

На правах рукописи

ПЕРВОВ

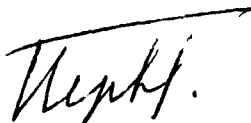
НИКОЛАЙ ВАЛЕРИЕВИЧ

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ
С ЗАДАННОЙ ФОРМОЙ ПОР И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ШАБЛОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность: 05.17.06 – Технология и переработка полимеров
и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



МОСКВА 2006

Работа выполнена:

в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Власов Станислав Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Коврига Владислав Витальевич

доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович

Ведущая организация:

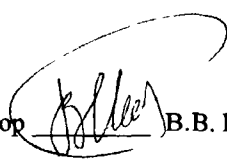
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 26 июня 2006 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.120.07 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) по адресу: 119831, Москва, ул. М. Пироговская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова по адресу: Москва, ул. М. Пироговская, 1.

Автореферат разослан 26 мая 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор  В.В. Шевелев

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время интенсивно развиваются области науки и техники, связанные с получением и исследованием наноструктурных материалов. Одним из наиболее перспективных и современных подходов к производству таких материалов является метод шаблонного синтеза. Метод основан на полном или частичном заполнении пространства пор матрицы-шаблона требуемым веществом. Причем размер и форма синтезируемых частиц определяются, соответственно, размером и формой пор используемого шаблона. После проведения синтеза полученные шаблонные материалы могут быть использованы как вместе с матрицей-шаблоном, так и выделены в виде отдельных частиц, либо в виде массива частиц, закрепленных на подложке.

Для изготовления шаблонным методом различных микро- и наноструктурных материалов, обладающих высокой однородностью размеров и формы, наиболее перспективны мембранные материалы, получаемые по технике травления ионных треков – трековые мембраны. Трековые мембраны представляют собой полимерную пленку толщиной 5-50 мкм с набором практически одинаковых по размеру и форме пор. Размер пор в трековых мембранах может варьироваться от 10 нм до 5 мкм, плотность пор, в зависимости от их диаметра, может составлять $10^5 - 10^{10}$ единиц на см^2 . Полученные шаблонным методом материалы могут использоваться в различных отраслях науки и техники, таких как: электролиз воды (металлические наноструктурные электроды), катализ (топливные элементы), наноэлектроника (системы «холодных» катодов и проводников), ГКР-анализ (наноострия для ГКР-спектроскопии), а также в других областях, где требуются материалы с чрезвычайно развитой поверхностью.

Однако многие технологически важные вопросы получения полимерных трековых мембран и шаблонных материалов на их основе до сих пор не получили должного рассмотрения. Прежде всего это касается разработки методов создания полиэтилентерефталатных трековых мембран с заданной формой пор, а также комплексного изучения методов их металлизации. Решение этих вопросов позволит получать разнообразные металлические микро- и наноструктурные материалы, содержащие наноразмерные проволоки, трубки, острия и т.п.

Цель исследований: получение полиэтилентерефталатных трековых мембран с заданной формой пор для создания на их основе металлических шаблонных микро- и наноструктурных материалов и исследование их свойств.

Научная новизна:

– впервые изучено влияние пострadiaционной термообработки облученной высокоэнергетичными ионами ПЭТФ-пленки на ее структурно-морфологические свойства; выявлено возникновение двух основных конкурирующих процессов во время температурного воздействия – деструкции продуктов радиолитического распада и кристаллизации аморфной области вблизи трека высокоэнергетичной частицы;

– показано влияние добавки этилового спирта в травящий агент на геометрию пор, получаемых травлением треков высокоэнергетичными ионами Ag в ПЭТФ-пленке;

– изучены различные методы металлизации поверхности полиэтилентерефталатных трековых мембран, позволяющие получать металлические шаблонные микро- и наноструктурные материалы с высокоразвитой поверхностью; показано

влияние методов металлизации полимерных трековых мембран на морфологию полученных с их помощью материалов.

Практическая значимость:

– разработан метод сенсibilизации облученной высокоэнергетичными ионами Хе ПЭТФ-пленки путем пострадиационной термообработки, позволяющий ускорить стадию травления треков ионов примерно в два раза;

– разработан метод получения полиэтилентерефталатных трековых мембран с асимметричными (конусными) порами, позволяющий регулировать угол при вершине конуса (регулируется в интервале $3 \div 16$ град) введением этанола в травящий агент;

– разработаны ионно-плазменные, химические и электрохимические методы металлизации полиэтилентерефталатных трековых мембран-шаблонов с различной формой пор с целью получения шаблонных микро- и наноструктурных материалов;

– показано, что использование полученных в работе никелевых шаблонных микро- и наноструктурных материалов в качестве электродов позволяет вдвое повысить производительность процесса электролитического синтеза водорода (по сравнению с процессами, использующими традиционные никелевые электроды);

– показано, что наноструктурные материалы из меди, полученные с использованием полиэтилентерефталатных асимметричных трековых мембран, могут быть использованы в качестве ГКР-активных систем в анализе биомакромолекул с чувствительностью не более одного пикограмма.

Апробация работы. Основные результаты и отдельные положения работы представлялись на: Российской научной конференции «Мембраны '04» (Москва, 2004 г.), XV Международной конференции по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям (Обнинск, 2003, 2006 г.), конференции МИТХТ «Наукоемкие технологии» (Москва, 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них – 4 статьи в научных журналах и 7 в виде тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Структура и объем диссертации: диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы, содержащего 156 наименований. Материал диссертации изложен на 138 стр. и включает 7 таблиц и 63 рисунка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор настоящей работы благодарит за поддержку и консультации всех сотрудников Отдела мембранных технологий Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, в особенности заведующего Отделом – д.х.н., проф. Б.В. Мchedlishvili – за всестороннюю помощь на всем протяжении работы, а также д.х.н. В.А. Олейникова, к.х.н. А.Н. Нечаева и к.х.н. А.В. Сергеева.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** (1-й раздел работы) обоснована актуальность темы, дана характеристика научной новизны, обосновано теоретическое и практическое значение работы.

В **Обзоре литературы** (2-й раздел работы) дано описание основных принципов

получения полимерных трековых мембран (ТМ) и металлических шаблонных материалов; описаны основные свойства ТМ как систем калиброванных пор. В основной части этого раздела сделан обзор литературы по методам изменения физико-химических свойств поверхности трековых и других видов мембран; описаны известные в мировой практике методы шаблонного синтеза наноструктурных материалов.

В 3-м разделе работы «Объекты и методы исследований» описаны основные типы использованных исходных веществ, трековых мембран и облученных тяжелыми ионами полимерных пленок, а также дано описание примененных методов металлизации пористых мембран-шаблонов и методов исследования их структурно-морфологических, электроповерхностных и электрохимических свойств.

Исходные вещества и объекты исследования:

– двусоориентированные термофиксированные полимерные пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 мкм (ГОСТ 24234-80), облученные ионами Хе (энергия ионов 1 МэВ/а.е.м, плотность облучения $1,5 \cdot 10^6 \div 1 \cdot 10^9$ см⁻²) и Аг (энергия ионов 2,4 МэВ/а.е.м, плотность облучения $2 \cdot 10^5 \div 1 \cdot 10^{10}$) на циклотроне У-400 (Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ, г. Дубна) и циклотроне Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург);

- водно-спиртовые растворы гидроксида натрия;
- растворы химического и электрохимического осаждения серебра, никеля, платины и палладия.

Методы металлизации

Процесс металлизации магнетронным напылением на поверхность облученных пленок и ТМ – создание токопроводящего подслоя – вели с использованием магнетронного распылителя и ионной пушки на основе магнетронного распылителя.

Металлизацию ТМ электрохимическим осаждением никеля из растворов «матового» и «блестящего» никелирования проводили с использованием полимерных трековых мембран-шаблонов (ПТШ) с токопроводящим слоем на их поверхности.

Металлизацию ТМ химическим осаждением серебра проводили в специально сконструированной для этого ячейке.

Методы исследования

Структурно-морфологические исследования облученных полимерных пленок, ТМ, металлизированных ТМ проводили путем ИК-спектроскопии (Specord M80) и измерения диаметров пор (D), а также изучали морфологию поверхности с помощью электронной микроскопии (сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) Jeol, Япония и TESLA BS-340, Чехия) и атомно-силовой микроскопии (микроскоп SOLVER P-47, «NT-MDT», Россия).

Средний диаметр пор ($D_{гидр}$) ПТШ определяли в фильтрационной ячейке статического типа гидродинамическим методом и рассчитывали по уравнению Хагена-Пуайзеля. Электроповерхностные свойства металлизированных ПТШ исследовали методом потенциала течения.

Изменения степени гидрофильности поверхности ПТШ, металлизированных магнетронным напылением, оценивали по изменению краевого угла смачивания, который определялся методом сидячей капли.

Электрохимическую активность в электролитическом синтезе водорода металлических шаблонных наноструктурных материалов, полученных с использованием ПТШ, оценивали методом циклической вольтамперометрии.

Глава 4 «Экспериментальная часть и обсуждение результатов»:

В состав этой главы входят шесть разделов, описание содержания которых дано ниже.

Стадия химического травления латентного трека (ЛТ) определяет как размер, так и форму поры. Общепринятое описание формирования геометрии поры основывается на двух параметрах – радиальной (V_r) и тангенциальной (V_t) скоростях травления трека (рис. 1). При $V_t \gg V_r$ коническая форма поры переходит в цилиндрическую. Тангенциальная скорость травления трека зависит от следующих факторов: химической стойкости материала шаблона, условий облучения, линейной потери энергии (ЛПЭ) иона, формирующего ЛТ, пострadiационной обработки и условий травления. Геометрия нанопор определяется также размером и структурой поврежденной зоны полимера в области ЛТ, зависящих от ЛПЭ (скорость травления V_t возрастает с ростом ЛПЭ). Известно, что для тяжелого иона Хе ЛПЭ $\sim 50 - 70$ МэВ/(мг/см²), при этом радиус трека составляет $5 \div 7$ нм, тогда как для «легкого» иона Аг ЛПЭ $\sim 10 \div 20$ МэВ/(мг/см²), а радиус трека – $2,5 - 3$ нм. Таким образом, более тяжелые ионы (например, Хе) приводят к большим радиационным разрушениям, вызывающим рост соотношения V_t/V_r , и, следовательно – к цилиндрической форме пор конечных ТМ, а «легкие» ионы (Аг) – к форме пор в виде конуса.

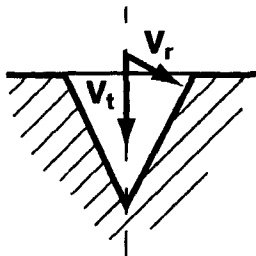


Рис. 1. Схематическая модель процесса травления трека высокоэнергетического иона.

4.1. Оптимизация процесса получения полиэтилентерефталатных трековых мембран с симметричной структурой пор

Одним из направлений шаблонного синтеза является использование в качестве матрицы-шаблона ТМ с цилиндрической формой пор, получаемых в настоящее время в промышленном масштабе.

Для ускорения травления облученной тяжелыми высокоэнергетическими ионами ПЭТФ-пленки, являющейся промежуточным звеном в технологии получения ТМ, используют в основном УФ-сенсibilизацию, вызывающую фотоокислительную

деструкцию продуктов радиолитического разложения, и добавление спирта в травящий агент. Однако, остается до конца не исследованным влияние пострадиационной термообработки облученной высокоэнергетическими ионами Хе ПЭТФ-пленки на ее физико-химические свойства и кинетику травления.

В этой части работы было исследовано влияние пострадиационной термообработки на структуру и свойства облученных высокоэнергетическими частицами полимерных пленок. Для этого ПЭТФ-пленку, облученную ионами Хе (флюенс $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), подвергали термической обработке при разных температурах и временах.

По данным ИК-спектроскопии облученных образцов наблюдается появление новых полос 1712 см^{-1} и 1728 см^{-1} (рис. 2), рост интенсивности полос 1652 см^{-1} , 1700 см^{-1} , 1736 см^{-1} , уменьшение интенсивности полосы 1716 см^{-1} , по сравнению с необлученными. Наличие этих изменений обусловлено валентными колебаниями карбонильных, карбоксильных групп и двойных связей, образующихся в зоне трека высокоэнергетической частицы в полимере в результате окислительной деструкции макромолекул ПЭТФ.

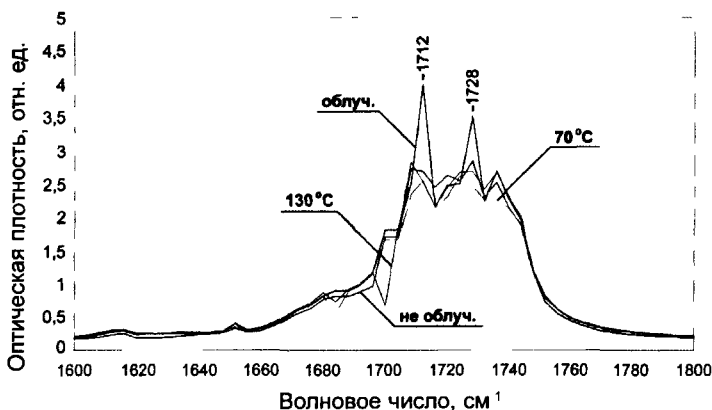


Рис. 2. ИК-спектры ПЭТФ-пленки.

На спектре, относящемся к термообработанному при 70°C образцу видны изменения (интенсивность полос 1712 см^{-1} , 1728 см^{-1} уменьшается, происходит уменьшение интенсивности полос 1684 см^{-1} , 1700 см^{-1} , 1736 см^{-1} и увеличивается интенсивность полосы 1724 см^{-1}), свидетельствующие о частичном разрушении продуктов радиолитического разложения и их диффузии из зоны радиационного повреждения в процессе пострадиационной термообработки. Увеличение температуры термообработки способствует интенсификации процессов деструкции продуктов радиолитического разложения и диффузии продуктов деструкции из зоны полимера вблизи трека высокоэнергетической частицы на поверхность пленки с дальнейшим удалением в окружающую среду.

Было проведено детальное исследование влияния пострадиационной термообработки на содержание продуктов радиолитического разложения в облученной ПЭТФ-пленке. Содержание этих продуктов оценивалось по соотношению полос D_{1728}/D_{1460} (полоса 1728 см^{-1} характерна для карбонильных и карбоксильных групп продуктов радиолитического разложения, использование полосы 1460 см^{-1} в качестве стандарта позволяет учесть толщину образца) (рис. 3).

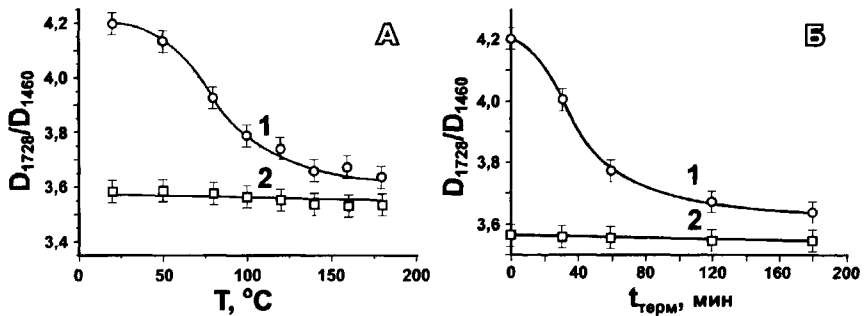


Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности D_{1728}/D_{1460} от температуры (время термообработки 3 часа) и времени термообработки ($T_{\text{терм}} = 70^\circ\text{C}$) ПЭТФ-пленки: 1 – облучена ионами Хе с флюенсом 10^9 см^{-2} , 2 – контрольный (необлученный) образец.

Из рис. 3 видно, что термообработка облученной пленки в интервале температур $60 - 150^\circ\text{C}$ приводит к существенному снижению D_{1728}/D_{1460} , что объясняется деструкцией продуктов радиолитического разложения и их диффузией из измененной области латентного трека на поверхность пленки (до $T = 50^\circ\text{C}$ отношение полос D_{1728}/D_{1460} практически постоянно). При этом кривые изменения D_{1728}/D_{1460} от температуры и времени термообработки симбатны.

Известно, что аморфная фаза полимера травится быстрее кристаллической. Поэтому представляло интерес исследовать влияние пострadiaционной термообработки на кристалличность облученной ПЭТФ-пленки.

Качественную оценку зависимости кристалличности облученной ПЭТФ-пленки от температуры и времени термообработки проводили по соотношению D_{988}/D_{873} , уменьшение которого с ростом температуры указывает на кристаллизацию ПЭТФ (рис. 4).

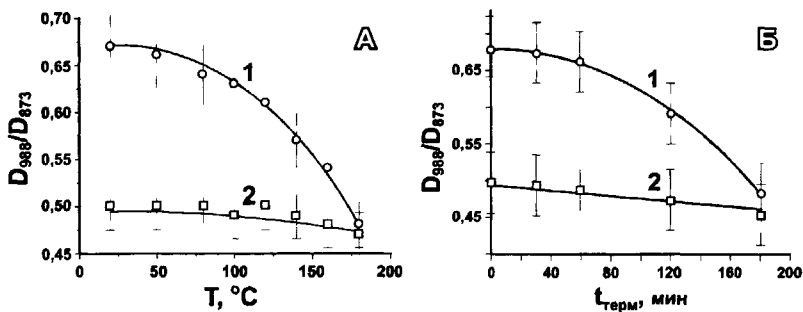


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности D_{988}/D_{873} от температуры (время термообработки 3 часа) и времени термообработки ($T_{\text{терм}} = 70^\circ\text{C}$) ПЭТФ-пленки: 1 – облучена ионами Хе с флюенсом 10^9 см^{-2} , 2 – контрольный (необлученный) образец.

Из рис. 4 А (исходные значения D_{988}/D_{873} для кр. 1 и 2) видно, что при облучении происходит аморфизация ПЭТФ-пленки. Это связано с разрушением кристаллитов, находящихся вблизи трека высокоэнергетической частицы, под действием вторичных электронов. Пострадиационная же термообработка приводит к уменьшению

отношения D_{988}/D_{873} , что говорит о частичном восстановлении кристаллической структуры в разоринтированных областях полимера вблизи латентного трека. Подобное влияние пострadiaционной термообработки на кристалличность облученной ПЭТФ-пленки можно объяснить следующим образом:

1. облучение полимера вызывает деструкцию макромолекул и разрушение кристаллитов в области прохождения высокоэнергетичной частицы, при этом происходит удаление части низкомолекулярных газообразных продуктов и образование вокруг траектории движения ионов области с пониженной плотностью материала;

2. термообработка же выше температуры стеклования аморфной фазы полимера создает условия для кристаллизации в области треков, имеющей пониженную плотность.

Морфологию поверхности термообработанной при разных температурах облученной ПЭТФ-пленки исследовали методом атомно-силовой микроскопии. Исследование показало (рис. 5А), что пострadiaционная термообработка при температуре 70 °С не приводит к сжатию трека, в то время как термообработка при температуре выше 170 °С ведет к его контракции (полному «залечиванию» – рис. 5 Б). Также показано соответствие измеренного диаметра латентного трека (ЛТ) иона Хе в облученной нетермообработанной ПЭТФ-пленке (рис. 5 А) размеру ЛТ (~ 7 нм), рассчитанному по величине поглощенной энергии и его значениям, полученным другими методами. Можно предположить, что подобные изменения структуры латентного трека, вызванные термообработкой, обусловлены релаксацией макромолекул вблизи трека высокоэнергетичной частицы.

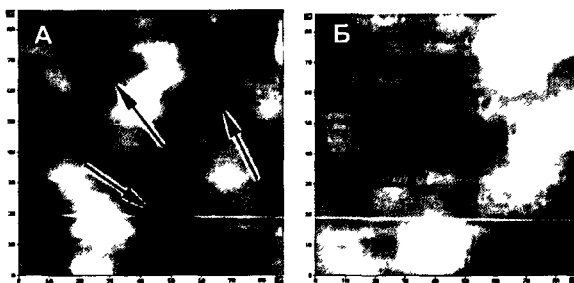


Рис. 5 АСМ-изображения облученной ионами Хе ПЭТФ-пленки с термообработкой при 70 °С (А), с термообработкой при 170 °С (Б). Область сканирования 90 x 90 нм. Стрелками показаны устья треков ионов Хе.

Таким образом, обобщая экспериментальные данные полученные с помощью ИК-спектроскопии и АСМ, можно предположить существование двух наиболее важных конкурирующих процессов, проходящих во время пострadiaционной термообработки:

- термоокислительной деструкции продуктов радиолиза с образованием соединений с меньшей молекулярной массой и их диффузией в зону латентного трека с дальнейшим удалением из облученной пленки в окружающую среду;
- частичного восстановления кристаллической структуры в зоне радиационного повреждения ПЭТФ-пленки.

При этом было установлено, что деструкция продуктов радиолиза протекает быстрее процесса кристаллизации.

Эти два процесса представляют большой интерес, т.к. их использование могло бы, на наш взгляд, стать основой для создания нового варианта сенсibilизации облученной пленки (наряду с широко известным методом сенсibilизации УФ-облучением), приводящим к ускорению травления треков высокоэнергетических частиц, т.е. к интенсификации технологического процесса получения полимерных трековых шаблонов.

Для выявления предполагаемого сенсibilизирующего действия было исследовано влияние термообработки на скорость травления треков в облученной ионами Хе ПЭТФ-пленке. Скорость травления определяли УФ-спектроскопией по кинетике накопления терефталевой кислоты (полоса 240 см^{-1}) в травящем растворе, а также методом послыонного травления с определением гидродинамического диаметра растущих пор.

На рис. 6 А представлены данные по кинетике накопления ТФК в травящем агенте в зависимости от температуры пострадиационной термообработки облученной ПЭТФ-пленки. Видно увеличение скорости травления пленок при температуре термообработки 70°C и ее уменьшение при температуре термообработки выше 160°C . Уменьшение скорости травления связано, на наш взгляд, с прохождением процесса кристаллизации аморфной области вблизи трека высокоэнергетической частицы.

Таким образом, полученные данные по травлению облученной пленки подтверждают ранее сделанный вывод о том, что процесс термодеструкции продуктов радиолитического протекания гораздо быстрее процесса кристаллизации аморфной области вблизи трека. Это говорит о возможности сенсibilизации путем проведения процесса термообработки во временном интервале $60 \div 70$ мин при температуре 70°C , при котором будет проходить деструкция продуктов радиолитического протекания, а кристаллизация не произойдет из-за недостаточной продолжительности процесса термообработки. Такой режим пострадиационной термообработки должен привести к ускорению процесса травления.

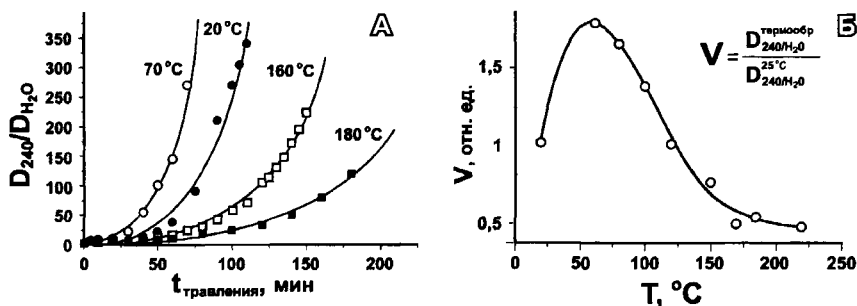


Рис. 6. Кинетика накопления ТФК в травящем агенте в зависимости от температуры термообработки облученной ПЭТФ-пленки (А) и зависимость средней относительной скорости травления от температуры термообработки (Б). Время термообработки 1 час

Для проверки этого предположения было проведено детальное исследование зависимости скорости травления облученной термообработанной ПЭТФ-пленки от температуры термообработки (рис. 6 Б), показавшее двукратное увеличение скорости травления термообработанной ($T = 65^\circ\text{C}$; $t = 1$ час) облученной ПЭТФ-пленки по сравнению с нетермообработанной.

Учитывая главенствующую роль термодеструкции продуктов радиолиза в сенсibilизации облученной ПЭТФ-пленки пострадиационной термообработкой, мы посчитали необходимым исследовать распределение этих продуктов в области ЛТ нетермообработанной пленки. Исследование проводилось путем послойного травления каналов пор с определением D_{1728}/D_{1460} и $D_{гидр}$ для ТМ после каждой стадии травления. Было установлено, что основная часть продуктов радиолиза приходится на область с диаметром до $60 \div 70$ нм вокруг ЛТ. Эти результаты коррелируют с литературными данными о зоне ПЭТФ-пленки, измененной под воздействием прошедшего высокоэнергетичного иона, и позволяют сделать вывод о возможности ускоренного травления пор после термообработки облученной пленки до достижения ими размеров $60 \div 70$ нм. После этого скорость травления будет соответствовать скорости травления неизмененного ПЭТФ.

Таким образом, на основе данных, представленных в этом разделе, можно подобрать такой режим температурного воздействия, при котором будет происходить деструкция продуктов радиолиза, но времени термообработки будет еще недостаточно для прохождения процесса кристаллизации. Это будет приводить к существенному увеличению скорости травления ЛТ (прибл. в два раза). Данный режим может быть использован в качестве сенсibilизирующего фактора процесса травления в технологической схеме производства полиэтилентерефталатных трековых мембран с цилиндрическими порами.

4.2. Получение асимметричных полиэтилентерефталатных трековых мембран

Другим направлением шаблонного синтеза является использование ПТШ с асимметричной структурой пор (ПАТШ). Примером подобных ПАТШ могут служить асимметричные трековые мембраны (АТМ) с порами в виде конуса, усеченного конуса, в виде песочных часов и с другими формами.

Анализ литературных данных показал наибольшую привлекательность получения АТМ с использованием травления треков «легких» высокоэнергетичных ионов Ag в полимерной пленке водно-спиртовым раствором. Были проведены исследования влияния концентрации этанола в травящем агенте и температуры травителя на радиальную (V_r) и тангенциальную (V_t) скорости травления (рис. 8). Одностороннее травление ПЭТФ-пленки, облученной ионами аргона ($2,4 \text{ МэВ/а.е.м.}$, флюенс $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$), проводилось в 5М NaOH с добавлением этанола. Пострадиационная термообработка облученной ионами Ag пленки не проводилась, т.к. в данных режимах травления сенсibilизация треков представлялась нецелесообразной в силу высокой исходной скорости травления (до ~ 10000 нм/мин).

Было обнаружено заметное увеличение скорости травления облученной ПЭТФ-пленки в травящем растворе с добавлением этилового спирта. На наш взгляд, это объясняется двумя причинами: гидрофилизацией поверхности полимера под воздействием содержащегося в травящем растворе спирта и хорошей растворимостью в спиртосодержащем растворе основного продукта щелочного гидролиза ПЭТФ – терефталевой кислоты. Гидрофилизация поверхности полимера приводит к улучшенному подводу травящего агента

(ОН⁻) к поверхности полимера, в то время как хорошая растворимость терефталевой кислоты в спирте способствует ускоренному ее отводу с травящейся поверхности в объем раствора. Это приводит к ускорению массообмена и, следовательно, к интенсификации процесса травления. Следует отметить, что V_t и V_r изменяются практически линейно в зависимости от концентрации этанола, при этом $\Delta V_t \approx \Delta V_r$.

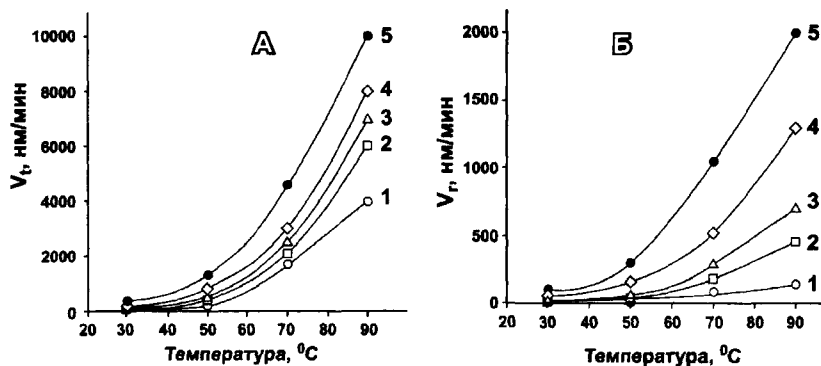


Рис. 8. Зависимость тангенциальной (А) и радиальной (Б) скоростей травления треков в облученной ионами аргона пленке для растворов с разной концентрацией этанола в зависимости от температуры травления; 1 – без этанола, 2 – 30% этанола, 3 – 50% этанола, 4 – 80% этанола, 5 – 96% этанола.

Из значений угла при вершине конуса, рассчитанных по данным тангенциальной и радиальной скоростей травления, видно (рис. 9 Б), что наибольшую конусность пор (угол при вершине конуса – 16 град.) обеспечивает процесс с использованием травящего раствора щелочи в спирте (96%) с температурой $25 \div 30$ °C.

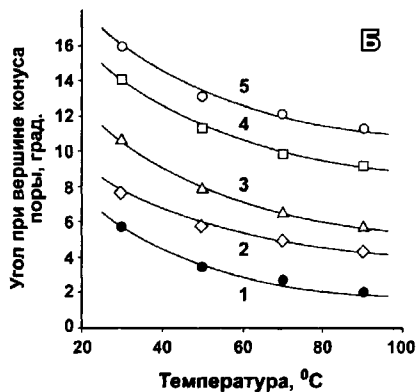
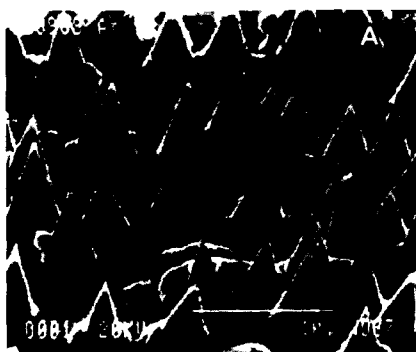


Рис. 9. СЭМ-изображение металлической вторичной структуры, полученной на ПАТШ (А). Зависимость угла травления от температуры для различных составов травящего раствора Б); 1 – без этанола, 2 – 30% этанола, 3 – 50% этанола, 4 – 80% этанола, 5 – 96% этанола.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение конусности пор с понижением температуры травящего раствора вызвано снижением тангенциальной скорости травления и влиянием добавки спирта, равноускоряющего как V_p , так и V_r . Полученные мембраны с конусными порами были использованы затем в качестве шаблонов для получения металлических наноструктурных материалов электрохимическим осаждением никеля (рис. 9 А).

4.3. Получение металлических шаблонных материалов электрохимическим осаждением никеля

Создание электропроводящего подслоя

Перед стадией синтеза металлических шаблонных материалов с использованием электрохимического осаждения никеля на поверхность трековой мембраны-шаблона, ей было необходимо придать электропроводность. В нашей работе для синтеза шаблонных материалов из никеля в виде массивов микро- и нанопроволок было необходимо создание электропроводного подслоя только с одной стороны ПТШ. Для этого методы химического восстановления металла являются непригодными, т.к. они приводят к закрытию металлом всей поверхности шаблона, включая стенки пор. Поэтому нами был использован метод магнетронного напыления металлических слоев на поверхность трекового шаблона (образцы ПТШ были изготовлены методом, описанным в п. 4.1.).

Оптимизированные режимы напыления слоев металлов (на установке магнетронного распыления и ионного травления ВУМР-1) были затем применены для напыления металлических слоев никеля, алюминия и меди на поверхность полимерного шаблона.

Таблица 1. Краевые углы смачивания модифицированных ПТШ* в зависимости от толщины напыленного слоя металла

Средний диаметр пор немодифицированных ПТШ, D, нм	Толщина покрытия, нм	θ, град.		
		Al	Cu	Ni
100	20	60	88	79
	50	34	37	48
	200	36	32	37
200	20	81	80	88
	50	81	80	52
	200	46	40	47
500	20	87	88	97
	50	40	45	55
	200	29	38	50

* – краевой угол смачивания немодифицированных ПТШ составляет 80 град.

Исследования показали, что малая толщина напыленного слоя (20 нм) металла не приводит к существенным изменениям гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности модифицированной матрицы (табл. 2). Это связано, на наш взгляд, с неравномерностью покрытия поверхности шаблона металлом. Заметное снижение краевого угла смачивания поверхности модифицированных ПТШ водой наблюдается только при нанесении модифицирующих слоев толщиной от 50 нм и выше.

Кроме того, было установлено, что магнетронный метод модификации поверхности трековых шаблонов слоями Ni толщиной 50 нм и выше наиболее приемлем с точки зрения точности контроля толщины слоя и поэтому он является оптимальным для создания токопроводящего подслоя на поверхности ПТШ с целью дальнейшего электрохимического нанесения на него никеля.

Электрохимическое осаждение никеля

В данной части представлен разработанный нами метод получения металлических шаблонных материалов с использованием полиэтилентерфталатных трековых мембран в качестве шаблонов электрохимическим осаждением никеля. Приведены данные исследований структурно-морфологических и электрохимических свойств полученных шаблонным методом микро- и наноструктурных материалов.

В эксперименте были использованы ПТШ с диаметрами пор $50 \div 400$ нм (получены методом, описанном в п. 4.1. и п. 4.2.), модифицированные магнетронным напылением слоя никеля толщиной 50 нм. Электроосаждение никеля проводили с использованием двух типов электролита: «матового» и «блестящего» никелирования, в результате чего в порах полимерной матрицы-шаблона были получены наноразмерные проволоки, консолидированные на общей для них подложке. Для дальнейших исследований их структурно-морфологических и электрохимических свойств было проведено удаление ПЭТФ-шаблона травлением его в щелочи. Морфология выделенных металлических шаблонных наноструктурных материалов была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии.

В упрощенном виде рост таких проволок можно представить следующим образом. Проволоки начинают расти от электропроводящего подслоя вдоль канала пор шаблона (рис. 10). Как только растущие проволоки достигают противоположной поверхности ПТШ, характер процесса их роста меняется, поскольку рост проволок больше не ограничивается геометрией порового пространства. С этого момента проволоки начинают расти в радиальном направлении, формируя полусферические «шляпки». Спустя некоторое время, необходимое для разрастания «шляпок», вся обратная поверхность полимерного шаблона будет покрыта слоем металла. При низкой пористости шаблона зона диффузии, т.е. электрохимический двойной слой, будет иметь форму полусферы, расположенной у устья поры (рис. 11 А). При большом числе пор шаблона (при его поверхностной пористости более 10-15 %) электрохимический двойной слой будет уже представлять собой плоскость (рис. 11 В).

В случае одновременного достижения проволоками поверхности шаблона, те из них, которые достигли поверхности первыми, растут быстрее из-за более замедленного роста соседних проволок (последние на тот момент находятся внутри пор). Полусферическая зона диффузии вокруг «шляпок» увеличивается и покрывает соседние поры, препятствуя тем самым росту в них проволок.

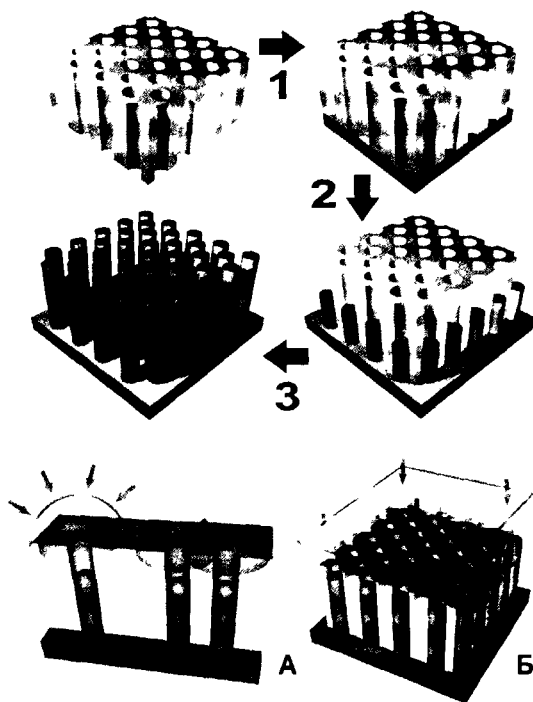


Рис. 10. Схематическая модель процесса шаблонного синтеза микро- и наноструктурных материалов из металла с использованием ПТШ. 1 – нанесение токопроводящего подслоя на поверхность ПТШ; 2 – электрохимическое осаждение металла на ПТШ с токопроводящим подслоем; 3 – удаление шаблона-матрицы с выделением шаблонного наноматериала.

Рис. 11. Электрохимическая диффузия вблизи входов в поры: (А) низкая плотность треків ионов, диффузия в поры радиальна за исключением соседствующих пор; (Б) высокая плотность треків ионов, диффузия линейна с более развитым диффузионным слоем.

Также следует учитывать поверхностную диффузию, которая может существенно влиять на транспорт раствора электролита вдоль внешней поверхности шаблона и, следовательно, способствовать более плоскому виду зоны диффузии. В разработке метода электрохимического осаждения, помимо роли диффузии следует также учитывать истощение рабочего раствора электролита. Таким образом, небольшие флуктуации ($\pm 200 - 300$ нм) в росте объясняются, на наш взгляд, главным образом диффузионной природой процесса подвода электролита.

Учитывая вышеописанные факторы, влияющие на процесс синтеза, нами был разработан метод получения шаблонных микро- и наноструктурных материалов в поровом пространстве ПТШ электрохимическим осаждением никеля с использованием электролита «матового» никелирования.

Были получены образцы ПТШ, содержащие в поровом пространстве микро- и нанопроволоки при времени осаждения никеля $10 - 25$ мин. Характерные СЭМ-изображения полученных таким образом никельсвых микропроволок представлены на рис. 12: проволоки имеют диаметр ~ 400 нм, обладают высокой однородностью своих поперечных размеров; максимальная длина их цилиндрической части соответствует толщине исходного ПТШ – 10 мкм. Установлено, что для полного заполнения никелем таких пор шаблона требуется около 12 минут. При превышении данного времени процесса осаждения на поверхности ПТШ начинают образовываться «шляпки»

(рис. 12 С), характер роста которых описан выше.

Синтез же металлических шаблонных материалов с использованием электролита «блестящего» никелирования занимает больше времени по сравнению с синтезом с использованием «матового» никелирования: требовалось уже $18 \div 20$ мин, чтобы полностью заполнить ПЭТФ-шаблон толщиной 10 мкм. При этом характер морфологии микропроводок, выделенных из матрицы, практически идентичен характеру морфологии микропроводок, полученных с использованием электролита «матового» никелирования.

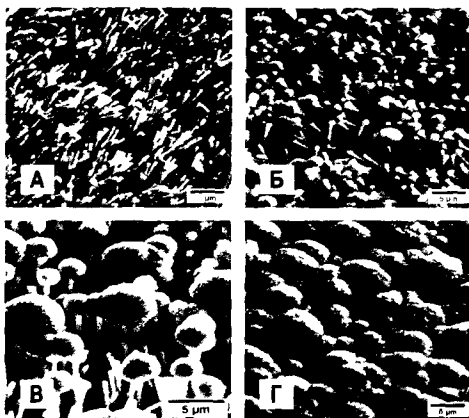


Рис. 12. СЭМ-фотографии никелевых микропроводок со средним диаметром 400 нм, электроосажденных на поверхность ПТШ из раствора «матового» никелирования после растворения полимерной мембраны: (А) время заполнения пор 10 мин при 25 мА/см^2 , (Б) 15 мин, (В) 20 мин, (Г) 25 мин. Полусферические «шляпки» начинают расти на обратной электропроводящему слою поверхности шаблона.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что разработанный нами метод «матового» никелирования ПТШ, металлизированных магнетронным напылением никеля (с последующим удалением полимерной матрицы), позволяет получать консолидированные на подложке микро- и наноразмерные проволоки с контролируемой геометрией, узким распределением по диаметрам (в диапазоне $50 - 400 \text{ нм}$) и максимальной высотой цилиндрической части, соответствующей толщине шаблона.

4.4. Получение металлических шаблонных материалов химическим осаждением серебра

Металлизация полимерной пленки химическим осаждением серебра

В начале данной части работы была исследована возможность металлизации комплексами серебра наиболее простого варианта поверхности ПЭТФ – непористой пленки.

С этой целью была использована ПЭТФ-пленка толщиной 10 мкм, облученная ионами Хе с плотностью облучения $3 \cdot 10^8 \text{ см}^2$, являющаяся промежуточным звеном в процессе получения трековых шаблонов. Сенсибилизация поверхности пленки проводилась с использованием разработанного нами метода модификации с применением раствора, содержащего хлорид олова.

Так как поверхность ПЭТФ-пленки, находящейся в водном растворе, заряжена отрицательно, то содержащиеся в растворе сенсибилизации ионы Sn^{2+} сорбируются поверхностью шаблона образуя слой комплексных анионов SnCl_4^{2-} , подвергающихся

при последующей промывке гидролизу с образованием малорастворимых продуктов $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ и более сложных химических соединений. Они прочно закрепляются на обрабатываемой поверхности слоем толщиной от единиц до нескольких десятков нанометров.

Исследование морфологии поверхности сенсibilизированной ПЭТФ-пленки с помощью метода АСМ показало, что предложенный нами режим сенсibilизации позволяет получать на поверхности полимерной пленки слои серебра толщиной от 10 до 20 нм. Отработка данного режима, позволившего минимизировать толщину сенсibilизирующего слоя, являлась необходимой стадией для дальнейшей модификации ПТШ из ПЭТФ.

После стадии сенсibilизации образцы обрабатывались раствором, содержащим комплексную аммиачную соль $\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{NO}_3$ и восстановитель (раствор № 1). Химическое осаждение серебра при этом происходило на активной поверхности катализатора, которым являлись частицы серебра, мгновенно образующиеся на погруженной в раствор серебрения сенсibilизированной поверхности полимера.

Исследование морфологии полученных таким образом металлизированных образцов с помощью АСМ показало, что слой серебра в широком диапазоне времен осаждения достаточно ровный, морфологически его поверхность представляет собой зернистую структуру, характерную, в целом, для процессов химического осаждения металла. Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что данный метод применим для нанесения тонких слоев серебра толщиной до 200 нм на поверхность ПЭТФ-пленок.

Таким образом, решив наиболее простую задачу – нанесение слоя серебра толщиной до 200 нм на поверхность ПЭТФ-пленки – мы приступили к решению задачи металлизации ПТШ из ПЭТФ (включая стенки пор) комплексами серебра методом химического осаждения.

Металлизация ПТШ химическим осаждением серебра

В работе были использованы ПТШ из ПЭТФ толщиной 10 мкм и диаметрами пор в диапазоне $30 \div 200$ нм. Сенсibilизацию и стадию восстановления серебра на поверхности ПТШ (включая стенки пор) проводили способами, описанными выше, а также с использованием растворов, разработанных в ходе проведения эксперимента: раствора № 1 (см. выше), раствора № 2 (раствор № 1 с добавлением спиртового раствора йода в качестве стабилизатора), раствора № 3 (раствор № 2 с добавлением 5% этанола). При этом толщина осажденного на ПТШ слоя серебра составляла от 20 до 100 нм, в зависимости от времени осаждения. Были проведены исследования по изменению среднего диаметра пор, покрытых слоем металла, в зависимости от времени осаждения металла (рис. 13).

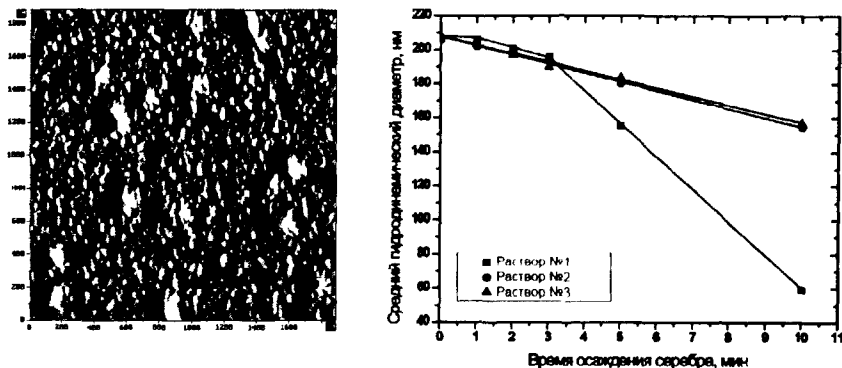


Рис. 13. АСМ-изображение поверхности ПТШ из ПЭТФ (А), металлизированного серебром, время осаждения 3 мин. Зависимость среднего диаметра пор ПТШ ($D_{\text{ср}} = 200$ нм) от времени осаждения серебра (Б) для разных растворов.

Обобщая экспериментальные данные, представленные в данном разделе работы, можно сказать, что металлизация раствором № 1 не приводит к селективному восстановлению металла, в то время как разработанный нами раствор № 2 позволяет проводить осаждение селективно (восстановление происходит только на поверхности ПТШ, содержащей комплексы олова, исключая поверхность ванны и элементы крепежа). При этом время работы раствора увеличивается примерно в 4 раза по сравнению с раствором № 1. Использование же раствора № 3 не приводит к существенному улучшению качества покрытия серебром поверхности пор ПТШ, усложняя при этом процесс металлизации.

Таким образом, показана применимость химического осаждения серебра для контролируемой металлизации поверхности ПТШ из ПЭТФ. Такие металлизированные полимерные поверхности могут быть использованы для создания токопроводящего подслоя, который затем может служить основой для электрохимического осаждения металлов в качестве замены более дорогого способа модификации палладием. Неоспоримым достоинством данного метода (и в целом – химического осаждения металлов) является полное покрытие полиядерными комплексами металла поверхности ПТШ, включая стенки пор, в отличие от термического и магнетронного напыления металлов, что позволяет уже на стадии формирования токопроводящего подслоя создавать в порах металлические трубчатые структуры с толщиной стенок до 200 нм.

4.6. Физико-химические свойства полученных металлических шаблонных микро- и наноструктурных материалов

Электрохимические свойства металлических шаблонных материалов

Данная часть работы посвящена изучению электрохимического поведения в щелочном растворе при комнатной температуре электродов, в качестве которых выступали синтезированные шаблонные микро- и наноструктурные материалы из никеля. В эксперименте была использована электрохимическая ячейка с тремя электродами:

никелевый наноструктурный электрод, содержащий консолидированные микропроволоки на подложке, в качестве рабочего электрода, платиновый вспомогательный электрод и Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. Геометрические площади поверхностей рабочего и вспомогательного электродов составляли 0,126 и 3,35 см², соответственно.

Известно, что в процессе электролиза происходит изменение морфологии приповерхностных слоев металлических электродов, что может существенным образом сказываться на эффективности процесса электролиза. Чтобы учесть этот важный момент, для изучения электрохимического поведения полученных нами шаблонных материалов был использован метод циклической вольтамперометрии с частотой развертки потенциала 50 мВ/сек. Все измерения проводились после стабилизации циклических вольтамперограмм (ЦВА), которая наблюдалась спустя 25 – 30 мин непрерывных циклов.

На рис. 14 показаны ЦВА, характеризующие электрохимическую активность никелевых микроструктурных электродов, полученных с использованием электролитов «матового» и «блестящего» никелирования. Видно, что микроструктурный электрод, приготовленный из раствора «матового» никелирования, более активен в производстве водорода, чем электрод полученный с помощью электролита «блестящего» никелирования при одном времени осаждения металла.

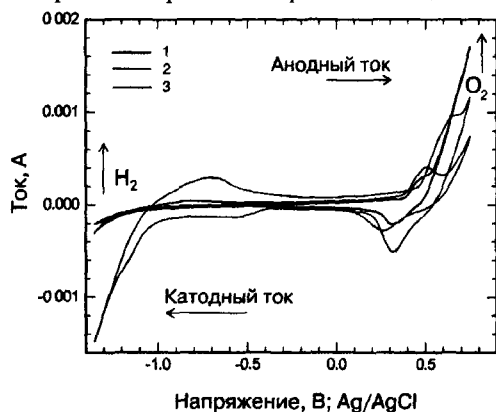


Рис. 14. ЦВА никелевых микроструктурных электродов, полученных из различных осадительных растворов в течение 10 мин.

(1) – никелевый электрод;
(2) – электрод, полученный «блестящим» никелированием;
(3) – электрод, полученный «матовым» никелированием. Электрохимическое тестирование проводили в 0,1 М КОН при частоте развертки 50 мВ/сек.

В ходе эксперимента было установлено, что выделение водорода начинается при значениях напряжения выше -1,3 В. Причем электрохимическая активность никелевых шаблонных микро- и наноструктурных материалов, полученных с использованием «матового» никелирования, была примерно в 7 раз выше, нежели у объемного никеля.

Для увеличения электрохимической активности полученных наноструктурированных электродов была проведена модификация их поверхности химическим осаждением платины; время модификации составляло 15 – 45 мин.

Анализ экспериментальных данных показал, что эффективность разработанных нами никелевых шаблонных наноструктурных материалов, модифицированных платиной, в процессе электролитического получения водорода вдвое превышает эффективность аналогичных немодифицированных.

Оценка эффективности никелевых шаблонных наноструктурных материалов в качестве электродов для выделения водорода

Данная часть работы посвящена практическому аспекту шаблонного синтеза – оценке возможности применения синтезированных металлических шаблонных наноразмерных материалов в процессах электролитического синтеза водорода.

Электролиз водного раствора 40% в.в. КОН проводили при атмосферном давлении, используя в качестве рабочих электродов полученные «матовым» никелированием ПТШ и ПАТШ консолидированные на подложке нанопроволоки. Эффективность выделения водорода водным электролизом на полученных наноструктурных электродах была качественно оценена по величине плотности тока в зависимости от напряжения (рис. 15). Проведенное исследование показало, что в области низких напряжений эффективность электролиза воды повышена.

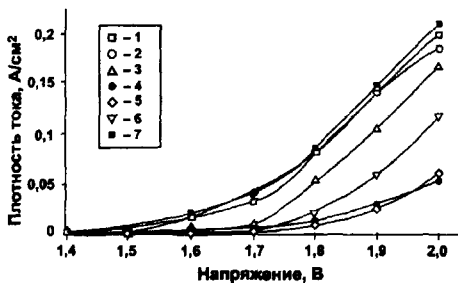


Рис. 15. Активность никелевых наноструктурных электродов (получены в растворе «матового» никелирования) и объемного никеля в синтезе водорода при различных температурах. Никелевая вторичная структура: (1) – 60 °C; (2) – 40 °C; (3) – 20 °C. Объемный никелевый электрод: (4) – 40 °C; (5) – 20 °C; (6) – 60 °C. Никелевая асимметричная вторичная структура: (7) – 60 °C.

При выделении водорода на никелевых микроструктурных электродах при напряжении 2 В наблюдается более чем двукратное увеличение плотности тока по сравнению с процессами, использующими электроды из объемного никеля. Снижение влияния микроструктурированности полученных электродов по сравнению с семикратным увеличением эффективности при максимальном напряжении 1,4 В (см. рис. 14) связано, на наш взгляд, с более интенсивным процессом образования пузырьков выделяющегося газа и более затрудненным отводом молекул водорода с поверхности полученных нами электродов (в силу их более высокоразвитой поверхности) по сравнению с плоским никелевым электродом.

Чувствительность анализа с применением ГКР-активных поверхностей, полученных с использованием шаблонного синтеза

Одним из вариантов увеличения чувствительности ГКР-анализа является использование структурированных поверхностей с высокой поверхностной плотностью острых наноструктур. Исходя из этого, для оценки чувствительности данного метода были синтезированы шаблонным способом вторичные медные конусные наноструктуры, полученные с использованием ПАТШ из ПЭТФ с плотностью пор, равной 10^{10} см^{-2} , большим диаметром, равным 30 нм и отношением высоты конической части поры к большому диаметру 2/1. С использованием синтезированных наноструктур был получен спектр фенилаланина (рис. 16).

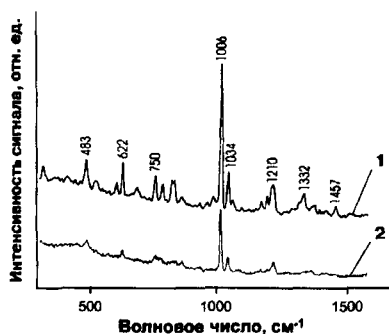


Рис. 16. Сравнение ГКР-спектра (1) и КР-спектра (2) фенилаланина. Для записи ГКР спектра использовано количество вещества 1 пг, для записи КР-спектра – 1 мг. Длина волны возбуждения – 514,5 нм при мощности 20 мВт для спектров ГКР и 250 мВт для спектров КР.

Чувствительность метода при использовании разработанных в данной работе ГКР-активных поверхностей позволяет записывать спектры ГКР пикограммовых количеств биологически активных молекул.

3. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен метод сенсibilизации облученной высокоэнергетичными ионами полиэтилентерефталатной пленки посредством ее пострadiaционной термообработки, приводящий к двукратному увеличению скорости травления треков в процессе получения симметричных трековых мембран.

2. Разработан метод и технологические режимы получения асимметричных трековых мембран; метод основан на одностороннем травлении в щелочных водно-спиртовых растворах полиэтилентерефталатных пленок, облученных высокоэнергетичными ионами аргона.

3. Предложена схема и разработаны режимы синтеза электрохимическим осаждением никеля металлических микро- и наноструктурных материалов с использованием полиэтилентерефталатных трековых мембран с заданной формой пор в качестве шаблонов; показано, что последующее удаление полимерной матрицы-шаблона позволяет получить массив металлических микро- и наноразмерных проволок, консолидированных на подложке.

4. Разработаны режимы синтеза химическим осаждением серебра металлических микро- и наноструктурных материалов с использованием полиэтилентерефталатных трековых мембран-шаблонов; показано, что данный метод позволяет получать в поровом пространстве мембраны металлические микро- и наноразмерные трубки.

5. Оценена эффективность применения полученных никелевых шаблонных микро- и наноструктурных материалов в качестве электродов в электролитическом синтезе водорода (показано двукратное увеличение эффективности проведения процесса электролиза по сравнению с традиционными никелевыми электродами), а также в ГКР-анализе биомакромолекул с чувствительностью не более 1 пг.

Список основных публикаций по содержанию диссертации

1. Загорский Д.Л., Виленский А.И., Жданов Г.С., Косарев С.А., Первов Н.В., Мchedlishvili Б.В. Исследование методом АСМ треков в полимерных пленках. // Труды 12 международного совещания «Радиационная физика твердого тела». Севастополь 2002, с. 225-228.
2. Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Н., Первов Н.В., Трофимов Д.А., Сергеев А.В., Мchedlishvili Б.В. Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. // Мембраны, 2003, № 4, с. 18-22.
3. Сергеев А.В., Первов Н.В., Нечаев А.Н., Мchedlishvili Б.В. Модифицированные трековые нанощаблоны. // XV Международная конференция по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям, 2003. Тезисы докладов, с. 3.
4. Нечаев А.Н., Березкин В.В., Жданов Г.С., Карпухина Л.Г., Митерев А.М., Сергеев А.В., Хатайбе Е.В., Первов Н.В., Пронин В.А., Цыганова Т.В., Мас А., Шуге Ф., Мchedlishvili Б.В. Модифицированные трековые мембраны. I. Трековые мембраны с модифицированной геометрией пор. // Сборник «Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения». М.: ИК РАН, 2004, с. 42-57.
5. Олейников В.А., Первов Н.В., Мchedlishvili Б.В. Трековые мембраны в темплейтном синтезе ГКР-активных наноструктур. // Мембраны, 2004, № 4, с. 17-27.
6. Первов Н.В., Апель П.Ю. Асимметричные трековые шаблоны. // Всероссийская научная конференция «Мембраны – 2004». Тезисы докладов, с. 177.
7. Первов Н.В., Сергеев А.В., Власов С.В. Химическое модифицирование трековых шаблонов нанесением слоев металлов. // Там же, с. 178.
8. Нечаев А.Н., Пронин В.А., Горнов В.Н., Сергеев А.В., Первов Н.В. Нанесение металлов на трековые шаблоны магнетронным напылением. // Там же, с. 179.
9. Нечаев А.Н., Сергеев А.В., Первов Н.В., Власов С.В. Электрохимическое осаждение металлов на трековые шаблоны. // Там же, с. 180.
10. Polyakov N.B., Zagorski D.L., Pervov N.V., Volosnikov A.A., Belan V.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov V.A. The study of the decomposition/ionization from the surfaces prepared by the track membrane technique. // Proceedings of the Sixth International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM)-2005, Aschaffenburg, Germany, 2005, May 28-31. Abstracts, I 9, P.188.
11. Vilensky A.I., Zagorski D.L., Apel P.Yu., Pervov N.V., Mchedlishvili B.V., Popok V.N., Melnik N.N. Thermal regression of latent tracks in the polymer irradiated by high energy heavy ions. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. V.218(B). P.294-299.

заказ №1075 от 17.05.2006 тираж 100 экз.
Печатный салон «ВОВРЕМЯ!»
103062 Москва, Малый Казенный переулок, д. 2
(495) 788-7765 / многоканальный

06 14178 ^{2006A}14178