

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный университет»

Радченко Даниил Павлович

**Новые композиционные материалы
на основе пиролизованного полиакрилонитрила,
допированного металлическими наночастицами: строение и особенности
взаимодействия с электромагнитным излучением**

1.3.11 Физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор
Запороцкова Ирина Владимировна

Волгоград – 2022

Общая характеристика работы

В настоящее время в сообществе исследователей значительное внимание уделяется исследованиям нанокompозитов на основе углеродосодержащей полимерной матрицы. Одним из таких материалов является пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН). Условия синтеза наноматериалов на базе ППАН позволяют управлять размером и формой наноструктур и получать материалы с новыми функциональными характеристиками. Основными преимуществами ППАН являются низкая себестоимость, простота синтеза и возможность контролируемого пиролиза, позволяющего получать материалы с заданными параметрами. Использование метода пиролиза для получения нанокompозитов из системы «соли металлов – полиакрилонитрил – растворитель» позволяет получать равномерно распределённые наночастицы различных металлов и их сплавов в матрице ППАН. Данный способ позволяет с высокой точностью управлять свойствами металлоуглеродных нанокompозитов, регулируя изменения структуры, поверхности, размеров и фазового состава наночастиц композита, а также электронную структуру и размеры кристаллов самой матрицы в виде ППАН. ППАН нашёл своё применение в микроэлектронике для создания дисплеев [1]. Композит на базе Co-Mn/ППАН имеет потенциал для применения в конструкционных анодах литий-ионных аккумуляторов [2].

Развитие микроэлектроники и радиоэлектроники приводит к поиску материалов, способных эффективно поглощать электромагнитное излучение с целью уменьшения побочного эффекта в устройствах микроэлектроники. Создание материалов, способных эффективно поглощать излучение в широком диапазоне при малой толщине поглощающего слоя, по-прежнему остается большой проблемой. Допирование ППАН наночастицами ферромагнитных металлов позволяет подойти к ее решению. Об этом говорится, например, в работе Булатова М.Ф., Кожитова Л.В и др., опубликованной в 2015 году в журнале «Известия вузов. Материалы электронной техники», где описаны свойства нанокompозита на основе ППАН, в матрицу которого включены частицы сплава железа с кобальтом [3]. Ещё одним фактором, позволяющим улучшить величину поглощения электромагнитного излучения, является добавление в сплавы металлов аморфизирующих присадок [4]. Данные присадки позволяют разупорядочить ориентацию кристаллических зёрен металла, а также приводят к большей пластичности таких сплавов и увеличивают электрическое сопротивление, при этом уменьшается коэрцитивная сила [5].

На сегодняшний день много внимания уделяется изучению возможности добиться управляемой перестройки запрещённой щели материалов для варьирования их проводимости, что может быть применено в устройствах микро- и нанoeлектроники. Одним из способов получения подобного эффекта является введение в структуру наноматериала различных примесей, в том числе металлических. Для ППАН к настоящему времени теоретически изучены лишь подобные композитные системы, содержащие только один или два сорта магнитомягких металлов. Возможно, что расширение перечня металлов, вводимых в матрицу ППАН, приведет к новым возможностям оценки степени влияния металлов на свойства композита, как проводящие, так и радиопоглощающие. Однако до настоящего времени подобные модели композитов не исследовались.

Актуальность научного исследования состоит в изучении особенностей структуры и электронно-энергетического строения пиролизованного полиакрилонитрила, выступающего в качестве металлоуглеродной матрицы, содержащей различные сочетания внедрённых магнитомягких металлов, и создании модели взаимодействия

металлокомпозита с электромагнитным излучением для определения возможного применения материала в качестве радиопоглощающего материала, что до настоящего времени сделано не было. В данной работе теоретически изучены модели монослоя ППАН, включающего различные сочетания пар атомов магнитомягких металлов, а также их тройные сочетания. Помимо этого, рассмотрены модели монослоя ППАН, содержащего пары атомов металлов и различные аморфизирующие добавки. В качестве металлических добавок рассмотрены сплавы Fe, Co, Ni в сочетании с медью и кремнием в качестве аморфизирующих добавок, а также магнитомягкие сплавы группы железа Fe-Ni-M, Ni-Co-M, Fe-Co-M, где M – B, Si, Cr – аморфизирующие добавки, а также сплавы Fe, Co, Ni в сочетании с немагнитным Cu. Для теоретических квантово-химических расчетов использовался метод теории функционала плотности DFT. Также впервые построена модель поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН различной толщиной и электропроводности, в том числе включающем металлические добавки, с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics.

Целью исследования является выявление особенностей электронно-энергетической структуры металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила, допированного металлическими частицами и аморфизирующими присадками, а также изучение механизмов взаимодействия материала с электромагнитным излучением для установления возможности применения его в приборах нано- и микроэлектроники и в качестве нового радиопоглощающего материала.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

1. На основе анализа особенностей синтеза металлокомпозитов на основе ППАН, основных характеристик и структурных особенностей материала, рассмотрения влияния аморфизирующих присадок на свойства металлокомпозита выделить характеристики ППАН, влияющие на способность радиопоглощения.
2. На основе теоретического изучения выявить особенности электронно-энергетической структуры металлокомпозита на основе слоя ППАН с внедренными парами переходных элементов триады железа Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co и с внедренным тройным соединением Ni-Fe-Co.
3. Выполнить моделирование и изучить особенности строения нанокompозита на основе слоя ППАН с внедренными парами элементов триады железа, модифицированного атомами аморфизирующих присадок B, Si, Cr.
4. Выполнить моделирование и изучить особенности строения нанокompозита на основе слоя ППАН с внедренными элементами триады железа и атомом меди: Fe-Cu, Ni-Cu, Co-Cu.
5. Создать и проанализировать модели взаимодействия электромагнитного излучения с металлокомпозитом на основе ППАН, содержащим частицы металлов.

Научно-практическое значение работы. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для объяснения экспериментально полученных характеристик и свойств металлокомпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила, допированного элементами триады железа и аморфизирующими атомами, и для стимулирования новых исследований ППАН, а также могут быть применены при создании новых устройств и изделий микро- и нанoeлектроники. Построенная модель и изученный механизм взаимодействия электромагнитного излучения с металлокомпозитом будут полезны при разработке новых радиопоглощающих покрытий для применения в электронике, системах радиоэлектронной и информационной безопасности.

Научная новизна проведенного исследования состоит в следующих выводах, полученных впервые:

1. Анализ электронно–энергетической структуры однослойного ППАН с внедренными элементами триады железа Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co или Ni–Fe–Co выявил наличие примесных уровней этих элементов, которые отвечают за донорные или акцепторные свойства полупроводящего композита.

2. Впервые изучены особенности строения металлокомпозитов на основе слоя ППАН, модифицированные атомами аморфизирующих присадок, а именно систем типа Fe-Ni-M, Ni-Co-M, Fe-Co-M, где M = B, Si, Cr – аморфизирующие присадки, и проанализировано влияние присадок на электронно-энергетическое строение рассмотренных систем.

3. Впервые построены модели и изучены особенности геометрического и электронно-энергетического строения монослоя ППАН с включениями парных атомов Fe-Cu, Ni-Cu, Co-Cu и доказана стабильность конфигурации таких систем.

4. Впервые построены модели взаимодействия слоев нанокompозитов на основе ППАН, содержащем металлические частицы, имеющие различные значения толщины и электропроводности, с электромагнитным излучением в СВЧ диапазоне на частотах 1–3 ГГц и на частотах 3-50 ГГц; обнаружена зависимость проницаемости ППАН от варьируемых параметров.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов и сделанных выводов обусловлена использованием корректной кластерной модели и известного неоднократно апробированного расчетного метода теории функционала плотности DFT, корректной математической модели, основанной на классических уравнениях Максвелла, и согласованием полученных теоретических результатов с экспериментальными результатами и характеристиками ППАН.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. ППАН является качественной углеродной матрицей для синтеза металлокомпозитов за счёт контролируемого внедрения в них различных металлов, в том числе магнитомягких; различные условия синтеза ППАН влияют на его электропроводность.

2. Внедрение атомов кобальта, железа, никеля в различных сочетаниях в монослой ППАН приводит к изменению ширины запрещённой щели полученной системы и, соответственно, к изменению основных характеристик ППАН, влияющих на способность поглощения электромагнитного излучения металлокомпозитом.

3. Добавление атомов аморфизирующих присадок кремния, бора и хрома к монослою ППАН, содержащему различные сочетания атомов металлов, приводит к установлению связей между аморфизирующими атомами и базовой матрицей нанокompозита и появлению дополнительных уровней, соответствующих этим атомам, что влияет на электронно-энергетическое строение системы.

4. Парные сочетания элементов триады железа и атома меди (Fe-Cu, Ni-Cu, Co-Cu), внедренные в монослой пиролизованного полиакрилонитрила, не влияют на стабильность полученной композитной системы, но изменяют планарную геометрию ППАН и приводят к изменению ширины запрещенной щели системы по сравнению с этим параметром чистого монослоя ППАН.

5. Эффективность поглощения электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне металлокомпозитом на основе ППАН зависит от концентрации металлов в нем, а также от толщины слоя материала и его электропроводности.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Симпозиум «Современная химическая физика», (г. Туапсе, 2016 г.); III Международная научно-практическая конференция, (г. Тамбов, 2019 г.); Шестая Всероссийская научная школа-семинар, (г. Саратов, 2019 г.); VI Международная конференция и молодежная школа, (г. Самара, 2020 г.); 5th. Ser. “Proceedings of the 5th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (Virtual Conference, 2020); Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов-2021», (г. Уфа, 2021 г.); Международная научная конференция «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики», (г. Воронеж, 2021 г.)

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 11 печатных работах, из них 1 статья в журнале, рекомендованном высшей аттестационной комиссией (ВАК) Российской Федерации, 3 статьи, включенные в международные базы цитирования Web of Science и SCOPUS, 7 работ, опубликованных в материалах научных конференций (5 из которых – международные).

Личный вклад автора. Все результаты, изложенные в диссертационной работе, получены автором лично. Основные положения работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И.В.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 240 наименований и 17 приложений, содержит 130 страниц основного текста, 61 рисунок и 21 таблицу.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертационной работы.

Первая глава «Металлополимерные нанокompозиты пиролизованного полиакрилонитрила» содержит обзор публикаций и экспериментальных исследований, описывающих процесс синтеза ППАН и металлокомпозитов на его основе, а также его основные характеристики. Показано влияние аморфизирующих добавок на некоторые сплавы. Проанализирован процесс синтеза ППАН и выяснено, что с увеличением температуры пиролиза растёт электропроводность материала. Проанализирован процесс получения металлокомпозитов на базе ППАН. Приведены некоторые синтезированные металлокомпозиты и даны их характеристики. Приведены результаты экспериментального исследования радиопоглощающих свойств металлокомпозитов Fe-Co/ППАН. Проанализированы возможности применения аморфизирующих добавок, в том числе для уменьшения магнитной анизотропии и коэрцитивной силы, увеличения электрического сопротивления, а также для повышения пластичности материала. Показаны перспективы применения металлокомпозитов на базе ППАН в качестве нового радиопоглощающего материала.

Во второй главе «Методы исследования и модели строения многоэлектронных наносистем на микро- и макроуровнях» представлен обзор расчетных методов и моделей, применяемых для изучения металлокомпозитов. Представлено описание особенностей модели молекулярного кластера. Приведены основные положения неэмпирического метода расчёта – метода функционала плотности DFT. Рассмотрено основное уравнение, описывающее моделирование электромагнитного поля – уравнение Максвелла. Выделены электрическая и магнитная составляющая как основные характеристики, описывающие электромагнитное излучение. Рассмотрено упрощение уравнения Максвелла в условиях квазистационарности.

В третьей главе «Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Fe, Co, Ni» представлены результаты компьютерного моделирования процесса внедрения комплексов из атомов металлов и аморфизирующих атомов в плоскость однослойного пиролизованного полиакрилонитрила. Определены особенности электронно-энергетического строения полученных композитов на основе ППАН и основные энергетические характеристики процессов. Обсуждается возможность применения таких металлокомпозитов.

Создана модель молекулярного кластера металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащая в центре дефект, образованный при удалении из центра слоя 9 атомов матрицы для моделей, содержащих два атома металлов и 15 для моделей трёх атомов металлов. В дефект поочерёдно помещались пары изучаемых атомов металлов Ni–Fe, Ni–Co, Fe–Co. На рисунке 1 представлен пример размещения пары атомов Fe–Co в монослое ППАН. В результате выполненной оптимизации обнаружено искривление изначально планарной структуры пиролизованного полиакрилонитрила для всех случаев выбора внедряемых пар атомов. Установлено образование химической связи между атомами металлов и монослоем ППАН. Анализ электронно-энергетических характеристик показал, что уровни молекулярных орбиталей группируются в образования, которые условно можно назвать валентной зоной и зоной проводимости, по аналогии с твердым телом, разделенные энергетической щелью. Ширина запрещенной щели может быть вычислена как разность энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталей. Обнаружено уменьшение ширины запрещённой щели металлокомпозитов по сравнению с ППАН, не содержащим атомы металлов

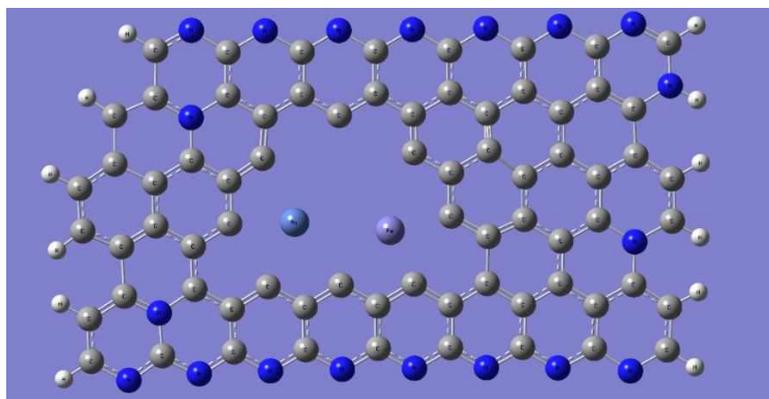


Рисунок 1 – Пример размещения пары атомов металлов в монослое ППАН до оптимизации (экранный снимок).

В таблице 1 представлены значения ширины запрещённой щели и энергии связи изученных объектов. Наименьшая ширина запрещённой зоны обнаружена у системы Fe-Ni/ППАН: она составляет 0.55 эВ. Анализ всех рассмотренных систем показал, что основным металлом, влияющим на уменьшение ширины запрещённой зоны, является никель.

Анализ зарядового распределения продемонстрировал перенос электронной плотности от атомов металлов на атомы монослоя ППАН. Данные результаты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН.

Таблица 1 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокompозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{св}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	-9.93
Fe-Co	0.67	-8.51
Fe-Ni	0.55	-8.76
Co-Ni	0.63	-9.16

Анализ электронно-энергетического строения систем показал образование дополнительных уровней вблизи запрещённой щели. Основной вклад в образование зоны проводимости вносят s- и p-атомные орбитали (АО) металлов. Во всех структурах вклад во второй уровень от границы валентной зоны вносит d-АО металлов. В образование верхней границы валентной зоны в структуре Fe-Co/ППАН атом железа вносит незначительный вклад с помощью p-орбитали, а в структурах Fe-Co/ППАН и Ni-Co/ППАН - d-АО кобальта. Атомы железа и никеля ни в одной из структур не вносят вклад в верхнюю занятую молекулярную орбиталь.

Проведено моделирование металлокомпозита, содержащего тройные соединения атомов Fe-Co-Ni в монослое ППАН. Такой композит можно обозначить Fe-Co-Ni/ППАН. Энергия связи системы оказалась равной 8,63 эВ, что свидетельствует о стабильности системы. Обнаружено смещение электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя. Ширина запрещённой щели композита Fe-Co-Ni/ППАН составляет 0.85 эВ.

Проанализированы перспективные сочетания магнитомягких металлов Fe, Ni, Co с аморфизирующими присадками атомов кремния, бора и хрома в углеродной матрице ППАН, а именно:

- Fe-Co-B/ППАН, Co-Ni-B/ППАН, Fe-Ni-B/ППАН;
- Ni-Co-Si/ППАН, Fe-Co-Si/ППАН, Fe-Ni-Si;
- Ni-Co-Cr/ППАН, Fe-Co-Cr/ППАН, Fe-Ni-Cr/ППАН.

Ширина запрещённой щели и энергии связи оптимизированных структур приведены в таблице 2. Во всех случаях структуры оказались стабильны. Анализ ширины запрещённой щели показал возможность существования несколько перспективных металлокомпозитов, которые ранее не синтезировались и не изучались. В них ширина запрещённой щели существенно уменьшилась по сравнению с чистым ППАН. Выделены следующие структуры, отличающиеся наименьшей шириной запрещённой зоны: Fe-Co-B/ППАН, 0.57 эВ; Ni-Co-Cr/ППАН, 0.61 эВ.

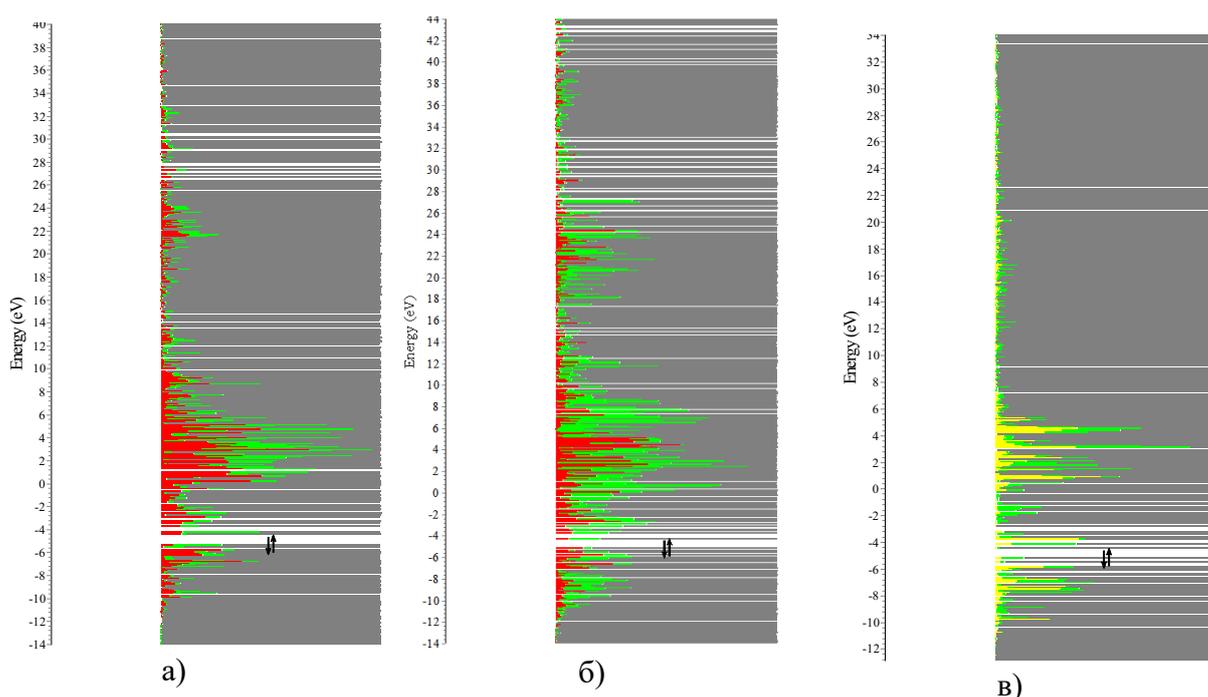
Таблица 2 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных наноконкомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующим атомом кремния: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{св}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	-9.93
Fe–Co–B	0.57	-9.02
Ni–Co–B	0.82	-8.99
Ni–Fe–B	0.64	-9.05
Fe–Co–Si	0.86	-8.73
Ni–Co–Si	0.58	-8.69
Ni–Fe–Si	0.78	-9.00
Fe–Co–Cr	0.81	-8.62
Ni–Co–Cr	0.61	-8.61
Ni–Fe–Cr	0.91	-8.63

Сплав Ni–Co–Cr в настоящее время не используется в качестве радиопоглощающего материала, однако их характеристики позволяют эффективно поглощать электромагнитное излучение. Сплав Ni–Co–Cr обладает превосходными механическими и коррозионными свойствами. Плёнки на его основе содержат в себе ферромагнитную фазу и обладают магнитомягкими свойствами [6].

Добавление атома бора в композитную систему Ni–Fe/ППАН приводит к увеличению ширины запрещённой щели от 0.55 до 0.64 эВ. Добавление атома бора в систему Fe–Co/ППАН приводит к уменьшению запрещённой щели от 0.67 до 0.57 эВ.

Анализ влияния аморфизирующих добавок на молекулярные орбитали изучаемых структур показал, что их присутствие увеличивает количество МО, в образовании которых участвуют атомы металлов, а также величину их вклада. Особенно данный эффект проявляется при добавлении хрома. В качестве примера на рисунке 2 приведены одноэлектронные спектры систем: а) Fe–Co/ППАН, б) Fe–Co–Cr/ППАН, в) Ni–Co/ППАН, г) Ni–Co–Cr/ППАН. На рисунках «б» и «в» для наглядности вклад атома хрома не выделяется из вкладов остальных атомов.



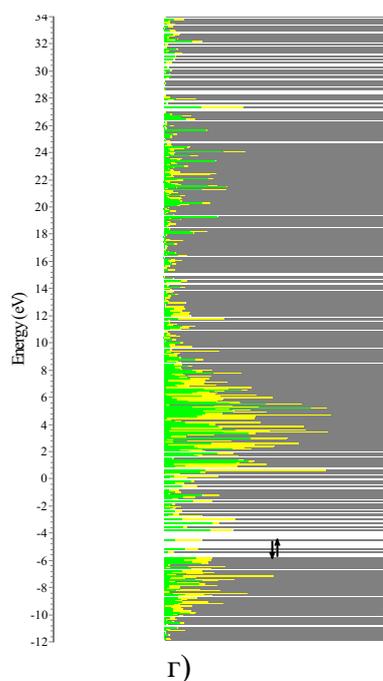


Рисунок 2 - Вклад АО металлов в спектры металлокомпозитов на основе ППАН: а) Fe-Co/ППАН, б) Fe-Co-Cr/ППАН, в) Ni-Co/ППАН, г) Ni-Co-Cr/ППАН. Цветовая градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной зоны, отмечена стрелочками.

Проанализировано моделирование молекулярных кластеров: Co-Cu/ППАН, Ni-Cu/ППАН, Fe-Cu/ППАН. Ширина запрещённой щели и энергии связи оптимизированных структур приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующими атомами: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{св}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	-9.93
Ni-Cu	0.51	-8.72
Co-Cu	0.72	-8.72
Fe-Cu	0,98	-9.14

Наименьшую ширину запрещённой щели имеет структура Ni-Cu/ППАН. Она равна 0.51 эВ. Сплав Ni-Cu применяется в ферромагнитных изделиях и катушках индуктивности. Магнитомягкий никель способен эффективно поглощать электромагнитное излучение, а медь, обладающая высокой электропроводностью, отводит падающую на материал энергию. Такое сочетание металлов даёт предпосылки для создания металлокомпозита, позволяющего поглощать падающее электромагнитное излучение благодаря свойствам никеля и передавать энергию от одного доменного включения к другому в матрице ППАН за счёт свойств меди.

В таблице 3 представлены заряды изучаемых атомов во всех наноструктурах, определённые методом NBO [7]. Анализ NBO обеспечивает нахождение распределения электронной плотности на атомах и связях. Полученные данные позволяют изучить, например, донорно-акцепторное взаимодействие атомов. Анализ значений показал, что во всех случаях металлические атомы положительно заряжены с различной степенью, что показывает наличие химической связи между атомами металлов и слоем ППАН.

Таблица 4 – Заряды на атомах металлов в металлокомпозитах на основе ППАН, определённые методом NBO.

Наименование металлов в структуре	Fe	Ni	Co	Cu	Si	B	Cr
Fe-Co	0.922		0.930				
Ni-Co		0.435	0.337				
Ni-Fe	0.985	1.156					
Ni-Cu		0.771		0.898			
Co-Cu			0.652	0.465			
Fe-Cu	0.893			0.825			
Fe-Co-B	0.992		0.858			0.066	
Ni-Co-B		0.928	1.037			0.090	
Ni-Fe-B	0.970	0.921				0.043	
Fe-Co-Si	0.790		0.550		0.540		
Ni-Co-Si		0.764	0.889		0.652		
Ni-Fe-Si	0.944	0.784			0.578		
Fe-Co-Cr	0.826		0.576				0.968
Ni-Co-Cr		0.665	0.730				0.822
Ni-Fe-Cr	1.030	0.780					1.157

Четвертая глава «Моделирование радиопоглощающих свойств ППАН в диапазоне от 3 до 50 ГГц с применением программного комплекса COMSOL Multiphysics» содержит результаты изучения процесса взаимодействия электромагнитного излучения со слоем ППАН различной толщины и электропроводности в СВЧ диапазоне частот от 1 до 3 ГГц, результаты моделирования поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН различной толщины и электропроводности, содержащим частицы металлов, в СВЧ диапазоне частот от 3 до 50 ГГц, а также выполнен анализ результатов моделирования и их соотнесение с результатами практических испытаний для образцов Ni-Co/ППАН, Fe-Co/ППАН.

Построенная модель взаимодействия электромагнитной волны со слоем ППАН учитывает все существенные характеристики моделируемых материалов, полученные экспериментально. В модели учитываются квантовые эффекты, возникающие в слое ППАН в СВЧ диапазоне. Геометрия модели представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Геометрия модели поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН

Тонкий параллелепипед в середине рассмотрен в качестве пиролизованного полиакрилонитрила. Для этого слоя не выполняется условие квазистационарных уравнений Максвелла, поэтому он рассматривается в условиях, учитывающих квантовые эффекты. Для следующих за ним в обе стороны параллелепипедов в качестве материала задан воздух. Они выполняют роль области, в которой электромагнитная волна равномерно

распределяется перед попаданием на слой ППАН. На краях модели плоскости параллелепипеда, выделенные розовым и зелёным цветом, заданы как «идеально согласованный слой» (perfectly matched layer – PML). Данные слои полностью поглощают любое падающее на него электромагнитное излучение. Эти слои описывают открытые границы модели.

Плоскости, отмеченные зелёным и розовым цветами, являются портами. Зелёная плоскость является портом 1 - порождающим электромагнитную волну (ЭМВ), а розовая - портом 2, принимающим ЭМВ. Порт 1 генерирует электромагнитную волну с амплитудой магнитной моды $H=1$ A/m и мощностью $P=1$ W. Розовый порт 2 регистрирует проходящее через моделируемую структуру излучение.

Основными параметрами, характеризующими способность поглощать и отражать электромагнитное излучение, являются характеристики s_{11} – коэффициент отражения и s_{21} – коэффициент поглощения.

Для изучения радиопоглощающих характеристик ППАН варьируются параметры электропроводности и толщины его слоя, при этом параметры диэлектрической и магнитной проницаемости остаются постоянными. В результате экспериментального изучения зависимости электропроводности ППАН от времени термообработки были получены следующие значения: 72, 180, 287, 398, 415, 480 См/м, используемые в данном моделировании [8]. Толщина слоя ППАН принимает следующие значения: 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25, 0.2, 0.15 мм. Моделирование проводилось в диапазоне частот от 1 до 3 ГГц. Всего было получено и проанализировано 42 модели.

На рисунке 4 представлен трёхмерный график коэффициента отражения волны s_{11} от различных слоёв ППАН. Анализ результатов показал прямую зависимость коэффициента отражения от величины электропроводности ППАН. ППАН с наименьшей электропроводностью 72 См/м и толщиной слоя 0.5 мм отражает 76% падающего излучения. Сопоставление коэффициента поглощения для ППАН шириной 0.15 мм с шириной более 0.25 мм показало, что электромагнитная волна отражается не от всего объёма материала, а преимущественно от его небольшой толщины, практически не проходя через него. Таким образом, сделан вывод, что для увеличения коэффициента поглощения необходимо снизить электропроводность ППАН.

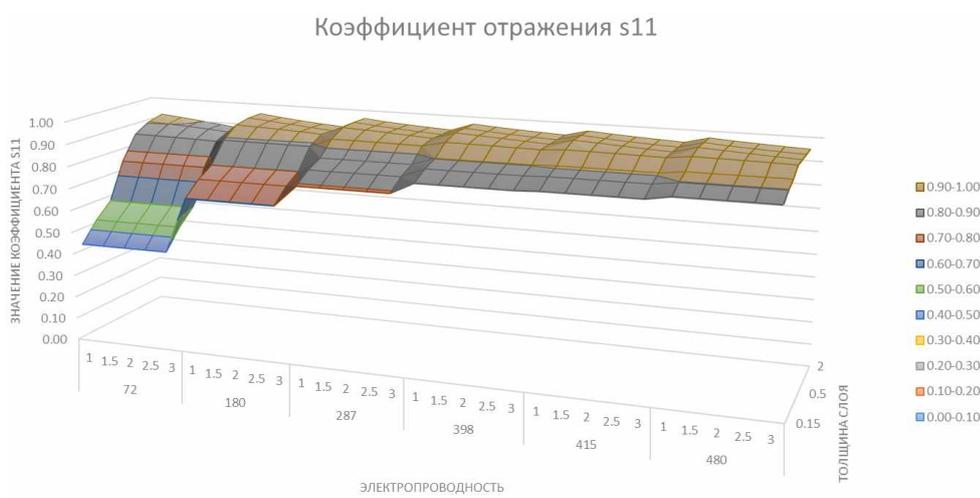


Рисунок 4 – График коэффициента отражения s_{11} в диапазоне частот 1–3 ГГц в зависимости и толщины слоя и электропроводности ППАН

Исходя из выводов, полученных в сериях моделирований, следующим этапом было моделирование ППАН с электропроводностью 72 и 180 См/м и толщиной слоя 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25, 0.2, 0.15 на частотах 3–50 ГГц. В первой серии исследований слой ППАН был однороден. Во второй серии исследований в середину слоя была помещена плоскость, содержащая 25 металлических кругов, моделирующих частицы металла, общая площадь которых составляла 20% от всей площади плоскости. Всего было получено 28 модели.

На рисунке 5 представлен коэффициент отражения s_{11} для слоёв ППАН с различной толщиной и электропроводностью 72 и 180 См/м, содержащих слой из металлов и не содержащих такой слой.

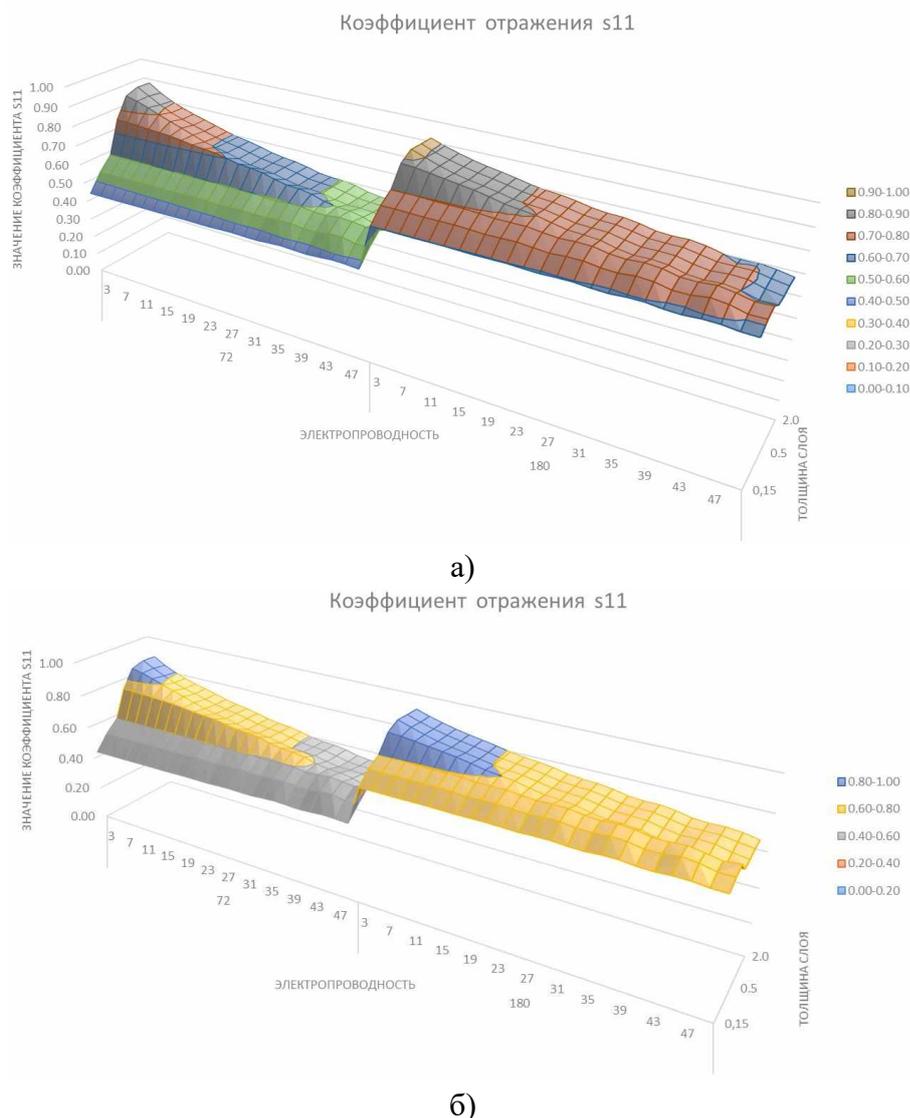


Рисунок 5 – График коэффициента отражения s_{11} волны пиролизованном полиакрилонитрилом: а) содержащим металлы б) не содержащим металлы

Ранее определённая закономерность подтвердилась в диапазоне частот 3–50 ГГц, а именно, эффективность поглощения электромагнитной волны в первую очередь зависит от электропроводности ППАН. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет снижения проводящей способности ППАН. Добавление плоскости, содержащий металлы, увеличило коэффициент отражения. Так величина отражения для слоя

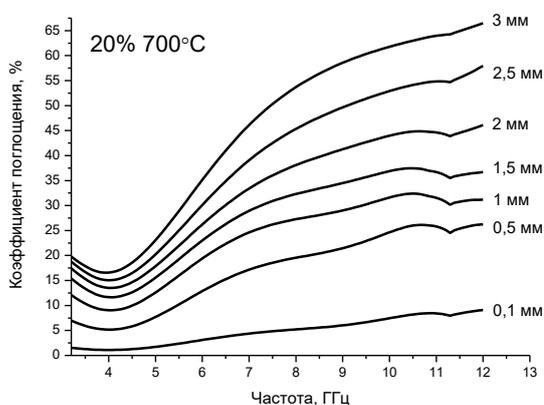
толщиной 2 мм и электропроводностью 72 См/м увеличилась с 88% до 92% на частоте 3 ГГц. Сравнение коэффициента отражения s_{11} на частоте 45 ГГц представлено в таблице 4.

Таблица 5 – Сравнение коэффициента отражения s_{11} моделей слоев ППАН, содержащих и не содержащих плоскости металлов, на частоте 45 ГГц.

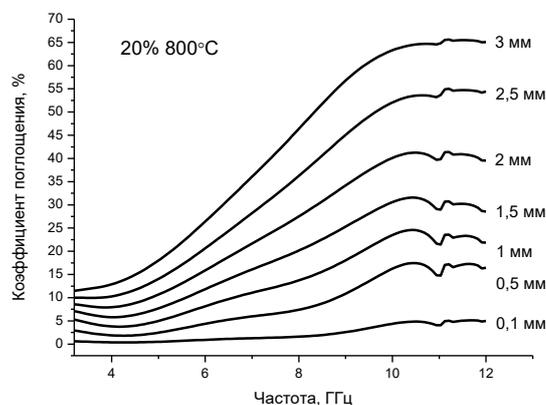
	Без металлической плоскости		С металлической плоскостью	
Электропроводность, См/м	72	180	72	180
Толщина слоя ППАН, мм				
0.15	0,48	0,69	0,48	0,69
0.20	0,55	0,73	0,55	0,73
0.25	0,59	0,73	0,59	0,73
0.50	0,57	0,67	0,58	0,70
1.00	0,56	0,68	0,57	0,71
1.50	0,54	0,67	0,57	0,70
2.00	0,54	0,68	0,56	0,70

В данных условиях моделирования волна не проходит в толщу ППАН, слабо взаимодействует с частицами металлов и отражается от незначительного по глубине слоя ППАН. Эффективность экранирования может быть увеличена за счет снижения проводящей способности ППАН. В этом случае волна будет проходить через весь материал, поглощаясь преимущественно частицами металлических сплавов, и тем самым значительно ослабевать. Распределённые в углеродной матрице микрочастицы сплавов не позволят отразиться от них электромагнитной волне. В случае высокого значения электропроводности ППАН волна не проходит в толщу и не взаимодействует с частичками металлов, а отражается от незначительного по глубине слоя ППАН.

Научной группой под руководством проф. Кожитова Л.В. (МИСиС) был проведен ряд экспериментов, изучающих коэффициент поглощения электромагнитной волны в зависимости от толщины слоя для нанокompозитов на основе Ni-Co/ППАН в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц, представленных в совместной работе, опубликованной в журнале «Известия РАН. Серия физическая» (2022). Данный нанокompозит синтезировался при температурах 700°C и 800°C с содержанием металла 20 и 40 масс.%. Толщина слоя варьировалась в пределах от 0.1 до 3 мм. На рисунке 6 представлены результаты экспериментов.



а)



б)

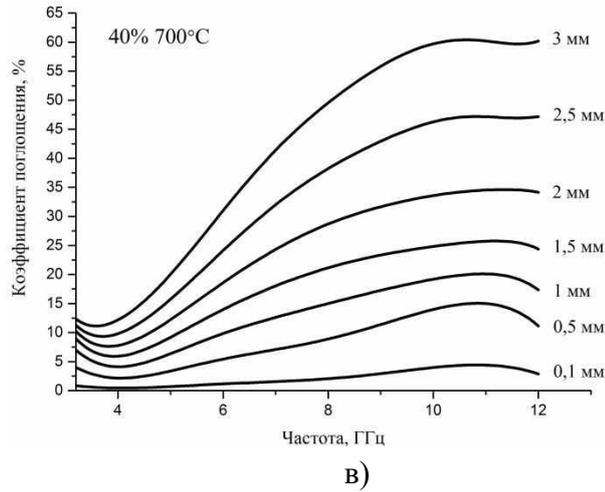


Рисунок 6 – Частотная зависимость коэффициента поглощения в зависимости от толщины слоя для образцов нанокомпозитов NiCo/C с различным содержанием металлов и температурой синтеза: $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{ме}} = 20 \text{ масс.}\%$ (а), $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{ме}} = 20 \text{ масс.}\%$ (б), $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{ме}} = 40 \text{ масс.}\%$ (в)

Нами были проведены теоретические расчеты коэффициента поглощения электромагнитного излучения и мнимой части магнитной проницаемости с помощью модели горячих электронов. Данная модель позволяет с помощью системы нелинейных дифференциальных уравнений вычислить электрохимический потенциал электронов μ_e и дырок μ_h , равновесную температуру T_0 , а также другие физические величины, характеризующие плазму электрон-дыры.

Распределение электронов и дырок полагается из общих соображений распределения Ферми. Переход к интегрированию по энергиям позволяет избежать при этом детализации зонной структуры. Основные формулы есть:

$$A(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A^{i n t r a}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) + A^{i n t e r}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)$$

$$A^{i n t e r}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = \frac{\frac{4\pi}{c} \text{Re} \sigma_{i n t e r}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c} \sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}$$

$$A^{i n t r a}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A_e^{i n t r a}(\omega, \mu_e, T) + A_h^{i n t r a}(\omega, \mu_h, T) = \frac{\frac{4\pi}{c} \text{Re} \sigma_{i n t r a}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c} \sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}$$

$$\frac{\sigma_{i n t r a}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\frac{e^2 g_s q v}{16 \hbar}} = \frac{4i}{\pi} \frac{T}{\hbar(\omega + i\gamma_p)} \left[F_0\left(\frac{\mu_e}{T}\right) + F_0\left(-\frac{\mu_h}{T}\right) \right] = \frac{4i}{\pi} \frac{T}{\hbar(\omega + i\gamma_p)} \ln \left[\left(1 + e^{\frac{\mu_e}{T}}\right) \left(1 + e^{-\frac{\mu_h}{T}}\right) \right]$$

$$\hbar \gamma_{i n t r a}(E) = \frac{|E|}{\frac{\zeta}{2} + \sqrt{1 + \frac{E^4}{E_i^4}} - 1}$$

$$\frac{\sigma_{i n t e r}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\frac{e^2 g_s q v}{16 \hbar}} = \frac{-i}{\pi} \int_0^\infty dE \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E - \mu_h}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_e}{T}\right)} \right) \times \frac{\hbar(\omega + i\gamma_{i n t e r})}{E^2 - \left[\frac{\hbar(\omega + i\gamma_{i n t e r})}{2} \right]^2}$$

где ω - частота внешнего поля, T - температура, n - показатель преломления, e -заряд электрона, μ_e - химический потенциал электронов, μ_h - химический потенциал дырок, F_0 - функция распределения Ферми при $E=0$, γ_p - феноменологическая константа затухания не связанная с электронной подсистемой, γ_h - феноменологическая константа

затухания не связанная с дырочной подсистемой, E_i – параметр насыщения поглощения для случая сильных полей.

Результаты расчетов представлены на рисунке 7. Анализ результатов показывает хорошее качественное согласие с экспериментальной зависимостью, полученной для системы Ni-Co/ППАН. Очевидно, что количественное согласие может быть получено при более точном выборе начальных параметров моделируемого материала.

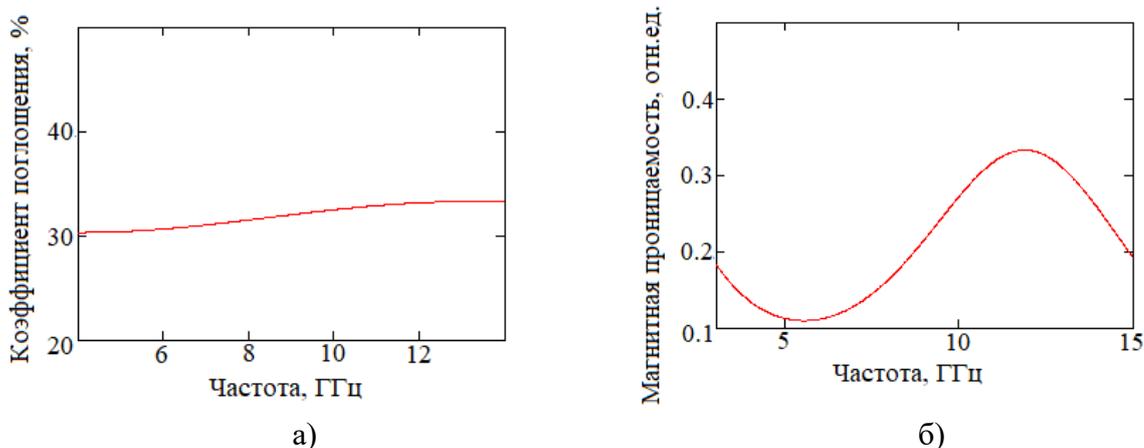


Рисунок 7 – Результаты моделирования: зависимости коэффициента поглощения а) электромагнитного излучения в зависимости от частоты, б) мнимой части магнитной проницаемости.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы научно-квалификационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе в соответствии с поставленной целью были получены результаты и выводы:

1. Анализ геометрического строения слоя пиролизованного полиакрилонитрила, допированного парными элементами триады железа Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co, обнаружил изменение планарности монослоя при образовании связи между атомами металлов и атомами ППАН с переносом электронной плотности от атомов металлов к атомам монослоя. Установлено уменьшение ширины запрещённой щели исследуемых объектов по сравнению с чистым ППАН. Наименьшая ширина запрещённой щели обнаружена в системе Fe-Ni/ППАН (0.55 эВ). Металлом, существенно уменьшающим ширину запрещённой щели, является никель. Данные результаты согласуются с представлениями о взаимодействии системы сопряжённых связей ППАН и металлами.

2. Анализ электронно-энергетической структуры рассмотренных систем показал образование дополнительных уровней вблизи запрещённой щели. Во всех структурах в образовании второго уровня валентной щели металлы вносят свой вклад с помощью d-орбитали. В образовании первой МО валентной зоны щели в структуре Fe-Co/ППАН атом железа вносит незначительный вклад с помощью p-орбитали, в структурах Fe-Co/ППАН и Ni-Co/ППАН участвует лишь d-орбиталь кобальта, при этом атомы железа и никеля в образовании этого уровня не участвуют ни в одной из структур.

3. Проведено моделирование металлокомпозита, содержащего тройные соединения атомов в монослое ППАН: Fe-Co-Ni/ППАН. Показана стабильность полученной модели, что свидетельствует о возможности создания такого композита.

4. Смоделированы перспективные сочетания магнитомягких металлов Fe, Ni, Co с аморфизирующими присадками атомов кремния, бора и хрома в углеродной матрице ППАН. Анализ моделей показал стабильность всех систем. Наименьшей шириной запрещённой щели обладают следующие наносистемы: Fe-Co-B/ППАН - 0,57 эВ; Ni-Co-Cr/ППАН - 0,61 эВ. Композиты, содержащие соединение Ni-Co-Cr, являются перспективными материалами, способными эффективно поглощать электромагнитное излучение. Установлено, что добавление аморфизирующего атома бора в композитную систему Ni-Fe/ППАН приводит к увеличению ширины запрещённой щели от 0,55 до 0,64 эВ. Добавление атома бора в систему Fe-Co/ППАН приводит к уменьшению запрещённой щели от 0,67 до 0,57 эВ.

5. Изучены структуры на основе монослоя ППАН с включениями парных атомов Co-Cu, Ni-Cu, Fe-Cu. Анализ электронно-энергетического строения систем показал, что наименьшей шириной запрещённой щели обладает Ni-Cu/ППАН (0.51 эВ). Сам сплав Ni-Cu применяется в ферромагнитных изделиях и катушках индуктивности. В таком композите сплав способен быстро перемагничиваться во внешнем поле, а углеродная матрица (ППАН) способна отводить падающую на материал энергию.

6. Анализ полученных результатов позволяет составить ряд композитных систем на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включениями парных атомов металлов и аморфизирующих атомов, имеющих наименьшие значения ширины запрещённой щели, которые выглядят так: Ni-Cu/ППАН (0.51 эВ), Ni-Fe/ППАН (0,55 эВ), Fe-Co-B/ППАН (0.57 эВ), Ni-Co-Cr/ППАН (0.61 эВ).

7. Впервые для ППАН создана модель поглощения электромагнитного излучения. Анализ результатов моделирования взаимодействия электромагнитной волны со слоем ППАН с различной толщиной и электропроводностью в диапазоне частот 1–3 ГГц показал обратную зависимость коэффициента отражения от величины электропроводности. Так, слой ППАН с наименьшей электропроводностью 72 См/м и шириной 0,5 мм отражает 76 % падающего излучения. Таким образом, сделан вывод о том, что для увеличения коэффициента поглощения необходимо снижение электропроводности ППАН, позволяющее электромагнитной волне проходить через весь слой ППАН.

8. Сопоставление результатов моделирования слоёв ППАН с одинаковыми характеристиками толщины слоя в диапазоне частот 3–50 ГГц, содержащих металлическую плоскость и не содержащих металлическую плоскость, подтвердило ранее полученную закономерность: эффективность поглощения электромагнитного излучения может быть увеличена за счет снижения проводящей способности ППАН. В этом случае электромагнитная волна будет проходить через весь материал, поглощаясь преимущественно частицами металлических сплавов, и тем самым значительно ослабевать. Распределённые в углеродной матрице микрочастицы сплавов не позволят отразиться от них электромагнитной волне. В случае высокого значения электропроводности ППАН волна не проходит в толщу и не взаимодействует с частичками металлов, а отражается от незначительного по глубине слоя ППАН.

Для улучшения модели необходимо изучение параметров чистого ППАН в диапазоне частот 3–50 ГГц. Такие данные позволят приблизить характеристики модели к реальным экспериментам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Application of nanocarbon cold cathodes in lighting elements / A.N. Obraztsov [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36. – № 5-6. – P. 470-473.
2. Synthesis of one-dimensional PAN-based carbon fiber/NiO composite as an anode material for structural lithium-ion batteries / Q. Han [et al.] // *Ionics*. – 2020. – Vol. 26. – № 12. – P. 5935-5940.
3. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal-carbon nanocomposites FeCo/C / L.V. Kozhitov [et al.] // *Журнал Нано- И Электронной Физики*. – 2015. – Vol. 7. – № 4.
4. Sourmail, T. Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties / T. Sourmail // *Progress in Materials Science*. – 2005. – Vol. 50. – Near equiatomic FeCo alloys. – № 7. – P. 816-880.
5. CALPHAD-assisted development of in-situ nanocrystallised melt-spun Co-Fe-B alloy with high Bs (1.57 T) / H. Ahmadian Baghbaderani [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 877. – P. 160194.
6. Mohamed, O. Stabilization of the ferromagnetic state in CoCrNi medium entropy alloy thin films / O. Mohamed, M. Egilmez, W. Abuzaid // *Applied Physics A*. – 2022. – Vol. 128. – № 3. – P. 221.
7. Weinhold, F. What is NBO analysis and how is it useful? / F. Weinhold, C.R. Landis, E.D. Glendening // *International Reviews in Physical Chemistry*. – 2016. – Т. 35. – № 3. – С. 399-440.
8. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов [и др.] // *Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники*. – 2012. – № 3.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Zaporotzkova I.V., Boroznina N.P., **Radchenko D.P.**, Boroznin S.V., Kozhitov L.V., Zaporotzkov P.A. Theoretical study of metal composite on the monolayer PPA basis, containing pair metal atoms Cu-Co and Cu-Ni // *Proceedings of the 5 th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'20) – Lisbon, Portugal, Virtual Conference – October 2020. Paper No. ICNNFC 126 – P. 126-1 – 126-5. DOI: 10.11159/icnnfc20.126. (SCOPUS, Web of Science, BAK)*
2. Zaporotzkova I.V., Kozhitov L.V., **Radchenko D.P.**, Boroznin S.V., Boroznina N.P. Computer simulation of a composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu, Co, Ni, Fe // *Letters on Materials* – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 146-151. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-2-146-151 (SCOPUS, Web of Science, BAK)
3. Zaporotzkova I.V., Kozhitov L.V., Boroznina N.P., Kakorina O.A., Boroznin S.V., **Radchenko D.P.**, Belonenko M. B. New radar-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile containing atoms of transition metals Ni and Co // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2021. – Т. 85. – № 12. – С. 1348-1353. DOI: 10.3103/S1062873821120376 (SCOPUS, BAK)
4. Запороцкова И.В., **Радченко Д.П.**, Кожитов Л.В., Запороцков П.А., Попкова А.С. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni и аморфизирующую присадку кремния // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2021. – Т. 23. – № 3. – С. 196-202. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-196-202 (BAK)

5. Zaporotskova I.V., **Radchenko D.P.**, Kozhitov L.V., Zaporotskov P.A., Popkova A.V. Theoretical study of metal composite based on pyrolyzed polyacrylonitrile monolayer containing Fe-Co, Ni-Co and Fe-Ni metal atom pairs and silicon amorphizing admixture // *Modern Electronic Materials*. – 2020. – Vol. 6. – № 3. – P. 95-99. DOI: 10.3897/j.moem.6.3.63308 (**RSCI, РИНЦ**)
6. Запороцкова И.В., **Радченко Д.П.** Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозитов на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Co и Ni-Fe // Сборник тезисов XXXI Симпозиума «Современная химическая физика», 16 – 25 сентября 2019 г., Туапсе. – 2016. – с. 236 (**тезисы**)
7. **Радченко Д.П.**, Запороцкова И.В. Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего атомы металлов Fe, Co, Ni // *Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник статей шестой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Д. А. Усанова*. – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2019. – с. 39-43 (**РИНЦ**)
8. **Радченко Д.П.**, Запороцкова И.В., Борознина Н.П., Кожитов Л.В. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni // *Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020)*. Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы (г. Самара, 26-29 мая): в 4 т. / Самар. нац.-исслед. ун-т им. С. П. Королева (Самар. ун-т), Ин-т систем. обраб. изобр. РАН-фил. ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН; [под ред. В. А. Соболева]. – Самара: Изд-во Самар. ун-та, 2020. – Том 3. Математическое моделирование физико-технических процессов и систем. – 2020. – С. 559-564. (**РИНЦ**)
9. Какорина О.А., Запороцкова И.В., Какорин И.А., **Радченко Д.П.** Металлокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с примесями тройного соединения переходных металлов // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы III Международной научно-практической конференции: 13 - 15 ноября 2019. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В, 2019. – с. 222-224. (**РИНЦ**)
10. **Радченко Д.П.**, Запороцкова И.В., Кожитов Л.В. Радиопоглощающие свойства пиролизованного полиакрилонитрила: модель в диапазоне от 1 до 3 ГГц // *Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики: сборник трудов Международной научной конференции, Воронеж, 13-15 декабря 2021 г.* – Воронеж, 2022. – с. 701-706. (**РИНЦ**)
11. **Радченко Д.П.**, Запороцкова И.В., Какорина О.А., Бутенко Ю.В., Чешева М.С. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные соединения атомов металлов Fe, Co, Ni и аморфизирующую присадку бор // Сборник тезисов докладов международной конференции «ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ-2021» отв. ред. А.А. Назаров. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2021. – с. 166. (**тезисы**)