

반도체 다이오드 레이저와 관통형 속빈 음극관형 글로우방전을 사용한 세슘의 Optogalvanic Spectroscopy에 관한 연구

宋奎鏞¹ · 車亨基¹ · 李鍾岐¹ · 申正淑 · 崔奎成 · 李相千*

경남대학교 자연과학대학 화학과

¹한국원자력연구소 양자광학팀

(1996. 9. 12 접수)

A Study on Optogalvanic Spectroscopy of Cs Using Diode Lasers and See-through Hollow Cathode Glow Discharge

Kyuseok Song¹, Hyungki Cha¹, Jongmin Lee¹, Jeong Sook Shin,
Kyu Seong Choi, and Sang Chun Lee*

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

¹Laboratory for Quantum Optics, Korea Atomic Energy Research Institute,

P.O. Box 105, Taejon 305-600, Korea

(Received September 12, 1996)

현재 다이오드 레이저를 이용한 Optogalvanic Spectroscopy에 관한 논문은 많이 알려져 있다. 그러나 Glow Discharge Cell을 직접 제작하여 이를 이용한 Doppler-Limited Optogalvanic Spectroscopy(OGS)로 정량 분석이 가능한 기기의 개발은 이루어지지 않았었다. 다이오드 레이저를 이용한 Optogalvanic Spectroscopy로 정량분석이 가능한 기기의 개발과 그 기초적인 환경을 찾는 것은 기초과학과 응용분야에서도 여러모로 중요성을 가진다. 이러한 목적을 충족시킬 수 있는 방법으로 안정성이 높고 레이저 빛을 통과시킬 수 있으며 시료의 전처리가 단순하고 낮은 전류로 시료를 쉽게 여기 상태로 만들 수 있으며 정량 분석도 가능한 See-through Hollow Cathode Glow Discharge(St-HCGD) 원자분광계를 제작하였다. 이러한 글로우방전 셀을 다이오드 레이저 분광학에 사용함으로써 도플러 효과를 극소화한다면 일반적인 원자흡수분광계에서 얻기 어려운 높은 분해능을 얻을 수 있는 기술로 발전시킬 수 있다고 본다. 이와 같은 목적을 위하여 일차적으로 St-HCGD 원자분광계가 분석용으로 얼마만큼의 가치가 있는지 알아보고 또한 OGS로 정량 분석이 가능한가에 대하여 실험이 수행되어야 한다. 본 연구에서는 효율적인

원자화 장치로 See-through Hollow Cathode Glow Discharge(St-HCGD) 셀을 제작하여 다이오드 레이저를 광원으로 사용한 Doppler-Limited Optogalvanic Spectroscopy(OGS)를 세슘의 강한 전자 전이 852.34 nm에 응용하여 정량 분석하고 실험에 필요한 분광학적 특성을 관찰하였다. Optogalvanic Spectroscopy는 간단하면서도 감도가 높은 분광법으로서 분석하고자 하는 원소들의 흡수 공명 파장에 해당하는 빛을 흡수하여 음극과 양극 사이의 임피던스 혹은 전류의 변화를 유도하고 이를 감지함으로써 원자의 흡수 스펙트럼을 구하게 되는 원리를 이용한 기술이다.¹⁻⁶ 본 실험에서 원자화 장치로 사용한 속빈 음극관 형태의 글로우 방전 셀을 사용하였다. 이때 저온 플라즈마가 1-10 torr의 저압상태에서 생성되어 기체나 원소가 부분적인 이온화로 거의 같은 수의 양이온, 음이온 및 중성 원자가 만들어진다.⁷ 저압의 글로우 방전을 이용할 경우 아아크, 유도결합플라즈마, 스파크를 사용하는 것보다 시료를 처리하는 과정이 단순하여질 수 있으며 분석 시간이 비교적 짧고 RSD가 낮아 정확하고 정밀한 특징이 있어 미량분석도 가능하다. 속빈 음극관형 글로우 방전을 이용할 경우 고체 시료를 음극으로 삼아 방전을 일으켜 원

소를 분석하는 방법으로 원자를 전이시키는 과정이 기체 온도에 의해서가 아니라 전기장에 의해서 만들어진 이차 전자의 충돌에 의한 것이므로 온도에 의한 선폭 넓힘을 크게 줄일 수 있는 장점이 있어 방출만을 이용할 경우에도 스펙트럼의 분석이 용이한 장점이 있다. 본 실험에서 사용한 St-HCGD 셀의 경우 매트릭스의 간섭이 적고 신호 대 잡음비가 비교적 좋으며 RSD가 1% 이내로 정밀도가 뛰어나다고 할 수 있었다.^{8,9} 하지만 실험시 Doppler 효과로 인하여 띠나비에 제한이 있어 초미세 갈라짐이나 동위원소에 의한 선 이동 등을 확실하게 관찰하기는 힘들었다. 본 연구에서 관찰한 세슘의 Optogalvanic 스펙트럼은 세슘을 St-HCGD 셀을 사용하여 원자화시키고 다이오드 레이저를 사용하여 Optogalvanic 신호를 얻은 Doppler-limited Optogalvanic 스펙트럼이다.

실 험

실험기기. 본 실험에서 이용한 글로우 방전 셀은 Lee 등이 Ames Laboratory에서 제작한 Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometry(HCGDS)라는 초기의 글로우방전셀을 기초로 하여 제작되었다.^{8,10} 본 연구를 위하여 제작된 글로우방전 셀은 관통형 구조로 계속적으로 흐름 기체(Ar)를 흘려주면서 흡수 및 방출을 살필 수 있도록 만들어졌으며 이를 See-through Hollow Cathode Glow Discharge(St-HCGD) 셀이라고

명명하였다. 글로우 방전을 위한 양극과 음극의 재료로는 탄탈을 사용하였고 이때 음극판으로는 지름이 1/4"인 속빈 탄탈관을 사용하였다. 그리고 진공 펌프는 direct drive 60 L/min Alcatel, Cit. type 2015 를 써서 진공 상태로 만들어 주었으며, 진공의 측정을 위하여 열전기쌍 진공 측정기를 사용하였다. 99.998% Ar 흐름 기체의 측정을 위하여 50 mL/min variable area Flow meter를 사용하였다. 같은 조건하에서 글로우 방전에 의한 플라즈마가 유지되었으며 이때 다이오드 레이저를 사용한 Doppler-limited Optogalvanic Spectroscopy를 이용하여 실험을 수행하였다. 다이오드 레이저는 Mitsubishi사의 반도체 다이오드 레이저 ML2701-01을 사용하였고, 다이오드 레이저의 전원과 온도 조절기로는 ILX Lightwave사의 Model LDX3620인 직류 전원과 LDT 5910B인 온도 조절기를 각각 사용하였다. 다이오드 레이저의 파장 측정은 0.01 cm^{-1} 까지 측정이 가능한 Burleigh사의 파장측정기(WA-20)로 측정하였고, 띠나비와 레이저 빔의 성분은 Burleigh사의 2 GHz Spectrum Analyzer(SA-200)를 사용하였으며 레이저의 세기를 측정하기 위하여 NOVA power meter를 사용하였다. 이들 속빈 음극판의 전원으로는 0~1 kV, 0~30 mA의 범위의 Bertan Series105 직류 전원을 사용하였으며 St-HCGD의 전원으로는 0~2 kV, 0~200 mA의 범위에서 사용할 수 있는 Bertan 모델 210-01R 직류 전원

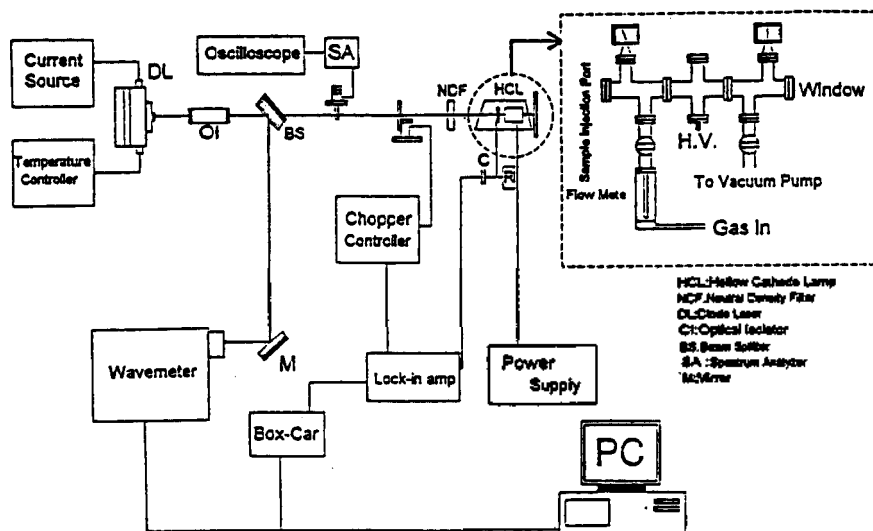


Fig. 1. A schematic diagram of overall instrumental setup for Cs optogalvanic spectroscopy. The St-HCGD cell and the 850 nm diode laser are used.

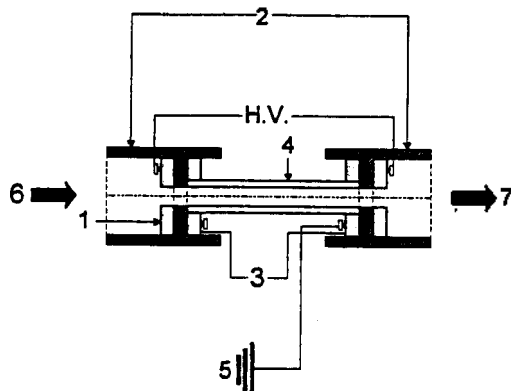


Fig. 2. A major structural diagram of an anode and a hollow cathode employed in the St-HCGD cell. 1: Anode, 2: Macor, 3: Copper electrode connector, 4: Cathode, 5: Ground, 6: Flow gas inject, 7: Vacuum pump.

을 사용하였다. 본 연구에서는 연속 광원을 쓸 경우 일어나는 잡음을 줄이고 신호를 최대화하기 위해 빔 토막기인 HMS222와 고정 위상 증폭기(Lock-in Amplifier) SR530 및 EG&G사의 Model 5209을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 St-HCGD 셀과 다이오드 레이저를 사용한 Optogalvanic Spectroscopy의 전체적인 기기 구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 또한 St-HCGD 셀의 기본 구조는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보여준 바와 같이 St-HCGD 셀은 관통형으로 음극관이 장착되었으며 실린더형의 양극을 사용하였고 전체적으로 가스 흐름에 막힘이 없이 연속적으로 흐를 수 있도록 제작되었다.

실험방법. 레이저 다이오드는 파장에 따라 두 가지 종류로 나누어 선택하고 750~900 nm 범위는 Al-GaAs형 레이저 다이오드를 선택하고 660~690 nm 부분은 InGaAlP형의 레이저 다이오드를 구입하여 사용할 수 있다. 본 실험에서는 세슘의 측정을 위하여 미쯔비시사의 AlGaAs형 854 nm 영역의 레이저 다이오드를 사용하였고 파장의 주사는 고정된 온도에서 전류의 미세한 변화를 이용하였다. 시료의 원자화 장치로 사용한 St-HCGD셀에 1000 ppm 세슘 표준 용액 20 μ L를 속빈 탄탈관에 직접 주입하고 흐름기체를 20~40 mL/min의 속도로 흘려주면서 음극관내의 부분압은 1.8 torr의 압력을 유지하였다. 한편 글로우 방전을 위해 대략 30~40 mA의 전류를 유지하였다. 글로우 방전시 전압은 흐름 기체내 내부 압력에 따라 변화하므로 재현성 있는 실험을 행하기

Table 1. Instruments and operating conditions for cesium optogalvanic spectroscopy

Instrumental component descriptions	Operating conditions
Laser diode: Mitsubishi ML2701-01 (Power: 10 mA, λ : 850 \pm 10 nm)	Current: 55~90 mA Temperature: -20~70 $^{\circ}$ C
Precision current source: ILX Lightwave LDX3620 (Resolution: 0.1 mA)	Output current range: 0~200 mA
Thermoelectric temperature controller: ILX Lightwave 5910B (Resolution: 0.1 $^{\circ}$ C, Stability: 0.005 $^{\circ}$ C or better for short term)	Temperature range: -20~50 $^{\circ}$ C
Lock-in amplifier: Stanford research system SR530	Sensitivity: 1~500 mV Time constant: 110~300 msec Frequency range: 1~3.5 kHz
Chopper: HMS222	Current range: 30~40 mA Vacuum rate: 60 L/min
St-HCGD cell: Power supply model 210-01R (0~2 kV, 0~200 mA) Vacuum pump alcatel. cit. type 2015 Varian TC vacuum gauge type 0531 Cole pamer flow meter (50 mL/min)	Flow rate: 20~40 mL/min Ultrapurity (99.998%)
Used gases: Argon	
Used sample: Aldrich Chemical Co. Cs AAS standard solution (1000 ppm)	Injection volume: 20 μ L

위하여 전기쌍 압력 측정기와 흐름 측정기 및 needle valve로 조절하여 음극관 내부의 기체 흐름 및 압력 변화를 최소화하는데 노력하였다. 본 실험에서는 다이오드 레이저 파장의 한방향 주사법을 이용하였으며 빔 파워로 인한 더 나비 넓힘을 막기 위해 neutral density filter를 사용하여 파워를 조절하였다. St-HCGD셀에서의 optogalvanic 신호의 측정은 연속성 레이저 빔을 토막내어 음극관에 보내고 플라즈마안에 존재하는 원소가 레이저빔을 흡수할 때 음극사이의 전류 변화에 의해 발생된 신호를 속빈 음극관과 직렬로 연결된 5 k Ω 의 션트 저항기와 0.1 μ F의 축전기를 거치게 한 후 컴퓨터로 조정되는 외부의 전원 장치인 고정위상증폭기로 파장을 보내어 신호를 검출하였다. 본 실험에 사용한 실험기기 및

전자장치의 조건을 Table 1에 요약하였다.

결과 및 토의

St-HCGD셀 안에 주입한 1000 ppm(2.50 μg) 농도의 세슘을 원자화하여 850 nm 중심 파장의 다이오드 레이저를 사용하여 얻은 optogalvanic 스펙트럼이 Fig. 3에 보여주고 있다. 세슘은 현재 사용하고 있는 다이오드 레이저의 파장범위안에 가장 강한 전이가 있어 약한 레이저 빔 파워에서도 쉽게 관찰될 수 있는 약점이 있었다. 따라서 세슘의 852.34 nm 선은 우라늄, 가돌리늄, 사마륨의 Optogalvanic Spectroscopy 기기에 대한 사전 검정이 필요할 때 많이 이용되기도 한다. 세슘의 강한 전자 전이는 852.34 nm($0 \rightarrow 11732 \text{ cm}^{-1}$)에서 관찰하였는데 이 전자 전이에 의한 optogalvanic 스펙트럼은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Doppler 영향에 의하여 한 봉우리만을 관찰할 수 있었다. 스펙트럼에 나타난 봉우리의 나비는 681 MHz이었고 이때 도플러 효과에 의한 온도가 359 K 정도로 계산할 수 있었다. 한편 852.34 nm Cs 선은 Ar 선과 근접하여 있고 또 플라즈마내에서 온도 차이에 의해 봉우리의 넓힘 현상으로 실험의 어려움이 있었다. 이러한 현상은 포화 흡수분광법과 같은 Doppler Free 분광법으로 해결할 수 있으며 이에 관한 실험 결과가 현재 정리 중에 있다. 본 실험에서는 두 가지의 중요한 의의를 찾을 수 있다. 하나는 현재 본 실험실에서 제작한 St-HCGD셀이 Optogalvanic 신호를 얻을 수 있을 만큼 플라즈마가 안정되어 미량의 농도를 Optogalvanic Spectroscopy를 이용하여 사용할 수 있는 가능성을 보여주었다는 점이고, 다른 하나는 다이오드 레이저가 St-HCGD 셀에 쉽게 적용되어 흡수 분광에 사용될 수 있는 광원으로서의 입증을 보여 주었다는 점이다.

결론적으로 본 연구 결과는 본 연구진에 의한 초기의 Optogalvanic Spectroscopy 실험에서 본 바¹¹와 같이 St-HCGD라는 정량분석이 가능한 원자화 장치에 다이오드 레이저를 광원으로 사용함으로써 레이저를 광원으로하는 경제적이며 휴대가 가능하여 현장분석이 용이한 분석기술의 단면을 보일 수 있었다. 그리고 본 실험에서 행한 Optogalvanic 분광법은 도플러 효과를 효율적으로 제거할 수 없었지만 만약 Frequency Modulated Optogalvanic 분광법과 같은 Doppler free 분광법을 이용할 때에는 동위 원소로 인한

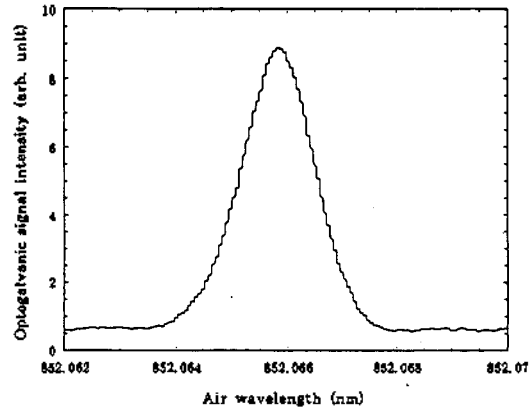


Fig. 3. Doppler-limited cesium optogalvanic spectrum using a 850 nm diode laser. 1000 ppm cesium solution was used. Current ramping technique was employed to scan the diode laser.

선 이동이나 초미세 갈라짐 등을 더 자세히 관찰할 수 있는 원자분광법으로 발전할 수 있다고 여겨진다.

인용문헌

1. Sansonetti, C. J.; Weber, K. H. *J. Opt. Soc. Am. B* **1984**, *1*, 361.
2. Keller, R. A.; Warner, B. E.; Lalewski, E. F.; Dyer, P.; Engleman, R. Jr.; Palmer, B. A. *J. Phys. III* **1983**, C7-23.
3. Camus, P. *J. ibid.* **1983**, C7-87.
4. Suzuki, T. *Opt. Comm.* **1981**, *38*, 364.
5. Seltzer, M. D.; Piepmeyer, E. H.; Green, R. B. *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 1039.
6. Gough, D. S.; Hannaford, P.; Walsh, A. *Spectrochim. Acta.* **1973**, *28B*, 187.
7. Chapman, B. *Glow Discharge Processes*; John Wiley Inc.: New York, 1980; pp 77-82.
8. Lee, S. C.; Edelson, M. C. *In-situ Monitoring of Actinides and Rare Earth Elements by Electrothermal Hollow Cathode Discharge Spectrometry*; US-15, IS-5090, Ames Lab. Press: Iowa, U. S. A., 1992.
9. 신정숙; 이장수; 조원보; 이상천 *Et-HCGD-AES를 이용한 미량분석에 관한 연구*, 대한화학회 제 75회 연회, 성균관대학교, 1995.
10. Lee, S. C.; Weeks, S.; Edelson, M. C. *Analytical Application of Electrothermal-Hollow Cathode Glow Discharge Spectrometer*; FACSS XXI conference; St. Louise, U. S. A., 1994.
11. Lee, S. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*.