

## 論文

DOI:10.5139/JKSAS.2011.39.5.451

## 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 활용한 정밀 우주 자원 탐사

최수진\*, 여재익\*\*

## Precision exploration of space resources using laser-induced breakdown spectroscopy

Soo-Jin Choi\* and Jai-Ick Yoh\*

## ABSTRACT

A short laser pulse irradiates a sample to create the highly energetic plasma that emits light of a specific wavelength peak according to the material. By identifying different peaks for the analyzed samples, its chemical composition can be rapidly determined. The LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) has great advantages as an elemental analyzer on board a space rover, namely real-time rapid analysis and stand-off detection. The LIBS signal intensity is remarkably increased by using double-pulse LIBS system for component analysis of lunar environments where the surrounding pressure is low. Also the angle of target is adjusted for replicating arbitrary shapes of the specimen.

## 초 록

레이저 조사 시 발생하는 플라즈마는 물질에 따라 특정한 파장의 빛을 방출하므로, 이 빛을 수집하여 물질의 구성 성분을 정성·정량적으로 분석할 수 있다. LIBS(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)는 실시간에 가까운 분석과 원거리 검출이 가능하다는 점에서 우주 자원 탐사 기술로 주목받고 있다. 본 연구에서는 달 환경, 즉 고진공 하에서의 성분 분석을 위하여 double-pulse LIBS 기법을 이용하여 LIBS 신호 세기를 크게 증가시켰다. 또한 시편에 레이저가 조사되는 각도를 조절하여 임의의 형상 물질의 분석을 모사하였다.

**Key Words** : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(레이저 유도 플라즈마 분광분석법), Exploration of space resources(우주 자원 탐사), Plasma(플라즈마), Component analysis(성분 분석)

## 1. 서 론

미래전은 우주전이 될 것이라는 전망이 나올 정도로 국가 방위는 영공을 넘어서 우주공간으로 확장되었다. 선진 각국은 우주개발을 통하여 기

상·재난예보, 방송통신, 위치정보, 자원탐사 등의 광범위한 분야에서 삶의 질을 향상시키고 있다. 특히 달 및 화성을 비롯한 탐사 기술의 개발은 지구 자원고갈 문제 해결의 실마리가 되어줄 것이다. 달에는 미래 에너지원으로 주목받고 있는 헬륨 3가 풍부하게 매장되어 있는 것으로 알려져 있어, 달 탐사를 통하여 에너지 자원 고갈에 대한 대비를 하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 또한 화성은 물이 존재했다는 주장이 설득력을 얻고 있는 현 시점에 하루의 길이 및 자전축의

† 2010년 5월 24일 접수 ~ 2011년 4월 11일 심사완료

\* 정회원, 서울대학교 기계항공공학부

\*\* 종신회원, 서울대학교 기계항공공학부

교신저자, E-mail : jjyoh@snu.ac.kr

서울시 관악구 관악로 599

기술기가 지구와 비슷하여, 적절한 산소 공급이 이루어진다면 인간의 거주가 가능할 것으로 예상된다.

우주 탐사 기술은 미국과 구소련의 경우 50여년, 일본과 유럽선진국의 경우 20여년의 역사를 가지고 있지만, 우리나라의 우주 개발 사업은 발사체와 위성체 부문에만 치우쳐 우주 탐사 기술 개발은 미흡한 실정이다. 따라서 자원 확보 및 인간의 활동 영역 확대를 위한 국산 우주 자원 탐사 기술로 LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)를 활용한 물질의 성분 분석 연구를 진행 중에 있다.

분광 기반의 탐사 기술은 선진 우주 강국을 중심으로 연구가 진행되고 있다. 기존의 암석이나 토양을 직접 채취해 오는 탐사 방식에 비하여, 분광 기반 탐사 기술은 행성 자체에서 성분 분석이 가능하다는 점에서 주목받고 있다. 특히 Alpha-proton X-ray spectrometer[1]는 NASA의 이전 화성 탐사 위성에 탑재되었던 기술이다. 그러나 이 기술은 수 cm 이내의 근거리 측정만 가능하고, 계산 시간이 수 시간으로 오래 걸린다는 문제점이 있었다. 따라서 본 연구에서는 기존 분광 기술의 문제점을 해결하기 위하여 LIBS 성분 분석법을 우주 탐사 기술로 적용하고자 하였다.

LIBS 성분 분석법은 분석 시간이 상당히 짧아 실시간 분석이 가능하고, 시료를 준비하기 위한 전처리 과정이 불필요하여 시약에 의한 오염 및 미량의 시료 분석 시 시료의 손실 우려가 없다. 또한 10-100 m의 원거리 검출이 가능하므로 행성의 표면 뿐만 아니라 궤도에서의 탐사가 가능하여 착륙선 구동이 어려운 행성에 적용할 수 있다. 그리고 고체·액체·기체의 모든 상 및 전도·비전도성 물질에 걸쳐 모든 물질의 정확한 성분 분석이 가능하다. 이와 같은 장점으로 인하여 LIBS 기술을 활용한 우주 자원 탐사 연구가 선진 우주 강국을 중심으로 진행 중이다[2-3].

본 연구에서는 LIBS 신호의 세기를 증가시키기 위하여 double pulse LIBS 연구를 중점으로 수행하고 있으며, 임의의 형상 물질의 성분 분석을 위하여 시편과 검출기의 각도를 변화시켜가며 실험을 수행하였다.

## II. 본 론

### 2.1 LIBS 성분 분석 원리

LIBS는 고 출력의 레이저를 사용하여 일종의 방전현상인 breakdown을 발생시켜 생성되는 플

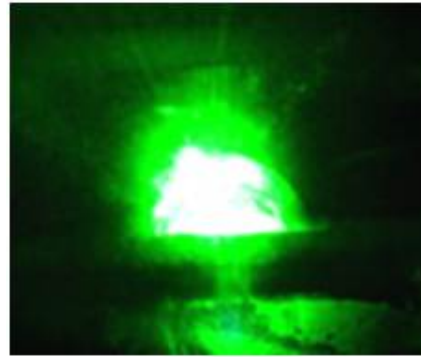


Fig. 1. Plasma generation on the aluminum foil by the laser beam

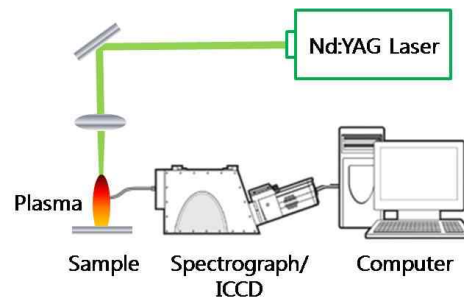


Fig. 2. Schematic of LIBS system

라즈마를 여기원으로 사용하는 분광 분석법이다. 레이저에 의해 유도된 플라즈마 속에서 시료는 증기화되어 원자화 및 이온화되고, 흡수된 에너지에 의하여 원자 및 이온은 여기 상태로 존재할 수 있다. 여기 상태의 원자 및 이온은 일정 수명 이후 에너지를 방출하며 다시 바닥상태로 돌아가는데, 이때 원소의 종류 및 여기 상태(첫 번째 여기 상태, 두 번째 여기 상태 등)에 따라 고유의 파장을 방출한다. 따라서 방출되는 파장의 스펙트럼을 해석하면 물질 구성 성분을 정성 및 정량 분석할 수 있다. Fig. 1은 알루미늄 포일에 레이저를 조사하였을 때 발생한 플라즈마이다.

LIBS 시스템의 실험 장비 구성은 Fig. 2와 같다. 시스템에는 플라즈마 발생을 위한 펄스 레이저, 레이저 빔을 시료에 조사하기 위한 미러 및 렌즈 등의 광학장비, 플라즈마 빛을 수집하여 해석하기 위한 분광기, 그리고 스펙트럼을 해석하고 결과를 보여주는 컴퓨터가 포함된다.

펄스 레이저 빔이 렌즈를 통과하여 매우 높은 에너지 밀도로 시료에 조사되면, 높은 온도와 압력에 의해 기체 분자가 전자와 양이온 상태로 공존하는 플라즈마 상태로 붕괴된다. 이 때 발생하는 플라즈마는 자유 전자와 여기된 원자 및 이온

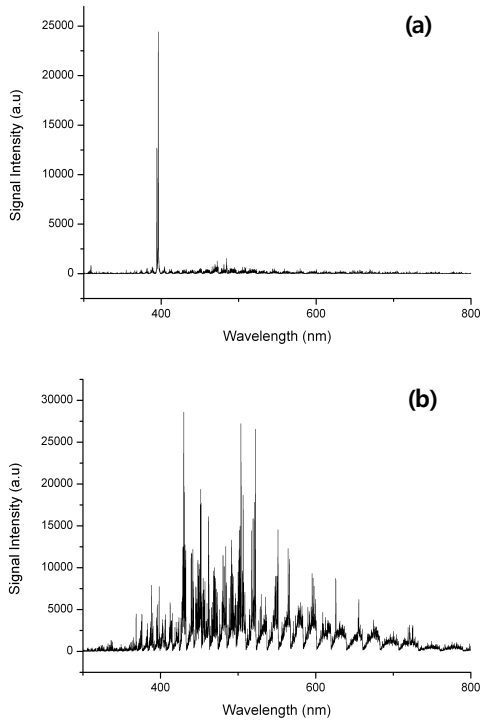


Fig. 3. LIBS signal (a) Aluminum (b) Titanium

을 포함하고 있으며, 플라즈마로부터 발생한 빛은 collection lens를 통해 수집되어 검출기와 연계된 분광기에 의하여 분석된다. 수집된 스펙트럼으로부터 여러 원소와 분자의 방출 선을 비교하여 알려지지 않은 물질의 구성 요소를 파악할 수 있다.

Fig. 3은 LIBS 성분 분석법으로 얻은 알루미늄과 티타늄의 스펙트럼이다. 원소는 각각의 물리적 특성, 특히 원자가 전자를 끌어당기는 힘인 전기음성도에 따라 수집에서 수백개의 파장에서 방출된다. 알루미늄은 전기음성도가 1.61이고 티타늄은 1.54의 값을 갖는데, 전기음성도가 낮으면 이온화된 원자가 전자와 결합하여 바닥 상태로 돌아가기까지의 시간이 오래 걸리므로 대기압에서도 다양한 이온화 단계의 방출 선을 검출할 수 있다.

이와 같이 LIBS 방출 선을 구성요소의 스펙트럼에 관하여 미리 분석되어 있는 데이터와 비교하여 물질의 구성 성분을 쉽게 분석할 수 있다.

## 2.2 Double pulse LIBS

LIBS 신호는 특히 주위 압력에 민감하다. 즉 높은 대기압에서는 플라즈마의 팽창이 제한되고, 낮은 대기압에서는 플라즈마에 포함된 전자와 원

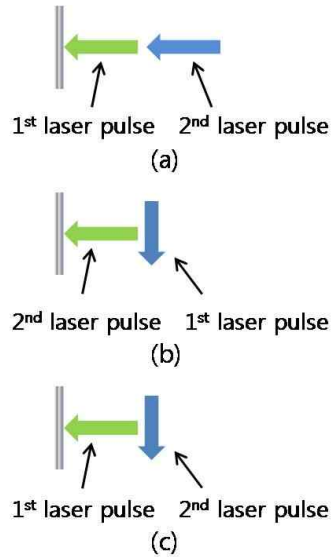


Fig. 4. Classification of double pulse LIBS (a) Collinear mode (b) Orthogonal pre-ablation mode (c) Orthogonal re-heating mode

자 및 이온의 충돌 반응이 희박하여 플라즈마가 급격히 팽창하여 소멸한다. 특히 달 탐사를 목적으로 할 경우, 대기압이  $10^{-4}$  Torr 정도로 진공에 가까운 환경으로 인하여 플라즈마 검출이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마로부터 검출되는 신호 세기 증가를 위하여 double pulse LIBS 기술에 중점을 두고 있다. Double pulse 방식을 통하여 시편에 조사되는 레이저 에너지와 삭마된 물질 사이의 결합을 향상시키고 더 많은 에너지를 플라즈마에 전달함으로써, 결과적으로 신호의 세기를 증가시키고 검출 한계를 낮추며, 플라즈마의 지속 시간을 연장할 수 있다[4-8].

Double pulse LIBS는 두 레이저 펄스를 시간 간격을 두고 조사하는 방법으로, 크게 collinear 모드와 orthogonal 모드로 구분된다. Fig 4(a)에서와 같이 collinear 모드는 두 레이저 펄스가 시간차를 두고 시편에 수직으로 같은 지점에 조사된다. Orthogonal pre-ablation 모드는 Fig 4(b)와 같이 첫 번째 레이저 펄스가 시료에 평행하게 조사되어 시료 위에 air plasma를 생성하고, 두 번째 펄스가 시료에 수직으로 조사되어 물질의 성분을 담고 있는 플라즈마를 강력하게 발생시킨다. 그러나 air plasma 생성을 위하여 반드시 대기가 필요하다는 점에서 달 환경에서는 적용이 불가능하다. Pre-ablation에 의한 신호 세기 증가의 원리는 아직 밝혀지지 않았다. Orthogonal 모

드의 또 다른 종류로 re-heating 모드는 Fig 4(c)에 나타나 있듯이 첫 번째 펄스가 시료에 수직으로 조사되어 플라즈마를 생성하고, 두 번째 펄스가 시료에 평행하게 조사되어 플라즈마를 재가열하여 플라즈마의 지속시간 및 신호 세기를 증가시키는 방법이다.

본 연구에서는 우주 탐사 LIBS 시스템의 단순화 및 경량화를 위하여 하나의 레이저로 구현이 가능한 collinear 모드를 활용하여 실험을 수행하였다.

### 2.3 Collinear 모드 실험 및 결과

#### 2.3.1 실험장치 및 방법

본 실험의 구성도는 Fig 5와 같다. 플라즈마를 발생시키기 위한 레이저로는 532 nm의 파장과 10 Hz의 반복률(repetition rate), 그리고 3-5 ns의 펄스폭을 갖는 Nd:YAG 듀얼 펄스 레이저(Minilite)를 사용하였다. 듀얼 펄스 레이저는 두 개의 power supply를 이용하여 동시, 혹은 적당한 시간차를 두고 레이저를 조사할 수 있다. 실험에 사용된 분광기는 예셀 그레이팅을 사용하여 200-900 nm의 전 영역 파장의 signal을 동시 분석이 가능하다. 두 레이저 power supply와 분광기/ICCD는 펄스 제너레이터에 연결하여 시간적 동기화를 하였다.

레이저 에너지는 펄스 당 25 mJ인 두 개의 power supply를 사용하였으므로 두 레이저를 동시에 조사할 경우 50 mJ의 에너지가 사용된다. 즉 single pulse인 경우에는 두 펄스가 동시에 조사되므로 50 mJ의 에너지가 사용되고, double pulse의 경우 각각 25 mJ의 에너지를 갖은 두 펄스가 시간차를 두고 조사되는 것이다.

레이저 에너지의 집속을 위해 사용된 렌즈(Lens 1)의 focal length는 90 mm이고, 플라즈마의 수집에 사용된 렌즈(Lens 2)의 focal length는 50 mm이다.

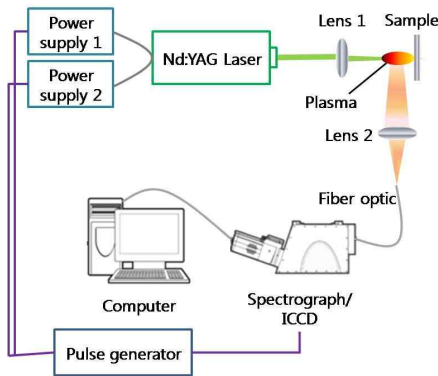


Fig. 5. Schematic of experiment

#### 2.3.2 신호 검출 시간

LIBS 성분 분석에서 신호의 검출 시간은 가장 중요한 요소 중의 하나이다. LIBS 스펙트럼은 신호 검출 시간에 따라 매우 민감하게 변화한다. Fig 6(a)에서와 같이 레이저가 조사된 후 수  $\mu$ s 동안에는 플라즈마에서 발생하는 강력한 하얀 빛인 continuum이 발생하여 스펙트럼의 background, 즉 예리로 존재하게 된다. 그리고 시간이 지남에 따라 이온 및 중성자, 분자 등의 스펙트럼을 확인할 수 있다. 따라서 LIBS 신호의 최적 검출 시간은 플라즈마가 발생하고 1~2  $\mu$ s 이후이다.

Fig. 6(b)는 double pulse 조사 시 신호 검출 시간이다. 이 때에 첫 번째 펄스와 두 번째 펄스 사이의 시간 간격을 interpulse delay ( $\Delta t$ ) 라고 하며, 이 시간에 따라 스펙트럼이 변화한다.

본 실험에서 데이터 획득을 위하여 설정된 시간 및 레이저 에너지는 Table 1과 같다. Delay

Table 1. Condition of experiment

Gain	150
Delay time	1 $\mu$ s (single) 0.3 $\mu$ s (double)
TTL width	50 $\mu$ s
CCD exposure time	0.2 sec
Laser energy	25 mJ/pulse

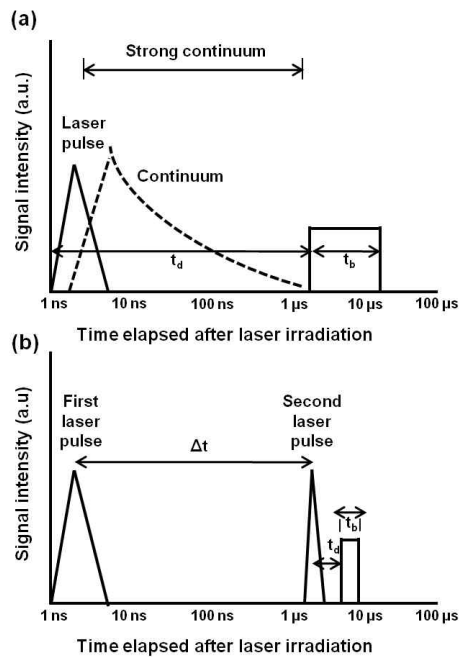


Fig. 6. Detection time (a) single pulse, (b) double pulse

time은 레이저가 조사된 이후 분광기가 신호 측정을 시작하기까지의 시간( $t_a$ )이고, TTL width는 분광기가 신호를 받아들인 시간( $t_b$ )이다. 이 두 가지 시간적 요소는 주위 압력, 실험에 사용되는 레이저, 분광기 등 실험 조건에 따라 최적 조건이 변화하며, 신호 대 잡음비 감소 및 적절한 스펙트럼 검출에 있어서 매우 중요한 조건이다. 본 실험 조건에 최적화된 시간은 Table 1과 같다.

**2.3.3 실험결과 및 분석**

본 실험에 사용된 알루미늄 시편은 100% 알루미늄 순물질이 아니므로 알루미늄 외에 미량의 칼슘과 나트륨, 칼륨 등을 포함하고 있다. Fig 7과 8은 알루미늄과 칼슘 원자의 inter-pulse delay에 따른 신호 세기 그래프이다. Inter-pulse delay는 두 펄스 사이의 시간 간격을 의미한다. Inter-pulse delay에 따라 스펙트럼의 세기가 크게 변화하였고, 두 경우 모두 inter-pulse delay가 2  $\mu$ s 일 때 단일 펄스보다 5~20 배 증가된 최대 신호 세기를 보임을 알 수 있다. 따라서 double pulse를 활용한 스펙트럼의 신호 세기 증가 효과를 검증하였다.

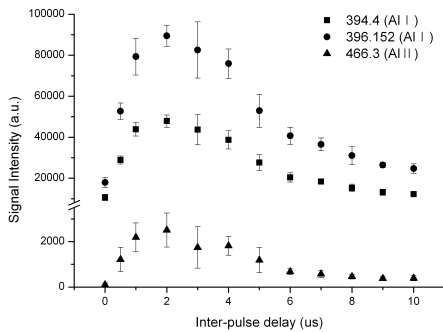


Fig. 7. Signal intensity of aluminum neutral atom and first ionized atom according to interpulse delay

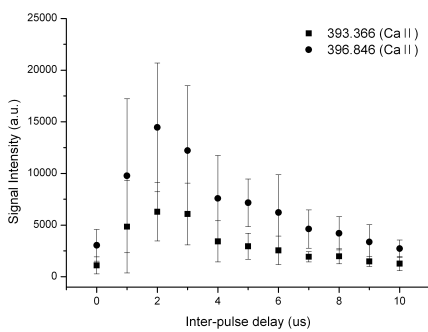


Fig. 8. Signal intensity of calcium first ionized atom according to interpulse delay

**2.4 시편과 검출기 각도의 효과 분석**

시편과 검출기 각도 변환에서는 single pulse가 사용되었다.

**2.4.1 시편 각도에 의한 효과 분석**

LIBS 시스템을 우주 자원 탐사에 적용할 경우, 임의의 형상 물체에 대한 검출 시 정확도를 유지할 수 있는가가 중요한 요인이다. 임의의 형상 물체의 경우 레이저 빔이 시편과 정확히 수직을 유지할 수 없으므로, 임의의 형상 모사를 위하여 시편의 각도를 변화시켜가며 실험을 수행하였다.

시편의 각도는 레이저가 시편에 수직으로 조사되는 경우를 0도 기준점으로 정하고 각도를 변화시켰다. Fig 9에서와 같이 일정한 에너지의 레이저가 조사될 경우 시편의 각도 변화는 레이저 빔의 irradiance와 연관된다. 여기서 irradiance란 단위 면적 당 조사되는 에너지이다. LIBS 시스템은 레이저 에너지 및 검출 방법 등 주어진 조건에 따라 최적의 irradiance가 존재한다.

Fig. 10은 알루미늄, 칼륨, 그리고 나트륨 중성 원자의 시편 각도에 대한 신호 세기 변화 그래프이다. LIBS 스펙트럼의 세기는 시편의 각도 변화에 의해 영향을 받으며, 원소의 물리적 특성에 따라 신호 세기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 특히 알루미늄보다 상대적으로 긴 파장에서 peak이 생성되는 나트륨과 칼륨의 시편 각도 변화에 의한 신호 세기 변화 추이가 유사하게 나타난다. 플라즈마의 내부에서 각각의 원소가 집

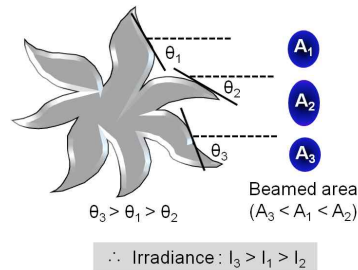


Fig. 9. Decrease of irradiance via target angle

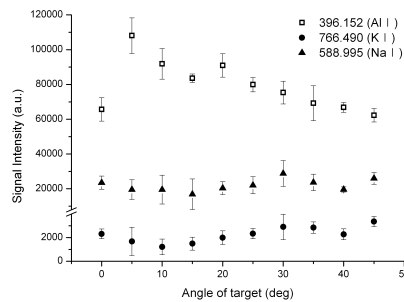


Fig. 10. Signal intensity via angle of target

중되어 있는 위치가 다르므로[9] 이를 데이터베이스화 하여 최적 검출 조건을 규명함으로써 미량 원소의 효율적인 검출이 가능하다.

#### 2.4.2 검출기 각도에 의한 효과 분석

검출기의 각도 변화는 검출되는 플라즈마의 팽창 방향과 연관된다. 즉 시편과 평행한 방향에서 검출할 경우, 플라즈마의 일부분이 시편에 가려져 검출기로 수집되지 못한다. 반면에 검출기의 각도가 너무 커지면 주위의 배경 잡음이 함께 커지며, 45도 각도에서는 시편에서 반사된 레이저 빔이 직접적으로 검출기로 수집되어 큰 에러가 발생할 뿐만 아니라 검출 시스템이 손상될 수 있다.

Fig. 11은 알루미늄 중성 원자와 칼슘 1차 이온화 원자의 검출기 각도에 따른 신호 세기 변화 결과이다. 두 원소의 경우 10-15도 각도에서 검출할 때 최대의 신호 세기를 보임을 알 수 있다.

그러나 Fig. 12에서 나트륨과 칼륨 중성원자의 경우 두 원소는 서로 유사한 결과를 보이지만, 알루미늄과 칼슘과는 상이한 결과를 보인다.

이는 플라즈마의 구조에서 원소의 질량 등 물리적 특성에 따라 각 원소가 집중되어 있는 부위에 차이가 있으며, 해당 원소의 최적 조건에서의

검출을 통하여 물질에 극소하게 함유된 미량 원소의 검출 또한 가능성을 의미한다. 또한 시편의 각도 변화 실험 결과에서도 나트륨과 칼륨이 유사한 경향을, 알루미늄과는 서로 다른 경향을 보이므로 본 실험을 통하여 유사한 성질을 갖는 원소를 구별하여 효율적인 검출이 가능하다는 것을 증명하였다.

본 연구를 다양한 원소에 접목시킬 경우 검출이 어렵거나 상대적으로 민감도가 낮은 원소의 검출이 가능해진다.

### III. 결 론

본 연구에서는 우주 탐사 LIBS 시스템 개발을 위하여 최적의 스펙트럼 획득에 관한 연구를 수행하였다.

Double pulse LIBS 기술을 통하여 5~20배의 스펙트럼 세기를 증가시켰다. 따라서 대기가 없어 플라즈마의 발생이 어려운 달 환경에서 double pulse를 이용한 LIBS 성분 분석을 적용할 수 있다. 두 펄스 사이의 시간 간격을 적절히 조절함으로써 최적화된 LIBS signal을 획득하였으며, 이를 통하여 더욱 향상된 스펙트럼을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

또한 시편과 검출기의 각도에 따라 신호 세기의 변화를 분석·적용하여 최적 성능의 LIBS 시스템 설계가 가능하고, 특히 암석 및 토양과 같은 임의의 형상 물질의 신뢰도 높은 분석이 가능함을 검증하였다.

이와 같은 결과는 LIBS 시스템의 운용 환경 및 장비를 최적화하여 검출 신호 세기를 향상시켜, 우주 탐사 장비로써의 잠재력이 있음을 시사한다.

### 후 기

본 연구는 BK21과 서울대학교 항공우주신기술 연구소(IAAT), 그리고 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 우주기초원천기술개발 사업(NSL, National Space Lab)으로부터 지원받아 수행되었습니다. 지원에 감사 드립니다(2009-0092017).

### 참고문헌

- 1) R. Rieder, T. Economou, H. Wänke, A. Turkevich, J. Crisp, J. Brückner, G. Dreibus, H. Y. McSween Jr, "The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary

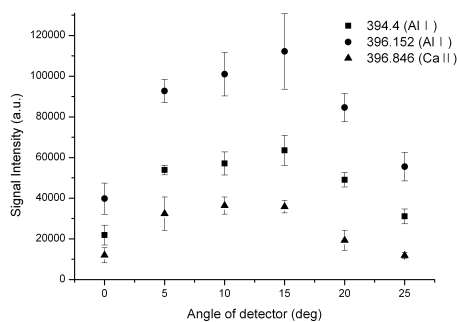


Fig. 11. Signal intensity via angle of detector (Aluminum and calcium)

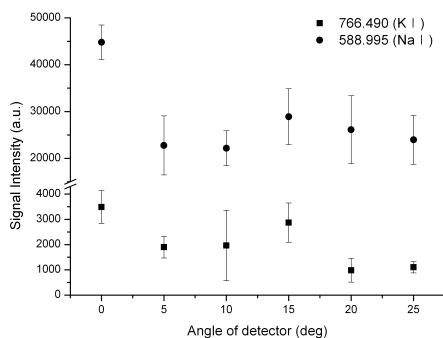


Fig. 12. Signal intensity via angle of detector (Potassium and sodium)

Results from the X-ray Mode", *Science*, Vol. 278, No. 5344, 1997, pp. 1771 - 1774.

2) C. Fabre, S. Maurice, R. Wiens, V. Sautter, "ChemCam LIBS Instrument: Complete Characterization of the Onboard Calibration Silicate Targets (MSL Rover)", 41st Lunar and Planetary Science Conference, No. 1533, 2010, pp. 1835.

3) G. B. Courreges-Lacoste, B Ahlers, F Rull, "Combined Raman spectrometer / laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars", *Spectrochimica Acta Part A*, 68, 2007, pp. 1023-1028.

4) J. Gonzalez, C. Liu, J. Yoo, X. Mao, R. E. Russo, "Double-pulse laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 2005, pp. 27-31.

5) X. Mao, X. Zeng, S. B. Wen, R. E. Russo, "Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon", *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 2005, pp. 960-967.

6) V. I. Babushok, F. C. DeLucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, "Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement", *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 2006, pp. 999-1024.

7) F. C. DeLucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, A. W. Miziolek, "Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination", *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 2007, pp. 1399-1404.

8) J. L. Gottfried, F. C. DeLucia, C. A. Munson, A. W. Miziolek, "Standoff detection of chemical and biological threats using laser-induced breakdown spectroscopy", *Applied spectroscopy*, Vol. 62, 2008, pp. 353-363.

9) V. Bulatov, L. Xu, I. Schechter, "Spectroscopic imaging of laser-induced plasma", *Analytical Chemistry*, Vol. 68, No. 17, 1996, pp. 2966-2973.