creative commons
COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

**저작자표시**. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

# 원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법의 저압 환경에 관한 연구

**Stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy At Low Pressure**

2014년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 강 재

# 원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법의 저압 환경에 관한 연구

**Stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy At Low Pressure**

지도교수 여 재 익

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013년 10월


서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 강 재


이강재의 공학석사 학위논문을 인준함

2013년 12월

위 원 장 정 인 석

부위원장 여 재 익

위 원 고 승 환

# 초 록

레이저 유도 플라즈마 분광 분석법은 높은 에너지를 갖는 펄스 레이저를 샘플 표면에 조사하여 플라즈마 상태로 만들고, 이때 발생하는 빛을 분광기로 분석하는 분광 분석법의 한 종류이다. 마이크로 플라즈마의 스펙트럼을 분석하여 샘플의 화학 조성 및 원소 구성을 알아낼 수 있다. 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법은 다양한 분야에 적용되고 있으며, 특히 원격 검출이 가능하다는 장점을 이용하여 최근 NASA, ESA 등에서 우주 탐사 분야에도 활발하게 접목하여 연구를 진행하고 있다. 기존의 원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법의 경우 NASA의 화성 탐사를 목적으로 화성 대기 환경인 7 torr 압력의 $CO_2$ 대기에서 실험이 진행되어 왔다. 그러나 이보다 낮은 압력에서의 원격 검출 연구는 보고된 사례가 없었다. 본 연구에서는 달 탐사 계획에 맞추어 $10^{-2}$ torr 압력의 진공 상태가 원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법에 미치는 영향을 파악하고, 달 탐사에 본 기술을 적용할 수 있는지에 대하여 분석하였다.

원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석 기술을 적용하기 위해 7.2 m의 거리에서 알루미늄 판 샘플과 네 종류의 USGS 지화학 샘플을 사용하였고, 실험에 용이한 펠릿 형태로 샘플을 제작하였다. 실험 결과, 현재의 원거리 LIBS 장비로 1 torr 이하의 낮은 압력 환경에서 충분한 세기로 신호를 검출 가능하였고, 특히 이온화 알루미늄을 높은 SNR로 검출할 수 있었다. 본 실험 결과를 통해 낮은 압력 환경에서의 원거리 레이저 유도 플라즈마 분광 분석 기술이 달 탐사뿐 아니라 미량 원소의 정량 분석에도 유용하게 쓰일 수 있다는 가능성을 확인하였다.

주요어 : 레이저, 플라즈마, 분광 분석법, 원거리, 저압
표준물질, 달 탐사

학번 : 2012-20687

# 목 차

초 록 ····· i
목 차 ····· iii
표 목차 ····· v
그림 목차 ····· v

제 1 장 서 론 1
1.1 LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ····· 1
1.2 선행 연구 조사 ····· 2
1.2.1. 화성 대기 모사 실험 ····· 2
1.2.2. 대기압 실험 ····· 3

제 2 장 실험 방법 및 장비 구성 5
2.1 실험 방법 ····· 5
2.1.1. 원거리 LIBS ····· 5
2.1.2. 저압 환경 ····· 6
2.1.3. 샘플 처리 ····· 7
2.2 장비 구성 ····· 9
2.2.1. 펄스 레이저 (Nd:YAG Laser) ····· 9
2.2.2. 분광기 (Spectrometer) ····· 10
2.2.3. 망원경 (Refracting Telescope) ····· 11
2.2.4. 진공 챔버 (Vacuum Chamber) ····· 12
2.2.5. 광학 장비 (Optics) ····· 13
2.2.6. 동기화 장비 (Pulse Generator & Oscilloscope) ····· 14

제 3 장 실험 결과 및 분석 15
3.1 근거리 측정 ····· 15
3.1.1. 검출 위치에 따른 분석 ····· 15
3.2 알루미늄 샘플의 근거리 및 원거리 측정 비교 ····· 17
3.2.1. 전자 수 밀도 ····· 18
3.2.2. 평균 자유 행로 ····· 19
3.2.3. 플라즈마 수명 ····· 20
3.3 알루미늄 샘플의 원거리 저압 결과 분석 ····· 21
3.3.1. 신호 대 잡음 비 ····· 23
3.3.2. 이온화 알루미늄 ····· 25
3.4 지화학 샘플의 원거리 결과 분석 ····· 27
3.4.1. 스펙트럼 분석 ····· 27
3.4.2. 신호 대 잡음 비 ····· 29
3.4.3. 검량선 작성 ····· 30

제 4 장 결론 33

참고문헌 ····· 35
Abstract ····· 39

# 표 목차

표 1 지화학 샘플 목록 ····· 7
표 2 지화학 샘플의 성분 ····· 7
표 3 Al I의 선폭(FWHM) 및 전자 수 밀도 ····· 21
표 4 GSP-2의 신호 대 잡음 비 ····· 29

# 그림 목차

그림 1 NASA의 화성 탐사 로버, Curiosity ····· 2
그림 2 LIBS 시스템 개요도 ····· 6
그림 3 샘플 제작용 X-Press ····· 8
그림 4 USGS 지화학 샘플
(a) GSP-2 (b) QLO-1 (c) SCo-1 (d) W-2 ····· 8
그림 5 Nd:YAG 레이저 ····· 9
그림 6 에셀 분광기 ····· 10
그림 7 굴절 망원경 ····· 11
그림 8 진공 챔버 ····· 12
그림 9 빔 익스팬더와 장초점 렌즈 ····· 13
그림 10 펄스 생성기 ····· 14
그림 11 오실로스코프 ····· 14
그림 12 검출 위치에 따른 신호 세기 비교
(a) Al I 394.40 nm (b) Al I 396.15 nm ····· 16
그림 13 근거리와 원거리에서 Al I 394.40 nm
신호 세기 비교 ····· 17

그림 14 압력에 따른 Al I의 스펙트럼
(a) 근거리 검출 (b) 원거리 검출 ····· 22
그림 15 Al I 피크의 신호 대 잡음 비
(a) 근거리 검출 (b) 원거리 검출 ····· 24
그림 16 레이저 에너지 차이에 따른 Al II 624.34 nm 피크의
신호 세기 비교 ····· 26
그림 17 지화학 표준물질의 원소 별 신호 세기 비교
(a) GSP-2 (b) SCo-1 ····· 28
그림 18 GSP-2의 원소 별 신호 대 잡음 비 ····· 30
그림 19 지화학 표준물질의 K 검량선
(a) 100 torr (b) 0.1 torr ····· 32

# 제 1 장 서론

## 1.1 LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

최근 우주 탐사 분야가 점차 확대되면서 다양한 분석 방법이 제기되고 있다. 직접 암석을 채취하거나 지상으로 낙하한 운석을 기반으로 성분 분석을 하는 방법이 있지만, 복잡한 운반 과정이 수반되고 운반 도중 손상이 있을 가능성도 있는 만큼 직접 현장에서 분석이 가능한 분광 분석법의 중요성은 그만큼 크다고 할 수 있다. 기존에 우주 탐사 분야에서 주로 사용되었던 여러 분광 분석법은 분석 범위에 한계가 있거나 분석에 시간이 오래 걸리는 등의 단점이 지적되어 왔다. 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법은 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 기술로 주목받고 있다.

LIBS(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)는 레이저 유도 플라즈마 분광 분석법의 약자로, 높은 에너지를 갖는 펄스 레이저를 샘플 표면에 조사하여 플라즈마 상태로 만들고, 이 때 발생하는 빛을 분광기로 분석하는 분광 분석법의 한 종류이다. 이 플라즈마 빛을 분석하여 물질 구성 원소의 성분 및 농도를 알아낼 수 있다.

LIBS 기술을 사용할 경우 샘플의 준비과정 없이 바로 분석할 수 있고, 수 분 이내의 빠른 분석이 가능하며, 동시에 여러 원소를 검출할 수 있는 등 다양한 장점을 가지고 있다. 그 중에서도 우주 탐사 분야에서 가장 유용하게 사용될 수 있는 큰 장점 중 하나가 바로 원거리 분석 능력으로, 특히 낮은 압력에서의 원거리 LIBS 기술은 달 탐사와 같은 방면에 유용하게 적용될 수 있다[1,2].

## 1.2 선행 연구 조사

### 1.2.1 화성 대기 모사 실험

원거리 LIBS 기술의 저압 환경에 관한 연구는 여러 국가에서 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 특히 화성 탐사를 위한 7 torr 압력 환경에서의 연구가 주를 이루고 있다. NASA에서는 화성 탐사 로버에 LIBS 장비를 탑재하기 위해 2000년 초부터 다양한 연구를 진행해 왔다. NASA에서 2012년 8월에 화성에 보낸 화성 탐사 로버, Curiosity의 사진은 그림 1에 나타나 있다[3].

2004년과 2005년, 프랑스의 Sallé는 5 m의 거리에서 7 torr의 화성 대기를 모사한 챔버 내에 있는 지질학 샘플을 조사하는 실험을 진행하였다[1,2].

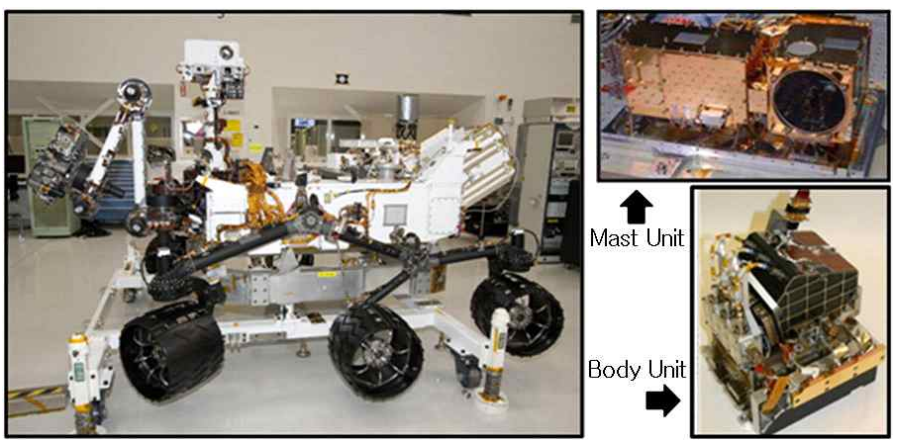



그림 1. NASA의 화성 탐사 로버, Curiosity

프랑스 국립 과학 연구센터(CNRS)와 미국 Los Alamos National Laboratory가 공동으로 진행한 이 연구에서는 근거리 및 원거리 환경에서 각 샘플의 주요 원소별로 검량선을 작성하였고, 이를 통해 정량 분석을 시도하였다.

2006년, 미국의 Thompson은 5.4 m의 거리에서 화성 대기 환경을 모사하여 화성 운석 샘플을 분류 및 정량 분석하는 실험을 진행하였다[4]. 샘플에 포함된 산화물의 질량비를 비교 분석하여 샘플의 분류를 진행하였고, 화성 운석 샘플과 조성이 비슷한 현무암 샘플들로부터 성공적으로 샘플을 분류하였다.

2011년과 2012년, 미국의 Dyar은 화성 대기 환경 및 7 ~ 9 m의 원거리에서 PCA 및 PLS 등의 다변량 기법을 사용하여 지질학 샘플의 분류 및 정량 분석에 성공하였다[5,6]. 일반적인 환경에서 LIBS 측정이 어려운 황화물과 황산염 등의 다양한 분석 기법을 소개하였다.

2011년, 프랑스의 Cousin은 세 종류의 휘석 샘플을 3 m의 거리에서 검출하면서 화성의 LIBS 데이터베이스를 구축하는 실험을 진행하였다[7]. 대기압에서 얻은 NIST의 LIBS 데이터베이스와의 비교를 통해 의미 있는 결과를 얻어낼 수 있었다.

### 1.2.2 대기압 실험

화성 대기를 모사한 7 torr 압력 환경 뿐 아니라 760 torr의 지구 대기압 환경에서도 원거리 LIBS 실험이 꾸준히 진행되어 왔다. 화성 탐사에 사용되는 LIBS 장비의 경우 우주 탐사라는 특성으로 인해 탑재 가능한 에너지 출력에 한계가 있다. 높은 에너지를 사용하

게 되면 그만큼 운용 가능 시간이 줄어들기 때문이다. 또한, 로켓 발사 시 payload의 제약이 있어 크기 및 무게에도 상당히 큰 영향을 주게 된다. 따라서 소형화 및 경량화에 중점을 두어야 하는 만큼 LIBS 장비 운용에 어려움이 있을 수밖에 없다. 반면, 지상에서 LIBS 장비를 사용하는 경우 이러한 여러 제약에서 벗어날 수 있어, 대구경의 망원경을 사용하여 검출 한계를 높이거나 높은 출력의 레이저를 사용하여 강한 플라즈마를 발생시키는 등의 장점을 살려 다양한 분야에 활용할 수 있다.

2006년, Palanco는 30 ~ 100 m의 원거리 대기압 환경에서 LIBS 시스템을 이용하여 알루미늄과 티타늄 샘플을 검출하는 실험을 진행하였다[8]. 16인치의 대구경 open-truss형 망원경을 직접 제작하였고, 레이저 두 대를 더블 펄스로 각각 750 mJ/pulse의 에너지를 사용하여 강한 플라즈마를 발생시킬 수 있었다. 동일한 실험 장비를 사용하여 2008년과 2009년에 aerosol 샘플의 검출 실험과 원거리 레이저 조사 시 빛의 전파에 주는 영향 등을 연구하였다[9,10]. 또한 2013년에는 폭발물에 오염된 지문을 검출하는 등 원거리 LIBS 시스템을 범죄 수사 분야에까지 활용하는 연구를 진행하였다[11].

2007년과 2009년에 미국의 Gottfried는 대기압 환경, 20 ~ 30 m 원거리에서 지질 샘플 및 폭약 샘플을 검출하였고, PCA 및 PLS-DA 등의 다변량 분석 기법을 사용하여 각각의 샘플을 분류하는 실험을 하였다[12,13]. 14인치 상용 슈미트-카세그레인형 망원경과 각각 275 mJ/pulse의 에너지를 갖는 두 대의 레이저를 더블 펄스로 사용하여 충분한 세기의 신호를 검출하였다. 또한, 2012년과 2013년에는 다양한 종류의 폭발물을 스펙트럼 분석을 통해 분류하는 연구를 진행하였다[14,15].

# 제 2 장 실험 방법 및 장비 구성

## 2.1 실험 방법

### 2.1.1 원거리 LIBS

일반적인 LIBS 시스템은 그림 2와 같이 레이저, 분광기, CCD(혹은 ICCD), 광섬유 케이블, 광학계, 그리고 PC로 구성된다[16]. 먼저 레이저를 샘플에 조사하고 광학계를 이용해 샘플 표면에 초점을 맞추면 방사 조도(irradiance)가 높아지면서 샘플이 삭마(ablated)되는 과정을 거친다. 이때 샘플 표면이 순간적으로 플라즈마 상태가 되면서 원자가 여기(excitation)되는데, 이 경우 에너지 준위가 높아졌다가 다시 떨어지는 과정에서 원소마다 고유한 파장의 빛을 방출하게 된다. 이 플라즈마 빛을 집광 렌즈로 광섬유 케이블에 모아 분광기로 전달하고, 분광기에서는 에셀 격자(Echelle grating)를 이용해 스펙트럼 정보를 만들어 낸다. 그리고 이 데이터를 PC로 보내어 분석하는 것이 기본적인 LIBS 시스템의 과정이다.

근거리 LIBS 시스템과 달리 원거리에서 LIBS 신호를 검출하기 위해서는 레이저 빔 형태(beam shape)를 유지하기 위한 빔 익스팬더(beam expander)와 초점 거리가 긴 장초점 렌즈(long focus lens), 그리고 원거리에서 플라즈마 빛을 수신하기 위한 집광 렌즈 혹은 망원경이 추가로 필요하다.

본 실험에서는 근거리 실험의 경우 레이저와 샘플, 샘플과 집광 렌즈 사이 거리를 각각 0.35 m로 설정하였고, 원거리 실험의 경우 레이저에서 샘플 사이 거리를 5.7 m, 그리고 샘플과 망원경 사이

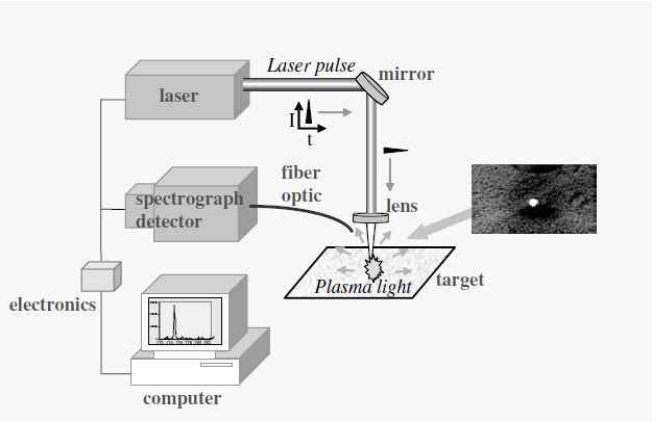



그림 2. LIBS 시스템 개요도

거리를 7.2 m로 설정하였다. 그리고 설치상의 편의를 위해 레이저와 검출기를 동일 선상에 놓지 않고 약간의 각을 주는 비축 방식(off-axis type)을 적용하였다.

### 2.1.2 저압 환경

1 torr 이하의 낮은 압력 환경을 조성하기 위해 진공 챔버(vacuum chamber)를 도입하였다. 실제 환경을 모사하기 위해서는 광 경로(beam path) 및 수신부까지 모두 진공 챔버 내에 위치해야 하지만, 7 m 거리에 있는 모든 경로를 챔버 내에 옮기기에는 어려움이 있어 샘플 자체만 진공 챔버 내에 두고 플라즈마 발생 환경을 낮은 압력으로 유지하였다. 따라서 외부 공기의 유동이나 흔들림이 레이저 광 전파(laser beam propagation)에 영향을 줄 가능성이 있고, 이로 인해 오차 막대(error bar)가 비교적 크게 발생하는 것으로 판단된다[10].

### 2.1.3 샘플 처리

샘플은 크게 두 가지 종류로 준비하였다. 순수 알루미늄 판 샘플 및 네 종류의 USGS(U.S. Geological Survey) 지화학 표준물질(geochemical reference material)을 선정하였다. 각각의 샘플 명은 표 1에 나타나 있다. 표준물질은 기본적으로 분말 상태로 되어 있고, 실험의 용이성을 위해 탄소와 수소로만 이루어진 100% 파라핀($C_nH_{2n+2}$) 바인더를 사용하여 펠릿(pellet) 형태로 제작하였다. 이를 위해 최대 35톤의 힘으로 분말을 압축할 수 있는 X-press(SPEX3635)를 사용하여 10톤의 압력으로 2분 30초간 누른 뒤 1분 30초간 서서히 풀어주는 방식으로 제작하였다.

표 1. 지화학 샘플 목록

| 범 주 | 샘플 코드 | 샘 플 명 |
|---|---|---|
| 지화학 표준물질 | GSP-2 | Granodiorite |
| | QLO-1 | Quartz Latite |
| | SCo-1 | Shale-Cody |
| | W-2 | Diabase |

표 2. 지화학 샘플의 성분

| SRM | Mg | Si | Ca | Ti | Fe | Al | K | Na | Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GSP-2 | 0.58* | 31.30* | 1.50* | 0.40* | 3.43* | 7.88* | 4.48* | 2.06* | 320 |
| QLO-1 | 0.60* | 30.66* | 2.26* | 0.37* | 3.04* | 8.57* | 2.99* | 3.12* | |
| SCo-1 | 1.64* | 29.35* | 1.87* | 0.38* | 3.58* | 7.25* | 2.30* | 0.67* | 410 |
| W-2 | 3.84* | 24.62* | 7.76* | 0.64* | 7.56* | 8.18* | 0.52* | 1.63* | 130 |

(mg/kg 단위이고 * 표시는 % 단위임)

그림 3. 샘플 제작용 X-Press

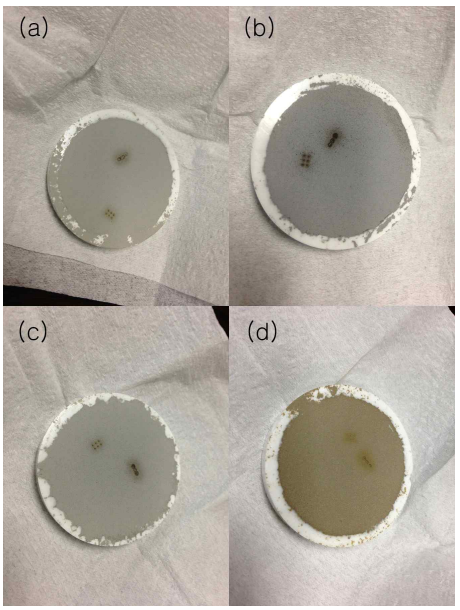



그림 4. USGS 지화학 샘플
(a) GSP-2 (b) QLO-1
(c) SCo-1 (d) W-2

## 2.2 장비 구성

### 2.2.1 펄스 레이저 (Nd:YAG Laser)

본 실험에서 사용된 레이저는 파장 1064 nm, 반복률 10 Hz, 펄스 폭 5 ~ 7 ns인 Nd:YAG 레이저(Surelite I, Continuum)이다. 레이저 에너지는 근거리 실험의 경우 펄스 당 48.53 mJ, 그리고 원거리 실험의 경우 펄스 당 21.17 ~ 48.53 mJ로 사용하였다.

그림 5. Nd:YAG 레이저

### 2.2.2 분광기 (Spectrometer)

분광기는 에셀 격자를 사용한 Andor Mechelle 분광기로, 207.15 nm 파장에서 1031.84 nm 파장까지 분석이 가능하며, ICCD(Andor iStar)가 연결되어 있다. 레이저, 분광기, 그리고 ICCD는 펄스 발생기(pulse generator)에 의해 시간적 동기화를 해 주었다. 200 ㎛ 광섬유 케이블이 플라즈마 신호를 받아 분광기로 전달한다.

분광기의 TTL width는 20 ㎲, delay time은 1 torr 이하 압력에서 0.7 ㎲, 10 torr 이상 압력에서 1 ㎲로, 이것은 각각 분광기가 열려서 신호를 받는 기간과 레이저 조사 후 분광기가 신호를 받기 시작하는 시간을 나타낸다. 이 두 요소는 신호 강도(signal intensity)에 직접적인 영향을 주므로 수차례의 실험을 통해 최적의 값을 찾은 것이다.

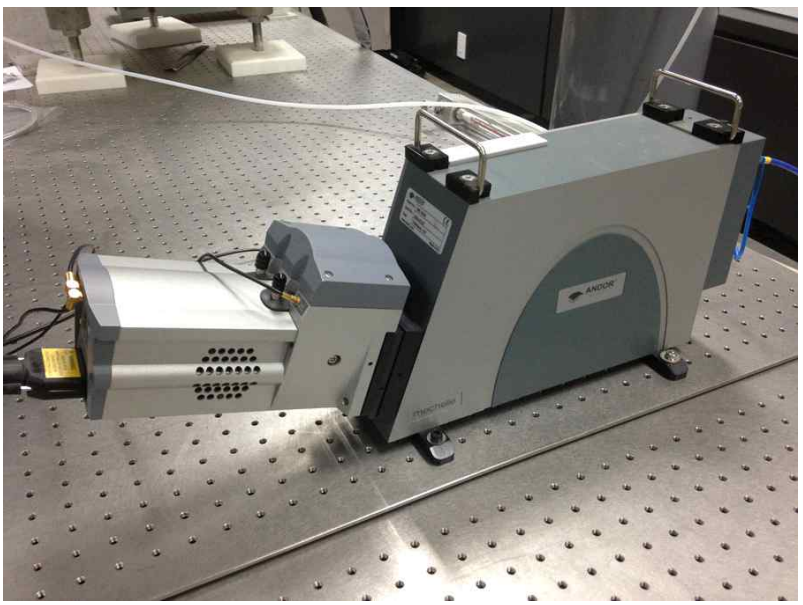



그림 6. 에셀 분광기

### 2.2.3 망원경 (Refracting Telescope)

원거리 LIBS 실험에서 플라즈마 빛을 모으기 위해서는 집광 렌즈 혹은 망원경을 사용한다. 집광 렌즈의 경우 크기가 커지면 비용이 많이 들고, 색수차가 필연적으로 발생하게 되는 문제점이 있다. 색수차는 렌즈의 크기가 클수록 크게 발생하며, 이를 피하기 위해 반사경을 이용한 반사 망원경을 사용하거나 색수차를 보정할 수 있도록 여러 장의 렌즈가 장착된 굴절 망원경을 사용한다.

반사 망원경으로는 크게 뉴턴식 반사 망원경과 복합 광학계를 가진 카세그레인식 망원경이 있다. 뉴턴식 반사 망원경의 경우 초점 거리가 길어 실험에 어려움이 있기 때문에, 비교적 초점 거리가 짧은 슈미트-카세그레인 혹은 막스토프-카세그레인 망원경을 주로 사용한다.

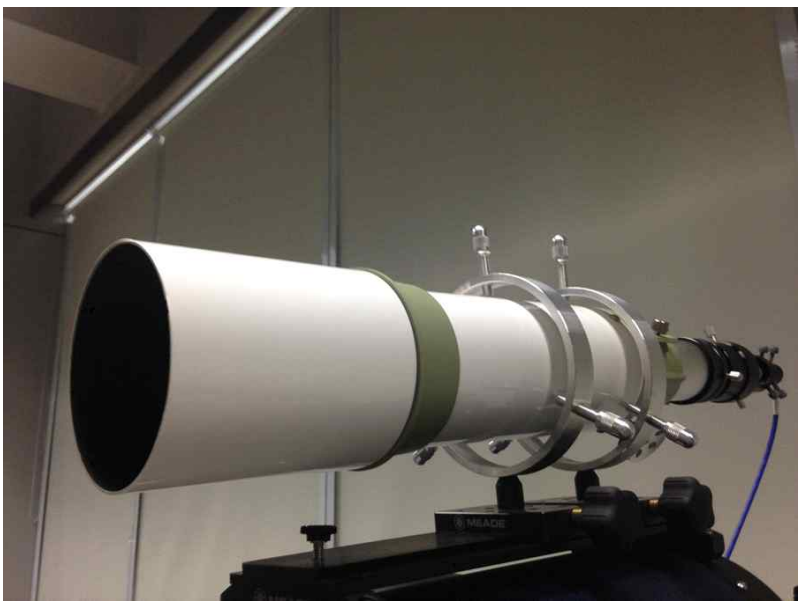


그림 7. 굴절 망원경

본 실험에서는 원거리 측정을 위해 4 인치 직경을 갖는 굴절 망원경(Kenko SE102)을 사용하였다. 굴절 망원경이 갖는 단점 중 하나인 색수차를 보정하기 위하여 대물렌즈가 2 장으로 구성된 아크로매틱 렌즈를 적용한 망원경으로, 초점거리 500 mm, 집광력 212.32 배, 분해능 1.14 초의 성능을 가지고 있다.

플라즈마가 발생하는 샘플 표면과 신호를 받아들이는 광섬유 케이블의 끝 부분 사이의 거리는 7.2 m로 실험을 진행하였다.

### 2.2.4 진공 챔버 (Vacuum Chamber)

진공 챔버는 아노다이징 처리된 알루미늄으로 만들어졌고, 180 $mm^3$의 내부 용량을 가지고 있다. 최저 $10^{-4}$ torr의 압력까지 견딜 수 있는 fused silica 재질의 뷰포트가 4 곳 장착되어 있고, 200 ~ 1100 nm 파장 범위에서 99.99%의 투과율을 보인다. 본 실험은 760 torr에서 $10^{-2}$ torr 사이의 압력 범위에서 진행하였고, 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 수 분 내에 원하는 압력까지 낮출 수 있는 성능을 가지고 있다.

그림 8. 진공 챔버

### 2.2.5 광학 장비 (Optics)

광학 장비로는 장초점 렌즈, 빔 익스팬더, 그리고 집광 렌즈를 사용하였다. 장초점 렌즈는 5000 mm 초점거리를 가지는 fused silica 재질의 렌즈로, 99.99%의 투과율을 가지며 양면에 1064 nm AR 코팅이 되어있는 렌즈이다. 집광 렌즈도 동일한 특성을 가지며, 초점거리는 300 mm이다. 빔 익스팬더는 Sigma Koki 사의 4배율 갈릴레안 빔 익스팬더를 사용하였고, 1064 nm 파장의 빛을 사용할 수 있다.

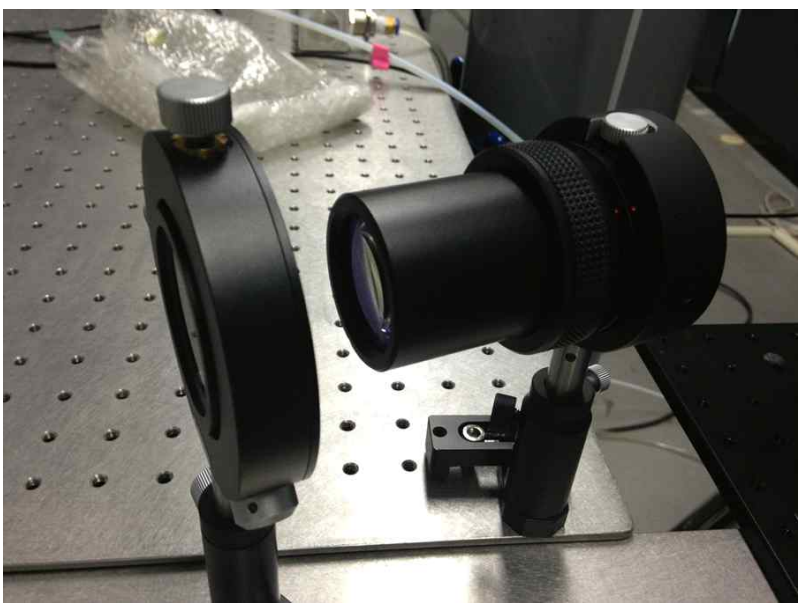


그림 9. 빔 익스팬더와 장초점 렌즈

### 2.2.6 동기화 장비 (Pulse Generator & Oscilloscope)

본 연구에서는 레이저의 Q-switch delay와 분광기의 time delay, 그리고 gate width를 동기화하기 위해 펄스 생성기(BNC 565-8CG)와 오실로스코프(Tektronix TDS-2014)를 사용하였다.

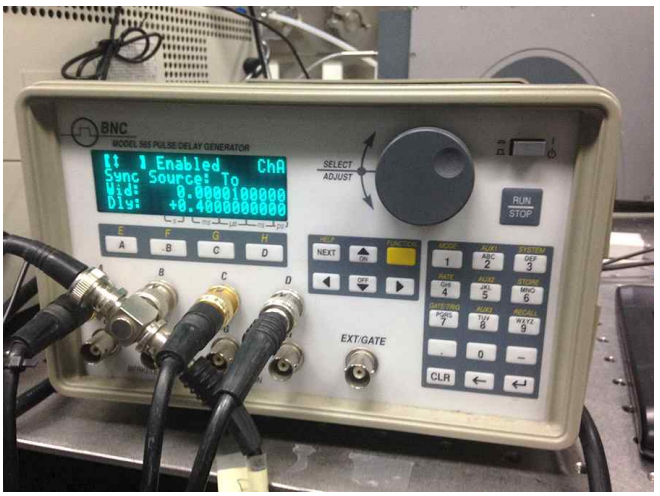



그림 10. 펄스 생성기

그림 11. 오실로스코프

# 제 3 장 실험 결과 및 분석

## 3.1 근거리 측정

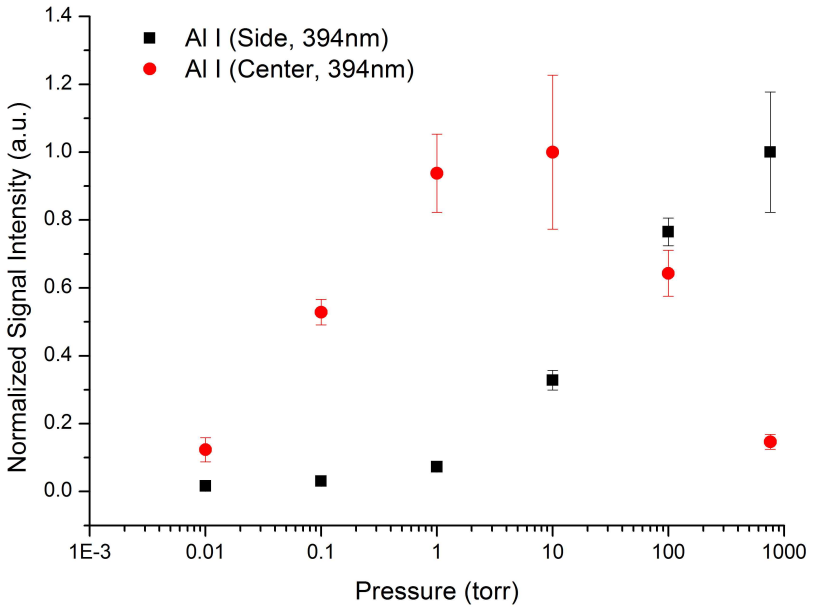
### 3.1.1 검출 위치에 따른 분석

알루미늄 판 샘플을 사용하여 35 cm의 근거리에서 검출하는 실험을 진행하였다. 플라즈마의 정면과 측면의 두 가지 위치에서 동일한 조건 하에 있는 샘플을 검출하여 정규화를 통한 비교를 시도하였다. 그 결과, 측면에서 검출한 경우에서의 신호 강도는 1 torr 이하의 압력에서 거의 0에 가깝게 나타났으나, 정면에서 검출한 경우에는 0.01 torr의 진공 상태에서도 충분한 신호를 검출할 수 있었다.

이러한 관계는 플라즈마의 팽창과 검출 위치의 관계로 설명할 수 있다. 플라즈마 주변의 압력이 낮아지면 플라즈마가 빠르게 팽창하여 소멸하게 된다. 일반적으로 대기압 환경에서 실험 조건을 결정하므로, 측면 검출의 경우 샘플 표면 부근의 빛을 가장 많이 받아들이도록 검출 위치를 설정하게 된다. 그러나 진공 상태에서는 플라즈마가 빠르게 팽창하면서 샘플 표면에서 금방 벗어나기 때문에 검출 시간을 매우 짧게 설정하지 않으면 쉽게 검출할 수 없다.

반면에 플라즈마의 정면에서 검출할 경우, 빠르게 팽창하는 플라즈마 빛을 충분히 받아들일 수 있어 진공 상태에서도 신호 검출이 용이하다. 특히 원격 검출 실험을 진행하기 위해서는 정면 검출이 필수적인데, 저압 환경에서의 이러한 특성으로 인해 원격 검출에 대한 타당성을 제시할 수 있다.

(a)




(b)

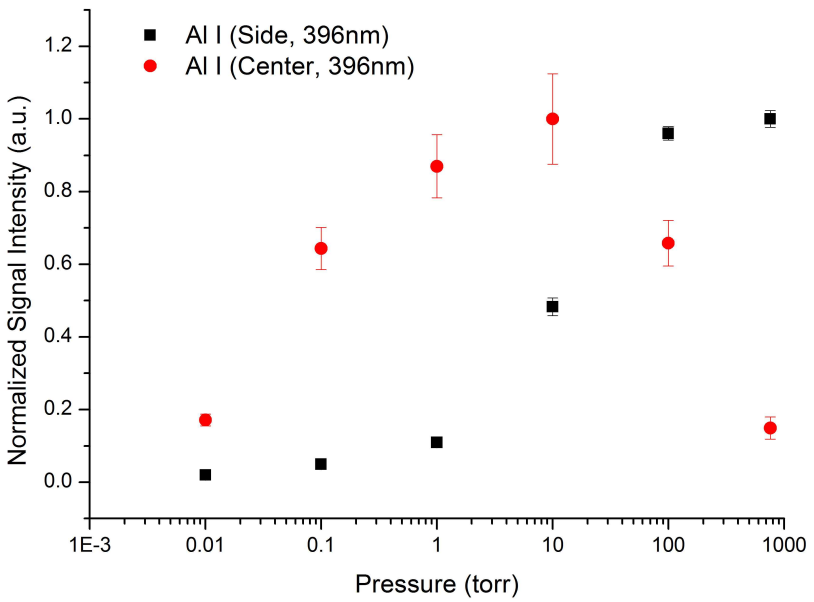



그림 12. 검출 위치에 따른 신호 세기 비교
(a) Al I 394.40 nm (b) Al I 396.15 nm

## 3.2 알루미늄 샘플의 근거리 및 원거리 측정 비교

알루미늄 판 샘플로 원거리 및 근거리에서 394.40 nm와 396.15 nm의 알루미늄 신호를 검출하였다. 두 경우 모두 최대값은 1 ~ 10 torr의 압력 범위에서 나타났고, 원거리 검출에서는 1 torr에서 가장 높은 신호 세기를 보였다. 본 실험 결과에서 주목할 점은 10 torr보다 높은 압력 범위나 1 torr보다 낮은 압력 범위에서는 신호 세기가 떨어지고 1 ~ 10 torr 범위 사이에서 가장 신호 세기가 높게 나타난다는 점이다. 이러한 경향은 기존의 연구에서도 보고된 바 있다[17].

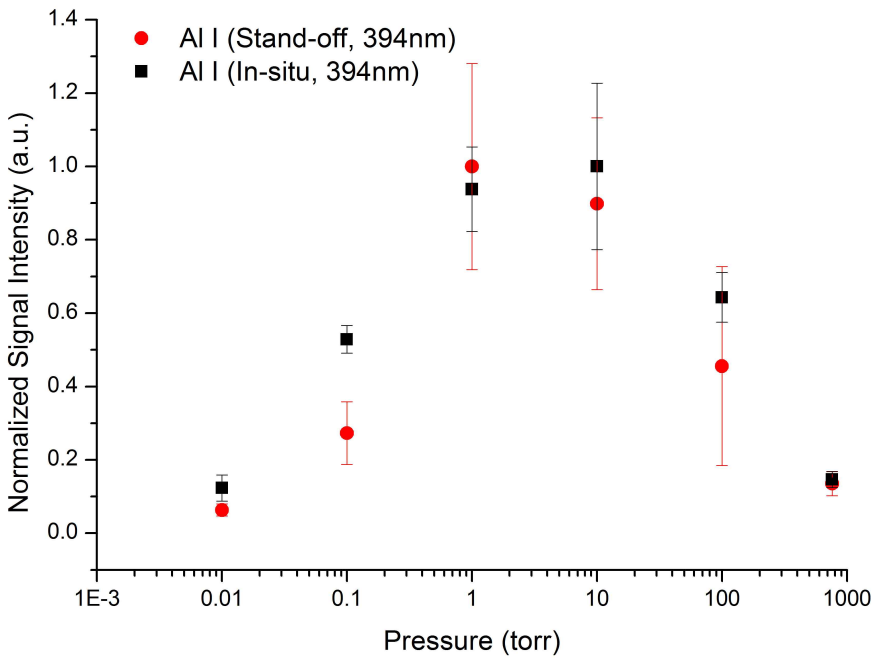



그림 13. 근거리와 원거리에서 Al I 394.40 nm 신호 세기 비교

### 3.2.1 전자 수 밀도

전자 수 밀도는 스타르크 증폭(Stark broadening)에 의한 스펙트럼의 선폭(line width)을 측정함으로써 계산할 수 있다[16]. 전기장 및 자기장에 의해 발생되는 스타르크 증폭은 볼츠만 도표(Boltzmann plot)와 사하 방정식(Saha equation)에 의해 표현되며, 플라즈마의 온도와 압력에 따라 변화하게 된다. 이를 관계식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w\left(\frac{N_e}{N_r}\right)$$

여기서 $\Delta\lambda_{1/2}$ 는 스펙트럼의 선폭을 반치폭(full width at half maximum)으로 나타낸 것이고, $w$ 는 전자충격 폭 변수(electron impact width parameter), $N_e$ 는 플라즈마 전자 수 밀도, $N_r$ 는 기준 전자밀도이다[18-20]. 여기서 $w$ 는 플라즈마 온도에 의존하며, 각 압력 별 온도를 계산한 후 Griem의 table에서 선형 보간법(linear interpolation)을 통해 구할 수 있다[21]. Al I 396.15 nm 의 경우 기준 전자밀도를 $N_r = 10^{18}$ cm$^{-3}$ 로 하였다. 본 실험 결과를 사용하여 계산한 전자 수 밀도는 표 3에 나타내었다.

플라즈마의 특성은 10 mbar 이상의 압력 구간과 1 mbar 이하의 압력 구간에서 각각 다르게 나타난다는 연구 결과가 있다[19]. 본 실험 결과를 통해 계산된 전자 수 밀도를 살펴보면 역시 유사한 경향을 보인다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2.2 평균 자유 행로

1 ~ 10 torr 압력 구간에서 가장 높은 신호 세기를 보인다는 실험 결과는 각 압력 구간에서의 입자들의 평균 자유 행로(mean free path)를 통해 이해할 수 있다. 평균 자유 행로는 다음의 식으로 나타난다.

$$l = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

여기서 $l$ 은 평균 자유 행로, $k_B$ 는 볼츠만 상수, $T$ 는 온도, $d$ 는 기체 입자의 지름, $p$ 는 압력을 나타낸다. 볼츠만 상수와 기체 입자의 지름은 고정된 값이므로, 평균 자유 행로는 기본적으로 온도와 압력에 관한 함수이다. 플라즈마의 경우 온도는 8000 ~ 12000 K 의 범위에서 크게 벗어나지 않는 반면, 압력은 각 케이스 별로 10 배씩 차이가 나기 때문에 평균 자유 행로를 결정하는데 온도보다는 압력의 영향이 더 크게 작용한다[16].

압력이 1 torr 미만일 때는 평균 자유 행로가 길어지게 되고, 이로 인해 원자가 들뜬 상태(excited state) 혹은 이온화되는데 필요한 원자의 충돌 확률이 매우 낮아진다. 이 현상은 압력이 낮아질수록 심화되며, 따라서 압력이 낮아질수록 신호 세기가 약해진다. 반면, 압력이 10 torr보다 높을 때는 평균 자유 행로가 짧아지게 되고, 너무 짧아질 경우 원자가 충돌하여 반응하는데 필요한 충분한 속도를 얻기 어렵다. 따라서 이 경우 원자의 충돌이 약하거나 거의 발생하지 못하게 되며, 신호 세기도 약해진다[22].

### 3.2.3 플라즈마 수명

압력 환경이 LIBS 신호 세기에 미치는 영향에 대한 연구는 Yalcin 이 실험을 통해 진행한 바 있다[17]. 이 실험에서 Al I 396.15 nm 신호를 대기압과 4 torr 압력에서 비교한 결과, 4 torr 압력에서 신호가 매우 크게 증가하였고, 신호 대 잡음 비(signal to noise ratio)도 증가함을 보였다. Mg I 383.83 nm 신호의 경우 대기압에서는 거의 검출되지 않았지만 압력을 4 torr로 낮췄을 때 검출이 가능하였다. 이 연구에서는 이러한 결과가 플라즈마의 수명(plasma lifetime)과 연관이 있다고 분석하였다. 플라즈마의 수명은 4 torr 부근에서 최대값을 갖는데, 이로 인해 신호 세기도 4 torr 압력에서 가장 강하게 나타났다는 것이다.

플라즈마 수명에 관한 유사한 연구 결과는 Choi의 실험에서도 확인할 수 있다[22]. 이 연구에서는 플라즈마의 수명이 1 torr 압력에서 매우 높아지는 특이한 현상을 밝혔고, 이러한 연구 결과를 본 연구에 적용하면 1 torr 부근의 압력 범위에서 최적의 검출이 가능하다는 결론을 내릴 수 있다.

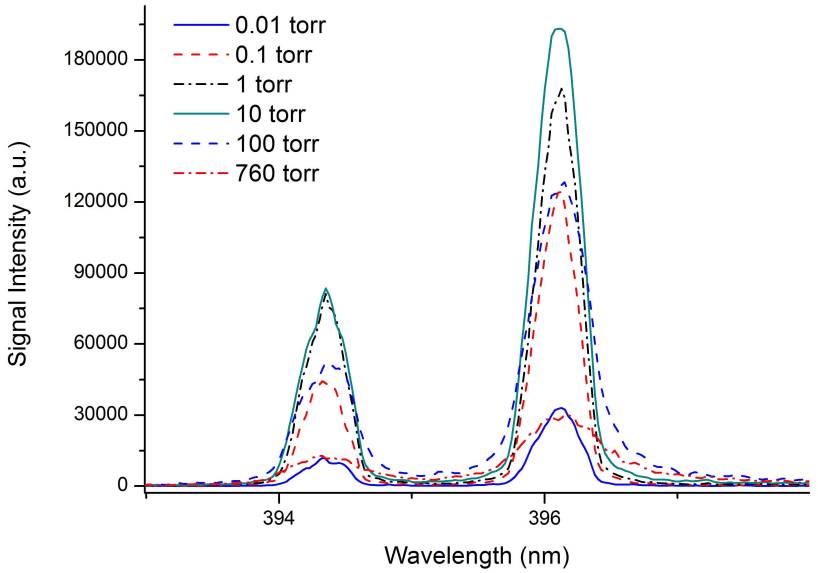
## 3.3 알루미늄 샘플의 원거리 저압 결과 분석

알루미늄 샘플을 원거리에서 측정한 결과, 1 torr 이하를 포함한 모든 압력 범위에서 원거리 신호가 충분한 세기로 검출되었다. 저압 환경에서의 검출이 갖는 장점 중 하나는 스펙트럼 선폭이 좁게 나타난다는 점이다. 선폭이 넓게 나타날 경우, 피크들이 서로 간섭을 일으켜 정확한 분석을 하기 어렵다. 이것은 복잡한 스펙트럼 구성을 가진 원소가 포함된 샘플을 분석하는데 심각한 문제로 작용하며, 특히 검출 한계가 낮은 미량 원소(minor elements) 검출에 부정적인 영향을 미친다. 그러나 낮은 압력 환경에서는 스펙트럼 선폭이 좁아서 서로 간섭이 적고 분석이 용이하다. 그림 14의 스펙트럼 및 표 3의 반치폭을 확인해 보면 압력이 낮아질수록 선폭도 좁아지는 것을 확인할 수 있다.

표 3. Al I의 선폭(FWHM) 및 전자 수 밀도

| 압력 [torr] | 선폭(FWHM) [nm] | $N_e$ [$10^{18}cm^{-3}$] |
|---|---|---|
| 0.01 | 0.339 | 0.370 |
| 0.1 | 0.328 | 0.493 |
| 1 | 0.333 | 0.485 |
| 10 | 0.367 | 0.667 |
| 100 | 0.485 | 0.794 |
| 760 | 0.693 | 0.910 |

(a)




(b)

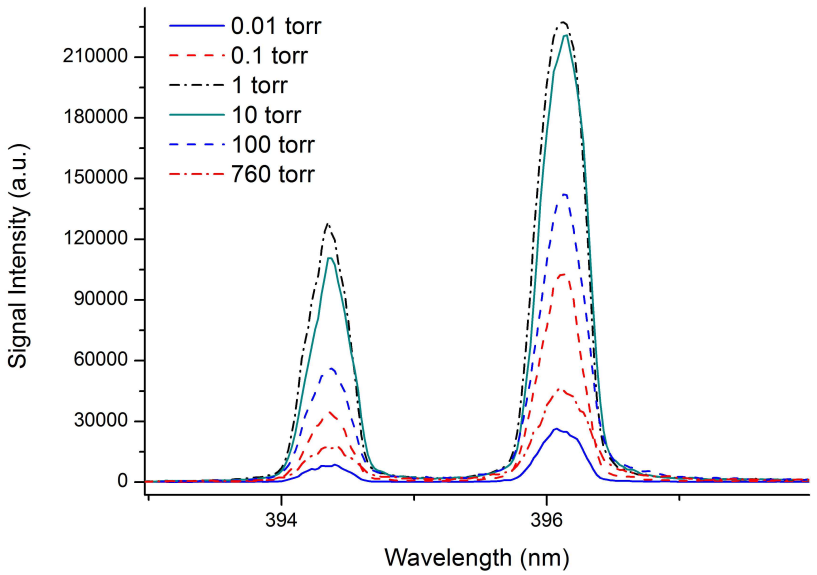
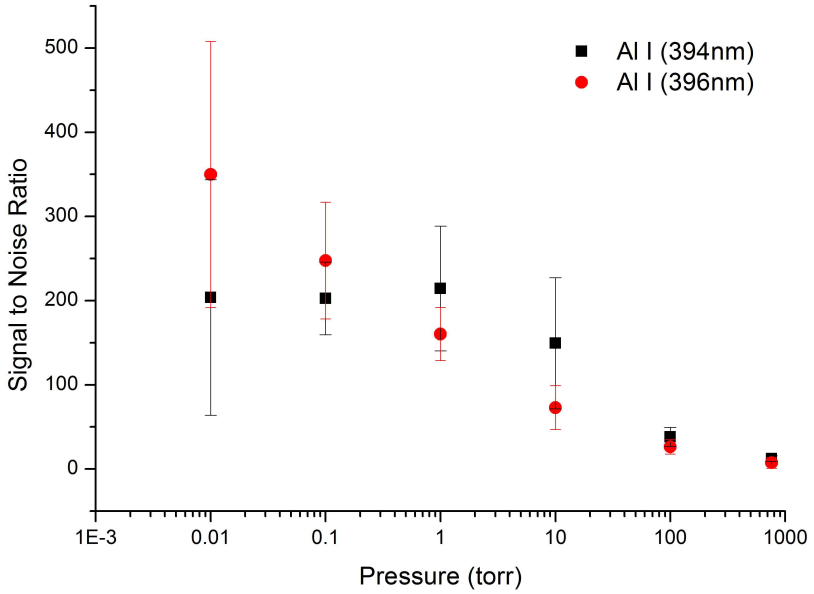



그림 14. 압력에 따른 Al I의 스펙트럼
(a) 근거리 검출 (b) 원거리 검출

### 3.3.1 신호 대 잡음 비

394.40 nm 및 396.15 nm의 알루미늄 신호에 대한 신호 대 잡음 비(signal to noise ratio, SNR)는 그림 15에 나타내었다. SNR은 대부분의 경우 압력이 낮아질수록 증가하는 경향을 보였고, 그 이유는 낮은 압력에서 잡음 레벨(noise level)이 크게 감소하기 때문이다. 1 ~ 10 torr 사이의 압력 범위에서는 신호 세기가 강하기 때문에 SNR도 높게 나타날 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 이보다 높은 압력에서는 신호 포화(signal saturation)가 발생하지 않았기 때문에 비교적 높은 잡음 레벨로 인해 SNR이 낮게 나타났다고 분석할 수 있다. 반면, $10^{-1}$ torr와 $10^{-2}$ torr의 압력에서의 SNR은 100 torr와 760 torr에서의 SNR보다 높게 나타났다. $10^{-1}$ torr 이하의 압력 범위는 신호 세기가 급격하게 떨어지는 구간임을 생각해 보면 잡음 레벨이 매우 낮게 나타났음을 알 수 있다. 낮은 압력에서의 낮은 잡음 레벨은 달 탐사와 같은 낮은 압력 환경에서의 신호 검출이 매우 용이함을 시사하며, 미량 원소 검출 가능성이 높다는 가능성을 보여주는 한 예로 판단된다.

(a)




(b)

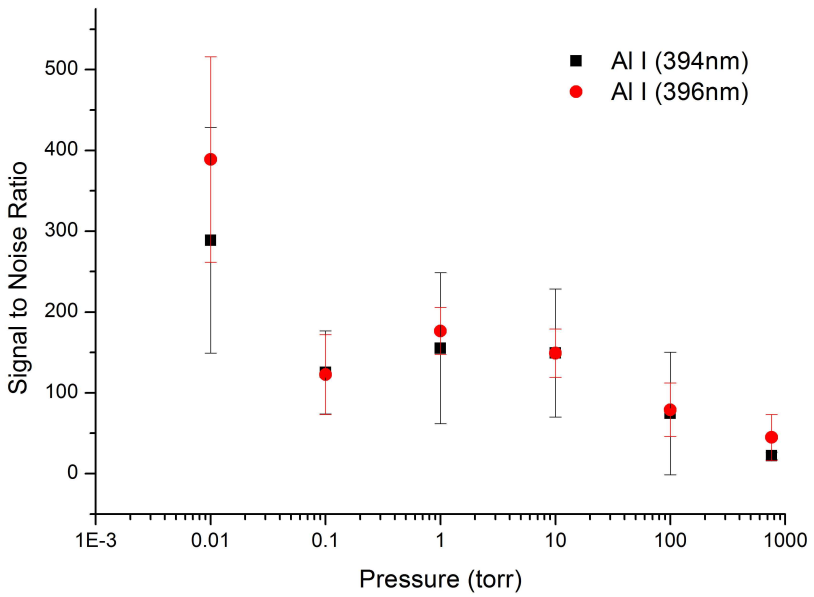



그림 15. Al I 피크의 신호 대 잡음 비
(a) 근거리 검출 (b) 원거리 검출

### 3.3.2 이온화 알루미늄

LIBS 신호는 이온, 원자, 분자로 크게 나눌 수 있다. 일반적으로 측정하는 신호는 중성 원자(neutral atom) 신호지만, 높은 이온화 단계에 있는 이온 신호도 얻을 수 있고, CN이나 $N_2$ 등의 일부 분자 신호도 얻을 수 있다. 본 연구에서는 알루미늄의 이온 신호를 다양한 레이저 에너지와 압력 환경에서 측정하여 그림 16에 나타내었다. 624.34 nm의 Al II 신호는 그림 16에서와 같이 1 torr 이하 압력에서 나타났다. 낮은 압력에서 이온 신호를 측정하기 쉬운 이유는 원자 반응과 관련이 있다[23].

원자가 레이저 삭마(laser ablation)에 의해 들뜬 상태가 되면 전자가 방출되면서 이온 상태가 되며, 이온 신호를 얻을 수 있다. 이온화 과정 이후 일정 시간이 지나면 전자는 원자와의 상호 충돌 과정에 의해 재결합하게 되는데, 이때 중성 원자 신호를 얻을 수 있게 된다. 따라서 대기압에서 이온 신호를 얻기 위해서는 레이저 조사 직후 매우 짧은 지연 시간(delay time)을 주고 신호 검출을 해야 하는데, 이 시기에는 강한 백색광 형태의 연속체(continuum) 신호로 인해 제대로 신호 검출을 할 수 없다. 그러나 압력이 낮아지면 낮은 전자 수 밀도로 인해 원자와의 상호 충돌 과정이 지연되면서 이온 신호를 보다 오랜 시간동안 검출할 수 있다.

또한, 플라즈마 보호막 효과(plasma shielding effect)가 낮은 압력에서 약해지는 것도 이온 신호를 검출하는데 중요한 영향을 미친다. 플라즈마 보호막 효과는 레이저 조사 도중 발생하는 플라즈마 기둥(plasma plume)이 레이저가 샘플 표면에 전달되는 것을 차단함으로써 신호 세기가 약해지는 현상이다. 낮은 압력에서는 주위 밀도가 낮아지면서 플라즈마가 빠르게 팽창하게 되는데, 이로 인해 플라즈

마 보호막 효과가 약해지면서 이온 신호를 쉽게 검출할 수 있다.

이러한 이유로 낮은 압력 환경에서 이온 신호를 검출하기 용이하며, Al II 신호가 $10^{-2}$ torr 압력에서도 충분한 세기로 검출되었다는 점은 달 환경에서 원거리 LIBS 장비가 유용하게 사용될 수 있다는 면에서 주목할 만하다.

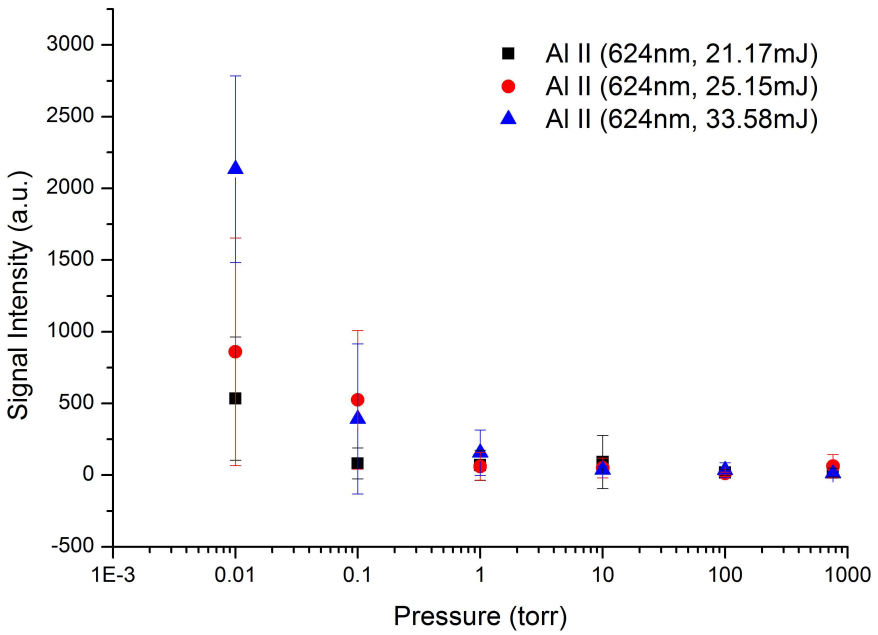



그림 16. 레이저 에너지 차이에 따른 Al II 624.34 nm 피크의 신호 세기 비교

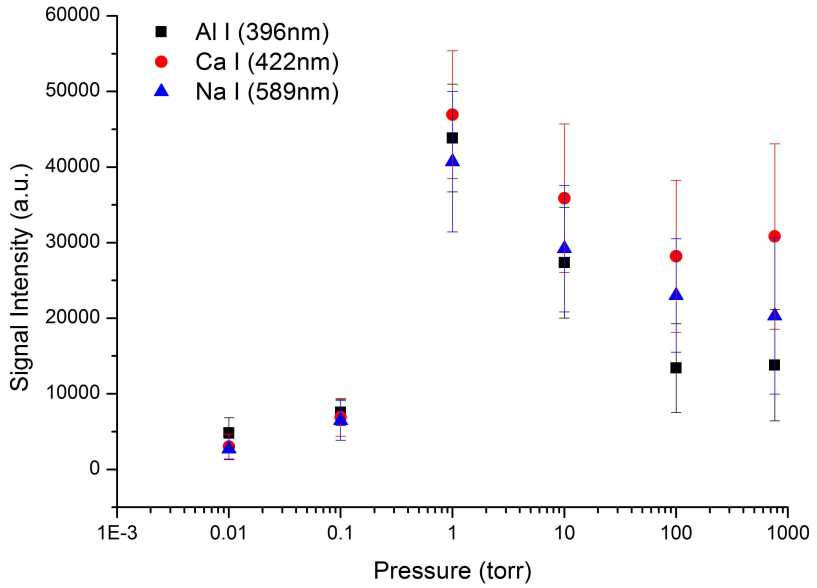
## 3.4 지화학 샘플의 원거리 결과 분석

알루미늄 외 다양한 원소들을 분석하기 위해 지화학 표준물질(geochemical reference material)을 측정하여 스펙트럼을 분석하였다. 지화학 표준물질은 기본적으로 분말 상태로 되어 있고, 실험의 용이성을 위해 압축하여 샘플을 제작하였다. 분말 상태의 샘플은 샘플 성분 및 표면의 균일성 면에서 장점이 있지만, 레이저 삭마 과정에서 분말이 흩어지면서 신호 검출에 어려움을 주는 문제점이 있다. 특히 본 연구에서 진행된 실험은 대부분이 낮은 압력 상태이므로, 분말이 더 빠르게 흩어지면서 뷰포트에 흡착되는 등의 문제점이 발생했다. 펠릿(pellet) 형태의 샘플을 제작하면서 10 톤의 압력으로 압착 과정을 거쳤지만, 고체 상태의 샘플보다는 여전히 약한 상태로 실험이 진행되었다. 따라서 알루미늄 샘플보다는 전반적인 신호 세기가 약하게 측정되었다.

### 3.4.1 스펙트럼 분석

GSP-2 및 SCo-1 샘플의 신호를 측정한 결과는 그림 17에 나타내었다. 가장 높은 신호 세기는 1 torr 압력에서 나타났다. 1 torr 보다 낮은 압력 범위에서는 신호 세기가 급격하게 떨어졌지만 여전히 $10^{-2}$ torr 압력에서도 신호의 측정이 가능하였다. SCo-1 샘플에서는 589.59 nm의 Na 신호가 비교적 낮게 측정되었는데, 이것은 SCo-1 샘플이 다른 지화학 샘플에 비해 낮은 Na 함량을 가지기 때문이며, 표 2에 각 샘플 별 구체적인 성분이 나타나 있다. 분말 형태의 펠릿 샘플이라는 불완전한 조건 하에서도 $10^{-2}$ torr의 낮은 압력에서 지화학 샘플 신호가 성공적으로 측정되었다는 점은 매우 고무적이다.

(a)




(b)

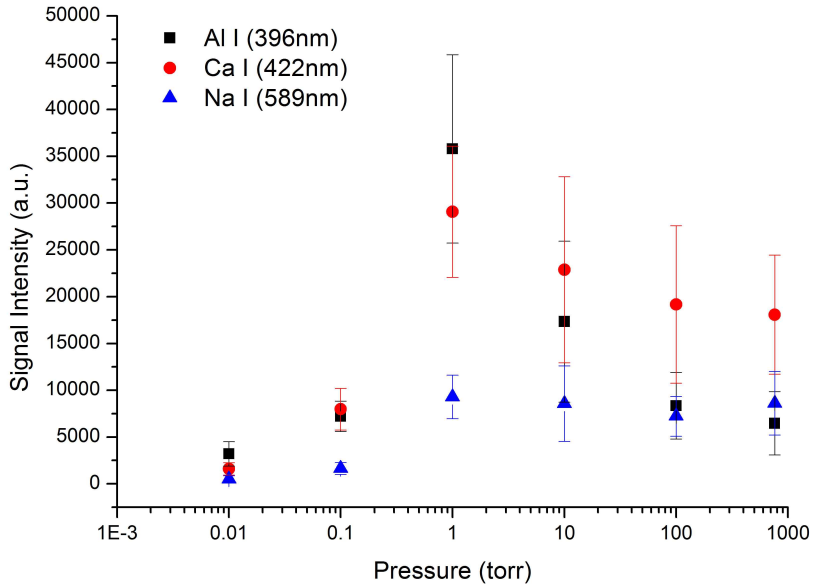



그림 17. 지화학 표준물질의 원소 별 신호 세기 비교
(a) GSP-2 (b) SCo-1

### 3.4.2 신호 대 잡음 비

GSP-2 샘플에 대한 신호 대 잡음 비 측정 결과는 그림 18 및 표 4에 나타나 있다. 전체적으로 SNR은 낮은 압력에서 높게 나타났고, 특히 가장 높은 구간인 $10^{-1}$ torr 압력에서 각 샘플 별 Na I과 Al I의 SNR은 760 torr의 결과보다 약 4배 높게 나타났다. 앞선 알루미늄의 결과와 마찬가지로 높은 압력 범위에서 잡음 레벨이 높고, 그로 인해 SNR은 낮게 나타났다. 그리고 1 torr 압력에서보다 신호 세기가 훨씬 낮음에도 잡음 레벨이 매우 낮기 때문에 $10^{-1}$ torr 이하 압력에서 SNR이 높게 나타났다. 그림 18을 보면 모든 압력 범위에 대한 신호 중에서 $10^{-2}$ torr의 결과가 가장 낮음에도 SNR은 비교적 높게 나타난다. 따라서 1 torr 이하 압력에서의 원거리 LIBS 신호 측정이 다양한 샘플을 측정하는데 유리하게 작용함을 알 수 있다.

표 4. GSP-2 샘플의 신호 대 잡음 비

| 샘플 | 원소 | 0.01 torr | 0.1 torr | 1 torr | 10 torr | 100 torr | 760 torr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GSP-2 | Al I | 25.43 | 32.58 | 24.62 | 16.76 | 9.80 | 8.35 |
| | Ca I | 8.33 | 12.05 | 8.30 | 8.29 | 6.47 | 6.92 |
| | Na I | 156.47 | 212.14 | 125.65 | 63.15 | 46.77 | 49.88 |

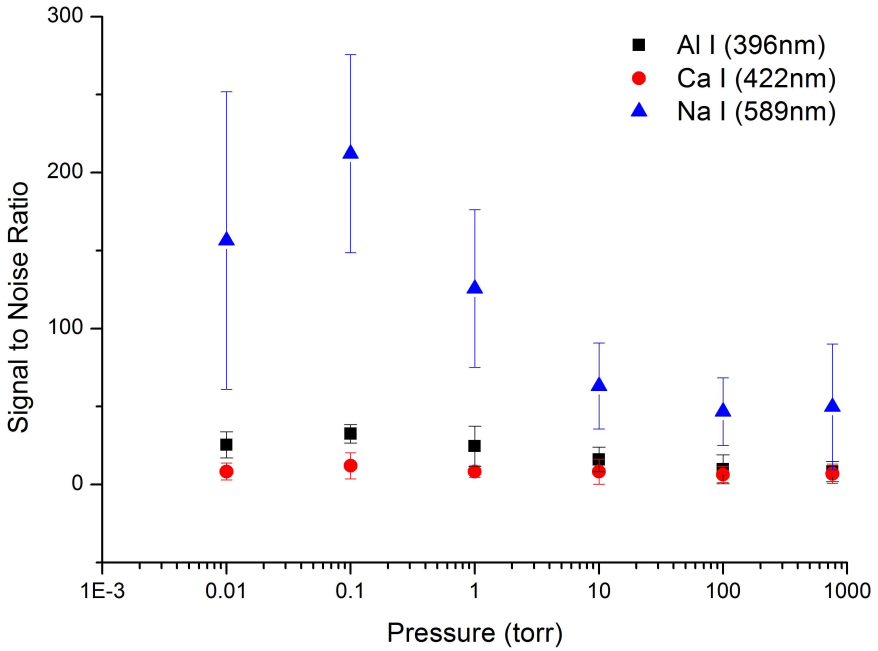



그림 18. GSP-2의 원소 별 신호 대 잡음 비

### 3.4.3 검량선 작성

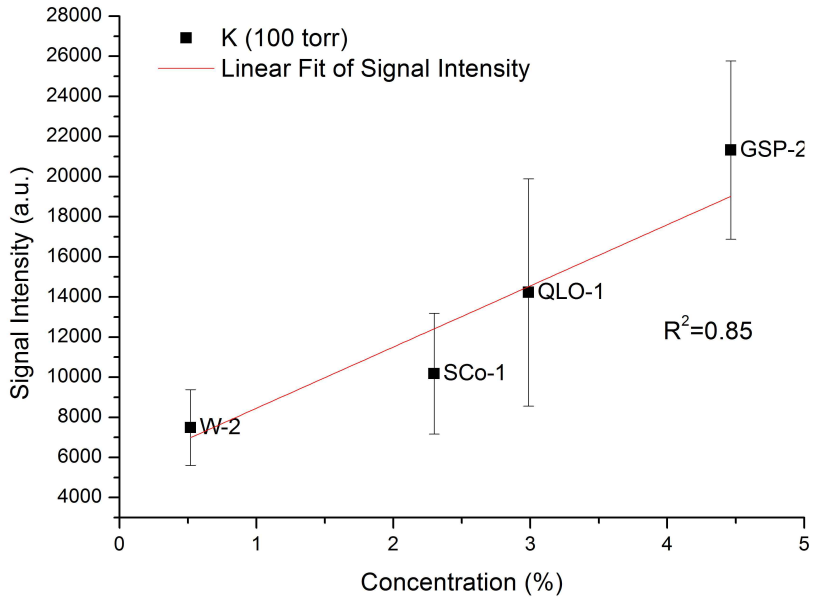
그림 19에서와 같이 네 종류의 지화학 샘플에 대한 검량선(calibration curve)을 작성하였다. 이는 각 샘플의 신호 세기를 USGS에서 제공한 원래의 농도와 비교하여 도식화한 것으로, 정량분석(quantitative analysis) 기법의 한 종류이다. 동일한 실험 조건하에서 농도가 밝혀진 다수의 표준 물질을 사용하여 농도 대비 신호 세기를 그래프로 나타낼 수 있다. 이 그래프를 선형 회귀(linear regression), 선형 근사법(linear approximation) 등의 다양한 기법을 사용하여 fitting하면 그림 19와 같은 형태를 얻을 수 있는데, 이것이 바로 검량선이다. 검량선을 구함으로써 농도가 밝혀지지 않은 미지 시료(unknown sample)를 LIBS로 검출, 그 신호 세기를 통해 농

도를 예측할 수 있다. 두 변수 사이의 상관관계의 정도를 나타내는 상관계수(correlation coefficient)를 제곱한 값인 결정계수(coefficient of determination, R-squared)를 통해 검량선의 정확성을 검증할 수 있다. 즉, 결정계수 $R^2$=1이 되는 경우 모든 실험값이 정확하게 검량선에 일치하고, 1에 가까울수록 검량선이 정확하다는 의미가 된다.

이렇게 여러 변수를 고려하지 않고 한 가지의 변수만을 고려해서 검량선을 작성하는 방법을 단변량 분석 방법(univariate analysis)이라고 한다. 이는 한 가지의 변수만을 분석에 사용하기 때문에 다변량 분석 방법(multivariate analysis)에 비해서는 정확도가 떨어질 수밖에 없다. 그러나 저압 환경에서의 원거리 LIBS 신호를 정량 분석에 쉽게 응용할 수 있는 직관적인 방법이라는 점에서 그 의미를 찾을 수 있다.

그림 19에 나타난 것처럼 실험을 통해 얻은 100 torr 압력에서의 K의 $R^2$ 값은 0.84이고, $10^{-1}$ torr 압력에서의 값은 0.93으로 나타났다. 이 결과는 각기 다른 조성을 갖는 다양한 지화학 샘플을 동시에 사용하여 얻은 결과로 상당히 의미 있는 값이며, 낮은 압력에서 얻은 원거리 LIBS 신호를 추후 최적화 과정을 거쳐 보다 정밀한 정량 분석에 이용할 수 있다는 점에서 긍정적이다. 또한 PCA나 PLS-DA 등의 다양한 다변량 분석 방법은 이후 다양한 지화학 샘플을 분석 및 분류하는데 있어서 하나의 지표가 될 수 있을 것이다.

(a)




(b)

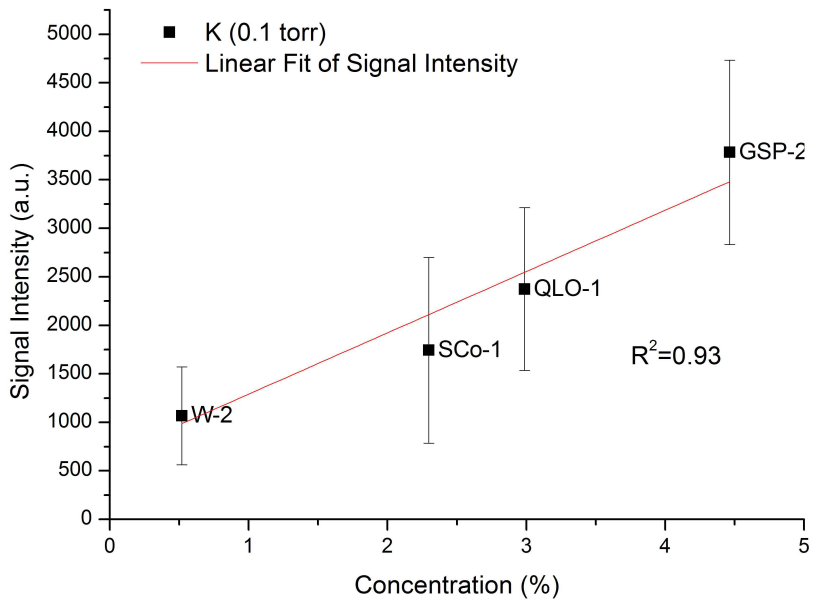



그림 19. 지화학 표준물질의 K 검량선
(a) 100 torr (b) 0.1 torr

# 제 4 장 결론

본 연구에서는 1 torr 이하 낮은 압력 환경에서 원거리 LIBS 분석을 시도하였다. 근거리에서 측정한 LIBS 신호와의 비교 분석을 통해 원거리 LIBS 신호가 어느 정도 수준인지를 파악하였고, 이를 달 탐사에 적용할 수 있는지에 대한 의문에 답을 구하고자 하였다.

먼저 근거리에서 검출기의 위치에 따라 같은 플라즈마를 측정하였을 때 어떻게 신호 세기가 변하는지에 대한 실험을 진행하였다. 그 결과, 플라즈마의 측면에 검출기를 놓았을 때 낮은 압력에서 신호가 거의 검출되지 않았던 반면에 플라즈마의 정면에서 검출했을 때는 낮은 압력 환경에서도 충분한 세기의 신호가 검출됨을 확인하였다.

다음으로 근거리와 원거리의 신호를 비교해 본 결과, 스펙트럼의 경향이 유사하고 낮은 압력 환경의 원거리에서도 충분한 세기로 신호 검출이 가능함을 확인하였다. 특히 두 경우 모두 1 ~ 10 torr 압력 범위에서 최대값을 가지는 경향을 보여, 이에 대해 전자 수 밀도, 평균 자유 행로, 그리고 플라즈마 수명 등을 사용하여 분석하였다.

원거리에서 검출된 알루미늄 신호는 1 torr 압력에서 최대값을 가졌고, $10^{-1}$ torr 및 $10^{-2}$ torr의 낮은 압력에서도 분석이 가능하였다. 알루미늄 샘플의 신호 대 잡음 비는 낮은 압력에서 잡음 레벨이 크게 감소하기 때문에 대체로 압력이 낮아질수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 이온화된 Al II 신호의 경우 높은 압력 환경에서는 검출되지 않았으며, $10^{-1}$ torr 이하의 압력에서는 21.71 mJ/pulse의 낮은 레이저 에너지로도 성공적으로 검출되었다.

지화학 샘플에서의 원거리 LIBS 신호도 1 torr 압력에서 가장 강하게 나타났고, 1 torr 이하의 압력에서 SNR이 높게 나타나 저압

환경에서의 검출이 매우 긍정적임을 확인하였다. 낮은 압력에서의 검량선 결과를 통해 정량 분석도 충분히 가능함을 보였고, 데이터베이스를 활용하여 미지 시료의 농도를 결정할 수 있음을 시사하였다.

본 연구의 결과를 통해 1 torr 이하의 낮은 압력 환경에서도 원거리 LIBS 분석이 가능할 뿐 아니라, SNR이 높고 이온 신호가 쉽게 측정되는 등 대기압에서보다 우수한 점이 있다는 것을 확인하였다. 그리고 원거리 LIBS 장비가 달 탐사에도 적합하다는 것을 증명하였다.

# 참고문헌


[1] B. Salle, J. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D.A. Cremers, R.C. Wiens, “Laser-induced breakdown spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements,” *Spectrochim. Acta Part B,* 59, pp. 1413-1422, 2004.

[2] B. Salle, D.A. Cremers, S. Maurice, R.C. Wiens, P. Fichet, “Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions,” *Spectrochim. Acta Part B,* 60, pp. 805-815, 2005.

[3] L. Radziemski, D. Cremers, “A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012”, *Spectrochim. Acta Part B,* 87, pp. 3-10, 2013.

[4] J.R. Thompson, R.C. Wiens, J.E. Barefield, D.T. Vaniman, H.E. Newsom, S.M. Clegg, “Remote laser-induced breakdown spectroscopy analyses of Dar al Gani 476 and Zagami Martian meteorites,” *J. Geophys. Res.*, 111(5), pp. 1-9, 2006.

[5] M.D. Dyar, J.M. Tucker, S. Humphries, S.M. Clegg, R.C. Wiens, M.D. Lane, “Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples,” *Spectrochim. Acta Part B,* 66, pp. 39-56, 2011.

[6] M.D. Dyar, M.L. Carmosino, J.M. Tucker, E.A. Brown, S.M. Clegg, R.C. Wiens, J.E. Barefield, J.S. Delaney, G.M. Ashley, S.G. Driese, "Remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of East African Rift sedimentary samples under Mars conditions," *Chem. Geol.*, 294, pp. 135-151, 2012.

[7] A. Cousin, O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R.C. Wiens, J. Mazoyer, "Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment," *Spectrochim. Acta Part B,* 66, pp. 805-814, 2011.

[8] S. Palanco, C. Lopez-Moreno, J.J. Laserna, "Design, construction and assessment of a field-deployable laser-induced breakdown spectrometer for remote elemental sensing," *Spectrochim. Acta Part B,* 61, pp. 88-95, 2006.

[9] L.A. Alvarez-Trujillo, A. Ferrero, J.J. Laserna, "Preliminary studies on stand-off laser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols," *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, pp. 885-888, 2008.

[10] J.J. Laserna, R.F. Reyes, R. Gonzalez, L. Tobaria, P. Lucena, "Study on the effect of beam propagation through atmospheric turbulence on standoff nanosecond laser induced breakdown spectroscopy measurements," *Opt. Express,* 17(12), pp. 10265-10276, 2009.

[11] P. Lucena, I. Gaona, J. Moros, J.J. Laserna, "Location and

detection of explosive-contaminated human fingerprints on distant targets using standoff laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B,* 85, pp. 71-77, 2013.

[12] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia Jr., C.A. Munson, A.W. Miziolek, "Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection," *Spectrochim. Acta Part B,* 62, pp. 1405-1411, 2007.

[13] J.L. Gottfried, R.S. Harmon, F.C. De Lucia Jr., A.W. Miziolek, "Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification," *Spectrochim. Acta Part B,* 64, pp. 1009-1019, 2009.

[14] F.C. De Lucia Jr., J.L. Gottfried, "Classification of explosive residues on organic substrates using laser induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, 51(7), pp. B83-B92, 2012.

[15] J.L. Gottfried, "Influence of metal substrates on the detection of explosive residues with laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, 52(4), pp. B10-B19, 2013.

[16] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006.

[17] S. Yalcin, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, "Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, pp. 1295-1301, 2004.

[18] M. Milan, J.J. Laserna, “Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation,” *Spectrochim. Atca B,* 56, pp. 275-288, 2001.

[19] J.S. Cowpe, R.D. Pilkington, J.S. Astin, A.E. Hill, “The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, pp. 165202-165210, 2009.

[20] A.M. El Sherbini, A.A.S. Al Amer, A.T. Hassan, T.M. El Sherbini, “Measurements of plasma electron temperature utilizing magnesium lines appeared in laser produced aluminum plasma in air,” *Opt. Photonics J.*, 2, pp. 278-285, 2012.

[21] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964.

[22] S. Choi, J.J. Yoh, “Laser-induced plasma peculiarity at low pressures from the elemental lifetime perspective,” *Opt. Express,* 19(23), pp. 23097-23103, 2011.

[23] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, New York, 2006.

# Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an atomic emission spectroscopy using a highly irradiated pulse laser focused onto target surface to produce plasma. We obtain the spectroscopic information from the microplasma and determine the chemical composition of the sample based on its elemental and molecular emission peaks. We develop a stand-off LIBS technique to analyze the effect of remote sensing of aluminum and various geochemical reference materials at pressures below 1 torr. Using a commercial 4 inch refracting telescope (Kenko), our stand-off LIBS system is configured at 7.2 m distance from the four USGS geochemical samples that include Granodiorite, Quartz Latite, Shale-cody and Diabase, which are selected in the interest of planetary exploration. Prepared samples were mixed with paraffin binder, containing only hydrogen and carbon, and were pelletized for experimental convenience. Aluminum plate sample is considered as a reference prior to using the geochemical samples in order to understand the influence of a low pressure condition on the resulting LIBS signal. A Q-switched Nd:YAG laser (Surelite I, Continuum) operating at 1064 nm, pulsed at 10 Hz with 21.71 to 48.53 mJ/pulse was used to obtain signals, which showed that the geochemical samples were successfully detected by the present stand-off detection scheme. Low pressure condition in general results in a decrease of the signal intensity while the signal to noise ratio can vary by the samples and the elements of various types. We successfully identified the signals at below 1 torr with stand-off detection by the

tight focusing of the light detection and by using a relatively larger aperture telescope. The stand-off LIBS detection at low pressure is accurate and appropriate for the minor element detection at pressures below 1 torr.

Keywords : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Plasma, Stand-off Low pressure, Laser Ablation, Geochemical

Student Number : 2012-20687