

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук

Уварова Николая Фавстовича на диссертационную работу

Одинцова Даниила Сергеевича «**Электрохимически активные мономеры и полимеры с пендантными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

В настоящее время приоритетным направлением научно-технического прогресса является развитие искусственного интеллекта, что, в свою очередь, требует разработки универсальной памяти, которая должна сочетать в себе высокое быстродействие, энергонезависимость, высокую информационную ёмкость, а также должна обладать малым энергопотреблением. Одним из наиболее многообещающих кандидатов на универсальную память считается резистивная память, основанная на переходе диэлектрической плёнки, помещаемой между двумя проводниками (ПДП-структуры) из высокоомного в низкоомное состояние при протекании импульса тока. На основе ПДП-структур создаются элементарные ячейки резистивной памяти.

Научная задача, на решение которой направлена диссертационная работа Одинцова Д.С., вытекает из возможности использования органических полимеров в качестве активной среды устройств резистивной памяти, которые являются перспективными для создания элементов универсальной памяти и элементной базы нейроморфных систем. Преимуществом органических полимеров над неорганическими материалами является относительная легкость вариации их структуры, что позволяет целенаправленно достигать требуемых значений LUMO/HOMO, ширины запрещенной зоны (E_g) и ключевых свойств устройств памяти: высокого соотношения токов и низкого напряжения переключений, длительного времени хранения информации и высокой устойчивости в циклах «запись-чтение-стирание». На основе органических электроактивных полимеров возможно также изготовление гибких и прозрачных запоминающих устройств (ЗУ). К недостаткам полимеров относится их относительно невысокая устойчивость к нагреву. По этой причине возникает проблема создания полимеров с высокой температурной устойчивостью, хорошей способностью к пленкообразованию, совместимостью с полупроводниковыми и проводниковыми платформами (например, кремниевыми платформами или ИТО-электродами) и заданными электрическими и электрохимическими свойствами, которые значительно влияют на потенциалы переключений резистивных ЗУ. В этом аспекте одним из

перспективных классов органических полимеров рассматриваются амбиполярные полиимиды.

Полиимиды обладают рядом важных для органической электроники свойств: высокой механической прочностью и гибкостью тонких плёнок, совместимостью с полупроводниковыми платформами, высокой термической стабильностью и относительной лёгкостью варьирования их электронных свойств путем изменения структуры основной цепи полимера или пendantsных групп, если таковые имеются. В настоящее время ведётся большое число исследований полиимидов различного строения, применяемых в ПДП-структурах, которые демонстрируют различные типы поведения резистивной памяти. Несмотря на то, что количество исследованных структур полиимидов постоянно растет, не существует единого прогностического подхода, однозначно устанавливающего связь структуры полиимида и вольтамперной характеристикой соответствующего резистивного устройства.

Это обстоятельство и определяет **актуальность диссертационной работы** Одинцова Д.С., которая посвящена синтезу и исследованию полиимидов с пendantsными (боковыми) группами на основе соединений тиоксантенонового ряда, не применявшихся ранее для модификации полиимидных структур.

В работе также изучены электрохимические свойства мономеров с группами на основе соединений тиоксантенонового ряда, развиты представления об электронной структуре анион-радикалов соединений с тиоксантеновыми группами, изучен механизм электрохимического восстановления гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантиена, которые в перспективе могут быть использованы как прекурсоры пendantsных групп, обладающих положительным зарядом, а также созданы и протестированы модельные ЗУ на основе синтезированных новых полиимидов.

Диссертационная работа Одинцова Д.С. имеют прямую **практическую значимость**, которая заключается в возможности применения новых синтезированных полиимидов с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве диэлектрических слоёв резистивных ЗУ. Показано, что новые полиимиды обладают набором необходимых характеристик: низкими потенциалами ЭХВ, обратимостью по отношению к переносу электрона, высокой термической стабильностью, хорошей способностью к плёнокообразованию. В ходе работы были изготовлены модельные двумерные массивы ячеек резистивной памяти, которые показали способность к униполярному OFF-ON переключению с низким вольтажом. Полученные вольтамперные характеристики модельных ЗУ обладают достаточно

низким шумом. Разработанные и изготовленные в процессе исследования ПИ материалы могут заинтересовать производителей ЗУ и представителей электронной индустрии.

Диссертационная работа Д.С. Одинцова выполнена в лаборатории электрохимически активных соединений и материалов (ЛЭАСМ) Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова и является логической составной частью развиваемого в ЛЭАСМ научного направления – «резистивные запоминающие устройства на полимерной основе».

Диссертационная работа Д.С. Одинцова представлена на 138 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, включающих обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов исследований (главы 3-6), выводы, список цитируемой литературы (120 наименований), и приложение.

Во введении определена цель исследования, подробно обоснованы его актуальности научная новизна.

Глава 1 – Обзор литературы – посвящен истории создания запоминающих устройств и современному состоянию дел в области разработки ЗУ на органической основе, в частности, месту полимерных материалов для создания резистивных запоминающих устройств. В обзоре описаны различные типы полиимидов и проведен анализ их свойств в зависимости от строения. Завершается обзор обоснованием возможности использования соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве пendants групп для последующего синтеза электроактивных полиимидов.

В Главе 2 – Экспериментальная часть – описываются методики синтеза новых мономеров для полиимидного синтеза и соответствующих полиимидов. Важнейшей частью диссертации являются физико-химические исследования, а именно термогравиметрический анализ, гельпроникающая хроматография, электрохимические эксперименты: циклическая вольтамперометрия, метод электрохимической генерации анион-радикалов с одновременным измерением их ЭПР-спектров, UV-VIS-NIR спектроскопические исследования и методика изготовления модельных ячеек резистивной памяти методом центрифугирования в насыщенных парах растворителя с последующим напылением противоэлектродов на тонкий слой полимера. Отметим, что автором лично поставлены методика электрохромных исследований тонких полимерных пленок, а также методика определения коэффициентов экстинкции анион-радикалов на основе метода с применением оптически прозрачного электрода.

Главы 3-6 диссертационной работы посвящены изложению и обсуждению результатов, полученных Д.С. Одинцовым в ходе выполнения задач работы.

В **Главе 3** описываются синтезы промежуточных соединений - 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-она, его S-оксидных производных, синтез мономеров - 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида, результаты исследований их электрохимических, термических свойств и исследования методом ЭПР соответствующих анион-радикалов. Показано, что как промежуточные продукты, так и мономеры обладают низкими потенциалами электрохимического восстановления с сохранением одноэлектронной природы и обратимого характера его первой стадии. К несомненным достоинствам работы отнесем тщательность электрохимических исследований, включая описание всего ряда анион-радикалов, в том числе и для соединений, электрохимическое восстановление которых характеризуется набором одноэлектронных волн при разных потенциалах. Отметим также хорошие квантово-химические расчеты соответствующих анион-радикалов, вполне адекватно описывающие распределение спиновой плотности и подтверждающие отнесение констант сверхтонкой структуры в наблюдаемых спектрах ЭПР.

В **главе 4** описан синтез новых амбиполярных полиимидов с пendantsными группами 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда и результаты исследований их термических, электрохимических, оптических и электрохромных свойств, а также вольтамперные характеристики модельных резистивных запоминающих устройств с диэлектрическими пленками на основе новых полиимидов, реализованных на ITO и Si-проводящих подложках.

С помощью циклической вольтамперометрии тонких пленок полиимидов, нанесенных на рабочий электрод, показано, что полиимиды с пendantsными группами тиоксантенонового ряда способны к обратимому переносу электронов при низких отрицательных потенциалах, величины которых могут варьироваться путем изменения природы пendantsных групп. Неожиданным результатом восстановительных электрохромных исследований полиимида с пendantsной группой на основе 9*H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксида стало отсутствие наблюдаемых дианионных состояний пendantsной группы даже при высоких потенциалах, несмотря на двухэлектронный процесс восстановления пendantsной группы в полимерной пленке с хорошо разделенными волнами по шкале потенциалов. Обоснование этого эффекта дается в главе 5. Отметим также исследования вольтамперных характеристик модельных ЗУ, изготовленных на основе новых полиимидов, которые во всех случаях продемонстрировали энергонезависимое WORM-поведение.

Глава 5 посвящена 3D UV-VIS-NIR спектроскопическим растворным исследованиям прекурсоров пendants групп полиимидов. Главной задачей этих исследований было экспериментальное обоснование необычного электрохромного поведения полиимида с пendants группой на основе 9H-тиоксантен-9-он S,S-диоксида, а также наблюдение электронных спектров поглощения соответствующих анион-радикалов, оптические свойства которых не описаны. Отметим, что в ходе выполнения данной работы автором и его коллегами были предложены модели описания кинетических профилей спектроскопических поверхностей для обратимого E-процесса и EEC-процесса. Модели основаны на анализе полного заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку с сетчатым рабочим электродом за время электролиза с циклической разверткой потенциала. Кинетическая модель для EEC- процесса, осложненного гомофазной неэлектрохимической кинетикой, сводится к численному решению системы дифференциальных уравнений, в которую введены функции источника промежуточных оптически-активных частиц, определяемые интегрированием экспериментально наблюдаемой зависимости тока от времени. Решение такой системы с учетом независимого экспериментального определения коэффициентов экстинкции анион-радикала методом оптически-прозрачного электрода позволило приблизительно оценить кинетику гомофазных реакций и установить, что скорость окисления дианиона 2-метил-9H-тиоксантен-9-она S,S-диоксида намного выше, чем скорость диспропорционирования его анион-радикала. Это объясняет отсутствие ожидаемого образования дианионных состояний в S,S-диоксидной пendants группе в слое соответствующего полиимида из-за их быстрого окисления путем электронного переноса на акцепторный имидный блок полимерной цепи. На мой взгляд, это очень красивая и доказательная часть работы, ценность которой определяется как построением кинетических моделей, так и пониманием природы процессов переноса заряда в полиимидной пленке, что может быть полезно и в дальнейшем при изучении электрофизических механизмов памяти в соответствующих модельных ЗУ.

В **главе 6** методом циклической вольтамперометрии впервые описан механизм электрохимического восстановления гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения, катионы которых могут быть использованы как прекурсоры пendants групп, обладающих положительным зарядом. Установлено, что электрохимическое восстановление этих катионов представляет собой одноэлектронный необратимый процесс с быстрым разрывом связи C-S и образованием соответствующих 9H-тиоксантен-9-онов, восстановление которых происходит при

более отрицательных потенциалах. Автор делает вывод, что крайняя нестабильность катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения при одноэлектронном переносе в растворе, по всей вероятности, будет препятствовать их использованию в качестве обладающих положительным зарядом пendants групп в электроактивных полимерах. Вместе с тем, одноэлектронный перенос на эти катионы в слоях полимера гипотетически, из-за низкой скорости диффузии, может привести к обратимому образованию свободного радикала без его последующего распада, и в этом случае указанные катионы могут быть достаточно эффективными ловушками электронов в рамках Фрэнкелевского механизма проводимости диэлектриков.

Оценивая работу в целом, отмечу, что диссертационная работа Одинцова Д.С. представляет собой завершённое научное исследование в рамках задачи поиска новых электроактивных полимеров, предназначенных для изготовления устройств резистивной памяти на основе органических плёнок. Работа обладает внутренним единством, связностью и характеризует автора как квалифицированного специалиста, прошедшего в рамках выбранного научного направления полный методологический цикл: от синтеза полимеров с выбранной структурой до изготовления на их основе модельных ЗУ и изучения их вольтамперных характеристик.

Достоверность результатов определяется широким набором экспериментальных и теоретических методов исследования, строение новых соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии. Выводы работы обоснованы тщательным обсуждением полученных результатов, хорошей доказательной базой и адекватно отражают основное содержание диссертационной работы.

Следует отметить следующие замечания по работе:

1. На рис. 4.3 (а, катодная кривая) присутствует дополнительный пик, который не комментируется в тексте.

2. Автором получены оригинальные данные с использованием метода эллипсометрии. При этом не ясно, в чем причина заметного отличия величины ширины запрещённой зоны, определённой методами эллипсометрии и электрохимии? Может ли методика приготовления образца оказывать столь сильное влияние на электронные свойства материала? Проводились ли исследования образцов различной толщины и влияет ли толщина слоя на свойства материала?

3. Особый интерес вызывают результаты испытаний модельных запоминающих устройств. Однако, при этом возникает ряд вопросов: при столь малой толщине плёнки (менее 100 нм) при приложении напряжения более 1 В в объёме плёнки возникает поле напряжённостью более 10^7 В/м. Можно ожидать, что основной причиной эффекта

переключения является перестройка структуры в сильном электрическом поле. В связи с этим остается не ясным, как этот эффект связан с электрохимическими процессами, протекающими при низких напряжениях и исследуемыми в работе?

4. В тексте встречаются опечатки и неудачные выражения (“вольтаж”, “2х электронов”, “ферроэлектрических структур”, “электронодонирующие”, “образованием богатых углеродом нитей”, “введение цепного блока”, “mB/c”, “появлению положительных полос поглощения”, и т.д.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают обоснованности выводов и ценности диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы Д.С. Одинцова могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением электроактивных полимеров и их применением в различных устройствах: Курчатовском научном центре, Московском институте радиоэлектроники и автоматики, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Новосибирском институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Московском, Санкт-Петербургском, Новосибирском, Казанском, Томском, Иркутском государственных университетах, а также в Томском политехническом институте.

Основные материалы диссертации Д.С. Одинцова опубликованы в пяти статьях в международных и российском журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов, и в тезисах четырех докладов на российских и международных научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание работы.

Заключение

Диссертационная работа Даниила Сергеевича Одинцова является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по синтезу и изучению свойств новых электрохимически активных полиимидов с пendantsными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда. По объему и качеству проведенного эксперимента, новизне и оригинальности полученных результатов и высокому научному уровню их обсуждения диссертация соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным ВАК РФ в п.9-12, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426, а ее автор Данила

Сергеевич Одинцов заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Главный научный сотрудник,
заведующий Лабораторией ионики твердого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук

Н.Ф. Уваров

Уваров Николай Фавстович
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.
тел. (383) 332-40-02 факс (383) 332-28-47
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Подпись Н.Ф. Уварова заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии
СО РАН, доктор химических наук



Т.П. Шахтшнейдер

4 апреля 2022 г.