



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2024년 2월
석사학위 논문

다공성 실리콘 구조를 가진 광학
고분자 리플리카를 이용한 TNT 감지

조선대학교 대학원

화학과

정경문

다공성 실리콘 구조를 가진 광학
고분자 리플리카를 이용한 TNT 감지

**TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with
DBR Structured Silicon Quantum Dots**

2024년 02월 23일

조선대학교 대학원

화 학 과

정 경 문

다공성 실리콘 구조를 가진 광학 고분자 리플리카를 이용한 TNT 감지

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

정 경 문

정경문의 석사학위논문을 인준함

위원장

이 종 대



위 원

손 흥 래



위 원

김 호 중



2023년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	iv
LIST OF PICTURES	v
LIST OF SCHEMES	vi
LIST OF FIGURES	vii
LIST OF PICTURES	viii
LIST OF SCHEMES	ix
LIST OF FIGURES	x

TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with DBR Structured Silicon Quantum Dots

	Abstract	1
1.	Introduction	2
1.1	폭발물	3
1.2	다공성 실리콘	4
2.	Experimental Section	6
2.1.1	Materials	6
2.1.2	Instrument	6
2.2	Synthesis	7
2.2.1	TNT 합성법	7
2.2.2	P ⁺⁺ -type 실리콘 웨이퍼 식각	7
2.2.3	P ⁺⁺ -type Polymer replicas 제작	8
2.2.4	N-type 실리콘 웨이퍼 식각	8

2.2.5	N-type Polymer composite 제작	9
3.	Result and data	10
3.1	Free-standing 다공성 실리콘 필름의 reflectivity spectrum	10
3.2	Replica의 reflectivity spectrum	11
3.3	Replica PL spectrum	12
3.4	Replica의 TNT 감지 분석	15
3.5.	Replica의 recovery 확인	17
4.	Conclusion	18
5.	References	19
6.	Appendix	21

Silicon Quantum Dot-based Nerve Agent Sensing

	Abstract	22
1.	Introduction	23
1.1	Nerve agent	25
1.1.1	Nerve agent G series	26
1.1.2	Nerve agent V series	27
1.2	실리콘 양자점	28
1.3	실리콘 양자점 응용	30
2.	Experiment	31
2.1	generals	31
2.2	Synthesis	31
2.2.1	실리콘 양자점 합성	31
3.	Result and Discussion	33
3.1	FT-IR spectra 분석	33
3.2	합성된 실리콘 양자점의 Fluorescence Spectra 분석	36
3.3	실리콘 양자점과 nerve agent의 센싱 PL 데이터	37
4.	Conclusion	42
5.	Reference	43
6.	Appendix	45
6.1	FT-IR spectra	45

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

π	Pi
g	gram
ppm	Part per Million
TNT	Trinitrotoluene
RDX	Trimethylenetrinitramine
PETN	Pentaerythritol tetranitrate
THF	Tetrahydrofuran
PL	Photoluminescence
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
nm	Nanometer
$^{\circ}\text{C}$	Degree
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Mg₂Si	Magnesium silicide
MHz	Megahertz
LN₂	Liquid Nitrogen

LIST OF PICTURES

Chapter 1. TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with DBR Structured Silicon Quantum Dots

- Picture 1** 폭발물이 사용되는 폭발 무기의 종류
- Picture 2** DBR 다공성 실리콘의 humidity 감지 방법
- Picture 2** DBR 다공성 실리콘의 폭발물 감지 방법
- Picture 3** Replica 제작 과정

LIST OF SCHEMES

Chapter 1. TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with DBR Structured Silicon Quantum Dots

Scheme 1 TNT(Trinitrotoluene) 합성법

LIST OF FIGURES

Chapter 1. TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with DBR Structured Silicon Quantum Dots

- Figure 1** Optical reflectivity spectrum of free-standing and oxidized 다공성 실리콘 필름
- Figure 2** Optical reflectivity spectrum of polymer replica and composite 다공성 실리콘 필름
- Figure 3** 완성된 replica의 사진
- Figure 4** Ocean Optics USB-2000 spectrometer로 측정한 Replica의 PL spectrum
- Figure 5** Replica humidity quenching spectrum
- Figure 6** Replica TNT vapor sensing data
- Figure 7** Ocean Optics USB-2000 spectrometer로 측정한 N-type, N-type composite의 PL spectrum
- Figure 8** Replica, composite TNT sensing realtime data

LIST OF PICTURES

Chapter 2. Silicon Quantum Dot-based Nerve Agent Sensing

- Picture 1 Nerve agent로 인한 사건, 사고
- Picture 2 Nerve agent G series 종류
- Picture 3 Nerve agent V series 종류
- Picture 4 양자구속효과와 양자점 크기에 따른 양자점 발광 색상 변화
- Picture 5 실리콘 양자점 응용

LIST OF SCHEMES

Chapter 2. Silicon Quantum Dot-based Nerve Agent Sensing

- Scheme 1 H의 작용기를 가진 실리콘 양자점 합성법
- Scheme 2 실리콘 양자점의 Nerve agent sensing 방법

LIST OF FIGURES

Chapter 2. Silicon Quantum Dot-based Nerve Agent Sensing

- Figure 1** 실리콘 양자점의 FT-IR 데이터
- Figure 2** 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group
- Figure 3** 실리콘 양자점과 DCP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group
- Figure 4** 실리콘 양자점과 TEP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group
- Figure 5** 합성된 실리콘 양자점의 Fluorescence spectra 측정 결과
- Figure 6** 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱하기 전, 후 PL 변화 데이터
- Figure 7** 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프
- Figure 8** 실리콘 양자점과 DCP를 센싱하기 전, 후 PL 변화 데이터
- Figure 9** 실리콘 양자점과 DCP를 센싱한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프
- Figure 10** 실리콘 양자점과 TEP를 센싱하기 전, 후 PL 변화 데이터
- Figure 11** 실리콘 양자점과 TEP를 센싱한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프
- Figure 12** FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + DMMP
- Figure 13** FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + DCP
- Figure 14** FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + TEP

Figure 15 실리콘 양자점과 nerve agent 종합 stern-volmer constant

ABSTRACT

Chapter 1. TNT Sensing of Photonic Polymer Replicas with DBR Structured Silicon Quantum Dots

Jeong KyeongMun

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

DBR porous silicon has the property of reducing fluorescence when detecting explosive vapor and has an excellent quenching effect, so it is used as an explosive detection sensor. However, there is a risk that DBR porous silicon can be easily damaged by external impact. To complement this, research was conducted using a replica that has flexibility and stability and maintains DBR characteristics.

DBR porous silicon was made into a film, polymer was casted, and silicon was removed through HF to produce an optical polymer replica. Optical properties were analyzed through reflectivity, and TNT detection efficiency was measured through photoluminescence. Additionally, relative efficiency was achieved through N-type wafer and N-type composite. The fluorescence of the N-type composite decreased by 3.6%, while the fluorescence of the replica decreased by about 18%, showing relatively high TNT detection efficiency.

1. Introduction

최근 시리아 내전, 러시아 · 우크라이나 전쟁, 이스라엘 · 하마스 전쟁이 발발하였고 전쟁의 피해가 보도되며 많은 사람에게 불안함을 일으키고 있다. 전쟁에 사용되는 무기에는 핵무기, 생물학무기, 화학무기, 폭발무기 등 다양한 유형이 존재하는데, 대부분의 무기에는 폭발물이 포함되어 있다. 이러한 폭발물을 탐지하기 위해 후각, 이온분석, 엑스선 검색, 형광분석 등 다양한 방법이 등장하였으며, 최근에는 광 발광성을 가진 다공성 실리콘(Porous Silicon, PSi)을 활용한 폭발물 센서 연구가 활발히 진행되고 있다.

DBR, Rugate 다공성 실리콘은 나노 결정구조를 가지고 있으며 광학적 특성으로 유기 증기 및 폭발물 증기를 탐지할 때 매우 우수한 성능을 가지고 있어 폭발물 탐지 센서에 적용하는 것에 대하여 주목받고 있다. 그러나 웨이퍼 상태의 다공성 실리콘 폭발물 탐지 센서는 고정형으로 사용했을 경우 외부 충격이 가해져도 큰 문제가 되지 않지만, 이동성을 가진 폭발물 탐지 센서에 사용할 경우 약한 충격에도 쉽게 파손이 일어날 수 있기 때문에 이를 보완하기 위한 연구가 요구되고 있다.

DBR 다공성 실리콘의 특성인 좁은 Band width는 다른 영역과 혼동되지 않고 폭발물 증기 영역을 선택적으로 탐지할 수 있다. 좁은 band width의 특성을 내포하는 광학 고분자 replica는 유연성과 안정성도 가지고 있어 이러한 문제를 해결하는데 유용할 것으로 판단되어 replica를 이용하여 TNT 증기를 감지하는 연구를 진행하였다. 또한 replica와 동일한 방식으로 제작한 N-type composite와 replica의 TNT sensing 폭발물 증기 감지 효율 비교를 진행하였다.

1.1 폭발물

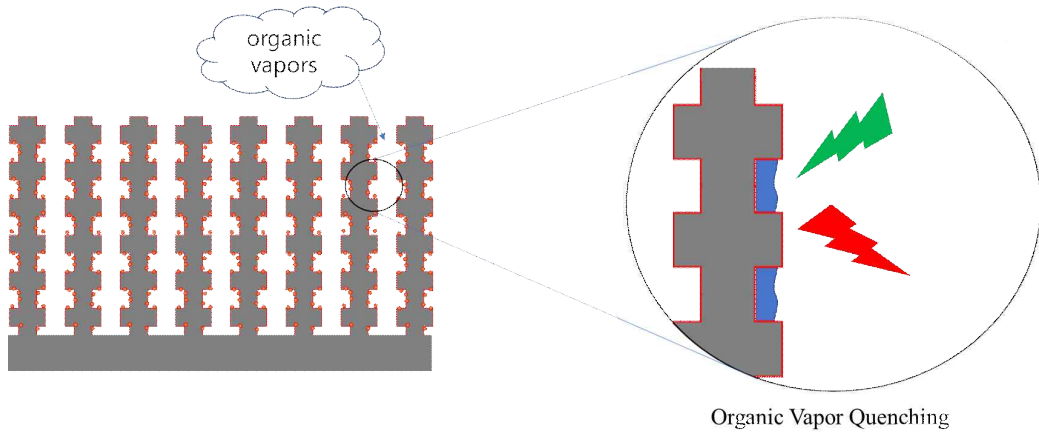
폭발물이란 외부의 자극이나 충격에 의해 폭발 반응을 일어나게 하는 물질 또는 혼합물이다. 폭발물은 화학적, 열역학적으로 불안정한 평형상태에 놓여있어 불이나 열 같은 충격이 작용하게 되면 폭발물은 물리적, 화학적 변화를 일으켜 주위에 급격한 압력 상승으로 폭발이 일어나게 된다. TNT, RDX, PETN은 대표적인 폭발물로 알려져 있고 다수의 니트로기, 질산에스테르를 가지고 있다. 이 화합물들은 질소의 산화수가 크기 때문에 강한 산화제로 작용하게 되고 산화-환원 반응이 강하게 일어나며 열과 압력이 발생되어 의도치 않은 상황에선 주변에 큰 피해를 주게 된다. 폭발물은 전쟁에 사용되는 폭발무기 중 미사일, 지뢰, 추진체, 급조 폭발물 등 다양한 무기에 이용되며 응용이 쉬워 폭발물들에 대한 위협에 대비하기 위해 다양한 감지방법들이 요구되고 있는 상황이다.



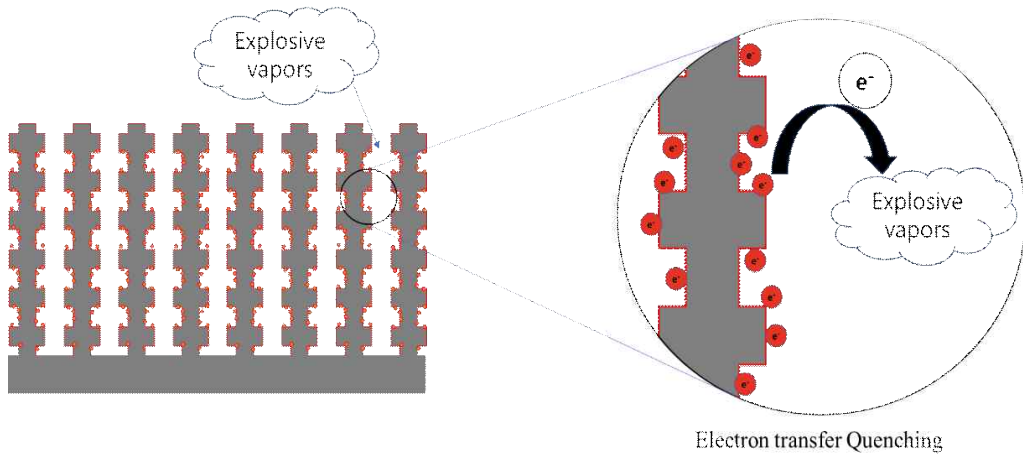
picture 1. 폭발물을 사용하고 있는 폭발무기의 종류

1.2 다공성 실리콘

실리콘 양자점 합성법으로는 크게 실리콘 웨이퍼나 다공성 실리콘 등을 전기화학적 으로 식각하여 크기를 줄여 나가는 top-down 방법과, 실리콘 단분자를 환원제를 이용하여 Si-Si 결합을 형성해 합성해 나가는 bottom-up 방법으로 나눌 수 있다. 다공성 실리콘은 앞서 말한 top-down 방식으로 전기화학적 식각을 통해 제조된다. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 nanocrystal 구조로 독특한 광학적 성질을 가지고 있다. 다공성 실리콘의 전도도를 증가시키기 위해 dopant가 첨가되는데 어떠한 dopant를 첨가했는지에 따라 두 가지로 분류된다. 먼저 4족 원소인 실리콘 표면에 3족 원소를 첨가하여 정공(hole)이 생성된 p-type과 5족 원소를 첨가하여 전자(electron)가 생성된 n-type 이렇게 2가지가 존재한다. p-type 다공성 실리콘은 용매 증기와 폭발물 증기에 대해 서로 다른 광학적 특성을 갖는다. 먼저 p-type의 다공성 구조에 폭발물 증기가 채워지면 양자점의 전자가 폭발물 증기로 전자전이가 일어나 형광이 감소하는 소광 현상이 일어난다. 반면 공기로 채워져 있던 기공에 용매 증기와 humidity가 채워지면 모세관 응축 현상으로 기공 내부가 액화가 일어나며 굴절률의 변화가 일어나 reflectivity가 shift 하는 현상이 일어난다. 즉, 폭발물 증기는 PL intensity의 변화가, 유기 증기 및 humidity는 reflectivity의 변화가 일어나고 이러한 차이를 이용하여 폭발물을 확실하게 감지할 수 있다. P-type의 다공성 실리콘은 폭발물 증기와 humidity를 효율적으로 탐지할 수 있지만 웨이퍼의 상태이기 때문에 외부 충격에 쉽게 파손이 일어날 수 있다. 이를 보완하기 위해 DBR 구조를 유지한 photonic polymer replica를 통해서 파손에 대해 보완하고 폭발물 감지가 가능한지에 대해 실험을 진행하였다.



picture 2. DBR 다공성 실리콘의 유기 증기 감지 방법



picture 3. DBR 다공성 실리콘의 폭발물 감지 방법

2. Experimental Section

2.1.1 Materials

실험에 사용된 실리콘 웨이퍼인 P⁺⁺-type silicon wafers (boron doped, polish ed on the <100> face, resistivity of 0.8-1.2m Ω cm, Siltronix, Inc.)에서, N-type silicon wafers (phosphate doped, polished on the <100> face, resistivity of 1 -10 Ω cm, Siltronix, Inc.)에서 구매하여 사용하였다. 전기적 식각에 사용된 solution 은 48% hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich Chemicals)와 absolute ethanol (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 사용하였다. 전기화학적 식각에 사용된 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였다. 식각에 사용된 음극으로 aluminum foil을 사용하였고, 양극으로 p⁺⁺-type은 O-ring platinum wire를 n-type은 그물형 platinum wire를 사용하였다.

Replica와 composite 광학 고분자 제작에 사용된 polymer는 polystyrene (Aldrich, Mw=280,000)을 사용하였으며, polymer를 용해시키는데 사용된 용매인 toluene 은 (99.5% Extra pure grade, Duksan)을 사용하였다.

TNT 합성에 필요한 시약인 2,4-dinitrotoluene(Acros organics), hydrochloride acid(PFP, Matsunoen chemicals LTD.), nitric acid(fuming, 95% SAMCHUN)를 구매하여 사용하였다.

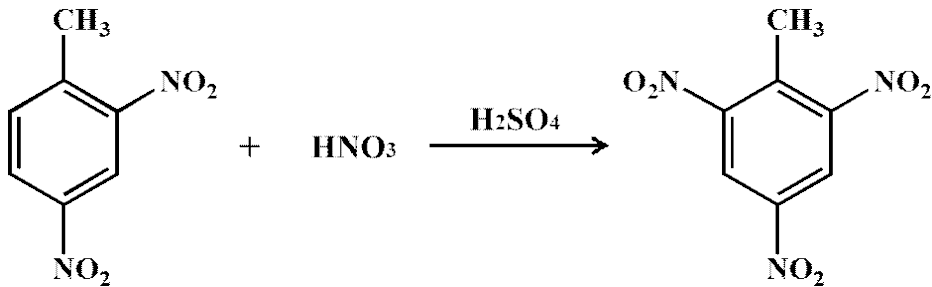
2.1.2 Instrument

실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각은 전류장치인 Galvanostat (soucemeter2420)을 통해서 진행하였다. 합성된 다공성 실리콘은 UV-VIS intergrated analyzing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 통해서 photoluminescence와 reflectivity를 측정하였다. N-type 실리콘 웨이퍼를 식각하기 위해 Tungsten-halogen lamp(300W) 하에서 합성을 진행하였다.

2.2 Synthesis

2.2.1 TNT 합성

250mL Schlenk 플라스크에 DNT 9g, H₂SO₄ 66mL를 넣고 Ar gas로 치환시켜준 뒤 10분간 stirring한다. Ice bath를 이용하여 플라스크 내부를 0°C로 냉각시킨다. HNO₃ 18mL를 drop wise funnel로 천천히 첨가하고 drop wise가 완료되면 ice bath를 제거해 heating mantle로 90°C로 올린 뒤 3시간 동안 stirring 한다. 시간이 지난 후 온도를 상온으로 낮춰준 뒤 overnight 시킨다. 500mL의 증류수가 담긴 1L 비커를 ice bath에 넣어 냉각시킨 후 반응이 종결된 액체를 천천히 투입하고 stirring하여 하얀색 고체를 석출한다. 석출된 고체를 필터 여과하고 여과 후 남은 반응물은 진공건조 시킨다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 80.5°C δ, ¹H NMR(300MHz,CDCl₃) δ 8.85 (s, 1H), 2.73 (s, 2H)



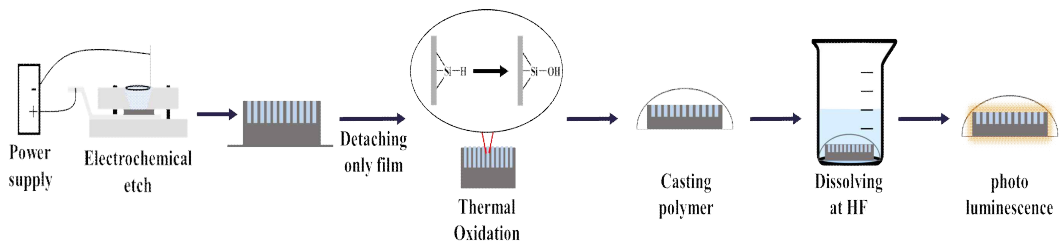
scheme 1. TNT(Trinitrotoluene) 합성법

2.2.2 P⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼 식각

DBR 다공성은 P⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 전기적 에칭을 통해 식각한다. 에칭에 사용된 solution은 48% hydrofluoric acid와 absolute ethanol 3:1 부피비의 비율로 조합되었다. DBR 다공성의 식각 조건은 soucemeter2420을 이용하여 5mA·cm⁻² 82초, 50mA·cm⁻² 7초를 20회 반복하여 만들었다. DBR 다공성 필름은 식각된 DBR 다공성에 48% hydrofluoric acid와 absolute ethanol 3:1 용액에 450mA·cm⁻²를 90초, hydrofluoric acid와 absolute ethanol 1:15의 부피비 용액에 24mA·cm⁻²로 90초를 주어 free-standing DBR 다공성 필름을 얻었다.

2.2.3 P⁺⁺-type replica 제작

Free-standing DBR 다공성 필름을 오븐에 250°C 24시간 동안 넣어 열적 산화를 시킨다. 그다음 4g의 polystyrene (Aldrich, Mw=280,000)을 20mL의 toluene에 녹인다. Toluene solution을 산화된 다공성 필름 표면에 뿌려준 뒤 오븐에 100°C 30분간 넣어준 뒤 경화시킨다. 산화된 다공성 Composite 필름을 8% HF 용액에 넣어 산화된 다공성 matrix를 제거한다. 산화된 다공성을 제거해 photonic features의 replica를 얻었다.



picture 4. Replica 제작 과정

2.2.4 N-type 실리콘 웨이퍼 식각

다공성 실리콘 웨이퍼는 N-type 실리콘 웨이퍼를 전기적 에칭을 통해 식각한다. 에칭에 사용된 solution은 48% hydrofluoric acid와 absolute ethanol 1:1 부피비의 비율로 조합되었다. 전기적 식각을 위해 N-type 실리콘 웨이퍼와 테플론 셀을 조립하여 텅스텐 램프 300W를 비춰주며 백금 전극을 상대 전극으로 사용하였다. 식각 조건은 $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 200초 1회를 진행하고 식각이 끝난 웨이퍼는 Ethanol로 3회 세척 후 Ar 가스로 건조하여 만들어졌다.

2.2..5 N-type Polymer composite 제작

식각 된 N-type 실리콘 웨이퍼를 원구 플라스크에 넣고 toluene 20ml를 채운다. 원구 플라스크를 ultra-sonication에 30분간 sonication시켜 식각된 기공들을 펼쳐낸다. Sonication이 끝난 solution은 웨이퍼를 제거하여 원심분리기에 3600rpm 30분간 진행한 후 침전물만 취한다. 1g의 polystyrene (Aldrich, Mw=280,000)을 5mL의 toluene에 녹인다. Toluene solution을 N-type 기공들과 섞어 플라스틱 틀에 넣어 오븐에 100°C 30분간 넣어준 뒤 경화시킨다. Composite 필름 틀에서 분리해주어 photonic features의 composite를 얻었다.

3. Results and data

3.1 Free-standing 다공성 실리콘 필름의 reflectivity spectrum

다공성 실리콘은 실리콘 웨이퍼에 전류를 사각파의 형태로 높은 전류와 낮은 전류를 반복하여 흘려주면 특정 한 파장에서 빛을 반사 시키는 광학적 특성을 가지게 된다. 이러한 과정을 거친 다공성 실리콘 웨이퍼에 식각 과정에서 흘려준 전류보다 큰 전류를 흘려주어 실리콘 층의 필름 부분을 부도체 상태로 만든 뒤, 낮은 전류를 흘려주게 되면 실리콘과 필름이 분리되어 Free-standing 필름 얻을 수 있다. Free-standing 필름 상태 또한 기존 웨이퍼와 동일하게 특정 빛을 반사하는 광학적 특성을 가지고 있지만 두께가 매우 얇기 때문에 부서지기 쉬워 불안정한 상태이다.

Figure 4는 Free-standing 다공성 실리콘을 필름의 상태와 필름을 산화 시킨 후의 reflectivity spectrum 그래프이며 각각 641, 593nm에서 피크가 나오는 것을 확인할 수 있었다.

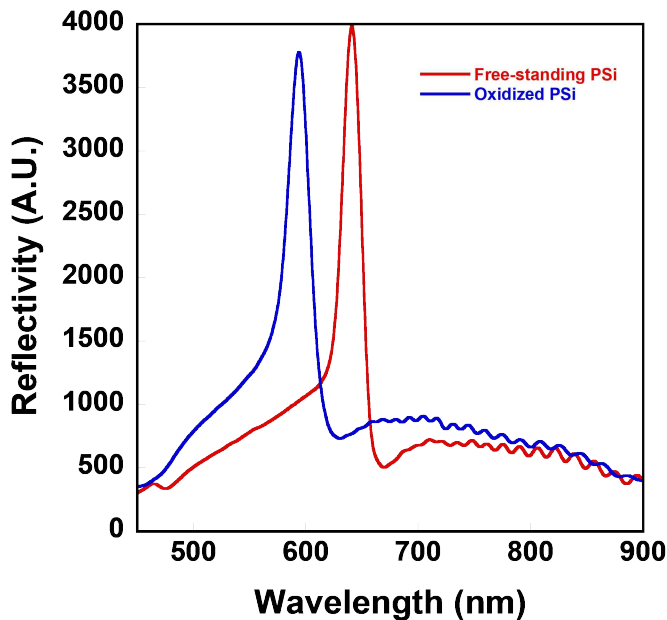


Figure 1. Optical reflectivity spectrum of free-standing and oxidized 다공성 실리콘 필름

3.2 광학 고분자 replica의 reflectivity spectrum

산화를 마친 Free-standing 필름은 아직까지 부서지기 쉬운 불안정한 상태이다. Free-standing 필름의 표면에 고분자를 casting하여 유연하고 안정한 상태의 polymer composite 필름을 제작하였다. 하지만 composite 필름 상태에선 표면이 polymer와 실리콘으로 막혀 있기 때문에 폭발물의 증기가 양자점의 전자를 빼앗아 소광하는 방식이 일어나지 않아 폭발물 센서로 사용되기엔 부적합하다. 산화된 다공성 실리콘의 실리콘이 HF에 녹는다는 점을 이용하여 composite의 실리콘을 HF용액으로 제거하여 DBR 특성을 내포하는 replica를 제작하였다.

다음 figure 2는 composite와 replica의 반사 스펙트럼 그래프이며 각각 637, 586 nm에서 피크가 나오는 것을 확인할 수 있었다. Replica의 반치폭은 21nm로 기존 필름 형태의 23nm보다 약 2nm가 줄어든 것을 알 수 있었다.

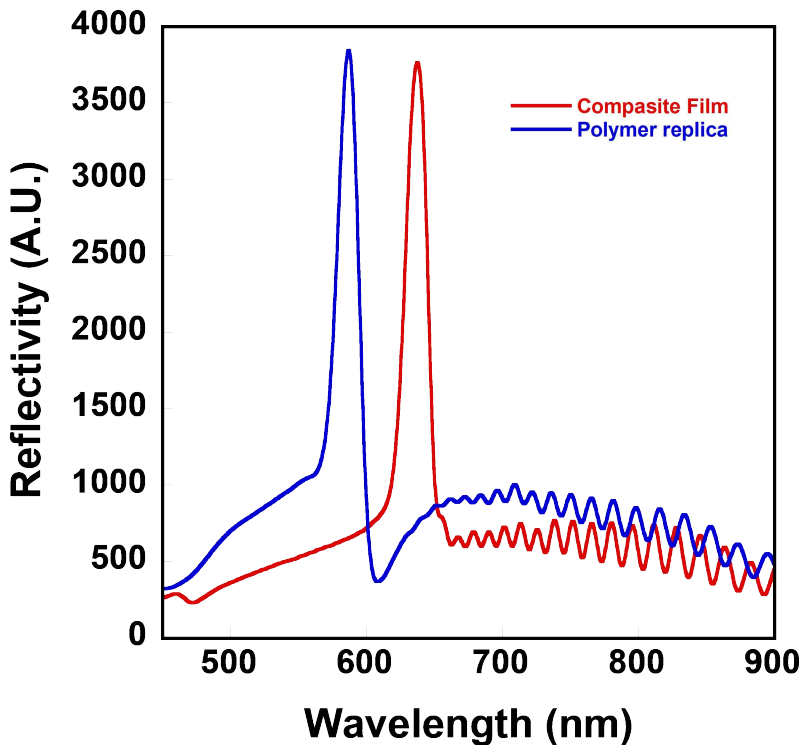


Figure 2. Optical reflectivity spectrum of Polymer replica and composite
다공성 실리콘 필름

3.3 Replica PL spectrum

산화된 다공성 실리콘의 실리콘이 HF에 녹는다는 점은 replica의 형광이 일어나게 하는 점에 영향을 미친다. Composite를 HF 용액에 넣으면 실리콘 structure은 녹이지만 고분자와 다공성 구조는 그대로 유지되어 다공성 구조의 고분자인 replica가 완성된다. 완성된 replica는 형광을 할 수 있게 되고 폭발물 증기는 양자점에 도달할 수 있고 전자전이가 가능해져서 폭발물을 감지할 수 있는 상태가 된다. Figure 3을 통해 완성된 replica와 형광 하는 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 4에 Ocean Optics USB-2000 spectrometer를 이용하여 replica의 PL intensity를 측정하는 것을 나타내었다.

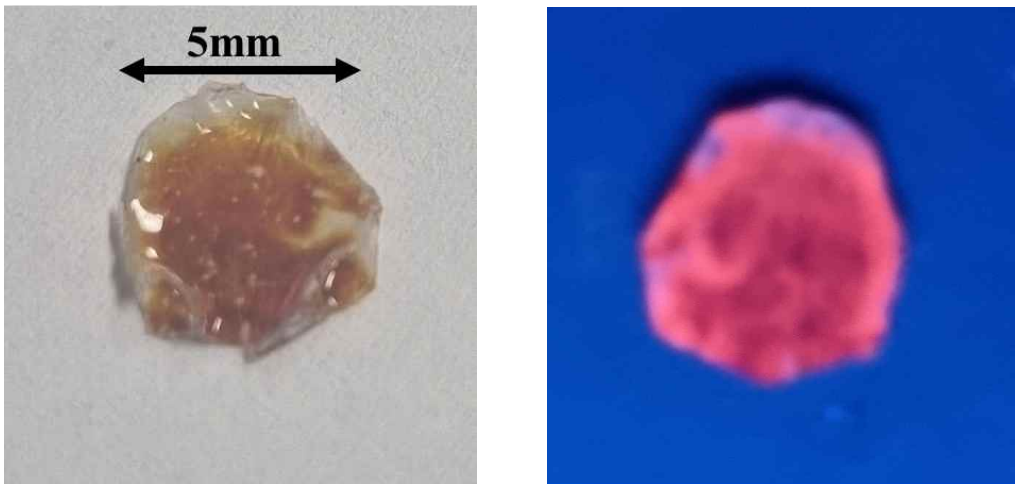


Figure 3. 완성된 replica의 사진

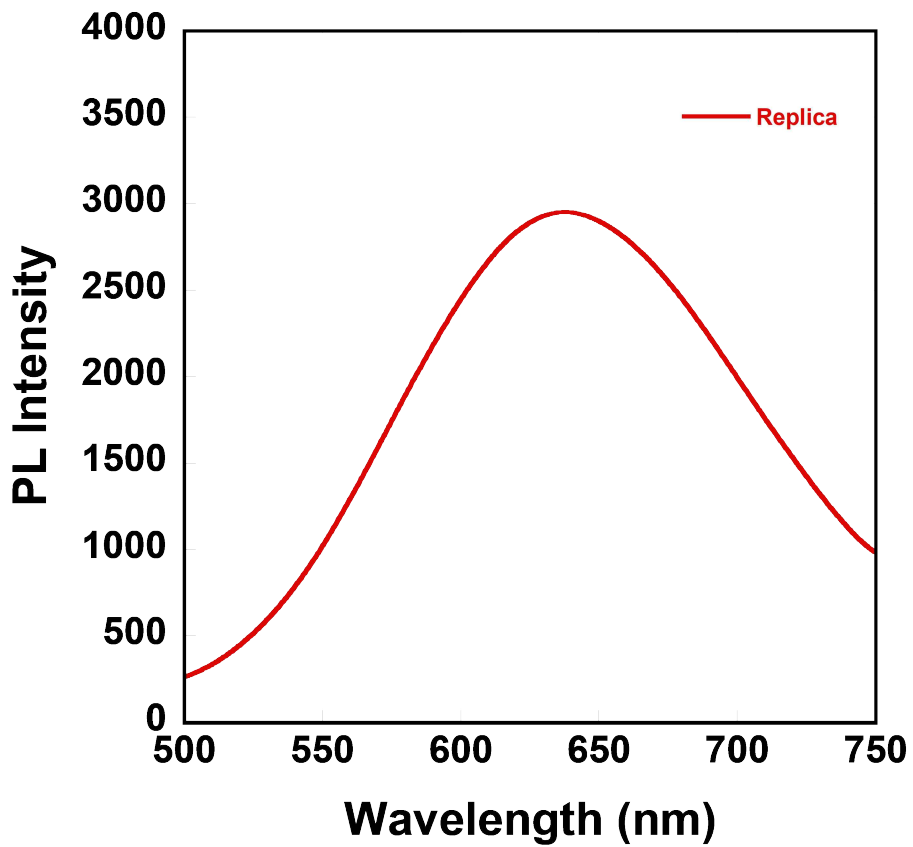


Figure 4. Ocean Optics USB-2000 spectrometer로 측정한 Replica PL spectrum

p-type 계열의 다공성 실리콘은 humidity 증기가 감지되었을 때 reflectivity가 변화하는 특성을 가지고 있다. DBR 구조의 Replica는 p-type의 DBR 구조를 유지시켜 만든 고분자이니 humidity로 인한 형광이 감소하는 효과를 따르지 않을 것이고, humidity에 의해 quenching이 미치는 영향이 크다면 센서로서 응용하기엔 부적합할 것이다. Replica가 humidity 영향의 유무를 확인하기 위하여 replica에 humidity를 불어넣는 실험을 진행하였다. Figure 5는 replica에 humidity를 5분간 불어넣어 humidity quenching을 나타낸 그래프이다. Replica에 불어넣은 humidity의 습도는 30%, 60%, 80%로 맞추어 진행하였다. Humidity에 따른 quenching은 0.53%, 2.17%, 3.8%로 replica에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

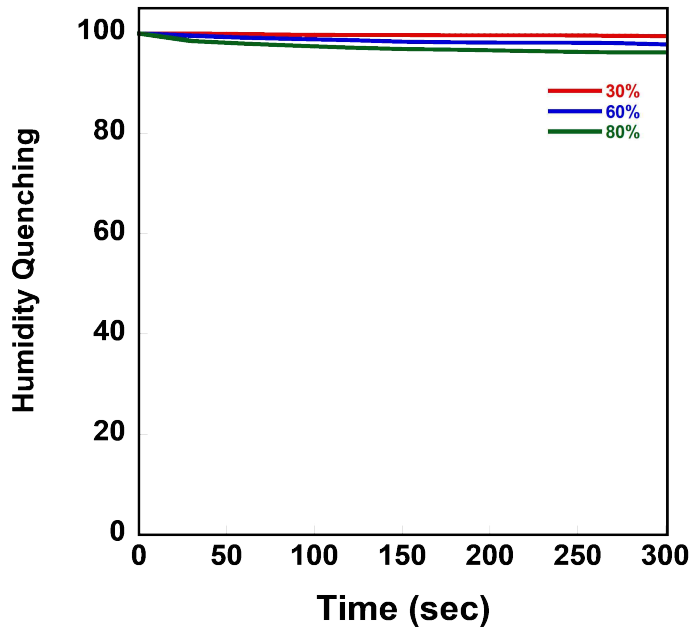


Figure 5. Replica humidity quenching spectrum

3.4 Replica의 TNT 감지 분석

다공성 구조의 실리콘이 폭발물 증기로 인해 소광하는 원리를 figure 2에 나타내었다. Replica의 TNT vapor sensing을 확인하기 위해 TNT powder를 U자 관에 넣고 Ar gas를 replica에 5분간 blowing 하여 Ocean Optics USB-2000 spectrometer를 통해 PL intensity 변화를 측정하였고 그 결과를 figure 6에 나타내었다. DBR 구조의 replica의 PL intensity는 TNT blowing이 될수록 형광이 줄어드는 것을 확인할 수 있었고 5분간 blowing 했을 때 약 18%까지 감소하였다. 이 결과를 통해 Replica는 TNT 증기를 감지할 수 있는 것을 확인하였다.

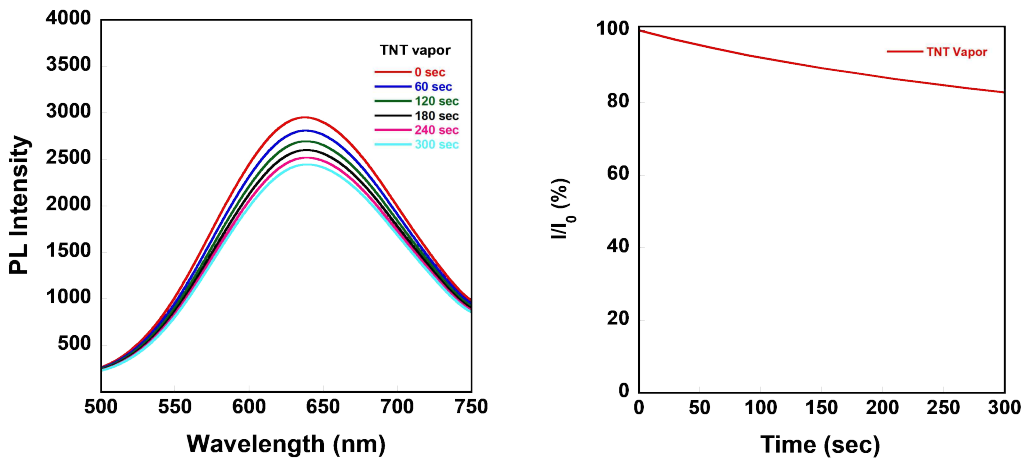


Figure 6. Replica TNT 감지 데이터

Replica의 TNT 감지 효율을 비교하기 위해 기존에 TNT 감지에 사용하던 N-type 과 N-type을 이용하여 만든 N-type composite를 제작하였고 각각 TNT blowing를 실시하였다. Figure 7 그래프는 N-type과 N-type composite에 5분간 TNT vapor를 blowing 해주어 분당 형광이 감소하는 것을 나타낸 그래프이다.

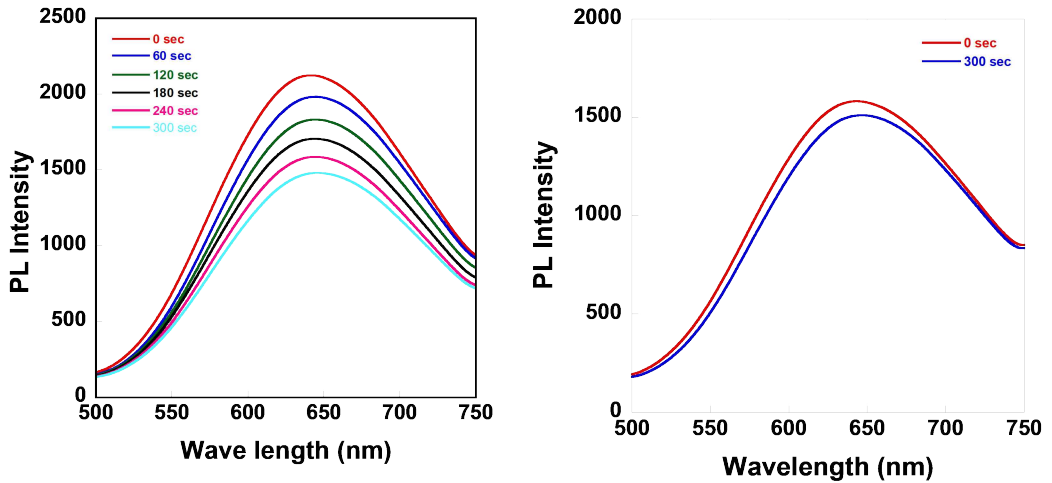


Figure 7. Ocean Optics USB-2000 spectrometer로 측정한 N-type, N-type composite의 PL spectrum

N-type 실리콘의 PL intensity는 약 30% 감소하는 것을 확인하였고 replica보다 더 우수한 감지 효율을 가지고 있으나 웨이퍼 상태이기 때문에 외부 충격에는 취약한 상태이다. 반면에 N-type composite의 PL intensity는 약 3.6% 감소하였고 replica에 비해 아주 낮은 감지 효율을 가지는 것을 확인하였다.

3.5 Replica의 recovery 확인

센서에서 recovery는 필수 성능 요소이다. 센서의 recovery가 불가능하다면 민감도와 정확성이 낮아질 뿐더러 제작 비용이 높아지는 등 센서의 성능 관련 필수 요소로 포함된다. Replica 또한 폭발물 센서로 사용하기 위해서 recovery가 필요하다.

Replica와 composite에 TNT vapor를 30초 cycle로 in, out 하여 recovery가 되는지의 여부를 확인하였다. 또한 replica의 recovery 상대적인 효율을 확인하기 위해 composite에도 동일한 실험을 실시하였다.

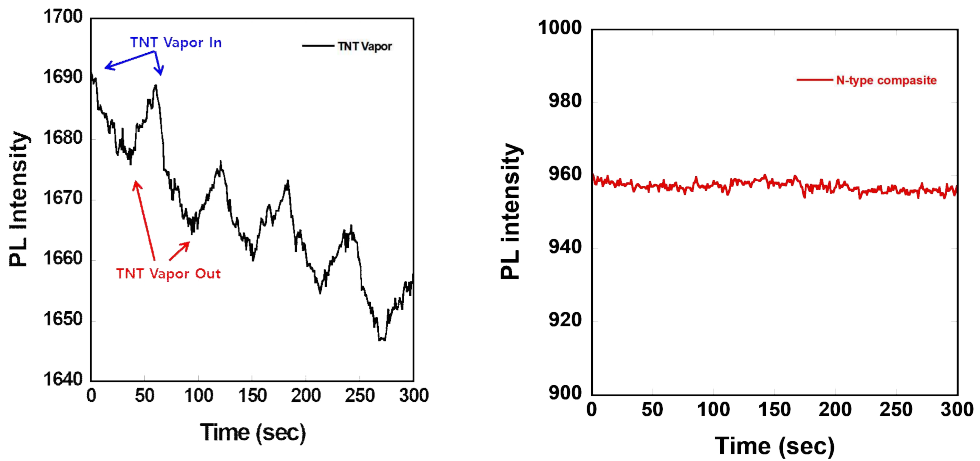


Figure 8. Replica, composite TNT 감지 realtime 데이터

다음 Figure 8은 replica와 composite가 recovery가 되는지를 확인한 데이터이다. Replica는 TNT vapor out의 상황에서 PL intensity가 다시 recovery가 되는 것을 확인할 수 있는 반면, N-type composite는 감지가 잘 되지 않을 뿐만 아니라 recovery 또한 되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

4. Conclusion

P⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 식각하여 DBR 다공성 실리콘을 만든 뒤 Free-standing film을 제작하였다. Free-standing film에 고분자를 casting하여 composite로 제작하였고, HF용액으로 실리콘 matrix를 제거하여 DBR 특성을 그대로 가지는 광학 고분자 replica를 제작하였다. 완성된 Replica의 광학적 특성을 분석하였고 좁은 band width와 reflectivity의 특성을 그대로 유지하고 있다는 것을 확인하였다. 또한 replica는 humidity의 quenching에도 형광은 큰 영향을 받지 않고, TNT vapor를 5분간 bolwing 하였을 때 약 18%의 소광 효과가 일어 한다는 것을 확인하였다. 센서의 필수 성능인 recovery를 확인하기 위해 replica에 TNT vapor를 30초 cycle로 bolwing 하여 PL intensity의 변화를 측정하였고 replica는 recovery가 가능한 것을 확인하였다. 또한 N-type composite에 TNT sensing을 측정하여 replica의 상대적인 폭발물 감지 효율을 비교하였고, replica는 N-type composite보다 감지 효율이 매우 높은 것을 확인하였다. 이러한 replica의 특성을 통해 replica는 폭발물 센서에 적용할 수 있음을 발견하였다.

5. References

- [1] J. H. Kim, S. H. Jang, Y. D. Koh, Y. C. Ko, H. G. Woo, H. L. Sohn. "Photonic Polymer Replicas Containing CdSe Nanoparticles Based on Porous Silicon" *Chem. Soc.* 121 7925 (2008).
- [2] B. M. Cho, S. Y. Um, H. G. Woo, H. L. Sohn. "Photonic Polymer Replicas from Distributed Bragg Reflectors Structured Porous Silicon" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, 8, p7163-7166(4) (2007).
- [3] J. H. Kim, S. H. Jang, Y. D. Koh, Y. C. Ko, H. L. Sohn, "Photonic polymer replicas from DBR PSi" *Nanoscience and Nanotechnology*, vol 313-314, 484-487
- [4] D. W. Ki, H. L. Sohn. "Water soluble silicon quantum dots grafted with amoxicillin as a drug delivery system" *JNN. Soc.* 121 20(8) 4624-4628 (2020).
- [5] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Letant, H. L. Sohn, S. Content, T. A. Schmedake, ... P. E. Shames, "Amplified detection of chemicals using photoluminescence and interferometry from a porous silicon chip: detection of nitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene in air" *Unattended Ground Sensor Technologies and Applications*, (2001).
- [6] Kim, H.-J., Kim, Y.-Y., & Lee, K.-W. "Multiparametric sensor based on DBR porous silicon for detection of ethanol gas". *Current Applied Physics*, 10(1), 181-183 (2010).
- [7] Moon, S., Lee, W., & Lee, K. "Research Trends in Chemical Analysis Based Explosive Detection Techniques". *Applied Chemistry for Engineering*, 33(1), 1-10 (2022).
- [8] Levitsky, I. A., Euler, W. B., Tokranova, N., & Rose, A. (2007). "Fluorescent polymer-porous silicon microcavity devices for explosive detection". *Applied Physics Letters*, 90(4), 041904 (2007).
- [9] S. Morozova, M. Alikina, A. Vinogradov, M. Pagliaro, "Silicon Quantum Dots: Synthesis, Encapsulation, and Application in Light-Emitting Diode

- s”, *Front. Chem.* Vol 8, (2020).
- [10] Urbański, T. *Chemistry and Technology of Explosives*: Pergamon Press: New York, NY, USA, (1964).
- [11] S. Morozova, M. Alikina, A. Vinogradov, M. Pagliaro, “Silicon Quantum Dots: Synthesis, Encapsulation, and Application in Light-Emitting Diodes”, *Front. Chem.* Vol 8, (2020).
- [12] S.N.A. Jenie, S.E Plush, N.H. Voelcker, “Recent Advances on Luminescent Enhancement-Based Porous Silicon Biosensors” *Pharm Res* 33, 2314-2336 (2016).

6. Appendix

6.1. $^1\text{H-NMR}$

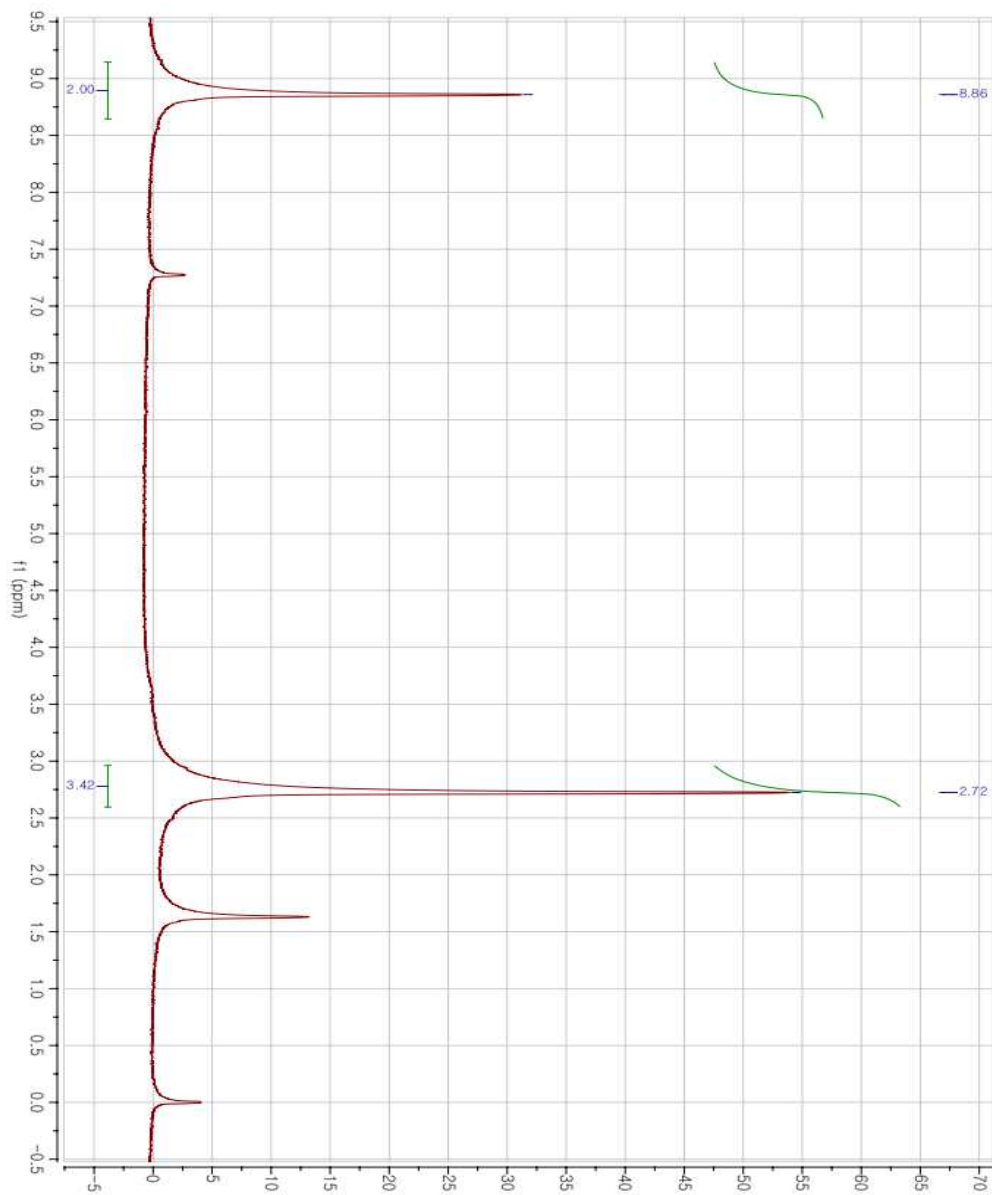


Figure 11. $^1\text{H-NMR}$ spectra of TNT

ABSTRACT

Chapter 2. Silicon Quantum Dot-based Nerve Agent Sensing

Jeong KyeongMun

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

There are various synthesis methods for silicon quantum dots, and depending on the method, the surface can have various chemical structures such as Si-Cl, Si-H, Si-OH, and Si-R. It can be applied to various purposes by using the characteristics of each surface structure, and experiments were conducted to detect nerve agents, a substance that often causes problems due to terrorism, chemical spills using Si-H quantum dots, and used them as analytes, conducted a nerve agent detection experiment using nerve agent-like substances DMMP, DCP, and TEP. Si-H quantum dots were synthesized by reacting Mg_2Si and NH_4Cl in THF, and the synthesis was confirmed through FT-IR and Photoluminescence. In addition, in the detection analysis of quantum dots and nerve agents, a decrease in Si-H peak was confirmed through FT-IR, and the decrease in fluorescence was analyzed through photoluminescence. When synthesized with DMMP, fluorescence decreased by about 11.8%, when synthesized with DCP, it decreased by about 18.4%, and when synthesized with TEP, it decreased by about 12%.

1. Introduction

1980년대 Alexei Ekimov와 Louis Brus에 의해 양자점(Quantum dots, QDs)이란 개념이 처음 발표되었고, 이후 40여 년이 지난 현대까지 양자점의 연구는 많은 발전을 이루어졌다. 양자점의 크기는 수 나노미터에 불과한 반도체 결정체를 의미한다. 양자점의 크기가 변화함에 따라 흡수하거나 방출할 수 있는 빛의 색이 바뀌게 되는 특성을 가지고 있다. 이러한 양자점에 광학적 특성을 이용하여 다양한 분야에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. TV, LED 조명 디스플레이, 의료분야와 태양전지, 바이오센서 등에 응용이 됨에 따라 관심이 더욱 박차가 가해지며 나노기술의 양자점은 21세기 핵심기술로 여겨지고 있다.

양자점은 크기에 따라 다른 빛을 낼 수 있는 특성이 있고, 어떤 원소로 양자점을 합성했는지에 따라 각각의 독특한 물리적 특성을 갖게 된다. 양자점 합성에 쓰이는 원소로는 Cd, Pb, Ti, In, Si 등 다양한 원소가 이용되고 있다. 실리콘은 지구상에서 가장 많이 존재해 구하기도 쉬워 값이 저렴하고, 높은 열 안정성을 가지고 있어 양자점 연구에 자주 사용되는 소재로 알려지고 있다. 실리콘 양자점은 강한 발광특성과, 광 안정성이 높고, 독성을 가진 다른 양자점과는 다르게 생체 적합성을 가지고 있다.

실리콘 양자점은 합성 방법에 따라 표면이 Si-Cl, Si-H, Si-OH, Si-R 등 다양한 화학적 구조를 가질 수 있고, 각각의 표면의 구조가 가지는 특성을 여러 목적에 적용시킬 수 있다. 예를 들어, 작용기를 아민, 카르복실기로 기능화 한다면 단백질과 결합이 가능하고, 수용성으로 기능화를 하면 drug delivery에 적용이 가능하다. 표면이 Si-H로 합성된 실리콘 양자점은 산화 반응에 민감하여, 적절한 반응에선 환원제로도 사용이 가능하다. 실리콘 양자점은 표면을 어떤 작용기를 붙이냐에 따라 단백질이나 다른 화합물들을 화학적 결합을 유도할 수 있다. 이렇게 이용하게 되면 유기 형광성 물질보다 수습에서 수천배까지 탐지효과가 증가하는 장점을 가지고 있다. 이러한 특성을 바탕으로 실리콘 양자점 화학, 생물학적 바이오센서로의 응용이 가능하다.

본 연구는 Si-H QDs를 화학센서로 활용하여 화생방전, 테러, 화학물질유출 사고 등으로 자주 문제를 발생시키는 물질인 Nerve agent를 일반적으로 탐지할 수 있는지에 대해 목적을 두었다. Nerve agent는 신경작용제의 통칭으로 세계적으로 Sarin, Soman, Tabun, DFP가 농약이나 살충제, 신경작용제로 사용되는 물질이다. 연구에는 유사물질인 DCP, DMMP, TEP를 사용하여 nerve agent 센싱 실험을 진행하였

다.

매년 화생방전, 테러공격, 화학물질유출 사고 등 화학물질로 비롯한 여러 사고가 발생하고 있다. 이때 화학 물질을 미리 감지할 수 있다면 이러한 사건, 사고를 예방과 대응을 할 수 있을 것이다.

1.1 Nerve agent

Nerve agent는 신경가스라고 불리는 ‘신경작용제’이다. Nerve agent는 신체 내 장기를 제 역할을 방해하는 유기화학물질의 한 종류로, 이 물질이 체내에 투여가 된다면 신경 전달 물질인 acetylcholinesterase(AChE)효소를 차단함으로써 초기증상으로 동공 수축, 근육 경련, 비자발적 배뇨 및 배변 등이 발생하게 되고 지속적으로 노출될 시 호흡기, 신체의 근육 통제력 상실 질식, 심장마비 등을 야기시킨다.

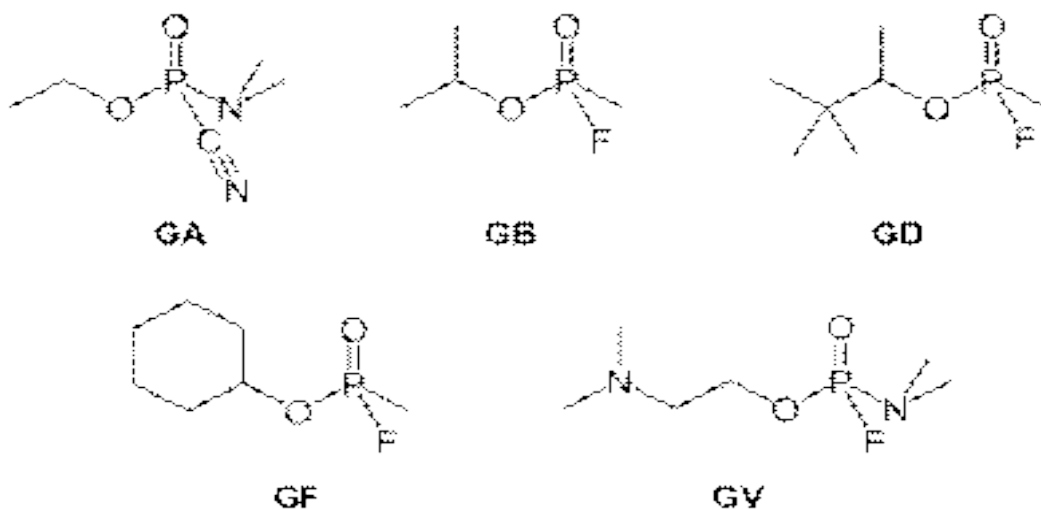
Nerve agent는 크게 G series와 V Series로 분류된다. Nerve agent 중 가장 독성이 강하다고 알려진 VX 같은 경우 G series의 GB(sarin)보다 100배 이상의 독성을 가지고 있고 피부를 통한 치사량은 10mg으로 아주 적은 양으로도 사망에 이를 수 있다. 대체로의 Nerve agent는 휘발성이 낮고 잘 분해되지 않아 잔류성이 높아 살포 이후 제거하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다.



Picture 1. Nerve agent로 인한 사건, 사고

1.1.1 Nerve agent G series

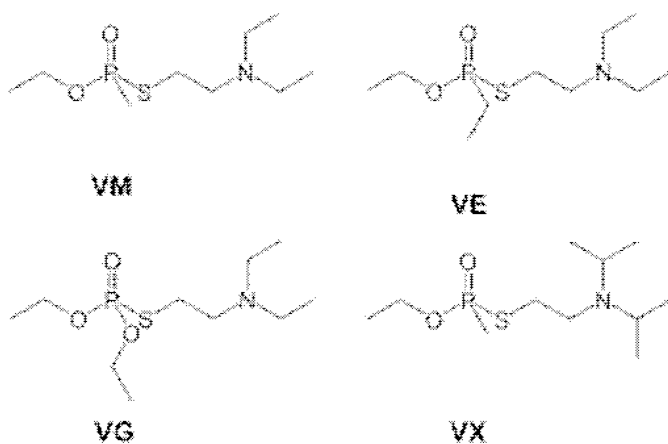
G series의 첫 발견은 1930년대 Gerhard Schrader가 독일의 화학 및 제약 회사인 IG Farben에서 살충제를 개발하기 위해 실험을 하던 중 1938년 우연히 초기의 유기인산염 살충제인 GA(Tabun)을 발견하였다. 이것은 곤충에 대해 살충효과뿐만 아니라 인간에게도 호흡곤란과 같은 증상을 미치기도 하였다. 이후 나치 정부는 이 신경작용제를 2차 세계 대전에 사용하기 위해 비밀리에 연구를 진행하게 되었고 GB(Sarin), GD(Soman), GE(Ethyl Sarin), GF(CycloSarin) GV(Fluorotabun)을 발명하였다. GB(Sarin)은 G series 중 잘 알려진 화합물로 무색, 무취의 액체의 특성을 가지고 있다. Sarin은 G series에서 독성이 가장 강력하여 현재까지 전쟁과 테러에 사용되며, 가장 최근 사용된 사건으로는 GA 가스가 2017년 시리아 내전에 사용된 것으로 보도되고 있다.



Picture 2. Nerve agent G series 종류

1.1.2 Nerve agent V series

다음으로 V series는 2차 세계대전 이후 1950년대 영국 과학자들에 의해 우연히 발견되었다. 새로운 살충제를 합성하려는 목표로 실험을 진행하던 중 VG로 알려진 유기인산염인 화합물이 합성되었고, 인체에 유해함이 밝혀지고 실험은 중단 되었으나, 1956년 미국에게 VX의 연구를 넘기게 되고 이후 미국의 연구가 계속되어 다양한 V series가 발명되었다. V는 venomous의 약자로 ‘독’이라는 이름을 가진 만큼 강한 독성을 가지고 있다. 특히나, 가장 독성이 강한 것으로 알려진 VX는 무색, 무취의 유기인 화합물로 G series의 GB(sarin)보다 100배 이상의 독성을 가지고 있고 피부를 통한 노출은 10mg으로 아주 적은 양으로도 사망에 이르게 될 수 있다. 대체로 V series의 nerve agent는 휘발성이 낮고 잘 분해되지 않아 잔류성이 높아 살포 이후 제거하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 이것의 사용으로 잘 알려진 사건으로는 김정남 암살 사건이 있다.



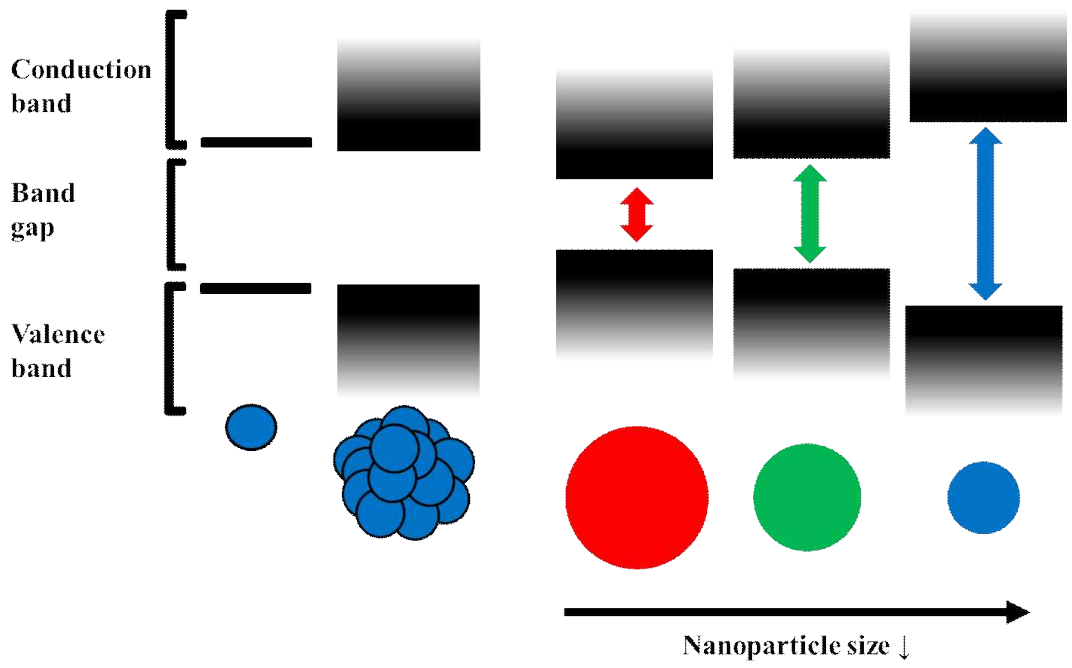
Picture 3. Nerve agent V series 종류

1.2 실리콘 양자점

원자 상태에서는 바닥 상태의 에너지 준위와 들뜬 상태의 에너지 준위가 하나씩 존재하는데 이 원자들이 모여서 반도체 양자점을 이룬다면, 에너지 준위의 차이는 점점 작아져 연속적인 밴드를 형성하게 된다. 이 밴드는 전자가 존재하는 원자가띠(Valence band)와 전자가 비어있는 전도띠(Conduction band)로 나뉘지며 이 두 밴드의 사이를 밴드갭(Band gap)이라고 부른다.

양자점에 에너지가 가해지면 전자 하나가 그 에너지를 받고 원자에 묶여 있는 상태인 원자가띠에서 원자를 벗어난 상태인 전도띠로 이동한다. 다시 말해 원자에 묶여 있던 전자가 외부에서 준 에너지를 받고 원자를 벗어날 수 있게 되는 것이다. 이때 원자가띠에는 전자가 나가고 생긴 정공이 생긴다. 그런데 양자점의 크기를 수 나노미터 수준으로 줄이면 전자와 정공이 움직일 공간이 제한이 생기고, 이 둘이 전기적인 인력에 의해 좁은 공간에 묶이게 된다. 이를 양자구속효과라 부른다.

양자점의 크기가 작아질수록 전자와 정공이 움직일 공간은 더 줄어들며 양자구속 효과가 더 강해진다. 양자구속효과가 강해질수록 전자가 원자를 벗어나는 데 필요한 에너지, 원자가띠에서 전도띠로 이동하기 위해 필요한 에너지가 점점 커진다. 이에 따라 에너지를 흡수한 양자점은 점점 더 큰 에너지에 해당하는 빛을 발광하게 된다. 양자점의 크기가 클수록 밴드갭이 작아지며 장파장의 빨간색의 가시광선을 방출하고, 크기가 작을수록 밴드갭이 커지며 단파장의 파란색의 가시광선을 방출한다. 양자점은 크기에 따라 다양한 색을 내는 소재로 크기를 조절하여 합성할 수 있다면, 그 색 또한 조절할 수 있게 된다.



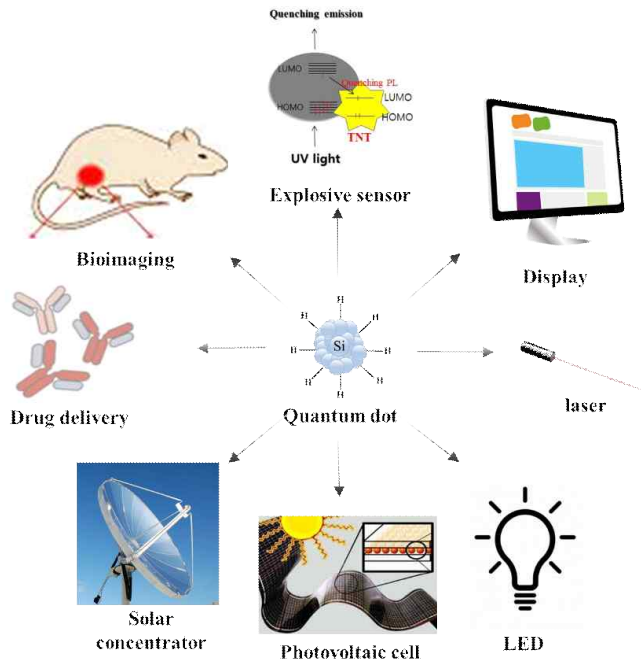
Picture 4. 양자구속효과와 양자점 크기에 따른 양자점 발광 색상 변화

1.3 실리콘 양자점 응용

2000년대 이후 실리콘 양자점은 새로운 발광 소재로서 큰 관심을 받았고, 크기에 따른 넓은 색상 조절과 높은 광학 효율을 이용하여 레이저, 전자기기 디스플레이, LED, OLED 등에 광전소자로 이용되고, 안정적이고 높은 색 순도와 큰 연색지수를 보여 유기염료에 사용되기도 한다. 양자점을 이용한 생물학적인 응용 연구도 활발히 진행됐다.

실리콘 양자점은 생체 적합성을 가지고 있어 생체 내의 변화를 알아내는 지표를 구하는 바이오 마커에 양자점을 연결하거나, 양자점을 이용한 코로나바이러스 감염 진단키트가 개발되고, 양자점이 특정 암 조직을 추적하여 암세포에 붙어 발광하도록 하는 바이오 이미징 기술이 개발되었다.

실리콘 양자점의 높은 표면적/부피 비의 특징과 탄소화 과정을 거쳐 실리콘-탄소 복합체를 만들어 기존 이차전지 음극제보다 높은 고용량/고출력의 성능을 보여주었고, 기존의 낮은 변환 효율과 태양광 흡수 대역을 높이기 위한 양자점 태양전지 연구 분야도 관심이 급증하고 있다. 이렇게 실리콘 양자점은 다양한 분야에 응용이 되고 있다.



Picture 5. 실리콘 양자점 응용

2. Experiment

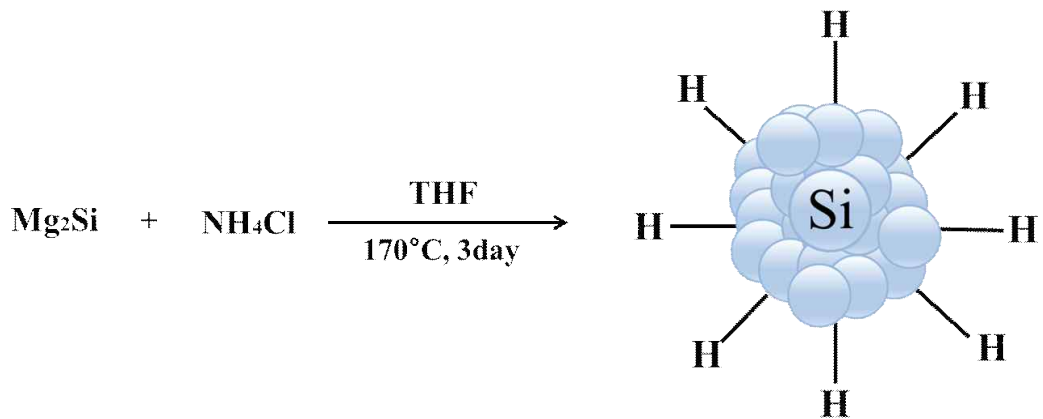
2.1 generals

본 실험 합성은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하여 합성하였으며 합성은 Ar gas 하에서 진행하였다. 실험에 사용된 시약인 Magnesium silicide는 Alfa-Aesar에서, ammonium chloride는 Oriental Chemical Industry에서 구매하여 실험에 사용하였다. Tetrahydrofuran은 (99.5% Extra pure grade, DUKSAN)에서 구매하였고, Ar gas에서 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다. Nerve agent인 Dimethyl methylphosphate, Triethyl phosphate, Diethyl chlorophosphate는 Sigma-Aldrich에서 구매하여 탐지에 사용되었다.

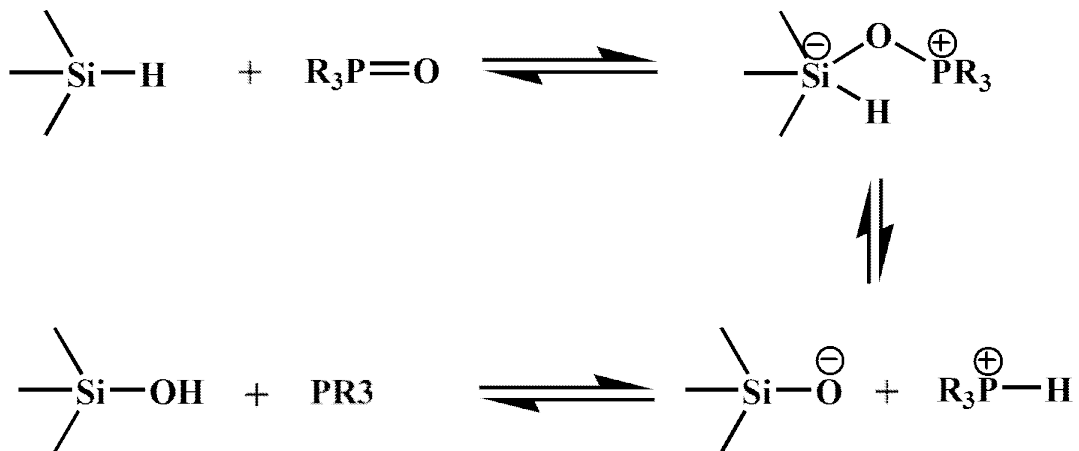
2.2. Synthesis

2.2.1 실리콘 양자점 합성

100mL Schlenk 플라스크를 준비하여 flame drying을 수행하여 플라스크 내의 수분과 산소를 제거한 후 Ar gas를 채워준 뒤 THF 40mL를 넣는다. THF가 담긴 Schlenk 플라스크를 LN₂를 채운 Low Form Dewar flask에 넣어 THF를 얼리고 다시 녹일 때 vacuum 상태로 바꿔주어 THF의 산소를 제거해 주는 Degassing을 한다. 250mL 2구 둥근 플라스크에 Magnesium silicide 0.3g Ammonium chloride 0.16g을 넣고 reflux를 연결한 뒤, 다른 한쪽에 septa로 막아주고 Ar gas로 치환시킨다. Degassing한 THF를 둥근 플라스크에 넣어주고 stirring한다. 이후 170°C에서 3일 동안 반응을 진행시킨다. UV lamp로 형광을 확인한 후 상온으로 낮추어 반응을 종결시킨다. 종결된 반응물을 원심분리기에 3600rpm으로 30분간 돌린 후 상층액을 취하여 Fluorescence spectroscopy를 이용해 발광을 측정한다.



Scheme 1. H의 작용기를 가진 실리콘 양자점 합성법



Scheme 2. 실리콘 양자점의 Nerve agent 센싱 방법

3. Results and Discussion

3.1 FT-IR Spectra 분석

실리콘 양자점의 합성 후 표면 분석을 위해 FT-IR를 통해 분석하였다. 다음 Figure 1은 실리콘 양자점의 FT-IR spectrum으로 Si-H의 피크가 2120 cm^{-1} 에서 나오는 것을 확인할 수 있었다.

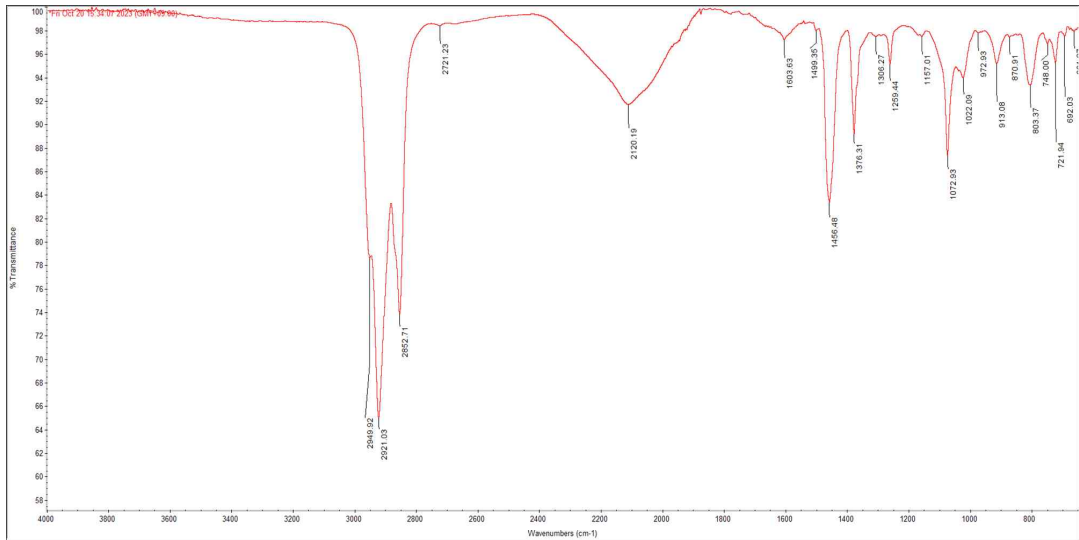


Figure 1. 실리콘 양자점과 FT-IR 데이터

실리콘 양자점에 Nerve agent 유사물질인 DMMP, DCP, TEP를 각각 넣어주고 FT-IR을 측정하여 실리콘 양자점과 Nerve agent의 센싱을 분석하였다.

양자점의 표면은 H로 되어있기 때문에 Si-H 피크인 2120 cm^{-1} 의 감소와 nerve agent의 P=O 피크인 1240 cm^{-1} 의 감소를 통해 실리콘 양자점과 nerve agent의 센싱 결과를 분석하였다.

먼저 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱하기 전, 후의 FT-IR의 결합 피크의 변화를 나타낸 데이터이다.

figure 2 (a)에서 볼 수 있듯이 센싱 전에는 Si-H 그룹이 2120cm^{-1} 에서 볼 수 있었고, 센싱 후 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 2 (b)에서도 nerve agent의 P=O 결합의 피크는 1250cm^{-1} 에서 볼 수 있고, 센싱 후 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

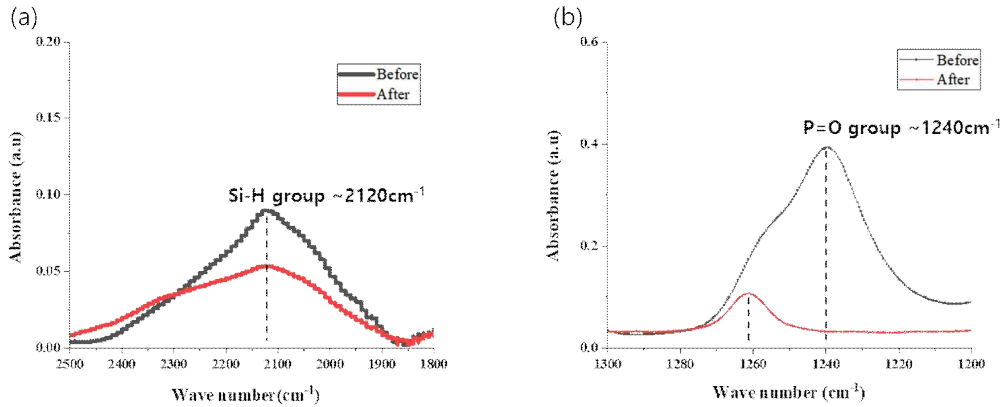


Figure 2. 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group

다음은 실리콘 양자점과 DCP를 센싱하기 전, 후의 FT-IR의 결합 피크의 변화를 나타낸 데이터이다.

Figure 3 (a)에서 볼 수 있듯이 합성 전에는 Si-H 그룹이 2120cm^{-1} 에서 볼 수 있었고, 센싱 후 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 3 (b)에서도 nerve agent의 P=O 결합의 피크는 1280cm^{-1} 에서 볼 수 있고, 센싱 후 1260cm^{-1} 의 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

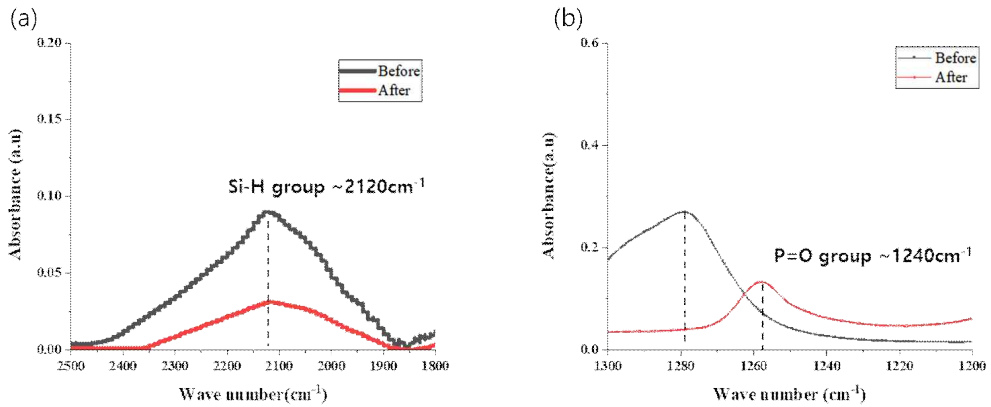


Figure 3. 실리콘 양자점과 DCP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group

마지막으로 실리콘 양자점과 TEP를 센싱하기 전, 후의 FT-IR의 결합 피크의 변화를 나타낸 데이터이다.

figure 4 (a)에서 볼 수 있듯이 센싱 전에는 Si-H 그룹이 2120cm⁻¹에서 볼 수 있었고, 센싱 후 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 4 (b)에서도 nerve agent의 P=O 결합의 피크는 1280cm⁻¹에서 볼 수 있고, 센싱 후 1260cm⁻¹의 피크가 줄어든 것을 확인할 수 있다.

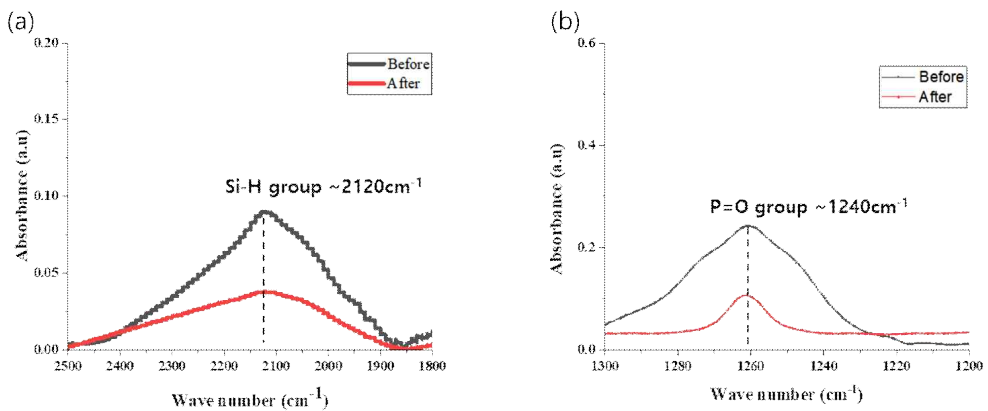


Figure 4. 실리콘 양자점과 TEP를 센싱하기 전, 후 측정된 IR 데이터
(a) Si-H group, (b) P=O group

3.3 합성된 실리콘 양자점의 Fluorescence Spectra 분석

합성된 실리콘 양자점의 광학 특성을 분석하기 위해 Photoluminescence를 측정하였다. 실리콘 양자점의 크기가 균일하지 않기 때문에 다양한 파장의 빛을 흡수하고 방출한다. PL intensity가 가장 높게 나오는 영역을 구하기 위해 실리콘 양자점에 Excitation을 340nm부터 430nm까지 주었고, Excitation이 370nm를 주었을 때 427nm의 방출 파장과 가장 높은 PL intensity를 가졌다. 이후 실리콘 양자점과 nerve agent에 센싱에 대한 Photoluminescence 분석은 370nm의 Excitation을 주며 측정을 진행하였다.

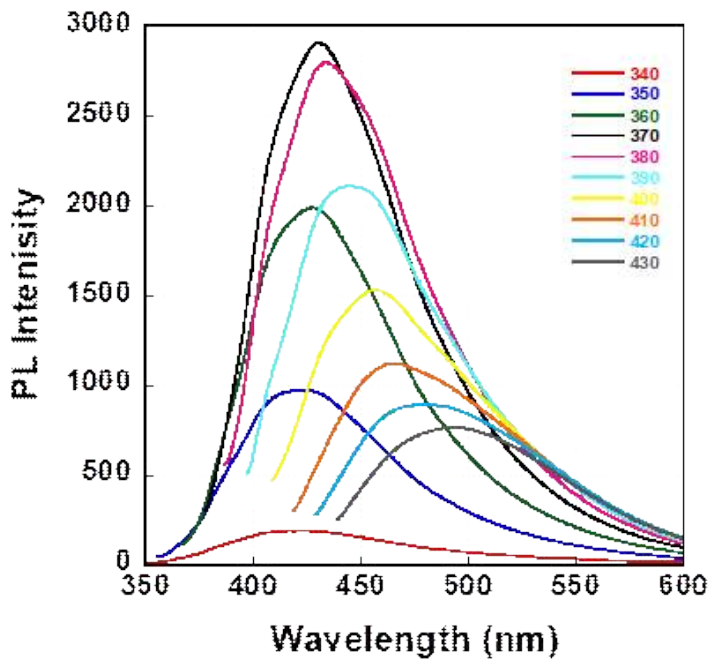


Figure 5. 합성된 실리콘 양자점의 Fluorescence spectra 측정 결과

3.4 실리콘 양자점과 nerve agent의 합성 PL 데이터

실리콘 양자점은 표면이 H로 되어있으나 양자점이 nerve agent를 센싱을 하게 되면 Si-H의 감소로 형광이 감소하게 될 것이다.

다음 그래프는 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱 한 후 PL intensity가 감소 된 것을 나타낸 그래프이다. 100ppm 농도의 DMMP를 30 μ L씩 0~8회 첨가하였고, 그중 0회, 4회, 8회에 해당하는 PL intensity 값을 나타내었다. 4번 첨가했을 때 6.1%가 감소하였고, 8번 첨가했을 때 11.8% 감소하는 것을 확인하였다. 이때 첨가된 DMMP의 농도는 $3.09 \cdot 10^{-6}$ mol, $5.97 \cdot 10^{-6}$ mol이다.

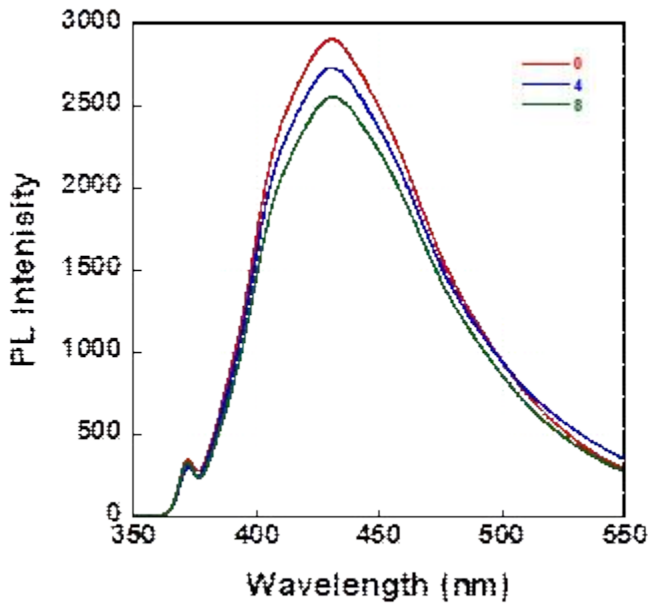


Figure 6. Si-H QDs와 DMMP를 센싱 하기 전, 후 PL 변화 데이터

Figure 7는 실리콘 양자점에 DMMP를 센싱에 대한 PL intensity 결과에 따른 Stern-Volmer 그래프이다. Stern-Volmer constant(K_{sv})는 20790이라는 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

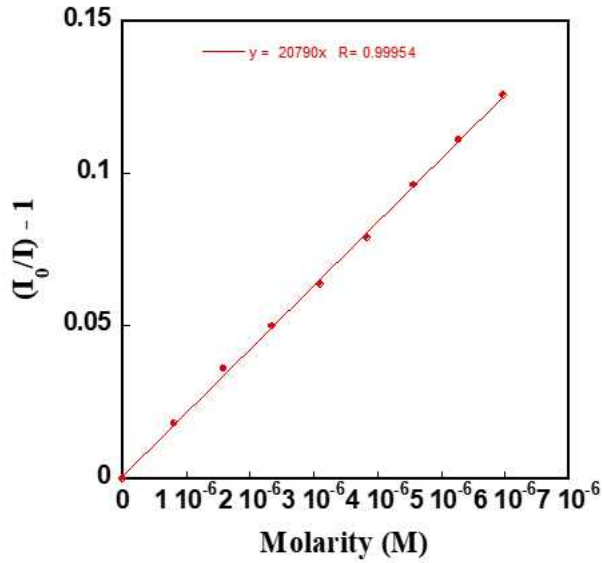


Figure 7. 실리콘 양자점과 DMMP를 센싱 한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프

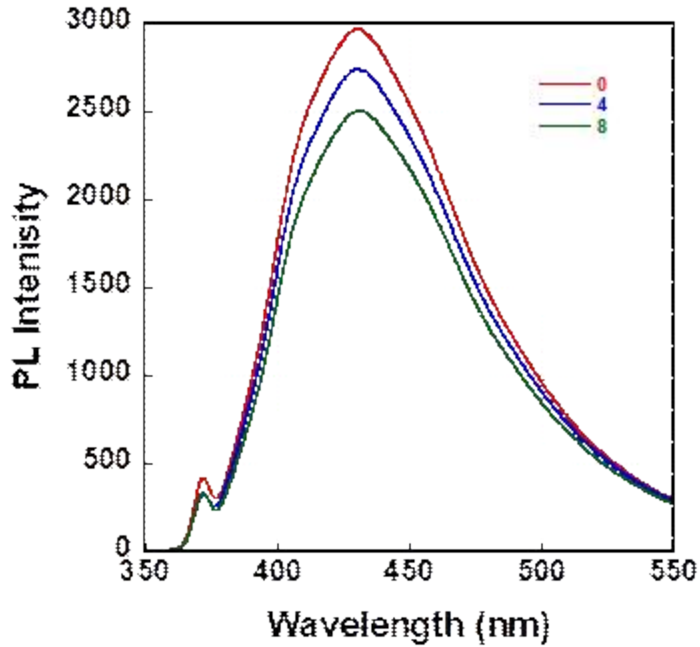


Figure 8. Si-H QDs와 DCP를 센싱 하기 전, 후 PL 변화 데이터
 다음으로는 실리콘 양자점과 DCP를 센싱 한 후 PL intensity가 감소 된 것을 나타
 낸 그래프이다. 100ppm 농도의 DCP를 30 μ L씩 0~8회 첨가하였고, 그중 0회, 4회,

8회에 해당하는 PL intensity 값을 나타내었다. 4번 첨가했을 때 7.7%가 감소하였고, 8번 첨가했을 때 18.4% 감소하는 것을 확인하였다. 이때 첨가된 DCP의 농도는 $1.11 \cdot 10^{-5} \text{mol}$, $2.14 \cdot 10^{-5} \text{mol}$ 이다.

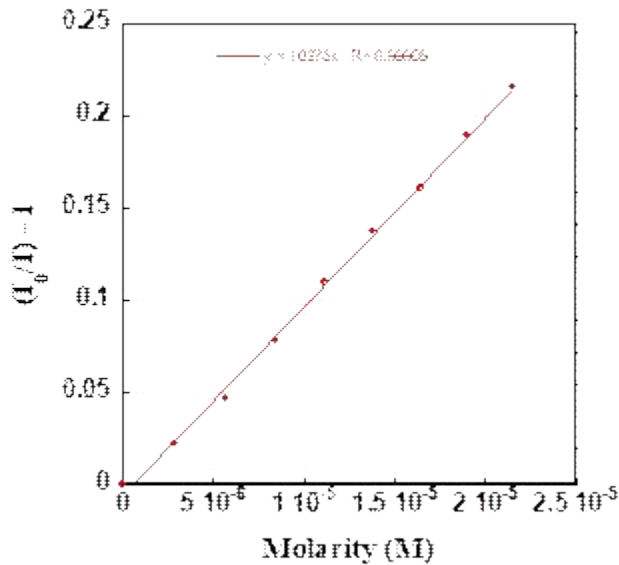


Figure 9. 실리콘 양자점과 DCP를 센싱 한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프

Figure 9는 실리콘 양자점에 DCP를 센싱에 대한 PL intensity 결과에 따른 stern-volmer 그래프이다. stern-volmer constant(Ksv)는 10275이라는 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

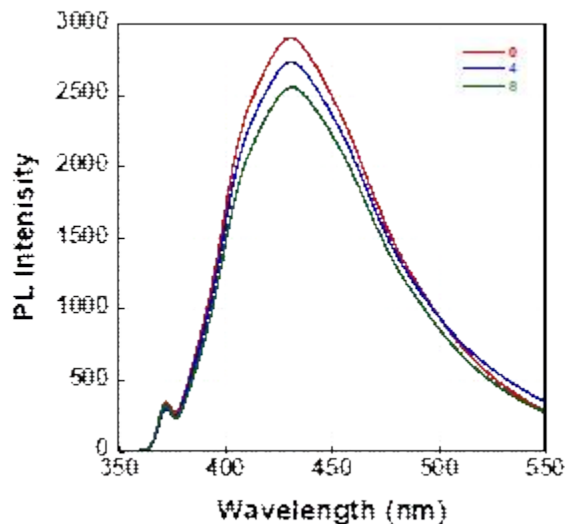


Figure 10. 실리콘 양자점과 TEP를 센싱 하기 전, 후 PL 변화 데이터

마지막으로 figure 10은 실리콘 양자점과 TEP를 센싱 한 후 PL intensity가 감소된 것을 나타낸 그래프이다. 100ppm 농도의 TEP를 30 μ L씩 0~8회 첨가하였고, 그 중 0회, 4회, 8회에 해당하는 PL intensity 값을 나타내었다. 4번 첨가했을 때 5.9%가 감소하였고, 8번 첨가했을 때 12% 감소하는 것을 확인하였다. 이때 첨가된 TEP의 농도는 $1.05 \cdot 10^{-5}$ mol, $2.03 \cdot 10^{-5}$ mol이다.

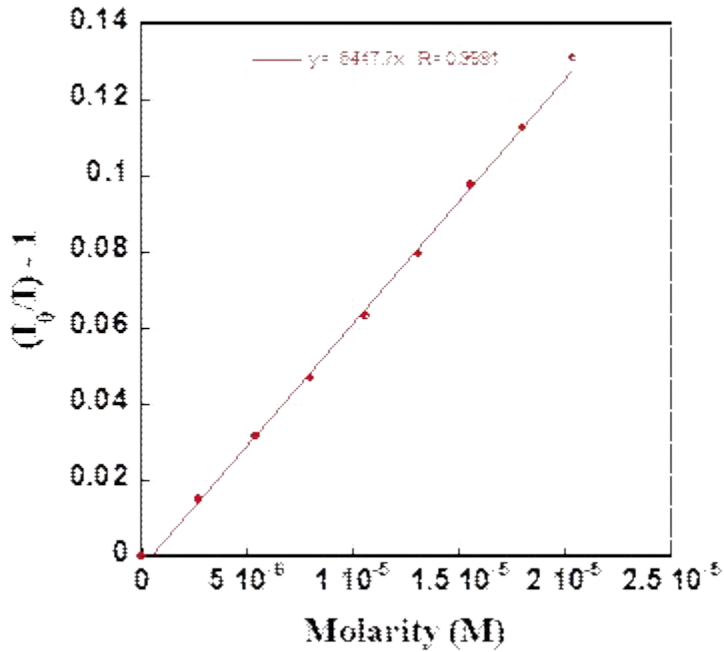


Figure 11. 실리콘 양자점과 TEP를 센싱 한 후 결과에 대한 stern-volmer 그래프

Figure 11은 실리콘 양자점에 TEP를 센싱에 대한 PL intensity 결과에 따른 stern-volmer 그래프이다. stern-volmer constant(Ksv)는 10275이라는 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

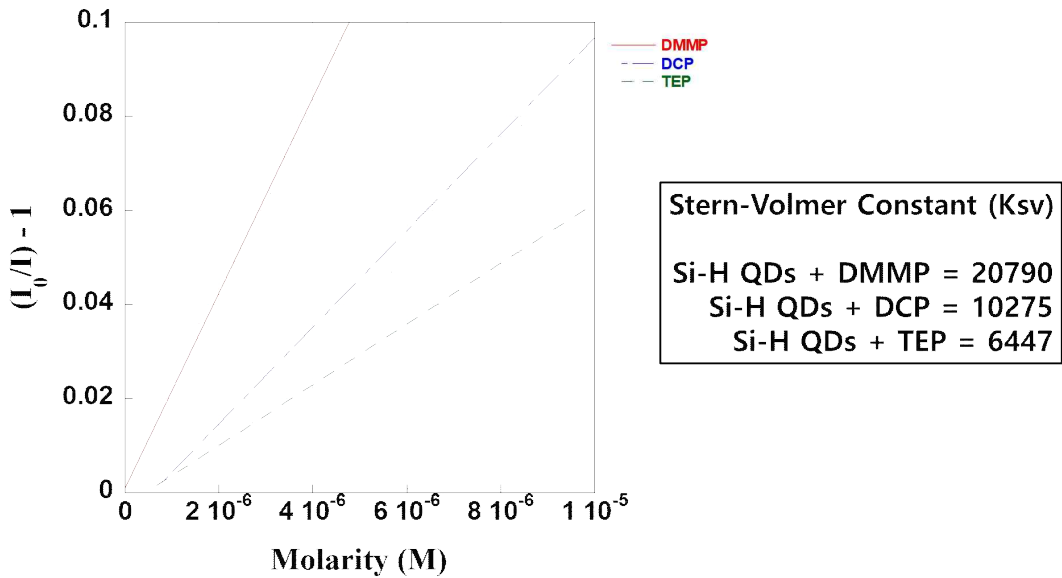


Figure 12. 실리콘 양자점과 nerve agent 종합 stern-volmer constant

실험에 진행한 모든 실리콘 양자점과 nerve agent의 센싱에 대한 stern-volmer plot을 종합하였고 stern-volmer constant(K_{sv})를 나타내었다. Stern-volmer constant를 비교하였을 때 실리콘 양자점과 nerve agent에 대한 탐지효율이 DMMP>DCP>TEP 순으로 효율이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

4. Conclusion

Mg₂Si와 NH₄Cl을 가지고 표면이 H로 된 실리콘 양자점을 합성하였다. H로 치환된 양자점은 표면이 불안정하여 쉽게 산화될 수 있고 다른 물질과 결합하여 환원시킬 수 있다. 이러한 특성을 통해 합성된 양자점과 농약이나 살충제 등 독소로써 사용되고 있는 화학작용제 Nerve agent의 유사물질인 DMMP, DCP, TEP를 탐지하는 실험을 진행하였다. 결합의 유무를 FT-IR로 분석하였고, Si-O-P 결합이 생성됨에 따라 형광이 감소하는 것을 Photoluminescence를 통해서 분석하였다.

FT-IR을 통해 실리콘 양자점의 Si-H 결합 피크가 2120cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인하였다. 실리콘 양자점과 nerve agent를 첨가할 때 100ppm의 농도로 30μL를 첨가하였고 최대 8번까지 첨가하였다. Si-H 피크가 nerve agent와 센싱이 됨에 따라 FT-IR 데이터에서 Si-H group의 2120cm⁻¹ 피크와 P=O group의 1250cm⁻¹ 피크가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

실리콘 양자점과 Nerve agent가 센싱이 되어 실리콘 양자점의 -H가 사라지고 형광이 줄어들었고 PL을 통해서 intensity가 감소하는 것으로 확인하였다. 실리콘 양자점에 DMMP, DCP, TEP를 4번 첨가하였을 때 PL intensity는 6.1%, 7.7%, 5.9% 감소하였고, 8번 첨가하였을 때 11.8%, 18.4%, 12% 감소하는 것을 확인하였다. PL의 결과값에 대한 stern-volmer 식을 그래프로 나타내었으며, stern-volmer constant를 통해 실리콘 양자점의 nerve agent DMMP>DCP>TEP 순으로 탐지 효율이 높다는걸 알 수 있었다.

5. References

- [1] J. D. Lee, K. K. Koh, H. L. Sohn, "Detection of chemical warfare agent simulants based on luminescent distributed Bragg reflector porous silicon". *J. Korean Phys. Soc.* 83, 477-482 (2023).
- [2] D. Hérault, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, "Reduction of secondary and tertiary phosphine oxides to phosphines". *Chemical Society Reviews*, 44(8), 2508-2528 (2015).
- [3] 윤태균, 최성현, 배명환, 조미경, 이정규 *NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS*, Vol. 27, No. 5, (2009).
- [4] E. H. Krenske, "Theoretical Investigation of the Mechanisms and Stereoselectivities of Reductions of Acyclic Phosphine Oxides and Sulfides by Chlorosilanes" *The Journal of Organic Chemistry*, 77(8), 3969-3977 (2012).
- [5] B. J. Lee, S. H. Jang, H. L. Sohn. "Detection of Toxic Organophosphate Nerve Agents Using DBR Porous Silicon Chip." *Solid State Phenomena*, vol. 124-126, Trans Tech Publications, Ltd., pp. 491-494. Crossref, (SSP) (2007).
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Nerve_agent
- [7] H. S. Hong, K. S. Park, C. G. Lee, B. S. Kima, L. S. Kang, Y.H. Jin T, "Present status and Future Prospect of Quantum Dot Technology", *J. Korean Powder Met.* Vol. 19, pp. 451-457, (2012).
- [8] B. M. Cho, S. S. Baek, H. G. Woo, H. L. Sohn, "Synthesis of Silicon Quantum Dots Showing High Quantum Efficiency". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(8), 5868-5872 (2014).
- [9] J. M. Bowen, J. M., Powers, C. R., Ratcliffe, A. E., Rockley, M. G., & Hounslow, A. W. "Fourier transform infrared and Raman spectra of dimethyl methylphosphonate adsorbed on montmorillonite". *Environmental Science & Technology*, 22(10), 1178-1181 (1988).
- [10] D.S. Kumar, B.J. Kumar, H.M. Mahesh, "Quantum Nanostructures (QDs): An Overview", *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, pp. 59-88 (201

8).

- [11] S. Morozova, M. Alikina, A. Vinogradov, M. Pagliaro, “Silicon Quantum Dots: Synthesis, Encapsulation, and Application in Light-Emitting Diodes”, *Front. Chem.* Vol 8, (2020).

6. appendix

6.1. FT-IR spectra

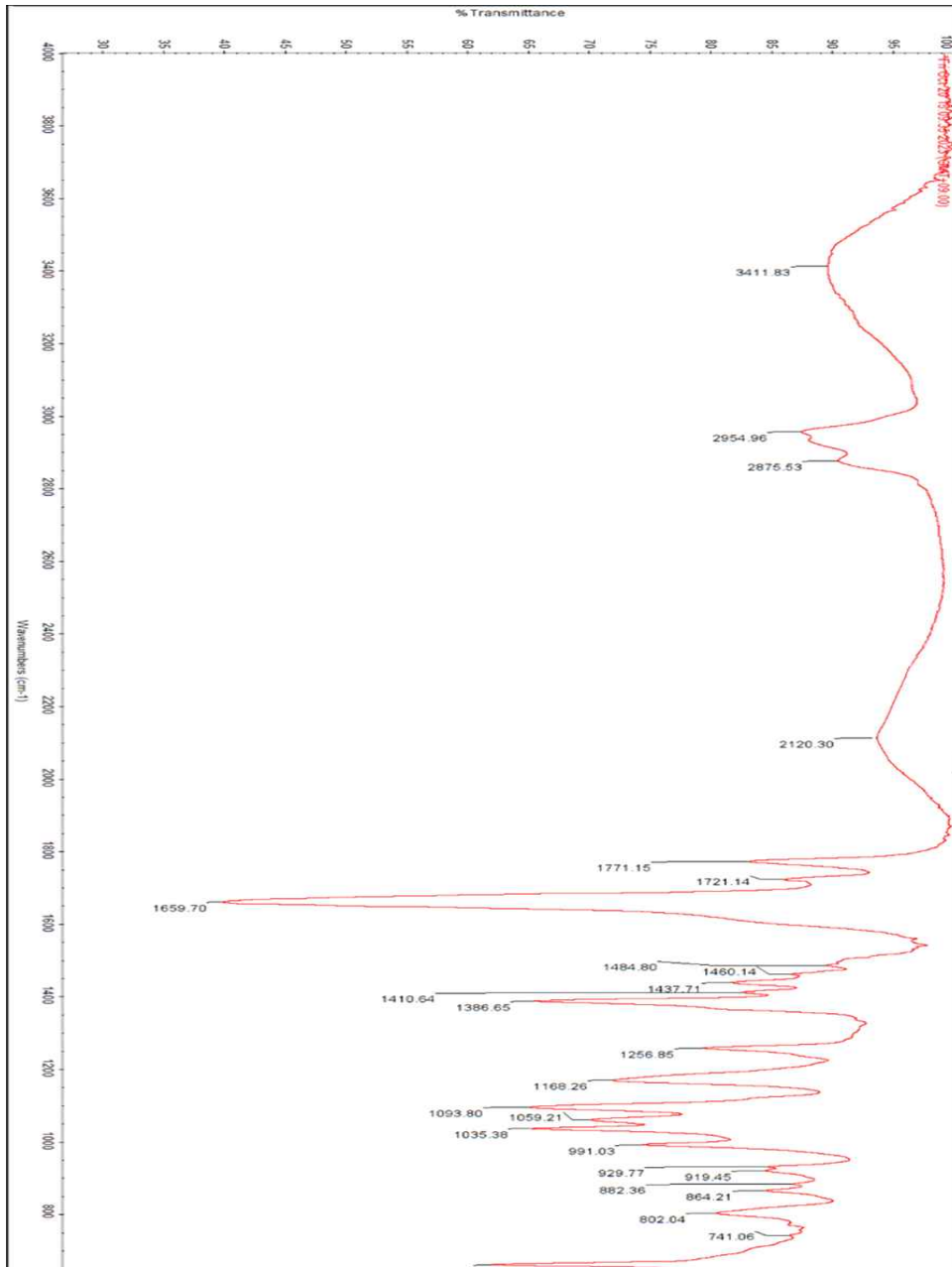


Figure. 11. FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + DMMP

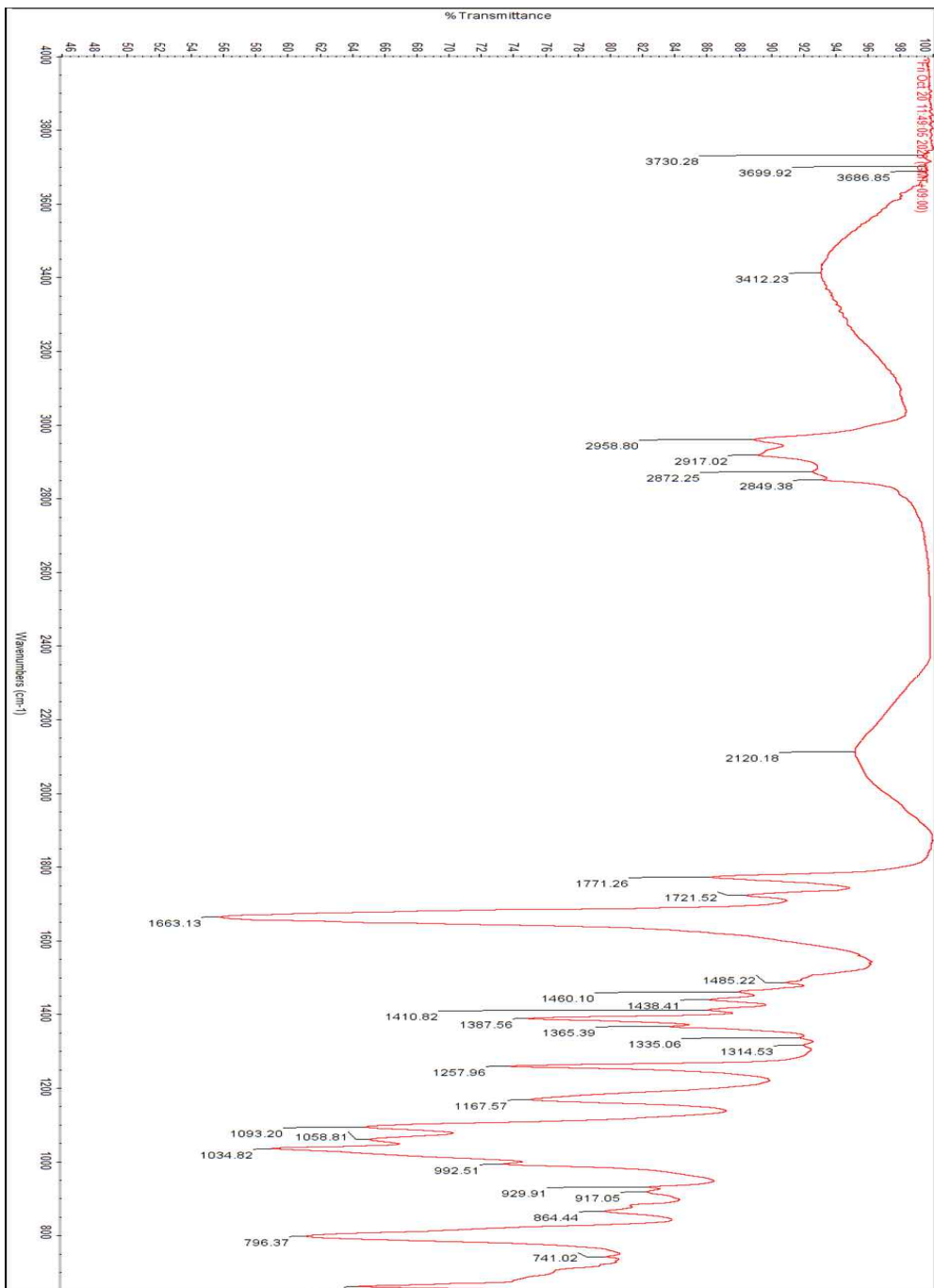


Figure. 12. FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + DCP

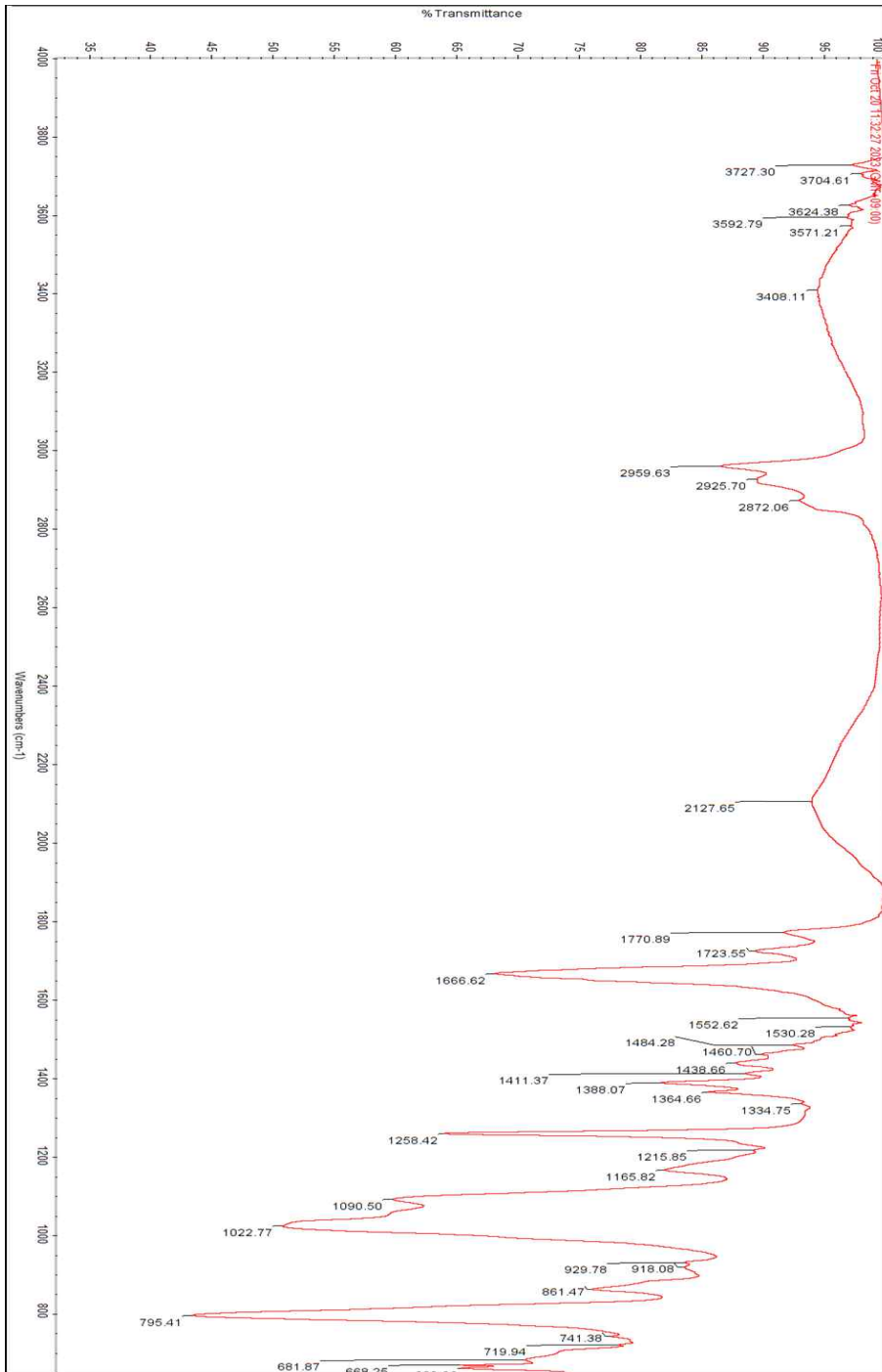


Figure. 13. FT-IR spectra of 실리콘 양자점 + TEP