

# Определение массы полимерных пленок с помощью АСМ кантилевера

А. С. Ерофеев<sup>1,а</sup>, И. В. Яминский<sup>1</sup>

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,  
кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.  
E-mail: <sup>а</sup>erofeev@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 27.12.2010, подписана в печать 03.2011

В настоящее время практически не существует устоявшихся методов с чувствительностью определения массы адсорбированных полимерных пленок не хуже 1 нг, не требующих дополнительной градуировки и использования эталонных мер. В настоящей работе предложен высокочувствительный метод для измерения адсорбированной массы полимера. По изменению резонансной частоты кантилевера, используемого в атомно-силовой микроскопии (АСМ) в качестве зонда, определяется присоединенная масса. Предложена модификация поверхности кантилевера, позволяющая избежать влияния адсорбированного полимера на коэффициент жесткости кантилевера. При помощи АСМ кантилевера определена масса полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА), адсорбированного на поверхности кантилевера с чувствительностью 0.01 нг.

*Ключевые слова:* АСМ кантилевер, ПДДА.

УДК: 53.084.2. PACS: 82.35.Gh.

## Введение

Масса — это важнейшая характеристика при изучении кинетики сорбции полимеров, для исследования технологии послойного нанесения полимера, которые применяются для создания биосенсоров, микрокапсул для адресной доставки лекарств, перспективных новых материалов [1–2]. На данный момент к устоявшимся методам, не требующим дополнительной градуировки, с чувствительностью определения массы адсорбированных полимерных пленок не хуже 1 нг, можно отнести только кварцевое микровзвешивание, которое использовалось, например, для изучения роста полимерных пленок [3]. Но этот метод имеет ряд недостатков. Согласно данным одного из ведущих производителей кварцевых микровесов, их чувствительность определения массы не превышает 0.1 нг [4]. Из уравнения Сойербрея следует, что присоединенная масса прямо пропорциональна изменению резонансной частоты, а коэффициент пропорциональности зависит от модуля упругости кварцевой пластины [5]. При измерениях не учитывается влияние адсорбированного полимерного слоя на эффективный модуль упругости, которое вносит побочный вклад в изменения резонансной частоты кварцевой пластины. В качестве альтернативного микрорезонатора может быть использован АСМ кантилевер. Он представляет собой кремниевую микроконсоль, закрепленную с одного конца, типичная длина которой 400 мкм, ширина 40 мкм, а толщина — около 5 мкм, что составляет 1/10 толщины человеческого волоса. Благодаря своим малым размерам кантилевер имеет хорошие резонансные свойства [6]. Ранее было показано, что при использовании кантилевера нанометрового размера по изменению его резонансной частоты можно фиксировать присоединенную массу с чувствительностью до одного аттограмма ( $10^{-18}$  г) [7], что делает кантилеверные системы непревзойденными рекордсменами в этой области. Ранее при помощи АСМ кантилевера были определены массы одной раковой клетки *HeLa* и бактериальной клетки *E. coli* [8–9]. Авторами

статьи [10] на основе изменения резонансной частоты кантилевера был предложен сенсор на ДНК и антитела кролика. С помощью кантилеверного сенсора массы были взвешены DynabeadsR, суперпарамагнитные наноразмерные композитные частицы [11]. Наша работа посвящена определению массы полимерных пленок полидиаллилдиметиламмоний хлорида с помощью АСМ кантилевера. В ней показана методика модификации кантилеверов поликаатионом, которая позволяет избежать влияния адсорбированного полимерного слоя на поверхности кантилевера на его механические свойства, т.е. избежать изменений коэффициента жесткости кантилевера, от которого зависит его резонансная частота.

## 1. Эксперимент

Для описания колебаний АСМ кантилевера можно применять модель физического маятника и определять присоединенную массу по следующей формуле:

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2 n} \left( \frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_1^2} \right),$$

где  $\Delta m$  — присоединенная масса на кантилевере;  $k$  — коэффициент жесткости кантилевера;  $v_1$  — резонансная частота кантилевера без присоединенной массы;  $v_2$  — резонансная частота кантилевера с присоединенной массой;  $n$  — геометрический параметр, для прямоугольного кантилевера он равен 0.24 [12]. Для измерений использовался коммерческий резонансный кремниевый двухсторонний кантилевер NSG11, покрытый золотом. Его характеристики, предоставляемые производителем, приведены в табл. 1. С помощью АСМ ФемтоСкан (Центр перспективных технологий, Россия) получали АЧХ кантилеверов, по которым определялись резонансные частоты. По изменению резонансной частоты фиксировалась присоединенная масса. В качестве адсорбированного полимера использовался полидиаллилдиметиламмоний хлорид

Таблица 1

Параметры кантилевера NSG11, предоставляемые производителем

Модель кантилевера	Сторона, мкм	Длина, мкм	Ширина, мкм	Толщина, мкм			Резонансная частота, кГц			Коэффициент жесткости, Н/м		
				мин.	тип.	макс.	мин.	тип.	макс.	мин.	тип.	макс.
NSG11	A	100	35	1.7	2.0	2.3	190	255	325	5.5	11.5	22.5
	B	130	35	1.7	2.0	2.3	115	150	190	2.5	5.5	10

( $M_w = 400\,000 - 500\,000$  г/моль) (Aldrich). При сорбции полимера на поверхности кантилевера может изменяться эффективный коэффициент жесткости. Из вышеуказанной формулы видно, что увеличение коэффициента жесткости может компенсировать вклад в резонансную частоту, вызванный изменением присоединенной массы. Резонансная частота кантилевера может не только не изменяться, но даже и увеличиваться. На рис. 1 показано изображение первой моды колебаний кантилевера, именно на этой резонансной частоте проводились эксперименты. Изображение было получено с помощью компьютерного моделирования в приложении SolidWorks. Более подробное описание этой задачи можно найти в учебнике [13]. На рис. 1 видно, что во время колебаний кантилевер изгибается только на одном участке около основания. Таким образом, адсорбция полимера на изогнутый участок кантилевера может приводить к изменению эффективного коэффициента жесткости, а модификация области вблизи свободного конца не должна давать побочных вкладов в изменение резонансной частоты.

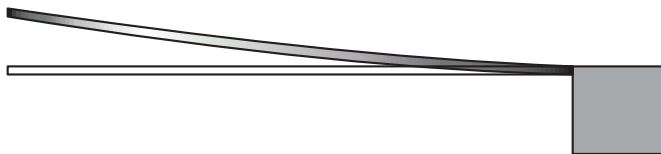


Рис. 1. Изображение первой моды колебаний кантилевера, полученное с помощью компьютерного моделирования в приложении SolidWorks

**1.1. Определение коэффициента жесткости кантилевера**

Производители кантилеверов предоставляют достаточно широкий диапазон значений коэффициента жесткости (табл. 1). Это объясняется малой толщиной кантилевера. Небольшой разброс кантилеверов по толщине приводит к значительному разбросу коэффициента жесткости. Поэтому необходимо определять его экспериментально. Для определения коэффициента жесткости использовался метод Сайдера [14]:  $k = 0.1906\rho b^2 L Q v^2 \Gamma(v)$ , где  $\rho$  — плотность среды,  $b$  — ширина кантилевера,  $L$  — длина кантилевера,  $Q$  — добротность,  $v$  — резонансная частота кантилевера,  $\Gamma(v)$  — гидродинамическая функция [15]. Величины  $\rho$ ,  $b$ ,  $L$  известны, а добротность может быть рассчитана по формуле  $Q = \frac{v}{\Delta v}$ , где  $\Delta v$  — ширина резонансной кривой на уровне  $1/\sqrt{2}$  от всей высоты. Резонансная частота и  $\Delta v$  определяются с помощью АЧХ кантилевера АСМ.

**1.2. Чувствительность определения массы**

Пусть  $v$  — резонансная частота кантилевера, если на кантилевер адсорбируется масса  $\Delta m$ , то его резонансная частота изменится на  $\Delta v$ . Таким образом, присоединенную массу можно определить по следующей формуле:

$$\Delta m = \frac{k}{4\pi^2 n} \left( \frac{1}{(v - \Delta v)^2} - \frac{1}{v^2} \right) \approx \frac{k}{2\pi^2 n} \left( \frac{\Delta v}{v^3} \right),$$

так как  $\Delta v \ll v$ . Таким образом, предельная чувствительность кантилевера определяется его резонансными характеристиками, а также точностью определения  $\Delta v$ . Изменение резонансной частоты детектируется с помощью атомно-силового микроскопа. Точность ее определения ограничивается разрешимостью пика АЧХ кантилевера. Для нашей системы (АСМ ФемтоСкан, кантилевер NSG11) точность определения резонансной частоты по пику АЧХ составляет 0.01 кГц. С учетом резонансных характеристик используемой модели кантилевера предельная чувствительность определения массы составляет 0.01 нг.

**1.3. Модификация кантилеверов**

Сорбция поликатиона (ПДДА) осуществлялась на поверхности кантилевера, покрытого отрицательно заряженными коллоидными частицами оксида марганца  $MnO_2$ . Такое покрытие является стандартным для изучения сорбции полимеров с помощью планарных электродов, в этом случае  $MnO_2$  выступает в роли медиатора [16, 17]. Модификация кантилевера осуществлялась в три этапа (рис. 2). Первоначально поверхность кантилевера очищалась путем выдерживания кантилевера в смеси концентрированной серной кислоты и 30% пероксида водорода в соотношении 3:1 соответственно с последующей промывкой кантилевера в дистиллированной воде. На первом этапе формируется положительный заряд на поверхности кантилевера за счет аминогрупп 3-(1-аминопропил)-силатрана (APS), который химически пришивается к кремниевой стороне кантилевера. APS менее реакционноспособный, чрезвычайно устойчивый к гидролизу и полимеризации при нейтральном pH по сравнению, например, с аминопилтриэтоксисиланом [18]. После чего поверхность кантилевера промывается и высушивается. На втором этапе кантилевер модифицируется раствором коллоидных частиц оксида марганца, путем высыхания кантилевера в капле раствора. После чего его поверхность промывается в дистиллированной воде и высушивается. Оксид марганца не смывается с поверхности кантилевера за счет электростатического взаимодействия с модифицированной 3-(1-аминопропил)-силатраном

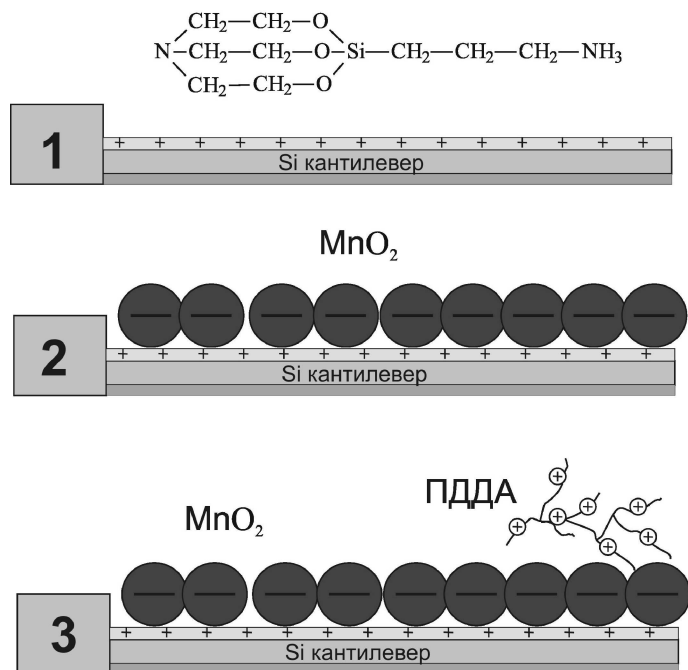


Рис. 2. Схема модификации кантилеров

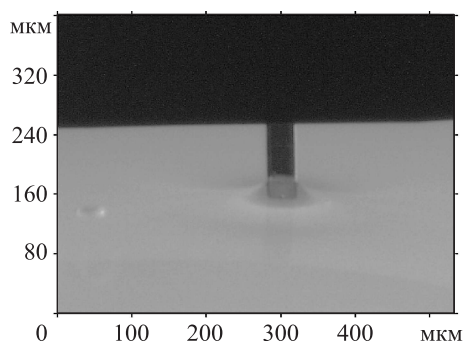


Рис. 3. Цифровая фотография процесса модификации кантилера в растворе ПДДА

кремниевой стороной. Адсорбцию коллоидных частиц фиксировали по уменьшению резонансной частоты кантилера. На третьей стадии происходила сорбция ПДДА на поверхности кантилера, покрытой оксидом марганца. Для того чтобы избежать изменения эффективного коэффициента жесткости, производилась модификация поликатионом только области вблизи свободного конца кантилера. Конец кантилера погружался в раствор полимера с концентрацией 5 мг/мл с помощью микроподвижки с шагом 10 мкм. Процесс модификации контролировался с помощью цифрового микроскопа Webbers G50s с изменяемым фокусом (увеличение 400–600×). Кантилер погружался в раствор

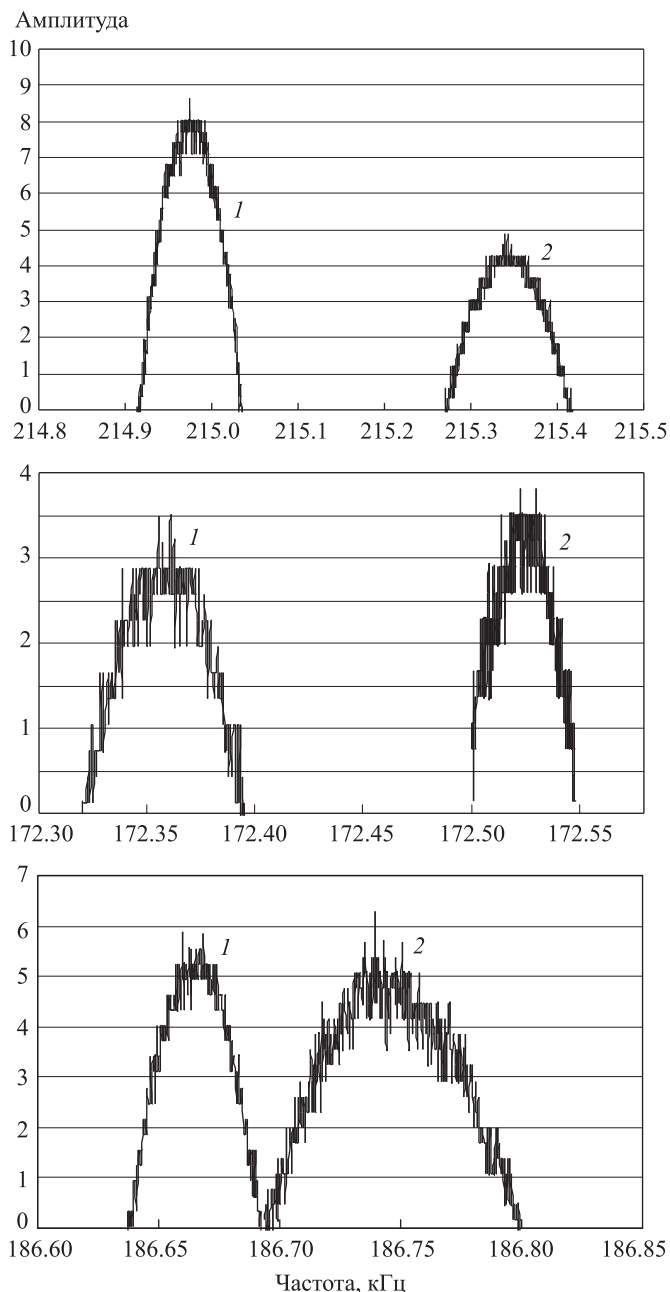


Рис. 4. Графики пиков АЧХ кантилеров до (2) и после (1) адсорбции ПДДА

с полимером на 30 мкм (рис. 3). Время сорбции полимера 10 мин. После чего модифицированная поверхность кантилера промывалась в дистиллированной воде и высушивалась.

Таблица 2

## Данные полученные из АЧХ кантилеров

Кантилеры	$\nu_1$ , кГц	$\nu_2$ , кГц	$K_1$ , Н/м	$K_2$ , Н/м	$\Delta m$ , нг	$\rho_{\text{PDDA}}$ , нг/мкм <sup>2</sup>
1	215.34	214.98	9	9	0.43	$4.1 \cdot 10^{-4}$
2	172.53	172.35	9	9	0.42	$4.0 \cdot 10^{-4}$
3	186.74	186.66	10	10	0.16	$1.5 \cdot 10^{-4}$

## 2. Результаты

В ходе эксперимента были получены АЧХ кантилеверов до и после модификации полимером. Во всех случаях произошло уменьшение резонансной частоты кантилевера, что говорит об увеличении присоединенной массы. Графики смещения резонансных пиков представлены на рис. 4. С помощью метода Сайдера были определены коэффициенты жесткости кантилеверов (табл. 2). После адсорбции ПДДА они не изменились, это означает, что предложенная нами методика модификации позволяет избежать влияния адсорбированного поликатиона на механические свойства кантилевера. Поэтому изменение резонансной частоты вызвано исключительно адсорбцией поликатиона. По представленным на рис. 4 АЧХ были определены резонансные частоты до и после адсорбции полимера и рассчитаны присоединенные массы, которые имеют один и тот же порядок. Некоторый разброс значений объясняется неоднородностью поверхности (коллоидные частицы  $MnO_2$ ), которая определяется главным образом способом нанесения оксида марганца на поверхность кантилевера. Средняя величина адсорбированной массы  $\Delta m = 0.36$  нг. Исходя из геометрических параметров кантилевера и его глубины погружения в полимерный раствор, можно рассчитать поверхностную плотность ПДДА, адсорбированного на оксиде марганца. Средняя величина поверхностной плотности  $\rho_{PDDA} = 3.2 \cdot 10^{-4}$  нг/мкм<sup>2</sup>.

### Заключение

Таким образом, был предложен способ использования АСМ кантилевера для изучения сорбции полимеров, позволяющий напрямую определять величину адсорбированной массы с чувствительностью 0.01 нг. Экспериментальным путем было проверено, что предложенная методика модификации кантилеверов, позволяет избежать влияния адсорбированного полимера на коэффициент жесткости кантилевера. По изменению резонансной частоты кантилевера была определена поверхностная плотность ПДДА адсорбированного на поверхности оксида марганца.

### Determination the mass of polymer films by AFM cantilever

A. S. Erofeev<sup>1,a</sup>, I. V. Yaminsky<sup>1</sup>

*Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

*E-mail: <sup>a</sup>erofeev@polly.phys.msu.ru.*

Today there is a little number of methods, which would allow to determine the mass of adsorbed polymer films with the sensitivity better the 1 ng without additional calibration or use of standards. In this paper we propose a new method for measuring the mass of the adsorbed polymer. The added mass were determined by shift of the resonance frequency of the cantilever which is used in atomic force microscopy (AFM) as a probe. In this paper we proposed a modification of the surface of the cantilever, which allows to avoid the influence of adsorbed polymer on cantilever force constant. Using the AFM cantilever was determined the mass of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) adsorbed on the cantilever surface with a sensitivity of 0.01 ng.

*Keywords:* AFM cantilever, PDDA.

*PACS:* 82.35.Gh.

*Received* 27 December 2010.

*English version:* *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории экобиокатализа химического факультета МГУ М. С. Громовой, Л. В. Сиголаевой и И. Н. Курочкину за предоставление реактивов и за оказанную помощь в формировании методики модификации кантилеверов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. контракт 14.740.11.0453).

### Список литературы

1. *Katsuhiko A., Jonathan P.H., Qingmin J.* // *Macromol. Biosci.* 2008. **8**, N 11. P. 981.
2. *Tang Z., Wang Y., Podsiadlo P., Kotov N.A.* // *Adv. Mater.* 2006. **18**, N 24. P. 3203.
3. *Richert L., Lavalle P., Payan E. et al.* // *Langmuir.* 2004. **20**, N 2. P. 448.
4. <http://www.qsense.com> (сайт производителя кварцевых микровесов).
5. *Sauerbrey G.* // *Z. Phys.* 1959. **155**. P. 206.
6. *Newell W.E.* // *Science* 1968. **161**. P. 1320.
7. *Li M., Tang H.X., Roukes M.L.* // *Nat. Nanotechnol.* 2007. **2**. P. 114.
8. *Park K., Jang J., Irimia D. et al.* // *Lab on a Chip.* 2008. **8**, N 7. P. 993.
9. *Ilic B., Czaplewski D., Zalutudinov M. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol. B* 2001. **19**, N 6. P. 2825.
10. *Oliviero G., Bergese P., Giancarlo C. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2008. **630**. P. 161.
11. *Dohn S., Schmid S., Amiot F. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. **97**. P. 044103.
12. *Chen G.Y., Warmack R.J., Thundat T. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1994. **65**. P. 2532.
13. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М., 1999.
14. *Sader J.E., Chon J.W., Mulvaney P.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. **70**. P. 3967.
15. *Sader J.E.* // *Appl. Phys.* 1998. **84**. P. 64.
16. *Nakayama M., Tagashira H.* // *Langmuir.* 2006. **22**. P. 3864.
17. *Zhang X., Yang W., Evans D.G.* // *J. Power Source.* 2008. **184**. P. 695.
18. *Shlyakhtenko L.S., Gall A.A., Filonov A. et al.* // *Ultramicroscopy.* 2003. **97**. P. 279.

### Сведения об авторах

1. Ерофеев Александр Сергеевич — аспирант, тел.: (495) 939-10-09, e-mail: erofeev@polly.phys.msu.ru.

2. Яминский Игорь Владимирович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-10-09, e-mail: yaminsky@nanoscopy.net.