creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

테라헤르츠 다중반사 챔버를 이용한 독성가스 검출

THz sensing of toxic gas using multi-path chamber

지도 교수 전태인

2019년 8월

한국해양대학교 대학원

전기전자공학과

이 화 빈

본 논문을 이화빈의 공학석사 학위논문으로 인준함

위원장 서 동 환 (인)
위 원 전 태 인 (인)
위 원 주 양 익 (인)

2019년 6월 26일

한국해양대학교 일반대학원

목 차

List of Figures ····· iii
Abstract ····· v

1. 서 론 ····· 1

2. 실험 구성
2.1 테라헤르츠 발생 및 검출 ····· 4
2.2 테라헤르츠 가스검출 시스템 ····· 6
2.3 전송길이에 따른 테라헤르츠 신호 비교 ····· 9
2.4 구면거울(Spherical mirror) 효과 ····· 11

3. 챔버를 이용한 독성가스 검출
3.1 아산화질소 검출 ····· 13
3.2 일산화탄소 검출 ····· 17

4. 라텍스를 이용한 독성가스 검출
4.1 라텍스를 이용한 가스검출 실험 구성 ····· 21

4.2 라텍스를 이용한 아산화질소 검출 ····· 23
4.3 라텍스를 이용한 일산화탄소 검출 ····· 26

5. 결 론 ····· 30

Reference ····· 32

List of Figures

Figure 1.1 Electromagnetic wave spectrum ····· 2
Figure 2.1 Schematic illustration of Thz-TDS system ····· 4
Figure 2.2 Schematic illustration of Thz-multipath system ····· 6
Figure 2.3 Thz multi-path chamber ····· 7
Figure 2.4 Schematic illustration of reflected THz beam at two post · 8
Figure 2.5 Schematic illustration of THz multi-path system ····· 9
Figure 2.6 Comparsion of THz signals according to transmission length ····· 10
Figure 2.7 THz signal comparison using spherical mirror ····· 11
Figure 3.1 Comparsion of Reference pulse and 8.5% nitrous oxide ····· 13
Figure 3.2 Spectrum comparsion according to the amount of nitours oxide ····· 14
Figure 3.3 Absorbance by nitrous oxide at 426GHz ····· 15
Figure 3.4 Absorbance by frequency according to nitrous oxide concentration ····· 16
Figure 3.5 Comparison of Reference pulse and 8.5% carbon mono oxide ····· 17
Figure 3.6 Spectrum comparison according to the amount of carbon mono oxide ····· 18
Figure 3.7 Absorbance by carbon mono oxide at 461GHz ····· 19
Figure 3.8 Absorbance by frequency according to carbon mono oxide concentration ····· 20

Figure 4.1 THz multi-path latex setup image ····· 21
Figure 4.2 Comparison of Reference pulse and 66% nitrous oxide in latex ····· 23
Figure 4.3 Spectrum comparison according to the amount of nitrous oxide in latex experiment ····· 24
Figure 4.4 In latex experimnet, absorbance by nitrous oxide at 426GHz ····· 25
Figure 4.5 Comparison of Reference pulse and 66% carbon mono oxide in latex experiment ····· 26
Figure 4.6 Spectrum comparison according to the amount of carbon mono oxide in latex experiment ····· 27
Figure 4.7 In latex experimnet, absorbance by carbon mono oxide at 345GHz ····· 28

THz sensing of toxic gas using multi-path chamber

Lee, Hwa Bin

Department of Electrical and Electronics Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

In this paper, THz pulses generated by THz time domain spectroscopy(TDS) The irradiated THz pulses were reacted with a trace amount of carbon monoxide and nitrous oxide in the multiple reflection chamber to detect gas through absorption resonance.

Gas molecules are absorbed at specific frequencies depending on the type of gas due to rotation and vibration. The reaction between the electromagnetic wave and the gas appears to the reaction length, the amount of gas reacted, and the pressure. In this paper, the reaction length of THz wave and gas was increased, and the reaction length was made 18 m through the reflection of 116 times in the chamber. As the reaction length became longer, the result of detecting 1% of carbon monoxide and nitrous oxide in the chamber .

Since THz pulse is used in this method, various types of gas can be detected besides carbon monoxide and nitrous oxide. It has the advantage of detecting a small amount of gas because it increases the path length of the reacting THz electromagnetic wave, not the way of increasing the amount of gas.

KEY WORDS: Spectroscopy; Gas Sensing; Terahertz application.

These advantages are expected to be useful for the detection of toxic gases in various industrial sites such as hydrogen sulfide, cesium, and small and medium-sized incinerators occurring in a radioactive accident, which are toxic gases to the human body.

제 1 장 서 론

테라헤르츠(terahertz, 이하 THz, 테라) 영역은 Fig.1과 같이 전자기파 스펙트럼 영역에서 마이크로웨이브 영역과 적외선 영역 사이, 일반적으로 0.1THz~10THz(λ : $3mm$~$30um$, E : $0.413meV$~$41.356meV$)에 해당하는 파를 말한다.

무극성 물질의 투과 특성 및 고유 분자지문 분석을 통한 인간중심의 미래 기술 창출이 가능한 인류가 아직 개척하지 못한 마지막 꿈의 전파 대역이다. 20세기부터 시작된 전자기파 대역 개척사에서 전파의 산업적 활용을 위하여 고출력, 고감도, 광대역, 소형 및 저가격 소자 및 시스템 구현을 위한 매우 치열한 기술경쟁을 지켜봐 왔다. 테라헤르츠 파원의 고출력화와 함께 고감도의 2차원 검출기 개발은 보안 등의 구체적인 응용 이외에도 지금까지 경험하지 못한 테라헤르츠 영상 기반의 신개념 비파괴 측정 시스템 개발을 예고하고 있다. 테라헤르츠 기술의 핵심 응용 영역인 테라헤르츠 영상, 테라헤르츠 분광 이외에도 수십 Gbps급 입상의 무선 통신기술 개발을 위해 테라헤르츠 통신 접목을 위한 매우 제한적인 시도들이 여러 기관들을 통해 행하여 지고 있다.

이러한 테라헤르츠 기술의 발전은 결국 발생 소자와 측정 소자의 개발에 달려있다. 가장 널리 알려진 테라헤르츠 기술은 펨토초 레이저를 사용한 시영역 분광법에 기반한 것으로, 넓은 주파수 대역 특성과 높은 신호대 잡음비로 인해 학계를 중심으로 테라헤르츠 기술의 가능성을 보이는 데 기여하였다. 그러나 그 크기와 가격 및 사용의 편의성 면에서 많은 제한이 존재하며, 이로인해 테라헤르츠 대역의 주파수 자원을 다양한 응용에 적극적으로 활용하기 위해서는 보다 대량 생산에 적합하고 사용이 편리한 저가격의 테라헤르츠 소자 기술이 절실하다.

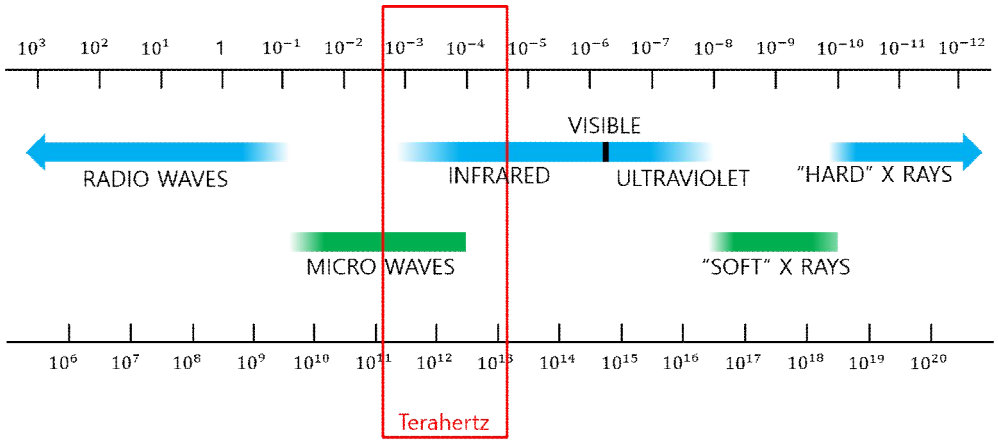

Figure 1.1 Electromagnetic wave spectrum

THz 전자기파는 적외선이 가지는 직진성과 마이크로웨이브가 가지는 다양한 비전도성 물질, 옷, 종이, 나무, 플라스틱, 벽돌 등을 투과하는 독특한 특성을 가진다. 반면, 물질의 원자나 분자를 이온화 시키는 X선 과는 달리 그 에너지가 낮아서 투과하는 물질을 파괴 시키지 않는 비이온화(non-ionizing), 비파괴 특성을 가진다. 그리고, 물에 잘 흡수되는 성질을 가짐에 따라 지구의 대기는 강력한 흡수체로 통신 분야의 사용에 있어 그 한계를 갖도록 하지만, 근거리 통신 및 이를 이용한 바이오 센서, 이미징 등의 다양한 분야에서 그 응용, 또한 가능하다.

본 논문은 최근 5년간 줄어들지 않는 가스 누출사고에 관한 대책이 필요하다고 생각하였고, 마이크로웨이브 영역과 적외선 영역 사이에 있는 테라헤르츠는 분자의 회전운동과 진동운동 모두 반응하기 때문에 테라헤르츠 영역에서 흡수가 발생하는 가스를 조사하여 아산화질소와 일산화탄소를 검출가스로 선정하게 되었다. 일산화탄소는 불완전 연소 시 발생하는 기체로서 인체에 흡수되면 뇌에 무산소증을 일으켜, 두통을 동반하게 되고, 많은 양을 흡입할 경우 생명에 지장을 주기도 한다. 또한, 아산화질소는 치과용 마취가스로 많이 사용되며, 장기간 다량의 가스를 흡입할 경우 환각작용을 일으키기도 한다. 일산화탄소와 아산화질소는 0.1~1THz 사이에서 강한 흡수가 발생한다.

한편, THz를 이용한 가스 sensing은 오래전부터 현재까지 연구가 활발히 진행되어져 왔다.[7-16] THz를 이용한 가스 측정에는 다양한 방식이 존재하고 있으나, 본

논문에서는 TDS방식을 사용하여 일산화탄소와 아산화질소의 1THz 범위 내에서 발생하는 공명현상을 확인하였다. 가스 sensing은 아크릴을 이용하여 챔버를 만들어 측정하였다. 챔버 내부에는 8개의 사각미러와 16개의 원형미러를 이용하여 챔버내부에서 THz 전자기파를 다중반사시켜 가스와 THz 전자기파의 반응경로를 늘렸다. 챔버 내부에서 가스와 THz 전자기파가 반응하는 경로는 18m가 된다.

가스분자의 회전 및 진동으로 인해 가스 종류에 따라 특정한 주파수에서 흡수가 발생한다. 대부분의 연구에서 THz 전자기파를 이용하여 민감하게 가스를 검출하기 위해 가스의 압력을 높이거나 THz 전자기파와 가스가 반응하는 경로를 길게 한다. 대부분의 gas spectroscopy방식은 THz 전자기파 경로에 알루미늄 챔버를 놓고 챔버에 가스를 주입하여 특성을 관찰하였다. 따라서 가스의 압력이 높아짐에 따라 resonance가 깊어지지만 THz 전자기파와 가스가 반응하는 경로는 제한적이었다. 따라서 미량의 가스에도 THz 전자기파가 민감하게 반응할 수 있어야하는 산업현장에서 application으로 사용하기에는 무리가 있었다. 가스와 반응하는 경로를 늘이기 위한 다중반사시스템을 이용한 gas spectroscopy 방식은 이전부터 많이 연구되어 왔다. 하지만 THz 전자기파 펄스를 이용한 경우 반응경로가 비교적 길지 않기 때문에 소량의 가스를 검출하기에는 제한적이었고, continuous wave를 사용하여 가스와 THz 전자기파가 반응하는 경로를 늘리는 방식은 검출할 수 있는 가스의 종류가 한정적이라는 한계가 있다.

따라서 본 논문에서는 TDS방식을 사용하여 다중반사 챔버 내부에 일산화탄소와 아산화질소를 주입하여 가스를 검출하였으며, 거울을 이용한 전송경로는 18m로, 장거리이기 때문에 적은 양의 가스도 민감하게 검출하는데 성공하였다. 펄스 형태의 THz 전자기파를 사용하였기 때문에 여러종류의 가스를 센싱할 수 있고, 가스의 양을 늘리는 방식이 아니라 THz 전자기파의 경로 길이를 늘렸기 때문에 적은 양도 센싱할 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점은 여러가지 분야에 유용한 application으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 최근 후쿠시마 원전 방사능 사고와 같이 방사능 사고 발생 시 생기는 중수소, 인체에 치명적인 독성가스인 황화수소나 세슘 등의 가스를 검출해 낼 수 있다.

제 2 장 실험 구성

2..1 테라헤르츠 발생 및 검출

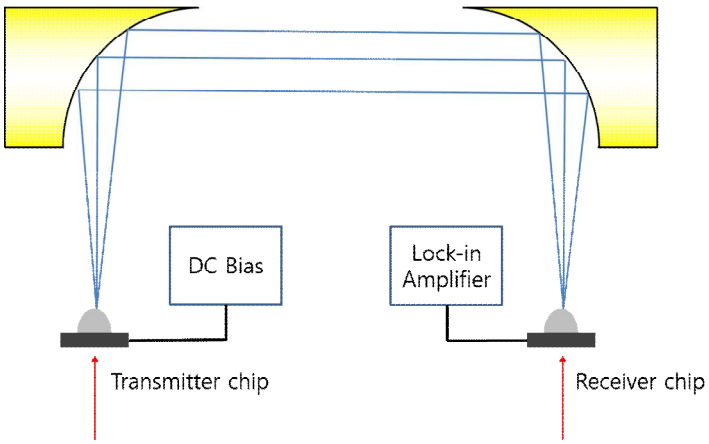

Figure 2.1 Schematic illustration of THz-TDS system

광대역 테라헤르츠파 발생의 핵심 소자는 초단펄스레이저, 비팅 광원, 광을 테라헤르츠파로 변환시키는 OE(Optical to Electrical) 변환기 등이 있다. 펨토초 광원이 OE 변환 물질에 주입되었을 때 물질의 광전도(Photoconductive)의 급격한 변화로 펨토초 수준의 매우 짧은 시간 동안 폐회로가 구성되고 이때 AC 전류값이 테라헤르츠파 출력을 결정한다. 펨토초급 수준의 매우 짧은 시간에 방출된 테라헤르츠파를 검출하기 위해서는 THz-TDS 시스템이 펄스형으로 발생된 테라헤르츠파를 호모다인법으로 검출하여 비교적 쉽게 높은 SNR 특성을 제공함으로써 현재 광대역 테라헤르츠 파원으로 가장 많이 사용되고 있다.

Fig 2.1은 본 실험에서 사용된 실험 대표적인 THz-TDS 구성도이며 일반적으로 광전도성 안테나(photoconductive antenna)를 사용하는 테라헤르츠 분광법(THz-Spectroscopy) 시스템이다.

Ti:sapphire laser에 의해 발생된 중심파장이 780nm, 반복률 83MHz, 펄스폭이

~100fsec를 가지는 레이저 빔 펄스를 THz 전자기파의 발생 및 검출에 사용한다. 레이저 빔이 송신기(Transmitter chip, Tx)로 입사하면, 송신용 칩에서는 레이저 펄스에 의해 여기된 광 운반자(Photo carrier)가 여기되고, 생성된 광 운반자들은 반도체 기판위에 불균일하게 퍼지게 된다. 이때, 바이어스(bias) 전압을 반도체 기판에 걸어주게 되면 전압에 의해 형성된 수 MV/m의 전계로 인해 광 운반자가 순간적으로 가속하여 전류가 발생하게되고 Maxwell 방정식 $E(t) \propto \partial J(t)/\partial t$에 따라 THz 전자기파가 발생된다.

생성된 THz 전자기파는 파라볼릭 미러(Parabolic mirror)에 의하여 수신기(Receiver chip, Rx)로 전송된다. Tx와 마찬가지로 Rx에서도 레이저 빔에 의하여 광 운반자가 생성되는데, THz 전자기파 필드(field)에 의하여 Rx에는 전류가 흐르게 된다. 생성된 전류는 Lock-in amplifier에 의하여 측정된다.

2..2 테라헤르츠 가스검출 시스템

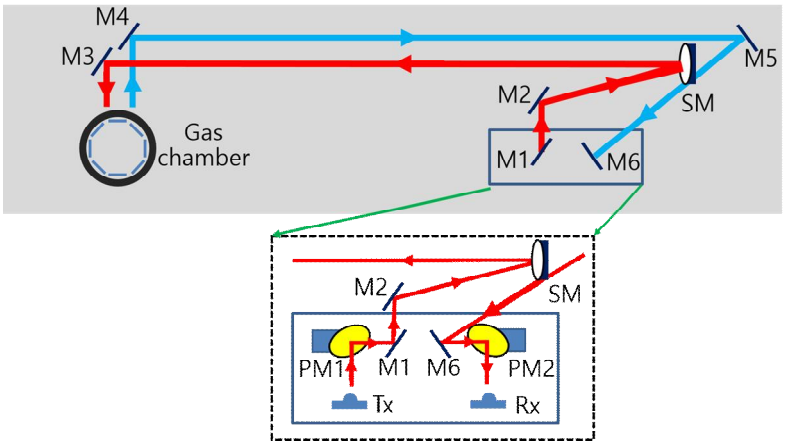

Figure 2.2 Schematic illustration of THz-multipath system

Fig2.2은 THz 다중반사(multipath) 시스템을 나타낸 것으로 Tx에서 발생한 THz 전자기파는 파라볼릭미러(PM1)에 반사되어 다시 메탈거울(Metal mirror, 이하 M) M1과 M2를 통해 반사되어 구면거울(Spherical mirror)에 입사된다. 구면거울에 입사된 THz 전자기파는 collimation되어 M3를 거쳐 Gas chamber로 들어가게 된다. Gas chamber에서 다중반사된 THz 전자기파는 M4, M5, M6를 거쳐 PM2로 입사되고, Rx에서 THz 전자기파를 검출해 낸다.

Gas chamber는 **Fig2.3 (a), (b)**와 같이 디자인 되었다. 챔버는 상, 하부의 브레드보드는 알루미늄으로 만들어 졌으며 표면은 아노다이징 처리하였다. 알루미늄 브레드보드는 8개의 축으로 이루어져 있으며 각 축에는 2개의 원형거울과 1개의 직사각형 거울로 이루어져 있다. 원형거울의 지름은 6cm이고, 직사각형 거울은 가로 8cm, 세로 40cm이다. 모든 거울은 두께가 3mm이고 유리 뒤쪽에 알루미늄으로 코팅이 되어있는 일반적인 거울과는 달리, 알루미늄 코팅이 앞쪽에 되어있고 뒷부분이 거울로 이루어져 있다. 이는 THz 전자기파가 거울에서 반사될 때 유리에 의해 시간지연이나

다중반사가 생기지 않게 하기 위해서이다.

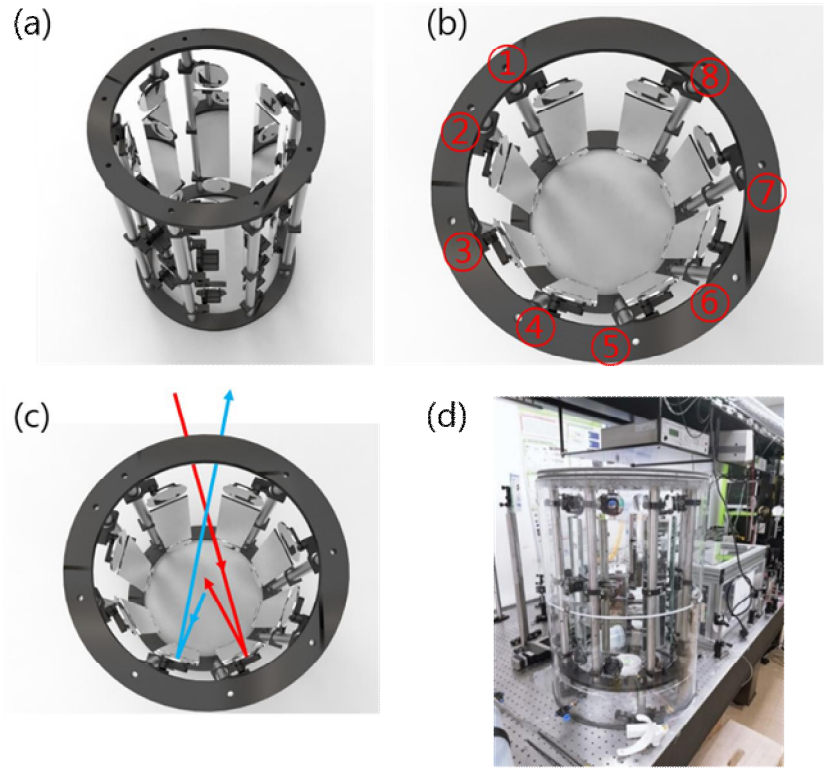

Figure 2.3 THz multipath chamber (a) Front view of the THz gas chamber (b) Top view of the THz gas chamber (c) Direction of reflected THz beam (d) Photograph of the THz gas chamber

Fig2.3 (c)의 빨란색은 chamber로 입사하는 THz 전자기파의 방향이고 파란색은 chamber내부로 입사하여 다중반사 된 THz 전자기파가 나가는 방향이다. **Fig2.3 (d)**는 THz gas chamber를 사진으로 촬영한 것으로, 가스를 가둬놓기 위해 원통아크릴을 제작하였다.

Fig2.3 (b)에서 보여주는 것처럼 chamber의 1번과 5번 축은 서로 마주보고 있다. 2번과 6번, 3번과 7번, 4번과 8번 축 또한 마찬가지로 서로 마주보고 있다. **Fig2.4**는 마주보고 있는 두 기둥에서의 THz 전자기파 다중반사를 보여준다.

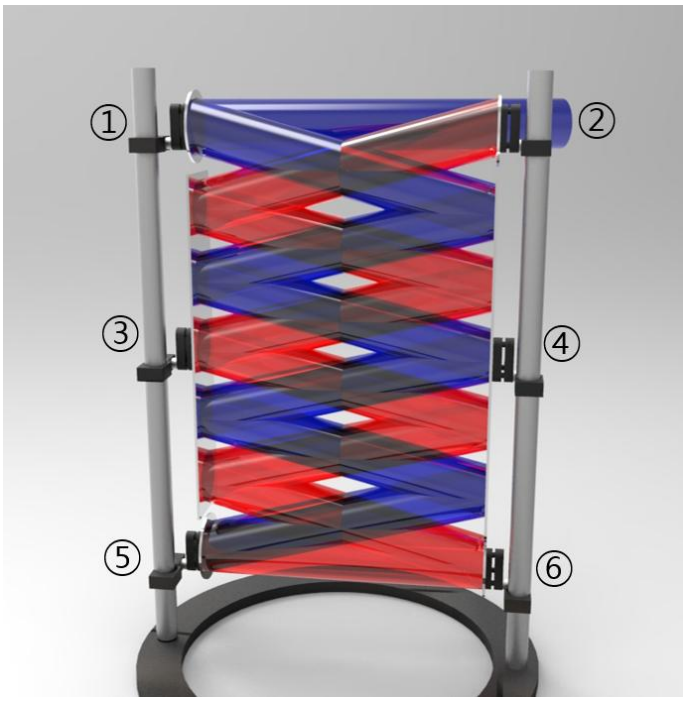

Figure 2.4 Schematic illustration of reflected THz beam at two post

Fig2.4에서 chamber 내부로 입사한 테라파는 1번 원형거울에서 반사되어 4번 직사각형 거울에 도달한다. 4번 직사각형 거울은 마주보고 있는 3번 직사각형 거울에 의하여 다시 반사가 되고, 3, 4번의 직사각형 거울에 의해 테라파는 5번 원형거울에 도달한다. 5번 거울에 도달한 테라파는 6번 거울로 반사되고 다시 3번과 4번 직사각형 거울에 반사되고 2번 원형거울을 거쳐 다른 경로로 진행하게 된다. 이러한 다중 반사는 chamber 내부에서 총 52번 발생한다.

원형거울에서 원형거울로 반사가 될 때를 제외하면 반사 경로길이는 34cm가 되고 chamber 내부에서 다중반사되는 테라파의 총 길이는 18m다.

2..3 전송길이에 따른 테라헤르츠 신호 비교

Fig2.5의 테라헤르츠 다중반사 시스템에서 총 8개의 평면거울과 16개의 원형거울 중에서 사용하는 거울의 개수를 늘리면서 시간영역과 주파수영역에서 신호의 세기를 비교해 보았다. 4개의 평면거울과 8개의 원형거울을 사용할 경우 전송길이는 13.2m가 되고, 6개의 평면거울과 12개의 원형거울을 사용하면 전송길이는 19.8m, 모든 거울을 다 사용하면 전송길이는 26.4m가 된다.

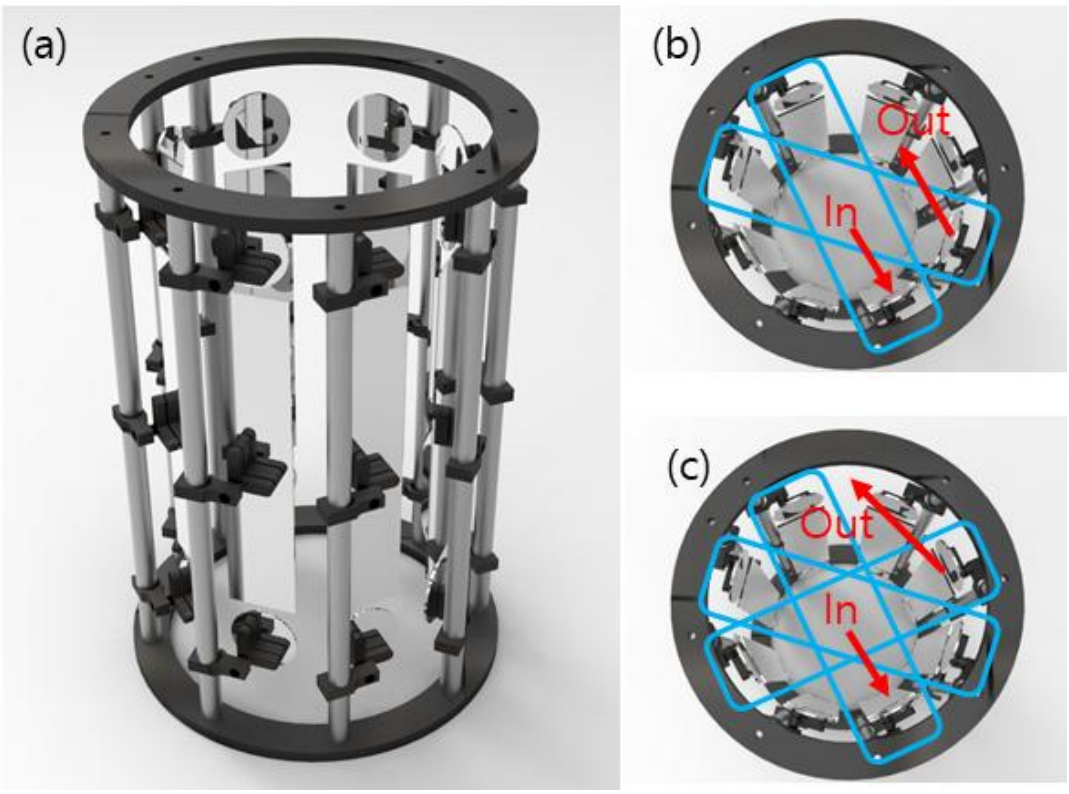

Figure 2.5 Schematic illustration of THz multi-path system (a) Overall configuration (b) Reflection path at 13.2m (c) Reflection path at 19.8m

Fig2.5 (b), (c)는 전송길이가 13.2m와 19.8m일 경우의 다중반사 시스템 내부의 반사 경로를 보여준다.

Fig2.4는 전송길이가 13.2m와 19.8m의 신호를 보여주고 있다. 전송길이가 13.2m인 경우의 테라파의 세기는 약 300nA(peak-to-peak)이고, 전송길이가 19.8m일 경우의 신호의 세기는 100nA(peak-to-peak)였다. 테라파의 전송길이가 길어짐에 따라 빔이 퍼지기 때문에 13.2m와 19.8m에서의 신호의 세기는 뚜렷하게 나타났고, 주파수영역에서 또한 그 에너지의 차이가 뚜렷하게 보인다. 본 연구에서는 테라파의 전송길이가 늘어남에 따른 에너지를 보상하기 위해서 구면거울을 사용하였는데, 구면거울에 관한 설명은 다음 장에서 하도록 하겠다.

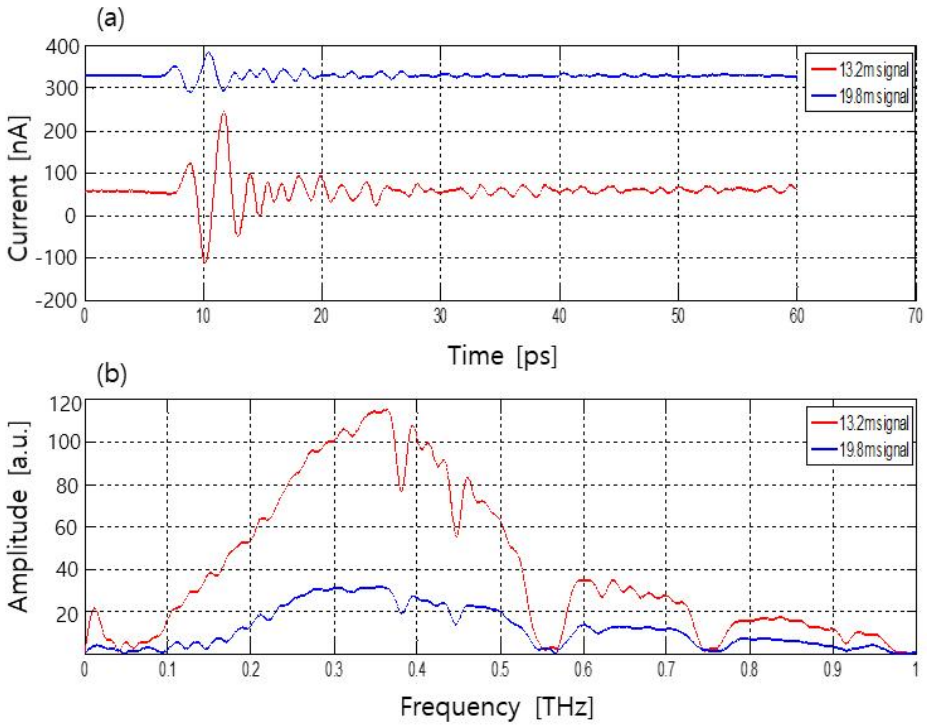

Figure 2.6 Comparsion of THz signals according to transmission length
(a) Signal comparison in time domain (b) Signal comparison in Frequency domain

2..4 구면거울(Spherical Mirror) 효과

구면거울(Spherical Mirror)이란 일반적인 평면거울과 다르게 구면의 일부를 반사면으로 갖는 거울을 말한다. 구의 바깥 면을 반사면으로 하면 볼록거울이 되고, 구의 안쪽 면을 반사면으로 갖는 경우는 오목거울이 된다. 어느 것이나 결상작용이 있고 경면의 중심을 극, 경구의 곡률중심을 구심, 극과 구심을 잇는 직선을 경축이라 한다. 볼록거울이나 오목거울 의 두 가지 모두 평면거울과 같이 물체의 바른 상을 얻기에는 적당하지 않기 때문에 볼록거울을 통해 넓은 시야를 확보하기 위함이나, 오목거울을 사용하여 빛을 모으는 등 특수한 목적으로 사용되지만, 구면수차에 의해 상이 일그러질 수 있는 단점을 지닌다. 구면거울과 렌즈를 비교할 경우 볼록거울은 오목렌즈와, 오목거울은 볼록렌즈와 광학적으로 동일한 기능을 갖는다.

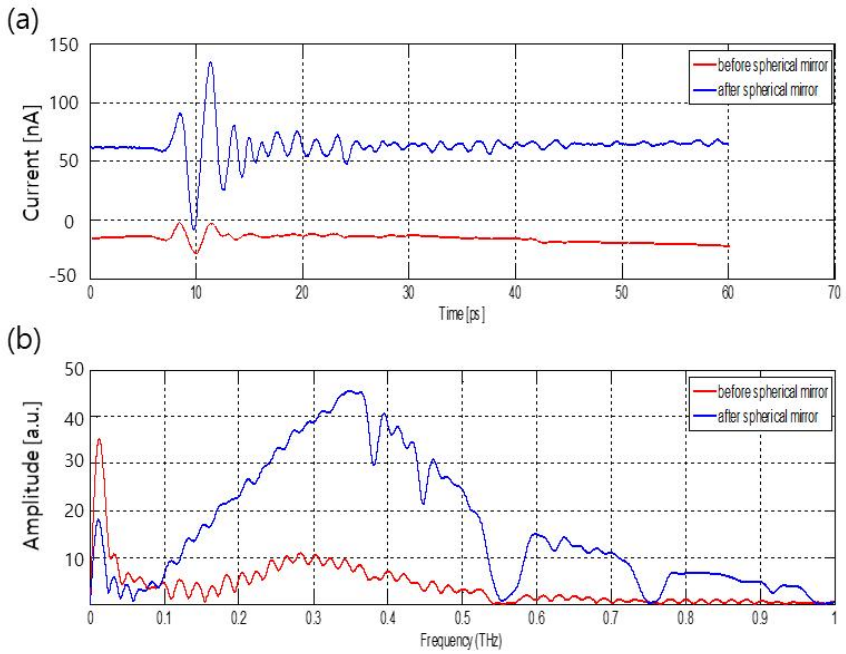

Figure 2.7 THz signal comparison using spherical mirror (a) Signal comparison in time domain (b) Signal comparison in Frequency domain

본 논문의 연구에서 테라헤르츠 전자기파의 송수신 거리는 26.4m인 장거리이기 때문에 테라파가 송신부에서부터 수신부까지 전파되는 과정에서, 빔이 퍼지는 현상을 막기 위해 구면거울을 사용하였다.

Fig2.6은 구면거울을 사용하였을 때의 효과를 보여주고 있다. 테라헤르츠 다중반사 시스템에서 평면거울을 2개 사용하고 구면거울을 1개 사용하였을 경우와 평면거울을 4개 사용하였을 때의 데이터를 보여주고 있다. 두 가지 경우 모두 전송길이는 13.2m로 동일하다. Fig2.6 (a)에서 구면거울을 사용하지 않았을 경우에 테라파의 세기는 30nA(peak-to-peak)지만, 구면거울을 사용할 경우 테라파의 세기는 130nA(peak-to-peak)로 4배 이상 신호 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. Fig2.6 (b)의 주파수 영역에서도 에너지가 증가함을 확인할 수 있었는데, 구면거울을 사용하지 않을 경우 테라파는 0.2THz에서 0.5THz까지 에너지를 확인할 수 있었고, 구면거울을 사용할 경우에는 0.1THz에서 1THz까지 확인이 가능하다. 또한, 넓은 범위의 주파수 범위 내에서 에너지가 증가하여 수분에 의한 테라파의 흡수도 관찰 가능하였다.

제 3 장 챔버를 이용한 독성가스 검출

3.1 아산화질소 검출

Chamber에 정확한 양의 아산화질소를 채워 넣기 위해 내부의 부피를 계산 하였다. 지름49cm, 높이 70cm인 원통 아크릴 내부에서 거울과 각종 마운트를 제외한 공기가 차지하는 부피는 124.2L였고, 주입한 아산화질소의 양은 일반 공기 대비 아산화질소의 양으로 계산하였다. THz 전자기파의 전송거리는 26.4m가 되고, chamber내부에서 THz 전자기파와 가스가 반응하는 길이는 18m다.

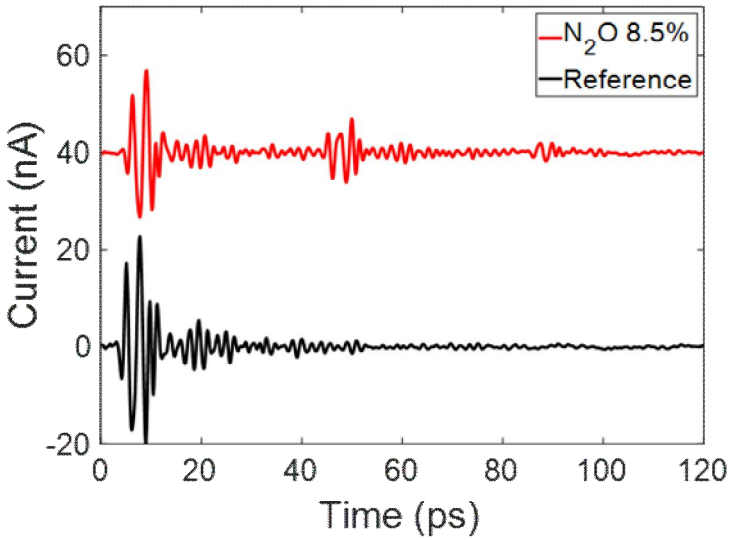

Figure 3.1 Comparison of Reference pulse and 8.5% nitrous oxide

Fig3.1은 chamber 내부에 가스를 넣기 전 측정한 THz 펄스와 아산화질소 8.5%가 채워졌을 때의 THz 펄스를 비교한 그림이다. 그림에서 아산화질소에 의하여 1.2ps 정도의 시간지연이 발생하고, 50ps와 90ps 부근에서 아산화질소에 의한 반사펄스가 측정되었다. 반사 펄스는 40ps를 주기로 발생하였고, 130ps 부근에서도 반사에 의한 펄스가 나타났지만 크기가 너무 작아 표현하는데 무리가 있었다.

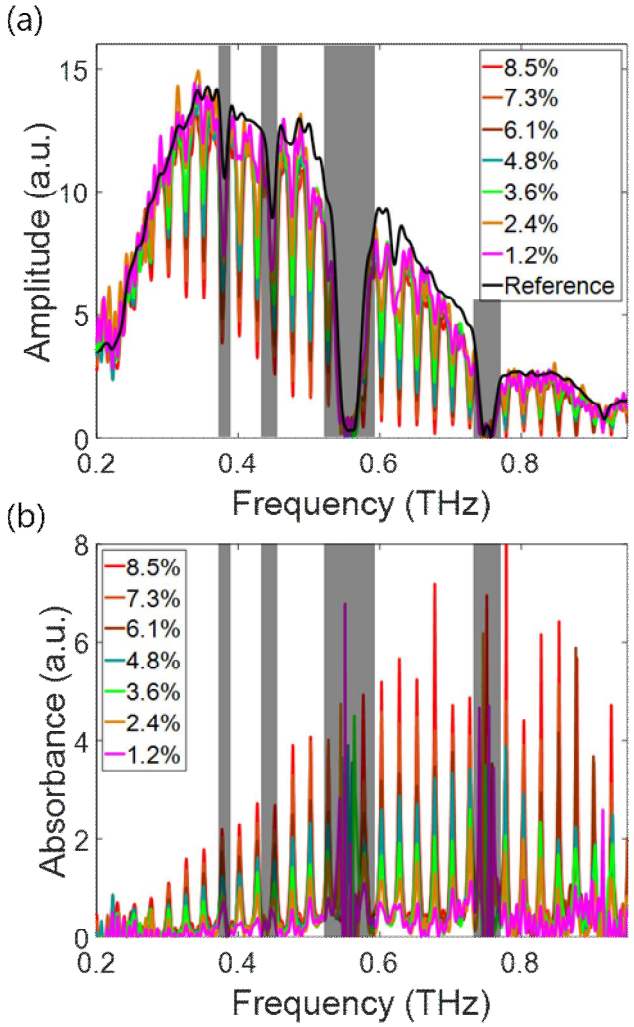

Figure 3.2 Spectrum comparison according to the amount of nitrous oxide (a) Amplitude of the THz spectrum (b) Absorbance of the THz spectrum

Fig3.1의 시간영역의 펄스 데이터를 Fast-Fourier Transform(FFT)한 결과는 **Fig3.2 (a)**와 같다. 주파수 영역에서 THz 전자기파의 에너지는 1THz까지 나타났지만 ~0.2THz 까지는 노이즈가 심하여 분석하는데 지장이 있었다. **Fig3.2**에서 수분에 의한 흡수는 회색 음영처리 하였다. 아산화질소는 1.2%~8.5%까지 1.2% 간격으로 주입하였고 아산화질소의 농도가 짙어질수록 resonance의 깊이는 0.2 THz~0.9 THz 사이에서 점점 깊어져 가는 것을 확인하였다. 또한, 1.2%의 낮은 농도의 아산화질소라도

Reference신호와 비교하였을 때, 뚜렷하게 검출해 내는 것을 확인할 수 있었다. **Fig3.2 (b)**의 absorbance는 $-2\ln(\frac{sample}{Refence})$ 수식을 사용하였다. **Fig3.2 (a)**와 마찬가지로 아산화질소는 245GHz를 주기로 농도가 커지면 커질수록 아산화질소에 의한 흡수를 명확하게 확인할 수 있었다.

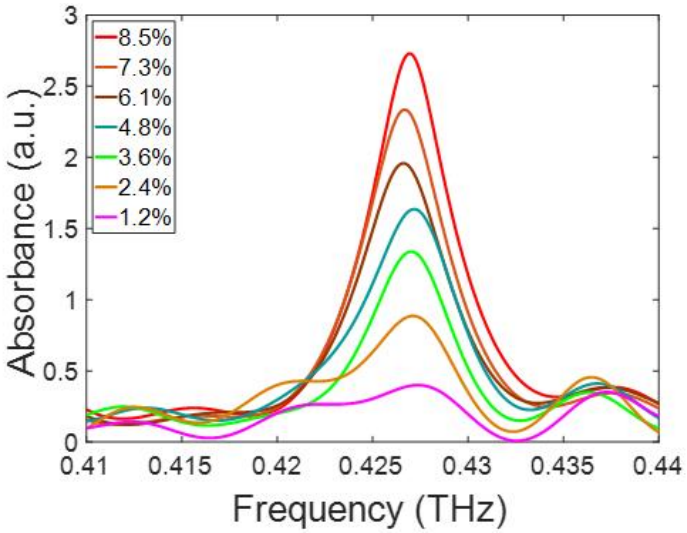

Figure 3.3 Absorbance by nitrous oxide at 426GHz

Fig3.2 (b)의 주파수영역의 410~440GHz 대역을 확대한 그림은 **Fig3.3**과 같다. 가스의 농도가 1.2%간격으로 커짐에 따라 특정주파수에서 흡수 또한 어느 정도 선형적으로 커짐을 확인할 수 있었다.

주파수에 따른 아산화질소의 흡수를 알아보기 위해 302GHz, 402GHz, 502GHz, 602GHz에서 가스 농도에 따른 흡수를 Fig3.4처럼 알아보았다.

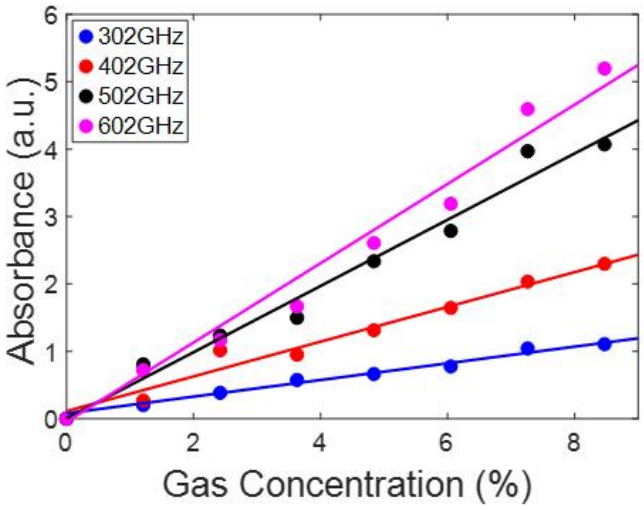

Figure 3.4 Absorbance by frequency according to nitrous oxide concentration

이전의 연구자료처럼[17] 실험 결과 또한 502GHz까지는 흡수가 커지다가 고주파수로 갈수록 흡수는 줄어드는 것을 확인하였다.

3.1 일산화탄소 검출

아산화질소와 마찬가지로 일산화탄소 또한 chamber 내부의 상대적 일산화탄소의 부피가 1.21% 간격으로 1.21%에서부터 8.47%까지 채워 넣으면서 THz 전자기파의 스펙트럼을 분석하였다.

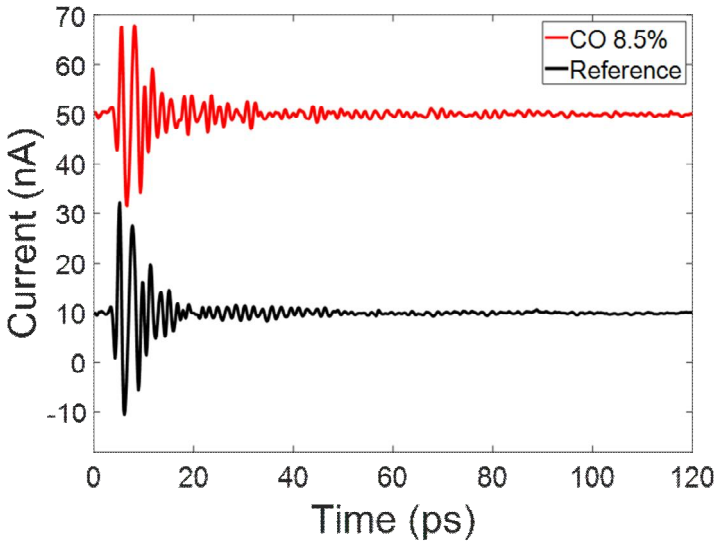

Figure 3.5 Comparison of Reference pulse and 8.5% carbon mono oxide

아산화질소의 경우 메인펄스가 측정되고 약 50ps 뒤로부터 아산화질소에 의한 반사펄스가 뚜렷하게 측정됨을 확인하였지만, 일산화탄소는 반사펄스를 뚜렷하게 확인하기 힘들었다. 반사가 적어지는 만큼 THz 전자기파의 peak-to-peak 또한 커짐을 확인하였는데 아산화질소의 경우 peak-to-peak 값이 30nA인 반면, 일산화탄소는 peak-to-peak 값이 40nA였다. 아산화질소와 일산화탄소의 시간영역의 데이터를 FFT한 결과는 확연히 다름을 알 수 있었는데, Fig3.5 (a)의 결과처럼 일산화탄소에 의한 흡수가 발생하는 주기가 115GHz로, 훨씬 길게 나타났다. 흡수 경향은 아산화질소의 경우와 마찬가지로, 일산화타소의 양이 1.21%에서부터 8.47%까지 증가함에 따라 흡수 resonance의 깊이 또한 깊어짐을 확인하였다.

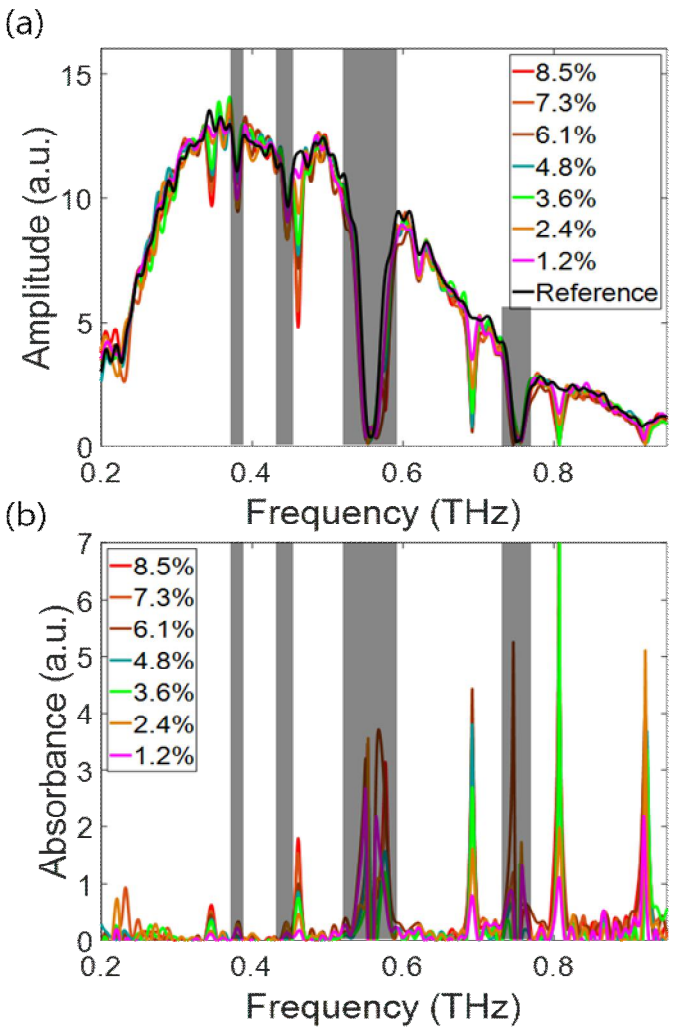

Figure 3.6 Spectrum comparison according to the amount of carbon mono oxide (a) Amplitude of the THz spectrum (b) Absorbance of the THz spectrum

Fig3.5의 시간영역의 펄스 데이터를 FFT한 결과는 **Fig3.6 (a)**와 같다. **Fig3.2 (b)**의 absorbance는 $-2\ln(\frac{sample}{Refence})$ 수식을 사용하여 나타내었다. 또한 0.3THz 이전에 나타난 absorbance 피크는 THz TDS방식으로 데이터를 취득과정에서 항상 같은 THz 펄스를 얻을 수 없기에, 그에따라 발생한 노이즈다. 아산화질소와 마찬가지로, 주파수 영역에서 THz 전자기파의 에너지는 0.2THz에서 1THz까지 나타내었고, 수분에 의한 흡수는 회색

음영처리 하였다. Fig3.6 (b)에서 보여주듯이 아산화질소와 비교하였을 때 일산화탄소의 흡수주기가 길어짐을 확인할 수 있다. 일산화탄소의 스펙트럼에서 600GHz 이후부터는 4.84%와 6.05%를 비교해 보았을 때, 4.8% 이상으로 일산화탄소를 주입한다 하더라도 가스에 의한 THz 전자기파의 흡수가 어느 정도 saturation되어 흡수가 생기더라도 큰 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 이 현상은 이전의 연구자료[18]에서 확인할 수 있듯이 600GHz 이상에서는 미량의 일산화탄소라고 할지라도 흡수가 크게 발생하기 때문이다. 따라서 Fig3.6 (b)에서 보는 것처럼 900GHz에서 일산화탄소를 2.42%만 주입하더라도 이미 흡수는 강하게 발생하여 2.42%보다 많은 양의 가스보다도 더 흡수가 강하게 발생하는 것처럼 보인다. absorbance는 로그 수식을 사용하였기 때문에 2.4% 이후의 흡수와 그 이상의 농도에 대한 흡수 차이가 조금만 나더라도 absorbance에서는 큰 차이가 발생한다.

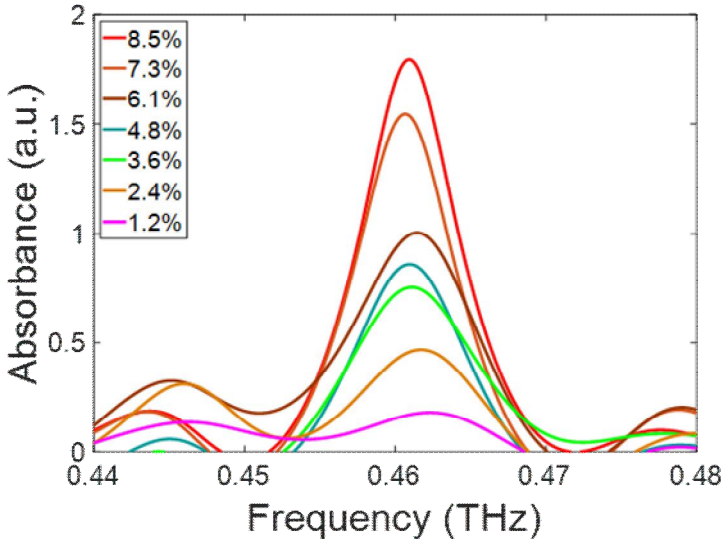

Figure 3.7 Absorbance by carbon mono oxide at 461GHz

Fig3.7은 461GHz에서 일산화탄소에 의한 THz 전자기파의 흡수를 보여준다. 426GHz에서 아산화질소에 의한 흡수와 마찬가지로 일산화탄소의 양이 증가함에 따라 흡수또한 증가함을 확인할 수 있다. 하지만 아산화질소와는 다르게 일산화탄소의 양이 선형적으로 증가한다 하더라도, 흡수는 그렇지 않음을 확인할 수 있었다.

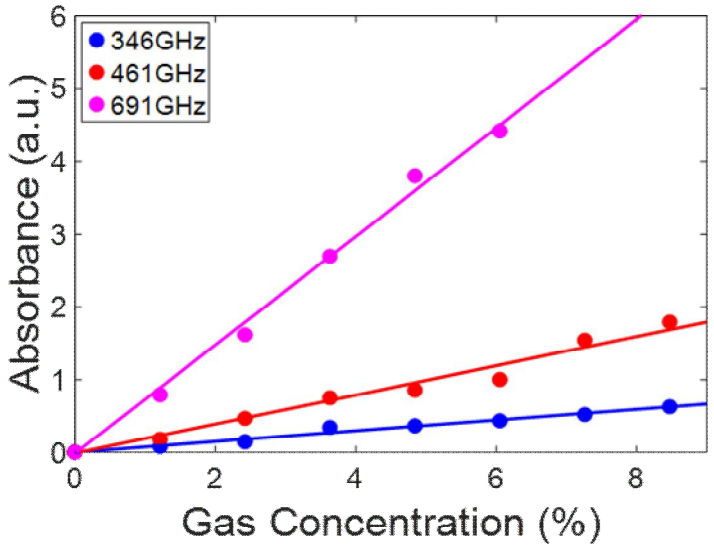

Figure 3.8 Absorbance by frequency according to carbon mono oxide concentration

일산화탄소의 양에 따른 주파수별 흡수는 346GHz, 461GHz, 691GHz만 그려 보았는데, 이는 600GHz 이후에서 발생한 흡수는 앞서 설명한 바와 같이 적은 양의 일산화탄소 일지라도 흡수가 강하게 발생하기 때문에 가스의 양에 따른 흡수를 표현하는 작업은 무의미하다고 판단하였기 때문이다.

제 4 장 라텍스를 이용한 독성가스 검출

4.1 라텍스를 이용한 가스검출 실험 구성

라텍스를 이용한 아산화질소 검출 실험은 라텍스(풍선)내부에 dry-air와 아산화질소를 혼합하여 채워 넣고, chamber내부에 라텍스를 세워 두고 THz 전자기파를 투과시켰다. 사용한 라텍스에 정확한 양의 검출가스를 채워 넣기 위해 부피1.5L 주사기를 사용하였다. 라텍스의 부피는 40.5L가 되고, 11%의 아산화질소를 채워넣기 위해 1.5L 주사기에 아산화질소를 3번 충전하여 라텍스에 주입하고 dry-air를 24번 충전하여 라텍스에 채워 넣었다. 아산화질소와 dry-air를 모두 채워넣었을 때 라텍스의 지름은 20cm가 되었고, 높이는 130cm가 되었다. Fig4.1에서 확인할 수 있는 것처럼 혼합가스를 채워 넣은 라텍스의 부피는 chamber 내부에서 거울과 거울사이의 거리보다는 작고, 높이는 chamber의 높이보다 30cm가량 높다.

Figure 4.1 Thz multipath latex setup

라텍스의 하단 부분이 브레드보드의 아랫면과 수평하게 높여져 있고, 라텍스의 상단 부분은 브레드보드보다 높게 설치되어있다. 이는 라텍스가 제작된 구조상 혼합가스를 채워 넣으면 라텍스의 상단부분과 하단부분이 반구형으로 볼록하게 부풀어 오르기 때문에 THz 전자기파가 반구형으로 볼록한 면을 지나가는 것을 막기 위함이다.

Chamber를 이용한 아산화질소와 일산화탄소 검출 실험은 chamber 내부에 검출가스가 전체적으로 고르게 퍼져있는 상황이므로 산업용 application으로 활용될 때, 독성가스가 있는 환경에서라면 즉각적으로 검출이 가능하고, 라텍스를 이용한 검출 실험은 혼합가스가 특정 물질 내부에 담겨져 있는 상황에서 높은 민감도로 측정가스를 검출하기 위함이다.

4.2 라텍스를 이용한 아산화질소 검출

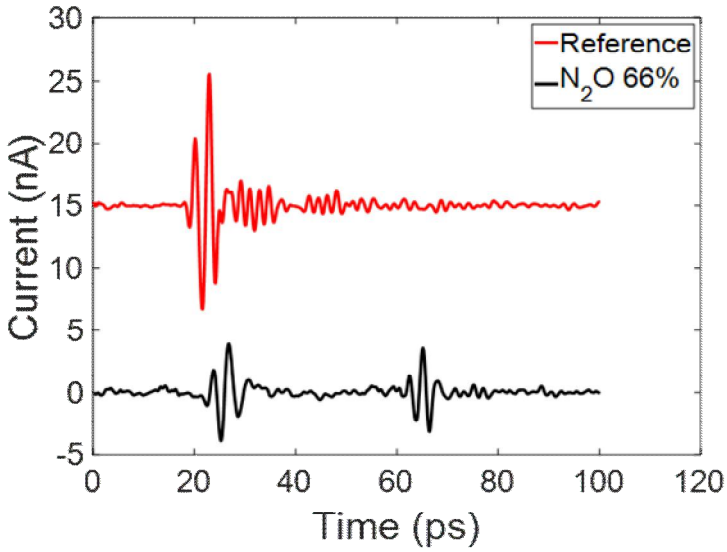

Figure 4.2 Comparison of Reference pulse and 66% nitrous oxide in latex experiment

Fig4.2는 라텍스 내부에 dry-air만 주입하여 측정한 THz 펄스와 라텍스 내부에 아산화질소 66%를 채우고 나머지는 dry-air만 채워졌을 때의 THz 펄스를 비교한 그림이다. 3장의 **Fig3.1**과 마찬가지로 **Fig4.2**에서 메인펄스에서 40ps 뒤에 아산화질소에 의한 반사펄스가 측정되었다. **Fig3.1**의 Reference와 **Fig3.2**의 Reference를 비교하면 **Fig4.2**의 Reference가 15ps 시간지연이 발생함을 알 수 있는데, 이는 THz 전자기파가 라텍스를 통과하면서 시간지연이 발생하였기 때문이다.

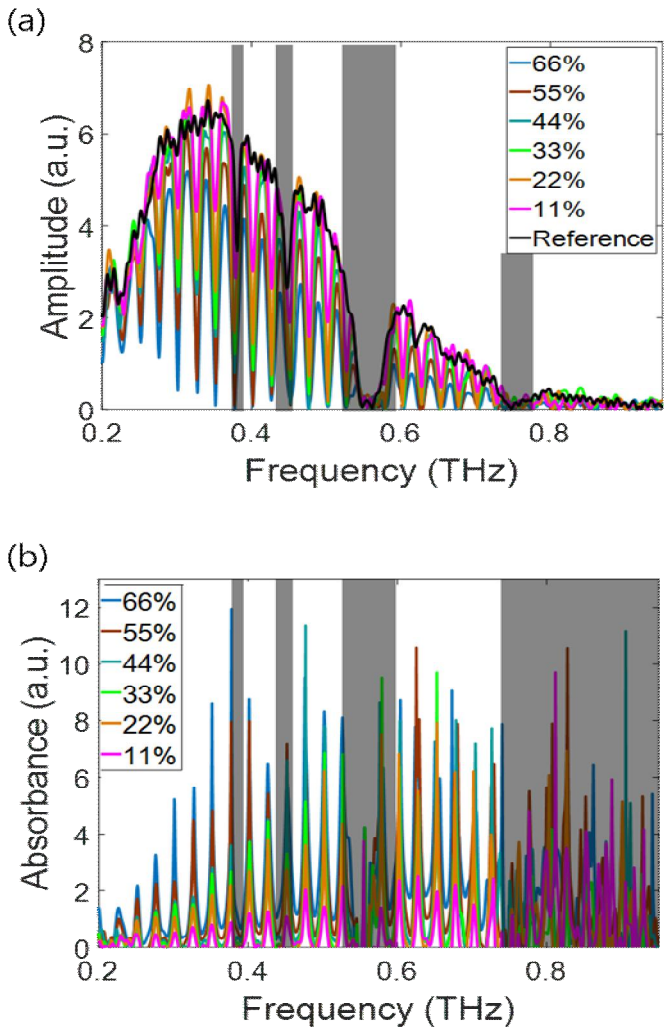

Figure 4.3 Spectrum comparison according to the amount of nitrous oxide in latex experiment (a) Amplitude of the THz spectrum (b) Absorbance of the THz spectrum

Fig4.2의 시간영역의 펄스 데이터를 FFT한 결과는 **Fig4.3 (a)**와 같다. 3장의 아산화질소 검출실험과는 다르게 주파수 영역에서 라텍스에 의해 Thz 전자기파의 에너지는 감소하였고, 750GHz 이후의 에너지는 상대적으로 나타나지 않는다. chamber 실험과 마찬가지로 수분에 의한 흡수는 회색 음영처리 하였다. 아산화질소는 11%~66%까지 11% 간격으로 주입하였고 아산화질소의 농도가 짙어질수록 resonance의

깊이는 점점 깊어져 가는 것을 확인하였다. chamber실험과 비교하였을 때 비교적 가스의 양이 많기 때문에 resonance의 깊이를 reference와 비교하였을 때, 가장 낮은 농도인 11%의 아산화질소도 뚜렷하게 검출되는 것을 확인할 수 있다. **Fig4.3 (b)**의 absorbance는 $-2\ln(\frac{sample}{Refence})$ 수식을 사용하였다. 750GHz 이후에는 THz 전자기파의 에너지가 거의 없기 때문에 아산화질소의 농도에 따른 absorbance는 의미를 갖지 않는다. 아산화질소는 245GHz를 주기로 농도가 커지면 커질수록 아산화질소에 의한 흡수가 강하게 일어남을 명확하게 확인할 수 있었다.

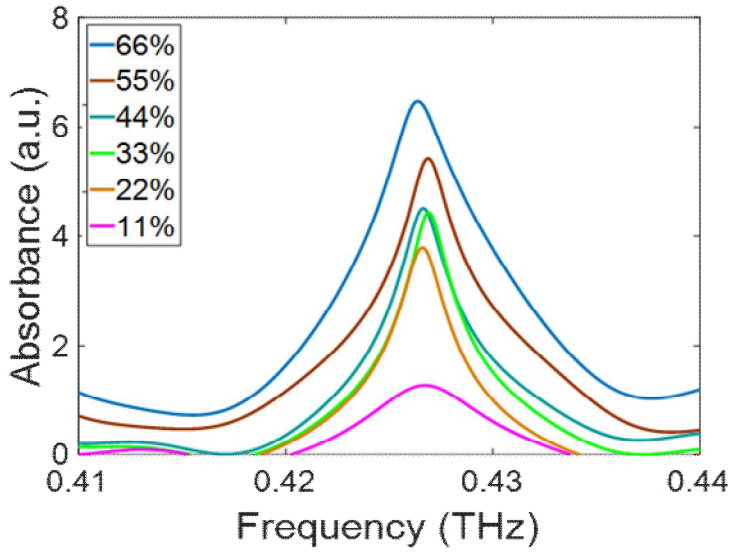

Figure 4.4 In latex experimnet, absorbance by nitrous oxide at 426GHz

Fig4.3 (b)의 주파수영역의 410~440GHz 대역을 확대한 그림은 **Fig4.4**과 같다. 가스의 농도가 11%간격으로 커짐에 따라 아산화질소에 의한 흡수 또한 커짐을 알 수 있지만, **Fig3.3**과 비교하면 가스의 양은 선형적으로 커지지만, 흡수는 선형적으로 커지지 않는다. 이는 같은 라텍스라도 총 주입한 혼합가스의 양은 같지만, 라텍스의 모양이 다르기 때문이다. 실제 실험과정에서 가스를 모두 투입하였을 때의 라텍스의 모양은 조금씩 다름을 확인하였고, 그러한 이유로 인해 반사등의 복합적인 이유로 인한 THz 전자기파의 손실이 발생하였을 가능성이 크다.

4.2 라텍스를 이용한 일산화탄소 검출

라텍스를 이용한 아산화질소실험과 마찬가지로 일산화탄소 또한 40.5L 부피의 라텍스 내부에 11%에서부터 66%까지 11% 간격으로 일산화탄소를 주입하고 나머지는 dry-air를 채워 넣으면서 실험하였다. Fig4.5는 Reference펄스와 라텍스 내부에 66%의 일산화탄소를 주입하였을 때의 펄스를 시간영역에서 비교한 그림이다.

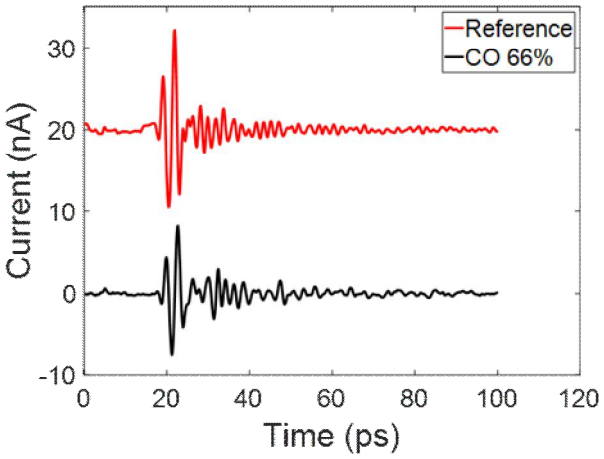

Figure 4.5 Comparison of Reference pulse and 66% carbon mono oxide in latex experiment

3장과 마찬가지로 아산화질소와는 다르게, 일산화탄소는 시간영역에서 뚜렷한 반사펄스는 눈에띄게 나타나지 않았고, THz펄스의 peak-to-peak 값이 Reference에서는 27.7nA에서 66%의 일산화탄소를 주입한 THz펄스는 15.7nA로 56.7% 감소하였다. Fig4.6은 Reference펄스와 11~66%의 일산화탄소를 주입하였을 때의 시간영역에서의 파형을 FFT한 결과이다.

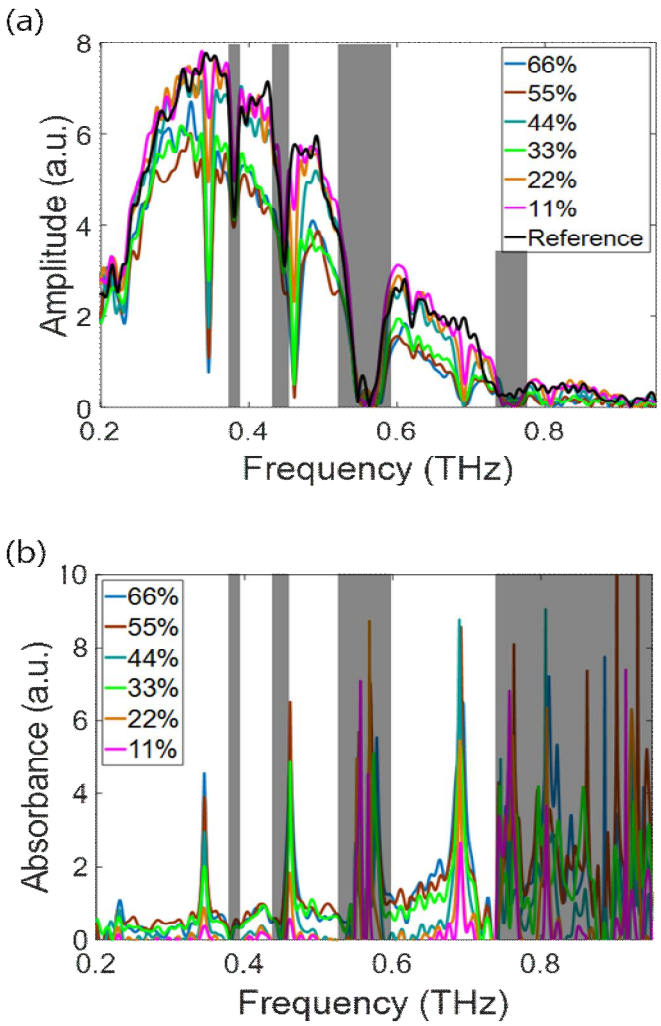

Figure 4.6 Spectrum comparison according to the amount of carbon mono oxide in latex experiment (a) Amplitude of the THz spectrum (b) Absorbance of the THz spectrum

Fig4.6 (a)에서 일산화탄소 11%와 22%의 FFT한 결과는 Reference와 비교하였을 때, 일산화탄소에 의한 resonance가 발생하는 부분을 제외하면 전체적인 주파수 영역에서 THz 전자기파의 에너지는 큰 차이가 발생하지 않지만, 33%에서부터 66%의 결과는 주파수영역에서 전체적으로 에너지가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 데이터를 측정하는 과정에서 pump laser의 세기가 감소하였거나 대기의 환경이 변함에 따라

주파수 영역에서 Thz 전자기파의 전체적인 에너지가 감소하였기 때문이다. **Fig4.6 (a)**에서 461GHz에서 발생하는 resonance는 일산화탄소가 33%만 주입되더라도 이미 에너지가 바닥에 있고, 691GHz에서 발생하는 resonance는 22%의 일산화탄소에서 이미 에너지가 바닥에 있다. 그렇기 때문에 가스의 농도가 선형적으로 커짐에 따라 그에 따른 흡수 경향을 확인하기 위해서는 345GHz에서 생기는 resonance를 분석해야 한다.

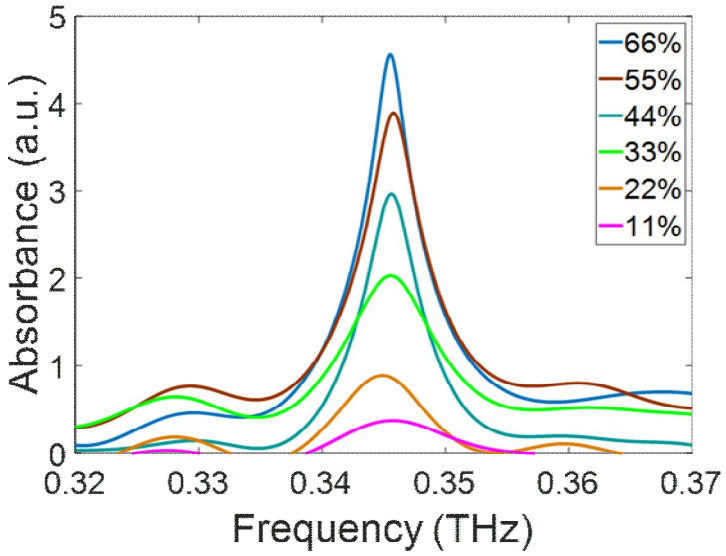

Figure 4.7 In latex experimnet, absorbance by carbon mono oxide at 345GHz

Fig4.6 (b)는 **Fig4.6 (a)**의 데이터를 $-2\ln(\frac{sample}{Refence})$ 수식을 사용하여 나타내었다. 일산화탄소 33% 이상 주입하였을 때의 THz 전자기파의 에너지 낮아지는 Absorbance에 반영되었기 때문에, 일산화탄소의 농도가 짙어짐에 따라 주파수영역에서 전체적으로 흡수가 발생하는 것처럼 보인다. 이는 앞서 언급하였듯이 일산화탄소에 의한 흡수가 아니라 THz 전자기파의 전체적인 에너지 감소다. 선형적으로 높아지는 농도에 따른 흡수를 확인하기 위해서는 345GHz의 resonance를 확인하여야 된다.

Fig4.7은 Fig4.6 (b)의 가로축을 320~370GHz를 확대한 그림이다. 일산화탄소가 11%간격으로 선형적으로 증가함에 일산화탄소에 의한 흡수도 어느정도 일정하게 증가함을 확인할 수 있다.

제 5 장 결론

THz-TDS 방식을 사용하여 펄스 형태의 THz 전자기파를 이용하여 아산화질소와 일산화탄소를 검출하였다. 기존의 THz 전자기파를 이용한 가스검출과는 다르게 실내환경에서 송·수신부 간의 거리가 25.4m로 늘려 가스가 통과하는 거리는 18m로, 가스와 THz 전자기파가 반응하는 길이를 늘리는 방법을 사용하여 민감도를 높였다.

가스와 THz 전자기파가 반응하는 전송길이를 늘리기 위해 다중반사 chamber를 제작하였고, 다중반사 chamber를 사용하여 실험한 결과, 원통아크릴을 이용한 THz 다중반사 실험에서는 1.2%부터 8.5%까지 아산화질소와 일산화탄소를 검출 해 내었으며, 가스의 농도가 높아짐에 따라 THz 전자기파와 가스가 반응하여 생기는 흡수 resonance의 깊이가 선형적으로 깊어지는 것을 확인하였다. 라텍스를 이용한 실험에서는 검출가스를 11%에서부터 66%까지 증가시키면서 흡수 resonance가 어느정도 선형적인 경향을 나타내면서 생기는 것을 확인하였다. 라텍스를 이용한 일산화탄소 검출실험에서 특정 주파수 대역에서는 22% 이상부터는 이미 모두 흡수되어 33%이상부터는 가스 농도에 따른 흡수를 보지 못하였지만, 비교적 저주파수 영역에서는 가스 농도와 비슷한 경향을 가지면서 흡수가 나타나는 것을 확인하였다. THz multi-path chamber의 설계는 공장의 배기관이나 굴뚝 등에 설치되어 사용될 수 있도록 만들어 졌다. 굴뚝이나 배기관 내부는 테라파가 비교적 다른 환경에 비해 간섭이 적어질 수 있고, 배출가스만 통과하기 때문에 산업용 어플리케이션으로 사용될 경우 가장 적당한 장소라고 생각된다.

마지막으로 본 논문에서는 아산화질소와 일산화탄소를 이용하여 실험을 진행하였지만, THz 영역에서 흡수가 발생하는 다른 종류의 가스도 검출 가능할 것으로 보인다. Thz-multipath 시스템은 가스 검출에 높은 민감도를 가지기 때문에, 가스에 의한 사고가 많이 발생하는 산업현장에 직접적으로 사용될 것으로 전망된다.

Reference

[1] R.H. Jacobsen, D.M. Mittleman, and M.C. Nuss, "Chemical Recognition of Gases and Gas Mixtures with Terahertz Waves," opt. lett., Vol.21, p.2011 (1996).

[2] C. Ludwig. et al., "Electrodynamic c-Axis Properties of YBa2Cu307-thin films in the Thz Frequency Regime," Physica Stat. Solidi B. Basic Research, Vol.213, p.405 (1999)

[3] B.B. Hu and M.C. Nuss, "Imaging with terahertz waves," Opt. Lett., Vol.20, p.1716 (1995)

[4] R.M. Woodward. et al,. "Terahertz Pulsed Imaging of Skin Cancer in the Time and Frequency Domain," J. Biol. Phys., vol. 29, pp. 257-261 (2003).

[5] M.R. Leahy-Hoppa et al., "wideband terahertz spectroscopy of explosives," Chem. Phys. Lett., vol. 434, no. 4-6, pp. 227-230 (2007).

[6] Y.C. Shen et al., "Detection and identification of explosives using terahertz pulsed spectroscopic imaging," Appl. Phys. Lett., vol. 86, no. 24, p. 241 116 (1986).

[7] Yang, Y., Shutler, A., & Grischkowsky, D., 2011. Measurement of the transmission of the atmosphere from 0.2 to 2 Thz. Optics express, 19(9), 8830-8838.

[8] Melinger, J. S., Yang, Y., Mandehgar, M., & Grischkowsky, D., 2012. Thz detection of small molecule vapors in the atmospheric transmission windows. Optics express, 20(6), 6788-6807.

[9] Yang, Y., Mandehgar, M., & Grischkowsky, D., 2012. Time domain measurement of the Thz refractivity of water vapor. Optics express, 20(24), 26208-26218.

[10] Yang, Y., Mandehgar, M., & Grischkowsky, D., 2012. Understanding THz pulse propagation in the atmosphere. Terahertz Science and Technology, IEEE Transactions on, 2(4), 406-415.

[11] Liebe, H. J., 1983. An atmospheric millimeter wave propagation model (No. NTIA-83-137). NATIONAL TELECOMMUNICATION AND INFORMATION ADMINISTRATION BOULDER CO INST FOR TELECOMMUNICATION SCIENCES.

[12] Yang, Y., Mandehgar, M., & Grischkowsky, D., 2014. Determination of the water vapor continuum absorption by THz-TDS and Molecular Response Theory. Optics express, 22(4),. 4388-4403.

[13] Yao, J., Wang, R., Cui, H., & Wang, J., 2012. Atmospheric Propagation of Terahertz Radiation. REMOTE SENSING-ADVANCED TECHNIQUES AND PLATFORMS, 371.

[14] Slocum, D. M., Slingerland, E. J., Giles, R. H., & Goyette, T. M., 2013, Atmospheric absorption of terahertz radiation and water vapor continuum effects. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 127, 49-63.

[15] E, B, Moon., T, I, Jeon., & Grischkowsky, D., 2015. Long-Path THz-TDS Atmospheric Measurements between Buildings. IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 5(5), 742-750.

[16] G, Y, Kim., T, I, Jeon., & Grischkowsky, D., 2017. 910-m propagation of THz ps pulses through the Atmosphere. Optics express, 25(21),. 25422-25434.

[17] D.M. Mittleman1, R.H. Jacobsen, R. Neelamani1, R.G. Baraniuk1, M.C. Nuss, Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy. Appl. Phys. B 67, 379-390

[18] I. D. HartleyE. T. JensenM. Reid., Terahertz Time Domain Gas-phase Spectroscopy of Carbon Monoxide. Springer US. 10.1007