

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, доцента
Коротковой Елены Ивановны на диссертационную работу
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 последнее время связи с ускоряющимся развитием информационной индустрии 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. В резистивных устройствах памяти ячейка может находиться в состоянии с высоким сопротивлением (OFF – состояние, низкий ток) или с низким сопротивлением (ON – состояние, высокий ток). 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 за счет двумерной или даже трехмерной архитектуры.

Простейшая ячейка резистивной памяти представляет собой тонкий слой диэлектрика (несколько десятков нанометров) с определенными электрофизическими свойствами помещенный между двумя проводниками (полупроводниками). Тип поведения таких устройств зависит как от природы проводника (полупроводника), так и от свойств материала диэлектрического

слоя, которые определяют природу проводимости в диэлектриках, прежде всего, значений LUMO/HOMO и величины запрещенной зоны, также связанной с энергетикой граничных орбиталей.

Поиск новых функциональных материалов для диэлектрических слоев резистивных энергонезависимых запоминающих устройств (ЗУ) – актуальнейшая 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 LUMO/HOMO и ключевых свойств устройств памяти: 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.

Поиск подходящих структур полимеров для резистивных ЗУ представляет собой, в основном, эмпирическую и достаточно актуальную для органической электроники задачу. Помимо подходящих электрохимических свойств, связанных с энергетикой граничных орбиталей, новые полимерные материалы должны обладать значительной термостойкостью и не разрушаться при разогреве ЗУ, находящемся в ON-состоянии. В этой связи важен поиск полимеров, которые приводили бы к малому напряжению переключения.

В качестве основного объекта исследования Одинцовым Д.С. были выбраны полиимиды, так как они обладают важными для органической электроники свойствами: высокой механической прочностью, гибкостью тонких пленок, высокой термической стабильностью, способностью к хорошему пленкообразованию, совместимостью с различными проводящими

и полупроводящими платформами (Si- и ITO-подложками) и относительной легкостью вариации их электронных свойств путем изменения структуры основной цепи и/или пendantsных групп.

Диссертационная работа Одинцова Д.С., посвященная синтезу и исследованию свойств полиимидов с пendantsными группами тиоксантенового ряда, которые не использовались ранее для целевой модификации полиимидов.

В работе описано получение и исследования электрохимических свойств мономеров с группами на основе соединений тиоксантенового ряда, развиты представления об электронной структуре их анион-радикалов, описан синтез, термические, электрохимические, оптические и электрохромные свойства новых полиимидов, модифицированных тиоксантеновыми пendantsными (боковыми) группами, созданы и протестированы модельные ЗУ на основе синтезированных новых полиимидов, методом 3D-UV-VIS-NIR спектроскопии изучены оптические свойства молекулярных йонов прекурсоров пendantsных групп и кинетика их превращений, а также исследован механизм электрохимического восстановления гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения с целью проверки возможности применения катионов тиоксантения в качестве обладающих зарядом модификаторов полимеров.

Диссертация Одинцова Д.С. построена традиционно и включает в себя вводную часть, аналитический обзор литературы по тематике исследования, описание методик выполнения экспериментов, раздел, связанный с обсуждением полученных соискателем научных результатов, основных выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Список литературы насчитывает 120 источников. Вся работа изложена на 138 листах машинописного текста.

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

Глава 1 посвящена обзору литературы, включает в себя историческую справку и описывает современное состояние дел в области разработки ЗУ на органической основе, в частности, определяет место полимерных материалов для создания резистивных запоминающих устройств. В обзоре разобраны различные типы полиимидных структур и проведен анализ их свойств в зависимости от строения основной цепи и пendantsных групп. Завершается обзор обоснованием выбора соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда в качестве пendantsных групп для последующего синтеза электроактивных полиимидов.

В **Главе 2**, представляющей собой экспериментальную часть, описываются методики синтеза новых мономеров для полиимидного синтеза и синтез полиимидов на их основе. Подробно описаны физико-химические исследования: термогравиметрический анализ, гелепроникающая хроматография, электрохимические эксперименты: циклическая вольтамперометрия, метод ЭПР, совмещенный со стационарным электролизом, UV-VIS-NIR спектроскопические исследования и методика изготовления массива модельных ячеек резистивной памяти путем нанесения тонкого слоя полимера центрифугированием в насыщенных парах растворителя с последующим напылением Al противоэлектродов на тонкий слой полимера.

В **Главе 3** описываются методы синтеза промежуточных соединений – 2-[бис(4-нитрофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-она, его S-оксида и S,S-диоксида, синтез мономеров – 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-она и его S,S-диоксида, результаты исследований их электрохимических, термических свойств, а также исследования соответствующих анион-радикалов методом ЭПР совмещенным со стационарным электролизом. Показано, что два целевых мономера 2-[бис(4-аминофенил)аминометил]-9*H*-тиоксантен-9-он и его S,S-диоксид обладают низкими потенциалами электрохимического восстановления с сохранением

обратимости первой стадии, и именно тиоксантеноновый фрагмент является потенциалопределяющим в обоих случаях. Достоинством этой части работы является тщательность электрохимических исследований, включая описание всего ряда анион-радикалов. Отмечу также квантово-химические расчеты соответствующих анион-радикалов, которые вполне точно описывают распределение спиновой плотности и подтверждают отнесение констант сверхтонкой структуры в наблюдаемых спектрах ЭПР.

В главе 4 описан синтез новых электрохимически активных полиимидов с пendantsными группами *9H*-тиоксантен-9-онового ряда, результаты исследований их термических, электрохимических, оптических и электрохромных свойств, а также вольтамперные характеристики модельных резистивных запоминающих устройств на основ тонких нанометровых полиимидных пленок, реализованных на Si- и ITO- проводящих подложках.

Электрохимические исследования тонких пленок полиимидов, нанесенных на рабочий электрод, показали, что полиимиды с пendantsными группами тиоксантенонового ряда способны к обратимому переносу электронов при низких отрицательных потенциалах, величины которых зависят от природы пendantsных групп, причем амидные фрагменты полиимидных цепей восстанавливаются двухэлектронно при близких потенциалах. Согласно электрохимическим и оптическим данным, все новые полиимиды обладают величиной запрещенной зоны характерной для пограничной области между диэлектриками и органическими полупроводниками. При проведении электрохромных исследований в спектрах полиимида, содержащего в своем составе в качестве пendantsной группы *9H*-тиоксантен-9-он S,S-диоксид, отсутствовала полоса оптического поглощения, соответствующая образованию дианионного состояния пendantsной группы даже при потенциалах выше потенциала образования соответствующего дианиона. Обоснование этого необычного на первый взгляд эффекта дается в главе 5. Отмечу, что все изготовленные в ходе выполнения работы модельные устройства памяти на основе новых

полиимидов продемонстрировали энергонезависимое WORM характеристики памяти.

Глава 5 посвящена спектроскопическим 3D UV-VIS-NIR исследованиям прекурсоров пendants групп полиимидов. Основной задачей этих исследований было экспериментальное обоснование восстановительного электрохромного поведения полиимида с пendants тиоксантенондиоксидной группой и наблюдение электронных спектров поглощения соответствующих молекулярных ионов, оптические свойства которых ранее не были описаны. Для описания кинетических профилей спектроскопических поверхностей для обратимого E-процесса (2-метилтиоксантенон) и EEC-процесса (2-метилтиоксантенонS,S-диоксид) были разработаны кинетические модели на основе анализа временных профилей полного заряда, прошедшего через спектроскопическую ячейку с сетчатым рабочим электродом при электролизе с циклической разверткой потенциала. Особенностью кинетической модели для EEC-процесса является численное решение системы дифференциальных уравнений кинетики гомофазных реакций, в которую введены функции источника оптически-активных частиц, анион-радикала и дианиона, образующихся на поверхности электрода с последующим переносом в объем. Решение такой системы, с учетом значений коэффициентов экстинкции анион-радикала 2-метилтиоксантенон S,S-диоксида, полученных с помощью метода с применением оптически-прозрачного электрода, позволило приблизительно оценить константы скорости реакций диспропорционирования анион-радикала и окисления дианиона, и установить, что дианион 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она S,S-диоксида намного менее устойчив, чем соответствующий анион-радикал. Этот факт объясняет отсутствие полосы поглощения дианионных состояний пendants группы в слое соответствующего полиимида из-за быстрого окисления путем

электронного переноса на электроноакцепторный имидный блок основной цепи полимера.

В главе 6 методом циклической вольтамперометрии впервые описан механизм электрохимического восстановления гексафторфосфатов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения, катионы которых гипотетически могут быть использованы для модификации полимеров как прекурсоры пendants групп, обладающих положительным зарядом и, стало быть, могут быть более сильными ловушками электронов для обеспечения проводимости диэлектрика. Установлено, что электрохимическое восстановление этих катионов представляет собой одноэлектронный необратимый процесс с быстрым разрывом связи C-S и образованием соответствующих 9*H*-тиоксантен-9-онов, восстановление которых происходит при более отрицательных потенциалах. Автор делает довольно пессимистичный вывод о том, 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 отметим, что механизм электрохимического восстановления катионов 9-оксо-10-(4-гептоксифенил)-2,4-диалкилтиоксантения описан впервые, что несомненно вносит вклад в электрохимию органических соединений.

Работа Д.С. Одинцова представляет собой завершенное научное исследование в рамках задачи по поиску новых электроактивных полимеров пригодных для создания устройств резистивной памяти. Диссертацию отличает широкий набор физико-химических методов исследования и тщательность постановки и выполнения экспериментов. Работа характеризуется четкой логикой повествования, связностью и внутренним единством, что характеризует автора как квалифицированного специалиста. Уровень своей квалификации соискатель демонстрирует как при подготовке

аналитического обзора литературы, так и в ходе выполнения работы в широком методологическом плане: от синтеза полимеров до изготовления модельных запоминающих устройств и интерпретации полученных данных. Методология и методы исследования, равно как и степень достоверности полученных результатов, сомнений не вызывают.

Апробация научных результатов, полученных соискателем, подтверждается представлением соответствующих данных в ходе профильных конференций, в том числе - с международным участием.

Признание результатов диссертационной работы научным сообществом находит отражение в публикациях соискателя по теме работы и не вызывает сомнений. В активе диссертанта значатся 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.

Внимательное изучение диссертационной работы позволяет сделать заключение об успешном решении поставленных в ней задач и достижении поставленной цели. Сформулированные научные положения и выводы являются обоснованными, автореферат диссертации и публикационный список находятся в полном соответствии с работой.

Несмотря на общую положительную оценку работы, при ознакомлении с текстом возникли некоторые замечания и пожелания, а именно:

1. Известно, что вольтамперометрия как очень чувствительный метод, может реагировать на присутствие следов кислорода в растворе. Автор работы пишет о продувке аргоном раствора для электрохимических исследований. Однако, не указано время продувки. Хватило ли этого времени для полного удаления кислорода из раствора?
2. В электрохимических исследованиях обратимости пиков исследуемых веществ на вольтамперограммах (рис. 3.1. стр. 56-57, рис.3.2 стр. 60-61 и т.д. в диссертации) какие критерии обратимости использовались для доказательства того, что кинетика процесса контролируется

диффузией? По форме пиков и сопоставлению их потенциалов окисления – восстановления не всегда можно однозначно сказать, что процесс электрохимически обратим.

3. По электрохимическим исследованиям также не совсем ясно, как определялось количество электронов, участвующих в процессах окисления – восстановления исследуемых веществ? Какие уравнения для этого использовались и насколько это допустимо в предложенных условиях?
4. На странице 96 диссертации автор указывает на наличие пассивации рабочей поверхности электрода из-за адсорбции фенилгептилового эфира. Также на странице 97 указано, что данная адсорбция легко удаляется продувкой аргоном. Однако возникает вопрос: насколько стабильны результаты исследований? Насколько воспроизводим сигнал исследуемых веществ на циклических вольтамперограммах? И не будет ли данная пассивация мешать в работе резистивных энергонезависимых запоминающих устройств?

Стоит отметить, что указанные недостатки не снижают научной ценности диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Одинцова Даниила Сергеевича «Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия», является научно-квалификационной работой, в которой были решены задачи по синтезу и исследованию электрохимических и физических свойств новых электрохимически активных полиимидов, которые представляют собой новые материалы для органической электроники и предназначены для изготовления резистивных запоминающих устройств. Работа вносит серьезный вклад в развитие представлений об

электрохимии органических соединений, содержащих в своей структуре тиоксантеноновые фрагменты.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям 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), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Одинцов Данила Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:


доктор химических наук, доцент

по специальностям 02.00.02 – Аналитическая химия

профессор отделения «Химической инженерии»

ФГАОУ ВО НИ ТПУ

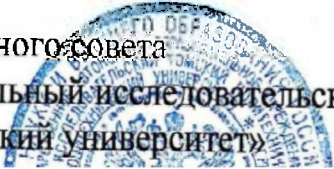
21.03.2022 г.


Короткова Елена Ивановна

Почтовый адрес: 634050г. Томск, пр-т Ленина, д. 30

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВО «НИ ТПУ»)

Подпись Коротковой Елены Ивановны заверяю

Ученый секретарь Ученого совета
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»



Е.А. Кулинич