creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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

[UCI]I804:24011-200000264584

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

Silicon Quantum Dots의 합성 및 특성 규명과 FRET을 통한 Silicon Quantum Dots의 형광 향상에 대한 연구

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

백 상 수

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Silicon Quantum Dots의 합성 및 특성 규명과 FRET을 통한 Silicon Quantum Dots의 형광 향상에 대한 연구

Syntheses and Characterization of Silicon Quantum Dots and Improved Photoluminescence of Silicon Quantum Dots by FRET

2015년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

백 상 수

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Silicon Quantum Dots의 합성 및 특성 규명과 FRET을 통한 Silicon Quantum Dots의 형광 향상에 대한 연구

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

백 상 수

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

백상수의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 송 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

2014년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS I
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS III
LIST OF TABLES IV
LIST OF SCHEMES V
LIST OF FIGURES VI
ABSTRACT

Syntheses and Characterization of Silicon Quantum Dots and Improved Photoluminescence of Silicon Quantum Dots by FRET

1. Introduction 2

2. Experimental Section 7

2.1. Material & Instrument 7

2.1.1. Material 7

2.1.2. Instrument 7

2.2. Synthesis 8

2.2.1. Synthesis of H (Hydrogen)-Terminated Silicon Quantum Dots 8

2.2.2. Synthesis of Ethylene-Capped Silicon Quantum Dots 9

2.2.3. Synthesis of 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinylsilole 10

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3. Application of Silicon Quantum Dots 12

2.3.1. Explosive sensor 12

2.3.2. Drug Delivery System (DDS) 12

2.3.3. Improved Photoluminescence by FRET 13

3. Results and Discussion 14

3.1. Result of Silicon Quantum Dots synthesis 14

3.1.1. Optical property of SiQDs 14

3.1.2. Measurement of TEM image 18

3.2. Application of Silicon Quantum Dots 19

3.2.1. Result of Quenching of SiQDs for Explosive Ssensor 19

3.2.2. Result of Camptothecin-Derivatized SiQDs 20

3.2.3. Result of Improved Photoluminescence by FRET 22

4. Conclusion 27

5. References 27

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

A.U.	arbitrary units
CPT	camptothecin
DMF	dimethylformamide
DDS	drug delivery systems
FRET	fluorescence resonance energy transfer
FWHM	full-width at half-maximum
FT-IR	fourier transform infrared spectroscope
HR-TEM	high resolution transmission electron microscope
HOMO	high Unoccupied Molecular Orbital
LED	light emitting diode
LN_2	liquid nitrogen
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MVS	1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole
PL	photoluminescence
QY	quantum yield
RDX	research department explosive x
SiQD	silicon quantum dot
SVP	Stern-Volmer plots
TNT	trinitrotoluene
TFCM	time-resolved fluorescence confocal microscope
UV-Vis	ultraviolet-visible

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Schem of H-terminated silicon quantum dots.

Scheme 2 Schem of ethylene-capped silicon quantum dots.

Scheme 3 Synthesis of 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole.

Scheme 4 Synthesis of CPT-derivatized SiQDs.

Scheme 5 Synthesis of derivatized SiQDs.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Energy band structure of metal and semiconductor.

Figure 2 Drug delivery systems using polymers.

Figure 3 Propeller structure of pentiptycene polymer.

Figure 4 Quenching of SiQDs for TNT.

Figure 5 PL spectrum of ethylene-capped SiQDs prepared with the reaction time of A) 24 hr, B) 48 hr, C) 72 hr.

Figure 6 PL spectrum of H-terminated SiQDs prepared with the reaction time of A) 24 hr, B) 48 hr, C) 72 hr.

Figure 7 UV-vis spectra of A) ethylene-capped SiQDs and B) H-terminated SiQDs prepared with the reaction time of 24 hr (red), 48 hr (blue), 72 hr (green).

Figure 8 FT-IR spectrum of SiQDs.

Figure 9 Plot of fluorescence decay versus time for Si QDs suspensions.

Figure 10 HRTEM images for (A) SiQDs obtained after 72 hr, (B) single SiQD, (C) the fast Fourier transform of the image demonstrates the pseudohexagonal symmetry of the [111] face of Si.

Figure 11 A) UV-vis absorbance and PL intensity of SiQDs, B) PL intensity by UV-vis absorbance of SiQDs.

Figure 12 PL intensity by UV-vis absorbance of SiQDs prepared with the reaction time of A) 48 hr, B) 96 hr.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 13 A) Quenching PL Spectra of Si QDs for TNT, B) Stern-Volmer plots of SiQDs and TNT.

Figure 14 A) Quenching PL Spectra of Si QDs for RDX, B) Stern-Volmer plots of SiQDs and RDX.

Figure 15 PL and UV-vis spectra of Si QDs(red), camptothecin(blue), and camptothecin-derivatized SiQDs(green).

Figure 16 TEM images of camptothecin-derivatized SiQDs.

Figure 17 PL specta of Si QDs(red), 1-Methyl-2,3,4,5-tetra-phenyl-1-vinyl -silole(blue) and Silole-derivatized SiQDs(green).

Figure 18 TEM images of A) Si QDs and B) Silole-derivatized SiQDs.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Abstract

Syntheses and Characterization of Silicon Quantum Dots and Improved Photoluminescence of Silicon Quantum Dots by FRET

Baek, Sang Soo
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Various reaction conditions, such as quantity of reducing agent and reaction time were investigated with the aim of finding a simple, optimized synthetic route for the synthesis of luminescent Silicon Quantum Dots (SiQDs). SiQDs were synthesized from the reaction of ammonium chloride and magnesium silicide. Optical characterizations of SiQDs were achieved by using ultraviolet-visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The monotonic shift of the photoluminescence as a function of excitation wavelength resulted from the excitation of different sizes of nanocrystals that had different optical transition energies.

Photoluminescent SiQDs containing Camptothecin(CPT) were synthesized by using a Camptothecin(CPT)-derivatized SiQDs. The release of CPT was measured by UV-Vis spectrometer. The intensity of fluorescence of the SiQDs was measured with a drug release. The concentration of released drug exhibited non-linear relationship with a release time. The blue photoluminescence emitting at 450nm with an excitation wavelength of 400 nm is due to the quantum confinement of silicon nanocrystallites in SiQDs. CPT-SiQDs exhibiting an emission band at 570 nm was reacted with SiQDs to give a CPT-derivatized SiQDs. Optical characteristic of CPT-derivatized SiQDs were investigated by

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

UV-Vis and photoluminescence(PL) spectrometer.

SiQDs were synthesized from the reaction of Ammonium chloride and magnesium silicide via a low temperature solution route. The blue photoluminescence emitting at 450 nm with an excitation wavelength of 400 nm is due to the quantum efficiency of SiQDs. SiQDs exhibiting an emission band at 450 nm was reacted with Methyltetraphenylvinylsilole to give a silole-derivatized SiQDs. Optical characteristic of silole-derivatized SiQDs were measured by ultraviolet-visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The size distribution and orientation of a silole-derivatized SiQDs were measured by TEM.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Sang Soo Baek - M.S *Thesis*
Chosun University, Department of Chemistry

Syntheses and Characterization of Silicon Quantum Dots and Improved Photoluminescence of Silicon Quantum Dots by FRET

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

양자점은 0, 1, 2 및 3차원으로 크게 분류되는 나노 물질 중에서 0차원의 반도체 결정을 말하며, 보통 습식의 bottom-up 방식으로 합성된다. 이러한 양자점은 같은 물질임에도 불구하고 Bulk한 물질과 다른 광학적, 전기적 특성을 보인다. 그 이유는 Figure 1.처럼 물질의 크기가 점점 작아지면서 본래 무기 결정이 가지고 있는 연속적인 에너지 상태로 구성된 밴드가 불연속적으로 변하게 되어 특성이 변화하기 때문이다. 이는 모든 방향에 대한 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의해 엑시톤(exciton)들이 양자점에 공간적으로 제한되어 벌크 형태에서 보이는 물질의 고유한 특성과 비교해 전기적, 광학적 특성이 크게 변하게 되기 때문이다[1,2]. 이러한 양자구속효과를 이용하여 양자점의 크기를 조절할 수 있게 된다면, 우리가 원하는 특성을 보다 쉽게 구현해 낼 수 있을 것이다.

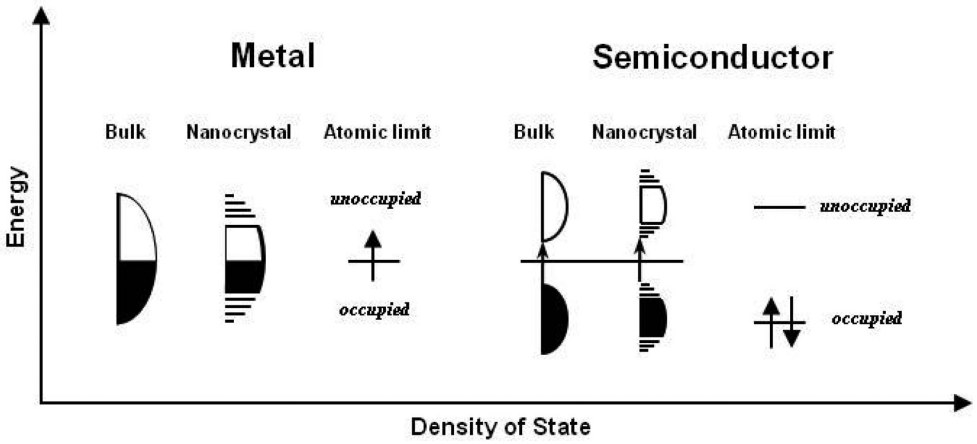


Figure 1. Energy band structure of metal and semiconductor.

본격적인 양자점 연구의 시작은 1990년대 이후 MIT대학의 Bawendi 그룹에서 양자효율이 높은 cadmium계열의 양자점 합성방법을 보고한 이후 가속화 되었으며[3], 현재에는 그 외에 II-VI족(CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS 등), III-V족(InP, GaAs, GaP, GaN 등), IV-VI족(SiC 등), I-III-V족(CuGaSe2 등), IV족 원소(Si, Ge 등) 등

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

그 밖에 다양한 양자점이 합성되어 보고되고 있다. 합성된 물질에 따라 그 양자점의 독특한 특성도 함께 변하게 되는데, 일반적으로 core라고 불리는 양자점 만으로는 발광 특성이 좋지 않아 shell로 주위를 감싸거나, alloy형태로 만들어 특성을 극대화시키는 방법도 보고되고 있다. 이러한 여러 가지 방법을 응용하면 양자점의 효율과 안정성을 동시에 높일 수 있다. 또한 고효율의 양자점은 장치에 응용하는 연구를 할 때에도 훨씬 효과적이며, 이러한 양자점 합성방법은 새로운 양자점의 설계에 도움이 될 것이다.

양자점은 나노미터(nm)의 크기의 결정으로써 나노 기술(nanotechnology)의 한부분이다. 나노 기술이라 함은 원하는 구조의 제작과 대상 구조의 관찰을 원자 수준(nm; 10-9m)에서 행하는데 필요한 모든 기술을 총칭한다. 나노 과학(nanoscience)및 나노 기술(nanotechnology)[4]은 21세기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 급속히 발전하고 있으며, 나노 과학은 나노 소재의 합성 및 응용 분야로 분류된다. 기계나 기구에서 생명체의 감각기관에 해당하며 인간의 감지 능력을 초월하고, 시스템의 효율성을 높이는 장치를 센서(Sensor)[5] 라고 한다. 이러한 센서를 나노 과학과 접목한 것을 나노 센서(nanosensor)라고 부르며 분자 수준의 조작이 가능한 분자 센서(molecular sensor)의 집적화 또는 나노 소재나 나노 구조물의 특성을 이용한 센서를 의미한다[6]. 생체 물질과 전극간의 조합에 의하여 생화학적으로 중요한 물질을 측정할 수 있다는 것은 1962년 Clark와 Lyons[7]에 의해 처음으로 제안되었다. 1967년 Updike와 Hicks[8]에 의하여 효소전극(enzyme electrode) 개념이 발표되었고, 그 후 1980년부터 '바이오센서'란 용어가 널리 사용되면서 그 개념이 확대되었다. 이러한 바이오센서를 응용한 기술 중 약물전달체계(drug delivery system, DDS)가 있는데, 이 기술은 1970년대부터 선진국들이 첨단기술을 동원해 활발히 연구하고 있는 분야이다. 1987년 물질특허제도가 도입됨에 따라 위기의식을 느낀 국내 제약회사들이 평균 약 15년의 기간과 2억 달러 이상의 비용이 소요되는 신약개발보다는 기존 약물의 단점을 개선한 DDS제품 개발이 새로운 신약개발에 필요한 기간과 비용에 비해 약 1/3이 단축되고, 성공 확률도 매우 높다는데서 착안하여 많은 연구를 하고 있다. 국내에서는 1990년부터 본격적인 연구가 시작되었는데, 그동안 이와 관련된 특허출원은 1992년 이후 계속적으로 증가세를 보이고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

DDS기술이란 약리학적 활성을 갖는 물질을 다양한 물리화학적 기술을 이용하여 최적의 효력을 발휘하도록 세포, 조직, 장기 및 기관으로의 전달 및 방출을 제어하는 일련의 기술을 말한다. 쉽게 말해서 항암제나 유전물질 또는 정상조직으로 투여되었을 때 부작용이 심한 약물은 혈중농도 조절보다는 특수한 기술을 이용하여 표적 부위로의 약물 전달로 극대화시킬 필요가 있다. 따라서 약물 치료를 안정하고 효과적으로 발현하고 약물을 가능한 작용부위에 선택적으로 작용할 수 있도록 약물의 생체 내 움직임을 각종 기술로 제어할 필요가 있다. 즉, 약물의 부작용을 줄이고 효능 및 효과를 극대화시켜 필요한 양의 약물을 효율적으로 전달할 수 있도록 설계한 제형을 drug delivery system (DDS)이라고 한다. Figure 2.는 DDS를 응용한 기술로 합성고분자에 항암제를 탑재시켜 일정한 조건에서 작용을 할 수 있도록 설계한 것을 보여준다[9]. 이처럼 DDS기술을 이용하여 우리가 원하는 장소에서 약물이 작용 할 수 있도록 하여, 유전물질이나 정상조직에 부작용을 일으키는 것을 방지 할 수 있는 효율적인 치료제를 개발하게 되었다. DDS기술을 응용하여 약물뿐만 아니라 단백질이나 효소(protein, streptavidin, Human IgG, biotin, camptothecin) 등을 우리 몸에서 효율적으로 안정하게 전달할 수 있는 방법을 개발한 것이다.

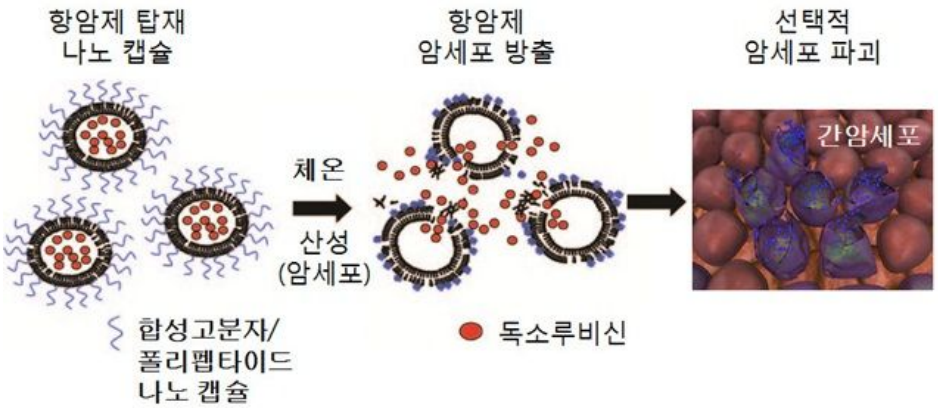


Figure 2. Drug delivery systems using polymers.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

DDS기술과 같은 바이오센서 뿐 아니라 다른 화학적 센서로도 응용이 가능하다. 우리나라의 분단국가라는 상황에서 이러한 화학적 센서(생화학센서, 폭발물센서 등)는 매우 중요하다 할 수 있다. 양자점의 전기적 특징을 이용하여 nitro aromatic 계열(TNT, Tetryl, PA 등), nitro amine계열(RDX, HMx 등), nitrate ester계열(PETN, Nitroglycerin 등) 등의 대표적인 폭발물을 감지할 수 있는 기술들이 개발되었다[10-15]. 이러한 폭발물 센서의 가장 중요한 점은 빠른 시간에 감지를 할 수 있으며, 얼마나 낮은 농도에서 감지 할 수 있느냐이다. 폭발물 감지 화학적 센서 분야를 보면 폭발물의 주된 탐지 방법으로 금속 탐지기가 가장 널리 사용되고 있으나, 거짓 신호율이 높고, gas chromatography가 장착된 질량 분석기[16], surface-enhanced Raman spectroscopy[17,18], nuclear quadrupole resonance[19], energy-dispersive X-ray diffraction[20], neutron activation analysis, electron capture detection[21], 그리고 cyclic voltammetry[22] 등이 있다. 위 장비들 역시 폭발물을 정확히 분석 할 수 있는 장점을 가지고 있으나 장치의 가격이 고가이고 부피가 크고 운반성이 떨어지므로 실험실 분석용으로 적합하나 휴대가 불편하여 테러 방지용으론 부적합한 단점을 가지고 있다. MIT의 Swager 그룹은 이와 같은 π-π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고한 바 있다[23,24]. Figure 3.에서 보는 바와 같이 pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라구조를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용이 된다. 그 외에도 반도체 양자점을 이용한 폭발물 감지에 대하여 활발히 연구되고 있다. 일반적으로 소광의 정도를 나타내는 K_{sv}(Stern-Volmer Constant)는 TNT에 대하여 유기물의 경우 약 3,000-4,000 정도이며, II-VI 반도체 양자점의 경우 4,000-5,500 정도임을 알 수 있다[25-27]. 유기물에 비하여 양자점의 경우 그 감도가 우수하다는 것을 알 수 있으며, 대개의 경우 감지한계는 ppb 급임을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

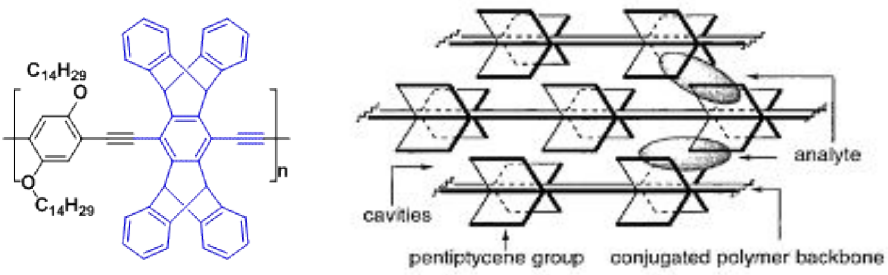


Figure 3. Propeller structure of pentiptycene polymer.

양자점을 이용한 기술 중에 또 다른 하나는 양자점끼리의 관계를 이용한 기술이 있는데, 그 중 fluorescence resonance energy transfer (FRET)기술이 있다[28-30]. FRET는 두 개의 서로 다른 파장 영역을 갖는 형광물질이 서로 인접해 있거나 결합된 경우 하나의 형광을 발생시킬 수 있는 에너지가 다른 형광물질에 전달되어 새로운 형광을 나타내는 현상을 이용한 방법이다. 이 방법을 이용하여 단파장을 갖는 발광물질을 보다 더 장파장으로 밀어내어 광원을 이용한 기술에 응용할 수 있다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 Mg2Si를 ammonium chloride나 ethylenediammonium dichloride와 합성하여 Si Quantum Dots (SiQDs)을 합성하여 그 특성을 알아보았다. 합성된 SiQDs sample을 이용하여 위와 비슷한 센서를 제작하였다. 생체에 안정한 실리콘을 바탕으로 bottom-up 방식으로 합성을 하였으며, 그 결과 450 nm의 발광영역을 갖는 양자점을 합성하였다. SiQDs의 전기적 특성을 이용하여 TNT, RDX, PETN과 같은 폭발물 센서로서의 활용을 확인하였다. 그리고 합성된 SIQDs에 (S)-(+)-camptothecin을 결합하여 DDS를 개발하여 화학적, 생물학적 센서로서의 기능을 활용 할 수 있는 연구를 수행하였고, 서로 다른 발광 파장영역을 갖는 SiQDs와 1-methyl-2,3,4,5-tetra phenyl-1-vinyl-silole을 합성하여 어떠한 광학적 특성을 갖게 되는지에 대한 연구를 수행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Materials & Instrument

2.1.1. Materials

Silicon을 이용한 양자점을 합성하기 위하여 magnesium silicide (Alfa aesar, 99%) 와 ammonium chloride (Alfa aesar, 98%), ethylenediamine (Aldrich, 99.5%), (S)-(+)-camptothecin (Aldrich, 90%), diphenylacetylene (Aldrich, 98%), dichloromethylvinylsilane (Aldrich, 97%), lithium (Aldrich, 99%), Silicon tetrachloride (Aldrich, 99%)를 추가 정제 없이 구입하여 사용하였다. Dimethylformamide (Aldrich, 99.8%)는 아르곤 가스 하에서 건조 및 calcium chloride (Aldrich, anhydrous)에서 증류하였다. Ethylenediammonium dichloride을 얻기 위해서 tetrahydrofuran (THF) 40 mL와 ethylenediamine이 든 플라스크 안에 다른 플라스크에서 준비한 sodium chloride에 sulfuric acid를 상온에서 천천히 떨어뜨려 순수한 HCl 가스를 발생시켜 cannula를 이용하여 가스만 이동시킨 후 상온에서 빠르게 교반을 시켰다. 생성된 흰색 solid를 필터하였고 감압 증류 하에 건조를 시켰다. 반응이 끝난 후, 현탁액의 혼합물을 필터 하였다. 합성에 관련된 모든 실험은 standard Schlenk line 을 이용하여 아르곤 가스 하에서 진행되었다.

2.1.2. Instrument

Silicon Quantum dots의 광학적 특성은 UV-vis absorption (Shimadzu, UV-2401 spectrophotometer), photoluminescence spectroscopy (Perkin-Elmer, LS 55 luminescence spectrophotometer), 그리고 FT-IR (Nicolet 5700)로부터 구하였다. Silicon Quantum dots의 크기와 형태는 high resolution transmission electron microscope (HR-TEM, Philips, TECNAI F20)을 사용하여 얻었다. 형광 수명을 측정하기 위하여 time-resolved fluorescence confocal microscope (PicoQuant, Germany)을 사용하여 얻었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

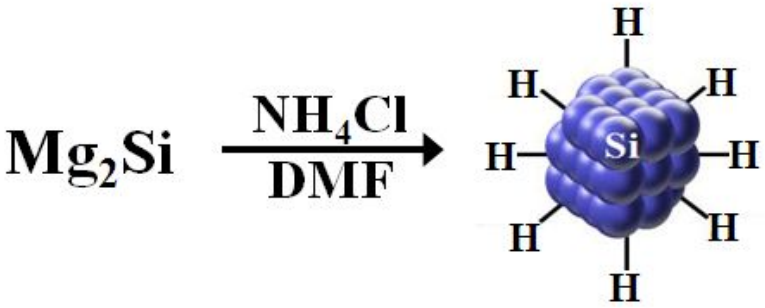
2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of H (Hydrogen)-Terminated Silicon Quantum Dots

Silicon Quantum dots을 bottom-up 방식을 통하여 얻기 위해 환원제(Ammonium chloride)를 이용하여 H-terminal된 Schem 1.과 같은 형태의 Si 양자점을 합성하였다. Magnecium silicide (Mg_2Si)와 ammonium chloride (NH_4Cl) 반응에서 수소 작용기를 갖는 Silicon Quantum dots를 합성하는데 성공하였다. 환류냉각기와 Schlenk 플라스크를 연결하고 환류냉각기에 맞는 adapter를 연결한다. 테플론 테입을 이용하여 연결부위를 통하여 외부 공기가 들어오지 못하도록 잘 감아준다. Heating mantle 안쪽을 호일로 잘 감싼 후 그 위에 sea sand를 살짝만 깔아두고 위에서 준비된 Schlenk 플라스크를 넣어둔다. 환류냉각기에 호수를 in/out이 맞게 연결한 후 Silicon tube를 이용하여 adapter와 Schlenk line을 연결하고, heating gun과 vacuum pump를 이용하여 기구 내부를 충분히 건조시켜준다. Schlenk 플라스크 내부가 충분히 건조 된 후 아르곤 가스로 기구 내부를 채워주고, Mg_2Si (0.30 g, 4 mmol, 1 equiv.)와 NH_4Cl (0.13 g, 2.4 mmol, 0.6 equiv.)을 첨가한 후, 다시 heating gun과 vacuum pump를 이용하여 시료를 건조시켜준다. 건조과정이 끝나면 다시 아르곤 가스로 내부를 채워준다. 실린지를 이용하여 distill과 degass된 dimethylformalmine (DMF) 40 mL를 첨가하고, Schlenk 플라스크 내부에 온도가 잘 전달될 수 있도록 충분한 높이까지 sea sand로 잘 덮어준다. Heating mantle을 교류전압 변환장치(slidacs)에 연결하여 적정 온도까지 올려준다. 적정 온도까지 올라가는 동안 용액의 색깔 변화를 기록한다. 적정 온도를 유지하며, 일정 시간동안 환류냉각을 하며 가열한다. 일정 시간이 지나면 slidacs를 제거하고, 곧바로 Schlenk 플라스크를 수조에 담구어 빠른 속도로 식혀준다. 충분히 식힌 후 위층 용액만 조심스럽게 취하여 SiQDs sample을 얻는다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Schem 1. Schem of H-terminated silicon quantum dots.

2.2.2. Synthesis of Ethylene-Capped Silicon Quantum Dots

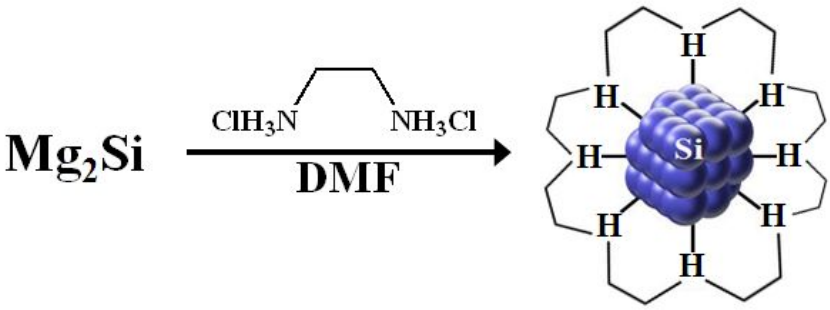
Ethylene-capped silicon quantum dots을 합성하기 위하여 ethylenediamine과 HCl을 이용하여 ethylenediammonium dichloride을 합성하여 얻었다. Ethylenediammonium dichloride을 얻기 위해서 THF 40 mL와 ethylenediamine이 든 플라스크 안에 다른 플라스크에서 준비한 sodium chloride에 sulfuric acid를 상온에서 천천히 떨어뜨려 순수한 HCl 가스를 발생시켜 cannula를 이용하여 가스만 이동시킨 후 상온에서 빠르게 교반을 시켰다. 생성된 흰색 solid를 필터하였고 감압 증류 하에 건조를 시켰다. 반응이 끝난 후, 현탁액의 혼합물을 필터 하였다. 위 과정에서 얻은 Ethylenediammonium dichloride와 Mg_2Si을 이용하여 Schem 2.와 같은 Ethylene으로 둘러 쌓여진 SiQDs를 합성하였다.

환류냉각기와 Schlenk 플라스크를 연결하고 환류냉각기에 맞는 adapter를 연결한다. 테플론 테입을 이용하여 연결부위를 통하여 외부 공기가 들어오지 못하도록 잘 감아준다. Heating mantle 안쪽을 호일로 잘 감싼 후 그 위에 sea sand를 살짝만 깔아두고 위에서 준비된 Schlenk 플라스크를 넣어둔다. 환류냉각기에 호수를 in/out이 맞게 연결한 후 Silicon tube를 이용하여 adapter와 Schlenk line을 연결하고, heating gun과 vacuum pump를 이용하여 기구 내부를 충분히 건조시켜준다. Schlenk 플라스크 내부가 충분히 건조 된 후 아르곤 가스로 기구 내부를 채워주고, Mg_2Si (0.30 g, 4 mmol, 1 equiv.)와 Ethylenediammonium dichloride (0.31 g, 2.4 mmol, 0.6 equiv.)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

을 첨가한 후, 다시 heating gun과 vacuum pump를 이용하여 시료를 건조시켜준다. 건조과정이 끝나면 다시 아르곤 가스로 내부를 채워준다. 실린지를 이용하여 distill과 degass된 dimethylformalmine (DMF) 40 mL를 첨가하고, Schlenk 플라스크 내부에 온도가 잘 전달될 수 있도록 충분한 높이까지 sea sand로 잘 덮어준다. Heating mantle을 교류전압 변환장치(slidacs)에 연결하여 적정 온도까지 올려준다. 적정 온도까지 올라가는 동안 용액의 색깔 변화를 기록한다. 적정 온도를 유지하며, 일정 시간동안 환류냉각을 하며 가열한다. 일정 시간이 지나면 slidacs를 제거하고, 곧바로 Schlenk 플라스크를 수조에 담구어 빠른 속도로 식혀준다. 충분히 식힌 후 위층 용액만 조심스럽게 취하여 SiQDs sample을 얻는다.



Schem 2. Schem of ethylene-capped silicon quantum dots.

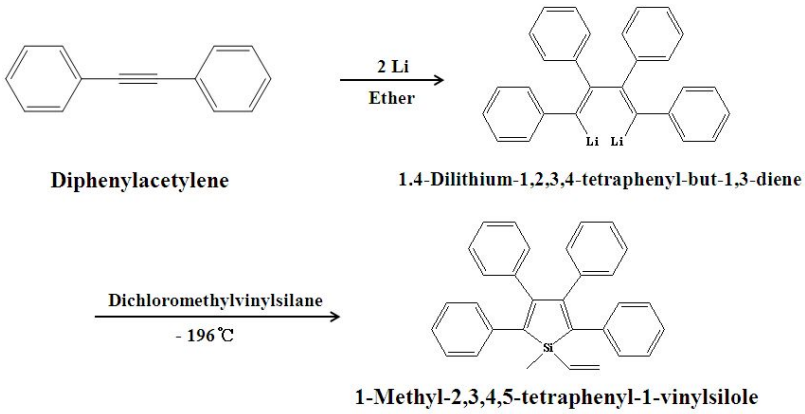
2.2.3. Synthesis of 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinylsilole

1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinylsilole은 scheme 3.의 반응 순서에 따라 합성을 진행하였다. 먼저 100 mL의 Schlenk 플라스크에 diphenylacetylene (5 g, 28 mmol)을 취한 후 vacuum pump를 이용하여 건조시킨다. 건조 후 Schlenk 플라스크에 dried ether 50 mL를 실린지로 취하여 넣고 교반을 시키며 잘 녹인다. 다 녹인 후 교반을 멈추고 lithium (0.39 g, 56 mmol)을 잘게 잘라서 첨가하고 천천히 교반 시켜준다. 이때, 흡열 반응을 하기 때문에 수건을 이용하여 플라스크를 잘 덮어준다. 시간이 지날수록 용액의 색은 투명에서 갈색으로 변하며 노란색의 띠를 형성한다. 30분 가량 교반을 더 실시한 후 멈추고 액화 질소를 이용하여 용액을 얼린다. 완벽하게 얼

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

린 용액에 실린지를 이용하여 dichloromethylvinylsilane (9.6 mL, 61 mmol)을 주입한 후 상온에서 하루 동안 천천히 교반한다. 하루가 지난 후 vacuum pump를 이용하여 휘발성 용액 (ether, dichloromethylvinyl -silane)을 감압증류 시킨다. 휘발성 용액을 완전히 증류시킨 후 dried ether 50 mL를 실린지로 취하여 다시 녹인다. 다른 schlenk 플라스크를 준비하여 cannula로 lithium을 제외한 용액만 옮긴 후 한 시간 동안 교반 후 멈추고 상온에서 하루 동안 놔둔다. 가라앉아 있는 salt는 그대로 두고 위층의 연갈색의 용액만 cannula로 또 다른 schlenk 플라스크로 옮겨준다. 결정이 생성 될 때까지 옮겨진 용액을 감압 증류하여 주고 결정이 생성 되면 증류하는 것을 멈추고 60~70℃에서 결정을 녹여준다. 다 녹으면 저온 냉장고에 보관하여 재결정을 한다. 재결정이 되면 용액은 다시 cannula로 또 다른 schlenk 플라스크로 이동시켜 주고 salt만 남아있던 schlenk 플라스크에 dried ether를 50 mL를 넣어 한 시간 동안 교반 후 멈추고 salt가 완전히 가라앉으면 다시 위층 용액만 cannula로 이동시켜 감압 증류하여 결정을 생성시킨다. 결정이 생성되면 증류를 멈추고 60~70℃에서 녹여 저온 냉장고에서 재결정을 실시한다. 이러한 작업을 4~5회 반복하여 재결정된 product를 얻어 n-hexane으로 씻어준 후 n-hexane 용액만 제거한 후 product만 남은 schlenk 플라스크를 감압 증류하여 완전히 건조시킨다.



Schem 3. Synthesis of 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.3. Application of Silicon Quantum Dots

2.3.1. Explosive sensor

양자점을 이용한 Explosive sensor로서의 활용을 알아보기 위하여 합성된 SiQDs에 여러 가지의 폭발물 중 TNT, RDX, PETN을 첨가하여 figure 4.와 같은 원리를 이용하여 감지 정도를 확인하였다. 합성된 SiQDs sample 3 mL를 취하여 cell에 넣고 photoluminescence spectroscopy를 이용하여 측정하였다. TNT를 solution (DMF)에 녹여 10 ppm 농도로 만들고, SiQDs가 들어있는 cell에 마이크로실린지를 사용하여 3 ㎕를 첨가하여 PL을 측정하였다. 위와 같은 방법으로 solution을 4회 더 첨가하여 각각 PL spectrum을 구한다. 구해진 PL spectrum을 가지고 photoluminescence spectroscopy을 이용하여 total area값을 구하여 Stern-Volmer plot[31]을 그린 후 그 기울기 값을 이용하여 Stern-Volmer constant 값을 구한다. 같은 방법으로 각각 RDX, PETN의 Stern-Volmer constant 값을 구한다.

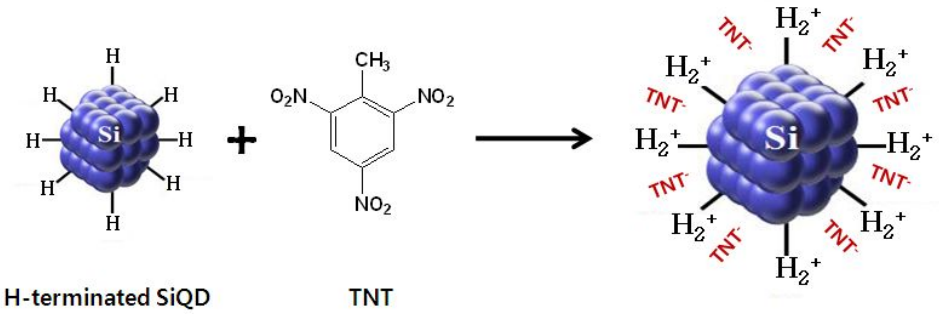


Figure 4. Quenching of SiQDs for TNT.

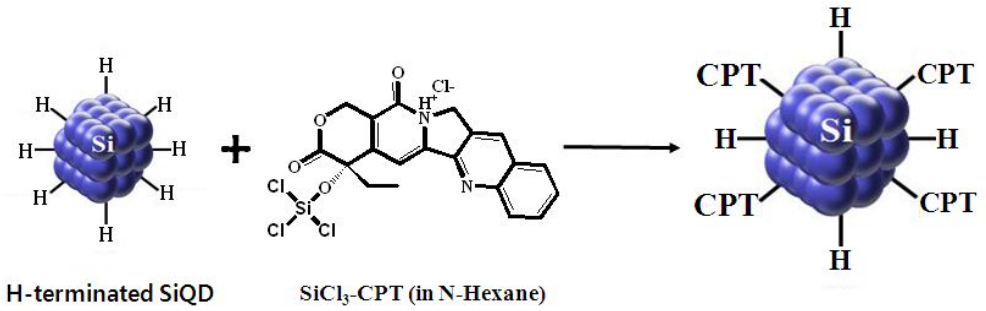
2.3.2. Drug Delivery System (DDS)

합성된 H-terminated SiQDs에 drug ((S)-(+)-camptothecin)을 치환시키기 위하여 (S)-(+)-camptothecin (CPT)에 Silicon tetrachloride를 사용하여 schem 4.에서와 같이 hydroxy기를 치환시켜 camptothecinyltrichlorosilane ($SiCl_3$-CPT)을 합성하였다. Schlenk 플라스크에 준비된 SiQDs sample을 넣고, 위 과정을 통해 합성된 $SiCl_3$-CPT

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

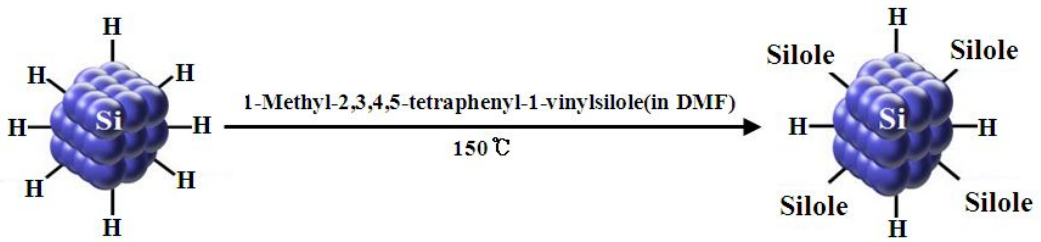
를 distill과 degass된 N-hexane 10 mL에 녹여 schlenk 플라스크에 실린지를 이용하여 주입시키고 120℃에서 교반 없이 reflux하며 아르곤 가스 하에서 하루 동안 가열을 시켜준다. 반응이 끝난 후 잔여물을 제외한 용액만 실린지를 이용하여 조심스럽게 취한다.



Scheme 4. Synthesis of CPT-derivatized SiQDs.

2.3.3. Improved Photoluminescence by FRET

Schlenk 플라스크에 합성된 SiQDs sample을 넣고, distill과 degass된 DMF 10 mL에 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinylsilole을 녹여 실린지를 이용하여 주입하고 Pt 촉매 (H_2PtCl_6)를 넣어준다. 그 후 150℃에서 교반 없이 아르곤 가스 하에서 하루 동안 가열을 시켜준다. 반응이 끝난 후 잔여물을 제외한 용액만 실린지를 이용하여 조심스럽게 취한다. 반응식은 schem 5.와 같다.



Scheme 5. Synthesis of derivatized SiQDs.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Result of Silicon Quantum Dots synthesis

3.1.1. Optical property of SiQDs

Magnesium silicide에 ammonium chloride나 ethylenediammonium dichloride로 합성한 h-terminal된 SiQDs와 ethylene으로 둘러 쌓여진 SiQDs 둘 다 scheme 1.과 scheme 2.에서처럼 hydrogen 말단을 갖는 것을 알 수 있다. 단지 ethylene으로 둘러 쌓여진 SiQD는 surfactant로 ethylene을 가지고 있다는 것이다. Surfactant를 갖는 경우가 그렇지 않은 경우 보다 결정 성장이나 크기를 조절하는데 용이하다는 점에서 이러한 실험을 하게 되었다[32]. Figure 5.와 Figure 6.에서처럼 환원제와 반응시간에 따른 PL spectrum을 얻었다.

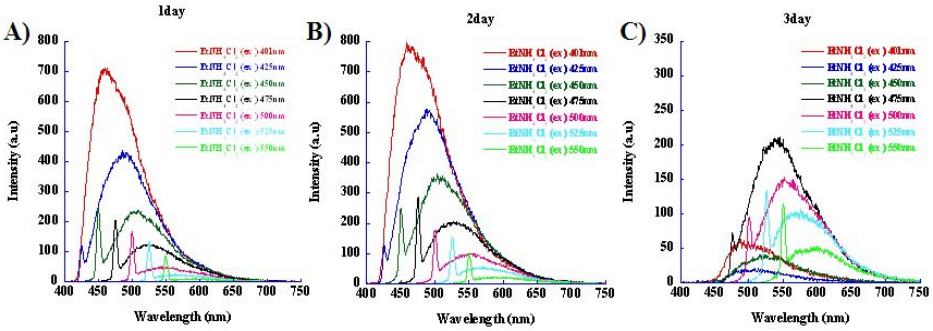


Figure 5. PL spectrum of ethylene-capped SiQDs prepared with the reaction time of A) 24 hr, B) 48 hr, C) 72 hr.

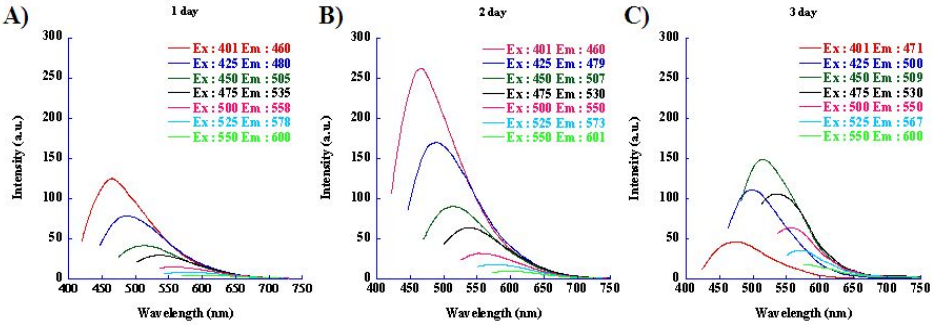


Figure 6. PL spectrum of H-terminated SiQDs prepared with the reaction time of A) 24 hr, B) 48 hr, C) 72 hr.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

PL spectrum을 확인 하였을 때, 환원제로 ethylenediammonium dichloride를 사용하여 24 hr, 48hr 동안 반응을 하였을 경우 450 nm 파장의 동일한 영역을 갖으며, 형광의 세기만 변하는 것을 볼 수 있다. 72 hr동안 반응을 하였을 경우에만 다양한 파장 영역을 갖는 것을 알 수 있다. 환원제로 ammonium chloride를 사용하였을 경우에도 이와 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. Figure 7.은 두 환원제의 UV-vis spectrum을 측정한 것이다. Ethylene으로 둘러 쌓여진 SiQDs (Figure 7. A))의 경우 24 hr, 48 hr동안의 반응 시간에서 320 nm의 유사한 흡수영역을 갖는 것을 확인 하였지만, 72 hr 반응 시간에서는 420 nm의 다른 흡수 영역을 갖는 것을 확인할 수 있었다. PL spectrum에서 본 것과 비슷하게 72 hr 반응 시간에서만 다른 형태의 파장 영역을 갖는 것을 볼 수 있다. 이는 24 hr, 48 hr의 반응 시간보다 72 hr 반응 시켰을 경우 SiQD의 평균 크기가 증가한다는 것을 알 수 있다[33]. H-terminal 된 SiQDs (Figure 7. B))의 경우와 ethylene으로 둘러 쌓여진 SiQDs와 유사한 경향을 보인다. 24 hr, 48 hr에서는 285 nm에서 흡수 파장 영역을 갖는다. 하지만 72 hr 반응 시간에서는 330 nm에서 새로운 흡수 파장이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 형광 파장이 장파장으로 이동한 것을 보여준다.

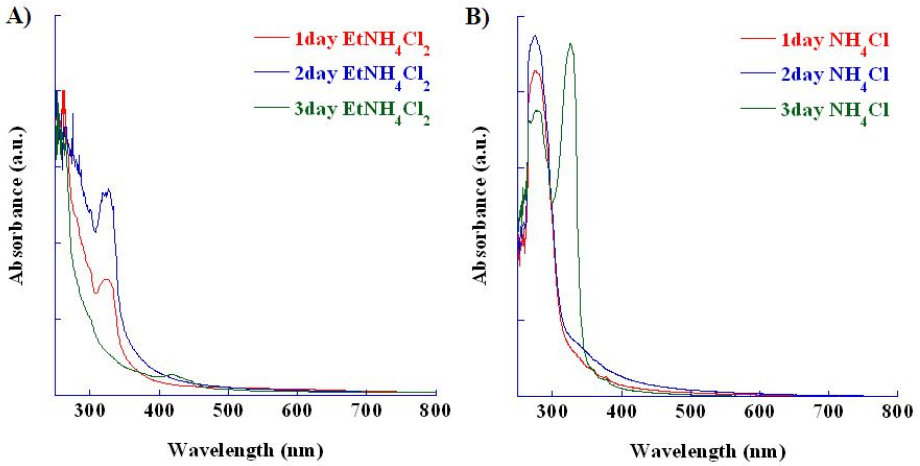


Figure 7. UV-vis spectra of A) ethylene-capped SiQDs and B) H-terminated SiQDs prepared with the reaction time of 24 hr (red), 48 hr (blue), 72 hr (green).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 8.은 SiQDs의 FT-IR을 측정한 결과이다. 2150 cm^{-1}은 ν(Si-H)의 신축 진동을 나타내는 것이고, 914 cm^{-1}은 δ(Si-H)의 굽힘 진동을 나타내는 것이다. 611 cm^{-1}은 강한 ν(Si-H)의 신축 진동을 나타내는 것이며, 이는 silicon과 hydrogen으로만 이루어졌다는 것을 보여준다.

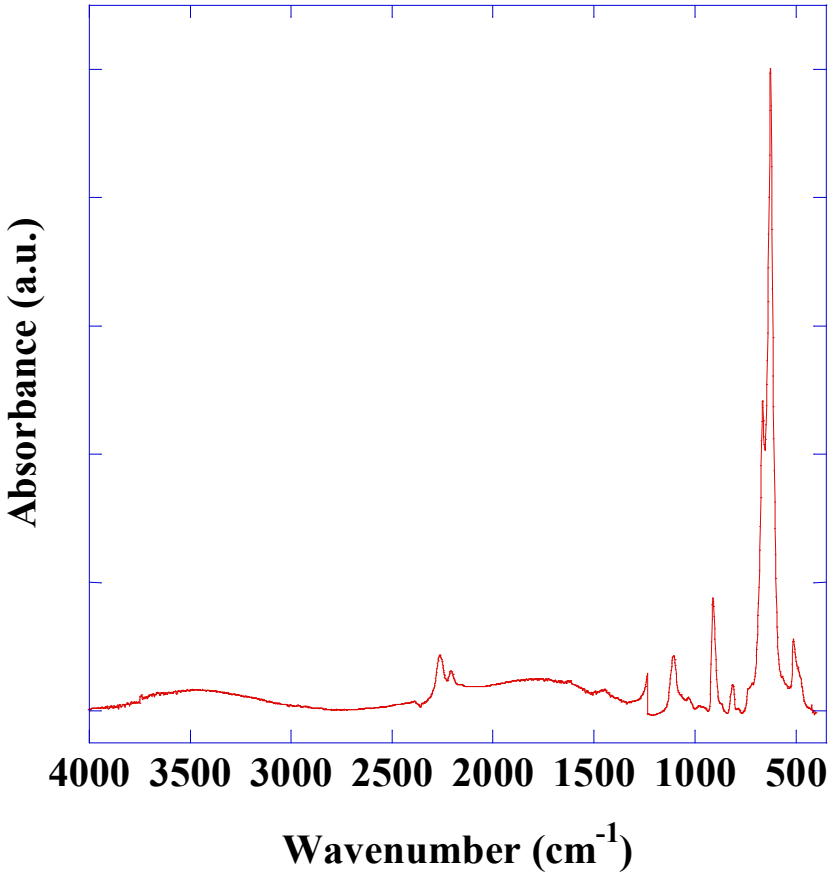


Figure 8. FT-IR spectrum of SiQDs.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

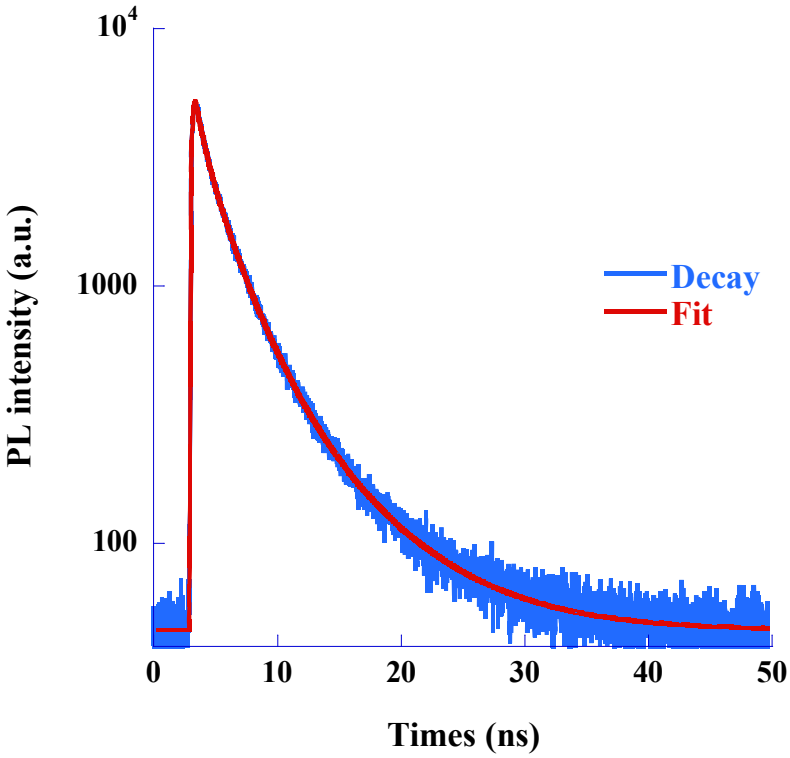


Figure 9. Plot of fluorescence decay *versus* time for Si QDs suspensions.

Figure 9.은 h-terminal SiQDs의 형광 수명 시간을 측정한 것이다. 측정 결과 형광 수명 시간은 3.93 ns라는 것을 알 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.1.2. Measurement of TEM image

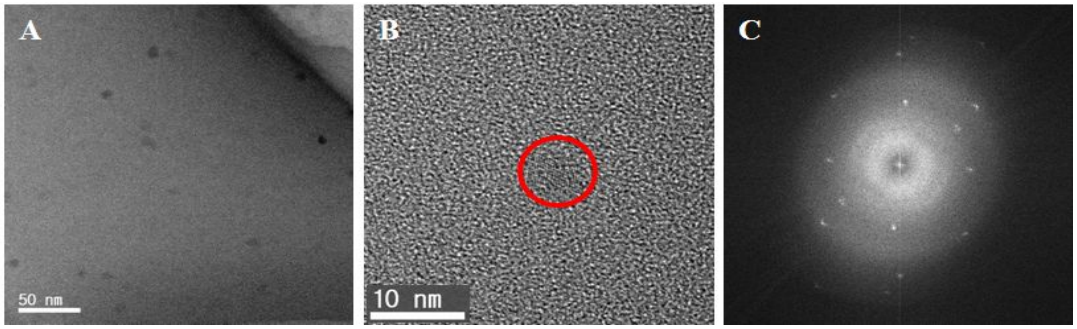


Figure 10. HRTEM images for (A) SiQDs obtained after 72 hr, (B) single SiQD, (C) the fast Fourier transform of the image demonstrates the pseudohexagonal symmetry of the [111] face of Si.

Figure 10.은 72 hr 반응 시간의 SiQDs의 HR-TEM 이미지이다. HR-TEM 이미지는 carbon 막으로 된 Cu TEM 그리드에 sample을 얹어 ethanol을 이용하여 건조를 시켰다. Figure 10.A.에서 보면 SiQDs는 유사한 크기로 결정을 갖는 것을 볼 수 있다. SiQDs의 형태는 대부분 구형으로 되어 있으며, 그 크기는 2~4 nm인 것을 확인하였고 서로 겹쳐지거나 응집되어 있지 않다는 것을 알 수 있다. Figure 10.B.는 4 nm 크기의 단일 SiQD의 결정을 보여주는 것이다. 평균 크기가 작은 SiQD (1~2 nm)이지만 TEM이미지에서 더 크게 측정된 것은 비정질 탄소로 이루어진 막이 배경이 되어 sample과 구분이 힘들기 때문이다. Figure 10.C.는 [110] 영역 축을 따라 단일 SiQDs의 HR-TEM의 fast fourier transform (FFT) 이미지이며, 다이아몬드형 입장 결정의 pseudohexagonal 대칭의 [111]면을 나타낸다. 측정된 d간격은 [111]에 대하여 3.15 Å에 있었다.

합성된 SiQDs sample의 양자효율을 측정하기 위하여 Williams이 제시한 방법을 사용하여 양자효율을 측정하였다[34].

$$\Phi_X = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2}\right)$$

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

양자효율을 측정하기 위하여 기준물질의 선택이 중요하며 table 1.에서 이미 알려져 있는 기준물질의 양자효율의 표를 나타내었다.

Compound	Solvent	Literature Quantum yield	Emission range / nm	Reference
Cresyl violet	Methanol	0.54	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 696
Rhodamine 101	Ethanol + 0.01% HCl	1.00	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1871
Quinine sulfate	0.1M H_2SO_4	0.54	400-600	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
Fluorescein	0.1M NaOH	0.79	500-600	*J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 1099
Norharmane	0.1M H_2SO_4	0.58	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmane	0.1M H_2SO_4	0.83	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmine	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
2-methylharmane	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Chlorophyll A	Ether	0.32	600-750	*Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 646-55
Zinc phthalocyanine	1% pyridine in toluene	0.30	660-750	*J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 4131
Benzene	Cyclohexane	0.05	270-300	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 325
Tryptophan	Water, pH 7.2, 25C	0.14	300-380	*J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4480
2-Aminopyridine	0.1M H_2SO_4	0.60	315-480	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2680
Anthracene	Ethanol	0.27	360-480	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
9,10-diphenyl anthracene	Cyclohexane	0.90	400-500	*J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 83

Table 1. A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values.

본 연구에서 양자효율을 측정하기 위하여 기준물질은 Harmane을 사용하였다. Figure 11. A)는 harmane의 UV-vis absorbance와 PL intensity를 농도에 따라서 측정한 그래프이며, figure 11. B)는 농도에 따라 측정한 UV-vis absorbance와 PL intensity의 상관그래프이며 그에 따른 기울기를 구한 결과 89,250이라는 것을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

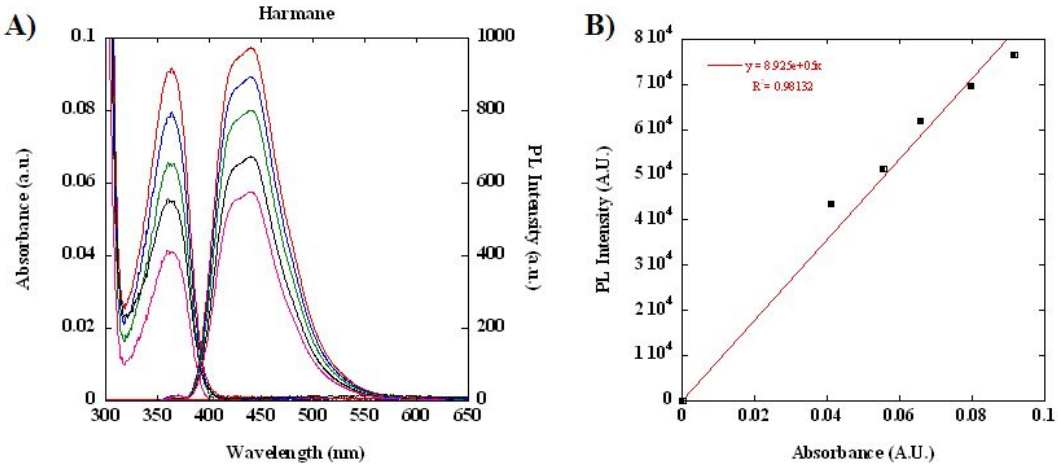


Figure 11. A) UV-vis absorbance and PL intensity of SiQDs, B) PL intensity by UV-vis absorbance of SiQDs.

Figure 12.는 SiQDs 합성의 반응시간에 따른 sample을 위와 같은 방법으로 측정하여 그래프를 도시하였다.

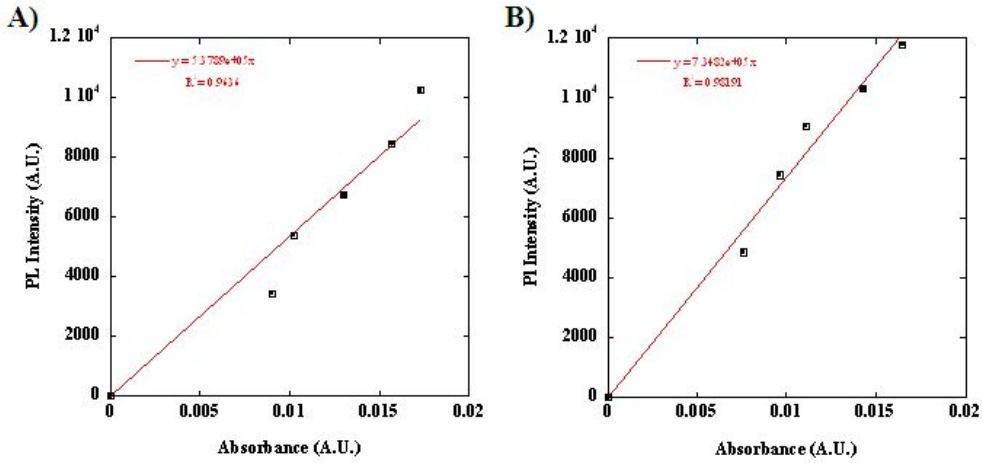


Figure 12. PL intensity by UV-vis absorbance of SiQDs prepared with the reaction time of A) 48 hr, B) 96 hr.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

SiQDs의 반응시간에 따른 양자효율 계산 결과는 48 hr일 때 62%였고, 96 hr일 때는 85%로 계산되었다[35]. 이는 반응시간이 증가할수록 양자효율이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. Application of Silicon Quantum Dots

3.2.1. Result of Quenching of SiQDs for Explosive Ssensor

합성된 H-terminal SiQDs이 갖는 광발광의 특성을 이용하여 화학적 센서로 응용하였다. 따로 추가적인 합성이나 가공은 없었으며, figure 8.에서 확인한 것과 같이 순수하게 silicon과 hydrogen으로만 이루어진 SiQDs sample을 이용하여 두 가지의 폭발물(TNT, RDX)을 이용하여 어느 정도 감지되는지를 확인하였다.

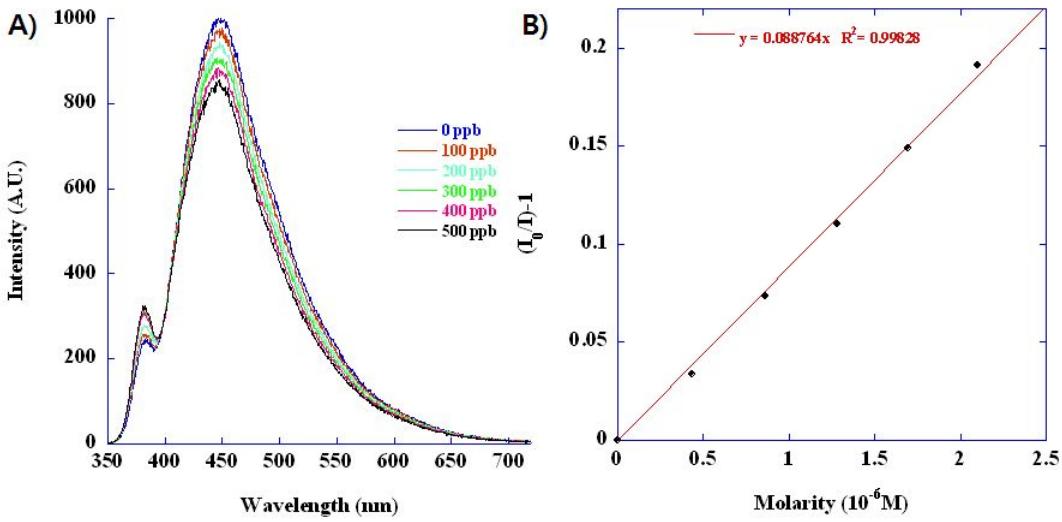


Figure 13. A) Quenching PL Spectra of Si QDs for TNT, B) Stern-Volmer plots of SiQDs and TNT.

Figure 13.은 TNT에 대하여 h-terminal SiQDs sample이 얼마나 잘 감지 할 수 있는지를 확인한 것으로 figure 13. A)는 농도에 따른 PL spectrum의 감소되는 정도를 측정 한 것이고 figure 13. B)는 그에 따른 Stern-Volmer plots을 확인한 것이다. 측정

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

결과 K_{sv}값은 89,000이라는 것을 알게 되었다. 이전의 양자점보다 그 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다.

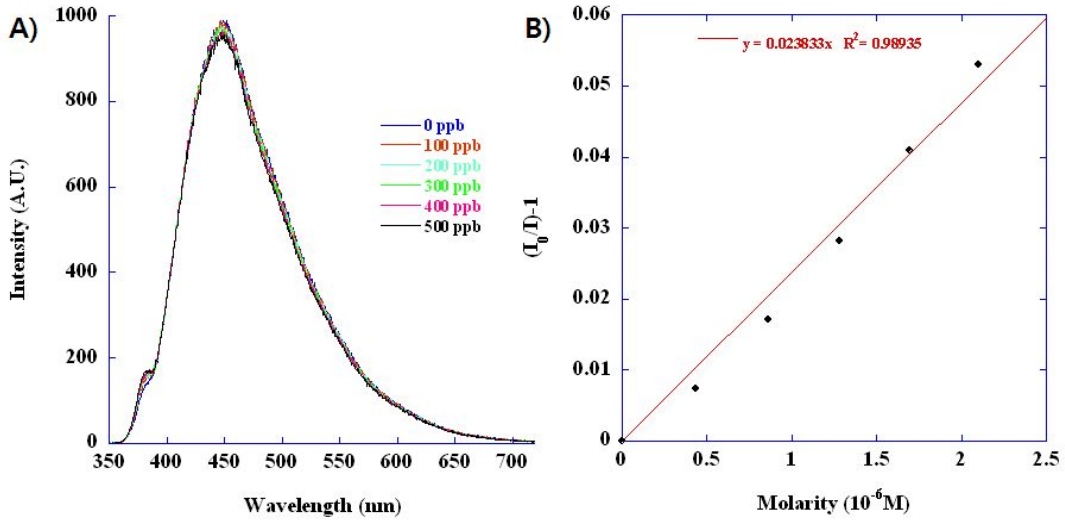


Figure 14. A) Quenching PL Spectra of Si QDs for RDX, B) Stern-Volmer plots of SiQDs and RDX.

Figure 14.은 RDX에 대하여 h-terminal SiQDs sample이 얼마나 잘 감지 할 수 있는지를 확인한 것으로 figure 14. A)는 농도에 따른 PL spectrum의 감소되는 정도를 측정 한 것이고 figure 14. B)는 그에 따른 Stern-Volmer plots을 확인한 것이다. 측정 결과 K_{sv}값은 24,000이라는 것을 알게 되었다. 이 역시 앞의 경우와 같이 이전의 양자점보다 그 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다.

위의 두 경우를 보아 h-terminal SiQDs을 이용한 화학적 센서로서의 가치는 충분하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. Result of Camptothecin-Derivatized SiQDs

Camptothecin-derivatized SiQDs을 합성하여 여러 가지 장비를 이용하여 광학적 특성을 측정하였다. H-terminaed SiQDs의 hydrogen이 camptothecinyltrichlorosilane의

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

chloride와 반응하여 SiQDs에 camptothecin이 유도 되는가를 확인하는데 중점을 두었다. Figure 15.는 합성된 SiQDs의 발광 파장은 400 nm의 흡수 파장을 주사하였을 때 450 nm에서 확인이 되고, 순수한 camptothecin의 발광 파장은 368 nm의 흡수 파장을 주사하였을 때 428 nm에서 확인이 되었다. 하지만, camptothecin-derivatized SiQDs의 경우 480 nm의 흡수 파장을 주사하였을 때 568 nm의 발광 파장을 나타내며 이는 두 물질이 갖는 발광 파장이 아닌 새로운 발광 파장을 임을 알 수 있었다.

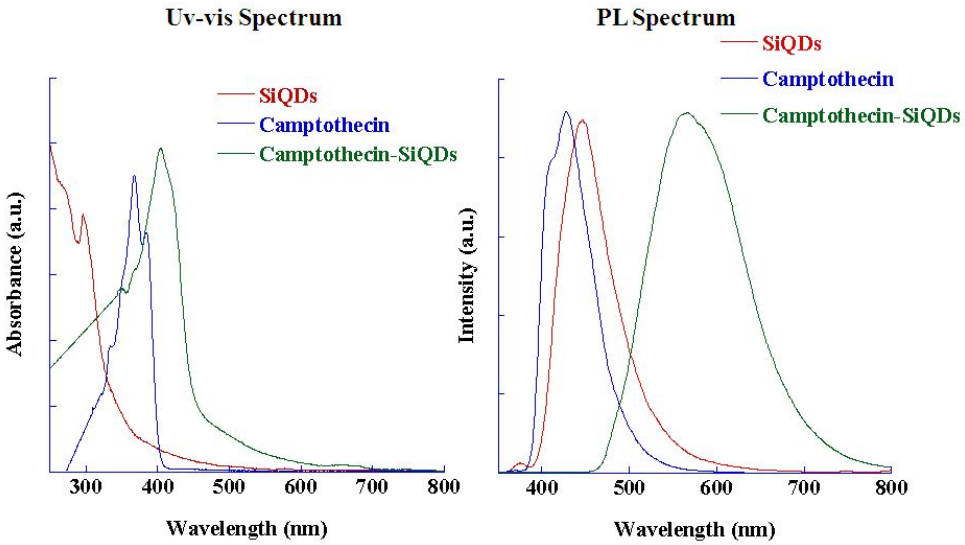


Figure 15. PL and UV-vis spectra of Si QDs(red), camptothecin(blue), and camptothecin-derivatized SiQDs(green).

Figure 16.은 합성된 camptothecin-derivatized SiQDs smaple을 TEM을 이용하여 크기를 측정한 결과이다. 측정된 결과 보통 4-6 nm 사이였으며, 보다 큰 크기의 결정은 10 nm, 25 nm로 확인이 되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

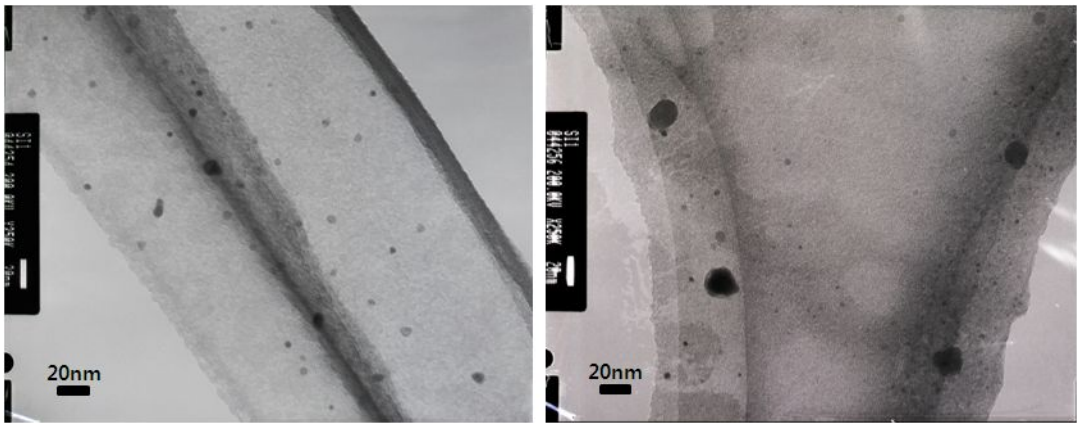


Figure 16. TEM images of camptothecin-derivatized SiQDs.

3.2.3. Result of Improved Photoluminescence by FRET

합성을 통하여 얻은 두 가지의 형광체인 Si QDs와 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole을 이용하여 FRET을 통한 형광 향상을 연구하였다. Figure 17.은 Si QDs, 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole, silole-derivatized SiQDs의 PL intensity 측정 결과이다. Figure 17.에서 볼 수 있듯이 450 nm의 비슷한 파장을 갖는 두 형광체이지만 504 nm라는 전혀 새로운 파장이 나타나는 것을 볼 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

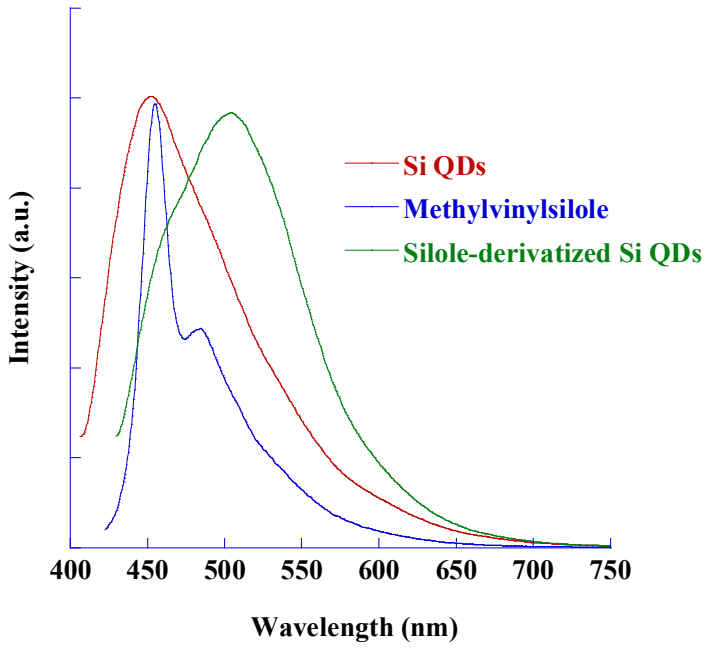


Figure 17. PL specta of Si QDs(red), 1-Methyl-2,3,4,5-tetra -phenyl-1-vinyl-silole(blue) and Silole-derivatized SiQDs(green).

여기서 확인할 수 있는 것은 두 형광체 사이에 FRET은 발생하지 않았다는 것이다. 하지만, 504 nm의 새로운 파장이 생성된 것으로 보아 어떠한 작용에 의해서 이러한 현상이 일어났다고 판단되어진다. 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-vinyl-silole에 있는 vinyl기의 이중결합자리에 Si QDs가 첨가되어 크기가 변화하여 504 nm라는 새로운 파장이 나타나는 것으로 보여진다. 실제로 CdSe의 합성에서 크기에 따른 파장 변화는 보고되어져 있다. 이와같은 이유에서 Si QDs와 1-methyl-2,3,4,5-tetra -phenyl-1-vinyl-silole의 반응에 의해서 그 크기가 커지면서 이러한 결과가 나온 것으로 보인다. Figure 18.은 Si QDs와 silole-derivatized SiQDs의 TEM 이미지이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

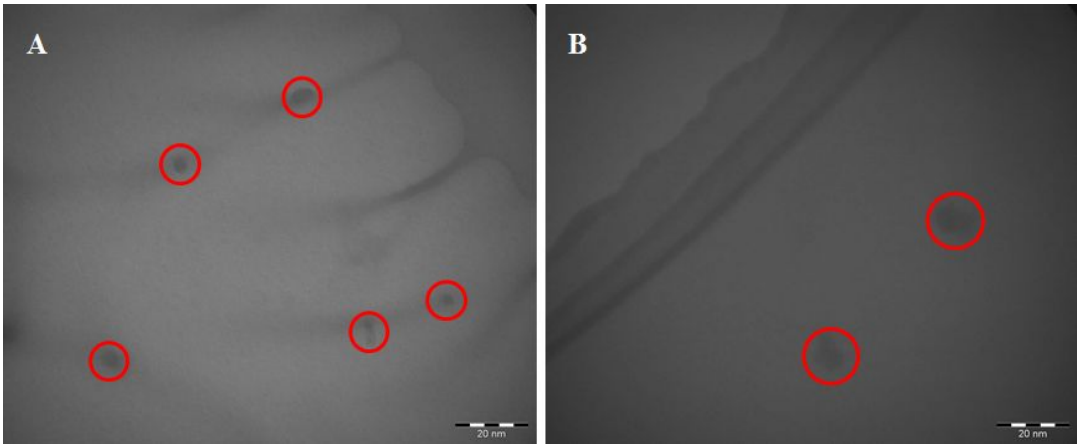


Figure 18. TEM images of A) Si QDs and B) Silole-derivatized SiQDs.

TEM 측정 결과 figure 18. A)에서처럼 평균 크기가 2-4 nm의 Si QDs를 확인 할 수 있었으며, B)에서 평균 크기가 6-8 nm인 silole-derivatized SiQDs를 확인 할수 있었다. 이 결과를 보아 CdSe합성에서처럼 크기가 증가하여 figure 17.과 같이 504 nm의 새로운 파장이 생성되었다고 생각한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

합성된 Si QDs은 발광성을 가지고 있으며, 100 nm 내외의 반치폭의 발광스펙트럼을 나타내고 있다. 두 가지의 환원제를 이용하여 합성된 Si QDs는 반응시간에 따라 광발의 세기가 변하는 것을 확인할 수 있었고, 72 hr 이후의 반응에서 여러 가지 파장영역의 스펙트럼을 나타나는 것을 알 수 있었다. HR-TEM을 이용하여 양자점의 크기를 측정한 결과 2-4 nm라는 것을 알 수 있었다. 또한, 반응시간에 따른 상대적 양자효율을 측정한 결과 62%에서 85%로 증가하는 것을 알 수 있었다.

두 광발체를 이용한 FRET연구를 통하여 서로 같은 파장 영역을 갖고 있음에도 불구하고 새로운 파장이 나타나는 것을 확인하였다. 이는 CdSe 합성에서와 같이 크기에 따른 파장 변화가 나타난 것으로 보인다. 실제로 TEM을 이용하여 크기를 측정한 결과 Si QDs는 2-4 nm이며, silole-derivatized Si QDs는 6-8 nm임을 확인하였다.

5. References

[1] P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzanis. "Phonon Broadening and Spectral Hole Burning in Very Small Semiconductor Particles." *Phys. Rev. Lett.* 62, 312. (1989).

[2] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi. "Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots." *Phys. Rev. Lett.* 72, 2612. (1994).

[3] Murray CB, Norris DJ, Bawendi. "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites." *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706-8715. (1993).

[4] Diesinger. H, Bsiesy. A, Heino. R. *phys. stat. sol.* 197, 561- 565. (2003).

[5] Xiao. C, Boukherroub. R, Wojtyk. J. C, Wayner. D. M, Luong. T, *Langmuir(Article).* 8, 4165-4170 (2002).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

[6] Canham. L. E. *EMIS Datareviews, INSPEC:* 18. (1997).

[7] Mathew F. P, E. C. *Alocilja/Biosensors and Bioelectronics.* 20, 1656-1661. (2005).

[8] Guerrero-Lemus. R, Ben-Hander. F. A, Fierro. G, Hernadez-Rodriuez. C. *Phys. Stat. Sol.* 197, 137-143. (2003).

[9] Renjith P. Johnson, Young-Il Jeong, Johnson V. John, Chung-Wook Chung, Dae Hwan Kang, Manickam Selvaraj, Hongsuk Suh, Il Kim. "Dual Stimuli-Responsive poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(L-histidine) Chimeric Materials for the Controlled Delivery of Doxorubicin into Liver Carcinoma", *Biomacromolecules.* 14(5), 1434-1443 (2013).

[10] Yinon. J (ed.). "Counterterrorist Detection Techniques of Explosives", *Elsevier, Amsterdam.* (2007).

[11] Woodfin. R. L (ed.). "Trace Chemical Sensing of Explosives, John Wiley & Sons. Hoboken.", *New Jersey.* (2007).

[12] Steinfeld. J. I, Wormhoudt. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49, 203. (1998).

[13] Singh. S, J. Hazard. *Mater.* 144, 15. (2007).

[14] Moore. D. S. *Rev. Sci. Instrum.* 75, 2499. (2004).

[15] Kolla. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 800. (1997).

[16] Hakansson. K, Coore. R. V, Zubarev. R. A, Talrose. V. L, Hakansson. P. J. "Low-mass ions observed in plasma desorption mass spectrometry of high explosives", *Mass Spectrom.* 35, pp. 337-346. (2000).

[17] Sylvia. J. M, Janni. J. A, Klein. J. D, Spencer. K. M. "Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines" *Anal. Chem.* 72, pp. 5834-5840. (2000).

[18] Fang. X, Ahmad. S. R. "Detection of explosive vapour using surface-enhanced Raman spectroscopy" *Applied Physics B.* 97(3), pp. 723-726. (2009).

[19] Anferov. V. P, Mozjoukhine. G. V, Fisher. R. "Pulsed spectrometer for

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives" *Rev. Sci. Instrum.* 71, pp. 1656-1659. (2000).

[20] Luggar. R. D, Farquharson. M. J, Horrocks. J. A, Lacey. R. J. "Multivariate analysis of statistically poor EDXRD spectra for the detection of concealed explosives" *J. X-ray Spectrom.* 27, pp. 87-94. (1998).

[21] Rouhi. A. M. "Land mines: horrors begging for solutions." *Chem. Eng. News.* 75, pp. 14-22. (1997).

[22] Krausa. M, Schorb. K. "Trace detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene in the gaseous phase by cyclic voltammetry" *J. Electroanal. Chem.* 461, pp. 10-13. (1999).

[23] Yang. J.-S, Swager. T. M. "Porous shape persistent fluorescent polymer films: an approach to TNT sensory materials" *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5321-5322. (1998).

[24] Yang. J.-S, Swager T. M. "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: electronic and structural effects." *J. Am. Chem. Soc.* 120(46), pp. 11864-11873. (1998).

[25] Tu. R, Liu. B, Wang. Z, Gao. D, Wang. F, Fang. Q, Zhang. Z. *Anal. Chem.* 80, 3458-3465. (2008).

[26] Chen. Y, Chen. Z, He. Y, Lin. H, Shang. P, Liu. C, Luo. S, Cai. Q. *Nanotechnology.* 21, 125502-125506. (2010).

[27] K. Zhang, Zhou. Q, Mei. S, Wang. G, Guan. R, Liu. J, Zhang. Z. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 8424-8427. (2011).

[28] Forster T. "Energy transport and fluorescence [in German]." *Naturwissenschaften.* 6:166-l75. (1946).

[29] Stryer L. “Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler.” *Annu Rev Biochem.* 47, 819-846. (1978).

[30] Wu P, Brand L. Review: “resonance energy transfer-methods and applications.” *Anal Biochem.* 218:l-13. (1994).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

[31] Stern. V. O, M. Volmer. "On the quenching-time of fluorescence." *Physik. Zeitschr.* 20:183-188. (1919).

[32] J.-K. Cho, S. Jang, H. Sohn, H.-D. Jeong. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17894. (2009).

[33] Bomin Cho, Sung-Gi Lee, Hee-Gweon Woo, Honglae Sohn. "Synthesis and Optical Characterization of Silicon Nanoparticles" *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 384-387. (2013).

[34] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller. "Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer." *Analyst.* 108, 1067. (1983).

[35] Bomin Cho, Sangsoo Baek, Hee-Gweon Woo, Honglae Sohn. "Synthesis of Silicon Quantum Dots showing High Quantum Efficiency." *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14, 5868-5872. (2014).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의글

먼저 오늘의 제가 있기까지 자식을 위해 사랑으로 희생하신 부모님의 하해와 같은 은혜에 엎드려 큰 절 올리며, 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 힘들 때마다 저에게 가장 큰이 되어준 든든한 형에게 감사를 전하고 싶습니다.

처음 저희 그룹에 들어와 실험을 배우고 함께 생활을 시작한 게 엊그제 같은데 벌써 졸업이라는 시점에 오게 되었습니다. 학부 4학년 때부터 석사과정까지 3년이라는 시간동안 애정과 격려를 아끼지 않으셨던 스승이신 손홍래 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 지난 3년간의 시간을 뒤돌아보니 교수님의 가르침을 조금이나마 깨우치게 되었습니다. 앞으로 교수님의 가르침 잊지 않고 열심히 노력하겠습니다. 또한 학문을 연구하는 끊임없는 태도와 노력을 늘 강조하시고 세심하게 정성을 다하여 지도 편달 해주신 화학과 모든 교수님들께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

그룹의 맏형으로 항상 올바른 방향을 제시해주던 성기형, 같은 SiQDs연구를 하며 많은 도움을 준 보민이형, 지쳐있는 저에게 항상 격려를 해준 성용이형에게도 감사의 인사를 드립니다. 무엇보다 동고동락하며 이런일 저런일을 함께 해오던 우리 동기들 성은이, 강빈이, 기루, 동희, 종준이, 지훈이에게도 고맙고, 1년 먼저 졸업했지만 항상 즐거움을 잊지 않게 해준 성룡이형, 성웅이에게도 감사의 인사를 전하고 싶습니다. 앞으로 그룹을 이끌어 갈 후배 동생들 보미나, 대윤이, 미애 그리고 주천이 모두 함께 지내 온 시간이 즐거웠습니다.

마지막으로 제가 지금 이 자리에 있게 도와주신 모든 분들께 다시 한번 감사의 말씀을 전하며 보다 큰 목표를 향해 항상 정진하며 노력하겠습니다.

Collection @ chosun