



DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2016.3.7>

УДК 681.2.084

ББК 22.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНОГО ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

Никита Андреевич Аникеев

Ассистент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
rgiogi@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Олеся Александровна Давлетова

Доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Павел Александрович Запороцков

Доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Татьяна Викторовна Кислова

Старший преподаватель кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
sefm@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе рассматривается изменение проводящего состояния двухслойного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН), модифицирован-

ного кристаллическими элементарными ячейками, выполненными атомами железа и меди. В межслоевое пространство двухслойного ППАН встраивались кристаллические ячейки железа и меди для изучения их влияния на проводящее состояние композитной системы посредством перераспределения электронной плотности от атомов металлов к атомам слоев двухслойного ППАН.

Ключевые слова: ИК-пиролизированный полиакрилонитрил, элементарная кристаллическая ячейка, медь, железо, проводящее состояние.

1. Введение

Одним из широко востребованных полимерных материалов является полиакрилонитрил. Для модифицирования химических свойств полиакрилонитрила и получения его нанобразований был предложен механизм самоорганизации структуры при взаимодействии полимера с ИК-излучением. В результате был получен так называемый пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН), обладающий графитоподобной слоистой структурой [3]. Уже сейчас пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН) применяют в микроэлектронике, вакуумной электронике для создания дисплеев, где ППАН используют для изготовления катода как более дешевого материала с более высоким током при более низких напряжениях и вакууме по сравнению с металлами [7]. ППАН имеет перспективные свойства для применения в оптоэлектронике. Комплексообразующие свойства нитрильных групп полиакрилонитрила используют для изготовления нанокompозитов Ag/ППАН, Fe/ППАН и (Au/Co)/ППАН [1; 4–6]. Пиролизированный полиакрилонитрил обладает наиболее стабильными среди органических полупроводников электрофизическими свойствами ($R < 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне от -100 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$) [2]. Преимущества нового органического полупроводника на основе ППАН – регулирование проводимости, низкая стоимость и простая технология приготовления. Новый способ пиролиза полиакрилонитрила производит структуры, состоящие из одного или нескольких слоев с одинаковыми или разными электрическими свойствами. Эти системы могут быть использованы при создании приборов твердотельной электроники, в основе принципов работы которых лежат новые (в том числе квантовые) эффекты.

В данной работе теоретически исследуется возможность создания металлофазного композитного материала на основе двухслой-

ного ППАН, в межслоевом пространстве которого находятся кристаллические структуры железа и меди. Анализируются особенности геометрического и электронно-энергетического состояния систем. Расчеты выполнены с использованием метода функционала плотности в рамках модели молекулярного кластера [8].

2. Теоретические исследования двухслойного ППАН с внедренными ячейками железа и меди

Известно, что железо (III) образует объемно-центрированную кубическую решетку с параметрами решетки $2,866 \text{ \AA}$. Медь имеет гранецентрированную кубическую решетку с постоянной решетки $3,615 \text{ \AA}$. Можно предположить возможность формирования структурированного металла в межслоевом пространстве двухслойного пиролизированного полиакрилонитрила, расстояние между слоями которого равно $3,4 \text{ \AA}$.

Были исследованы электронно-энергетические характеристики двухслойного ППАН, в межслоевом пространстве которого располагалась элементарная ячейка железа (или меди). Для примера на рисунке 2 изображен кластер пиролизированного полиакрилонитрила с внедренной в его межслоевое пространство кубической ячейкой меди. Моделировались различные положения кристаллической ячейки между слоями пиролизированного полиакрилонитрила, представленные на рисунке 1.

Расчеты были выполнены квантово-механическим расчетным методом DFT с использованием псевдопотенциала V3LYP. В результате была определена энергия системы (см. таблицу), которая вычислялась следующим образом:

$$E_{\text{сист}} = E_{\text{Full}} - (2E_{\text{ППАН}} + E_{\text{ЭЯМе}}).$$

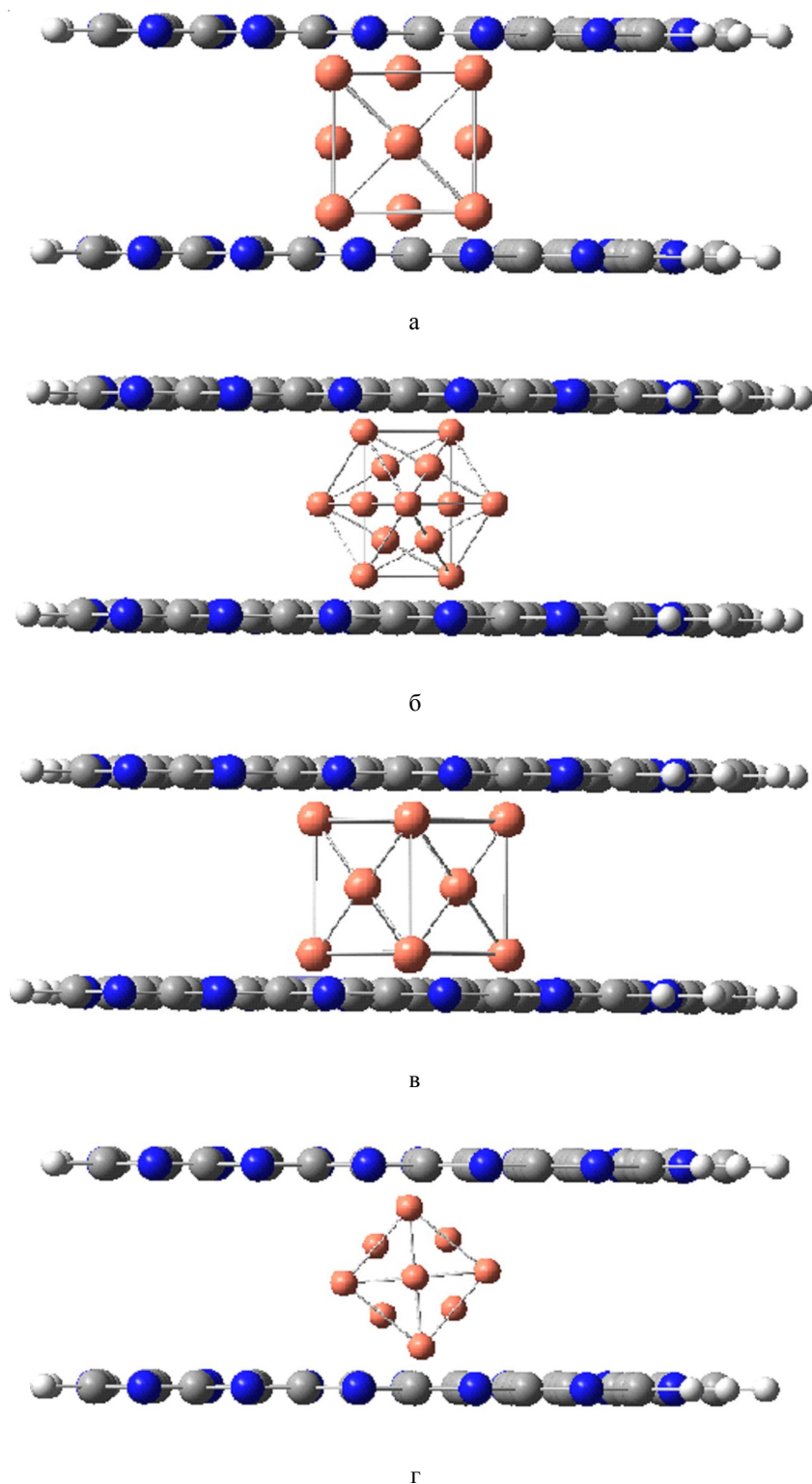


Рис. 1. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой меди между слоями (вид сбоку) (см. также с. 64):
a – вариант 1; *б* – вариант 2; *в* – вариант 3; *г* – вариант 4

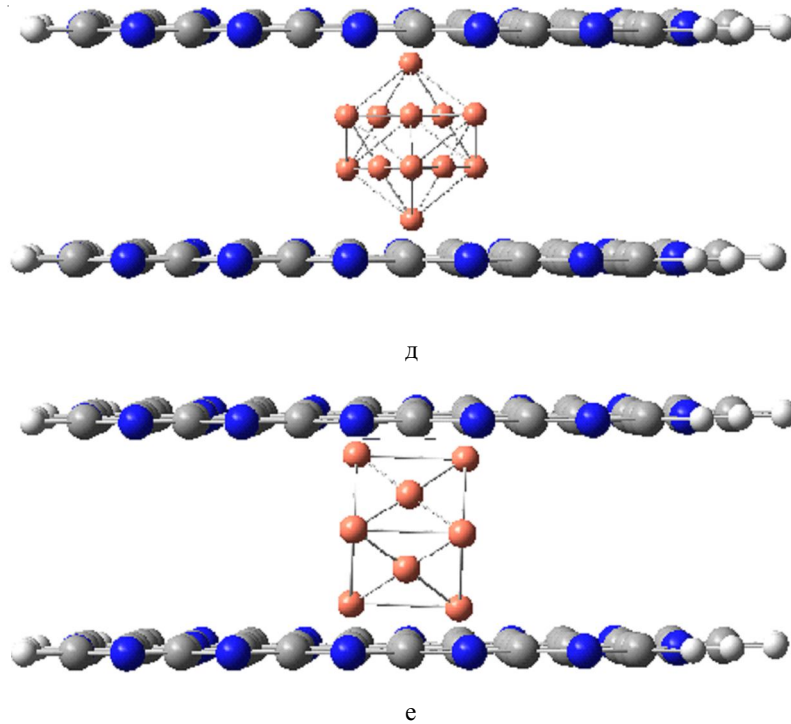


Рис. 1. Окончание:
 д – вариант 5; е – вариант 6

Энергия системы различных вариантов расположения элементарной ячейки (ЭЯ) меди или железа в межслоевом пространстве ППАН

Вариант расположения ЭЯ меди	1	2	3	4	5	6
E_{Cu} , эВ	115,4	111,88	115,8	113,45	111,01	112,28
E_{Fe} , эВ	105,3	101,53	106,7	106,10	100,09	103,42

Сравнение величин энергии системы для каждого варианта расположения железа и меди в межплоскостном пространстве полимера показало, что наиболее стабильным вариантом является структура № 1: случай, при котором грани кристаллической ячейки расположены параллельно слоям ППАН. Но так как энергия системы практически одинакова для всех вариантов расположения ячейки, то возможно существование всех предложенных металлополимерных композитов с внедренными металлическими элементарными ячейками, являющимися зародышами металлических кластеров в межплоскостном пространстве ППАН.

Анализ геометрии системы двухслойного ППАН, в межплоскостном пространстве которого находилась элементарная ячейка меди (или железа) после оптимизации пара-

метров, показал, что наличие элементарной ячейки меди (железа) существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН (рис. 2). Центры слоев отдаляются от элементарной ячейки, а расстояние между краями остается неизменным. Элементарная ячейка металла не меняет своих геометрических параметров.

Также было рассмотрено зарядовое распределение в элементарной ячейке металла при помещении ее в межплоскостное пространство двухслойного ППАН. Анализ зарядового распределения установил, что атомы металла в узлах решетки меняют свой заряд на противоположный, то есть происходит перенос электронной плотности от атомов металла на атомы слоев ППАН, вследствие чего нейтральные атомы ППАН приобретают положительный заряд (рис. 3).

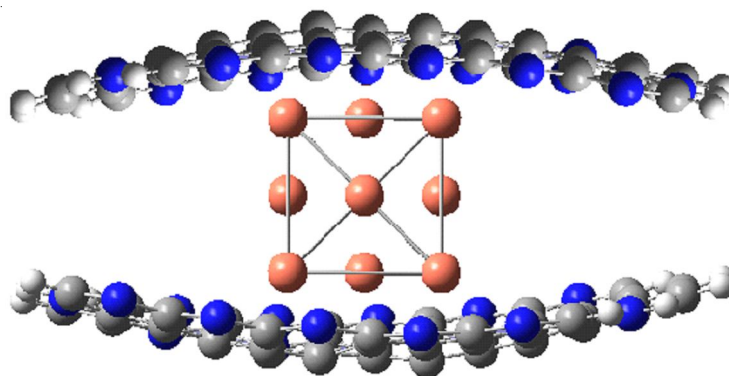


Рис. 2. Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с кристаллической решеткой меди между слоями после оптимизации параметров (вид сбоку)

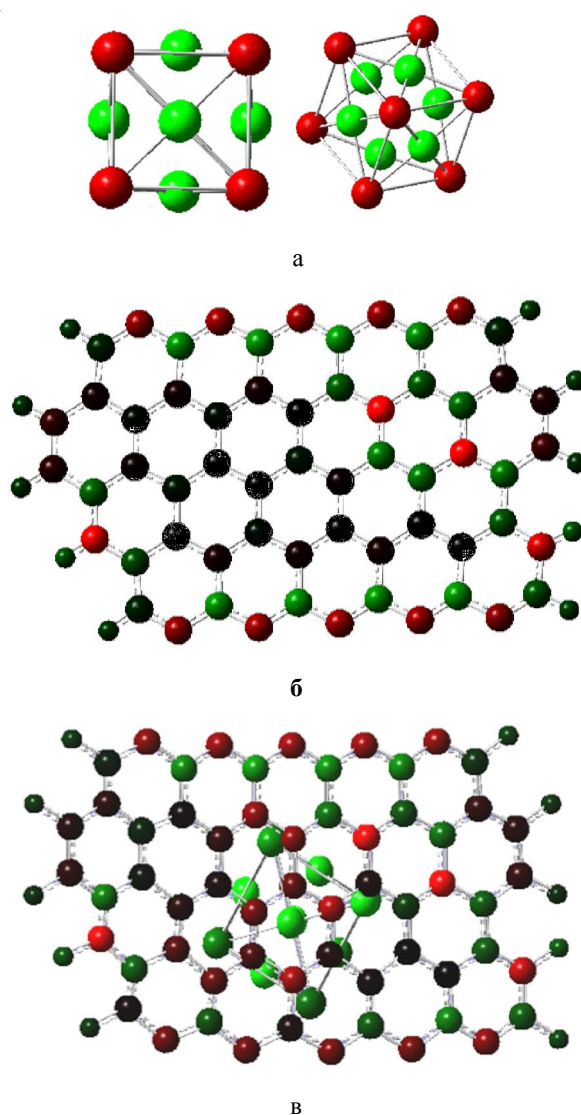


Рис. 3. Зарядовые распределения в металлоуглеродных системах на основе двухслойного ППАН с ЭЯ металлов в межплоскостном пространстве (см. также с. 66):

a – ЭЯ меди с зарядовым распределением на атомах; *б* – структура двухслойного ППАН с зарядовым распределением, вид сверху; *в* – структура двухслойного ППАН с элементарной ячейкой меди внутри с зарядовым распределением, вид сверху

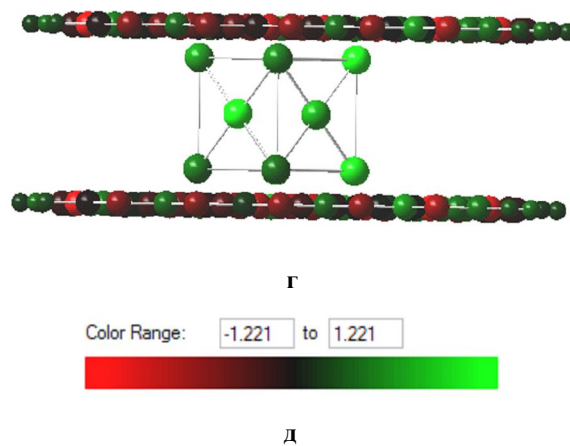


Рис. 3. Окончание:

ε – структура двухслойного ППААН с элементарной ячейкой меди внутри с зарядовым распределением, вид сбоку;
 δ – распределение зарядовой плотности по цветовой гамме

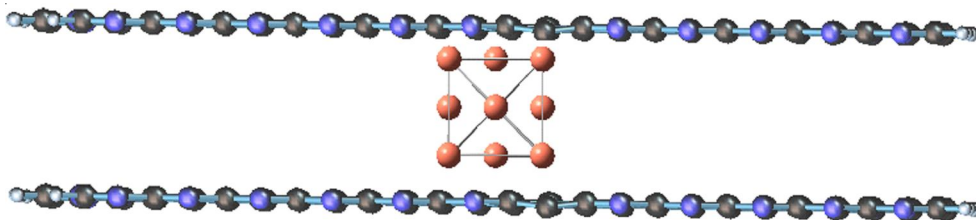


Рис. 4. Расширенный молекулярный кластер двухслойного ППААН с кристаллической решеткой железа между слоями

Обнаруженное искажение геометрии ППААН при наличии в межслоевом пространстве элементарных ячеек металлов меди и железа может возникать вследствие использования при моделировании довольно ограниченного кластера пиролизованного полиакрилонитрила. Поэтому было интересно посмотреть, как влияет на геометрию системы увеличение размеров кластера. Расширение молекулярного кластера осуществлялось путем увеличения числа гексагонов в двух перпендикулярных направлениях с вектором трансляции, равным 2. Было изучено влияние внедренной в межслоевое пространство двухслойного ППААН, который моделировался расширенным молекулярным кластером, элементарной ячейки металлов (Cu, Fe) (рис. 4). Рассматривалось только первое положение кристаллической решетки железа в межслоевом пространстве полимера, так как данное положение энергетически наиболее выгодно. Анализ геометрии системы обнаружил, что в данном случае слои ППААН практически не изменяют своего ис-

ходного планарного состояния. Изучение электронно-энергетического строения данного композита установило, что, как и в случае ограниченного кластера, внедрение металлической элементарной ячейки в межслоевое пространство ППААН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны металлоуглеродного нанокompозита по сравнению с чистым ППААН.

3. Вывод

Выполненные расчеты металлоуглеродных нанокompозитов на основе многослойного ППААН, содержащего металлические элементарные ячейки железа и меди между слоями полимера, показали, что данные системы стабильны при всех возможных вариантах расположения ячеек в межслоевом пространстве; при этом происходит смещение электронных облаков от атомов металла кубической ячейки на поверхности слоев ППААН, что приводит к появлению дополнительных носителей заряда. Это создает продольные

слоевые проводящие каналы в нанокompозите, что влияет на электрические и магнитные свойства системы и позволит использовать такие системы в качестве носителей информации в приборах микро- и нанoeлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metalloуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова, Е. В. Якушко // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2014. – № 2. – С. 34–36.
2. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43. – С. 23.
3. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапужин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С. 43–46.
4. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила $((C_3H_3N)_n)$ / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапужин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2007. – № 3. – С. 26.
5. Co-Carbon Nanocomposites Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, and N. S. Perov // Polymer Science. – 2009. – Vol. 51, № 11-12. – P. 1297–1302.
6. Kozitov, L.V. The $FeNi_3/C$ Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating / A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. Bulatov // Journal of nanoelectronics and optoelectronics. – 2012. – № 7. – P. 419–422.
7. Obratsov, A. N. Application of Nano-carbon Cold Cathodes for Lighting Elements / A. N. Obratsov // Nanotechnology. – 2003. – Vol. 2. – P. 234.
8. Parr, R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang // Oxford University Press. – 1989. – P. 1950–1989.

REFERENCES

1. Zaporockova I.V., Kozhitov L.V., Anikeev N.A., Davletova O.A., Muratov D.G., Popkova A.V., Jakushko E.V. Metalloуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила [Metal-Carbon Nanocomposites Based on Pyrolyzed Polyacrylonitrile]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2014, no. 2, pp. 34–36.
2. Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaya E.V. Osobennosti obrazovaniya sistemy polisopryazhennykh svyazey poliakriлонитрила v usloviyakh vakuuma pri termicheskoy obrabotke [Formation of the System of Polyisoprene Relations of Polyacrylonitrile in Vacuum During the Heat Treatment]. *Iysokomolekulyarnye soedineniya*, 2001, vol. 43, p. 23.
3. Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Krapukhin V.V., Karpacheva G.P., Skryleva E.A. Perspektivnye svoystva nanokompозита Cu/C, poluchennogo s pomoshchyu tekhnologii IK-otzhiga [Promising Properties of Nanocomposite Cu/C, Obtained Using the Technology of the IR-Annealing]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2006, no. 4, pp. 43–46.
4. Muratov D.G., Kozlov V.V., Krapukhin V.V., Kozhitov L.V., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. Issledovanie elektroprovodnosti i poluprovodnikovyykh svoystv novogo ugleводного материала na osnove IK-pirolizovannogo poliakriлонитрила $((C_3H_3N)_n)$ [The Study of Electrical Conductivity and Semiconductor Properties of the New Carbon Material Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile $((C_3H_3N)_n)$]. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki*, 2007, no. 3, p. 26.
5. Karpacheva G.P., Bagdasarova K.A., Bondarenko G.N., Zemtsov L.M., Muratov D.G., Perov N.S. Co-Carbon Nanocomposites Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile. *Polymer Science*, 2009, vol. 51, no. 11-12, pp. 1297–1302.
6. Kozitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M. The $FeNi_3/C$ Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating. *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*, 2012, no. 7, pp. 419–422.
7. Obratsov A.N. Application of Nano-carbon Cold Cathodes for Lighting Elements. *Nanotechnology*, 2003, vol. 2, p. 234.
8. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford University Press*, 1989, pp. 1950–1989.

**THE RESEARCH OF DOUBLE LAYER IR-PYROLYZED
ACRYLONITRILE NANOPOLYMER WITH THE CRYSTAL
STRUCTURES OF IRON AND COPPER**

Nikita Andreevich Anikeev

Assistant,
Department of Judicial Examination and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Irina Vladimirovna Zaporotskova

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Director of Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University
priori@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Olesya Aleksandrovna Davletova

Associate Professor,
Department of Judicial Examination and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Pavel Aleksandrovich Zaporotskov

Associate Professor,
Department of Judicial Examination and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Tatyana Viktorovna Kislova

Assistant Professor,
Department of Judicial Examination and Physical Material Science,
Volgograd State University
sefm@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. One of the widely demanded polymeric material is polyacrylonitrile. For modifying the chemical properties of polyacrylonitrile and generating nanostructures the mechanism of self-organization of structure during the interaction of the polymer with the infrared radiation was proposed. As a result, the so-called pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN), which has a graphite-like layered structure. Now pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN) is used in microelectronics, vacuum electronics to create displays where PPAN is used for the

manufacture of the cathode as a cheaper material with higher current at lower voltages and vacuum, compared to metals. PPAN has promising properties for applications in optoelectronics. Complex properties of nitrile groups of polyacrylonitrile are used for the manufacture of nanocomposites (PPAN, Fe/PPAN and (Au/Co)/PPAN). Pyrolyzed polyacrylonitrile has the most stable electrical properties ($R < 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ in the range from -100 to 600 °C) among organic semiconductors. The benefits of the new organic semiconductor are based on PPAN – regulation of conductivity, low cost and simple preparation technology. A new method of pyrolysis of polyacrylonitrile produces a structure consisting of one or more layers of the same or different electrical properties. These systems can be used to create devices of solid-state electronics, the principles of which are based on new (including quantum) effects.

In this work, we theoretically investigate the possibility of creating metallic physical composite material based on two-layer PPAN, in the interlayer space of which there is a crystalline structure of iron and copper. We analyze the characteristics of the geometric and electronic-energy state of the system. The calculations are performed using the method of density functional in the framework of the model of molecular cluster.

Key words: IR-pyrolyzed polyacrylonitrile, elementary crystal cell, copper, iron, conducting state.