[UCI]I804:24011-200000240112

2010년 8월

박사학위 논문

광자결정 광섬유를 이용한 혼합가스 검출에 관한 연구

조선대학교 대학원

전 자 공 학 과

김 영 곤

광자결정 광섬유를 이용한 혼합가스 검출에 관한 연구

A Study on the Mixed Gas Detection Using Photonic Bandgap Fiber

2010년 8월 25일

조선대학교 대학원

전 자 공 학 과

김 영 곤

광자결정 광섬유를 이용한 혼합가스 검출에 관한 연구

지도교수 김 종 빈

이 논문을 공학박사학위신청 논문으로 제출함.

2010년 4월

조선대학교 대학원

전 자 공 학 과

김 영 곤

김영곤의 박사학위 논문을 인준함

위원장 동신대학교 교수 _____ (인)

위 원 조선대학교 교수 _____ (인)

위 원 조선대학교 교수 _____ (인)

위 원 경상대학교 교수 _____ (인)

위 원 조선대학교 교수 _____ (인)

2010년 6월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT ····· viii
제1장 서 론 ····· 1
제2장 이론적 배경 ····· 3
제1절 Gas sensor ····· 3
1. 반도체 가스센서 ····· 5
2. 고체전해질 가스센서 ····· 5
3. 접촉연소식 가스센서 ····· 6
제2절 적외선 흡수 분광이론 ····· 7
1. Beer-lambert law ····· 7
2. Line-strengths ····· 9
3. Line-shape function ····· 11
가. Gaussian line-shape function ····· 11
나. Lorentzian line-shape function ····· 12
다. Voigt line-shape function ····· 14
제3절 레이저 흡수 분광 측정법 ····· 17
1. 파장 변조 분광법 ····· 17
2. 파장 변조 분광법을 이용한 측정 ····· 21
제4절 광자결정 광섬유 ····· 23
1. 광자결정 광섬유 ····· 23
2. 포토닉 밴드갭 광섬유 ····· 23
3. 광섬유 접속손실 ····· 25
제3장 센서 제작 및 실험 장치 ····· 26
제1절 광자결정 광섬유 센서 제작 ····· 26
1. 광자결정 광섬유 센서 동작원리 ····· 26

2. 광자결정 광섬유 가스 검출부 설계 및 제작 ····· 28
제2절 측정 제어부 ····· 29
1. 광 검출 및 신호증폭 회로 ····· 29
2. 분석 소프트웨어 ····· 32
제3절 실험 장치의 구성 ····· 34
제4절 실험 조건 ····· 37
제4장 실험 결과 및 고찰 ····· 40
제1절 Spectroscopic database ····· 41
1. 최적 흡수 라인 선정 ····· 41
2. 온도 변화에 따른 분광학적 특성 분석 ····· 48
3. 압력 변화에 따른 분광학적 특성 분석 ····· 52
제2절 표준가스를 이용한 농도 측정 실험 ····· 54
1. CO 가스의 정량적 농도 측정 실험 ····· 54
가. 직접 흡수 분광법 ····· 54
나. 파장 변조 분광법 ····· 56
2. CO_2 가스의 정량적 농도 측정 실험 ····· 59
가. 직접 흡수 분광법 ····· 59
나. 파장 변조 분광법 ····· 60
3. C_2H_2 가스의 정량적 농도 측정 실험 ····· 61
4. CH_4 가스의 정량적 농도 측정 실험 ····· 62
5. 혼합가스의 정량적 농도 측정 실험 ····· 63
제3절 연료 연소 조건에서의 농도 측정 실험 ····· 66
제5장 결 론 ····· 69
참 고 문 헌 ····· 72

표 목 차

Table 1. Types of Air Pollution ····· 3
Table 2. Detection of gas sensors based on the principle ····· 4
Table 3. The specification of PBF ····· 24
Table 4. The specification of AD645 OP-Amp ····· 30
Table 5. Main specification of measurement control circuit board ····· 31
Table 6. Experimental conditions using direct absorption spectroscopy ····· 38
Table 7. Experimental conditions using
wavelength modulation spectroscopy ····· 39
Table 8. Wavelength, transition, band, absorbance of selected
absorption line and diode laser verse species ····· 47
Table 9. Comparison of the measured absorption signal
with different concentration ····· 54
Table 10. Measured CO concentration with deferent standard gas ····· 55
Table 11. P-P value of the 2f signal with
different standard CO concentration ····· 56
Table 12. Comparison of the 2f signal with different
standard CO concentration ····· 57
Table 13. Measured CO concentration comparison with
deferent DA and method ····· 58
Table 14. Comparison of Voigt fit signal with different
concentration for multiplexing measurement ····· 64
Table 15. CO_2 concentration comparison with Excess Air Ratio(%) ···· 66
Table 16. Standard deviation of exhaust gas measurement(%) ····· 67

Table 17. Measured concentration of CO_2 for the change of excess air(1 atm, 1m, 296k) using WMS method ····· 68

도 목 차

Fig. 1. Schematic of typical absorption measurements ····· 7
Fig. 2. Sample line-shape as a function of frequency ····· 8
Fig. 3. Energy diagram of the first three rotational transitions
in the R and P branch for a typical molecule ····· 10
Fig. 4. Comparison of gaussian, Lorentzian and Viogt lineshape
on a normailized frequency and intensity scale ····· 16
Fig. 5. Modulation frequency after absorbing resonance frequency ····· 22
Fig. 6. Absorption intensity change of modulation frequency
as a function of frequency v ····· 22
Fig. 7. PBF taken with a scanning electron microscope photographs ·· 25
Fig. 8. Schematic diagram of PBF gas sensing ····· 26
Fig. 9. Overview of the gas measurement to modulation signal ····· 27
Fig. 10. Schematic diagram of the experimental setup for
PBF Gas sensing ····· 28
Fig. 11. Picture of PBF gas Sensor ····· 28
Fig. 12. The circuit of optical current amplification ····· 29
Fig. 13. The schematic of control system for gas concentration ····· 31
Fig. 14. The user interface for analyzing software ····· 32
Fig. 15. The flow chart of control system ····· 33
Fig. 16. Schematic diagram of experimental set up ····· 34
Fig. 17. Picture of PBF gas sensor system ····· 35
Fig. 18. Calculated survey spectra of CO, CO_2 and
H_2O in the 1500-1600nm ····· 41

Fig. 19. Calculated survey spectra of CO in the 1561-1575nm ····· 42
Fig. 20. Calculated survey spectra of CO in the 1567.68-1570nm ····· 42
Fig. 21. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6) ····· 43
Fig. 22. Calculated survey spectra absorption(%) of CO R(6) ····· 43
Fig. 23. Calculated survey spectra of CO_2 Transition
from 1568 to 1576nm ····· 44
Fig. 24. Calculated survey spectra absorption of
CO_2 R(14), R(16), R(18) transition ····· 44
Fig. 25. Calculated survey spectra absorption(%) of
CO_2 R(14), R(16), R(18) transition ····· 45
Fig. 26. Calculated survey spectra absorption(%)
of CO_2 R(16) transition ····· 45
Fig. 27. Calculated survey spectra absorption of
C_2H_2 from 1530 to 1538nm ····· 46
Fig. 28. Calculated survey spectra absorption of
C_2H_2 R(9) transition ····· 47
Fig. 29. Calculated survey spectra absorption(%) of
CO R(6) at 500K ····· 48
Fig. 30. Calculated survey spectra absorption(%) of CO R(6) ····· 48
Fig. 31. Calculated survey spectra absorption(%) of
CO R(16) transition at 1200K ····· 49
Fig. 32. Calculated FWMH of the Voigt profile versus
temperature fot the CO R(6) ····· 50
Fig. 33. Calculated Absorbance of the Voigt profile versus
temperature fot the CO R(6) transition ····· 50
Fig. 34. Calculated FWMH of the Voigt profile versus

temperature fot the CO_2 R(16) ····· 51
Fig. 35. Calculated Absorbance of the Voigt profile versus temperature fot the CO_2 R(16) transition ····· 51
Fig. 36. Calculated FWMH of the Voigt profile versus pressure fot the CO R(6) ····· 52
Fig. 37. Calculated Absorption [%] of the Voigt profile versus pressure fot the CO R(6) ····· 53
Fig. 38. Measured CO_2 concentration with deferent standard gas ····· 59
Fig. 39. P-P value of the 2f signal with different standard CO_2 concentration ····· 60
Fig. 40. Measured C_2H_2 concentration with deferent standard gas ····· 61
Fig. 41. Measured CH_4 concentration with deferent standard gas ····· 62
Fig. 42. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6), CO_2 R(40) transition (296K, 1atm) ····· 64
Fig. 43. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6), CO_2 R(40) transition (295K, 260Torr) ····· 65

ABSTRACT

A Study on the Mixed Gas Detection Using Photonic Bandgap Fiber

Kim Young Gon
Advisor : Prof. Kim Jong-bin, Ph.D.
Department of Electronic Engineering,
Graduate School of Chosun University

The optical sensors based on optical fiber can be built as small and cheap systems. In a harsh actual industrial field, the distributed sensor systems and the remote sensor systems detecting gas at several locations by using one light source at the same time can be constructed. Also the optical system that has a diode laser with narrow line width can get the resolution of 0.0001cm-1 and has an advantage to the highly sensitivity corresponds to detection limit of part per billion (ppb) unit.

Typically, the harmful gases produced in living environment and working environment emits their own absorption spectrum at the specific wavelength region for the incident light source. In this study, using a photonic crystal optical fiber, we made the optical sensor measuring the absorption spectrum that occurs in specific regions of wavelength in real time, and measured the properties with variation of the type of gas and temperature. The gas absorption spectrums were measured by the specific wavelength of light which occurs when the lights pass the hollow core presented inside the optical fiber. The optical gas sensors which can detect various kinds of gas concentrations by processing the electrical signal

were fabricated. At this point to produce high sensitivity gas sensors, optical communication single mode fiber (SMF) and interfaces of sensor was bonded by low loss fusion splice.

The concentration measuring system which is composed with diode laser and fiber optics-based optical structure and tunable optical absorption measurement techniques was used to measure the concentration of mixed gases. By using a laser diode with different wavelength, the measuring concentrations of various gases has been verified experimentally. A theoretical analysis of photonic band gap fiber gas sensor was investigated by using the Beer-Lambert's law. The absorption wavelength of the target gas was screened by using Voigt liner shape function and spectroscopic properties with variation of temperature and pressure were investigated.

Using direct absorption spectroscopy (DAS) a wavelength absorption spectroscopy (WAS), the concentration of CO, CO2, C2H2, CH4 base gases were quantitatively measured by the detection of absorption signal and 2f signal. And direct absorption spectroscopy and wavelength modulation spectroscopy (Wavelength Absorption Spectroscopy) was evaluated using a quantitative measure of resolution. The optimal measurement techniques which can measure concentration of below several part per million (ppm) were investigated. Through the analysis of injection current and the output and wavelength according to the temperature, absorption lines at center wavelength of 1568.773 nm (CO gas), 1572.335 nm (CO2 gas) and 1535.39 nm (C2H2 gas) were selected for being the best. The base CO gas spectral absorption characteristics were decreased approximately 5.2 times, and the line width was increased with increasing temperature. The line width of CO gas was higher than that of CO2 gas and the absorption rate was increased 0.21% with increasing temperature. With increasing pressure of CO gas, the line width was linearly increased and absorption rate was

nonlinearly increased. The errors of CO, CO2, C2H2, CH4 gases which were measured by using direct absorption spectroscopy method, were 3.2% and 1%, 2.5% and 0.2%, respectively. Under the condition of fuel combustion, the direct absorption spectroscopy method and wavelength absorption spectroscopy method by comparing to the solid electrolyte absorption method, respectively, 0.78% and 0.14% were improved

From these results, we can verify that photonic crystal fiber gas sensor can be used as a device sensing in real-time detection of gas molecular.

제1장 서 론

실내에서 발생되는 유해 가스의 종류는 날로 증가하고 있으며, 특히 상대적으로 실내에서 생활하는 시간이 많은 노약자나 어린아이들의 경우 만성적인 건강에 영향을 줄 수 있고[1], 또한 생산 공정에서 사용되는 각종 화학물질로 인하여 생산제품의 불량이나 근로자의 작업환경에서 악영향을 미치는 경우도 있다[2]. 이처럼 주거환경과 작업환경에서 발생되는 미량 유해가스의 일반적인 관리 및 처리방법은 유해가스를 외부로 배출시키는 자연환기 또는 기계 환기를 적용하고 있으나, 가장 효과적인 방법은 사전에 유해가스를 감지하여 대처하는 것이다.

이러한 방법으로 현재 실내환경 및 작업환경내에 존재하는 각종 유해가스를 실시간으로 검출하는 화학센서를 이용하고 있으며 화학센서의 종류는 정전위 전해방식, 적외선 흡수법, 접촉연소법, 반도체식법, 전기화학식법 등 여러 타입의 센서가 있다[3]. 이러한 화학센서 중에서도 가스 센서는 검출대상, 원리, 재료등에 의해서 수많은 타입과 다양한 종류와 방법이 제시되고 있다[4].

실시간으로 변화되는 유해가스를 검출하는 가스센서의 개발은 1934년 H. S. Taylor에 의해 제시된 수소와 ZnO의 화학흡착에 관한 연구로부터 시작되었고, 반도체가스센서의 경우 1972년 일본의 N. Taguchi에 의해 각종 가연성가스에 대해 광범위하게 감지효과를 갖는 센서가 처음으로 실용화 되었다. 이는 SnO_2를 주 물질로 한 벌크형 소자로 이후에 개발된 많은 가스센서에 영향을 주었다[5].

그러나 상용화된 가스 센서들은 특정 화학물질이 복합적으로 발생되는 생산 공정에서는 감지하고자 하는 대상 가스가 아닌 다른 가스에 대한 반응 때문에 오작동의 위험을 갖고 있어 정확한 측정이 어렵고[6], 또한 정밀 분석 장비들은 그 특성과 적용범위 등에 있어서 매우 유용한 특징들을 가지고 있으나, 매우 고가이며, 샘플 전처리로 인한 분석시간이 길고, 사용하기가 복잡하여 숙련된 측정 기술이 필요한 실정이므로 저가이고 휴대 및 사용이 간편하며 고감도의 우수한 선택성을 지닌 가스센서에 대한 요구가 날로 증가되고 있어 이에 대처 할 수 있는 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[7].

최근에는 미국과 유럽을 중심으로 기술적가치가 높은 반도체 광원을 이용한 광학식 가스 측정 방법이 보편화되고 있다. 이러한 이유는 반도체 광원이 내구성이 우수하고, 소형으로 응답성이 빠르고 광섬유와 함께 사용되기 때문에 설치 및 유지보수가 매우

편리한 장점 때문이다[8]. 광학식 가스센서는 FT-IR 가스센서[9]가 주류를 이루고 있으며, 높은 감도와 안정성측면에서는 기존의 전자소자 기반의 가스센서보다 진일보한 동작특성을 지니고 있다. 그러나 이 방법은 시스템이 복잡하고 가격이 고가이며, 시료를 채취해서 측정해야 하므로 실시간 측정이 불가능하다는 단점이 있다.

또한 적외선 영역에서 발진하는 다이오드 레이저를 광원으로 사용하여 FT-IR의 단점을 보완해 줄 수 있는 고해상도 레이저 분광법[10]이 보편화 되고 있는데 적외선 다이오드 레이저는 0.0001cm^{-1}의 해상도로 실시간에 마이크로 초 단위로 신호를 얻을 수 있다는 점과 검출한계가 피피비로 십억분의 일(ppb) 까지 분석이 가능한 장점을 가지고 있기 때문이다. 하지만 향후 상용화 제품을 일반화 시키는데 있어서 소형 시스템 구성 가능 여부 및 저렴한 비용의 시스템 구축 가능여부의 문제점을 지니고 있으며, 여러 지역에 센서가 분산되어 있는 분산센서 시스템을 구축할 수 없다는 단점을 지니고 있다.

광섬유를 기반으로 하는 광학식 가스센서는 하나의 광원을 이용해 여러 곳의 가스를 동시에 검출해 낼 수 있는 분산 센서 시스템 및 원격 센서 시스템 구현이 가능하며 다이오드 레이저의 구동 전류를 변조시킴으로 인해 흡수분광법[11]을 이용하여 각각 고유의 파장대를 갖는 가스의 흡수 파장 영역을 측정함으로 높은 정밀도를 가지는 가스센서를 구축할 수 있다. 따라서 저비용, 소형화, 분산설계 및 고정밀도가 요구되는 가스센서 구현에 효과적인 방법으로 볼 수 있으며, 광섬유 기반의 광소자의 최대 장점인 소형 시스템 구축이 가능하고 동시에 저렴한 시스템 구축이 가능하기 때문에 열악한 실제 산업 현장에서 여러 유해 가스를 실시간으로 측정하는데 유용하다[12,13].

본 연구에서는 파장가변 다이오드 레이저 광원을 사용하여[14] 광자결정 광섬유(Photonic Bandgap Fiber, PBF)의 내부에 존재하는 Core구멍을 통과하는 빛의 변조주파수를 걸어주어 특정 파장이 대상가스에 의하여 흡수되어 생기는 흡수 스펙트럼을 통해 광신호의 광학적 특성이 변화하는 것을 측정하고, 이를 신호처리 하여 다양한 종류의 유해가스를 선택적으로 검출하여 농도를 알아내는 스펙트로미터형 광자결정 광섬유 가스센서를 제작하여 그 특성을 살펴보았다.

본 논문의 구성으로는 제2장에서는 센서의 전반적인 개요와 광학식 가스센서 기술들을 살펴보았다. 제3장에서는 제안된 시스템의 구조와 동작과정을 설명한 뒤, 제4장에서는 광자결정 광섬유 센서를 이용하여 직접흡수 분광법과 파장변조 분광법으로 CO, CO2, C2H2, CH4가스의 농도를 측정하고 분석하였다. 마지막으로 5장에서는 본 연구의 결론과 향후 연구 방향을 기술하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 Gas sensor

독성가스와 폭발성 가스 검출의 수요에 의해 계속된 발전을 이루어온 가스센서는 오늘날에는 환경문제가 대두되면서 대기환경 측정에 가스센서를 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다. 대기오염은 인간의 보건, 위생뿐만 아니라 환경에 해를 끼치며 전 지구적 범위로 확대되고 있어 매우 심각하다. 따라서 이들 유해물질의 연속 모니터링과 제어가 절실히 필요하다. 대기 오염의 주원인으로 작용하는 가스들은 Table 1. 과 같다[15].

Table 1. Types of Air Pollution

발생공정	물질상태	오염물질
연소	dust, fume	CO, SO_2, NO_2, V
자동차	fume	NO_2, CH, CO, V
석유정제	dust, fume	SO_2, H_2S, NH_3
화학공정	dust, fume	SO_2, CO, F, VOC
금속정련	dust, fume	SO_2, CO, VOC, H

가스센서에 대한 연구는 오래 전부터 이루어져 왔으며 현재 많은 종류의 가스센서가 실용화되어 있다. 이들 방법은 주로 검출소자의 표면에서 검출 대상 가스의 화학적 검출, 그리고 이것에 동반하는 소자재료의 화학적 변화를 전기신호로 변환하는 것이다.

검출원리에 따라 반도체형, 고체 전해질형, 전기 화학형, 접촉 연소형 가스센서 등으로 분류할 수 있으며, Table 2. 에 주로 사용된 가스센서를 나타냈다. 최근에는 수정진동형과 표면탄성파(Surface Acoustic Wave. SAW)를 이용한 센서, 광섬유를 이용한 센서 등이 개발되었다[16,17].

Table 2. Detection of gas sensors based on the principle

명칭	주목되는 물성, 현상		대표적 센서 재료	검출가스
반도체 가스센서	전기 저항식	표면 제어형	SnO_2, ZnO, In_2O_3, WO_3, V_2O_4, 귀금속증감제, 유기반도체, 금속프탈로시아닌, 안트라센	가연성가스, CCi_2F_2, CO, NO_2
		벌크 제어형	$a-Fe_2O_3$, CO_3O_4, SrS, SnO_2, CoO, $CoO-MgO$, Mno	가연성가스 O_2(공연비)
	비전기 저항식	다이오드 정류작용	Pd/Cds, Pd/TiO_2, Pd/Zno_2, Pt/Tio_2, Au/TiO_2, Pd/MOS	H_2, CO, SiH_2
		트렌지스터 특성	Pd/Cds, Pd/TiO_2, Pd/Zno_2, Pt/Tio_2, Au/TiO_2, Pd/MOS	H_2, CO, H_2S, NH_3
고체전해질 센서	평형기전력		$CaO-ZrO_2$, $Y_2O_3-ThO_2$, $Y_2O_3-ZrO_2$, Pb, Sn, $F4$ $\beta-$알루미나, $Li_2SO_4-Ag_2SO_4$, $Ba(NO_3)_2$, LaF_3, K_2CO_3, Na_2S	O_2, 할로겐, SO_2
	혼성전위		$CaO-ZrO_2$, $Zr(HPO_4)_2$, nH_2O 유기고분자, 전해질막	CO, H_2
	전해전류		$CaO-ZrO_2$, YF_3, LaF_3	O_2
	단락전		Sb_2O_5, nH_2	H_2, CO
전기화학식 가스센서	경전위 전해전류		가스투과막 + 귀금속캐소드 + 귀금속애노드	CO, HO, SO_2, O_2
	갈비니 전지전류		가스투과막 +귀금속캐소드 + 비금속애노드	O_2, NH_3, Cl_2, H_2S
접촉화학식 가스센서	연소열(전기저항)		Pt선조 + 촉매 ($Pd-$, $Pt-Al_2O_3$, CuO)	가연성가스
수정발전식 센서	공진주파수		도포막(아민, 왁스, 계면활성제, Pd, Au 등) + 수동진동자	SO_2, NH_3, NO_2, H_2, 살충제, CO

1. 반도체 가스센서

반도체형 가스센서[18]는 일정한 환경 하에서 반도체 소자의 전기저항과 일함수 등의 변화를 이용해서 특정의 화학적 성분을 검출하거나 일정한 양으로 조절하는 센서이다. 가연성 가스가 주된 대상물이지만 산소, 수증기, 이산화탄소와 같은 흡착력이 강한 산화성 가스도 검출할 수 있다. 많은 산화물 반도체가 어떤 가스 농도의 존재 여부에 따라 그 전기저항의 변화를 가져온다는 사실이 알려져 있는데, 그중에서도 SnO_2, ZnO, In_2O_3, Fe_2O_3 와 같은 N-type semiconducting oxides는 인화성(inflammable)이 있거나 유독성(toxic)가스에 반응하는 특성이 있다. 그런데 이들 대부분의 재료는 수증기에도 민감하게 반응하기 때문에 수증기 흡수가 거의 무시할만한 수준인 350℃이상에서 사용되어야 한다. 또한 가스센서는 가스의 흡착 및 탈착속도를 빠르게 할 필요가 있으므로 최소한 200℃이상에서 사용하게 된다.

2. 고체전해질 가스센서

최초의 고체전해질[19] 가스센서는 1977년 캐나다의 Gauthier등에 의해서 제안되었다. 이 원리는 K_2CO_3을 이온전도체로서, 그 양면에 Pt전극을 부착하여 가열하면, 양극부근에서의 CO_2가스의 농도차가 있으면 그 면의 K_2CO_3 해리평형의 상태로 차가 생겨, 그것을 양 Pt전극의 전위의 변화로서 취한 것이다.

일본은 1984년에 금속염의 이온전도체인 고체전해질의 일부에 그 금속염을 태서 형성하고, 그 표면의 잔여부분을 완전밀폐로 한 센서 소자가 출원되었다. 그 후 고체전해질에 Na^+ 초이온전도체(NASICON)를 사용한 방법이 발표되었다. 그 후 이 계통의 것이 본격적으로 연구되어 센서화 되었지만, 사용한 Na_2CO_3의 흡습성이 결점이기 때문에 센서의 실용화에 접근하지 못했다. 이 흡습성의 개선을 위하여, 물에 대한 용해성이 대단히 작은 알카리류 탄산염인 $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, 등을 Na_2CO_3에 대하여 몰비로서 1:1 이상 가한 혼합금속염이 제안되고 있으며, 비교적 내수성이 양호한 Li_2CO_3계에 연구가 집중되고 있다. 한편 고체전해질도 그것에 수반하여 Li+계, NASICON에 glass계의 Na_2O, Al_2O_3, SiO_2를 첨가한 것. MgZrPSiO 전해질 등이 검토되며 또 ZrO_2에 알카리탄산염을 첨가한 것에서도 그 얇은 계면 생성물이 이온 전도체로 되어 동작하는 일도 확인되어 연구는 다양화하였다.

고체전해질은 이온전도율이 크고, 전자 전도율이 작은 고체재료이다. 이것을 사용하면 전도체형의 전기화학셀(전지나 전해셀)이 구축 가능하지만 이 셀을 가스센서에 이용한 것이 고체전해질 가스센서이다. 대표적인 것은 안정화 지르코니아를 사용한 산소센서이며, 특히 높은 신뢰성을 얻을 수 있다. 최근 신형센서가 CO_2, NO_2, SO_2검지용으로서 제안되어 주목되고 있다.

안정화 지르코니아를 사용한 산소센서의 예에서 알 수 있는 바와 같이, 적당한 고체전해질을 보면 감도, 선택성이 우수한 고체전해질의 가스센서가 얻어진다. 그러나 고체전해질의 종류가 한정된 것이 오래 전부터 문제였으나, 최근 개선되고 있다.

Na^+ 도전체나 O_2^- 도전체(안정화 지르코니아 등)로 잘 알려진 고체전해질을 기본으로 하여, 이것에 무기산소산염을 보존상으로 하여 결합한 새로운 형태의 고체전해질 가스센서가 보이게 되었다.

3. 접촉연소식 가스센서

접촉연소식 가스센서[20] 역시 현재 많이 사용되고 있는 방법 중 하나이다. 동작 원리는 매우 간단한데 반도체 식과 마찬가지로 센서 표면에 기체 분자가 흡착되면 반도체 유형과 기체 분자의 종류에 따라 반도체의 전기전도도가 변화하는 성질을 이용한다. 접촉 연소식은 가스의 반응성을 주로 이용하게 되는데 특히 CH계 가스가 40℃정도의 온도로 가열시킨 Pt전극등의 귀금속 촉매표면에서 산화됨에 따라 발열선(백금선)의 저항값이 상승하는 것으로 검지한다. 초기의 접촉연소식 소자는 백금코일만으로 되어있어 장기 안정성이 좋지 않았으나 1962년 Baker는 백금코일을 내화성의 산화물인 알루미나 담체, 비드(bead)를 결합시킨 구조로 이용한 소자를 개발함으로써 안정성과 감도를 향상시켰다. 접촉연소식 센서의 출력을 얻을 때에는 가스에 대한 감지도가 거의 무시되는 기준소자와 촉매가 도입된 감지소자를 다른 두 개의 저항과 연결하여 Bridge 회로를 만들고 이 회로에 가스를 주입할 때 생기는 전압변화를 읽는다. 일반적으로 반도체식 가스센서보다 직선성과 선택성이 우수한 것으로 알려져 있는데, 접촉연소식 센서의 출력전압이 탄화수소계 가스에 농도에 대해 매우 좋은 직선성을 보이는 것이 이 센서의 가장 큰 특징이다.

제2절 적외선 흡수 분광이론

1. Beer-lambert law

레이저 흡수 분광 기술의 원리는 다음과 같다. 임의의 특정 가스 분자들은 특정 고유 흡수 파장을 가지고 있다. 그 고유 흡수 파장과 같은 파장의 레이저 빔을 투과 시킬 경우 가스 분자들은 흡수를 일으켜 투과된 레이저 빔의 강도에 변화가 생기게 된다. 이러한 입사 신호와 투과 신호의 강도 비로써 흡광도(Absorbance)를 얻게 되고 이러한 흡수 신호의 분석을 통해 가스 농도 측정이 이루어진다. 본 장 에서는 이러한 흡수 분광학의 기본이론과 측정원리에 대해 고찰한다.

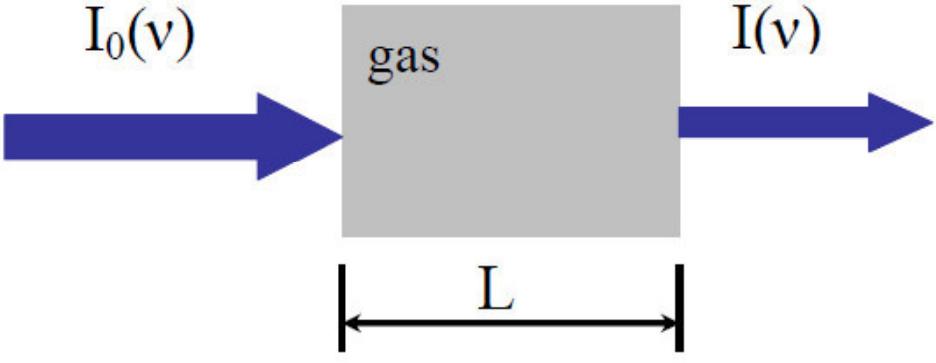

Fig. 1. Schematic of typical absorption measurements

흡수 분광학의 기본 이론은 Beer-Lambert 법칙인 Fig. 1. 에서와 같이 균일한 가스 매질을 레이저의 빔이 통과할 때 투과 된 신호와 레이저 방출 신호의 강도비로서 나타내어진다. Beer-Lambert 방정식은 식 (2.1)과 같이 표현된다[21].

$$T\upsilon \equiv (\frac{I}{I_0}) = \exp(-k_\upsilon L) \tag{2.1}$$

여기에서, T_{υ}(fractional transmission)은 레이저 빔의 투과 신호(I) 와 레이저 빔의 방출 신호(I_0)의 강도 비로써 표현되며, k_υ는 분광학적 흡수 계수 (Spectral absorption

coefficient), L[cm]는 흡수 길이(path length)로 나타내어진다. 또한 위의 식 (2.1)에서의 $k_v L$은 흡광도(Spectral absorbance)로 표현되어진다. k종들로 구성된 다종의 가스 환경에서 N_j의 천이 라인(transition line)으로 구성된 분광학적 흡수계수 (Spectral absorption coefficient); K_{ν} [cm^{-1}]는 식 (2.2)와 같이 설명될 수 있다.

$$k_v = P\sum_{j=1}^{k} X_j \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(T)\Phi_{i,j}(v - v_{o,j}) \tag{2.2}$$

여기에서, P [atm]는 전체 압력 (total pressure), X_j는 j종의 몰분율(mole fraction), $S_{i,j}$[$cm^{-2}atm^{-1}$]와 $\Phi_{i,j}$ [cm]는 각각 가스 j종의 특정 천이 i의 선강도 (Line-strength)와 선형 함수(Line-shape)를 나타낸다.

식 (2.2)에서 선형함수$\Phi_{i,j}$ 는 주파수에 따른 분광학적 흡수 계수(K_v)에 대한 상대적인 변화를 반영한다. 이러한 변화는 주파수에 대한 선형 함수의 적분된 값이 동일하다면 식 (2.3)과 같이 표준화 될 수 있다. Fig. 2.는 주파수의 함수로써 중심 파장이 V_0인 흡수 라인의 전형적인 분포함수를 보여주고 있다.

$$\int_V \Phi_{i,j}(V - V_{i,0})dv \equiv 1 \tag{2.3}$$

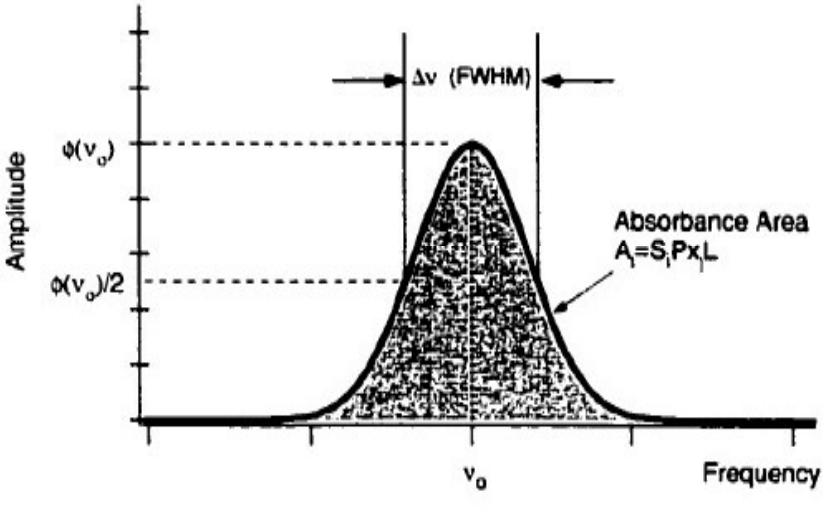

Fig. 2. Sample line-shape as a function of frequency

2. Line-strengths

같은 종류의 분자들은 낮은 양자 에너지 상태(lower quantum state)에서 빛 에너지의 흡수에 의해 높은 에너지 상태(high quantum state)로 되면서 분자들의 운동 (진동, 회전운동 등)에 의한 분광학적 천이(spectral transition)가 일어나게 된다. 이러한 흡수 천이의 세기가 분광학적 선강도(Spectra line-strength)로 표현되어진다. 또한 이러한 낮은 양자에너지 상태에서의 분자들의 선 강도는 통계학적인 Boltzmann 분포에 의해 설명될 수 있다. Fig. 3. 은 이산화탄소 분자의 R과 P 브렌치(branch)에 대한 초기 3개의 회전운동에 의한 천이를 예로서 보여주고 있다.

선 강도의 기본적인 단위는 압력에 따른 S[$cm^{-2}atm^{-1}$]와 HITRAN에 의해 산출되는 흡수밀도 단위의 S^*[$cm^{-1}/mol \cdot cm^{-2}$]로 나타내어진다. S와 S^*와의 관계식은 식 (2.4)와 같이 나타내어진다[22,23].

$$S[cm^{-2}atm^{-1}] = \frac{S^*[cm^{-1}/(mol \bullet cm^{-2})] \times n[mol/cc]}{P[atm]} \tag{2.4}$$

여기에서 n은 수밀도 (Number density)[molecules/cc]이고, P는 압력[atm]을 나타낸다. (2.4)의 식에서 이상 가스 상태 방정식을 적용하고, 압력의 단위를 [atm]에서 [dynes/cm^2]으로 전환하면 식 (2.5)과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$S[cm^{-2}atm^{-1}] = \frac{S^*[cm^{-1}/(mol \bullet cm^{-2})] \times 1013250[(cm^2 \bullet atm)]}{kT} \tag{2.5}$$

여기에서, k(1.38054 × 10^{-16}[erg/K])는 볼츠만 상수를 나타내고, T[K]는 대상가스의 온도 값이다.

식 (2.5)에서 볼츠만 상수 값을 대입하여 정리하면 식 (2.6)과 같이 간단히 할 수 있다.

$$S = \frac{S^* \times (7.34 \times 10^{21})}{T}[cm^{-2}atm^{-1}] \tag{2.6}$$

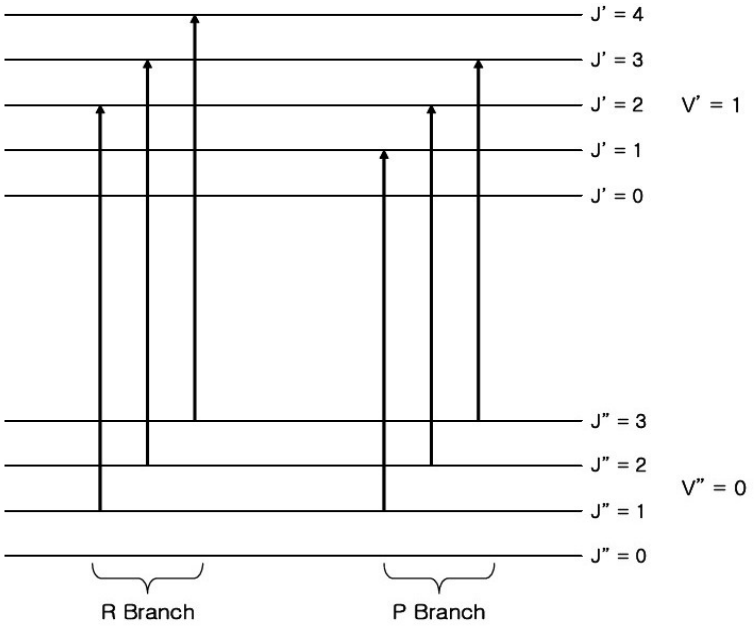

Fig. 3. Energy diagram of the first three rotational transitions in the R and P branch for a typical molecule

식 (2.6)식을 상온(room-temperature : 296K)을 고려하면 다음과 같은 식 (2.7)을 얻을 수 있다.

$$S = S^{*} \times (2.488 \times 10^{19})[cm^{-2} atm^{-1}] \tag{2.7}$$

선강도는 분자가 빛 에너지를 흡수하는 상태에서 분자들의 볼츠만 분포에 의해 좌우되기 때문에 온도의 함수가 된다. 온도 T에서의 특정 천이 i에 대한 선 강도 S_i(T)는 분자의 기준 온도 (T_0)에서의 선강도 (S_i), 흡수하는 분자의 부분 함수(Q), 천이 주파수 (V_0)그리고 천이의 저 준위 에너지 (E′′)에 의해 결정되어지며, 관계식은 식 (2.8)과 같다.

$$S_i(T) = S_i(T_0)\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\exp\left[-\frac{hcE''}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_o}\right)\right]$$
$$\times\left[1-\exp\left(\frac{-hcV_{0,i}}{kT}\right)\right]\left[1-\exp\left(\frac{-hcV_{0,i}}{kT_o}\right)\right]^{-1} \tag{2.8}$$

3. Line-shape function

가스 분자의 레이저 빔 흡수에 의한 발생되는 선형함수의 선폭 증가는 온도와 압력 영향을 받음으로서 농도 측정 오차가 발생될 수 있다. 따라서 선형함수의 선폭 넓어짐 현상은 중요한 정보를 줄 수 있다.

선폭 넓어짐은 모든 분자들에 균일한 선폭 넓어짐(homogeneous broadening)과 다소의 분자 그룹에 불균일한 선폭 넓어짐(inhomogeneous broadening)으로 분류된다. 천이는 복합적인 선형함수(multiple line-shape function)로 전환되어져야만 할 것이다.

선형 함수는 압력, 온도에 의한 함수로서 압력과 온도에 따른 흡수 신호의 크기 및 선폭의 변화 그리고 농도 측정에 사용되는 적분 흡수 영역 값(Fig. 2.)의 변화 등으로 연소배기 가스 농도 측정시 고려되어야 할 중요한 사항이다.

가. Gaussian line-shape function

Gaussian 선형 함수는 Doppler broadening 같은 불균일한 선폭 넓어짐의 구조로부터 나타내어진다. 즉 다소의 가스 분자 그룹에 따라 그 선폭의 변화가 다르게 나타나게 된다. 이러한 선폭 넓어짐은 임의의 열운동(random thomol motion)에 의해 발생되며, 분자의 속도 분포를 통계역학으로서 표현하게 된다. 따라서 분자의 열운동에 의해 발생되는 분자 속도에 따른 도플러 선형 함수 (Doppler line-shape)는 전형적인 종 모양의 형태를 가진 Gaussian 곡선으로서 그려진다[24].

$$\Phi_D(V) = \frac{2}{\triangle V_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\exp -4\ln 2(\frac{V-V_0}{\triangle V_D})^2 \tag{2.9}$$

식 (2.9)에서 $\triangle V_D$는 도플러 선폭(Doppler width)이라하며, 선형 함수의 FWHM(full width at half maximum: Fig. 2. 참고)으로 나타낸다. 도플러 선폭은 식 (2.10)과 같이 계산되어진다.

$$\triangle V_D = V_0\sqrt{\frac{8kT\ln 2}{mc^2}} = 7.1623\times 10^{-7} V_0\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{2.10}$$

위의 식 (2.10)에서 V_0[cm^{-1}]은 중심 주파수이며, T[K]는 온도 그리고 M[a.m.u]은 흡수하는 가스 분자의 분자량을 나타낸다. 위의 식에서 알 수 있듯이 가스의 온도가 클수록 도플러 선폭은 더욱더 커지게 되어 흡수 신호의 선폭이 커지게 된다. 즉, 같은 농도의 가스 농도 측정 시 대상 가스의 온도 변화에 따라 그 오차 값이 발생할 수 있으며, 이는 측정 시 측정 정밀도와도 밀접한 관계를 가지고 있다. 그러므로 측정 대상가스에 대한 온도 정보는 매우 중요하다.

나. Lorentzian line-shape function

가스 분자들로 인해 발생되는 흡수 신호는 계속적인 가스의 공급이 이루어지지 않을 경우 시간이 지남에 따라 그 흡수 되는 양이 점차 작아지게 되고 선폭이 증가하게 된다. 이러한 자연적인 흡수 수명에 따른 선폭 넓어짐과 분자들의 운동에 의해 발생되는 분자 상호간의 충돌에 의한 선폭 넓어짐(collisional broadening)은 균일한 선폭 넓어짐의 매커니즘으로 이루어져 있으며, 두드러진 선폭의 증가를 보인다. 이러한 선폭의 변화는 Lorenzian 선형 함수로서 표현되어지며, Heigenberg 불확실 이론(Heigenberg Uncertainty Principle)에 의해 설명될 수 있으며 식 (2.12)과 같이 나타 낼 수 있다.

$$\triangle V \geq \frac{1}{2^{\pi\tau}} \tag{2.11}$$

광자(Photon) 에너지는 흥분된 상태에서의 제한된 시간 때문에 정확히 알 수 없다. 그러나 만약 흡수 천이(Absorption transition)의 에너지 상태가 자연적인 수명에 의해서만 감소된다면, 자연적 선폭 넓어짐으로서 선폭의 변화를 나타낼 수 있다. 자연적 선폭 넓어짐은 Lorenzian 선형 함수로서 표현될 수 있다.

$$\Phi_n(V) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\triangle V_n}{2}}{(V - V_0)^2 + (\frac{\triangle V_n}{2})^2} \tag{2.12}$$

식 (2.12)에서 $\triangle V_n$[cm^{-1}]은 “natural” 선폭 (FWHM)이며, V_0[cm^{-1}]는 중심 주파수를 나타낸다. 대부분의 경우 에서는 이러한 자연적 선폭 넓어짐은 비교적 긴 에너지 준위의 수명으로 인해 무시 될 수 있다.

충돌에 의한 선폭 넓어짐은 중요한 균일 선폭 매커니즘이다. Collisional 선폭 넓어짐은 분자들 간의 상호 충돌에 의해 발생되며, 주로 이원자 분자에서 발생된다. 충돌의 존속시간에 대한 선폭의 변화는 무시된다. 이러한 선형함수는 식 (2.13)와 같이 Lorentzian profile 에 의해 나타낼 수 있다.

$$\Phi_c(V) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\triangle V_c}{2}}{(V - V_0)^2 + (\frac{\triangle V_c}{2})^2} \tag{2.13}$$

여기에서, $\triangle V_c$[cm^{-1}]는 collisional 선폭(FWHM)이다. 분자들 간의 상호충돌이 다른 두 종류 이상의 가스들 사이에서 발생하였을 경우, 이것을 “Process foreign-gas broadening”이라 하고, 동일한 가스 분자들 간의 충돌이 발생할 경우, “self-broadening”이라 한다. 또한, 이원자 분자들 간의 충돌에 의한 선폭 넓어짐은 온도가 일정한 경우 압력에 비례하게 된다. 다종의 가스로 구성된 환경에서 총 충돌 선폭(collision width)은 식 (2.14)와 같다.

$$\triangle V_c = P\sum_j (X_j 2\gamma_j) \tag{2.14}$$

식 (2.14)에서 X_j는 j종 가스의 몰 분율(mole fraction)을 나타내며, γ_j [$cm^{-1}atm^{-1}$]는 충돌 선폭 넓어짐 계수(collisional broadening coefficient)이다. 온도에 다른 γ_j는 식 (2.15)와 같이 표현될 수 있다.

$$\gamma_j(T) = \gamma_j(T_0)(\frac{T_0}{T})^{nj} \tag{2.15}$$

식 (2.15)에서 T_0는 기준 온도 (reference temperature) 그리고 nj는 온도 의존 계수 (coefficient of temperature dependence)로서 표현된다.

Lorentzian 선형 함수의 최고 높이 (Peak height)는 식 (2.16)과 같다.

$$\Phi_c(V_0) = \frac{2}{\triangle V_c \pi} \tag{2.16}$$

다. Voigt line-shape function

도플러 선폭 넓어짐(Doppler broadening)은 주로 낮은 압력 하에서 큰 영향을 주며, 분자 충돌에 의한 선폭 넓어짐(collisional broadening)은 높은 압력 하에서 주로 발생하게 된다. 그러나 일반적으로 분자들의 흡수에 의해 일어나는 흡수 신호의 선폭 넓어짐 현상은 자연적 선폭 넓어짐(natural broadening), 분자 충돌에 의한 선폭 넓어짐, 그리고 도플러 선폭 넓어짐(Doppler broadening)의 세 가지 선폭 넓어짐 현상이 종합적으로 발생하게 된다. 그러므로 이러한 세 가지 선폭 넓어짐 현상을 절충한 선형함수가 필요하다. 따라서 Gaussian 선형 함수와 Collisional 선형 함수를 절충한 선형함수 모델을 Voigt profile 이라하며, 만약 선폭 넓어짐의 메커니즘이 독립적이라면, 선형함수 Voigt profile은 식 (2.17)과 같이 주어진다.

$$\Phi_v(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_D(V-u)du \tag{2.17}$$

Voigt a 변수는 Doppler와 충돌에 의한 선폭 넓어짐의 상대적인 중요도를 나타내며, 충돌에 의한 선폭 넓어짐의 효과가 증가한다면 a도 역시 증가하게 될 것이다.

$$a = \frac{\sqrt{\ln 2}\,\triangle V_c}{\triangle V_D} \tag{2.18}$$

ω변수는 흡수 라인 중심으로부터의 거리를 무 차원으로 나타내며, 식 (2.19)와 같이 나타낼 수 있다.

$$w = \frac{2\sqrt{\ln 2}\,(V-V_0)}{\triangle V_D} \tag{2.19}$$

그리고 적분 변수 y는 식 (2.20)과 같은 관계식으로 나타내어진다.

$$y = \frac{2u\sqrt{\ln 2}}{\triangle V_D} \tag{2.20}$$

중심 주파수 V_0에서의 Gaussian 크기는 식 (2.21)과 관계식으로 나타내어진다.

$$\Phi_V(V) = \Phi_D(V_0)\frac{a}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\exp(-y^2)dy}{a^2+(w-y)^2} = \Phi_D(V_0)\,V(a,w) \tag{2.21}$$

Voigt 함수의 형태는 흡수 분광학에서 대부분 정량 분석을 위한 이론으로 사용되어져 왔으나 실제 측정 시스템에서 정량 분석을 위한 Voigt 함수로는 유용하지 않다. 그래서 실제 시스템에서는 다른 수치적 근사법을 적용하여 도출한 보다 정확한 Voigt 함수를 적용한다.

Voigt 선형 함수의 선폭(FWHM)은 다음의 식을 이용하여 계산되어질 수 있다[25].

$$\triangle V_V = 0.5346\triangle V_c + \sqrt{(0.2166)\triangle V_c^2 + \triangle V_D^2} \tag{2.22}$$

Voigt 선형 함수의 최고 높이는 식 (2.23)으로 나타내어진다.

$$\Phi_V(V_0) = [(\frac{\beta}{\gamma_{ED}\sqrt{\pi}})(\frac{1-\beta}{\pi \bullet \gamma_c})] \tag{2.23}$$

식 (2.23)에서 $\beta = (\frac{\gamma_{ED}}{(\gamma_c+\gamma_{ED})})$이고, $\gamma_{ED} = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\ln 2}}$이다. 또한 γ_D와γ_c는 각각 Gaussian 과 Lorentzian 함수의 FWHM 선폭이다.

Fig. 4.는 기준 가스 (Standard Gas) CO 500ppm을 대기압(1atm), CO 가스온도 296K 그리고 흡수 길이(Path-length) 36m에서 측정된 흡수 신호의 Gaussian, Lorentzian 그리고 Voigt 선형 함수를 비교한 것이다. Gaussian 선형함수는 Lorentzian 보다 약 50% 정도의 높은 크기 값을 가지고 있지만, 반면에 최고 높이를 기준으로 날개 부분에서 더 빨리 수치가 감소한다. Voigt 선형함수는 양 쪽 날개가 Lorentzian 선형 함수와 비슷한 곡선을 보였고 신호의 크기는 Gaussian 선형 함수와 Lorentzian 선형 함수의 사이 값을 보였다.

본 연구에서는 Gaussian 선형 함수와 Lorentzian 선형 함수를 동시에 고려한 Voigt 선형 함수를 정량적 농도 측정 분석에 적용하였다.

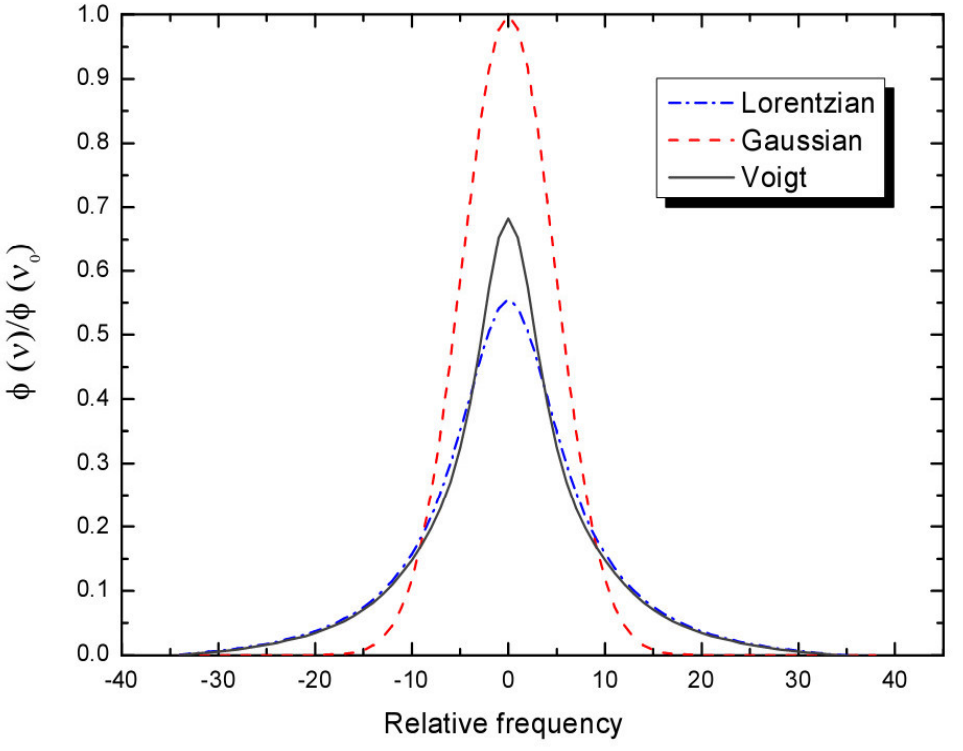

Fig. 4. Comparison of Gaussian, Lorentzian and Voigt line-shape on a normailized frequency and intensity scale

제3절 레이저 흡수 분광 측정법

1. 파장 변조 분광법(Wavelength modulation spectroscopy method)

파장 변조 분광법은 고주파수를 레이저에 주입하여 조화 신호를 검출함으로써 레이저 과잉 잡음과 감출기의 열적 잡음 등을 현저히 줄일 수 있으며, 검출 대역폭을 감소시킬 수 있다.

반도체 레이저는 sub-Hz에서부터 레이저 공진 주파수까지 비교적 간단하게 주입 전류를 변조시킴으로써 파장 변조 분광법을 적용할 수 있으며, 대개 1 ~ 10GHz의 범위를 가진다. 여기에서 전류 변조는 신호강도의 변조를 유도하며, 이를 통해 여분의 잡음이 발생하지만 상대적으로 감도를 높일 수 있기 때문에 측정 정밀도를 향상 시킬 수 있다. 또한 파장 변조 분광법은 미약한 흡수 신호에 대한 검출 감도를 높이며, 잡음에 의한 효과를 배제하기 위해 사용되어질 수 있다. 파장 변조 분광법의 배경이론은 다음과 같다.

수 십 Hz단위의 느린 램프 신호를 전류 변조시킴으로써 측정하고자 하는 대상 가스의 흡수 천이 영역을 평균 주파수 υ로 가변시키고, 이 신호에 수 십 KHz단위의 빠른 사인 신호를 첨가한 합성파를 주입시킨다. 이때의 순간 주파수 $\upsilon(t)$는 식 (2.24)와 같이 나타낼 수 있다[26].

$$\upsilon(t) = \overline{\upsilon}(t) + a\cos(2\pi f_m t) \tag{2.24}$$

투과 레이저 강도는 퓨리에(Fourier) 코사인 급수로 표현되어진다.

$$I(t) = I_0(t)\,T(\overline{\upsilon} + a\cos(2\pi f t)) = I_0 \sum_{k=0}^{k=+\infty} H_k(\overline{\upsilon}, a)\cos(k2\pi f t) \tag{2.25}$$

만약 잔류 강도 변조가 무시되어진다면, 이 투과 신호는 에 $I_0 H_k(\overline{V}$,a)비례하는 특정 조화(harmonics) 성분을 검출하기 위해 lock-in 증폭기로 보내어진다.

일반적으로 2차 조화 신호(2f) 성분은 일정한 dc신호의 제거와 함께 레이저 강도의

변화에 대한 선형적인 성분 효과를 제거할 수가 있다. 둘째, 대개의 경우 상용으로 사용되는 아날로그 방식의 lock-in 증폭기는 2차 조화 신호를 검출해내기 때문에 실험 차원에서 적용가능하다. 마지막으로 중심 주파수에서 2차 조화 신호는 최고 높이를 가지기 때문이다. 제한된 검출 대역폭과 함께 진폭 변조는 2f 신호의 일부 비대칭 현상을 초래한다. 만약 이 진폭 변조를 무시한다면, 2f 조화신호는 식 (2.26)과 같이 나타낼 수 있다.

$$2fsignal \propto I_o H_2(V,a) = I_0 \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} T(V + a\cos(u))\cos(2u)du \qquad (2.26)$$

가스 농도는 직접 흡수 분광법에서 흡수 신호의 전체 선 형태에 대한 기준 신호 강도와 투과 강도의 비를 이용한 흡수 영역을 적분함으로써 산출해낼 수 있다. 두 강도에 대한 비는 레이저 강도와 전기 신호 증폭 등의 불확정성을 제거할 수 있다. 하지만 파장 변조기업의 데이터 변화를 위한 표준화된 방법은 없다. 게다가 파장 변조 분광법은 일반적으로 가스농도를 포함하는 흡수 신호의 전체 선형태의 정보가 아니라 신호의 최고높이 또는 전체 강도에 대한 정보를 이용한다. 따라서 파장 변조 분광법을 이용한 흡수 신호는 실험 장치와 연관된 H/W 변수들 (레이저 강도, 신호증폭, 파장 변조 진폭)과 분광학적 변수들(흡수 선 강도, 선폭) 모두에 관련되어있다. 이를 보정해주기 위해 실험 장치와 연관된 H/W변수들과의 의존성을 제거하기 위한 기준 상태에서의 측정이 이루어져야한다. 하지만, 분광학적 변수들은 온도, 압력 및 가수 구성 성분과 같은 환경적인 변수들에 의존한다. 그러므로 기준 상태에서 이런 변수들과의 변차를 보정할 필요가 있다. 온도 변화에 따른 흡수 선 강도 변수의 변화에 대한 보정 식은 식 (2.27)과 같다.

$$X_{comp} = X_{meas} \frac{S_{calib}}{S_{real}} \qquad (2.27)$$

하지만, 선폭의 변화에 대한 보정 작업은 상대적으로 매우 복잡하다. 선폭 변화는 물리적으로 흡수 최고 높이와 변조 지수(modulation index)의 변화에 따라 달라지며, 이에 따라 두변화가 2f 신호를 변화시키게 된다. 본 연구에서는 흡수 선 형태를 충돌에 의한 선폭 정보를 필요로 하는 Lorentzian 또는 Voigt로 가정하였다. Voigt선 형태를

가지는 흡수 신호에 대해 선폭의 변화를 보정하기 위한 명확한 방정식은 없다. 따라서 식(2.27)의 수학적 평가가 요구되어진다.

Lorenzian 선 형태를 가지는 흡수 신호의 경우, 퓨리에 계수를 이용하여 비교적 쉽게 보정 할 수가 있다. 파장 변조 분광법을 통해 검출된 신호가 미약하다고 가정하면, 투과 신호는 식 (2.28)과 같이 나타낼 수 있다.

$$T(V) = 1 - \int_0^L PXS^{\Phi} dx \tag{2.28}$$

만약 농도와 흡수 길이에 따른 압력과 온도가 일정하게 유지된다고 가정하면, 식 (2.29)와 같이 표현할 수 있다.

$$T(V) = 1 - (XL)PS^{\Phi} \tag{2.29}$$

여기에서 두 가지 무차원 변수를 정의하면 식 (2.30)와 식 (2.31)과 같다.

$$x = \frac{V_1 - V_0 - \triangle V_s}{\triangle V_c/2} \tag{2.30}$$

$$m = \frac{a}{\triangle V_c/2} \tag{2.31}$$

순간 투과 신호는 식 (2.32)와 같이 표현 될 수 있다.

$$T(V(t)) \approx 1 - (XL)PS[\frac{2}{\pi \triangle V_c} \frac{1}{1 + (x + mcos2\pi ft)^2}] \tag{2.32}$$

식(2.32)의 투과 신호에 대한 2차 조화 퓨리에 계수는 식 (2.33)과 같이 나타낼 수 있다[27].

$$H_2(x,m) = \frac{2(XL)PS}{\pi \triangle V_c}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{m^2}[\frac{(M+1-x^2\sqrt{M+\sqrt{M^2+4x^2}}+4x\sqrt{\sqrt{M^2+4x^2}-M})}{\sqrt{M^2+4x^2}}-\frac{4}{m^2}] \quad (2.33)$$

여기에서, M = 1 - x^2 + m^2이며, 이 관계식은 x≥0일 경우에만 적용된다. 하지만, 2차 조화신호의 선 형태는 x에 대한 우함수이므로 전체 선 형태를 제공한다. $H_2(x)$는 변조 지수에 따라 변화한다. 선 형태는 변조 지수가 증가함에 따라 선폭이 넓어지게 된다. 따라서 다른 선 형태를 가지는 흡수 신호는 다른 파장 변조 진폭 a값을 가지게 된다. 파장 변조 분광법의 이러한 특성은 H/W 설정과 무관한 선형함수 Φ(x)를 가지는 직접 흡수 분광법과 대조적이라 할 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 신호의 최고 높이는 변조 지수가 2.2 일 때 최대가 된다. 그러므로 변조 지수가 약 2인 조건에서 실험을 반복 수행할 필요가 있다. 하지만, 흡수 신호 부근의 다른 천이로부터 간섭을 최소화하기 위해 적은 변조 지수 적용하여 선 형태가 넓어지는 효과를 줄일 경우도 종종 발생한다. P강도와 N강도의 비는 또한 변조 지수의 변화에 따라 달라지며 만약 선폭에 대한 정보를 알고 있다면 변조 진폭 a값을 정량화하거나 특정 측정을 위해 임의의 변조 지수를 선택해야할 경우도 있다. x = 0 인 흡수 신호 의 중심에서 식 (2.33)은 식 (2.34)와 같이 간단히 표현되어진다.

$$H_2(x,m) = \frac{2}{m^2}[\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}}-2]^{-1} \quad (2.34)$$

그리고 측정하고자 하는 대상 가스의 컬럼 밀도(columm density)를 산출하기 위해서 흡수 신호의 최고 높이는 식 (2.35)의 관계식을 적용한다.

$$XL \propto \frac{P_{2f}\triangle V}{I_0 S}[\frac{2}{m^2}(\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}}-2)]^{-1} \quad (2.35)$$

파장 변조 분광법은 전체 흡수 선 형태를 레이저의 평균 주파수 v로 가변하여 정보를 획득한다. 이 측정법의 장점은 신호의 질적 평가가 가능하며, 잡음과 같은 간섭효과를 규명할 수 있다는 것이다. 하지만, 실제 측정에서는 가스의 농도를 흡수 신호의 최고 높이로부터 산출하면 이에 따라 최고 높이가 아닌 정보를 얻기 위해 레이저 평균 주파수를 가변시킬 필요는 없다. 대신에 레이저 평균 주파수는 다이오드 레이저의 파

장을 결정짓는 주입 전류와 온도 조성을 통한 흡수 신호를 피드백하여 Lock-in 증폭기에서 조화 신호를 추출하기 위해 신호의 중심 주파수에 고정되어야 한다. 레이저 평균 주파수의 가변 주기보다는 검출대역폭에 의해 제한받기 때문에 평균 주파수를 고정시킴으로써 측정 속도를 빠르게 하고 반복 측정율을 높일 수 있다.

비록 파장 변조 분광법이 측정하고자 하는 대상 가스의 농도를 검출된 조화신호의 최고 높이를 통해 산출하지만 이 측정법은 직접 흡수 분광법에 비해 열악한 환경에서의 적용이 상대적으로 용이하다는 특성이 있다. 이는 흡수 정보가 직접 흡수 분광법의 경우 광 신호 크기의 감쇠에 의해 판단되지만, 파장 변조 분광법은 광 주파수의 감쇠 변화를 통해 그 정보를 획득하기 때문이다. 연소 환경에서 주변 간섭광원과 레이저 강도의 감쇠(고체 및 액체 상태의 에어로졸에 의한 흡수와 광 산란 등)는 잠재적인 잡음 발생의 원인이 되며, 이 경우 파장을 고정한 직접 흡수 분광법을 통한 측정에서는 심각한 문제점을 유발한다. 하지만, 파장 변조 분광법은 고주파 검출을 하기 때문에 상대적으로 낮은 주파수를 가지는 주변 간섭광에 의한 잡음에 의한 영향이 적고, 레이저 감쇠 잡음에 덜 민감하다. 만약 주변 방출 잡음이 작다면, 투과 신호의 dc성분에 대한 정보를 low-pass 필터를 이용하여 쉽게 획득할 수 있으며, 이를 통해 시스템 특성을 더욱 견고히 할 수 있다.

$$X_{Measedgas} \approx \frac{I_o(1+\delta_{noise})H_2(V,a)}{I_o(1+\delta_{noise})H_0(V,a)} = \frac{2fsignal}{dcsignal} \tag{2.36}$$

여기에서 $H_0(V,a)$는 약한 흡수 신호에 대한 기본 단위이며 δ_{noise}는 에어로졸에 의한 감쇠에 빔 산란의 효과를 모두 포함하는 요소이다. 파장 변조 분광법의 이러한 자체 보정 가능성으로 인해 레이저 강도가 동요되는 효과를 쉽게 제거할 수 있다.

2. 파장 변조 분광법을 이용한 측정

Fig. 5. 에서 보는 바와 같이 직접 흡수 분광법에 의해 측정 영역을 통과한 흡수 강도는 기준 신호와 통과한 신호와의 차이에 의해 레이저가 대상 물질을 흡수한 양만큼 변화된다. 파장 변조 분광법의 경우 다이오드 레이저의 주입 전류에 흡수되는 주파수보다 적은 kHz 단위의 변조 주파수를 걸어주면, 공진 주파수의 흡수 전, 후 로 위상이 변화하게 되는데 변조된 파장이 Fig. 6에서 보는 바와 같이 진폭을 변조시키게 된다.

수광부에서 검출된 신호를 lock-in 증폭기에서 증폭하여 출력된 1f, 2f 조화 신호를 통하여 잔류 크기 변조(residual amplitude modulation), 레이저과잉 잡음(laser excess noise) 및 shot 잡음과 같은 레이저와 주파수의 고유 잡음을 효과적으로 제거할 수 있다. 측정된 신호에 잡음이 많이 내포된 직접 흡수 분광법을 이용한 흡수 신호와는 달리 파장 변조 분광법을 이용한 2f 신호는 상대적으로 높은 감도를 얻을 수 있다.

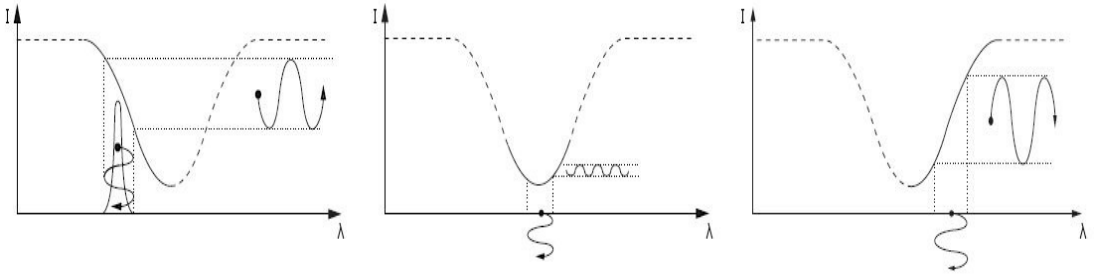

Fig. 5. Modulation frequency after absorbing resonance frequency

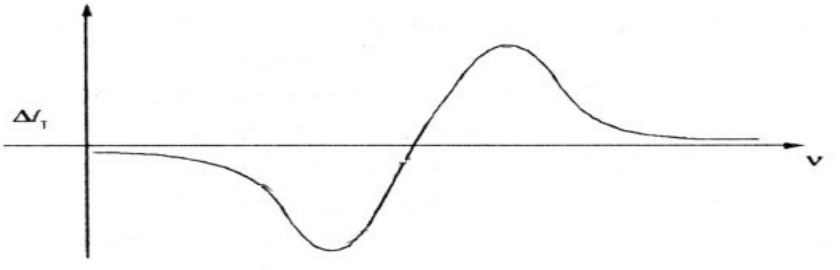

Fig. 6. Absorption intensity change of modulation frequency as a function of frequency ν

제4절 광자결정 광섬유

1. 광자결정 광섬유(Photonic Crystal Fiber)

광자결정 광섬유는 1990년대 Phillip St. J. Russell[28]에 의해 처음 제작되었으며 이후로 그 독특한 특성들이 밝혀지면서 다양한 응용 분야가 연구되는 등 폭발적인 관심을 받아오고 있다. 현재의 광학 연구 분야에 있어서 가장 활발한 연구 성과가 발표되는 분야 중의 하나인 광자결정 광섬유는 기존의 일반 광섬유와는 달리 광섬유의 클래딩 영역에 작은 공기 홀의 주기적인 배열을 클래딩 구조로 가지고 있는 광섬유로서 일반적으로 두 가지로 구분된다. 첫 번째는 삼각형 형태의 구조가 반복되는 클래딩 구조에 중앙의 한 홀이 채워진 구조로 채워진 홀이 클래딩 구조의 공기 홀들보다 굴절률이 높기 때문에 전반사를 통한 빛의 전파가 가능하다. 두 번째는 Core 구멍 코어와 공기-실리카 구조의 클래딩이 있는 광자결정 광섬유로 포토닉 밴드갭 효과에 의해 빛이 코어를 도파한다. 광자결정 광섬유 내의 Core 구멍의 크기 및 배열된 주기를 조절함으로써 다양한 광학적 동작특성을 얻을 수 있게 된다.

일반 광섬유에서는 차단파장이 존재하기 때문에 특정 파장 이상에서만 단일모드로 동작하는데 Core 구멍의 크기를 작게 만든 광자결정 광섬유의 경우는 차단파장이 존재하지 않아 전 파장 대역에서 단일모드로 동작하는 특성을 지닌다. 이처럼 Core 구멍의 모양 및 크기, 간격 등에 따라 기존 광섬유와는 다른 도파특성 때문에 광자결정 광섬유는 기존의 광섬유를 이용하여 실현하기 어려웠던 많은 응용분야에서 사용되고 있으며 앞으로 상업적으로도 매우 큰 잠재성을 가지고 있다.

2. 포토닉 밴드갭 광섬유

일반적으로 사용되는 광섬유의 경우 굴절률이 높은 코어 영역을 굴절률이 상대적으로 낮은 클래딩 영역이 둘러싸고 있는 구조로 이루어져 있으며, 굴절률이 높은 코어 영역으로 빛이 도파된다. 그러나 포토닉 밴드갭 광섬유[29,30](Photonic Bandgap Fiber, PBF)는 일반 광섬유와는 달리 코어 영역이 실리카보다 굴절률이 낮은 Core 층으로 이루어져 있지만 가운데 Core 영역을 통해 빛이 도파된다. 이러한 현상을 포토닉 밴드갭 현상이라고 한다. 물리학 이론에 잘 나타나 있듯이 주기적으로 배열된 원자로 이루어

진 물질에는 방향 및 주기에 따른 존재할 수 있는 에너지 대역과 존재할 수 없는 에너지 대역이 존재하는데, 이와 마찬가지로 포토닉 밴드갭 광섬유도 가운데 코어 영역을 둘러싸고 있는 주기적으로 배열된 Core 구멍에 의해서 특정 파장의 빛이 존재할 수 없는 영역이 존재한다. 이로 인해 포토닉 밴드갭 광섬유의 코어 영역에 해당하는 Core 구멍에 입사된 빛은 바깥쪽으로 도파되지 못하고 코어 영역에 해당하는 가운데 Core 구멍 영역에 포획된다. 이런 원리를 통해 실리카보다 굴절률이 낮은 Core 구멍을 통해 빛을 전달할 수 있다. 포토닉 밴드갭 광섬유는 Core 구멍을 통해 빛을 도파시키기 때문에 도파영역의 매질에 의한 광 손실이 거의 없고, 순수 실리카로 이루어져 있기 때문에 기존의 광섬유보다 온도와 같은 주변 환경 변화에 민감하지 않아 안정된 동작특성을 지닌다.

본 실험에서 (CO, CO_2, C_2H_2, CH_4)가스를 주입하기 위한 광자결정 광섬유로는 포토닉 밴드갭 광섬유를 사용하였으며, NKT Photonics사[31]로부터 수입하였다. Table 3.은 PBF 광섬유의 특성이며, Fig. 7.은 실험에 사용된 PBF 광섬유의 절단면을 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.

Table 3. The specification of PBF

Optical properties	
• Center operating wavelength[1]	1550 nm
• Attenuation at center operating wavelength	< 0.03 dB/m
• Dispersion at lowest attenuation wavelength	97 ps/nm/km
• Dispersion slope:	
▪ at center operating wavelength	0.5 ps/nm²/km
▪ at zero dispersion wavelength	4.8 ps/nm²/km
• Width of transmission band[2]	> 200 nm
• Fraction of light propagating in air[3]	> 95%
• Mode field diameter[4]	7.5 µm
• Numerical aperture[5]	0.2
• Effective mode index[6]	~0.99
• Mode shape overlap with standard SMF[7]	> 85%
Physical properties	
• Core diameter[8]	10.9 µm
• Pitch (distance between cladding hole centers)	3.8 µm
• Air Filling Fraction in the holey region[9]	> 90%
• Diameter of holey region	70 µm
• Diameter of silica cladding	120 µm
• Coating diameter (single layer acrylate)	220 µm
• Available length	up to 1000 m

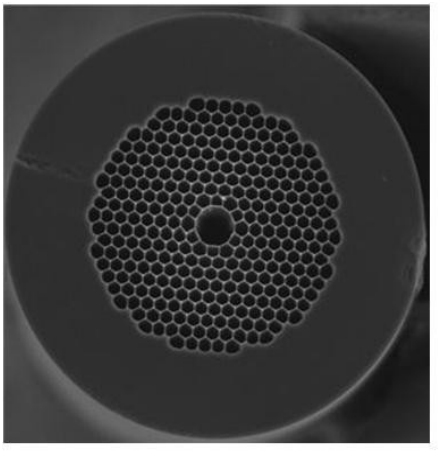

Fig. 7. PBF taken with a scanning electron microscope photographs

3. 광섬유 접속손실

광자결정 광섬유를 이용하여 가스의 광학적 변조 신호를 검출하기 위해서는 효율적인 접속이 반드시 필요하다. 그러나 두 광섬유는 기본적인 구조 및 광신호의 도파방법이 매우 다르므로 일반적인 융착 접속 방법을 사용할 경우 접속손실이 커지는 문제점을 지니고 있다[32-34]. 또한, 아직까지 단일모드 광섬유(Single mode Fiber, SMF)와 PBF 광섬유의 융착 접속에 대한 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서, 단일모드 광섬유와 PBF 광섬유의 저손실 융착 접속 기술은 차세대 광통신 시스템을 구성하기 위한 필수적인 요소라고 할 수 있다. 단일모드 광섬유와 PBF 광섬유를 융착 접속할 때 발생하는 접속손실을 결정하는 요소는 두 광섬유의 모드필드직경(Mode Field Diameter, MFD) 부정합과 PBF 광섬유의 Core 구멍 붕괴로 인한 손실이다. 융착 접속하려는 두 광섬유의 MFD 부정합에 의한 이론적인 접속손실은 식(3.1)에서처럼 나타낼 수 있다.

$$Coupling\ Loss\,[dB] = -20\log\left(\frac{2\cdot MFD_{PCF}\cdot MFD_{SMF}}{MFD_{PCF}^{2}+MFD_{SMF}^{2}}\right) \tag{3.1}$$

그러나 식(3.1)은 융착 접속 하려는 두 광섬유 코어의 굴절률 차이 및 광섬유 융착접속기의 접속변수에 따른 PBF 광섬유의 Core 구멍 붕괴현상으로 인한 접속손실을 예측할 수 없다. 따라서 광섬유 융착 접속기의 접속변수를 조정한 후 PBF 광섬유의 Core 구멍 붕괴 현상을 최소화하여 접속손실을 줄이는 실험적인 방법 또한 필요하다.

제3장 센서 제작 및 실험 장치

제1절 광자결정 광섬유 센서 제작

1. 광자결정 광섬유 센서 동작원리

본 논문에서 구현하고자 하는 광학식 가스센서는 광자결정 광섬유 내부에 존재하는 Core 구멍으로 유해가스를 주입시킬 경우 광자결정 광섬유를 통해 도파되는 광신호의 광학적 특성이 변하게 된다. 가스가 채워진 광자결정 광섬유에 파장을 가변하여 투과시키고 가스에 의해 변화된 광학신호를 광 검출기에서 신호처리하게 되면 다양한 유해가스 및 연소가스의 농도를 측정 할 수 있다. 광자결정 광섬유 센서의 개념도는 Fig. 8.과 같다.

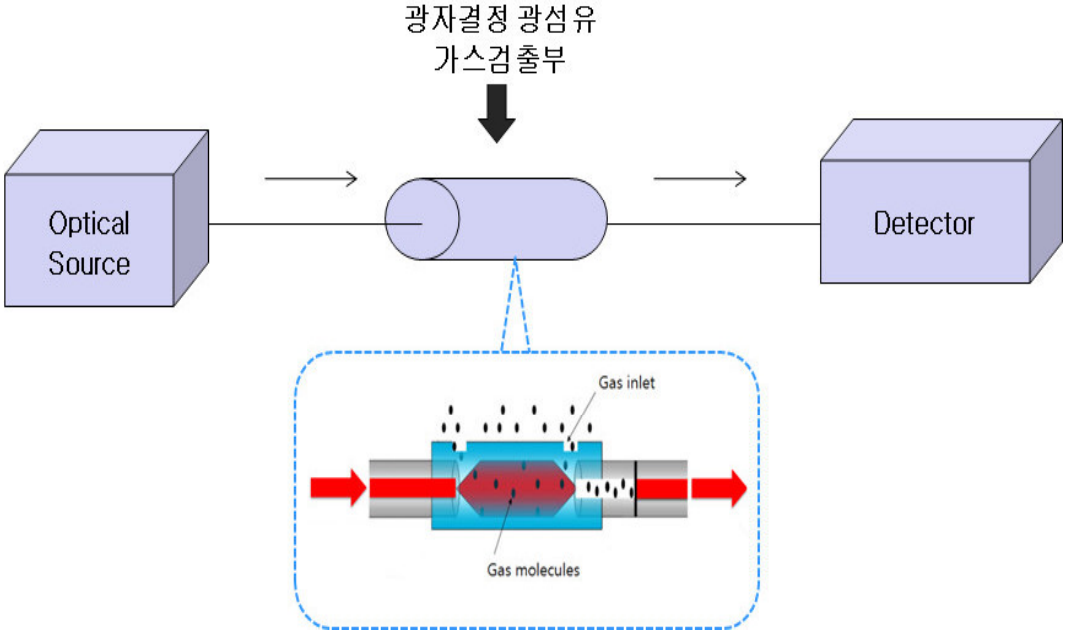

Fig. 8. Schematic diagram of PBF gas sensing

광자결정 광섬유에 채워진 가스의 농도가 증가함에 따라서 광자결정 광섬유에서의 흡수되는 빛의 양은 증가하게 된다. 가스의 종류에 따라서 다양한 파장 영역에서 여러 개의 흡수라인들이 존재하며, 이중 하나의 흡수라인을 선택하고 선택한 흡수라인을 모두 포함하는 파장영역을 광섬유 가스농도가 증가함에 따라서 출력되는 신호의 크기가 증가하는 가스센서를 구현할 수 있다. 광자결정 광섬유의 동작 원리는 Fig. 9.와 같다.

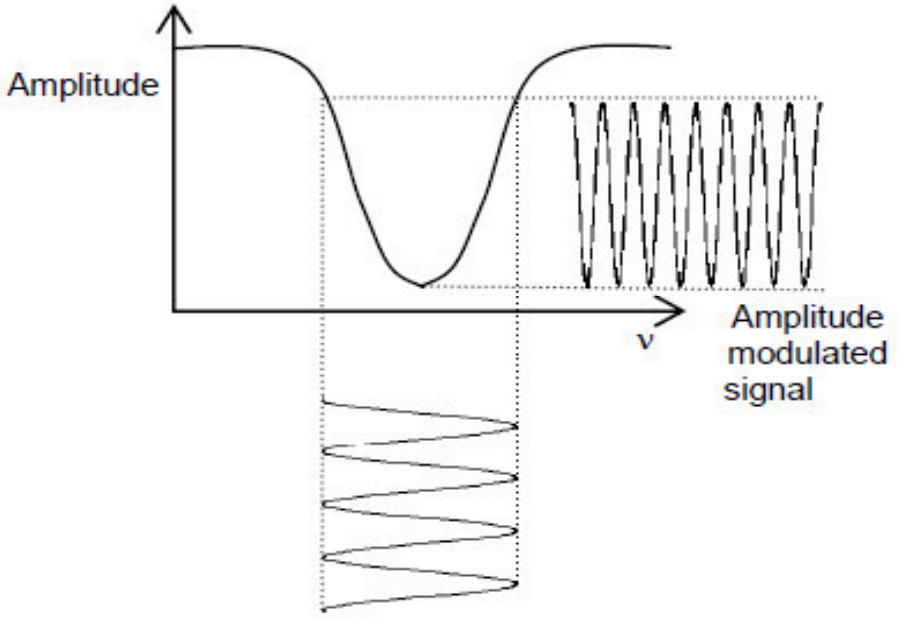

Fig. 9. Overview of the gas measurement to modulation signal

Fig. 9.에서 알 수 있듯이 가스의 농도가 증가하면 레이저 다이오드에서 방출된 광이 가스에 흡수되는 양이 많아지고 이에 따라 센서에서 출력되는 신호의 크기 또한 증가함을 알 수 있다.

2. 광자결정 광섬유 가스 검출부 설계 및 제작

광자결정 광섬유 가스 센서를 제작하기 위하여 두 개의 단일모드 광섬유 사이에 PBF 광섬유를 위치시키고 PBF 광섬유의 한쪽은 단일모드 광섬유와 융착 하여 접속하고 PBF 광섬유의 다른 한쪽의 단일모드 광섬유와 접촉 결합된 부분에 진공 펌프를 이용하여 PBF 광섬유 코어 구멍 안에 대상 가스를 채웠다. 가스가 채워진 상태에서 단일모드 광섬유 양 끝단 중 한쪽에는 레이저 다이오드 광원을 연결하고 다른 한쪽에는 광 스펙트럼 분석기(Optical Spectrum Analyzer, OSA)를 연결하여 PBF 광섬유에 채워진 가스분자의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 제작된 광자결정 가스 센서는 Fig. 11과 같다.

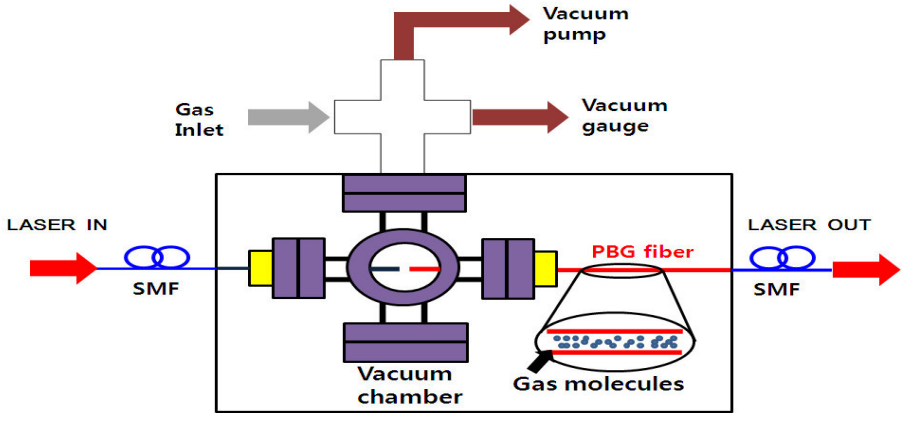

Fig. 10. Schematic diagram of the experimental setup for PBF gas sensing

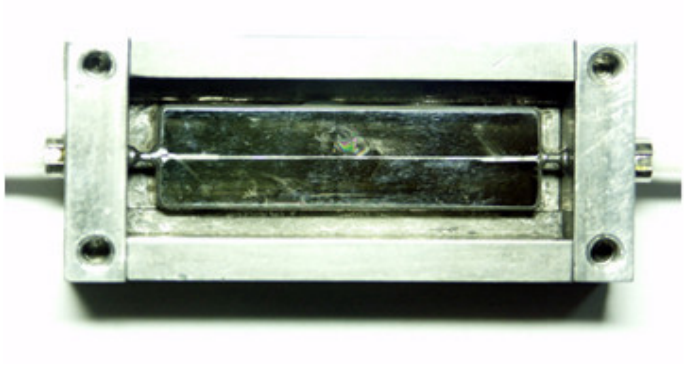

Fig. 11. Picture of PBF gas Sensor

제2절 측정 제어부

1. 광 검출 및 신호증폭 회로

광자결정 광섬유센서 에서 출력되어 나오는 빛의 양을 측정하기 위한 검출소자로는 S_i-포토다이오드를 사용하였다.

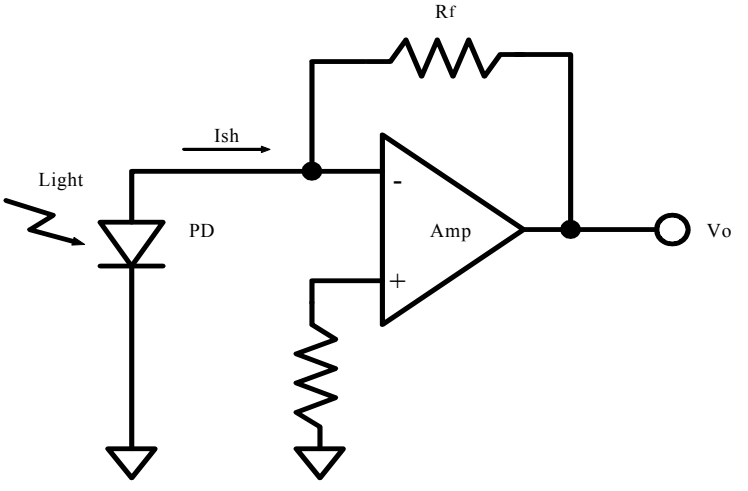

Fig. 12. The circuit of optical current amplification

포토다이오드에서 발생되는 미약한 광전류를 검출하기 위해서 높은 입력임피던스 및 온도안정성이 뛰어난 연산증폭기를 사용하여 전압증폭 하였다. 포토다이오드의 전류증폭회로는 응답속도는 느리지만 높은 선형성 및 낮은 잡음(noise) 특성을 얻기 위해서 Fig. 12.와 같은 Trans-impedance형 증폭회로를 사용하였다.

상기 회로에서 I_{sh}는 포토다이오드 PD에 입사되는 광의 세기에 비례하여 발생하는 광전류이며, R_f는 궤환 저항으로 R_f의 값을 적절하게 선택함으로서 증폭회로의 이득을 결정할 수 있다. V_o는 증폭회로의 출력전압으로 $V_o = I_{sh} \times R_f$ 이다.

신호검출은 시스템의 성능을 좌우하므로 수신회로의 초단 증폭 소자는 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 본 논문에서는 입력바이어스가 낮아 신호 오차를 줄일 수 있고 DC 증폭 특성이 우수한 Analog Devices 사의 AD645BH 모델의 오피앰프를 사용하였으며, 궤환 저항으로는 온도에 의한 오차가 적은 금속 피막형 저항을 사용하였다. 다음 Table 4.에는 증폭소자의 특성을 나타내었다.

Table 4. The specification of AD645 OP-Amp

Feature of AD645	
LOW NOISE	- 2uVp-p max, 0.1Hz to 10Hz - 10nV/Hz^2 max at 10Khz - 11fAp-p Current Noise - 0.1Hz to 10Hz
HIGH ACCURACY	- 250uV max Offset Voltage - 1uV/C max Drift - 1.5pA max Input Bias Current - 114dB Open-Loop Gain

광 검출기에 사용하는 포토다이오드는 사용하는 레이저의 파장에 따라서 구별하여 선정[35,36]되어야 한다. 광자결정 광섬유 센서에서 흡수되어 포토다이오드에 검출되는 신호는 광원의 세기, 접촉압력 등의 조건에 따라서 그 크기가 달라지기 때문에 증폭 회로의 이득을 적절하게 조절할 수 있어야 한다. 입사된 광이 도파되는 조건에서는 입사된 모든 에너지가 도파되어 광 검출기에 반사되는 광이 없어야 하지만 실제적으로는 일부 광이 센서접합부에서 반사되어 검출되어 전체적인 낮은 값 신호를 크게 하는 경향이 있다. 따라서 외부에서 낮은 값 신호를 감산하는 회로와 조절장치를 부착하여 측정데이터의 오프-셋을 조절할 수 있도록 하였다.

광 검출기를 제어하고 광 신호를 처리하기 위해서 전용의 제어 및 계측 회로가 필요하며 National Instrument 사에서 제공하는 I/O 인터페이스 카드 시스템을 사용하여 컴퓨터에서 보내지는 각종 명령어를 해석하고 신호처리 등 여러 가지 기능을 수행할 수 있도록 하드웨어 및 모니터 프로그램을 개발 하였으며, AD 변환기 채널에서 광-신호를 디지털 신호로 변환하고, 콘트롤러 자체에서 신호의 누적, 평균화 및 정규화 시키도록 모니터 프로그램을 제작 하였다. 다음 Table 5.에 측정제어회로의 주요 사양을 나타내었다.

Table 5. Main specification of measurement control circuit board

항 목	Spec.
Microcontroller	Intel Pentium PC
GPIB Interface	National Instrument NI GPIB-USB-HS
Digital I/O device	National Instrument PCIe-6321

다이오드레이저에 변조신호를 인가하고 컴퓨터에 의한 원격제어와 수동제어기에 의한 제어가 가능 하도록 개발 되었다. 필요에 의한 GIPB 및 직렬통신을 위하여 최대 19,600bps 속도로 상호 통신이 가능하고, 광 검출기 2f 신호를 측정하기 위한 명령어 체계를 개발하였다. Fig. 13.는 측정제어 회로의 개략적인 구성도 이다.

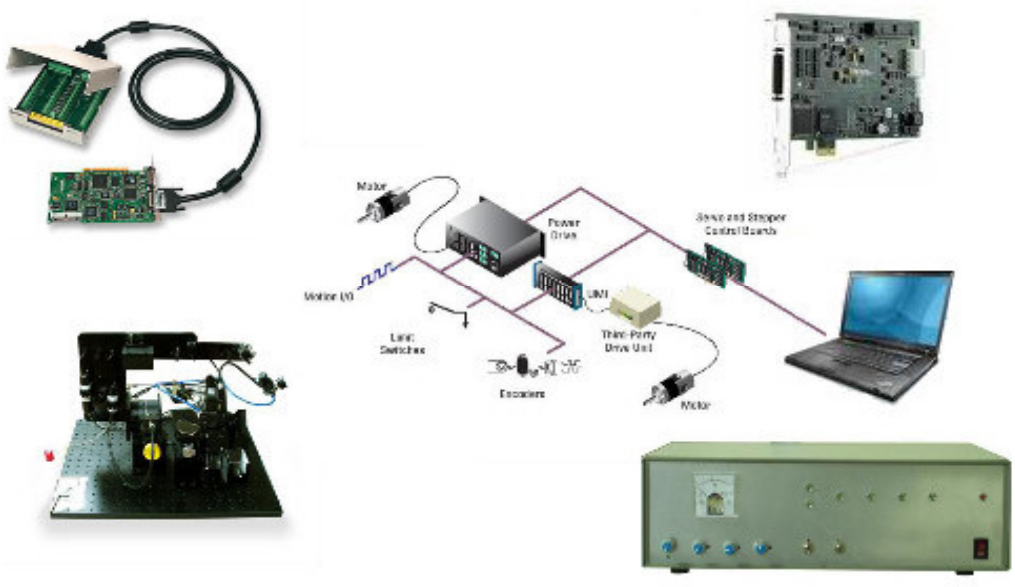

Fig. 13. The schematic of control system for gas concentration

광자결정 광섬유 센서 장치를 제어하고 측정 자료를 수집하며, 자료의 분석 및 해석을 위해서 PC의 Windows 환경에서 작동 가능한 분석 소프트웨어를 개발하였다. 그래픽환경을 지원하여 쉬운 사용자 인터페이스를 제공하기 위해서 LabView 를 사용하여 프로그램을 개발하였다.

2. 분석 소프트웨어

다이오드 레이저를 제어하고 측정 자료를 수집하며, 자료의 분석 및 해석을 위해서 PC의 Windows 환경에서 작동 가능한 분석 소프트웨어를 개발하였다. 그래픽환경을 지원하여 쉬운 사용자 인터페이스를 제공하기 위해서 LabView를 사용하여 프로그램을 개발하였다. Fig. 14.은 광자결정 광섬유 센서 장치의 사용자 인터페이스를 제공하는 그래픽 운용 화면이다.

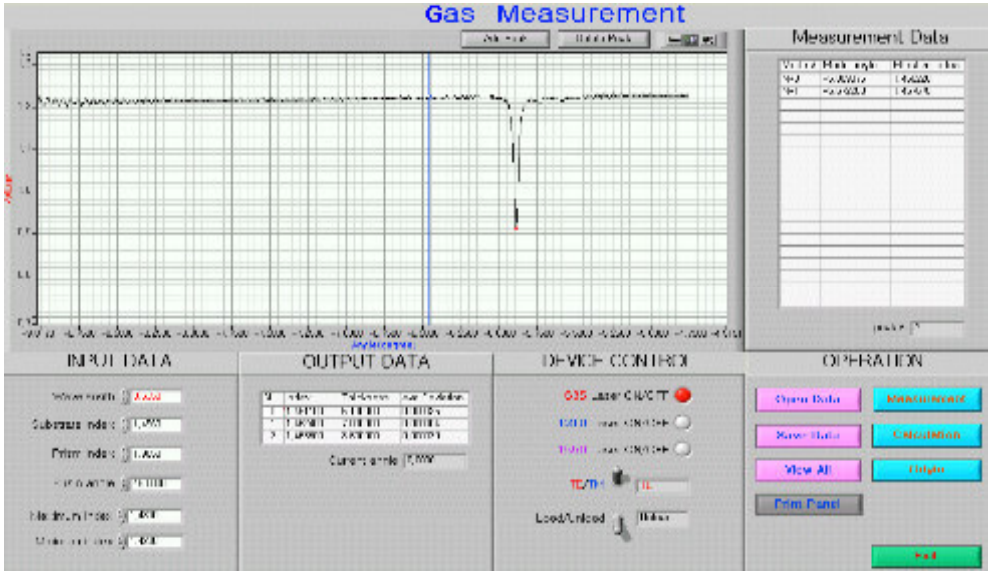

Fig. 14. The user interface for analyzing software

분석 소프트웨어의 구성은 측정된 광 검출기 데이터를 보여주는 그래프 표시창, 시스템 환경을 설정하거나 장치를 제어하는 설정 및 제어 메뉴, 측정한 데이터를 해석하여 농도를 계산하는 분석 메뉴, 측정 데이터 저장 등의 조작을 수행하는 데이터 조작 메뉴로 구성 하였다.

측정이 완료되면 그래프 표시창에 측정된 데이터가 표시된다. 측정된 데이터는 원시 데이터로서 가스 분자에 의해 흡수되어 광 검출기에서 검출되는 광 전류값으로 Excel 형식 또는 ASCII 형식으로 저장되거나 출력될 수 있도록 하였다.

측정된 원시 데이터는 Excell 형식 또는 ASCII 형식의 파일로 저장할 수 있으며, 기존에 저장된 원시 데이터 파일은 추가적인 분석 또는 새로운 분석을 위하여 계산을 재시도 할 수 있도록 하였다. 자료의 저장은 사용자 이름, 측정조건, 측정 날짜와 시간 등을 자동으로 덧붙여 저장 되도록 하여, 나중에 참조할 수 있도록 하였다. Fig. 15.은 광자결정 광섬유 센서장치와 분석프로그램을 사용하여 가스 농도를 측정하는 순서도(flow chart)이다.

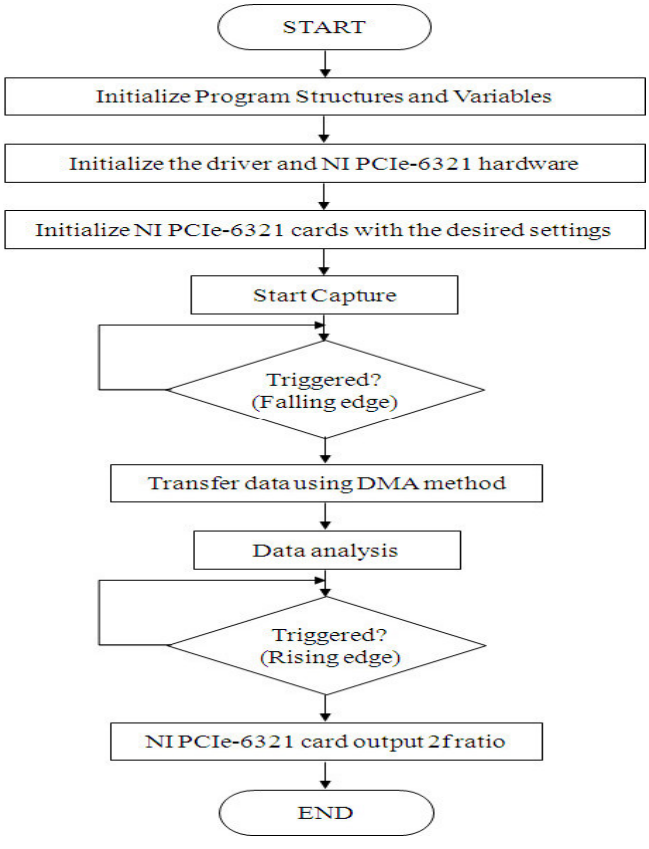

Fig. 15. The flow chart of control system

제3절 실험 장치의 구성

광 측정 시스템의 구조는 Fig. 16.과 같다. 하드웨어 부분은 다이오드 레이저 컨트롤러와 마운트, 임의파형 발생기 (arbitrary waveform generator) 및 레이저 광원, PBF 센서, 단일모드 광섬유, 다이오드 레이저의 주기를 변조하기 위한, 변조에 따라서 반사되어 나오는 빛의 양을 측정하는 Photo Detector와 Optical Power Meter으로 구분되어진다. 다이오드 레이저는 조사된 측정 대상가스의 흡수 파장에 따라 1539.42nm 1567.93nm의 근 적외선 영역대의 DFB 다이오드 레이저를 사용하였다. 각각 20mW의 출력을 가지는 SM(Sigle Mode) Type의 14-pin butterfly 다이오드 레이저를 사용하였다. 임의 파형 발생기(Arbitrary waveform generator)는 파장 변조 분광법을 적용하기 위해 주파수 50Hz, 400mv의 진폭을 가지는 Ramp파형을 레이저 컨트롤러 (ILX Light-wave 의 LDC-3908 Laser Diode Controller)에 공급하기 위해 사용 되었으며, 장비의 효율성을 고려하여, Labview 기반의 NI(National Instrument) 장비로서 신호처리를 하였다. 또한 광 부품들의 연결 편리성 및 현장 적용을 고려하여 광섬유 방식(Opical fiber type)을 기반으로 하였다.

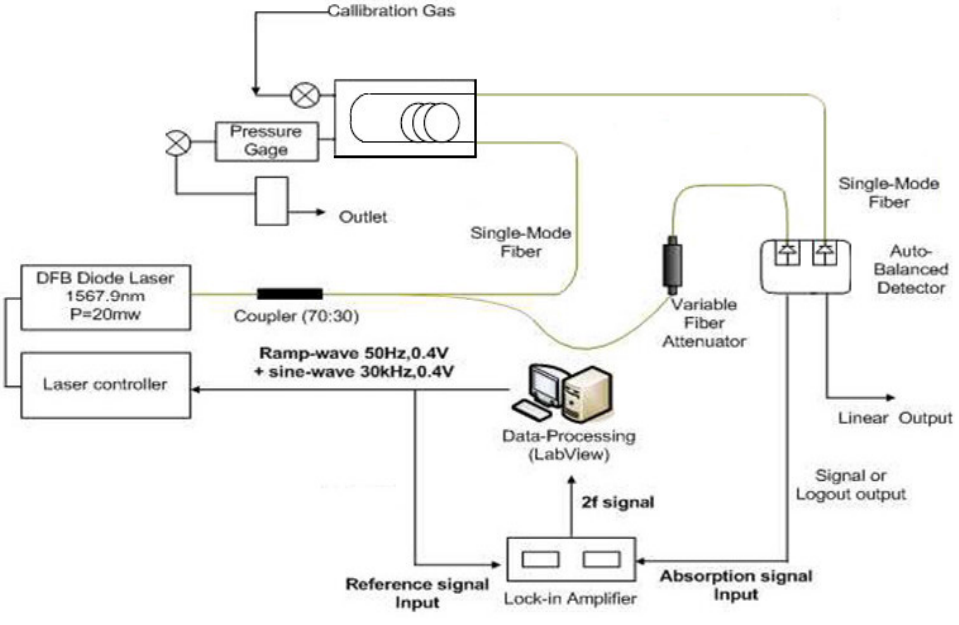

Fig. 16. Schematic diagram of experimental set up

Detector(Auto-balanced detector: Labspher)에 의해 검출된 흡수 신호는 DAQ 시스템과 해석 프로그램(Software)으로 보내져 분석하게 된다. 파장 변조 분광법에서는 receiver에서 증폭된 신호가 dual phase lock-in amplifier로 들어가 1f 나 2f 조화신호로 추출되어 증폭하게 된다.

Fig. 17.은 다이오드 레이저 측정 시스템의 장치 구성을 나타낸다. 다이오드 레이저 시스템은 상단에 위치한 광학 부분(Optic part)과 신호를 처리하고 분석하는 노트북 컴퓨터 하단에 위치한 다이오드 레이저 컨트롤러 그리고 DAQ 장비로 구성되어 있으며, 또한, 그 외에 파장 변조 분광법에 사용 되는 Lock-in Amplifier를 실험에 사용하였다. 휴대용 광센서의 경우는 사용자의 운반이 용이 하며, 또한 작업 환경에 적용하기 위해서는 사용이 간편해야함을 고려하여 설계 되었다. 그림에서 보는 바와 같이 상단 부는 광학부가 위치하며, 다이오드레이저 컨트롤러는 전류와 온도를 각각 제어할 수 있는 소형 컨트롤러로서, 시스템 하부에 위치하였다.

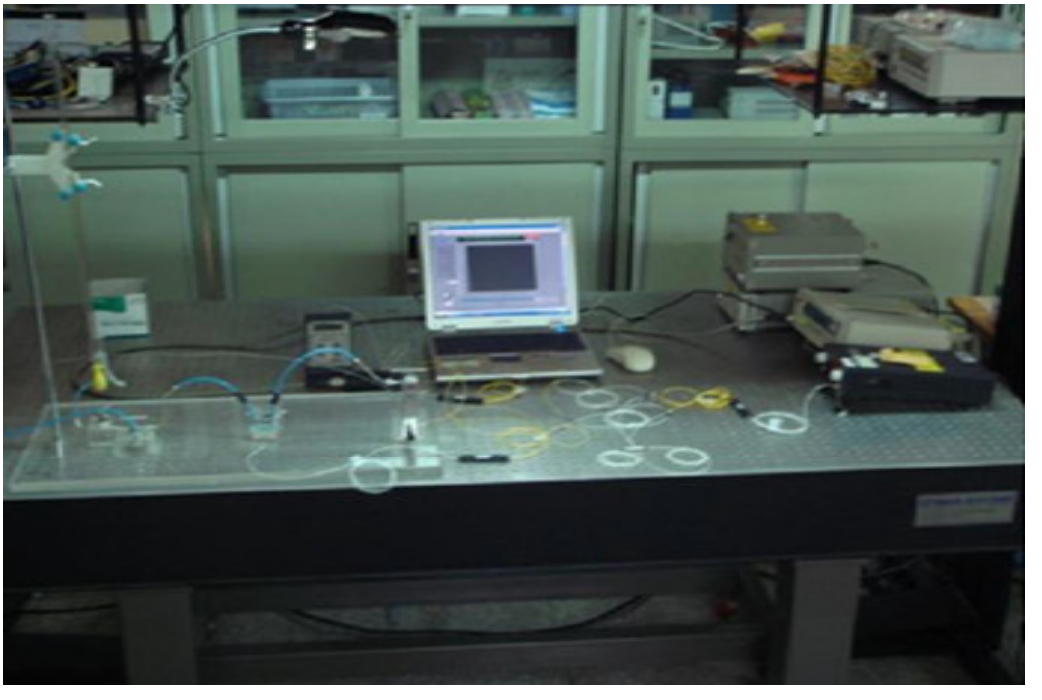

Fig. 17. Picture of PBF gas sensor system

측정할 가스는 5% 농도의 혼합가스를 공급 하였으며, 질소가스와 혼합가스를 일정한 비율로 혼합하여 대상가스를 희석하는 방법으로 농도를 변화시켜 측정하였다. 혼합가스를 주입하기위한 광자결정 광섬유로는 2미터 길이의 PBF 광섬유를 사용하였으며, 대상 가스의 주입은 진공 펌프를 사용하였다. 흡수파장을 보기 위해서 PBF 광섬유, 단일모드 광섬유 그리고 Photo Detector 사이에 Circulator를 연결하였고, 반도체 광원, PBF 센서, 단일모드 광섬유, Photo Detector 사이사이의 연결은 FC-FC connector를 사용하였다.

본 연구의 다이오드 레이저 광센서의 특징은 광학 파이버(Fiber)를 기반으로 갖추어진 시스템이다. Fiber의 사용은 열악한 현장 사용에서 레이저 빔의 영향을 끼칠 수 있는 여러 가지 조건, 즉, 먼지나 수분 등으로 인한 Scatterting에서부터 Fiber안으로 빔이 통과하기 때문에 자유로워 질 수 있으며, 또한, 센서의 광학 부품수를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 센서의 크기를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.

제4절 실험 조건

측정 대상가스 (CO, CO_2, C_2H_2, CH_4)에 따른 흡수 스펙트럼을 얻기 위해서는 다이오드 레이저 컨트롤러를 통한 주입 전류와 온도 조절을 통해 파장을 가변시켜 흡수 파장 영역을 검출해야 한다. Table 5에서 보는 바와 같이 램프 파형의 진폭과 주파수를 변화시키면서 각각의 대상가스 별 흡수 파장인 1568nm, 1572nm 부근의 흡수 천이를 측정하여 최고 흡광도(Absorbance)를 가지는 흡수 천이 R(number)을 선정한다. 또한, 주변 천이들과의 분광학적 변수(FWHM, Absorbance, Line-strngth)들의 차이값을 비교해 보고, 수치적으로 계산된 결과와 함께 분석하여 농도 산출에 반영한다.

분광학적 변수들 중에서 농도 산출에 필수적인 선 강도와 선형 함수는 각각 온도와 압력의 변화에 따라 그 값이 달라진다. 이에 따라 측정 정밀도를 향상시키기 위해서는 실험 환경에 부합하는 분광학적 변수들에 대한 분석이 필수적이다. 이를 위해 온도와 압력을 변화시켜 각 신호의 선 강도와 선형 함수의 특성을 고찰하며 수치 결과와 비교하여 그 차이를 분석한다.

광 흡수 분광법에 기초하여 파장 변조 분광법을 이용한 2f 신호를 각 경우에 대해 분석한다. 여기에서, 흡수신호는 기준 신호와 투과 신호의 비를 통해 추출하게 되며, 2f 신호는 검출된 흡수 신호를 Lock-in증폭기에서 추출하여 정보를 얻게 된다.

측정감도 및 정밀도를 높이기 위해 검출된 흡수 신호에 포함되어 있는 잡음의 광 대역폭 변화에 따른 영향을 고찰한다. 또한 Table 7에서 보는 바와 같이 변조 진폭과 주파수를 변화시켜 신호 대 잡음비가 높은 2f 신호의 측정 조건을 제시하며, 2f 신호의 상병화에 따른 신호 경향을 파악한다. 아울러 각 흡수 신호의 필터링 및 선형 함수 피팅을 통한 최적조건을 도출한다.

기준 가스(Standad Gas)를 이용한 기준농도에 대한 분석을 통해 측정 신뢰성을 확보하고 이를 바탕으로 농도 변화에 따른 각 신호의 측정 범위와 정밀도를 정량적으로 분석하며, 광자결정 광섬유 센서를 이용한 흡수 길이의 연장에 따른 신호 특성을 정상적으로 분석함으로써 농도 측정 정밀도 및 분해능을 극대화시키도록 하였다.

Table 6. Experimental conditions using direct absorption spectroscopy

Experimental Conditions(Direct Absorption Method)	
Diode Laser Controller	
Injection Current(mA)	150 ~ 250
Element Temperature(°C)	25°C
Arbitrary Function Generator	
Ramp wave or triangle Amplitude(V)	0.2 ~ 2.5
Ramp wave offset(V)	0.1 ~ 1.25
Ramp wave Frequency(Hz)	1000
Photo-detector	
Bandwidth(dB)	25 ~ 100
Band-pass Filter	
Low(Hz)	10
High(Hz)	200 ~ 500
Path length(m)	36.7
Gas Concentration(ppm or %)	연소 시스템 적용

Table 7. Experimental conditions using wavelength modulation spectroscopy

Experimental Conditions(WMS)	
Diode Laser Controller	
Injection Current(mA)	130 ~ 180
Element Temperature(°C)	10 ~ 30
Arbitrary Function Generator	
Ramp wave Amplitude(V)	0.4
Ramp wave Offset(V)	0.15
Ramp wave Frequency(Hz)	50
Sine wave Amplitude(mV)	100 ~ 800(400)
Sine wave Offset(mV)	0
Sine wave Frequency(kHz)	30
Lock-in Amplifier	
Phase(°)	0 ~ 360
Sensitivity(mV)	100 ~ 500
Time Constant(mS)	1 ~ 3
Band-Pass Filter	
Low(Hz)	10
High(Hz)	300 ~ 1000
Path length(m)	36.7
Gas Concentration(ppm or %)	연소 시스템 적용

제4장 실험 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 각종 가스들의 특성 실험은 광자결정 광섬유 가스센서를 이용하여 센서에 흡수된 가스분자들의 흡수선을 Gausian선형함수와 Lorentzian선형함수 그리고 Voigt선형함수로 해석한 후 최적 흡수선에 해당되는 흡수선의 대역폭이 큰 Voigt 선형함수를 이용하였다.

Voigt선형함수는 분자충돌에 의해 발생되는 Collisional broadening 효과와 가스 분자들의 온도 변화에 따라 발생되는 Doppler broadening 효과를 절충한 선형함수 모델이다. 따라서 Voigt 선형함수는 가스 분자들의 온도와 압력에 따라 흡광도의 최고치 값(Peak height value of the absorbance)과 선폭(FWHM)의 변화가 나타남을 알 수 있었다. 이러한 변화들은 같은 농도를 가지는 가스를 측정 할 경우, 온도와 압력에 따라 측정 농도 값의 오차가 발생됨을 알 수 있었으며 정확한 측정을 위해서는 실험에 사용한 가스들의 흡수선 선정과 온도와 압력변화에 따른 분광학적 변수인 선강도와 선형함수들의 분석이 선행되어야 한다.

본 실험에서는 이러한 온도와 압력에 따라 발생되는 각종 가스들의 흡수선은 HITRAN database(HITRAN 2000, HITRAN-PC)[37]를 이용한 시뮬레이션에 의해 최적 흡수선을 선정한 후 흡수선의 중심파장에 해당되는 DFB 레이저 다이오드를 사용하였다.

따라서, 실험에서 사용한 CO, CO_2, C_2H_2, CH_4 가스에 대한 고유 흡수 파장을 측정한 후 최적 흡수선의 온도및 압력에 따른 선강도와 선형함수 변화를 분석하여 농도를 검출하였다.

제1절 Spectroscopic database

1. 최적 흡수 라인 선정

실험에서 사용한 가스들의 최적 흡수라인 선정을 위해 Voigt선형 함수를 HITRAN database를 이용하여 CO와 CO_2 가스의 농도를 500ppm, 압력 1atm, 온도 296K 그리고 광자결정 광섬유 센서의 길이를 1m로 한 상태에서 시뮬레이션 한 스펙트럼은 Fig. 18.과 같다. CO와 CO_2 가스의 고유 흡수선은 H_2O의 간섭 영향이 적은 1550nm에서부터 1600nm 사이의 파장에서 고유 흡수선이 나타남을 알 수 있었으며, H_2O의 흡수선 영역은 1500nm에서 1550nm사이에서 나타남을 알 수 있었다.

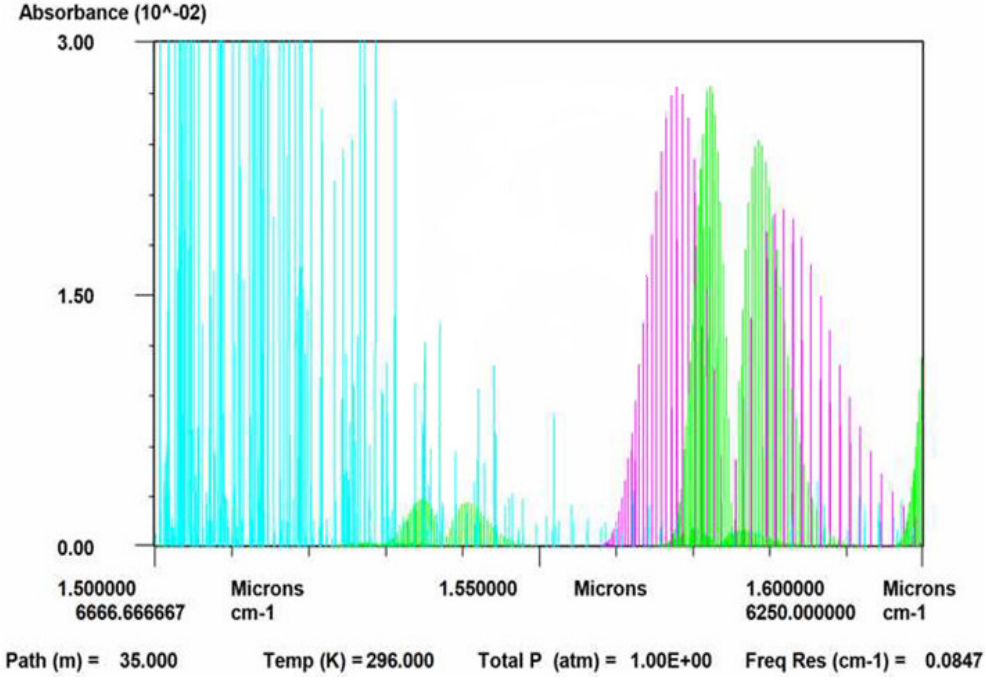

Fig. 18. Calculated survey spectra of CO, CO_2 and H_2O in the 1500-1600nm

HITRAN database를 이용한 시뮬레이션 스펙트럼에서 1561nm에서 1575nm 사이에 나타나는 CO가스의 파장별 흡광도는 Fig. 19.과 Fig. 20.와 같다.

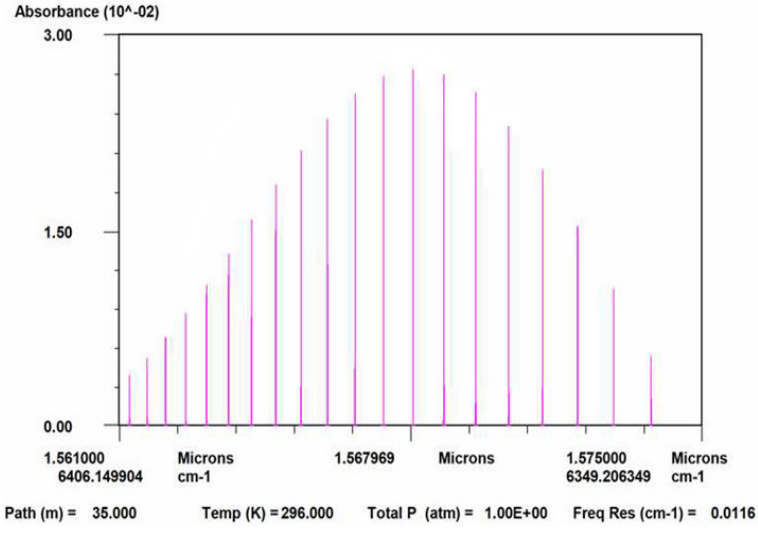

Fig. 19. Calculated survey spectra of CO in the 1561-1575nm

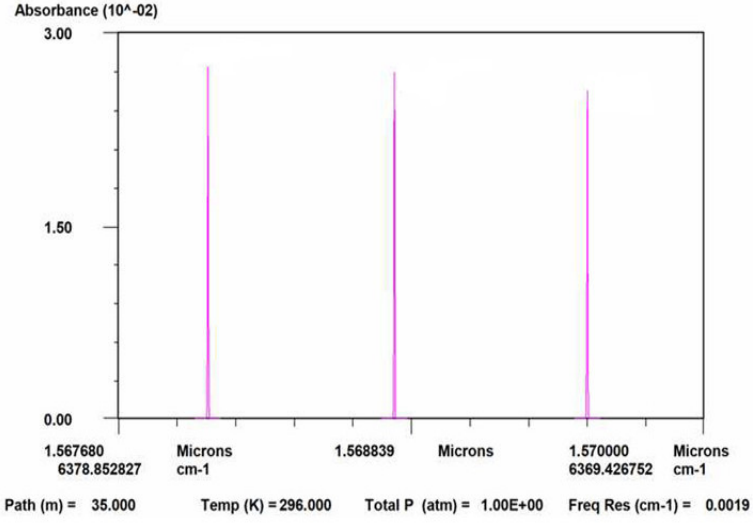

Fig. 20. Calculated survey spectra of CO in the 1567.68-1570nm

수 ppm의 측정이 요구되는 CO가스의 경우 흡광도가 가장 큰 흡수선을 선택하여 이용하므로 Fig. 20.의 CO가스 스펙트럼에 의해 R(6) 흡수선을 중심으로 R(7)과 R(15)흡수선이 나타남을 알 수 있었으며, 흡광도가 가장 큰 R(6)의 흡수선인 1568.773nm를 중심파장으로 선택하였다. 한편 흡광도가 가장 큰 R(6)의 중심 파장에서의 흡광도와 흡수율은 Fig. 21.와 Fig. 22.와 같다.

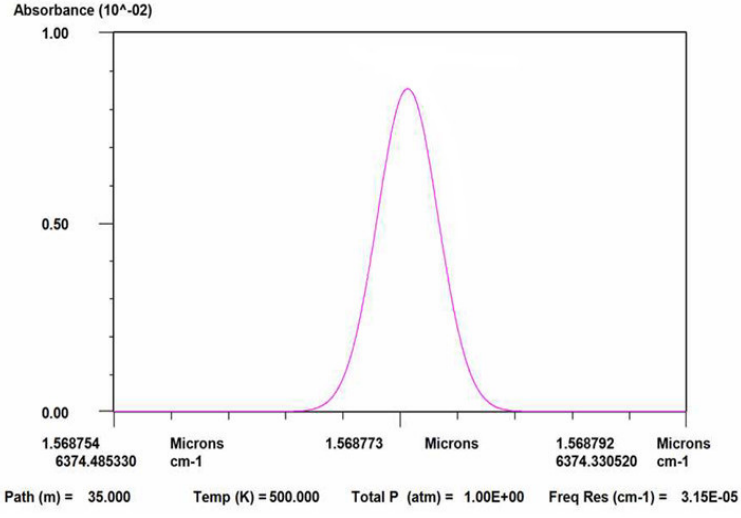

Fig. 21. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6)

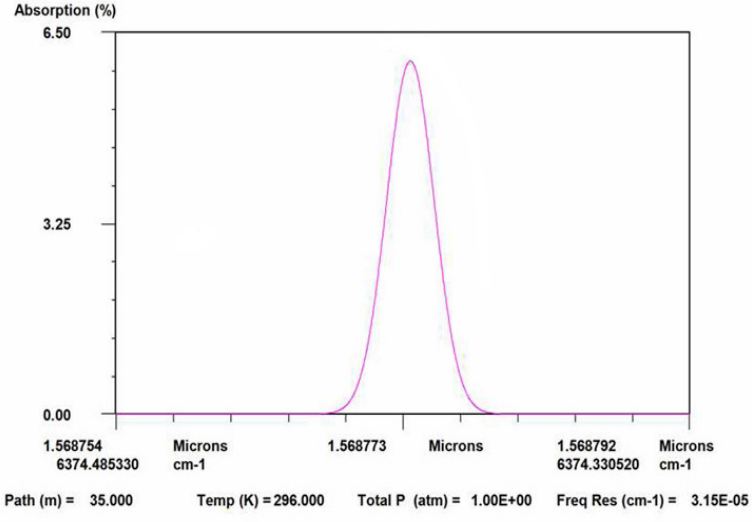

Fig. 22. Calculated survey spectra absorption (%) of CO R(6)

HITRAN database를 이용하여 시뮬레이션한 CO_2가스의 흡수선은 Fig. 23.과 같이 1568nm에서 1576nm사이에서 흡수선이 나타남을 알 수 있었으며 이러한 흡수선에 중심 파장에 가까운 R(16), R(18), R(14) 흡수선이 나타남을 알 수 있었다.

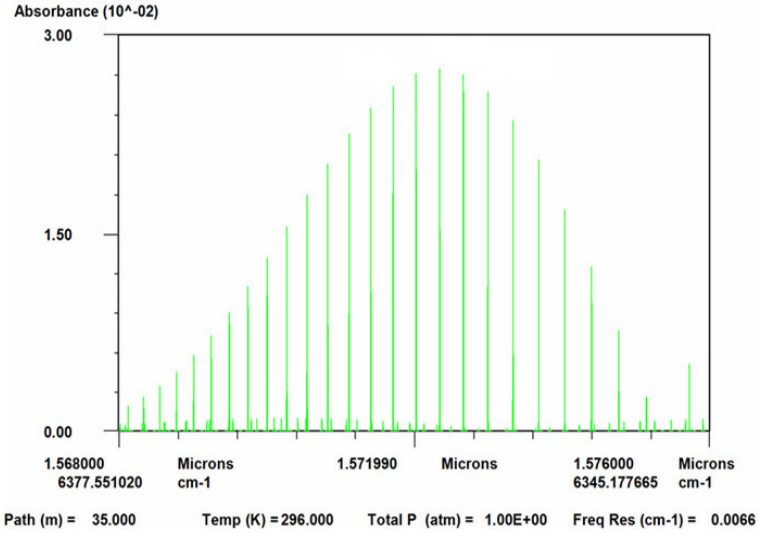

Fig. 23. Calculated survey spectra of CO_2 Transition from 1568 to 1576nm

CO_2 가스의 흡수선에 나타난 R(16), R(18), R(14) 에 해당되는 흡광도와 흡수율은 Fig. 24.와 Fig. 25.과 같다.

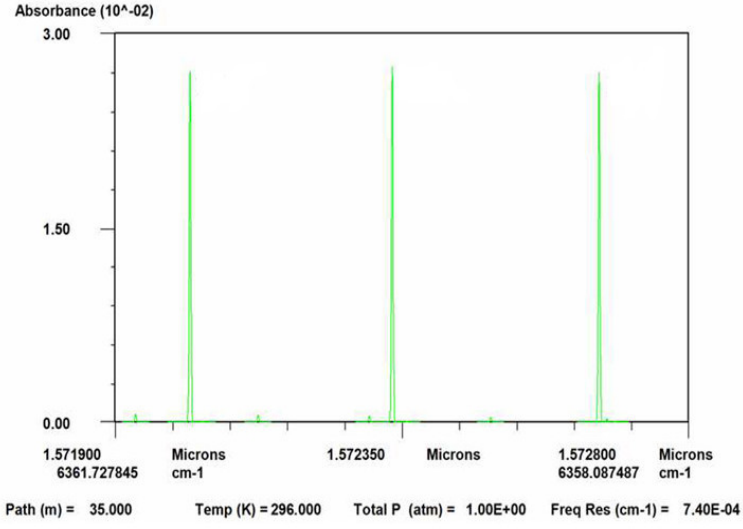

Fig. 24. Calculated survey spectra absorption of CO_2 R(14), R(16), R(18) transition

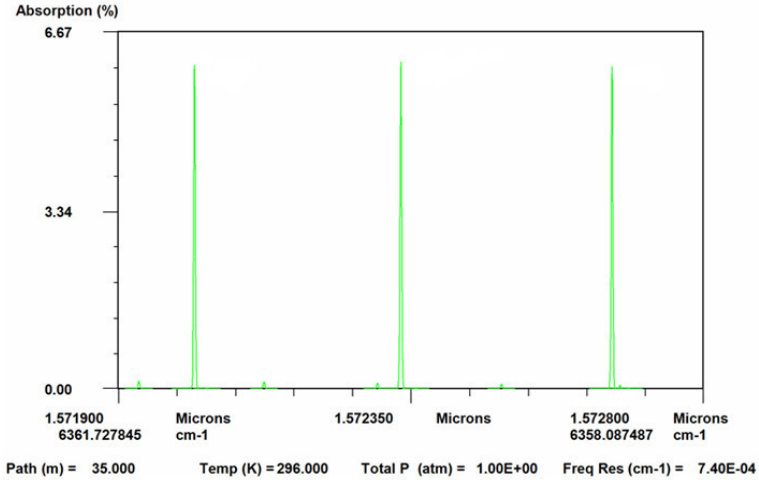

Fig. 25. Calculated survey spectra absorption (%) of CO_2 R(14), R(16), R(18) transition

CO_2가스의 흡수선에 나타난 R(16), R(18), R(14)의 흡수선에 대한 흡광도와 흡수율에서 중심파장을 찾기 위하여 H_2O의 간섭이 적으면서 최대의 흡광도를 나타낸 R(16)에 해당되는 흡수선을 중심파장으로 선택하였으며 이때 중심파장은 1572.335nm 로 Fig. 26.와 같다.

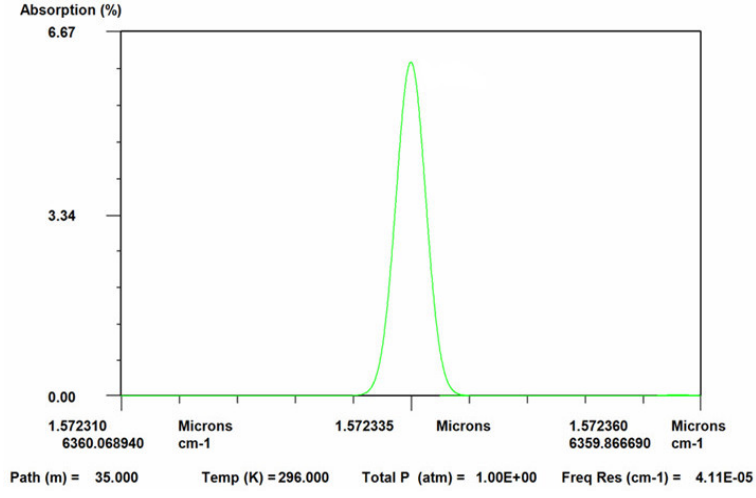

Fig. 26. Calculated survey spectra absorption (%) of CO_2 R(16) transition

CO와 CO_2가스의 경우와 같이 HITRAN database를 이용하여 C_2H_2가스에 대하여 시뮬레이션한 결과 흡수선 파장은 1530nm에서 1537.98nm사이에 나타남을 알 수 있었으며 Fig. 27.과 같다.

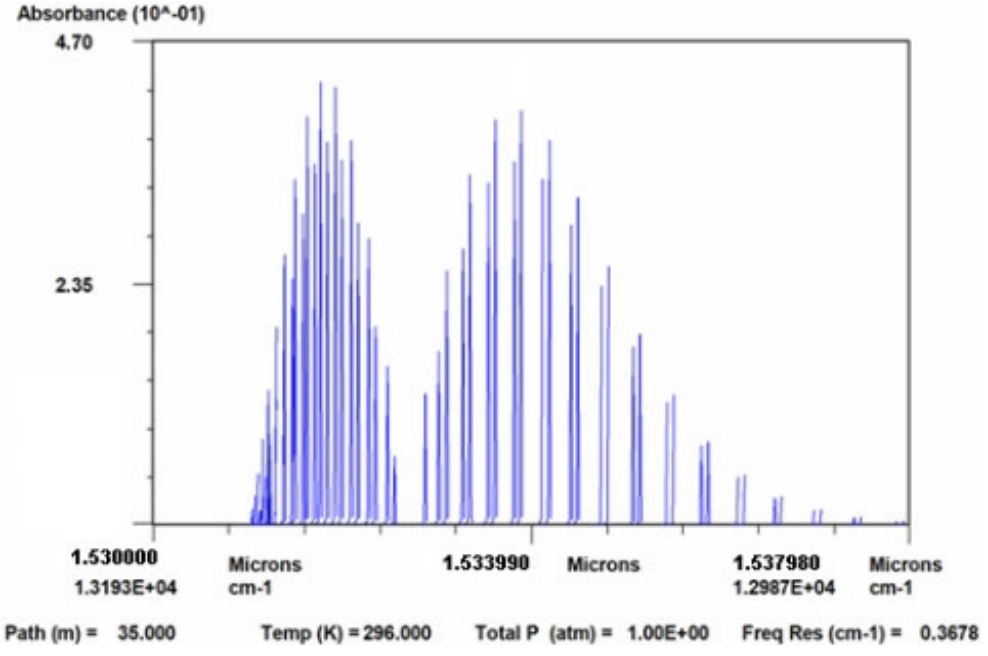

Fig. 27. Calculated survey spectra absorption of C_2H_2 from 1530nm to 1538nm

이때 흡수선에 나타난 중심파장은 Fig. 28.과 같으며 중심파장은 P(9) 흡수선인 1535.39nm임을 알 수 있었다. C_2H_2분자의 경우 H_2O 뿐만 아니라 다른 가스와의 영향을 발견 할 수 없었으며, 흡광도(Absorbance) 역시 CO와 CO_2에 비해 그 크기가 4.45×10^{-1}으로 비교적 큰 값을 보이고 있어 %단위의 측정이 이루어지는 유해가스 검출에 있어 좋은 감도(sensitivity)와 높은 정밀도를 가질 수 있다.

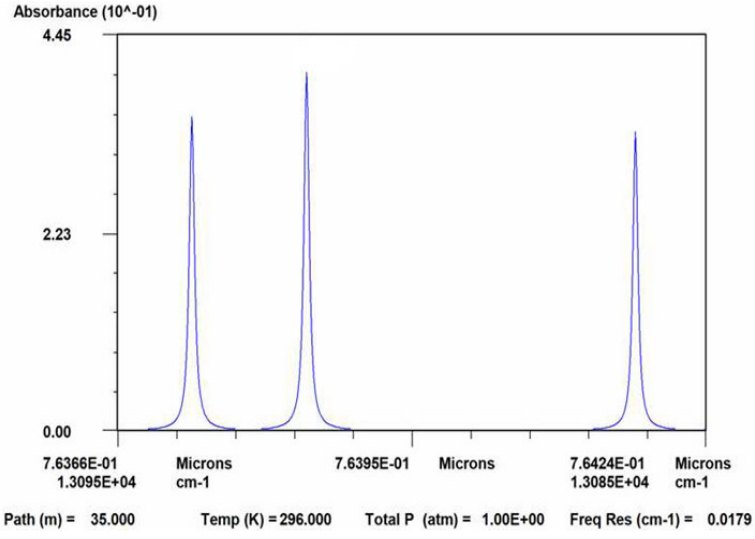

Fig. 28. Calculated survey spectra absorption of C_2H_2 P(9) transition

이상의 HITRAN database를 이용한 시뮬레이션 결과에 의해 CO, CO_2, C_2H_2 가스의 중심파장에 따른 흡수율은 가스의 온도와 압력 변화에 따른 선폭의 변화와 흡수율의 변화를 분석하는데 동일하게 적용됨을 알 수 있었다. 한편 시뮬레이션 결과를 요약하면 Table 8.과 같다.

Table 8. Wavelength, transition, band, absorbance of selected absorption line and diode laser verse species

Species	Wavelength (nm)	Transition	Band	Calculated absorbance	Diode Laser
CO	1568.773	R(6)	3V	$8.104E^{-6}$	DFB
CO_2	1572.335	R(16)	$2V_1+2V_2+V_3$	$2.738E^{-2}$	DFB
C_2H_2	1535.393	P(9)	V_1+V_3	$4.023E^{-1}$	DFB

2. 온도 변화에 따른 분광학적 특성 분석

중심파장이 1568.773nm인 CO 가스를 온도 500K 일 때 와 1000K 일 때의 흡수율(Absorption [%])을 HITRAN database를 이용한 시뮬레이션결과 그래프는 Fig. 29.와 Fig. 30.과 같다.

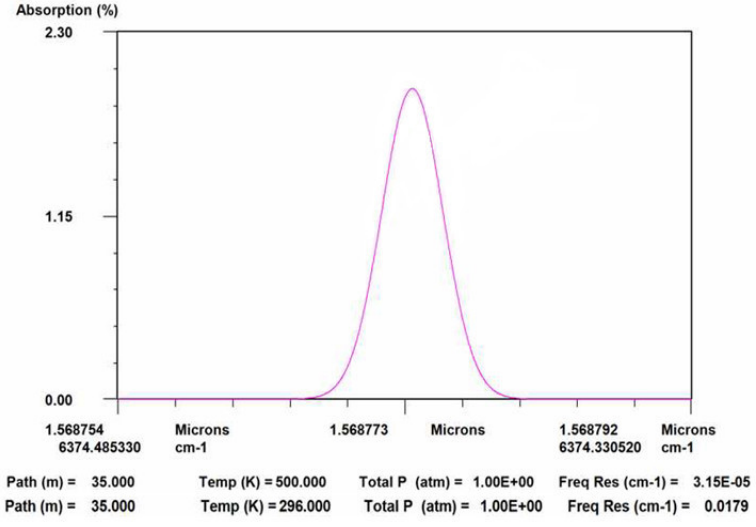

Fig. 29. Calculated survey spectra absorption (%) of CO R(6) at 500K

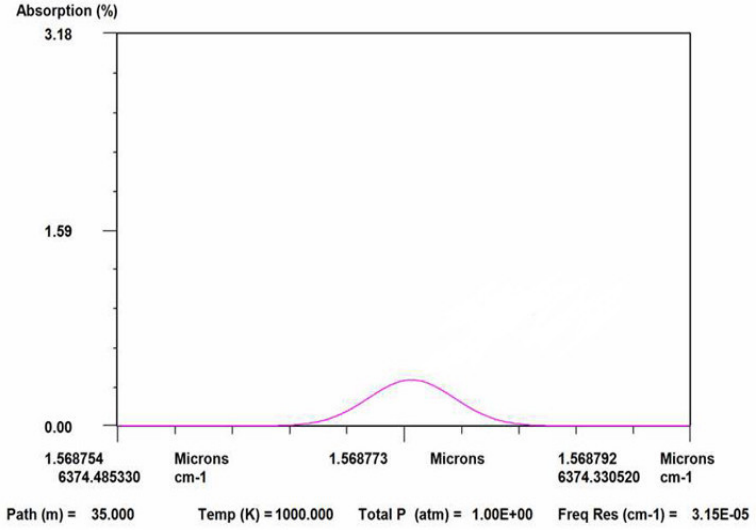

Fig. 30. Calculated survey spectra absorption (%) of CO R(6)

위 그래프를 비교해 보면, 온도가 500K 일 때의 흡수율은 1.942%이고, 온도가 1000K 일 때 0.372%로서 온도가 2배 증가함에 따라 흡수율은 약 5.2배 감소한 것으로 분석되었다.

또한 선폭의 변화는 온도가 500K 일 때 $1.932\times10^{-2}cm^{-1}$ 임을 알 수 있었고 온도가 1000K 일 때 $2.730\times10^{-2}cm^{-1}$으로 선폭이 $7.98\times10^{-3}cm^{-1}$증가함을 알 수 있었다.

중심파장이 1572.335nm 인 CO_2 R(16)인 경우 온도를 1200K로 할 경우의 흡수선은 Fig. 31.과 같다.

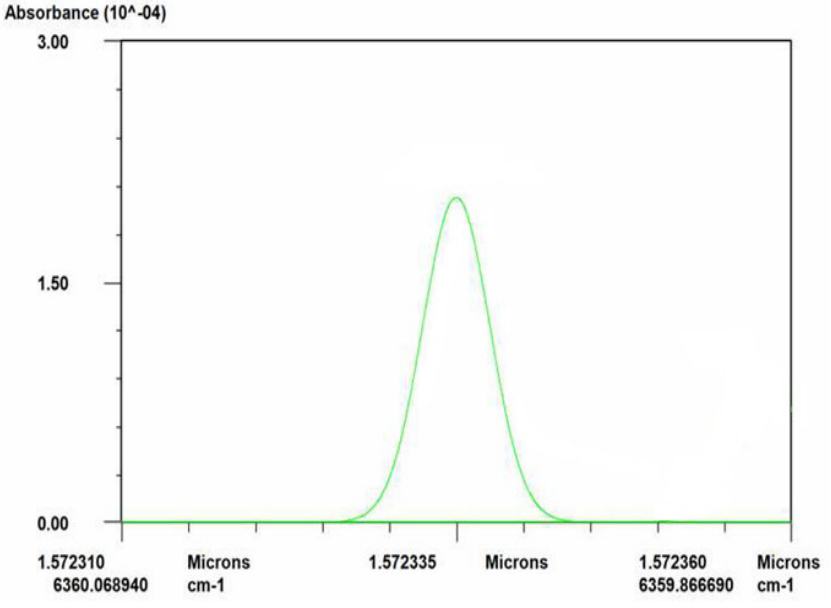

Fig. 31. Calculated survey spectra absorption (%) of CO R(16) transition at 1200K

CO_2 R(16)의 경우 1000K 이상에서 R(14)의 흡수선과 선폭이 증가함에 따라 간섭이 일어남을 알 수 있었다. 이것은 가스의 측정 온도 값이 1000K 이상 일 때, CO_2 분자의 인접 흡수선과 간섭이 일어난다면, 농도 계산에 사용되는 Absorbance Area값의 변화로 정확한 측정이 이루어지지 않을 수 있기 때문이다. 따라서 만일 측정시 가스온도 값이 1000K 이상 일 때는 인접한 다른 흡수선과 간섭이 일어나지 않는 새로운 흡수선을 선별해야 함을 알 수 있었다.

CO가스의 온도를 296K와 400K에서 1300K로 변화할 경우 CO R(6) 흡수선의 선폭의 변화와 흡수율은 Fig. 32.와 Fig. 33.과 같다.

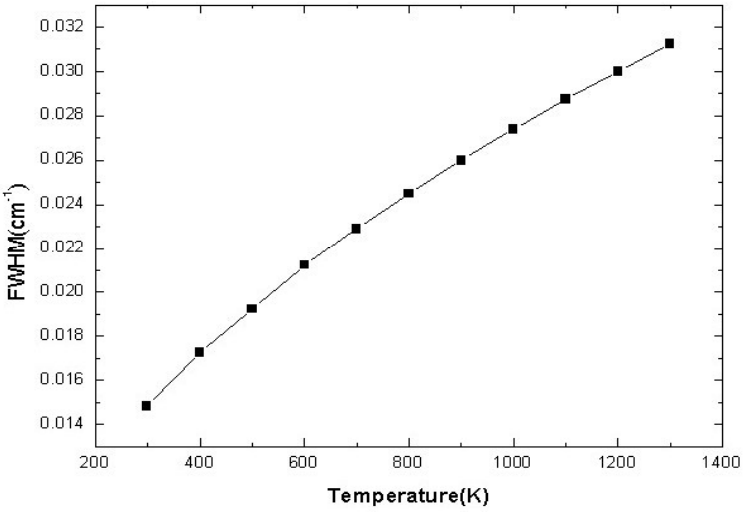

Fig. 32. Calculated FWMH of the Voigt profile versus temperature fot the CO R(6)

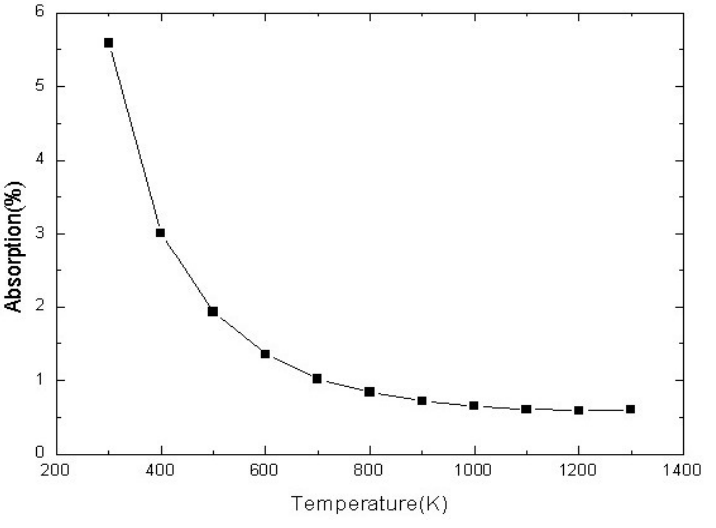

Fig. 33. Calculated Absorbance of the Voigt profile versus temperature fot the CO R(6) transition

Fig. 32.와 Fig. 33.에서 온도가 증가함에 따라 선폭은 평균 $2.34\times10^{-02}cm^{-1}$ 증가하였으며, 흡수율은 평균 1.4% 감소함을 보였다.

CO2가스의 온도가 296K일 경우와 400K에서 1300K로 변화할 때 CO_2 R(16) 흡수선의 선폭의 변화와 흡수율은 Fig. 34.와 Fig. 35.과 같다.

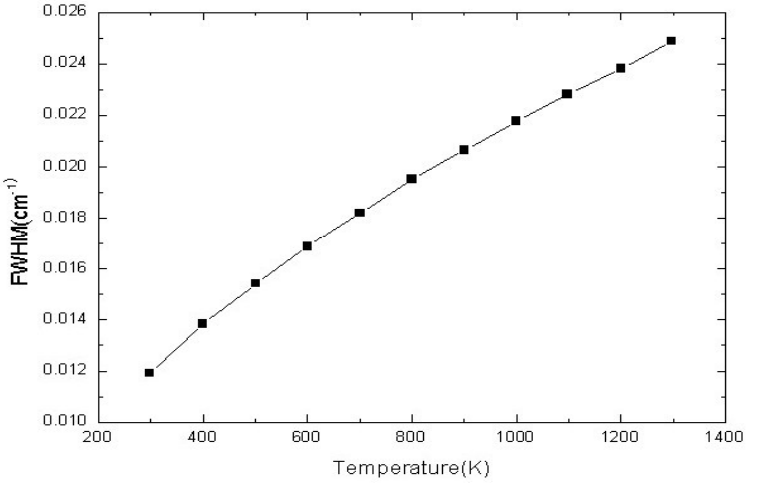

Fig. 34. Calculated FWMH of the Voigt profile versus temperature fot the CO_2 R(16)

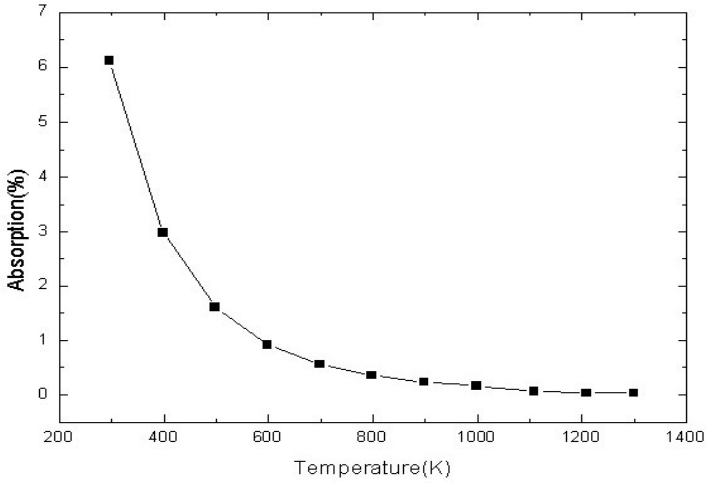

Fig. 35. Calculated Absorbance of the Voigt profile versus temperature fot the CO_2 R(16) transition

CO_2의 경우 역시 온도가 증가함에 따라 선폭은 평균 $1.9\times10^{-02}cm^{-1}$ 증가하였으며, 흡수율은 평균 1.19% 감소함을 보였다.

두 가스를 비교하였을 때 온도가 증가함에 따라 선폭의 변화는 CO가 CO_2보다 평균 $0.44\times10^{-02}cm^{-1}$ 높았으며, 흡수율 역시 평균 0.21% 높음을 분석할 수 있다. 이것은 온도가 증가함에 CO 분자가 CO_2 분자에 비해 충돌에 의한 선폭 넓어짐 (Collisional broadening)현상과 도플러 선폭 넓어짐 (Doppler broadening)현상이 크게 발생함을 알 수 있다.

3. 압력 변화에 따른 분광학적 특성 분석

광자결정 광섬유 센서에 온도 296K, 흡수 길이 1m 일 때 압력 160Torr에서 760 Torr까지 증가함에 따라 CO R(6)의 흡수 선폭의 변화는 압력이 160Torr일 때 $3\times10^{-2}cm^{-1}$ 임을 알 수 있었고, 압력이 760 Torr 일 때 $1.38\times10^{-1}cm^{-1}$로 Fig. 36.와 같이 선형적인 증가함을 보였으며 흡수율의 변화는 Fig. 37.과 같이 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

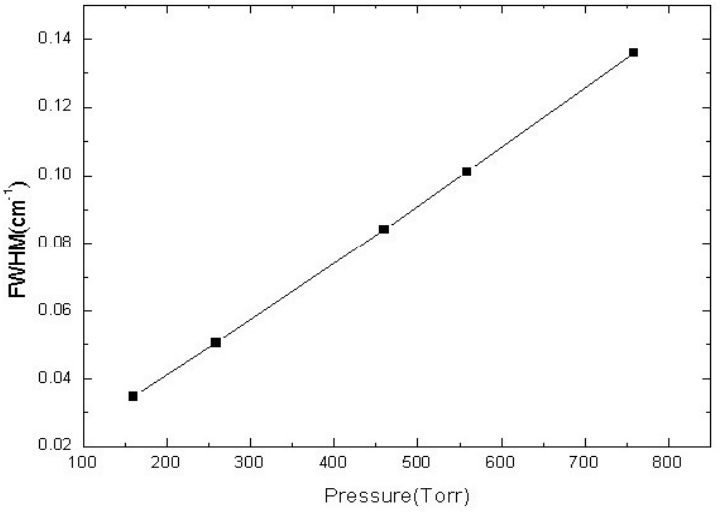

Fig. 36. Calculated FWMH of the Voigt profile versus pressure fot the CO R(6)

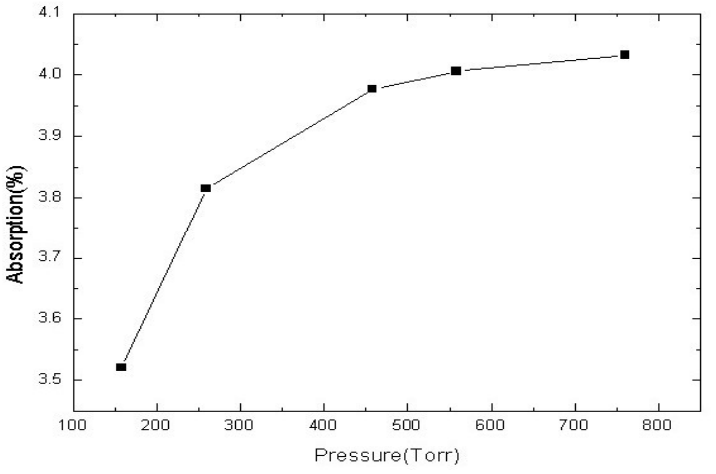

Fig. 37. Calculated Absorption [%] of the Voigt profile versus pressure fot the CO R(6)

CO가스의 선폭과 흡수율의 변화는 Fig. 32.와 Fig. 37.을 비교 분석한 결과 동일 가스 분자의 압력 변화에 따른 흡수선의 선폭 변화와 흡수율의 변화는 온도에 의한 영향보다 압력에 의한 영향이 큰 것으로 분석된다. 즉 분자들간의 충돌에 의한 흡수선의 영향이 온도 증가에 의한 영향보다 압력 변화에 따라 변화함을 알 수 있었다.

이상의 분광학적 특성 실험에 사용한 가스들의 최적 흡수라인, 온도변화, 압력변화에 따른 분석은 HITRAN database를 이용하여 분석한 결과 최적 흡수라인의 선폭은 압력이 대기압 이하로 감소할 경우 선폭은 감소하며 적분된 흡수 영역값 역시 감소함을 알 수 있었다.

실험에 사용한 가스들의 최적 흡수라인, 온도변화, 압력변화에 따른 분광학적 특성은 CO와 CO_2가스와 같이 고유 흡수파장이 인접한 분자들의 동시 측정을 가능하게 한다. CO와 CO_2가스의 흡수파장은 CO R(6), CO_2 R(16)에서 흡수 파장임을 알 수 있었으며 흡수파장은 각각 1568.77nm와 1572.335nm이었고, CO와 CO_2가스의 흡수 파장이 인접한 부분에서 여러 흡수선이 나타났다. 따라서 두 가스 분자 중 낮은 단위(ppm)의 측정이 요구되는 가스 분자는 높은 흡광도를 가지는 흡수선을 선별하고 반대로 높은 단위(%)의 측정이 요구되는 가스 분자는 낮은 흡광도를 가지는 흡수선을 상대적으로 선별함으로서 대기압 이하의 압력하에서도 동시 측정을 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 CO와 CO_2가스의 최적 흡수라인, 온도변화, 압력변화에 따른 분광학적 특성을 이용하여 동시 측정 실험을 하였다.

제2절 표준가스를 이용한 농도 측정 실험

1. CO 가스의 정량적 농도 측정 실험

가. 직접 흡수 분광법(Direct Absorption Spectroscopy : DAS)

표준가스를 이용한 농도 측정은 흡수 분광법을 이용하며 흡수 분광법은 직접 흡수 분광법과 파장 변조 분광법으로 분류 할 수 있다. 직접 흡수 분광법은 센서를 투과한 광의 파워 값을 포토다이오드에 나타나는 전류 값을 증폭하여 전압 값으로 측정하는 방법이다.

본 실험에 사용한 CO가스의 측정은 ppm 단위의 정밀한 측정을 요구하게 되는데 이를 위해서는 광자결정 광섬유 센서나 광학 부품의 끝단(optical fringe)과 가스의 선폭에 의해 나타나는 잡음의 억제가 중요하다. 또한 압력 1atm, 온도 296K 조건에서 농도 100ppm 이하에서는 분자간의 충돌에 의한 최적 흡수라인 선폭이 넓어지는 현상 즉, collisional broadening과 Gaussian broadening이 발생 하게 되므로 낮은 선 강도에 의해 측정이 어려워진다. 그러므로 본 실험에서는 압력을 대기압 보다 낮게 선택하여 선폭 넓어짐을 최소화 하였다.

표준가스로 CO가스를 사용하여 직접 흡수 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 압력 460Torr, 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 10, 30, 40, 100, 150ppm을 사용하여 광자결정 광섬유 센서로 10ppm까지 측정이 가능함을 알 수 있었다. 흡수신호의 크기를 농도별로 측정한 결과는 Table 9와 같다.

Table 9. Comparison of the measured absorption signal with different concentration

CO 농도(ppm)	Absorption(V)
10	1.375E-05
30	2.198E-05
40	3.426E-05
50	5.431E-05
100	1.054E-04
150	1.287E-04

표준가스(Standard gas)에 따른 농도 측정을 한 결과 오차가 발생함을 알 수 있었다. 이러한 원인은 낮은 압력(460 Torr)하에서의 흡수선 신호의 불안정이 원인으로 사료된다. 한편 잡음에 비해 최적 흡수선 크기가 미약하여 정밀 측정에서는 낮은 신호대 잡음비(SNR : Signal to Noise ratio)를 보였다.

따라서 직접 흡수 분광법을 이용한 표준가스에 대한 농도 측정은 낮은 ppm단위의 가스 측정 보다 높은 %단위의 값을 요구하는 가스 측정에 적용 하는 것이 효율적임을 알 수 있었다. 표준가스에 대한 실 농도 측정 결과는 Table 10.과 같고 농도 측정 오차는 약 3.2% 였다.

Table 10. Measured CO concentration with deferent standard gas

CO 농도(ppm)	측정농도
10	0
30	6
40	10
50	50
100	79
150	108

나. 파장 변조 분광법(Wavelength Modulation Spectroscopy : WMS)

파장 변조 분광법의 경우 다이오드 레이저의 주입전류에 흡수되는 주파수 보다 적은 KHz 단위의 변조 주파수를 걸어주어 수광부에서 검출된 신호를 lock-in 증폭기에서 증폭하여 출력된 1f, 2f 조화 신호를 통하여 주파수의 고유 잡음을 효과적으로 제거 할 수 있으며, 2f 신호는 상대적으로 높은 감도를 얻을 수 있다.

표준가스로 CO가스를 사용하여 파장 변조 분광법에 따른 2f 신호의 (P-P)의 최대치에 해당되는 분광도는 Table 11.와 같다. Table 11.에서 (P-P)치의 오차는 약 1.05% 이며 직접 흡수 분광법과 비교할 경우 약 3배의 오차율이 개선됨을 알 수 있었다.

Table 11. P-P value of the 2f signal with different standard CO concentration

CO 농도(ppm)	Absorption signal height(V)
10	1.753E-02
30	4.730E-02
40	5.125E-02
50	7.017E-02
100	1.206E-01
150	1.718E-01

표준가스로 CO가스를 사용하여 직접 흡수 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 10, 30, 40, 100, 150ppm을 사용하여 광자결정 광섬유 센서로 10ppm이하 약 5ppm까지 측정이 가능하였으며 그 오차 값은 1.5% 이내였다.

또한 변조된 신호가 증폭기에서 증폭된 전압 값을 직접 흡수 분광법과 비교한 결과 직접 흡수 분광법을 이용할 경우는 최저 10ppm 측정시 약 1.25×10^{-4}(V)의 값을 얻는 반면, 파장 변조 분광법에서는 수 ppm 측정 시 최저 2×10^{-2} V의 값을 얻으므로 매우 높은 측정 감도(sensitivity)의 개선을 보였다.

이것은 5ppm 이하의 농도 측정이 가능함을 알 수 있었으며 표준가스 농도에 따른 흡광도는 Table 12.와 같다.

Table 12. Comparison of the 2f signal with different standard CO concentration

CO 농도(ppm)	Absorption(V)
10	1.753E-02
30	4.668E-02
40	5.234E-02
50	8.311E-02
100	1.195E-01
150	1.721E-01

이상의 직접 흡수 분광법과 파장 변조 분광법을 이용하여 표준가스로 CO가스를 사용한 경우 측정 농도 값은 Table 13와 같다.

Table 13. Measured CO concentration comparison with deferent DA and method

CO 농도(ppm)	직접 흡수 분광법	파장 변조 분광법
2	3.7736	3.7736
10	3.7736	6.7925
30	32.453	15.849
40	38.491	20.377
50	55.849	49.811
70	63.396	63.396
100	104.91	79.245
150	156.98	108.68

각각의 표준가스에 따른 농도를 광자결정 광섬유 센서로 측정 할 경우, 파장 변조 흡수 분광법을 통해 측정한 농도 값들의 기울기가 직접 흡수 분광법을 이용하여 측정한 농도 값들의 기울기보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 측정된 농도 값이 각각의 표준가스 농도에 따라 적은 차이를 보인다. 또한 잡음에 비해 신호의 크기가 크고, NEA(Noise Equibalence Absorption) 값이 직접 흡수 분광법에 의한 측정보다 개선됨을 확인 할 수 있었다. 그러므로 측정 정밀도 및 정량적 분석이 낮은 농도 (ppm 단위) 측정 시 파장 변조 흡수 분광법의 적용이 적합함을 알 수 있었다.

2. CO_2 가스의 정량적 농도 측정 실험

가. 직접 흡수 분광법(Direct Absorption Spectroscopy : DAS)

표준가스로 CO가스를 사용하여 직접 흡수 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 대기압(1 atm), 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 0.1%, 1%, 2%, 5%, 10%를 농도별 측정한 결과는 Fig. 38.과 같다.

Fig. 38.을 분석한 결과 CO_2가스 측정의 경우 수 십 %에서 수 %까지의 계측이 요구 되는 가스이므로 CO가스의 비해 직접 흡수 분광법으로 측정 할 경우 높은 감도를 가질 수 있다. 또한 흡수 신호의 크기가 크므로, 신호 대 잡음비(SNR)가 높아, 높은 측정 정밀도(sensitivity)를 가진다.

측정 오차는 약 0.5%로서 1%이내의 값을 보였다. 10%의 농도 값에서 약간의 오차를 보인 것은 흡수 신호의 흔들림으로 인한 측정 오차 원인으로 발생한 것으로 레이저 빔의 정렬을 통한 안정화로 오차를 줄 일 수 있다.

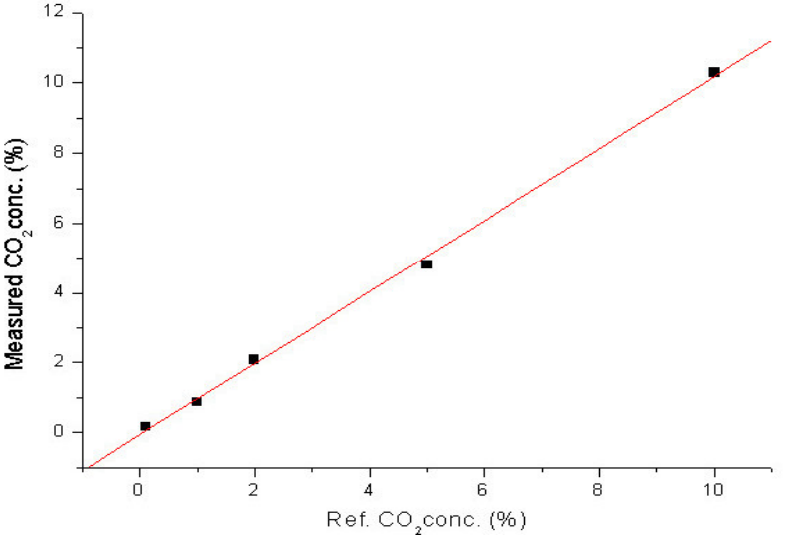

Fig. 38. Measured CO_2 concentration with deferent standard gas

나. 파장 변조 분광법(Wavelength Modulation Spectroscopy : WMS)

파장 변조 분광법(Wavelength Modulation Spectroscopy)은 Lock-in amplifier를 통해 2차 조화 신호를 추출함으로서 낮은 농도 측정에 주로 이용되는 분광법으로서 흡수 신호의 조화 신호를 증폭시킴으로서 흡수 신호에 비해 잡음을 최대한 억제 시킨다. 또한 잡음에 의한 흡수 신호의 영향을 줄이기 위해 Band-pass filter를 이용하므로 좋은 감도(sensitivity)와 신호 대 잡음비를 향상 시킬 수 있다.

표준가스로 CO_2가스를 사용하여 파장 변조 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 대기압(1 atm), 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 1%, 1.5%, 2%, 5.5%, 13.5%를 농도별 측정한 결과는 Fig. 39.과 같다.

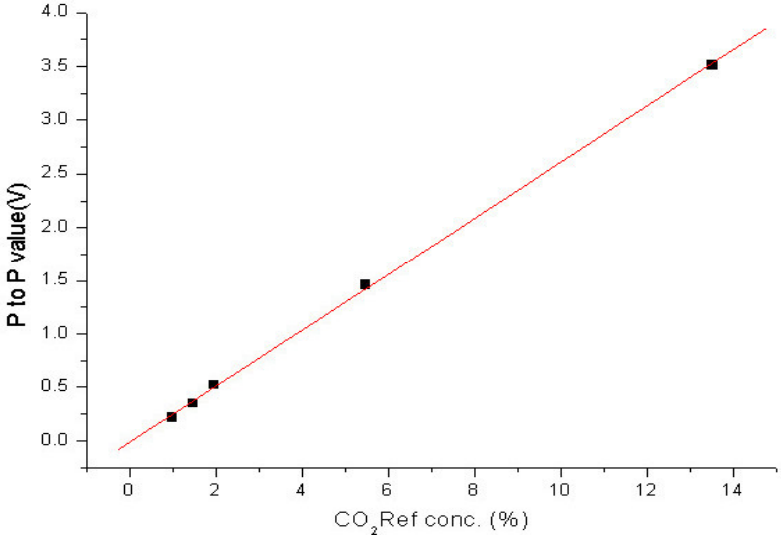

Fig. 39. P-P value of the 2f signal with different standard CO_2 concentration

3. C_2H_2 가스의 정량적 농도 측정 실험

표준가스로 C_2H_2가스를 사용하여 직접 흡수 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 50, 100, 150, 200ppm을 사용하였다.

C_2H_2 가스는 선강도의 중심파장이 매우 크므로 파장 변조 분광법으로 측정 할 경우 너무나 적은 미량으로 농도 검출이 어려웠기 때문에 직접 흡수 분광법을 이용하여 측정 하였으며 C_2H_2의 흡수 신호와 측정 농도 결과는 Fig. 40.과 같다. 농도별 측정 오차는 2.5%로 3%이내를 보였으며, 이러한 오차의 원인은 앞에서 언급된 바와 같이 C_2H_2 흡수 파장 대에 H_2O의 분포가 전 영역 대에 분포하여 이로 인한 간섭으로 정확한 흡수 신호를 선별하기에 어려움이 있기 때문이다. 따라서 효율적인 수분의 제거가 요구되며 CO, CO_2 가스 측정에 비해 약 0.5%에서 1%의 큰 오차 차이를 보였다.

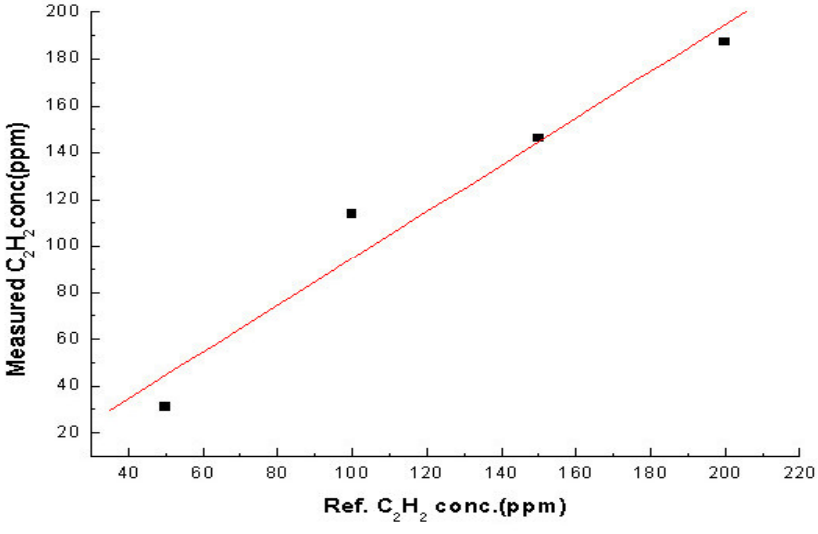

Fig. 40. Measured C_2H_2 concentration with defrent standard gas

4. CH_4 가스의 정량적 농도 측정 실험

표준가스로 CH_4가스를 사용하여 직접 흡수 분광법에 의한 측정조건은 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수 길이 1m 조건에서 실험하였다. Voigt 선형함수 데이터는 표준가스 농도 1%, 2%, 4%, 6%, 10%, 20%을 사용하였다.

CH_4를 표준가스로 사용하여 농도를 측정한 결과는 Fig. 41. 와 같다. 측정 농도간의 오차는 약 0.2%를 보였으며, 이는 CH_4 가스 역시 %단위 농도 측정으로 흡수 신호의 크기와 신호 대 잡음비가 크게 향상되었기 때문이다. 그러므로 직접 흡수 분광법의 적용이 합리적임을 알 수 있었다.

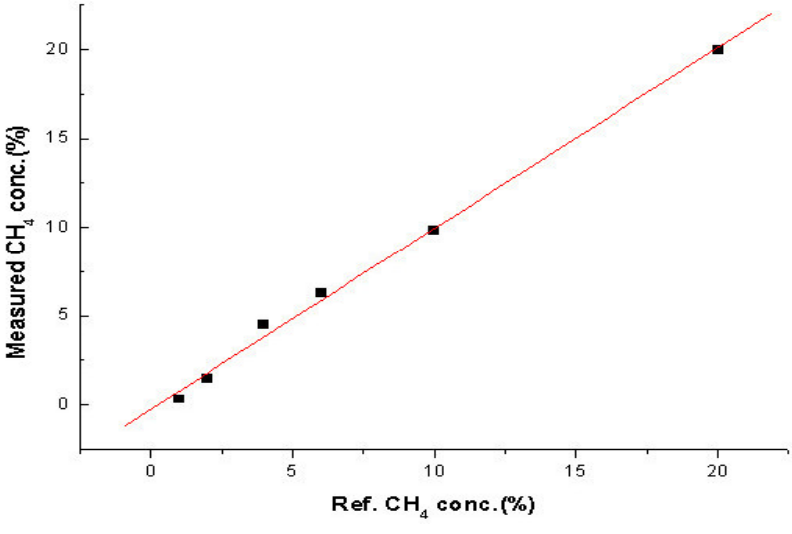

Fig. 41. Measured CH_4 concentration with defrent standard gas

5. 혼합가스의 정량적 농도 측정 실험

동시 측정기술로는 광학 스위치의 시간분할을 이용한 TDM 방식과 측정 대상 가스에 따라 다이오드 레이저의 파장을 분할하여 측정하는 WDM 방식이 사용된다. 그러나 이러한 기술들은 광학 부품들이 추가되어져야 하고, WDM 방식의 경우 측정 대상가스에 따라 각각의 검출기가 사용됨으로 시스템의 구성에 있어 복잡한 단점이 있다.

따라서 이러한 기술들과 비슷한 고유 흡수 파장 영역을 가지는 가스들의 압력을 조절하여 동시 측정하는 기술이 사용된다면, 광학 부품들의 사용을 줄이고 신호처리에 사용되는 프로그램의 복잡성을 피할 수 있어 보다 효과적인 측정 시스템을 설계 할 수 있다.

측정 대상가스의 흡수 신호는 앞에서 언급된 바와 같이 분자 압력에 따라 영향을 받는다. 즉 CO, CO_2 가스는 인접한 흡수 파장으로 간섭을 받게 된다. 그러나 광자결정 광섬유 센서 압력을 대기압 이하로 낮추게 되면 분자 충돌에 의한 collisional broadening이 줄어들어 선폭(line-with)이 좁아짐으로서 두 신호의 간섭을 피할 수 있다.

본 연구에 사용된 다이오드 레이저는 중심 파장이 1568.773nm인 파장 가변 형 다이오드 레이저 (DFB diode laser)를 사용하였으며, 두 가스를 동시에 측정할 수 있는 측정 파장 대를 스캔(scan) 하여 두 가스의 흡수 신호를 확인하여 측정하였다.

실험에 사용된 CO, CO_2는 표준가스로서 CO가스의 경우 100ppm, 300ppm, 500ppm을 사용하였고 CO_2 가스의 경우 500ppm, 0.1%, 1%를 사용하였으며 실험조건은 압력 260 Torr, 흡수길이 1m, 온도 296K에서 측정 실험을 하였다.

혼합가스의 농도비는 CO가스 100ppm과 CO_2가스 500ppm으로 혼합하고, CO가스 300ppm과 CO_2가스 0.1%로 혼합 하였으며, 마지막으로 CO가스 500ppm과 CO_2가스 1% 농도비를 이용하여 동시 측정의 가능성을 확인하고 분석하였다.

실험을 통하여 혼합가스인 CO, CO_2가스의 흡수선의 흡수계수는 Table 14.와 같다.

Table 14. Comparison of Voigt fit signal with different concentration for multiplexing measurement.

CO		CO_2	
주입 농도	Absorption(V)	주입 농도	Absorption(V)
100 ppm	0.083E-03	500ppm	0.104E-3
300 ppm	0.320E-03	0.1%	0.270E-3
500 ppm	0.613E-03	1%	2.016E-3

표준 혼합가스인 CO와 CO_2가스의 혼합비를 CO가스인 경우 500ppm과 CO_2가스의 경우 500ppm인 동일 농도로 하고 실험 조건을 압력 260Torr, 흡수길이 1m, 온도 296K에서 측정을 한 경우 HITRAN database를 이용하여 동시 측정한 CO R(6)과 CO_2 R(40) 흡수선은 Fig. 42.와 같다.

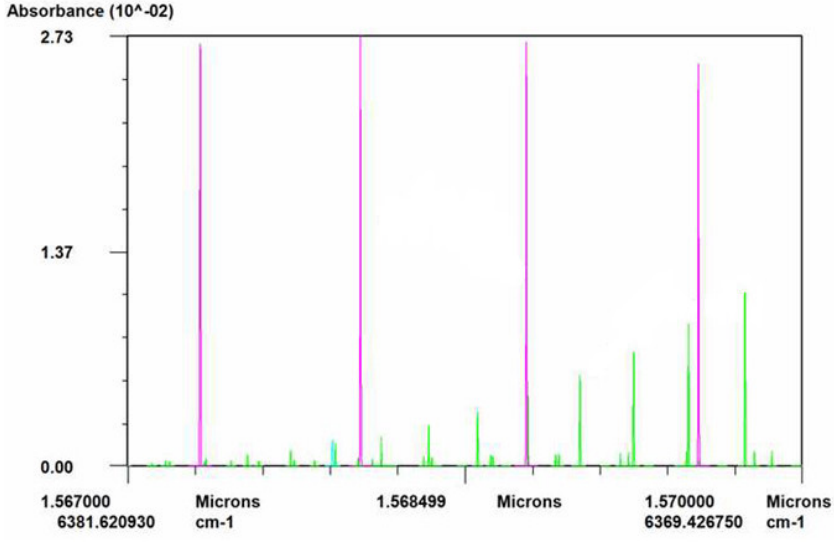

Fig. 42. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6), CO_2 R(40) transition (296k, 1atm)

Fig. 42.의 흡수선 그래프에서 표준 혼합가스인 CO와 CO_2 가스를 동일한 농도로 혼합하여 측정한 결과 표준가스 CO R(6)의 중심파장은 1568.773nm 임을 알 수 있었고, 표준가스 CO_2 R(40)의 중심파장은 1569.008nm로서 서로 다른 두 가스를 혼합 하여도 각각의 중심파장 값에 따른 잡음이 없음을 알 수 있었다.

Fig. 43.은 Fig. 42.의 흡수선에 대한 중심파장을 측정한 결과이다.

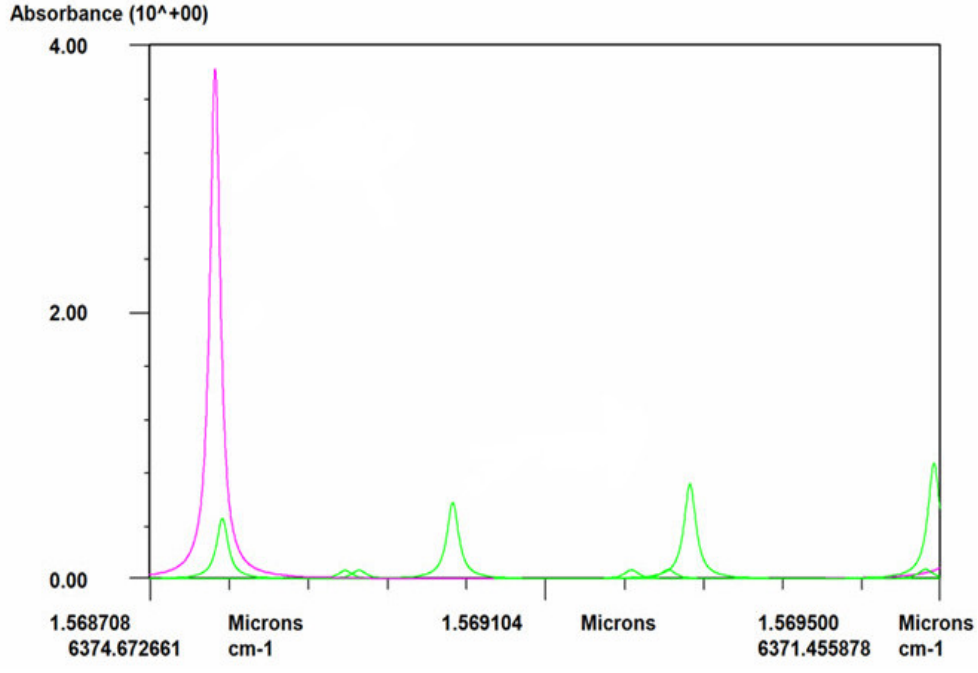

Fig. 43. Calculated survey spectra absorbance of CO R(6), CO_2 R(40) transition (295K, 260Torr)

제3절 연료 연소 조건에서의 농도 측정 실험

연료 연소 조건에서의 농도 측정은 광자결정 광섬유 센서를 이용한 농도 측정을 실제 유해 가스에 적용해 봄으로서 농도 측정의 정량적 측정과 분해능을 분석하였다. 또한 현재 현장에서 많이 이용하고 있는 휴대용 가스 분석기(Portable gas analyser : Testo 350)와의 측정 농도 값과 오차 값을 비교하기 위해서 두 측정기에서 모두 측정 가능한 CO, CO_2 를 대상가스로 측정해 보았으며, 이를 비교 분석하였다.

광자결정 광섬유 센서와 휴대용 가스 분석기를 이용하여 환경이 적합한 연소 시스템을 이용하여 실험을 한 경우 그 결과는 Table 15.과 같다.

Table 15. CO_2 concentration comparison with Excess Air Ratio(%)

	Excess Air Ratio (과잉공기비)				
	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
광자결정 광섬유 센서	13.61	11.87	11.07	10.56	10.2
휴대용 가스 분석기	13.29	12.05	11.08	10.13	9.39

CO_2 의 농도 값을 광자결정 광섬유 센서로 측정한 결과 과잉 공기비에 따라 최고 13.61%에서 최저 10.2%의 측정 값을 보였다. 이는 현재 현장에서 널리 사용되고 있는 휴대용 가스 분석기(Testo 350)와 비교하였을 때 근사한 값을 보였다.

광자결정 광섬유 센서와 휴대용 계측기의 과잉 공기비를 백분율로 환산한 결과는 Table 16.와 같다.

Table 16. Standard deviation of exhaust gas measurement(%)

Excess air	Standard Deviation (SD)	
	광자결정 광섬유 센서	휴대용 가스 분석기
0.9	0.43	0.83
1.0	0.88	1.57
1.1	0.86	1.86
1.2	0.82	1.29
1.3	0.68	2.00
Average	0.73	1.51

Table 16.에 의해 광자결정 광섬유 센서를 이용하여 직접 흡수 분광법에 의해 과잉 공기비에 따른 측정값을 최고 13.61%에서 최저 10.2%의 편차가 있음을 알 수 있었다.

이러한 값은 상용화 되어있는 소형 휴대용 가스 분석기와 백분율에 의해 비교 하였을 경우 기존 소형 휴대용 분석기보다 약 0.78%를 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다.

광자결정 광섬유 센서를 이용하여 파장 변조 분광법에 의해 CO_2가스 농도를 광자결정 광섬유 센서를 이용한 경우와 기본의 상용화 되어있는 소형 휴대용 가스 분석기와의 비교는 Table 17. 과 같다.

Table 17. Measured concentration of CO_2 for the change of excess air (1atm, 1m, 296K) using WMS method

CO_2 con. (%)	Standard Deviation (SD)	
	광자결정 광섬유 센서	휴대용 가스 분석기
1	11.68	11.31
1.1	10.96	11.65
1.2	10.45	10.82
1.3	10.01	10.14
1.4	9.54	9.42
1.5	8.97	8.87
1.6	8.27	8.64
Average	9.98	10.12

CO_2 가스 농도에 따른 측정결과는 광자결정 광섬유 센서를 이용한 경우가 기존의 소형화 되어있는 소형 가스 분석기에 의해 측정한 값보다 약 0.14% 개선 시킴을 알 수 있었다.

연소 시스템에서의 CO 가스 측정은 본 실험을 한 환경보다 우수한 환경에서의 실험 조건을 구축하여 지속적인 연구가 요구되어진다.

제5장 결 론

본 연구에서는 기존의 광학식 가스센서의 단점을 극복하기위해 광자결정 광섬유를 이용한 새로운 형태의 광학식 가스센서를 구현하였으며, 이를 실험적으로 검증하였다. 파장가변용 다이오드 레이저 광원을 이용하여 대상가스가 채워진 광자결정 광섬유 센서를 통과한 광신호가 특정 파장 대역에서만 흡수가 이루어지고, 농도에 따라 주기를 변조함에 따라서 흡수되어 나오는 광신호의 양을 측정하고 이를 신호처리 하여 가스의 농도를 계산하였다.

측정 대상가스의 흡수 파장 대를 선별하고 온도와 압력 변화에 따른 분광학적 특성을 규명하였다. 또한 다양한 CO, CO_2, C_2H_2, CH_4 가스를 대상으로 직접 흡수 분광법과 파장 변조 분광법을 적용하고, 높은 측정 강도 및 감도를 동시에 만족하는 흡수 신호 및 2f신호의 검출을 통해 정량적으로 농도를 측정하였다. 그리고 직접 흡수 분광법을 이용한 정량 측정 분해능과 파장 변조 분광법을 이용한 정량 측정 분해능의 비교를 통해 수 ppm이하의 농도 측정을 할 수 있는 최적 측정 기법을 규명 하였으며 결과는 다음과 같다.

(1) 혼합가스의 농도를 측정 할 수 있는 계측시스템은 다이오드 레이저와 광섬유 기반의 광학계로 구성되고 파장가변 광 흡수 측정 기법을 적용한 농도 측정 시스템을 구축하였으며, 다양한 파장을 가지는 다이오드 레이저를 적용함으로써 여러 가지 가스의 농도 측정이 가능함을 확인 할 수 있었다.

(2) 표준 CO 가스와 CO_2 가스 그리고 C_2H_2 가스의 흡광도와 흡수율은 각각 중심파장인 1568.773nm, 1572.335nm, 1535.39nm 에서 최대임을 알 수 있었다.

(3) 표준 CO 가스의 온도가 500K일 경우와 온도가 1000K일 경우 CO R(6)의 흡수율은 약 5.2배 감소하였고, 선폭의 변화는 $7.98\times10^{-3}cm^{-1}$ 증가함을 알 수 있었다.

(4) 표준 CO와 CO_2 가스의 온도가 증가함에 따라 CO 가스가 CO_2 가스보다 흡수선 선폭이 $0.44\times10^{-2}cm^{-1}$ 높았으며 흡수율은 0.21% 증가 하였다. 이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 Collisional broadening 현상과 Doppler broadening 현상에

의해 발생함을 알 수 있었다.

(5) 표준 CO 가스의 압력을 변화 시킬 경우 온도 296K, 흡수길이 1m의 조건에서 CO R(6)의 흡수선폭은 160Torr에서 $3\times10^{-2}cm^{-1}$, 760Torr에서 $1.38\times10^{-1}cm^{-1}$로 선형적인 증가함을 알 수 있었으며 흡수율은 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

(6) 표준 CO 가스를 표준가스로 사용하여 직접 흡수 분광법으로 온도 296K, 압력 460Torr, 흡수길이 1m 조건으로 농도 측정을 한 결과 낮은 ppm 단위의 가스 측정보다 높은 %단위의 가스 측정에 적용하는 것이 효율적임을 알 수 있었다. 이러한 원인은 최적 흡수선의 불안정으로 사료되며 이때 측정 농도의 오차는 약 3.2% 임을 알 수 있었다.

(7) 표준 CO 가스를 표준가스로 사용하여 직접 흡수 분광법과 파장 변조 분광법을 비교한 결과 약 3배의 오차율이 개선됨을 알 수 있었다.

(8) 표준 CO_2 가스를 표준가스로 사용하여 직접 흡수 분광법으로 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수길이 1m 조건으로 농도를 측정한 결과 농도간의 오차는 0.5 ~ 1% 이내의 값을 보였다.

(9) 표준 C_2H_2 가스를 표준가스로 사용한 경우 직접 흡수 분광법으로 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수길이 1m로 농도 측정을 한 결과 H_2O의 분포가 전영역대에 분포되어 측정 농도간의 오차는 약 2.5 % 임을 알 수 있었다.

(10) 표준 CH_4 가스를 표준가스로 사용한 경우 직접 흡수 분광법으로 온도 296K, 대기압(1atm), 흡수길이 1m로 농도 측정을 한 결과 측정 농도간의 오차는 약 0.2 % 임을 알 수 있었다.

(11) 표준 혼합가스인 CO 가스와 CO_2 가스의 농도를 동일하게 하여 중심파장을 측정한 결과 중심파장에 의한 센서의 잡음이 없음을 알 수 있었다.

(12) 연료 연소조건에서의 CO_2 가스의 농도를 직접 흡수 분광법에 의해 측정한 결과 기존의 소형 휴대용 분석기 보다 약 0.78 % 개선시킬 수 있음을 알 수 있었고, 파장 변조 분광법에 의해 측정한 결과 기존의 소형 휴대용 가스 분석기보다 약 0.14% 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서 표준 CO 가스의 경우 본 실험을 한 연료 연소 조건에서는 매우 낮은 농도를 보이므로 휴대용 소형 가스 분석기와 정확한 비교는 실험 환경이 개선된 경우에 가능함을 알 수 있어 지속적인 연구가 요망된다.

참 고 문 헌

[1] 김윤신, 김동술, 이주형, "실내외 공기질의 유해 평가관리 및 기준치 개발에 관한 연구", 한국과학재단, 1991.

[2] 황정호, "차세대 GIGA급 클린룸 내의 분자급 오염 발생 현황", 공기청정기술, 1999.

[3] 김기남, "가스센서의 원리와 응용", 자동제어계측사, 2001.

[4] 강태원, 이후인, "센서 활용 기술 연구", 한국자원연구소, 1992.

[5] 홍형기, "가스센서 어레이와 패턴인식기법을 적용한 전자코 시스템의 제작 및 특성", 고려대학교 전기공학과 박사학위논문, 1998.

[6] 이종협, 강태욱, 문정우, 오석일, 홍수린 외, "분자인식 기술기반 첨단 환경센서 개발", 서울대학교, 2006.

[7] 이덕동, "가스센서와 센서어레이", 물리학과 첨단기술, Vol. 8, 1999.

[8] R. K. Hanson, "Recent Advances in Laser-based Combustion Diagnostics", AIAA, Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 35th, pp. 97-115, 1997.

[9] J. M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor, M. A. Anderson, "Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and aceton over nanocrystalline TiO_2: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species", Journal of Catalysis, Vol. 219, pp219-230, 2003.

[10] W. Demtroder, "Laser Spectroscopy", 3rd Edition Springer-Verlag, New York, 2002

[11] P. Werle, K. Maurrer, et al., "Near-and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis", Optics and Lasers in Engineering, Vol. 37, pp. 101-114, 2002.

[12] R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson, "Diode laser sensor for measurements of CO, CO2 and CH4 in combustion flows" Applied Optics, Vol. 36, pp. 8745-8752, 1997.

[13] R. Engelbrecht, J. Euring, F. Kuntz, L. P. Schmidt, "A Fiber-Optic Diode

Laser Spectrometer for Sensitive Simultaneous Measurement of CO2 and CO Gas Concentrations" 10. Int. Fair and Conference, SENSOR 2001, pp. 117-122, 2001.

[14] M. C. Amann, J. Buus, "Tunable Laser Diodes, Norwood, Artech House, 1998

[15] 유지나, "Ceramic Gas Sensor : stannic Oxide Gas Sensor", 포항공과대학

[16] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel, "Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region". Applied Physics B: Lasers and Optics, Vol. 80, pp. 133-138, 2005.

[17] 김기영, 김태일, "Gas Sensor" 포항공과대학

[18] S. R. Morrison, "Selectivity in Semiconductor Gas Sensors", Sensors and Actuators, Vol. 12, pp. 425-440, 1987.

[19] 정원섭, 이상호, 조종민, "고체전해질 가스 sensor의 원리 및 공업에서의 응용", 대한금속학회, Vol. 3, No. 4, pp. 335-339, 1990.

[20] 박찬원, 원창섭, 유영한, 안형근, 한득영, "접촉연소식 가스 센서의 검지 특성", 한국전기전자재료학회, Vol. 13, No. 10, pp. 865-870, 2000.

[21] J. D. Ingle, S. R. Crouch, "Spectrochemical Analysis", Prentice Hall, New Jersey, p.78, 1988.

[22] E. R. Furlong, D. S. Baer, R. K. Hanson, "Combustion Control Using a Multiplexed Diode-laser Sensor System", Twenty-sixth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, pp. 2851-2858, 1997.

[23] B. F. Ventrudo, D. T. Cassidy, "Operating Characteristics of a Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer Using Short-external-cavity and DFB Laser Diodes", Applied Optics, Vol. 29, pp. 5007-5013, 1990.

[24] J. Reid, D. Labrie, "Second-harmonic detection with tunable diode laser : comparison of experiment and theory", Applied Physics, Vol. 26, pp. 203-210, 1981.

[25] R. L. McKenzie, "Progress in Laser Spectroscopic Techniques for Aerodynamic Measurements : An overview", AIAA J., Vol 31, pp. 465-77 1993.

[26] L. C. Philippe, R. K. Hanson, "Laser Diode Wavelength Modulation Spectroscopy for Simultaneous Measurement of Temperature, Pressure, and Velocity in Shock-heated Oxygen Flows", Applied Optics, Vol. 32, pp. 6090-6103, 1993.

[27] D. C. Hovde, C. A. Parsons, "Wavelength Modulation Spectroscopy of Water Vapor with a Vertical Cavity Surface Emitting Laser", Applied Optics, Vol. 36, pp. 1135-1138, 1997.

[28] J. C. Knight, T. A. Birks, P. St. J. Russell, D. M. Atkin, Opt. Lett. 21, p. 1547, 1996.

[29] F. Orlando, et al., "Optical sensing with photonic crystal fibers", Laser & Photon. Vol. 2, No. 6, pp. 449-459 2008.

[30] J. Broeng, D. Mogilevstev, S. E. Barkou, and A. Bjarkev, "Photonic crystal fibers: a new class of optical waveguides, Opt. Fiber Technol, Vol. 5, pp. 305-330, 1999.

[31] NKT Photonics Corp., home-page (http://www.blazephotonics.com)

[32] 안진수, 박광노, 김길환, 이상배, 이경식, "광자결정 광섬유와 단일모드 광섬유 저손실 융착접속", 전자공학회 논문지. 46권, 7호, pp. 529-535, 2009

[33] R. Thapa, et al., "Arc fusion splicing of hollow-core photonic bandgap fibers for gas-filled fiber cells", Optics express, Vol. 14, No. 21, pp. 9576-9583, 2006.

[34] N. Shimizu, N. Imoto and M. Ikeda., "Fusion-Splicing between optical circuits and optical fiber." Electron. Lett., Vol. 19, pp. 96-97, 1983.

[35] L. D. Hutcheson, "Integrated optical circuits and components", New York, pp. 1-10, 1987.

[36] Hamamatsu photonics corp., home-page, (http://www.hamamatsu.com)

[37] L. S. Rothman, et al., "The HITRAN Molecular Database : Editions of 1991

and 1992", Quant. Spectosc. and Radiat. Transfer, Vol. 48, pp. 469-507, 1992,

[38] A. Eckbreth, "Recent Advances in Laser Diagnostics for Temperature and Species Concentration in Combustion", eighteenth Symposium(Int.) on Combustion/The Combustion Institute, pp. 1471-90, 1981.

[39] R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson, "Diode Laser Sensor for Measurements of CO, CO2, and CH4 in Combustion Flows", Applied Optics, Vol. 36, pp. 8745-8787, 1997

[40] D. M. Sonnenfroh, M. G. Allen, "Diode Laser Sensors for Combustor and Aeroengine Emissions Testing: Applications to CO, CO2, OH, and NO", AIAA Nineteenth Advanced Measurement and Ground Technology Conference, pp. 2196-2226, 1996.

[41] M. P. Arroyo, R. K. Hanson, "Absorption Measurements of Water-vapor Concentration, Temperature, and Line-shape Parameters Using a Tunable InGaAsP Diode Laser", Applied Optics, Vol. 32, pp. 6104-6116, 1993.

[42] C. H. Townes, A. L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", Dover Publications, pp. 338-339, 1975.

[43] X. Zhou, "Diode-Laser Absorption Sensors for Combustion Control", Stanford PhD. Thesis, TSD report 161, 2005

저작물 이용 허락서

학 과	전자공학과	학 번	20067538	과 정	박사
성 명	한글: 김 영 곤 한문 : 金 泳 坤 영문 : Kim Young Gon				
주 소	광주광역시 북구 양산동 LG자이 2차 202-1702				
연락처	E-MAIL : kim713@hanmail.net				
논문제목	한글 : 광자결정 광섬유를 이용한 혼합가스 검출에 관한 연구 영어 : A Study on the Mixed Gas Detection Using Photonic Bandgap Fiber				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2010년 8월

저작자 : 김 영 곤 (인)

조선대학교 총장 귀하