

다이오드 레이저 흡수분광법을 이용한 산소 동위원소의 성분비 측정

박상언†

한국표준과학연구원 시간주파수 연구실

Ⓣ 305-340 대전광역시 유성구 도룡동 1번지

정도영 · 김재우 · 고광훈 · 임 권 · 정의창 · 김철중

한국원자력연구소 양자광학기술개발부

Ⓣ 305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(2003년 7월 22일 받음, 2003년 12월 2일 수정본 받음)

분리막을 이용한 산소-18 분리실험에서 분리된 시료의 동위원소 성분비 분석을 위해 다이오드 레이저 흡수분광장치를 구성하였다. 흡수신호의 신호 대 잡음비를 높이기 위해 lock-in 증폭기를 사용한 파장변조 분광법을 채택하였다. 레이저의 주파수 변조폭 최적화와 FFT 저역통과 필터링을 통해 다중반사흡수셀에서 발생하는 간섭무늬 잡음을 줄였다. 산소-18에 대한 흡수분광장치의 최대편차는 $\pm 4\%$ 로 측정되었다.

주제어 : diode laser, wavelength modulation spectroscopy, water vapor, oxygen, isotope ratio.

I. 서 론

여러 가지 원소의 동위원소 성분 분석은 생물학, 화학, 환경학, 연대학, 기후학 연구에 있어서 중요한 정보를 제공하는 유용한 수단이다. 그 중에서도 수소, 산소, 그리고 탄소 동위원소 성분비의 정밀한 측정은 지구의 기후 변화 연구^[1] 등에 필수적인 수단이며, 식음료의 원산지 및 품질 확인에 이르기까지 다양하게 응용되고 있다.

동위원소 성분비를 측정하는 방법으로는 가스 동위원소 질량분석기를 이용한 방법^[2]이 주로 사용되어 왔지만, 최근 다이오드 레이저의 발달과 함께 다이오드 레이저 흡수분광법(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)이 개발되어 사용되고 있다.^[3] TDLAS 방법의 경우 질량분석기를 이용하는 방법에서는 측정이 불가능한 동일질량 분자의 동위원소 성분비를 측정할 수 있다. 특히, 물분자의 경우 이산화탄소로 화학적 변환과정을 거쳐야만 질량분석기로 측정할 수 있지만 TDLAS 방법의 경우 변환과정 없이 직접적인 측정이 가능하다는 장점이 있다.^[3]

자연계에 존재하는 산소 동위원소에는 ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O 이 있는데, 그 함량은 각각 99.759%, 0.037%, 0.204%이다. H_2^{18}O 를 농축한 산소 동위원소 ^{18}O 은 PET(Positron Emission Tomography)용 방사성의약품의 원료로 사용되고 있으며, 최근에는 초전도체와 양자 컴퓨터를 비롯한 신물질 제조 분야에도 농축된 동위원소를 사용한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[4-6] 본 연구실에서는 분리막(membrane)을 이용한 산소 동위원소 분리 기술을 개발 중에 있다.^[7] 직경이 200 mm 이하인 소수성 분리막을 이용하는 산소 동위원소 분리 연구를 위해서는 물시료의

산소 동위원소 성분비 측정이 필수적이다. 이 논문에서는 수증기 (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O)의 동위원소 성분비를 파장변조 분광법을 적용하여 측정된 결과에 대해 보고한다.

II. Beer-Lambert 법칙과 동위원소 성분비의 결정

세기가 I_0 인 레이저광이 길이 l 인 시료를 통과하면 투과된 레이저광의 세기 I 는 다음과 같은 Beer-Lambert의 공식으로 표현된다.

$$I(\nu) = I_0 \exp[-S(T)g(\nu - \nu_0)nl] \quad (1)$$

여기서 $S(T)$ 는 선세기(line strength), n 은 단위부피당 분자의 개수(molecular number density), l 은 광경로 길이를 나타낸다. 그리고 $g(\nu - \nu_0)$ 는 ν_0 가 중심인 선모양 함수(line-shape function)로 다음과 같이 규격화된다.

$$\int g(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \quad (2)$$

선모양 함수는 충돌효과가 작은 경우 Doppler 선폭확대에 의해 Gaussian 함수로, 충돌효과가 큰 경우 Lorentzian 함수, 중간영역의 경우 Voigt 함수로 나타낼 수 있다.

식 (1)에서 지수함수의 지수를 선 세기(line intensity) α 로 정의하면 밀도(number density) n 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha(\nu) = -\ln(I(\nu)/I_0) \quad (3)$$

$$n = \alpha(\nu)/S(T)g(\nu - \nu_0)l \quad (4)$$

안정동위원소에서 그 함량은 가장 많은 동위원소에 대한 비로써 측정되며, 표준시료에 대한 측정시료의 동위원소 성분비

†E-mail: parkse@kriss.re.kr

를 δ 라 표시하면 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned}
 \delta^{18}O(\%) &= \left[\frac{(^{18}n/^{16}n)_s}{(^{18}n/^{16}n)_r} - 1 \right] \times 1000 \\
 &= \left[\frac{^{18}n_s/^{16}n_s}{^{18}n_r/^{16}n_r} - 1 \right] \times 1000 \\
 &= \left[\frac{^{18}\alpha_s/^{16}\alpha_s}{^{18}\alpha_r/^{16}\alpha_r} - 1 \right] \times 1000 \\
 &= \left[\frac{(^{18}\alpha/^{16}\alpha)_s}{(^{18}\alpha/^{16}\alpha)_r} - 1 \right] \times 1000 \quad (5)
 \end{aligned}$$

여기서 첨자 s 와 r 은 각각 측정시료와 표준시료를 나타내며, 두 시료의 온도가 같다면 $S(T)$ 와 $g(v-v_0)$ 는 모두 상쇄되는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 표준시료와 측정시료의 동위원소의 선 세기의 비를 알면 동위원소 성분비를 구할 수 있다. $\delta^{17}O$ 의 경우 식 (5)에서 첨자 18대신 17을 쓰면 된다.

표준시료로는 VSMOW(Vienna Standard Mean Ocean Water)가 사용되는데, 본 실험에서는 VSMOW 대신 $H_2^{18}O$ 의 함량이 서로 다른 두 시료를 사용하여 δ 값을 측정하였다. 이 경우 측정된 δ 값은 두 시료 사이의 $\delta H_2^{18}O$ 값 차($\Delta\delta$)가 된다. 예를 들어 시료 A에 대한 시료 B의 $\delta(H_2^{18}O)$ 값이 +10%이란 것은 시료 B의 $H_2^{18}O$ 함량이 시료 A보다 1% 많다는 것을 의미한다.

III. 실험장치

그림 1에 수증기 동위원소 성분비 측정을 위한 실험장치를 나타내었다. 광학부품에서 발생하는 에달론 효과를 최소화하기 위해 모든 광학부품에는 무반사코팅을 하였고, PBS(Polarizing Beam Splitter)로는 Wollaston Prism Polarizer를 사용하였다.

광원으로 파장이 1392 nm이고 출력이 약 3 mW인 Littman형 외부공진기 다이오드 레이저(Sacher사, 모델 TEC500-1380)를 사용하였다. 다이오드 레이저는 외부에서 반사되어 돌아오는 미약한 레이저광에 의해 쉽게 영향을 받아 발진모드가 불안정하게 되므로 반사광을 막기 위해 광아이솔레이터(Isowave사, 모델 #I-13-UHP-4-SP@1392nm)를 사용하였다. 광아이솔레이터를 거친 레이저광은 $\lambda/2$ 편광판과 PBS를 사용하여 두 개의 광으로 나누어진 후, 한 개의 광은 자유분광범위(Free spectral range)가 750 MHz인 Fabry-Perot 공진기로 입사시켜 레이저 주파수 마킹에 사용되었고, 나머지 광은 다시 $\lambda/2$ 편광판과 PBS를 사용하여 기준광과 신호광으로 나누었다. 신호광은 다중경로 흡수셀을 거친 후 광검출기로, 기준광은 직접 광검출기로 입사시켰다. 광검출기에서 측정된 두 신호는 차동 증폭기에 의해 차에 해당하는 신호를 검출하게 된다. 이때 레이저의 주파수를 수증기의 흡수신호가 없는 구간에 맞추어 놓고 차동신호의 크기가 0이 되도록 $\lambda/2$ 편광판을 정밀하게 조절하였다. 차동신호 검출법을 사용하게 되면 동상신호의 영향

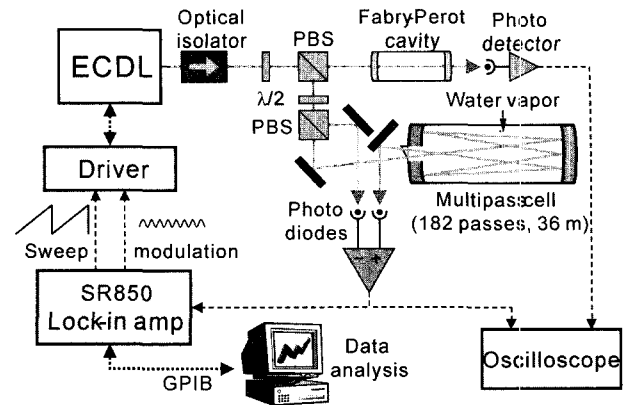


그림 1. 동위원소 성분비 측정을 위한 실험장치.

을 줄일 수 있기 때문에 레이저광 세기 변화에 의한 잡음과 외부의 빛에 의한 영향도 최소화 할 수 있다는 장점이 있다.

흡수신호의 크기를 증가시키기 위해 사용한 다중경로 흡수셀(Newfocus사, 모델 5611)은 두 개의 비점수차 곡면거울로 이루어진 Herriot 셀 구조로 되어 있다. 흡수셀의 중앙에 있는 창으로 레이저광이 입사되고 182번 반사 후, 같은 창으로 레이저광이 나오는 구조이다. 흡수셀의 레이저 흡수경로 길이는 총 36 m이다. 로터리 펌프를 이용하여 흡수셀 내부를 진공으로 만든 후, 실리콘으로 만들어진 격막(septum)을 통해 7 Torr에 해당하는 물 시료를 주사기로 주입하였다.

신호 대 잡음비 향상을 위해 lock-in 증폭기(Stanford Research Systems사, 모델 SR850)를 이용하여 1차 조화신호를 측정하였는데, 그림 1에서 보는 바와 같이 SR850 lock-in 증폭기에는 기준주파수 발생장치와 톱니파 발생기가 내장되어 있다. 레이저의 주파수를 1 kHz 정현파로 변조하면서 흡수선 주위를 0.5 Hz의 톱니파를 이용하여 주기적으로 스캔하였다. 동위원소 성분비가 서로 다른 두 가지 물 시료를 교대로 주입하며 측정하였고, 한 샘플에 대해 20번씩 스캔하여 그 평균값을 구했다. 시료의 주입과 압력조절을 제외한 모든 측정은 컴퓨터와 Agilent Vee 프로그램을 이용하여 자동화하였다.

IV. 신호 대 잡음비의 향상과 동위원소 성분비 측정

그림 2(a)는 기준광을 가린 후 파장 1392 nm 부근을 주사하면서 얻은 수증기의 흡수신호를 나타낸다. 그림이 전체적으로 기울어진 이유는 주파수를 변화시킬 때 레이저의 출력이 변하기 때문이다. 그림 2(a) 중앙의 점선으로 표시한 사각형은 본 연구에서 동위원소 성분비 측정에 사용된 흡수선을 나타낸 것으로 그림 2(b)에 확대하여 나타내었다. 세 개의 흡수선 중 흡수가 가장 큰 $H_2^{18}O$ 의 경우 약 15%의 흡수가 일어난 것을 볼 수 있다. 특히 $H_2^{16}O$ 과 $H_2^{17}O$ 흡수선 사이가 가까워 파장 변조 분광신호를 이용한 동위원소 성분비 측정시 서로에게 영향을 줄 수 있기 때문에 분리 관측을 위해서는 변조폭을 가능한 줄여야 한다. 또한 이 때문에 선평확대가 큰 2차 이상의 조화신호 측정을 어렵게 한다.

다이오드 레이저 흡수분광법에서 신호 대 잡음비의 측정단계는 광학부품들 사이나 흡수셀의 에달론 효과에 의해 발생되

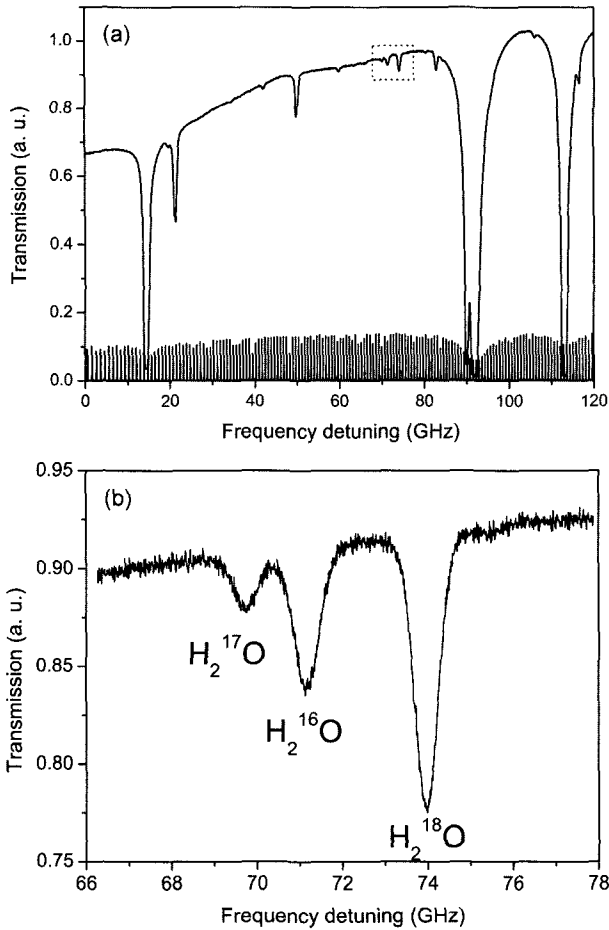


그림 2. (a) 1392 nm 부근의 수증기 흡수 스펙트럼과 Fabry-Perot 공진기의 투과신호, (b) 산소 동위원소 성분비 측정에 사용된 흡수 스펙트럼.

는 간섭무늬(interference fringe) 잡음에 의해 결정된다. 이러한 간섭무늬 잡음은 광학부품들의 무반사코팅이나 광학계와 다중반사 흡수셀의 광정렬을 통해 어느 정도는 없앨 수 있지만 완전하게 제거되지 않는다.

다중반사 흡수셀에서 발생하는 간섭무늬 잡음을 줄일 수 있는 방법이 몇 가지 보고되었다.¹⁸⁻¹¹¹ 이러한 잡음은 일정한 주기를 갖는 정현파의 형태로 흡수신호와 함께 합쳐져서 나타나게 되므로 레이저의 주파수 변조폭을 간섭무늬 주기의 정수배가 되도록 맞추면 lock-in 증폭기에서 제거할 수 있다.¹⁵¹ 그림 3(a)는 레이저의 주파수를 변화시키면서 lock-in 증폭기를 이용하여 얻은 흡수신호의 1차 조화신호를 나타낸 그림이다. 파장변조 분광에서 n차 조화신호는 흡수신호의 n차 미분한 형태로 나타나게 되며, 변조폭이 증가함에 따라 n차 조화신호의 폭이 넓어지게 된다. 따라서 그림 3(a)에서 3개의 미분신호는 왼쪽에서부터 H₂¹⁷O, H₂¹⁶O, H₂¹⁸O 흡수신호의 1차 조화신호에 해당한다. 그리고 각기 다른 크기의 신호들은 레이저의 주파수를 변조하는 1 kHz 정현파의 크기를 증가시키며 관찰한 신호들이다. 변조폭이 증가하게 되면 신호의 크기도 증가하는 것을 관찰 할 수 있으며, 미분신호를 왜곡시키는 잡음이 커졌다 작아졌다 반복하는 것을 알 수 있다. 그림 3(b)는 변조폭에

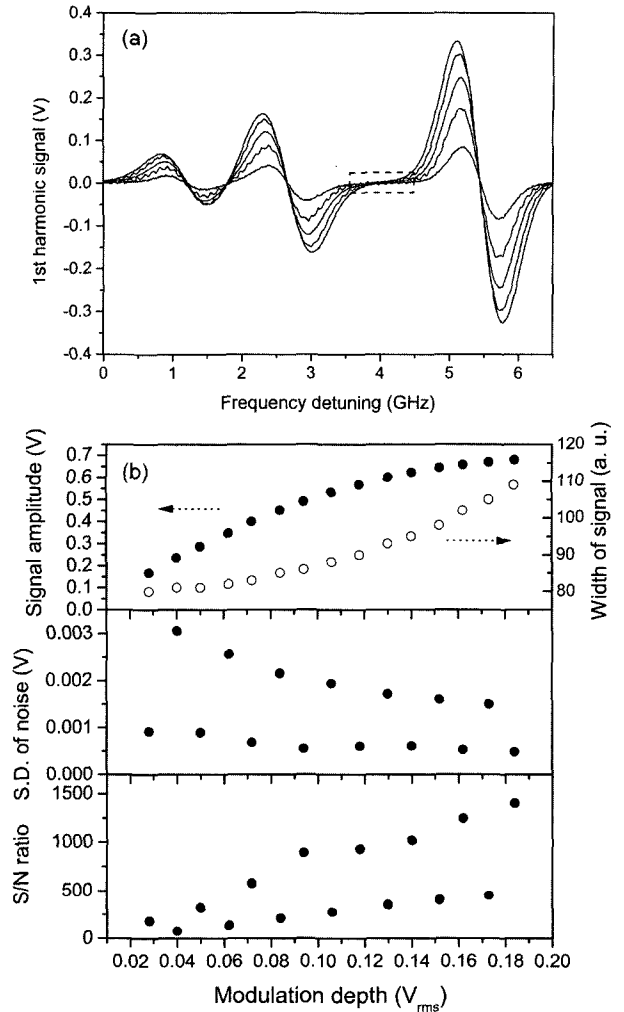


그림 3. (a) 레이저 주파수를 변화시키면서 측정된 흡수신호의 1차 조화신호로서 주파수 변조신호의 크기(폭)에 따라 1차조화신호의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. (b) 주파수 변조폭을 증가시키면서 신호대 잡음 비와 1차 조화신호의 폭을 측정된 결과.

다른 1차 조화신호의 크기, 폭, 잡음, 신호 대 잡음비를 그림 3(a)를 이용하여 측정된 결과이다. 변조폭이 증가할수록 신호의 크기와 폭이 커지는 것을 볼 수 있고, 앞서서도 언급했듯이 잡음의 크기는 변조폭이 간섭무늬의 주기에 맞을 때 작아지고 그렇지 않은 경우 커지게 되므로 신호 대 잡음비는 변조폭이 증가함에 따라 커졌다 작아졌다 반복하면서 증가하는 경향을 보인다. 실제 동위원소 성분비 측정시 레이저의 주파수 변조폭을 0.094 V로 결정하였는데, 그 이유는 1차 조화신호의 폭이 증가하게 되면 3개의 신호들이 서로에게 간섭을 줄 수 있기 때문에 신호 대 잡음비와 신호들 사이의 간섭효과를 고려하여 그 절충점으로 선택하였다.

이상과 같이 다중반사 흡수셀의 광정렬과 최적의 주파수 변조폭을 결정함으로써 1차 조화신호의 최종적인 신호 대 잡음비는 약 1000이 되었다. 하지만 그림 4와 같이 제거되지 않은 잡음을 볼 수 있다. 우리가 원하는 흡수신호에 비해 간섭무늬 잡음의 주파수가 높기 때문에 저역통과 필터를 사용하면

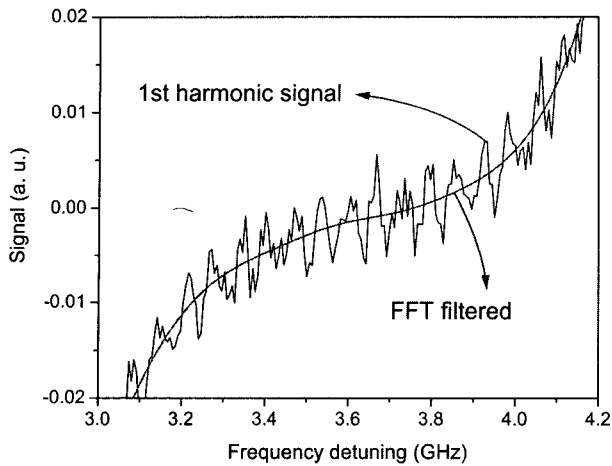


그림 4. FFT 저역통과필터를 사용하기 전과 후의 1차 조화신호로, 그림 3 (a)의 점선으로 된 사각형 내의 스펙트럼을 확대하여 나타낸 그림.

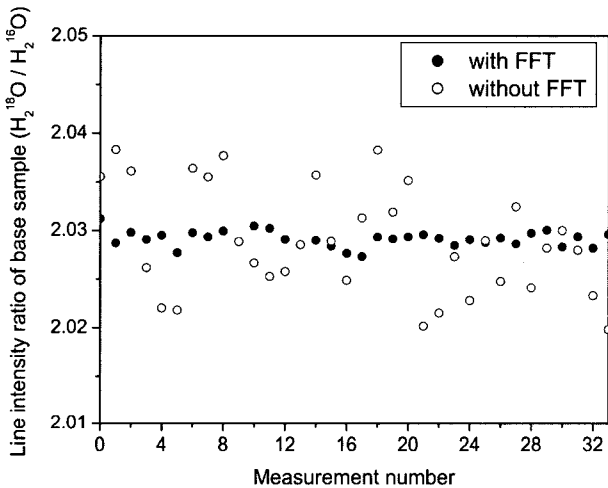


그림 5. FFT 저역통과필터를 동위원소 흡수비 측정에 적용한 경우와 적용하지 않은 경우 측정결과의 비교. FFT 필터를 사용한 경우 측정값의 요동이 약 7배 감소한 것을 볼 수 있다.

이 성분을 제거할 수 있다. 아날로그나 디지털 저역통과 필터를 사용하여 실시간으로 고주파 잡음을 제거하는 경우 신호의 왜곡이나 지연이 일어날 가능성이 있기 때문에 lock-in 증폭기에 저장된 1차 조화신호를 GPIB를 통해 컴퓨터로 옮긴 후 처리하는 방법을 사용하였다. 컴퓨터로 옮겨진 스펙트럼을 FFT(Fast Fourier Transform)를 하고 푸리에 주파수가 흡수신호의 주파수 보다 큰 성분들을 제거한 후 IFFT(Inverse Fourier Transform)를 하여 신호를 복원하였다. 그림 4는 그림 3(a)에서 점선으로 나타낸 사각형 부분의 스펙트럼을 확대한 것으로 FFT 저역통과 필터의 잡음 제거효과를 보여준다.

그림 5는 동위원소 흡수비 $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ 측정에 FFT 저역통과필터를 적용한 경우와 적용하지 않은 경우를 나타내는 결과이다. FFT 저역통과필터를 사용한 경우 측정값의 요동이 약 7배 감소된 것을 볼 수 있다.

본 연구실에서 1단계의 분리막을 이용하여 생산한 감손 시료(depleted sample)와 기준시료(base sample) 사이의 동위원

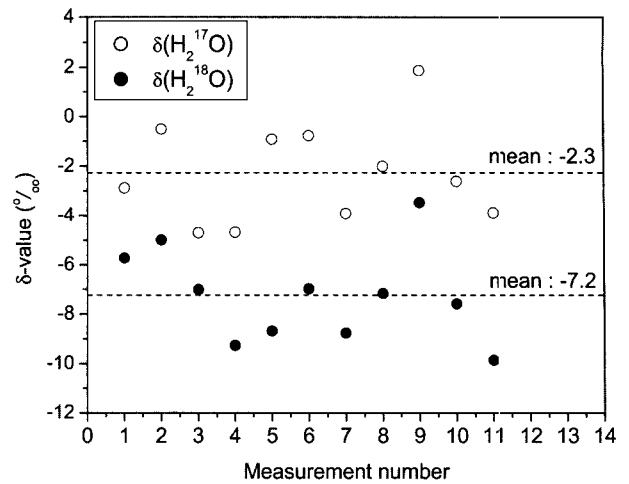


그림 6. 기준시료와 감손시료 사이의 $H_2^{17}O$ 과 $H_2^{18}O$ 의 δ 값을 측정결과. 각 점들은 레이저를 20번씩 스캔하여 평균한 결과를 나타낸 것이고, 가로의 점선은 각 점들을 평균한 평균값을 나타낸 것임.

소 성분비를 측정된 결과를 그림 6에 보였으며, 측정 과정은 다음과 같다. 로터리 펌프를 동작시켜 다중반사흡수셀에 진공을 만듦→펌프쪽 진공밸브 잠금→감손시료를 주입→레이저를 20번 스캔하여 $H_2^{17}O/H_2^{16}O$ 과 $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ 를 20번 측정하여 각각의 평균값을 구함→로터리 펌프와 purge용 Ar 가스를 이용하여 다중반사 흡수셀 내에 있는 감손시료를 제거→purge 가스와 진공밸브를 잠금→기준시료를 주입 한 후 $H_2^{17}O/H_2^{16}O$ 과 $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ 를 20번 측정하여 각각의 평균값을 구함. 이와 같이 기준시료와 감손시료의 동위원소 비를 번갈아 가며 측정 후, 두 시료사이의 δ 값을 구하였다. 그림 6은 동위원소 성분비 $\delta(H_2^{17}O)$ 과 $\delta(H_2^{18}O)$ 를 측정된 결과로서 측정값들의 최대값과 최소값의 편차는 $\pm 4\%$ 로 측정되었다. 이 결과는 참고문헌 [3]의 결과에 비해서 측정 편차가 약 3배 가량 큰 것으로, 그 이유는 1개의 다중반사 흡수셀만을 이용하여 시료를 번갈아 주입 후 측정하는 과정에서 주위의 온도, 레이저의 상태 등의 변화 때문으로 판단된다.

V. 결 론

분리막을 이용한 $H_2^{18}O$ 분리실험에서 생성되는 물 시료의 동위원소 성분분석을 위해 다이오드 레이저 흡수분광장치를 구성하였다. 수증기 흡수신호의 신호 대 잡음비 향상을 위해 레이저 경로 길이가 36 m인 다중반사 흡수셀을 사용하였고, lock-in 증폭기를 이용하여 1차 조화신호를 측정하였다. 다중반사 흡수셀에 의해 발생하는 간섭무늬 잡음은 주기적인 정형파의 형태로 흡수신호에 더해져 나타남을 알 수 있었고, 1차 조화신호를 얻을 때 레이저의 주파수 변조폭을 간섭무늬 주기의 정수배가 되도록 함으로서 줄일 수 있었다. 1차 조화신호에 남아있는 여분의 잡음도 FFT 저역통과 필터를 사용하여 제거하였다.

기준시료에 대한 감손시료 동위원소 성분비 $\delta(H_2^{17}O)$ 과 $\delta(H_2^{18}O)$ 를 측정된 결과 평균값은 각각 -2.3% 과 -7.2% 이고,

최대편차는 ±4%로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행하는 “RI용 안정동위원소 생산기술개발”에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] D. E. Cooper, R. U. Martinelli, C. B. Carlisle, H. Riris, D. B. Bour, and R. J. Menna, “Measurement of $^{12}\text{CO}_2$: $^{13}\text{CO}_2$ ratios for medical diagnostics with 1.6- μm distributed-feedback semiconductor diode lasers,” *Appl. Opt.* vol. 32, no. 33, pp. 6727-6731 (1993).
- [2] N. Kishima and H. Sakal, “Oxygen-18 and deuterium determination on a single water sample of a few milligrams,” *Anal. Chem.* vol. 52, no. 3, pp. 356-358 (1980).
- [3] E. R. Th. Kerstel, G. Galiardi, L. Gianfrani, H. A. J. Meijer, R. van Trigt, R. Ramaker, “Determination of the $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at 1.39 μm ,” *Spectrochim. Acta A.* vol. 58, no. 11, pp. 2389-2396 (2002).
- [4] D. J. Pringle, J. L. Tallon and B. G. Walker, H. J. Trodahl, “Oxygen isotope effects on the critical and Curie temperatures and Raman modes in the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$,” *Phys. Rev. B.* vol. 59, no. 18, pp. R11679-R11682 (1999).
- [5] S. L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield, “Boron Isotope Effect in Superconducting MgB_2 ,” *Phys. Rev. Lett.* vol. 86, no. 9, pp. 1877-1880 (2001).
- [6] T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe and K. M. Itoh, “All-Silicon Quantum Computer,” *Phys. Rev. Lett.* vol. 89, no. 1, p. 017901 (2002).
- [7] A. G. Chmielewski, G. Zakrzewska-Trznadel, N. R. Miljević, W. A. Van Hook, “Multistage process of deuterium and heavy oxygen enrichment by membrane distillation,” *Sep. Sci. Technol.* vol. 32, pp. 527-539 (1997).
- [8] J. Reid, M. El-Sherbiny, B. K. Garside, and E. A. Ballik, “Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO_2 at the 100-ppt level,” *Appl. Opt.* vol. 19, no. 19, pp. 3349-3354 (1980).
- [9] C. R. Webster, “Brewster-plate spoiler: a novel method for reducing the amplitude of interference fringes that limit tunable-laser absorption sensitivities,” *J. Opt. Soc. Am. B* vol. 2, no. 9, pp. 1464-1470 (1985).
- [10] J. A. Silver and A. C. Stanton, “Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments,” *Appl. Opt.* vol. 27, no. 10, pp. 1914-1916 (1988).
- [11] H. C. Sun and E. A. Whittacker, “Novel etalon fringe rejection technique for laser absorption spectroscopy,” *Appl. Opt.* vol. 31, no. 24, pp. 4998-5002 (1992).

Measurement of oxygen isotope ratio using tunable diode laser absorption spectroscopy

Sang Eon Park

Time and Frequency Lab., Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340, KOREA

[†]E-mail: parkse@kriss.re.kr

Do-Young Jeong, Jaewoo Kim, Kwang-Hoon Ko, Gwon Lim, E. C. Jung, and Cheol-Jung Kim

Lab. for Quantum Optics, Korea Atomic Energy Research Institute Daejeon 305-353, KOREA

(Received July 22, 2003, Revised manuscript December 2, 2003)

Tunable diode laser absorption spectroscopy was performed for analysis of the $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ isotope ratio of a water sample which was enriched by the membrane distillation method. In order to improve the signal-to-noise ratio, the wavelength modulation spectroscopic method was used with a lock-in amplifier. The fringe noise could be suppressed by using the FFT (Fast Fourier Transform) lowpass filter and the optimization of the modulation depth of the laser frequency. The maximum deviation of δ -value was measured to be $\pm 4\%$.

OCIS Codes : 010.7340, 300.1030, 300.6260, 300.6390.