

Resonance Frequency Shift of Microcantilever via Surface Adsorption of Magnetic Nanoparticles

Miryong Park, Hyunkyung Choi, Sam Jin Kim, Chul Sung Kim, and Taejoon Kouh*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

(Received 19 March 2018, Received in final form 5 April 2018, Accepted 5 April 2018)

In this study, we have considered the physical adsorption of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles - having a size of a few tens of nanometers - onto the surface of a microcantilever, and observed the following resonance frequency shift of the microcantilever. The change in the effective mass of the microcantilever depending on the level of the surface adsorption of nanoparticles on the microcantilever has been determined from the observed resonance frequency shift based on a simple mechanical model, leading to the estimation of the number of nanoparticles adsorbed on the microcantilever surface.

Keywords : microcantilever, magnetic nanoparticle, resonance frequency, surface adsorption

자성나노입자의 표면 흡착에 의한 마이크로캔틸레버의 공진주파수 변화

박미령 · 최현경 · 김삼진 · 김철성 · 고태준*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉로 77, 02707

(2018년 3월 19일 받음, 2018년 4월 5일 최종수정본 받음, 2018년 4월 5일 게재확정)

본 연구에서는 마이크로캔틸레버 표면에 수십 나노미터의 크기를 가지는 Fe_3O_4 자성나노입자의 물리적 흡착을 유도하고 이에 따른 마이크로캔틸레버의 공진주파수 변화를 관찰하였다. 마이크로캔틸레버 표면에서의 자성나노입자의 흡착 정도에 따른 마이크로캔틸레버의 유효질량 변화를 역학적 모델에 기초하여 관찰된 공진주파수의 변화를 통해 결정하였으며 이를 통해 마이크로캔틸레버 표면에 흡착된 자성나노입자의 수를 추정할 수 있었다.

주제어 : 마이크로캔틸레버, 자성나노입자, 공진주파수, 표면 흡착

I. 서 론

최근 빠르게 발전하고 있는 소형역학계 영역에서 큰 관심을 받고 있는 분야 중의 하나는 역학공진기에 기초한 센서의 개발 및 응용 연구이다. 센싱요소로 사용되는 역학소자의 크기에 기인하여 이들은 빠른 동작 주파수와 함께 센서 기술에서 요구되는 매우 높은 민감도를 제공해 줄 수 있다. 이러한 특성에 기초하여 소형역학계의 초기 연구단계에서부터 $\sim 10^{-18}$ g 수준의 미세 질량 측정 가능성이 보고되었으며[1, 2], 이러한 연구 노력은 현재까지도 계속적으로 진행되어 오고 있다. 소형 역학공진기의 역학적 센서로서의 응용은 다양한 물리, 화

학, 생물학적 변화들을 대상으로 고려되어오고 있으며 이러한 연구를 통해 바이러스 탐지[3], 미세 유체의 거동 관찰[4], 광 열 효과 기반 압력 측정[5], 박테리아 항생제 내성 효과 관찰 [6], 화학물질 탐지[7] 등의 가능성이 실험적으로 구현되어 오고 있다.

이러한 소형 역학공진기의 센서로서의 가능성을 보다 더 확대하기 위해서는 다양한 탐지 대상물질을 고려해 보는 것이 바람직하다. 그 중 고려해 볼 수 있는 대상은 최근 활발히 연구되고 있는 주제 중 하나인 나노입자이다. 한 예로 마이크로캔틸레버 구조를 이용한 나노입자 질량 센서 개발을 통해 공기 중 부유하는 카본 나노입자의 측정도 구현된 바 있다[8]. 다양한 나노입자 관련 분야 중 많은 연구가 진행되고 있는 분야는 자성나노입자이다. 자성나노입자의 경우 미세구조에서의 자기적 현상의 발현과 함께 이에 따른 MRI 조영제

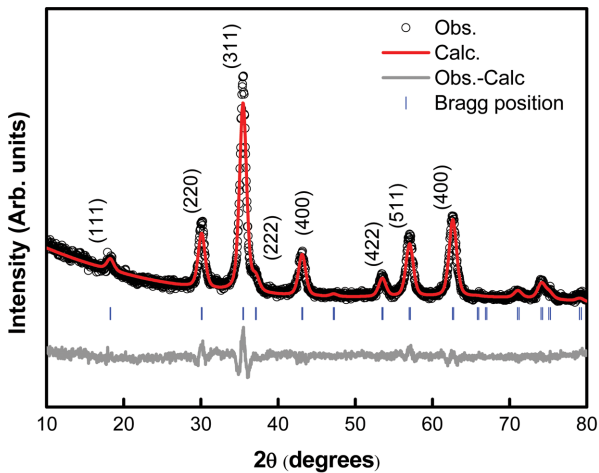
[9], 약물전달[10], 온열치료[11] 등 다양한 응용분야에서 활용이 가능하여 많은 관심을 받아오고 있다. 앞으로 보다 다양한 자성나노입자 기반 기술 개발을 위해서는 소형역학계와의 접목 및 이를 통한 자성나노입자의 응용 연구 가능성을 살펴보는 것도 매우 흥미로운 주제라 할 수 있다.

이러한 점을 염두에 두고 본 연구에서는 고온열분해법을 이용하여 제작된 수십 나노미터 크기의 Fe₃O₄ 자성나노입자를 마이크로캔틸레버 표면에 물리적으로 흡착시킨 후 마이크로캔틸레버의 공진모드에서의 열 노이즈에 의한 주파수 스펙트럼을 측정하고 흡착 정도에 따른 마이크로캔틸레버의 공진주파수 변화를 살펴보았다.

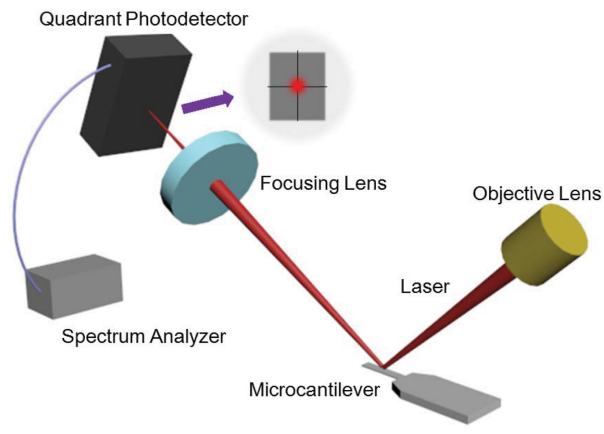
II. 실험 방법

자성나노입자의 제작은 iron(III) acetylacetonate, oleic acid, oleylamine, benzyl ether를 시작물질로 이용하였으며 혼합된 용액이 고온열분해 될 수 있도록 교반과 함께 200 °C까지 가열시키고 200 °C에서 30분간 유지시켜주었다[12]. 이 후 보다 완벽한 고온 분해를 위해 혼합용액의 온도를 300 °C까지 올리고 30분간 유지시켜주었다. 이 과정에서 생성된 Fe₃O₄ 입자가 포함된 용액의 온도를 상온으로 내려 식혀주었으며 에탄올을 이용한 세척과정을 반복하였다. 최종적으로 세척이 끝난 자성나노입자는 진공상태에서 60 °C로 12시간 동안 건조시켜 제작 공정을 마무리하였다.

Fig. 1(a)는 제작된 Fe₃O₄ 자성나노입자의 X-선 회절(XRD) 실험 결과를 보여주고 있다. 측정된 XRD 결과는 리트베틀 법으로 분석하였으며 Scherrer 식을 이용하여 대략적인 입자의 평균 크기는 약 10.2 nm임으로 계산되었다. 이 후 Fe₃O₄ 자성나노입자는 물 안에 분산되었으며 실리콘 재질의 마이크로캔틸레버를 10분 동안 자성나노입자가 분산된 물 안에 담가둠으로써 마이크로캔틸레버 표면 위로 나노입자의 표면 흡착을 유도하였다. 흡착 후 마이크로캔틸레버는 60 °C에서 5시간 이상 진공건조시킨 후 상온에서 마이크로캔틸레버의 열 노이즈 스펙트럼 측정을 시도하였다. 마이크로캔틸레버의 열 노이즈 스펙트럼의 측정은 Fig. 1(b)에 보인 바와 같이 마이크로캔틸레버의 움직임에 따라 변화하는 4분할 광검출기 상에 반사된 레이저의 광점의 위치 변화에 의한 광학 신호의 변조를 스펙트럼 분석기를 이용하여 살펴봄으로써 이루어졌으며 에너지 등분배법칙에 따라 측정된 광학신호는 마이크로캔틸레버의 열 노이즈에 의한 변위 스펙트럼으로 전환되었다[13].



(a)



(b)

Fig. 1. (Color online) (a) Observed (open circle) and calculated (red solid line) XRD patterns of Fe₃O₄ nanoparticles, shown with the difference between them (grey solid line) as well as the Bragg position. (b) Schematic of the optical measurement setup. Laser, focused onto a microcantilever by an objective lens, is reflected to a quadrant photodetector via a focusing lens. The motion of the cantilever is measured by tracking the change in the position of the optical spot on the photodetector and the resulting change in the optical signal is monitored with a spectrum analyzer.

III. 결과 및 논의

Fig. 2는 자성나노입자의 흡착 전 측정된 마이크로캔틸레버 ($l \times w \times t = 222 \mu\text{m} \times 29 \mu\text{m} \times 3.3 \mu\text{m}$)의 열 노이즈 스펙트럼을 보여주고 있으며 로렌치안 곡선과의 비교를 통해 82.34 kHz의 공진주파수(f_r)와 163의 quality-factor 값(Q)을 가짐을 알 수 있다. 본 연구에서는 나노입자의 흡착을 위해 마이크로캔틸레버를 물속에 담갔다 꺼내게 되며 단순히 물속에 담그는 과정에 의한 공진모드에서의 열 노이즈 스펙트럼의 변화 여부를 확인하기 위해 자성나노입자가 분산되어 있지 않은 물 안에 동일 조건으로 마이크로캔틸레버를 담그고 건조시킨 후 열 노이즈 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 2). 마이크로캔틸레버를 나노입자가 분산되지 않은 물속에 담그고 건조시킨 후 측정된 공진주파수와 quality-factor 값은 각각 $f_r = 82.37 \text{ kHz}$ 와 $Q = 170$ 로서 물 안에 담그기 전후의 비교를 통해 단순히 물

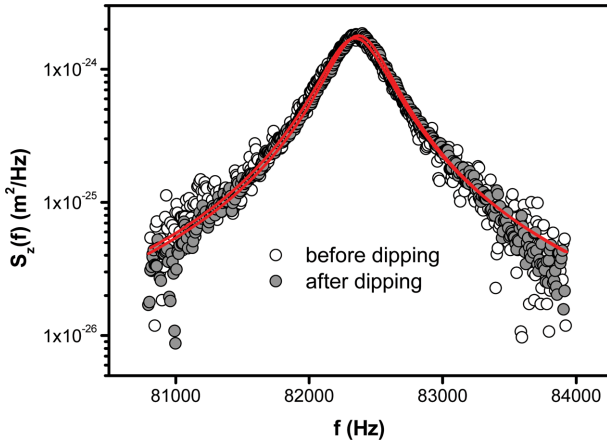


Fig. 2. (Color online) Thermomechanical displacement noise spectra of a microcantilever ($l \times w \times t = 222 \mu\text{m} \times 29 \mu\text{m} \times 3.3 \mu\text{m}$) before (open circle) and after (solid circle) being dipped in water and dried in vacuum. The solid lines are fits to the Lorentzian lineshape.

안에 담그고 건조과정을 거치는 것만으로는 마이크로캔틸레버의 역학적 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

이와 달리 마이크로캔틸레버를 자성나노입자가 분산된 물 안에 담근 후 꺼낸 경우 마이크로캔틸레버 표면으로의 자성나노입자의 흡착과 함께 캔틸레버의 주파수 스펙트럼에 영향을 주는 것을 볼 수 있었다. Fig. 3(a)와 (b)는 10 mg의 자성나노입자가 분산된 200 ml의 물에 담겨어졌다 건조된 마이크로캔틸레버 표면의 주사전자현미경 사진과 측정된 마이크로캔틸레버의 열 노이즈 스펙트럼($f_r = 76.39 \text{ kHz}$, $Q = 180$)을 보여주고 있다. Fig. 2에 보인 흡착 전 스펙트럼과의 비교를 통해 흡착 후 마이크로캔틸레버 표면에 유도된 나노입자의 흡착으로 인해 마이크로캔틸레버의 공진주파수에 변화가 나타남을 볼 수 있다.

관찰된 공진주파수의 감소는 입자의 흡착에 의한 유효질량의 증가에 기인한 것으로 이해될 수 있다. 캔틸레버와 같은 역학구조에 적용가능한 단순조화진동자 모델을 고려할 경우 유효질량 변화 Δm_{eff} 에 의해 나타나는 주파수 변화는 $\Delta f/f = -\Delta m_{eff}/2m_{eff}$ 이며 여기서 밀도 ρ 를 가진 크기 $l \times w \times t$ 의 캔틸레버 구조의 경우 유효질량은 $m_{eff} = 0.24\rho lwt$ 로 결정되어진다[14]. 이를 통해 Fig. 3에 나타난 공진주파수 변화는 약 1.2 ng의 유효질량 증가에 상응하며 이는 보고되어 있는 Fe_3O_4 의 밀도 $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.18 \text{ g/cm}^3$ [15]와 XRD 측정을 통해 결정된 크기를 고려해 볼 때 대략 6×10^8 개의 나노입자가 표면에 흡착된 것으로 판단되어진다.

보다 다양한 조건 하에서 자성나노입자의 흡착에 따른 마이크로캔틸레버의 주파수 변화를 살펴보고자 분산된 나노입자의 농도를 바꾸어 가며 실험을 진행하고 관찰된 공진주파

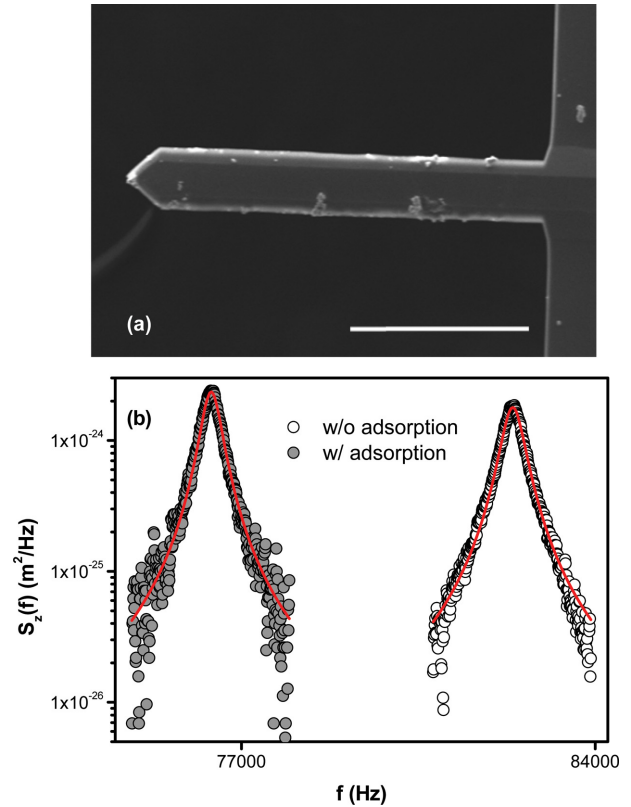


Fig. 3. (Color online) (a) Scanning electron micrograph of the microcantilever ($l \times w \times t = 222 \mu\text{m} \times 29 \mu\text{m} \times 3.3 \mu\text{m}$) with Fe_3O_4 nanoparticles adsorbed on the surface (seen as bright regions). The scale bar is $100 \mu\text{m}$. (b) Thermomechanical displacement noise spectra of the microcantilever without and with nanoparticles adsorbed on the surface. The solid lines are fits to the Lorentzian lineshape.

수의 감소를 바탕으로 표면 흡착된 Fe_3O_4 나노입자의 개수를 추정하였다(Fig. 4). 물 안의 자성나노입자의 농도가 높아짐에 따라 표면에 흡착된 입자의 개수도 함께 증가하는 것을 볼 수 있으며 입자의 흡착확률은 입자의 농도에 비례할 것으로 짐작되어지므로 최소자승법을 통해 선형함수에 비교하여 그 기울기로부터 본 연구에서 살펴본 캔틸레버 구조의 경우 1 g/ml의 입자 농도 당 약 1.1×10^{13} 개의 나노입자의 표면 흡착을 기대할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 보인 공진주파수 측정을 통해 계산된 농도에 따른 흡착된 입자의 개수는 다소 넓은 범위의 분포를 보이고 있는데 이는 Fig. 4에 제시된 주사전자현미경 사진을 통해 짐작할 수 있는 입자의 불균일한 표면 흡착에 기인한 것으로 판단되어진다. 표면에 흡착된 입자 개수의 추정을 위해 이용한 유효질량 공식은 균일한 질량분포를 가진 캔틸레버 구조에 유효한 모델이나 실제 표면에 흡착된 입자들의 모습은 임의의 위치에 무작위로 흡착된 모습을 취하고 있으며 특히 물 안에서 고르게 분산되지 못한 입자들이 형성하게 된 입자당

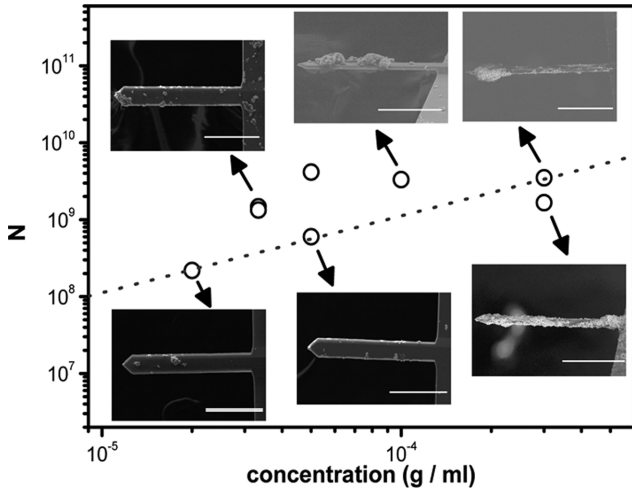


Fig. 4. Estimated number, N of Fe_3O_4 nanoparticles adsorbed on the surface as a function of nanoparticle concentration in water. The dotted line is a fit to a linear function with a slope of 1.1×10^{13} g/ml. The scanning electron micrographs of several microcantilevers with nanoparticles adsorbed on the surface are also shown for comparison (scale bar = 100 μm).

어리가 국부적으로 붙어 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 캔틸레버 표면을 따라 매우 비균일한 질량분포를 유도하게 되어 실험적으로 추정된 입자의 개수는 동일 농도의 경우에도 다소 큰 차이를 보이는 것으로 이해되어진다.

IV. 결 론

본 논문에서는 수십 나노미터 크기의 Fe_3O_4 자성나노입자를 마이크로캔틸레버 표면에 물리적으로 흡착시키고 입자가 표면 흡착된 마이크로캔틸레버의 열 노이즈 스펙트럼을 측정하였다. 실험을 통해 관찰된 흡착에 따른 캔틸레버의 공진주파수 변화는 유효 질량의 증가에 기인한 것으로 이를 바탕으로 마이크로캔틸레버 표면에 흡착된 나노입자의 개수를 추정할 수 있었다. 농도에 따른 자성나노입자의 개수는 비슷한 흡착 정도에도 다소 넓은 분포를 보이고 있으며 이는 나노입자의 무작위적 흡착에 의한 비균일한 질량분포에 그 원인이 있다고 사료된다. 이러한 점들은 추후 소형 역학공진기 소자의 센싱 요소로서의 응용을 고려해 볼 때 앞으로 좀 더 세세한 연구와 관찰이 요구되어진다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(과제번호: NRF-2015R1D1A1A01058805).

References

- [1] K. L. Ekinci, X. M. H. Huang, and M. L. Roukes, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4469 (2004).
- [2] T. Kouh, O. Basarir, and K. L. Ekinci, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 113112 (2005).
- [3] B. Ilic, Y. Yang, and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2604 (2004).
- [4] D. Karabacak, V. Yakhot, and K. L. Ekinci, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 254505 (2007).
- [5] D. H. Kim, E. J. Lee, M. R. Cho, C. S. Kim, Y. D. Park, and T. Kouh, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 203502 (2013).
- [6] G. Longo, L. Alonso-Sarduy, L. Marques Rio, A. Bizzini, A. Trampuz, J. Notz, G. Dietler, and S. Kasas, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 522 (2013).
- [7] S. Kim, D. Lee, and T. Thundat, *EPJ Tech. Instrum.* **1**, 7 (2014).
- [8] H. S. Wasisto, S. Merzsch, A. Waag, E. Uhde, T. Salthammer, and E. Peiner, *Sens. Actuators, B* **180**, 77 (2013).
- [9] J.-H. Lee, Y.-M. Huh, Y.-W. Jun, J.-W. Seo, J.-T. Jang, H.-T. Song, S. Kim, E.-J. Cho, H.-G. Yoon, J.-S. Suh, and J. Cheon, *Nat. Med.* **13**, 95 (2006).
- [10] T. J. Yoon, J. S. Kim, B. G. Kim, K. N. Yu, M.-H. Cho, and J.-K. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1068 (2005).
- [11] J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menager, J.-C. Bacri, and F. Gazeau, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2628 (2007).
- [12] H. Choi, S. J. Kim, E. H. Choi, and C. S. Kim, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 2003604 (2015).
- [13] T. Kouh, U. Kemiktarak, O. Basarir, C. Lissandrello, and K. L. Ekinci, *Am. J. Phys.* **82**, 778 (2014).
- [14] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 403 (1993).
- [15] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence, and uses*, VCH Weinheim, New York (1996).