

전자빔 처리된 다이아몬드의 분광학적 특성 연구

Study on the Spectroscopic Characteristics of Irradiated Diamonds

손 수 학(Shoo Hack Shon)¹ · 김 배 섭(Bea Seoub Kim)¹ · 장 윤 득(Yun Deuk Jang)^{2,*} ·
김 종 량(Jong Rang Kim)² · 김 종 근(Jong Gun Kim)³ · 김 정 진(Jeong Jin Kim)⁴

¹젤라 기술개발부

(R&D Department, Jella, 306, DaeWon Bldg. 159 Nakwon-dong, Jongno-gu, Seoul 110-320, Korea)

²경북대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

³대구산업정보대학 보석감정학과

(Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu, Korea)

⁴안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

요약 : 전자빔 조사를 조사량에 따라 단계별로 수행하면서 전자빔을 조사하는 동안 다이아몬드 내에서 일어나는 질소관련 결함의 변화와 색상의 변화를 분광학적 방법으로 측정 분석하였다. 일반적으로 질소의 양이 적을수록 공공이 쉽게 생성되며 A집합체보다 B집합체가 많은 시료에서 공공이 빠르게 생성된다는 결과를 보였다. 그 이유로 공공의 생성 정도가 전자빔에 의해 파괴될 수 있는 크기를 가진 결함의 양 즉, platelets에 비례한다는 결론을 추론할 수 있었다. 그리고 조사량이 증가할수록 옅은 녹색을 지닌 청색에서 짙은 청색으로 변화한다. 이러한 청색의 발현은 GR1센터의 점진적인 증가로 GR1센터 흡수포논에 의한 흡수띠의 영역은 더욱 확장되어 가시광선이 투과하는 최고 파장대가 530 nm에서 500 nm로 이동하면서 나타나는 현상이다.

주요어 : 전자빔 처리된 다이아몬드, 분광학적 특성, 질소 집합체, 칼라센터

ABSTRACT : The change of the nitrogen-related centers and the color change of electron beam irradiated type Ia natural diamonds were studied. The irradiation of diamond with high-energy electron beam creates lattice defects which are neutral single vacancy V^0 . It increased with increasing electron dose density. The B aggregation seems to produce vacancies more easily than the A aggregation, because diamonds with more B aggregation have more platelets, which are sufficient breakable size by electron beam. Greenish blue color of irradiated diamond is changed to darker with increasing electron dose density. GR1 centers with a zero-phonon line at 741 nm and phonon sidebands make transmit visible light at 530 nm and it moves to 500 nm with higher intensity of GR1 centers.

Key words : irradiated diamond, spectroscopic characteristic, nitrogen aggregate, color center

*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

서 론

다이아몬드 색상을 변화시키는 방법 중 한 가지는 강력한 입자를 다이아몬드에 오랜 시간동안 조사하여 다이아몬드 격자 내에 공공(vacancy)을 생성시키고 높은 온도에서 어닐링하여 다이아몬드 색상에 영향을 주는 공공과 관련된 다양한 결함을 유도하는 것이다.

천연 다이아몬드는 일반적으로 공공을 가지지 않거나 매우 적은 공공을 가진다. 이에 우리는 다이아몬드에 공공을 생성시키기 위해 전자, 중성자, 알파입자 또는 감마선을 조사한다(Campbell *et al.*, 2002; Mainwood, 1997). 이러한 방법으로 발생하는 공공은 다이아몬드 격자 내 질소원자의 자리 이탈에 의해 일어나는데 이러한 공공은 GR1센터(general radiation1 center)라고 불리며 741 nm에 흡수를 일으켜 다이아몬드 색상을 청색으로 변화시킨다(Collins, 1982). 이러한 공공 관련 연구는 여러 가지 방법으로 많은 연구가 진행된 상태이다(Moses *et al.*, 1999; Collins, 2005; Seo, 2008).

그러나 이전 연구에서는 다이아몬드의 Type별, 질소량별로 공공의 생성에 대한 분석은 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 두 차례의 전자빔조사에 의해 다이아몬드 격자 내에서 생성되는 결함으로서 공공에 대한 연구로서 전자빔 조사량에 따른 공공의 생성 정도를 관찰하였고 다이아몬드 내의 질소상태와 질소량에 따른 공공의 생성 정도를 연구하여 공공의 생성 과정과 공공의 생성이 다이아몬드의 색상에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

시 료

본 연구를 수행하기 위해서 219점의 다이아몬드 시료 중에서 본 연구에 적합한 다이아몬드 17점을 선택하였다. 시료의 중량은 0.2 ct에서 0.3 ct으로 전자빔 에너지 10 MeV가 충분히 투과할 수 있는 사이즈를 선택하였다. 다이아몬드 시료는 색상별, Type별, 질소량별로 선택하였는데 무색 다이아몬드는 Type별로 Type IaA, IaAB 다이아몬드를 선택하였다. 그리고 미량원소인 질소량은 FT-IR의 원포논 영역에서 나타나는 질소관련 흡수선의 세기를 $2,500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 다이아몬드 격자 내의 탄소의 흡수선과 비교하여 적은 것, 중간 것, 그리고 아주 많은 것을 선택하였고 자외선 형광반

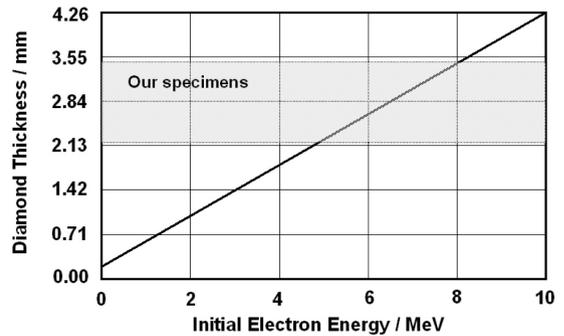


Fig. 1. Electron beam transmission distances in diamonds as a function of electron energy.

응이 없는 것과 강한 것, 그리고 녹색 형광반응을 보이는 다이아몬드로 총 9점을 선택하였다. 갈색 다이아몬드는 색상별로 옅은 갈색, 갈색, 짙은 갈색 색상을 선택하였고 다이아몬드 Type으로서 IaAB와 IaB 다이아몬드를 선택하였다. 그리고 질소량은 중간 것으로 총 8점을 선택하였다.

실험방법

본 연구를 위해 전자빔 에너지는 10 MeV로 고정하고 다양한 조사량으로 실험을 수행하였다. 그림 1은 다양한 전자빔 에너지에 대한 다이아몬드를 투과하는 최대 침투 깊이를 보여준다. 10 MeV의 전자빔 조사 에너지는 0.2 ct에서 0.5 ct의 다이아몬드가 가지는 높이 약 2.13~3.55 mm보다 깊은 4.26 mm를 투과하기 때문에 본 연구 시료를 투과하기에 충분한 에너지이다.

이러한 전자빔 조사는 2차에 걸쳐 이루어졌는데 1차 전자빔조사는 $9 \times 10^{16}\text{ electron cm}^{-2}$ dose로 조사하였고 2차 전자빔 조사는 $1.2 \times 10^{17}\text{ electron cm}^{-2}$ dose로 조사하였다. 그리고 각 전자빔 조사를 전후하여 적외선 분광분석과 자외선 가시광선 근적외선 분광분석, 그리고 광발광 분광분석을 수행하였다. 이러한 분광분석은 각 다이아몬드 시료에 대하여 다음과 같은 실험조건에서 이루어졌다.

다이아몬드 시료에 대한 확대관찰은 다이아몬드 내의 내포물과 갈색 다이아몬드의 색상 분포를 관찰하기 위해 10배율에서 최대 45배율의 보석용 실체현미경(모델명: GIA DL)을 이용하여 투과조명 또는 확산조명 하에서 이루어졌다. 갈색 다이아몬드의 색상 분포는 보다 정확한 분포상태를 관찰하기 위해 시료를 메틸렌 아이오다이드(methylene

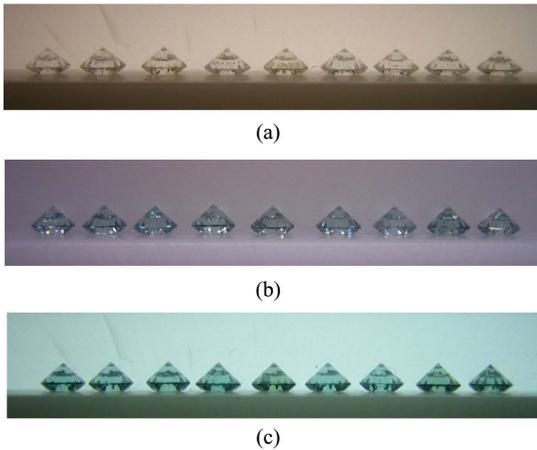


Fig. 2. Color change of colorless diamonds subjected to increasing electron doses: (a) before electron irradiation and after electron irradiation at doses of (b) 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and (c) 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

iodide) 용액에 침적하여 관찰하였다. 그리고 다이아몬드 내부에서 나타나는 스트레인의 정도를 관찰하기 위해 보석용 실체현미경에 자체 설계 제작한 교차 편광필터를 장착시켜 투과조명 하에서 관찰하였다.

다이아몬드 시료에 대한 자외선 형광반응은 자외선 형광기(모델명: GIAGEM)를 사용하여 암실에서 자외선 단파(254 nm)와 자외선 장파(365 nm)에서 반응하는 다이아몬드의 형광현상을 관찰하였다.

다이아몬드 시료에 대한 적외선 분광분석은 Jasco FT/IR 4100를 이용하였다. TGS detector가 장착된 Jasco FT/IR 4100은 해상도 4 cm^{-1} , $6,000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위로 실온에서 측정하였다. 최적의 신호대 잡음비를 얻기 위해 1,000회 반복하여 측정하였으며 작은 사이즈의 샘플 측정을 용이하게 하기 위해 DRIFT (diffuse reflectance) 보조 장치를 사용하였다. FT/IR 분광 실험 수행 전에 알코올을 이용하여 시료표면을 세척하고 보석용 천으로 닦은 후 측정하였다. 측정된 모든 스펙트럼은 기기에 연결된 프로그램 Spectra Manager II를 이용하여 대기 중의 물과 이산화탄소의 간섭효과에 대한 정량보정을 하였다.

다이아몬드 시료에 대한 자외선 가시광선 근적외선 분광분석은 2048 element linear silicon CCD detector가 장착된 Ocean Optics SD 2000 dual

channel spectrometer를 이용하여 실온에서 해상도 1.5 nm 로 $400 \sim 1,000 \text{ nm}$ 범위에서 측정하였다.

다이아몬드 시료에 대한 광발광 스펙트럼(PL : photoluminescence spectra)은 $350 \sim 1,000 \text{ nm}$ 범위의 파장 영역의 PL 스펙트럼을 얻기 위해서 532 nm 반도체 레이저가 장착된 분석기기와 325 nm He/Cd 레이저가 장착된 분석기기를 사용하여 측정하였다. 532 nm 반도체 레이저와 2048 element linear silicon Adamas CCD detector가 장착된 Ocean Optics SD 2000 분광기의 Adamas Advantage SAS2000 system을 이용하여 $532 \sim 1,000 \text{ nm}$ 영역의 PL 스펙트럼을 액화질소를 사용하여 저온에서 측정하였다. 그리고 325 nm He/Cd 레이저가 장착된 Spectra-pro 2150i micro-spectrometer를 이용하여 $350 \sim 600 \text{ nm}$ 영역의 PL 스펙트럼을 상온에서 측정하였다.

실험결과

색상변화

전자빔 조사에 의한 다이아몬드 시료의 색상변화는 무색 다이아몬드는 청색으로, 갈색 다이아몬드는 갈청색으로 변화하였다. 전자빔 조사 전 무색 다이아몬드는 1차 전자빔 조사(9×10^{16} electron cm^{-2} dose) 후 무색에서 옅은 녹색을 지닌 청색으로 변화하였고 보다 많은 조사량인 2차 전자빔 조사(1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose) 후 짙은 청색으로 변화하였다. 그러나 2차 전자빔 조사 후에도 2개의 시료는 다른 시료와 다르게 약한 녹색을 띠는 청색으로 남는 특이한 현상을 보였다(그림 2). 그리고 갈색 다이아몬드 시료는 전자빔 조사 후 본래의 갈색 색상을 잃지 않고 청색과 혼합된 갈청색으로 변화하였다. 즉, 전자빔 조사는 갈색 다이아몬드가 가지는 갈색 색상 자체에는 변화를 주지 못하였다.

공공의 생성

모든 다이아몬드 시료에서 주어진 전자빔 조사량에 따라 GR1센터의 ZPL의 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 다이아몬드 시료 7은 Type IaA인 다이아몬드로서 9×10^{16} electron cm^{-2} dose를 조사하였을 때 GR1센터의 ZPL 세기가 0.5081 cm^{-1} 이었으며 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose를 2차로 조사

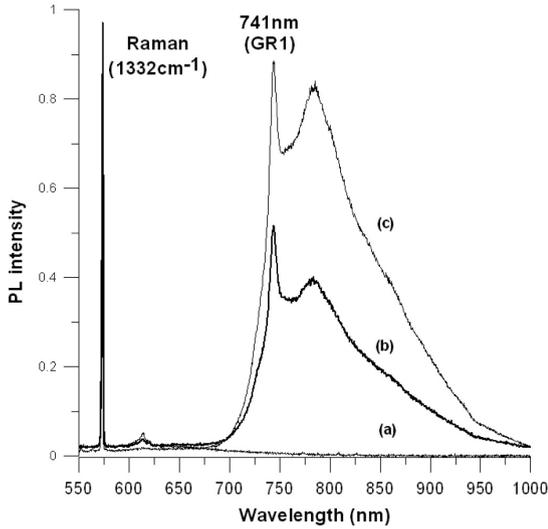


Fig. 3. Photoluminescence spectra (532 nm semiconductor laser) of colorless diamond (sample no. 7, Type IaA). GR1 peak intensity is increased by increasing electron doses. (a) before electron irradiation and after electron irradiation at (b) 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and (c) 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

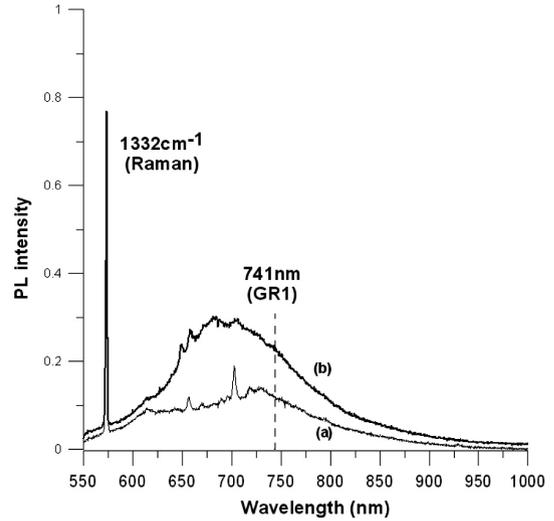


Fig. 4. Photoluminescence spectra (532 nm semiconductor laser) of colorless diamond (sample no. 33, Type IaA). GR1 peak is not appeared by increasing electron doses because of its high A aggregation concentration. (a) before electron irradiation and (b) after electron irradiation at doses of 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

했을 때 세기가 0.8872 cm^{-1} 로 증가하였다(그림 3). Type IaA<B인 다이아몬드 시료 13 역시 9×10^{16} electron cm^{-2} dose를 조사하였을 때 GR1센터의 ZPL 세기가 0.8901 cm^{-1} 이었으며 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose를 2차로 조사했을 때 세기가 0.9682 cm^{-1} 로 증가하였다. 그러나 시료 33과 73은 특이하게 GR1센터의 ZPL 흡수선을 매우 약하게 나타냈다(그림 4). 대부분의 다이아몬드 시료는 전자빔 조사량에 따라 GR1센터가 증가하는 모습을 보이지만 GR1센터의 성장의 속도와 정도는 다이아몬드의 Type과 질소의 양과 밀접한 관련성을 가지고 있었다.

모든 다이아몬드 시료에 대한 실험결과를 보면 일반적으로 A집합체보다 B집합체가 많은 시료에서 공공이 빠르게 생성된다는 결과를 보였다. 그리고 시료 33과 73은 그림 5에서 보듯이 Type IaA이면서 스트레인이 없고 많은 질소의 양과 Type Ib가 일부 존재하는 다이아몬드로서 공공의 생성이 매우 어려우며 생성속도 또한 느리게 생성되는 결과를 보였다.

결함의 생성과 소멸

많은 결함변화 중에서 본 연구에서는 다이아몬

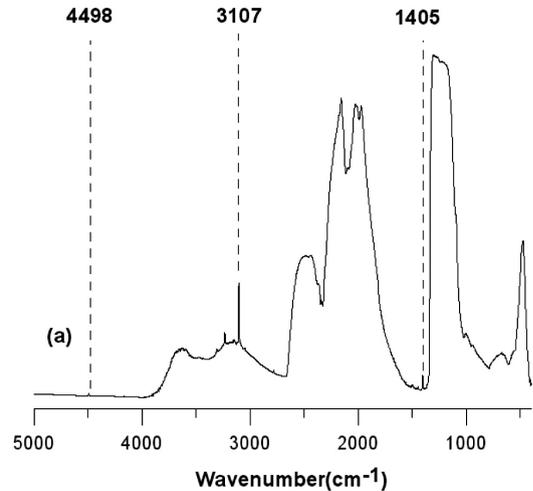


Fig. 5. Infrared absorption spectra of a Type IaA+Ib natural colorless diamond exhibiting sharp lines due to hydrogen-related vibration. sample no. 33.

드 색상과 밀접한 관련이 있는, 그리고 비교적 단순한 결함인 N3, H3, H4, (N-V)⁰ 결함의 변화에 대하여 주목하고 여기에 더하여 잘 알려지지 않은 TR12 (472 nm)와 399 nm 흡수선에 대하여 분석한

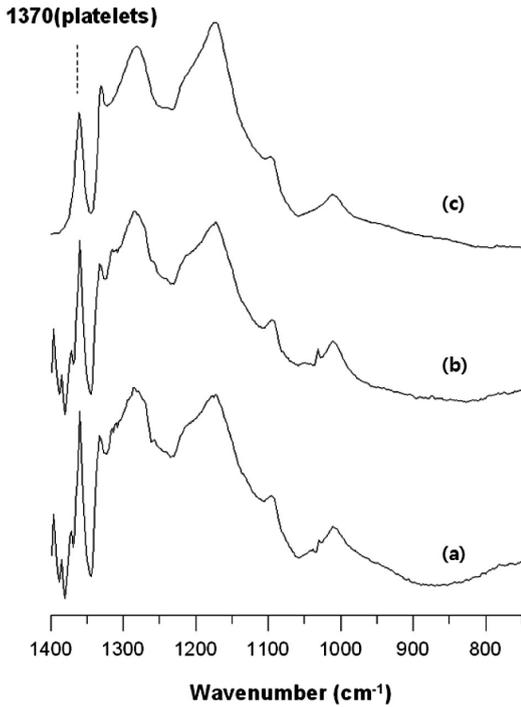


Fig. 6. FT/IR spectra of brown diamond (sample no. 107, Type IaAB). platelets peak intensity is decreased by increasing electron doses, because platelets of specimen is broken by electron beam. (a) before electron irradiation and (b) after electron irradiation at doses of 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

결과는 다음과 같다.

Platelets($1,370 \text{ cm}^{-1}$)

본 실험에서 전자빔 조사 동안 platelets의 흡수선인 $1,370 \text{ cm}^{-1}$ 의 뚜렷한 감소가 관찰되었다. 이는 이 platelets가 전자빔에 의해 꾸준히 파괴되었음을 보인다(그림 6).

GR1센터(741 nm)

전자빔 조사를 받은 모든 Type의 다이아몬드 시료에서 나타나는 주요한 결함이다. 본 실험에서 이 결함의 세기는 공공생성에 의한 것으로 전자빔 조사량이 증가할수록 뚜렷이 성장하였다. GR1센터는 다이아몬드의 Type과 질소의 양에 크게 영향을 받는데 질소의 양이 적을수록, A집합체보다 B집합체가 많은 시료에서 GR1센터의 세기가 높게 나

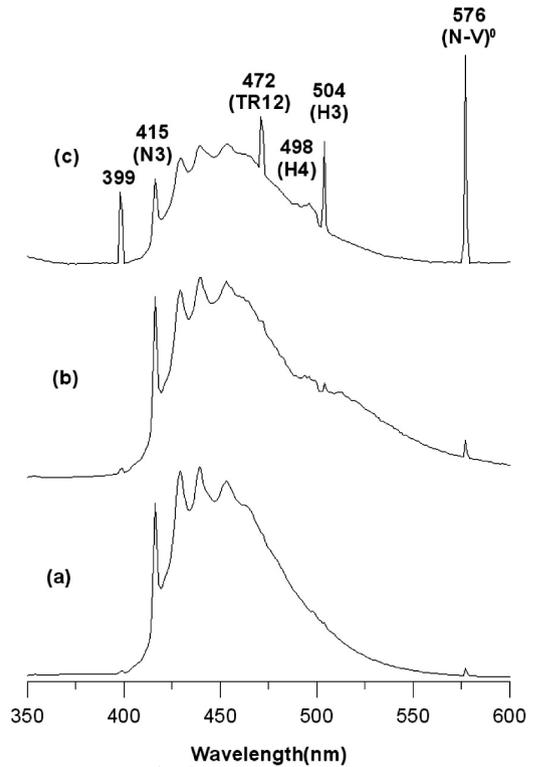


Fig. 7. Photoluminescence (PL) spectra of colorless diamond (sample no. 37, Type IaA>B). N3 peak intensity is decreased and H3 peak intensity is increased more than H4 peak it subjected to increasing electron doses, because it has more A aggregation than B aggregation. (a) before electron irradiation and (b) after electron irradiation at doses of 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

타났다.

N3센터(415 nm)

본 실험에서 N3센터의 세기는 모든 다이아몬드 시료에서 전자빔 조사량이 증가할수록 platelets의 감소와 함께 뚜렷이 감소하는 현상을 보였다(그림 7, 8).

H3센터(503.2 nm)

H3센터는 다이아몬드 내의 질소원자가 쌍을 이루고 있는 A집합체에 공공이 함께 있는 구조(N-V-N)를 가진다. 그래서 H3센터는 다이아몬드가 A집합체와 관련이 있는 센터이다. 본 실험에서 이러한 H3센터의 세기는 모든 시료에서 조사량이

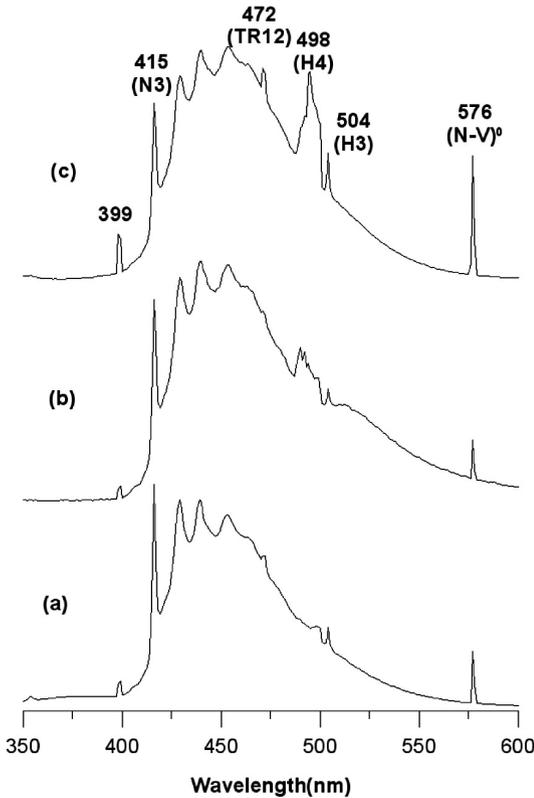


Fig. 8. Photoluminescence (PL) spectra of colorless diamond (sample no. 13, Type IaA<<B). N3 peak intensity is decreased and H4 peak intensity is increased more than H3 peak it subjected to increasing electron doses. because it has more B aggregation than A aggregation. (a) before electron irradiation and (b) after electron irradiation at doses of 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose.

증가할수록 증가하는 현상을 보였으며 Type IaA, IaA>B에서 그 현상은 더욱 뚜렷하게 나타났다(그림 7).

H4센터(496 nm)

H4센터는 공공이 B집합체에 의해 트랩(trap)될 때 형성된다. H3센터처럼 이것은 B집합체를 가지고 있는 다이아몬드에서만 생성될 수 있다. 본 실험에서 이러한 H4센터는 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보였으며 Type IaB, IaA<B에서 그 현상은 더욱 뚜렷하게 나타났다(그림 8).

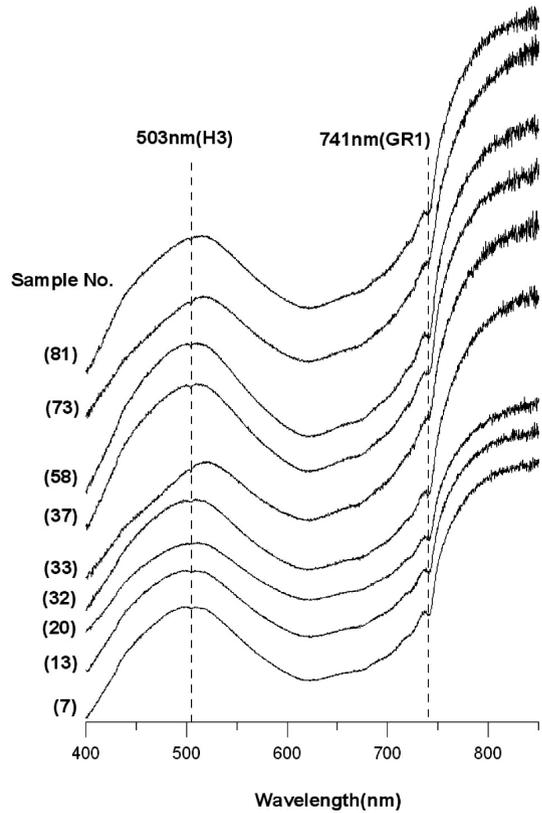


Fig. 9. Vis/NIR spectra of colorless diamonds subjected to after electron irradiation at doses of 9×10^{16} electron cm^{-2} dose and 1.2×10^{17} electron cm^{-2} dose. only specimens (sample no. 33 and 73) is not shifted to 503 nm.

(N-V)⁰센터(575 nm)와 (N-V)⁻센터(638 nm)

(N-V)센터는 일반적으로 Type Ib와 Type Ia+Ib 다이아몬드가 전자빔으로 충분한 조사량으로 조사되고 600°C 이상의 온도에서 어닐링될 때 생성된다. 본 실험에서 이러한 (N-V)센터는 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보이며 H3센터의 증가와 밀접한 관련성을 보이며 Type IaA, IaA>B에서 그 현상은 더욱 뚜렷하였다(그림 7, 8).

TR12센터(472 nm)

TR12센터는 전자빔 조사 후 모든 다이아몬드에서 일반적으로 나타나는 센터로서 조사 후 어닐링에서 더욱 성장하는 센터로 알려져 있다. 그러나

본 실험에서는 조사 전 시료에서도 나타나는 경향을 보였다. 이러한 TR12센터는 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보였으며 H3센터의 증가와 밀접하게 관련하여 증가하는 현상을 보였다(그림 7, 8).

399 nm센터

399 nm센터는 알려지지 않은 결함으로서 전자빔 조사 전 항상 존재하며 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보였다. (N-V)⁰센터와 밀접한 관련을 가지며 증가하는 현상을 보였다(그림 7, 8).

토 의

10 MeV 에너지의 전자빔 조사는 다이아몬드에 영향을 주어 결정격자 내의 원자를 이탈시켜 침입-공공 쌍을 형성한다. 이탈된 원자는 어느 시간에 공공으로부터 원자간 공간으로 여러 번 넘어가게 되면 그곳으로부터 다시 공공으로 돌아올 수 없게 되어 안정한 프랑켈 쌍(Frenkel pair)을 형성한다(Vins, 2001). 이는 광학적 스펙트럼에서 중성 공공은 GR1센터의 흡수의 형태로 나타난다. 전자빔 조사량이 크면 클수록 공공의 농도도 높아지며 동시에 GR1센터의 흡수의 세기도 높아진다. GR1센터의 세기는 다이아몬드의 청색 색상과 관련하여 청색 색상의 농도 또한 짙어진다.

이러한 전자빔 조사는 생성된 질소침입과 공공이 관련하는 다이아몬드 결정격자 내의 다양한 결함을 생성시키고 이러한 과정이 2차적인 복잡한 과정을 활성화시켜 기존 결함을 파괴 소멸시키기도 하고 새로운 결함을 생성 성장시켜 나가는 복잡한 결함변화의 과정을 만들어 나간다.

이러한 공공의 생성과 다양한 결함의 생성과 소멸은 다이아몬드의 색상변화에 중요한 영향을 미친다. 이러한 현상들은 본 실험결과에 따르면 다이아몬드의 Type과 질소의 양과 밀접한 관련성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그 관련성을 여기에서 토의하고자 한다.

다이아몬드의 Type과 공공의 생성

모든 다이아몬드 시료에 대한 실험결과를 보면 일반적으로 질소의 양이 적을수록 공공이 쉽게 생성되며 A집합체보다 B집합체가 많은 시료에서 공

공이 빠르게 생성된다는 결과를 보였다. 그리고 시료 33과 73와 같이 Type IaA이면서 스트레인이 없고 많은 질소의 양과 Type Ib가 일부 존재하는 다이아몬드에서는 공공의 생성이 매우 어려우며 생성속도 또한 느리게 생성되는 결과를 보였다. 그리고 시료 105와 같은 완전한 Type IaB 다이아몬드 시료에서도 공공의 생성은 매우 약하게 일어났다.

이러한 결과는 많은 질소의 양을 가지고 있는 다이아몬드에서 특히 Type Ib 합성 다이아몬드에서 GR1센터를 관찰하기 힘들다는 연구결과(Nishida *et al.*, 1989)와 GR1센터는 전위 또는 스트레인이 있는 영역에서, 그리고 정상적인 격자보다 질소집합체가 있는 영역에서 쉽게 형성된다는 연구결과(Phaal, 1965; Bradlow *et al.*, 1981)와 일치하는 경향을 보인다.

공공의 생성에 대한 실험결과를 설명하기 위하여 전자빔 조사에 의한 감소 또는 소멸하는 결함에 주목하면 두 가지 결함이 있다. 하나는 platelets이며 또 하나는 N3센터이다. 따라서 platelets와 N3센터가 많이 존재하는 다이아몬드에서 공공의 생성 정도가 높다는 가정을 하면 이는 본 실험결과와 선행연구의 결과와 일치한다.

Evans (1979)의 다이아몬드 진화모델에서 이러한 platelets와 N3센터는 A집합체에서 B집합체로 갈수록 증가하며 나아가 전위와 보이다이트로 성장하게 된다. 그리고 이러한 다이아몬드는 소성변형에 의한 스트레인이 발달한다. 그래서 Type IaA>B 다이아몬드보다 Type IaA<B 다이아몬드에서, 즉 platelets와 N3센터가 있는 전위와 스트레인이 발달한 다이아몬드에서 공공의 생성이 쉽게 일어날 수 있다. 시료 33과 73과 같이 platelets과 N3센터가 발달하지 않은 전형적인 Type IaA 다이아몬드와 시료 105와 같이 platelets과 N3센터가 전혀 존재하지 않은 전형적인 Type IaB 다이아몬드에서 공공의 생성이 약하게 나타난 실험결과는 이러한 고찰의 강력한 증거가 된다.

Platelets란 격리된 질소 원자들의 복합체(nitrogen segregation)로서 그 크기는 5~10 nm 영역에 있다. 이러한 크기 때문에 전자빔이 platelets를 파괴시킬 가능성은 어떤 다른 질소 관련 결함보다 크다. 다른 큰 결함으로서는 B집합체인데 그 크기는 1 nm 미만이다(Vins, 2001). 결론적으로 공공의 생성 정도는 전자빔에 의해 파괴될 수 있는 크기를 가진 결함의 양, 즉 platelets에 비례한다는 결론을 추론할 수 있다.

다이아몬드의 Type과 결함의 생성과 소멸

본 실험결과에 의하면 전자빔 조사량의 증가에 따라 platelet에 의한 $1,360 \text{ cm}^{-1}$ 흡수선의 뚜렷한 감소를 볼 수 있다. 이는 전자빔 조사에 의한 platelets의 파괴를 의미한다. Platelets의 파괴는 공공과 침입형 질소 결함을 만든다. 공공의 이동은 600°C 이상에서 이동한다. 그러나 다이아몬드 내 침입형 질소 결함은 상온 이상에서 이동하기 때문에 조사빔 조사가 진행되고 있는 동안에도 이동이 가능하다. 침입형 질소 원자의 이동은 2차적인 새로운 결함의 생성과 성장과정 그리고 기존 결함의 소멸과정을 이끌어낸다.

실험결과에 의하면 전자빔 조사량이 증가할 때 뚜렷이 생성 또는 성장하는 결함으로 H3센터(503 nm), H4센터(496 nm), (N-V)⁰센터(575 nm), 그리고 TR12센터(470 nm)가 있으며 뚜렷한 감소를 보이는 결함으로는 유일하게 N3센터(415 nm)가 있다.

N3센터(415 nm)

3개의 치환된 질소원자가 하나의 공공에 둘러싸여 있는 구조를 보이는 결함이다. 본 실험에서 N3센터의 감소는 특이한 현상으로써 이동하는 질소 원자와 트랩핑하여 B집합체를 생성시키거나 더 나아가 공공을 트랩핑하여 H4센터를 생성시키는 역할을 하면서 자신은 감소하는 현상을 보인다.

H3센터(503.2 nm)

다이아몬드 내의 질소원자가 쌍을 이루고 있는 A집합체에 공공이 함께 있는 구조(N-V-N)를 가지고 있는 질소관련 집합체로서 A집합체를 가진 다이아몬드 시료에서 쉽게 생성 성장한다. 이는 전자빔 조사에 의해 생성된 공공이 A집합체에 트랩핑될 때 형성된다. 본 실험에서 이러한 H3센터는 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보이며, 특히 Type IaA>B 다이아몬드 시료에서 그 현상이 더욱 뚜렷한 것은 전자빔 조사에 의해 생성된 공공이 바로 A집합체 트랩핑되어 H3센터의 증가를 유도할 수 있다. N3의 파괴에서 하나의 질소가 분리 이탈하면서 일어나거나 (N-V)⁰센터(575 nm)에서 이동하는 하나의 질소를 트랩핑(trapping)하여 만들어 질 수도 있다. 이것은 본 실험 결과에서 나오는 N3센터의 감소현상을 설명할 수 있다.

H4센터(496 nm)

B집합체에 공공이 하나 더 있는 결함으로서 공공이 B집합체에 의해 트랩핑될 때 형성된다. 본 실험에서 이러한 H4센터는 모든 시료에서 조사량이 증가할수록 증가하는 현상을 보이며 특히 Type IaA<B에서 그 현상이 더욱 뚜렷한 것은 전자빔 조사에 의해 생성된 공공이 바로 B집합체 트랩핑되어 H4센터의 증가를 유도할 수 있다.

(N-V)⁰센터(575 nm)

독립형 질소와 공공의 결합으로 이루어지는데 platelets의 파괴에 의한 공공과 침입형 질소 결함의 조합으로 생성되고 성장한다. 본 실험에서 (N-V)⁰센터는 모든 Type의 다이아몬드 시료에서 나타나며 Type IaA>B 다이아몬드 시료에서 빠르게 성장하는 현상을 보인다.

TR12센터(470 nm)

전자빔 조사에서 일반적으로 나타나는 전형적인 공공 관련 결함으로서 모든 Type의 다이아몬드에서 관찰된다(Gippius *et al.*, 1979). 본 실험에서도 모든 시료에서 나타나며 전자빔 조사량에 따라 성장하는 현상이 GR1센터와 밀접한 관련을 가지고 나타난다.

다이아몬드의 Type과 다이아몬드의 색상

본 실험에서 나타난 다이아몬드 시료의 색상변화는 조사량이 증가할수록 옅은 녹색을 지닌 청색에서 녹색이 사라지고 짙은 청색으로 변화한다. 이러한 청색의 발현은 GR1센터의 점진적인 증가로 GR1센터 흡수포논에 의한 흡수띠의 영역은 더욱 확장되어 가시광선이 투과하는 최고 파장대가 530 nm 에서 500 nm 로 이동하면서 녹색 색상이 없어지며 완전한 청색을 띠게 된다. 그러나 2차 전자빔 조사 후에도 시료 33과 시료 73은 다른 시료와 다르게 가시광선을 투과하는 최고 파장대가 500 nm 로 이동하지 않고 530 nm 에 그대로 머물고 있어 옅은 녹색을 가지는 청색으로 남는 특이한 현상을 보인다(그림 9).

이러한 이유는 시료 33과 시료 73은 다른 시료와 다르게 A집합체의 농도가 매우 높고 platelets와 N3센터가 존재하지 않아 공공의 생성정도가 매우 약하여 GR1센터의 성장이 없기 때문에 가시광선을 투과하는 최고 파장대가 500 nm 로 이동하지

않고 530 nm에 그대로 머물고 있어 옅은 녹색을 가지는 청색으로 남는 특이한 현상을 보이므로 생각된다.

결 론

전자빔 조사를 조사량에 따라 단계별로 수행하면서 전자빔을 조사 후에 다이아몬드 내에서 일어나는 결함의 변화와 색상의 변화를 분광학적 방법으로 측정 분석하여 그들의 변화의 과정을 연구하고 결함과 색상의 관련성을 규명하기 위해 수행된 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

모든 다이아몬드 시료에 대한 실험결과를 보면 일반적으로 질소의 양이 적을수록 공공이 쉽게 생성되며 A집합체보다 B집합체가 많은 시료에서 공공이 빠르게 생성된다는 결과를 보였다. 그 이유로 공공의 생성 정도가 전자빔에 의해 파괴될 수 있는 크기를 가진 결함의 양, 즉 platelets에 비례한다는 결론을 추론할 수 있었다.

전자빔 조사량이 증가할 때 H3센터(503 nm), H4센터(496 nm), (N-V)⁰센터(575 nm), TR12센터(470 nm)는 뚜렷한 성장을 보였으며 platelets와 N3센터(415 nm)는 뚜렷한 감소를 보였다.

그리고 조사량이 증가할수록 옅은 녹색을 지닌 청색에서 짙은 청색으로 변화한다. 이러한 청색의 발현은 GR1센터의 점진적인 증가로 GR1센터 흡수포논에 의한 흡수띠의 영역은 더욱 확장되어 가시광선이 투과하는 최고 파장대가 530 nm에서 500 nm로 이동하면서 나타나는 현상이다. GR1센터의 증가가 멈추어 이동이 없을 때 옅은 녹색을 가지는 청색으로 남는 현상을 보였다.

사 사

본 논문의 질적 향상에 조언을 해주신 익명의 심사위원께 진심으로 감사드립니다. 본 연구는 웰빙친화적기술개발사업(고온고압처리와 전자빔처리에 의한 천연 유색 다이아몬드 개발)의 지원을 받아서 수행되었다. 그리고 한국 기초과학지원연구소와 포항가속기연구소(PAL)의 실험분석 지원에 감사를 드린다.

참고문헌

- Bradlow, S., Comins, J., and Lowther, J. (1981) Asymmetry of the GR1 line in type IIa diamond. *Solid State Comm.*, 38, 247.
- Campbell, B., Choudhury, W., Mainwood, A., Newton, M., and Davices, G. (2002) Lattice damage caused by the irradiation of diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 476, 680-6.
- Collins, A.T. (1982) Colour center in diamond, *J. gemmol.*, 18(1).
- Collins, A.T., Conner, A., Ly, C.H., Shareef, A., and Spear, P.M. (2005) High-temperature annealing of optical centers in type I diamond. *Journal of applied physics* 97, 083517.
- Evans, T. (1979) Aggregation of nitrogen in diamond, *The properties of natural and synthetic diamond*, chapt, 6.
- Gippius, A., Zaitsev, A., and Vavilov V. (1979) In proc. Int. conf. on defect and radiat. effects in semicond. and related materials, Tilisi, 419.
- Mainwood, A. and Stoneham, A.M. (1997) Stability of electronic states of the vacancy in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*, 9, 2453-2464.
- Moses, T. and Reinitz, I. (1999) Lab Notes highlight : Yellow to yellow-green diamonds treated by HPHT. *Gems and Gemology*, 35, 4, 203-204.
- Nishida, Y., Mita, Y., Mori, K., Okuda, S., Sato, S., Yazu, S., Nakagawa, M., and Okada, M. (1989) *Materials Sci. Forum*, 38-41, 561.
- Seo, J. and Park, J. (2008) Characterization of natural Type-Ia diamonds by using electron beam irradiation. *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 6.
- Phaal, C. (1965) The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond. *Phil. Mag.* 11, 369.
- Vins, V.G. (2001) Changing diamond colour. *Best Gemology*. No.3, p. 19.

접수일(2009년 10월 23일), 수정일(1차: 2009년 12월 16일), 게재확정일(2009년 12월 16일)