

УДК 541.12.037

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПАРОВ АДАМАНТАНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

© 2011 А.В. Андреева, В.И. Зынь, А.А. Сафонов, А.В. Шацкий, А.М. Штеренберг

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 14.02.2011

Описываются методика исследования, закономерности формирования и структурные свойства полимерных плёнок и макрочастиц, образующихся из паров адамантана в тлеющем разряде пониженного давления. Производится сравнение кинетических характеристик образования и структуры полимерной плёнки на поверхностях электродов и подложек, находящихся под «плавающим потенциалом» в различных зонах разряда и различных режимах синтеза. Исследована надмолекулярная структура образующихся плёнок и макрочастиц. Произведена оценка влияния встраивающегося из газовой фазы полимерного порошка на характер роста и поверхность синтезируемого полимера. С наибольшей скоростью плёночные покрытия образуются на поверхности катода, а макрочастицы – в области отрицательного тлеющего свечения. Продукты демонстрируют близкий к линейному росту массы во времени. Скорость роста увеличивается при увеличении тока разряда по закону, также близкому к линейному.

Ключевые слова: газоразрядная полимеризация, адамантан, структура покрытий, аэрозоли.

### ВВЕДЕНИЕ

Адамантан и его производные с их уникальной алмазоподобной молекулярной структурой даже в молекулярном состоянии являются естественными элементами наномира. Они прекрасно вписываются в развивающиеся на наших глазах нанотехнологии и относятся к одним из наиболее интересных и перспективных веществ. Идет интенсивная работа по созданию на основе адамантанов новых материалов и структур для разнообразных применений в технике, медицине, современной наноэлектронике и оптике, для создания алмазоподобных покрытий и структур [1-5]. В области физико-химии адамантанов ощущается недостаток знания реакций веществ на такие физические воздействия, как различные виды электрических разрядов, электромагнитных полей различных частотных диапазонов, в том числе лазерного излучения. Тем самым упускается возможность управления их поведением и направленного формирования новых полезных структур. Одним из методов управляемого синтеза структур является плазмохимическая полимеризация. Формирование полимеров под действием тлеющего разряда в парах мономера про-

текает одновременно на электродах, различных поверхностях и в объеме реактора. Возникающие в объеме разряда дисперсные частицы полимера встраиваются в пленки и влияют на структуру и свойства формируемых покрытий [6]. Кроме того, как было показано в работе [7], образующийся полимерный тонкодисперсный нанопорошок обладает весьма ценными в практическом отношении свойствами. Количество выпадающего порошка, его распределение по размерам зависит от параметров разряда: частоты и плотности тока, давления в камере; типа реактора: проточный либо замкнутый; химических и электростатических свойств поверхности, температуры и положения подложки, на которую порошок закрепляется, и от химического состава газовой фазы [1].

Цель работы – определение основных закономерностей и продуктов плазмохимической полимеризации на основе паров адамантана, установление их надмолекулярной структуры и роли в формировании поверхностных покрытий.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимеризация проводилась в вакуумной камере объемом 7,5 л установки типа ВУП. Остаточное давление было около 10 Па, рабочее давление мономера устанавливалось на нескольких фиксированных уровнях в пределах 50-120 Па. Пары адамантана получали из кристаллической фазы методом температурной сублимации. Регулирование давления осуществляли вариациями силы тока нагревательной спирали и подбором проходного сечения крана-напекателя. Использовались и проточные, и беспроточные режимы.

---

*Андреева Алена Владимировна, инженер.*

*E-mail: andreeva.83@inbox.ru*

*Зынь Владислав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор. E-mail: zyn37@mail.ru*

*Сафонов Александр Александрович, инженер.*

*E-mail: potailer@mail.ru*

*Шацкий Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук. E-mail: iskandar2003@mail.ru*

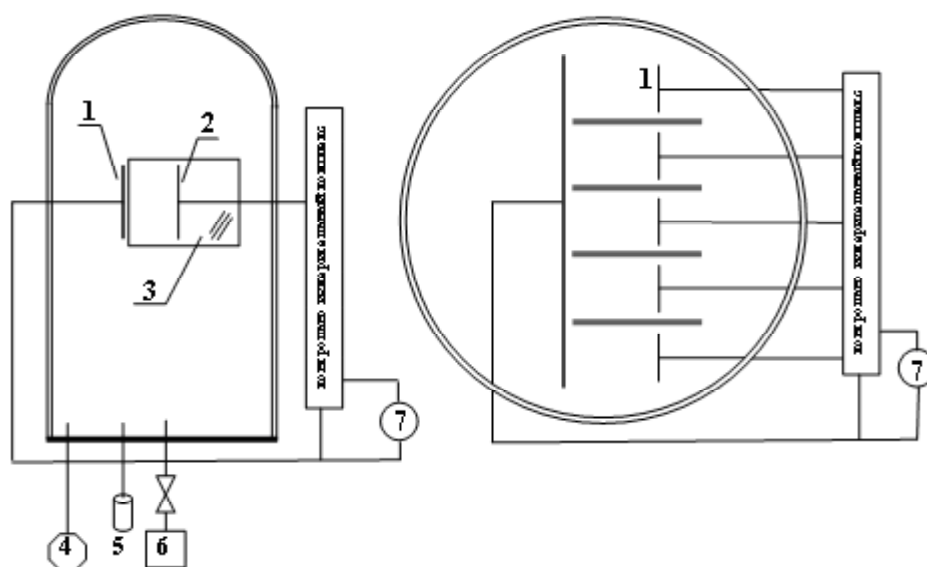
*Штеренберг Александр Моисеевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики и физики нефтегазового производства.*

*E-mail: ashter53@mail.ru*

Разряд зажигали путем подачи постоянного или переменного (до 20 кГц) напряжения 500-800 В на внутренние электроды. Пространство разряда было разделено вертикальными диэлектрическими пластинами, параллельными оси разряда, на пять ячеек (рис. 1 справа). Данные стенки выполняли функцию ограничителей потоков частиц между ячейками и функцию подложек на которые воздействовала плазма, происходило осаждение полимера и выпадение порошка. Разделительными стенками могли служить: стёкла, полимеры, эластомеры и ткани, в т.ч. в различных сочетаниях. В зависимости от задачи эксперимента это могут быть: предметные стёкла или стёкла пластин для ядерных исследований; при нанесении на ткани – любые непроводящие ткани, выдерживающие воздействие плазмы (лён, хлопок, шёлк, шерсть) и не сильно газящие в вакууме (рис. 1, элемент №3).

Электродная система состояла из шести электродов, из которых один был общим, а пять других располагались напротив него, каждый в своей ячейке, и имели противоположную ему полярность. Общий электрод изготовлен из 4-мм медного листа и отполирован. Пять самостоятельных электродов служили для получения пленочных образцов. Они представляли собой полированные металлические или металлизированные диэлектрические квадраты 20x20 мм и располагались параллельно друг другу на расстоянии от 10 до 140 мм от общего электрода. Электрическая схема позволяет контролировать ток, протекающий через каждый образец, и падение потенциала на нём. Источник питания состоит из задающего генератора, усилителя и согласующего

устройства. Материалами электродов были алюминий, медь, нержавеющая сталь. Электроды можно было ориентировать произвольным образом, но практически использовались либо горизонтальная, либо вертикальная их установка. Плотность разрядного тока была 0,1-12 А/м<sup>2</sup>. Пленки осаждались на электроды-образцы и диэлектрические пластины-разделители. Разбиение разрядного пространства на пять ячеек позволяет за одну установку произвести пять различных экспозиций, различающихся по времени, плотности тока или материалу электрода. Часть поверхности, на которой осаждалась пленка, закрывалась для создания ступеньки, необходимой для последующего измерения ее толщины методом многолучевой интерферометрии при помощи микроскопа МИИ-4 со стандартной точностью 2-5 нм. Кроме того, толщина пленки и ее поверхностный профиль исследовались при помощи сканирующего зондового микроскопа. Кинетическая кривая формировалась в результате измерения толщины пленок на поверхности, подвергавшейся различным по времени экспозициям в одинаковых условиях разряда. Кинетическая картина процесса формирования покрытия могла быть воспроизведена и по измерениям массы пленки, для чего использовалось прямое взвешивание на аналитических весах уже после вынимания образца из камеры. Полученные таким образом данные позволяли рассчитывать плотность образованных покрытий. Надмолекулярная структура пленки исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на аппаратах JEOL. По полученным снимкам проводился анализ фрактальной



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки синтеза:

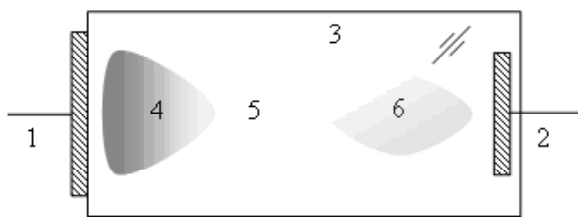
- 1 – общий электрод, 2 – образец 20×20 мм, 3 – разделительные стенки, 4 – форвакуумный насос, 5 – манометры, 6 – система напуска исходного вещества, 7 – источник питания

структуры поверхности пленок, как чистых, так и со встроенными в них частицами. Для идентификации молекулярной структуры использовалась ИК-спектроскопия.

Аэрозольная составляющая продуктов полимеризации также была подвергнута исследованию. Наблюдение дисперсной фазы производилось с помощью лазерной подсветки объема камеры, что позволяло визуализировать места генерации и движение потоков частиц. Свойства самих частиц изучались после их осаждения на подложки, теми же методами, которые применялись для исследования пленок.

В зависимости от целей эксперимента за цикл производилась обработка 5 образцов при одном варьируемом параметре и прочих фиксированных. Устанавливаемыми параметрами были длительность, ток, давление, частота, вещество электрода. Данная установка позволяет получать 5 образцов за единичный цикл. Первым этапом после установки образцов является очистка камеры путём откачивания до начального вакуума около 10 Па, далее камера заполнялась аргоном до рабочего давления от 50 до 120 Па, и производился контроль (регулирование, установление) электрических параметров. Камера повторно откачивалась до начального вакуума, после чего производился напуск мономера до необходимого давления.

Для получения паров из твёрдых исходных соединений, без добавления растворителей, вещество, в данном случае кристаллы адимантана, помещалось в кварцевую трубку, заглушённую с одной стороны, и доводилось до плавления терморезистивным методом, после чего через



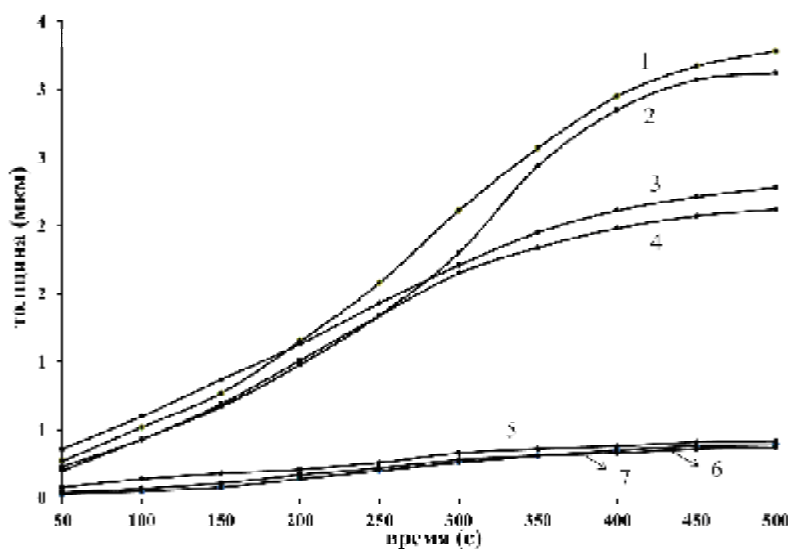
**Рис. 2.** Распределение образования полимера в разряде постоянного тока  
1 и 2 – электроды, 1 – общий для всех ячеек; 3 – подложка-разделитель; 4 – область отрицательного тлеющего свечения; 5 – область, в которой не зафиксирован процесс роста полимера, лишь редкие включения порошкообразных глобул; 6 – область стабильного роста полимера, но с гораздо меньшей эффективностью, чем в области 4

фильтр Петрянова и натекатель его пары поступали в рабочий объём.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение осаждённого на продольных разделительных стенках полимера для всех исследуемых исходных веществ и параметров синтеза имеет сложную неоднородную структуру (рис. 2) и существенно не изменяется при изменении тока разряда и давления в рабочей камере, но имеет ярко выраженную связь с расстоянием между электродами.

*Кинетика образования пленки* представлена на рис. 3 и не содержит каких-либо неожиданностей. Как многократно было установлено для газоразрядного осаждения или полимеризации других веществ, наиболее интенсивно процесс



**Рис. 3.** Кинетика роста пленок в парах адимантана:

Давление 100 Па, плотность тока разряда  $3 \text{ A/m}^2$ , частота 1 кГц.

Кривые: 1 – на алюминиевом электроде, 2 – на медном электроде; 3 – катод алюминиевый; 4 – катод медный; 5 – анод алюминиевый; 6 – стеклянная подложка вне разряда; 7 – анод медный

протекает на катоде, где он до 10 раз быстрее, чем на аноде и вне разряда.

*Образование макрочастиц* наблюдалось непосредственно при освещении внутрикамерного пространства светом лазера. Частицы субмикронного и микронного размера рассеивают свет и становятся видимыми либо по отдельности, либо как туманное облако, совершающее те или иные виды движения. Местом наиболее интенсивной генерации частиц, так же, как местом наиболее интенсивного осаждения пленки, оказывается область отрицательного тлеющего свечения. Характерной особенностью является то, что внутри разряда наблюдаемых частиц нет, они появляются на границе отрицательного свечения и внеэлектродного пространства, выходя в него из плазмы в виде сформированного потока. Можно полагать, что более мелкие частицы-зародыши образуются внутри плазмы, но их дальнейшему росту там препятствует высокая температура и наличие электронов с энергиями, достаточными для ударной диссоциации. Выходя из плазмы в сравнительно холодную и низкоэнергетическую область, активные частицы-зародыши коагулируют и быстро вырастают до микронных размеров. Структура таких крупных частиц показана на электронной микрофотографии (рис. 4).

Основные исследования макрочастиц и их роли в формировании пленки были выполнены путем анализа морфологии и структуры образующихся пленок. Основанием для таких исследований является то, что частицы осаждаются на поверхность пленки, встраиваются в нее и тем самым формируют ее структуру. Движение макрочастиц и в конечном счете их распределение в разряде определяется градиентами плотности, температуры, давления и электрического поля [8-9]. Действие гравитационного поля также оказывает влияние на распределение макрочастиц в объеме разряда по вертикали [9-10]. Частицы падают, и их концентрация увеличивается в направлении сверху вниз. Встраивание частиц в пленки приводит к появлению неравномерного

распределения их толщины на вертикальной подложке. Толщина такой пленки заметно увеличивается книзу. Это хорошо проявляется при исследовании распределения толщины пленки, образовавшейся на вертикальной подложке, и распределения осевших на ней частиц. Так, при синтезе пленки на поверхности достаточно длинного, 12 см, электрода, расположенного вертикально, толщина синтезируемого в течение 400 секунд полимера составляет 2.09 мкм в верхней части вертикального электрода и 2.25 мкм у его основания. Распределение частиц, встроившихся в пленку, также демонстрирует увеличение количества крупных частиц размерами до 300 нм у основания электрода, в то время как в верхней части встречается лишь малое количество частиц размерами максимум до 100 нм.

Следует отметить, что экспериментально измеренный разброс толщины пленок по площади электрода никогда не превышал 10 % от максимальной толщины. Изменение условий на поверхности электродов приводит к непрерывному перераспределению локальных плотностей тока. Увеличение плотности тока разряда интенсифицирует как процессы поверхностной полимеризации, так и встраивание образовавшихся в объеме частиц в области формирующихся пленок с меньшей толщиной.

*Структура полимера* на электроде зависит от времени полимеризации, материала и степени чистоты обработки поверхности электрода, от условий полимеризации. Уже с толщины большей 0,1 мкм на поверхности видны глобулярные образования, которые постепенно укрупняются, а с толщины порядка 0,4 мкм вид структуры пленок практически не меняется. При большой толщине структура пленок мало зависит от материала электродов, на что указывает одинаковость электронно-микроскопических изображений поверхности пленок на электродах из различных металлов: алюминия, стали, меди, вольфрама, никеля.

При выращивании пленок в разряде постоянного тока структура их на аноде и катоде раз-

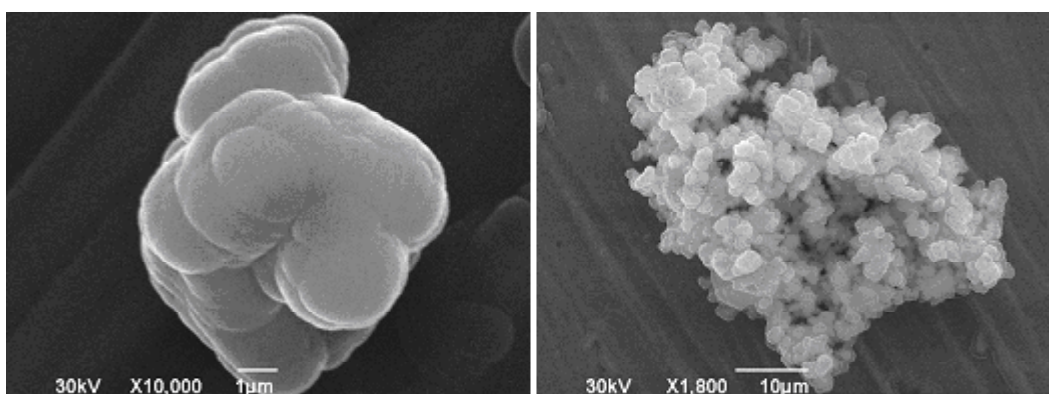
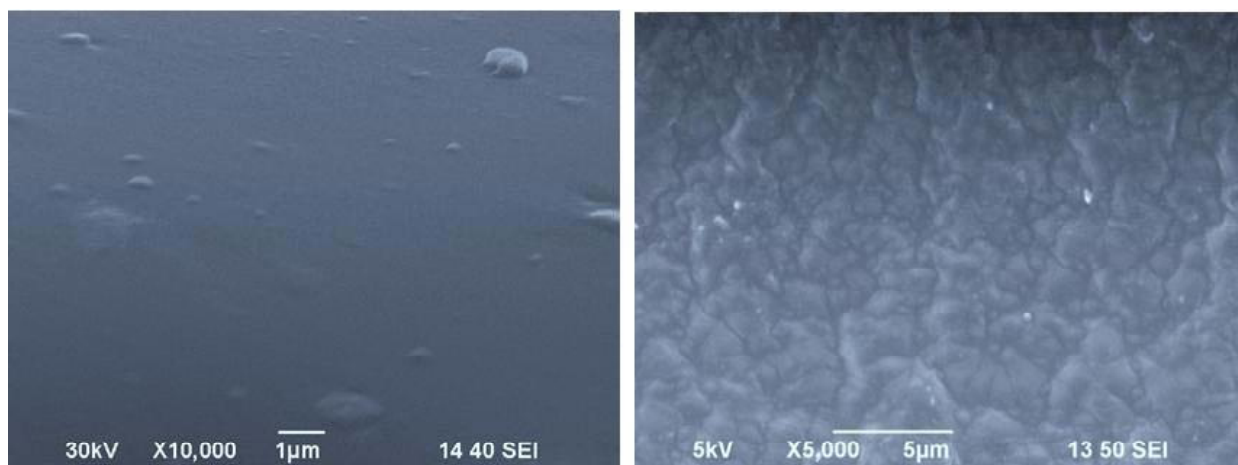


Рис. 4. Дисперсные частицы из объема разряда в парах адмантана.



**Рис. 5.** Поверхностная структура полимерных пленок из адамантана на аноде (а) и катоде (б) после 160 секунд горения тлеющего разряда. Давление 80 Па, плотность тока 6 А/м<sup>2</sup>.

лична. Поверхность пленок на аноде ровная, с редкими включениями макрочастиц, а на катоде структура более сложная и содержит признаки радиационных повреждений (рис. 5). Такого же типа структура характерна для пленок, полученных в НЧ-разряде на электродах. Природа подобных структур была подробно проанализирована в работе [10]. Основную роль в формировании структур на катоде играют процессы осаждения и встраивания крупных макрочастиц и ионная бомбардировка поверхности, являющаяся ключевым процессом тлеющего разряда. Сравнение структур, приведенных на рис. 5, свидетельствует о том, что макрочастицы не играют значительной роли в формировании анодной пленки. И наоборот, на катоде эта роль оказывается весьма существенной. Это согласуется с отмеченным преобладающим образованием частиц вблизи катода, а именно, в области отрицательного тлеющего свечения, и, вероятно, указывает на то, что многие макрочастицы несут положительный заряд.

В случае НЧ-разряда каждый из электродов в течение около половины времени полимеризации является катодом, что приводит к формированию пленки с сильными признаками участия макрочастиц и ионной бомбардировки на фоне слабой и фактически незаметной анодной структуры. Ионная бомбардировка поверхности полимера приводит еще к одному специфическому эффекту, отсутствующему в классическом тлеющем разряде с металлическими электродами. Ионы, обладающие значительными импульсами, заметно уплотняют катодную полимерную пленку, плотность которой возрастает с увеличением плотности тока. Рост плотности пленки с увеличением тока продолжается до тех пор, пока импульсы ионов не увеличивается настолько, что начинается процесс катодного распыления поверхности, сопровождающийся обратным эффектом

– падением плотности пленки [11]. Полученная зависимость плотности пленки из адамантана от плотности тока разряда (рис. 6) хорошо согласуется с этой закономерностью. Подъем характеристики свидетельствует о том, что ионное внедрение и уплотнение во всех использованных режимах преобладает над распылением.

Макрорельеф поверхности полимеров на подложках, находившихся под “плавающим” потенциалом, определяется их местоположением в реакционной камере. Форма макрорельефа отражает особенности процессов полимеризации. Так, утолщение пленок в приэлектродной зоне свидетельствует о ведущей роли в образовании полимера прикатодного пространства, а у краев электродов – об осаждении в этой области большого количества макрочастиц. По этим причинам разброс толщины полимеров на подложках под “плавающим” потенциалом, расположенных в разных зонах разряда, может достигать значений, на порядок больших минимальной толщины.

Таким образом, пленка представляет собой спитый полимер с включениями в него значительного числа глобул. По оценкам конверсии исходного вещества, масса крупных макрочастиц в пленке может составлять несколько десятков процентов от общей массы полимера на электроде, и скорость роста частиц порошка по массе может оказаться сравнимой и даже превышать скорости роста пленок. Глобулы являются не чисто механическими включениями, а образуют специфические для полимеризованных в разряде веществ объекты внедрения, сросшиеся с окружающим их полимером посредством химических связей. Представляется вероятным, что вещество глобул более рыхлое и с более слабыми связями, чем вещество между ними, сформированное сравнительно легкими молекулярными ионами высоких энергий. Отличие собственного строения глобул от строения полимерных пле-



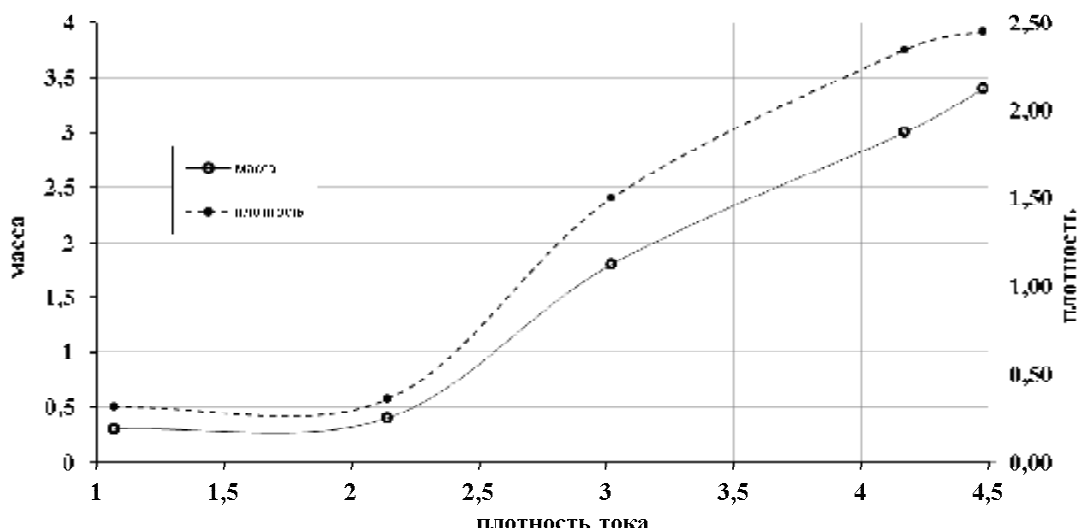


Рис. 6. Изменение массы (кг·10<sup>-6</sup>) и плотности полимера (грамм/см<sup>3</sup>) при изменении плотности тока (А/м<sup>2</sup>) через 300 с при давлении паров адамантана 80 Па

нок объясняется следующими причинами:

во-первых, скорость роста пленки на электроде на порядок величины выше скорости роста пленки на поверхности под «плавающим» потенциалом, а именно им и характеризуется поверхность глобул;

во-вторых, на рост макрочастиц прямое воздействие оказывают процессы коагуляции под действием слабых сил Ван-дер-Ваальса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как для большинства исследованных мономеров, в тлеющем разряде в парах адамантана создаются фрактальные полимерные объекты двух типов – пленки на твердых поверхностях и макрочастицы в объеме. Полученные закономерности роста и структура объектов в качественном отношении также мало отличаются от известных. С наибольшей скоростью пленочные покрытия образуются на поверхности катода, а макрочастицы – в области отрицательного тлеющего свечения. Продукты демонстрируют близкий к линейному рост массы во времени. Скорость роста увеличивается при увеличении тока разряда по закону, также близкому к линейному. Формирование пленок происходит в результате действия, по крайней мере, двух механизмов – осаждения молекул и малых кластеров и встраивания в пленку крупных макрочастиц с размерами до нескольких микрометров. Образующаяся на поверхности катода пленка подвергается достаточно жесткой ионной бомбардировке, в результате которой происходит ее уплотнение.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогичес-

кие кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. Проекты: «Пленки и покрытия из адамантана, его производных и фторорганических соединений, сформированные в тлеющих разрядах пониженного давления». Государственный контракт П808 от 24 мая 2010 г.; «Плазмохимический синтез пленок и порошков из адамантана и его производных в тлеющих разрядах пониженного давления». Государственный контракт П843 от 25 мая 2010 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jee Ah-Young and Lee Minyung. Synthesis of two dimensional carbon sheets from adamantane // Carbon. 2009. Vol. 47. Iss10. P. 2546-2548
2. Костюкова М. Гидрофобные и флуоресцирующие наноалмазы // NanoWeek. 23-29 марта 2009 г, № 60
3. Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. 37. P.129-281.
4. Method for producing amorphous carbon coatings on external surfaces using diamondoid precursors / S.F. Sciamanna, A.W. Tudhope, R.M. Carlson, W.J. Boardman, T.B. Casserly, P.J. Hazarika, D. Upadhyaya // US Patent Appl. Publ. 2009. No US 2009/0029067 A1
5. Supramolecular Assembly of Cyclodextrin-Based Nanoparticles on Solid Surfaces for Gene Delivery / In-Kyu Park, Horst A. von Recum, Shaoyi Jiang, Suzie H. Pun // Langmuir. 2006. Vol. 22. № 20. P. 8478–8484 DOI: 10.1021/la061757s
6. Штеренберг А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: Самарский Государственный технический университет. 1997, С. 43-47
7. Vladimirov S.V. and Ostrikov K. Self-Organization and Dynamics of Nanoparticles in Chemically Active Plasmas for Low-Temperature Deposition of Silicon and Carbon-Based Nanostructured Films // Plasmas and Polymers. 2003. Vol. 8. № 2. P.135
8. Emeleus K.G. // Int.J.Electronics. 1981. Vol. 50. P. 109-117.
9. Melikhov K.G. , Shterenberg A.M., Zyn V.I. // J. Phys.D: Appl.Phys. 2006. Vol. 39. P. 944-949.
10. Zyn V.I. A model of gravity-induced distribution of

material in plasma polymerized aerosols and films // Eur. Phys. J. E – Soft Matter 2008. Vol. 25. P. 51-59.  
11. *Зынь В.И., Опарин В.Б., Паркин А.А.* Развитие меха-

нических напряжений в пленках при газоразрядной полимеризации // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 4. С. 66-72

## **GLOW DISCHARGE POLYMERIZATION OF THE ADAMANTANE**

© 2011 A.V. Andreeva, V.I. Zyn, A.A. Safonov, A.V. Shatsky, A.M. Shterenberg

Samara State Technical University

The technique of research, law of formation and structural properties of the polymer films and the particulates formed in a glow discharge of adamantane are described. Also, the comparison was made of the formation kinetics and the structure of the films grown in various bands of the discharge. The films compared were those formed at electrodes and at the substrates having the floating potential. The supramolecular structure of the films and the particulates was investigated. The influence of embedding polymer powder on the formation of the synthesizing film has been evaluated. The cathode surface was found the place of the greatest rate of the film formation as well as the negative glow was that for the particles. Time dependence of the rates of formation was near to linear. The same was the rate of formation as a function of a discharge current.

Key words: gas-discharge polymerization, adamantane, structure of coverings, aerosols.

---

*Alena Andreeva, Engineer. E-mail: andreeva.83@inbox.ru*  
*Vladislav Zyn, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor. E-mail: zyn37@mail.ru*  
*Aleksandr Safonov, Engineer. E-mail: pomailer@mail.ru*  
*Aleksandr Shatsky, Candidate of Physical and Mathematical Sciences. E-mail: iskandar2003@mail.ru*  
*Aleksandr Shterenberg, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the General Physics and Physics of Petro-Gas Manufacture Department. E-mail: ashter53@mail.ru*