162, 282 (1/cm))와 internal mode (713, 1086 (1/cm)) 신호를 검출하였고, 동시에 칼슘을 의미하는 393, 396, 422, 442, 445 nm, 탄소를 의미하는 283 nm, 산소 원자를 의미하는 777 nm 파장의 스펙트럼 피크를 확인할 수 있었다. Fluorite의 경우에도, 라만 (214, 319 (1/cm))과 립스(393, 396, 643, 685 (1/cm))의 신호가 올바르게 검출되는 것을 확인하였다.

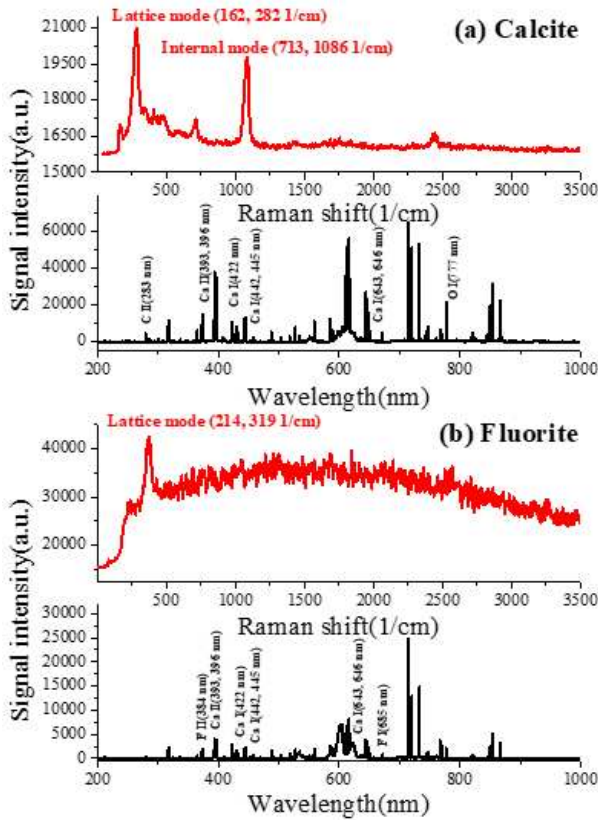


Fig 7. Double-pulse Raman-LIPS spectra of (a) Calcite, and (b) Fluorite.

Quartz의 lattice mode(146, 208, 464 (1/cm))와 플라즈마 방출 신호에서 실리콘을 의미하는 283, 634 nm와 산소를 의미하는 777 nm를 Fig 8(a)에서 확인할 수 있다. Fig 8(b)에서는 dolomite의 라만 산란 신호인 1087, 714 (1/cm) 신호와 lattice mode를 의미하는 187, 285 (1/cm)도 확인할 수 있다. Fig 8(c)와 8(d)에서 Barite와 Aragonite의 라만 산란 신호와 원자 성분 신호를 올바르게 검출하는 것을 추가적으로 확인할 수 있다.

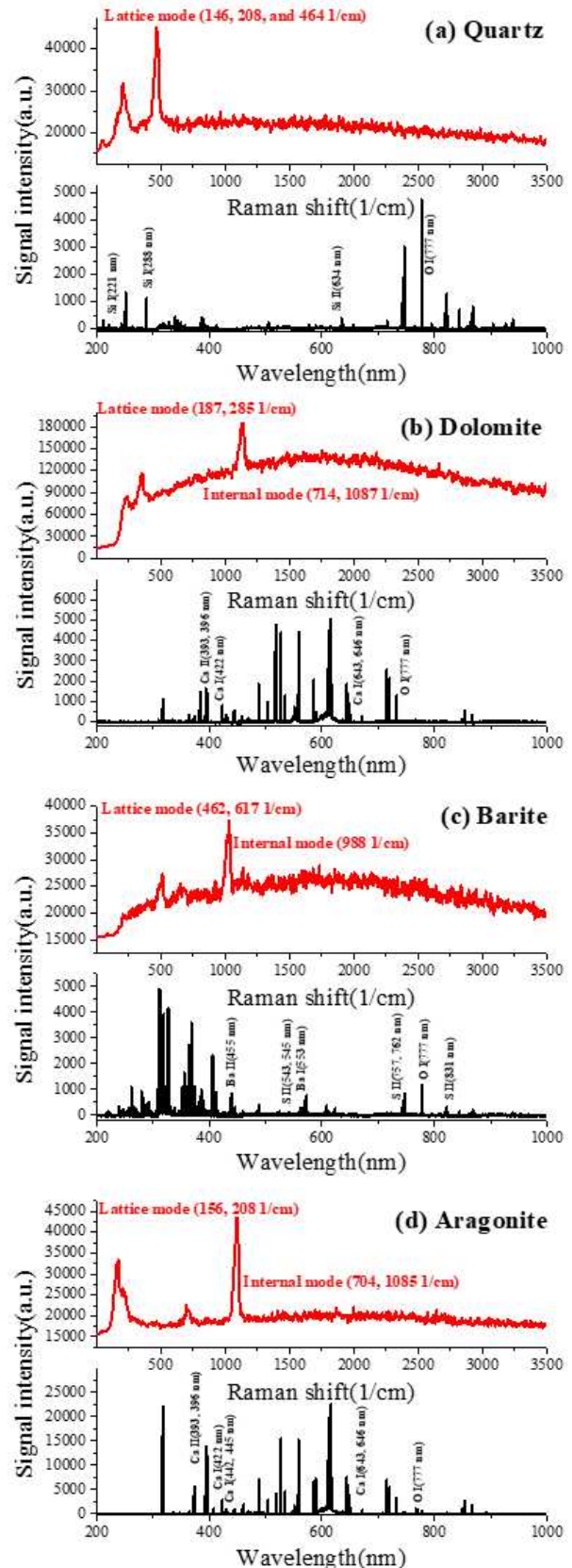


Fig 8. Double-pulse Raman-LIPS spectra of (a) Quartz, (b) Dolomite, (c) Barite, and (d) Aragonite.

Fig 6-8의 결과는 본 연구에서 수행하였던 이중 펄스 라만-립스 실험의 결과가 올바르게 라만 산란 신호와 원자 성분을 검출할 수 있다는 것을 보여준다. 신호 대 잡음비의 비율도 라만 산란의 결과는 offset 결과를 배제하면 대략 200 이상, 립스는 그보다 높은 1000 가량의 신호 대 잡음비를 가지는 것을 확인할 수 있다. 라만 신호의 경우, 첫 번째 레이저 샷에서 플라즈마가 발생되어 형광 신호가 동시에 포집되는 영향으로 전체적으로 신호가 offset되어 있는 것을 확인할 수 있다.

2.2.2 립스 신호의 세기 향상 검토

본 연구에서 수행된 이중 펄스 라만-립스 셋업의 주요 장점은 첫 번째 레이저 샷의 레이저 삭마 현상 시에 라만 분광을 계측한다는 점으로 거의 동시에 분자 구조와 원자 성분의 결과를 도출할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 본 연구를 통하여 립스의 신호 세기를 향상시키는 것이 가능한데, 이는 일정 시간을 가지고 플라즈마가 중첩이 되면 플라즈마의 온도를 다시 한 번 가열시키고, 상대적으로 플라즈마의 수명을 길게 유지할 수 있게 된다 [27]. 이전 연구들 [28, 29]에서는 20 마이크로 초 차이를 두고 립스 신호의 향상이 얼마나 되는지 확인한 전례가 있다. 비슷하게 Fig 9에서 본 연구진은 레이저 빔이 발진되는 시간 차이를 100에서 20 마이크로 초까지 줄이며, 최적의 신호 향상을 가지는 시간 간격을 찾고자 하였다. 기존의 20 마이크로 초 만큼의 시간 간격을 가지는 연구는 최소 3~4배 가량의 신호 향상이 있었지만, 본 연구의 광학 셋업은 첫 번째 레이저 샷이 상대적으로 낮은 에너지를 가지기 때문에 신호 향상의 폭이 훨씬 작았다. 그러나, Fig 9에서 확인할 수 있듯이 대략 2배 가량의 신호 향상을 확인할 수 있었다.

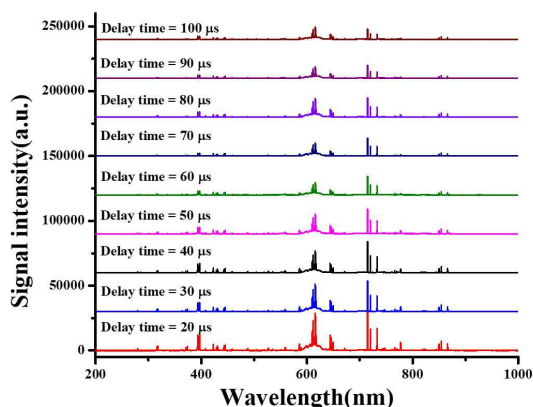


Fig 9. The LIPS's spectrum from double pulse lasing following the different inter-delay time for

Calcite.

마찬가지로 Fig 10에서, 립스의 신호가 70 마이크로 초 이상의 시간 간격을 가지는 상황에서는 특별한 신호 향상이 확인되지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 또한 본 연구에서 사용하였던 20 마이크로 초의 시간 간격이 가장 높은 신호 향상을 가지는 것을 확인할 수 있다. 20 마이크로 초 이하의 시간 간격은 라만 신호를 잡을 때 영향을 끼칠 수 있다고 판단하여, 추가 실험을 수행하지 않았다.

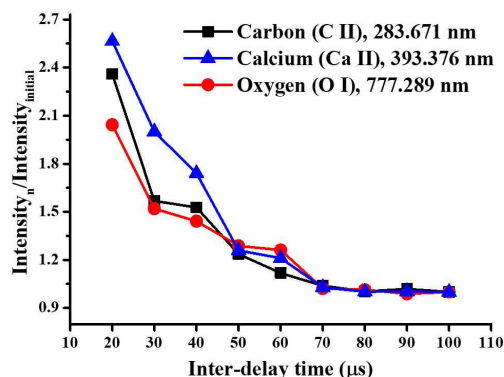


Fig 10. The variation of signal of elements from double pulse lasing following different inter-delay time in Calcite.

립스의 단변량 분석법에서 신호의 세기가 의미하는 바는 아래의 eq(1)과 같다. I는 신호의 세기를 의미하며, F는 실험적 상수, N은 원자의 밀도, A는 원자 껍질내의 transition 가능성이다. g는 위의 전자껍질에서의 퇴보 U는 온도에 의한 함수이다. 그렇기에 같은 대기 환경에서, 온도와 플라즈마의 밀도가 동일하다고 가정하면, 신호 세기는 원자의 순수 밀도와 비례한다고 가정할 수 있다. 또한 limit of detection (LOD)의 경우는 얼마나 예민하게 검출이 가능한지 확인하는 인자로서, 단변량 분석에서 기울기와 표준편차를 사용하여 확인이 가능하다. 본 연구의 결과인 Fig 11에서 확인할 수 있듯이, 이중 펄스 라만-립스의 결과가 일반적으로 하나의 레이저를 사용한 립스 실험과 비교하여 대략 2배 가량의 기울기 상승과 1.3배 가량의 표준편차의 감소로 대략 3.6 배 이상의 LOD 값이 약 20 ppm을 상승한 것을 확인하였다.

$$I = FN_a^I A_{ul} \frac{g_u}{U_a^I} \exp\left(\frac{-E_u}{K_B T}\right) \quad (1)$$

$$LOD = \frac{3\sigma_b}{S} \quad (2)$$

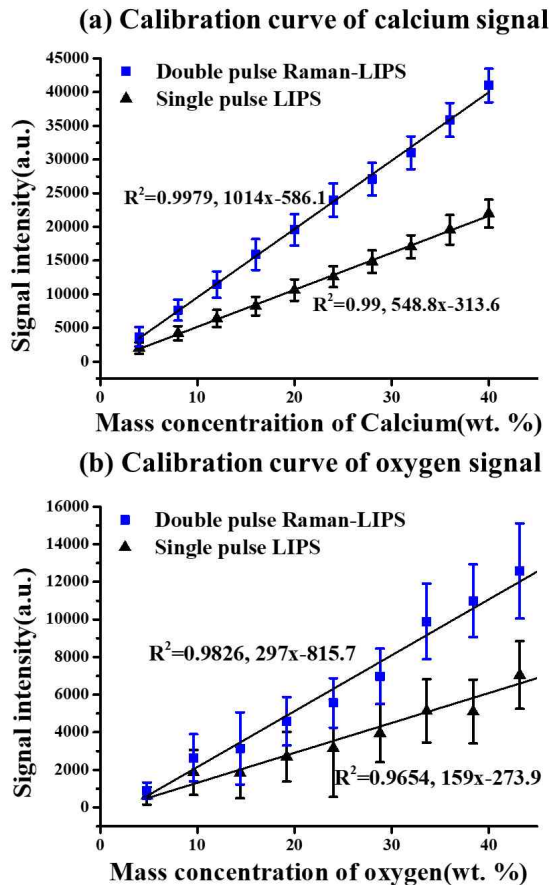


Fig 11. Double pulse Raman-LIPS univariate calibration curve of calcium and oxygen signals in Calcite matrix (393 nm).

III. 결 론

본 연구에서는 하나의 레이저 시스템으로 분자 구조와 원자 성분을 동시에 검출하는 셋업을 하는 것을 목표로 하였다. 두 번 레이저 빔이 발사되는 Nd:YAG 레이저를 이용하여 20 마이크로 초 만큼의 시간간격을 두어, 첫 번째 레이저 샷은 라만 산란 현상을 볼 수 있도

록 두 번째 레이저 샷은 원자 성분을 볼 수 있는 립스 현상을 만들었다. 이때 첫 번째 레이저 샷은 상대적으로 낮은 레이저 에너지 (~5 mJ)를 사용하여 열적 현상을 줄이고, 라만 산란을 계측하고자 플라즈마 주변부에서 계측하였다. 두 번째 레이저 샷의 경우에는 상대적으로 높은 레이저 에너지를 사용하여 플라즈마를 크게 만들어 원자 성분을 볼 수 있는 플라즈마 분광법을 수행하였다. 본 연구에서 개발된 장치의 장점은 상대적으로 높은 해상도를 가지는 분자 구조를 검출하는 라만 신호와 원자 성분을 검출하는 립스 신호를 동시 검출하는 것과 립스의 신호를 대략 2배가량 상승시키고 LOD 값은 3.6배가량 향상할 수 있다는 것이었다. 본 연구의 결과는 한국형 우주탐사 연구로써 수행되었으며, 추후 달 탐사용의 탑재 장치로써 활용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- 1) Meslin, P.-Y.; Gasnault, O.; Forni, O.; Schröder, S.; Cousin, A.; Berger, G.; Clegg, S.; Lasue, J.; Maurice, S.; Sautters, V., "Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater", *Mars. Science*, Vol. 341, No. 6153, 2013.
- 2) Dyar, M. D.; Tucker, J. M.; Humphries, S.; Clegg, S. M.; Wiens, R. C.; Lane, M. D., "Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 66, No. 1, 2011, pp 39-56.
- 3) Sallé, B.; Cremers, D. A.; Maurice, S.; Wiens, R. C., "Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 60, No. 4, 2005, pp 479-490.
- 4) Choi, J. J.; Choi, S. J.; Yoh, J. J., "Standoff Detection of Geological Samples of Metal, Rock, and Soil at Low Pressures Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Apply Spectroscopy*, Vol. 70, No. 9, 2016, pp 1411-1419.
- 5) Kim, D.-H.; Kihm, Y. H.; Choi, S.-J.; Choi, J.-J.; Yoh, J. J., "The application of magnetic field at low pressure for optimal laser-induced plasma spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 110, 2015, pp 7-12.
- 6) Choi, S. J.; Choi, J. J.; Yoh, J. J., "Novel control of plasma expansion direction aimed at very low pressure laser-induced plasma spectroscopy," *Optic Express*, Vol. 23, No. 5, 2015, pp 6336-6344.
- 7) Stelmaszczyk, K.; Rohwetter, P.; Méjean, G.; Yu, J.; Salmon, E.; Kasparian, J.; Ackermann, R.; Wolf, J.-P.; Wöste, L., "Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air,"

- Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 18, 2004, pp 3977-3979.
- 8) Maurice, S.; Clegg, S. M.; Wiens, R. C.; Gasnault, O.; Rapin, W.; Forni, O.; Cousin, A.; Sautter, V.; Mangold, N.; Le Deit, L.; Nachon, M.; Anderson, R. B.; Lanza, N. L.; Fabre, C.; Payré, V.; Lasue, J.; Meslin, P. Y.; Léveillé, R. J.; Barraclough, B. L.; Beck, P.; Bender, S. C.; Berger, G.; Bridges, J. C.; Bridges, N. T.; Dromart, G.; Dyar, M. D.; Francis, R.; Frydenvang, J.; Gondet, B.; Ehlmann, B. L.; Herkenhoff, K. E.; Johnson, J. R.; Langevin, Y.; Madsen, M. B.; Melikechi, N.; Lacour, J. L.; Le Mouélic, S.; Lewin, E.; Newsom, H. E.; Ollila, A. M.; Pinet, P.; Schröder, S.; Sirven, J. B.; Tokar, R. L.; Toplis, M. J.; d'Uston, C.; Vaniman, D. T.; Vasavada, A. R., "ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 31, No. 4, 2016, pp 863-889. 2016, 31 (4), 863-889.
- 9) Abedin, M. N.; Bradley, A. T.; Misra, A. K.; Bai, Y.; Hines, G. D.; Sharma, S. K., "Standoff ultracompact micro-Raman sensor for planetary surface explorations," *Apply Optics*, 2018, 57 (1), 62-68.
- 10) Angel, S. M.; Gomer, N. R.; Sharma, S. K.; McKay, C., "Remote Raman spectroscopy for planetary exploration: a review," *Apply Spectroscopy*, Vol. 66, No. 2, 2012, pp 137-150.
- 11) Sharma, S. K.; Lucey, P. G.; Ghosh, M.; Hubble, H. W.; Horton, K. A., "Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 59, No. 10, 2003, pp 2391-2407.
- 12) Moros, J.; Lorenzo, J. A.; Laserna, J. J., "Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy-LIBS sensor fusion," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 400, No. 10, 2011, pp 3353-3365.
- 13) Moros, J.; Laserna, J. J., "New Raman-laser-induced breakdown spectroscopy identity of explosives using parametric data fusion on an integrated sensing platform," *Analytical Chemistry*, Vol. 83, No. 16, 2011, pp 6275-6285.
- 14) J. Moros, J. A. Lorenzo, P. Lucena, L. Miguel Tobarria, and J. J. Lasernas., "Simultaneous Raman Spectroscopy – Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for instant standoff analysis of explosives using a mobile integrated sensor platform," *Analytical Chemistry*, Vol. 82, No. 4, 2010, pp 1389-1400.
- 15) Sharma, S. K.; Misra, A. K.; Lucey, P. G.; Lentz, R. C., "A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 73, No. 3, 2009, pp 468-476.
- 16) Zhang, X.; Kirkwood, W. J.; Walz, P. M.; Peltzer, E. T.; Brewer, P. G., "A review of advances in deep-ocean Raman spectroscopy," *Apply Spectroscopy*, Vol. 66, No. 3, 2012, pp 237-249.
- 17) Sobron, P.; Wang, A., "A planetary environment and analysis chamber (PEACH) for coordinated Raman-LIBS-IR measurements under planetary surface environmental conditions," *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 43, No. 2, 2012, pp 212-227.
- 18) Gasda, P. J., Acosta-Maeda, T. E.; Lucey, P. G.; Misra, A. K.; Sharma, S. K.; Taylor, G. J., "Next generation laser-based standoff spectroscopy techniques for Mars exploration," *Apply Spectroscopy*, Vol. 69, No. 2, 2015, pp 173-192.
- 19) Westlake, P.; Siozos, P.; Philippidis, A.; Apostolaki, C.; Derham, B.; Terlix, A.; Perdikatsis, V.; Jones, R.; Angloss, D., "Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 402, No. 4, 2012, pp 1413-1432.
- 20) Hoehse, M.; Mory, D.; Florek, S.; Weritz, F.; Gornushkin, I.; Panne, U., "A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 64, No. 11, 2009, pp 1219-1227.
- 21) Bazalgette Courreges-Lacoste, G.; Ahlers, B.; Perez, F. R., "Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 68, No. 4, 2007, pp 1023-1028.
- 22) Giakoumaki, A.; Osticioli, I.; Anglos, D., "Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-Raman system," *Applied Physics A*, Vol. 83, No. 4, 2006, pp 537-541.
- 23) Dreyer, C. B.; Mungas, G. S.; Thanh, P.; Radziszewski, J. G., "Study of sub-mJ-excited laser-induced plasma combined with Raman spectroscopy under Mars atmosphere-simulated conditions," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 62, No. 12, 2007, pp 1448-1459.
- 24) Clegg, S. M.; Wiens, R.; Misra, A. K.; Sharma, S. K.; Lambert, J.; Bender, S.; Newell, R.; Nowak-Lovato, K.; Smrekar, S.; Dyars, M. D., "Planetary geochemical investigations using Raman and laser-induced breakdown spectroscopy," *Apply Spectroscopy*, Vol. 68,

No. 9, 2014, pp 925-936 2014.

25) Choi, S.-J.; Choi, J.-J.; Yoh, J. J., "Advancing the experimental design for simultaneous acquisition of laser induced plasma and Raman signals using a single pulse," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2016, 123, 1-5.

26) Lednev, V. N.; Pershin, S. M.; Sdvizhenskii, P. A.; Grishin, M. Y.; Fedorov, A. N.; Bukin, V. V.; Oshurko, V. B.; Shchegolikhin, A. N., "Combining Raman and laser induced breakdown spectroscopy by double pulse lasing," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 410, No. 1, 2018, pp 277-286.

27) Babushok, V. I.; DeLucia, F. C.; Gottfried, J. L.; Munson, C. A.; Miziolek, A. W., "Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 61, No. 9, 2006, pp 999-1014.

28) Ahmed, R.; Baigs, M. A., "A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, No. 3, 2009, 033307.

29) Li, Y.; Tian, D.; Ding, Y.; Yang, G.; Liu, K.; Wang, C.; Han, X., "A review of laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement," *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 53, No. 1, 2017, pp 1-35.