

Механизм внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство пиролизованного полиакрилонитрила

И.В. Запорожкова¹, Н.А. Аникеев¹, Л.В. Кожитов²

¹ Волгоградский государственный университет, Университетский проспект, 100, 400062 Волгоград, Россия

² Московский институт сталей и сплавов, Ленинский проспект, 4, 119049 Москва, Россия

(Получено 14.05.2016, опубликовано online 03.10.2016)

В данной работе рассматривается процесс внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство двухслойного ИК – пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). Рассмотрен так называемый полубесконечный кластер двухслойного ППАН, т.е., с одной стороны кластер ограничен, а с другой бесконечен, причем оборванные связи замкнуты псевдоатомами водорода. Процесс внедрения атомов металла происходил через открытый торец двухслойного ППАН и моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) к фиктивному атому, который располагался в центре кластера между слоями.

Ключевые слова: ИК-пиролизированный полиакрилонитрил, Атом железа и меди, Ширина запрещенной зоны.

DOI: [10.21272/jnep.8\(3\).03021](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03021)

PACS number: 31.15. – p

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники. Управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов [1]. Это может обеспечить прогресс практически во всех существующих областях деятельности - от автомобилестроения и компьютерной техники до принципиально новых методов лечения и т.д.

Особые ожидания связывают с применением наносистем при создании приборов твердотельной наноэлектроники. Развитие науки и потребностей производства и потребления требует создания новых приборов, в основе работы которых лежат новые принципы работы и новые технологии, основанные на квантовых эффектах. Все это заставляет активно вести поиск новых материалов, обладающих необходимыми характеристиками и демонстрирующих новые эффекты, которые составят основу приборов современной твердотельной электроники. Возможно добиться большего прогресса в конструировании, изготовлении и сборке наноструктур только после того, как будут ясны принципы их работы, определяющиеся особенностями физико-химических свойств материалов, из которых они изготовлены, и методы получения таких материалов.

Одним из известным и широко применяемым материалом в настоящее время является пиролизованнный полиакрилонитрил, получаемый из полиакрилонитрила при его ИК-нагреве. К настоящему времени выполнены экспериментальные исследования этого материала, определен его атомный состав, теоретически установлена его стабильная конфигурация и некоторые особенности электронно-энергетического строения [2-5]. Установлено, что ППАН имеет слоевое строение, подобно графиту. Кроме того, экспериментально получены некоторые металлофазные композиты на основе ППАН с частицами (атомами) металлов железа и меди [6]. Все

это предопределило теоретические исследования, направленные на выяснение особенностей структуры композита, в том числе, выяснение возможности межслоевого внедрения атомов металла в межслоевое пространство пиролизованного ППАН.

Данная работа посвящена изучению механизмов внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство двухслойного ППАН для создания металлофазного композита на основе пиролизованного полиакрилонитрила. Расчеты выполнены с использованием неэмпирического метода DFT [7] в рамках модели молекулярного кластера.

2. МЕЖСЛОЕВОЕ ВНЕДРЕНИЕ АТОМОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРУ ДВУХСЛОЙНОГО ППАН

Были исследованы две возможные структуры двухслойного ППАН: 1) монослой ППАН содержали 20 % атомов азота от общего числа атомов; 2) монослой ППАН содержали 22,8 % атомов азота. Слои располагались на расстоянии 3,4 Å параллельно друг другу. Рассмотрен так называемый полубесконечный кластер двухслойного ППАН, содержащий 71 атом в каждом слое. Предполагалось, что с одной стороны кластер ограничен, а с другой бесконечен, причем оборванные связи замкнуты псевдоатомами водорода. Процесс внедрения атомов металла происходил через открытый торец двухслойного ППАН и моделировался пошаговым приближением (шаг 0,1 Å) к фиктивному атому, который располагался в центре кластера между слоями (рис. 1).

Расчеты производились с использованием метода DFT, причем для атома меди выбран потенциал V3LYP, для атома железа – потенциал PBE. Выбор различных потенциалов обусловлен лучшей адаптацией названных потенциалов к выбранным атомам металлов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процессов внедрения атомов железа и меди в межслоевое пространство для двух различных вариантов структуры ППАН, представленные на рис. 2, 3.

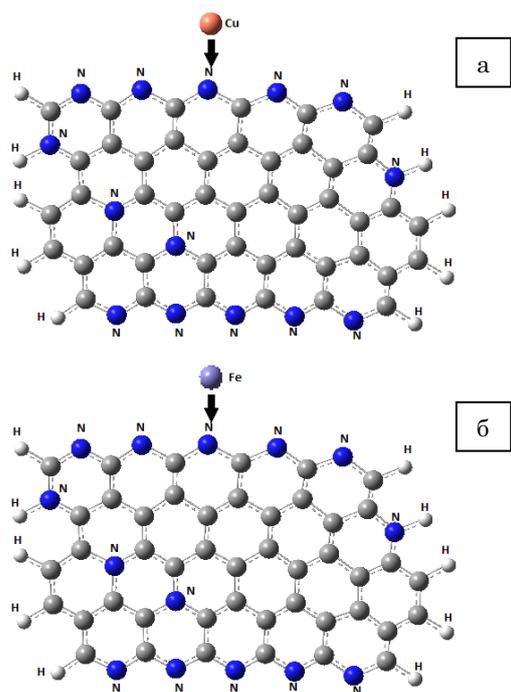


Рис. 1 – Модель двухслойного ППАН с указанием внедряющихся атомов: а) внедрение атома меди (вид сверху); б) внедрение атома железа (вид сверху)

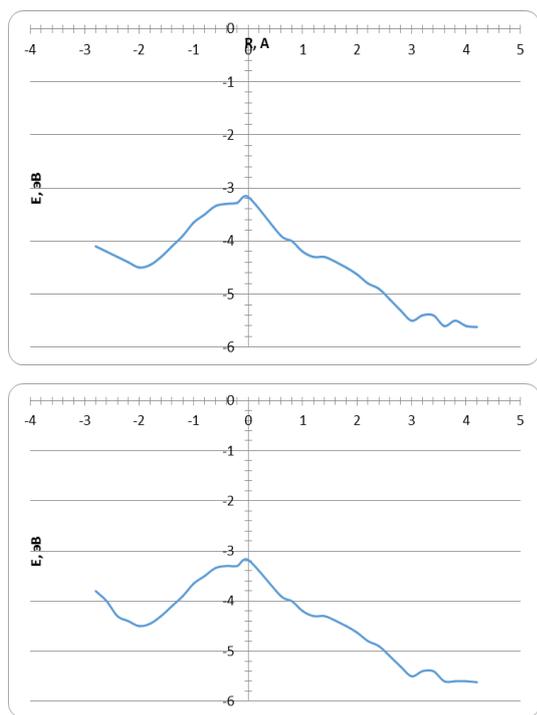


Рис. 2 – Профили поверхности потенциальной энергии внедрения атома железа между слоями ППАН: а) вариант 1 структуры ППАН; б) вариант 2 структуры ППАН; нулевое значение R соответствует краю слоя

Анализ профилей показывает, что кривые качественно подобны. На них имеются два минимума (стабильные положения), разделенные энергетическим барьером, который необходимо преодолеть атомам железа и меди для внедрения в межслоевое пространство ППАН. Высота барьера отождествляется

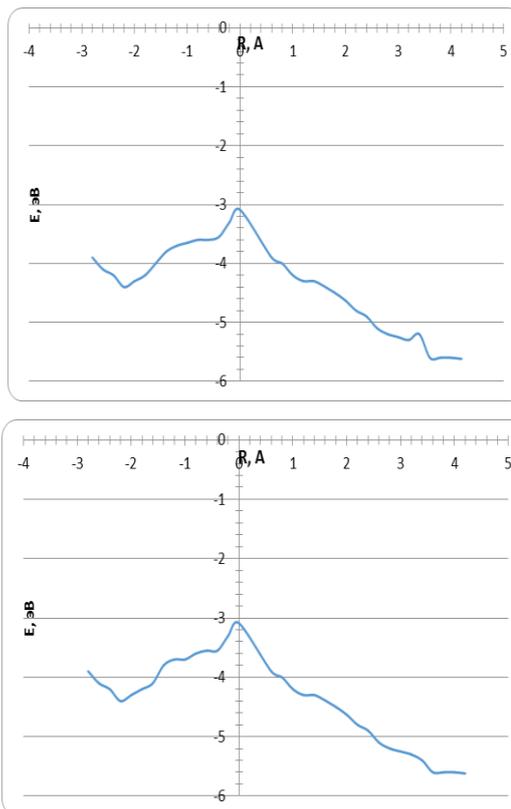


Рис. 3 – Профили поверхности потенциальной энергии внедрения атома меди между слоями ППАН: а) вариант 1 структуры ППАН; б) вариант 2 структуры ППАН; нулевое значение R соответствует краю слоя

с энергией активации E_a . Энергия активации вычислялась как разность между полной энергией $E(R)$ системы "двухслойный ППАН – атом металла" на соответствующем расстоянии R и полной энергией системы на $R = \infty$:

$$E_a = E(R_a) - E(\infty)$$

Пик энергетического барьера находится на открытой границе слоев. Сравнение высот энергетических барьеров (таблица 1) показывает, что величина барьеров практически не зависит от состава монослоев ППАН.

Одноэлектронные спектры нанокompозитных систем «двухслойный ППАН - атомы меди/железа» представлены на рис. 4. Значения основных электронно-энергетических характеристик систем «двухслойный ППАН – атом металла» приведены в таблице 2. Анализ результатов обнаружил, что ширина запрещенной зоны металлокомпозита уменьшается при наличии атомов металлов в межплоскостном пространстве полимера по сравнению с чистым ППАН для обоих структур двухслойного полиакрилонитрила, различающихся атомным составом. Это изменяет тип проводимости полученных металлоуглеродных композитов в сторону металлизации и может быть использовано при создании приборов твердотельной электроники с регулируемой проводимостью.

Таблица 1 – Электронно-энергетические характеристики двухслойного ППАН с атомами металлов Fe и Cu в межплоскостном пространстве: ΔE_g – ширина запрещенной зоны

Вид структуры	ΔE_g , эВ
	Без атомов
Тип структуры 1	3,40
Тип структуры 2	3,69 [1]
	Атом Cu
Тип структуры 1	0,39
Тип структуры 2	0,41
	Атом Fe
Тип структуры 1	0,25
Тип структуры 2	0,31

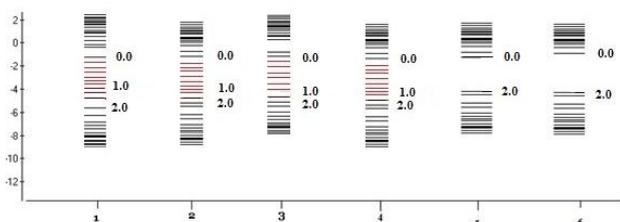


Рис. 4 – Одноэлектронные спектры наносистем «двухслойный ППАН – атомы меди/железа»: 1, 2 – «ППАН – Cu» для первой и второй структуры, соответственно; 3, 4 – «ППАН – Fe» для первой и второй структуры, соответственно; 5, 6 – спектры чистого ППАН для первого и второго типа структуры. Цифрами 2,0 и 1,0 обозначены энергетические уровни, соответствующие дважды и единожды заполненным состояниям на границе валентной зоны, а цифрой 0,0 – вакантный уровень на границе зоны проводимости. Красным выделены уровни, соответствующие атомам металлов

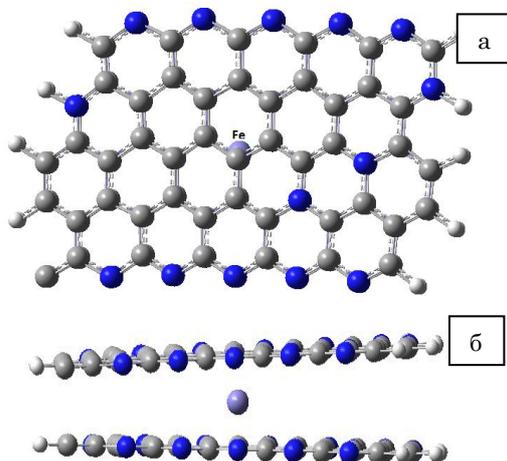


Рис. 5 – Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с атомом Fe между слоями: а) вид сверху; б) вид сбоку (после расчётов с оптимизацией геометрии системы)

Анализ геометрии двухслойной структуры ППАН, содержащей атом железа в межплоскостном пространстве, показал, что расстояние между слоями увеличивается незначительно (примерно на 0,3 Å), при этом части слоев, содержащие большее количество атомов азота, приближаются друг к другу на расстояние 0,2 Å (рис. 5). То есть геометрическое состояние системы меняется незначительно. Наличие атома меди в межплоскостном пространстве существенно влияет на планарное расположение слоев ППАН.

Центры слоев приближаются к атому меди на расстояние 0,25 Å, когда расстояние между краями слоев увеличивается на 0,3 Å (рис. 6).

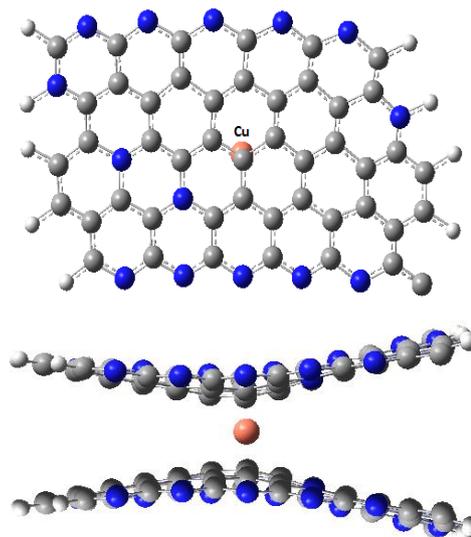


Рис. 6 – Структура двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила с атомом Cu между слоями: а) вид сверху; б) вид сбоку (после оптимизации геометрии системы)

3. ВЫВОД

Изучен процесс внедрения атомов меди и железа в межслоевое пространство двухслойного ППАН через свободный (открытый) торец. Анализ результатов выявил возможность проникновения атомов металла в межплоскостное пространство с незначительным геометрическим изменением контура поверхностей ППАН, что говорит о стабильности данной системы. Внедрение атомов железа и меди приводит к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым двухслойным ППАН за счет появления примесных уровней, что свидетельствует о возможности создания композитных металлоуглеродных полимерных систем с регулируемой проводимостью, которые могут быть использованы при создании приборов твердотельной электроники.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № НК 15-48-02314 и в рамках Госзадания Министерства образования и науки № 252.

The Mechanism of Introduction of Iron and Copper Atoms into the Interlayer Space of Ir-Pyrolyzed Acrylonitrile Nanopolymer

I.V. Zaporotskova¹, N.A. Anikeev¹, L.V. Kozitov²

¹ *Volgograd State University, 100, Universitetskiy prosp., 400062 Volgograd, Russia*

² *Moscow Institute of Steel and Alloys, 5, Leninskiy prosp., 119049 Moscow, Russia*

In this paper, we consider the process of introduction of iron and copper atoms in the interlayer space of the two-layer IR - pyrolyzed acrylonitrile polymer (PPAN). Is considered a so-called two-layered semi-infinite cluster PPAN, i.e., on the one hand cluster is limited and the other is infinite, the dangling bonds are closed by pseudo atoms of hydrogen. The process of introducing metal atoms occurs through the open end of a two-layer PPAN and modeled step by step approach (step 0,1 Å) to the fictitious atom, which is located in the center of the cluster between the layers.

Keywords: IR – pyrolyzed acrylonitrile nanopolymer, Atom of iron and copper, Bandgap.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, *Функциональные наноматериалы* (Под ред. Ю.Д. Третьякова) (М.: ФИЗМАТЛИТ: 2010) (A.A. Yeliseyev, A.V. Lukashin, *Funktsional'nyye nanomaterialy* (Pod red. Yu.D. Tret'yakova) (M.: FIZMATLIT: 2010)).
2. И.В. Запороцкова, *Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства* (Изд-во ВолГУ: Волгоград: 2009) (I.V. Zaporotskova, *Uglerodnyye i neuglerodnyye nanomaterialy i kompozitnyye struktury na ikh osnove: stroeniye i elektronnyye svoystva* (Izd-vo VolGU: Volgograd: 2009)).
3. В.В. Козлов, Г.П. Карпачева, В.С. Петров, Е.В. Лазовская, *Высокомолекулярные соединения* **43**, 23 (2001) (V.V. Kozlov, G.P. Karpacheva, V.S. Petrov, Ye.V. Lazovskaya, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* **43**, 23 (2001)).
4. В.В. Козлов, И.В. Запороцкова, *Материалы электронной техники* № 1, 59 (2008) (V.V. Kozlov, I.V. Zaporotskova, *Materialy elektronnoy tekhniki* No 1, 59 (2008)).
5. Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, А.В. Костикова, А.В. Попкова, *Известия вузов. Материалы электронной техники* № 3, 59 (2012) (L.V. Kozhitov, V.V. Kozlov, A.V. Korotkova, A.V. Popkova, *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki* No 3, 59 (2012)).
6. И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов, Н.А. Анিকেев, О.А. Давлетова, Д.Г. Муратов, А.В. Попкова, Е.В. Якушко, *Известия вузов. Материалы электронной техники* № 2, 34 (2014) (I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov, N.A. Anikeev, O.A. Davletova, D.G. Muratov, A.V. Popkova, Ye.V. Yakushko, *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki* No 2, 34 (2014)).
7. R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press: 1989).