

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

Одинцова Данилы Сергеевича «**Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9H-тиоксантен-9-онового ряда**»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности

1.4.4 – Физическая химия

В связи с ускоряющимися темпами развития информационных технологий возникает необходимость разработки новых поколений устройств памяти, основанных на новых принципах запоминания информации. В этом направлении наиболее перспективными являются устройства памяти резистивного типа, поскольку, в отличие от устройств памяти на полевых транзисторных с «плавающим затвором», кодирование “0” и “1” в элементарной ячейке резистивной памяти основано на токовом отклике ячейки на приложенное напряжение. Устройства резистивной памяти более просты в изготовлении, не требуют специфической структуры ячейки памяти (полевого транзистора), имеют меньшую стоимость и делают возможным создание высокоёмких запоминающих массивов как за счет уменьшения геометрического размера элементарной ячейки памяти, так и возможности создания трехмерной архитектуры.

Поиск новых функциональных материалов для диэлектрических слоев резистивных запоминающих устройств (ЗУ) – актуальная задача последних лет в электронике. Направления ее развития связаны с применением не только полупроводников, но и органических электроактивных амбиполярных полимеров, которые рассматриваются как альтернативные или дополнительные к обычным полупроводниковым (диэлектрическим) материалам. Преимуществом органических полимеров над неорганическими материалами является относительная легкость вариации их структуры посредством синтеза, что позволяет целенаправленно достигать требуемых значений НВМО/ВЗМО и, в итоге, ключевых свойств устройств резистивной памяти на полимерной основе: высокого соотношения токов ON/OFF переключений, низкого вольтажа ON/OFF переключений, длительного времени хранения информации и высокой устойчивости работы ЗУ. На основе электроактивных полимеров можно создавать гибкие, «прозрачные» и трехмерные ЗУ.

Этим определяется актуальность диссертационной работы Одинцова Д.С., которая посвящена синтезу и исследованию свойств полиимидов с пendantsными (боковыми)

группами тиоксантенонового ряда, которые не использовались ранее для целенаправленной модификации полиимидов применительно к органической электронике. Из различных классов органических полимеров, применяемых в качестве диэлектрических слоев в резистивных ЗУ, Одинцовым Д.С. были выбраны полиимиды (ПИ), так как они обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью, способностью к хорошему пленкообразованию и гибкостью тонких пленок на их основе, совместимостью с различными проводящими и полупроводящими платформами (ITO- и Si-подложками), а также относительной легкостью вариации их электронных свойств путем изменения структуры основной цепи и/или пendantsных групп.

В работе Одинцова Д.С. описан синтез и электрохимические исследования мономеров для полиимидного синтеза, которые содержат в своей структуре 9*H*-тиоксантен-9-оновую и тиоксантенон-S,S-диоксидную группы. Методами электрохимии показано, что эти мономеры способны к обратимому одноэлектронному переносу при довольно низких потенциалах и образуют долгоживущие анион-радикалы в растворе. На основе мономеров были синтезированы новые термостойкие ПИ. Методом тонкослойной циклической вольтамперометрии показано, что эти ПИ способны к обратимому электрохимическому окислению и восстановлению при низких потенциалах, величины которых могут варьироваться путем изменения природы пendantsных групп.

Установлено, что новые ПИ проявляют окислительный и восстановительный электрохромизм, в последнем случае оптические полосы в видимой области спектра связаны с пendantsными группами, причем для ПИ с тиоксантенон-S,S-диоксидной группой не наблюдалось ожидаемых дианионных состояний группы в восстановительных условиях. Для объяснения этого факта, методом 3D UV-Vis-NIR спектроскопии электрохимии исследовано восстановление 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида – прекурсоров пendantsных групп в соответствующих ПИ. С помощью разработанных кинетических моделей описания временных профилей спектроскопических поверхностей установлено, что скорость окисления дианиона диоксида намного выше, чем скорость диспропорционирования его анион-радикала. Этот факт объясняет отсутствие дианионных состояний тиоксантенон-S,S-диоксидной пendantsной группы в слое соответствующего ПИ в восстановительных условиях, так как дианионы быстро окисляются в слое полимера по механизму электронного переноса на имидный фрагмент ПИ.

Работа Одинцова Д.С. не ограничилась лишь синтезом и описанием свойств новых ПИ. На их основе были изготовлены модельные запоминающие устройства, которые

продемонстрировали OFF/ON переключения с низким вольтажом и энергонезависимым WORM-поведением с достаточно низким шумом.

В качестве поискового исследования новых базовых соединений для пendantsных групп, методом циклической вольтамперометрии был впервые изучен механизм электрохимического восстановления гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантиена, соответствующие катионы которых могут быть использованы как прекурсоры пendantsных групп с положительным зарядом.

Судя по автореферату, принципиальных замечаний по работе Одинцова Д.С. нет. Отмечу лишь следующие не принципиальные недостатки:

1) в автореферате указано, что проводились квантово-химические расчеты, но не указано по какой программе они проводились;

2) в главе 3 были получены промежуточные соединения. Если рассматривать их применение в электрооптике, то важное значение имеют как их чистота, так и наличие проводящих примесей. Приведены данные только ТГА, хотя среди методов исследования указывалась и ДСК. Результаты ДСК были бы достаточно интересны для описания данных соединений.

Указанные недостатки не влияют на общее благоприятное впечатление от работы. Можно отметить также достаточно высокую квалификацию Одинцова Д.С., который, судя по автореферату диссертации, освоил весьма широкий набор экспериментальных методов, необходимый для специалиста в области электроники органических материалов.

Диссертационная работа Одинцова Даниила Сергеевича «Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда» представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Апробация научных результатов, полученных соискателем, подтверждается представлением соответствующих данных в ходе профильных конференций, в том числе - с международным участием. Автором опубликовано 5 статей в ведущих профильных изданиях, входящих в список изданий рекомендованных ВАК РФ, рецензируемых и индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science, две из которых представлены в журналах с квартилем Q1. Результаты исследований представляют несомненный теоретический и практический интерес как с точки зрения развития представлений об электрохимии и электронной структуре соединений тиоксантенонового ряда, так и с точки зрения создания новых типов запоминающих устройств.

Считаю, что представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в частности, п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в ред. постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335, от 02.08.2016 г. № 748), а её автор, Одинцов Данила Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Д.х.н., профессор



Сергей Михайлович Пестов

«8» апреля 2022 г.

Сергей Михайлович Пестов

Профессор кафедры физической химии имени Сыркина Я.К.

Институт тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова.

МИРЭА – Российский технологический университет,

Москва, 119571, пр. Вернадского, 86.

Email: pestovsm@yandex.ru

Тел.: (916)0916816

Подпись С.М. Пестова подтверждаю

