

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

## NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 196—202.

DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-196-202

УДК 544.022.341:004.942

### Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni и аморфизирующую присадку кремния

© 2020 г. И. В. Запороцкова<sup>1</sup>, Р. Д. Радченко<sup>1</sup>, Л. В. Кожитов<sup>2,§</sup>,  
П. А. Запороцков<sup>1</sup>, А. В. Попкова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Волгоградский государственный университет,  
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062 Россия,*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049 Россия,*

<sup>3</sup> *ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»,  
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, Московская обл., 142103, Россия*

**Аннотация.** Актуальной проблемой современной радиотехники и радиоэлектроники является создание композитных материалов с заданными характеристиками, которые могут быть использованы в качестве материалов электронной техники. Особый интерес вызывают исследования в области разработки широкополосных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне. Для этого изучаются материалы, способные эффективно поглощать и отражать падающую волну, обладающие четко выраженной наноструктурой, на основе ферромагнитных металлов. Создание нанокapsулированных металлов позволит управлять характеристиками получаемого материала. Для этого применяют полимерные матрицы, в качестве одной из которых может быть использован пиролизированный полиакрилонитрил (ПАН). Представлены результаты теоретического исследования модели монослоя ПАН, содержащего пары атомов переходных металлов железа, никеля и кобальта, обладающих ферромагнитными свойствами, в сочетаниях Fe—Co, Ni—Co и Fe—Ni, с добавлением аморфизирующей присадки кремния. Исследована геометрическая структура металлокомпозитных систем, модель которых представляет собой молекулярные кластеры ПАН, из центров которых удалены шесть атомов основного вещества и в образовавшиеся дефекты (так называемые поры) помещены пары изучаемых атомов металлов. Обнаружено искривление монослоя, содержащего металлы, по сравнению с изначально планарным монослоем ПАН. Построены одноэлектронные спектры композитных наносистем и проанализирована ширина их запрещенной щели. Установлено, что присутствие атомов металлов приводит к уменьшению ширины запрещенной щели металлокомпозита по сравнению с чистым ПАН. Определены заряды металлов и зафиксирован факт переноса электронной плотности от атомов металлов к соседним с ними атомам монослоя ПАН. Вычислена средняя энергия связи рассмотренных металлокомпозитных систем и доказана их стабильность. Исследования проводились с использованием метода DFT (теория функционала плотности) с функционалом B3LYP и базисом 6–31G(d).

**Ключевые слова:** пиролизированный полиакрилонитрил, переходные металлы, металлоуглеродные нанокompозиты, DFT

**Запороцкова Ирина Владимировна**<sup>1</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, ORCID: 0000-0002-9486-2482, e-mail: irinazaporotskova@gmail.com; **Радченко Даниил Павлович**<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: crystal\_steel@bk.ru; **Кожитов Лев Васильевич**<sup>2,§</sup> — доктор техн. наук, профессор-исследователь, ORCID: 0000-0002-4973-1328, e-mail: kozitov@rambler.ru; **Запороцков Павел Александрович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения; **Попкова Алена Васильевна**<sup>3</sup> — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: popkova-alena@rambler.ru

§ Автор для переписки

### Введение

Актуальной проблемой современной радиотехники и радиоэлектроники является создание композитных материалов с заданными характеристиками, которые могут быть использованы в качестве материалов электронной техники. Особый интерес исследователей вызывают композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы и наполнителя. Введение в матрицу наночастиц металлов позволяет получать материалы с улучшенными физико-химическими свойствами. Включение в нанокомпозиты ферромагнитных металлов позволяет использовать их в различных областях техники: магнитных системах записи [1], высокочастотных устройствах [2, 3], биомедицине [4], системах защиты от излучения [5], электронике и других. Теоретическое исследование металлокомпозитов является важной задачей, решение которой позволит управлять их структурой и характеристиками [6—8].

Особый интерес вызывают исследования в области разработки широкополосных поглотителей электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне [9—12]. Для этого изучаются материалы, способные эффективно поглощать и отражать падающую волну. Для решения этой задачи создаются материалы, обладающие четко выраженной наноструктурой, на основе ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni [13]. Создаются и изучаются свойства данных систем в виде сплавов, полученных различными способами: в виде тонких электроосажденных пленок Fe—Co из сульфата металла [14]; биметаллических кластеров [15]; различных ферромагнитных нанопорошков [16—20]. Однако способность поглощения таких материалов зависит от толщины покрытия и размера. Создание нанокапсулированных металлов позволит управлять характеристиками получаемого материала. Для этого применяют полимерные матрицы, в качестве одной из которых может быть использован пиролизованный полиакрилонитрил (ППАН).

ППАН получают путем ИК-нагрева полиакрилонитрила [21]. Использование полиакрилонитрила как прекурсора ППАН является наиболее дешевым в производстве и позволяет получить наибольший выход требуемого вещества [22—27]. ППАН является графитоподобной слоевой структурой, которую можно рассматривать в качестве полимерной матрицы, позволяющей инкапсулировать наночастицы металлов.

Для создания наиболее подходящего радиопоглощающего материала ранее были проведены теоретические и практические исследования наноматериалов на основе ППАН с добавлением металлов железа, кобальта и никеля, а также

с добавлением кремния и меди, которые выступают в качестве так называемых аморфизирующих присадок [28]. Применение аморфизирующих присадок позволяет придать композиту пластичность при изгибе и сжатии. Также это позволяет создавать объемные наноматериалы с контролируемыми характеристиками [29]. Исследованы различные парные сочетания металлов Fe, Co, Ni в ППАН [30].

Ниже представлены результаты компьютерного моделирования композита на основе монослоя ППАН с введенными парами металлов Cu—Co, Ni—Co, Fe—N и с аморфизирующей присадкой в виде атома кремния. Расчеты проведены в рамках модели молекулярного кластера (МК) с использованием метода функционала плотности DFT (*Density Functional Theory*). В качестве гибридного функционала выбран функционал B3LYP с применением базисного набора 6-31G(d) [31—33]. Данный функционал является предпочтительным для расчетов систем с переходными металлами.

### Геометрическое и электронно-энергетическое строение металлокомпозитов на базе пиролизованного полиакрилонитрила

В качестве модели выбран кластер монослоя ППАН, из центра которого удалены 6 атомов. Получившаяся структура содержит 70 % атомов углерода, 19 % атомов азота и 11 % атомов водорода (рис. 1).

Полученный вакансионный дефект (или пора) заполнялся поочередно парами атомов металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni. Над монослоем вблизи металлов располагался атом кремния на расстоянии 2,5 Å. Обозначим структуры ППАН с введенными атомами металлов и кремнием как Ni—Co—Si/ППАН, Fe—Co—Si/ППАН, Ni—Fe—Si/ППАН. Анализ геометрии систем, полученных после расчетов, выполненных с полной оптимизацией, обнаружил значительное искривление монослоя при введении всех рассмотренных пар атомов (рис. 2).

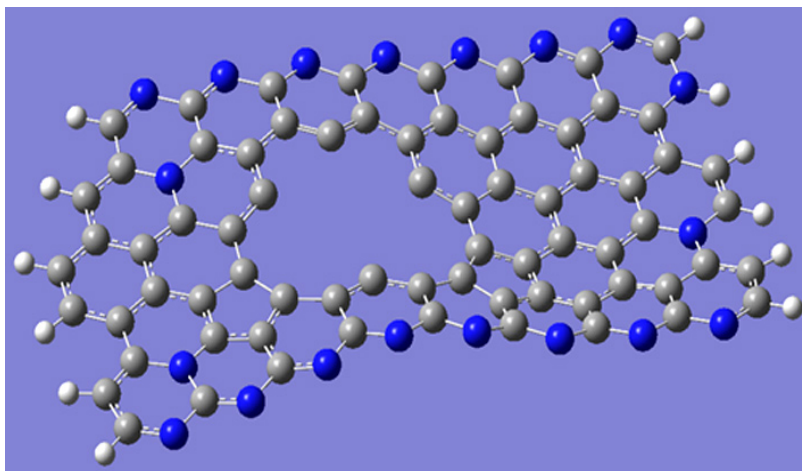


Рис. 1. Оптимизированная структура нанокомпозита ППАН  
Fig. 1. Optimized structure of PPAN nanocomposite

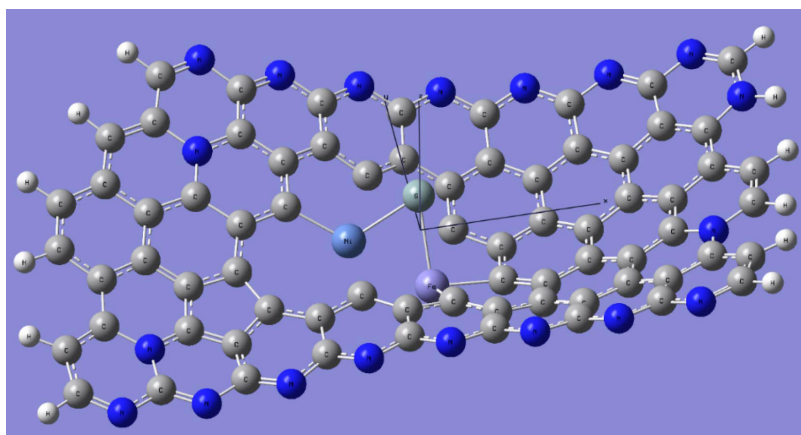


Рис. 2. Оптимизированная структура нанокompозита Ni—Fe—Si/C

Fig. 2. Optimized structure of Ni—Fe—Si/C nanocomposite

### Расстояния между атомами металлами в монослое ППАН

[Distance between metal atoms in PPAN monolayer]

Атом	Расстояние между атомами, нм					
	Fe—Co—Si/ППАН	Ni—Co—Si/ППАН	Ni—Fe—Si/ППАН			
	Fe	Co	Ni	Co	Ni	Fe
Fe	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	0,259
Co	0,243	—	0,275	—	—	—
Si	0,244	0,217	0,224	0,247	0,227	0,248

Анализ структур показал, что атом кремния стремится образовать химическую связь с атомами металлов. При этом искривление монослоя незначительно уменьшается по сравнению с аналогичными моделями, не содержащими кремния. Можно сказать, что таким образом в структуре образуются комплексы металлов, нанокapsулированных в ППАН.

Были построены одноэлектронные спектры металлокомпозитных систем, анализ которых позволил определить так называемую ширину запрещенной щели  $\Delta E_g$ , вычисляемую как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей (табл. 2). Наиболее узкая запрещенная щель наблюдается у структуры, содержащей атомы Ni—Fe с присадкой атома кремния. Такой сплав обладает слабыми ферромагнитными свойствами. В нем атомы железа могут иметь намагниченность близкую к идеальному моменту насыщения для чистого железа [34]. Обнаружено, что атомные орбитали металлов дают основные вклады в так называемую зону проводимости (рис. 3). Однако в структурах ППАН с парами Ni—Co и Fe—Co в присутствии атома Si металлы дают значительный вклад в последний заполненный уровень. Установлено, что атом Co незначительно влияет на изменение ширины запрещенной щели, в отличие от

Ni, введение которого существенно ее уменьшает. Сравнение металлокомпозитных систем, содержащих аморфизирующую присадку в виде атома кремния (Ni—Co—Si/ППАН, Fe—Co—Si/ППАН, Ni—Fe—Si/ППАН), с системами без Si (Ni—Co/ППАН, Fe—Co/ППАН, Ni—Fe/ППАН) обнаружило, что добавление атома кремния приводит к уменьшению  $\Delta E_g$  (табл. 2). По типу проводимости все рассмотренные системы относятся к полупроводникам.

Также для всех изучаемых структур были вычислены энергии связи (см. табл. 2), значения которых оказались сравнимыми со значением этой величины для чистого ППАН, что подтверждает стабильность полученных металлоуглеродных комплексов.

Таблица 1

Анализ зарядового распределения, полученного с помощью атомного полярного тензора зарядов (*Atomic Polar Tensor Charge — APT charge*) [35], показал, что во всех случаях атомы металлов положительно заряжены, а атомы ближайшего окружения заряжены отрицательно. Таким образом, происходит перенос электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя ППАН. Заряды атомов металлов представлены в табл. 3. Данные результаты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия

Таблица 2

### Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокompозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующим атомом кремния

[Electron-energy characteristics of metal-carbon nanocomposites based on PPAN with embedded vapors of metal atoms and an amorphous silicon atom]

Система	$\Delta E_g$ , эВ	$E_{св}$ , эВ
ППАН	0,98	–9,93
Ni—Co—Si/ППАН	0,58	–8,69
Fe—Co—Si/ППАН	0,86	–8,73
Ni—Fe—Si/ППАН	0,63	–6,54
Ni—Co/ППАН	0,95	–8,73
Fe—Co/ППАН	0,99	–8,96
Ni—Fe/ППАН	0,55	–8,76

Обозначения:  $\Delta E_g$  — ширина запрещенной щели;  $E_{св}$  — энергия связи.

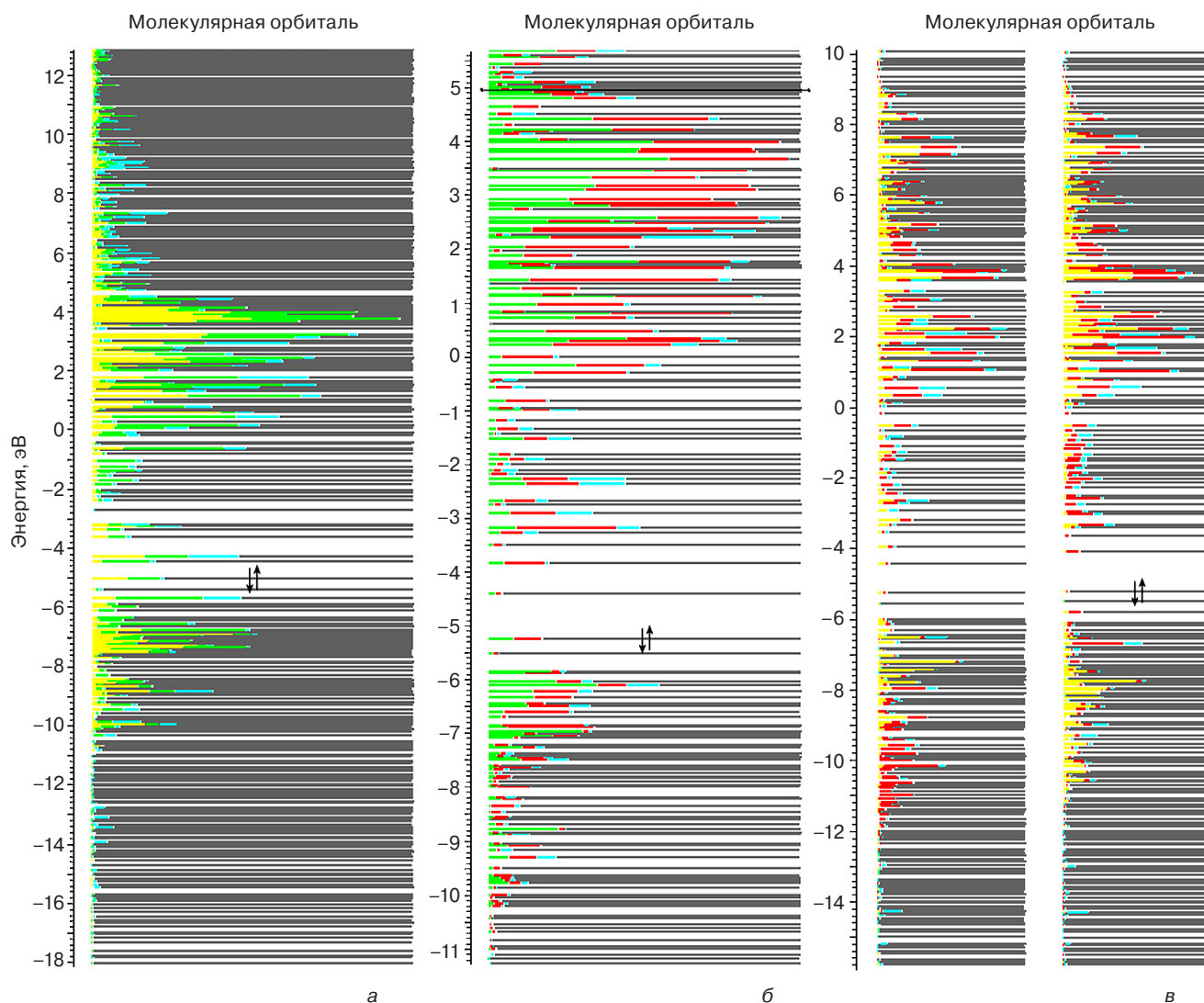


Рис. 3. Одноэлектронные спектры металлоуглеродных композитов на основе ППАН с введенными парами металлов и аморфизирующим атомом кремния:

*a* — Ni—Co—Si/ППАН; *б* — Fe—Co—Si/ППАН; *в* — Ni—Fe—Si/ППАН.

Орбитали атома Fe выделены красным цветом, Ni — желтым, Co — зеленым, Si — голубым, остальных атомов — серым.

Последняя занятая молекулярная орбиталь отмечена двумя стрелочками, обозначающими спины электронов

Fig. 3. One-electron spectra of metal-carbon composites based on PPAN with introduced metal vapors:

(*a*) Ni—Co—Si/PPAN; (*б*) Fe—Co—Si/PPAN; (*в*) Ni—Fe—Si/PPAN. The orbitals of Fe are highlighted in red, Ni in yellow, Co in green, Si in blue, and the rest of the atoms in gray. The last occupied molecular orbital is marked with two arrows representing the electron spins

Таблица 3

**Заряды на атомах металлов в МК АРТ заряды**  
[Charges on metal atoms in MC APT charges]

Металл	Заряды на атомах металлов		
	Fe—Co— Si/ППАН	Ni—Co— Si/ППАН	Ni—Fe—Si/ ППАН
Fe	—	−0,0051	—
Ni	—	—	0,0774
Co	0,1626	0,0055	—
Cu	0,0593	—	−0,0280
Si	0,8503	0,2032	−0,1201

между металлами и системой сопряженных связей в ППАН. Возникает смещение электронных облаков металла к ближайшим атомам монослоя ППАН.

### Заключение

Выполненные теоретические исследования доказали, что изученные металлоуглеродные композиты на основе монослоя ППАН с внедренными парами металлов Ni—Co, Fe—Co и Ni—Fe в присутствии аморфизирующей присадки кремния представляют собой устойчивые системы. Введение металлов в ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН за счет появления дополнительных уровней металлов вблизи границы запрещенной щели. По типу прово-



димости все рассмотренные системы относятся к полупроводникам. Подобные металлокомпозиты могут быть использованы в качестве новых магнитомягких материалов, обладающих способностью поглощать электромагнитное излучение за счет возможных переходов электронов с использованием появившихся уровней металлических атомов.

### Библиографический список

1. Кожитов Л. В., Козлов В. В., Костинова А. В., Попкова А. В. Новые металлоуглеродные наноккомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // *Известия вузов: Материалы электронной техники*. 2012. № 3. С. 59—67. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-59-67
1. Муратов Д. Г., Якушко Е. В., Кожитов Л. В., Попкова А. В., Пушкарёв М. А. Формирование наноккомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2013. № 1. С. 61—65. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-61-65
2. Запорожкова И. В., Аникеев Н. А., Кожитов Л. В., Попкова А. В. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2013. № 3. С. 34—38. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-3-34-38
3. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics // *Russ. Microelectron.* 2013. V. 42, N 8. P. 498—507. DOI: 10.1134/S1063739713080088
4. Bulatov M. F., Kozitov L. V., Muratov D. G., Karpacheva G. P., Popkova A. V. The magnetic properties of nanocomposites Fe—Co/C based on polyacrylonitrile // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2015. V. 9, N 6. P. 828—833. DOI: 10.1166/jno.2014.1682
5. Alonso F., Riente P., Rodriguez-Reinos F., Ruiz-Martínez J., Sepúlveda-Escribano A., Yus M. A highly reusable carbon-supported platinum catalyst for the hydrogen-transfer reduction of ketones // *ChemCatChem*. 2009. V. 1, Iss. 1. P. 75—77. DOI: 10.1002/cctc.200900045
6. Ряшенцева М. А., Егорова Е. В., Трусов А. И., Нугманов Е. Р., Антонюк С. Н. Применение металлоуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов // *Успехи химии*, 2006, Т. 75, № 11. С. 1119—1132.
7. Ефимов М. Н., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Терещенко Г. Ф., Дзидзигури Э. Л., Сидорова Е. Н. Получение и структура каталитических наноккомпозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы // *Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова*. 2008. Т. 3, № 1. С. 68—71.
8. Лыньков Л. М., Борботько Т. В., Криштопова Е. А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35, № 9. С. 44—48. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12219>
9. Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou. Design of mesostructured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications // *J. Alloys and Compounds*. 2011. V. 509, Iss. 32. P. 8211—8214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.042
10. Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 493, Iss. 1—2. P. 549—552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.12.153
11. Patent WO9610901A1 (US). Metal filaments for electromagnetic interference shielding / CHUNG, Deborah, Duen, Ling, 1996.
12. Основы физики магнитных явлений в кристаллах: учебное пособие. Киев: НТУУ «КПИ», 2004. 227 с.
13. Vázquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications // *Acs Nano*. 2009. V. 3, N 12. P. 3819—3824. DOI: 10.1021/nn901604j
14. Moradi A. Microwave response of magnetized hydrogen plasma in carbon nanotubes: multiple reflection effects // *Appl. Opt.* 2010. V. 49, N 10. P. 1728—1733. DOI: 10.1364/AO.49.001728
15. Kawabata A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1966. V. 21, N 9. P. 1765—1772. DOI: 10.1143/JPSJ.21.1765
16. Hong Zhu, Lan Zhang, Lizi Zhang, Yuan Song, Yi Huang, Yongming Zhang. Electromagnetic absorption properties of Sn-filled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing // *Materials Lett.* 2010. V. 64, Iss. 3. P. 227—230. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.07.023
17. Ануфриева С. И., Ожигина Е. Г., Рогожин А. А. Минералогические особенности шунгитового сырья, определяющие выбор эффективных направлений создания новых материалов // *Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона» Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 31—32.*
18. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis // *Earth and Planetary Science Letters*. 2002. V. 203, N 3—4. P. 781—792. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00819-1
19. Mossman D., Eigendorf G., Tokaryk D., Gauthier-Lafaye F., Guckert K. D., Melezhik V., Farrow C. E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff // *Geology*. 2003. V. 31, N 3. P. 255—258. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0255:TFFIGM>2.0.CO;2
20. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // *Успехи химии*. 2009. Т. 78, № 9. С. 867—888.
21. Bahl O. P., Manocha L. M. Characterization of oxidized PAN fibers // *Carbon*. 1974. V. 12, Iss. 4. P. 417—423. DOI: 10.1016/0008-6223(74)90007-4
22. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kojitov L. V., Davletova O. A., Popkova A. V. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acryle-nitrile nanopolymer // *J. Nano-Electron. Phys.* 2014. V. 6, N 3. P. 03035-1—03035-3. URI <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/36281>
23. Wangxi Z., Jie L., Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers // *Carbon*. 2003. V. 41, Iss. 14. P. 2805—2812. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00391-9
24. Sanchez-Soto P. J., Aviles M. A., del Rio J. C., Gines J. M., Pascual J., Perez-Rodriguez J. L. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2001. V. 58—59. P. 155—172. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00203-5
25. Запорожкова И. В. Пиролизированный полиакрилонитрил и некоторые композиты на его основе: особенности получения, структуры и свойств. Волгоград: Изд-во Волгогр. гос. ун-та, 2016. 220 с.
26. Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Запорожкова И. В., Сонькин В. С., Борознина Н. П., Подкова А. В., Борознин С. В., Шадринов А. В. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов. Волгоград: Изд-во Волгогр. гос. ун-та, 2017. 650 с.
27. Запорожкова И. В., Кожитов Л. В., Аникеев Н. А., Давлетова О. А., Муратов Д. Г., Попкова А. В., Якушко Е. В. Металлоуглеродные наноккомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2014. Т. 17, № 2. С. 134—142. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-2-134-142
28. Матренин С. В., Овечкин Б. Б. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. 186 с.
29. Basis Sets. URL: <http://gaussian.com/basissets/> (дата обращения: 23.09.2020).
30. Радченко Р. Д., Запорожкова И. В., Кожитов Л. В., Борознина Н. П. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Cu—Co, Cu—Ni, Ni—Co, Fe—Ni // *Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020)». В 4-х томах / под ред. В. А. Соболева. Самара: Изд-во Самар. ун-та, 2020. Т. 3. С. 559—564.*
31. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for

molecular-orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, Iss. 2. P. 724. DOI: 10.1063/1.1674902

32. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. 6-31G\* basis set for third-row atoms // J. Comp. Chem. 2001. V. 22, Iss. 9. P. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058

33. Ackerbauer S., Krendelsberger N., Weitzer F., Hiebl K., Schuster J. C. The constitution of the ternary system Fe–Ni–Si // Intermetallics. 2009. V. 17, Iss. 6. P. 414—420. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.11.016

34. Cioslowski J. A new population analysis based on atomic polar tensors // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111, N 22. P. 8333—8336. DOI: 10.1021/ja00204a001

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19–43–340005 p\_a и гранта Президента РФ МК–2483.2019.3.

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2020 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2020, vol. 23, no. 3, pp. 196—202. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-196-202

## Theoretical studies of a metal composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu—Co, Ni—Co, Ni—Cu, Ni—Fe and an amorphizing silicon additive

I. V. Zaporotskova<sup>1</sup>, D. P. Radchenko<sup>1</sup>, L. V. Kozitov<sup>2,§</sup>,  
P. A. Zaporotskov<sup>1</sup>, A. V. Popkova<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Volgograd State University, 100 Universitetsky Prospekt, Volgograd, 400062, Russia,*

<sup>2</sup> *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

<sup>3</sup> *FGUP «NII NPO «LUCH»», 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, Moscow Region, 142103, Russia*

**Abstract.** An urgent problem of radio engineering and radioelectronics nowadays is the synthesis of composite materials with preset parameters that can be used as electronics engineering materials. Of special interest are MW range wide-band electromagnetic radiation absorbers. Special attention is paid to materials on the basis of ferromagnetic metals that are capable of effectively absorbing and reflecting incident waves and having a clear nanostructure. Development of nanocapsulated metals will allow controlling the parameters of newly designed materials. This is achieved with the use of polymer matrices, e.g. pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN). This work is a theoretical study of a PPAN monolayer model containing pairs of transition metal atoms iron, nickel and cobalt which possess ferromagnetic properties, in Fe–Co, Ni–Co and Fe–Ni combinations, with silicon amorphizing admixture. We studied the geometrical structure of the metal composite systems which are modeled as PPAN molecular clusters the centers of which are voided of six matrix material atoms, the resultant defects (the so-called pores) being filled with pairs of the metal atoms being studied. The metal containing monolayer proved to be distorted in comparison with the initially planar PPAN monolayer. We plotted single-electron spectra of the composite nanosystems and characterized their band gaps. The presence of metal atoms reduces the band gap of a metal composite as compared with pure PPAN. We determined the charges of the metals and found electron density transfer from metal atoms to their adjacent PPAN monolayer atoms. We calculated the average bond energy of the test metal composite systems and proved them to be stable. The studies involved the use of the density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional and the 6–31G(d) basis.

**Keywords:** pyrolyzed polyacrylonitrile, transition metals, metal–carbon nanocomposites

### References

1. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal–carbon nanocomposites and carbon nanocrystal material with perspective properties for developing electronics. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2012, no. 3, pp. 59—67. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2012-3-59-67

2. Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Popkova A. V., Pushkarev M. A. Formation of nanocomposites Ni/C

based of polyacrylonitrile under IR-radiation. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2013, no. 1, pp. 61—65. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-61-65

3. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kozhitov L. V., Popkova A. V. Theoretical investigation of the hydrogenation process in single- and double-layered pyrolyzed acryl–nitril nanopolymer. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2013, no. 3, pp. 34—38. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2013-3-34-38

### Information about authors:

**Irina V. Zaporotskova**<sup>1</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies, ORCID: 0000–0002–9486–2482 (irinazaporotskova@gmail.com); **Daniil P. Radchenko**<sup>1</sup>: Postgraduate Student (crystal\_steel@bk.ru); **Lev V. Kozitov**<sup>2,§</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Research Professor, ORCID: 0000–0002–4973–1328 (kozitov@rambler.ru); **Pavel A. Zaporotskov**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; **Alena V. Popkova**<sup>3</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, ORCID: 0000–0003–4657–9305, (popkova-alena@rambler.ru)

§ Corresponding author

4. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostikova A. V., Popkova A. V. Novel metal carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material with promising properties for the development of electronics. *Russ. Microelectron.*, 2013, vol. 42, no. 8, pp. 498—507. DOI: 10.1134/S1063739713080088
5. Bulatov M. F., Kozitov L. V., Muratov D. G., Karpacheva G. P., Popkova A. V. The magnetic properties of nanocomposites Fe—Co/C based on polyacrylonitrile. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 2015, vol. 9, no. 6, pp. 828—833. DOI: 10.1166/jno.2014.1682
6. Alonso F., Riente P., Rodríguez-Reinoso F., Ruiz-Martínez J., Sepúlveda-Escribano A., Yus M. A highly reusable carbon-supported platinum catalyst for the hydrogen-transfer reduction of ketones. *ChemCatChem*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 75—77. DOI: 10.1002/cctc.200900045
7. Ryashentseva M. A., Egorova E. V., Trusov A. I., Nougrenanov E. R., Antonyuk S. N. Application of metal-carbon catalysts in conversions of lower aliphatic alcohols. *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 11, pp. 1003—1014. DOI: 10.1070/RC2006v075n11ABEH003627
8. Efimov M. N., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Tereschenko G. F., Dzidziguri E. L., Sidorova E. N. Preparation and structure of catalytic nanocomposite carbon materials containing platinum group metals. *Vestnik MITKhT im. M. V. Lomonosova = Fine Chemical Technologies*, 2008, vol. 3, no. 1, pp. 68—71. (In Russ.)
9. Lyn'kov L. M., Borbotko T. V., Krishtopova E. A. Radio-absorbing properties of nickel-containing powdered shungite. *Pis'ma v ZhTF*, 2009, vol. 35, no. 9, pp. 44—48. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12219>
10. Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou. Design of mesostructured  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. *J. Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 32, pp. 8211—8214. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.042
11. Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 493, nos. 1–2, pp. 549—552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.12.153
12. Patent WO9610901A1 (US). Metal filaments for electro-magnetic interference shielding / CHUNG, Deborah, Duen, Ling, 1996.
13. *Osnovy fiziki magnitnykh yavlenii v kristallakh* [Fundamentals of the physics of magnetic phenomena in crystals]. Kiev: NTUU "KPI", 2004, 227 p. (In Russ.)
14. Vázquez E., Prato M. Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications. *Acs Nano*, 2009, vol. 3, no. 12, pp. 3819—3824. DOI: 10.1021/nn901604j
15. Moradi A. Microwave response of magnetized hydrogen plasma in carbon nanotubes: multiple reflection effects. *Appl. Opt.*, 2010, vol. 49, no. 10, pp. 1728—1733. DOI: 10.1364/AO.49.001728
16. Kawabata A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1966, vol. 21, no. 9, pp. 1765—1772. DOI: 10.1143/JPSJ.21.1765
17. Hong Zhu, Lan Zhang, Lizi Zhang, Yuan Song, Yi Huang, Yongming Zhang. Electromagnetic absorption properties of Sn-filled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing. *Materials Lett.*, 2010, vol. 64, no. 3, pp. 227—230. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.07.023
18. Anufrieva S. I., Ozhigina E. G., Rogozhin A. A. Mineralogical and technical features of shungite raw materials, determining the choice of effective directions for creating new materials. *Materialy Vserossiiskogo mineralogicheskogo seminar s mezhdunarodnym uchastiem "Geomaterialy dlya vysokikh tekhnologii, almazy, blagorodnye metally, samotsvety Timano-Severoural'skogo regiona" = Materials of the All-Russian Mineralogical Seminar with International Participation "Geomaterials for High Technologies, Diamonds, Precious Metals, Gems of the Timan-North Ural Region"*. Syktyvkar: Geoprint, 2010, pp. 31—32. (In Russ.)
19. Buseck P. R. Geological fullerenes: review and analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, vol. 203, nos. 3–4, pp. 781—792. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00819-1
20. Mossman D., Eigendorf G., Tokaryk D., Gauthier-Lafaye F., Guckert K. D., Melezhik V., Farrow C. E. Testing for fullerenes in geologic materials: Oklo carbonaceous substances, Karelian shungites, Sudbury Black Tuff. *Geology*, 2003, vol. 31, no. 3, pp. 255—258. DOI: 10.1130/0091-7613(2003)031<0255:TFFIGM>2.0.CO;2
21. Tretyakov Yu. D., Goodilin E. A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 801—820. DOI: 10.1070/RC2009v078n09ABEH004029
22. Bahl O. P., Manocha L. M. Characterization of oxidized PAN fibers. *Carbon*, 1974, vol. 12, no. 4, pp. 417—423. DOI: 10.1016/0008-6223(74)90007-4
23. Zaporotskova I. V., Anikeev N. A., Kojitov L. V., Davletova O. A., Popkova A. V. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acryle-nitrile nanopolymer. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 03035 (3pp.). URL: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/36281>
24. Wangxi Z., Jie L., Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2805—2812. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00391-9
25. Sanchez-Soto P. J., Aviles M. A., del Rio J. C., Gines J. M., Pascual J., Perez-Rodriguez J. L. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, vols. 58–59, pp. 155—172. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00203-5
26. Zaporotskova I. V. *Pyrolizovannyi poliakrilonitril i nekotorye kompozity na ego osnove: osobennosti polucheniya, struktury i svoystv* [Pyrolyzed polyacrylonitrile and some composites on its basis: peculiarities of preparation, structure and properties]. Volgograd: Izdatel'stvo Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta, 2016, 220 p. (In Russ.)
27. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Zaporotskova I. V., Son'kin V. S., Boroznina N. P., Podkova A. V., Boroznin S. V., Shadrinov A. V. *Sintez i svoystva nanochastits, splavov i kompozitsionnykh nanomaterialov na osnove perekhodnykh metallov* [Synthesis and properties of nanoparticles, alloys and composite nanomaterials based on transition metals]. Volgograd: Izdatel'stvo Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta, 2017, 650 p. (In Russ.)
28. Zaporotskova I. V., Kozhitov L. V., Anikeev N. A., Davletova O. A., Popkova A. V., Muratov D. G., Yakushko E. V. Metalcarbon nanocomposites based on pyrolyzed polyacrylonitrile. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, no. 2, pp. 134—142. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-2-134-142
29. Matrenin S. V., Ovechkin B. B. *Nanostrukturnye materialy v mashinostroenii* [Nanostructural materials in mechanical engineering]. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2009, 186 p. (In Russ.)
30. Basis Sets. URL: <http://gaussian.com/basissets/> (accessed: 23.09.2020).
31. Radchenko D. P., Zaporotskova I. V., Kozitov L. V., Boroznina N. P. Theoretical study of the structure and electronic energy structure of a metal composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu—Co, Cu—Ni, Ni—Co, Fe—Ni. *Sbornik trudov po materialam VI Mezhdunarodnoi konferentsii i molodezhnoi shkoly "Informatsionnye tekhnologii i nanotekhnologii (ITNT-2020)" = Collection of works based on the materials of the VI International Conference and Youth School "Information Technology and Nanotechnology (ITNT-2020)"*. In 4 vol. Samara: Izdatel'stvo Samarskogo universiteta, 2020, vol. 3, pp. 559—564. (In Russ.)
32. Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 54, no. 2, p. 724. DOI: 10.1063/1.1674902
33. Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., Curtiss L. A. 6–31G\* basis set for third-row atoms. *J. Comp. Chem.*, 2001, vol. 22, no. 9, pp. 976—984. DOI: 10.1002/jcc.1058
34. Ackerbauer S., Krendelsberger N., Weitzer F., Hiebl K., Schuster J. C. The constitution of the ternary system Fe—Ni—Si. *Intermetallics*, 2009, vol. 17, no. 6, pp. 414—420. DOI: 10.1016/j.intermet.2008.11.016
35. Cioslowski J. A new population analysis based on atomic polar tensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, no. 22, pp. 8333—8336. DOI: 10.1021/ja00204a001

## Acknowledgments

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the Administration of the Volgograd Region within the framework of scientific project No. 19-43-340005 r\_a and the grant of the President of the Russian Federation MK-2483.2019.3.

Received September 25, 2020