(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0017682
(43) 공개일자 2024년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01J 37/22 (2006.01) *G01N 23/2251* (2018.01)
H01J 37/04 (2006.01) *H01J 37/28* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01J 37/22 (2013.01)
G01N 23/2251 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0095676
(22) 출원일자 2022년08월01일
심사청구일자 2022년08월01일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권오훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김예진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

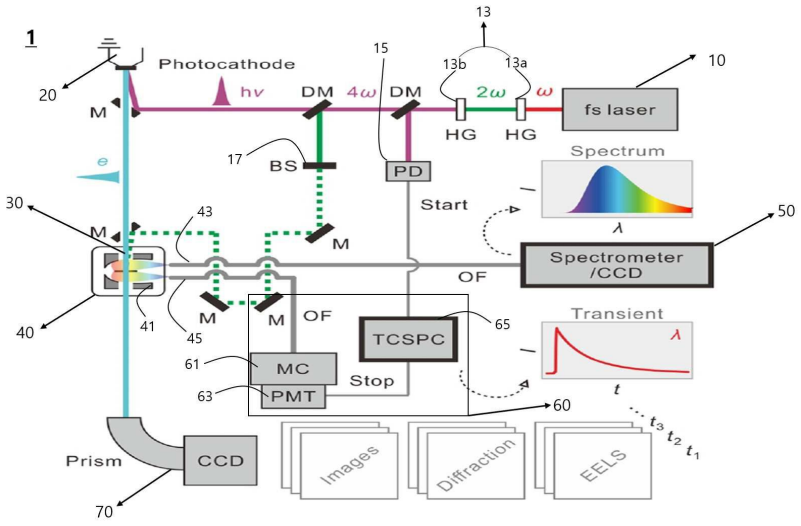
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **음극선발광 초고속 전자 현미경 및 이를 이용한 시분해 음극선발광 측정방법**

(57) 요 약

음극선발광 초고속 전자 현미경 및 이를 이용한 음극선발광 측정방법에 관한 것으로써, 음극선발광 초고속 전자 현미경은 투과전자현미경(TEM)에서 우수한 공간분해능 및 시간분해능을 갖는 장점이 있으므로, 이를 사용한 음극선발광 측정방법은 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 효율적이고 정밀하게 추적할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01J 37/045 (2013.01)
H01J 37/28 (2020.05)
H01J 2237/2808 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 시드 레이저부;

상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 광음극부;

상기 광음극부로부터 생성된 전자펄스(electron pulse)를 시료의 특정부위에 조사시키는 프로브부;

상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(CL photon)를 수집하는 수집부;

상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 기록하는 스펙트럼부; 및

상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 기록하는 시간분해부;를 포함하는 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 시드 레이저부로부터 생성된 레이저펄스(Laser pulse)를 고에너지를 갖는 레이저펄스로 가속화시키는 가속부;를 더 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 시료의 구조 정보를 수집하는 구조분석부;를 더 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 구조분석부는

투과전자현미경(TEM) 이미지, 회절도(diffractogram), 및 전자 에너지 손실 스펙트럼으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 기록하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수집부는

상기 음극선발광 광자(CL photon)를 수집하는 파라볼릭 거울(Parabolic mirror);

상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 스펙트럼부로 전달하는 제1 광전달관; 및

상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 시간분해부로 전달하는 제2 광전달관;를 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 스펙트럼부는 분광계(spectrometer), 및 전하 결합 소자(CCD)를 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 시간분해부는

음극선발광 광자(CL photon) 중 특정 파장만을 추출하는 단색화장치(MC);

상기 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출하는 광전자증폭관(PMT); 및

상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)의 시간지연 정보를 측정하는 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)를 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 전달부;를 더 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수집부에서 수집된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호를 받아 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시키는 중단부;를 더 포함하는 것인 음극선발광 초고속 전자 현미경.

청구항 10

시드 레이저부로부터 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 단계;

상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 광음극부를 통해 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 단계;

상기 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사시키는 단계;

상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(CL photon)를 수집부를 통해 수집하는 단계;

상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 스펙트럼부를 통해 기록된 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻는 단계; 및

상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간분해부를 통해 기록된 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계;를 포함하는 음극선발광 측정방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 시드 레이저부로부터 생성된 레이저펄스(Laser pulse)를 가속부를 통해 고에너지를 갖는 레이저펄스(Laser pulse) 가속화시키는 단계;를 더 포함하는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 구조분석부를 통해 시료의 구조 정보를 수집하는 단계;를 더 포함하는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 수집부에서 수집된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호로부터 중단부가 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시키는 단계;를 더 포함하는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계는

상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 전달부가 받아 시간분해부의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 단계;

시간분해부의 단색화장치(MC)를 통해 상기 수집부로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)부터 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)로 추출하는 단계;

시간분해부의 광전자증폭관(PMT)를 통해 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출하는 단계;

상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 시간분해부의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 단계; 및

상기 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)가 상기 레이저펄스(Laser pulse)의 신호와 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon) 간의 시간지연을 통해 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계;를 포함하는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 시료의 원하는 부위는 시료의 색상중심(color center)인 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 색상중심(color center)은 NV^0, NV^-, H3, N_2V, N3, 및 N_3V로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 시료의 색상중심(color center)의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 추적하는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 색상중심 H3의 주변에 색상중심 NV^0가 다수 분포되어 있는 것인 음극선발광 측정방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 색상중심 NV^0의 에너지가 붕괴된 후, 색상중심 H3의 에너지가 상승하는 것인 음극선발광 측정방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 우수한 공간분해능 및 시간분해능을 갖는 음극선발광 초고속 전자 현미경 및 이를 이용한 음극선발광 측정방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광 소자, 광 수확 및 양자 정보 처리의 현대 기술을 구현하려면 광학 회절 한계 이하의 공간 규모에서 구조-기능 관계와 에너지 및 정보 흐름의 시간 규모에 대한 이해가 중요하다.

[0003] 이를 위해선, 나노 규모, 이상적으로는 원자 규모에서 전자 상태 변환을 조사하는 방법론이 필요하고, 결과적으로, 공간, 시간 및 스펙트럼 한계에 도달하는 다양한 분해능을 가진 수단을 통한 측정이 수반되어야 한다.

[0004] 다만, 기존 단일 입자 분광법으로는 단일 입자 수준의 감도와 공간분해능 (수 백 나노미터)에 제한이 있다.

[0005] 또한, 기존 펌프 프로브 스캐닝 광학 현미경의 경우 서브피코초 및 수백 나노미터 정밀도로 시공간 분광 정보를 등록할 수 있는 장점이 있으나, 배경신호와 관련된 기술적 문제점을 아직도 가질 뿐만 아니라, 상관구조 조사가 부족하여 표면 및 표면 근처의 물리적 형상만을 검토할 수 있는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2168726호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 문제점을 해결하기 위한 목적은 다음과 같다.

[0008] 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에서 45nm 내지 55nm의 공간분해능 및 90ps 내지 110ps의 시간분해능을 갖는 음극선발광 초고속 전자 현미경을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 상기 음극선발광 초고속 전자 현미경을 활용하여 특정시료의 음극선발광 스펙트럼(Cathodoluminescence spectrum; CL-spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(time-resolved Cathodoluminescence; tr-CL)을 얻어 이의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 추적할 수 있는 음극선발광 측정방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 양태에 따라, 음극선발광 초고속 전자 현미경은 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 시드 레이저부; 상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 광음극부; 상기 광음극부로부터 생성된 전자펄스(electron pulse)를 시료의 특정부위에 조사시키는 프로브부; 상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(CL photon)를 수집하는 수집부; 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 기록하는 스펙트럼부; 및 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 기록하는 시간분해부;를 포함한다.

[0011] 상기 시드 레이저부로부터 생성된 레이저펄스(Laser pulse)를 고에너지를 갖는 레이저펄스로 가속화시키는 가속부;를 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 시료의 구조 정보를 수집하는 구조분석부;를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 구조분석부는 투과전자현미경(TEM) 이미지, 회절도(diffractogram), 및 전자 에너지 손실 스펙트럼으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 기록할 수 있다.

[0014] 상기 수집부는 상기 음극선발광 광자(CL photon)를 수집하는 파라볼릭 거울(Parabolic mirror); 상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 스펙트럼부로 전달하는 제1 광전달관; 및 상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 시간분해부로 전달하는 제2 광전달관;를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 스펙트럼부는 분광계(spectrometer), 및 전하 결합 소자(CCD)를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 시간분해부는 음극선발광 광자(CL photon) 중 특정 파장만을 추출하는 단색화장치(MC); 상기 특정 파장을

갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출하는 광전자증폭관(PMT); 및 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)의 시간지연 정보를 측정하는 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 전달부;를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 수집부에서 수집된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호를 받아 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시키는 중단부;를 더 포함할 수 있다.

[0019] 다른 일 양태에 따라, 음극선발광 측정방법은 시드 레이저부로부터 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 단계; 상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 광음극부를 통해 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 단계; 상기 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사시키는 단계; 상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(CL photon)를 수집부를 통해 수집하는 단계; 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 스펙트럼부를 통해 기록된 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻는 단계; 및 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간분해부를 통해 기록된 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계;를 포함한다.

[0020] 상기 시드 레이저부로부터 생성된 레이저펄스(Laser pulse)를 가속부를 통해 고에너지를 갖는 레이저펄스(Laser pulse) 가속화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 구조분석부를 통해 시료의 구조 정보를 수집하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기 수집부에서 수집된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호로부터 중단부가 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0023] 상기 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계는 상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 전달부가 받아 시간분해부의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 단계; 시간분해부의 단색화장치(MC)를 통해 상기 수집부로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)부터 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)로 추출하는 단계; 시간분해부의 광전자증폭관(PMT)를 통해 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출하는 단계; 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 시간분해부의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에 전달하는 단계; 및 상기 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)가 상기 레이저펄스(Laser pulse)의 신호와 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon) 간의 시간지연을 통해 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 시료의 원하는 부위는 시료의 색상중심(color center)일 수 있다.

[0025] 상기 색상중심(color center)은 NV^0, NV^-, H3, N_2V, N3, 및 N_3V로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0026] 상기 음극선발광 측정방법은 상기 시료의 색상중심(color center)의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 추적할 수 있다.

[0027] 상기 색상중심 H3의 주변에 색상중심 NV^0가 다수 분포될 수 있다.

[0028] 상기 색상중심 NV^0의 에너지가 붕괴된 후, 색상중심 H3의 에너지가 상승할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에서 우수한 공간분해능 및 시간분해능을 갖는 장점이 있다.

[0030] 이에, 다른 일 측면에 따른 음극선발광 측정방법은 상기 음극선발광 초고석 전자 현미경을 사용하여 특정시료의 음극선발광 스펙트럼(Cathodoluminescence spectrum; CL-spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(time-resolved Cathodoluminescence; tr-CL)을 높은 공간분해능 및 시간분해능으로 얻을 수 있으므로 이의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 효율적이고 정밀하게 추적할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경의 개략적인 흐름도이다.

도 2는 일 실시예에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경 내 프로브부를 통해 전자펄스(electron pulse)가 시료(Nanodiamonds; NDs)에 조사되어 방출되는 음극선을 검출하는 구조를 나타낸 개략도이다.

도 3은 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사되었을 때 음극선발광 광자(Cathodoluminescence photon; CL photon)가 발생되는 과정을 간략하게 나타낸 흐름도이다.

도 4는 실험예 1에 따라 시료 내 다수의 색상중심으로부터 연속전자로 얻은 정상상태에서의 음극선발광 스펙트럼이다.

도 5는 실험예 1에 따른 음극선발광 강도맵이다.

도 6은 실험예 1에 따른 EEL 분광법에 따른 두께맵이다.

도 8a는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지이다. 또한, 도 8b는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 NV_0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 단일 색상중심 NV^0 (실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 8c는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 NV^0의 시간 분해된 음극선발광(time-resolved Cathodoluminescence; tr-CL) 그래프이다.

도 7a는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지이다. 또한, 도 7b는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 단일 색상중심 H3(실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 7c는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 H3의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

도 8a는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지이다. 또한, 도 8b는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 NV_0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 단일 색상중심 NV^0 (실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 8c는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 NV^0의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

도 9a는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1))의 TEM 이미지이다. 또한, 도 9b는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1)) 내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 각 전자 탐침 펄스 포인트(R1-R3)(실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 9c는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(상단 그래프) 및 각 프로브부의 포인트(R1-R3)(하단 3개의 그래프)의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

도 10은 실험예 3에 따른 H3 및 NV^0 중심을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))의 TEM 이미지이다.

도 11은 실험예 3에 따른 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))의 색상중심 N3, H3, NV^0 에서 방출되는 입자의 정상상태 음극선발광 스펙트럼(상단) 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 스펙트럼(하단)이다.

도 12는 도 11의 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0 (각각 535 및 635 nm)에 대한 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

도 13은 도 11의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 스펙트럼에 대한 수명 분석 그래프이다.

도 14는 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0 내 전하이동 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 15는 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 정상상태 음극선발광 스펙트럼이다.

도 16은 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 각각 TEM 이미지 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

도 17은 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 상승 시간 상수(다이아몬드 격자를 통한 터널링에 의해 색상중심 NV^0에서 색상중심 H3으로 이동한 정공 이동시간)와 $[NV^0]/[H3]$ 비율 간의 상관관계 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이상의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 기술적 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0033] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0034] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0035] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0038] 종래 단일 입자 분광법으로는 입자 내 감도가 부족하여 공간분해능에 제한이 있어 수백 나노미터 정도의 회절 제한이 있는 문제점이 있다. 뿐만 아니라, 기존 펌프 프로브 스캐닝 광학 현미경의 경우 배경신호과 관련된 기술적 문제점을 가질 뿐만 아니라 상관구조 조사가 부족하여 표면 및 표면 근처의 물리적 형상만을 검토할 수 있는 문제점이 있었다.

[0039] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM)에서 본 구성을 만족하는 음극선발광 초고속 전자 현미경의 경우 우수한 공간분해능 및 시간분해능을 갖는 다는 것을 발견하고, 이를 사용하여 특정시료의 음극선발광을 측정했을 때, 음극선발광 스펙트럼(Cathodoluminescence spectrum; CL spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(time-resolved Cathodoluminescence; tr-CL)을 높은 공간분해능 및 시간분해능으로 얻을 수 있고, 이에 따라 전하-에너지 전달 역학(charge-energy transfer dynamics)을 효율적이고 정밀하게 추적할 수 있다는 것을 발견하고 이를 완성하였다.

[0041] 도 1은 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경의 개략적인 흐름도이다. 이를 참고하면, 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경(1)은 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 시드 레이저부(10); 상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 광음극부(20); 상기 광음극부로부터 생성된 전자펄스(electron pulse)를 시료의 특정부위에 조사시키는 프로브부(30); 상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(Cathodoluminescence photon; CL photon)를 수집하는 수집부(40); 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 음극선발광 스펙트럼(Cathodoluminescence spectrum; CL spectrum)을 기록하는 스펙트럼부(50); 및 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간 분해된 음극선발광(time-resolved Cathodoluminescence; tr-CL)을 기록하는 시간분해부(60);를 포함한다.

[0042] 추가적으로, 상기 시드 레이저부로부터 생성된 레이저펄스(Laser pulse)를 고에너지를 갖는 레이저펄스로 가속화시키는 가속부(13)을 더 포함할 수 있다. 상기 가속부(13)는 필요에 따라 복수개로 포함시켜 레이저펄스를 더 가속화시킬 수 있다. 일 실시예에 따라, 레이저펄스가 조사되는 방향으로 2개의 가속부(13a 및 13b)를 포함할 수 있다.

[0043] 한편, 상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 단광자 계산 장치(time-correlated single-photon counting; TCSPC)에 전달하는 전달부(15)를 더 포함할 수 있다. 추후 상기 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)는 상기 전달부에서 받은 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 시작신호로, 음극선발광 광자(CL photon)로부터 특정 단일파장으로 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 종료신호로 처리하여 시간지연 정보를 측정할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 수집부(40)는 상기 음극선발광 광자(CL photon)를 수집하는 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)(41); 상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 스펙트럼부로 전달하는 제1 광전달관(43); 및 상기 파라볼릭 거울로부터 수집된 음극선발광 광자(CL photon)를 상기 시간분해부로 전달하는 제2 광전달관(45);를 포함할 수 있다.

[0045] 도 2는 일 실시예에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경 내 프로부에서 시료(Nanodiamonds; NDs)에 조사되는 구조를 나타낸 개략도이다.

[0046] 이를 참고하면, 상기 광음극부로부터 생성된 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료인 나노다이아몬드(NDs)에 조사시킬 수 있다. 상기 조사를 통해 시료(NDs)를 통해 발생된 음극선발광 광자(CL photon)는 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)(41)을 통해 최대한 음극선발광 광자(CL photon)을 수집한 뒤 각각 제1 광전달관(43) 또는 제2 광전달관(45)으로 전달시켜 각각 스펙트럼부(50) 또는 시간분해부(60)로 전달할 수 있다.

[0047] 한편, 일 실시예에 따라, 중단부(17)는 상기 발생된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호를 받아 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시킬 수 있다.

[0048] 일 실시예에 따라, 상기 스펙트럼부(50)는 분광계(spectrometer), 및 전하 결합 소자(charge-coupled device; CCD)를 포함하여, 상기 제1 광전달관(43)을 통해 전달된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 음극선발광 스펙트럼(Cathodoluminescence spectrum; CL spectrum)을 기록할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 따라, 상기 시간분해부(60)는 음극선발광 광자(CL photon) 중 특정 파장만을 추출하는 단색화장치(monochromator; MC)(61); 상기 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출하는 광전자증폭관(Photomultiplier tube; PMT)(63); 및 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)의 시간지연 정보를 측정하는 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(time-correlated single photon counting; TCSPC)(65)를 포함할 수 있다.

[0050] 즉, 상기 제2 광전달관(45)을 통해 전달된 음극선발광 광자(CL photon)는 상기 시간분해부(60) 내 단색화장치(MC)(61) 및 광전자증폭관(PMT)(63)를 거쳐 특정 단일 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)로 검출될 수 있

고, 상기 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)에서 이를 종료신호로 받아 상기 전달부에서 받은 레이저펄스(Laser pulse)의 신호인 시작신호와 함께 처리하여, 최종적으로 시간지연 정보를 측정할 수 있다.

[0051] 한편, 상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 시료의 구조 정보를 수집하는 구조분석부(70);를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에 따라, 상기 구조분석부(70)는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지, 회절도(diffractogram), 및 전자 에너지 손실 스펙트럼(electron energy loss spectroscopy; EELS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 기록할 수 있다.

[0052] 다른 일 측면에 따른 음극선발광 측정방법은 시드 레이저부로부터 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 단계(S10); 상기 레이저펄스(Laser pulse)로부터 광음극부를 통해 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 단계(S20); 상기 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사시키는 단계(S30); 상기 전자펄스(electron pulse)에 조사된 시료로부터 발생한 음극선발광 광자(CL photon)를 수집부를 통해 수집하는 단계(S40); 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 스펙트럼부를 통해 기록된 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻는 단계(S50); 및 상기 수집된 음극선발광 광자(CL photon)로부터 시간분해부를 통해 기록된 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계(S60);를 포함할 수 있다.

[0053] 상기 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 단계(S10)는 시드 레이저부로부터 레이저펄스(Laser pulse)를 생성시키는 단계이다.

[0054] 일 실시예에 따라, 상기 시드 레이저부(10)는 레이저펄스(Laser pulse)를 90ps 내지 110ps의 주기로 40keV 내지 200keV의 에너지로 가속된 펄스를 생성시킬 수 있고, 필요에 따라, 2개의 가속부(13a 및 13b)를 더 포함하여 고에너지를 갖는 레이저펄스로 가속화시킬 수 있다.

[0055] 한편, 레이저펄스(Laser pulse)를 생성되면서 상기 시드 레이저부에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 색선별 거울(Dichroic mirror; DM)을 통해 전달부(15), 바람직하게는, 포토다이오드(photodiode; PD)가 전달받아 단광자 계산 장치(time-correlated single photon counting; TCSPC)에 전달할 수 있다. 추후, 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)는 상기 전달부에서 받은 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 시작신호로, 음극선발광 광자(CL photon)로부터 특정 단일파장으로 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 종료신호로 처리하여 시간지연 정보를 측정할 수 있다.

[0056] 상기 전자펄스(electron pulse)를 생성시키는 단계(S20)는 상기 광음극부(20)로부터 입사된 레이저펄스(Laser pulse)를 전자펄스(electron pulse)를 생성시킬 수 있다.

[0057] 일 실시예에 따라, 상기 광음극부(20)는 광펄스인 레이저펄스(Laser pulse)를 받아 전자펄스를 생성시킬 수 있으면 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는, 광전음극(Photocathode)일 수 있다.

[0058] 상기 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사시키는 단계(S30)는 상기 광음극부(20)에서 발생된 전자펄스(electron pulse)를 프로브부(30)를 통해 시료의 원하는 특정부위에 조사시키는 단계이다.

[0059] 일 실시예에 따라, 상기 시료는 여러 색상중심(color center)이 포함되어 있는 나노 다이아몬드(NDs)일 수 있다.

[0060] 상기 나노 다이아몬드(NDs)는 와이드 밴드갭을 갖는 다이아몬드 격자를 가지고 있고, 특히 NV센터에 호스팅된 색상중심(color center)은 구조적 강성, 우수한 광안정성 및 실온에서의 높은 양자 수율로 인해 우수한 단일광자로써 사용될 수 있는 장점이 있다.

[0061] 일 실시예에 따라, 시료의 원하는 부위는 시료의 색상중심(color center)을 포함하는 영역, 즉 색상중심(color center)일 수 있다.

[0062] 일 실시예에 따라, 상기 나노 다이아몬드(Nanodiamonds; NDs)의 상기 색상중심(color center)은 NV^0, NV^-, H3, N_2V, N3, 및 N_3V로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0063] 이때, 상기 프로브부(30)는 조사하고자 하는 부위의 크기에 따라 프로브부 팁의 크기를 조절할 수 있다.

[0064] 일 실시예에 따라, 상기 프로브부 팁의 크기는 20nm 내지 50nm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 프로브부 팁의 크기가 너무 작으면 전자선량이 부족해져 충분한 신호 대 잡음비를 얻기 힘들다는 단점이 있고, 프로브부 팁의 크기가 너무 크면 공간선택성을 잃게 된다는 단점이 있다.

[0065] 도 3은 전자펄스(electron pulse)를 프로브부를 통해 시료의 원하는 부위에 조사되었을 때 음극선발광 광자(CL photon)가 발생되는 과정을 간략하게 나타낸 흐름도이다.

[0066] 이를 참고하면, 광음극부(20)에서 생성된 전자펄스(electron pulse)는 프로브부(30)의 프로브팁을 통해 시료의 원하는 부위인 시료의 색상중심(color center)을 포함하는 영역에 집중적으로 조사될 수 있다. 그 다음, 집중적으로 조사된 전자펄스(electron pulse)는 시료 내 다이아몬드 격자와 상호작용하여 표면 플라즈몬에 의한 벌크 과정이 발생하고 추후 후속적으로 수십 펨토초 내에 조사되는 추후 전자펄스에 의해 붕괴 및 여기(excitation)되어 캐리어인 전자-정공을 쌍으로 생성하게 됩니다. 그 후, 여기된 전자-정공 쌍이 다시 색상중심의 전도대(Conduction Band; CB) 및 가전자대(Valence Band; CB)로 재결합(recombination)되면서 음극선발광 광자(CL photon)가 발생하게 된다.

[0067] 한편, 상기 과정으로 통해 발생된 음극선발광 광자(CL photon)의 대부분은 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)(41)을 통해 최대한 음극선발광 광자(CL photon)을 수집한 뒤 각각 제1 광전달관(43) 또는 제2 광전달관(45)으로 전달시켜 각각 스펙트럼부(50) 또는 시간분해부(60)로 전달된다.

[0068] 한편, 도 1을 참고하면, 일 실시예에 따라, 상기 과정으로 통해 발생된 음극선발광 광자(CL photon)의 신호가 거울(mirror; M)을 통한 별도의 경로(점선)을 통해 중단부(17)에 전해져 시드 레이저부의 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시킬 수 있다. 이때, 상기 중단부는 레이저 펄스를 중단시킬 수 있는 빔스토퍼(Beam stopper; BS)일 수 있고, 이를 색선별 거울(DM)을 거친 경로를 통해 레이저 펄스(Laser pulse)의 생성을 중단시킬 수 있다.

[0069] 상기 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻는 단계(S50)는 상기 수집부의 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)(41)에 의해 수집된 음극선발광 광자(CL photon)가 제1 광전달관(43), 바람직하게는 광섬유 도파관(Optical fiber wave guide; OP)에 의해 스펙트럼부(50)로 전달되어 최종적으로 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻을 수 있다.

[0070] 일 실시예에 따라, 상기 스펙트럼부(50)는 분광계(spectrometer), 및 전하 결합 소자(charge-coupled device; CCD)를 포함할 수 있고, 상기 분광계(spectrometer), 및 전하 결합 소자(CCD)를 통하여 시료 내 포함된 각각의 색상중심의 파장이 나타난 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 얻을 수 있다.

[0071] 이때, 상기 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)의 에너지 분해능은 8mev 내지 12mev일 수 있고, 바람직하게는, 9mev 내지 11mev일 수 있다.

[0072] 상기 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 얻는 단계(S60)는 다음과 같다.

[0073] 일 실시예에 따라, 상기 시드 레이저부(10)에서 발생된 레이저펄스(Laser pulse)의 신호를 전달부(15)가 받아 시간분해부(60)의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)(65)에 전달하여 시작신호를 받을 수 있다. 그 다음, 상기 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)(41)에 의해 수집되어 제2 광전달관(45), 바람직하게는 광섬유 도파관(OP)에 의해 전달된 음극선발광 광자(CL photon)부터, 상기 시간분해부(60)의 단색화장치(MC)(61)를 통해, 특정 파장, 바람직하게는, 특정 단일 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)로 추출하는 단계를 거칠 수 있다. 그 다음, 상기 추출된 음극선발광 광자(CL photon)는 시간분해부(60)의 광전자증폭관(PMT)(63)를 통해 특정 파장을 갖는 음극선발광 광자(CL photon)를 검출할 수 있다. 그 다음, 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 시간분해부(60)의 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)(65)에 종료신호로 전달할 수 있다. 최종적으로, 상기 레이저펄스(Laser pulse)의 시작신호 및 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon)를 종료신호로 받은 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)는 상기 레이저펄스(Laser pulse)의 신호와 상기 검출된 음극선발광 광자(CL photon) 간의 시간지연을 통해 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 최종적으로 얻을 수 있다.

[0074] 한편, 상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse)로부터 구조분석부(70)를 통해 시료의 구조 정보를 수집하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0075] 즉, 상기 시료에 조사된 전자펄스(electron pulse) 중 색상중심(color center)의 표면 플라즈몬 현상에 기여하지 않는 전자펄스는 시료를 투과하여 구조분석부(70)를 통해 시료의 구조정보를 수집할 수 있다.

[0076] 일 실시예에 따라, 상기 구조분석부(70)는 시료에 투과된 전자펄스를 프리즘(Prism)을 통해 전하 결합 소자(charge-coupled device; CCD)를 거쳐 투과전자현미경(TEM) 이미지, 회절도(diffractogram), 및 전자 에너지 손실 스펙트럼(EELS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가적으로 기록할 수 있다.

[0077] 즉, 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경은 투과전자현미경(TEM)에서 시료의 구조를 분석함과 동시에

우수한 공간분해능 및 시간분해능으로 스펙트럼(CL-spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 기록할 수 있다.

[0078] 이에 따라, 다른 일 측면에 따른 음극선발광 측정방법은 상기 음극선발광 초고속 전자 현미경를 이용하여 음극선발광을 측정함으로써 높은 공간분해능 및 시간분해능으로 얻을 수 있으므로 이의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 효율적이고 정밀하게 추적할 수 있는 장점이 있다.

[0080] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] **실시예 : 음극선발광 초고속 전자 현미경 준비 및 기록**

[0083] 음극선발광 초고속 전자 현미경은 다음과 같이 준비하였다.

[0084] 음극선발광 초고속 전자 현미경은 기본적으로 200kV 투과 전자 현미경(JEM-2100 LaB6, JEOL)을 준비하였다.

[0085] 구체적으로, 상기 시드 레이저부는 이테르븀 기반 증폭기를 사용하여 550fs의 펄스 지속 시간과 300kHz의 반복 속도로 1030nm에서 최대 1mJ의 초단 펄스를 생성하였고, 가속부를 통해 257nm까지 4배 증가시킬 수 있었다.

[0086] 상기 광음극부는 직경 840㎛의 평평한 탄탈륨(Ta) 광음극을 사용하였다.

[0087] 상기 수집부는 7sr의 입체각으로 음극선발광 광자(Cathodoluminescence photon; CL photon)를 최대 60% 수집할 수 있는, 두 개의 축외 포물선을 갖는 파라볼릭 거울(Parabolic mirror)를 준비하였다. 또한, 도 2와 같이, 시료인 나노다이아몬드(NDs)를 호스팅하는 TEM 그리드(각각 ≤ 3 ppm의 질소 함량을 갖는 NDNV/NVN700 nm2mg, NDNVN140 nmMd10ml 및 NDNV100 nmHi10ml, Adαmas Nanotechnologies)를 상기 파라볼릭 거울 내부에 로드시켰다.

[0088] 이에, 제1 광전달관인 광섬유 도파관(OP)에 의해 수집된 음극선발광 광자(CL photon)가 스펙트럼부로 전달되고, 상기 스펙트럼부는 150 및 1200 라인/mm의 이중 격자가 장착된 Czerny-Turner 분광계에 부착된 후면 조명 CCD 카메라에 의해 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum)을 측정할 수 있다. 이때, 정상 상태 측정에는 150lines/mm 격자가 사용되었고, 측정시간은 음극선발광 광자(CL photon) 수에 따라 10-60초로 설정되었다.

[0089] 한편, 제2 광전달관인 광섬유 도파관(OP)에 의해 수집된 음극선발광 광자(CL photon)가 시간분해부로 전달되었다.

[0090] 구체적으로, 단색화장치(MC)는 모노크로메이터(MonoRa320i, Dongwoo Optron)를 사용하였고, 광전자증폭관(Photomultiplier tube; PMT)는 PMT 검출기(PMA Hybrid 40, PicoQuant)를 사용하였다. 상기 모노크로메이터는 500 nm에서 블레이즈된 600 라인/mm 격자와 10 ㎛의 입구 슬릿을 가졌고, 이때, 상기 광전자증폭관(PMT)은 상기 단색화장치(MC)에 부착되어 사용되었다.

[0091] 상기 시간 상호 관련 단광자 계산 장치(TCSPC)는 TCSPC 모듈(PicoHarp 300, PicoQuant)을 사용하였고, 32ps의 가장 미세한 시간 채널 폭을 가진 tr-CL 운동 프로파일에 해당하는 시간에 대해 계산된 광자의 히스토그램을 계산할 수 있다.

[0092] 한편, 레이저펄스의 일부가 빔 스플리터인 색선별 거울(Dichroic mirror; DM)에 의해 샘플링되고 전달부인 광다이오드(TDA 200, PicoQuant)로 보내져 시작 신호를 전달할 수 있다.

[0093] 또한, 기기응답기능(Instrument response function; IRF)를 기록하기 위해 구리 메쉬 TEM 그리드의 금속 빔을 515nm에서 550fs 지속 시간으로 조명하여 음극선발광 광자(CL photon)인 산란광을 생성하여 이를 중단부로 전달하였다. 이때, IRF는 515nm에서 산란을 수집하여 측정했으며 100ps로 얻어졌으며 이는 전적으로 검출기의 시간 응답에 의해 결정되었다.

[0095] **실험예 1 : 음극선발광 초고속 전자 현미경을 이용한 시료의 음극선발광 및 구조정보 분석**

[0096] 실시예에 따라 음극선발광 초고속 전자 현미경을 준비하고, 시료인 나노다이아몬드(ND)의 색상중심, 즉, 빨간색

(NV^0 및 NV^- 모두에 대한 NV), 녹색(H3, N_2V 결함의 징후) 또는 파란색(N3, N_3V 결함의 징후)으로 다양한 유형의 질소-공백 색상 센터를 포함하는 개별 ND으로부터 음극선 발광을 측정한 결과를 도 4 내지 도 6에 나타내었다.

[0097] 도 4는 실험예 1에 따라 시료 내 다수의 색상중심으로부터 연속전자로 얻은 정상상태에서의 음극선발광 스펙트럼이다.

[0098] 도 5는 실험예 1에 따른 음극선발광 강도맵이다.

[0099] 도 6은 실험예 1에 따른 EEL 분광법에 따른 두께맵이다.

[0100] 상기 도 4를 참고하면, 100K에서 컬러 센터에 대한 제로 포논 라인(각각 NV^0, H3, 및 N3에 대해 575, 503 및 415nm)은 적색 편이된 포논 측파대로 명확하게 식별할 수 있었고 실온에서도 구별된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 실험예 1을 통해 음극선발광 초고속 전자 현미경으로 음극선발광을 측정할 경우,시료 내 다수의 색상중심은 각각의 색에 따른 각기 다른 파장을 가지고 있다는 것을 구체적으로 구분할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0101] 한편, 상기 도 5 및 도 6을 참고하면, 상기 실험예 1을 통해 음극선발광 초고속 전자 현미경으로 음극선 발광을 측정할 경우, 음극선발광 강도맵과 EEL 분광법을 통해 얻은 두께는 상관관계가 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 실험예 1을 통해 음극선발광 초고속 전자 현미경으로 음극선 발광을 측정하면 프로브부의 국소부분을 전자펄스로 조사시키는 바 더 깊은 영역에 걸쳐 더 많은 수의 색상중심이 여기될 수 있는 바, 투과전자현미경(TEM) 이미지와 음극선발광 스펙트럼과 연관시킬 수 있으므로, 시료인 나노다이아몬드(NDs)의 음극선발광 스펙트럼의 결과 내용과 구조분석부의 시료의 구조정보를 동시에 연관시킬 수 있는 장점이 있다.

[0103] **실험예 2 : 다양한 색상중심을 갖는 시료의 음극선발광 측정**

[0104] 실시예에 따라 음극선발광 초고속 전자 현미경을 준비하고, 각각 다른 색상중심을 가지고 있는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지, 음극선발광 스펙트럼, 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 측정한 결과를 하기 도 7a 내지 도 9c에 나타내었다.

[0105] 먼저, 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 음극선 발광을 측정하였다.

[0106] 구체적으로, 도 7a는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지이다. 또한, 도 7b는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 단일 색상중심 H3(실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 7c는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 H3을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 H3의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

[0107] 상기 도 7a를 참고하면, 시료인 나노다이아몬드(ND) 중에서 주로 색상중심 H3을 포함하는 나노다이아몬드(ND)에 전자펄스를 조사시킬 수 있다는 점을 확인할 수 있고, 시료의 평균 입자 크기와 두께는 각각 100 ± 20 nm 및 120 ± 10 nm인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 도 7b를 참고하면, 실온에서 색상중심 H3(1)(실선)의 음극선발광 스펙트럼은 약 520nm에서 피크가 있는 포논 측파대를 확인할 수 있었다. 그러나, 전반적인 복수 색상중심(점선)을 포함하는 음극선발광 스펙트럼은 다른 색 중심의 음극선발광(CL)도 감지됨을 확인할 수 있었고, 구체적으로, 각각 N3 및 NV^0 중심에 해당하는 약 450 및 630nm에서 방출됨(점선)을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 결과를 통해 시료인 나노다이아몬드(ND)에서 색상중심인 H3를 포함하는 동안 질소 밀도 분포로 인해 N3 및 NV^0 중심도 형성될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 도 7c를 참고하면, 색상중심 H3(1)에 대해 얻은 520nm에서 시간 분해된 음극선발광은 19±1ns의 수명을 가진 지수적 감쇠를 보인다는 점, 및 그동안 확인되지 않는 300 ± 100ps의 시상수를 갖는 상승성분이 보인다는 점을 확인할 수 있었다.

[0108] 한편, 색상중심 NV^0만을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 음극선 발광을 측정하였다.

[0109] 구체적으로, 도 8a는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 TEM 이미지이다. 또한, 도 8b는 실험예 2에 따라 주로 색상중심 NV_0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 단일 색상중심 NV^0 (실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 8c는 실험예 2에 따라 색상중심 NV^0

을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 NV^0의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

[0110] 상기 도 8a 및 도 8b를 참고하면, 종전 색상중심 H3을 주로 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)와 달리, 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)는 시료의 평균 입자 크기 630nm에서 음극선발광 스펙트럼의 피크가 잘 정의되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심 및 단일 색상중심 NV_0의 경우는 질소밀도가 낮아 NV^0 의 중심만이 운반되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 색상중심 NV^-는 실온에서 장기간 전자펄스에 따른 여기 하에서 색상중심 NV^0로 변환되기 쉽기 때문에 적색 방출은 주로 색상중심 NV^0에 기인하고, 700-800nm에서 약한 꼬리는 아마도 작은 색상중심 NV^- 으로부터 기인한 것임을 확인할 수 있었다. 또한, 도 8c를 참고하면, 색상중심 NV_0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 단일 색상중심 NV^0의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)은 600±300ps(32%), 6.4±0.5ns(28%) 및 21±1ns(40%)의 시간 상수로 삼중 지수 감쇠를 보이는 점을 확인할 수 있는데, 이처럼 수명의 짧은 이유는 시료인 나노다이아몬드(ND)의 표면의 불순물 또는 탄소결함이 끊어지기 때문인 것을 확인할 수 있었다.

[0111] 한편, 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1))의 음극선 발광을 측정하였다.

[0112] 구체적으로, 도 9a는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1))의 TEM 이미지이다. 또한, 도 9b는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1)) 내 전반적인 복수 색상중심(점선) 및 각 프로브부의 포인트(R1-R3)(실선)의 음극선발광 스펙트럼이다. 도 9c는 실험예 2에 따라 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)내 전반적인 복수 색상중심(상단 그래프) 및 각 프로브부의 포인트(R1-R3)(하단 3개의 그래프)의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다.

[0113] 도 9a를 참고하면, 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(1))는 너비가 700nm이고 두께가 300nm이며 단일 입자에 4개의 색상 중심이 모두 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 9b를 참고하면, 색상중심 NV^0에 대한 스펙트럼 지문 영역 주변의 다른 지점에서 다르며, 이는 입자 전체에 걸쳐 NV^0 중심의 분포가 조금씩 다르다는 점을 확인할 수 있었다. 또한 도 9c를 참고하면, R1에서 R3에 대해 각각 18 ± 4, 17 ± 4 및 18 ± 5ns인 반면 전체 입자에 대해서는 19 ± 1ns인 위치와 유사한 것을 확인할 수 있었다.

[0114] 즉, 일 측면에 따른 음극선발광 초고속 전자 현미경을 통한 시료인 나노다이아몬드(ND)의 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 높은 공간분해능 및 시간분해능으로 얻을 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0116] **실험예 3 : 색상중심 간 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics) 분석**

[0117] 실시예에 따라 음극선발광 초고속 전자 현미경을 준비하고, H3 및 NV^0 중심을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))를 통해 색상중심 간 전하-에너지 전달역학을 분석하고 그 결과를 하기 도 10 내지 14에 나타내었다.

[0118] 구체적으로, 도 10은 실험예 3에 따른 H3 및 NV^0 중심을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))의 TEM 이미지이다. 또한, 도 11은 실험예 3에 따른 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))의 색상중심 N3, H3, NV^0 에서 방출되는 입자의 정상상태 음극선발광 스펙트럼(상단) 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 스펙트럼(하단)이다. 또한, 도 12는 도 11의 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0 (각각 535 및 635 nm)에 대한 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다. 또한, 도 13은 도 11의 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 스펙트럼에 대한 수명 분석 그래프이다. 또한, 도 14는 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0 내 전하

이동 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

[0119] 상기 도 10 및 도 11(상단)을 참고하면, 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0을 모두 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3-NV(2))의 정상상태 음극선발광 스펙트럼을 통해 색상중심 H3 및 색상중심 NV^0이 모두 공존하고 주요방출 소스인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 11(하단) 및 도 12를 참고하면, 520nm의 상승 성분이 재현되는 색상 중심에서 다수의 음극선발광 수명을 확인할 수 있었다. 한편, 색상중심 N3의 약한 방출도 450 nm에서 관찰되었으며 주로 IRF 내에서 붕괴되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 13을 참고하면, 색상중심 H3의 상승과 색상중심 NV^0의 붕괴에 대해 420±150ps의 가장 빠른 시간 구성 요소를 나타내었는 바, 색상중심 NV_0에서 전하/에너지 전달이 발생하고, 바람직하게는, 피코초 시간 척도로 H3 중심으로 전하/에너지가 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 이에 따라, 도 14를 참고하면, 색상중심 NV^0의 가장 낮은 전자 전이 에너지는 색상중심 H3 중심보다 작기 때문에 공명 에너지 전달은 이 경우에 적용할 수 없다. 한편, 문헌 조사, 광발광 분광법, 색상중심 NV^0의 전자 에너지 준위 계산 및 색상중심 H3의 광이온화 분광법의 제1원칙을 바탕으로, 색상중심 H3 의 바닥 및 가장 낮은 여기 상태는 각각 NV^0 중심보다 더 높게 위치하여 유형 II 에너지 갭 정렬을 취하는 것으로 추론할 수 있다. 이에 따라, 도 14와 같이 전하 전송 방식이 작동할 수 있다. 이때, 전자 여기는 먼저 다이아몬드 격자의 전도대에서 전자와 가전자대에서 정공을 생성할 수 있다. 이때, 캐리어는 확산되어 색상중심 NV^0 에서 포획되어 그 위에 엑시톤을 형성할 수 있다. 그 후, 색상중심 NV^0의 접지 상태에 있는 정공은 다이아몬드 격자의 유전 매질을 통한 터널링을 통해 색상중심 H3의 접지 상태로 천이하고, 전도대의 자유 전자 캐리어는 색상중심 H3 중심의 여기 상태로 빠르게 이동할 수 있다. 이때, 색상중심 H3 방출의 피코초 상승 성분은 속도 제한 터널링 프로세스에 해당할 수 있다. 이때, 색상중심 N3 및 색상중심 NV^0의 방출에 대한 가장 빠른 붕괴(IRF 내)는 도 10의 (i) 내지 (iii)의 모식도와 같이 근처의 질소 응집체 및/또는 표면 흑연에 의한 상호작용일 수 있다. 한편, 본 메커니즘에서 순차 전하 이동은 자유 전하 캐리어를 사용할 수 있는 전자 또는 극도의 UV 여기(>6 eV)에서만 가능하고, 에너지 갭 정렬(유형 II) 때문에 색상 중심의 직접적인 광여기(direct photoexcitation)에서 여기자 이동(exciton migration)은 일어날 수 없다.

[0122] **실험예 4 : 색상중심 밀도에 따른 캐리어(전자/정공)의 확산 의존성 분석**

[0123] 실시예에 따라 음극선발광 초고속 전자 현미경을 준비하고, 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))를 통해 색상중심 간 전하-에너지 전달역학에 따른 캐리어 확산 의존성을 분석하고 그 결과를 하기 도 15 내지 도 17에 나타내었다.

[0124] 구체적으로, 도 15는 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 정상상태 음극선발광 스펙트럼이다. 또한, 도 16은 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 각각 TEM 이미지 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL) 그래프이다. 또한, 도 17은 실험예 4에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5))의 상승 시간 상수(다이아몬드 격자를 통한 터널링에 의해 생삭중심 NV^0에서 색상중심 H3으로 이동한 정공 이동시간)와 $[NV^0]/[H3]$ 비율 간의 상관관계 그래프이다.

[0125] 먼저, 실험예 2에 따른 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 나노다이아몬드(ND)(H3(1))의 경우, 색상중심 H3 뿐만 아니라 색상중심 NV^0이 일부 포함된 것을 확인할 수 있었다.

[0126] 이때, 도 15를 참고하면, 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(Nanodiamond; ND)(H3(2)~(5))에서 각각 색상중심 H3 에 대하여 색상중심 NV^0의 상대적인 양이 모두 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 또한, 도 16을 참고하면, 주로 색상중심 H3 포함하는 시료인 서로 다른 4개의 나노다이아몬드(ND)(H3(2)~(5)) 각각의 상승성분값은 H3(2)에서 (5)까지 0.2 ±0.1, 2.8 ± 1.4, 3.1 ± 3.8, 3.6 ± 1.9ns로 다르다는 것을 확인할 수 있었다.

[0128] 한편, 도 17의 [NV^0]/[H3] 값은 645 nm에서의 음극선발광 방출 횟수 대 525 nm에서의 음극선발광 방출 횟수 비율을 나타낸 값이다. 이에 따라, 도 17을 참고하면, [NV^0]/[H3] 값(645~525nm(C645/C525))을 통해 색상중심 H3 방출의 상승 성분에 대한 시간 상수와 상대 방출 강도 사이의 상관 관계가 설정되었다.

[0129] 구체적으로, 정공 수용체(H3)의 수가 많을수록 전자가 터널링하는 거리(r)가 짧을수록 양자 터널링 상관 관계인 $1/\tau \propto kr$)에 기초하여 정공 이동이 빨라진다는 것을 확인할 수 있었다. 이때, τ와 k는 각각 터널링 시간과 상수이다.

[0130] 즉, 색상중심 H3와 색상중심 NV^0의 사이에서 주로 정공 전달이 발생하고,상승시간이 길수록 [NV^0]/[H3] 값이 더 낮다는 것을 확인할 수 있었다.

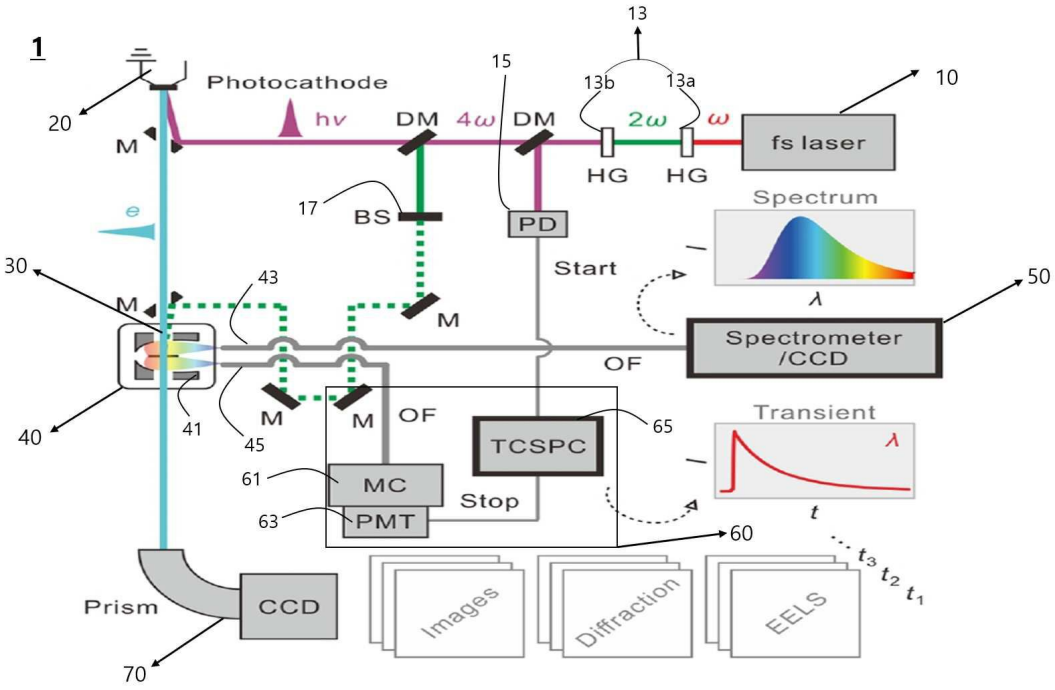
[0131] 이를 통해, 색상중심 NV^0 의 상대적인 양이 많을수록 정공이동이 가속화됨을 확인할 수 있었다.

[0132] 즉, 정공 터널링이 다이아몬드 격자를 통해 발생하기 때문에 그 비율은 입자의 색상중심 사이의 거리에 따라 달라지므로 색상중심 H3 방출의 상승시간은 색상중심의 밀도가 다른 나노다이아몬드(ND) 입자에 대해 각각 다를 수 있음을 확인할 수 있었다.

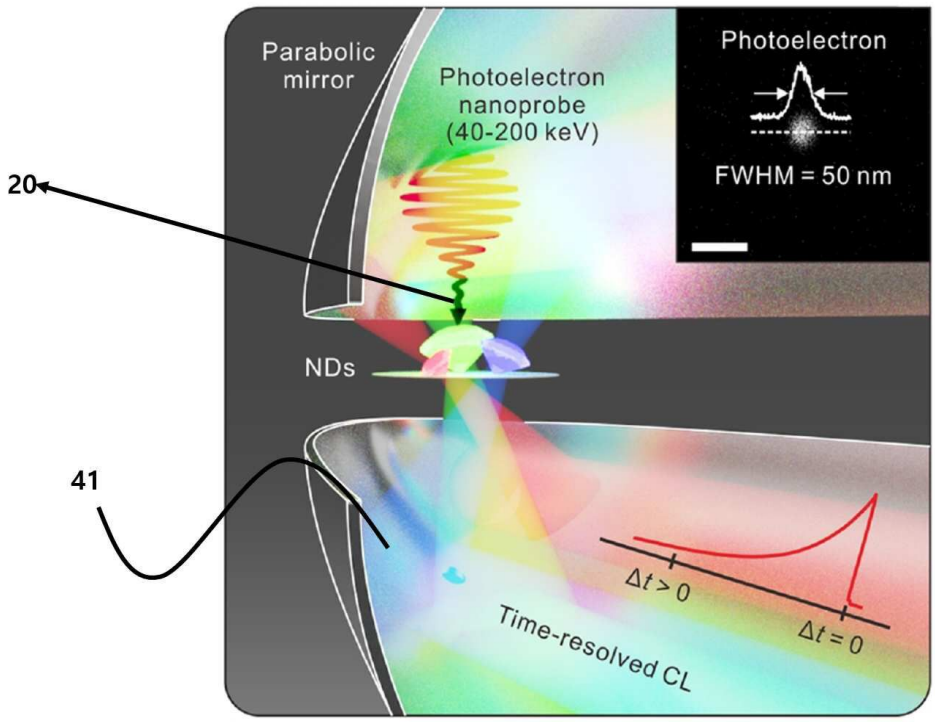
[0133] 즉, 다른 일 측면에 따른 음극선발광 측정방법은 상기 음극선발광 초고석 전자 현미경을 사용하여 특정시료의 음극선발광 스펙트럼(CL-spectrum) 및 시간 분해된 음극선발광(tr-CL)을 높은 공간분해능 및 시간분해능으로 얻을 수 있으므로, 상기 실험예 3 및 실험예 4와 같이 이의 전하-에너지 전달역학(charge-energy transfer dynamics)을 효율적이고 정밀하게 추적할 수 있는 장점이 있다.

도면

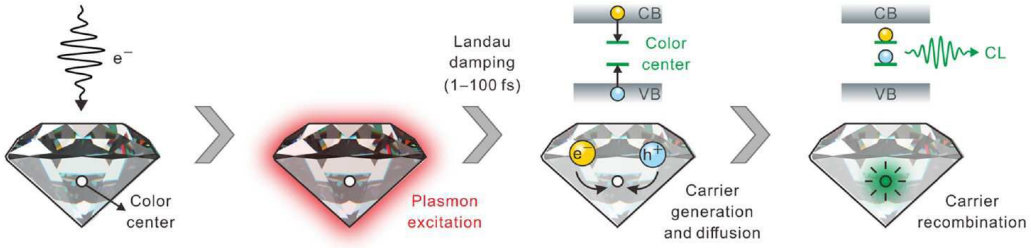
도면1



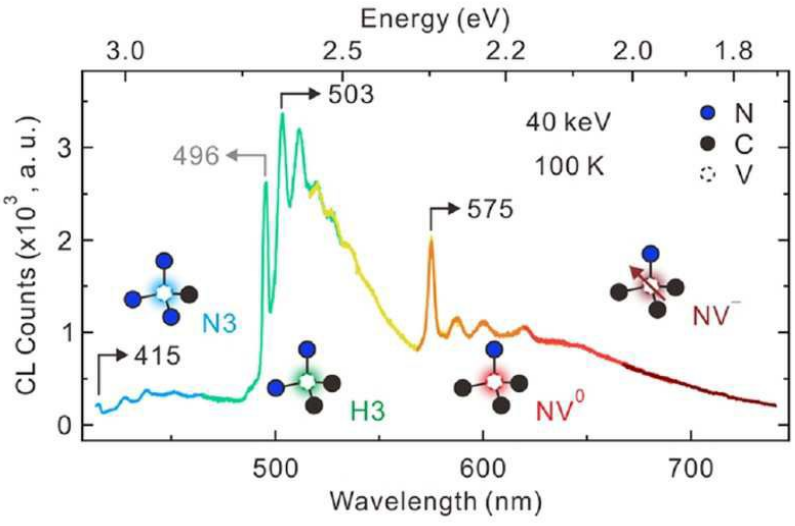
도면2


Parabolic mirror
Photoelectron nanoprobe (40-200 keV)
Photoelectron
FWHM = 50 nm
20
NDs
41
Δt > 0
Δt = 0
Time-resolved CL

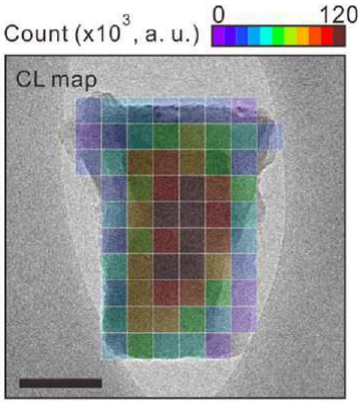
도면3


e⁻
Color center
Plasmon excitation
Landau damping (1–100 fs)
CB
Color center
VB
Carrier generation and diffusion
CB
CL
VB
Carrier recombination

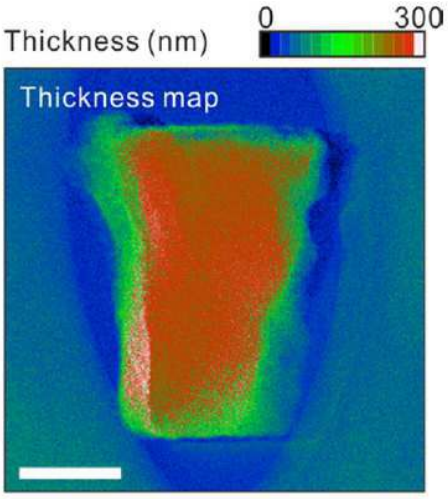
도면4


Energy (eV)
3.0
2.5
2.2
2.0
1.8
503
496
575
415
40 keV
100 K
N
C
V
N3
H3
NV⁻
NV⁰
CL Counts (x10³, a. u.)
0
1
2
3
500
600
700
Wavelength (nm)

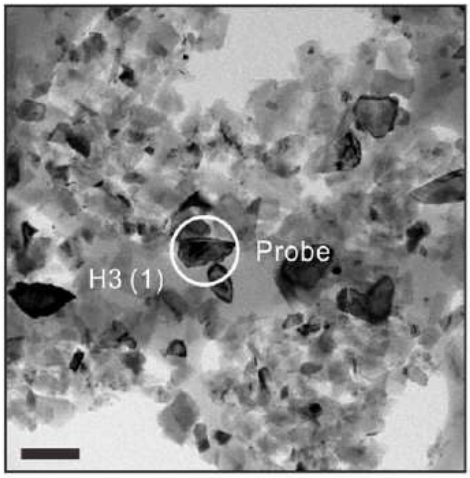
도면5


Count (x10^3, a. u.)
0
120
CL map

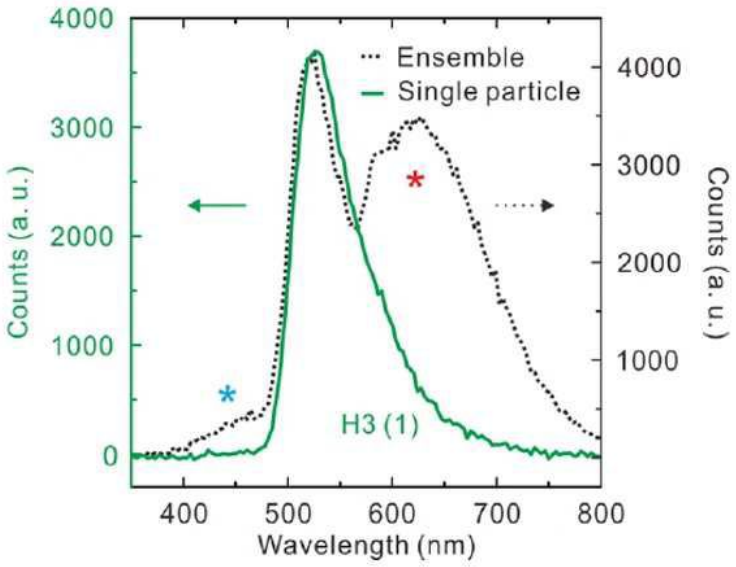
도면6


Thickness (nm)
0
300
Thickness map

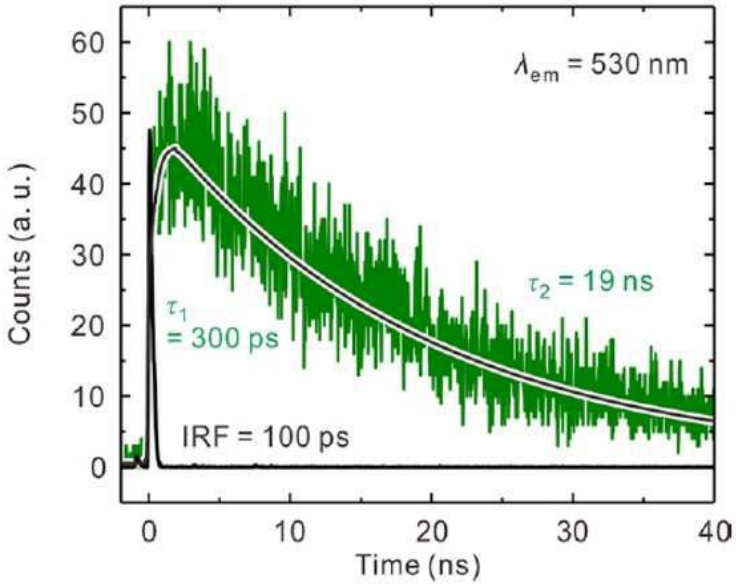
도면7a


Probe
H3 (1)

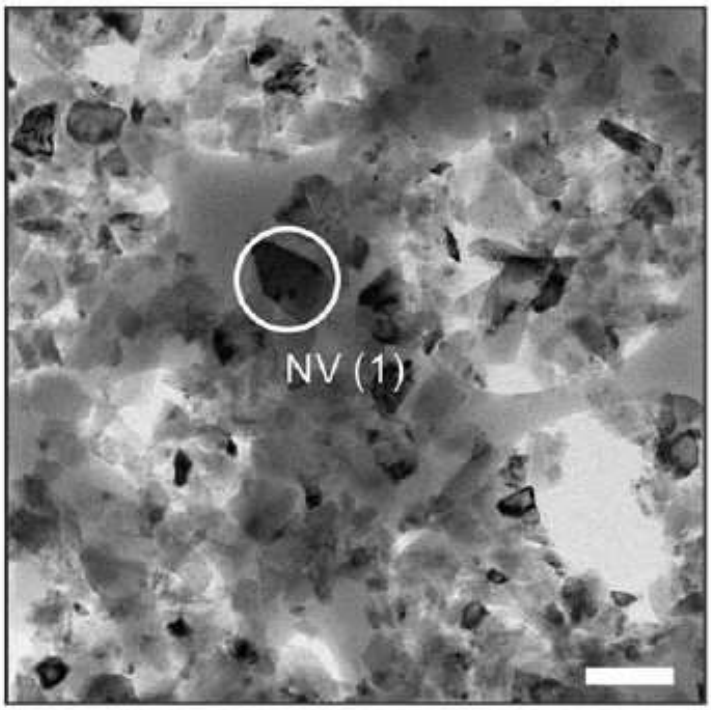
도면7b


Ensemble
Single particle
H3 (1)
Counts (a. u.)
Wavelength (nm)
4000
3000
2000
1000
0
400
500
600
700
800

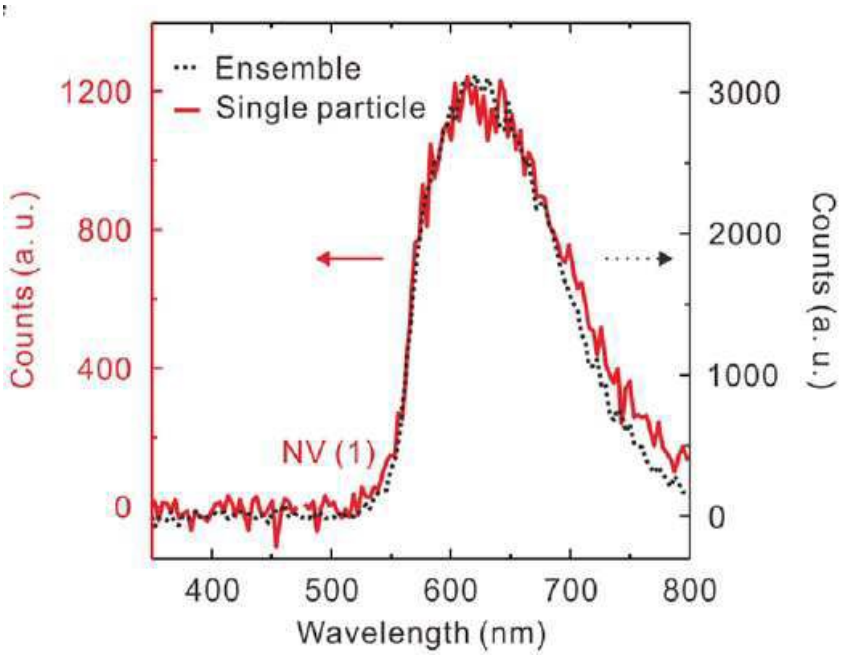
도면7c


λ_{em} = 530 nm
τ_1 = 300 ps
τ_2 = 19 ns
IRF = 100 ps
Counts (a. u.)
Time (ns)
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40

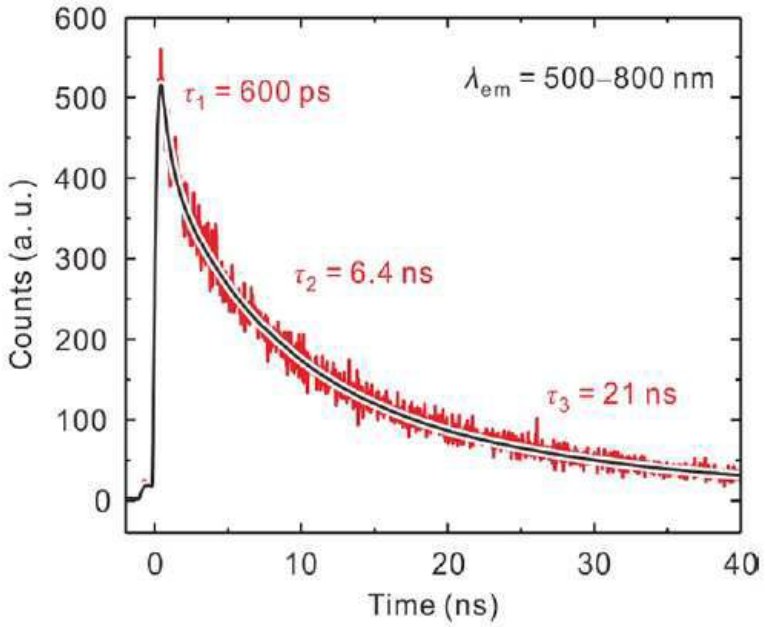
도면8a


NV (1)

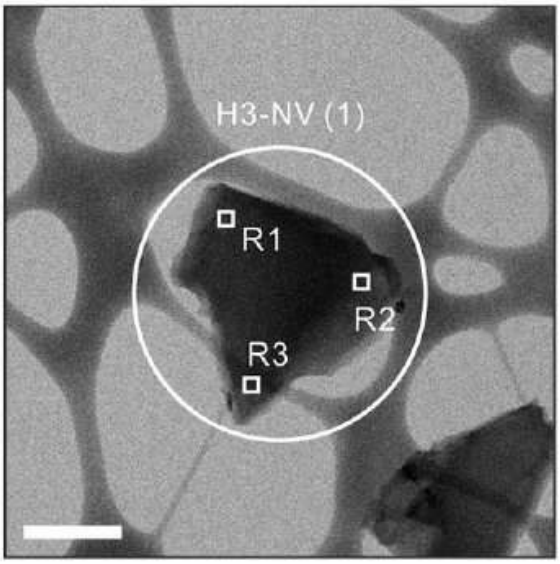
도면8b


Ensemble
Single particle
NV (1)
Counts (a. u.)
Counts (a. u.)
1200
800
400
0
3000
2000
1000
0
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

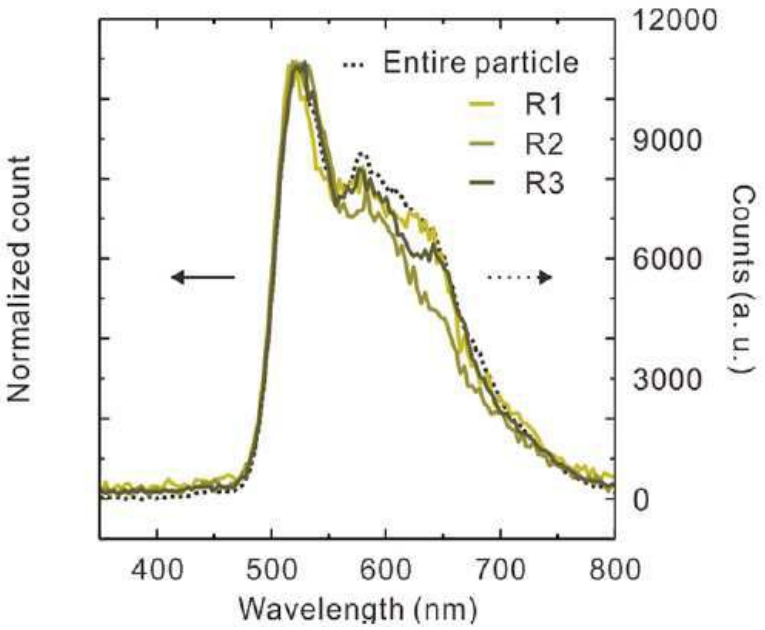
도면8c


600
500
400
300
200
100
0
Counts (a. u.)
τ_1 = 600 ps
λ_{em} = 500–800 nm
τ_2 = 6.4 ns
τ_3 = 21 ns
0
10
20
30
40
Time (ns)

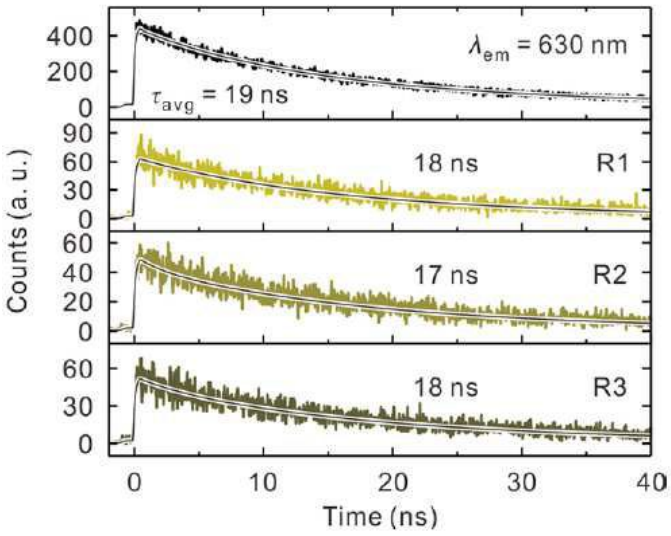
도면9a


H3-NV (1)
R1
R2
R3

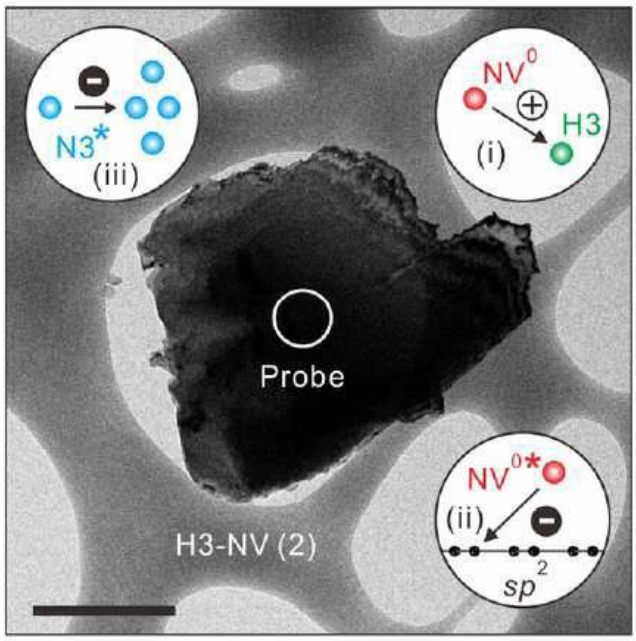
도면9b


Entire particle
R1
R2
R3
Normalized count
Counts (a.u.)
12000
9000
6000
3000
0
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

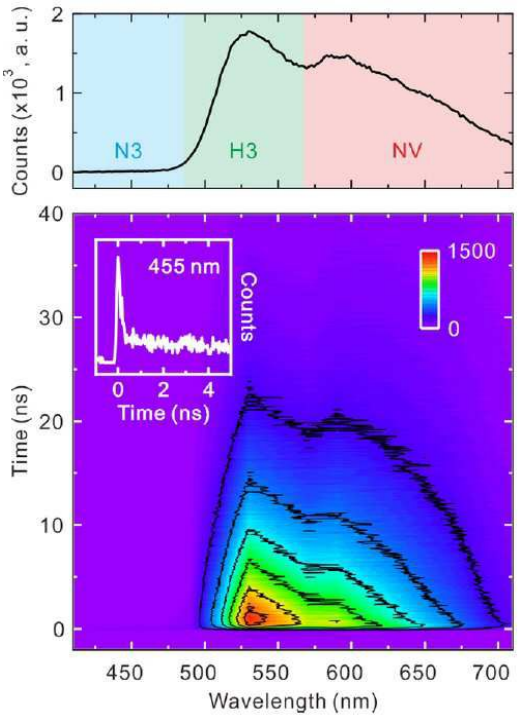
도면9c


λ_{em} = 630 nm
τ_{avg} = 19 ns
18 ns
R1
17 ns
R2
18 ns
R3
Counts (a. u.)
Time (ns)
0
10
20
30
40

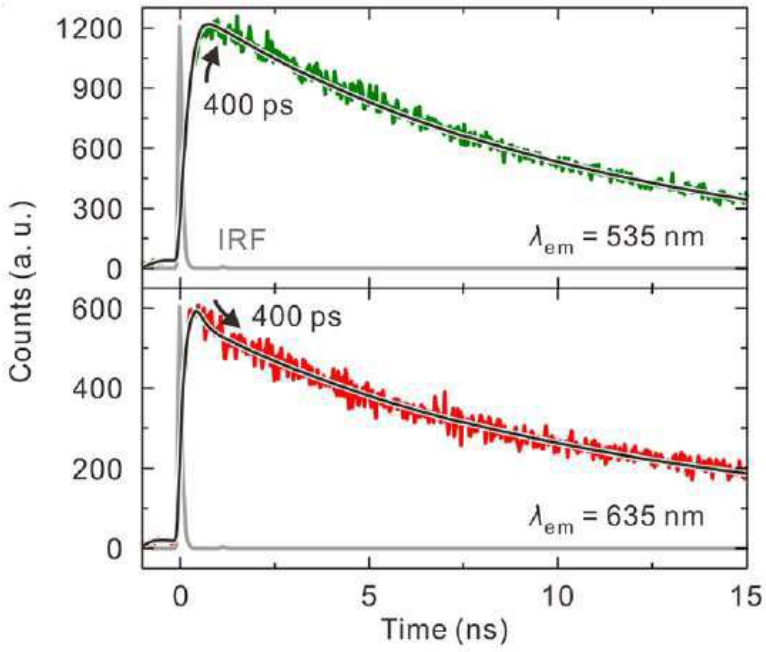
도면10


N3*
(iii)
NV0
(i)
H3
Probe
NV0*
(ii)
sp2
H3-NV (2)

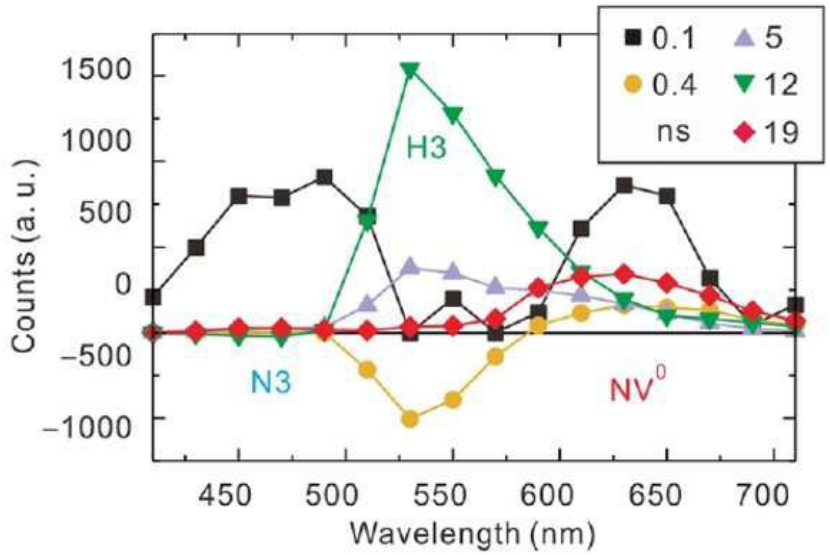
도면11


Counts (x10^3, a. u.)
N3
H3
NV
Time (ns)
455 nm
Counts
1500
0
Time (ns)
Wavelength (nm)

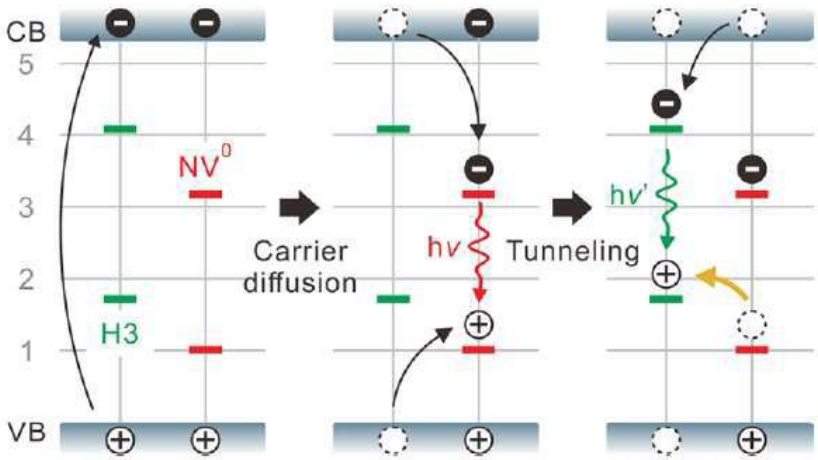
도면12


1200
900
600
300
0
400 ps
IRF
λem = 535 nm
600
400
200
0
400 ps
λem = 635 nm
Counts (a. u.)
0
5
10
15
Time (ns)

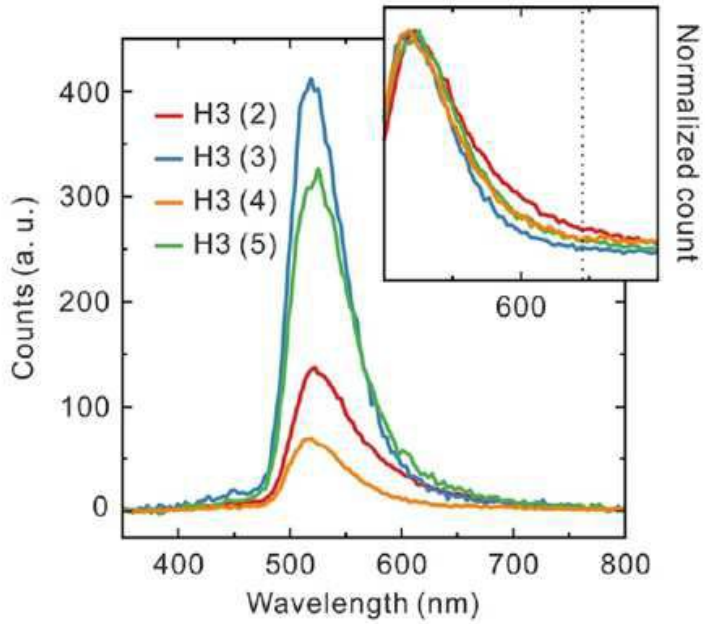
도면13


0.1
5
0.4
12
ns
19
1500
1000
500
0
−500
−1000
H3
N3
NV0
Counts (a. u.)
450
500
550
600
650
700
Wavelength (nm)

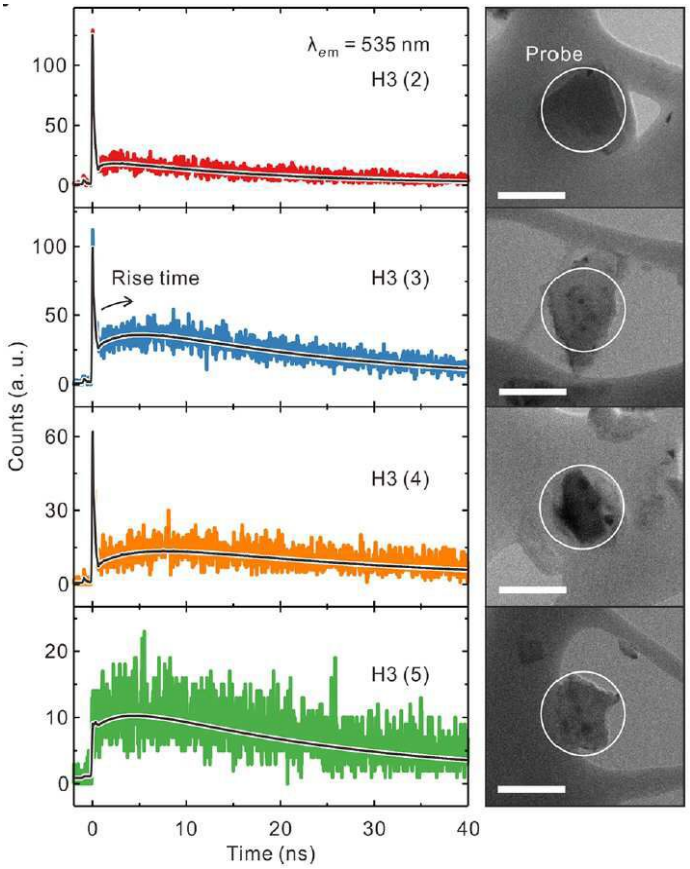
도면14


CB
5
4
3
2
1
VB
NV0
H3
Carrier
diffusion
hv
Tunneling
hv'

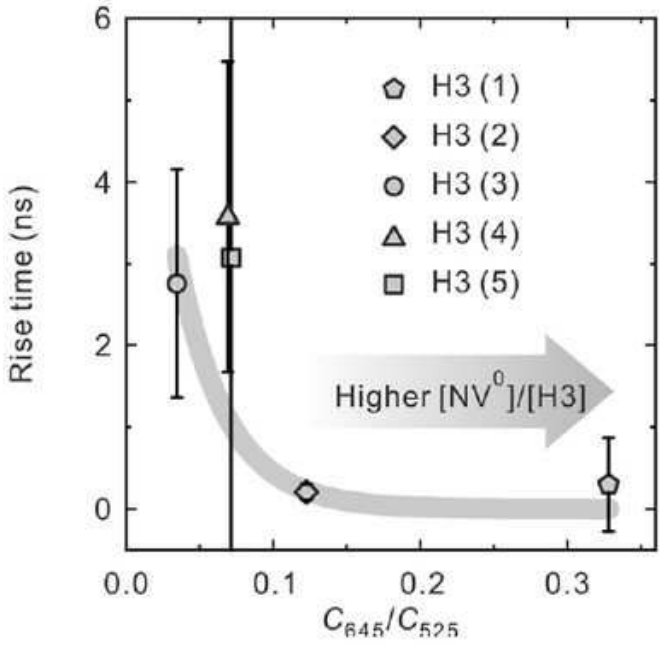
도면15


H3 (2)
H3 (3)
H3 (4)
H3 (5)
Counts (a. u.)
Wavelength (nm)
Normalized count
400
300
200
100
0
500
600
700
800

도면16


λem = 535 nm
H3 (2)
Rise time
H3 (3)
H3 (4)
H3 (5)
Counts (a. u.)
Time (ns)
Probe

도면17


H3 (1)
H3 (2)
H3 (3)
H3 (4)
H3 (5)
Higher [NV0]/[H3]
Rise time (ns)
C645/C525