

УДК 678.067-416

ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ВЫСОКОЙ ПОРИСТОСТИ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

© 1995г. В.А. Олейников

Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 18.10.94

Рассмотрены пути создания трековых мембран (ТМ) высокой пористости: а) ТМ с порами сложной формы, включающей цилиндрический участок для компенсации разброса селективирующих диаметров пор, связанного с разнотолщинностью и неоднородностью исходной пленки и б) ТМ с порами, имеющими заданное распределение по направлениям. Разработана численная модель для оценки вероятности образования дефектов в ТМ мембранах с непараллельной системой пор. Рассмотрены три способа распределения пор по направлениям: 1) – равномерное в одной плоскости; 2) – равномерное в двух плоскостях и 3) – по кругу. Показано, что использование ТМ с непараллельными порами дает возможность значительно снизить вероятность образования дефектов, при этом лучшие результаты дают последние два способа. Представленные результаты позволяют создавать ТМ с желаемыми свойствами.

Процесс изготовления трековых мембран (ТМ) включает их облучение пучком высокоэнергетических ионов, что определяет стохастичность распределения пор по поверхности ТМ и, в свою очередь, рост вероятности образования перекрытий пор с увеличением их поверхностной плотности.

Под парным перекрытием понимается случай, когда в любом сечении мембраны для данной поры найдется другая так, что расстояние между их осями меньше диаметра пор. Таким образом, появление парных перекрытий приводит к формированию дефектов типа щели, наличие которых вносит вклад в изменение селективности по жестким частицам только плоской формы (например, дисковидной). В случае тройного перекрытия в любом сечении мембраны для данной пары найдутся две такие, что для каждой из трех пар пор выполняется условие парного перекрытия. Таким образом, тройные перекрытия и перекрытия большей кратности дают поры с увеличенным эффективным диаметром и снижают селективность по частицам любой формы.

Поток жидкости сквозь цилиндрическую пору определяется выражением Хагена – Пуа-

зеля

$$V_0 = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \eta l}$$

где Δp – перепад давления на мембране, η – вязкость, l – длина поры (толщина мембраны), r – радиус поры.

В случае поры переменного радиуса поток можно оценить из выражения

$$V = \frac{\pi \Delta p}{8 \eta} \frac{1}{\int_0^l (dx/r^4(x))}$$

Здесь $r(x)$ – зависимость радиуса пор мембраны от координаты x , перпендикулярной поверхности мембраны. Отсюда для случая поры конического сечения с малым (селективирующим) радиусом r и большим радиусом $R = \rho r$ (рис.1) поток жидкости можно определить так:

$$V = V_0 \frac{3\rho^3}{(\rho^2 + \rho + 1)}$$

Значение V быстро растет с увеличением $\rho = R/r$, следовательно, используя поры конического сечения, можно значительно уве-

личить производительность ТМ. Малый (селектирующий) радиус пор r при этом не изменяется, вероятность образования перекрытых в малом сечении пор не увеличивается, и, таким образом, рост производительности не сопровождается снижением селективности.

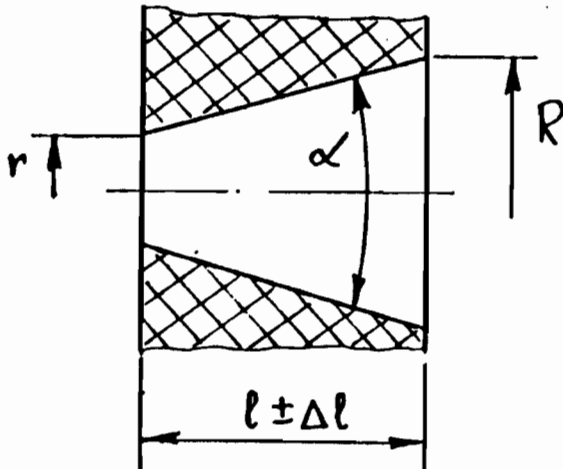


Рис.1. Геометрия конусной поры трековой мембраны.

Способ изготовления ТМ с порами конической формы, заключающийся в одностороннем травлении пленок, облученных высокоэнергетичными ионами, описан в [1]. Относительный разброс малых радиусов пор, связанный с разнотолщинностью пленки, определяется по формуле

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta l}{r} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2},$$

где α - угол конусности поры (см. рис.1). Относительный разброс радиусов пор возрастает с ростом угла конусности α и с уменьшением селектирующего радиуса r , и при $r = \Delta l \operatorname{tg}(\alpha/2)$ относительный разброс $\Delta r/r$ достигает 100%. Это означает появление тупиковых пор и снижение поверхностной пористости. То есть, для ТМ с порами конической формы увеличение производительности сопровождается снижением селективности, особенно резким в случае мембран с малыми порами.

Это противоречие может быть снято использованием мембран с порами сложной формы, в частности, с порами, содержащими участок цилиндрической формы длиной $l_c \geq 2\Delta l$, компенсирующий разброс селек-

тирующего радиуса пор, связанный с их конусностью и разнотолщинностью исходной пленки. Возможны два пути реализации таких структур: 1) двухстадийное облучение; 2) двухстадийное травление.

Метод двухстадийного облучения предложен в [2]. На первом этапе пленку облучают через маску ионами с длиной пробега, меньшей, чем толщина пленки, и с поверхностной плотностью, достаточной для осуществления эффекта обработки пленки подобно микролитографии [3]. На втором этапе вся пленка облучается ионами, длина пробега которых больше толщины пленки. Поровая структура, получаемая после травления, показана на рис.2,а. Толщина селективного слоя определяется толщиной исходной пленки и длиной пробега ионов, использованных на первом этапе облучения.

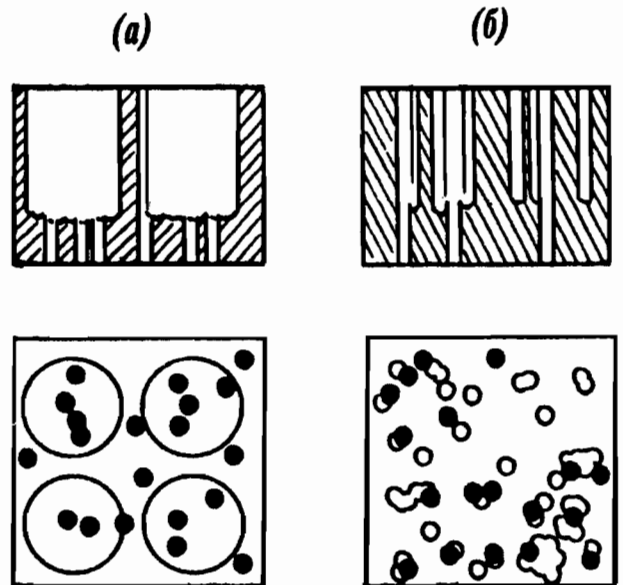


Рис.2. Поровая структура ТМ, получаемых по методу двухстадийного облучения пленки: а) на первом шаге облучение проводится через маску; б) облучение без маски.

Позднее, в [4], была реализована структура, показанная на рис.2,б, которая отличается тем, что первый этап облучения проводится без маски пучком ионов, плотность которого недостаточна для полного удаления слоя. Достоинством метода является простота его технического выполнения, однако высокая вероятность формирования протяжен-

ных или кольцевых дефектов из тупиковых пор, с высокой плотностью распределенных по поверхности, может сильно снизить механическую прочность ТМ, а образование непрочной структуры в виде тонких стенок и выступов может вызвать генерацию механических загрязнений самой ТМ.

верхностной плотности пор.

Кардинально иным способом повышения пористости ТМ без снижения их селективности является вариация углов наклона пор по отношению нормали к поверхности. Вероятность формирования дефектов снижается за счет того, что пора, перекрывающаяся с другой порой в одном сечении ТМ, может быть одиночной в другом и не давать вклада в уменьшение селективности. Определение вероятности образования дефектов является сложной задачей, которая к настоящему времени решена только для ТМ с параллельными порами [6,7].

Оценка вероятности образования перекрывшихся пор с заданным распределением их углов наклона по отношению к поверхности ТМ проведена в настоящей работе путем компьютерного моделирования с использованием метода Монте-Карло. Распределение пор по поверхности ТМ предполагалось случайно-равномерным. Фактически исследуемым фактором являлась зависимость вероятности перекрытий от способа распределения пор по углам наклона. В настоящей работе рассмотрены три варианта.

1. Поры ориентированы в одной плоскости: распределение по углам наклона в одной плоскости случайно-равномерное на интервале $(-\gamma_0 < \gamma_x < \gamma_0)$, в другой – поры ориентированы перпендикулярно поверхности мембраны ($\gamma_y = 0$).
2. Равномерное распределение по углам наклона в двух плоскостях: распределение по углам наклона в двух плоскостях случайно-равномерное на интервалах $(-\gamma_0 < \gamma_x < \gamma_0)$ и $(-\gamma_0 < \gamma_y < \gamma_0)$.
3. Распределение по кругу: все поры ориентированы под одним углом к нормали к поверхности мембраны (азимутальный угол $\theta = \gamma_0$) и случайно-равномерно распределены по полярному углу $(0 < \varphi < 2\pi)$. Особенностью этой мембраны является то, что все поры имеют одинаковую длину и, следовательно, одинаковое гидродинамическое сопротивление.

Введем два безразмерных параметра: безразмерный диаметр пор χ

$$\chi = D\sqrt{N} \quad ,$$

где N – поверхностная плотность пор, D – их диаметр; и параметр, характеризующий наклон поры к поверхности мембраны Δ , определяемый длиной проекции оси поры на

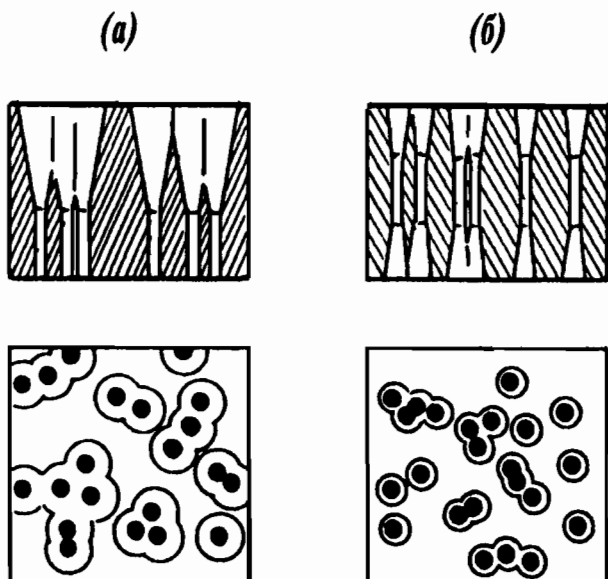


Рис.3. Поровая структура ТМ, получаемых по методу двухстадийного травления плёнки: а) одностороннее травление; б) двухстороннее травление.

При использовании метода двухстадийного травления облученную пленку обрабатывают сначала в травителе, формирующем систему тупиковых пор конической формы, а затем в травителе с высокой селективностью травления: $V = V_t/V_b$, где V_t – скорость травления вдоль трека, V_b – скорость травления необлученного материала. Получаемые таким образом мембраны показаны на рис.3. Предложенная в [5] модификация метода (на первом этапе используется химическое, а на втором – электрохимическое травление) позволяет изготавливать ТМ толщиной большей длины пробега ионов в пленке. Авторам удалось реализовать ТМ толщиной $150 \mu\text{M}$ при длине пробега заряженных частиц в материале $20 - 30 \mu\text{M}$. По-видимому, основным ограничением метода двухстадийного травления следует считать снижение механической прочности ТМ с ростом по-

плоскость, параллельную поверхности мембраны

$$\Delta = l \operatorname{tg} \gamma \sqrt{N}$$

Здесь l – толщина мембраны, γ – угол наклона оси поры к поверхности мембраны.

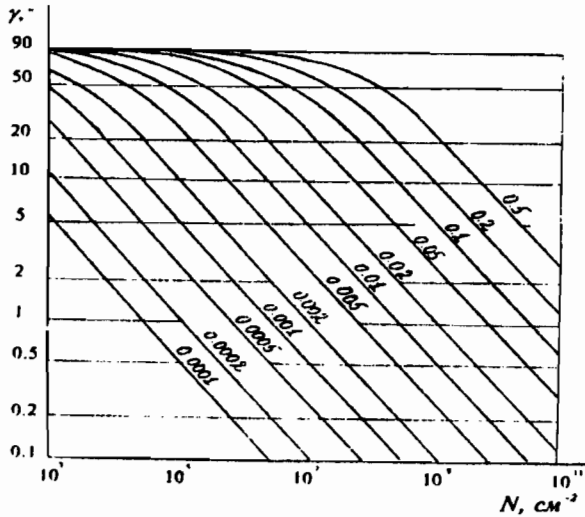


Рис.4. Помограмма, связывающая угол наклона пор γ , поверхностную плотность пор N и параметр Δ .

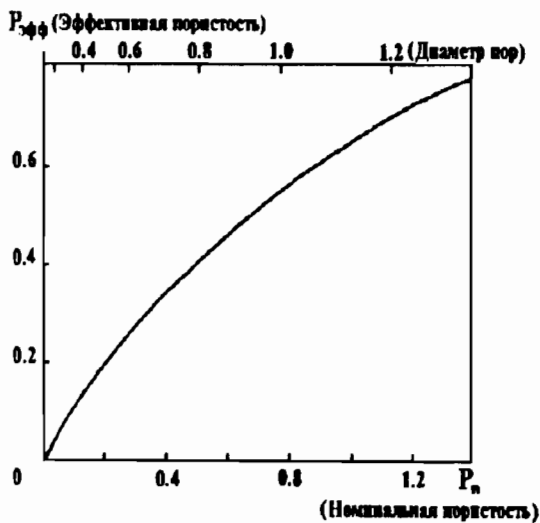


Рис.5. Связь эффективной пористости P_{eff} , номинальной пористости P_n и безразмерного диаметра χ .

Помограмма, связывающая параметр Δ , угол наклона поры γ и поверхностную плотность пор N для ТМ толщиной $10 \mu\text{M}$ пред-

ставлена на рис.4.

На рис.5 дана связь безразмерного диаметра χ , номинальной пористости P_n , определяемой отношением суммарной площади пор к площади мембраны без учета их перекрытий, и эффективной пористости P_{eff} , в которой учитывается реальная площадь пор с учетом их перекрытий. Кривая построена по данным работы [7] с учетом образования кольцевых дефектов и связанной с этим потерей фрагментов мембраны. Число пор на рассматриваемом участке составляло $100 - 1000$; всего разыгрывались координаты $10^3 - 10^4$ пор. Число сечений мембраны, в которых проводилась проверка на перекрытия пор, $k = 5 - 20$.

Зависимости вероятностей парных W_2 и тройных W_3 перекрытий от эффективной пористости мембраны P_{eff} представлены на рис.6. Для случая параллельных пор, рис.6,а, результаты расчетов по предлагаемой модели находятся в хорошем соответствии с результатами, приведенными в [6-8]. На рис.6 представлены зависимости $W_2(P)$ и $W_3(P)$, вычисленные при различных способах распределения пор по направлениям. Введение даже незначительного разброса пор по направлениям (см. рис.6,а) приводит к заметному уменьшению вероятности перекрытия пор. Так, вероятность парных перекрытий $W_2 < 1\%$ при $\chi \leq 0,10$ (первый вариант распределения пор по направлениям), при $\chi \leq 0,15$ (второй вариант) и при $\chi \leq 0,14$ (третий вариант). Для случая параллельных пор $W_2 < 1\%$ при $\chi \leq 0,05$. Аналогично, для вероятности тройных перекрытий $W_3 < 1\%$ при $\chi \leq 0,35$ (вариант 1), при $\chi \leq 0,40$ (вариант 2), при $\chi \leq 0,39$ (вариант 3) и при $\chi \leq 0,29$ (параллельные поры).

Отметим, что вероятности перекрытий пор при обоих вариантах разбросов пор по их ориентации в двух плоскостях почти не отличаются. Значения вероятности перекрытий для разброса направлений пор в одной плоскости заметно выше. Из рассмотренных способов распределения пор по направлениям случайно равномерное распределение в двух плоскостях дает меньшие вероятности парных и тройных перекрытий.

При больших значениях параметра наклона пор $\Delta = 0,1$: $W_2 < 1\%$ при $\chi \leq 0,34$ (эффективная пористость $P_{eff} \leq 7\%$) и $W_3 \leq 1\%$ при $\chi \leq 0,65$ (эффективная пористость $P_{eff} \leq 28\%$).

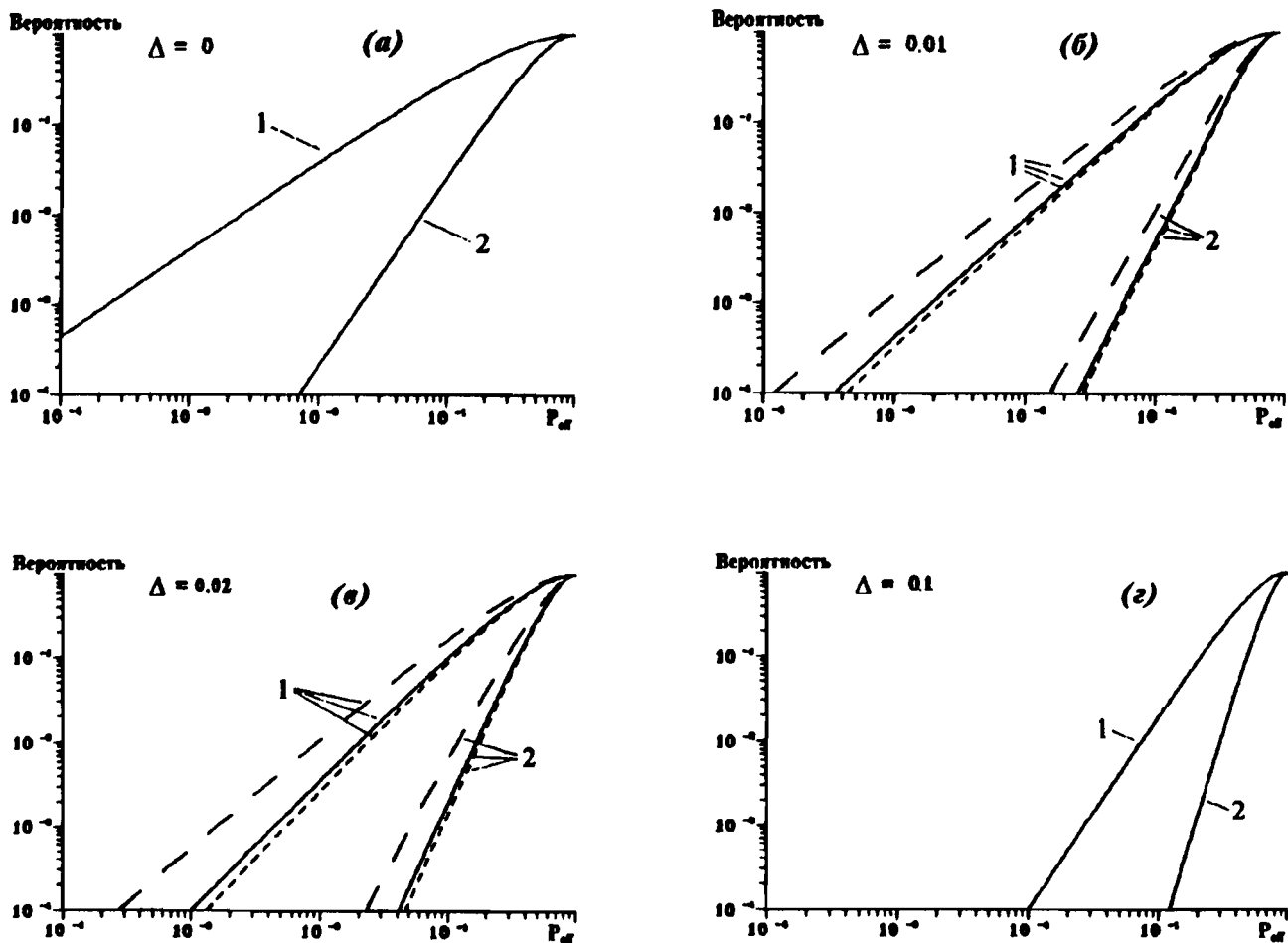


Рис.6. Зависимости вероятности парных (1) и тройных (2) перекрытий от эффективной P_{eff} пористости трековой мембраны с непараллельными порами. а – неравномерное распределение пор по направлениям в одной плоскости; б,в – равномерное в двух плоскостях; г – по кругу.

Таким образом, рассмотрены два пути создания трековых мембран высокой пористости: 1) ТМ с порами сложной формы, включающей цилиндрический участок для компенсации разброса селективирующих диаметров пор, связанного с разнотолщиной и неоднородностью исходной пленки; 2) ТМ с порами, имеющими заданное распределение по направлениям. Разработана численная модель, позволяющая оценивать вероятность образования дефектов типа сдвоенная пора (щелевидная пора) и строенная пора (пора увеличенного диаметра) в трековых мембранах с непараллельной системой пор. Рассмотрены три способа распределения пор по направлениям: 1) равномерное в одной плоскости; 2) равномерное в двух плоскостях и 3) по кругу. Последние

два способа дают заметно меньшие значения вероятностей перекрытий пор по сравнению с первым, но мало отличаются между собой.

Использование значительных углов наклона пор по отношению к нормали к поверхности ТМ дает возможность существенно снизить вероятность образования парных W_2 и тройных W_3 перекрытий.

Представленные результаты расчетов позволяют предсказывать свойства разрабатываемых трековых мембран и, таким образом, создавать трековые мембраны с желаемыми характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bean Ch.P., DeSorbo W.* Porous bodies and method of making / 1973, US Patent №3, 770,532.
2. *Флеров Г.Н., Оганесян Ю.С., Воробьев Е.Д., Кузнецов В.И., Шеголев В.А., Самойлова Л.И., Мамонтова Т.И., Аюпов Г.Н.* Способ получения ядерных фильтров / 1980, А.с. СССР №894923.
3. *Fischer B.E., Spohr R.* Heavy ion microlithography – a new tool to generate and investigate submicroscopic structures // *Nucl. Instr. & Meth.* 1980. Vol.168. P.241–246.
4. *Heinrich B., Gemende B., Luck H.B.* Particle track membranes with higher porosity // Proc.2-nd Meeting "Particle Track Membranes and Their Applications". Szczyrk, Warsaw, Poland, 1992. P.25–31.
5. *Khan H.A. e.a.* Electrochemical enlargement of radiation damage due to short ranged charged particles for producing thick nuclear track filters // *Radiation Effects and Defects in Solids.* 1990. Vol.115. P.173–182.
6. *Барашенков В.С.* Дисперсия пор ядерных фильтров. Дубна, 1977 (Препринт P14-10532).
7. *Riedel C., Spohr R.* Statistical properties of etching nuclear tracks: I. Analytical theory and computer simulation // *Radiation Effects.* 1979. Vol.42, №1/2. P.69–75.
8. *Albrecht D. e.a.* Investigation of Heavy Ion Produced Defect Structures in Insulators by Small Angle Scattering // *Applied Physics A.* 1985. Vol.37. P.37–46.