

論文

J. of The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences 45(6), 523-530(2017)

DOI:https://doi.org/10.5139/JKSAS.2017.45.6.523

ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

레이저 분광법을 활용한 토양 2차원 화학적 분포도 검출 연구

양준호*, 여재익**

The Study of Two-dimensional Chemical Distribution
about Soil using Laser Spectroscopy

Jun-Ho Yang* and Jai-Ick Yoh**

Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University* ,**

ABSTRACT

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) which a plasma is irradiated at a specific wavelength depending on the material when a high-energy laser is irradiated, and a Raman spectroscopy which measures rotation and vibration in molecules as light-scattering phenomenon occurs, are attracting attention as a space exploration technology because of the advantages of high accuracy and real-time analysis, and the ability to perform long-range detection. In this study, the tendency of the laser spectrum according to the change of the soil component was analyzed by laser spectroscopy and the two - dimensional chemical distribution was conducted based on the trend of laser spectrum. We have also established the environment of Mars (4-7 torr) and lunar atmosphere (<1 torr) in experimental setup, to prove that it is possible to measure by difference of soil chemical composition using LIBS and Raman spectroscopy even in artificial space environment.

초 록

높은 에너지의 레이저가 조사되면 레이저 삭마 현상을 일으키고, 결과적으로 플라즈마가 물질에 따라 특정한 파장의 빛을 방출하는 레이저 유도 파괴 분광법(LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)과 빛은 산란 현상에 대해 분자 간 혹은 분자 내의 회전 및 진동 운동을 측정하는 라만 분광법은 높은 정확도와 실시간 분석이 가능하다는 점, 원거리 검출이 가능하다는 장점들을 기반으로 우주 탐사 기술로써 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 레이저 분광법을 활용하여 토양 성분의 변화에 따른 레이저 스펙트럼의 경향성을 파악하고, 이를 기반으로 2차원 화학적 분포도 실험을 진행하였다. 또한 화성(4-7 torr)과 달의 대기(<1 torr) 환경을 레이저 실험 환경 내에 구축하여 인공적인 우주 환경에서 LIBS와 라만 분광법을 활용하여 토양 성분의 변화에 따른 LIBS와 라만 분광법을 통한 계측이 가능함을 증명하였다.

Key Words : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(레이저 유도 파괴 분광분석법), Raman Spectroscopy(라만 분광분석법), Laser ablation(레이저 삭마), Two-dimensional chemical distribution(2차원 화학적 분포도), Space environment(우주 환경), Raman Scattering(라만 산란 상)

† Received : November 28, 2016 Revised : May 25, 2017 Accepted : May 31, 2017

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

I. 서론

레이저 유도 플라즈마 혹은 파괴 분광분석법(LIBS: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)은 레이저 삭마 현상을 이용한 물리적, 화학적 원소 분석 방식으로 비교적 높은 에너지의 레이저가 샘플의 특정 영역에 조사 되면 특정 영역 내에서 레이저 삭마 현상이 일어나며 플라즈마가 발생하게 된다. 플라즈마에 의해 샘플의 원자들은 들뜬상태가 되었다가 수천 나노 초 이후에 바닥상태로 떨어지면서 빛 에너지를 방출하게 된다. 원자 성분에 따라 방출하는 빛의 스펙트럼 차이가 존재하므로 레이저 유도 플라즈마 분광법을 통하여 원자 성분을 실시간으로 확인할 수 있다[1-3]. LIBS는 성분 및 측정 시간이 빠르고 시약에 의한 오염 가능성이 적은 점, 소량의 시료 역시 손실의 우려 없이 검출할 수 있다는 점, 원거리 검출이 가능하다는 점, 화학적 전처리가 불필요하다는 장점을 기반으로 차세대 우주 탐사 방식으로 주목을 받으며 연구되고 있다[4, 5].

라만 분광법이란 분자의 진동 및 회전 운동을 분자 간 혹은 분자 내 상태에 대해 확인하는 분광 분석법으로써, 레이저 빛이 샘플에 조사되면 빛의 일부가 진행방향에서 이탈하여 산란 현상이 일어나게 되고 이때 빛 에너지를 흡수하거나 방출하여 빛의 파장이 변화하게 된다. 이를 라만 산란이라고 말하며, 분자 간의 배열이나 분자 성분에 따라 산란 정도를 측정할 수 있어 라만 분광법을 통하여 레이저가 조사된 샘플의 분자 성분을 파악할 수 있다. 라만 분광법은 LIBS와 비교하여 대부분의 광학 장치를 공유하기 때문에 LIBS와 상호 보완적인 실험 결과를 얻을 수 있다[6, 7].

LIBS는 원자 성분을 분석하는 분광 분석법이고, 라만 분광법은 분자 성분을 파악하는 분광 분석법이기 때문에 두 레이저 분광법은 상호 보완적인 레이저 분석 방식이다. 예를 들어 라만 분광법의 경우, 금속에 레이저가 조사되는 경우에 어떠한 분자 신호도 얻을 수 없는 반면 LIBS의 경우 안정적으로 금속 성분 변동에 따라 상이한 레이저 스펙트럼을 도출할 수 있다. 반대로 유기물로 이루어진 물체에 대해 레이저가 조사되는 상황에서는 LIBS의 경우 레이저 스펙트럼 결과를 얻기가 어려운 반면 라만 분광법은 안정적으로 레이저 스펙트럼 차이를 도출할 수 있다. 본 연구에서는 LIBS와 라만 분광법을 사용하여 데이터 융합을 시도하고 토양 샘플에 대해 보다 신뢰성 높은 데이터를 도출하려 하였다[8].

본 연구에서는 토양 샘플의 구성비가 바뀔에 따라 변동하는 레이저 스펙트럼의 경향성을 확인하고, 인공적으로 모사된 달의 대기 환경과 화성의 대기 환경에서도 같은 실험을 수행하였다. 레이저 스펙트럼의 경향성을 2차원 평면 분석에 적용하여 토양의 특정 영역에 대한 2차원 화학적 분포도를 도출할 수 있었다. 추가적으로 데이터 융합을 시도하여 LIBS와 라만 분광법의 결과 모두 0 과 1 사이의 상대적인 값을 도출한 후, 데이터 융합을 통해 신뢰성 높은 데이터를 추출할 수 있는 가능성을 제시하였다.

II. 레이저 분광법 분석 원리 및 방법

2.1 실험 장비 구성

2.1.1 레이저 유도 파괴 분광 분석법 실험 장치 구성

레이저 삭마 현상을 유발하고 플라즈마를 발생시키는 LIBS 장치(RT250-Ec, Applied Spectra Inc.)로 Q-switch Nd:YAG 레이저(1064 nm)를 사용하였다. 레이저는 4-7 ns의 pulse duration을 가진다. 본 연구에서는 실험 상태에 따라 대략적으로 4 mJ에서 40 mJ의 레이저 펄스 에너지를 사용하였다. Gate delay는 0.1-0.5 μ s로 조절 가능하며, gate width는 1.05 ms로 설정하였다. 조사 영역은 125 μ m이며, repetition rate의 경우 1Hz로 설정하였다. 분광기의 경우, 자외선에서 가시광선까지 0.1 nm, 가시광선에서 근적외선까지 0.12 nm의 해상도의 CCD분광계를 사용하였으며, 레이저 스펙트럼의 경우 198-1050 nm 영역의 파장을 검출할 수 있다. 실험이 진행되는 chamber내의 압력은 대기압 상태(747.6 torr)와 달의 대기상태(0.1 torr), 화성의 대기 상태(5 torr)를 모사하였고, xyz축으로 이동 가능한 스테이지를 통해 sample과 레이저 사이의 거리를 15 cm로 일정하게 유지하였다.

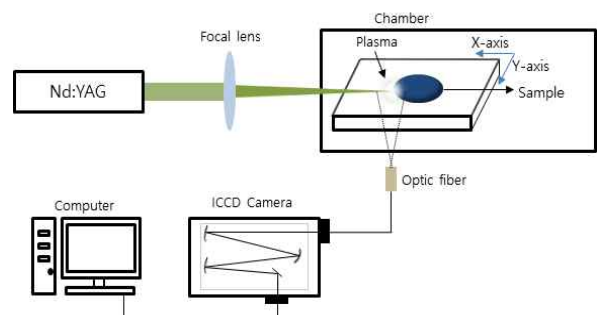


Fig. 1. LIBS Experimental Setup

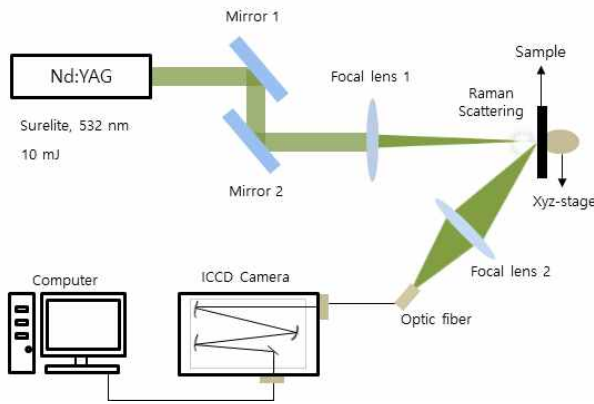


Fig. 2. Raman Experimental Setup

2.1.2 라만 분광 분석법 실험 장치 구성

라만 산란을 발생시키기 위하여 사용한 레이저 장비는 Q-switch Nd:YAG 레이저(Surelite 1, Continuum Inc.)를 사용하였다. 레이저는 5-7 ns의 pulse duration을 가지며, 레이저 주 파장의 경우 532 nm 파장을 사용하였다. 레이저 에너지의 경우, 레이저 삭마 현상을 피하면서 산란 현상을 일으키기 위하여 LIBS실험과 비교하여 레이저가 조사되는 영역을 확대하고(200 μm) 레이저 에너지는 9 mJ 이하의 펄스 에너지를 사용하였다. 레이저가 조사될 때 gate delay는 0 μs이다. repetition rate의 경우 10Hz로 설정하였다. 분광기의 경우, LIBS의 신호와 라만 산란 신호를 동시에 계측 가능한 CCD분광기(MonoRA320i Andor, iStar Andor)를 사용하였다. 라만 산란 현상 시에 발생하는 Rayleigh 산란 빛을 제거 해주기 위하여 long pass filter(LP03-532RU-25, Thorlab)를 사용하였다.

2.1.3 토양 샘플 제작 방식

토양 샘플의 경우, 구성된 원자 성분의 차이가 존재하는 Gypsum과 Anhydrite(샘플 1)와, 구성된 원자 성분의 차이가 존재하지 않지만 분자 배열의 차이를 보이는 토양 샘플로는 Aragonite와 Calcite(샘플 2)를 선택하였다. 샘플 1과 2의 경우, 샘플 제작 시에 파우더를 혼합하는 방식을 사용하였으며 총 질량을 3 g로 고정시키고 질량의 비율이 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10 과 마찬가지로 샘플 당 11개의 토양 pellet을 제작하였다. 파우더를 이용한 토양의 제작 방식은 아래 그림과 마찬가지로 압축 기계를 사용하여 15 톤의 압력을 토양 혼합 powder에 가하고 2분가량 눌러준다. 압축이 끝난 후 binder와 토양 powder만을 분리하게 되면 토양 powder를 pellet 형태로 변환한 것을 확인할 수 있다.

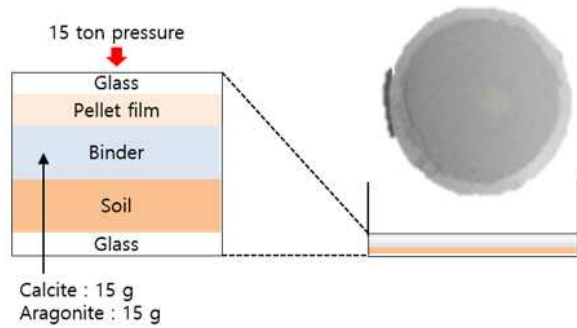


Fig. 3. Making method of soil pellet sample

Table 1. Component of Molecule about soil power

Element	Component of Molecule
Gypsum	$CaSO_4 + H_2O$
Anhydrite	$CaSO_4$
Aragonite	$CaCO_3$
Calcite	$CaCO_3$

2.1.4 데이터 융합 방식

LIBS와 라만 분광 분석법 모두 특정 파장에서 레이저 스펙트럼의 경향성이 나타나므로, 특정 파장에서의 데이터들을 0과 1 사이의 상대적인 값으로 바꿈으로써 LIBS 신호와 라만 분광법의 신호를 융합할 수 있다. 데이터들을 0과 1 사이의 상대적인 값으로 만들어주는 식은 아래와 같다.

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} r_i \tag{1}$$

$$s = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (r_i - \bar{r}) \tag{2}$$

$$r_i(Autoscaling) = \frac{r_i - \bar{r}}{s} \tag{3}$$

$$r_i(Normalization) = \frac{r_i - r_{min}}{r_{max} - r_{min}} \tag{4}$$

위의 식을 거쳐 LIBS와 라만 분광법의 특정 파장에서의 intensity를 가리키는 2차원 데이터를 0 과 1 사이의 값으로 변화시키고 데이터 융합을 할 수 있는 동일한 상태로 만드는 것이 가능하며, 본 연구에서는 LIBS 신호와 라만 신호를 1:1 비율로 융합하였다.

2.2 실험 결과

2.2.1 대기압 상태 레이저 분광법 실험 결과

Gypsum과 Anhydrite (샘플 1), Aragonite와

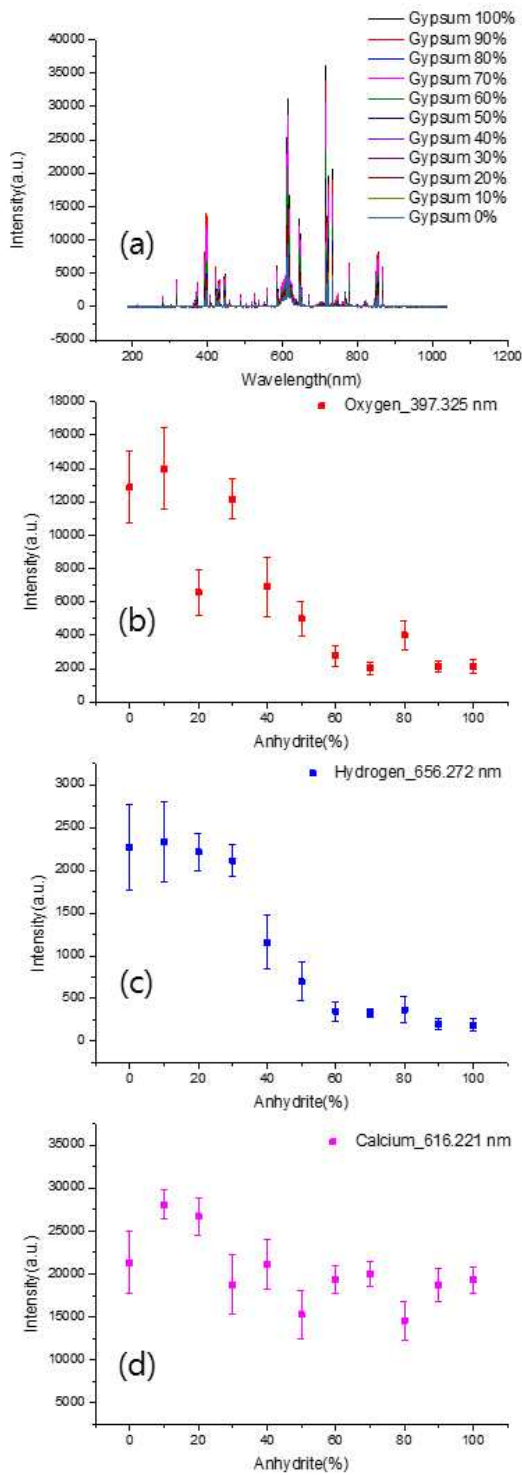


Fig. 4. Overall laser spectrum(a), Oxygen intensity(b), Hydrogen intensity(c), and Calcium intensity(d) about mixture of Gypsum and Anhydrite

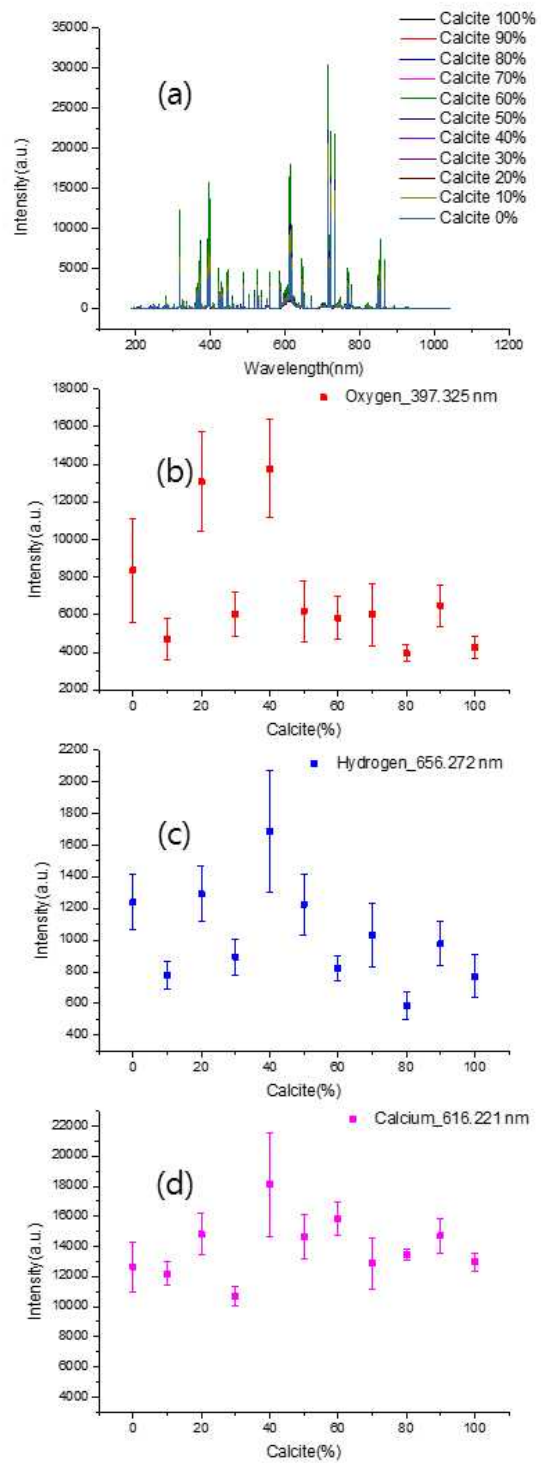


Fig. 5. Overall laser spectrum(a), Oxygen intensity(b), Hydrogen intensity(c), and Calcium intensity(d) about mixture of Gypsum and Anhydrite

Calcite (샘플 2)를 질량의 비율이 다르게 하여 샘플을 제작하고 레이저 유도 파괴 분광 분석법을 활용하여 분석을 한 결과는 아래 그림과 같

다. 샘플 1의 경우, gypsum의 질량비가 높아질 수록 산소와 수소의 비율이 높아지게 되고, LIBS 신호의 결과에서도 산소와 수소 원자를 의미하는

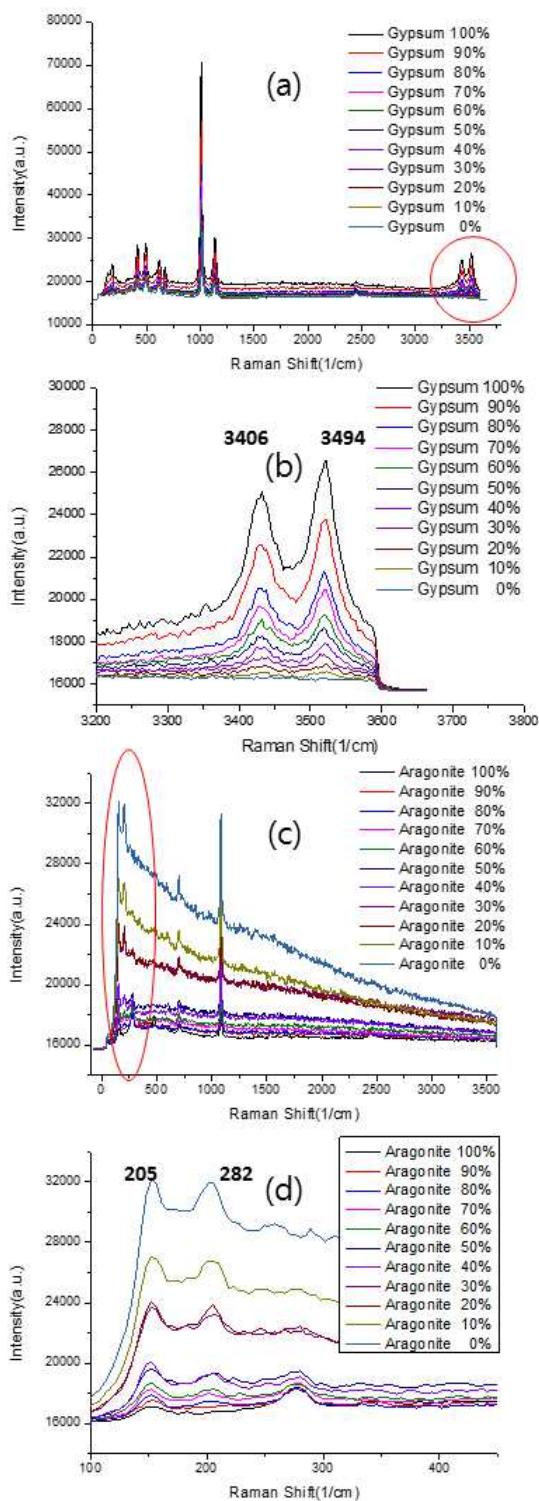


Fig. 6. Raman spectrum about sample 1 (a) and (b), Raman spectrum about sample 2 (c) and (d)

특정 파장에서 신호의 intensity가 상승하는 것을 Fig. 4 (b), (c)와 같이 확인할 수 있다. 그러나 샘플 1에서 Gypsum의 비율이 달라지더라도, 칼슘

의 원자 비율은 거의 변화가 없으며 결과적으로 Fig. 4 (d)와 마찬가지로 Gypsum과 Anhydrite의 질량 비율이 달라지더라도 칼슘을 의미하는 파장의 intensity가 일정하게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

샘플 2의 경우에는, Calcite와 Aragonite의 분자의 배열구조가 다를 뿐 원자 성분이 일치하므로 Fig. 5와 마찬가지로 산소, 수소, 칼슘 등 어떠한 원자에 대해서라도 질량 비율이 바뀔 때 따라 뚜렷한 경향성 없이 일정한 intensity를 가지는 것을 확인할 수 있다.

즉, 원자 성분이 같은 경우에는 LIBS를 통해서 질량 비율이 달라짐에 따라 레이저 스펙트럼의 변화를 찾을 수 없고 정성 및 정량 분석이 불가능해진다. 그러나 샘플 2의 경우에도 원자 성분은 일치하지만 분자 배열의 차이를 가지므로 라만 분광법을 사용하여 레이저가 조사되는 상황에서 분자 간의 진동 및 회전 운동을 확인할 수 있으므로, 결과적으로는 샘플 2의 경우에는 라만 분광법을 사용하였을 때 Calcite와 Aragonite의 질량 비율을 대략적으로 추산할 수 있게 된다. 라만 분광법을 사용하였을 때의 결과는 그림 Fig. 6과 같다.

위의 그림과 마찬가지로 라만 분광법을 사용하였을 경우, 샘플 1과 샘플 2 모두 lattice mode에서 라만 신호의 차이가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 샘플 1의 경우, Gypsum의 질량 비율이 상승함에 따라 3406, 3494 (1/cm)의 Raman shift에서 intensity가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 샘플 2의 경우, Aragonite의 비율이 상승함에 따라 205 (1/cm) Raman shift에서의 intensity가 282 (1/cm) Raman shift의 intensity와 비교하여 높게 형성되고, Calcite의 경우에는 282 (1/cm) 파장에서의 intensity가 205 (1/cm) 파장의 intensity와 비교하여 상대적으로 높게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 추후 레이저 스펙트럼의 경향성을 기반으로 화학적 분포도 연구를 수행하였다.

2.2.2 우주 대기 상태 실험 결과

실제 우주 환경에서 레이저 스펙트럼의 경향성과 지구 대기 상태의 레이저 스펙트럼 경향성의 차이가 존재하는지 확인하기 위하여 진공 챔버를 활용하여 압력을 조정한 후 실험을 진행하였다. 모사한 기압 환경은 화성과 달의 대기 환경이며, 화성의 경우에는 4-7 torr의 대기압을 가지므로 실험 환경을 5 torr로 설정하였다. 달의 대기 상태의 경우, 1 torr이하의 낮은 기압 환경을 가지고 있으므로 모사된 실험 환경 내에서는 0.1 torr 기압을 가지는 실험 환경을 구축하였다.

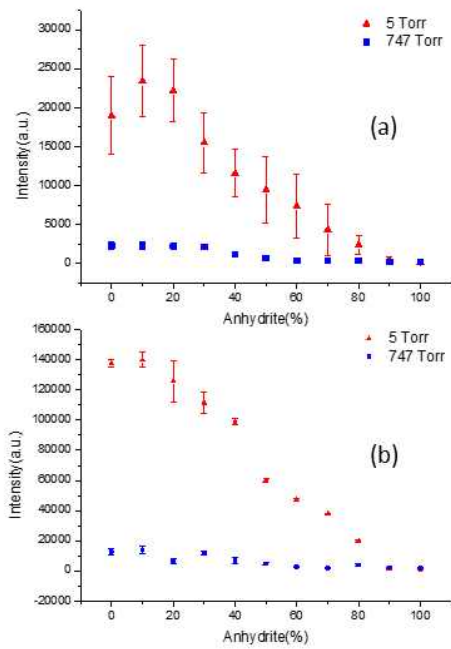


Fig. 7. Hydrogen intensity(656.272 nm) (a), Oxygen intensity(397.325 nm)(b) from LIBS at 5 torr about mixture of Gypsum and Anhydrite

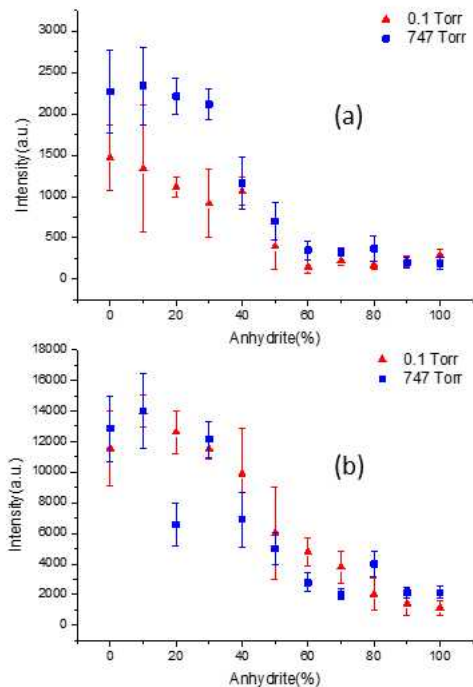


Fig. 8. Hydrogen intensity(656.272 nm) (a), Oxygen intensity(397.325 nm)(b) from LIBS at 0.1 torr about mixture of Gypsum and Anhydrite

기압이 5 torr 인 상황에서는 플라즈마의 냉각 효과가 플라즈마 팽창 효과에 비하여 감소하는 구간으로써 플라즈마의 lifetime이 일반 대기압에 비교하여 길게 형성된다. 그러나 0.1 torr 기압의 경우, 플라즈마의 냉각효과 감소 효과에 비교하여 줄어든 압력에 의해 플라즈마의 팽창력이 급격히 상승하게 된다. 결과적으로는 일반 대기압보다 낮은 플라즈마의 lifetime을 가지게 되는 것이다. 이는 위의 샘플 1을 사용한 실험 결과인 Fig. 7과 8의 그래프로부터 확인할 수 있다. 화성 대기과 비슷한 5 torr의 대기압 상태에서는 LIBS 신호의 intensity가 급격히 상승하는 것을 확인할 수 있으며, 반대로 달의 대기압 상태라 볼 수 있는 0.1 torr의 압력 상태에서는 LIBS 신호가 대기압 상태보다 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있다.

또한 압력상태에 따라 LIBS 신호의 intensity 크기가 변하지만 Gypsum과 Anhydrite의 질량 비율이 변함에 따라 대략적인 경향성은 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 압력에 상관없이 Gypsum의 질량 비율이 커질수록 수소와 산소를 나타내는 656.272 nm와 397.325 nm의 파장에서 intensity가 상승하는 것을 확인할 수 있다.

2.2.3 화학적 분포도 검출 결과

LIBS를 활용한 2차원 화학적 분포도 검출을 하기 위하여 두 가지 실험을 진행하였다. 토양 샘플의 총 질량이 3g이고 질량 비율이 동일하게 1:1인 Gypsum과 Anhydrite 혼합물을 균일하게 섞은 샘플과 균일하지 않게 섞은 두 가지 토양 샘플에 대하여 LIBS를 사용하여 mapping을 하였을 때, 아래와 같이 균일하게 섞은 토양의 경우 일정한 Gypsum의 질량비를 얻을 수 있는 반면 불균일하게 섞은 토양의 경우 Gypsum의 질량비가 높은 부분과 낮은 부분이 동시에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 총 영역은 가로 세로 1 cm이며, 레이저는 200μm 씩 조사하였다.

두 번째 실험의 경우, 토양 위에 유류 지문을

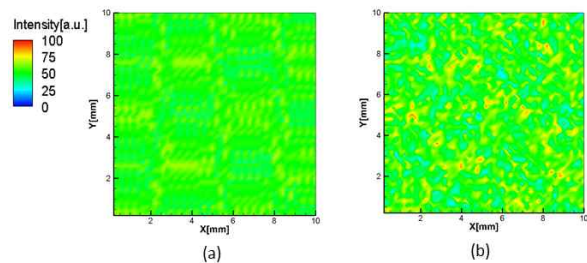


Fig. 9. Chemical mapping of uniformly mixed about sample 1 (a), unevenly mixed about sample 1 (b)

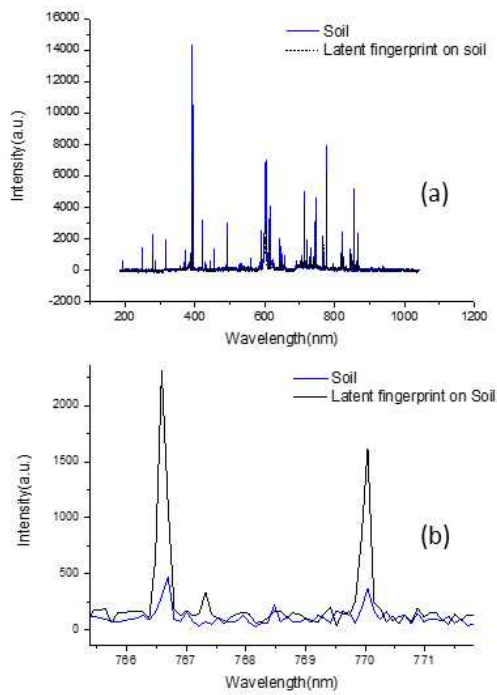


Fig. 10. Laser spectrum about soil sample 1 and latent fingerprint

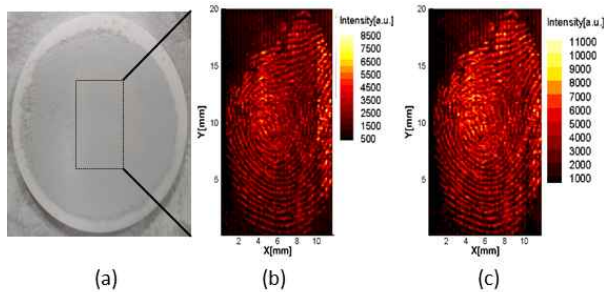


Fig. 11. Pellet soil sample 1(a), chemical mapping about latent fingerprint (766.587 nm)(b), and (770.047 nm)(c)

3초간 눌러 토양위에 남긴 후에 가로 세로 1.2 cm, 2.0 cm로, 레이저는 125 μ m 씩 조사하여 미세 증거물인 유류 지문을 토양 위에서 검출할 수 있는지 실험해보았다. Fig. 10과 마찬가지로 토양의 LIBS 신호와 유류지문의 LIBS 신호가 칼륨을 의미하는 766.587 nm 와 770.047 nm에서 뚜렷한 intensity 차이가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 위와 같은 레이저 스펙트럼의 경향성을 기반으로 2차원 화학적 분포도를 칼륨에 대하여 도출한 결과는 Fig. 11과 같이 뚜렷한 지문의 형상이 도출되는 것을 확인할 수 있다.

2.2.4 데이터 융합 결과

LIBS로부터 도출한 2차원 화학적 분포도의 신

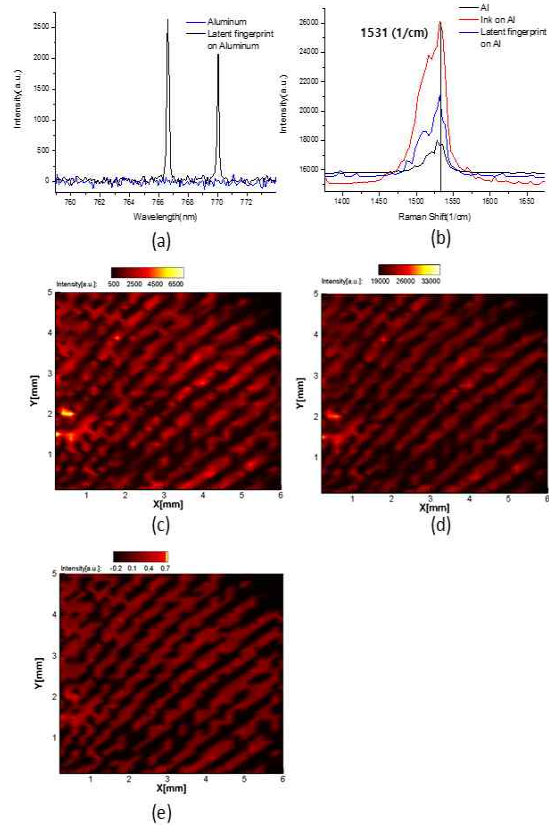


Fig. 12. Laser spectrum results of LIBS (a) and Raman (b), 2D chemical distribution of LIBS (c) and Raman (d), result of data fusion using LIBS and Raman spectroscopy

뢰도를 상승시키기 위하여 본 연구에서는 라만 분광분석법을 활용하여 데이터 융합을 시도하였다. 라만은 분자의 성분이나 분자의 배열에 따라 신호가 구별되기 때문에 LIBS 신호만으로 분류가 되지 않는 토양 샘플의 경우에 라만 신호와 LIBS 신호를 융합함으로써 데이터의 정확도를 높일 수 있을 것이다.

화학적 전처리가 들어가지 않은 알루미늄 판 위에 유류지문을 3초간 눌러 지문을 새기고 레이저 분광법을 사용하여 라만과 LIBS 신호를 독립적으로 도출하였다. 그림 Fig. 12와 마찬가지로 지문이 존재하는 영역과 존재하지 않는 영역에서 두 레이저 분광법 모두 스펙트럼의 차이가 존재하고 스펙트럼의 경향성을 기반으로 각각 지문의 형상을 도출하였다. 도출된 각각의 지문 형상의 데이터를 (1)~(4)의 데이터 융합 수식에 대입하여 추가적인 데이터를 도출한 결과는 Fig. 12(e)와 같다.

위의 그림과 마찬가지로 원자 성분의 차이와 분자 성분이나 배열을 모두 고려된 신뢰성 높은

데이터를 도출하였다.

III. 결 론

본 연구에서는 우주 탐사를 위한 LIBS와 라만 분광법을 활용한 혼합된 토양 샘플 스펙트럼 도출 연구를 수행하였다.

우주 대기를 모사하여 달의 대기 환경과 화성 대기 환경에서 LIBS의 레이저 스펙트럼의 변화를 관찰하였으며, 우주 대기 상태에서도 2차원 화학적 분포도를 도입할 수 있음을 증명하였다. 또한 토양 샘플 위에서 육안으로 확인 되지 않는 지문과 같은 미세 증거물의 경우에도 레이저를 조밀하게 조사하여 정확도 높은 화학적 분포도를 도출 할 수 있는 것을 확인하였다.

원자 성분을 분석할 수 있는 LIBS 방식과 분자의 성분과 배열을 분석할 수 있는 라만 분광법을 활용하여 데이터 융합을 시도하였으며, 원자 성분과 분자의 성분이 모두 고려된 신뢰성 높은 2차원 화학적 분포도 mapping을 도출하였다.

이와 같은 방식은 실제 우주 대기 상태에서도 적용되어 특정 물질 검출의 최적화를 이끌어내고 검출의 신뢰성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부의 National Space Lab(2014M1A3A3A02034903)의 지원과 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2016R1D1A1A02937421), 서울대학교 차세대 우주추진 연구센터와 연계된 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 선도연구센터지원사업(NRF-2013R1A5A1073861)입니다.

References

1) Leon J Radziemski "From LASER to LIBS, the path of technology development", Spectrochimica Acta Part B: Atomic

Spectroscopy, Vol.57, Issue 7. 2002.

2) David W. Hahn, and Nicolo Omenetto "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community", Applied Spectroscopy, Vol.64, Issue 12. 2010.

3) David W. Hahn, and Nicolo Omenetto "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS), part II: Review of instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields", Applied Spectroscopy, Vol.66, No 4. 2012.

4) Soo-Jin Choi, and Jai-ick Yoh, "Precision exploration of space resources using laser-induced breakdown spectroscopy", Journal of Korean Society for Aeronautical and Space Sciences, Vol.39, No 5. 2011.

5) Kang-Jae Lee, Soo-Jin Choi, and Jack J. Yoh, "Stand-off laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum and geochemical reference materials at pressure below 1 torr". Spectrochimica Acta Part B, Vol. 101, 2014, 335-341.

6) G. B. Courreges-Lacoste, Berit Ahlers, and Fernando Rull Perez, "Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to MARS", spectrochimica Acta Part A: Atomic Spectroscopy, Vol.68, 2007.

7) Alian Wang, Brandley L. Jolliff, and Larry A. Haskin, "Raman spectroscopy for a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions", Journal of geophysical research, Vol 100, 1995

8) Javier Moros and Jose Javier Laserna, "New-Raman-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Identity of Explosives Using Parametric Data Fusion on an Integrated Sensing Platform", analytical chemistry, Vol 83, 2011, 6275-6285.