

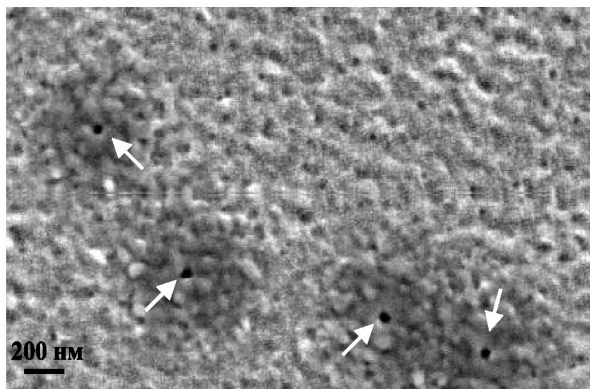


Рис. 3. ПЭ-РЭМ изображение селективной поверхности мембраны (плотность пор - $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$). Стрелки показывают отверстия пор

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}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, e-mail: kziel@jinr.ru

²Nicolaus Copernicus University, Torun, Poland

³The 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⁾

¹Институт кристаллографии РАН, Москва, Ленинский пр-т. 59,

тел: +7 499 135-99-71, e-mail: dzagoprskiy@gmail.com

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

³ФГБОУ 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 выделения 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 ростового 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.

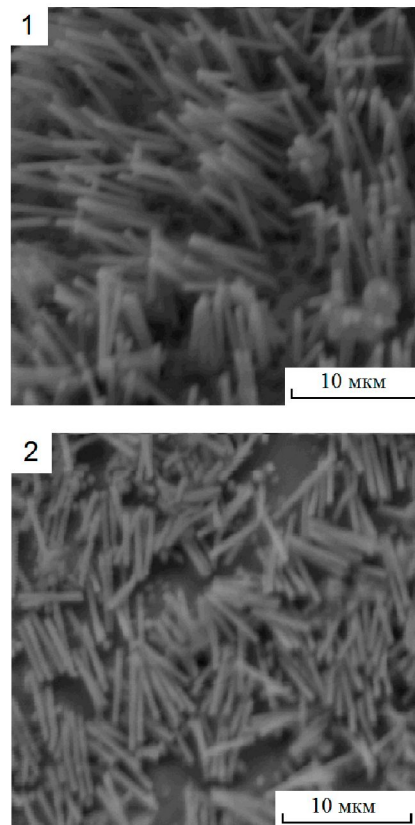


Рис. 1. Микрофотографии реплик из никеля (1) и кобальта (2) (диаметр проволок 0,5 мкм), полученных после удаления ростовой матрицы. Сторона кадра 30 мкм

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 ростового 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,

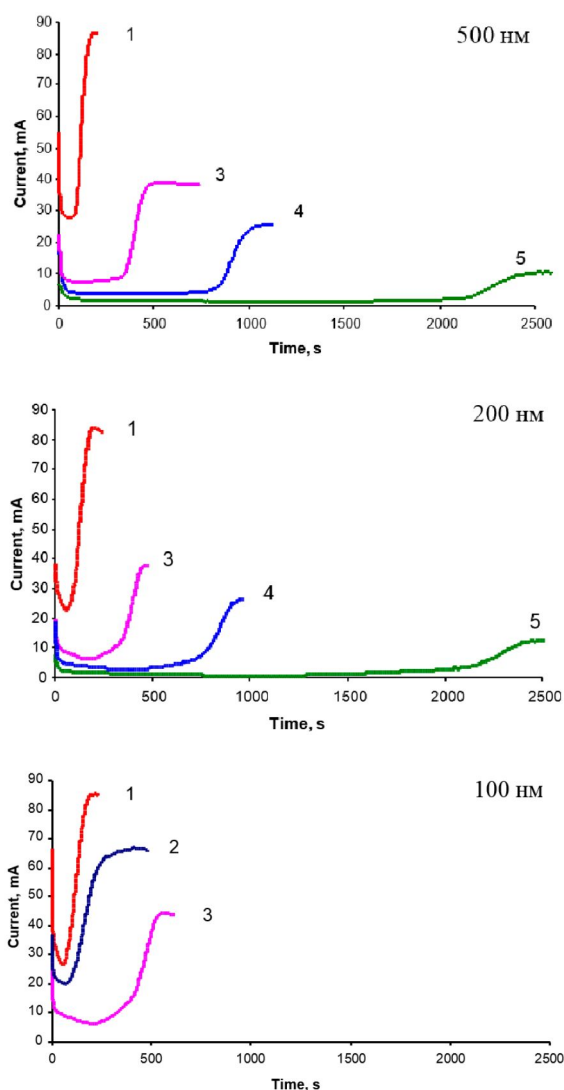


Рис. 2. Зависимость тока от времени осаждения никеля для мембран с различными диаметрами пор 500, 200 и 100 нм и при различных напряжениях (потенциалах осаждения) 1 -700 мВ, 2: -650 мВ, 3: -600 мВ, 4: -550 мВ, 5: -500 мВ

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. Саббатювский 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. Kudravytsev²⁾, 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.