

Magnetic Resistance Characteristics Depending on Magnetic Field of Magnetic Bead Solution in Deionized Distilled Water

Jong-Gu Choi, Byeong-Uk Kang, and Sang-Suk Lee*

Department of Oriental Biomedical Engineering, Sangji University, Wonju 26339, Korea

(Received 7 August 2019, Received in final form 22 August 2019, Accepted 22 August 2019)

Two-electrode resistance of magnetic bead solution in deionized distilled water(ddH₂O) depending on the magnetic field was analyzed. The average diameter of magnetic bead composed of Silanol(Si-OH) group is about 1 μm . The distribution of the magnetic beads in solution is drawn according to the magnitude of the external magnetic field between the two-terminal Cu electrodes. As the magnitude of the external magnetic field increases and decreases, magnetic beads are split on both sides and evenly mixed, respectively. The maximum magnetoresistance ratio from magnetoresistance curve sweeping at 0.7 mHz was about -40 % at around ± 10 Oe. Magnetoresistance ratios caused by hysteresis characteristics for the motion of magnetic beads were changed to -36 % and -21 % as increasing of the sweeping frequency 3.7 mHz and 10.7 mHz, respectively. These results show the possibility of using magnetic beads as the material of sensitive magnetoresistance sensor.

Keywords : 2-probe electrode, SiMAG-Silanol(Si-OH) group of magnetic bead, frequency, deionized distilled water(ddH₂O), magnetoresistance curve, magnetoresistance ratio

증류수 내 자성비드 용액의 자기장에 의존하는 자기저항 특성 연구

최종구 · 강병욱 · 이상석*

상지대학교 한방의료공학과, 강원 원주시 상지대길 84, 26339

(2019년 8월 7일 받음, 2019년 8월 22일 최종수정본 받음, 2019년 8월 22일 게재확정)

무이온 증류수(ddH₂O)에 자성비드를 담겨 놓은 용액으로 외부 자기장의 유무에 따라 일어나는 자성비드들의 이동과 2단자로 측정된 저항 변화의 의존성을 분석하였다. 약 1 μm 의 자성비드는 실라놀기(Si-OH)으로 구성되어 있다. 무이온 증류수에 골고루 섞인 자성비드 용액이 2단자로 연결한 Cu 전극 사이 외부 자기장 세기에 따라 균집을 이루어 이동하는 자성비드들이 분포되는 것을 도시하였다. 외부 자기장 세기가 클수록 자성비드들은 양쪽으로 균집을 이루어 이동하며 분리되었다. 반면에 외부 자기장 세기가 작을수록 자성비드들이 균일하게 분포하므로 자기저항은 큰 값에서 작은 값으로 나타내었다. 자성비드 용액 내 외부 자기장 범위를 ± 1200 Oe, 주파수를 0.7 mHz으로 설정하여 1 cycle의 측정 범위에서 얻은 자기저항 곡선으로부터 최대 자기저항비는 ± 10 Oe 영역에서 약 -40%이었다. 주파수가 3.7 mHz에서 10.7 mHz으로 증가함에 따라 자성비드들이 이동하며 히스테리시스 특성을 크게 나타내었다. 자기저항비는 약 -36%에서 -21%으로 감소하였다. 이러한 결과는 자성비드 용액을 민감한 자기저항 센서의 소재로 활용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

주제어 : 2단자 전극, 실라놀기(Si-OH) 자성비드, 주파수, 무이온 증류수(ddH₂O), 자기저항비

I. 서 론

자성비드(magnetic bead, MB)와 자성나노입자(magnetic nanoparticle, MNP)는 생물학적 인지시스템과 물리화학적 신호변환기(transducer)를 조합하여 선택적으로 반응하는 특이한

분자 종을 분석하는데 활용되고 있다[1-3]. 수백 nm의 자성 나노입자보다 약 1 μm 의 자성비드는 표적 위치에서 자기저항(Magnetoresistance) 센서로 미세한 자기장의 변화를 관찰할 수 있다. 이와 같이 자성비드 하나의 신호를 측정할 수 있을 정도로 민감도가 우수한 자기분리 특성을 갖는 고분해능 나노·바이오센서 개발로 전망된다[4-7]. 특히, 자기저항 센서를 사용하여 미약한 자성비드 신호를 측정할 때 자체 저항에 의한 오프셋 신호를 제거하는 기술이 보고된 바 있다[8].

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

*Corresponding author: Tel: +82-33-730-0415,

Fax: +82-33-738-7610, e-mail: sslee@sangji.ac.kr

의료제품으로 공급하고 있는 자성비드의 핵심부 코어에는 역스피넬(inverse spinel) 구조로 자철석(magnetite, Fe_3O_4)을 함유하여 자성 성분을 띠고 있다[9]. 이러한 자성비드는 DNA, RNA 그리고 단백질에 대한 결합성으로 미치는 영향을 받으며 다양한 표면 전하와 전하 분포를 제공하고 있다. 이것으로 정제, 생체 분자 흡착 그리고 염기성 단백질 분리 등 처리방법으로 적용이 가능하다[10]. 적혈구(red blood cell, RBC)는 철(Fe) 분자를 함유하고 있으며 $1\ \mu m$ 의 자성비드들과 자기쌍극자 모멘트의 배열에 의존하고 있는 것을 광학현미경으로 관찰하여 적혈구의 중앙과 가장자리에서 자성비드들이 등방적으로 응집되는 형태를 나타내었다[11,12]. 또한 고감도 자성센싱 거대자기저항-스핀밸브 구조를 갖는 박막을 제조하여 자성비드와 함께 Fe이 포함된 적혈구 내 헤모글로빈의 특성과 막 변형력을 분석하는 바이오 센서 기술로 바이오 헬스케어 및 의공학 분야에 응용될 수 있다[11-13].

본 연구에서는 상용화된 무이온 증류수(deionized distilled water, ddH₂O) 용액 내 자성비드들을 혼합하여 균일하게 분포된 상태에서 외부 자기장을 인가하며 자성비드들의 이동함에 따라 자기저항이 변화하는 의존성에 대해 조사하였다. 무이온 증류수 용액 내 자성비드들이 균일하게 분포된 상태에서 주파수별 외부 자기장 세기에 따라 민감하게 반응하는 저항값을 측정하여 얻은 자기저항 곡선으로부터 자기저항 특성을 조사하고 미세한 자성을 센싱하는 소재로 활용할 수 있는 가능성에 대해 살펴보았다.

II. 실험 방법

본 연구에서 사용한 자성비드들은 chemicell GmbH(Berlin, Germany)의 SiMAG-Silanol(Si-OH)으로 불리며 음(-) 전하된 실리카 표면을 갖고 있다. 자성비드의 평균 직경은 약 $1\ \mu m$ 이다. 자성비드는 Fe_3O_4 를 함유하고 있으며 2.5 ml의 증류수(ddH₂O) 내 고압 증기 멸균된 상태에서 50 mg/ml의 농도로 담겨져 있다[3,9]. 정량 3.0 cc의 실린더형 튜브 내 아래 중앙

의 위치에서 자성비드 용액과 전극용 직경 1 mm의 구리선이 연결되도록 설치하였다. 2단자로 연결한 Cu 전극 사이의 거리는 약 3 mm이다.

Fig. 1(a)와 같이 튜브 내 용액에서 자성비드들은 고체의 물질로 시간에 따라 하단으로 이동하는 상태를 보여주고 있다. 물 속에 있는 자성비드가 시간에 따라 중력의 영향으로 Fig. 1(a)와 같이 가라앉으며 균일하게 분산되지 않게 된다. 이러한 현상은 2단자로 연결하여 측정할 저항값이 다르게 나올 수 있으므로 시료 튜브를 충분히 흔들어서 자성비드들이 용액 속에 균일하게 분산되어 있는 상태를 확인한 후 셋팅을 하였다. 자성비드들이 균일하게 분산되어 있는 상태를 유지하며 시간 24분 이내 1 cycle 동안 주파수를 0.7 mHz로 설정하여 자기저항곡선을 측정하였다. Fig. 1(b)는 인위적으로 튜브를 상하로 반복하여 이동하며 균일하게 혼합시킨 후 자성비드들이 분포된 상태를 보여준 것이다. 한편, Fig. 1(c)에서 튜브 내 양쪽 가장자리마다 영구자석으로 외부 자기장을 만들어 주게 되면 자성비드들은 자기력에 의해 각각 영구자석과 가까운 위치로 좌우 대칭하며 끌려오게 되는 현상을 보였다. 이 경우, 튜브 내 용액에서의 자성비드들은 2단자로 연결한 Cu 전극 사이에 자성 성분을 띠는 전하 분포 영역으로 의존하며 자기장에 따른 저항값이 변화하게 된다.

자성비드들의 이동함에 따라 변화하는 저항값으로 얻은 자기저항비는 Fig. 2와 같이 자체 제작한 자기저항 측정장비를 사용하였다. Fig. 2에서의 우측 부분은 2단자로 Cu 전극 봉에 연결하여 저항값을 측정하는 디지털 멀티미터(DMM)를 배치한 것이다. 튜브를 상하로 이동하며 혼합시킨 후 자성비드들이 분포된 상태를 보여주고 있는 Fig. 1(b)와 같이 자성비드 용액이 담겨 있는 튜브에 삽입한 2단자로 연결한 Cu 전극을 통과하여 외부 자기장 영역 내 미치는 저항값의 변화를 관찰하기 위해 2단자 자기저항 측정장비 시스템을 최대 $\pm 1200\ Oe$ 범위에서 사용하였다. 이 장비는 2단자와 4단자로 연결하여 저항을 동시에 측정할 수 있는 Keithley 197 Autoranging Microvolt DMM이다. 자기장 측정 범의는 Ryowa Electronics

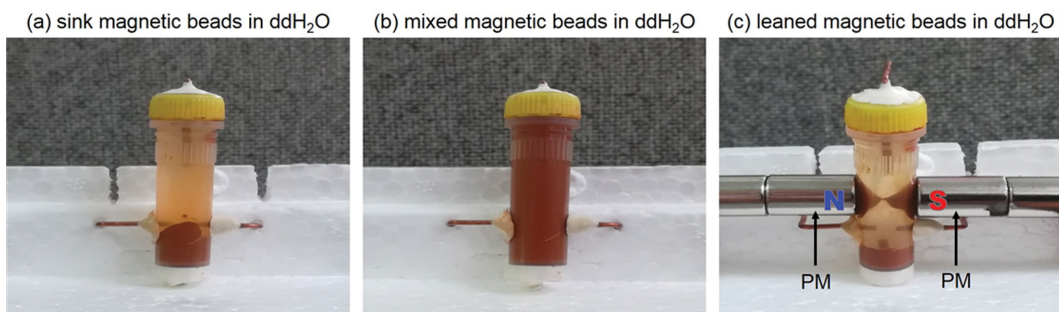


Fig. 1. (Color online) Photographs for three different status of magnetic beads in ddH₂O: (a) sink beads to the bottom of tube, (b) mixed beads evenly in all volume of tube, and (c) leaned beads near to permanent magnet.

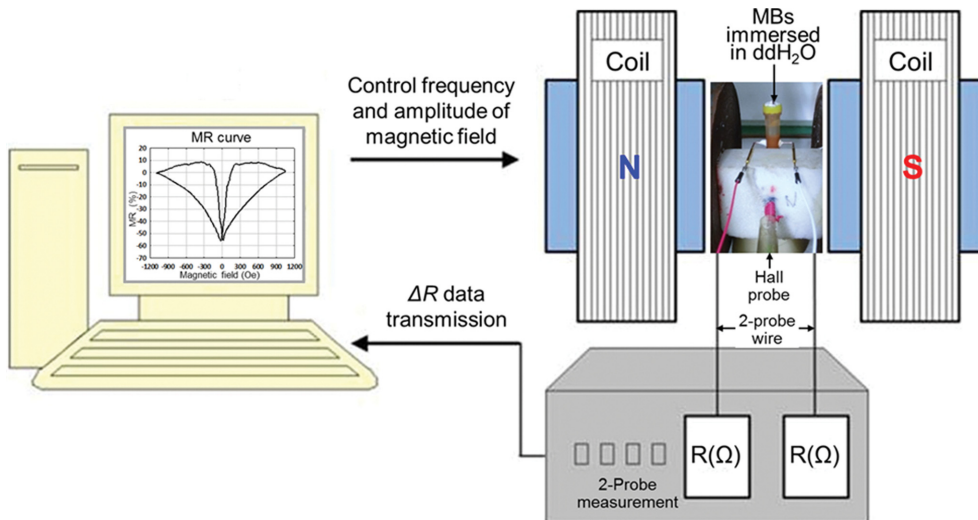


Fig. 2. (Color online) Schematic of 2-probe MR measurement system with a control frequency and amplitude of magnetic field for magnetic beads immersed in ddH₂O.

Co., Ltd.의 Model-9705 DC Power Supply으로 전자석에 DC와 AC의 전류를 공급할 수 있도록 하였다. 측정방법은 자성비드 용액을 실린더형 튜브에 삽입한 2단자로 연결한 전극으로 직경 1 mm의 구리선을 사용하였다. 자성비드들의 이동함에 따라 변화하는 저항값으로 자기저항 곡선을 얻기 위해 Fig. 2에서의 우측 상단과 같이 균일하게 외부 자기장이 인가되도록 직경 150 mm의 전자석 코일을 배치하였다. 전극의 양쪽 끝에는 일정한 전류를 흐르게 하고 안쪽 2단자로 연결한 전극에서부터 출력된 전압으로 일정한 주파수 신호를 받으며 변화하는 저항값을 관찰하였다. 인가되는 외부 자기장은 자성비드 용액이 담겨 있는 튜브를 수직으로 고정되며 측정 범위는 major loop으로 ±1200 Oe이다. 주파수를 0.7 mHz부터 단계적으로 1.0 mHz씩 올리며 10.7 mHz까지 측정하여 자기저항 곡선(magnetoresistance curve)으로부터 얻은 보자력(coercivity, H_c)과 자기저항비(magnetoresistance ratio, MR(%))를 조사하였다[14]. 주로 선택된 0.7 mHz는 sweeping 속도로 ±1200 Oe의 외부 자기장 범위 내 1 Oe 간격에 0.3 s 동안 저항값을 측정하기 때문에 충분한 데이터를 확보할 수 있었다.

III. 실험결과 및 토의

1 μm의 자성비드는 초자성체로써 외부 자기장에 매우 민감하다. 실린더형 튜브 내 자성비드 용액을 3가지 유형의 외부 자기장(B_{ext}) 세기에 따라 각각 다르게 반응하는 모식도를 Fig. 3와 같이 나타내었다. Fig. 3(a)는 튜브 내 자성비드 용액에 외부 자기장을 가하지 않고 있을 때 자성비드들이 균일하게 분포되어 있는 상태를 나타낸 것이다. 외부 자기장을

가하고 있을 때 외부 자기장 세기는 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)으로 다르게 나타내었다. 외부 자기장 세기에 따라 자성비드들이 양쪽으로 균집을 이루어 이동하며 분리되는 것을 다르게 나타내었다. 즉, Fig. 3(c)와 같이 외부 자기장 세기가 클수록 자성비드들이 양쪽으로 이동하며 Fig. 3(b)보다 강하게 분리되어 균집을 이루고 있는 자성비드들의 간격이 크게 좁아졌다. 2단자로 연결한 Cu 전극 사이에서 자성비드들이 양쪽으로 이동하며 분리됨으로써 ddH₂O가 차지하는 공간의 넓이가 차이를 두며 이에 따라 저항값이 변화되는 것을 예상하였다.

Fig. 4에서의 자기저항 곡선들은 ±1200 Oe의 외부 자기장 범위에서 2단자로 연결한 Cu 전극으로 주기와 주파수를 다르게 설정하여 측정된 저항값으로 자기저항의 변화를 나타낸 것이다. ±1200 Oe의 외부 자기장 범위에서 주파수별로 다르게 측정된 자기저항비는 음(-)으로 차이를 두었다. 먼저 자기저항 곡선으로부터 자기저항비를 산출하기 위해 주파수는 0.7 mHz으로 주기 1428 s 동안 +1200 Oe에서 시작하여 0 Oe을 넘어가며 -1200 Oe까지, 그리고 다시 -1200 Oe에서 0 Oe을 넘어가며 +1200 Oe에 도달하였다. 외부 자기장이 인가되는 동안 측정하여 얻은 자기저항비에 따라 의존하며 변화된 결과는 Fig. 4(a)와 같이 나타내었다. 자기저항 곡선에서 살펴본 비와 같이 중앙에서 대칭하며 보자력(H_c)은 약 10 Oe으로 자기저항비는 -39.64 %이다. 이렇게 큰 자기저항비를 보이는 것은 2단자로 연결한 Cu 전극 사이에서 자성비드들을 균일하게 분포되도록 고정하여 주파수를 0.7 mHz으로 천천히 인가되는 외부 자기장 세기에 따라 자성비드들이 충분한 시간과 경로를 갖고 이동하며 변화된 것으로 사료된다.

자성비드 용액에 두 전극을 넣을 때 전극 사이에 전도가

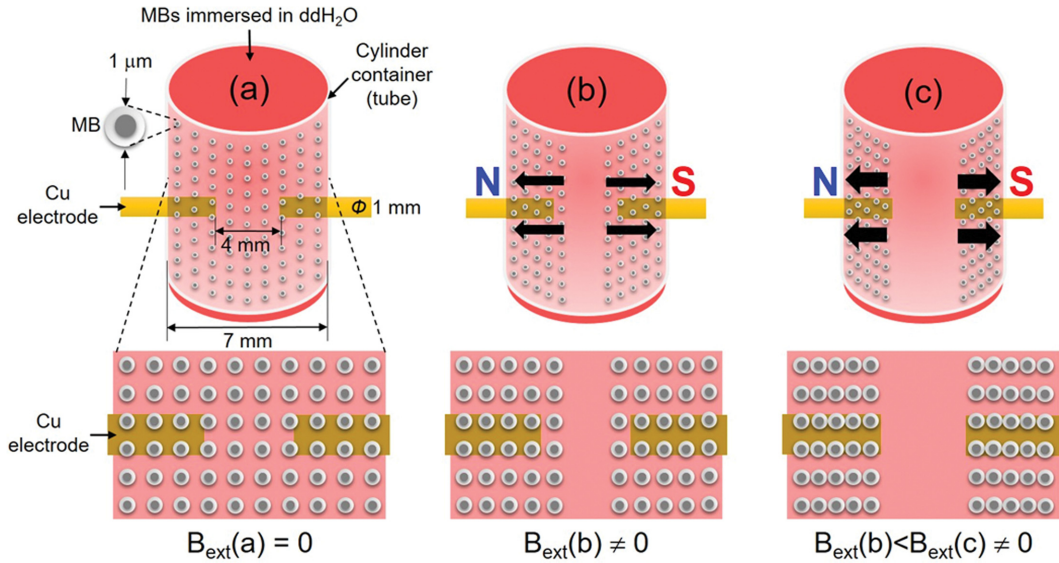


Fig. 3. (Color online) The distributed status of three different external magnetic fields for the magnetic beads immersed in ddH₂O in cylinder container (tube) with two Cu electrodes: (a) $B_{ext} = 0$, (b) $B_{ext} \neq 0$, and $B_{ext}(b) < B_{ext}(c) \neq 0$ applied by the electromagnet.

일어나는 메커니즘(mechanism)은 무이온 중류수 속에 존재하는 매우 적은 양의 이온들이 캐리어로 전류를 형성하여 작용된 것으로 보인다. 자성비드 용액 내 소수의 이온들은 극성에 따라 +와 - 단자로 전달된다. 두 전극 사이에서의 간격에 존재하는 이온 수보다는 자성비드들의 분포가 영향을 주어 전기저항이 변화되기 때문이다. 즉, 균일하게 분포되어 있는 자성비드들보다는 외부 자기장 세기가 증가하여 두 전극 사이 양쪽으로 기울이게 되면서 용액 내 이온들의 공간이 커짐으로 전기저항이 크게 된다.

Fig. 4(b)에서의 자기저항 곡선은 Fig. 4(a)와 비교하여 자기저항비는 다소 약 3% 감소하였으나 보자력이 크게 차이를 보였다. 여기서 보자력은 약 125 Oe으로 히스테리시스 특성을 갖는 자기이력 곡선과 대응되며 자기저항비는 -36.41%이다. Fig. 3(c)는 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)으로 크게 거리를 두어 10.7 mHz의 주파수에서 측정된 자기저항 곡선이다. 여기서는

중양에서 대칭하며 4(a)와 Fig. 4(b)에 비해 크게 완만한 곡선을 보였다. 보자력은 약 263 Oe이며 자기저항비는 -21.36%으로 크게 차이를 보였다. 자기장 인가 주파수를 0.7 mHz, 3.7 mHz 그리고 10.7 mHz으로 측정된 자기저항 곡선들은 각각 차이를 보이며 자기저항비가 서로 다르게 나타났다. 자기장 인가 주파수가 높을수록 자기저항비가 감소하는 것은 자성비드들이 균일하게 분포되며 이동하는데 히스테리시스가 발생하기 때문이다. 자기장 인가 주파수가 커지면 히스테리시스가 크게 나타나는 것은 주파수가 높아지면서 자성비드들의 분포됨에 따라 변화되는 자기장으로 그 변형에 수반되는 분자 배치의 변화에 시간 지연이 있기 때문에 생긴 완화 현상(relaxation phenomenon)으로 보인다.

Fig. 4(b)에서 보여준 자기저항 곡선에 대하여 1 cycle 동안 단계적으로 대응되는 2단자로 연결한 Cu 전극 사이 튜브 내 용액에서 자성비드들이 이동하고 있는 현상을 Fig. 5와 같

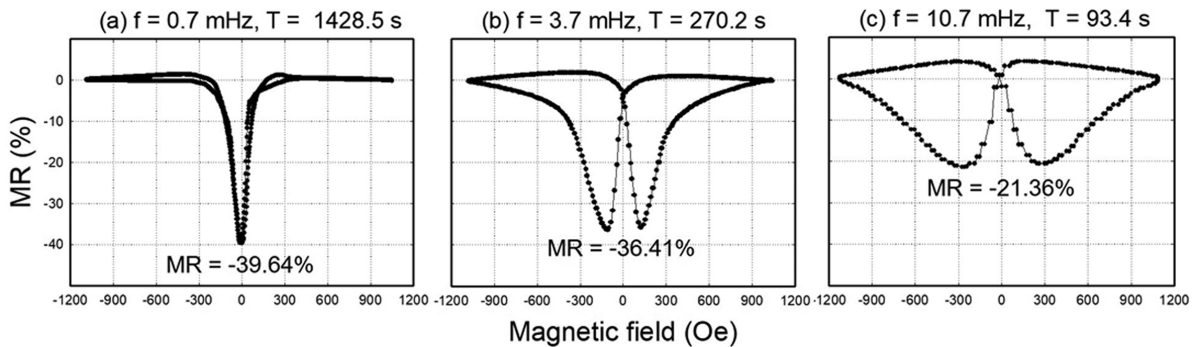


Fig. 4. MR curves according to three different measuring frequencies for the magnetic beads immersed in ddH₂O: (a) $f = 0.7$ mHz, (b) $f = 3.7$ mHz, and (c) $f = 10.7$ mHz.

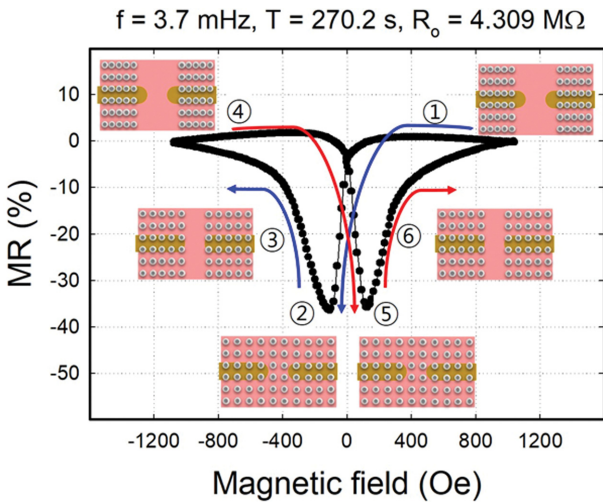


Fig. 5. (Color online) MR curve according to different distributed status of the magnetic beads immersed in ddH₂O with a sweeping step order of ① → ② → ③ → ④ → ⑤ → ⑥ corresponding to +1200 Oe → -100 Oe → -400 Oe → -1200 Oe → +100 Oe → +400 Oe → +1200 Oe.

이 나타낸 것이다. 첫 번째 단계로 +1200 Oe의 외부 자기장 영역에서 자성비드들은 2단자로 연결한 Cu 전극 사이에서 균집을 이루며 양쪽으로 강하게 분리되었다. 이때 저항값은 4.309 MΩ이었다. 다음으로 외부 자기장 세기가 0 Oe 영역을 넘어 -111 Oe 영역으로 저항값은 서서히 감소하였다. 두 번째 단계에서는 2단자로 연결한 Cu 전극 사이의 자성비드들이 균일하게 분포되며 이동함에 따라 저항값은 2.740 MΩ으로 최소값을 보였다. 이때 자기저항비는 -36.4%이다. 이는 외부 자기장의 sweeping 속도로 주파수가 3.7 mHz 일 때 측정된 것으로 주파수가 0.7 mHz 일 때보다 큰 히스테리시스 특성에 의한 것으로 보인다. 이어 외부 자기장 세기가 -400 Oe 영역을 넘으며 세 번째 단계에서 다시 2단자로 연결한 Cu 전극 사이의 자성비드들이 양쪽으로 강하게 분리되며 이동하였다.

-1200 Oe의 외부 자기장이 영역으로 네 번째 단계에서는 첫 번째 단계와 마찬가지로 다시 2단자로 연결한 Cu 전극 사이의 자성비드들이 없는 공간이 존재하게 된다. 이때 저항값은 4.309 MΩ으로 최대값을 보였다. 다시 반대로 외부 자기장 세기가 약해지며 0 Oe 영역을 넘어 +111 Oe 영역에서의 다섯 번째 단계로 저항값은 2.740 MΩ으로 최소값을 보였다. 이때 자기저항비는 -36.4%이다. 다시 외부 자기장 세기가 커지면서 여섯 번째 단계에서는 첫 번째 단계의 자기저항 측정을 시작하는 시점으로 돌아와 2단자로 연결한 Cu 전극 사이에서 균집을 이루고 있는 자성비드들이 양쪽으로 강하게 분리되며 이동하였다. 이때 저항값은 4.309 MΩ으로 첫 번째 단계에서의 저항값과 동일하였다.

이러한 현상은 거대자기저항-스핀밸브를 갖는 자기저항 곡선으로 다층구조에서의 자화 스핀배열로 해당되는 단계를 보여주고 있는 것과 유사하다[14]. 다층구조 내 고정층과 자유층인 강자성체의 자화 스핀배열이 평행 상태와 반평행 상태 일 때, 스핀의존산란 효과에 의한 저항값이 각각 최소값과 최대값을 보인다. 이로 하여금 튜브 내 용액에서의 자성비드들이 이동함에 따라 자기저항 특성들은 주파수별로 측정된 결과에 따라 자성비드들이 이동하는 분포 비율에 의존하는 자기저항 특성을 활용할 수 있는 고감도 자성 소재 개발에 대한 가능성을 보여주었다.

VI. 결 론

본 연구에서 사용한 자성비드는 Fe₃O₄에 실리놀기(Si-OH)로 불리는 실리카 표면을 갖고 있으며 평균 직경은 약 1 μm 이었다. 무이온 증류수에 자성비드들을 혼합한 용액이 담겨 있는 실린더형 튜브 내 외부 자기장을 가하지 않고 있을 때와 외부 자기장을 가하고 있을 때를 구별하여 비교하였다. 2 단자로 연결한 Cu 전극 사이 이동하는 자성비드들이 분포되는 것을 도시하여 설명하였다. 주파수별 외부 자기장 세기를 비교하여 2단자로 연결된 전극 사이 자성비드들이 이동하며 분포되는 간격에 따라 저항값이 크게 변화하는 의존성에 대해 조사하였다. 자성비드 용액 내 외부 자기장 범위를 ±1200 Oe, 주파수를 0.7 mHz으로 설정하여 1 cycle의 측정 범위에서 얻은 자기저항 곡선으로부터 최대 자기저항비는 ±10 Oe 영역에서 약 -40%를 나타내었다. 반면에 단계별로 주파수를 올려주었을 때 3.7 mHz에서 10.7 mHz으로 증가함에 따라 자성비드들이 이동하며 히스테리시스 특성을 유발하였다. 이때 자기저항비는 약 -36%에서 -21%으로 감소하였다. 이러한 자성비드 용액 내 미세한 자기장 변화에 따라 영향을 미치며 이동하는 자성비드들이 분포되는 결과는 민감한 자기저항 센서의 소재로 활용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 교육부의 재원으로 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구(No. NRF-2016R1D1A1B03936289)의 결과입니다.

References

- [1] D. R. Baselt, G. U. Lee, M. Mohan, S. W. Metzger, P. E. Sheehan, and R. J. Colton, *Biosens. Bioelectron* **13**, 731 (1998).
- [2] P. L. Johansen, F. Fenaroli, L. Evensen, G. Griffiths, and G. Koster, *Nature Commun.* **7**, 10974 (2016).

- [3] D. Silvio, M. E. Hayden, A. Schaap, B. Stoeber, and U. O. Häfeli, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3791 (2012).
- [4] S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S. H. Yang, *Nature Mat.* **3**, 862 (2004).
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, and F. Petroll, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [6] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Mat.* **3**, 868 (2004).
- [7] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 2489 (1989).
- [8] D. Y. Kim, S. S. Yoon, J. H. Lee, and C. G. Kim, *J. Korean Magn. Soc.* **28**, 236 (2018).
- [9] <http://www.chemicell.com/products/microparticles/simag-basic/index.html>.
- [10] J. Neumann and R. Brinkmann, *J. Biomed. Optics* **10**, 024001 (2005).
- [11] J. G. Choi, S. H. Kim, and S. S. Lee, *Adv. Exp. Med. Bio.* **1072**, 345 (2018).
- [12] J. G. Choi, J. R. Rhee, and S. S. Lee, *J. Elec. Mater.* **48**, 1467 (2019).
- [13] D. Bento, R. O. Rodrigues, V. Faustino, D. Pinho, C. S. Fernandes, A. I. Pereira, V. Garcia, J. M. Miranda, and R. Lima, *Micromachines* **9**, 151 (2018).
- [14] J. G. Choi, S. H. Kim, S. H. Choi, and S. S. Lee, *J. Korean Magn. Soc.* **27**, 115 (2017).