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

На правах рукописи

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Волгоград - 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 2
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 5
ВЕДЕНИЕ 6
ГЛАВА 1 МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА 15
1.1 Методы синтеза проводящих структур на основе полиакрилонитрила 17
1.1.1 Циклизация ПАН 19
1.1.2 Деструкция и карбонизация ПАН 20
1.1.3 Графитизация ПАН 21
1.2 Характеристики ППАН 22
1.3 Синтез металлоуглеродных композитов на основе ПАН. 26
1.4 Физикохимические свойства ППАН и металлокомпозитов на базе ППАН 29
1.4.1 Свойства металл-углеродных композитов на базе ППАН 29
1.4.2 Радиопоглощающие свойства металлокомпозитов на базе ППАН . 35
1.4.3 Добавки Si, Cr, B, Cu в сплавах переходных металлов Fe, Co, Ni ... 38
1.4.3.1 Металлокомпозиты полученные с помощью механосинтеза 38
1.4.3.2 Металлокомпозиты полученные с помощью контролируемой кристаллизации из аморфного состояния 46
1.5 Возможные области применение металлокомпозитов на базе ППАН как радиопоглощающих материалов для снижения воздействия электромагнитного излучения 50
1.6 Выводы по Главе 1 51
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ НАНОСИСТЕМ НА МИКРО- И МАКРОУРОВНЯХ 54
2.1 Модель молекулярного кластера 54

2.2 Многоэлектронные системы. Уравнение Шрёдингера..... 55
2.3 Неэмпирические методы расчета. Теория DFT. Метод Кона-Шэма 57
2.3.1 Вариационный принцип Хоэнберга–Кона 58
2.3.2 Уравнение Кона-Шэма 59
2.4 Уравнения Максвелла 62
2.4.1 Электромагнитное поле и его характеристики 62
2.4.2 Квазистационарное электромагнитное поле и квазистационарные процессы. Условия квазистационарности..... 65
2.5 Выводы по главе 2 68
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОСЛОЯ ППАН МЕТАЛЛОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЯ ППАН, СОДЕРЖАЩЕГО ПАРНЫЕ АТОМЫ МЕТАЛЛОВ Fe, Co, Ni, Cu 70
3.1 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co..... 71
3.2 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего тройное соединение атомов металлов Fe, Co, Ni 78
3.3 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные соединения атомов металлов Fe, Co, Ni с добавлением аморфизирующих присадок B, Si, Cr..... 82
3.4 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащие пары из атомов триады железа Fe, Co, Ni и атом Cu. 93
3.5 Выводы по Главе 3 98
ГЛАВА 4 МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ППАН В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ ОТ 3 ДО 50 ГГц С

ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА COMSOL MULTIPHYSICS 101
4.1 Описание модели взаимодействия электромагнитного излучения со слоем ППАН 101
4.2 Результаты моделирования взаимодействия слоя ППАН с электромагнитным излучением на частотах 1–3 ГГц 108
4.3 Результаты моделирования взаимодействия металлокомпозита на основе ППАН с электромагнитным излучением на частотах 3–50 ГГц 112
4.4 Выводы по Главе 4 126
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 128
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 131
БЛАГОДАРНОСТИ 158
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 159
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 160
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 161
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 162
ПРИЛОЖЕНИЕ 5 163
ПРИЛОЖЕНИЕ 6 164
ПРИЛОЖЕНИЕ 7 165
ПРИЛОЖЕНИЕ 8 166
ПРИЛОЖЕНИЕ 9 167
ПРИЛОЖЕНИЕ 10 168
ПРИЛОЖЕНИЕ 11 170
ПРИЛОЖЕНИЕ 12 172
ПРИЛОЖЕНИЕ 13 174
ПРИЛОЖЕНИЕ 14 176
ПРИЛОЖЕНИЕ 15 178
ПРИЛОЖЕНИЕ 16 180
ПРИЛОЖЕНИЕ 17 182

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В работе применяют следующие сокращения и обозначения:

МО – молекулярная орбиталь;

АО – атомная орбиталь;

ДМФА – диметилформамид;

ППАН – пиролизованный полиакрилонитрил;

E – вектор напряженности электрического поля и его модуль;

B – вектор индукции магнитного поля и его модуль;

D – вектор индукции электрического поля и его модуль;

H – вектор напряженности магнитного поля и его модуль;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость, комплексная величина;

$\varepsilon_0 = 8{,}86 * 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума);

μ – относительная магнитная проницаемость, комплексная величина;

$\mu_0 = 1{,}256 * 10^{-6}$ Гн/м - магнитная постоянная;

ε' – действительная часть комплексной (релятивистской) диэлектрической проницаемости;

μ' – действительная часть комплексной (релятивистской) магнитной проницаемости;

ε'' – мнимая часть комплексной (релятивистской) диэлектрической проницаемости;

μ'' – мнимая часть комплексной (релятивистской) магнитной проницаемости;

j – плотность тока;

ω – угловая частота;

δ – угол диэлектрических потерь материала;

λ – длина волны;

Т – температура.

ВЕДЕНИЕ

Развитие науки позволило создавать полимерные композитные наноматериалы на основе углеродной матрицы [1]. С каждым днём углеродные наноматериалы находят все новые применения для решения множества проблем: загрязнение окружающей среды, уменьшение размеров чипов процессоров, поиск альтернативных источников преобразования энергии, увеличение ёмкости аккумуляторов [2, 3]. Так в работе [4] рассмотрены многочисленные типы углеродных наноматериалов, такие как углеродная сажа, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки и графены, применяемые как электрохимические элементы топливных систем. Также на основе углерода получают графит, листы которого легко отслаиваются. Они называются графеном. Этот материал обладает свойством сверхпроводимости [5]. Введение металлических атомов в структуру графена изменяют его свойства. Примером такой структуры является CaC_6. Он известен как интеркалированное соединение графита (GIC) [6]. В настоящий момент ведутся разработки GIC, позволяющие наблюдать эффект сверхпроводимости при более высоких температурах [6–8].

Для получения нанопорошков используют различные способы: плазмохимический метод, метод испарения и конденсации, метод газофазных реакций, золь-гель метод и другие. Для создания углеродных наноматериалов используют парогазофазные методы, основанные на пиролизе жидких или твердых веществ. Они позволяют синтезировать необходимый материал в больших количествах, не теряя его качество. Ключевую роль в данном случае играют исходные вещества и компоненты, являющиеся прекурсорами. В качестве исходных материалов для синтеза применяют различные природные либо синтетические полимеры. Основным требованием, предъявляемым к таким материалам, является высокое содержании углерода в них, а также высокое содержание углерода в готовом продукте. С этой точки зрения известный полимерный материал полиакрилонитрил (ПАН) и его сополимеры являются наиболее перспективными материалами, так как обладают

упорядоченной структурой и составом, что определяется методами синтеза. Также в ПАН содержится 68% углерода, а особенности синтеза обеспечивают меньшие потери веса в процессе за счет особенностей термических превращений.

Научный интерес к полиакрилонитрилу и различным аспектам его применения возникал неоднократно. Полиакрилонитрил впервые был синтезирован Моро (Moreau) в 1893 г. из этиленциангидрина и амида акриловой кислоты. В 1942 г. с использованием в качестве растворителя диметилформамида были получены синтетические волокна. Изначально полимер применялся в текстильной промышленности.

В ИНХС РАН были проведены исследования карбонизации ПАН. Они показали, что пиролизованый полиакрилонитрил (далее – ППАН), получаемый путем ИК-нагрева ПАН, имеет в своих макромолекулах непрерывную цепь сопряжения связей (полисопряжение) и обладает полупроводниковыми свойствами [9–12]. Пиролизованный полиакрилонитрил может выступать в качестве матрицы для создания металлополимерных нанокомпозитов [13]. Использование магнитомягких наночастиц в полимерной матрице позволяет открывать материалы с новыми свойствами. Магнитные наночастицы перспективны для развития устройств магнитной записи и создания феррожидкостей [14, 15], в медицине – для транспорта лекарств, как контрастный агент для магнитно-резонансной томографии, в гипертермии [16], в химии – как катализаторы различных нефтехимических процессов [17]. Синтезированные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами. Их характеристики зависят не только от концентрации добавляемых частиц металлов и их характеристик, но и от способа допирования, размера частичек, условий пиролиза. Условия синтеза наноматериалов на базе ППАН позволяют управлять размером и формой наноструктур и получать материалы с новыми функциональными характеристиками.

В работах [18–21] выполнены теоретические исследования чистого ППАН, установлена его оптимальная пространственная конфигурация и определены основные электронно–энергетические характеристики. ППАН нашёл своё применение в микроэлектронике. В вакуумной электронике ППАН используют для создания дисплеев [22]. Ещё одной задачей, в решении которой применяется ППАН, является создание эффективных аккумуляторов. Так был разработан композит на базе Co/ППАН, имеющий потенциал применения в конструкционных анодах литий-ионных аккумуляторов [23, 24]. Основными преимуществами ППАН являются: низкая себестоимость, простая технология синтеза и возможность контролируемого пиролиза, позволяющего получать материалы с заданными параметрами.

С быстрым развитием микроволновых технологий электромагнитное загрязнение и поглощение в СВЧ диапазоне стали важными проблемами, требующими решения [25, 26]. Углеродные материалы как разновидность легких и эффективных СВЧ-поглощающих материалов были широко изучены [27, 28]. Однако добиться сильного и широкополосного поглощения, особенно при малой толщине поглощающего слоя, по-прежнему остается большой проблемой. Допирование ППАН частичками ферромагнитных металлов позволяет решить эту проблему. Перспективным магнитомягким материалом является композит FeCo/C. В нём частички сплава железа с кобальтом заключены в углеродную матрицу ППАН, получаемую при ИК-нагреве полиакрилонитрила [29–33]. Ещё одним материалом на базе ППАН является Fe_3O_2/C [34]. Наиболее эффективным способом, позволяющим увеличить поглощение электромагнитного излучения, является добавление в сплавы металлов аморфизирующих веществ. Они позволяют разупорядочить ориентацию кристаллических зёрен металла. Введение аморфной фазы приводит к большей пластичности таких сплавов, увеличивает электрическое сопротивление и уменьшает коэрцитивную силу, что приводит к поглощению падающей электромагнитной волны. Исходя из вышесказанного, на сегодняшний день создание металлокомпозитов на основе пиролизованного

полиакрилонитрилла выступающего в качестве полимерной матрицы для внедренных магнитомягких металлов, и исследование механизмов взаимодействия такого композита с электромагнитным излучением для определения возможного применения материала в качестве радиопоглощающего вещества является **актуальным вопросом**. Несмотря на практические исследования некоторых магнитомягких металлов с добавлением аморфизирующих добавок, а также теоретических и практических исследований металлокомпозитов без аморфизирующих добавок, в настоящее время детальных теоретических исследований структуры, электронно-энергетического строения и характеристик металлокомпозитов на базе ППАН с добавлением аморфизирующих присадок не существует. Исследование процесса поглощения электромагнитной волны металлокомпозитами на базе ППАН также требует теоретического обоснования.

В данной диссертационной работе впервые проведено теоретическое исследование особенностей структуры, электронно-энергетического строения, электронных и физико-химических свойств металлокомпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила, в том числе содержащих аморфизирующие присадки. Смоделированы все сочетания пар магнитомягких композитов в монослое ППАН, а также их тройное сочетание. Помимо этого, рассмотрены модели монослоя ППАН, содержащие пары атомов металлов и различные аморфизирующие добавки. В качестве металлических добавок магнитомягкие сплавы группы железа Fe-Ni-M, Ni-Co-M, Fe-Co-M, где M – B, Si, Cr – аморфизирующие добавки, повышающие магнитную проницаемость, а также сплавы Fe, Co, Ni в сочетании с немагнитным Cu. В качестве основного метода для изучения структуры и свойств модифицированного ППАН в данной работе выбрана неэмпирическая расчетная схема DFT.

Впервые построена модель, показывающая зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН от толщины

и электропроводности слоя, в том числе включающего металлические добавки, с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics.

Цели и задачи исследования.

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.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

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 нанокомпозита на основе слоя ППАН с внедренными парами элементов триады железа, модифицированного атомами аморфизирующих присадок B, Si, Cr.

4. Выполнить моделирование и изучить особенности строения нанокомпозита 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.

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 пар атомов Fe-Cu, Ni-Cu, Co-Cu и доказана стабильность конфигурации таких систем.

4. Впервые построены модели взаимодействия слоев нанокомпозитов 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.

Методологические и теоретические основы исследования.

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.

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 наноэлектроники. 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.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. ППАН является качественной углеродной матрицей для синтезирования 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 нанокомпозита 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.

Диссертационная 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.

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

Первая глава 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.

Во второй главе 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. Изложены основные положения уравнений Максвелла и его аппроксимаций.

В третьей главе 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.

Четвертая глава содержит результаты моделирования процесса поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН различной толщины и электропроводности в СВЧ диапазоне частот от 1 до 3 ГГц, а также результаты моделирования поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН различной толщины и электропроводности, содержащий модель частиц металлов, в СВЧ диапазоне частот от 3 до 50 ГГц.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

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. Cep. “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. Результаты исследования обсуждались с научным руководителем и соавторами статей.

Глава 1

Металлополимерные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила

Впервые полиакрилонитрил (ПАН) был получен Моро (Moreau) в 1893 г. из этиленциангидрина и амида акриловой кислоты. В 1931 г. научной группой под руководством Карозерса был разработал метод получения латексов из полиакрилонитрила, а в 1940 году был предложен метод сополимеризации акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук) [35]. Также были разработаны акрилонитрил-стирольные каучуки и смеси на основе сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола. Развитие этого направление развивалось, в основном, в связи с наращиванием объёмов заказов в военном секторе промышленности.

Волокно из полиакрилонитрила впервые получили в 1942 г. с использованием в качестве растворителя диметилформамида, что положило начало технологическому применению данного полимера в качестве материала для производства синтетических волокон. Это позволило использовать его в текстильной промышленности. Так, в 1944 году компания DuPont наладила промышленный выпуск волокна под маркой Orlon. Позднее было открыто множество растворителей для проведения полимеризации акрилонитрила (АН). Открытие растворения полиакрилонитрила в концентрированном водном растворе роданида натрия или кальция позволило перевести производство ПАН на новый промышленный уровень. Полиакрилонитрил и его сополимеры нашли широкое применение в производстве волокон широкого назначения, бутадиен-нитрильного каучука, ударопрочного полистирола и других продуктов [35].

Пик производства ПАН-волокна пришелся на 1970-й год. Затем потребность в ПАН волокне упал в связи с развитием производства нейлона и

появлением новых технологий производства искусственной шерсти. Также на этот период пришлось заметное подорожание сырья.

С конца 50-х - начала 60-х годов XX века интерес к полиакрилонитрилу и его сополимерам стал проявляться с точки зрения возможности создания углеродных материалов на его основе, в частности, углеродных волокон. Данное направление научных исследований актуально и по настоящее время [35].

В 60-70-е годы исследования Топчиева, Кренцеля в ИНХС РАН пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) показали, что материал имеет в своих макромолекулах непрерывную цепь сопряжения связей (полисопряжение) и обладают полупроводниковыми свойствами [36].

Современные научный и практический интерес в области материаловедения направлен на создание дешёвых и лёгких полимерных материалов вместо металлических. Подобные технологии позволяют значительно улучшать характеристики материалов, создавать материалы с заданными свойствами.

Сегодня ППАН нашёл своё применение в электронике. ППАН с добавлением металлических частиц является металлополимерным нанокомпозитом. Такой материал может применяться в системах долговременного хранения информации с плотностью записи и хранения информации равной 10^{12} бит/см^2 и в оперативных запоминающих устройствах с плотностью памяти 64 бит/мкм^2 [37]. Также такие материалы используются для создания цветных кремниевых дисплеев.

В 2000 году А. Хигер, А. Мак Диармид и Х. Ширакава за разработку методов получения органических металлополимерных нанокомпозитов на основе органических полупроводников получили Нобелевскую премию. Открытие новой аллотропной формы углерода фуллерена повысило интерес к процессу пиролиза ПАН, который позволяет получать углеродное вещество с перспективными физическими, химическими и механическими свойствами. Углеродные пленки нашли своё применение для изготовления холодных

катодов с характеристиками, недостижимыми даже для большинства существующих термокатодов [38]. Холодные катоды применяют в устройствах вакуумной электроники и источниках света. Наиболее перспективной областью использования холодных катодов являются плоские дисплеи [22].

На основе ППАН был изготовлен углерод-углеродный нанокомпозит k-Core™ с теплопроводностью, равной 1700 Вт/(м.К), которая в 5 раз превышает теплопроводность алюминия и имеет низкую плотность 2,3 г/см^3 [38]. Нанокомпозит k-Core™ позволяет решить проблему миниатюризации в микроэлектроники, отводя значительное количество тепла благодаря своей высокой теплопроводности.

Металлополимерные нанокомпозиты обладают электромагнитными свойствами. Это позволяет использовать их для экранирования электромагнитного излучения. Это особо актуально для снижения величины электромагнитного излучения сотового телефона. Введение углеродного композита с медью в слой неэкранирующего покрытия телефона, имеющего толщину 3 мм, способно экранировать электромагнитное излучение на частотах 1-2 ГГц с эффективностью 65 дБ [39].

1.1 Методы синтеза проводящих структур на основе полиакрилонитрила

Термоструктурированные полимеры ПАН удобно получать в виде пленок из ДМФА-растворов (N,N–диметилформамид) с последующей стадией сушки на воздухе и пиролизом при воздействии ИК-излучения в инертной атмосфере [40–45].

ДМФА – органическое соединение с формулой (CH3)2NC(O)H. Его температура плавления составляет 334,15 K, температура кипения 426,15 K, плотность 0,9445 г/см^3 (при 298,15 K). Это бесцветная и вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения – диметиламина. ДМФА используется для растворения

полярных органических веществ, некоторых солей, ацетиленов и большого количества полимерных материалов.

ПАН представляет из себя длинные цепочки макромолекул полимерной смолы с линейной формулой $(C_3H_3N)_n$. Основным свойством ПАН является то, что температура начала термохимических превращений находится ниже температуры его плавления. Данное свойство материала позволяет осуществлять внутримолекулярную и межмолекулярную сшивку [46–48]. Это обеспечивает изменение внутренней структуры макромолекул и свойств без изменения форм-фактора. При нагревании полимерные цепочки способны легко сшиваться, образуя сшитую пространственную структуру. В результате этого при пиролизе массовые потери ПАН значительно меньше по сравнению с другими полимерами. Особенности образования структуры в ходе пиролиза, а также химическая активность полимера помогают контролировать процесс образования металлических наночастиц. При термической обработке ППАН образует полисопряженную систему, обеспечивающую термическую устойчивость материала до 2500^0C.

Пиролиз с помощью некогерентного ИК-излучения является самым простым и эффективным способом получения проводников и полупроводников из органических полимеров [41]. Для создания аналогичных образцов при резистивно-конвективного нагреве необходима обработка при 1220ºC в течение 8 ч, а при ИК-нагреве - 2 минут при T = 950ºC [49]. Воздействие некогерентным ИК-излучением на ПАН приводит к взаимодействию нитрильных групп и его циклизации. Это позволяет быстрее создавать высокоразвитые области полисопряжения. Процесс пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения хорошо изучен сотрудниками ИНХС РАН [10, 41, 50–63].

В зависимости от интенсивности ИК-излучения и времени термообработки ПАН меняет свою электропроводность от диэлектрика до полупроводника. Массовые потери в результате пиролиза ПАН значительно меньше по сравнению с другими полимерами.

Процесс пиролиза состоит из трёх этапов. На первом происходит циклизация ПАН, на втором - его деструкция и карбонизация, затем графитизация. Далее данные процессы рассмотрим более подробно.

1.1.1 Циклизация ПАН

Циклизация ПАН начинается при низких температурах T ≥ 150 ºC в атмосфере воздуха. Под действием температуры атом водорода отрывается от третичного атома углерода. За счёт этого происходит циклизация. Водород действует на связь –C≡N, разрывая её. Радикал –C≡N атакует следующий радикал –C≡N, замыкаясь на углероде. Таким образом, происходит циклизация структуры. Полимер теряет растворимость. Данный процесс приводит к увеличению электропроводности. Он представлен на рисунке 1.1.

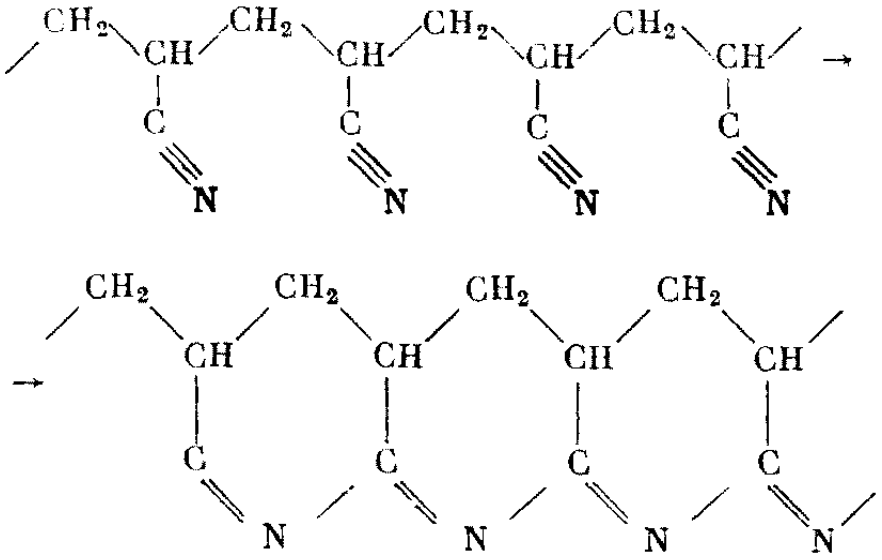


Рисунок 1.1 – Схема циклизации ПАН с образованием –C=N- сопряжения

В данном процессе может параллельно происходить образование межмолекулярных связей с образованием метилениминной группировки > C = NH. Этот процесс осуществляется путём отрыва водорода третичного углерода, который может мигрировать к нитрильной группе соседней молекулы (рисунок 1.2).

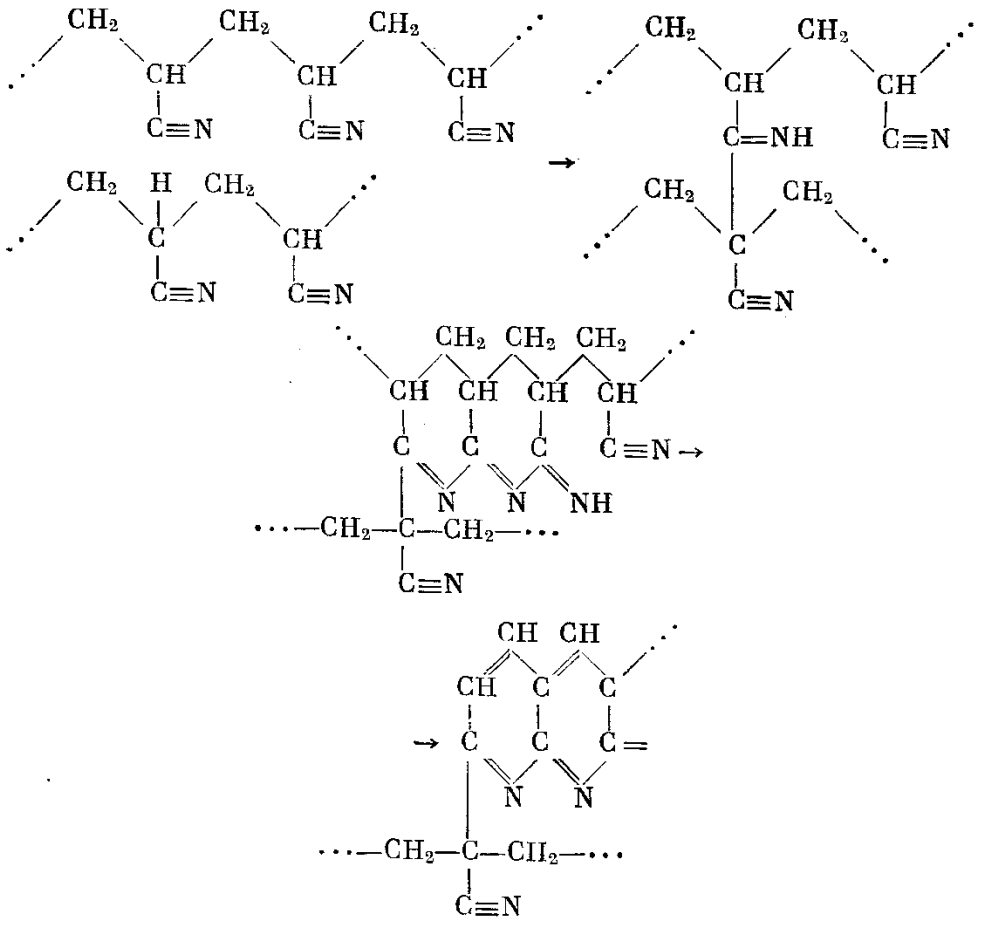


Рисунок 1.2 – Схема образования межмолекулярных сшивок и одновременной циклизации ПАН

Подробные исследования показали [63–69], что протекающие реакции являются конкурирующими.

1.1.2 Деструкция и карбонизация ПАН

При дальнейшем нагревании ПАН выше 220 °С происходит появление газообразных продуктов. Преимущественно выделяется аммиак NH_3 и водород H_2. Под действием температуры происходит дегидрирование цепи ПАН, образуется водород. В самом ПАН формируется –С=С– система полисопряжения, протяженность которой также определяется степенью регулярности полимерной молекулы, дефектами и вероятностью взаимодействия с соседней молекулой ПАН (рисунок 1.3).

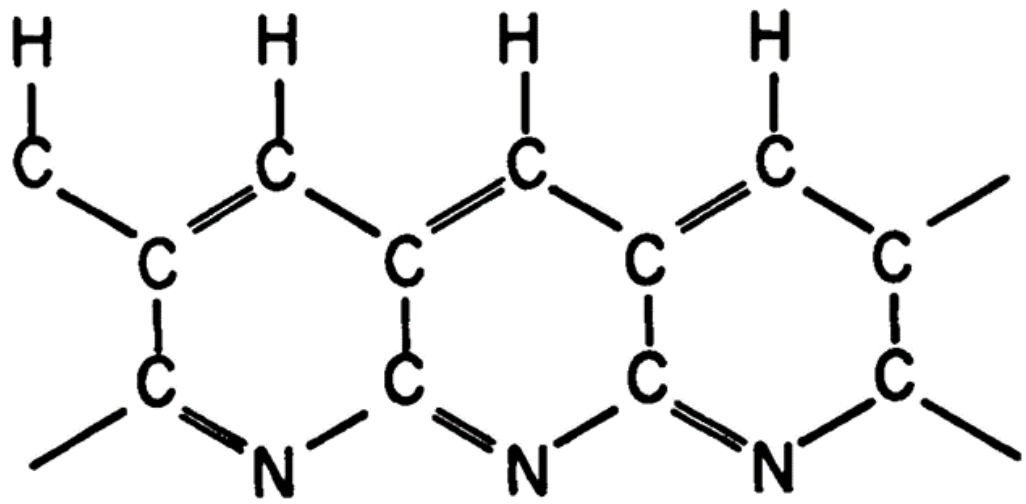


Рисунок 1.3 –ППАН с системами –C=C- и –C=N- полисопряжения

Повышение температуры нагревания до T≥270 °C приводит деструкция молекул ППАН [70]. При температурах более 300 °C процесс деструкции сменяется процессом карбонизации. Молекулы ПАН взаимодействуют между собой с образованием нелинейной полиеновой структуры (рисунок 1.4).

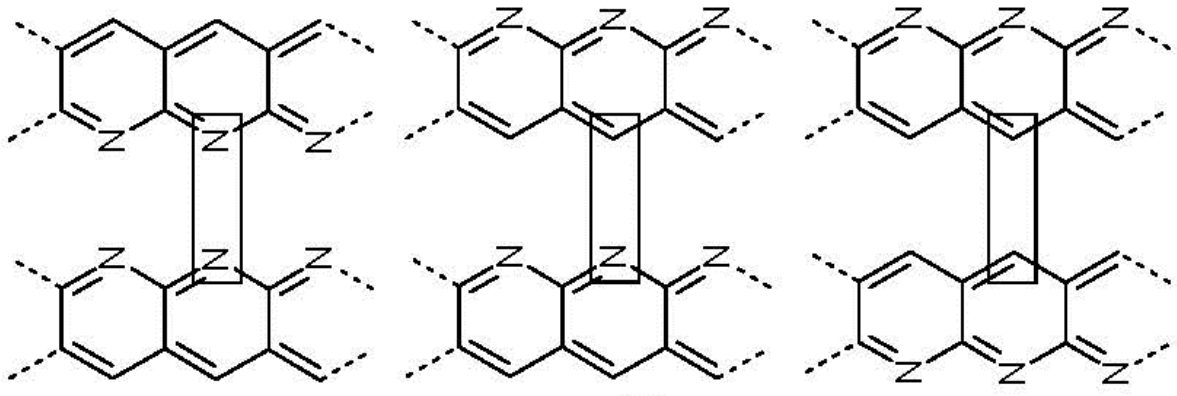


Рисунок 1.4 – Схема сшивки молекул ПАН в процессе карбонизации

1.1.3 Графитизация ПАН

ПО мере увеличения температуры из материала испаряется азот, формируется аморфная углеродная структура. Зёрна ПАН увеличиваются в объёме. При 1300 °C в структуре содержится до 0,3 % азота. При температуре 1600 °C теряется до 60 % массы исходного ПАН. Оставшиеся 40 – 45 % массы составляет углерод [71].

Графитизация проводится при температурах свыше 1800 °С и предназначена для повышения содержания углерода в продукте пиролиза ПАН. Упорядоченная кристаллическая структура состоит преимущественно из ориентированных кристаллитов графитоподобной фазы. Содержание углерода в данном материале составляет ≈ 99 % [68].

Схема химических превращений в ПАН до процесса графитизации представлена на рисунке 1.5.

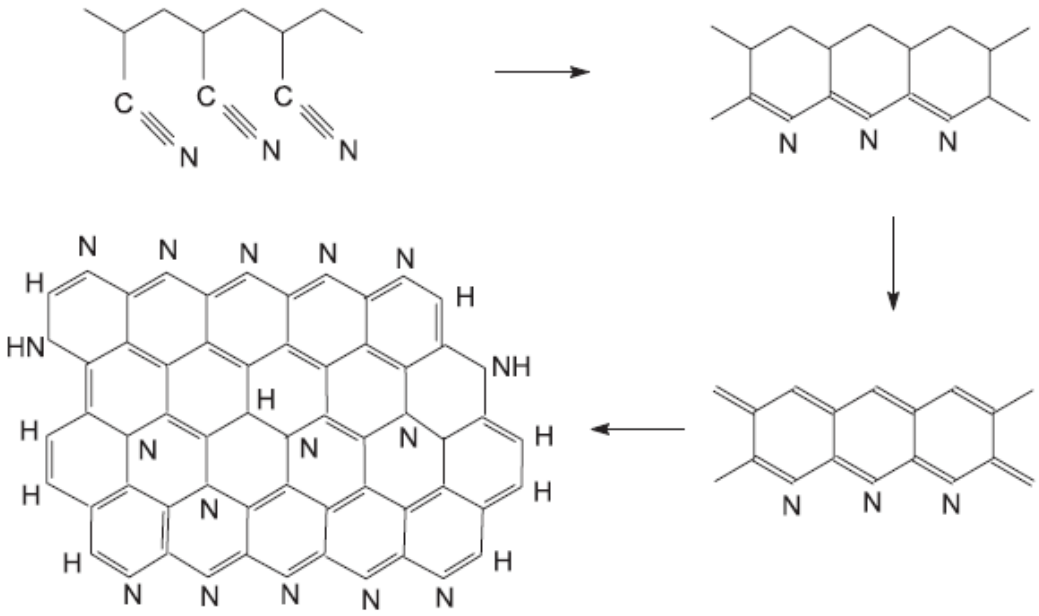


Рисунок 1.5 – Схема химических превращений в ПАН

Таким образом, нагревом ПАН до 1200 °С получают углеродный наноматериал. При термообработке ПАН в температурном диапазоне от 200 °С до 1200 °С вследствие структурных изменений его электрическая проводимость изменяется согласно ряду "диэлектрик – полупроводник – полуметалл" [72, 73].

1.2 Характеристики ППАН

ППАН имеет графитоподобную структуру, имеющую систему сопряжённых σ- и π-связей. Рассмотрим систему сопряженных соединений на примере бензольного кольца. В нём атомы углерода расположены под углом 120 градусов друг к друг, имеют три тригональных гибридных sp^2-орбитали,

а также одну обособленную $2p_z$-орбиталь. Две гибридные орбитали sp^2 используются для соединения с соседними атомами углерода, а третья - для соединения с водородом. При этом $2p_z$-орбитали атомов углерода перекрываются и равномерно распределяется между ними, образуя два заряженных контура над и под плоскостью молекулы (рисунок 1.6).

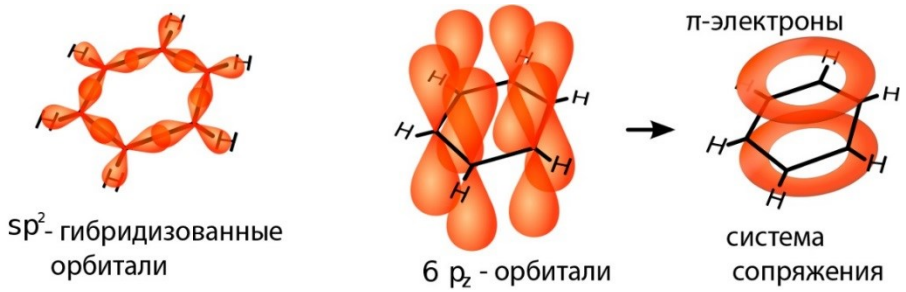


Рисунок 1.6 – Перекрытие орбиталей и схема сопряженных связей в бензоле

Электроны π-орбителей не участвуют в образовании связей, поэтому могут свободно перемещаться по молекуле. Подвижные π–электроны позволяют легко перемещаться электрическим воздействиям в пределах молекулы.

Величина электропроводности обусловлена наличием π- связей в структуре материала. Карбонизация является одним из этапов получения ППАН. При карбонизации происходит сшивка полимера и образуются −C=C− и −C=N− связи, в результате чего π -электроны переходят в делокализованное состояние. Такие связи способствуют увеличению электропроводности [74, 75]. При температурах обработки до 800 °C на этапе графитизации можно рассматривать ППАН с точки зрения теории перколяционной проводимости с переменной длиной прыжка [76].

В интервале температур 600 – 1000°C ППАН состоит из кристаллитов графита и аморфной углеродной фазы, которая их объединяет. С ростом температуры электропроводность ППАН увеличивается от $2*10^{-2}$ до $1,8*10^3$ См/см [77]. Повышение электропроводности происходит за счёт упорядочивания структуры, за счёт увеличения размеров графитоподобных кристаллов и уменьшения межплоскостных расстояний. Такие изменения

приводят к увеличению объёмов областей проводимости в материале, что, вероятно, уменьшает энергетический барьер для перехода электрона между электропроводными областями.

В работе [78] проведено исследование зависимости электрофизических свойств нановолокон на основе ПАН от температурных режимов термообработки и структурных характеристик. Определена электропроводность ППАН в диапазоне температур графитизации от 1000 до 2200 °С в интервале от 180 до 840 См/см.

В интервале температур синтеза от 600 до 1000°С под действием ИК– излучения электропроводность ППАН существенно увеличивается на 5 порядков от 10^{-2} до 10^{3} См/см (рисунок 1.7) [79].

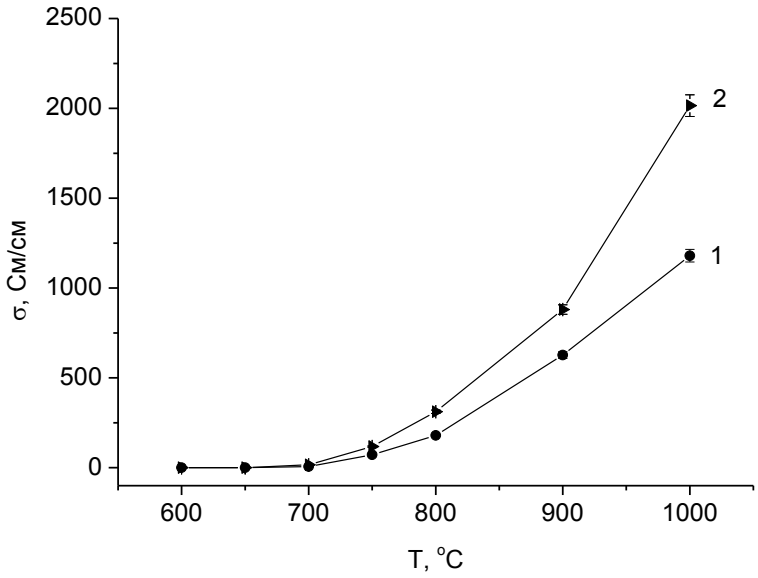


Рисунок 1.7 – Зависимость электропроводности пленок получаемых ППАН от температуры получения при различной продолжительности пиролиза 1 – 2 мин; 2 - 5 мин

На рисунке 1.8 представлена зависимость электропроводности ППАН на основе ПАН от продолжительности ИК-нагрева [77]. Из рисунка следует, что достаточно осуществить ИК-нагрев в течение 10 минут, чтобы получить максимальную электропроводность для ППАН, полученного при определённой температуре.

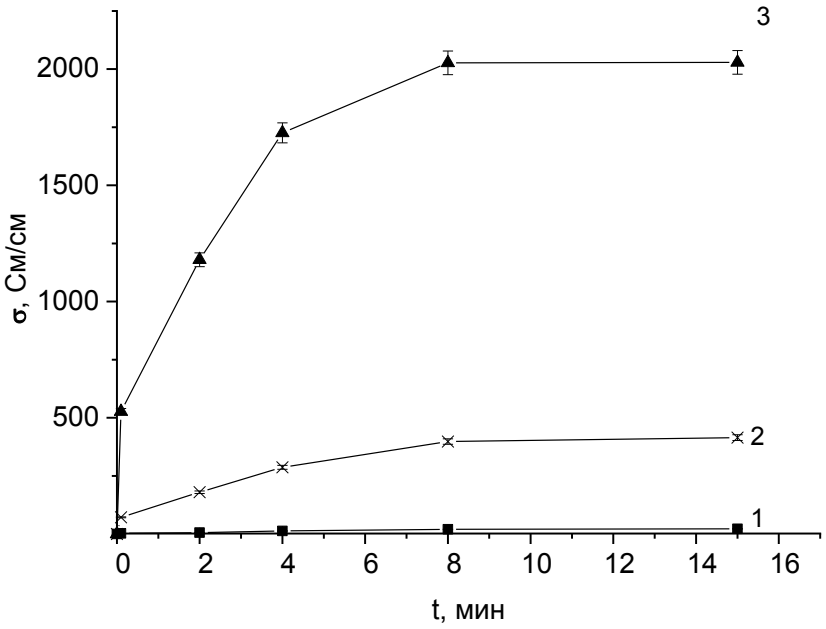


Рисунок 1.8 – Зависимость электропроводности пленок ППАН от продолжительности ИК-нагрева: 1 – 700°С, 2 – 800°С, 3 – 1000°С

В работе [49] определено, что термообработка резистивно-конвективного нагрева менее эффективна по сравнению с ИК-нагревом. Так, для получения аналогичного ППАН при термообработке резистивно-конвективным нагревом требуется выдержка в течение 8 ч при 1220 °С, а при ИК-нагреве – всего 2 минуты при Т = 950 °С. Уменьшение необходимого времени термообработки объясняется специфичным воздействием ИК-нагрева на ранних стадиях пиролиза в следствии возбуждения связи С-Н у третичного атома углерода. Это вызывает отрыв водорода в этой связи от молекулы, что, в свою очередь, приводит к циклизации нитрильных групп ПАН [41].

В работе [80] определена зависимость электропроводности от среды, в которой производится пиролиз ПАН. Так, в средах с реактивными газами или водородом сопротивление материала возрастает по сравнению с пиролизом ПАН в атмосфере азота.

В работе [81] предложен метод управления электропроводностью путем ионной имплантации с помощью ионов Kr, As, Cl, F в термообработанном

ПАН. Обнаружено значительное изменение структуры под действием ионов, а, следовательно, и электропроводности.

На основании данных из графика, представленного на рисунке 1.8, построена таблица 1.1.

Таблица 1.1 – Зависимость электропроводности пленок ППАН от продолжительности ИК-нагрева: 1 – 700°С, 2 – 800°С, 3 – 1000°С

t, мин	700°С	800°С	1000°С
0,1	3	72	527
2	6,38	180	1180
4	13,5	287	1726
8	20,4	398	2027
15	22,5	415	2029

Для повышения электропроводности углеродных пленок на основе ПАН применяют его допирование частичками ферромагнитных металлов на начальной стадии создания композита. Таким образом получают металлоуглеродные нанокомпозиты.

1.3 Синтез металлоуглеродных композитов на основе ПАН.

При пиролизе ПАН образуются высокоразвитые области полисопряжения, повышающие электропроводность ППАН. Ещё одним способом увеличения электропроводности является допирование ППАН частичками металлов. Использование переходных металлов на этапе создания прекурсора позволяет значительно уменьшить необходимую температуру термообработки и сократить время обработки [41]. Также для улучшения характеристик получаемого металлокомпозита возможно облучение материала различными ионизирующими излучениями: γ-излучением [82–84], методом ионной имплантации [81], протонной обработкой [85].

Для приготовления прекурсора будущего композита используют растворитель ДМФА. В растворитель добавляют полимер и соединения металлов в виде оксидов и солей. Полученный вязкий раствор наносят на поверхность подложки. Химическая чистота поверхности подложки влияет на

адгезию металлополимерного композита. Для получения химически чистой поверхности подложки проводится её отчистка в ультразвуковой или мегазвуковой ванне в течение 15 мин с помощью раствора поверхностно-активного вещества. Удалению подлежат как твёрдые частицы, так и органические загрязнители. С помощью центрифуги раствор наносится на подложку. Скорость вращения центрифуги составляет 1000 об/мин. Изменяя вязкость раствора и длительность вращения подложки с нанесенным раствором, можно варьировать толщину пленки от 0,02 до 2 мкм. Подложку с нанесенным раствором полимера, содержащего соединения металла, помещают в сушильную печь, где удаляется растворитель при 90 ^{o}C. В результате получается пленка металлополимерного композита, на основе которой изготавливается нанокомпозит. [86]

На рисунке 1.9 представлена поэтапная схема техпроцесса получения пленок на основе ПАН и металлсодержащего ПАН. Выделены стадии формирования материала в процессе его получения. Описанный способ получения пленок дает возможность формирования полупроводникового материала.

ППАН относится к нанокомпозитам, а значит как минимум одна из его фаз имеет менее 100 нм хотя бы в одном измерении [87, 88]. В состав ППАН могут входить частички металлов. Они имеют размерность наночастиц, а значит не превышают 100 нм.



Рисунок 1.9 – Технологическая схема процесса получения пленок на основе ПАН и металлсодержащего ПАН

Добавление нескольких металлов в прекурсор нанокомпозита позволяет получить наночастицы сплавов в углеродной матрице. ИК нагрев обеспечивает более быстрый пиролиз прекурсоров на основе ПАН и металлов Co, Fe, Ni и их соединений по сравнению с резистивным нагревом [41, 89].

Поэтому синтез наночастиц под действием ИК-нагрева является наиболее эффективным методом и представляет перспективы.

1.4 Физикохимические свойства ППАН и металлокомпозитов на базе ППАН

1.4.1 Свойства металл-углеродных композитов на базе ППАН

Одним из перспективных магнитомягких материалов являются нанокомпозит FeCo/ППАН. Он представляет собой дисперсию наночастиц FeCo в углеродной матрице ППАН, получаемой при ИК-нагреве полиакрилонитрила [90–103]. Полученный органический металлокомпозит обладает полупроводниковыми свойствами. За счёт контролируемого допирования металлическими частицами появляется возможность синтезировать материал с заданной электропроводностью. Такие органические полупроводники интенсивно исследуются на предмет применения их в качестве сенсоров [104]. Ещё одной областью применения является поглощение электромагнитного излучения в широком диапазоне частот.

Проведены исследования металлокомпозитов FeCo/ПАН из двух различных прекурсоров: $Fe_{ац.ац} - Co_{ац}$/ПАН и $Fe_{ф} - Co_{ац}$/ПАН. На рисунке 1.10 представлены сравнительные характеристики электропроводности металлокомпозита $Fe_{ац.ац} - Co_{ац}$/ПАН с металлокомпозитами, содержащими как только один из металлов, так и без них [105]. Интервал температур колебался в районе 600–800 °С. Концентрация металлов в прекурсоре составляла 20 масс.%. Удельная электропроводность увеличилась от 0,09 См/см до 15 См/см в диапазоне температур от 600 до 800 °С [106].

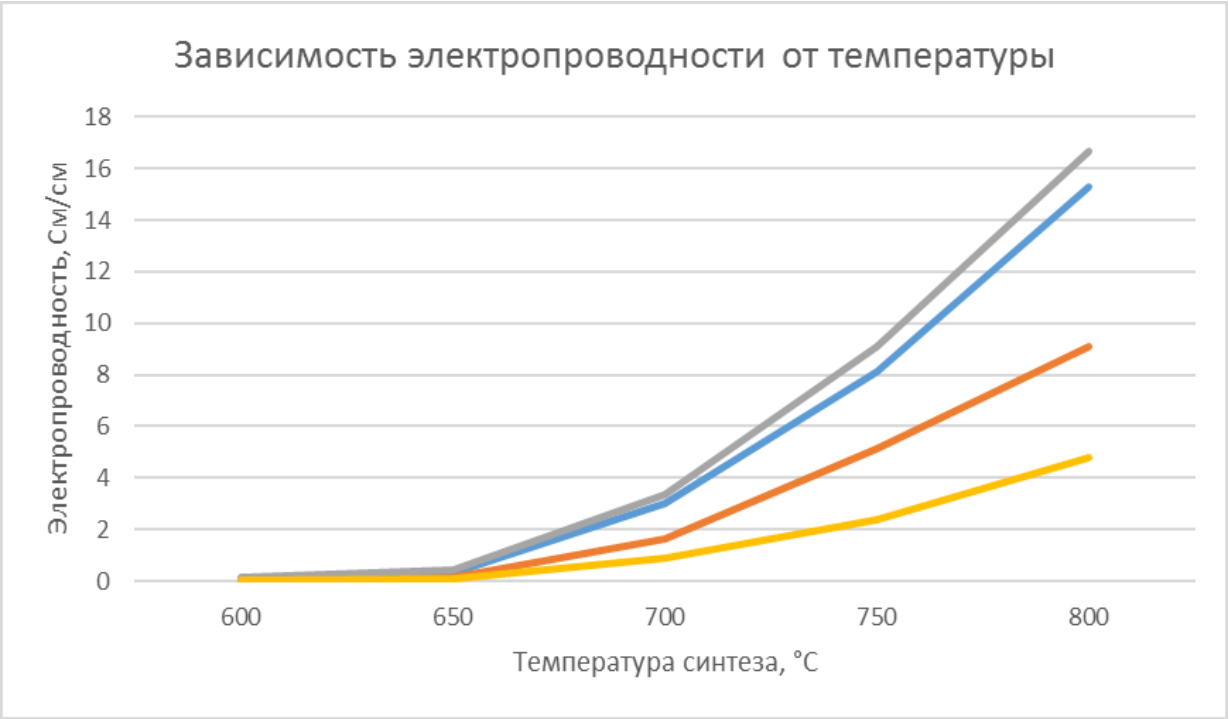


Рисунок 1.10 – Зависимость электропроводности нанокомпозитов Me/ПАН от температуры синтеза: жёлтый – ППАН; оранжевый – Fe/ПАН; синий – Fe–Co/ПАН (синтезирован из прекурсора $Fe_{ац.ац}$– $Co_{ац}$/ПАН), серый – Co/ПАН)

Исходя из представленного графика, видно, что по сравнению с пиролизованным ПАН наблюдается увеличение электропроводности более чем в 3 раза [49]. Такое увеличение электропроводности связно с добавлением частичек металлов, которые не только увеличивают общую электропроводность, но и оказываю структурообразующий эффект.

В работе [106] синтезирован нанокомпозит из прекурсоров $Fe_{ф}$– $Co_{ац}$/ ПАН с концентрацией металлов 20 масс. % и соотношении Fe:Co=1:1. Результаты исследований электропроводности Fe–Co/ПАН, в области температур 600–800 °С представлены на рисунке 1.11.

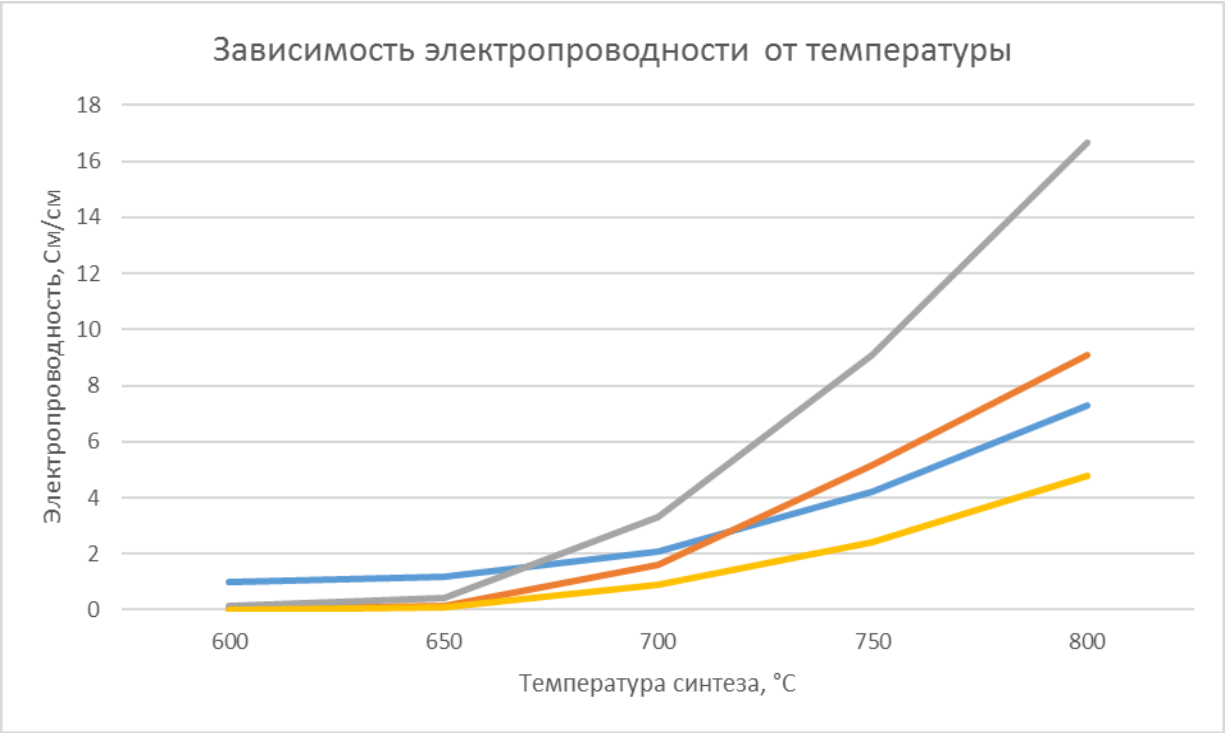


Рисунок 1.11 – Зависимость электропроводности нанокомпозитов от температуры синтеза: жёлтый – ППАН, синий – FeCo/ПАН (синтезирован из прекурсора $Fe_{ф}-Co_{ац}$/ПАН); оранжевый – Fe/ПАН; серый – Co/ПАН

Увеличение температуры синтеза привело к увеличению удельной электропроводности FeCo/ПАН с 0,98 См/см до 7,3 См/см. В диапазоне температур синтеза до 675 °С электропроводность нанокомпозитов FeCo/ПАН из прекурсора $Fe_{ф}-Co_{ац}$/ПАН имеет наибольшие показатели электропроводности. В первую очередь это связано с отсутствием фазы карбидов и наличию только металлической фазы. Также в данном температурном диапазоне происходит разложение ферроцента, являющимся центром кристаллизации и образование нульвалентного наноразмерного железа, также способствующего образованию упорядоченной графитоподобной структуры. Появление такой структуры зависит от ряда факторов: фазовый состав, фактическое содержание металла, влияние соединения металла на формирование структуры матрицы. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к значительным потерям железа, что резко отражается на электропроводности материала.

Сравнение результатов измерения электропроводности нанокомпозитов FeCo/ПАН из разных прекурсоров представлено на рисунке 1.12 [106].

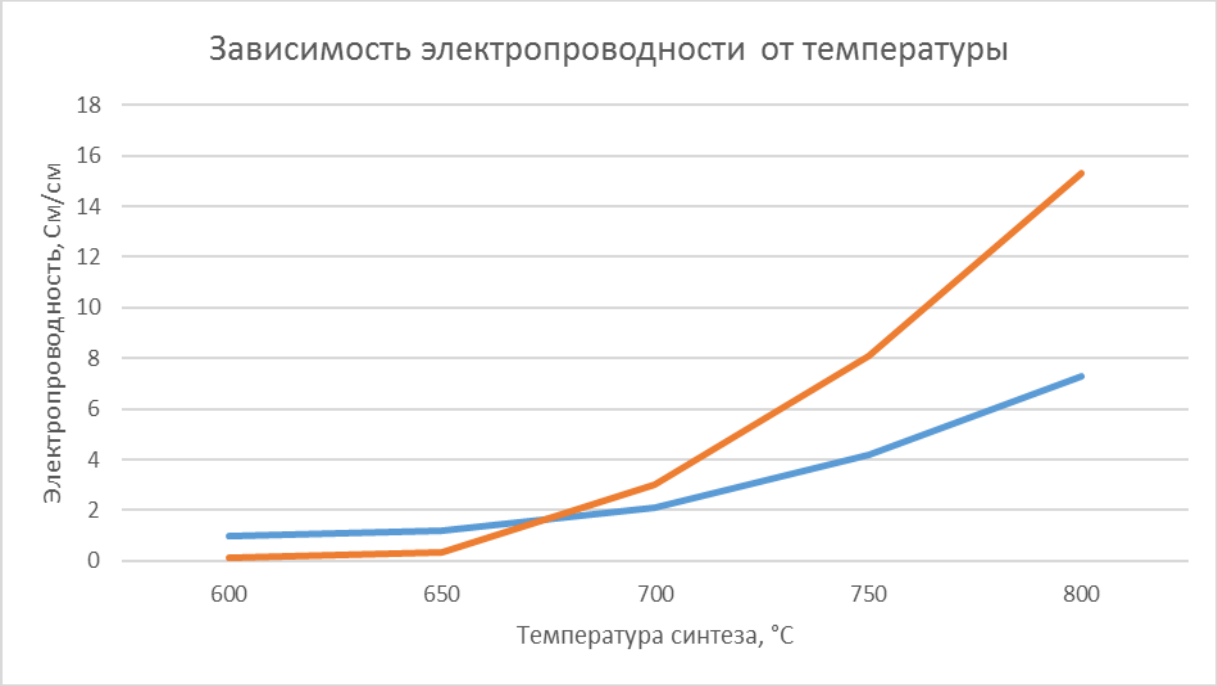


Рисунок 1.12 – Зависимость электропроводности нанокомпозита FeCo/ППАН от температуры синтеза и использованного для синтеза соединения железа: синий – $Fe_{ф}-Co_{ац}/ПАН$; оранжевый – $Fe_{ац.ац}-Co_{ац}/ПАН$

Температура синтеза в 675 °С является точкой пересечения кривых, показывающих электропроводность металлокомпозитов на базе $Fe_{ф}-Co_{ац}/ПАН$ и $Fe_{ац.ац}-Co_{ац}/ПАН$. При более высоких температурах синтеза наибольшей электропроводностью обладают металлокомпозиты на базе $Fe_{ац.ац}-Co_{ац}/ПАН$. Подобное существенное увеличение электропроводности в этом металлокомпозите связано с увеличением размера наночастиц и структурированием углеродной матрицы, в результате чего уменьшается доля аморфной составляющей и увеличивается размер кристаллов углеродной матрицы.

На рисунке 1.13 представлен график, показывающий влияние концентрации металлов в прекурсоре на значение электропроводности при различных температурах синтеза [106].

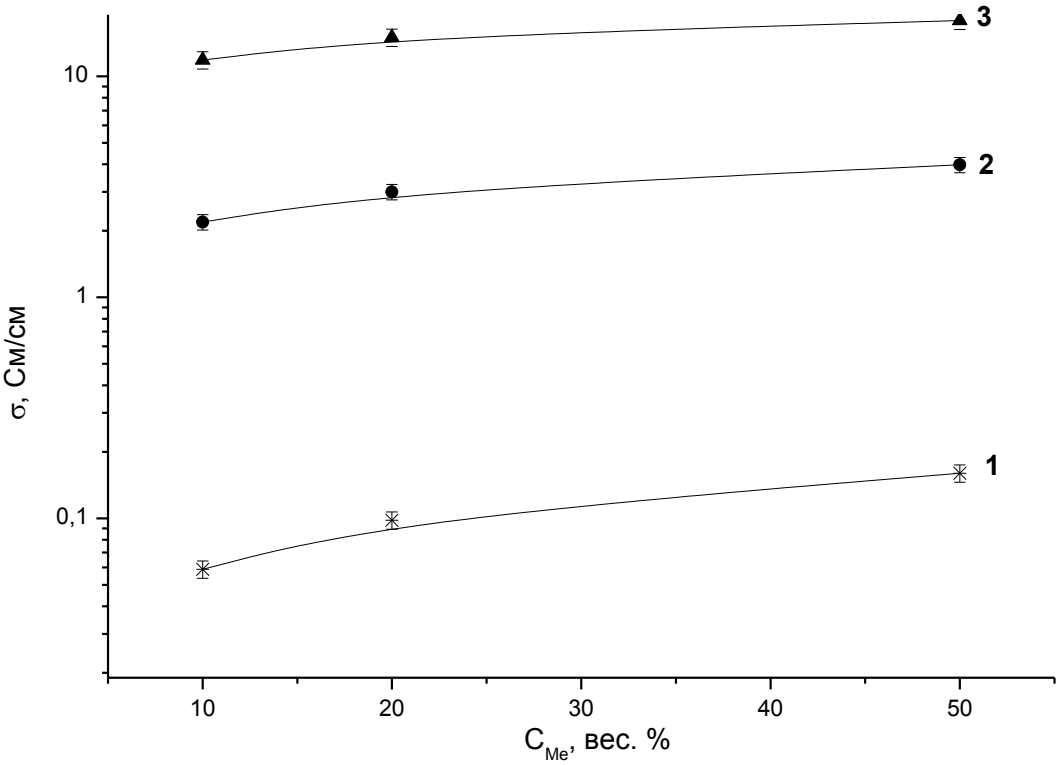


Рисунок 1.13 – Зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/ПАН, синтезированных из прекурсора $Fe_{\text{ац.ац}}$–$Co_{\text{ац}}$/ПАН при различных температурах синтеза от концентрации металлов: 1 – 600 °С; 2 – 700 °С; 3 – 800 °С

Исходя из представленных на графике данных видно, что концентрация металла в меньшей степени влияет на электропроводность, чем температура синтеза ППАН. Таким образом, увеличение концентрации металлов в прекурсоре ППАН более актуально для низких температур синтеза наноматериалов на основе ПАН.

В работе [106] исследована электропроводность нанокомпозитов FeCo/C на основе прекурсора $Fe_{\text{ац.ац}}$–$Co_{\text{ац}}$/ПАН и зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo/ПАН от температуры синтеза. Результаты приведены на рисунке 1.14 и 1.15.

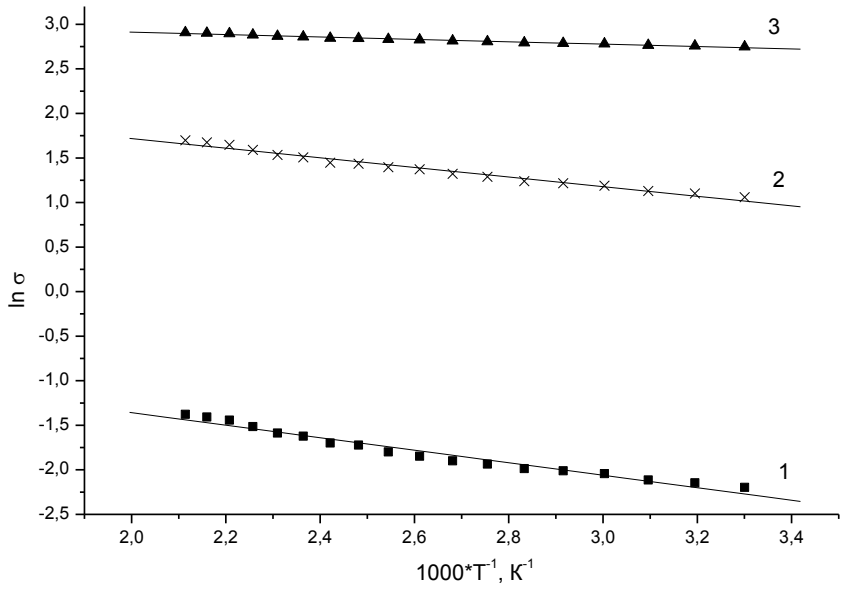


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость электропроводности нанокомпозитов FeCo/ПАН:1 – 600 ºС; 2 – 700 ºС; 3 – 800 ºС

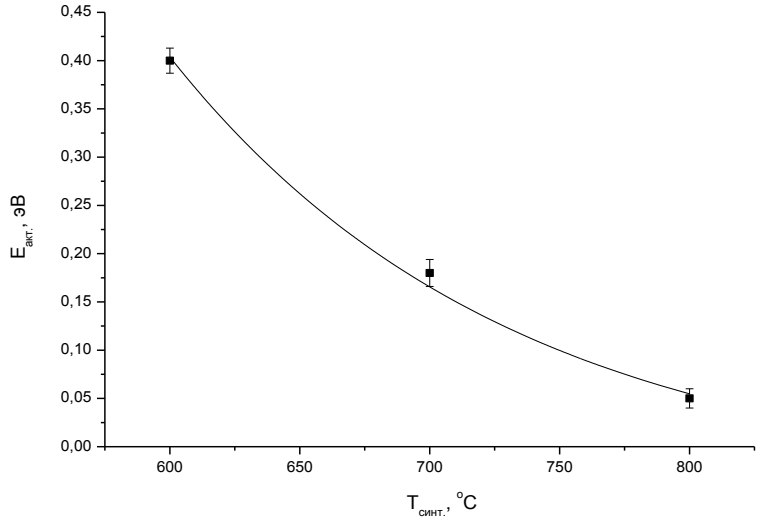


Рисунок 1.15 – Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов FeCo/ПАН от температуры синтеза.

Установлено, что электропроводность носит активационный характер, зависящий от температуры синтеза нанокомпозита. Аналогичный характер температурных зависимостей отмечается в углеродных материалах без металлов [49, 81]. Так как объемное содержание металла в готовых нанокомпозитах около 6 об. %, то проводимость обусловлена в первую

очередь наличием упорядоченных структур, образовывающихся вокруг частичек металлов. Между структурами в аморфной составляющей ППАН проводимость осуществляется за счёт прыжкового механизма [107].

Проведённый в работе [108] анализ показал согласование значения энергии активации $E_{акт}$ и ширины запрещенной щели E_g экспериментальных данных с результатами моделирования материала в виде монослоя с включениями атомов металлов Fe и Co. Данные для сравнения приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сопоставление результатов расчета $E_{акт}$ (эксперимент) и E_g (расчет) для нанокомпозитов FeCo/C на основе ацетилацетоната железа

Т синтеза, °С (эксперимент)	Углеродный материал на основе ПАН		FeCo/C	
	$E_{акт}$, эВ эксперимент	$E_{акт}$, эВ эксперимент	$E_{акт}$, эВ эксперимент	E_g, эВ расчет
800	0,66	0,05 (0,07)	0,05	3,4
700	1,07		0,18	
600	2,34		0,4	

Наличие определённых частиц металлов в составе ППАН меняется в зависимости от температуры термообработки. В металлокомпозитах, синтезированных до 700 °С, наблюдается наличие сверхструктур Co_3Fe и Fe_3Co [109], которые исчезают, превращаясь в сплава FeCo, если после синтеза провести дополнительную термообработку для металлокомпозитов, синтезированных при температуре 900 °С, наличие таких структур не наблюдается.

1.4.2 Радиопоглощающие свойства металлокомпозитов на базе ППАН

Методы создания металлокомпозитов на основе ПАН позволяют создать материалы с заданной диэлектрической проницаемостью. Сплавы и частички металлов, входящих в состав композита, позволяют поглощать быстро меняющуюся электромагнитную волну за счёт многократного внутреннего отражения и перемагничивания. За счёт этих двух механизмов поглощения

часть энергии падающей электромагнитной волны преобразуется в тепло. Возникающее при этом тепло эффективно рассеивается углеродной структурой материала [110].

В работе [111] представлены результаты измерений комплексной величины диэлектрической проницаемости различных нанокомпозитов, синтезированных при температуре 800 °С. Из работы выделены характеристики ППАН. Они представлены на рисунке 1.16.

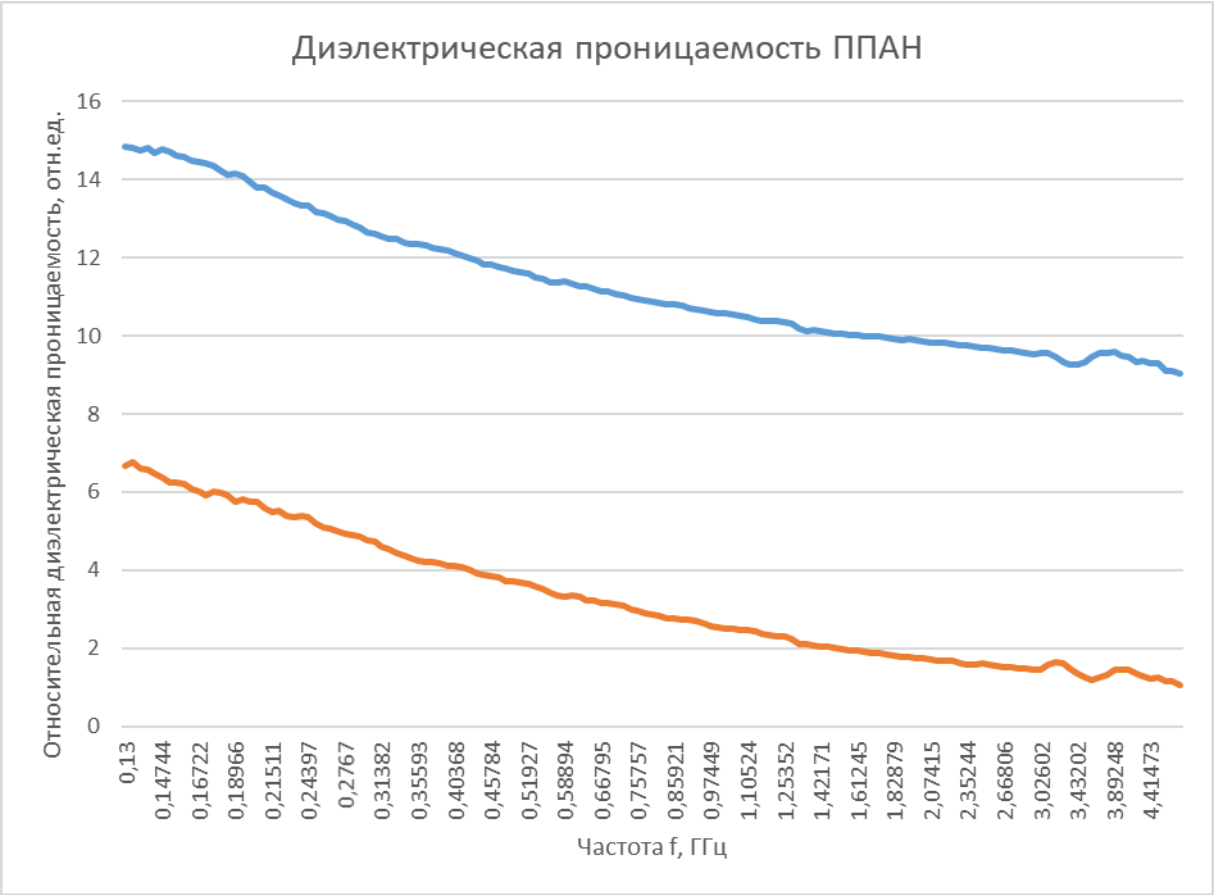


Рисунок 1.16 – Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты ИК-ПАН, синтезированного при T = 800 °С. Синим отмечена действительная часть числа, оранжевым – мнимая.

С ростом частоты наблюдается снижение диэлектрической проницаемости. Значение магнитной проницаемости в зависимости от температуры синтеза представлено на рисунке 1.17.

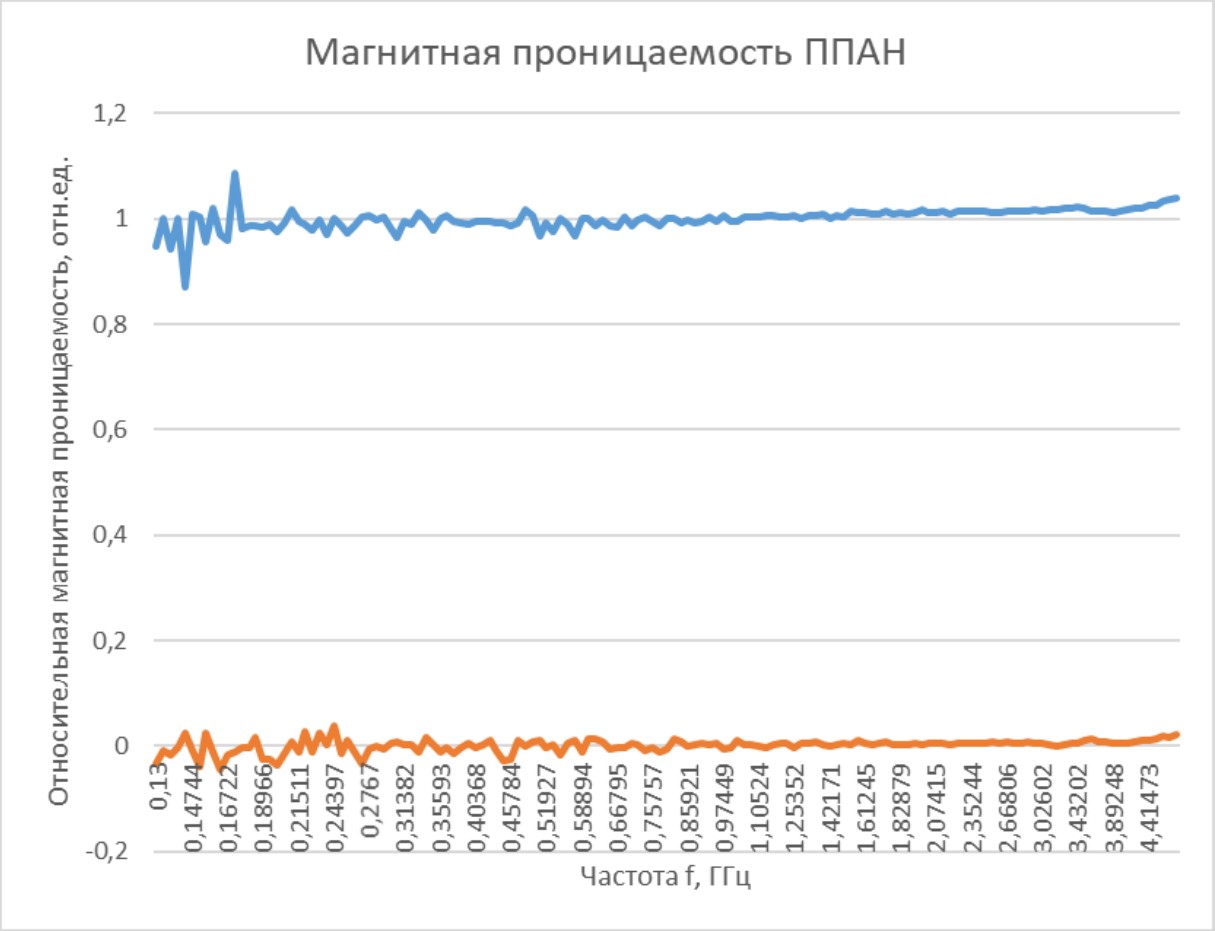


Рисунок 1.17 – Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты ИК-ПАН, синтезированного при T = 800 °C. Синим отмечена действительная часть числа, оранжевым – мнимая.

Исходя из представленных выше графиков, видно, что чистый ППАН обладает потенциальными возможностями поглощать электромагнитное излучение. Из графиков были выделены основные величины, необходимые для дальнейшего моделирования электромагнитных свойств ППАН на максимальной из представленных частот. Они представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные характеристики ППАН, полученного при T = 800 °C.

Параметр	Значение
Электропроводность при 800 °C	4,8 См/см
Действительная часть диэлектрической проницаемости, ε'	9,00
Мнимая часть диэлектрической проницаемости (диэлектрические потери), ε''	1,07
Действительная часть магнитной проницаемости, μ'	1,03
Мнимая часть магнитной проницаемости (диэлектрические потери), μ''	0,01

1.4.3 Добавки Si, Cr, B, Cu в сплавах переходных металлов Fe, Co, Ni

1.4.3.1 Металлокомпозиты полученные с помощью механосинтеза

Основным способом радиопоглощения для радиопоглощающих материалов, содержащих ферромагнитные порошки, является перевод падающего электромагнитного излучения в тепло за счёт переориентации магнитных доменов под воздействием переменного магнитного поля.

Сплав Fe-Si [112–115] нашёл широкое применение в качестве нанокристаллических мягких ферромагнитных сплавов. Добавление кремния в железо позволяет уменьшить магнитную анизотропию и коэрцитивную силу, а также увеличить электрическое сопротивление и магнитную проницаемость, что уменьшает потери на вихревые токи [114, 116]. Сплав 6,5 % масс. кремния с железом обладает высокой намагниченностью, близкой к нулю магнитострикцией и высоким удельным сопротивлением [112, 117, 118]. При этом добавление кремния приводит к уменьшению намагниченности насыщения [119].

Ni-Fe/ППАН является перспективным металлоуглеродным радиопоглощающим нанокомпозитом в частотном диапазоне 8-40 ГГц [120]. На микроуровне это связано с малой величиной ширины запрещенной щели, позволяющей возбуждённым электроном легко переходить в валентную зону.

В композитах, созданных при температурах 500 – 900 °C с добавлением соединений 3d-металлов ($FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$), формируются нанокомпозиты (Fe/C, Co/C, Ni/C), в которых наночастицы металла ($5<d<25$ нм для Fe, $10<d<80$ нм для Co, $10<d<50$ нм для Ni) равномерно распределены в углеродной матрице [53, 105, 121, 122]. Одновременное введение в состав прекурсора солей двух различных металлов позволяет получить наночастицы сплавов в структуре нанокомпозитов [123–125].

Особый интерес представляет добавление кремния в порошки FeCo в процессе механического сплавления [126]. В измельчённые в течение 10 часов порошок $Fe_{50}Co_{50}$ добавили 6,5 масс. % Si и измельчали в течение 1, 4, 20, 35 и 45 час. Порошок на рисунке 1.18 «a» является исходным порошком, на рисунке 1.18 «б» – помолом спустя 10 часов, «c» – с добавлением порошка кремния, частицы которого имеют размер менее 3 нм, на рисунках «b» – h представлены помолы спустя 1, 4, 20, 35 и 45 часов измельчения. Помол в течение 4 часов позволил получить равномерное распределение частиц без скоплений. Спустя 20 часов частицы в порошке были равномерно распределены, но имели некоторые отдельные крупные зёрна. После перемола 35 часов было достигнуто устойчивое состояние распределения частиц по размерам и дальнейший помол не значительно оказывал влияние на размер частиц [113].

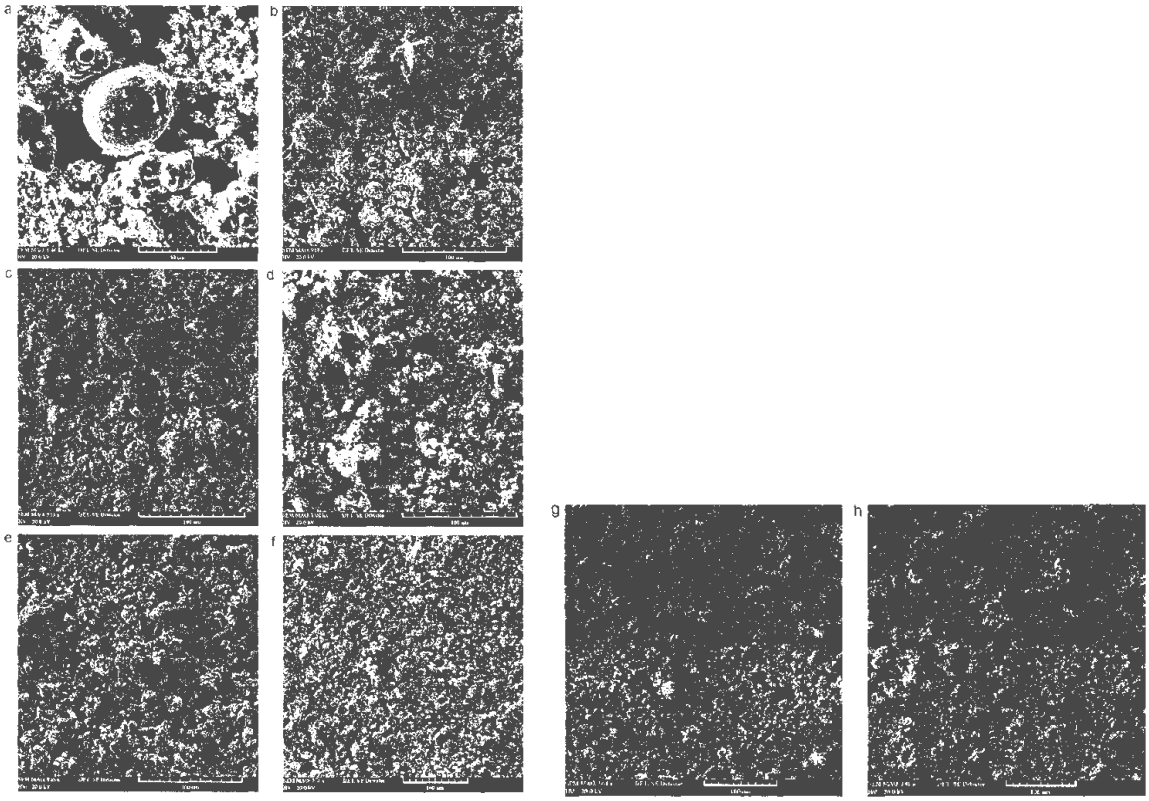


Рисунок 1.18 – SEM -микрофотографии различных порошков: (a) полученная смесь Fe50-Co50, (b) Fe50-Co50, измельченная в течение 10 ч, (c) смесь Fe5o-Co5o (помолка 10 ч)-6,5 масс. % Si, (d) - (h) Fe50-Co50 (помолка 10 ч)-6,5 масс.% Si, измельченная в течение 1, 4, 20, 35 и 45 ч, соответственно

Дифрактограмма порошка Fe_{50}-Co_{50} (рисунок .1.19) показывает наличие ОЦК-Fe и Co с двумя структурами ГЦК и ГПУ.

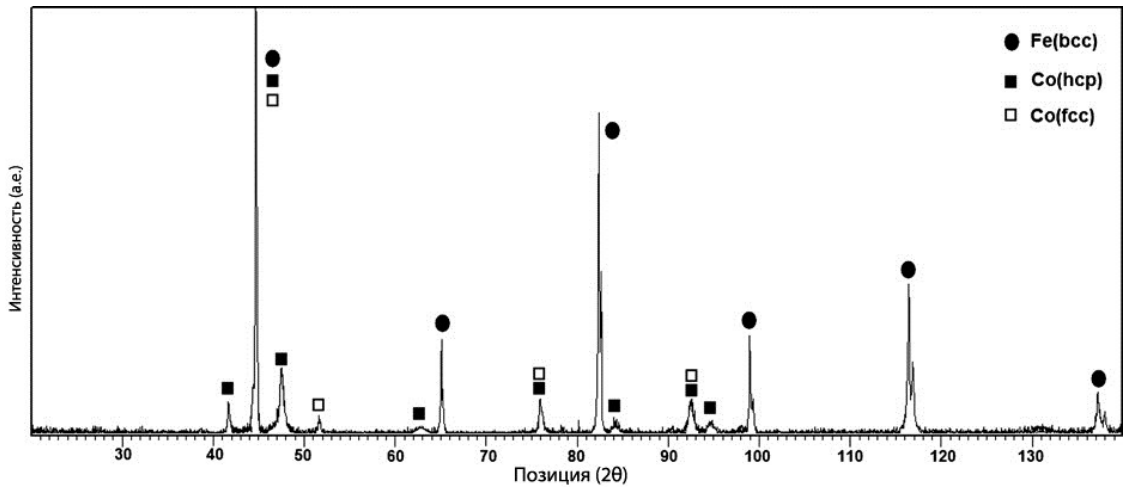


Рисунок 1.19 – Рентгенограмма измельченного порошка Fe_{50}-Co_{50}

Измельчение в течении 10 часов привело к образованию раствора ОЦК- $Fe_{50}(Co_{50})$ [127], при комнатной температуре она переходит в фазу ГПУ-Co [127, 128]. Введение кремния в $Fe_{50}(Co_{50})$ и его измельчение в течение 4 часов приводит к его растворению и формированию нового твердого раствора ОЦК-Fe(Co, Si) (рисунок 1.20 d).

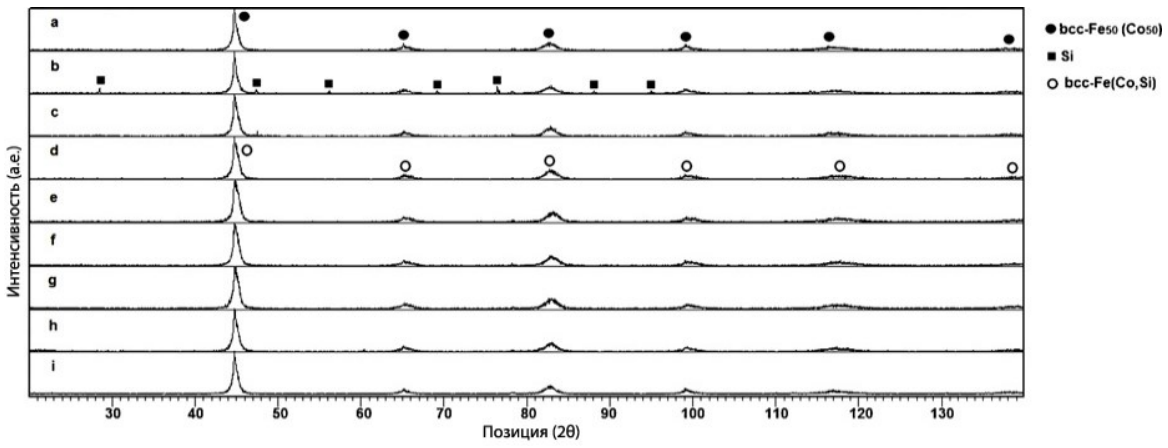


Рисунок 1.20 – Рентгенограммы различных состояний: (a) Fe_{50}-Co_{50} (10 ч измельчения), (b-i) Fe_{50}-Co_{50} (10 ч измельчения)-6.5 масс.%Si измельченного в течение 0, 1, 4, 8, 10, 20, 35 и 45 ч, соответственно

На рисунке 1.21 показана зависимость размеров кристаллов от времени их измельчения [126]. Размер кристаллов определялся методом Уильямсона-Холла[127].

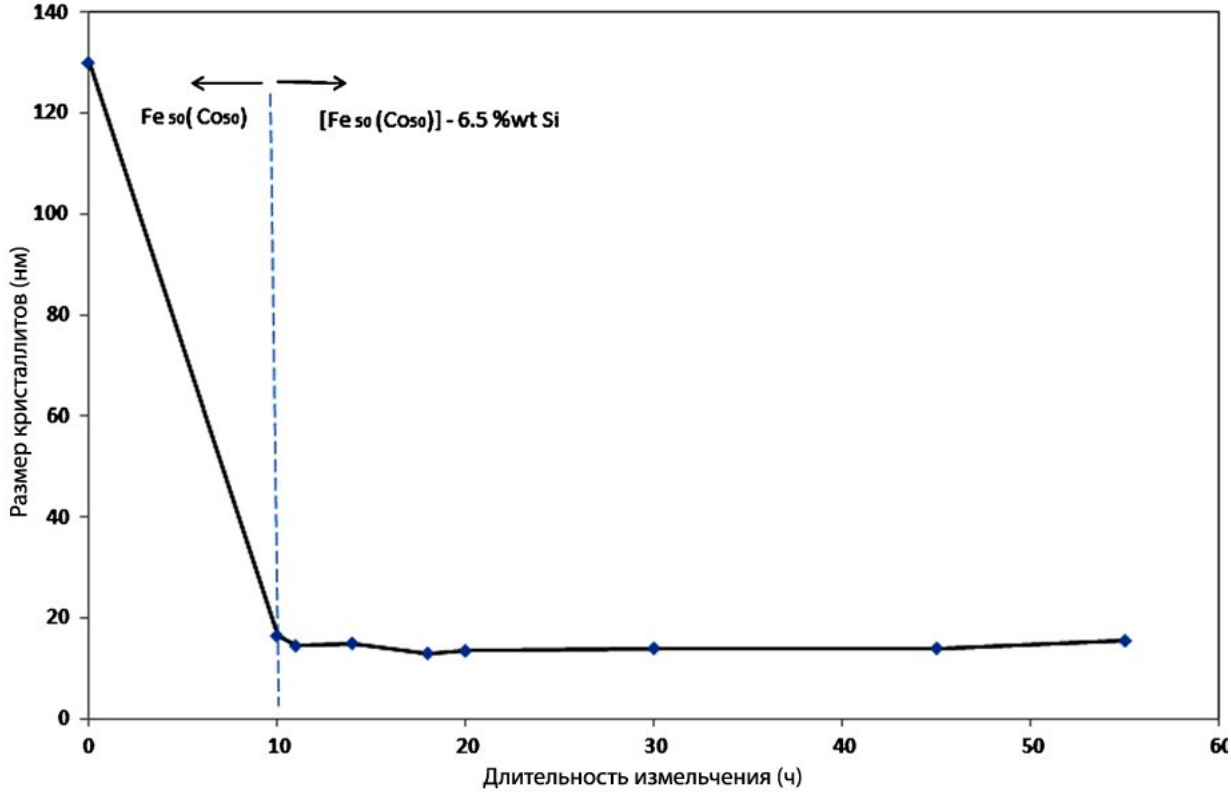


Рисунок 1.21 – Зависимость изменения размеров кристаллитов от длительности измельчения

Размельчение порошка железа с кобальтом позволяет получить порошок, содержащий кристаллы менее 20 нм. Добавление кремния и измельчение в течение 8 часов позволяет получить порошок с частицами порядка 12 нм. Далее размер частиц в порошке увеличивается до 16 нм при измельчении в течение 45 часов. Данный эффект рассмотрен в работе [129].

На рисунке 1.21 представлен график изменения намагниченности насыщения (Ms) от времени измельчения. Максимальное значение достигает значения в 225 А·м^2/кг после добавления кобальта и измельчения в течение 10 часов. Прирост Ms происходит за счёт легирования. При добавлении кремния и измельчении его более 20 часов значение намагниченности Ms устанавливается практически на уровне 188 А·м^2/кг. Данное значение хорошо согласуется с значениями, приведёнными в работах [114, 116, 130].

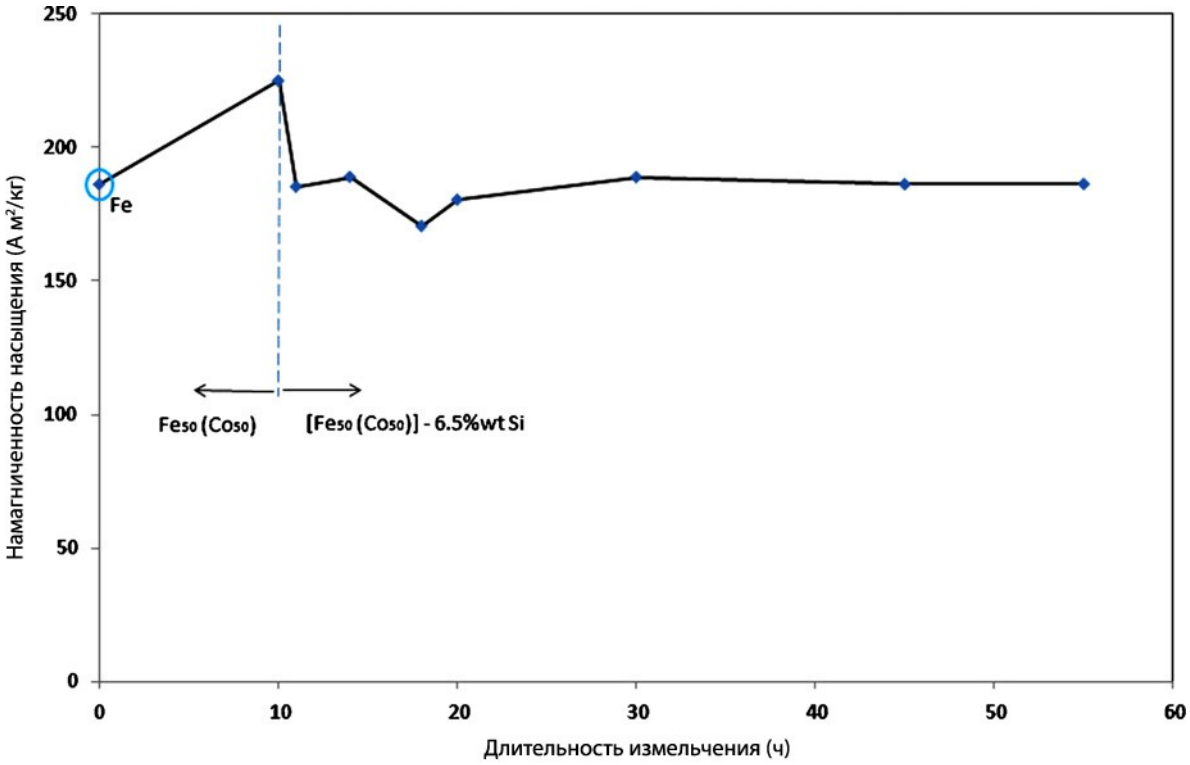


Рисунок 1.22 – Зависимость намагниченности насыщения от длительности измельчения

Рисунок 1.23 иллюстрирует изменение коэрцитивной силы с течением времени измельчения. Добавление кремния и измельчение в течение от 10 ч до 45 ч увеличивает концентрацию атомов кремния в границах зерен. Это приводит к снижению обменного взаимодействия между зернами и последующему повышению коэрцитивности.

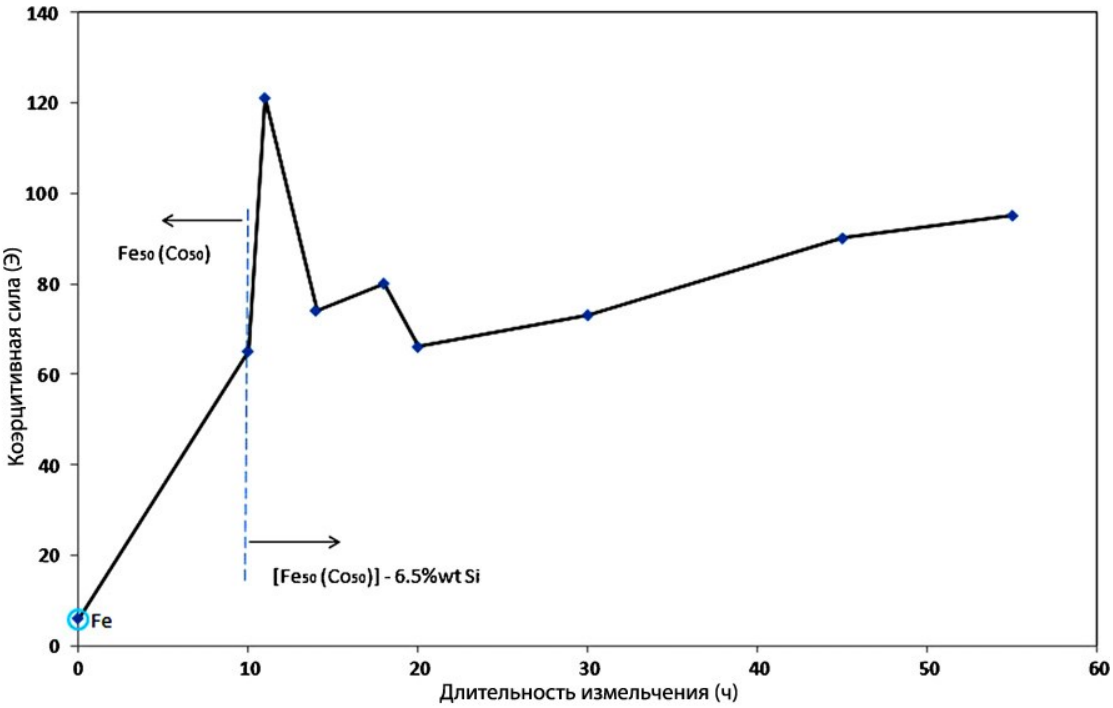


Рисунок 1.23 – Зависимость коэрцитивной силы от длительности измельчения

В статье [131] описан процесс получения фазы на основе Ni-, Co- и Fe в немагнитной Cu-матрице в различных концентрациях с помощью шаровой мельницы. Изучены сплавы с содержанием металлов в соотношениях (масс. %) 35Cu-25Ni-20Co-20Fe, 50Cu-20Ni-15Co-15Fe и 60Cu-15Ni-12.5Co-12.5Fe. Размер частиц не превышал 50 мкм. После 30 часов измельчения ферримагнитные металлы растворились друг в друге. Размер частичек Cu составлял порядка 10 нм во всех образцах. Далее образцы спекались в течение 1 часа. Установлено, что увеличение количества Cu влияет на увеличение параметра решетки. А в интервале температур между 200 и 350 °C введение Cu приводит к релаксации решеточных дефектов.

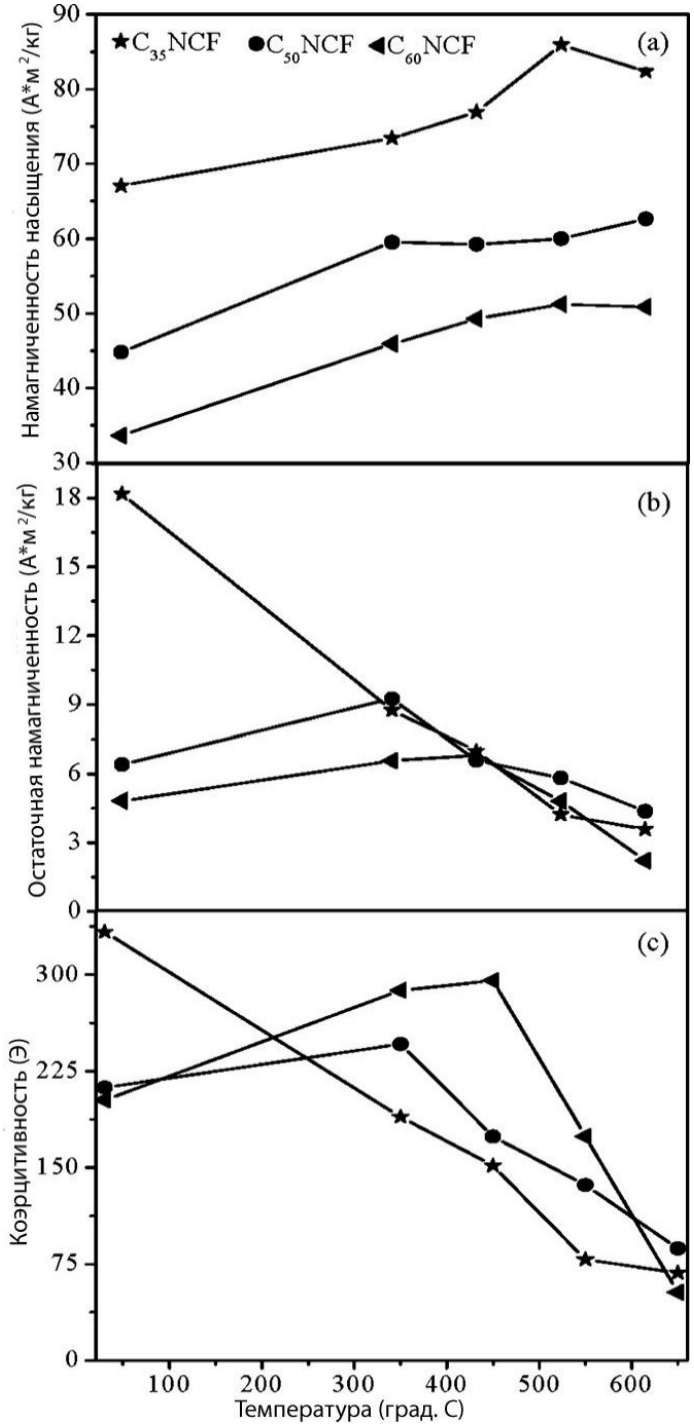


Рисунок 1.24 – Изменение: (a) намагниченности насыщения; (b) остаточной намагниченности и (c) коэрцитивности свежеизмельченных 35Cu-25Ni-20Co-20Fe (масс.%) (C_{35}NCF), 50Cu-20Ni-15Co-15Fe (масс.%) (C_{50}NCF) и 60Cu-15Ni-12.5Co-12.5Fe (масс.%) (C_{60}NCF) сплавов с увеличением температуры

Магнитные свойства сплавов Cu–Ni–Co–Fe в зависимости от температуры изотермического отжига представлены на рисунке 1.24 (a)–(c). Анализ данных показал, что магнитное насыщение сплавов увеличивается с уменьшением содержания Cu (Рисунок 1.24 a). Увеличение температуры

отжига сплавов, содержащих медь, приводит к значительному уменьшению остаточной намагниченности в образце 35Cu-25Ni-20Co-20Fe (Рисунок 1.24 б). В остальных двух образцах наблюдается незначительное уменьшение намагниченности. График коэрцитивной силы сплавов в зависимости от температуры отжига показан на рисунке 1.24 (с). В сплаве 35Cu-25Ni-20Co-20Fe (масс. %) коэрцитивная сила резко падает с увеличением температуры. В случае остальных двух сплавов коэрцитивная сила увеличивается до 350 и 450 °C, а затем уменьшается. Наилучший результат магнитных свойств был получен в сплаве 35Cu-25Ni-20Co-20Fe (масс. %), который изотермически отжигали при 450 °C в течение 1 часа.

В работах [53, 132–134] были синтезированы наноструктуры ПАН/Cu с помощью ИК-пиролиза. В них размеры частиц меди находятся в диапазоне от 5 до 200 нм. Основная часть частиц, заключённых в композите, представлена монокристаллами. Размер большинства частиц варьируется от 10 до 40 нм. При температурах синтеза 300-800 °C формируются двухфазные нанокомпозиты, состоящие из углеродной матрицы и металлических наночастиц. В интервале 300-600 °C средний размер частиц практически не меняется и составляет 15-20 нм, крупных кристаллитов размером 60-80 нм практически нет. При увеличении температуры до 700-800°C средний размер увеличивается до 40 нм и распределение по размерам сильно размывается.

В статье [135] показано получение ППАН с добавление пары металлов Cu-Zn. Формирование фазы $CuZn_5$ начинается при 300 °C, а фазы $CuZn_2$ начинается при T > 500 °C и заканчивается при T = 800 °C. Средний размер металлических частиц составляет около 17 нм. Углеродная матрица в нанокомпозите состоит из чешуек, наслаивающихся друг на друга и образующих в результате довольно плотные структуры, длина и толщина которых достигает 1 мкм.

Нанокомпозиты на основе углерода содержащие в себе 7 об.% меди могут быть применены в качестве экранирующего покрытия. Толщина слоя в

3 мм позволяет экранировать электромагнитное излучение в диапазоне частот 1–2 ГГц с интенсивностью поглощения около 65 дБ [136].

1.4.3.2 Металлокомпозиты полученные с помощью контролируемой кристаллизации из аморфного состояния

Одним из эффективных способов получения объёмных нанокристаллов является их контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Аморфное состояние материала происходит за счёт выпаривания в условиях контролируемого нагрева лишней влаги из раствора. Данный метод, в частности, позволяет получить сплавы переходных металлов с неметаллами: Fe-B; Fe-Si; Fe-Si-B; Fe-Cr-B; Fe-Mo-Si-B; Fe-Cu-Nb-B; Fe-Zr и т.д. Например, с помощью данного метода возможно получение сплава Fe-Mo-Si-B с зёрнами от 15 до 200 нм в зависимости от температуры отжига [137].

Использование железа в сочетании с кобальтом позволяет синтезировать аморфный Co-Fe-Si-B и нанокристаллический Fe-Co-Nb-B сплавы [138]. Были хорошо изучены аморфные стекловидные сплавы на основе FeCo, такие как Fe-Co-(Si, B)-Nb и Fe-Co-(P-C-B-Si)-(Mo) и т.д. [139–142]. Для Fe-Co-B-Si-P аморфных сплавов изучены морфология осаждения наноразмерных ОЦК-Fe(Co) + боридная фаза [143].

Метод контролируемой кристаллизации позволяет получить нанокристаллические мягкие магнитные материалы на основе Fe из аморфного состояния. Такие материалы обладают привлекательными магнитными свойства и востребованы в промышленности [144]. Например, нанокристаллический магнитный сплав Fe-Co-B, полученный отжигом аморфной фазы или закалкой расплавов с определенным составом сплава, показывает хорошую пластичность при изгибе [145]. Нанокристаллический сплав на основе железа показывает феномен размягчения в нанокристаллическом состоянии, а также высокую намагниченность насыщения.

Одним из способов увеличения намагниченности является термическая обработка. Такая обработка сплава Fe-Co-B [145]. увеличивает коэффициент прямоугольности петли гистерезиса за счет роста остаточной намагниченности на 20- 30 %, при этом наблюдаются незначительные колебания коэрцитивности H_c в диапазоне 18-34 А/м. Термомеханическая обработка позволяет существенно увеличить остаточную намагниченность (M_r/M_s составило 0,95) и значения H_c до величин 77 А/м. Термомеханическая обработка позволяет получить наноструктуры в сплавах и рост магнитных свойств. Данные результаты связаны с уменьшением размеров магнитных областей (доменов), приводящим к увеличению коэрцитивной силы.

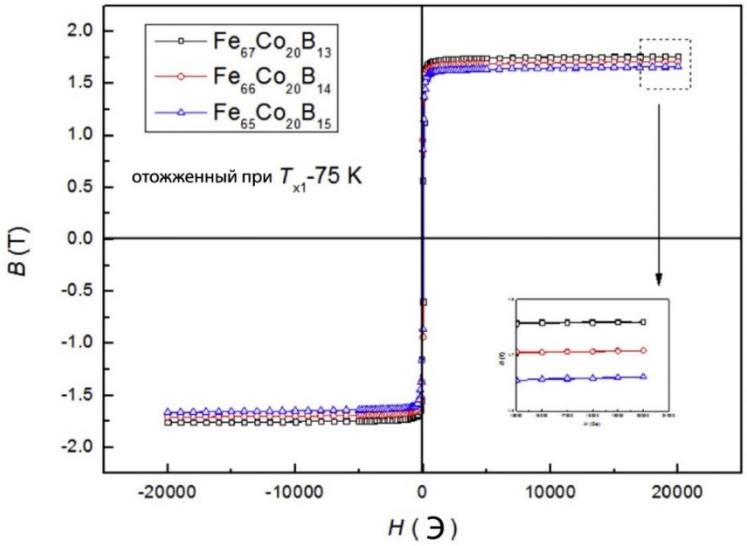


Рисунок 1.25 – Петля гистерезиса B-H лент сплава $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$(x=13, 14 и 15) отожженных в течении 30 с при 566-619 К

На рисунке 1.25 показаны B-H петли гистерезиса лент сплава Fe80-xCo20Bx (x=12, 13, 14 и 15 ат.%), отожженных в течение 600 сек при температуре 566-619 К. Все петли гистерезиса имеют характерный для магнитомягких материалов вид. Пиковые показатели магнитных свойств, такие как магнитная индукция (B_s) и коэрцитивность (H_c), приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Плотность магнитного потока насыщения (B_s) и коэрцитивности (H_c) лент сплава $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$ (x=13, 14 и 15) в свежесформованных и отожженных при (T_{x1}-75)К в течение 30 с.

	B_s (T) свежепригот овленного	H_c (A/m) свежепригот овленного	B_s (T) отожженного	H_c (A/m) отожженного
$Fe_{67}Co_{20}B_{13}$	1.62	69	1.76	35
$Fe_{66}Co_{20}B_{14}$	1.48	44	1.71	22
$Fe_{65}Co_{20}B_{15}$	1.45	46	1.69	24

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, что в свежесформованном виде сплав 13%B показывает самую высокую намагниченность насыщения (B_s) в 1,62 Тл. Его структура содержит наноразмерную ОЦК-Fe(Co) фазу, встроенную в аморфную матрицу. Остальные сплавы Fe-Co-B также показывают относительно высокую B_s в 1,5 Тл. Отжиг в течение 30 сек при 585 К увеличивает значение намагниченности насыщения B_s сплавов до 1.7 Тл и более. Это вызвано улучшением нанокристаллической структуры. Так значение B_s отожженного сплава 15%B равно 1,76 Тл. Это превышает то же значение (1,6 Тл) [146] для отожженного сплава без Co $Fe_{85}B_{15}$, в силу эффекта частичной замены Fe на Co в аморфной матрице и присутствия наноразмерной ОЦК-Fe(Co) фазы с высоким магнитным моментом.

Посредством нанокристаллизации коэрцитивность $Fe_{66}Co_{20}B_{14}$ заметно снижается до 22 А/м. С целью прояснить наноразмерную структуру были сделаны ПЭМ изображения высокого разрешения сплава с 14% B, отожженного в течение 30 сек при 585 К, рисунок 1.26. Связь между размером наночастиц и коэрцитивностью обычно интерпретируют с помощью модели случайной анизотропии (MCA) [147–149]. В соответствии с результатами работ [148–150] коэрцитивность пропорциональна шестой степени размера зерна. Размер наночастиц ОЦК-Fe(Co) фазы около 5 нм, что должно показать низкое значение коэрцитивности в диапазоне от 5 до 30 А/м. С другой стороны, по сравнению со сплавом с 14% B, отожженным в течении 600 сек, и

свежесформованным сплавом с 13% B ПЭМ изображение сплава с 14% B, отожженного в течении 30 сек, показывает осаждение со схожим размером частиц и гомогенным дисперсионным распределением. Гомогенность дает свой вклад в усреднение магнито-кристаллической анизотропии, что также ведет к улучшению магнитомягких свойств [151]. В результате коэрцитивность отожженного 14% B сплава была значительно снижена от значения для сплава, полученного в свежесформованном виде. Важно отметить, что данный нанокристаллический сплав показывает более низкое значение коэрцитивности, чем используемый в промышленности Fe-3.5% масс.% Si сплав (41 А/м) [152, 153].

Методом контролируемой кристаллизации из аморфного состояния получена нанокристаллическая структура сплава $Fe_{80-x}Co_{20}B_x$, состоящая из наноразмерных ОЦК-Fe(Co) частиц, встроенных в аморфную матрицу. Эти сплавы из нанокристаллических смешанных фаз показали хорошую комбинацию пластичности при изгибе и хорошие магнитомягкие свойства с высокой B_s, выше 1.7 Тл, и низкой H_c, около 20 А/м [145]. Установлено, что уменьшение твердости сплавов FeCoB, (феномен размягчения) происходит благодаря осаждению нанокристаллической фазы ОЦК-Fe(Co).

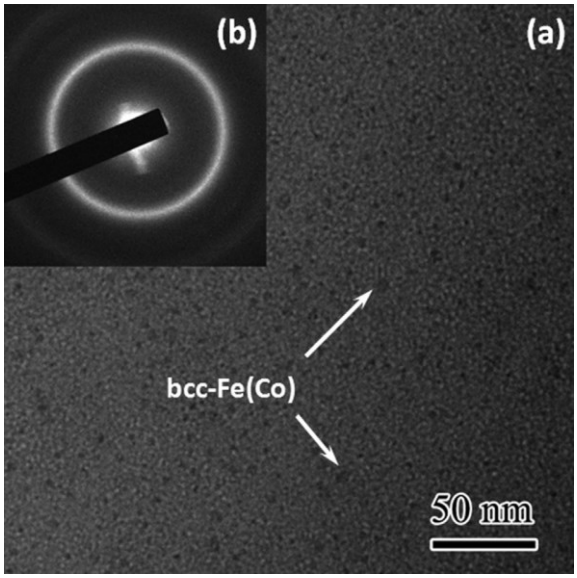


Рисунок 1.26 – (a) ПЭМ светлого пятна (b) ПЭМВР для ленты сплава $Fe_{66}Co_{20}B_{14}$ отожженного при 585 К в течение 30 с

Успех в синтезе магнитомягкого нанокристаллического сплава на основе FeCo с хорошей пластичностью при изгибе и нахождение феномена размягчения нанокристаллического сплава является многообещающим для увеличения потенциального применения сплавов из смеси наноразмерных фаз.

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния реализует возможность получения пленочных и объемных нано- и аморфно-кристаллических материалов, а также изготовления беспористых материалов. Однако этот способ имеет весьма существенные недостатки, связанные с ограничениями по размерам получаемой продукции и по составам, которые доступны аморфизации.

1.5 Возможные области применение металлокомпозитов на базе ППАН как радиопоглощающих материалов для снижения воздействия электромагнитного излучения

В эпоху цифровых технологий, беспроводных устройств и индустрии 4.0 контроль электромагнитных помех и уменьшение загрязнения излучаемым полем имеет решающее значение для предотвращения электромагнитных помех и проблем безопасности. Много исследований было проведено по разработке высокоэффективных многофункциональных поглотителей. Кроме того, использование поглотителей электромагнитных волн охватывает широкий спектр применений в системах защиты, таких как уменьшение поперечного сечения радара. В самолетах или космических кораблях снижение веса является приоритетной задачей, которая может быть достигнута за счет разработки и использования легких многофункциональных материалов, сочетающих ЭМ-экранирование и свойства поглощения волн с конструктивной прочностью и механическим сопротивлением.

Ослабление электромагнитных волн может быть достигнуто за счет отражения или поглощения принятого излучения [154]. К материалам, способным отражать электромагнитное излучение, относятся различные

металлы – железо, сталь, медь, латунь, алюминий. Как правило, электромагнитные волны экранируются с помощью обычных металлических экранов, которые имеют недостатки, связанные с повышенным весом, уменьшенной гибкостью, подверженностью коррозии и ограниченной эффективностью настройки электромагнитного излучения. Поглотители Jaumann и экраны Salisbury являются очень хорошими примерами радиолокационных поглотителей [155]. Многослойные поглотители Jaumann страдают от большой толщины и громоздкости, поскольку каждый слой создает единый узкополосный резонанс. В последнее время метаматериалы привлекают большое внимание благодаря своей способности манипулировать электромагнитными волнами [156–159]. Кроме того, полимерные композиты, наполненные проводящими микро/наночастицами, привлекли внимание благодаря их малому весу, гибкой конструкции и коррозионно-стойким свойствам [160–162]. Из данных материалов изготавливают тонкие или перфорированные листы, проводящие пленки, металлизированные ткани или металлические сетки. Они обладают достаточным ослаблением, но отличаются от листовых материалов меньшим весом и стоимостью [163–169].

Большинство радиопоглощающих материалов представляют собой диэлектрическую матрицу, в которой равномерно распределён поглотитель электромагнитных волн [170, 171].

Применение ППАН с включениями металлов позволяет решить задачу диссипации электромагнитного излучения (ЭМИ). Радиопоглощение может протекать по одному из двух возможных механизмов: за счёт диэлектрических потерь и за счёт одновременных диэлектрических и магнитных потерь [172–174].

1.6 Выводы по Главе 1

Проанализирован процесс синтеза ППАН. Выделены три стадии пиролиза ПАН: циклизация, карбонизация, графитизация. Выделены основные характеристики ППАН на каждой стадии пиролиза.

Обнаружено, что с увеличением температуры пиролиза растёт электропроводность материала. Таким образом, ППАН в виде графитоподобной фазы является наиболее электропроводным, приобретая свойства полупроводника. Отличительной чертой данной фазы является отсутствие водорода в структуре. Зависимость электропроводности пленок ППАН представлено в таблице 1.5

Таблица 1.5 – Зависимость электропроводности пленок ППАН от продолжительности ИК-нагрева: 1 – 700°C, 2 – 800°C, 3 – 1000°C.

t, мин	700°C	800°C	1000°C
0,1	3,00	72	527
2	6,38	180	1180
4	13,50	287	1726
8	20,40	398	2027
15	22,50	415	2029

Проанализирован процесс получения металлокомпозитов на базе ППАН. Для получения металлокомпозита ПАН и металлы в виде оксидов и солей растворяют в растворе диметилформамида. Далее полученный вязкий раствор наносят на подложку и запекают. Приведены некоторые примеры синтезированных металлокомпозитов и даны их характеристики. Описаны нанокомпозиты Fe/ППАН, Co/ППАН, Ni/ППАН, синтезированные из соединений 3d-металлов (FeCl3, CoCl2, NiCl2). Во всех структурах частички металлов равномерно распределены в композите и имеют наноразмеры от 10 до 200 нм в зависимости от условий синтеза и металла. Таким образом показано, что в металлокомпозите на базе ПАН можно получить инкапсулированные домены металлов.

Проведен детальный анализ влияния технологических факторов на изменения электропроводности металл–углеродных композитов Fe-Co/ППАН, полученных из разных прекурсоров с различной температурой пиролиза. Показано, что увеличение температуры и продолжительности термообработки увеличивает электропроводность нанокомпозита FeCo/C, полученного из прекурсора $Fe_{ф.}$-$Co_{ац.}$/ПАН, с 0,98 См/см до 7,3 См/см.

Проанализированы радиопоглощающие свойства металлокомпозитов Fe-Co/ППАН. Приведено их сравнение с характеристиками чистого ППАН, синтезированного при той же температуре. Выделены основные характеристики ППАН, синтезированного при T = 800 °C (Таблица 1.3).

Проанализированы возможности применения аморфизирующих добавок. Определено, что они позволяют уменьшить магнитную анизотропию и коэрцитивную силу, а также увеличить электрическое сопротивление и повысить пластичность материала. Выделены такие аморфизирующие присадки как бор, кремний, хром.

Изучено добавление меди в качестве немагнитной фазы к переходным металлам Fe, Co, Ni. Добавление Cu приводит к релаксации решётчатых дефектов получаемых структур. Обнаружено значительное уменьшение остаточной намагниченности в случае сплава, содержащего Cu, с увеличением температуры отжига.

Показаны перспективы применения металлокомпозитов на базе ППАН в качестве радиопоглощающего материала. Анализ показал, что такие материалы привлекательны благодаря их малому весу, гибкой конструкции и коррозионно- стойким свойствам.

Глава 2

Методы исследования и модели строения многоэлектронных наносистем на микро- и макроуровнях

Компьютерное моделирование геометрии структуры вещества и её свойств позволяет получить информацию, которую невозможно получить в ходе эксперимента, а также спрогнозировать некоторые свойства структур, для которых эксперимент не проводился. Такое моделирование способствует экономии времени создания новых композитных материалов. В данной главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в настоящей работе, для моделирования металлокомпозитов на базе ППАН.

2.1 Модель молекулярного кластера

Для изучения характеристик твёрдых тел на микроуровне применяют различные квазимолекулярные модели. Часто для изучения свойств наносистем применяют модель молекулярного кластера (далее – МК). Суть данного метода заключается в выделении минимального фрагмента, сохраняющего основные параметры электронно-энергетического строения структуры и распределения электронной плотности в системе [175–180]. Влияние ближайших атомов, граничащих с кластером, учитывается с помощью добавления псевдоатомов на линии порванных связей [181].

Модель молекулярного кластера позволяет свести моделирование твёрдого тела к квазимолекулярной задаче, а также позволяет моделировать задачи, выходящие за пределы зонной теории. К таким задачам относятся вопросы абсорбции и катализа [177, 180]. Данная теория позволяет моделировать взаимодействие примесей с изучаемым телом, а также наличие дефектов в ней [178]. Таким образом, модель молекулярного кластера позволяет описывать локальные свойства твёрдых тел.

В кластерах одноэлектронные уровни образуют группы, которые можно отнести к валентной зоне кристалла и зоне проводимости. Получающаяся

энергетическая щель между этими группами уровней сопоставляется с шириной запрещенной щели.

Симметрия в структуре рассматриваемого материала является ключевым элементом при выборе молекулярного кластера [175, 176]. При моделировании кластер должен обладать точечной симметрией кристалла моделируемого материала. В центре кластера помещается дефект в виде примесных атомов. Далее вокруг дефекта строится часть основной структуры, на которую может повлиять изучаемый дефект в значительной степени. На границе кластера образуются валентные связи. Для компенсации этих связей граничные атомы насыщают одновалентными псевдоатомами [177]. Это является математическим допущением в рамках моделирования молекулярного кластера. Как правило, в качестве таких псевдоатомов выбирают одновалентные атомы водорода. Таким образом, исследуемый кластер становится незаряженным.

2.2 Многоэлектронные системы. Уравнение Шрёдингера.

Фундаментальным уравнением для описания движения частиц на квантовом уровне является уравнение Шрёдингера:

$$\widehat{\mathrm{H}}(\mathrm{p},\mathrm{q},\mathrm{t})\Psi(\mathrm{q},\mathrm{t}) = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\Psi(\mathrm{q},\mathrm{t}), \text{ где} \qquad (2.1)$$

Оно постулировано Шредингером в 1926 году. Данное уравнение позволяет точно ответить на вопрос в какой части пространства находятся частицы. Решение уравнения позволяет определить оптические свойства многоэлектронных атомных и молекулярных систем.

В задачах молекулярной физики и структурной химии наибольший интерес представляет случай, при котором гамильтониан явно не зависит от времени – стационарное состояние. В случае стационарного состояния волновую функцию $\Psi(q,t)$ можно выразить через произведение координатной $\Psi(q)$ и временной $\Phi(t)$ частей: $\Psi(q,t) = \Psi(q)\Phi(t)$. Тогда, уравнение Шредингера примет вид:

$$\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar\frac{\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)} \quad (2.2)$$

Обе части данного уравнения равны постоянной величине – полной энергии квантовой системы, являющейся собственным значением оператора Гамильтона. Тогда получим стационарное уравнение Шрёденгера:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (2.3)$$

Данное уравнение является линейным дифференциальным уравнением второго порядка. Гамильтониан электронов, движущихся на фоне неподвижных ядер, представляется как:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,J}\frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} + \frac{1}{2}\sum_{i,J}\frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \text{где} \quad (2.4)$$

Данное уравнение является суммой кинетических энергий электронов, потенциалов взаимодействия между электронами и атомами, а также электронов между собой.

Попытка решения уравнения Шредингера, состоящего из большого числа частиц, связано с двумя трудностями. Первой проблемой является вычисление с заданной высокой точностью. Вторая проблема заключается в невозможности создать компьютер с необходимым количеством памяти для описания всех переменных волновой функции. Данные проблемы получили название «катастрофа Ван Флека». Выделяют два направления, решающих уравнение Шрёденгера с заданной точностью: полуэмпирические и ab initio (неэмпирические) методы расчета [182]. Неэмпирические методы расчёта рассмотрены в следующем разделе.

Полуэмпирические методы расчёта основаны на замене двухэлектронных и одноэлектронных интегралов, а также интегралов перекрывания постоянными величинами, взятыми из эксперимента. Такое приближение значительно сокращает количество двухэлектронных интегралов. Выполненные упрощения позволяют на несколько порядков

увеличить скорость расчёта. Однако, полуэмпирические методы расчёта обладают рядом недостатков [183]:

— Более низкая точность расчета по сравнению с методами ab initio.

— Выбор объектов для моделирования ограничен особенностями схемы параметризации.

— Для металлоорганических соединений этот класс методов не применим.

— Данный метод не применим для исследования аномалий в структуре вещества или для получения новых свойств объекта, не характерных для него.

2.3 Неэмпирические методы расчета. Теория DFT. Метод Кона-Шэма

С целью решения «катастрофы Ван Флека» в 1920-е годы Томас-Ферми создали теорию в которой рассмотрели энергию системы электронов в терминах распределения электронной плотности $n(r)$. В данной теории установлено следующее: «между потенциалом, в котором движутся электроны, и распределением их электронной плотности существует некоторое соответствие» [184, 185]. Эта теория стала истоком метода DFT (Density Functional Theory). Размышляя над теорией Томаса-Ферми Вальтер Кон пришёл к выводу: «Для любой электронной системы плотность $n(r)$ основного состояния однозначно определяет эту систему» [186–190]. В работах Хоэнберга и Кона в 1964 году предложили использовать электронную плотность для расчета основных параметров системы вместо волновой функции [191]. Такая замена позволяет упростить расчёт так, как электронная плотность зависит всего от трёх пространственных параметров. Таким образом, была обобщена теория Томаса-Ферми. Однако в данных работах не содержится точного способа построения необходимого функционала. В работах Кона и Шэма были рассмотрены практические способы построения функционала электронной плотности [186]. Для вычисления функционала

плотности Кон и Шэм предложили заменить истинный функционал на функционал вспомогательной системы свободных частиц.

Неэмпирические методы считаются более точными по сравнению с полуэмпирическими методами, потому как способны учитывать корреляцию электронов. Таким образом, при описании атомно-молекулярных систем используется распределение электронной плотности. Согласно DFT все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности, причем без знания волновых функций.

2.3.1 Вариационный принцип Хоэнберга–Кона

Теоремы Кона и Хоэнберга устанавливают соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией.

Теорема I Хоэнберга-Кона формулируется так: «Для любой системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале $v_{ext}(r)$, потенциал $v_{ext}(r)$ определяется однозначно с точностью до константы электронной плотностью основного состояния $n(r)$» [191].

В общем виде для системы взаимодействующих электронов гамильтониан $\widehat{H}$ уравнения Шрёденгера (2.3) представляется в виде:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \qquad (2.5)$$

Первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе – энергию электронов в действии внешнего поля, а последнее – взаимодействие электронов между собой.

Так как гамильтониан полностью определен (с точностью до константы), то и многочастичные волновые функции (основного и возбужденного состояния) также определены. Таким образом, все свойства системы полностью определяются зарядовой плотностью основного состояния $n_0(r)$.

Теорема II Хоэнберга-Кона представляет собой вариационный принцип квантовой механики и формулируется так: «Существует универсальный

функционал для энергии $E[n]$ от зарядовой плотности n(r) для любого внешнего потенциала $v_{ext}(r)$. Для любого заданного $v_{ext}(r)$ точная энергия основного состояния системы определяется глобальным минимумом данного функционала достигаемого при зарядовой плотности основного состояния $n_0(r)$» [191].

Функционала $F_{HK}[n]$ достаточно для определения точной энергии основного состояния и зарядовой плотности. Он определяется кинетической энергией и взаимодействием электронов. Энергия определяется как

$$E_{HK}[n] = F_{HK} + \int dr\, v_{ext}(r)n(r)\,, \text{где} \tag{2.6}$$

или

$$F_{HK} = T[n] + E_{int}[n] \tag{2.7}$$

Любая пробная плотность $n(r)$ определяет свою собственную функцию Гамильтона и, следовательно, собственную волновую функцию Ψ. Она может быть взята как пробная волновая функция для функции Гамильтона с реальным внешним потенциалом v_{ext}. Тогда получим вариационный принцип:

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\widehat{H}|\Psi\rangle = T[n] + V_H + \int dr\, v_{ext}(r)n(r) = E_{HK}[n] \geq E_0[n_0] = \\ = \langle\Psi_0|\widehat{H_0}|\Psi_0\rangle\end{aligned} \tag{2.8}$$

Проблема заключается в том, что среди множества плотностей следует рассматривать только те, которые связаны с антисимметричной волновой функцией и оператором Гамильтона с некоторым внешним потенциалом.

2.3.2 Уравнение Кона-Шэма

Выведем уравнение Кона-Шэма. Для этого представим функционал средней энергии как

$$\begin{aligned}E[n] = \langle\Psi[n](\hat{T} + \hat{U} + \widehat{V_{ext}})|\Psi[n]\rangle = T + U + V_{ext} = \\ = T_s + V_H + V_{ext} + (T - T_s + U - V_H)\end{aligned} \tag{2.9}$$

Где последнее слагаемое является обменно-корреляционной энергией, обозначаемое как V_{xc}. $T - T_s$ – есть разность кинетической энергии

взаимодействующих частиц и свободных, $U - V_H$ – разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

Таким образом, в функционале Кона-Шэма имеется функциональная зависимость всех слагаемых:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] \tag{2.10}$$

Введём условие нормировки, вводя множитель Лагранжа, обозначенный как $\varepsilon_{i\sigma}$. Следующие два соотношения помогут выполнить варьирование:

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)}\right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = 0 \tag{2.11}$$

, где

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) \tag{2.12}$$

С учётом вышеприведённого, получим уравнение Кона-Шэма,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + \nu_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r) \tag{2.13}$$

в котором потенциал определяется как:

$$\nu_{KS}(r) = \nu_{ext}(r) + \nu_H(r) + \nu_{xc}(r) \tag{2.14}$$

$$\nu_H(r) = \int dr' \frac{n(r)}{|r - r'|} \tag{2.15}$$

$$\nu_{xc}(r) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)} \tag{2.16}$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2 \tag{2.17}$$

Уравнение Кона-Шэма является одночастотным уравнением Шрёденгера для частицы, движущейся в самосогласованном поле, структура которого описывается выражением (2.14). Как было сказано ранее, данное уравнение позволяет заменить функционал плотности функционалом Кона-Шэма (функционал свободных частиц вспомогательной системы). В нём

первые два слагаемых описаны в предыдущих разделах. $v_{ext}(r)$ – внешний потенциал, действующий на систему взаимодействующих электронов, $v_H(r)$ – функционал Хартри Фока, в котором вводится аппроксимация и предполагается движение частицы в некотором усреднённом самосогласованном поле. Для нахождения последнего слагаемого обменно-корреляционной энергии $v_{xc}(r)$ также существует ряд аппроксимаций.

Выделяют следующие виды аппроксимаций:

1) Приближение локальной плотности (LDA – local density approximation) [186, 191–194]. Это наиболее простое приближение. В LDA предполагается, что электронная плотность молекулы равномерно распределена в ней. Тогда, обменно–корреляционная энергия атомов заменяется значением энергии взаимодействия однородного электронного газа. Точность такого приближения сопоставима с методом Хартри–Фока.

2) Методы, вводящие в расчеты электронной плотности поправочный градиентный коэффициент (GGA – Generalized gradient approximation) [195–197]. Таким образом учитывается изменение электронной плотности в пространстве, и поэтому расчеты проводят с так называемой поправкой на градиент.

3) Трехпараметрический функционал Becke, Lee, Yang, Parr B3LYP [198–200]. Этот метод является гибридным методом, объединяющим оба предыдущих. Он включает в себя метод Хартри-Фока, учитывающий точный обмен, функционал, включающий электронную корреляцию, и градиентные поправки, учитывающие обменно-корреляционной энергии.

Анализ метода DFT и способов его аппроксимации в сочетании с моделью молекулярного кластера позволяет создавать модели, способные с достаточной точностью исследовать различные явления, строение и электронно–энергетические характеристики полимерных композитных материалов.

2.4 Уравнения Максвелла

В СВЧ диапазоне физические явления описываются с помощью теории электромагнитного поля. С этой точки зрения энергия передается электромагнитным полем в проводнике, а не током, текущим по поверхности проводника. Проводник служит только как направляющая для электромагнитной энергии. Описание электромагнитных полей сводится к решению уравнений Максвелла, при заданных граничных условиях, начальных характеристиках волн и параметрах сред, в которых волны распространяются.

Движущиеся заряды являются источником электромагнитного поля. Электромагнитные явления характеризуются периодическим колебанием во времени с частотой ω. Изменение электромагнитной волны в пространстве на частоте ω описывается длинной волны $\lambda = 2\pi c/\omega$. Тогда электромагнитное поле определяется векторами напряжённости электрического $\mathfrak{e}(r,t)$ и магнитного $\mathfrak{h}(r,t)$. В зависимости от рассматриваемой задачи могут вводиться дополнительные параметры электромагнитного поля. При этом на больших расстояниях и временных интервалах взаимодействие частиц описывается в теории классической электродинамики без учёта запаздывания, когда волновые свойства электромагнитного поля не проявляются.

2.4.1 Электромагнитное поле и его характеристики

В общем случае на точечный заряд в электромагнитном поле действует Сила Лоренца:

$$F = q\vec{E} + q[v,\vec{B}]. \qquad (2.18)$$

Лоренцева сила раскладывается на две: напряжённость $\vec{E}$ электрического поля – $\overrightarrow{F_э} = q\vec{E}$ и индукцию $\vec{B}$ магнитного поля – $\overrightarrow{F_м} = q[v,\vec{B}]$.

Первая сила является векторной величиной. Она характеризует силовое действие поля на заряд в каждой точке поля в независимости от скорости движения заряда. Напряженность электрического поля характеризует силу,

с которой электрическое поле в вакууме действует на точечный положительный единичный заряд.

Вторая сила $\overrightarrow{F_м}$ является векторной величиной и характеризует магнитное поле и зависит от скорости движения заряда v. Вектор магнитной индукции $\vec{B}$ численно равен силе $\overrightarrow{F_м}$, с которой магнитное поле в вакууме действует на единичный точечный положительный заряд, движущийся с единичной скоростью перпендикулярно линиям вектора $\vec{B}$.

Приведённые выше формулы используются для определения векторов $\vec{E}$ и $\vec{B}$. Поле определено или задано, если в каждой точке пространства и в каждый момент времени известны значения векторов $\vec{E}$ и $\vec{B}$.

Поле называют стационарным, если функции $\vec{E}$ и $\vec{B}$ не содержат функции времени. Если они зависят от координат, то поля являются однородными. В общем случае поля неоднородны в пространстве и переменны во времени. Электромагнитное поле в общем виде характеризуется системой уравнений Лоренца-Максвелла. Для единичного заряда она имеет следующий вид:

$$rot\,\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \text{а)}$$

$$rot\,\vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{j}, \quad \text{б)} \qquad (2.19)$$

$$div\,\vec{E} = \frac{\varrho}{\varepsilon_0}, \quad \text{в)}$$

$$div\,\vec{B} = 0, \quad \text{г)}$$

где ϱ – плотность зарядов, $\vec{j}$ – плотность тока; $\varepsilon_0 = 8{,}86 * 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума); $\mu_0 = 1{,}256 * 10^{-6}$ Гн/м - магнитная постоянная; При этом $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$, где $c = 3 * 10^8$ м/с – скорость света в вакуме.

В какой-либо среде, отличной от вакуума, необходимо учитывать влияние электромагнитного поля на движение свободных и связанных

зарядов. Например, на движение в атомах и молекулах. В результате, полное поле в среде является суперпозицией полей, внешних по отношению к среде, и полей, вызванных наличием имеющихся в полном поле зарядов.

При переходе от рассмотрения движущихся зарядов к макроскопическим объектам выполняется усреднение по «физически малому объёму». В этом случае выполняется пренебрежение квантовыми эффектами, имеющими значение лишь для точечных зарядов. Характеристики поля, плотности и скорости зарядов в среде усредняются. Следует отметить, что «физически малым объемом» много меньше по сравнению с характерным размером пространственных неоднородностей изучаемого объекта.

Тогда, электромагнитное поле в материальной среде характеризуется следующими параметрами: вектор электрического смещения (электрической индукции) $\vec{D}$; вектор напряженности магнитного поля $\vec{H}$; вектор плотности тока проводимости $j_{\text{пр}}$, вводится для сред со свободными электрическими зарядами.

Вектор электрического смещения $\vec{D}$ равен (первое материальное уравнение):

$$\vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E}, \tag{2.20}$$

где $\varepsilon_a = \varepsilon\varepsilon_0$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды.

Вектор напряженности магнитного поля $\vec{H}$ (второе материальное уравнение):

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0\mu} \tag{2.21}$$

Вектор плотности тока проводимости $j_{\text{пр}}$ (третье материальное уравнение):

$$j_{\text{пр}} = \sigma\vec{E}, \tag{2.22}$$

где σ – объемная удельная проводимость среды.

Значения констант ε, μ, σ для конкретных материалов берутся из опыта, проводимого при постоянных полях.

С учётом вышесказанного, уравнения Максвелла приобретают вид:

$$rot\,\vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \quad \text{а)}$$

$$rot\,\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \text{б)} \qquad (2.23)$$

$$div\,\vec{D} = \varrho, \quad \text{в)}$$

$$div\,\vec{B} = 0. \quad \text{г)}$$

Уравнение (2.23 а) является обобщением закона Био – Савара – Лапласа. Оно показывает связь между полным током и порождаемым им магнитным полем. В нём циркуляция вектора $\vec{H}$ по произвольному замкнутому контуру L равна сумме токов проводимости и токов смещения сквозь поверхность, натянутую на этот контур. Уравнение (2.23 б) рассматривается как дифференциальная формулировка закона электромагнитной индукции Фарадея. Оно устанавливает количественную связь между электрическими и магнитными полями: при изменении магнитного поля во времени появляется вихревое электрическое поле. Ещё два уравнения выражают теорему Остроградского – Гаусса для электрического и магнитного полей (статических полей). Уравнение (2.23 в) выражает тот факт, что электрические заряды также являются источником электрического поля. Поток вектора электрического смещения $\vec{D}$ через замкнутую поверхность S равен сумме зарядов внутри этой поверхности. Это уравнение показывает также, что силовые линии вектора $\vec{D}$ и $\vec{E}$ начинаются и заканчиваются на зарядах. Уравнение (2.23 г) говорит, о том, что линии вектора магнитной индукции $\vec{B}$ всегда замкнуты и в природе не наблюдаются. [201]

2.4.2 Квазистационарное электромагнитное поле и квазистационарные процессы. Условия квазистационарности.

В классической электродинамике сплошных сред в зависимости от соотношения между характерной длиной волны λ волнового процесса и размером тел L, участвующих в нем, выделяют следующие три случая:

1) $\lambda \gg L$. Это случай электростатики, магнитостатики и теории квазистационарного поля. В нём волновые свойства электромагнитного поля не проявляются, эффекты запаздывания из-за конечной скорости распространения света не играют роли.

2) $\lambda \ll L$. Область оптических явлений. В этом случае используется лучевое описание поля и от уравнений Максвелла переходят к уравнению эйконала.

3) $\lambda \sim L$. Промежуточный случай, при котором приходится использовать уравнения Максвелла в самом общем виде. Это область СВЧ электродинамики, для которой характерны длины волн от 1 м до 1 мм. Решаемые СВЧ электродинамикой задачи имеют широкое приложение в радиосвязи, радиолокации.

Основная система уравнений Максвелла (2.23) рассматривается при наличии переменных полей: $\frac{\partial E}{\partial t} \neq 0$, $\frac{\partial B}{\partial t} \neq 0$. В случае $\lambda \gg L$ запаздывание пренебрежительно мало, тогда его учёт не целесообразен, а значит можно считать поля стационарными. Для этого должно выполняться условие квазистационарности:

$$\tau \ll T\,, \tag{2.24}$$

где $\tau = \frac{l}{c}$ – время запаздывания, а T – характерное время изменения полей. Так как $\lambda = cT$, другой формой записи данного неравенства будет: $l \ll \lambda$.

Рассмотрим одно из уравнений Максвелла с учётом формулы проводимости:

$$rot\,\vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \sigma \vec{E}. \tag{2.25}$$

В данном уравнении первое слагаемое выражает ток смещения. Им можно пренебречь т.к. его значение значительно меньше тока проводимости:

$$\left|\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\right| \ll |\vec{j}|. \tag{2.26}$$

Для выполнения данного неравенства $rot\,\vec{H}$ является не нулевой величиной только в областях, где наблюдается движение зарядов. В веществе движение зарядов выражено в величине тока проводимости. В квазистационарном случае принимают, что токи представляют собой единственный источник вихревого магнитного поля.

Ещё одним ограничением квазистационарного случая является условие: $\sigma, \varepsilon, \mu = const$.

Данные условия выполняются для очень широкого круга явлений, связанных с переменными токами в веществе, для явления электромагнитной индукции. Таким образом квазистационарные процессы лежат в основе огромного числа технических применений полей и токов.

С учётом вышеизложенного уравнения Максвелла примут следующий вид:

$$rot\,\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \text{а)}$$

$$div\,\vec{B} = 0, \quad \text{б)} \qquad (2.27)$$

$$rot\,\vec{H} = \vec{j}, \quad \text{в)}$$

$$div\,\vec{D} = \varrho. \quad \text{г)}$$

В нём $\vec{B} = \mu\mu_0\vec{\mathrm{H}}, \vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E}$. Также к данным уравнениям добавляют условие непрерывности тока, следующего из закона сохранения заряда: $-\frac{d\varrho}{dt} = div\vec{j}$. Данное уравнение преобразуется с учётом четвёртого уравнения системы Максвелла и условия (2.26) получим:

$$0 = div\vec{j} + \frac{d\varrho}{dt} = div\vec{j} + div\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \approx div\vec{j}. \qquad (2.28)$$

Таким образом, линии тока для квазистационарных процессов являются квазистационарными.

Если для стационарных процессов в веществе система основных уравнений распадалась на электрическую и магнитную подсистемы, связанные только током, то теперь связь подсистем теснее: электрическое поле

имеет вихревую составляющую, обусловленную переменным магнитным полем.

Тогда, закон Ома, выполняющийся в квазистационарных полях, примет следующий вид:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \tag{2.29}$$

где σ – удельная электрическая проводимость.

В заключении на основании закона Ома, условия (2.27) и четвёртого уравнения системы Максвелла можно сделать вывод что, как и при постоянных токах, объёмные заряды в замкнутой цепи при квазистационарных переменных токах отсутствуют.

2.5 Выводы по главе 2

Проанализирована модель молекулярного кластера. Выделены основные требования к модели:

— Модель должна обладать точечной симметрией.

— В центре МК помещается изучаемый атом, группа атомов или дефект.

— На границе МК, в местах обрыва валентных связей, помещаются атомы водорода. Это допустимое упрощение.

Рассмотрено уравнение Шрёденгера как основное уравнение для описания многоэлектронных систем. Выделены два направления упрощения решения уравнения Шрёденгера: полуэмпирические и неэмпирические. Приведены основные характеристики полуэмпирических методов расчёта.

Проанализирован способ упрощения в рамках неэмпирического метода решения уравнения Шрёденгера. Выделен метод DFT, как оптимальный метод решения уравнения Шрёденгера. В качестве аппроксимации выделен гибридный функционал B3LYP.

Рассмотрено основное уравнение описывающее моделирование электромагнитного поля – уравнение Максвелла. Выделены электрическая и магнитная составляющая, как основные характеристики, описывающие

электромагнитное излучение. Определены условия квазистационарности, при которых возможно упрощение уравнения Максвелла. Рассмотрено упрощение уравнения Максвелла в условиях квазистационарности.

Глава 3

Исследование особенностей строения и электронно-энергетических характеристик монослоя ППАН металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Fe, Co, Ni, Cu

В данной главе представлены результаты исследования особенностей электронно-энергетических характеристик нанокомпозитов, состоящих из монослоя ППАН с включениями пар атомов металлов (кобальт, никель, железо, медь), а также аморфизирующих присадок в виде бора, хрома, кремния. Исследование выполнено с помощью компьютерного моделирования в рамках модели молекулярного кластера (МК) с использованием метода функционала плотности DFT. В качестве гибридного функционала выбран функционал B3LYP с применением базисного набора cc-pvdz. Базис cc-pvdz относится к группе корреляционно-согласованных базисных наборов. Такой набор включает в себя (20s,16p,8d,2f) –> [6s,5p,3d,1f] основных и поляризующихся базисов для металлов Sc-Zn [202–204]. Данный базис является аналогом базиса 6-31G(d) [205, 206].

В монографии [207] описано сопоставление экспериментальных результатов исследования металлоуглеродных нанокомпозитов, включающих наночастицы металлов, с результатами компьютерного моделирования. Обнаружено, что модели монослоя нанокомпозита на основе ППАН, содержащие один атом металла Fe, Co, Ni, в значительной степени соответствуют реальным материалам. В них ширина запрещенной щели, рассчитанная на основе модели МК, в значительной степени совпадает с величиной энергии активации ППАН, синтезированного при температурах в интервале температур 600–800 °C. Таким образом, моделирование МК с использованием метода DFT и функционала B3LYP позволяет прогнозировать

морфологию и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе ПАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Дальнейшее развитие моделирования ППАН, содержащего атомы металлов, было представлено в ряде статей. В статьях [208, 209] описаны модели ППАН, содержащие пары атомов переходных металлов Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co. В статьях [210, 211] описано тройное соединение атомов Fe, Co, Ni в монослое ППАН. В статьях [212–219] описаны модели, содержащие пары атомов переходных металлов Fe, Co, Ni с добавлением аморфизирующих добавок, расположенных над монослоем.

3.1 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co

Для исследования структуры и расчёта электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН рассмотрен кластер, представляющий собой монослой ППАН. Он представлен на рисунке 3.1.

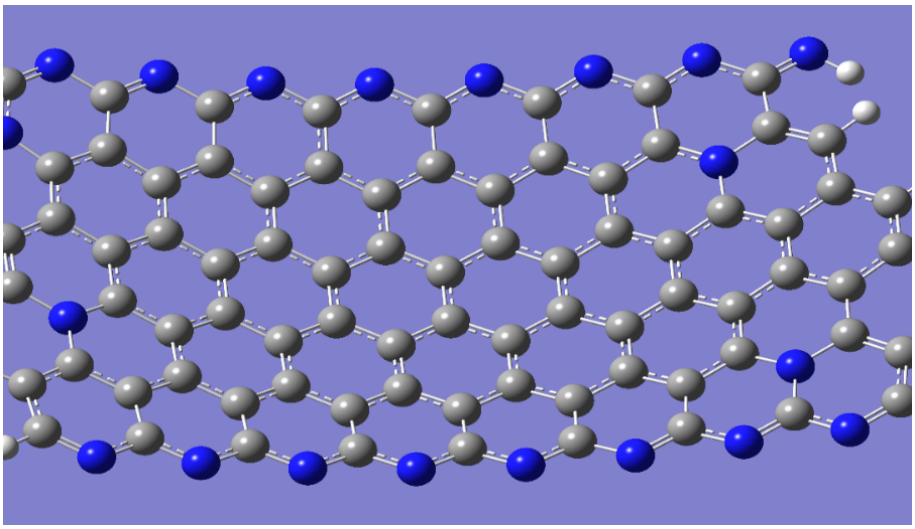


Рисунок 3.1 – Оптимизированная структура кластера ППАН в виде монослоя

Данный монослой содержит 112 атомов. В нём, помимо углерода, имеются 20 атомов азота. Такая конфигурация МК соответствует ППАН,

полученному при 800^0 С. Концентрация атомов азота равна 20%. По краям МК свободные связи атомов замыкаются псевдоатомами водорода.

Для моделирования дефекта из центра кластера извлекаются 6 атомов. Получившийся кластер представляет собой структуру, содержащую 70 % атомов углерода, 19 % атомов азота и 11 % атомов водорода. Кластер с дефектом представлен на рисунке 3.2.

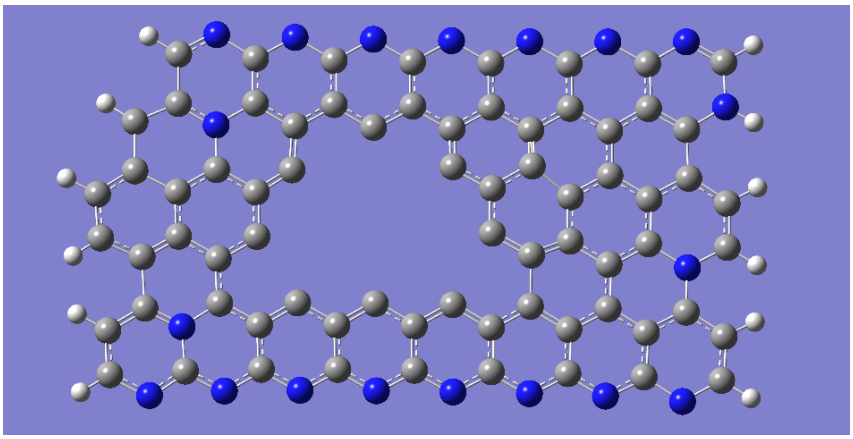


Рисунок 3.2 – Кластер ППАН с деффектом для моделирования металлокомпозитов

Далее в данный дефект МК поочерёдно помещались различные пары атомов металлов железа, кобальта, никеля. Атомы металлов размещались по центру дефекта, возвышаясь над монослоем. На рисунке 3.3 представлен пример исходной конфигурации изучаемых кластеров, содержащий пары атомов Fe–Co.

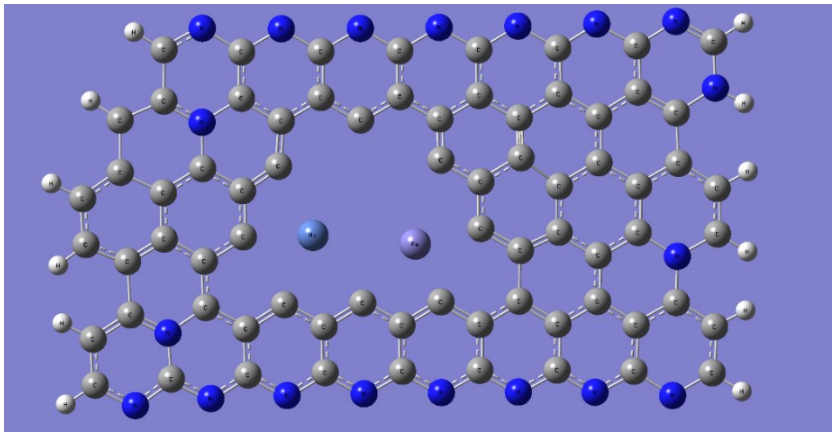
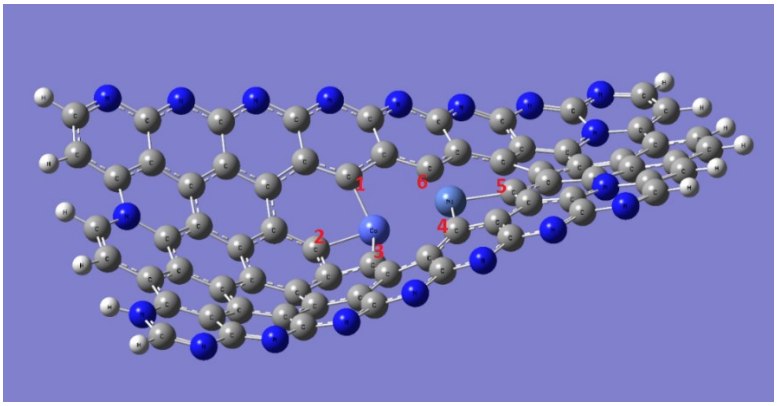
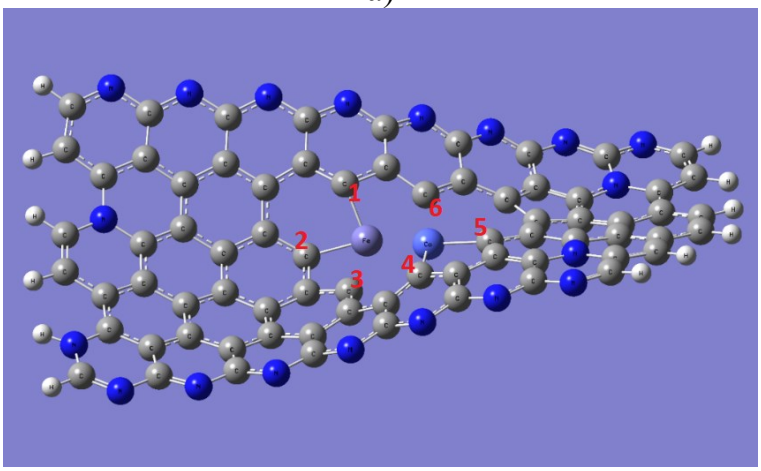


Рисунок 3.3 – Пример размещения пары атомов Fe–Co в монослое ППАН до оптимизации

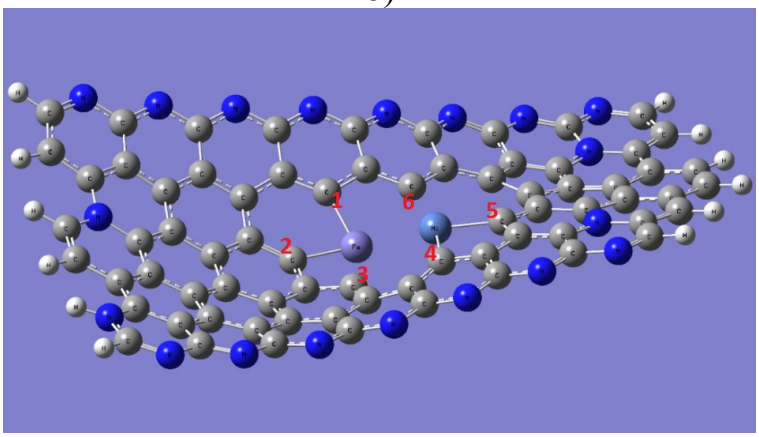
В результате расчётов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродных систем, были получены пространственные конфигурации нанокомпозитов, представленные на рисунке 3.4. Анализ результатов показал искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из первоначально планарного монослоя ППАН.



а)



б)



в)

Рисунок 3.4 – Оптимизированные структуры нанокомпозитов ППАН с металлами: а) Co–Ni б) Fe–Co в) Fe–Ni; цифрами 1 - 6 обозначены атомы углерода матрицы ППАН

На рисунке 3.4 видно, что между атомами металлов и атомами углерода слоя ППАН образовались связи. В таблице 3.1 приведены длины этих связей в оптимизированных моделях композитных систем на основе монослоя. Анализ данных показал различие в геометрии полученных МК.

Таблица 3.1 – Расстояния между атомами углерода монослоя ППАН (атом 1, атом 2, атом 3, атом 4, атом 5, атом 6) ближайшего окружения атомов металлов и собственно атомами металлов, Å;

Монослой		Атом 1	Атом 2	Атом 3	Атом 4	Атом 5	Атом 6
Co–Ni	Co	1,865	1,813	1,993			
	Ni				1,978	1,931	2,096
Fe–Co	Fe	1,837	1,862	2,109			
	Co				1,941	1,946	2,219
Fe–Ni	Fe	1,908	1,942	2,088			
	Ni				1,968	1,972	2,335

Были построены одноэлектронные спектры металлокомпозитных систем, анализ которых позволил определить так называемую ширину запрещённой щели, вычисляемую как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей. Уровни молекулярных орбиталей группируются в образования, которые условно можно назвать валентной зоной и зоной проводимости по аналогии с бесконечным кристаллом.

Также была рассчитаны энергии связи для всех рассмотренных вариантов металлокомпозитов. Энергия связи D рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{\sum(E_{ат} * n_{ат}) - E_{сис}}{N} \quad (3.1)$$

где $E_{ат}$ – энергия одного из атомов, составляющих МК, $n_{ат}$– количество атомов, участвующих в образовании МК, $E_{сис}$– энергия системы. Полученные значения энергий представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{\text{св}}$ – энергия связи

Структура	ΔE_g, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ
ППАН без металлов	1.00	–9.93
Fe–Co	0.67	–8.51
Fe–Ni	0.55	–8.76
Co–Ni	0.63	–9.16

Построенные модели являются энергетически стабильными, что обусловлено значением их энергии связи, сравнимой с энергией связи ППАН без металлов. Наименьшая ширина запрещённой щели обнаружена в структуре Fe-Ni/ППАН. Уменьшение ширины запрещённой щели относительно чистого ППАН в этих металлокомпозитах связано с появлением дополнительных примесных уровней, появляющихся за счёт добавления атомов металлов. Атомные орбитали (далее – АО) металлов дают вклад преимущественно в зону проводимости.

Как известно, геометрия системы влияет на электронно-энергетическое строение систем, что связано с распределением электронной плотности в системе. Соответственно, положение верхней занятой и нижней вакантных молекулярных орбиталей может изменяться. Это может приводить к изменению значений ширины запрещенной щели в различных кластерах на основе ППАН с внедренными атомами металлов, что и наблюдается в наших случаях (выбор различных пар атомов металлов), когда изменяются межатомные расстояния между атомами металлов и атомами углеродов монослоя. Таким образом, добавление схожих по своим свойствам атомов ферромагнитных металлов может приводить к изменению геометрии системы и, соответственно, влиять на перекрывание атомных волновых орбиталей, что вызывает изменения электронно-энергетического спектра и небольшие изменения значений ширины запрещенной щели. Число неспаренных электронов для железа равно четырём, для кобальта трём, а для никеля двум. Fe более склонен к переходу в 3-х валентное состояние, что и проявилось в системе Fe–Co/ППАН.

Электронно-энергетические спектры нанокомпозитов представлены на рисунке 3.5. Их анализ показал, что s-, p-, d-атомные орбитали металлов дают основной вклад в зону проводимости. В верхнюю границу валентной щели лишь в структуре Fe-Co/ППАН атом железа внёс незначительный вклад с помощью p–орбитали, в структурах Fe-Co/ППАН и Ni-Co/ППАН существенен вклад d-АО кобальта. Вклад АО металлов в МО представлен на рисунке 3.5. На рисунках 3.5 (б, в) отчётливо видна зелёная полоса, показывающая величину вклада атомных орбиталей кобальта в электронно-энергетический спектр МК.

Были проанализированы заряды на атомах металлов, которые определялись методом NBO [220–222] (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Заряды на атомах металлов композитов, определённые методом NBO.

Наименование металлов в структуре	Fe	Ni	Co
Fe–Co	0.922		0.930
Ni–Co		0.435	0.337
Ni–Fe	0.985	0,561	

Несмотря на количественные расхождения, заряды сохраняют положительный, не нулевой знак. Анализ зарядового распределения всего кластера показал, что атомы ППАН, окружающие металлы, имеют отрицательный знак. То есть происходит перенос электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя ППАН. В системе возникают дополнительные кулоновские взаимодействия, которые можно объяснить образованием ковалентной связи между атомами металлов и монослоем ППАН. Данные результаты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН. Возникает смещение электронных облаков металла к ближайшим атомам монослоя ППАН.

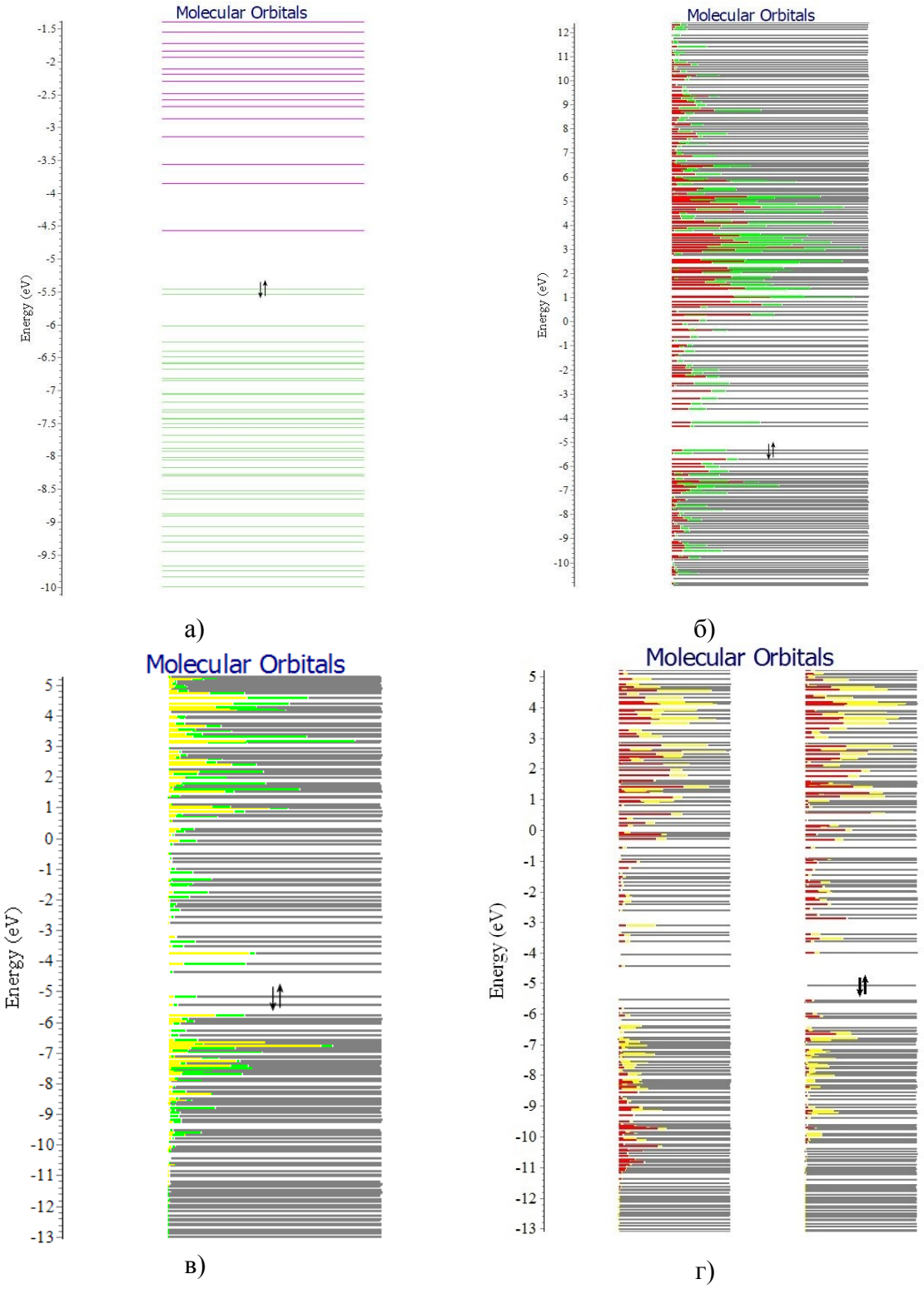


Рисунок 3.5 – Вклад АО металлов в электронно-энергетическую структуру металлокомпозитов на основе ППАН: а) чистый ППАН, б) ППАН+Fe-Co, в) ППАН+Ni-Co, г) ППАН+Ni-Fe. Цветовая градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной щели, отмечена стрелочками.

Анализ данных показал, что введение атомов металлов приводит к изменению ширины запрещённой щели, что позволяет управлять магнитными и электрофизическими свойства композита. Зарядовое распределение в системе показывает, что основной заряд сосредотачивается вокруг металлических включений. Искривление монослоя ППАН свидетельствует о возможности образования шарообразных доменов из металлов, в центре которых могут располагаться частички сплава металлов. Так, например, на сегодняшний день существует метод, позволяющий создавать микросферы различного диаметра из ПАН с последующим отжигом [223]. Таким образом, данная модель является первым приближением для дальнейшего изучения особенностей формирования металлических кластеров в структуре ППАН. Наименьшая ширина запрещённой щели определена для системы Fe-Ni/ППАН (таблица 3.2), что может быть объяснено фактом наличия четного числа электронов в системе, в отличие от систем Fe-Co/ППАН и Ni-Co/ППАН, где имеется нечетное число электронов и, соответственно, имеется уровень, на котором находится один электрон (электронные конфигурации валентных орбиталей железа — 3d64s2, кобальта — 3d74s2, никеля — 3d84s2).

3.2 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего тройное соединение атомов металлов Fe, Co, Ni

В данном разделе рассмотрена модель монослоя Fe-Co-Ni/ППАН. Данная модель строилась по принципам, описанным в разделе 3.1 в кластере использовался больший по размерам дефект. Данное обстоятельство связано с большим объёмом заполнения атомами металлов. Для моделирования дефекта из центра кластера изъято тринадцать атомов углерода и один атом азота. Получившийся кластер содержал атомы в следующих пропорциях: углерод – 66 %, азот – 19%, водород – 12%, атомы металлов - по 1%. В центр дефекта

были помещены три атома металлов. Исходное расположение атомов металлов в ППАН представлено на рисунке 3.6.

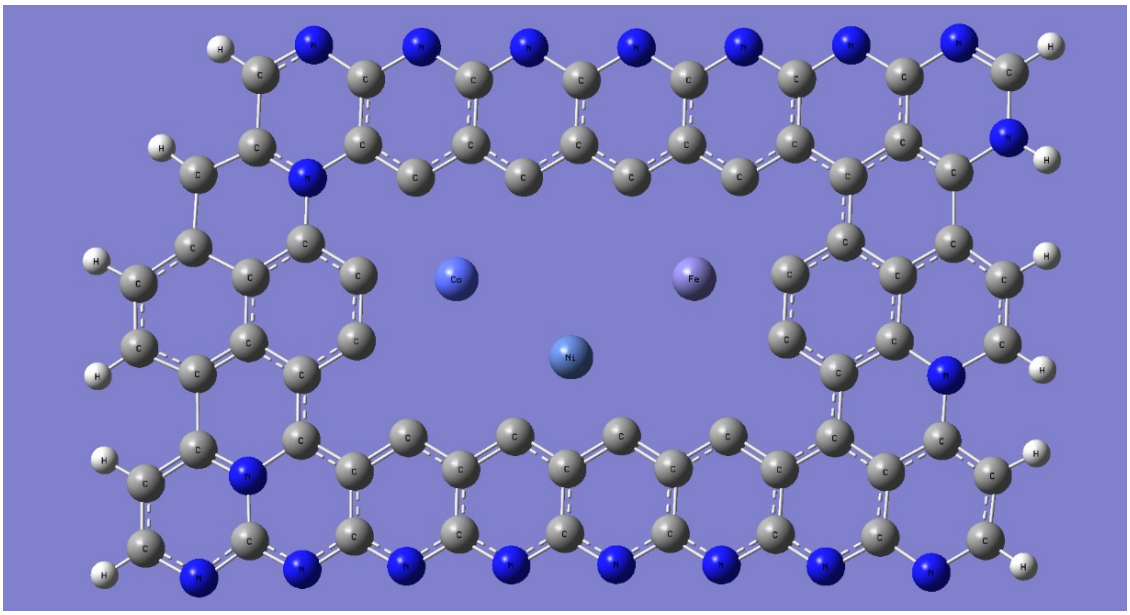
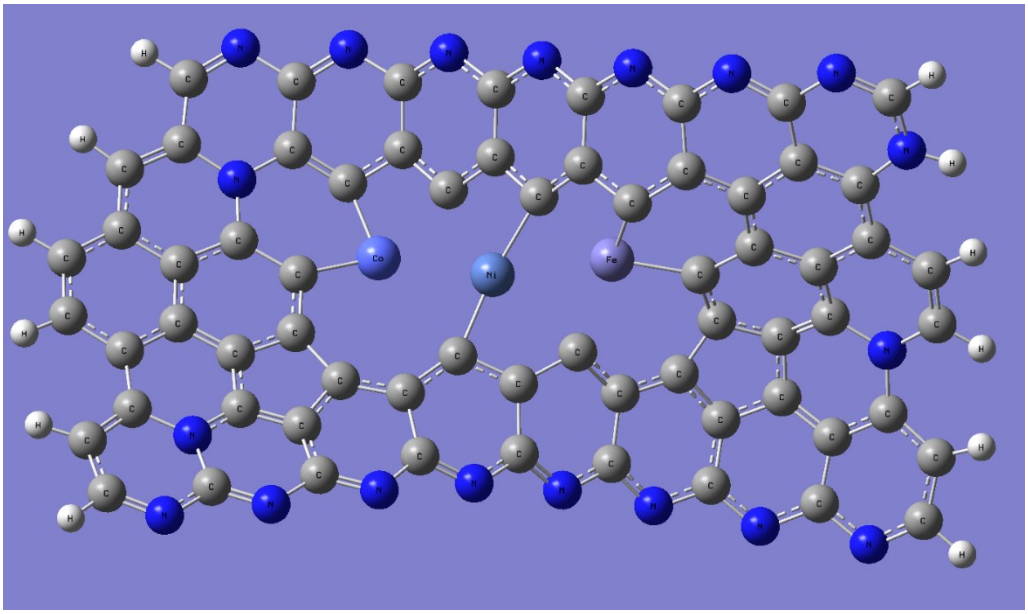
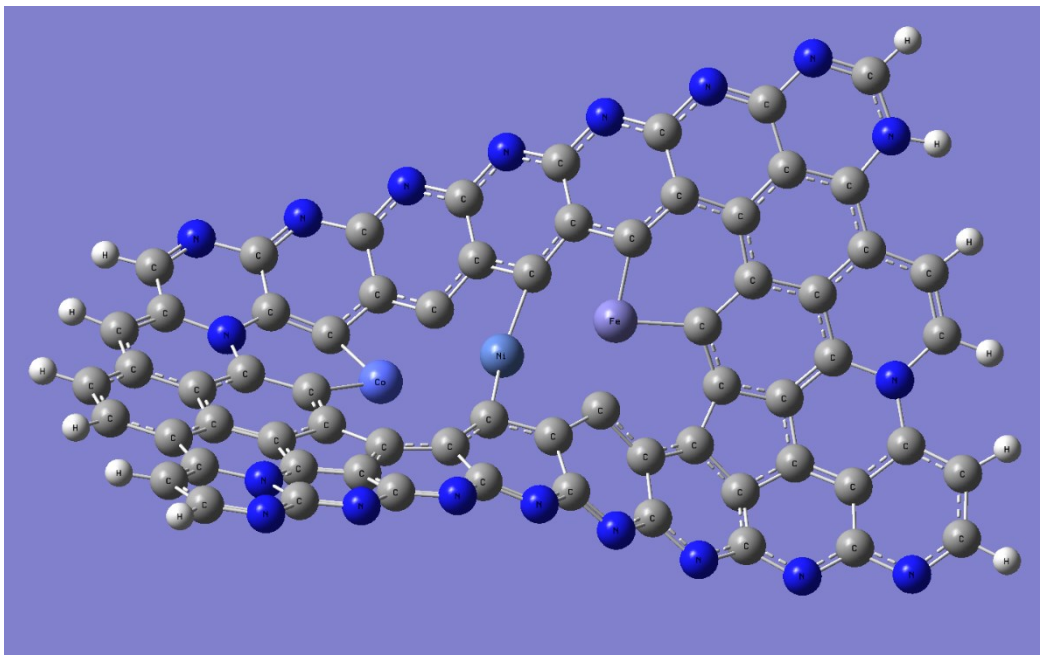


Рисунок 3.6 – Вариант расположения атомов металлов в кластере монослоя ППАН

В результате расчётов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокомпозита, представленная на рисунке 3.7. Анализ результатов показал искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН.



а)



б)

Рисунок 3.7 – Оптимизированная структура нанокомпозита Fe-Co-Ni/ППАН: а) Вид сверху. б) Вид сбоку.

Установлено, что введение атомов металлов в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной щели по сравнению с чистым ППАН за счет появления дополнительных примесных уровней. Результаты расчётов ширины запрещённой щели приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными атомами металлов Fe-Co-Ni: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	-9.93
Fe-Co-Ni	0.85	-8.64

Электронно-энергетическое строение металлокомпозита представлено на рисунке 3.9. Последняя занятая молекулярная орбиталь, которая является фактически верхней границей валентной щели, на рисунке отмечена стрелочками. Анализ данных показал наличие значительного вклада атомных орбиталей металлов вблизи запрещенной щели.

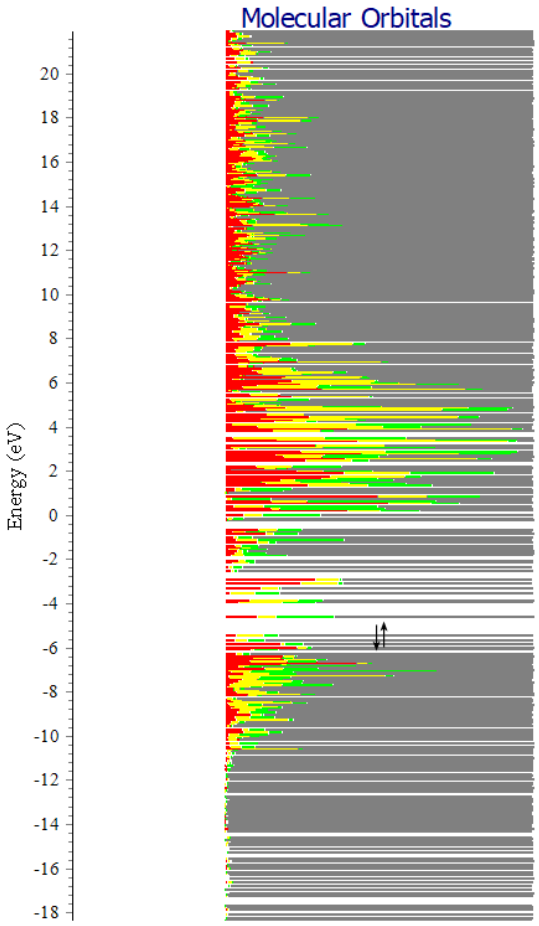


Рисунок 3.8 – Вклад АО металлов в одноэлектронный спектр металлокомпозита на основе ППАН вблизи запрещённой щели. Цветовая градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной щели, отмечена стрелочками.

В таблице 3.4 представлена вычисленная по формуле 3.1 энергия связи тройного соединения металлов с монослоем ППАН. Значение энергии композита Fe-Co-Ni/ППАН сравнимо с энергией связи ППАН без металлов. Таким образом, данная структура является стабильной и может быть синтезирована.

Анализ зарядового распределения показал перенос электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя ППАН. Заряды атомов металлов представлены в таблице 3.5.

Таким образом, изученный кластер ППАН с тремя различными металлами Fe-Co-Ni одновременно представляет собой устойчивую структуру. Введение металлов в ППАН приводит к уменьшению ширины

запрещённой щели по сравнению с чистым ППАН за счет появления дополнительных уровней атомных орбиталей металлов вблизи границ запрещенной щели.

Таблица 3.5 – Заряды атомов металлов в МК, определённые методом NBO.

Наименование металла в структуре	Заряд, эВ
Co	0.968
Fe	0.879
Ni	0.567

3.3 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего парные соединения атомов металлов Fe, Co, Ni с добавлением аморфизирующих присадок B, Si, Cr

Исследование влияния аморфизирующих присадок кремния, хрома или бора на структуру и электронно-энергетическое строение металлокомпозитов на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила базировалось на рассмотрении оптимизированных ранее структур, содержащих два атома металлов. В каждом случае в центр уже оптимизированного кластера с атомами металлов над искривлённым монослоем помещался атом аморфизирующей присадки. В качестве примера на рисунке 3.9 представлен молекулярный кластер Fe–Ni/ППАН с атомом бора. В приложении 1 приведено размещение атома бора над кластерами Fe–Co/ППАН, Co–Ni/ППАН. Были смоделированы следующие структуры:

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

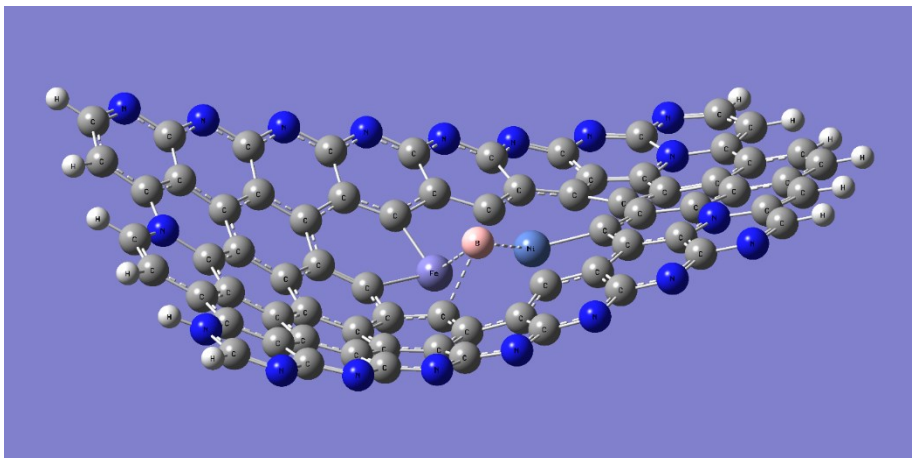
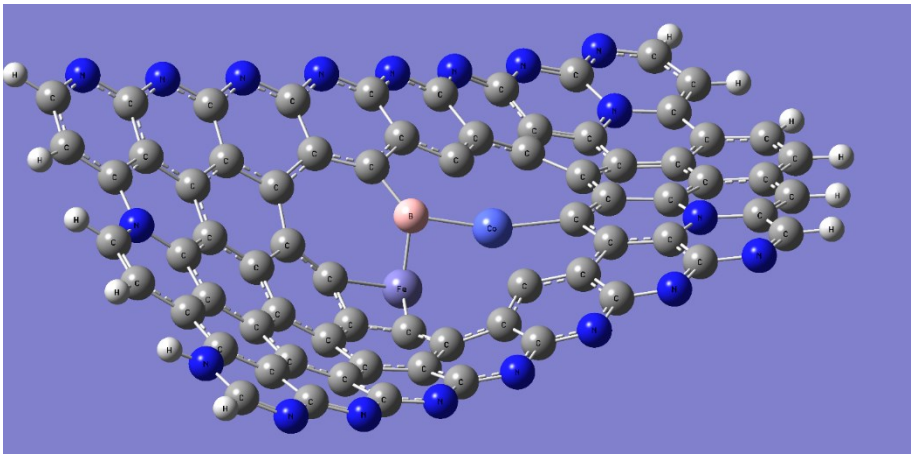
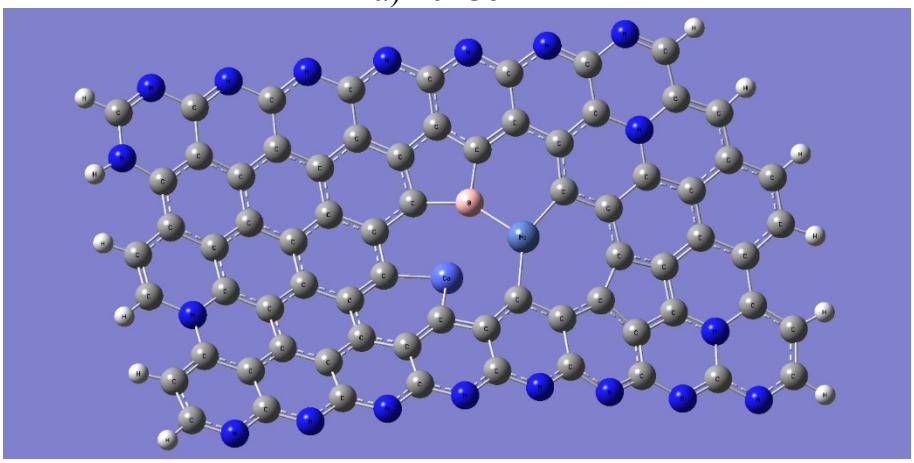


Рисунок 3.9 – Молекулярный кластер металлокомпозита Fe–Ni/ППАН с аморфизирующим атомом бора.

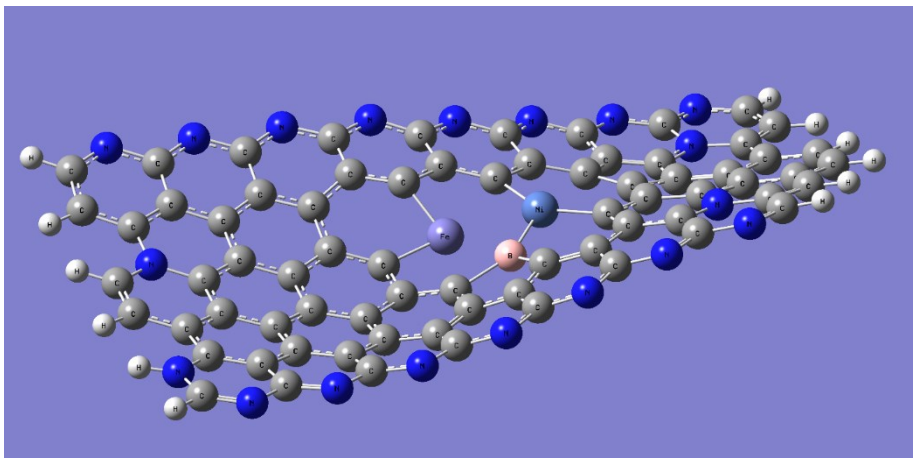
На рисунке 3.10 представлены оптимизированные МК, содержащие атом бора.



а) Fe–Co–B



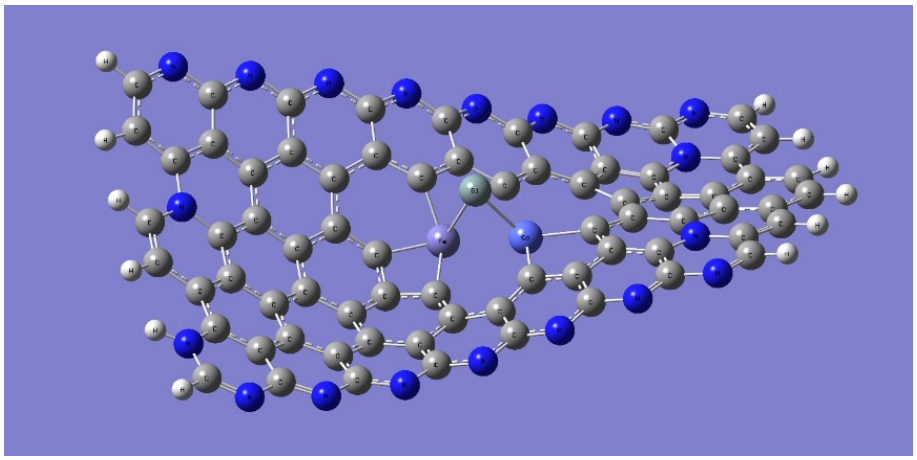
б) Co–Ni–B



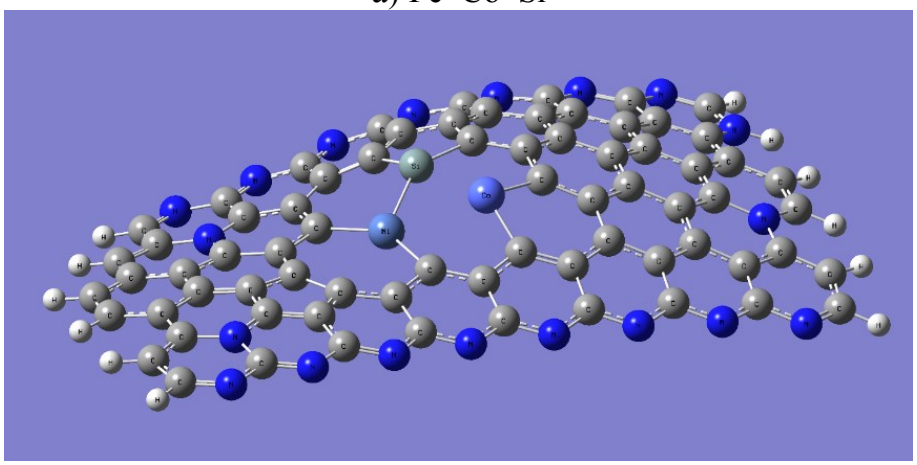
в) Fe–Ni–B

Рисунок 3.10 – Оптимизированные модели ППАН с металлами и атомом бора: а) Fe–Co–B б) Co–Ni–B в) Fe–Ni–B

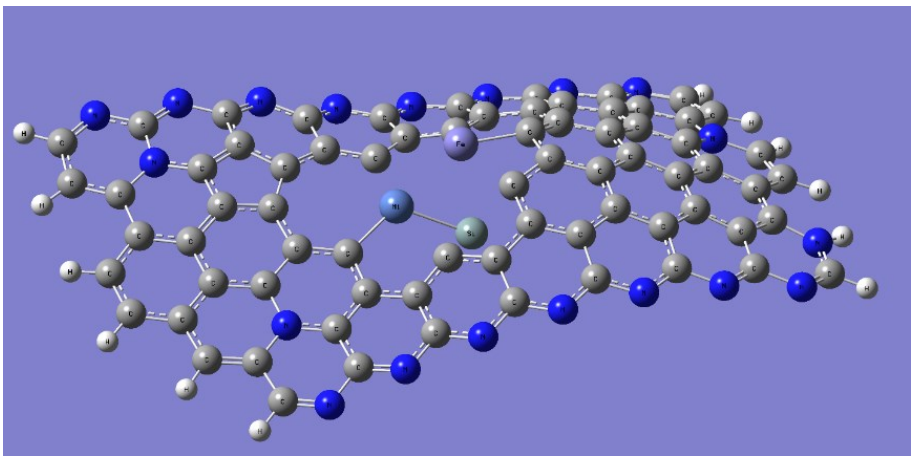
На рисунке 3.11 представлены оптимизированные МК, содержащие атом кремния.



а) Fe–Co–Si



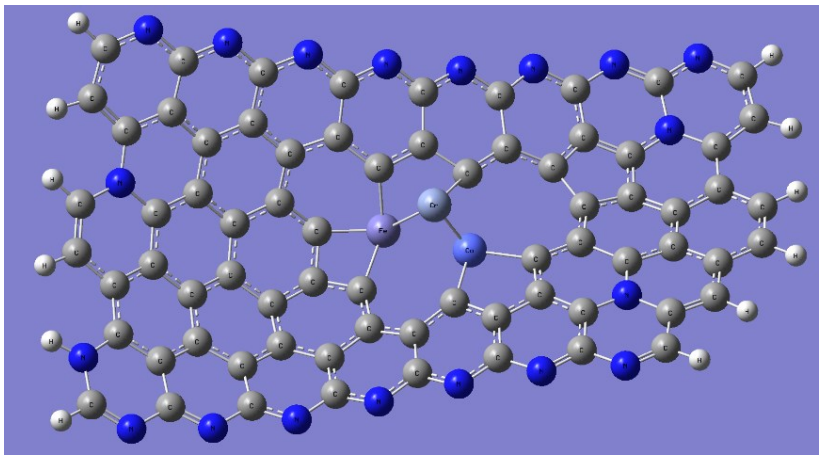
б) Co–Ni–Si



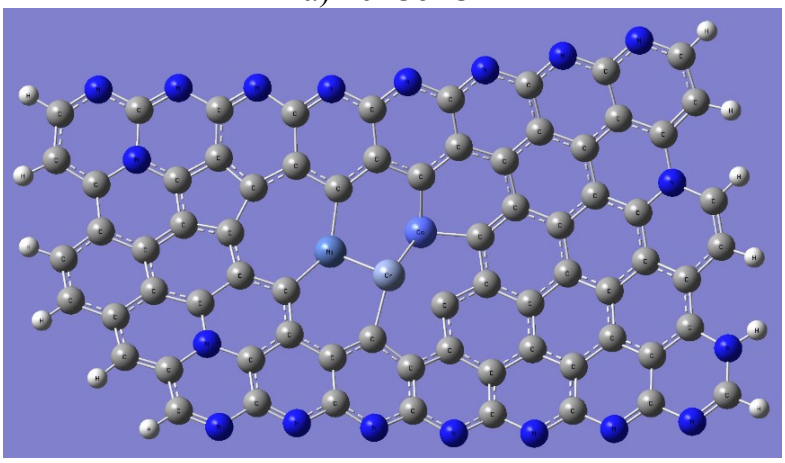
в) Fe–Ni–Si

Рисунок 3.11 – Оптимизированные модели ППАН с металлами и атомом кремния: а) Fe–Co–Si б) Co–Ni–Si в) Fe–Ni–Si

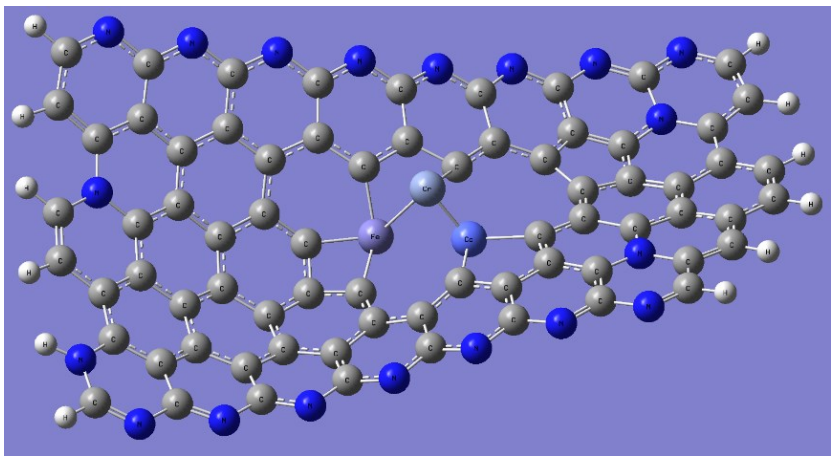
На рисунке 3.12 представлены оптимизированные МК, содержащие атом хрома.



а) Fe–Co–Cr



б) Co–Ni–Cr



в) Fe–Ni–Cr

Рисунок 3.12 – Оптимизированные модели ППАН с металлами и атомом хрома: а) Fe–Co–Cr б) Co–Ni–Cr в) Fe–Ni–Cr

Анализ полученных геометрий показывает встраивание атомов аморфизирующих присадок в монослой композитов. В таблице 3.6 выделены расстояния между атомами металлов в композитах на основе монослоя ППАН.

Таблица 3.6 Расстояния между атомами металлов в композитах на основе монослоя ППАН, Å.

Наименование металлов в структуре		Fe	Ni	Co	Si	B	Cr
Fe–Co–B	Fe			2.56		1.80	
	Co	2.56				1.98	
Co–Ni–B	Ni			2.56	2.33		
	Co		2.56		2		
Fe–Ni–B	Ni	2.52			1.93		
	Fe		2.52		2.25		
Fe–Co–Si	Fe			2.43	2.44		
	Co				2.17		
Co–Ni–Si	Ni		2.75		2.24		
	Co				2.47		
Fe–Ni–Si	Ni	2.59			2.27		
	Fe				2.48		
Fe–Co–Cr	Fe			2.60			2.38
	Co	2.60					1.83
Co–Ni–Cr	Ni			2.8			2.00
	Co		2.8				2.19
Fe–Ni–Cr	Ni	2.82					2.39
	Fe		2.82				2.48

Ширина запрещённой щели и энергия связи оптимизированных структур приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующими атомами: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g, эВ	$E_{\text{св}}$, эВ
Чистый ППАН	1.00	–9.93
Fe–Co–B	0.57	–9.02
Ni–Co–B	0.62	–8.99
Ni–Fe–B	0.64	–9.05
Fe–Co–Si	0.66	–8.73
Ni–Co–Si	0.58	–8.69
Ni–Fe–Si	0.68	–8.73
Fe–Co–Cr	0.81	–8.62
Ni–Co–Cr	0.61	–8.61
Ni–Fe–Cr	0.83	–8.63

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 ΔE_g: Ni–Co-Si/ППАН, Fe–Co–B/ППАН, Ni–Co–Cr/ППАН.

Сплавы Ni–Fe называют пермаллои. Пермаллои характеризуются высокой проницаемостью в слабых полях. Выделяют низконикелевые (40 ÷ 50% Ni) и высоконикелевые (72 ÷ 80 % Ni) сплавы. Данный материал характеризуется повышенными значениями намагниченности насыщения и магнитной проницаемости с малыми потерями на гистерезис. Он применяется для сердечников импульсных трансформаторов, магнитных усилителей и реле. В статье и автореферате [110, 224] была показана перспектива использования металлоуглеродных нанокомпозитов Ni–Fe/ППАН в качестве радиопоглощающих материалов в частотном

диапазоне 8–40 ГГц. В работе [224] установлено, что Fe и Ni образуют комплексную химическую связь со слоем ППАН. По мере увеличения температуры синтеза и объёмной доли металлов в композите значение электропроводности возрастало от 0.002 до 3.5 См/см. Данное увеличение связано в первую очередь с наличием $\pi-$ электронов в ППАН, понижающих энергетический барьер для перехода электронов. На основе полученных образцов в работе [224] были разработаны радиопоглощающие материалы. В них нанокомпозит $NiFe_3/$ППАН распределен в поливинилацетате с образованием слоя на диэлектрической основе. Результаты радиопоглощающих свойств приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Параметры радиопоглощающих материалов с нанокомпозитом $NiFe_3/C$, полученным при различных условиях.

№ обр.	Условия синтеза нанокомпозита $NiFe_3/$ППАН			$\rho_{пов}$ кг /м^2	$R_{отр\ ср}$		$S_{ср.}$ %	
	$C_{Fe} = C_{Ni}$ масс. %	$T_{синтеза}$, °C	Предварительный прогрев		8-12 ГГц. дБ	25-37 ГГц. дБ	25-37 ГГц	25-37 ГГц
1	10	700	–	0.3	-0.6	-1.0	13	21
2	10	700	–	0.6	-1.1	-9.9	22	90
3	10	700	–	0.8	-2.4	-12.5	42	94
4	10	700	200 °C; воздух; 30 мин.	0.8	-3.3	-15.2	53	97
5	20	700	–	1.2	-7.2	-16.6	81	98
6	30	700	–	1.2	-6.7	-15.6	79	97

Поглощение электромагнитного излучения для образца № 5 в диапазонах частот 8÷12 и 25÷37 ГГц составило 81 и 98 % соответственно.

В работе [225] проведён анализ композитов $Ni-Fe/$ППАН синтезированных в диапазоне температур 300–700 °C. Обнаружено образование твёрдого раствора (Ni,Fe) при достижении температуры 400 °C. Частицы равномерно распределяются по всему объёму синтезированного композита. В композите обнаружены частицы с размером меньше порога перехода обладающие суперпарамагнитным состоянием. С повышением температуры происходит рост наночастиц металлов. Полученные материалы

проявляют свойства ферромагнетиков и обладают остаточной намагниченностью в диапазоне от 0,08 до 4,5 $А * м^2/кг$. Также повышается величина магнитного насыщения с 3,6 до 55 $А * м^2/кг$.

В таблице 3.9 представлено сравнение ширины запрещённой щели для МК не содержащих аморфизирующих добавок и содержащих их. Обнаружено увеличение ширины запрещённой щели. Исключение составляет МК Fe–Co–B/ППАН.

Таблица 3.9 – Сравнение ширины запрещенной щели ΔE_g металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующими атомами.

Наименование металлов в структуре	Без аморфизирующей добавки, эВ	Амортизирующая добавка		
		Бор, эВ	Кремний, эВ	Хром, эВ
Fe–Co	0.67	0.57	0.66	0.81
Ni–Co	0.55	0.62	0.58	0.61
Ni–Fe	0.63	0.64	0.68	0.83

Обнаружено, что введение аморфизирующих добавок расширяет запрещённую зону по сравнению с чистым сплавом $NiFe_3/C$. Это можно объяснить тем, что введение бора увеличивает скорость зарождения центров кристаллизации, а также резко снижает поверхностное натяжение сплава. Это приводит к адсорбции бора на границах растущих зерен и уменьшению размера частиц, что приводит к снижению магнитных свойств композита.

В работе [106] изучены металлоуглеродные нанокомпозиты Fe-Co/ППАН, синтезированные в диапазоне температур 600–800 °C. Они способны эффективно поглощать электромагнитное излучение в диапазоне частот 25–40 ГГц. Их коэффициент отражения не превышает –12 дБ. При этом композиты, синтезированные при более высоких температурах, показывают лучшие радиопоглощающие свойства. В них происходит уменьшение аморфной составляющей и разориентация кристаллов углеродной матрицы. Магнитные потери увеличиваются с ростом температуры синтеза, что связано с изменением размера и состава металлических наночастиц. При температуре

синтеза в 600 °С формируются наночастицы сплава из аморфной фазы оксидов железа и магнетита, приводящие к существенному росту намагниченности. Их дальнейший рост при повышении температуры приводит к ещё большему увеличению намагниченности. При этом увеличение концентрации металлов более 20 масс. % приводит к увеличению отражающих способностей материала. Таким образом, перспективными материалами являются металлокомпозиты, синтезированные в диапазоне температур 800–900 °С и с концентрацией металла не более 20 масс. %. Аналогичный вывод приведён в диссертации [226]. В ней изучались металлокомпозиты Fe-Co/ППАН с различной концентрацией металлов (от 20 до 40 %) и температурой синтеза (600–800 °С). Анализ показал, что радиопоглощающие свойства в первую очередь достигаются за счёт формирования нанокристаллов из аморфной фазы оксидов металлов, а также разориентации полученных кристаллов. Наиболее перспективными названы композиты с концентрацией металла не более 20 масс. %, синтезированные при температуре 800–900 °С. В них размер металлических нанокристаллов максимален и композит в большей степени поглощает электромагнитное излучение, а не отражает его.

Добавление бора в сплав Fe–Co позволяет снизить напряжение в кристаллической решётке. При этом температура зарождения и кристаллизации сплава Fe–Co–B сопоставима с температурой графитизации при ИК-пиролизе и составляет 370 °С. Отжиг сплава при температуре 485 °С в течении 2 секунд позволяет создать гомогенную структуру, снизить коэрцитивную силу до $H_c = 20.5$ А/м и увеличить магнитную индукцию до $B > 1.5\ T$ [227, 228].

Улучшением сплава Fe–Co–B может служить сплав $(Fe_{1-x}Co_x)_{83}B_{16}Si_1$, где $x-$ содержание Co. В диапазоне $x = 0.15 - 0.2$ величина магнитной индукции колеблется около показателя $B = 1.83\ T$ и коэрцитивной силы около $H_c = 4$ А/м. Наилучшие показатели в $B = 1.86\ T$ и $H_c = 3$ А/м могут быть достигнуты при $x = 0.2$ [229].

В диссертационной работе [230] изучены характеристики нанокомпозитов, полученных в температурном диапазоне 270–800°C. Намагниченность насыщения возрастает от 0.327 до 10.28 А·м^2/кг. При увеличении концентрации металлов в прекурсоре от 10 до 40 масс. % она линейно увеличивается в диапазоне 5.94 до 26.7 А·м^2/кг. Увеличение доли кобальта в прекурсоре также приводит к росту намагниченности насыщения от 11.46 до 23.3 А·м^2/кг. Композит, синтезированный при температуре 600°C с толщиной слоя 5 мм, способен эффективно снижать величину отражённого сигнала на –10дБ в диапазоне частот 20–40 ГГц.

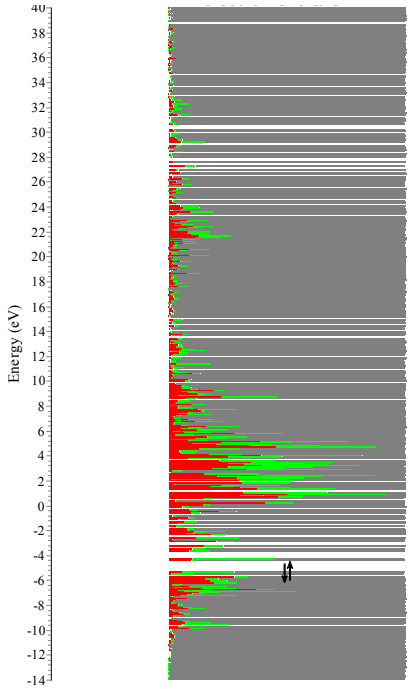
Сплав Ni–Co–Cr обладает высокой прочностью и пластичностью, его применяют в качестве антикоррозийного покрытия, а также режущего жаропрочного материала [231–233]. В работе [234] изучены магнитные свойства данного сплава. Он является парамагнетиком в диапазоне температур 4–300 K. Добавление хрома значительно снижает намагниченность сплава по сравнению с Ni–Co–Fe [235]. Это связано с тем, что хром антипараллелен магнитному моменту других элементов сплава. Также добавление хрома раз упорядочивает структуру, что приводит к высокому остаточному сопротивлению сплава. Таким образом, данный сплав может быть применён в качестве радиопоглощающего материала.

В таблице 3.10 представлены заряды металлов в наноструктурах, определённые методом NBO.

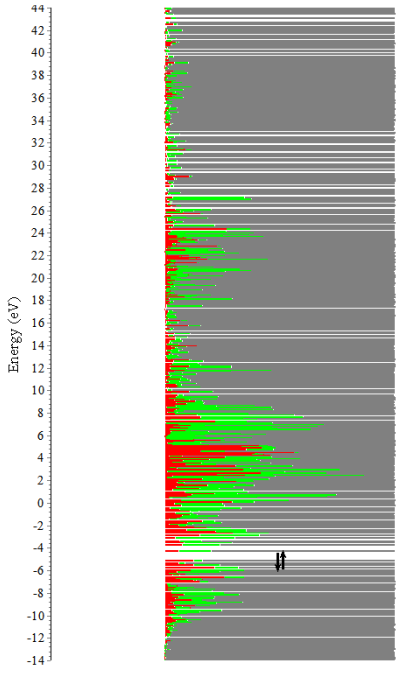
Таблица 3.10 – Заряды на атомах металлов в металлокомпозитах на основе ППАН, определённые методом NBO.

Наименование металлов в структуре	Железо	Никель	Кобальт	Кремний	Бор	Хром
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

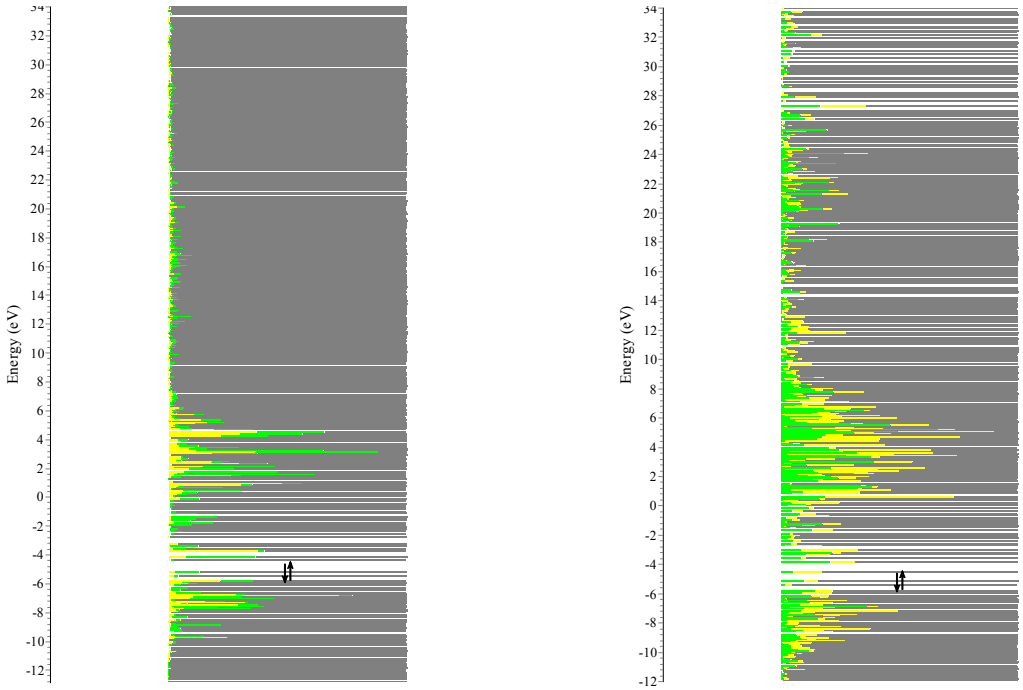
В приложениях 2 – 4 приведены детализации вкладов атомных обиталей металлов и аморфизирующих добавок в молекулярные орбитали ППАН вблизи запрещённой щели для каждого рассмотренного кластера. Цветовая градация на рисунках: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, Si – бирюзовый, B – небесно синий, Cr – лавандовый, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной щели, отмечена стрелочками. Абсолютно во всех случаях атомы металлов в большей степени участвуют в образовании уровней в валентной зоне. Добавление аморфизирующих атомов увеличивает количество МО, в образовании которых участвую металлы, а также величину их вклада. Особенно данный эффект проявляется при добавлении хрома. В качестве примера на рисунке 3.13 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.



а)



б)



в) г)

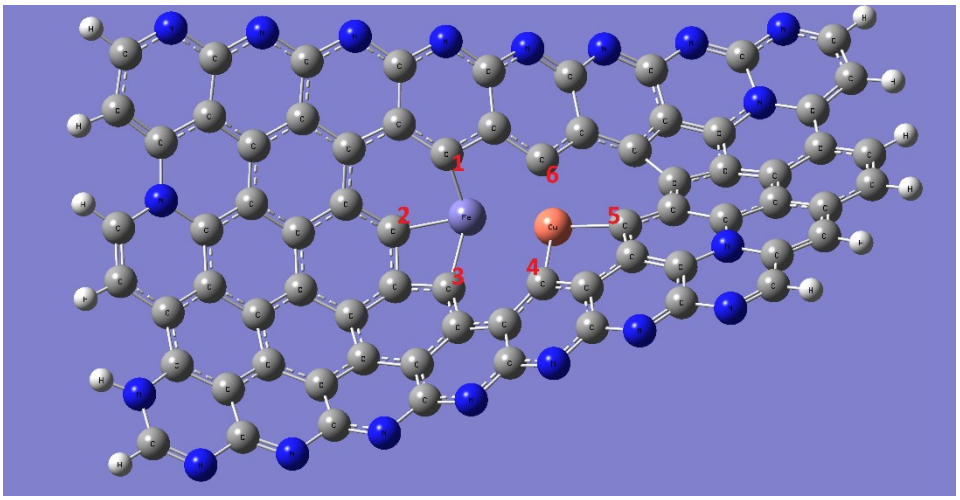
Рисунок 3.13 – Вклад АО металлов в спектры металлокомпозитов на основе ППАН: а) Fe-Co/ППАН, б) Fe–Co–Cr/ППАН, в) Ni-Co/ППАН, г) Ni–Co–Cr/ППАН. Цветовая градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной щели, отмечена стрелочками.

3.4 Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащие пары из атомов триады железа Fe, Co, Ni и атом Cu.

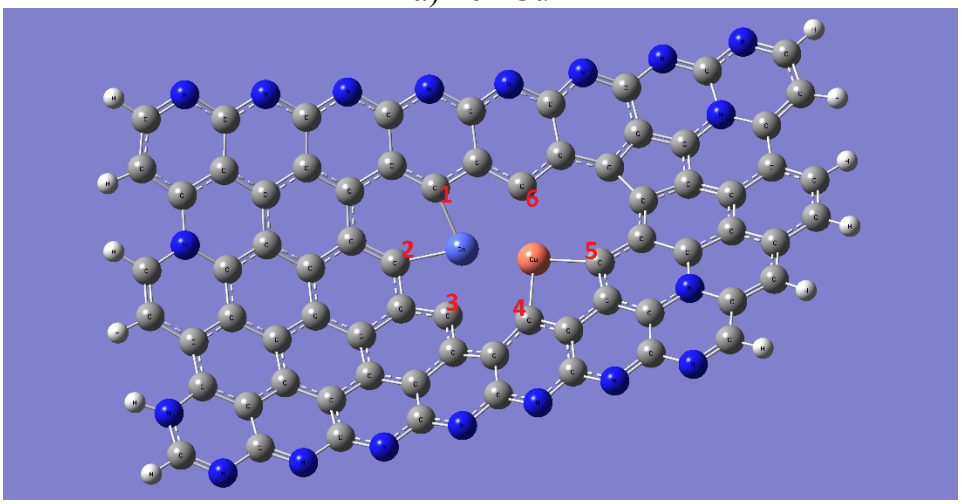
Далее были исследованы модели монослоя ППАН, содержащего пары. составленные из атомов Fe, Co, Ni и Cu. Рассмотрение таких пар атомов обусловлено имеющимися экспериментальными исследованиями нанокомпозитов с монометаллами на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включениями частиц сплавов переходных металлов и меди (см. Главу 1). Для исследования структуры и расчёта электронно-энергетических характеристик моделей Co–Cu/ППАН, Ni–Cu/ППАН, Fe–Cu/ППАН в качестве основной модели был взят кластер, представленный на рисунке 3.2.

Далее в дефект МК поочерёдно помещались различные пары атомов металлов железа, кобальта, никеля и меди. Атомы металлов размещались по

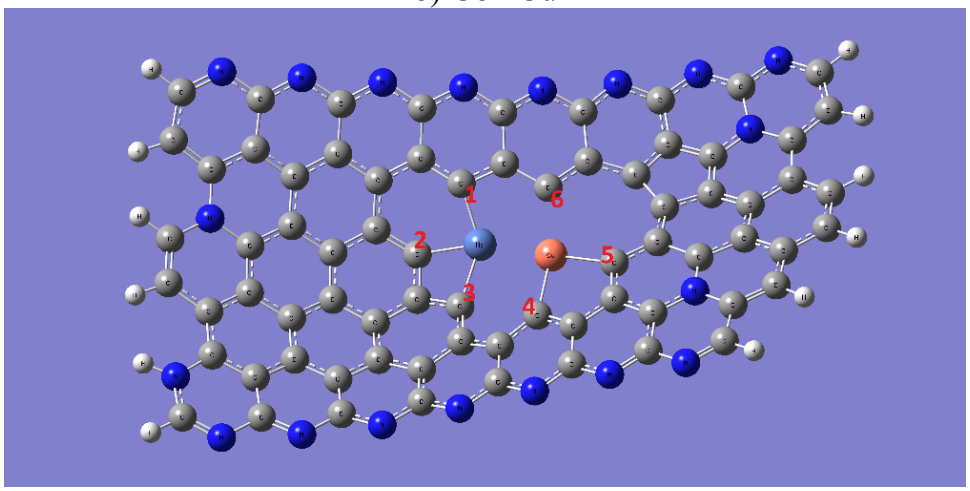
центру дефекта, возвышаясь над монослоем, аналогично представленному на рисунке 3.3. На рисунке 3.14 представлены оптимизированные МК монослоя ППАН, содержащие выбранные пары атомов Co–Cu, Ni–Cu, Fe–Cu.



а) Fe– Cu



б) Co– Cu



в) Ni– Cu

Рисунок 3.14 – Оптимизированные модели ППАН с металлами и атомом меди: а) Fe– Cu б) Co– Cu в) Ni– Cu; цифрами 1 - 6 обозначены атомы углерода матрицы ППАН.

Анализ результатов показал искривление плоскости монослоя нанокомпозита, полученного из первоначально планарного монослоя ППАН.

В таблице 3.11 выделены расстояния между атомами металлов и атомами углерода монослоя, обозначенными на рисунке 3.14 цифрами 1 - 6.

Таблица 3.11 – Расстояния между атомами углерода монослоя ППАН (атом 1, атом 2, атом 3, атом 4, атом 5, атом 6) ближайшего окружения атомов металлов и собственно атомами металлов, Å;

Монослой		Атом 1	Атом 2	Атом 3	Атом 4	Атом 5	Атом 6
Co–Cu	Co	1.908	1.942	2.088			
	Cu				1.972	1.968	2.335
Fe– Cu	Fe	1.781	1.860	1.984			
	Cu				1.928	1.892	1.945
Ni– Cu	Ni	1.840	1.885	1.998			
	Cu				2.086	2.046	2.179

В таблице 3.12 представлены электронно-энергетические характеристики изучаемых МК. Анализ ширины запрещённой щели показал возможность существования перспективного металлокомпозита Ni– Cu /ППАН. Данный металлокомпозит ранее не синтезировался. Ширина запрещённой щели такой системы существенно уменьшилась по сравнению со случаем чистого ППАН.

Таблица 3.12 – Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ППАН с внедренными парами атомов металлов и аморфизирующими атомами: ΔE_g – ширина запрещенной щели, $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

Наименование металлов в структуре	ΔE_g, эВ	$E_{\text{св}}$, 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

В статье [236] изучен металлокомпозит Fe–Cu/ППАН. В данном композите обнаружена плохая растворимость атомов металлов друг в друге. Фазовый состав композита показал одновременное присутствие обоих металлов. В диапазоне температур синтеза 400–700°C размер частиц металлов составляет 14–17 нм. При повышении температуры синтеза до 800°C размер частиц незначительно увеличивается. Добавление Cu в Fe позволяет увеличить декомпрессию, но уменьшает электропроводность получаемого сплава [237].

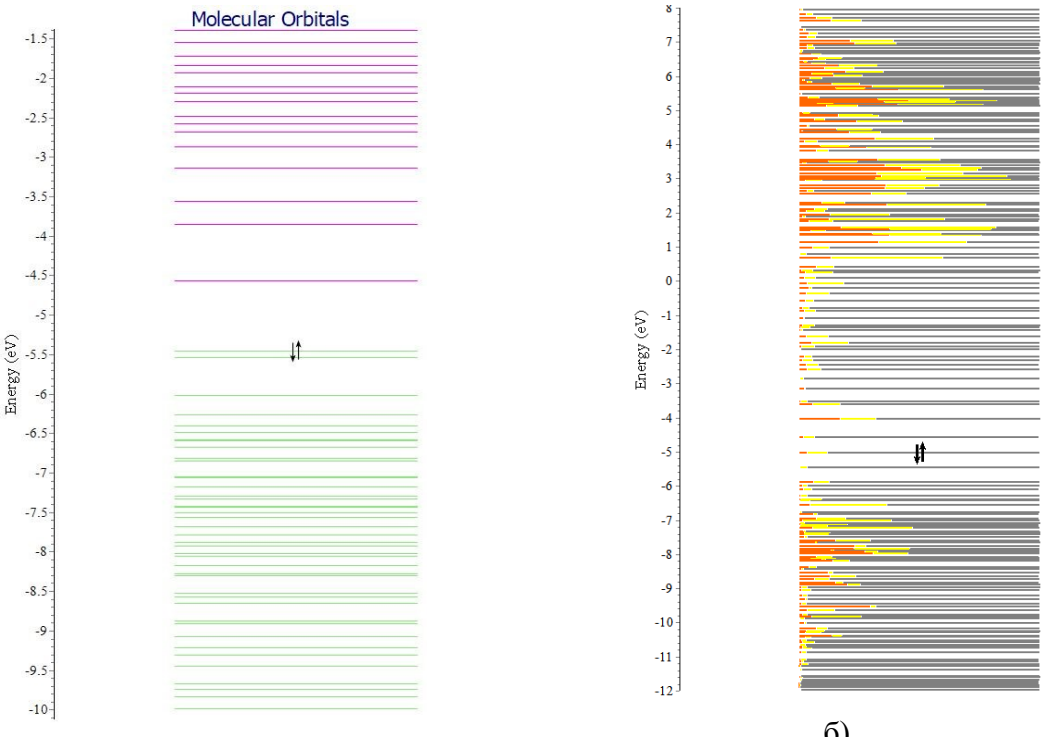
Исследованный нами молекулярный кластер Ni–Cu/ППАН имеет самую малую ширину запрещённой щели из всех изученных кластеров металлокомпозитов. То есть результаты моделирования показывают наличие высокой электропроводности такого материала. Медно–никелевые сплавы используют в качестве конструкционных материалов с высокой стойкостью к агрессивным средам, ферромагнитных изделий, магнитострикционных материалов легирующего покрытия. Выделяют два вида сплавов: электротехнические и конструкционные. Основным назначением конструкционных сплавов является создание антикоррозийного покрытия. Электротехнические сплавы обладают высоким электросопротивлением и термоЭДС, к ним относят копель и константан. Основным свойством таких сплавов является высокое электрическое сопротивление и как следствие высокие, стабильные значениями термоЭДС. В качестве дополнительных легирующих элементов в сплав добавляют железо, кобальт, хром и другие металлы. Никель является магнитомягким материалом, в свою очередь медь имеет высокую электропроводность. Такое сочетание металлов даёт предпосылки для создания материала, 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 3.13 представлены заряды металлов в наноструктурах, определённые методом NBO.

Таблица 3.13 – Заряды на атомах металлов в металлокомпозитах на основе ППАН, определённые методом NBO.

Наименование металлов в структуре	Железо	Никель	Кобальт	Медь
Ni-Cu		0.771		0.898
Co-Cu			0.652	0.465
Fe–Cu	0.893			0.825

Анализ зарядового распределения изученных кластеров показал перенос электронной плотности от атомов металлов к монослою ППАН. Таким образом возникает химическая связь между атомами металлов и монослоем. На рисунке 3.15 приведены одноэлектронные спектры МК изучаемых нанокомпозитов. Абсолютно во всех случаях атомы металлов в большей степени участвуют в образовании уровней в валентной зоне.



а) б)

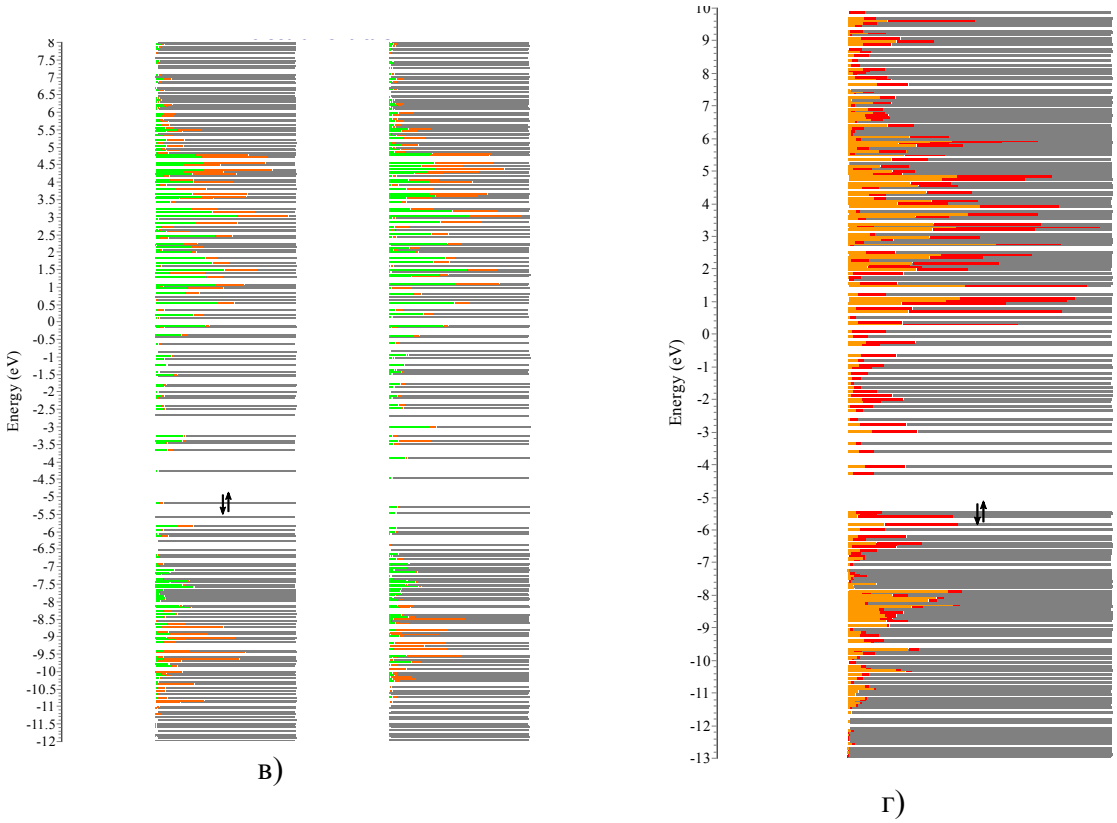


Рисунок 3.15 – Вклад АО металлов в электронно-энергетическую структуру металлокомпозитов на основе ППАН: а) чистый ППАН, б) ППАН+ Ni–Cu, в) ППАН+Co–Cu, г) ППАН+Fe–Cu. Цветовая градация: Fe – красный, Ni – жёлтый, Co – зелёный, Cu – оранжевый, остальные атомы – серый. Последняя занятая молекулярная орбиталь, являющаяся верхней границей валентной щели, отмечена стрелочками.

3.5 Выводы по Главе 3

Созданы модели МК металлокомпозита на основе ППАН, содержащие парные атомы металлов Ni-Fe, Ni-Co, Fe-Co. Проведена полная оптимизация МК. В результате обнаружено искривление изначально планарной структуры МК. Установлено образование химической связи между атомами металлов и атомами монослоя ППАН. Анализ электронно-энергетических характеристик показал уменьшение ширины запрещённой щели металлокомпозитов по сравнению с ППАН, не содержащем атомы металлов. Наименьшая ширина запрещённой щели обнаружена у системы Fe-Ni/ППАН: она составляет 0.55 эВ.

Анализ всех рассмотренных систем показал, что основным металлом, влияющим на уменьшение ширины запрещённой щели, является никель.

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

Проанализированы молекулярные орбитали всех рассмотренных нанокомпозитных систем. Анализ показал образование дополнительных уровней вблизи запрещённой щели. Основной вклад в образование щели проводимости вносят s- и p-атомные орбитали металлов. Во всех структурах вклад во второй уровень от границы валентной щели вносит d-АО металлов. В образование верхней границы валентной щели 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 первый уровень валентной щели.

Проведено моделирование металлокомпозита, содержащего тройные атомы в монослое ППАН: Fe-Co-Ni/ППАН. Энергия связи системы оказалась равной 8,63 эВ, что свидетельствует о стабильности системы. Также обнаружено смещение электронной плотности от металлических атомов к атомам монослоя. Ширина запрещённой щели 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:

- 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;

Во всех случаях структуры оказались стабильны. 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. Магнитомягкий никель способен эффективно поглощать электромагнитное излучение, а медь, обладающая высокой электропроводностью, отводить падающую на материал энергию.

Можно составить ряд композитных систем на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включениями парных атомов металлов и аморфизирующих атомов, имеющих наименьшие значения ширины запрещенной щели, который выглядит 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).

Сплав Ni–Co–Cr в настоящее время не используется в качестве радиопоглощающего материала, однако его характеристики позволяют эффективно поглощать электромагнитное излучение. Сплав Ni–Co–Cr обладает превосходными механическими и коррозионными свойствами. Также сплав обладает ферромагнитной фазой и магнитомягкими свойствами [238, 239].

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 0.99 до 0.57 эВ.

Глава 4

Моделирование радиопоглощающих свойств ППАН в диапазоне частот от 3 до 50 ГГц с применением программного комплекса COMSOL Multiphysics

4.1 Описание модели взаимодействия электромагнитного излучения со слоем ППАН

В работе [240] представлены результаты моделирования радиопоглощающих характеристик ППАН в зависимости от толщины и электропроводности слоя.

Для исследования радиопоглощающих характеристик ППАН был использован программный комплекс COMSOL Multiphysics. В нём создана модель поглощения электромагнитного излучения, проходящего через слой пиролизованного полиакрилонитрила. Вся область моделирования разбивается на множество треугольников, для каждого из которых решается уравнение Максвелла. Выделены следующие семь этапов создания модели:

1) Определение размерности пространства и выбор типа моделирования.

Для моделирования выбрана трёхмерная модель. Использован модуль «Electromagnetic Waves, Frequency Domain» (Электромагнитные волны, частотная область). Этот модуль использует метод конечных элементов для решения частотно-зависимой формы уравнений Максвелла. Он позволяет в том числе решать задачи рассеяния. Также данный модуль поддерживает квази-бесконечные периодические структуры. Таким образом, данный программный комплекс позволит задать экспериментальные начальные параметры исследуемой структуры и получить выходные параметры соответствующие экспериментальным.

2) Построение геометрии модели.

Модель представляет собой пять прямоугольных параллелепипедов, размещённых симметрично плоскости, проходящей по центру,

и перпендикулярных ей. Они симметричны относительно плоскости XY. Общий вид модели представлен на рисунке 4.1.

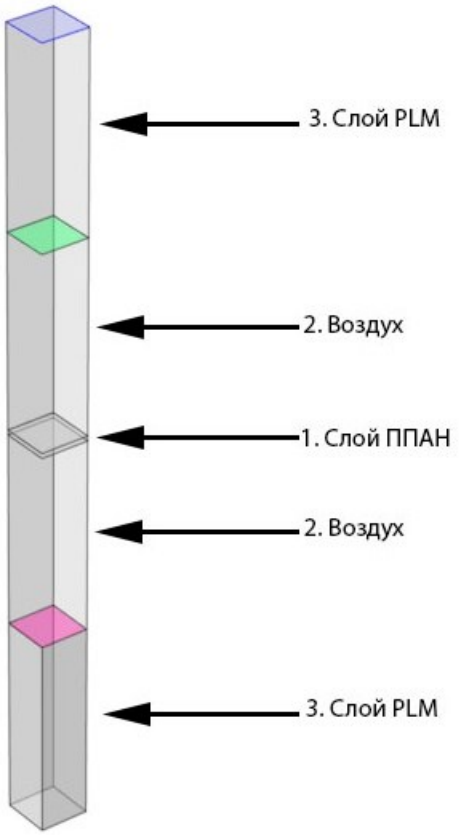


Рисунок 4.1 – Геометрия модели поглощения электромагнитного излучения слоем ППАН

3) Задание материалов среды эксперимента.

На рисунке 4.1 тонкий параллелепипед в середине используется в качестве модели слоя ППАН. Следующим за ним параллелепипедом в качестве материала задан воздух. Этот слой обеспечивает формирование электромагнитной волны, созданной портом 1. На краях модели параллелепипеды, имеющие розовые и зелёные грани, заданы как «идеально согласованный слой» (perfectly matched layer – PML). Данные параллелепипеды полностью поглощают любое падающее на него электромагнитное излучение. Эти слои описывают открытые границы модели.

Для исследования радиопоглощающих характеристик ППАН нами смоделирован монослой ППАН, синтезированный при 800 °С. Исходные характеристики ППАН взяты из экспериментальных данных, приведённых

в главе 1, они представлены в таблице 4.1. Параметры комплексной величины диэлектрической и магнитной проницаемости представлены на рисунках 1.16 и 1.17 соответственно [111]. Значение диэлектрической проницаемости приняты как: реальная часть – 11.2, мнимая – 2.7. Магнитная проницаемость принята за 1.1, мнимая часть за 0.01. Выбрано несколько значений электропроводности, изученных экспериментально. Они представлены на рисунке 1.8. Для ППАН не выполняется условие квазистационарных уравнений Максвелла. Толщина материала сопоставима с длиной волны, а значит имеется эффект запаздывания из-за конечной скорости распространения волны. Более подробно это было рассмотрено в главе 2.

Таблица 4.1 – Основные характеристики ППАН, полученного при T = 800°C.

Параметр	Значение
Действительная часть относительной диэлектрической проницаемости ε'	9,04
Мнимая часть относительной диэлектрической проницаемости (диэлектрические потери) ε''	1,07
Действительная часть относительной магнитной проницаемости μ'	1,03
Мнимая часть относительной магнитной проницаемости (диэлектрические потери) μ''	0,01

4) Постановка задачи и описание физических процессов.

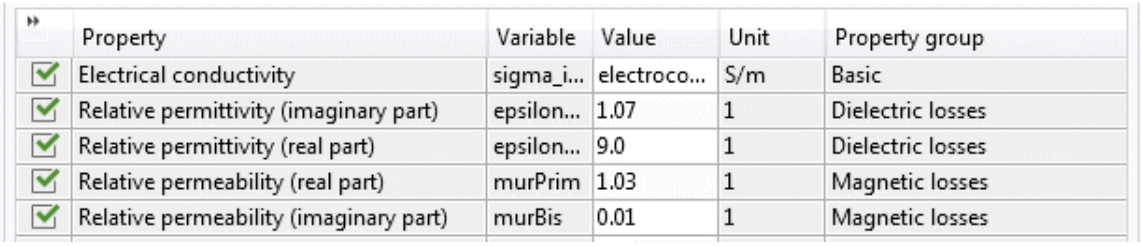
Каждой из боковых граней присвоено свойство «Periodic Condition». Данное свойство задаёт квази-бесконечную периодическую структуру модели.

На рисунке 4.1 выделены плоскости, отмеченные зелёным и розовым цветами. 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 А/м и мощностью P=1 Вт. Розовый порт 2 регистрирует проходящее через моделируемую структуру излучение.

Основными параметрами, характеризующими способность поглощать и отражать электромагнитное излучение, являются характеристики

s11 – коэффициент отражения и s21 – коэффициент поглощения. Они имеют размерность «дБ». Коэффициент s11 является отношением мощности, вошедшей в порт 1, к мощности, вышедшей из порта 1. Коэффициент s21 характеризует степень ослабления электромагнитной волны, он является отношением мощности, прошедшей через ППАН и зарегистрированной в порте 2, к мощности, вышедшей из порта 1.

Специально для слоя ППАН задана особая функция в программе - «Wave Equation». Благодаря этому модулю в слое ППАН диэлектрическая и магнитная проницаемости задаются в виде комплексных чисел. Заданные в программе параметры ППАН с учётом данной особенности приведены на рисунке 4.2.



Property	Variable	Value	Unit	Property group
Electrical conductivity	sigma_i...	electroco...	S/m	Basic
Relative permittivity (imaginary part)	epsilon...	1.07	1	Dielectric losses
Relative permittivity (real part)	epsilon...	9.0	1	Dielectric losses
Relative permeability (real part)	murPrim	1.03	1	Magnetic losses
Relative permeability (imaginary part)	murBis	0.01	1	Magnetic losses

Рисунок 4.2 – Задание параметров ППАН в программном комплексе COMSOL Multiphysics

5) Построение конечно-элементной сетки.

Для решения уравнения Максвелла среда моделирования разбивается на множество треугольников, для каждого треугольника рассчитываются параметры электромагнитной волны с помощью уравнений Максвелла. В результате разбиения полная сетка состоит из 4476 элементов домена, 1548 граничных элементов и 276 кромки элементов. Разбиение модели сеткой представлено на рисунке 4.3.

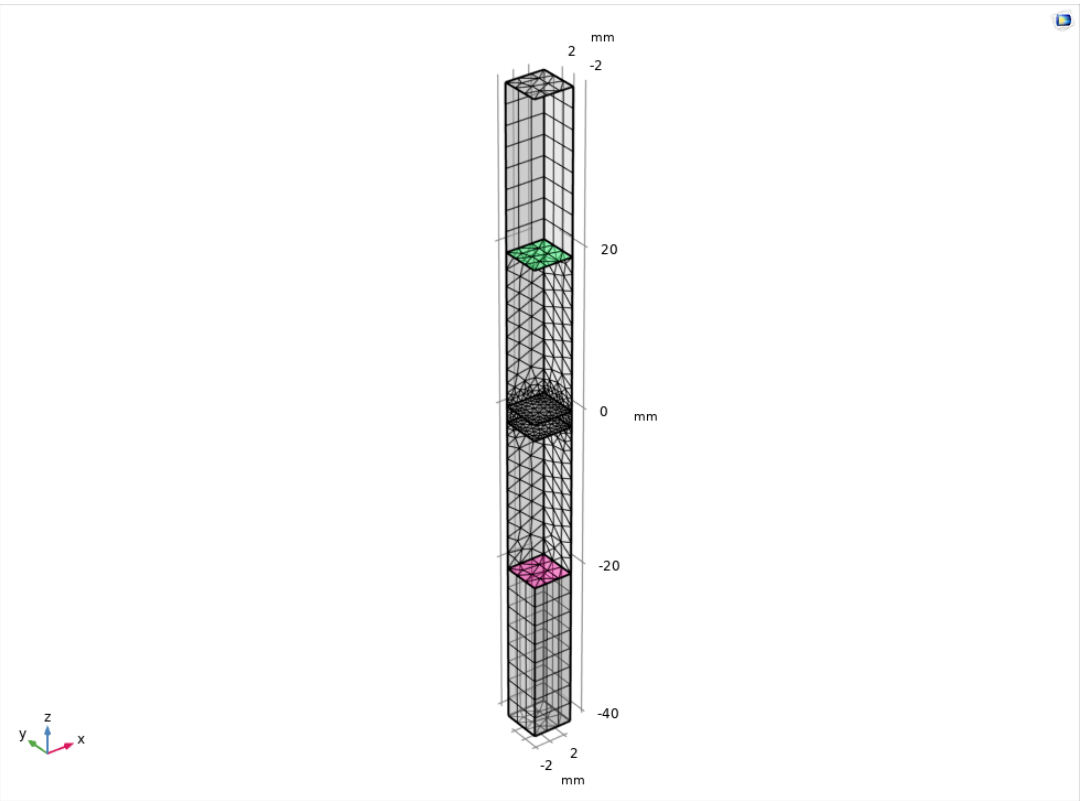


Рисунок 4.3 – Задание конечно-элементной сетки ППАН в программном комплексе COMSOL Multiphysics

6) Выбор, настройка и запуск расчётов.

В качестве основного исследования выбран модуль «Frequency Domain». Модуль позволяет задать пороговые значения моделируемых частот и шаг, с которым будет изменяться частота. Пример задания частот приведён на рисунке 4.4.

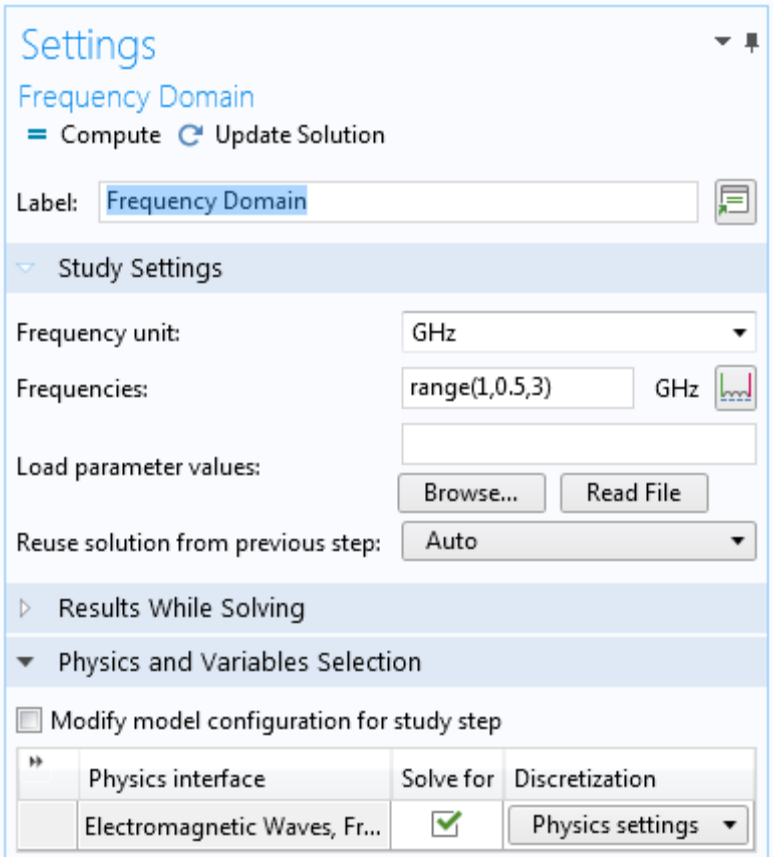


Рисунок 4.4 – Задание конечно-элементной сетки ППАН в программном комплексе COMSOL Multiphysics

Для изучения радиопоглощающих способностей ППАН в зависимости от толщины слоя и его электропроводности данные параметры необходимо варьировать. Для этого в модель введено дополнительное исследование «Parametric Sweep», которое позволяет управлять параметрами. В данном случае модуль «Parametric Sweep» управляет (меняет) электропроводность и толщиной слоя ППАН. Пример задания параметров представлен на рисунке 4.5. Параметр «All combinations» позволяет смоделировать все комбинации заданных параметров.

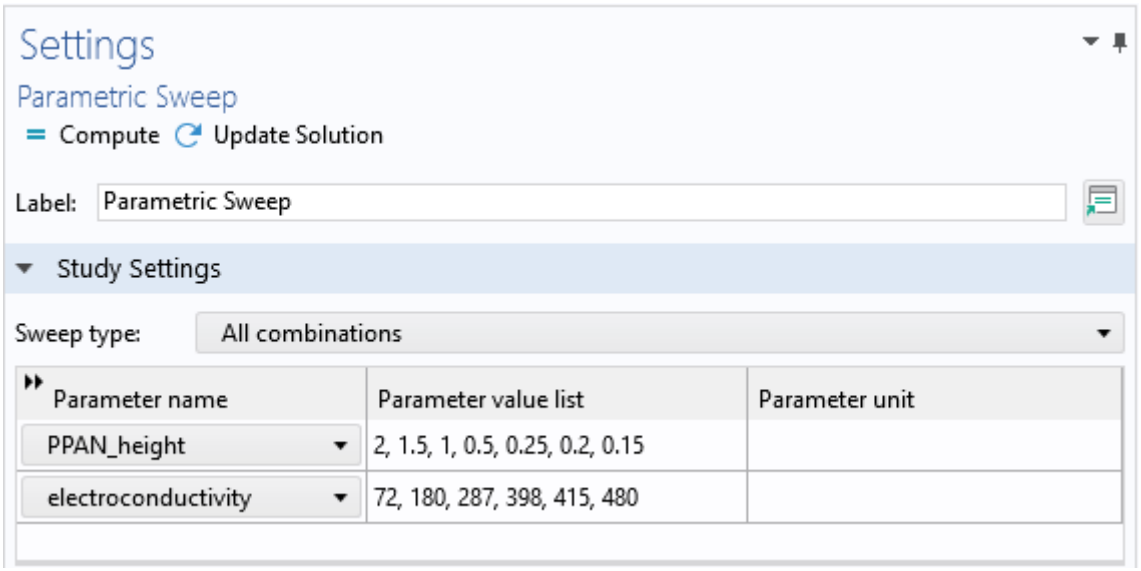


Рисунок 4.5 – Задание варьирования параметров ППАН в программном комплексе COMSOL Multiphysics

7) Визуализация и постобработка

Программный комплекс COMSOL Multiphysics обладает широкими возможностями постобработки данных и их визуализации. Пример моделирования поглощения электромагнитного излучения приведён на рисунке 4.6.

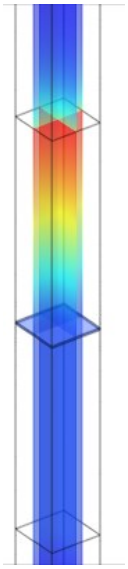


Рисунок 4.6 – Визуализация поглощения электромагнитной волны слоем ППАН толщиной 2 мм.

4.2 Результаты моделирования взаимодействия слоя ППАН с электромагнитным излучением на частотах 1–3 ГГц

Для изучения радиопоглощающих характеристик ППАН варьируются параметры электропроводности и толщины его слоя, при этом параметры диэлектрической и магнитной проницаемости получены экспериментально [111]. 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, и приведённые в главе 1 на рисунках 1.8, 1.10 и в таблице 1.1 [77, 105]. 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.

Визуальный пример прохождения электромагнитной волны с частотой 3 ГГц через слой ППАН толщиной 0.2 мм и электропроводностью 180 См/м приведён на рисунок 4.7.

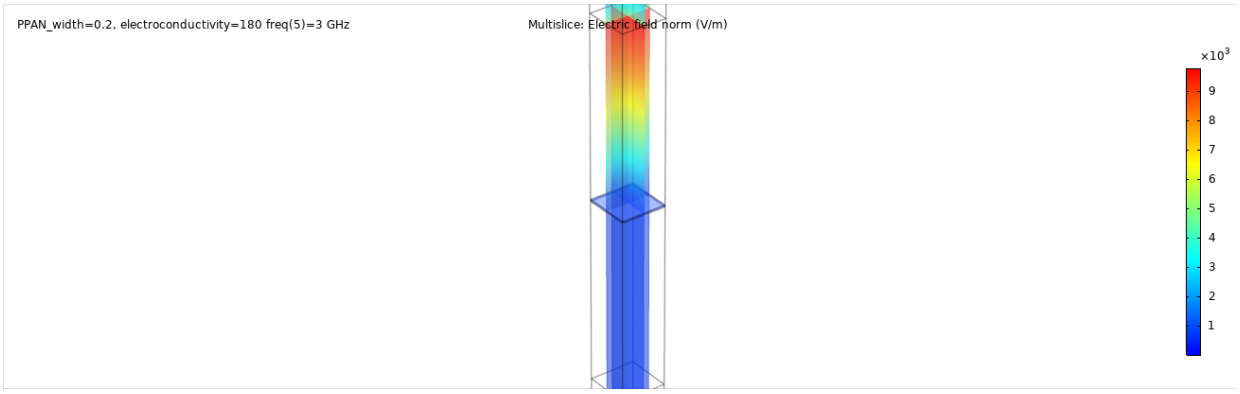


Рисунок 4.7 – Визуализация поглощения электромагнитной волны слоем ППАН толщиной 0.2 мм и электропроводностью 180 См/м на частоте 3 ГГц.

На рисунке видно, что большая часть энергии волны не прошла материал. Амплитуда волны после прохождения материала визуально не наблюдается, что отчётливо наблюдается на рисунке 4.9. Также на рисунке 4.9 выделены горизонтальные срезы показывающие значения электромагнитной волны перед прохождением слоя, в момент прохождения слоя и после.

Визуальный анализ срезов рисунка 4.8, а также анализ значений последних трёх шкал, показывает значительное убывание энергии волны.

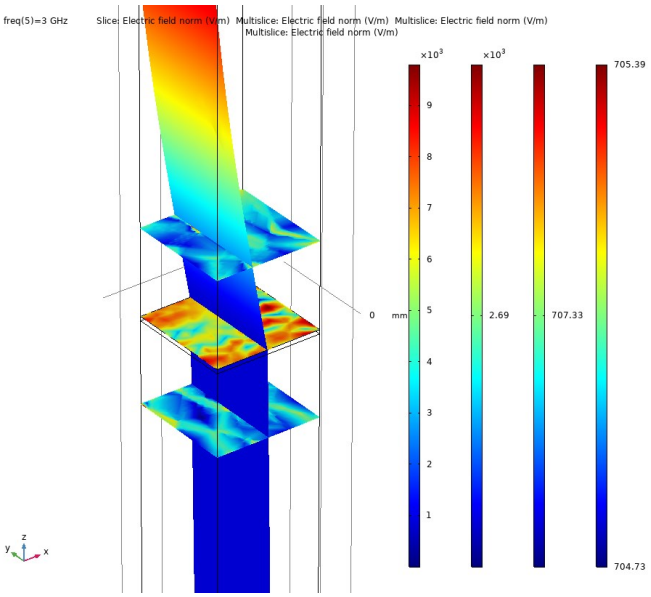


Рисунок 4.8 – Визуализация убывания амплитуды электромагнитной волны после прохождения слоя ППАН толщиной 0.2 мм и электропроводностью 180 См/м на частоте 3 ГГц.

Результаты моделирования коэффициента отражения s11 в дБ приведены в приложении 5, в приложении 6 данные представлены в качестве отношения коэффициентов падающей волны к отражённой. На рисунке 4.9 представлен трёхмерный график коэффициента отражения волны s11 от различных слоёв ППАН. Анализ графика показал монотонное уменьшение значения силы вернувшейся в порт волны с увеличением частоты для слоёв ППАН до 0.5 мм. Более тонкие слои имеют постоянные значения коэффициента отражения для различных моделируемых частот. Наименьшей силой затухания волны обладает слой в 1 мм, а наибольшей - слой в 0.15 мм. Вероятнее всего это связано с тем, что часть волны проходит тонкие слои ППАН.

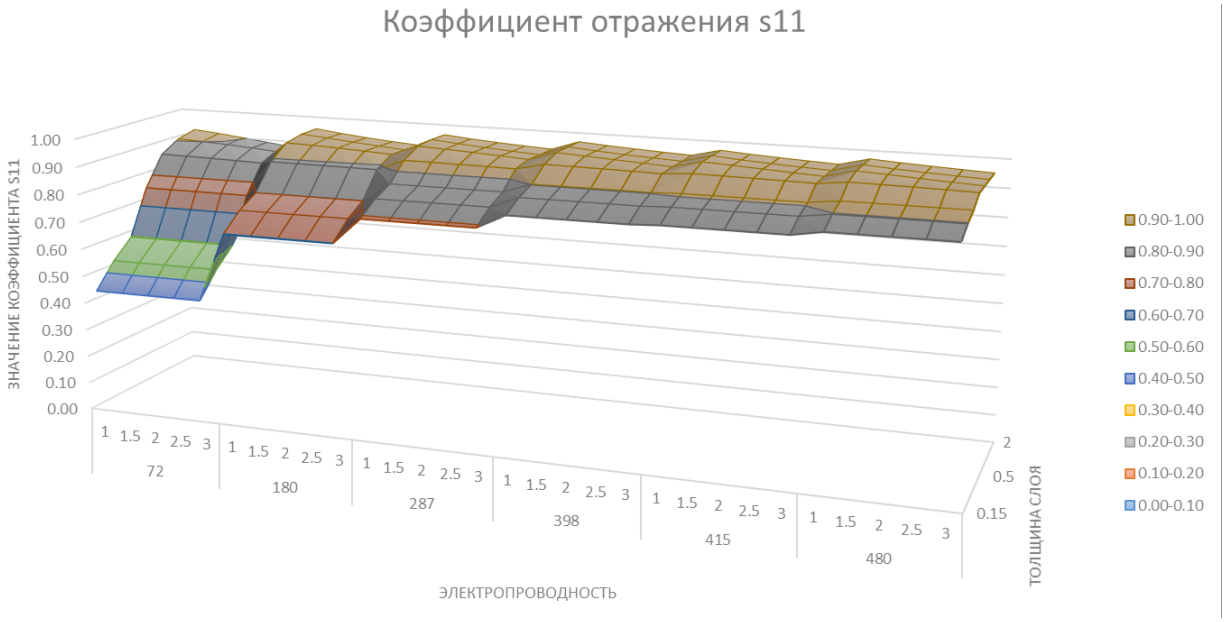


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента отражения s11 электромагнитного излучения с частотой 1–3 ГГц от толщины слоя и электропроводности ППАН

Анализ данных, приведённых в приложении 8, показал, что с увеличением электропроводности величина s11 также увеличивается. Таким образом, наименьшим значением коэффициента отражения обладает ППАН толщиной 0.15 мм и наименьшей электропроводностью в 72 См/м. Он имеет показатель отражения в -3,45 дБ 44%. ППАН толщиной 2 мм и электропроводностью 480 См/м имеет коэффициент отражения -0,2 дБ или 94%.

На рисунке 4.10 представлен график прохождения волны через слой ППАН в зависимости от электропроводности и толщины слоя от порта 1 до порта 2. Исходя из графика видно, что лишь пренебрежимо малая часть волны проходит сквозь структуру. Наблюдается прямая зависимость между толщиной слоя ППАН и величиной затухания.

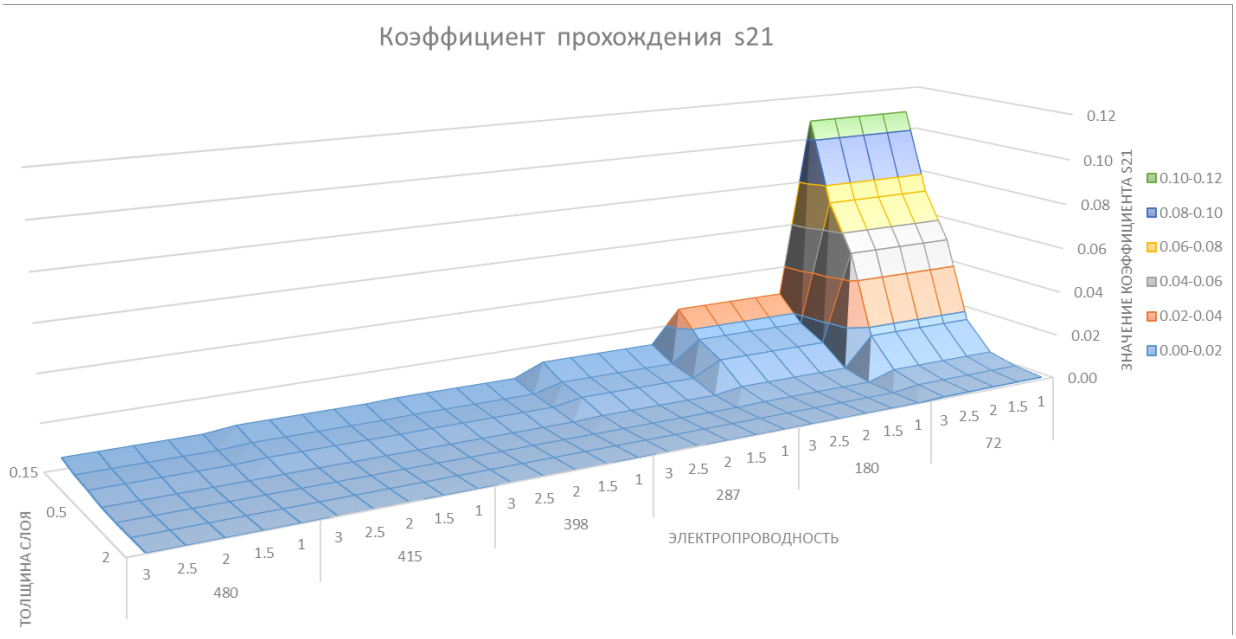


Рисунок 4.10 – Зависимость коэффициента пропускания s21 электромагнитного излучения с частотой 1–3 ГГц от толщины слоя и электропроводности ППАН

Анализ данных графика и таблиц, приведённых в приложениях 7 и 8, показал, что ППАН практически не пропускает электромагнитное излучение. Даже слой в 0,15 мм пропускает всего 10 %, или –9,6 дБ падающего излучения.

На основе произведённых вычислений была сформирована таблица величины поглощённого излучения, представленная в приложении 14. Её график представлен на рисунке 4.11.

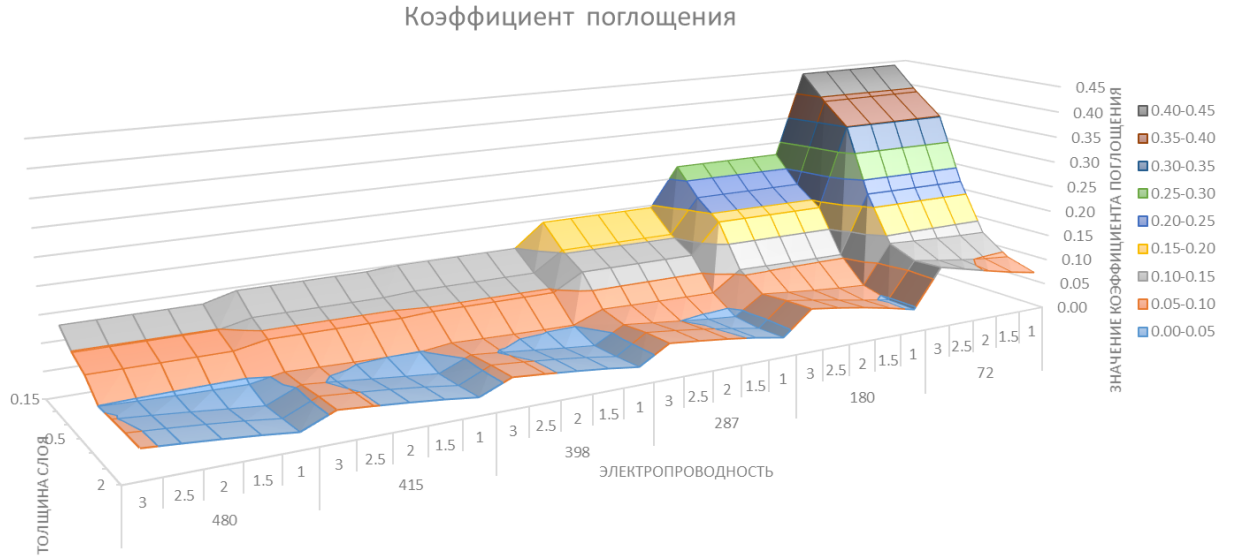


Рисунок 4.11 Зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения с частотой 1–3 ГГц от толщины слоя и электропроводности ППАН

Анализ данных, представленных в таблице приложения 9, показал, что наибольшей величиной поглощения обладают слои ППАН толщиной 0.15, 0.2, 0.25 мм и электропроводностью 72 См/м. Они поглощают от 35 до 44% излучения. ППАН с электропроводностью в 180 См/м и толщины слоя в 0.15 способен поглощать около 27%.

Анализ данных показ что, падая на слой ППАН, электромагнитная волна в диапазоне 1–3 ГГц отражается практически без потерь. С увеличением толщины слоя ППАН увеличивается коэффициент отражения. С увеличением электропроводности коэффициент отражения также увеличивается. Эффект отражения падающей волны от материала может объясняться тем, что ППАН имеет характеристики диэлектрика и при определённой толщине слоя происходит переотражение не только от его поверхности, но и от слоёв материала, расположенных за ней. Моделирование показало, что толщины в 0.15 мм достаточно, чтобы поглощать до 44% излучения. ППАН с толщиной слоя в 2 мм и электропроводностью 180 См/м способен отражать 94% и поглощать 5 % падающего излучения. Через слой ППАН толщиной всего 0.5 мм и электропроводностью 180 См/см проходит менее 10% излучения.

Таким образом, моделирование показало прямую зависимость между коэффициентом отражения и величиной электропроводности. Высокое значение показателя отражающей способности модели ППАН во многом обусловлено идеально гладкой поверхностью непористого материала, моделирующего ППАН. Снижение электропроводности материала позволит электромагнитной волне проходить через весь слой углеродной матрицы, тем самым увеличивая коэффициент поглощения. Аналогичных моделированию экспериментов не проводилось.

4.3 Результаты моделирования взаимодействия металлокомпозита на основе ППАН с электромагнитным излучением на частотах 3–50 ГГц

В разделе смоделировано поглощение электромагнитной волны слоем ППАН с электропроводностью 72 и 180 См/м, содержащего частицы металлов,

а также без них на частотах 3–50 ГГц. Рассмотрим условие квазистационарности для частиц металлов в ППАН. В процессе моделирования предполагалось, что кластеры металлов, содержащиеся в ППАН, имеют максимальный размер 10 ÷ 200 нм. Длинна волны в СВЧ диапазоне варьируется от 1 до 10 см или на частоте 3 – 100 ГГц. Тогда условие квазистационарности принимает следующий вид:

$$0.00000001 \div 0.0000002 \ll 0.001 \div 0.1 \text{ (в метрах)} \qquad (4.1)$$

Таким образом, для металлов выполняется условие квазистационарности следовательно, квантовые эффекты не играют существенной роли. Тогда, для частичек металлов величину диэлектрической и магнитной проницаемости можно считать константой.

На краях модели параллелепипеды, имеющие розовые и зелёные грани, заданы как «идеально согласованный слой» (perfectly matched layer – PML).

Для уменьшения объёма вычислений представим частицы металлов как 25 кругов с определённым радиусом. При этом их общая площадь будет равна объёму, который заполняют частички металлов в реальном материале. То есть если в реальном материале объём металла равен 20%, то в модели совокупный объём кругов будет также равен 20%. Толщина таких кругов будет бесконечно мала. А значит падающая на них электромагнитная волна будет мгновенно заряжать весь круг, как если бы она падала на частичку металла. Каждый круг будем для определенности считать выполненным из железа.

На основе данных, приведенных в разделе 4.2, будем моделировать слои ППАН, способные пропускать более 10% падающего излучения. Таким образом, были выбраны следующие данные для моделирования: толщина слоя 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25, 0.15; электропроводность: 72 и 180 См/м. Расположение кругов, имитирующих частички металлов, приведено на рисунке 4.12. Слой, содержащий металлические круги, расположен по центру толщины слоя ППАН. Каждый круг имеет радиус 0.2 мм.

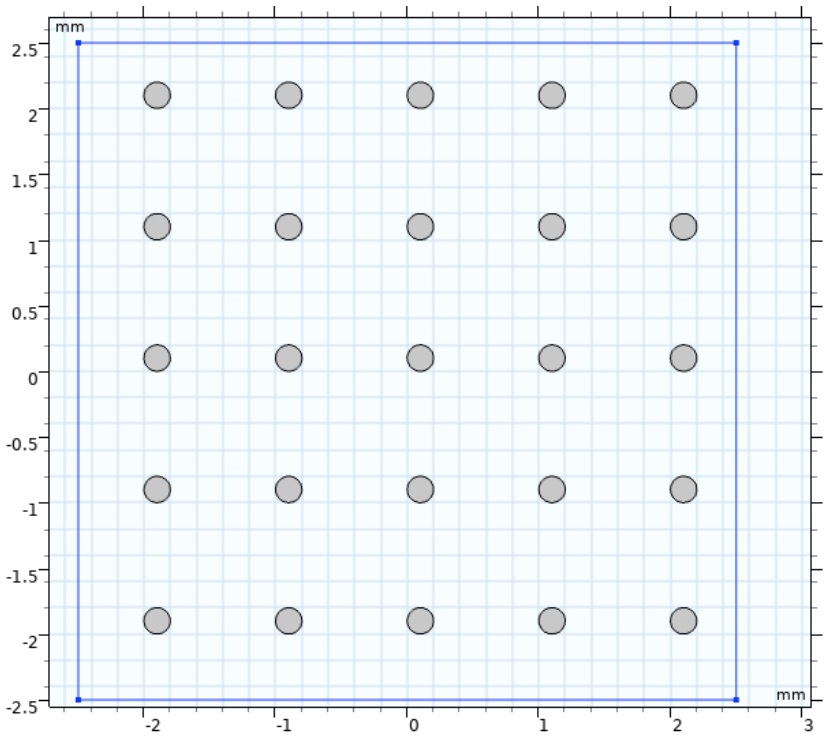
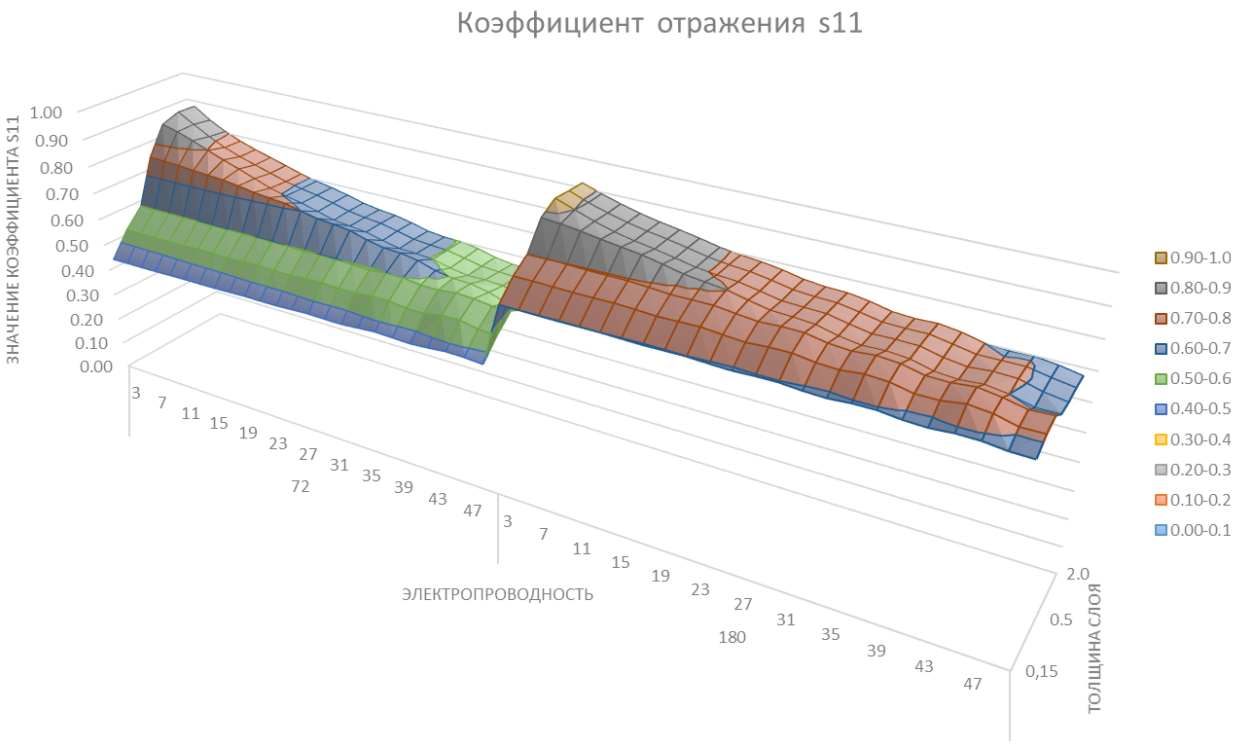
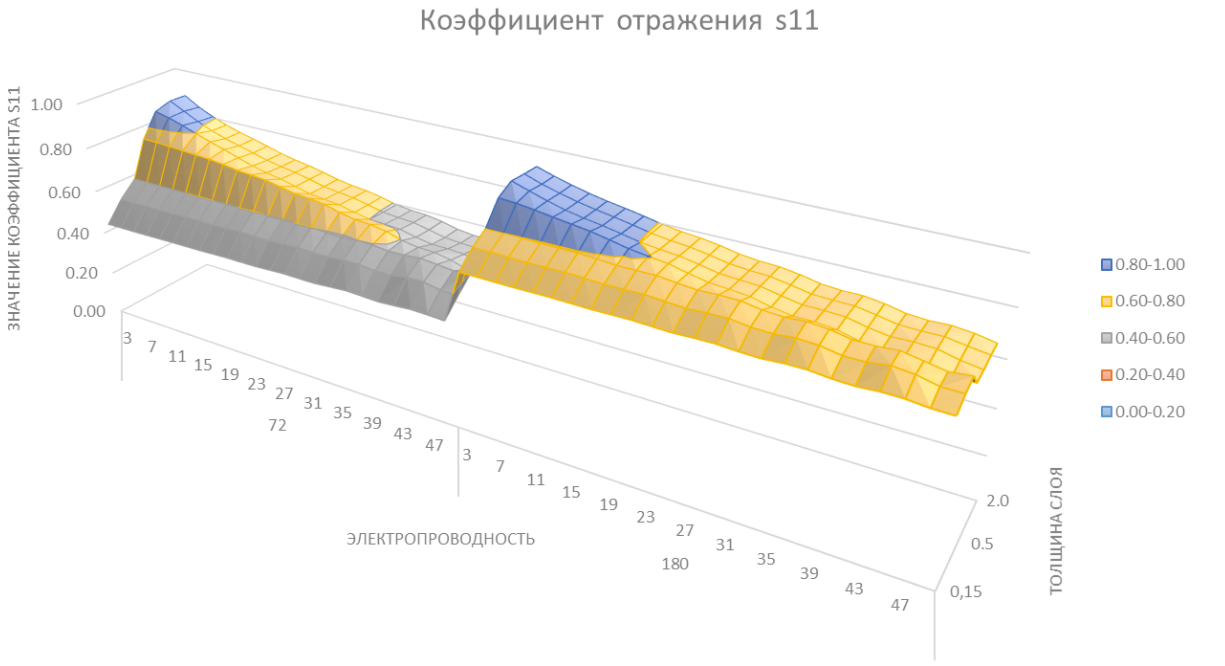


Рисунок 4.12 – Расположение металлических кругов в слое ППАН.

На рисунке 4.13 представлен коэффициент отражения s11 для слоёв ППАН с различной толщиной и электропроводностью 72 и 180 См/м, содержащие слой из металлов и не содержащие такой слой. Данные коэффициента s11 для всех моделей, содержащих металлический слой, представлены в приложениях 10 и 12. В приложении 15 представлены данные аналогичного моделирования ППАН без слоя металлов.



а)



б)

Рисунок 4.13 – График коэффициента отражения s11 волны пиролизованным полиакрилонитрилом: а) содержащим металлы б) не содержащим металлы.

Анализ данных и графика показал, что зависимостью коэффициента отражения от частоты обладает ППАН с толщиной слоя не менее 0,3 мм. Так, для ППАН толщиной в 0.15 мм и электропроводностью 72 См/м коэффициент

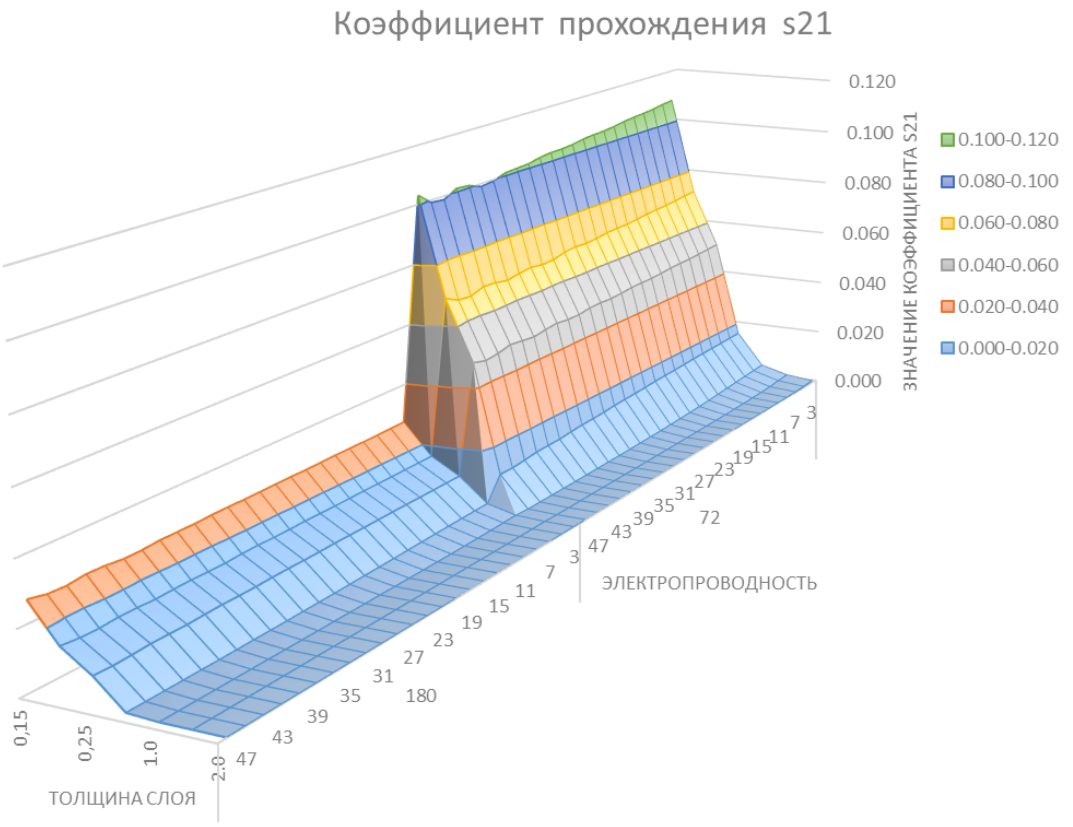
отражения практически не меняется и составляет 45%. Добавление плоскости с металлом в ППАН никак не повлияло на эту зависимость для слоя 0.15 – 0.5 мм. Для ППАН с толщиной слоя от 1 мм наблюдается увеличение отражения. Так, величина отражения для слоя 2 мм и электропроводностью 72 См/м увеличилась с 88% до 92% на частоте 3 ГГц. Такие характеристики материала характерны для металлических пластин, экранирующих волны. Сравнение коэффициента отражения s11 на частоте 45 ГГц представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.2 – Сравнение коэффициента отражения s11 моделей слоев ППАН, содержащих и не содержащих плоскости металлов, на частоте 45 ГГц.

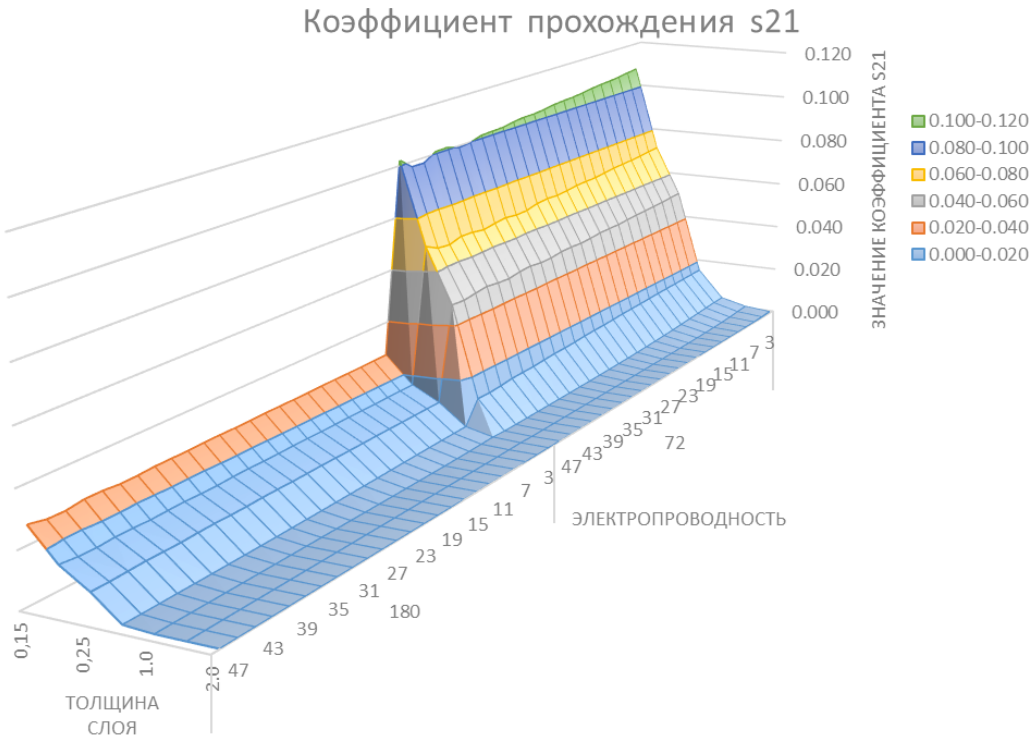
	Без металлической плоскости		С металлической плоскостью	
Электропроводность, См/м	72	180	72	180
Толщина слоя ППАН, мм				
0.15	0,48	0,69	0,48	0,69
0.20	0,55	0,73	0,55	0,73
0.25	0,59	0,73	0,59	0,73
0.50	0,57	0,67	0,58	0,70
1.00	0,56	0,68	0,57	0,71
1.50	0,54	0,67	0,57	0,70
2.00	0,54	0,68	0,56	0,70

Таким образом, добавление плоскости из металла в слой ППАН значительно влияет на свойства модели лишь для слоя пиролизованного полиакрилонитрила от 0.5 мм. Для объяснения причин такого поведения необходимо рассмотреть величину коэффициентов прохождения и поглощения излучения.

Значения коэффициента прошедшей волны для всех моделей представлены в приложениях 11 и 13. В приложении 16 представлены данные моделирования для слоя ППАН без слоя металлов. График коэффициента прохождения волны через слой ППАН, содержащего плоскость с металлами, представлен на рисунке 4.14.



а)



б)

Рисунок 4.14 – Коэффициент прохождения s21 волны через слой ППАН: а) содержащий металлы б) не содержащий металлы

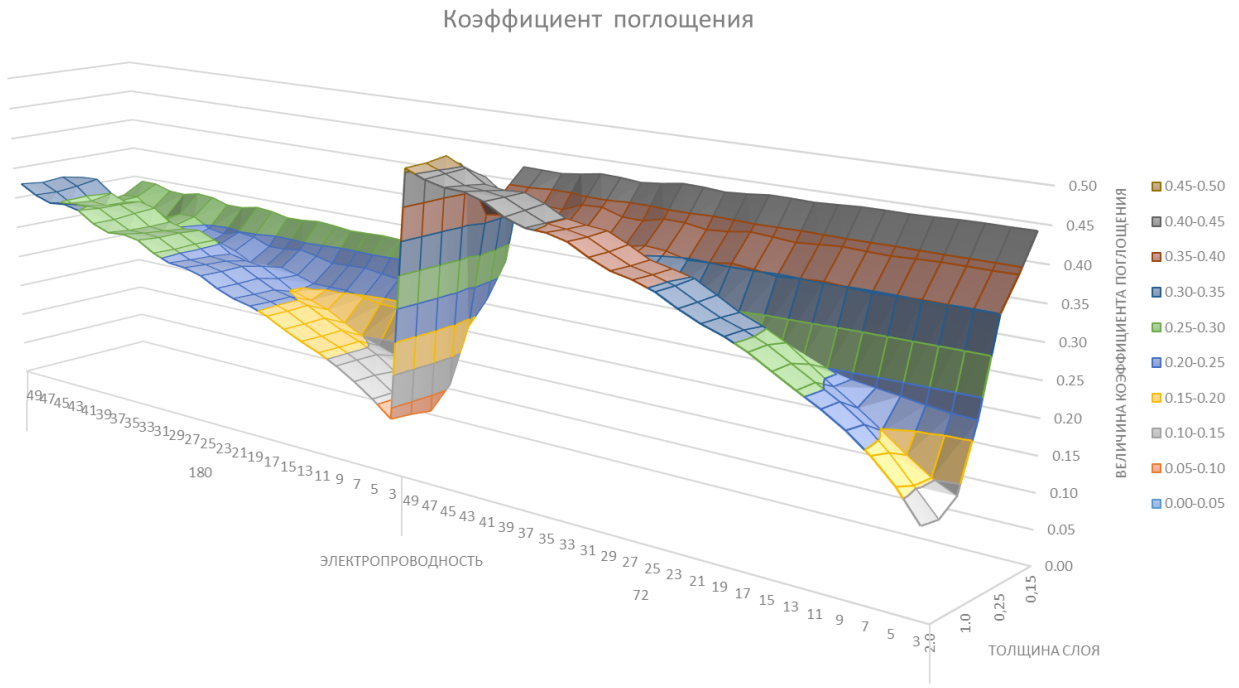
Исходя из данных, представленных на графиках, видно, что коэффициент прохождения незначителен. Даже для слоя ППАН толщиной в 0.15 мм и электропроводностью 72 См/м он составляет чуть более 10%. С увеличением частоты коэффициент прохождения незначительно меняется во всех моделях. Столь низкие показатели прохождения излучения и высокие отражения характерны не для диэлектриков, а металлов. Сравнение характеристик величины прохождения s21 моделей, содержащих и не содержащих плоскость металлов, приведено в таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Сравнение коэффициентов прохождения s21 моделей слоев ППАН, содержащих и не содержащих плоскости металлов, на частоте 45 ГГц.

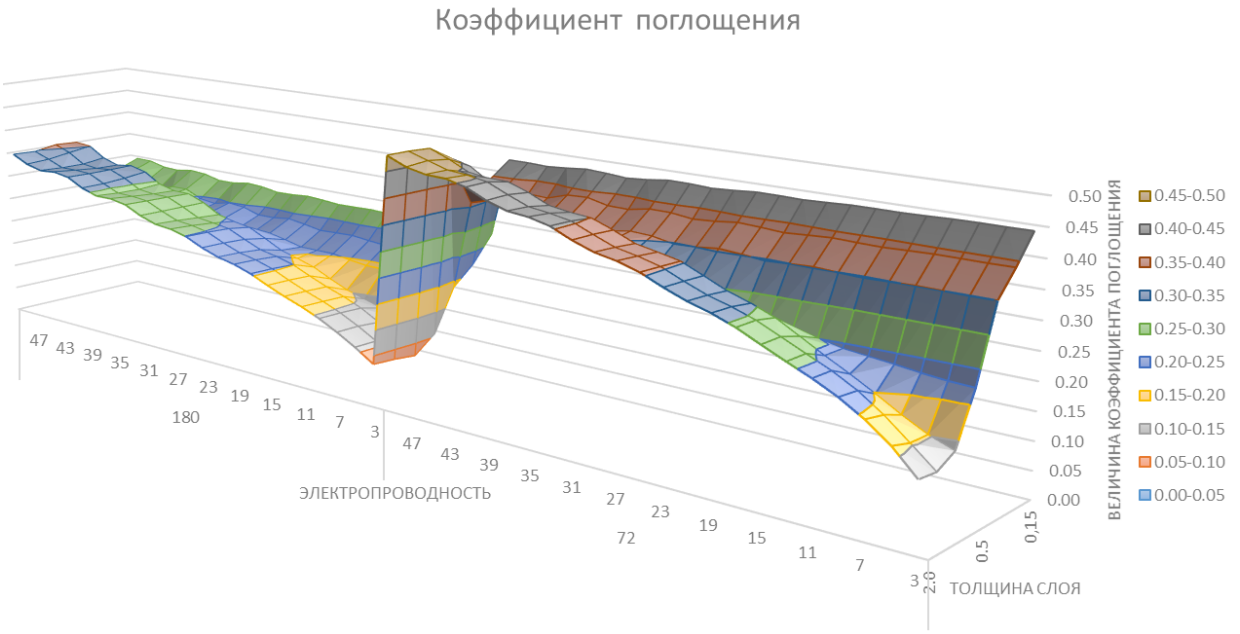
	Без металлической плоскости		С металлической плоскостью	
Электропроводность, См/м	72	180	72	180
Толщина слоя ППАН, мм				
0.15	0,098	0,025	0,099	0,026
0.20	0,066	0,015	0,066	0,015
0.25	0,048	0,009	0,048	0,009
0.50	0,012	0,001	0,011	0,001
1.00	0,000	0,000	0,000	0,000
1.50	0,000	0,000	0,000	0,000
2.00	0,000	0,000	0,000	0,000

Анализ данных показал незначительное уменьшение коэффициента прохождения. Это связано, в первую очередь, с тем, что изначально структура во всех случаях моделирования показывает малые значения данного показателя.

Значения коэффициента поглощения волны для всех моделей представлены в приложениях 12 и 14. В приложении 17 приведены данные моделирования без слоя металлов. График коэффициента поглощения электромагнитного излучения для двух случаев электропроводности представлен на рисунке 4.15.



а)



б)

Рисунок 4.15 – Коэффициент поглощения в диапазоне частот 3 – 50 ГГц ППАН, содержащий металлическую плоскость а) содержащий металлы б) не содержащий металлы

Анализ совокупности всех построенных моделей, показал, что ППАН проявляет в большей степени экранирующие свойства. Так, падая на слой ППАН, волна отражается от него, если толщина слоя достаточно велика. Слой толщиной 0.5 мм и электропроводностью 72 См/м отражает от 80% до 60%

падающего излучения и пропускает всего 0.5% излучения. Отражающие способности слоя ППАН с электропроводностью 180 См/м превосходят аналогичные модели с данным показателем в 72 См/м. Так, моделируемый ППАН с толщиной слоя 2 мм и электропроводностью 180 См/м способен отражать от 90% до 70% падающего на него излучения. Таким образом, излучение отражается не от поверхности материала, как это происходит в металлах, а от его значительного слоя. Проходя через тонкий слой ППАН в 0.15 мм, излучение в значительной мере поглощается материалом. Наилучшие показатели для самого тонкого слоя ППАН объясняются тем, что он пропускает через себя наибольшее количество электромагнитной волны, порядка 10% для слоя 0.5мм с электропроводностью 72 См\м. С увеличением толщины слоя количество отражённого излучения возрастает, а пропускаемого - уменьшается. Латентность характеристик ППАН с толщиной слоя менее 0.25 мм к частоте падающего излучения можно объяснить малым значением толщины слоя. Такая толщина слоя выходит из диапазона СВЧ излучения с длиной волны от 1 см (100 ГГц) до 10 см (3 ГГц), в котором проявляются релятивистский эффект в структуре. С увеличением частоты коэффициент прохождения незначительно меняется во всех моделях.

В работе [108] представлены показатели коэффициента отражения, прохождения и поглощения металлокомпозитов Fe–Co/ППАН, полученных из разных прекурсоров. Они представлены на рисунках 4.16, 4.17, 4.18. Использовали следующие прекурсоры: ацетилацетонат железа ($C_{15}H_{21}FeO_6$) ($Fe_{ац.ац}$) (Fe^{+3}), ферроцен ($Fe(CH_5)_2$) ($Fe_{ф.}$) (Fe^{+2}), ацетат кобальта четырехводный ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) ($Co_{ац}$). Для нахождения параметров использовался векторный анализатор цепей AnritsuWiltron 37369A в объемном резонаторе (28WCAK, КСВН=1.30).

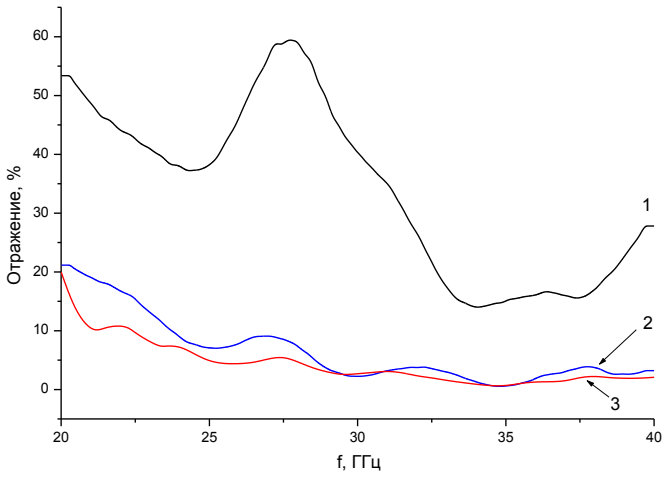


Рисунок 4.16 – Коэффициент отражения нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из различных прекурсоров: 1– прекурсор $Fe_{ф.}$–$Co_{ац.}$/ПАН (700 °С. 40 масс. % Ме); 2– прекурсор Feф.–Coац./ПАН (800 °С. 20 масс.% Ме); 3– прекурсор Feац.ац.–Coац./ПАН (800 °С. 20 масс.% Ме).

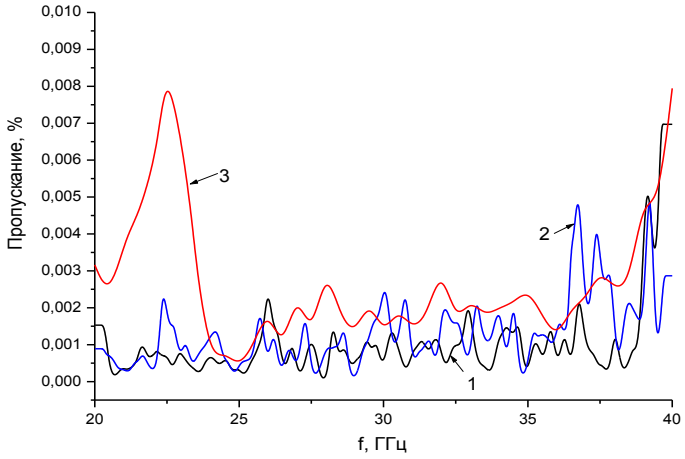


Рисунок 4.17 – Коэффициент прохождения нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из различных прекурсоров: 1– прекурсор $Fe_{ф.}$–$Co_{ац.}$/ПАН (700 °С. 40 масс. % Ме); 2– прекурсор Feф.–Coац./ПАН (800 °С. 20 масс.% Ме); 3– прекурсор Feац.ац.–Coац./ПАН (800 °С. 20 масс.% Ме).

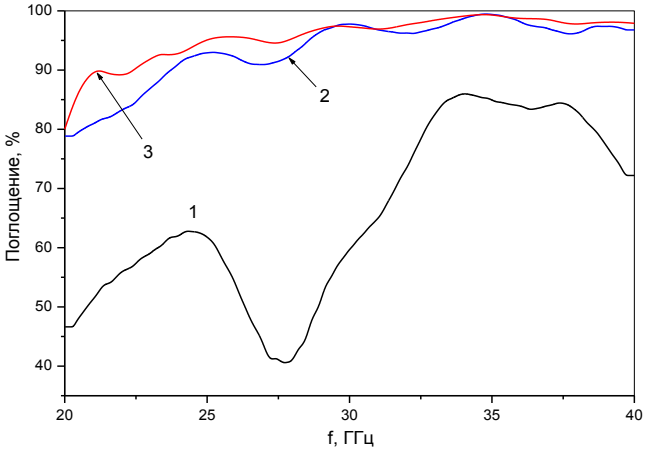


Рисунок 4.18 – Коэффициент поглощения нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из различных прекурсоров: 1 – прекурсор $Fe_{ф.}$-$Co_{ац.}$/ПАН (700 °С, 40 масс.% Ме), 2 – прекурсор $Fe_{ф.}$-$Co_{ац.}$/ПАН (800 °С, 20 масс.% Ме), 3 – прекурсор $Fe_{ац.ац.}$-$Co_{ац.}$/ПАН (800 °С, 20 масс.% Ме).

Сопоставление результатов, представленных на графиках рисунков 4.16, 4.17, 4.18, с графиками, представленными на рисунках 4.13, 4.14, 4.15, показал, что ППАН, полученный из прекурсора Феф. – Соац./ПАН (700 °С. 40 масс. % Ме), сопоставим с характеристиками смоделированного ППАН толщиной 0.15 мм и 0.2 мм и электропроводностью 72 См/м. Таким образом, наихудшие результаты для реального образца сопоставимы с наилучшими показателями модели.

Коэффициент пропускания электромагнитной волны реальных образцов показывает их полную непрозрачность, что сопоставимо с ППАН толщиной от 0.5 мм и электропроводностью 180 См/м. Коэффициент поглощения синтезированных материалов сопоставим с наилучшими показателями модели ППАН с толщиной 0.15 мм и электропроводностью 72 См/м.

Таким образом, модели ППАН демонстрируют более высокий коэффициент отражения по сравнению с образцами, полученными в реальных экспериментах.

Научной группой (МИСиС) был проведен ряд экспериментальные исследования коэффициента поглощения электромагнитной волны в зависимости от толщины слоя для нанокомпозитов на основе Ni-Co/ППАН в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц. Результаты исследования опубликованы в журнале «Известия РАН. Серия физическая» (2021) [209]. Данный нанокомпозит синтезировали при температурах 700°С и 800°С с содержанием металла 20 и 40 масс.%. Толщина слоя варьировалась в пределах от 0.1 до 3 мм. На рисунке 4.19 представлены результаты экспериментов.

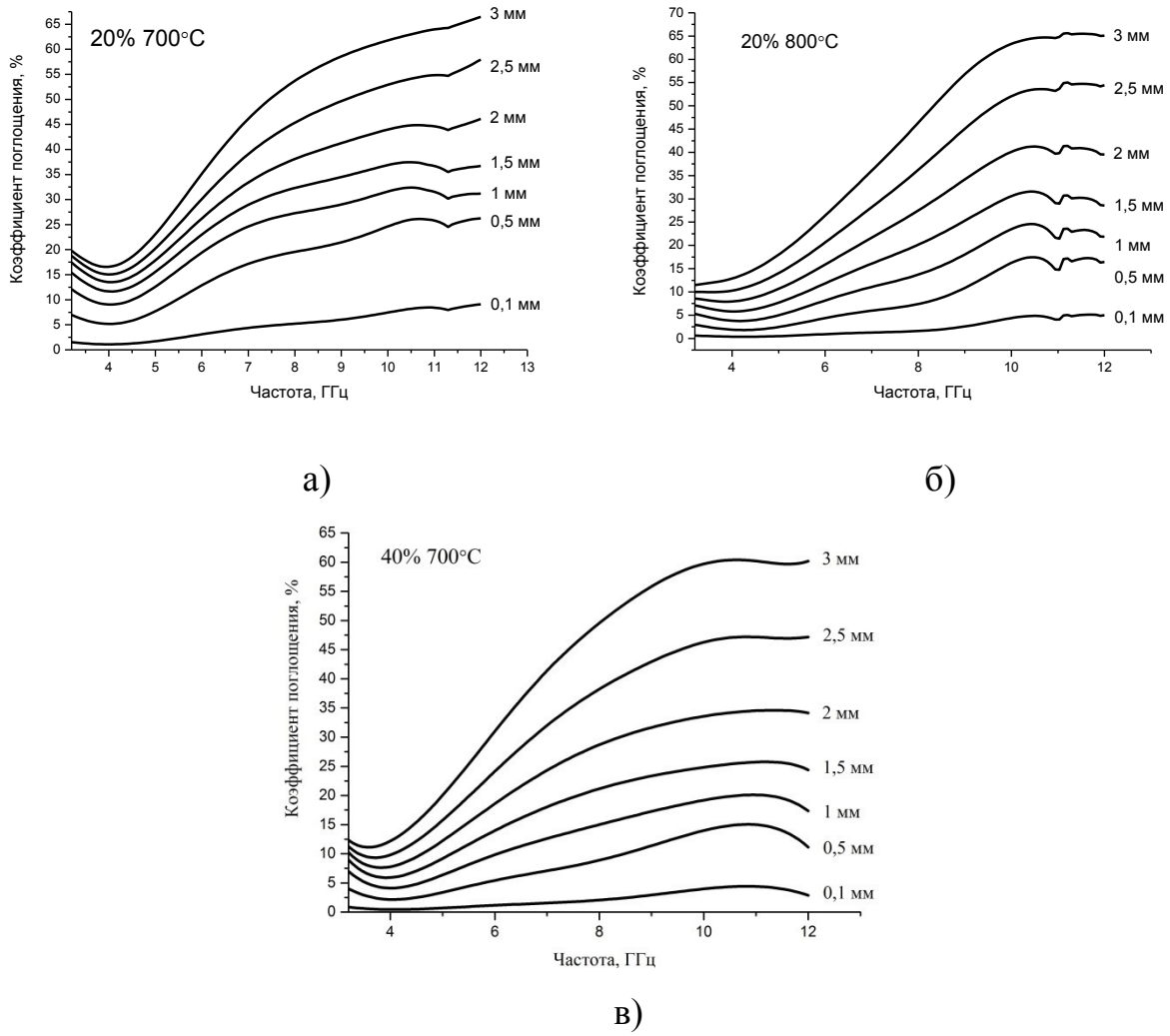


Рисунок 4.19 – Частотная зависимость коэффициента поглощения в зависимости от толщины слоя для образцов нанокомпозитов NiCo/C с различным содержанием металлов и температурой синтеза: T = 700 °C, $C_{ме}$ = 20 масс.% (а), T = 800 °C, $C_{ме}$ = 20 масс.% (б), T = 700 °C, $C_{ме}$ = 40 масс.% (в).

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 общий случай поглощения на электронной подсистеме образцов, связанный с наличием зон и межзонных переходов.

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:

$$A(\omega,\mu_e,\mu_h,T) = A^{intra}(\omega,\mu_e,\mu_h,T) + A^{inter}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)$$

$$A^{inter}(\omega,\mu_e,\mu_h,T) = \frac{\frac{4\pi}{c} Re\sigma^{(1)}_{inter}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)}{\left|\frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)\right|^2}$$

$$A^{intra}(\omega,\mu_e,\mu_h,T) = A^{intra}_e(\omega,\mu_e,T) + A^{intra}_h(\omega,\mu_h,T) = \frac{\frac{4\pi}{c} Re\sigma^{(1)}_{intra}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)}{\left|\frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)\right|^2}$$

$$\frac{\sigma^{(1)}_{intra}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)}{\frac{e^2 g_s q_v}{16\hbar}} = \frac{4i}{\pi}\frac{T}{\hbar(\omega+i\gamma_p)}\left[F_0\left(\frac{\mu_e}{T}\right) + F_0\left(-\frac{\mu_h}{T}\right)\right]$$

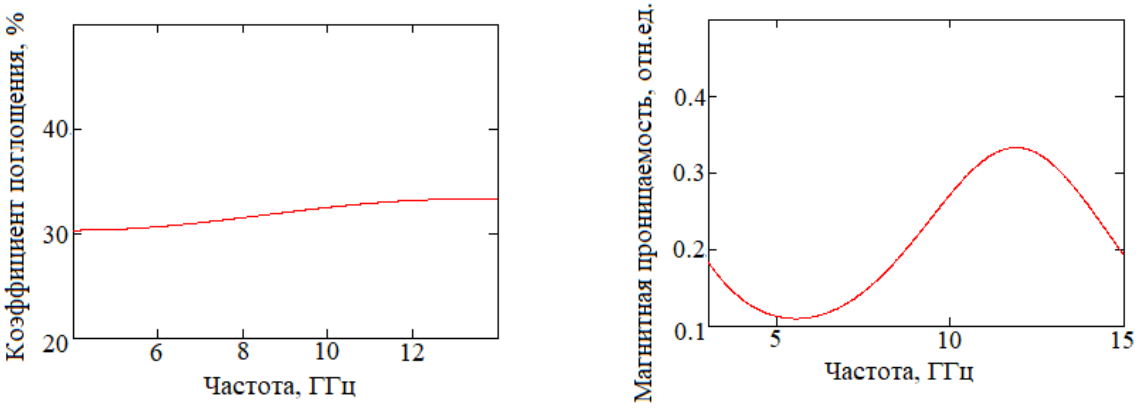
$$= \frac{4i}{\pi}\frac{T}{\hbar(\omega+i\gamma_p)} ln\left[\left(1+e^{\frac{\mu_e}{T}}\right)\left(1+e^{-\frac{\mu_h}{T}}\right)\right]$$

$$\hbar\gamma_{intra}(E) = \frac{|E|}{\frac{\zeta}{2} + \sqrt{1+\frac{E^4}{E_i^4}} - 1}$$

$$\frac{\sigma^{(1)}_{inter}(\omega,\mu_e,\mu_h,T)}{\frac{e^2 g_s q_v}{16\hbar}} = \frac{-i}{\pi}\int_0^\infty dE\left(\frac{1}{1+exp\left(\frac{-E-\mu_h}{T}\right)} - \frac{1}{1+exp\left(\frac{E-\mu_e}{T}\right)}\right)\times\frac{\hbar(\omega+i\gamma_{inter})}{E^2 - \left[\frac{\hbar(\omega+i\gamma_{inter})}{2}\right]^2}$$

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 4.20. 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.



а) б)

Рисунок 4.20 – Результаты моделирования: зависимости коэффициента поглощения а) электромагнитного излучения в зависимости от частоты, б) мнимой части магнитной проницаемости.

В результате анализ теоретических моделей и практических экспериментальных данных показал, что увеличение температуры синтеза приводит к увеличению электропроводности и размера зёрен металлической фазы. С ростом объёмной доли металлической фазы в композите и температуры его получения, композит перестаёт эффективно поглощать электромагнитное излучение, а начинает отражать его. Таким образом, наиболее эффективно способны поглощать электромагнитное излучение композиты с низким содержанием металлов, полученные при не высоких температурах запекания.

Помимо сопоставления моделей с практическими данными, полученными для Ni-Co/ППАН, выполнено сопоставление результатов моделирования с данными, полученными в результате изучения коэффициента поглощения электромагнитной волны в зависимости от толщины слоя для нанокомпозитов на основе Fe-Co/ППАН.

Выводы, полученные в результате анализа данных моделирования, совпадают с результатами практических экспериментов. Анализ модели показал сходимость результатов моделирования с экспериментальными данными на качественном уровне. Количественное несоответствие экспериментальных результатов и результатов моделирования связано с

первоначальными параметрами моделируемого ППАН, извлечёнными из экспериментальных данных для диапазона частот 1 – 3 ГГц. Дальнейшее изучение характеристик ППАН при пропускании через него электромагнитного излучения более высоких частот позволит приблизить характеристики модели к реальным экспериментам.

4.4 Выводы по Главе 4

Построена модель поглощения электромагнитной волны слоем ППАН. Модель учитывает действительную и мнимую часть диэлектрической и магнитной проницаемости, полученные экспериментально. В модели учитываются квантовые эффекты, возникающие в слое ППАН в СВЧ диапазоне.

Проведено моделирование слоя ППАН с различной толщиной слоя и электропроводностью, в диапазоне частот 1–3 ГГц. Всего было построено 42 модели. 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. Впервые для ППАН создана модель поглощения электромагнитного излучения. Сопоставление коэффициента поглощения для модели ППАН толщиной 0.15 мм с толщиной более 0.25 мм показало, что электромагнитная волна отражается не от всего объёма материала, а преимущественно от его небольшой толщи, практически не проходя через него. Таким образом, сделан вывод, чтобы увеличить коэффициент поглощения необходимо снизить электропроводность ППАН.

Смоделирован слой ППАН с электропроводностью 72 и 180 См/м, 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 100 металлических кругов, моделирующих частицы металла, общая площадь которых составляла 20% от всей площади плоскости. Всего было получено 28

модели. 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 2 мм и электропроводностью 72 См/м увеличилась с 88% до 92% на частоте 3 ГГц. 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 отразится 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. Сопоставление экспериментальных результатов и результатов моделирования показало их расхождение. Это в первую очередь связано с первоначальными параметрами моделируемого ППАН. Данные параметры были определены для более низкого диапазона частот 1 – 3 ГГц. Дальнейшее изучение характеристик ППАН при пропускании через него электромагнитного излучения более высоких частот позволит приблизить характеристики модели к реальным экспериментам.

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 толщины 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 тройное соединение 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 толщиной 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 толщины 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 толщиной 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 запрещенной щели, который выглядит 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 толщиной 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 отразится 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. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Полимерные композиционные материалы / М.Л. Кербер, А.А. Раваева. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 557 с.
2. Carbon Related Materials: Commemoration for Nobel Laureate Professor Suzuki Special Symposium at IUMRS-ICAM2017 : 1. Carbon Related Materials / eds. S. Kaneko [et al.]. – Springer Singapore, 2021. – 394 p.
3. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials: Basics and Applications. Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials / ed. Y. Kubozono. – Springer Singapore, 2019.
4. Nanostructured Carbon-Based Materials for Fuel Cell Applications / L.F. Mabena [et al.] // Carbon Related Materials. – 2021. – P. 357-390.
5. Eguchi, R. Graphite and Intercalated Compound Superconductors: Atomic and Electronic Structures / R. Eguchi, F. Matsui // Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials. – 2019. – Graphite and Intercalated Compound Superconductors. – P. 1-28.
6. Superconductivity of Bulk CaC6 / N. Emery [et al.] // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 95. – № 8. – P. 087003.
7. Fabrication of new superconducting materials, CaxK1−xCy ($0 < x < 1$) / H.T.L. Nguyen [et al.] // Carbon. – 2016. – Vol. 100. – P. 641-646.
8. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C 6 Yb and C 6 Ca / T.E. Weller [et al.] // Nature Physics. – 2005. – Vol. 1. – № 1. – P. 39-41.
9. Патент SU 1721634 A1, 01.11.1989. Способ получения проводящих покрытий // Зализная Н.Ф., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э., Козлов Ю.Г., Хрекин А.В., Щекин И.А. – 1992.
10. Химия полисопряженных систем / Берлин А.А., [и др.]. – М.: Химия. – Москва: Химия, 1972. – 272 с.
11. Давыдов, Б.Э. Некоторые химические особенности и полупроводниковые свойства полисопряженных систем: диссертация на

соискание ученой степени доктора химических наук. / Б.Э. Давыдов. – Москва, 1965. – 487 с.

12. Исследование свойств нанокомпозитов на основе термообработанного полиакрилонитрила (обзор) / В.В. Козлов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 8. – С. 35-46.

13. Ghorpade, R.V. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films / R.V. Ghorpade, D.W. Cho, S.C. Hong // Carbon. – 2017. – Vol. 121. – P. 502-511.

14. Nanomaterial for High-Density Magnetic Data Storage 1 / G. S.P [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – Vol. 47. – P. 32-67.

15. Xu, Y.H. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications : Proceedings of the Sixth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers / Y.H. Xu, J. Bai, J.-P. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 311. – № 1. – P. 131-134.

16. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor / S.N. Khadzhiev [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56. – № 6. – P. 522-528.

17. Lu, A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – Magnetic Nanoparticles. – № 8. – P. 1222-1244.

18. Давлетова, О.А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила : дис. ... кандидат физико-математических наук : 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах / Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского. Волгоград, 2010. 140 с.

19. Козлов, В.В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ик нагрева полимеров : дис. ... доктор технических наук : 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники / Нац. исслед. технол. ун-т «МИСиС». Москва, 2009. 308 с.

20. Qanati, M.V. Main structural and mechanical properties of electrospun PAN-based carbon nanofibers as a function of carbonization maximum temperature / M.V. Qanati, A. Rasooli, M. Rezvani // Polymer Bulletin. – 2021.

21. Grishin, D.F. Controlled Synthesis of Acrylonitrile-Based Polymers as Precursors for Carbon Fiber Production / D.F. Grishin, I.D. Grishin // Fibre Chemistry. – 2019. – Vol. 50. – № 6. – P. 514-523.

22. 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.

23. PAN-based carbon fiber@SnO2 for highly reversible structural lithium-ion battery anode / Q. Han [et al.] // Ionics. – 2018. – Vol. 24. – № 4. – P. 1049-1055.

24. 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.

25. Григорьев, Ю.Г. От электромагнитного смога до электромагнитного хаоса. К оценке опасности мобильной связи для здоровья населения / Ю.Г. Григорьев // Медицинская Радиология И Радиационная Безопасность. – 2018. – Т. 63. – № 3.

26. Zahid, Z. Estimation of microwave pollution / Z. Zahid, Azhar.A. Rizvi // Optik. – 2016. – Vol. 127. – № 3. – P. 1307-1311.

27. A review on carbon/magnetic metal composites for microwave absorption / B. Wang [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – Vol. 86. – P. 91-109.

28. Recent advances in carbon nanotubes-based microwave absorbing composites / X. Chen [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 17. – P. 23749-23761.

29. The magnetic properties of nanocomposites Fe-Co/C based on polyacrylonitrile / M.F. Bulatov [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2015. – Vol. 9. – № 6. – P. 828-833.

30. Патент РФ № 2552454 C2, 08.10.2013. Способ синтеза металлоуглеродного нанокомпозита FeCo/C // Патент России № RU 2552454 C2. 2015/ Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Козлов В.В., Костишин В.Г., Попкова А.В., Кожитов С.Л., Якушко Е.В. / Л.В. Кожитов [и др.].

31. Features of Formation of the Nanoparticles of Alloys in Metal-carbon Nanocomposites FeCo / C and NiCo / C on Based Polyacrylonitrile / L.V. Kozhitov [et al.]. – 2014. – Vol. 3. – № 6. – P. 03038-1-03038-4.

32. The Structure and Magnetic Properties Metal-carbon Nanocomposites FeCo /C on Based of Polyacrylonitrile / L.V. Kozhitov [et al.] // Журнал нано-та електронної фізики. – 2014. – Vol. 3. – № 6. – P. 03039-1-03039-4.

33. 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.

34. A novel Fe3O4/carbon nanotube composite film with a cratered surface structure for effective microwave absorption / G. Wu [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – № 14. – P. 11508-11519.

35. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон. / Беркович А.К., Сергеев В.Г., Малахо А.П. – Москва: МГУ, 2010. – 63 с.

36. Коршак, В.В. Прогресс полимерной химии / В.В. Коршак. – АН СССР, Ин-т элементоорганич. соединений. – М.: Наука, 1965. – 418 с.

37. Optical gain in silicon nanocrystals : Optoelectronics I: Materials and Technologies for Optoelectronic Devices / L. Dal Negro [et al.] // Optical Materials. – 2001. – Vol. 17. – № 1. – P. 41-44.

38. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л.В. Кожитов [и др.]. – Юго-Западный государственный университет, .

39. Патент US № WO/1996/010901, 11.04.1996. Metal filaments for electromagnetic interference shielding // Патент США № PCT/US1995/012455. 29.09.1995/ CHUNG Deborah Duen Ling, SHUI Xiaoping.

40. Макеева, Н.А. Получение электропроводящего материала на основе медьсодержащего полиакрилонитрила для химических сенсоров газов / Н.А. Макеева, Т.В. Семенистая // Известия Юфу. Технические Науки. – 2009. – Т. 6. – № 95. – С. 202-208.

41. Земцов, Л.М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1994. – Т. 36. – № 6.

42. Алексеевна, Б.Т. Моделирование физико-химических свойств материалов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила с различными модифицирующими добавками / Б.Т. Алексеевна, С.Т. Валерьевна, П.В. Владимирович // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2013. – Т. 145. – № 8.

43. Валерьевна, С.Т. Энергоэфективные датчики газа на основе нанокомпозитных материалов металлсодержащего полиакрилонитрила / С.Т. Валерьевна, П.В. Владимирович, Л.А. Александровна // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2014. – Т. 4. – № 153. – С. 219-229.

44. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло / М.М. Фалчари [и др.] // Нано- И Микросистемная Техника. – 2013. – № 8.

45. Большой энциклопедический политехнический словарь : гл. ред. А.Ю.Ишлинский 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 656 с: а-ил с.

46. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы / Фиалков А.С. – Москва: Энергия, 1979. – 319 с.

47. Колокольцев, С.Н. Природные и искусственные углеродные материалы / С.Н. Колокольцев. – Москва: Ленанд, 2016. – 264 с.

48. Лу Пин. Разработка технологии изготовления и исследование характеристик сенсоров диоксида азота и хлора на основе пленок полиакрилонитрила : дис. ... канд. тех. наук : 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах / Южный федеральный университет. Таганрог, 2012. 176 с.

49. Renschler, C.L. Carbon films from polyacrylonitrile / C.L. Renschler, A.P. Sylwester, L.V. Salgado // Journal of Materials Research. – 1989. – Vol. 4. – № 2. – P. 452-457.

50. Патент РФ № 2009147628/02, 21.12.2009. Способ получения прозрачных проводящих покрытий // Патент России № RU 2451768 C2. 2009/ Сочугов Н.С., Захаров А.Н., Соловьев А.А., Работкин С.В.

51. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс термической деструкции полиакрилонитрила и парамагнитные свойства продуктов термопревращения. Т. 15 / М.А. Гейдерих [и др.]. – ВМС. А. – ВМС. А., 1973. – 1239 с.

52. L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, V.V. Kozlov, Yu.M. Korolev, Yu.M. Shulga, and O.N. Efimov. Influence of fullerene on the formation of polyconjugated system in thin polyacrylonitrile film under in treatment / L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, V.V. Kozlov, Yu.M. Korolev, Yu.M. Shulga, and O.N. Efimov. – 1998. – Vol. 10. – P. 141.

53. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В.В. Козлов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 20-26.

54. Aspects of the thermal transformation of graft ethylene-propylene-polyacrylonitrile (SKEP-PAN) copolymers / A.D. Aliyev [et al.] // Polymer Science U.S.S.R. – 1981. – Vol. 23. – № 4. – P. 814-822.

55. 06.02-19C.409 О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака // Рж 19с. Химия Высокомолекулярных Соединений. – 2006. – № 2. – С. 409.

56. Geiderikh, M.A. Study of the thermal conversion of polyacrylonitrile / M.A. Geiderikh, B.É. Davydov, B.A. Krentsel' // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1965. – Vol. 14. – № 4. – P. 618-623.

57. Изучение пиролизованных пленок полиакрилонитрила методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов / Ю.М. Шульга [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1996. – Т. 38. – № 6.

58. О формировании сопряженных связей C=N и их превращении при щелочном гидролизе полиакрилонитрила / Г.П. Карпачева [и др.]. – 2000. – Т. 42. – № 6. – С. 954.

59. Матвеец, Ю.А. Фемтосекундная спектроскопия неравновесных процессов в новых карбонсодержащих материалах / Ю.А. Матвеец, А.М. Попов. – Российский фонд фундаментальных исследований, 1998.

60. Фемтосекундная спектроскопия неравновесных процессов в новых карбонсодержащих материалях / Ю.А. Матвеец [и др.]. – 1996.

61. Study of the properties of nanocomposite cobalt-containing IR-pyrolyzed polyacrylonitrile films / T.V. Semenistaya [et al.] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51. – № 1. – P. 9-17.

62. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л.М. Земцов [и др.] // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48. – № 6.

63. Nanostructured carbon materials based on ir-pyrolized polyacrylonitrile / G.P. KARPACHEVA [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials : NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology

/ eds. T.N. Veziroglu [et al.]. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. – P. 577-586.

64. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles / B. Lu [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Vol. 320. – № 6.

65. Core–shell hybrid nanomaterials based on CoFe2O4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine / C.I. Covaliu [et al.] // Powder Technology. – 2013. – Vol. 237. – P. 415-426.

66. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water / K.H. Ang [et al.] // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15. – № 5.

67. Afghahi, S.S.S. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure / S.S.S. Afghahi, A. Shokuhfar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 370. – P. 37-44.

68. Fe3O4/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance / T. Zhang [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2013. – Vol. 178. – № 1. – P. 1-9.

69. Kodama, R.H. Magnetic nanoparticles / R.H. Kodama // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – Vol. 200. – № 1. – P. 359-372.

70. Сидоренко, Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы / Ю.Н. Сидоренко. – ТГУ. – Томск, 2006. – 139 с.

71. Annealing effect on the soft magnetic properties of high moment FeCo–O thin films : Nanostructured Advanced Magnetic Materials, Based on a workshop held at Irsee, Germany, 9-13 June, 2002 / S. Ohnuma [et al.] // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 48. – № 7. – P. 903-908.

72. Synthesis and magnetic behavior of ultra-small bimetallic FeCo/graphite nanoparticles / M. Castrillón [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24. – № 50. – P. 505702.

73. Superparamagnetic FeCo and FeNi Nanocomposites Dispersed in Submicrometer-Sized C Spheres / E.M.M. Ibrahim [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – № 42. – С. 22509-22517.

74. Microwave absorbing materials using Ag–NiZn ferrite core–shell nanopowders as fillers / C.-H. Peng [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 284. – P. 113-119.

75. Darling, S.B. A materials chemistry perspective on nanomagnetism / S.B. Darling, S.D. Bader // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Vol. 15. – № 39. – P. 4189-4195.

76. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах : в 2 т. / Н. Мотт, Э. Дэвис. – Москва: Мир, 1982. – Т. 1-2.

77. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов [и др.] // Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники. – 2012. – № 3.

78. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties / Z. Zhou [et al.] // Polymer. – 2009. – Vol. 50. – № 13. – P. 2999-3006.

79. Муратов, Д.Г. Разработка основ технологии получения углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокомпозитов на основе полиакрилонитрила и солей металлов : дис. ... канд. тех. наук : 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники / Московский институт стали и сплавов. Москва, 2008. 166 с. : 05.27.06/Муратов Дмитрий Геннадьевич ; Моск. ин-т стали и сплавов.

80. Effect of plasma treatment on surface chemical-bonding states and electrical properties of polyacrylonitrile nanofibers / Y.H. Kang [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 7090-7094.

81. Basheer, R.A. Electrically conducting thin films obtained by ion implantation in pyrolyzed polyacrylonitrile / R.A. Basheer, S. Jodeh // Material Research Innovations. – 2001. – Vol. 4. – № 2. – P. 131-134.

82. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile–silver nanocomposites by γ-irradiation / H. Liu [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2001. – Vol. 61. – № 1. – P. 89-91.

83. Synthesis of silver nanoparticles by γ-ray irradiation in acetic water solution containing chitosan / P. Chen [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – Vol. 76. – № 7. – P. 1165-1168.

84. Synthesis of core-shell silver–polyaniline nanocomposites by gamma radiolysis method / M.R. Karim [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2007. – Vol. 45. – № 24. – P. 5741-5747.

85. Surface modifications of carbon nanotube/polyacrylonitrile composite films by proton beams / C. Pirlot [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 372. – № 3. – P. 595-602.

86. Козлов, В.В. Исследование и разработка технологии коллоидно-химического полирования поверхности арсенида галлия / В.В. Козлов. – 1997. – № Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – С. 28.

87. Словарь нанотехнологических терминов [Электронный ресурс]. – URL: https://amp.ru.google-info.cn/4272209/1/slovar-nanotekhnologicheskikh-terminov.html (дата обращения: 06.04.2021).

88. Чвалун, С.Н. Полимерные нанокомпозиты : 7 / С.Н. Чвалун. – 2000. – № Природа. – С. 22-30.

89. Силиньш, Э.А. Каталитическое воздействие ИК излучения на химические превращения. Т. 11 / Э.А. Силиньш, Я.А. Эйдус. – Кинетика и катализ, 1970. – 555 с.

90. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles / K. Zehani [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 591.

91. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов [и др.] // Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники. – 2012. – № 3.

92. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates / Y. Yang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – № 1. – P. 549-552.

93. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles / X.G. Liu [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – № 3. – P. 891-897.

94. Co-ferrite spinel and FeCo alloy core shell nanocomposites and mesoporous systems for multifunctional applications / K. Zhang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – № 7. – P. 07B525.

95. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties / K. Jurkiewicz [et al.] // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – Evolution of glassy carbon under heat treatment. – № 5. – P. 3509-3523.

96. FeCo alloy nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption / W. Chu [et al.] // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – № 23. – P. 13636-13649.

97. Golchinvafa, S. Magnetic and microwave absorption properties of FeCo/CoFe2O4 composite powders / S. Golchinvafa, S.M. Masoudpanah, M. Jazirehpour // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 809. – P. 151746.

98. Microwave absorption properties of core double-shell FeCo/C/BaTiO3 nanocomposites / J. Jiang [et al.] // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – № 8. – P. 3967-3971.

99. Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption / D. Liu [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 514. – P. 10-20.

100. Ferrari, A.C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2001. – Т. 64. – № 7. – С. 075414.

101. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption / J. Xiang [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2014. – Vol. 60. – P. 589-595.

102. Synthesis and excellent electromagnetic wave absorption properties of parallel aligned FeCo@C core–shell nanoflake composites / Y. Zhang [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Vol. 3. – № 41. – P. 10813-10818.

103. Tailoring the input impedance of FeCo/C composites with efficient broadband absorption / D. Li [et al.] // Dalton Transactions. – 2017. – Vol. 46. – № 43. – P. 14926-14933.

104. Разработка технологии получения неподогревных сенсоров газа на основе полиакрилонитрила для гибридных сенсорных систем / К.С. Петровна [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 23. – № 4-2. – С. 13.

105. Формирование нанокомпозитов ni/c на основе полиакрилонитрила под действием ик–излучения / Д.Г. Муратов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2015. – Т. 0. – № 1. – С. 61-65.

106. Попкова, А.В. Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева / А.В. Попкова. – 2015. – С. 22.

107. Godet, C. Hopping model for charge transport in amorphous carbon / C. Godet // Philosophical Magazine B. – 2001. – Т. 81. – № 2. – С. 205-222.

108. Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокомпозитов / И.В. Запороцкова [и др.]. – Волгоград: Издательство Волгоградского государственного университета, 2019. – 534 с.: ил.; 21 см. с.

109. Majetich, S.A. Magnetization Directions of Individual Nanoparticles / S.A. Majetich, Y. Jin // Science. – 1999. – Vol. 284. – № 5413. – P. 470-473.

110. Костикова, А.В. Разработка способа получения пленки на основе углеродного композита с наночастицами пермаллоя FeNi при помощи ИК-

нагрева для применения в эффективных электромагнитных экранах / А.В. Костикова // Тезисы докладов: Микроэлектроника и информатика 18-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. – Москва: МИЭТ, 2011. – С. 38.

111. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И.В. Запороцкова [и др.] // Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники. – 2014. – Т. 17. – № 2.

112. Shokrollahi, H. The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying / H. Shokrollahi // Materials & Design. – 2009. – Vol. 30. – № 9. – P. 3374-3387.

113. Characteristics of nanostructured Fe–33at.%Si alloy powders produced by high-energy ball milling / S.-H. Kim [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 424. – № 1. – P. 204-208.

114. Characterization of mechanically alloyed Fe100−xSix and Fe83.5Si13.5Nb3 nanocrystalline powders / S. Miraghaei [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 203. – № 1. – P. 554-560.

115. Abdellaoui, M. Mechanism of mechanical alloying phase formation and related magnetic and mechanical properties in the Fe□Si system / M. Abdellaoui, T. Barradi, E. Gaffet // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 198. – № 1. – P. 155-164.

116. Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders / J. Ding [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 314. – № 1. – P. 262-267.

117. Shokrollahi, H. Soft magnetic composite materials (SMCs) / H. Shokrollahi, K. Janghorban // Journal of Materials Processing Technology. – 2007. – Vol. 189. – № 1. – P. 1-12.

118. Tian, G. Fabrication and magnetic properties of Fe–6.5% Si alloys by magnetron sputtering method / G. Tian, X. Bi // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 502. – № 1. – P. 1-4.

119. Structure, Microsctructure and Magnetic Properties of Ternary (Fe0.6Al0.4)100-xSix Nanostructured Powders: Effect of Si Addition / N. Boukherroub [et al.] // Journal of Nano Research. – 2019. – Vol. 58. – Structure, Microsctructure and Magnetic Properties of Ternary (Fe0.6Al0.4)100-xSix Nanostructured Powders. – P. 102-117.

120. Костикова, А.В. Разработка основ технологии получения нанокомпозита FeNi3/C на основе полиакрилонитрила, FeCl3×6H2O и NiCl2×6H2O под действием ИК нагрева : дис. ... канд. тех. наук : 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники / Нац. исслед. технол. ун-т ; науч. рук. В.В. Козлов. Москва, 2013. 157 с.

121. Co-carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile / G.P. Karpacheva [et al.] // Polymer Science Series A. – 2009. – Vol. 51. – № 11. – P. 1297.

122. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л.В. Кожитов [и др.] // Материалы 2−й Всеросс. науч.−техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». – Волгоград. – 2009.

123. Дзидзигури, Э.Л. Размерные Характеристики И Агрегирование Нанопорошков / Э.Л. Дзидзигури // Ядерная Физика И Инжиниринг. – 2011. – Т. 2. – № 3.

124. Дзидзигури, Э.Л. Размерные характеристики нанопорошков / Э.Л. Дзидзигури // Российские Нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 11-12.

125. Формирование наночастиц интерметаллидов в структуре металл/углеродного нанокомпозита C-Cu-Zn / Э.Л. Дзидзигури [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – № 1-2. – С. 60-63.

126. Khajepour, M. Structural and magnetic properties of nanostructured Fe50(Co50)–6.5wt% Si powder prepared by high energy ball milling / M.

Khajepour, S. Sharafi // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – № 29. – P. 7729-7737.

127. Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe50Co50 powders prepared by mechanical alloying / M.D. Chermahini [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 474. – № 1. – P. 18-22.

128. Stacking faults and structure analysis of ball-milled Fe–50%Co powders / H. Moumeni [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 122. – № 2. – P. 439-443.

129. Edited by Brian Cantor. Novel nanocrystalline alloys and magnetic nanomaterials / Edited by Brian Cantor. – London, United Kingdom: Taylor & Francis Ltd, 2004. – 325 c.

130. Magnetic and structural studies of mechanically alloyed (Fe50Co50)62Nb8B30 powder mixtures / S. Alleg [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 482. – № 1. – P. 86-89.

131. Phase evolution and magnetic behaviour of Cu–Ni–Co–Fe quaternary alloys synthesized by ball milling / B.N. Mondal [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 116. – № 2. – P. 358-362.

132. Козлов, В.В. Перспективные свойства нанокомпозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 4. – С. 43.

133. Формирование наночастиц Co в металл-углеродных композитах / Э.Л. Дзидзигури [и др.] // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 2. – С. 342-345.

134. Получение и структура металл-углеродных нанокомпозитов Cu-C / Э.Л. Дзидзигури [и др.] // Российские Нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 9-10.

135. Формирование наночастиц интерметаллидов в структуре металлоуглеродного нанокомпозита C-Cu-Zn / Э.Л. Дзидзигури [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – № 1-2. – С. 60-63.

136. Патент WO9610901A1 Япония. Metal filaments for electromagnetic interference shielding / Chung D., Shui.Опубл. 1996.

137. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – БИНОМ. – Москва: Лаборатория знаний, 2017. – Вып. 2-е издание. – 365 с.

138. Wang, W.H. Bulk metallic glasses / W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – Vol. 44. – № 2. – P. 45-89.

139. Soft magnetic properties of bulk FeCoMoPCBSi glassy core prepared by copper mold casting / M. Zhang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – № 7. – P. 07A312.

140. High strength CoFe-based glassy alloy with high thermal stability / J. Qiang [et al.] // Materials Letters. – 2014. – Vol. 114. – P. 126-128.

141. The effect of P on the glass forming ability and soft magnetic properties of Co–Fe–P–Si–B–C–Mo bulk glassy alloys / H. Sun [et al.] // Materials Letters. – 2015. – Vol. 140. – P. 140-143.

142. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability / D.V. Louzguine-Luzgin [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 162. – P. 197-206.

143. Analysis of phase transformations in Fe–(Co)–B–Si–(P) : ISMANAM 2014 / I. Janotova [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 643. – P. S265-S269.

144. Magnetically soft nanomaterials for high-temperature applications : Proceedings of the 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials / T. Kulik [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vols. 449-451. – P. 397-400.

145. Softening and good ductility for nanocrystal-dispersed amorphous Fe–Co–B alloys with high saturation magnetization above 1.7 T / Y. Han [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 657. – P. 237-245.

146. Ohta, M. Recent progress in highBsFe-based nanocrystalline soft magnetic alloys / M. Ohta, Y. Yoshizawa // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – № 6. – P. 064004.

147. Kishore, R. Magnetic properties of amorphous heisenberg ferromagnet with random anisotropy / R. Kishore, I.C. da Cunha Lima, M.C. Forti // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1982. – Vol. 43. – № 4. – P. 337-340.

148. Herzer, G. Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets / G. Herzer // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Vol. 25. – № 5. – P. 3327-3329.

149. Herzer, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets / G. Herzer // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – Vol. 26. – № 5. – P. 1397-1402.

150. Alben, R. Random anisotropy in amorphous ferromagnets / R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi // Journal of Applied Physics. – 1978. – T. 49. – № 3. – C. 1653-1658.

151. Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials : The Diamond Jubilee Issue / G. Herzer // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – Modern soft magnets. – № 3. – P. 718-734.

152. Low core loss of a bcc Fe86Zr7B6Cu1 alloy with nanoscale grain size / A. Makino [et al.] // Materials Transactions, JIM. – 1991. – Vol. 32. – № 6. – P. 551-556.

153. Changes in microstructure and soft magnetic properties of an Fe86Zr7B6Cu1 amorphous alloy upon crystallization / K. Suzuki [et al.] // Materials Transactions, JIM. – 1991. – Vol. 32. – № 10. – P. 961-968.

154. Paul, C.R. Introduction to Electromagnetic Compatibility / C.R. Paul. – 2nd edition. – Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2006. – 1016 c.

155. Hassan, A.A. Multilayer Structure Technique for Improving Determination of Electromagnetic Properties of Radar Absorbers Based on Two-Layer Method and Flanged Rectangular Waveguide Probe / A.A. Hassan.

156. Perfect metamaterial absorber / N.I. Landy [et al.] // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 100. – № 20. – P. 207402.

157. Watts, C.M. Metamaterial Electromagnetic Wave Absorbers / C.M. Watts, X. Liu, W.J. Padilla // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24. – № 23. – P. OP98-OP120.

158. Dual-band wide-angle metamaterial perfect absorber based on the combination of localized surface plasmon resonance and Helmholtz resonance / C. Zhang [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 5652.

159. Electromagnetic wave absorption and compressive behavior of a three-dimensional metamaterial absorber based on 3D printed honeycomb / W. Jiang [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 4817.

160. A fully functionalized metamaterial perfect absorber with simple design and implementation / S.M. Fu [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 36244.

161. Superb electromagnetic wave-absorbing composites based on large-scale graphene and carbon nanotube films / J. Li [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 2349.

162. Epoxy Nanocomposites Filled with Carbon Nanoparticles / M. Martin-Gallego [et al.] // The Chemical Record. – 2018. – Vol. 18. – № 7-8. – P. 928-939.

163. Радиоэкранирующие ткани типа «Метакрон» [Электронный ресурс]. – URL: https://bk.radiostrim.ru/screening/ (дата обращения: 05.04.2021).

164. АО «Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов» [Электронный ресурс]. – URL: http://www.ckbrm.ru/ (дата обращения: 05.04.2021).

165. Банный, В.А. Патент РБ № 7364 , МКП7 A 41D 31/00, G 21F 3/02. Радиопоглощающий материал для верхней одежды/В. А. Банный, Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич. -№ a20011080; Заявл. 19.12.2001; Опубл. 30.09.2005//Афіцыйны бюлетэнь/Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. -2005. -№3. Банный, В.А., Макаревич, А.В., Пинчук, Л.С. / В.А. Банный, А.В. Макаревич, Л.С. Пинчук.

166. Патент РФ № 2011112861/07, 04.04.2011. Радиозащитная Одежда // Патент России № RU 107387 U1. 2011/ Фатхутдинов, Р.Х., Тарасов, Л.А.,

Комлев, Р.А., Лексина, Е.А., Аракелян, И.А., Сухова, А.А., Антонович, О.А., Штукина, Е.А.

167. Патент РФ № 2012156312/08, 27.05.2013. Защитный экран для снижения уровня микроволнового излучения сотовых телефонов // Патент России № RU 128790 U1. 2013/ Сусляев, В.И., Найден, Е.П., Доценко, О.А., Кулешов, Г.Е. / В.И. Сусляев [и др.].

168. Индивидуальный Экран Для Защиты От Электромагнитного Излучения Мобильных Телефонов Сотовой Связи / В.В. Биттер [и др.].

169. Островский, О.С. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн / О.С. Островский, Е.Н. Одаренко, А.А. Шматько // Фізична інженерія поверхні. – 2003. – № 1, № 2. – С. 161-173.

170. Захарьев, Л.Н. Рассеяние волн «черными» телами / Л.Н. Захарьев, А.А. Леманский. – Москва: Советское радио, 1972. – 288 с.

171. Меньшова, С.Б. Материалы И Покрытия Для Защиты От Электромагнитного Излучения (обзор) / С.Б. Меньшова // Инжиниринг И Технологии. – 2017. – Т. 2. – № 1.

172. Новиков, Г.К. Физика диэлектрических материалов / Г.К. Новиков. – Иркутский национальный исследовательский технический университет. – Иркутск: Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2006. – 53 с.

173. Radar-absorbing materials for protection against high power microwave radiation / All-Russian scientific research institute of aviation materials [et al.] // Proceedings of VIAM. – 2015. – Vol. 0. – № 3. – P. 7-7.

174. Ковнеристый, Ю.К. Материалы, поглощающие СВЧ-излучения / Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазарева, А.А. Раваев. – Москва: Наука, 1982. – 164 с.

175. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах : ФТС. Сер. «Физика твердого состояния» / ред. Е.А. Котомин [и др.]. – Рига: Зинатне, 1983. – 287 с.

176. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела: Учебное пособие. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела / ред. В.П.

Смирнов, Ленинградский государственный университет им. А.А. Жданова. – Л: ЛГУ, 1987. – 375 с.

177. Закис, Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами : Физика твердого состояния / Ю.Р. Закис, Л.И. Канторович, Е.А. Котомин; ред. К.К. Шварц. – Рига: Зинатне, 1991. – 382 с.

178. Алпатова, А.А. MNDO-расчеты электронно-энергетического строения диоксинов / А.А. Алпатова, И.В. Запороцкова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Всероссийская конференция молодых ученых. сб. науч тр. Всерос. конф. молодых ученых . — Саратов: Изд-во СГУ. – 2001. – С. 269.

179. Захаров, И.П. Последовательный учет кулоновского взаимодействия в квантовохимических расчетах моделей твердого тела / И.П. Захаров, М.З. Балявичус, А.О. Литинский // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1982. – Т. 18. – № 1. – С. 16-24.

180. Жидомиров, Г.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур / Г.Д. Жидомиров, И.В. Михейкмн // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. – 1984. – № 9. – С. 161.

181. Dewar, M.J.S. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters / M.J.S. Dewar, W. Thiel // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99. – № 15. – P. 4899-4907.

182. Попл, Д.А. Квантово-химические модели / Д.А. Попл // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 349.

183. Блатов, В.А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии / В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. – Универс-групп, .

184. Thomas, L.H. The calculation of atomic fields / L.H. Thomas // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1927. – Vol. 23. – № 5. – P. 542-548.

185. Lieb, E.H. The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids / E.H. Lieb, B. Simon // Advances in Mathematics. – 1977. – Vol. 23. – № 1. – P. 22-116.

186. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. – 1965. – Vol. 140. – № 4A. – P. A1133-A1138.

187. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics / M. Bockstedte [et al.] // Computer Physics Communications. – 1997. – Vol. 107. – Density-functional theory calculations for poly-atomic systems. – № 1. – P. 187-222.

188. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. – 1981. – Vol. 23. – № 10. – P. 5048-5079.

189. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Physical Review A. – 1988. – Vol. 38. – № 6. – P. 3098-3100.

190. Fuchs, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory / M. Fuchs, M. Scheffler // Computer Physics Communications. – 1999. – Vol. 119. – № 1. – P. 67-98.

191. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – Vol. 136. – № 3B. – P. B864-B871.

192. Perdew, J.P. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy / J.P. Perdew, K. Schmidt // AIP Conference Proceedings. – 2001. – Vol. 577. – № 1. – P. 1-20.

193. Parr, R.G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules : International Series of Monographs on Chemistry / R.G. Parr, Y. Weitao. – Oxford, New York: Oxford University Press, 1995. – 342 c.

194. Dreizler, R.M. Density Functional Methods In Physics : Nato ASI Subseries B: / R.M. Dreizler, J. da Providência. – Springer US, 1985.

195. Yosida, Y. Superconducting single crystals of TaC encapsulated in carbon nanotubes / Y. Yosida // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 64. – № 22. – P. 3048-3050.

196. Slater, J.C. Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 1 Electronic Structure of Molecules / J.C. Slater. – 1st edition. – McGraw Hill, 1963. – 485 p.
197. Quantum Simulations of Materials and Biological Systems / eds. J. Zeng, R.-Q. Zhang, H. Treutlein. – Springer Netherlands, 2012.
198. Becke, A.D. Density- functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648-5652.
199. Becke, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density- functional theories / A.D. Becke // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – № 2. – P. 1372-1377.
200. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P.J. Stephens [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 45. – P. 11623-11627.
201. Мултановский, В.В. Курс теоретической физики для педвузов. Книга 2. Классическая электродинамика. / В.В. Мултановский, А.С. Василевский. – ДРОФА. – Москва: ДРОФА, 2007. – 347 с.
202. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences / K.L. Schuchardt [et al.] // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2007. – Vol. 47. – Basis Set Exchange. – № 3. – P. 1045-1052.
203. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community / B.P. Pritchard [et al.] // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2019. – Vol. 59. – New Basis Set Exchange. – № 11. – P. 4814-4820.
204. Basis Set Exchange (BSE) [Электронный ресурс]. – URL: https://www.basissetexchange.org/ (дата обращения: 16.04.2021).
205. Basis Sets | Gaussian.com [Электронный ресурс]. – URL: https://gaussian.com/basissets/ (дата обращения: 16.04.2021).
206. Ditchfield, R. Self- Consistent Molecular- Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian- Type Basis for Molecular- Orbital Studies of Organic Molecules / R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – Т. 54. – № 2. – С. 724-728.

207. Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокомпозитов - Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, Д. Г. Муратов [и др.] ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – 2019. – 507 с.

208. Запороцков, И.В. Теоретическое исследование структуры и электронно–энергетического строения металлокомпозитов на основе монослоя ППАН, содержащего парные атомы металлов Ni-Co и Ni-Fe / И.В. Запороцков, Д.П. Радченко // Сборник тезисов XXXI Симпозиума «Современная химическая физика» Современная химическая физика. – Туапсе, 2019. – С. 236.

209. New radar-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile containing atoms of transition metals Ni and Co / D.P. Radchenko [и др.] // 1062-8738, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – Т. 85. – № 12. – С. 1348-1353.

210. Радченко, Д.П. Теоретическое исследование структуры и электронно-энергетического строения металлокомпозита на основе монослоя ППАН, содержащего атомы металлов Fe, Co, Ni / Д.П. Радченко, И.В. Запороцкова. – Саратов: Издательство «Саратовский источник», 2019. – С. 39-43.

211. Металлокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с примесями тройного соединения переходных металлов / Д.П. Радченко [и др.] // материалы III Международной научно-практической конференции «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ» : 13 - 15 ноября 2019. Под общей редакцией оргкомитета. – Тамбов: ИП Чеснокова А.В., 2019. – С. 222-223.

212. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилнитрила, содержащего парные соединения атомов металлов Fe, Co, Ni и аморфизирующую присадку бор / Д.П. Радченко [и др.] // Сборник тезисов докладов международной конференции «ФИЗИКА И

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ-2021» отв. ред. А.А. Назаров. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2021. – С. 166.

213. Radchenko, D.P. Effect of boron amorphizing additive on the energy properties of metal doped pyrolyzed polyacrylonitrile models/ D.P. Radchenko, I.V. Zaporotskova, O.A. Kakorina, M.F. Chesheva // Journal of Physics: Conference Series, 2022. (SCOPUS, Web of Science, ВАК, принято к опубликованию).

214. Theoretical study of metal composite on the monolayer PPAN basis, containing pair metal atoms Cu-Co and Cu-Ni / I. Zaporotskova [et al.] // 5th. Cep. “Proceedings of the 5th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology, RAN 2020” 5TH WORLD CONGRESS ON RECENT ADVANCES IN NANOTECHNOLOGY, RAN 2020. – Virtual Conference– October, 2020: Paper No. ICNNFC 126, 2020. – P. 126-1-126-5.

215. Computer simulation of a composite based on a monolayer of pyrolyzed polyacrylonitrile containing paired metal atoms Cu, Co, Ni, Fe / I.V. Zaporotskova [et al.] // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 146-151.

216. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила, содержащего парные атомы металлов Fe—Co, Ni—Co, Fe—Ni и аморфизирующую присадку кремния / Д.П. Радченко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2021. – Т. 23. – № 3. – С. 196-202.

217. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилнитрила, содержащего парные атомы металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni / Д.П. Радченко [и др.] // Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020). Сборник трудов по. материалам VI Международной конференции и молодежной школы (г. Самара, 26-29 мая): в 4 т. Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020) / Радченко Р.Д. Теоретические исследования металлокомпозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилнитрила, содержащего парные атомы металлов Cu-Co, Cu-Ni, Ni-Co, Fe-Ni / Р.Д. Радченко, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов, Н.П. Борознина // 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. – 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]: Изд-во Самар. ун-та, 2020. – Т. 3. Математическое моделирование физико-технических процессов и систем. – С. 559-564.

218. 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 / I.V. Zaporotskova [et al.] // Modern Electronic Materials. – 2020. – Vol. 6. – № 3. – P. 95-99.

219. Новые радиопоглощающие металлокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включением атомов переходных металлов Ni и Co / И.В. Запороцкова [и др.] // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. – 2021. – Т. 85. – № 12. – С. 1694-1700.

220. Common Textbook and Teaching Misrepresentations of Lewis Structures / L. Suidan [и др.] // Journal of Chemical Education. – 1995. – Т. 72. – № 7. – С. 583.

221. Landis, C.R. The NBO View of Chemical Bonding / C.R. Landis, F. Weinhold // The Chemical Bond. – John Wiley & Sons, Ltd, 2014. – P. 91-120.

222. 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.

223. Switchable electrorheological activity of polyacrylonitrile microspheres by thermal treatment: from negative to positive / T. Do [et al.] // Soft Matter. – 2018. – Vol. 14. – Switchable electrorheological activity of polyacrylonitrile microspheres by thermal treatment. – № 44. – P. 8912-8923.

224. Костикова, А.В. Разработка основ технологии получения нанокомпозита FeNi3/C на основе полиакрилонитрила, FeCl3?6H2O и NiCl2?6H2O под действием ИК нагрева / А.В. Костикова. – 2013. – Разработка основ технологии получения нанокомпозита FeNi3/C на основе полиакрилонитрила, FeCl3? – С. 24.

225. Metal-Carbon Nanocomposites FeNi/C: Production, Phase Composition, Magnetic Properties / D.G. Muratov [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – Metal-Carbon Nanocomposites FeNi/C. – № 3. – P. 666-672.

226. Аникеев, Н.А. Модифицированный пиролизованный полиакрилонитрил в твердотельной электронике: особенности строения и свойств : дис. ... канд. тех. наук : 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах / Сарат. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского. Волгоград, 2016. 148 с.

227. Structure and magnetic properties of Fe-Co-B alloy thin films prepared on cubic (001) single-crystal substrates / M. Ohtake [et al.] // AIP Advances. – 2017. – Vol. 8. – № 4. – P. 047709.

228. Magnetization Processes in Ribbons of Soft Magnetic Amorphous Alloys / N.A. Skulkina [et al.] // Physics of Metals and Metallography. – 2018. – Vol. 119. – № 2. – P. 127-133.

229. Excellent soft magnetic Fe-Co-B-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization above 1.85 T and low coercivity below 3 A/m / F. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 711. – P. 132-142.

230. Якушенко, Е.В. Разработка основ технологии получения нанокомпозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева : дис. ... кандидат технических наук : 05.27.06 - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники / Нац. исслед. технол. ун-т. ун-т ; науч. рук. Л.В. Кожитов. Москва, 2016. 173 с.

231. Superior strength-ductility CoCrNi medium-entropy alloy wire / J.-P. Liu [et al.] // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 181. – P. 19-24.

232. Corrosion behavior of CoCrNi medium-entropy alloy compared with 304 stainless steel in H2SO4 and NaOH solutions / J. Wang [et al.] // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 177. – P. 108973.

233. Structural features of heat-resistant Ni – Co – Cr-based alloy, hardened by internal nitriding / All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials (VIAM), Moscow, Russia [et al.] // Tsvetnye Metally. – 2016. – P. 76-82.

234. Tailoring the physical properties of Ni-based single-phase equiatomic alloys by modifying the chemical complexity / K. Jin [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 20159.

235. Tsai, M.-H. Physical Properties of High Entropy Alloys / M.-H. Tsai // Entropy. – 2013. – Vol. 15. – P. 5338-5345.

236. Формирование металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц сплава Cu-Fe и карбонизированного полиакрилонитрила / А.А. Васильев [и др.] // Физика И Химия Обработки Материалов. – 2021. – № 1.

237. Ниженко, В.И. Свободная поверхностная энергия и плотность жидких сплавов на основе железа / В.И. Ниженко, Л.И. Флока // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 59-61.

238. Atomic mobilities and interdiffusivities in Ni-rich fcc Ni-Co-Cr and Ni-Al-Co-Cr systems evaluated using composition profiles and HitDIC / J. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 865. – P. 158645.

239. 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.

240. Radchenko, D.P. Absorption of the electromagnetic radiation of the pyrolyzed polyacrylonitrile: model in the 1 to 3 GHz frequency range / D.P. Radchenko, I.V. Zaporotskova, L.V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series, 2022. (SCOPUS, Web of Science, ВАК, принято к опубликованию).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Запороцковой Ирине Владимировне за терпение, чёткую постановку задач, большое внимание и интерес к работе диссертанта, а также постоянные консультации.

Отдельно благодарю свою семью за большую поддержку.

Выражаю искреннюю благодарность за советы, рекомендации и дружеское участие кандидату физико-математических наук, заведующей кафедрой информационной безопасности ВолГУ Какориной (Давлетовой) Олесе Александровне и аспиранту кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» ВолгГТУ Селезнёву Андрею Андреевичу.

Выражаю искреннюю благодарность начальнику отдела информационной безопасности УФНС России по Волгоградской области Удовика Андрею Дмитриевичу за чуткость и понимание.

Выражаю благодарность за советы и участие в обсуждениях форумчан: mizuchi и Гесс (http://chemport.ru).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Исходные структуры модели ППАН с металлами Fe, Co, Ni и B

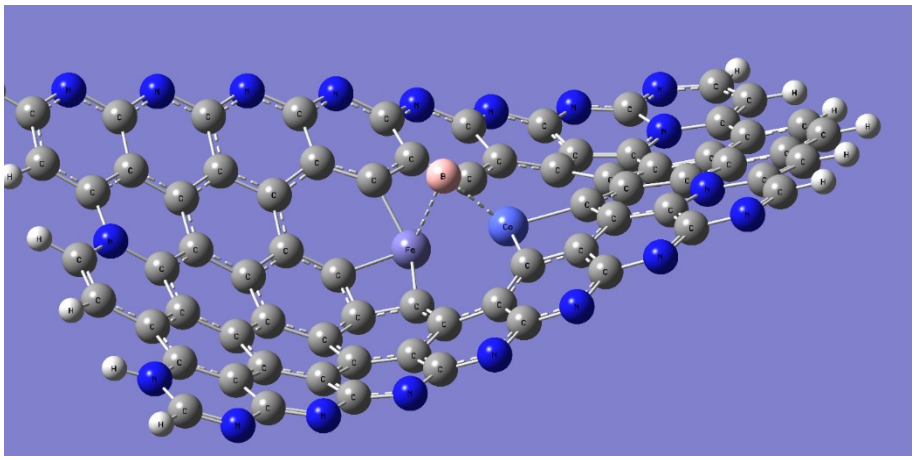


Рисунок 1. Fe–Co–B

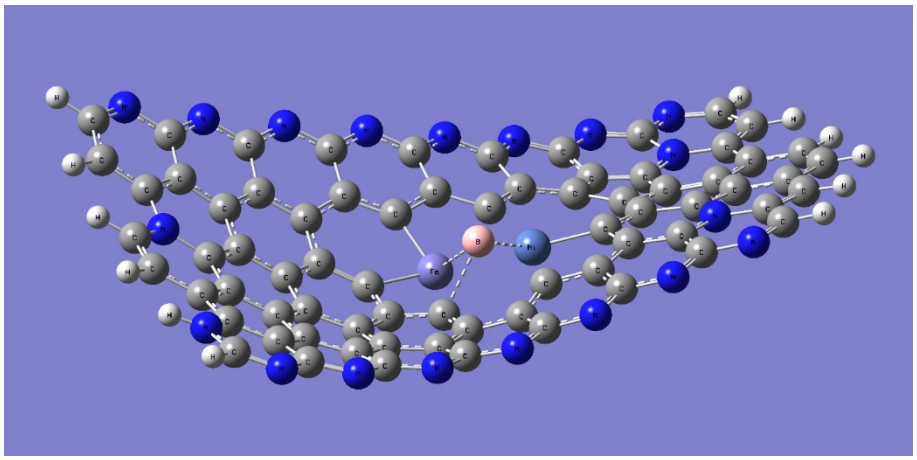


Рисунок 2. Co–Ni–B

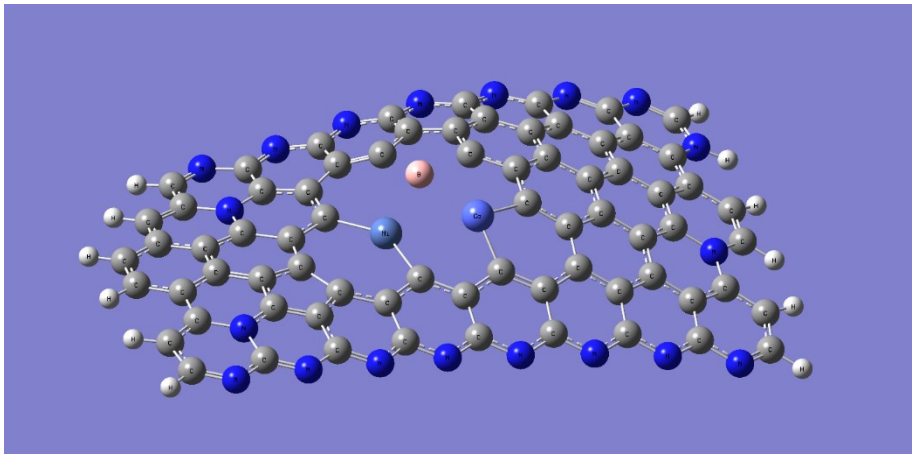


Рисунок 3. Fe–Ni–B

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Молекулярные орбитали ППАН с парами металлов Fe, Co, Ni и B

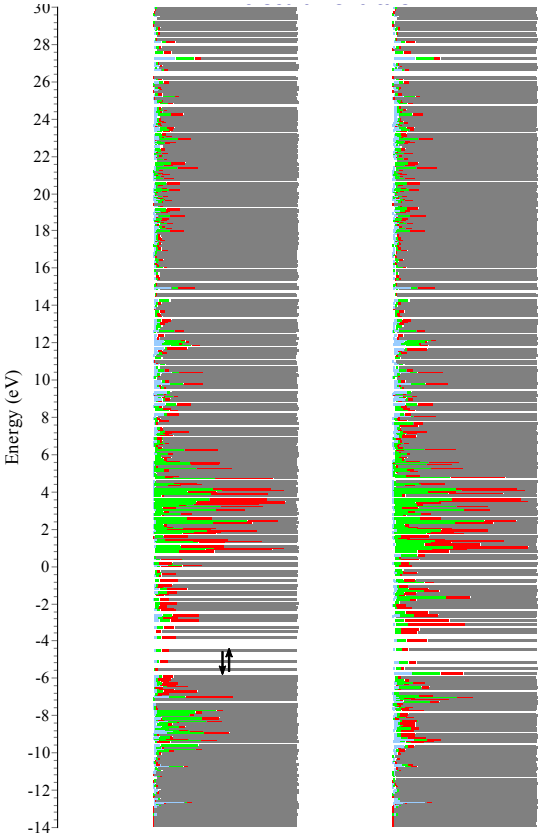


Рисунок 1. Fe–Co–B

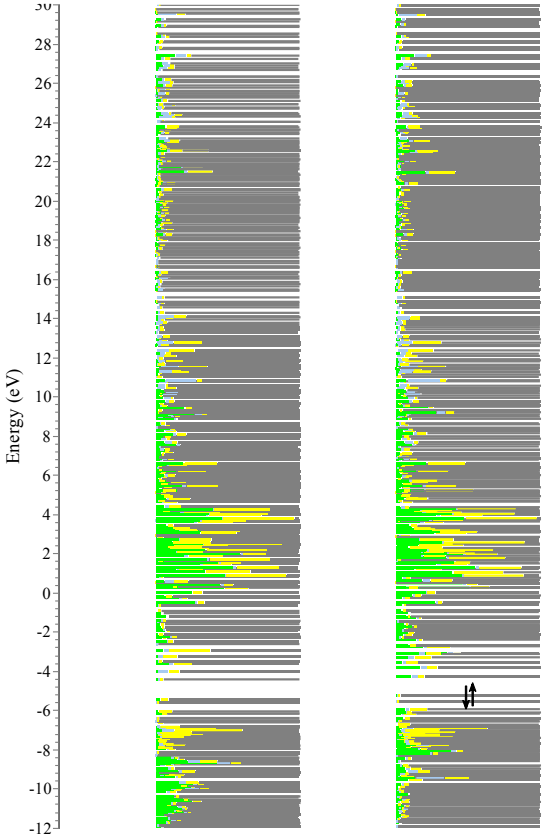


Рисунок 2. Ni–Co–B

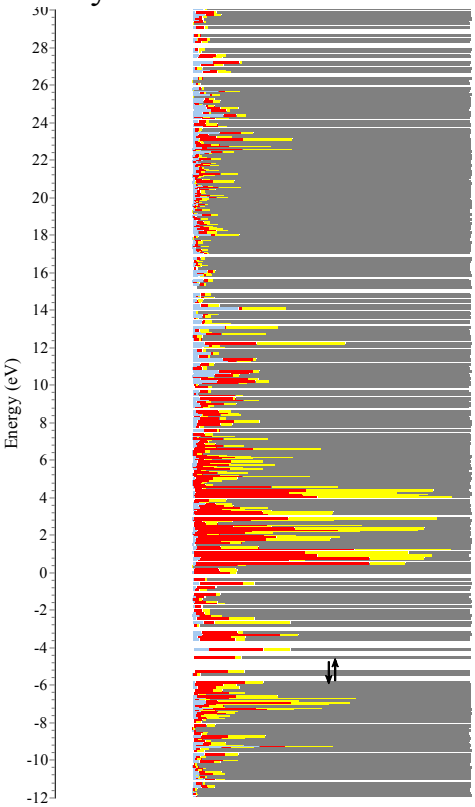


Рисунок 3. Ni–Fe–B

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Молекулярные орбитали ППАН с парами металлов Fe, Co, Ni и Si

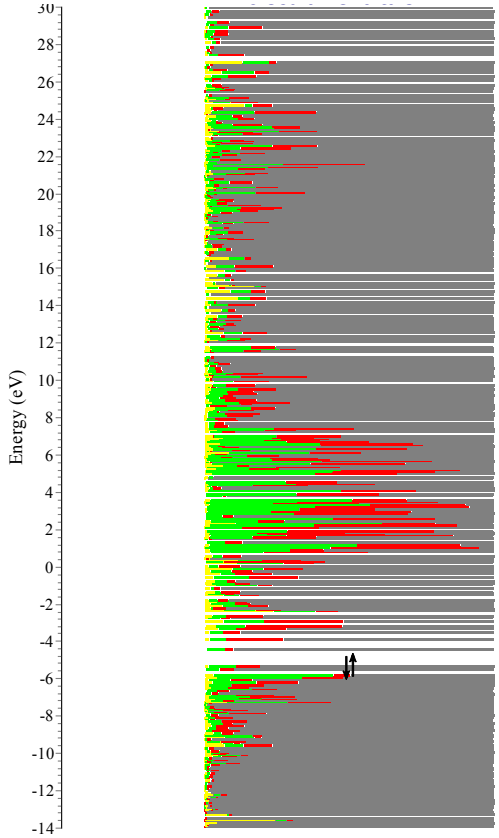


Рисунок 1. Fe–Co–Si

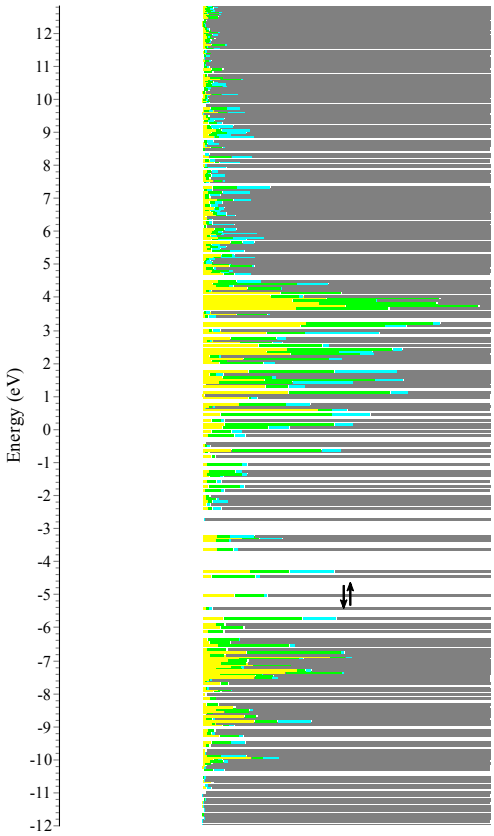


Рисунок 2. Ni–Co–Si

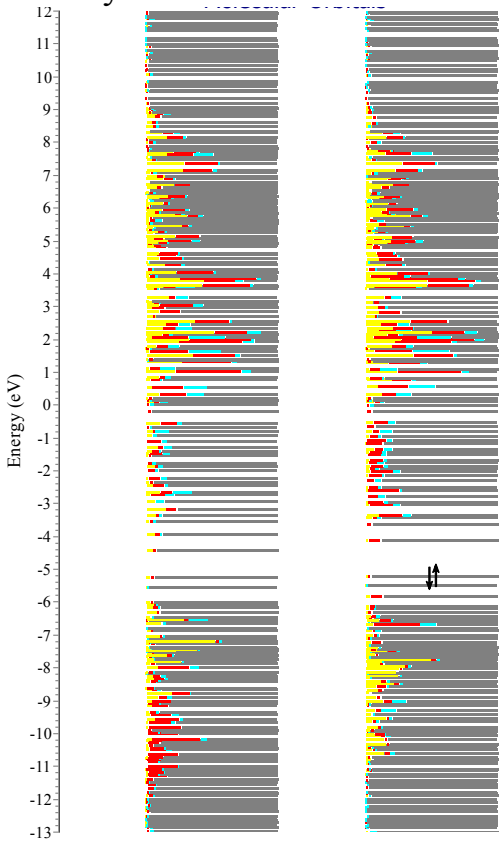


Рисунок 3. Ni–Fe–Si

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Молекулярные орбитали ППАН с парами металлов Fe, Co, Ni и Cr

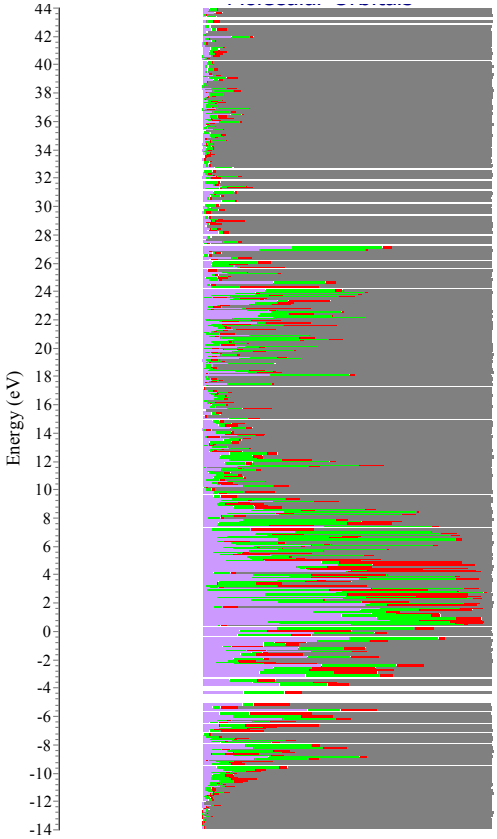


Рисунок 1. Fe–Co–Cr

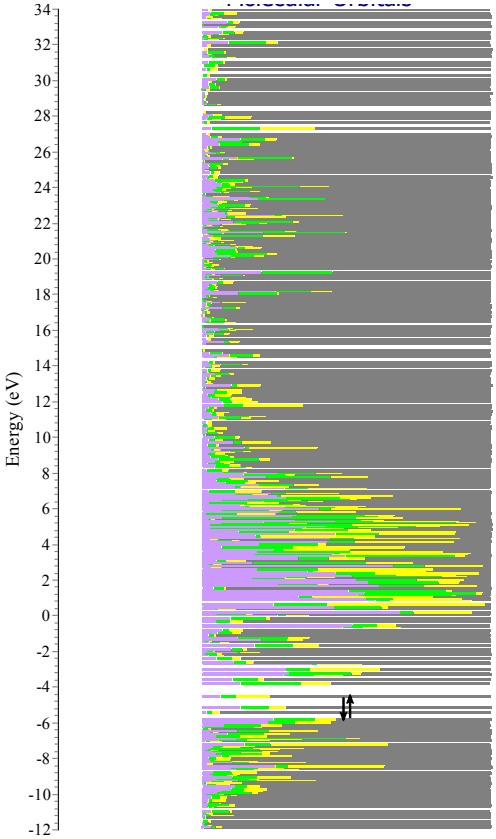


Рисунок 2. Ni–Co–Cr

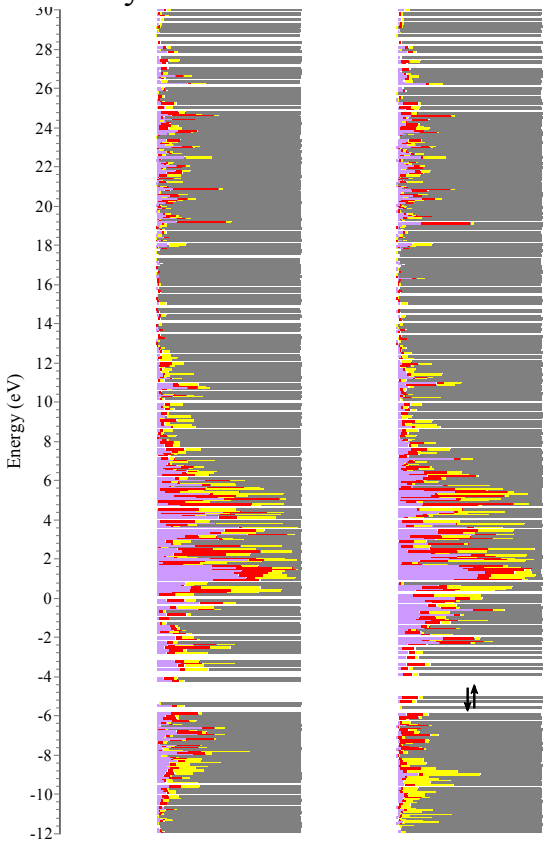


Рисунок 3. Ni–Fe–Cr

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Коэффициент отражения S11 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 1-3 ГГц, в дБ

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
1,00	-3,47	-2,72	-2,24	-1,19	-0,62	-0,43	-0,35
1,50	-3,47	-2,72	-2,24	-1,19	-0,63	-0,45	-0,40
2,00	-3,46	-2,72	-2,24	-1,19	-0,64	-0,48	-0,45
2,50	-3,46	-2,72	-2,24	-1,19	-0,65	-0,51	-0,51
3,00	-3,46	-2,71	-2,24	-1,19	-0,66	-0,55	-0,56
180							
1,00	-1,56	-1,19	-0,97	-0,50	-0,26	-0,21	-0,20
1,50	-1,56	-1,19	-0,97	-0,50	-0,28	-0,25	-0,26
2,00	-1,55	-1,19	-0,97	-0,50	-0,30	-0,29	-0,30
2,50	-1,55	-1,19	-0,96	-0,50	-0,32	-0,33	-0,34
3,00	-1,55	-1,19	-0,96	-0,51	-0,35	-0,37	-0,38
287							
1,00	-1,01	-0,77	-0,62	-0,32	-0,18	-0,16	-0,17
1,50	-1,01	-0,77	-0,62	-0,32	-0,20	-0,20	-0,21
2,00	-1,01	-0,77	-0,62	-0,32	-0,22	-0,24	-0,24
2,50	-1,00	-0,76	-0,62	-0,33	-0,25	-0,27	-0,27
3,00	-1,00	-0,76	-0,62	-0,33	-0,28	-0,30	-0,30
398							
1,00	-0,74	-0,56	-0,45	-0,23	-0,14	-0,14	-0,15
1,50	-0,74	-0,56	-0,45	-0,23	-0,16	-0,18	-0,18
2,00	-0,74	-0,56	-0,45	-0,24	-0,19	-0,21	-0,21
2,50	-0,73	-0,56	-0,45	-0,25	-0,22	-0,23	-0,23
3,00	-0,73	-0,56	-0,45	-0,25	-0,24	-0,25	-0,25
415							
1,00	-0,71	-0,54	-0,43	-0,22	-0,14	-0,14	-0,14
1,50	-0,71	-0,54	-0,43	-0,23	-0,16	-0,17	-0,18
2,00	-0,71	-0,54	-0,43	-0,23	-0,19	-0,20	-0,20
2,50	-0,71	-0,53	-0,43	-0,24	-0,22	-0,23	-0,23
3,00	-0,70	-0,53	-0,43	-0,25	-0,24	-0,25	-0,25
480							
1,00	-0,62	-0,47	-0,38	-0,19	-0,12	-0,13	-0,13
1,50	-0,62	-0,47	-0,37	-0,20	-0,15	-0,16	-0,16
2,00	-0,61	-0,46	-0,37	-0,20	-0,18	-0,19	-0,19
2,50	-0,61	-0,46	-0,37	-0,21	-0,20	-0,21	-0,21
3,00	-0,61	-0,46	-0,37	-0,22	-0,23	-0,23	-0,23

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Коэффициент прохождения S21 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 1-3 ГГц, в дБ

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
1,00	-9,65	-11,40	-12,86	-17,83	-23,30	-26,70	-29,30
1,50	-9,65	-11,40	-12,86	-17,83	-23,32	-26,82	-29,64
2,00	-9,65	-11,40	-12,86	-17,84	-23,36	-26,97	-30,07
2,50	-9,65	-11,40	-12,86	-17,84	-23,40	-27,16	-30,57
3,00	-9,65	-11,40	-12,86	-17,84	-23,45	-27,39	-31,13
180							
1,00	-15,69	-17,83	-19,54	-25,10	-30,99	-34,87	-38,32
1,50	-15,69	-17,82	-19,54	-25,11	-31,13	-35,47	-39,75
2,00	-15,69	-17,82	-19,54	-25,12	-31,32	-36,21	-41,29
2,50	-15,69	-17,82	-19,54	-25,13	-31,55	-37,02	-42,81
3,00	-15,69	-17,82	-19,54	-25,15	-31,81	-37,87	-44,29
287							
1,00	-19,19	-21,45	-23,24	-28,98	-35,12	-39,58	-44,01
1,50	-19,19	-21,45	-23,24	-29,00	-35,45	-40,81	-46,45
2,00	-19,19	-21,45	-23,24	-29,03	-35,87	-42,16	-48,80
2,50	-19,19	-21,45	-23,24	-29,07	-36,36	-43,54	-51,00
3,00	-19,19	-21,45	-23,25	-29,11	-36,91	-44,88	-53,08
398							
1,00	-21,76	-24,08	-25,92	-31,75	-38,16	-43,31	-48,70
1,50	-21,76	-24,08	-25,92	-31,79	-38,73	-45,17	-51,96
2,00	-21,76	-24,08	-25,92	-31,84	-39,44	-47,06	-54,95
2,50	-21,76	-24,08	-25,92	-31,91	-40,23	-48,89	-57,71
3,00	-21,76	-24,09	-25,93	-32,00	-41,05	-50,63	-60,29
415							
1,00	-22,10	-24,43	-26,26	-32,11	-38,56	-43,82	-49,35
1,50	-22,10	-24,43	-26,26	-32,15	-39,17	-45,77	-52,71
2,00	-22,09	-24,43	-26,27	-32,21	-39,93	-47,74	-55,79
2,50	-22,09	-24,43	-26,27	-32,28	-40,76	-49,63	-58,63
3,00	-22,09	-24,43	-26,27	-32,37	-41,63	-51,42	-61,28
480							
1,00	-23,27	-25,62	-27,47	-33,35	-39,98	-45,66	-51,68
1,50	-23,27	-25,62	-27,47	-33,41	-40,76	-47,95	-55,44
2,00	-23,27	-25,62	-27,48	-33,49	-41,68	-50,18	-58,84
2,50	-23,26	-25,62	-27,48	-33,59	-42,68	-52,28	-61,97
3,00	-23,26	-25,62	-27,49	-33,70	-43,69	-54,27	-64,89

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Коэффициент отражения S11 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 1-3 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
1,000	0,450	0,534	0,597	0,760	0,866	0,905	0,922
1,500	0,450	0,535	0,597	0,760	0,865	0,901	0,913
2,000	0,450	0,535	0,597	0,760	0,864	0,895	0,902
2,500	0,451	0,535	0,598	0,760	0,861	0,888	0,890
3,000	0,451	0,535	0,598	0,760	0,859	0,881	0,878
180							
1,000	0,699	0,760	0,800	0,892	0,941	0,953	0,954
1,500	0,699	0,760	0,801	0,891	0,938	0,945	0,943
2,000	0,699	0,760	0,801	0,891	0,934	0,936	0,932
2,500	0,699	0,760	0,801	0,890	0,929	0,927	0,924
3,000	0,700	0,761	0,801	0,890	0,924	0,919	0,917
287							
1,000	0,793	0,838	0,867	0,930	0,960	0,964	0,962
1,500	0,793	0,838	0,867	0,929	0,955	0,955	0,953
2,000	0,793	0,838	0,867	0,928	0,950	0,947	0,945
2,500	0,794	0,839	0,868	0,927	0,944	0,940	0,939
3,000	0,794	0,839	0,868	0,926	0,938	0,934	0,934
398							
1,000	0,844	0,879	0,901	0,948	0,968	0,969	0,967
1,500	0,844	0,879	0,902	0,947	0,963	0,960	0,959
2,000	0,844	0,879	0,902	0,946	0,957	0,954	0,953
2,500	0,844	0,880	0,902	0,945	0,951	0,948	0,948
3,000	0,845	0,880	0,902	0,943	0,945	0,943	0,943
415							
1,000	0,849	0,884	0,905	0,950	0,969	0,969	0,968
1,500	0,850	0,884	0,905	0,949	0,964	0,961	0,960
2,000	0,850	0,884	0,905	0,948	0,958	0,954	0,954
2,500	0,850	0,884	0,905	0,947	0,952	0,949	0,949
3,000	0,850	0,884	0,905	0,945	0,946	0,944	0,944
480							
1,000	0,868	0,898	0,917	0,956	0,972	0,971	0,970
1,500	0,868	0,898	0,917	0,956	0,966	0,963	0,963
2,000	0,868	0,899	0,917	0,954	0,960	0,957	0,957
2,500	0,868	0,899	0,917	0,952	0,954	0,953	0,953
3,000	0,869	0,899	0,917	0,950	0,949	0,948	0,948

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Коэффициент прохождения S21 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 1-3 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
1,000	0,109	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
1,500	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
2,000	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
2,500	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
3,000	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
180							
1,000	0,027	0,017	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
1,500	0,027	0,017	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
2,000	0,027	0,017	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
2,500	0,027	0,017	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
3,000	0,027	0,017	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
287							
1,000	0,012	0,007	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
1,500	0,012	0,007	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
2,000	0,012	0,007	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
2,500	0,012	0,007	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
3,000	0,012	0,007	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000
398							
1,000	0,007	0,004	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
1,500	0,007	0,004	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
2,000	0,007	0,004	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
2,500	0,007	0,004	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
3,000	0,007	0,004	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
415							
1,000	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
1,500	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
2,000	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
2,500	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
3,000	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
480							
1,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
1,500	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
2,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
2,500	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
3,000	0,005	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Коэффициент поглощения для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 1-3 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
1,000	0,442	0,393	0,351	0,224	0,129	0,093	0,077
1,500	0,441	0,393	0,351	0,224	0,130	0,097	0,086
2,000	0,441	0,393	0,351	0,224	0,132	0,103	0,097
2,500	0,441	0,393	0,351	0,224	0,134	0,110	0,109
3,000	0,441	0,392	0,351	0,224	0,137	0,118	0,121
180							
1,000	0,274	0,224	0,189	0,105	0,058	0,046	0,045
1,500	0,274	0,224	0,188	0,106	0,061	0,055	0,057
2,000	0,274	0,223	0,188	0,106	0,065	0,064	0,068
2,500	0,274	0,223	0,188	0,107	0,070	0,073	0,076
3,000	0,273	0,223	0,188	0,107	0,076	0,081	0,083
287							
1,000	0,195	0,155	0,128	0,069	0,040	0,036	0,038
1,500	0,195	0,155	0,128	0,070	0,044	0,045	0,047
2,000	0,195	0,154	0,128	0,070	0,050	0,053	0,055
2,500	0,194	0,154	0,128	0,071	0,056	0,060	0,061
3,000	0,194	0,154	0,128	0,073	0,062	0,066	0,066
398							
1,000	0,150	0,117	0,096	0,051	0,031	0,031	0,033
1,500	0,149	0,117	0,096	0,052	0,037	0,040	0,041
2,000	0,149	0,117	0,096	0,053	0,043	0,046	0,047
2,500	0,149	0,116	0,096	0,054	0,049	0,052	0,052
3,000	0,149	0,116	0,096	0,056	0,055	0,057	0,057
415							
1,000	0,144	0,113	0,092	0,049	0,031	0,031	0,032
1,500	0,144	0,113	0,092	0,050	0,036	0,039	0,040
2,000	0,144	0,112	0,092	0,051	0,042	0,045	0,046
2,500	0,144	0,112	0,092	0,053	0,048	0,051	0,051
3,000	0,144	0,112	0,092	0,055	0,054	0,056	0,056
480							
1,000	0,128	0,099	0,081	0,043	0,028	0,029	0,030
1,500	0,127	0,099	0,081	0,044	0,034	0,037	0,037
2,000	0,127	0,099	0,081	0,045	0,040	0,043	0,043
2,500	0,127	0,099	0,081	0,047	0,046	0,047	0,047
3,000	0,127	0,099	0,081	0,049	0,051	0,052	0,052

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Коэффициент отражения S11 для модели ППАН,

содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в дБ

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	-3,45	-2,71	-2,23	-1,19	-0,66	-0,55	-0,56
5	-3,44	-2,70	-2,22	-1,20	-0,74	-0,73	-0,77
7	-3,44	-2,70	-2,23	-1,22	-0,85	-0,91	-0,94
9	-3,43	-2,70	-2,23	-1,25	-0,98	-1,06	-1,07
11	-3,41	-2,69	-2,22	-1,27	-1,10	-1,19	-1,19
13	-3,40	-2,67	-2,21	-1,29	-1,22	-1,29	-1,28
15	-3,40	-2,67	-2,22	-1,34	-1,35	-1,40	-1,39
17	-3,39	-2,68	-2,23	-1,40	-1,48	-1,50	-1,50
19	-3,37	-2,66	-2,21	-1,43	-1,57	-1,59	-1,59
21	-3,35	-2,64	-2,20	-1,47	-1,65	-1,65	-1,65
23	-3,35	-2,66	-2,22	-1,55	-1,76	-1,74	-1,74
25	-3,35	-2,67	-2,24	-1,63	-1,87	-1,85	-1,85
27	-3,32	-2,63	-2,21	-1,66	-1,92	-1,91	-1,92
29	-3,30	-2,61	-2,20	-1,71	-1,97	-1,96	-1,96
31	-3,31	-2,64	-2,25	-1,83	-2,08	-2,05	-2,05
33	-3,32	-2,64	-2,26	-1,92	-2,17	-2,16	-2,16
35	-3,27	-2,59	-2,22	-1,94	-2,19	-2,20	-2,21
37	-3,23	-2,59	-2,22	-2,02	-2,23	-2,22	-2,22
39	-3,25	-2,66	-2,29	-2,16	-2,34	-2,31	-2,30
41	-3,28	-2,65	-2,29	-2,24	-2,42	-2,42	-2,42
43	-3,24	-2,56	-2,23	-2,26	-2,41	-2,45	-2,49
45	-3,18	-2,56	-2,26	-2,36	-2,44	-2,47	-2,50
47	-3,19	-2,67	-2,33	-2,52	-2,58	-2,57	-2,55
49	-3,23	-2,69	-2,30	-2,56	-2,69	-2,65	-2,64
180							
3	-1,55	-1,19	-0,96	-0,51	-0,34	-0,37	-0,38
5	-1,55	-1,19	-0,96	-0,53	-0,46	-0,49	-0,49
7	-1,55	-1,20	-0,98	-0,57	-0,57	-0,59	-0,58
9	-1,56	-1,20	-0,99	-0,63	-0,67	-0,67	-0,67
11	-1,55	-1,20	-0,99	-0,67	-0,74	-0,74	-0,74
13	-1,55	-1,20	-0,99	-0,72	-0,80	-0,80	-0,80
15	-1,56	-1,21	-1,01	-0,79	-0,87	-0,86	-0,86
17	-1,57	-1,24	-1,04	-0,87	-0,94	-0,94	-0,94
19	-1,56	-1,23	-1,04	-0,92	-0,99	-0,99	-1,00
21	-1,56	-1,22	-1,04	-0,96	-1,02	-1,02	-1,03
23	-1,57	-1,25	-1,09	-1,05	-1,09	-1,08	-1,08
25	-1,59	-1,28	-1,13	-1,13	-1,16	-1,16	-1,17
27	-1,57	-1,26	-1,11	-1,15	-1,18	-1,19	-1,21
29	-1,56	-1,26	-1,12	-1,18	-1,20	-1,21	-1,22
31	-1,60	-1,31	-1,19	-1,28	-1,28	-1,27	-1,28

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	-1,61	-1,33	-1,22	-1,35	-1,36	-1,36	-1,37
35	-1,58	-1,29	-1,19	-1,33	-1,35	-1,37	-1,40
37	-1,58	-1,31	-1,22	-1,37	-1,36	-1,37	-1,39
39	-1,63	-1,40	-1,32	-1,48	-1,46	-1,44	-1,45
41	-1,64	-1,40	-1,33	-1,52	-1,53	-1,53	-1,55
43	-1,61	-1,34	-1,29	-1,49	-1,49	-1,53	-1,58
45	-1,61	-1,38	-1,35	-1,55	-1,51	-1,52	-1,57
47	-1,66	-1,50	-1,45	-1,68	-1,63	-1,61	-1,62
49	-1,67	-1,49	-1,42	-1,67	-1,71	-1,69	-1,71

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Коэффициент прохождения S21 для модели ППАН,

содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в дБ

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	-9,66	-11,42	-12,88	-17,86	-23,46	-27,41	-31,15
5	-9,68	-11,44	-12,90	-17,90	-23,75	-28,55	-33,58
7	-9,71	-11,47	-12,93	-17,95	-24,15	-29,88	-35,98
9	-9,73	-11,49	-12,95	-17,99	-24,62	-31,25	-38,18
11	-9,74	-11,50	-12,96	-18,03	-25,13	-32,57	-40,20
13	-9,76	-11,51	-12,97	-18,07	-25,67	-33,82	-42,06
15	-9,79	-11,54	-13,00	-18,14	-26,26	-35,03	-43,82
17	-9,81	-11,57	-13,03	-18,21	-26,85	-36,17	-45,48
19	-9,81	-11,57	-13,03	-18,25	-27,41	-37,23	-47,01
21	-9,83	-11,58	-13,03	-18,31	-27,96	-38,24	-48,46
23	-9,86	-11,62	-13,08	-18,41	-28,53	-39,23	-49,87
25	-9,87	-11,64	-13,10	-18,50	-29,09	-40,18	-51,23
27	-9,87	-11,61	-13,08	-18,54	-29,58	-41,04	-52,47
29	-9,90	-11,64	-13,09	-18,61	-30,07	-41,87	-53,65
31	-9,94	-11,71	-13,15	-18,75	-30,60	-42,73	-54,83
33	-9,95	-11,72	-13,15	-18,83	-31,08	-43,54	-55,96
35	-9,96	-11,68	-13,10	-18,87	-31,47	-44,25	-56,99
37	-10,02	-11,71	-13,15	-19,01	-31,92	-44,97	-58,01
39	-10,05	-11,76	-13,21	-19,16	-32,42	-45,76	-59,08
41	-9,97	-11,70	-13,16	-19,19	-32,82	-46,48	-60,08
43	-9,95	-11,68	-13,12	-19,23	-33,14	-47,06	-60,91
45	-10,06	-11,78	-13,22	-19,46	-33,60	-47,67	-61,75
47	-10,04	-11,75	-13,27	-19,62	-34,05	-48,40	-62,72
49	-9,87	-11,61	-13,16	-19,60	-34,28	-49,02	-63,63
180							
3	-15,69	-17,83	-19,54	-25,16	-31,83	-37,89	-44,30
5	-15,70	-17,84	-19,56	-25,29	-33,16	-41,32	-49,65
7	-15,72	-17,87	-19,59	-25,47	-34,69	-44,48	-54,29
9	-15,73	-17,88	-19,62	-25,69	-36,23	-47,35	-58,44
11	-15,73	-17,89	-19,63	-25,93	-37,72	-49,98	-62,21
13	-15,74	-17,90	-19,65	-26,21	-39,14	-52,43	-65,70
15	-15,77	-17,92	-19,69	-26,53	-40,51	-54,75	-68,97
17	-15,78	-17,95	-19,73	-26,87	-41,82	-56,94	-72,05
19	-15,77	-17,95	-19,75	-27,20	-43,05	-58,99	-74,94
21	-15,78	-17,95	-19,77	-27,54	-44,22	-60,95	-77,67
23	-15,80	-18,00	-19,84	-27,94	-45,39	-62,85	-80,31
25	-15,81	-18,02	-19,88	-28,32	-46,51	-64,68	-82,85
27	-15,80	-17,99	-19,89	-28,65	-47,53	-66,39	-85,24
29	-15,82	-18,03	-19,93	-29,01	-48,54	-68,03	-87,52
31	-15,85	-18,12	-20,03	-29,43	-49,58	-69,68	-89,75

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	-15,85	-18,13	-20,06	-29,79	-50,55	-71,26	-91,92
35	-15,86	-18,08	-20,04	-30,09	-51,41	-72,71	-93,94
37	-15,92	-18,13	-20,13	-30,48	-52,32	-74,15	-95,91
39	-15,94	-18,19	-20,25	-30,89	-53,28	-75,65	-97,92
41	-15,83	-18,13	-20,23	-31,16	-54,11	-77,05	-99,83
43	-15,81	-18,12	-20,23	-31,42	-54,85	-78,28	-101,53
45	-15,93	-18,25	-20,39	-31,87	-55,72	-79,53	-103,20
47	-15,88	-18,23	-20,50	-32,27	-56,60	-80,89	-105,00
49	-15,68	-18,08	-20,43	-32,44	-57,21	-82,13	-106,71

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

Коэффициент отражения S11 для модели ППАН,

содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,45	0,54	0,60	0,76	0,86	0,88	0,88
5	0,45	0,54	0,60	0,76	0,84	0,85	0,84
7	0,45	0,54	0,60	0,76	0,82	0,81	0,81
9	0,45	0,54	0,60	0,75	0,80	0,78	0,78
11	0,46	0,54	0,60	0,75	0,78	0,76	0,76
13	0,46	0,54	0,60	0,74	0,76	0,74	0,74
15	0,46	0,54	0,60	0,73	0,73	0,72	0,73
17	0,46	0,54	0,60	0,72	0,71	0,71	0,71
19	0,46	0,54	0,60	0,72	0,70	0,69	0,69
21	0,46	0,54	0,60	0,71	0,68	0,68	0,68
23	0,46	0,54	0,60	0,70	0,67	0,67	0,67
25	0,46	0,54	0,60	0,69	0,65	0,65	0,65
27	0,47	0,55	0,60	0,68	0,64	0,64	0,64
29	0,47	0,55	0,60	0,67	0,64	0,64	0,64
31	0,47	0,54	0,60	0,66	0,62	0,62	0,62
33	0,47	0,54	0,59	0,64	0,61	0,61	0,61
35	0,47	0,55	0,60	0,64	0,60	0,60	0,60
37	0,48	0,55	0,60	0,63	0,60	0,60	0,60
39	0,47	0,54	0,59	0,61	0,58	0,59	0,59
41	0,47	0,54	0,59	0,60	0,57	0,57	0,57
43	0,47	0,55	0,60	0,59	0,57	0,57	0,56
45	0,48	0,55	0,59	0,58	0,57	0,57	0,56
47	0,48	0,54	0,59	0,56	0,55	0,55	0,56
49	0,48	0,54	0,59	0,55	0,54	0,54	0,54
180							
3	0,70	0,76	0,80	0,89	0,92	0,92	0,92
5	0,70	0,76	0,80	0,88	0,90	0,89	0,89
7	0,70	0,76	0,80	0,88	0,88	0,87	0,87
9	0,70	0,76	0,80	0,87	0,86	0,86	0,86
11	0,70	0,76	0,80	0,86	0,84	0,84	0,84
13	0,70	0,76	0,80	0,85	0,83	0,83	0,83
15	0,70	0,76	0,79	0,83	0,82	0,82	0,82
17	0,70	0,75	0,79	0,82	0,80	0,81	0,81
19	0,70	0,75	0,79	0,81	0,80	0,80	0,80
21	0,70	0,76	0,79	0,80	0,79	0,79	0,79
23	0,70	0,75	0,78	0,79	0,78	0,78	0,78
25	0,69	0,74	0,77	0,77	0,76	0,77	0,76
27	0,70	0,75	0,77	0,77	0,76	0,76	0,76
29	0,70	0,75	0,77	0,76	0,76	0,76	0,76
31	0,69	0,74	0,76	0,74	0,74	0,75	0,74

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,69	0,74	0,75	0,73	0,73	0,73	0,73
35	0,69	0,74	0,76	0,74	0,73	0,73	0,72
37	0,70	0,74	0,75	0,73	0,73	0,73	0,73
39	0,69	0,72	0,74	0,71	0,71	0,72	0,72
41	0,68	0,72	0,74	0,70	0,70	0,70	0,70
43	0,69	0,74	0,74	0,71	0,71	0,70	0,69
45	0,69	0,73	0,73	0,70	0,71	0,70	0,70
47	0,68	0,71	0,72	0,68	0,69	0,69	0,69
49	0,68	0,71	0,72	0,68	0,68	0,68	0,67

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Коэффициент прохождения S21 для модели ППАН,

содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
5	0,108	0,072	0,051	0,016	0,004	0,001	0,000
7	0,107	0,071	0,051	0,016	0,004	0,001	0,000
9	0,106	0,071	0,051	0,016	0,003	0,001	0,000
11	0,106	0,071	0,051	0,016	0,003	0,001	0,000
13	0,106	0,071	0,050	0,016	0,003	0,000	0,000
15	0,105	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
17	0,105	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
19	0,104	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
21	0,104	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
23	0,103	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
25	0,103	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
27	0,103	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
29	0,102	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
31	0,101	0,067	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
33	0,101	0,067	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
35	0,101	0,068	0,049	0,013	0,001	0,000	0,000
37	0,099	0,067	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
39	0,099	0,067	0,048	0,012	0,001	0,000	0,000
41	0,101	0,068	0,048	0,012	0,001	0,000	0,000
43	0,101	0,068	0,049	0,012	0,000	0,000	0,000
45	0,099	0,066	0,048	0,011	0,000	0,000	0,000
47	0,099	0,067	0,047	0,011	0,000	0,000	0,000
49	0,103	0,069	0,048	0,011	0,000	0,000	0,000
180							
3	0,027	0,016	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
5	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
7	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
9	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
11	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
13	0,027	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
15	0,027	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
17	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
19	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
21	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
23	0,026	0,016	0,010	0,002	0,000	0,000	0,000
25	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
27	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
29	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
31	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
35	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
37	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
39	0,025	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
41	0,026	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
43	0,026	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
45	0,026	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
47	0,026	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
49	0,027	0,016	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Коэффициент поглощения для модели ППАН,

содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,44	0,39	0,35	0,22	0,14	0,12	0,12
5	0,44	0,39	0,35	0,23	0,15	0,15	0,16
7	0,44	0,39	0,35	0,23	0,17	0,19	0,19
9	0,44	0,39	0,35	0,23	0,20	0,22	0,22
11	0,44	0,39	0,35	0,24	0,22	0,24	0,24
13	0,44	0,39	0,35	0,24	0,24	0,26	0,26
15	0,44	0,39	0,35	0,25	0,26	0,27	0,27
17	0,44	0,39	0,35	0,26	0,29	0,29	0,29
19	0,44	0,39	0,35	0,27	0,30	0,31	0,31
21	0,43	0,39	0,35	0,27	0,31	0,32	0,32
23	0,43	0,39	0,35	0,29	0,33	0,33	0,33
25	0,43	0,39	0,35	0,30	0,35	0,35	0,35
27	0,43	0,39	0,35	0,30	0,36	0,36	0,36
29	0,43	0,38	0,35	0,31	0,36	0,36	0,36
31	0,43	0,39	0,36	0,33	0,38	0,38	0,38
33	0,43	0,39	0,36	0,34	0,39	0,39	0,39
35	0,43	0,38	0,35	0,35	0,40	0,40	0,40
37	0,43	0,38	0,35	0,36	0,40	0,40	0,40
39	0,43	0,39	0,36	0,38	0,42	0,41	0,41
41	0,43	0,39	0,36	0,39	0,43	0,43	0,43
43	0,42	0,38	0,35	0,39	0,43	0,43	0,44
45	0,42	0,38	0,36	0,41	0,43	0,43	0,44
47	0,42	0,39	0,37	0,43	0,45	0,45	0,44
49	0,42	0,39	0,36	0,43	0,46	0,46	0,46
180							
3	0,27	0,22	0,19	0,11	0,08	0,08	0,08
5	0,27	0,22	0,19	0,11	0,10	0,11	0,11
7	0,27	0,22	0,19	0,12	0,12	0,13	0,13
9	0,27	0,23	0,19	0,13	0,14	0,14	0,14
11	0,27	0,23	0,19	0,14	0,16	0,16	0,16
13	0,27	0,22	0,19	0,15	0,17	0,17	0,17
15	0,28	0,23	0,20	0,16	0,18	0,18	0,18
17	0,28	0,23	0,20	0,18	0,20	0,19	0,19
19	0,28	0,23	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20
21	0,27	0,23	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21
23	0,28	0,24	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22
25	0,28	0,24	0,22	0,23	0,24	0,23	0,24
27	0,28	0,24	0,21	0,23	0,24	0,24	0,24
29	0,28	0,24	0,22	0,24	0,24	0,24	0,24
31	0,28	0,25	0,23	0,25	0,26	0,25	0,26

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,28	0,25	0,24	0,27	0,27	0,27	0,27
35	0,28	0,24	0,23	0,26	0,27	0,27	0,28
37	0,28	0,25	0,24	0,27	0,27	0,27	0,27
39	0,29	0,26	0,25	0,29	0,29	0,28	0,28
41	0,29	0,26	0,25	0,29	0,30	0,30	0,30
43	0,28	0,25	0,25	0,29	0,29	0,30	0,31
45	0,28	0,26	0,26	0,30	0,29	0,30	0,30
47	0,29	0,28	0,27	0,32	0,31	0,31	0,31
49	0,29	0,27	0,27	0,32	0,32	0,32	0,33

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

Коэффициент отражения S11 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,45	0,54	0,60	0,76	0,86	0,88	0,88
5	0,45	0,54	0,60	0,76	0,84	0,85	0,84
7	0,45	0,54	0,60	0,75	0,82	0,81	0,81
9	0,45	0,54	0,60	0,75	0,80	0,78	0,78
11	0,46	0,54	0,60	0,75	0,78	0,76	0,76
13	0,46	0,54	0,60	0,74	0,75	0,74	0,74
15	0,46	0,54	0,60	0,73	0,73	0,72	0,72
17	0,46	0,54	0,60	0,72	0,71	0,70	0,70
19	0,46	0,54	0,60	0,72	0,69	0,69	0,69
21	0,46	0,54	0,60	0,71	0,68	0,68	0,68
23	0,46	0,54	0,60	0,70	0,66	0,66	0,66
25	0,46	0,54	0,60	0,68	0,65	0,65	0,65
27	0,47	0,55	0,60	0,68	0,64	0,64	0,63
29	0,47	0,55	0,60	0,67	0,63	0,63	0,63
31	0,47	0,54	0,60	0,65	0,61	0,61	0,61
33	0,47	0,54	0,59	0,64	0,60	0,60	0,60
35	0,47	0,55	0,60	0,63	0,60	0,59	0,59
37	0,48	0,55	0,60	0,62	0,59	0,58	0,58
39	0,47	0,54	0,59	0,60	0,57	0,57	0,57
41	0,47	0,54	0,59	0,59	0,56	0,55	0,55
43	0,47	0,55	0,60	0,58	0,56	0,55	0,54
45	0,48	0,55	0,59	0,57	0,56	0,54	0,54
47	0,48	0,54	0,58	0,55	0,54	0,53	0,54
49	0,47	0,54	0,59	0,54	0,52	0,52	0,52
180							
3	0,70	0,76	0,80	0,89	0,92	0,92	0,92
5	0,70	0,76	0,80	0,88	0,90	0,89	0,89
7	0,70	0,76	0,80	0,88	0,88	0,87	0,87
9	0,70	0,76	0,80	0,86	0,86	0,85	0,85
11	0,70	0,76	0,80	0,85	0,84	0,84	0,84
13	0,70	0,76	0,80	0,84	0,83	0,83	0,83
15	0,70	0,76	0,79	0,83	0,81	0,81	0,81
17	0,70	0,75	0,79	0,81	0,80	0,80	0,80
19	0,70	0,75	0,79	0,80	0,79	0,79	0,79
21	0,70	0,76	0,79	0,79	0,78	0,78	0,78
23	0,70	0,75	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77
25	0,69	0,74	0,77	0,76	0,75	0,75	0,75
27	0,70	0,75	0,77	0,75	0,75	0,74	0,74
29	0,70	0,75	0,77	0,74	0,74	0,74	0,74
31	0,69	0,74	0,76	0,73	0,73	0,73	0,73

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,69	0,74	0,75	0,71	0,71	0,71	0,71
35	0,69	0,74	0,76	0,71	0,71	0,71	0,70
37	0,70	0,74	0,75	0,70	0,71	0,71	0,70
39	0,69	0,72	0,74	0,68	0,69	0,69	0,69
41	0,68	0,72	0,74	0,68	0,68	0,68	0,68
43	0,69	0,73	0,74	0,68	0,68	0,68	0,67
45	0,69	0,73	0,73	0,67	0,68	0,68	0,67
47	0,68	0,71	0,71	0,65	0,66	0,66	0,67
49	0,68	0,71	0,72	0,65	0,64	0,65	0,65

ПРИЛОЖЕНИЕ 16

Коэффициент прохождения S21 для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,108	0,072	0,052	0,016	0,005	0,002	0,001
5	0,108	0,072	0,051	0,016	0,004	0,001	0,000
7	0,107	0,071	0,051	0,016	0,004	0,001	0,000
9	0,106	0,071	0,051	0,016	0,003	0,001	0,000
11	0,106	0,071	0,051	0,016	0,003	0,001	0,000
13	0,106	0,071	0,050	0,016	0,003	0,000	0,000
15	0,105	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
17	0,105	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
19	0,104	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
21	0,104	0,070	0,050	0,015	0,002	0,000	0,000
23	0,103	0,069	0,049	0,015	0,001	0,000	0,000
25	0,103	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
27	0,103	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
29	0,102	0,069	0,049	0,014	0,001	0,000	0,000
31	0,102	0,067	0,048	0,014	0,001	0,000	0,000
33	0,101	0,067	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
35	0,101	0,068	0,049	0,013	0,001	0,000	0,000
37	0,100	0,068	0,049	0,013	0,001	0,000	0,000
39	0,099	0,067	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
41	0,101	0,068	0,048	0,013	0,001	0,000	0,000
43	0,101	0,068	0,049	0,013	0,001	0,000	0,000
45	0,098	0,066	0,048	0,012	0,000	0,000	0,000
47	0,098	0,067	0,047	0,012	0,000	0,000	0,000
49	0,102	0,069	0,048	0,012	0,000	0,000	0,000
180							
3	0,027	0,016	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
5	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
7	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
9	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
11	0,027	0,016	0,011	0,003	0,000	0,000	0,000
13	0,027	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
15	0,027	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
17	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
19	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
21	0,026	0,016	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000
23	0,026	0,016	0,010	0,002	0,000	0,000	0,000
25	0,026	0,016	0,010	0,002	0,000	0,000	0,000
27	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
29	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
31	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
35	0,026	0,016	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
37	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
39	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
41	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
43	0,026	0,015	0,010	0,001	0,000	0,000	0,000
45	0,025	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
47	0,025	0,015	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000
49	0,027	0,016	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000

ПРИЛОЖЕНИЕ 17

Коэффициент поглощения для модели ППАН,

не содержащего металлический слой на частоте 3-50 ГГц, в %

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
72							
3	0,44	0,39	0,35	0,22	0,14	0,12	0,12
5	0,44	0,39	0,35	0,23	0,15	0,15	0,16
7	0,44	0,39	0,35	0,23	0,17	0,19	0,19
9	0,44	0,39	0,35	0,23	0,20	0,22	0,22
11	0,44	0,39	0,35	0,24	0,22	0,24	0,24
13	0,44	0,39	0,35	0,24	0,24	0,26	0,26
15	0,44	0,39	0,35	0,25	0,27	0,28	0,28
17	0,44	0,39	0,35	0,26	0,29	0,30	0,30
19	0,44	0,39	0,35	0,27	0,30	0,31	0,31
21	0,43	0,39	0,35	0,27	0,32	0,32	0,32
23	0,43	0,39	0,35	0,29	0,34	0,34	0,34
25	0,43	0,39	0,35	0,30	0,35	0,35	0,35
27	0,43	0,39	0,35	0,31	0,36	0,36	0,37
29	0,43	0,38	0,35	0,32	0,37	0,37	0,37
31	0,43	0,39	0,36	0,34	0,38	0,39	0,39
33	0,43	0,39	0,36	0,35	0,40	0,40	0,40
35	0,43	0,38	0,35	0,35	0,40	0,41	0,41
37	0,42	0,38	0,35	0,37	0,41	0,42	0,42
39	0,43	0,39	0,36	0,39	0,43	0,43	0,43
41	0,43	0,39	0,36	0,40	0,44	0,45	0,45
43	0,43	0,38	0,35	0,40	0,44	0,45	0,46
45	0,42	0,38	0,36	0,42	0,44	0,46	0,46
47	0,42	0,39	0,37	0,44	0,46	0,47	0,46
49	0,42	0,40	0,36	0,45	0,48	0,48	0,48
180							
3	0,27	0,22	0,19	0,11	0,08	0,08	0,08
5	0,27	0,22	0,19	0,11	0,10	0,11	0,11
7	0,27	0,22	0,19	0,12	0,12	0,13	0,13
9	0,27	0,23	0,19	0,13	0,14	0,15	0,15
11	0,27	0,23	0,19	0,14	0,16	0,16	0,16
13	0,27	0,22	0,19	0,15	0,17	0,17	0,17
15	0,28	0,23	0,20	0,17	0,19	0,19	0,19
17	0,28	0,23	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20
19	0,28	0,23	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21
21	0,27	0,23	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22
23	0,28	0,24	0,21	0,22	0,23	0,23	0,23
25	0,28	0,24	0,22	0,24	0,25	0,25	0,25
27	0,28	0,24	0,22	0,25	0,25	0,26	0,26
29	0,28	0,24	0,22	0,25	0,26	0,26	0,26
31	0,28	0,25	0,23	0,27	0,27	0,27	0,27

См/м / ГГц	Толщина слоя ППАН, значение						
	0,15	**0,20**	**0,25**	**0,50**	**1,00**	**1,50**	**2,00**
33	0,28	0,25	0,24	0,29	0,29	0,29	0,29
35	0,28	0,24	0,23	0,29	0,29	0,29	0,30
37	0,28	0,25	0,24	0,30	0,29	0,29	0,30
39	0,29	0,26	0,25	0,32	0,31	0,31	0,31
41	0,29	0,26	0,26	0,32	0,32	0,32	0,32
43	0,28	0,25	0,25	0,32	0,32	0,32	0,33
45	0,29	0,26	0,26	0,33	0,32	0,32	0,33
47	0,29	0,28	0,28	0,35	0,34	0,34	0,33
49	0,29	0,28	0,27	0,35	0,36	0,35	0,35