

СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПОР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

К. Zielinska^{1,2)}, А. Гапеева¹⁾, О. Орелович¹⁾, П. Апель^{1,3)}

¹⁾Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия, e-mail: kziel@jinr.ru

²⁾Университет им. Н. Коперника, Торунь, Польша

³⁾Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна, Россия

Изготовлены и исследованы асимметричные трековые мембраны, различающиеся толщиной и числом пор. Методом травления в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) сформированы поры с «пулеобразным» устьем. В растворе электролита полученные нанопоры являются катионселективными и проводят электрический ток. Вольтамперные характеристики нанопор сильно асимметричны при низких и средних концентрациях электролита и близки к линейным при концентрациях от 1 до 3 моль/л. Обнаружено, что одиночные асимметричные нанопоры существенно неоднородны по транспортным свойствам. Это связано с неоднородностью полукристаллического полиэтилентерефталата в нанометровом масштабе. Установлено, что более длинные поры обнаруживают более высокие значения максимального коэффициента выпрямления.

Введение

Наноканалы в ПЭТФ мембранах с ионными треками широко используют в качестве резистивных сенсоров. Эти структуры способны обнаруживать, например, ДНК, белки и вирусы. Работы по искусственным одиночным нанопорам получили большое развитие в связи с тем, что биологические каналы в липидном бислое, в первую очередь альфа-хемолитин, демонстрируют уникальные перспективы детектирования отдельных молекул, но, с другой стороны, отличаются хрупкостью и недолговечностью. Исследования воспроизводимости свойств трековых пор различной геометрии и размеров установили, что симметричные (цилиндрические) поры весьма однородны, в то время как конические поры, полученные в одностадийном процессе травления, существенно неоднородны. Конические поры, полученные в двухстадийном процессе травления, являются более однородными [1-6]. Формирование асимметричных нанопор методом травления треков в присутствии ПАВ подчиняется иному механизму. В данной работе мы изучали проблему однородности полученных этим методом пор с «пулеобразным устьем».

Методика эксперимента

Полиэтилентерефталатные пленки (Hostaphan RE5 and RN12, толщиной 5 и 12 мкм, соответственно) были облучены ионами криптона, ксенона и золота с энергиями 1-11.4 МэВ/нуклон на ускорителях У-400 (ЛЯР им. Г.Н. Флерова, Дубна) и UNILAC (GSI, Darmstadt). Далее пленки были подвергнуты обработке УФ-излучением и затем химическому травлению в 5 моль/л растворе NaOH с добавлением 0.05% анионного ПАВ Dowfax 2A1 в течение 6 мин 30 с при температуре 60°C. Образцы полученных мембран были исследованы при помощи растровых электронных микроскопов JSM-840 and LEO-1530. Изображения профилей пор получали при помощи техники сканов. Вольтамперные характеристики образцов измеряли в электролитической ячейке с Ag/AgCl электродами, заполненной раствором KCl. Рабочая площадь электродов составляла 0.44 см².

Трансмембранный ток измеряли при ступенчатом изменении напряжения от +2 до -2 В с использованием прибора Hioki 5322 снабженном шунтирующим резистором.

Основная часть

Облучение ПЭТФ пленки толщиной 12 мкм различным количеством ионов и травление в присутствии ПАВ позволило изготовить образцы, содержащие один, 12 и 1500 пор (рис. 1).

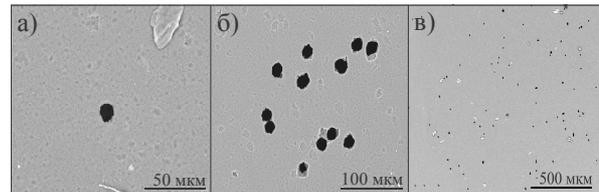


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности мембран, содержащих 1 (а), 12 (б) и множество (в) пор. Толщина мембран 12 мкм

Полученные поры по форме представляют собой цилиндр с «пулеобразным» устьем (рис. 2). Известно, что большой диаметр нанопор зависит практически только от условий УФ-сенсibilизации и травления и поэтому идентичен для всех изготовленных образцов. Для образцов, обработанных в ПАВ-модифицированном 5 моль/л NaOH в течение 6 мин 30 с с большой

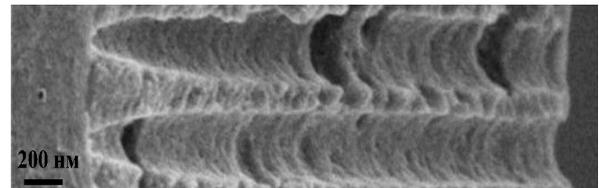


Рис. 2. Профили асимметричных пор, полученных травлением в 5 моль/л NaOH с добавлением ПАВ в течение 6 мин 30 с при температуре 60°C. Плотность пор и толщина мембраны составляли соответственно $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и 5 мкм

Таблица 1 — Коэффициент выпрямления $\gamma = I(-1V)/I(+1V)$ при разных концентрациях KCl и эффективные диаметры пор ($d_{эф}$) в мембранах толщиной 12 мкм, содержащих 10 и 1500 пор. Эффективный диаметр поры – это диаметр цилиндрической поры, имеющей такую же проводимость в 1 моль/л KCl при ± 0.1 В

С KCl, моль/л	коэффициент выпрямления (γ)								
	мембраны с 10 порами			мембраны с 1500 пор					
	1	2	3	1	2	3	4	5	
0.01	9.9	5.2	2.2	2.9	6.6	6.9	4.0	5.0	
0.03	27.3	17.2	4.3	6.6	12.3	10.8	7.9	7.3	
0.05	30.7	21.8	5.3	12.6	15.5	11.5	12.6	8.1	
0.07	34.0	21.2	6.8	15.7	15.0	10.4	14.4	9.2	
0.1	30.6	20.4	9.2	20.0	15.9	10.2	15.4	9.4	
0.2	26.2	14.6	8.2	15.7	11.5	6.2	11.1	6.9	
0.4	19.9	6.8	4.4	9.3	6.8	3.4	5.7	4.6	
1.0	5.6	2.1	1.5	3.4	2.7	1.8	2.2	2.3	
3.0	1.9	1.6	1.6	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	
$d_{эф}$, нм	213	249	217	275	247	259	256	242	

диаметр, найденный из изображений РЭМ, составил 230 нм [7]. При низких и средних концентрациях KCl, индивидуальные поры с «пулеобразным» устьем показали нелинейные (асимметричные) вольтамперные характеристики, существенно отличающиеся от образца к образцу. При высоких концентрациях электролита были зарегистрированы практически симметричные вольтамперные прямые. Максимальный коэффициент выпрямления для всех мембран наблюдали при концентрациях электролита от 0.07 до 0.2 моль/л. По сравнению с мембранами, содержащими множество пор [7], образцы с одной порой в среднем проявляют более сильный эффект выпрямления. Можно полагать, что структурные дефекты в образцах с множеством пор уменьшают ионную селективность и, тем самым, снижают коэффициент выпрямления.

Мы также изучали транспортные свойства ПЭТФ мембран толщиной 5 мкм, содержащих одну и 2500 пор, и установили, что с уменьшением толщины мембраны увеличивается разброс коэффициентов выпрямления и эффективных диаметров пор. По-видимому, это означает, что в более коротких каналах «пулеобразное» устье имеет больший вклад в сопротивление. Значения коэффициентов выпрямления, полученных для одно- и многопоровых мембран толщиной 5 мкм, при всех концентрациях электролита ниже, чем в случае одно- и многопоровых мембран толщиной 12 мкм. Это обусловлено сокращением длины каналов, в которых при изменении полярности происходит концентрирование либо истощение раствора электролита. Иными словами, умень-

шение длины канала означает уменьшение степени геометрической асимметрии, что, в свою очередь, приводит к уменьшению степени электрической асимметрии [6].

Закключение

Мы исследовали эффект выпрямления ионного тока в асимметричных трековых мембранах, имеющих подобную геометрию пор, но различающихся толщиной и числом пор. Разброс коэффициентов выпрямления при различных концентрациях KCl для мембран с одной порой может быть вызван различиями в диаметре устья поры, различиями в форме поры и неоднородным распределением поверхностного заряда в наноканалах. Все три фактора могут быть связаны с неоднородностью полимера, который, как известно, включает как кристаллические, так и аморфные участки.

Предыдущее исследование [7] показало, что даже небольшие различия в диаметре устья поры (рис. 3) могут привести к большим различиям в значениях коэффициентов выпрямления. Целью нашей дальнейшей работы будет исследование корреляции между коэффициентом выпрямления и диаметром устья поры.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки ФР (контракт 14.513.11.0063) а также ОИЯИ (грант №. 13-502-01). Авторы выражают благодарность группе Materialforschung (Das GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung Darmstadt) за предоставление облученных образцов.

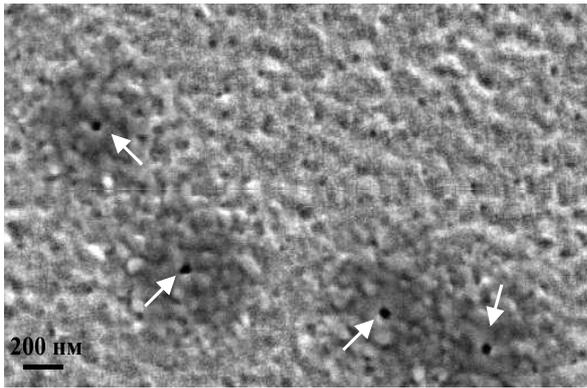


Рис. 3. ПЭ-РЭМ изображение селективной поверхности мембраны (плотность пор - $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$). Стрелки показывают отверстия пор

Список литературы

1. Wharton J.E., Jin P., Sexton L.T., Horne L.P., Sherrill S.A., Mino W.K., Martin C.R. // *Small*. - 2007.-Vol. 3.- P. 1424-1430.
2. Maglia G., Restrepo M.R., Mikhailova E., Bayley H. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*- 2008. - Vol. 105.- P.19720.
3. Apel P.Y., Korchev Yu.E., Siwy Z., Spohr R., Yoshida M. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.*- 2001. - Vol.184.- P. 337-346.
4. Kowalczyk S.W., Blosser T.R., Dekker C. // *Trends Biotechnol.* - 2011. - Vol. 29. - P. 607-614.
5. Kasianowicz J.J., Brandin E., Branton D., Deamer D.W. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* - 1996. - Vol. 93. - P. 13770.
6. Zhou Y., Chen Ch., Baker L.A. // *Anal. Chem.* - 2012. - Vol. 84. - P.3003-3009.
7. Apel P.Y., Blonskaya I.V., Orelovitch O., Ramirez P., Sartowska B. // *Nanotechnology*. - 2011. - Vol. 22.- P.175302.

PROPERTIES OF THE MEMBRANES WITH VARIOUS NUMBER OF ASYMMETRICAL PORES OBTAINED USING THE METHOD OF ETCHING IN THE PRESENCE OF A SURFACE-ACTIVE AGENT

Katarzyna Zielinska^{1,2)}, Alina Gapeeva¹⁾, Oleg Orelovitch¹⁾, Pavel Apel^{1,3)}
¹⁾Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, e-mail: kziel@jinr.ru
²⁾Nicolaus Copernicus University, Torun, Poland
³⁾The International University "Dubna", Dubna, Russia

In this work we prepared the asymmetric track membranes with various thickness and number of pores. Pores with bullet-like tip were obtained using the method of etching in the presence of a surface-active agent. In electrolyte solution obtained nanopores are cation selective and rectify the ionic current. The current-voltage characteristics of nanopores are strongly non-linear at low and moderate electrolyte concentrations and close to linear in the electrolyte concentrations of 1-3 mol/L. A high level of heterogeneity of single asymmetrical nanopores was observed. This is due to the nonuniformity of semicrystalline polyethylene terephthalate in the nanometer scale. It was found that longer pores exhibit higher maximum rectification ratio values.

ТРЕКОВЫЕ КАНАЛЫ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ: ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.Л. Загорский¹⁾, В.В. Коротков^{1), 2)}, С.А. Бедин³⁾, В.В. Березкин¹⁾, А.И. Виленский¹⁾,
 В.Н. Кудрявцев²⁾, Б.В. Мchedlishvili¹⁾

¹⁾Институт кристаллографии РАН, Москва, Ленинский пр-т.59,
 тел: +7 499 135-99-71, e-mail: dzagoprskiy@gmail.com

²⁾РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

³⁾ФГБОУ ВПО «Московский педагогический государственный университет»,
 Москва, ул. Малая Пироговская д.1 стр. 1, тел: +7 499 246-71-72, e-mail: uncfm@yandex.ru

В работе изучены особенности электролитического заполнения металлами (кобальт и никель) узких поровых каналов трековых мембран, использованных в качестве ростовых матриц для т.н. матричного синтеза. Обнаружен эффект замедления роста, особенно сильно проявляющийся в порах малых диаметров и при больших скоростях роста. Также обнаружено влияние стенок пор, которое проявляется по-видимому в повышении поверхностной проводимости порового канала.

Введение

Различные полимеры являются эффективными трековыми детекторами – детекторами ионизирующего излучения, фиксирующие факт пролета частицы и дающие возможность по параметрам образовавшегося латентного трека оценить ряд параметров пролетевшей частицы. Известно также, что облучение идентичными ионами (например, на ускорителе) дает возможность полу-

чения системы треков, которые после их обработки (травления в химически активном реагенте, чаще всего в щелочи) превращаются в сквозные поры, с практически одинаковыми размерами и свойствами. Образовавшиеся материалы – т.н. трековые мембраны (ядерные фильтры) – применяются в качестве фильтров, а в последнее десятилетие – и в так называемом «матричном синтезе» [1]. Суть последнего метода состоит в заполнении требуемым веществом пор в заранее изго-

товленной матрице-шаблоне. Такими шаблонами, вообще говоря, могут быть различные пористые структуры, однако одним из лучших вариантов является трековая мембрана. Заполнять поры в последней можно различными веществами. Перспективным является заполнение пор металлом, которое обычно производится путем гальванического (электрохимического) осаждения металла в поры матрицы-мембраны.

Преимуществом применения полимерной трековой мембраны является возможность регулировать основные геометрические параметры матрицы (как на стадии облучения, так и на стадии химического травления), что в свою очередь дает возможность задавать параметры реплик. Параметры реплик можно варьировать и на втором этапе получения – заполнение пор металлом, которое проводится электрохимическим (гальваническим) способом. Отметим, что хотя гальваническое осаждение является важнейшим и хорошо изученным технологическим процессом, особенности протекания этого процесса в малых объемах исследованы мало.

Сам метод гальванического осаждения металла в поры трековых мембран имеет ряд особенностей. К последним относится сложность заполнения электролитом малых пор и выделение газовых пузырьков во время процесса – из-за малого размера поры пузырьки эти удаляются с трудом и могут блокировать поровые каналы. Проблемы эти, отмечавшиеся и ранее, частично решаются за счет добавок в электролит, предварительного смачивания мембран, за счет применения ультразвуковой обработки и т.п. Можно предположить, что на процесс роста нанопроволок в порах матрицы окажут влияние стенки пор. Совокупно влияние этих факторов можно оценить изучая кривые зависимости тока от времени в процессе гальванического осаждения в электролите.

Основная часть

В настоящей работе были использованы матрицы - трековые мембраны с диаметрами от 0,1 до 0,5 мкм с поверхностной плотностью порядка 10^8 пор на кв.см. Электроосаждение кобальта и никеля в поры таких матриц проводилось в растворах соответствующих сернокислых солей. Электронно-микроскопические изображения полученных реплик из кобальта и никеля представлены на рис. 1.

Детали процесса осаждения кобальта описаны в работе [2]. В настоящей работе изучено электроосаждение для никеля. Полученные зависимости рогового тока от времени, снятые при постоянном напряжении (т.н. потенциостатический режим) для различных диаметров пор и при различных напряжениях приведены на рис. 2. Сравнение полученных данных с результатами [2] показывают практическую идентичность кривых. Отметим два эффекта, которые в случае никеля проявлялись так же, как и для кобальта – это замедление скорости роста (на начальных этапах электроосаждения) и повышение эффективной плотности тока.

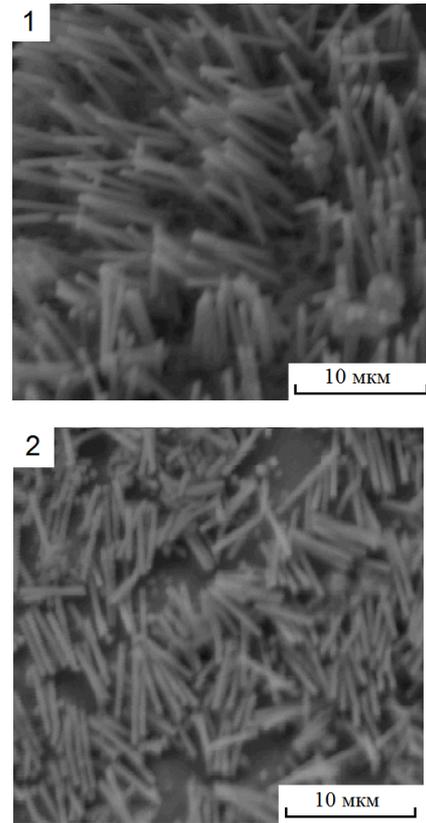


Рис. 1. Микрофотографии реплик из никеля (1) и кобальта (2) (диаметр проволок 0,5 мкм), полученных после удаления роговой матрицы. Сторона кадра 30 мкм

Замедление скорости роста отчетливо наблюдалось на начальных стадиях роста, соответствующих этапу заполнения пор металлом (что отмечалось в работе [2]).

В процессе роста металлических реплик (столбиков) в узких поровых каналах имеет место конкуренция двух процессов – уменьшение длины незаполненной металлом части поры, что приводит к уменьшению электросопротивления, и обеднение электролита ионами металла (в отличие от роста в «обычных» условиях здесь, очевидно, подвод ионов сильно затруднен из-за малого диаметра рогового канала, т.н. «диффузионные ограничения»). Очевидно, что замедление роста свидетельствует о доминировании второго процесса. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что эффект наиболее сильно проявляется в малых порах и/или при больших перенапряжениях.

Повышенная эффективная плотность тока наблюдалась в ходе роста металлических реплик в порах матрицы. В результате проволоки в порах растут быстрее обычного покрытия при том же потенциале. Так, в порах диаметром 0,5 мкм столбик никеля растёт при -700 мВ со скоростью около 7 мкм/мин, что в 4 раза быстрее роста сплошного покрытия, при -600 мВ – в 2 раза быстрее; при -500 мВ – на треть быстрее. Отметим, что и ранее во многих работах было отмечено повышение проводимости поровых каналов,

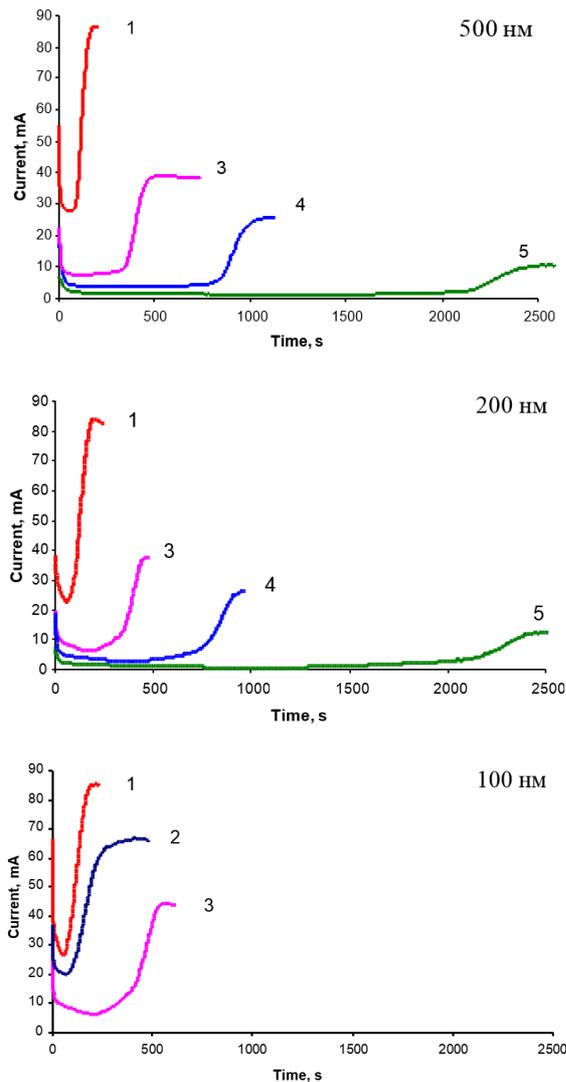


Рис. 2. Зависимость тока от времени осаждения никеля для мембран с различными диаметрами пор 500, 200 и 100 нм и при различных напряжениях (потенциалах осаждения) 1 -700 мВ, 2: -650 мВ, 3: -600 мВ, 4: -550 мВ, 5: -500 мВ

которое объяснялось влиянием поверхностного гелевого слоя [3,4]. Различие свойств стенок пор для поровых каналов различных диаметров (от 6 до 60 нм) убедительно показано и в работе [5].

Заключение

Изучены особенности электролитического заполнения узких поровых каналов трековых мембран, использованных в качестве ростовых матриц. Можно предположить, что замедление процесса роста связано с влиянием различных факторов – в частности, ограничением диффузионной подвижности ионов металла в узком поровом канале. Увеличение плотности тока в нашем случае объясняется наличием гелевого слоя на поверхности пор мембраны: высокая электропроводность последнего дает вклад в эффективную проводимость, которая (по нашим данным) увеличивается в несколько раз. Таким образом, показана необходимость учета влияния стенок пор, свойства которых вовсе не идентичны свойствам объемного полимера – по крайней мере для случая малых по диаметру пор.

Благодарности

Работа выполнялась при поддержке грантов ОФН В-65 и РФФИ 13-08-01448. Авторы также благодарны д.ф.-м.н. П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление образцов мембран и плодотворные обсуждения.

Список литературы

1. Martin C.R. // Science. - 1994. - Vol. 266. - P. 1961-1966.
2. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. - № 4. - Т. XIX. - С. 23-28.
3. Березкин В.В., Киселева О.А., Нечаев А.Н., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоидный журнал. – 1994. - Т. 56. - С. 319-325.
4. Виленский А.И., Гайнутдинов Р.В., Ларионов О.А., Мchedlishvili Б.В. // Журнал физической химии. – 2001. - № 12. - С. 2278-2282.
5. Саббатовский К.Г., Виленский А.И., Соболев В.Д., Кочнев Ю.К., Мchedlishvili Б.В. // Коллоидный журнал. – 2012. - Т. 74, №3. - С. 353-358.

TRACK CHANNELS IN POLYMER MATRIX: ELECTRODEPOSITION OF METALS

D. Zagorskiy¹⁾, V. Korotkov^{1),2)}, S. Bedin³⁾, V. Berezkin¹⁾, A. Vilenski¹⁾, V. Kudravtsev²⁾, B. Mchedlishvili¹⁾

¹⁾Institute of Crystallography RAS

²⁾Russian Chemical-Technological University

³⁾Moscow Pedagogical University

The process of electrodeposition of metals (cobalt and nickel) into the pores of polymer track-etched membranes was investigated. The effect of decreasing of grooving rate in the narrow pores was found. This effect was especially pronounced in the narrow pores and/or for higher voltage applied. It could be explained by diffusion limitation for metal ions. The influence of pores walls was also found - increase of effective current could be explained by surface conductivity of pores or by influence of gel-layer.