[UCI]I804:24011-200000232737

2006년 2월

석사학위논문

Silicon Nanoparticles을 이용한 폭발물의 탐지.

조선대학교 대학원

화 학 과

송 진 우

Silicon Nanoparticles을 이용한 폭발물의 탐지.

2006년 2월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

송 진 우

Silicon Nanoparticles을 이용한 폭발물의 탐지.

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2005년 11월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

송 진 우

송진우의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)

위원　조선대학교 교수 손 홍 래(인)

위원　조선대학교 교수 조 성 동(인)

2005년　11월 일

조선대학교 대학원

LIST

Abstract.....1

Ⅰ. Introduction.....3

Ⅱ. Experimental Section.....6

1.Sample preparation and synthesis methods of PSi nanoparticles

2.Sample preparation and synthesis method of Butyl-capped silicon nanoparticles

3.Syntheses of nitroaromatic compounds

4. Photoluminescence measurement

Ⅲ. Results and Discussion.....12

1.Emission characteristics of PSi nanoparticles and Bu-capped Si Nanoparticles

2. Photoluminescence quenching by nitroaromatic compounds.

2-1 Mechanism of reversible quenching of photoluminescence.

2-2 Quenching PL Spectra of PSi nanoparticles for explosives.

2-3 Quenching PL spectra of Bu-capped Si nanoparticles

for explosives.

Ⅳ. Conclusions.....19

Ⅴ. References.....21

LIST OF FIGURE

Figure 1 : PL wavelength of PSi nanoparticles.

Figure 2 : PL wavelength of Bu-capped Si nanoparticles.

Figure 3 : Quenching PL Spectra for PA.

Figure 4 : Quenching PL Spectra for TNT.

Figure 5 : Quenching PL Spectra for DNT.

Figure 6 : Quenching PL Spectra for NB.

Figure 7 : Quenching efficiency of PSi nanoparticles for nitroaromatic compound (TNT, DNT, PA,NB) under λ_{ex}=345nm.

Figure 8 : Quenching PL Spectra of Bu-Capped Si nanoparticles for PA.

LIST OF SCHEMES

Scheme 1. Photoluminescent silicon quantum dot in porous silicon.
Scheme 2. Experimental setup for the synthesis of porous silicon.
Scheme 3. FESEM image of fresh porous silicon.
Scheme 4.Chemical equation for the synthesis of porous silicon.
Scheme 5. Sonication for silicon nanoparticles.
Scheme 6. Chemical equation for Bu-capped silicon nanoparticles.
Scheme 7. Chemical structures of common high explosives.
Scheme 8. Chemical equation for the synthesis of TNT.
Scheme 9. Photograph for the optical setup.
Scheme 10. Quenching mechanism of PSi nanoparticles.

Abstract

Detection of Explosives Based on Silicon Nanoparticles

Song, JinWoo
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Prof. Cho, SungDong, Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Synthesis and characterization of alkyl-capped nanocrystalline silicon (R-n-Si) have been achieved from the reaction of silicontetrachloride with magnesiumsilicide. Surface of silicon nanocrystal has been derivatized with various alkyl groups (R=methyl, n-butyl, etc.). Silicon nanoparticles have been also obtained by the sonication of luminescent porous silicon. Former exhibits an emission band at 360 nm, but latter exhibits an emission band at 680 nm.

Over the past decade there has been considerable interest in semiconductor nanoparticles for their interesting properties resulting from the confinement of carriers in all three dimensions and for their possible applications in electronics, optics, and sensors such as a diode lasers. Semiconductor nanoparticles, or quantum dots, represent mesoscopic materials which have physical properties between bulk materials and molecular compounds. Synthetic routes of II-VI semiconductor nanoclusters, providing control over the size and the surface termination are well-developed. Alivisatos' group derivatized

the surface ofcore-shell nanoparticles, CdSe-CdS, for the use of biosensors. They showed that these nanoparticles are good candidates as fluorescent biological labels for biosensors, but there are still unsolved problems converning on the hazards issues in the biological system because of the requisite heavy metal element. For this reason silicon nanoparticles would be an excellent alternative, since they are biocompatible. However there has been little advancement both in synthetic methods for the production of group IV nanoparticles and in their uses for biosensors and biocompatible materials.

Also detection of nitroaromatic compounds is desirable since there are approximately 120 million unexploded land mines worldwide. Detection of nitroaromatic compound based on adsorption into polymers has been reported. Chemo-selective polymers on SAW(surface acoustic wave) device, cyclic voltammetry using gold micro-electrode covered with non-volatile electrolyte, and organic polymer has been previously reported to detect TNT vapor.

In this study very sensitive detection of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene), NB (nitrobenzene), and PA (picric acid) has been achieved in gas phase with porous silicon using photoluminescence quenching of the silicon crystallites as a trans- duction mode. Porous silicon are electrochemically etched from crystalline silicon wafers in an aqueous solution of hydrofluoric acid. We have characterized these silicon nanoparticles by Luminescence Spectrometer (LS 55)

Ⅰ. Introduction

지난 십년 동안 반도체 나노입자들은 그들의 독특한 물리적 특성으로 대단한 흥미를 가져왔다. 나노입자는 전자, 광, 그리고 센서분야에서 예를 들면 광 다이오드로 응용 가능하다. [1-3] 반도체 나노입자 또는 양자점(Quantum dots) 덩어리 물질과 분자화합물 사이의 물리적 특성을 갖는 mesoscopic 물질로 표현할 수 있다.II-VI반도체 나노입자, 특히 카드뮴-셀레나이드(cadmium-selenide) 나노입자에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다. [4-7] III-V 나노입자들, 즉 InP 그리고 InAs 나노입자에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며, [8-10] 다른 종류의 반도체성 나노입자로는 PbS, Ag_2S, 그리고 TiO_2 등이 합성되었으며 현재 연구 되고 있다. 최근에 몇몇 그룹에 의해서 IV 반도체 나노입자인, 실리콘 나노입자의 합성방법이 보고된바 있다.[11-13]

최근에 II-VI 나노입자는 상대적으로 단일분포도를 가진 양자점을 얻기 위해 또는, 양자점 배열기술, 발광 다이오드, 그리고 바이오센서를 위한 형광 탐침 등에 사용하기 위해 large scale 제법에 대해 많은 연구가 진행 중이다. 카드늄 셀레나이드 나노입자의 합성은 금속 염과 Na_2S 또는 Na_2S 등을 inverse micelles로 하여 합성할 수 있다.[14] 몇 metal sulfide 나노입자들은 고분자 안정제(polymer stabilizer)를 포함하는 유사한 방법으로 합성 되었고,[15] 최근에는 유기금속 화합물을 이용하여 합성하는 방법도 보고된바 있다.[16] 다른 방법으로는 기체상태[17] 또는 고출력 레이저 펄스(high power laser pulse)를 이용하여 ablation에 의하여 합성할 수 있으며,[18] 부식(etching),[19-20] 전기적 침전(electrodeposition)[21] 등의 방법으로 합성할 수 있다. 그러나 후자의 레이저 증착법(laser vaporization) 같은 방법은 나노 크리스탈을 대량으로 생성하는데 문제점이 있다. 따라서 colloidal chemical technique은 주로 사용되고 있는 방법이나, 몇몇 제한적인 물질에만 성공적 이다. 최근 II-VI 나노입자의 경우 대량 생산할 수 있는 화학적 합성 방법이 개발되어[22-26] 양자점 배열(quantum dot array)나,[27-31] LED (light emitting diode),[32] 또는 바이오센서에서 형광 탐침(fluorescent probe)등에[33-34] 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 나노입자를 응용분야에 접목하는 연구가 광범위하게 진행되어 가고 있으나, 아직 실리콘

나노입자의 응용분야는 그것의 제한적인 합성방법으로 인해 카드뮴-셀레나이드 나노입자에 비해 상대적으로 덜 연구가 된 것으로 보고 된다. 이에 우리는 광발광성(photoluminescent) 실리콘 나노입자를 합성하고 이를 이용하여 폭발물 즉 니트로 방향족 화합물(nitroaromatic compound)을 탐지하고자 한다. 그러나 실리콘 나노 입자의 경우 화학반응을 이용한 합성법에 관한 보고는 극히 드물다. 그 이유는 precursor로 사용할 수 있는 유기규소화합물의 부재와 유기규소화합물의 반응성 때문이다. 실리콘 양자점(quantum dots) 또는 나노입자(nanoparticles)는 몇 그룹에 의해서 연구되고 있다. 첫째, 실리콘 나노입자의 콜로이드 현탄액은[36] 전기화학적으로 부식된 실리콘 웨이퍼, 즉 포러스 실리콘(porous silicon)[35-43]을 초음파로 분산시켜 합성할 수 있다. 둘째, 초음파화학을 이용하여 합성할 수 있는데, 이는 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 [44] -70 ℃의 톨루엔 용매 하에서 콜로이드 sodium과 함께 초음파 분산하여 합성할 수 있다.[45] 셋째, ethylene glycol 용매 하에서 Zintl salt, Mg_2M 또는 NaM (M=Si, Ge, or Sn)와 silicon tetrachloride를 반응시켜 합성하는 방법이 있다.[44,46-51] 그룹 4족 원소의 core-shell 나노입자 또한 합성 되어있다. 본 논문에서는 실리콘 나노입자의 합성방법개발 및 표면 유도체화에 관한 연구 그리고 이를 이용한 센서 개발을 수행하고 있다. 특히 실리콘 나노입자를 이용한 nitroaromatic compound의 탐지는 현재 그 감지한계가 매우 우수하다는 결과를 얻었다. 또한 실리콘 나노입자의 표면을 여러 가지 방법으로 유도체화하여, 산화에 대하여 보다 안전하고 폭발물에 대한 탐지도도 증가할 수 있도록 실리콘 나노입자의 표면을 유도체화에 관한 연구를 수행중이다.

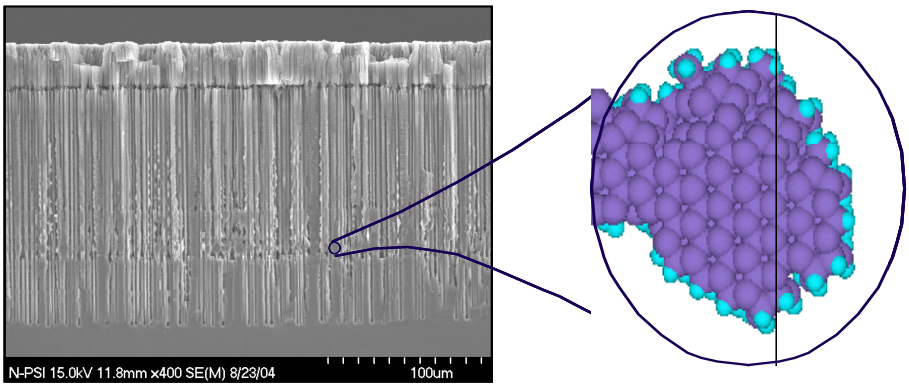
다공성 실리콘(porous silicon , PSi)은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 크리스탈의 network이다. 이것은 마이크로 칩의 제조에 사용되는 실리콘웨이퍼를 직접 전기화학적으로 부식하여 합성된다. 부식은 나노미터 스케일의 독특한 광학적 성질을 갖는 크리스탈을 생성하는데 이는 quantum confinement effect에 기인한다.[52-57] **(Scheme 1)** 다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 photoluminescence와 optical reflectivity 인데, 이러한 광학적 특성은 chemical sensor로 응용할 수 있다. 또한 표면은 일반의 약 1000배 이상의 큰 표면을 가진 나노 크기의 기공을 가지는 다공성 표면을 가지고 있어 감지도(sensitivity)를 증가시킬 수 있음으로 특히 sensor로는

아주 적합한 소재이다.

현재 세계적으로 폭발물을 탐지 할 수 있는 방법으로는 여러 가지가 있다. 가장 널리 사용되는 장치로는 금속탐지기인데 이 금속 탐지기는 실제로 폭발물이 아닌 금속을 탐지하는 장치로 거짓 신호가 많다는 단점이 있다.[58]

단층 다공성 실리콘(Monolayer porous siliconi)을 이용하여 폭발물을 탐지한 연구는 보고된 바 있다.[59] 이는 photoluminescence 성질을 가진 porous silicon(PSi)을 이용하였으며, 탐지 방법은 전자부유(electron rich)화합물인 porous silicon에서 전자부족 분석물질(electron deficient analyte)인 폭발물로 전자가 이동함으로써 porous silicon에 생기는 형광성의 감소를 측정하는 것이었다. 탐지한계(detection limit)는 4ppb의 TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 기체를 약 10분 동안 감지한 것으로 초극미량의 니트로 방향족(nitroaromatic) 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서(chemical sensor)를 개발하기 위해서는 더 낮은 탐지한계를 필요로 한다.

우리는 먼저 porous silicon의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공성 실리콘의 기공의 크기와 부식 변수들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 pore size와의 상관관계에 대한 연구와 Sol-Gel방법으로 합성한 silicon nanoparticles[60-62]에 대해서도 연구하였다. 후에 PSi Nanoparticles과 합성한 butyl capped-Si으로 picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물을 LS-55(Luminescence Spectrometer)로 연구하였다. 이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표면의 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용하는데 목적을 두고 있다. 해외 선진국에서는 Sensor의 개발 분야를 모든 학문 즉 기초과학에서부터 첨단과학까지의 모든 영역이 집대성화 되어야 이루어질 수 있는 분야로 인식하여 방대한 연구와 투자가 이루어지고 있는 실정이다. 특히 현재 우리나라의 북한과 대치 상황 및 전 세계에서 발생되는 테러 등의 여러 가지 상황을 비추어 볼 때 이러한 Sensor 개발의 과학 분야의 발전은 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이다.

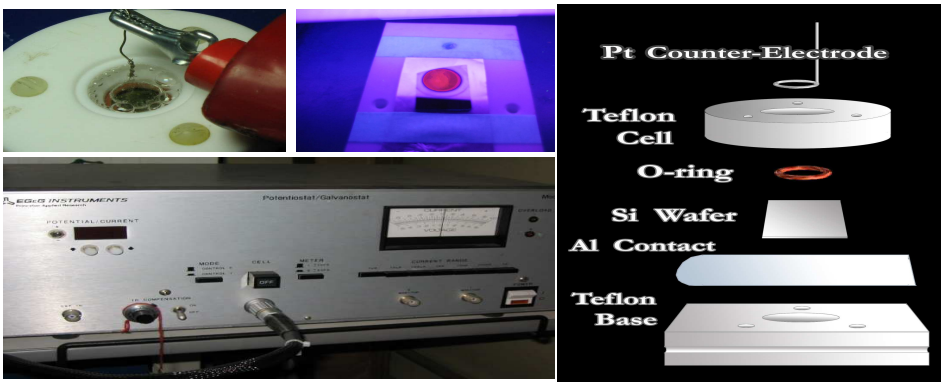


Scheme 1 . Photoluminescent silicon quantum dot in porous silicon.

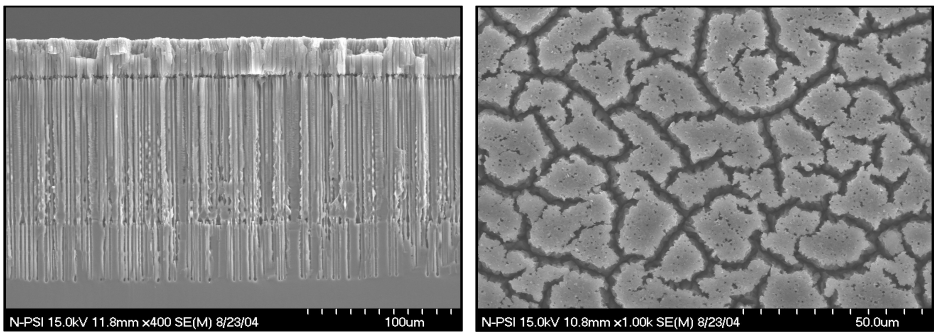
Ⅱ. Experimental Section

1. Sample preparation and Synthesis methods of PSi nanoparticles

Porous Si는 1950년대에 Uhlir에 의해 실리콘 단 결정을 electropolishing을 하다가 합성되었다.[63] 실험설계는 **Scheme 2**에 있다. 이는 실리콘웨이퍼를 불산 용액에 놓고 전류를 흘리면서 실리콘을 부식시키는 것인데 실리콘웨이퍼의 용해속도는 흘려준 전류의 양에 비례한다. 높은 전류상태에서는 electropolishing이 일어난다.[64-65] 그러나 낮은 전류 하에서는 부식반응이 웨이퍼에서 기공(pore)을 형성하기 시작한다.**(Scheme 3)** Pore의 크기는 수 nanometer에서 수 micron이며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, HF의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다.[66-67] Pore 구조는 매우 높은 표면적을 갖는다. 일반적으로 100 M^2/g 이며, 50-80% 정도의 높은 다공성을 갖는다.

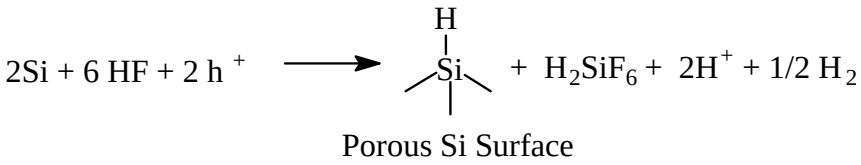


Scheme2. Experimental setup for the synthesis of porous silicon.



Scheme 3. FESEM image of fresh porous silicon.

우리는 1-10 Ω㎝의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 부식하여 합성함으로**(Scheme 4)** luminescent porous silicon sample(PSi)을 준비하였다. 전기화학적 부식 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 0.2 ㎠의 넓이로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣은 후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300W tungsten lamp로 빛을 주면서 +전극을 O-형으로 구부린 platinum wire에, -전극을 aluminum foil에 흘려 웨이퍼를 부식(etching)하였다.**(Scheme 2)** etching 용액은 순수 ethanol (Fisher Scientific)과 HF (48% by weight; Fisher Scientific)을 1:3로 섞어 만들었고, 전류의 세기와 조절은 galvanostat으로 50 ㎃/㎠에 60분을 etching하였다. Porous silicon chip의 합성 뒤 에탄올로 세척 후 N_2 gas로 sample을 건조시킨 후, flask에 넣어 1시간정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있을 불순물들을 제거 하였다. 이러한 PSi의 전기화학적 부식 합성 방법은 **Scheme 4**에 나타내었다.



Scheme 4. Chemical equation for the synthesis of porous silicon.

Ar하에서 distilled toluene 120 mL을 주입하고 3시간 정도를 ultrasonic cleaner에 넣어 sonication 시켰다. 그러면 PSi nanoparticles[68-70]을 얻을 수 있었다.**Scheme 5**

그리고 UV Light을 주었을 때 발광을 일으켜 붉은 색의 빛을 발산한다.

Scheme 5. Sonication for silicon nanoparticles

2. Sample preparation and Synthesis methods of Butyl-capped silicon nanoparticles

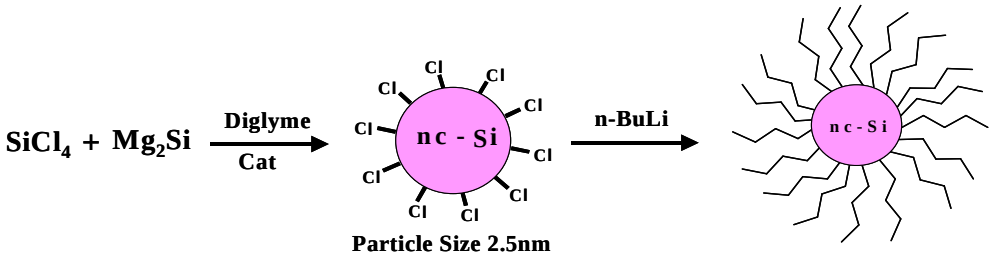
Bu-Capped Si nanoparticles을 합성(**Scheme 6**)을 통해서 만들었다. 즉 Sol-Gel방법이다. 먼저 시약은 Aldrich에서 구매한 semiconductor grade $SiCl_4$, Mg_2Si, $(n\text{-octyl})_4NBr$ (99 %+), n-BuLi (1.6M/Hexane), diglyme (99.5%), HPLC hexane을 사용했다.

촉매인 $(n\text{-octyl})_4NBr$ (0.06 g)과 Mg_2Si (200 mg) 들어있는 플라스크에 diglyme(30 mL)을 넣은 다음 ice base에 액체질소를 넣고 얼리고 여러번 degassing을 하였다. 그리고 $SiCl_4$ (0.4 mL) 주입하고 reflux condenser을 부착하고 36시간 환류교반을 하였다. 다음에 실내 온도 하에서 식힌 후에 n-BuLi(3.32mL)을 주입하였다. 24시간 정도 교반 하고 evaporation을 한 후 다시 hexane을 주입하였다.

합성된 물질을 Bu-Capped Si nanoparticles 추출하기 위해서 separate funnel로 거른다. HPLC water와 hexane 층이 분리되고 여러 차례 work-up 하고 다시 층이 분리되면 여러 번 water로 salt를 제거한 후 Hexane 층을 받아서 다시 evaporation하였다.

그리고 다시 hexane을 주입하여 합성을 하였다. 이 합성은 Yang, C. S.; Bley, R. A.; Kauzlarich의 논문과 일치하였다.

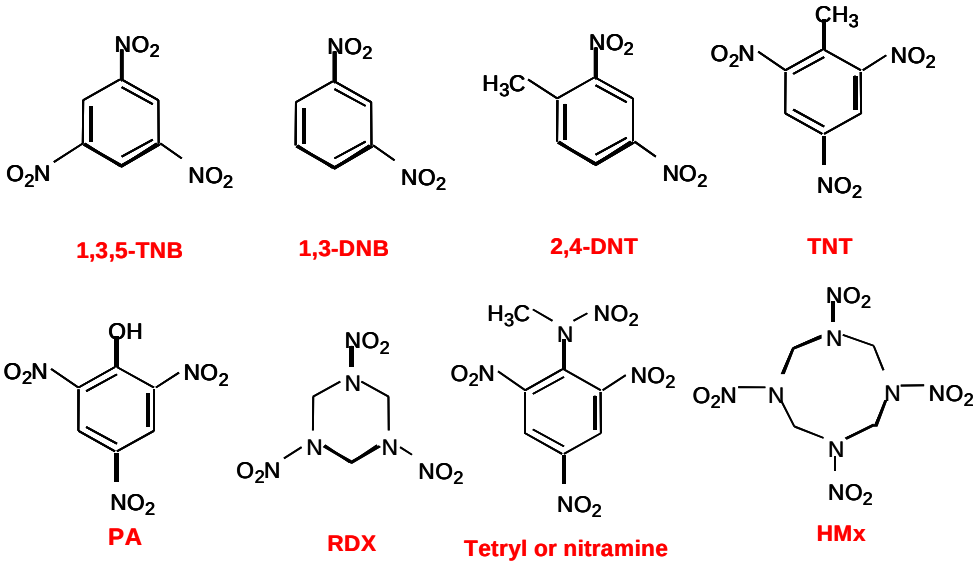
그리고 LS 55(Luminescence Spectrometer) 에 의해서 측정했다.



Scheme 6. Chemical equation for Bu-capped silicon nanoparticles.

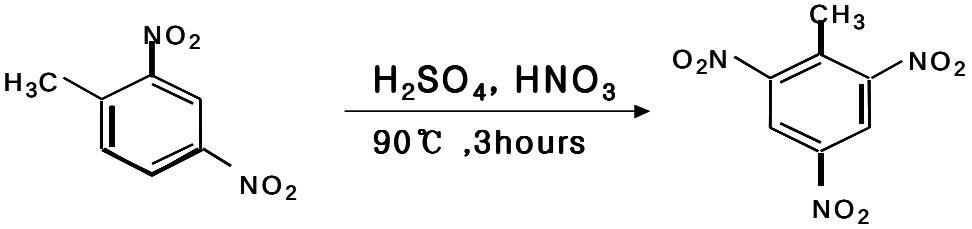
3. Syntheses of Nitroaromatic compounds

Picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물은**(Scheme 7)** nitrobenzene (NB) (99%, Aldrich) , 2,4-dinitrotoluene (DNT) (97 %, Aldrich) , picric acid (PA) (98%, Aldrich)를 사용 하였고, 2,4,6-trinitrotolune (TNT)는 실험실에서 소량을 합성하여 사용하였다.[71] **(Scheme 8)**



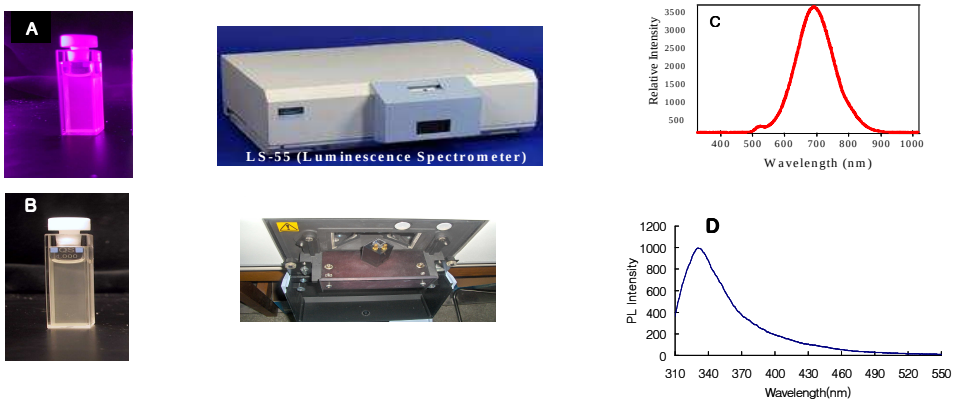
Scheme 7. Chemical structures of common high explosives.

TNT 합성은 플라스크에 Aldrich에서 구매된 DNT analytical grade (3 g), sulfuric acid (22 mL)을 넣고 열이 나기 때문에 ice base하에서 nitric acid (6 mL)을 천천히 주입했다. 그리고 90 ℃에 3시간 heating한 후 overnight (25 ℃상태)하고 얼음이 채워진 비커에 반응 물질을 넣고 aspirator를 이용하여 filtering하여 걸렀다. 걸러진 반응물질을 schlenk line을 이용하여 완전히 말리고 methanol에 녹였고, 포화상태를 만든 후에 하루 정도 냉동 보관하여 결정을 만들었다. 결정이 되면 cannulation해서 남은 용액을 다른 플라스크에 이동 시키고 schlenk line을 이용하여 완전히 말렸다.
그리고 TLC를 이용하여 TNT의 유무를 쉽게 알 수 있었다.



Scheme 8. Chemical equation for the synthesis of TNT.

4. Photoluminescence measurement



Scheme 9. Photograph for the optical setup.

형광 ·인광 등은 그 대표적인 예이며, 냉광이라고도 한다. 백열전구처럼 물질은 고온이 되면 빛을 방출하는데, 물질이 고온으로 되지 않아도 어떤 자극에 의해 빛을 방출하는 경우가 있으며, 이것이 루미네선스이다. 일반적으로 물질이 빛 ·X선 ·복사선 및 화학적 자극을 받아 그 에너지를 흡수해서 빛을 방출하는 현상 중에서 열복사 ·체렌코프스복사 ·레일리산란 ·라만산란 등 특수한 것을 제외한 발광현상을 말한다. 일반적인 형광분광광도계 에서는 첫 번째 단색화 장치로 들뜸 파장을 선택하고, 주로 입사광에 90도 각도로 설치된 두 번째 단색화 장치에 의하여 단색화된 발광을 검출기로 측정한다. 들뜸 파장을 일정하게 고정시키고 방출된 복사선을 주사시킴으로서 방출 스펙트럼을 얻게 된다.

우리는 측정을 하기위해 Perkin Elmer LS 55(Luminescence Spectrometer)을 사용하였다.

위 **Scheme 9**에서 A그림은 PSi nanoparticles을 석영 셀에 넣어 UV-Light을 주었을 때의 그림이고 B그림 또한 Bu-capped silicon nanoparticles을 석영 셀에 넣은 것이다. C그림은 A를, D그림은 B를 LS55(Luminescence

Spectrometer)에 넣고 찍었을 때의 파장과 세기를 나타낸 것이다.

Ⅲ. Results and Discussion

1. Emission characteristics of PSi Nanoparticles and Bu-capped Si Nanoparticles

우리는 1-10 Ω㎝의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 부식하여 합성함으로 luminescent PSi Nanoparticles을 석영 셀에 넣어(3 mL) 준비하였고 LS55(Luminescence Spectrometer) 파장 λ_{ex}=345 nm을 주었을 때 λ_{em}=650 nm에서 peak가 나온다.**(Figure.1)**

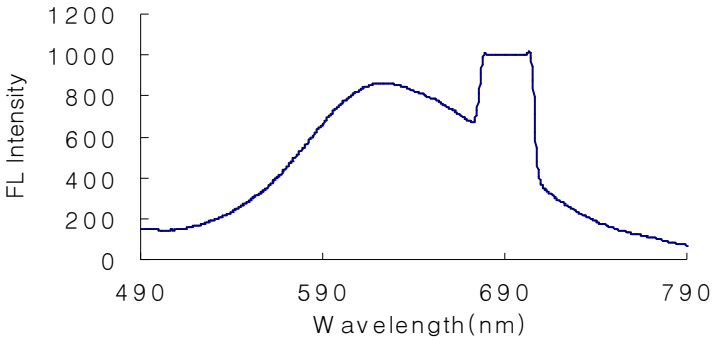


Figure.1 PL wavelength of PSi Nanoparticles.

또한 합성된 Bu-Capped Si nanoparticles을 석영 셀에 넣어(3 mL) 준비하였고 LS 55(Luminescence Spectrometer) 파장 λ_{ex}=310 nm을 주었을 때 λ

$_{em}$=360 nm에서 peak가 나온다.**Figure.2**

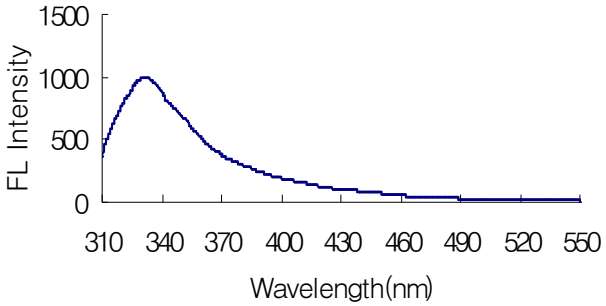


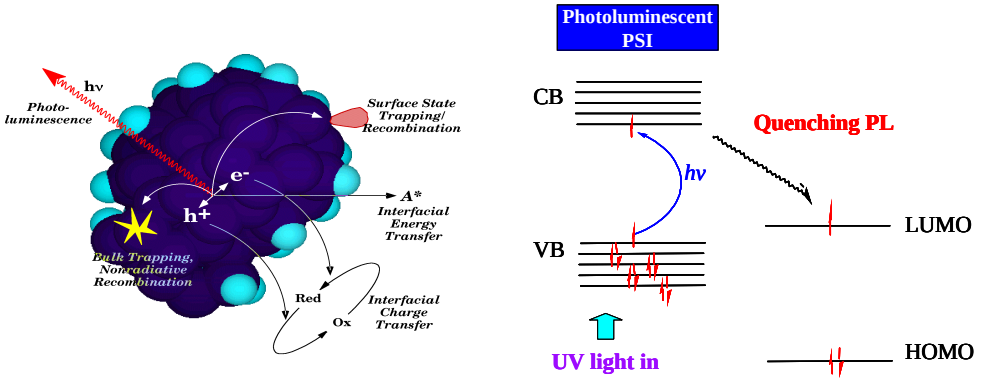
Figure2. PL wavelength of Bu-capped Si nanoparticles.

2. Photoluminescence quenching by nitroaromatic compounds.

.

2-1. Mechanism of partially reversible quenching of photoluminescence.

니트로 방향족 화합물은 NO_2 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다.
본 논문에서는 발광성질을 가진 Porous silicon(PSi)을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi nanoparticles에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정하여 탐지하는 것이다.**(Scheme 10)**



Scheme 10. Quenching mechanism of PSi nanoparticles.

2-2 Quenching PL Spectra and S-V Plot of PSi nanoparticles for explosives.

분석물질인 폭발물질 DNT, TNT, PA, NB 를 각각 용매인 Toluene에 넣어 10 ppm을 만들고 Silicon nanoparticles을 석영 셀에 3 ml를 넣는다. 그리고 여러 번 찍어 시험 운행해 보고 PSi nanoparticles의 안정도 측정을 한다. 즉 빛에 대한 photobleaching이나 기계에 대한 오차범위를 알아 볼 수 있다.

LS 55 (Luminescence Spectrometer) 기기에 PSi nanoparticles을 석영 셀에 넣고 찍었을 때의 파장은 excitation을 345 nm에서 주었을 때 650 nm 정도에서 peak가 나온다. 분석하고자 하는 분석물질(PA, TNT, DNT, NB)을 micro syringe에 30 uL을 취해서 분석한다.

그래서 분석물질에 대한 quenching된 정도를 알아 볼 수 있다.

① Quenching PL spectra for PA

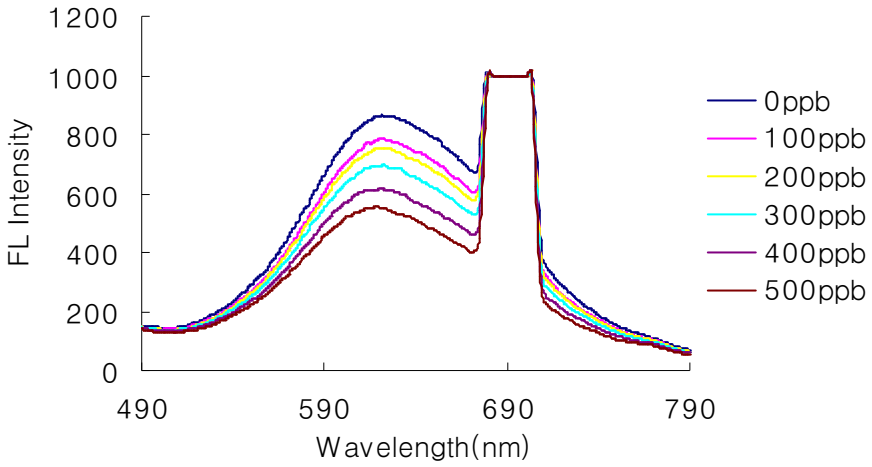


Figure3. Quenching PL spectra for PA

분석물인 PA을 0 ppm ~ 500 ppm까지의 농도를 차례로 PL 기기에 넣고 분석했을 때의 그래프이다. PA 100 pmm 넣었을 때 7.2%, 200 ppm 일 때 10.0, 300 ppm 일 때 14.3%, 400 ppm 일 때 20.8%, 500 ppm 일 때 26.6% 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것을 볼 때 이 현상은 static quenching process이라는 것을 알 수 있으며 선형적인 관계임을 알 수 있다. **(Figure3)**

② Quenching PL spectra for TNT

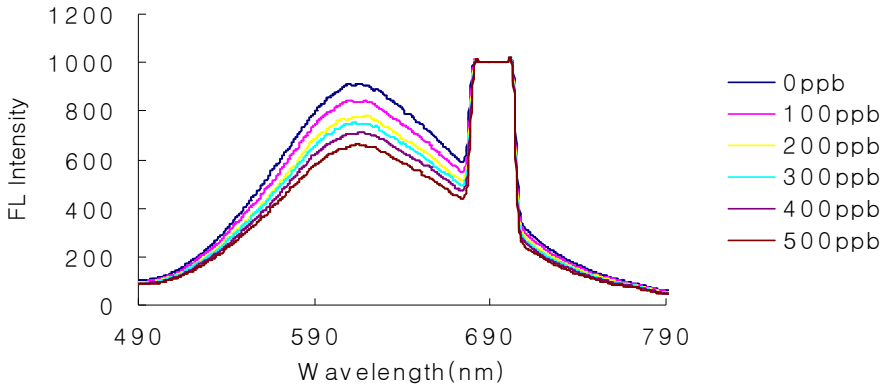


Figure4. Quenching PL spectra for TNT

분석물인 TNT을 0 ppm ~ 500 ppm까지의 농도를 차례로 PL 기기에 넣고 분석했을 때의 그래프이다. TNT 100 pmm 넣었을 때 0.5%, 200 ppm 일 때 10.0, 300 ppm 일 때 13.9%, 400 ppm 일 때 17.5%, 500 ppm 일 때 21.9% 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것을 볼 때 이 현상은 static quenching process이라는 것을 알 수 있으며 선형적인 관계임을 알 수 있다.**(Figure4)**

③ Quenching PL spectra t for DNT

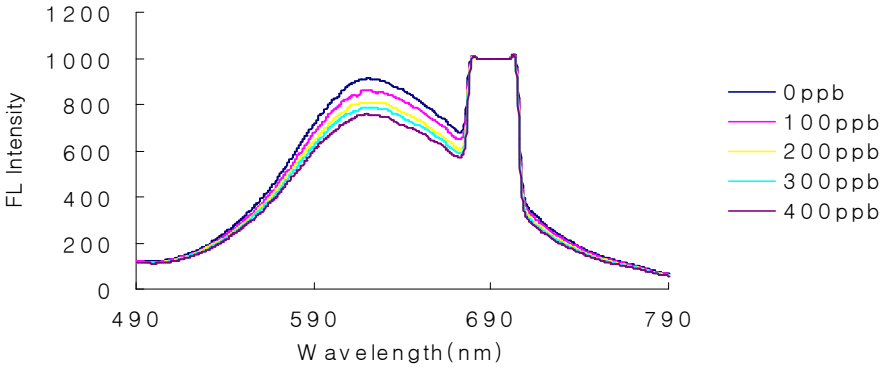


Figure5. Quenching PL spectra for DNT

분석물인 DNT을 0 ppm ~ 500 ppm까지의 농도를 차례로 PL 기기에 넣고 분석했을 때의 그래프이다. DNT 100 pmm 넣었을 때 0.4%, 200 ppm 일 때 0.5, 300 ppm 일 때 8.0%, 400 ppm 일 때 10.01%, 500 ppm 일 때 12.74% 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것을 볼 때 이 현상은 static quenching process이라는 것을 알 수 있으며 선형적인 관계임을 알 수 있다.**(Figure5)**

④ Quenching PL spectra for NB

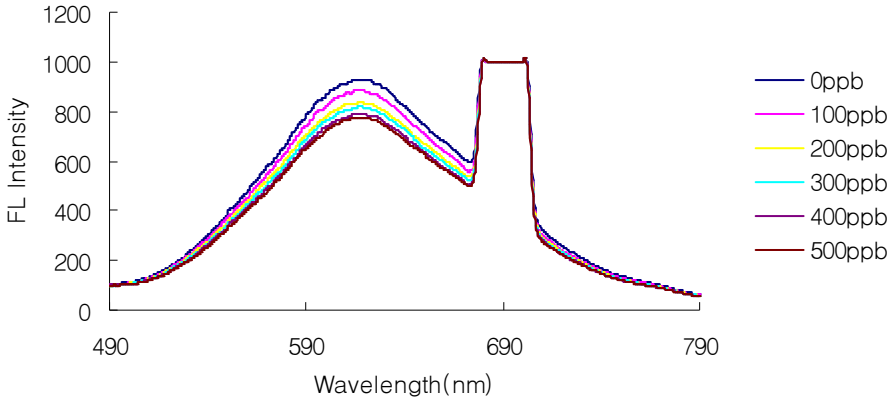


Figure6. Quenching PL spectra for NB

분석물인 NB을 0 ppm ~ 500 ppm까지의 농도를 차례로 PL 기기에 넣고 분석했을 때의 그래프이다. NB 100 pmm 넣었을 때 0.4%, 200 ppm 일 때 7.78%, 300 ppm 일 때 9.54%, 400 ppm 일 때 11.74%, 500 ppm 일 때 12.94% 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것을 볼 때 이 현상은 static quenching process이라는 것을 알 수 있으며 선형적인 관계임을 알 수 있다.**(Figure6)**

⑤ Total S-V plots for explosives

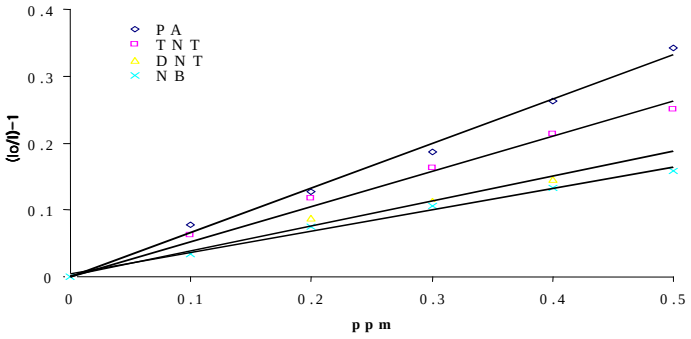


Figure7. Quenching efficiency of PSi nanoparticles for nitroaromatic compound (TNT, DNT, PA,NB) under λ_{ex}=345 nm.

위 data는 전체적으로 소광 효율 정도를 나타내는 도표이다. 소광 효율이 잘 되는 순서로는 PA, TNT, DNT, NB 순으로 되는 것을 알 수 있다.

2-3 Quenching PL spectra of Bu-capped Si nanoparticles for exlosives.

① Quenching PL spectra of Bu-Capped Si nanoparticles for PA

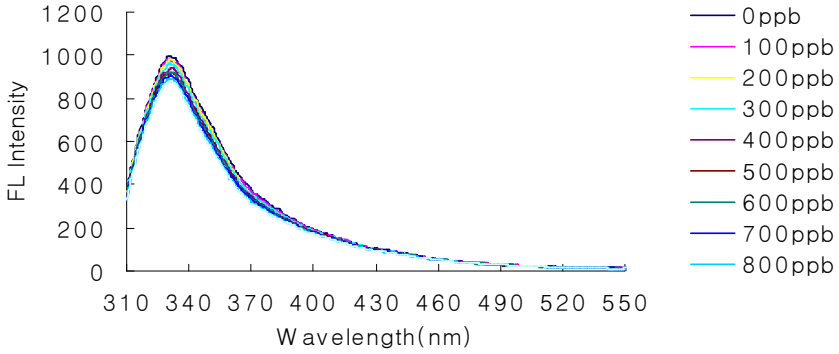


Figure8. Quenching PL spectra of Bu-Capped Si nanoparticles for PA

λ_{ex}=310 nm에서 주었을 때 λ_{em}=340 nm 정도에서 peak가 나온다. 하지만 PA을 넣었을 때는 소광현상이 거의 일어나지 않는다. 나머지 TNT, DNT, NB 또한 소광현상이 일어나지 않았기 때문에 비교 할 수가 없었다.

Ⅳ. Conclusions

지금까지 PSi nanoparticles와 Bu-Capped Si nanoparticles으로 니트로 방향족 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 하였다. 탐지는 발광성 포러스 실리콘의 초음파 분쇄로부터 얻어진 실리콘 나노입자들의 광발광성의 quenching에 의해 이루어진다. 따라서 우리는 앞서 부식된 광 발광성 포러스 실리콘을 초음파 분쇄하여 얻은 실리콘 나노 입자로 니트로 폭발물질을 탐지하고, 실리콘 나노입자의 크기와 니트로 폭발물 사이의 탐지 효율 및 탐지 한계를 연구했다.

첫 번째 PSi nanoparticles와 두 번째의 Bu-Capped Si nanoparticles을 사용하여, 니트로 방향족 화합물의 탐지 소광효과는, PSi nanoparticles 경우 소광효과는 PA 100 pmm 넣었을 때 7.2%, 200 ppm 일 때 10.0, 300 ppm 일 때 14.3%, 400 ppm 일 때 20.8%, 500 ppm 일 때 26.6% 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

이 실험에서 PA의 detection limit은 1 ppt였다.

TNT 100pmm 넣었을 때 0.5%, 200ppm 일 때 10.0, 300ppm 일 때 13.9%, 400ppm 일 때 17.5%, 500ppm 일 때 21.9% 떨어지는 것을 볼 수 있다.

그리고 이 실험에서 TNT의 detection limit은 100 ppt였다.

DNT 100 pmm 넣었을 때 0.4%, 200 ppm 일 때 0.5, 300 ppm 일 때 8.0%, 400 ppm 일 때 10.01%, 500 ppm 일 때 12.74% 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

NB 100 pmm 넣었을 때 0.4%, 200 ppm 일 때 7.78%, 300 ppm 일 때 9.54 %, 400 ppm 일 때 11.74%, 500 ppm 일 때 12.94 % 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

소광현상은 PA, TNT, DNT, NB순서로 잘 되는 것을 알 수 있었다. 니트로 방향족 화합물은 NO_2 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다. 본 논문에서는 발광성질을 가진 Porous silicon(PSi)을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi nanoparticles에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정하여 탐지하는 것이다. 그러나 Bu-Capped Si nanoparticles는 폭발물을 넣었을 때 거의 소광현상이 거의 일어나지 않아서 분석할 수 없었다.

이 실험에서 두 물질을 비교 했을 때 소광효과는 PSi Nanoparticles가 Bu-Capped Si nanoparticles 보다 훨씬 좋은 것을 알 수 있었다. 또한 PSi nanoparticles는 PTPS(polytetraphenylsilole)보다 소광효율이 10배 이상이 좋고, PTPS-NA(polytetraphenylsilole -Nanoaggregates)보다는 3배 이상이 좋은 것을 알았다.

이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용할 수 있는데 목적을 두고 있다.

해외 선진국에서는 Sensor의 개발 분야를 모든 학문 즉 기초과학에서부터 첨단과학까지의 모든 영역이 집대성화 되어야 이루어질 수 있는 분야로 인식하여 방대한 연구와 투자가 이루어지고 있는 실정이다. 특히 현재 우리나라의 북한과 대치 상황 및 전 세계에서 발생되는 테러 등의 여러 가지 상황을 비추어 볼 때 이러한 Sensor 개발의 과학 분야의 발전은 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이다.

Ⅷ. References.

(1) Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933-937.

(2) Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13329.

(3) Feldheim, D. L.; Keating, C. D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 1-1

(4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.

(5) Katari, J. E. B.; Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109-4117.

(6) Vossmeyer, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diensner, K.; Chemseddine, A.; Eychmuller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665-7673.

(7) Hickey, S. G.; Riley, D. J. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 4599-4602.

(8) Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Machol, J. L.; Nozik, A. J.; Giessen, B.; Fluegel, B.; Mohs, G.; Peyghambarian, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754-7759.

(9) Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Hamad, K.; Juban, E.; Alvisatos, A. P.; Wolters, R. H.; Arnold, C. C.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212-7219.

(10) Olshavsky, M. A.; Goldstein, A. N.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9438-943

(11) Steigerwald, M. L.; Alivisatos, A. P.; Gibson, J. M.; Harris, T. D.; Kortan, R.; Muller, A. J.; Thayer, A. M.; Duncan, T. M.; Douglass, D. C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046-3050.

(12) LI, X. C.; FRYER, J. R.; DJ, D. J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *14*, 1715-1716.

(13) Xie, Y.; Qian, Y. T.; Wang, W. Z.; Zhang, S. Y.; Zhang, Y. H. *Science* **1996**, *272*, 1926-192

(14) Steigerwald, M. L.; Alivisatos, A. P.; Gibson, J. M.; Harris, T. D.;

Kortan, R.; Muller, A. J.; Thayer, A. M.; Duncan, T. M.; Douglass, D. C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046-3050.

(15) LI, X. C.; FRYER, J. R.; DJ, D. J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *14*, 1715-1716.

(16) Xie, Y.; Qian, Y. T.; Wang, W. Z.; Zhang, S. Y.; Zhang, Y. H. *Science* **1996**, *272*, 1926-1927.

(17) Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G. *Science* **1996**, *273*, 1690-1693.

(18) Chumanov, G.; Sokolov, K.; Gregory, B. W.; Cotton, T. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9466-947

(19) Jensen, T. R.; Schatz, G. C.; Duyne, R. P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2349-2401.

(20) Hulteen, J. C.; Treichel, D. A.; Smith, M. T.; Duval, M. L.; Jensen, T. R.; Duyne, R. P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3854-3863.

(21) Gilbert, S. E.; Cavalleri, O.; Kern, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12123-12130.

(22) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, *383*, 802-804.

(23) Hines, M. A.; GnyotSionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468-471.

(24) Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9869-9882.

(25) Dabbousi, B. O.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9463-9475.

(26) Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2532-2540.

(27) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Science* **1995**, *270*, 1335−1338.

(28) Heath, J. R.; Williams, R. S.; Shiang, J. J.; Wind, S. J.; Chu, J.; Demic, C.; Chen, W.; Stanis, C. L.; Bucchignano, J. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3144−3149.

(29) Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Shiang, J. J.; Henrichs, S. E.; Heath, J. R. *Science* **1997**, *277*, 1978−1981.

(30) Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607−609.

(31) Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X. G.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G. *Nature* **1996**, *382*, 609−611.

(32) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370*, 354−357.

(33) Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013−2016.

(34) Chan, W. C. W.; Nie, S. M. *Science* **1998**, *281*, 2016−2018.

(35) Song, J. H.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7381−7385.

(36) Lauerhaas, J. M.; Sailor, M. J. *Science* **1993**, *261*, 1567−1568.

(37) Lauerhaas, J. M.; Credo, G. M.; Heinrich, J. L.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1911−1912.

(38) Content, S.; Trogler, W. C.; Sailor, M. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2205−2213.

(39) Song, J. H.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2376−2381.

(40) Harper, T. F.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6943−6944.

(41) Lee, E. J.; Bitner, T. W.; Ha, J. S.; Shane, M. J.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5375−5382.

(42) Lee, E. J.; Ha, J. S.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8295-8296.

(43) Heinrich, J. L.; Curtis, C. L.; Credo, G. M.; Kavanagh, K. L.; SAILOR, M. J. *Science* **1992**, *255*, 66-68.

(44) Bley, R. A.; Kauzlarich, S. M.; Davis, J. E.; Lee, H. W. H. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1881-1888.

(45) Dhas, N. A.; Raj, C. P. Gedanken, A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3278-3281.

(46) Yang, C. S.; Bley, R. A.; Kauzlarich, S. M.; Lee, H. W. H.; Delgado, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5191-5195.

(47) Bley, R. A.; Kauzlarich, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12461-12462.

(48) Tayler, B. R.; Kauzlarich, S. M.; Lee, H. W. H.; Delgado, G. R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 22-24.

(49) Taylor, B. R.; Kauzlarich, S. M.; Delgado, G. R.; Lee, H. W. H. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2493-2500.

(50) Yang, C. S.; Liu, Q.; Kauzlarich, S. M.; Phillips, B. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 983-988.

(51) Yang, C. S.; Kauzlarich, S. M.; Wang, Y. C. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3666-367

(52) Bsiesy, A.; Vial, J. C.; Gaspard, F.; Herio, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romenstain, R.; Wasiela, A.; Halimaoui, A.; Bomchil, G. *Surf. Sci.* **1991**, *254*, 95-200.

(53) Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Oberlin, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3450-3456.

(54) Vial, J. C.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herio, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romenstain, R.; Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 171-176.

(55) Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046-1048.

(56) Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* **1991**, *353*, 335-338.

(57) Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herio, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 3043-3046.

(58) Czarnik, A. W. *Nature* **1998**, *394*, 417-418.

(59) Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,*122*, 5399.

(60) Yang, C. S. R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, G. R. Delgado, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5191-5195.

(61) Yang, C. S. S. M. Kauzlarich, Y. C. Wang, H. W. H. Lee, *J. Clust. Sci.* **2000**, *11*, 423-431.

(62) Baldwin, R. K. K. A. Pettigrew, J. C. Garno, P. P. Power, G. Y. Liu, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1150-1151.

(63) Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,*122*, 5399.

(64) Erlebacher, J.; Sieradzki, K.; Searson, P. C. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 182-187.

(65) Searson, P. C.; Macaulay, J, M.; Ross, F. M. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 253-258.

(66) Levy-Clement, C.; Lagoubi, A.; Tomkiewicz, M. *J. Electrochem. Soc.* **1994**,*141*, 58-967.

(67) Song, J. H.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7381-7385.

(68) Yang, C. S.; Bley, R. A.; Kauzlarich, S. M.; Lee, H. W. H.; Delgado, G. R. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5191-5195

(69) Yang, C. S.; Kauzlarich, S. M.; Wang, Y. C.; Lee, H. W. H. J. Clust. Sci. 2000, 11, 423-431.

(70) Holmes, J. D.; Ziegler, K. J.; Doty, R. C.; Pell, K. E.; Johnston, K.