

УДК 544.23.022, 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2022430

EDN: WLTLHQ

Электроактивный сополимер метилметакрилата и 2((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она для технологий мемристорной памяти: электрохимические и электрохромные свойства

И. К. ШУНДРИНА, А. Д. БУХТОЯРОВА, И. А. ОСЬКИНА, Д. С. ОДИНЦОВ, Л. А. ШУНДРИН

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Аннотация

Методом радикальной полимеризации синтезирован сополимер 2((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она с метилметакрилатом, обладающий высокими молекулярно-массовыми характеристиками и способный к образованию долгоживущих анион-радикальных состояний пendantsных тиоксантеновых групп при электрохимическом восстановлении. Электрохимическими и оптическими методами показано, что электронные состояния пendantsных групп лежат в пределах запрещенной зоны метилметакрилата и могут способствовать реализации френкелевского механизма проводимости диэлектрической пленки в резистивных запоминающих устройствах.

Ключевые слова: сополимеры, пendantsные группы, тиоксантеноны, диэлектрические пленки, электрохимия, спектроскопия электрохимия

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных компонентов для создания энергонезависимой памяти нового поколения являются резистивные запоминающие устройства (ЗУ), представляющие собой структуру металл-диэлектрик-металл, работа которых основана на переходе диэлектрической пленки из высокоомного состояния в низкоомное при протекании импульса тока. Если переход обратим, то такое ЗУ называется мемристором. В настоящее время общепринято представление о том, что переход в низкоомное состояние происходит за счет образования филамента – тонкого канала проводимости диаметром 1–5 нм, малый размер которого открывает возможности разработки резистивной матрицы памяти терабитного масштаба [1–3].

Важнейшим параметром резистивного ЗУ является величина окна памяти – разность между сопротивлением ЗУ в высокоомном и низкоомном состояниях. В низкоомном состоянии сопротивление задается проводящим филаментом, тогда как в высокоомном – проводимостью диэлектрической пленки, которая зависит от величин потенциальных барьеров для электронов и дырок на границе металл/диэлектрик. Величины потенциальных барьеров для электронов и дырок, в свою очередь, зависят от ширины запрещенной зоны (E_g). Чем больше E_g , тем больше барьеры для инжекции электронов и дырок, тем меньше проводимость диэлектрика и больше окно памяти ЗУ [4]. С другой стороны, большие значения E_g приводят к высоким напряжениям переключения, к высоким значениям тока в низкоомном состоянии ЗУ и, следовательно, к

перегреву устройства. Таким образом, разработка ЗУ на основе диэлектриков с низким напряжением ON/OFF переключений представляет собой важную задачу с эксплуатационной точки зрения, а дизайн подходящей молекулярной структуры диэлектрика является одним из способов оптимизации напряжения переключений ЗУ на его основе.

Разработка резистивных ЗУ с диэлектрическим слоем на основе органических полимеров рассматривается как одно из приоритетных направлений в области развития технологий резистивной памяти [5]. В отличие от неорганических материалов, органические полимеры допускают возможность относительно легкой вариации их ключевых электрических свойств посредством синтеза полимерных структур с цепными блоками и/или пendantsными (боковыми) группами различной природы [6]. В качестве полимерных материалов для резистивных ЗУ различного типа широко применялись полиимиды [7, 8], несопряженные полимеры с пendantsными группами [9], сопряженные полимеры с донорно-акцепторными блоками [10] и другие виды полимеров [5, 11]. Отметим, что мемристорный эффект был продемонстрирован с использованием парилена на ИТО (indium tin oxide)-подложке [12] и полианилин-графенов [13]. Однако соответствующие ЗУ характеризовались довольно высоким уровнем шума.

Недавно нами были синтезированы новые термостойкие полиимиды с пendantsными (боковыми) группами на основе 2-замещенных 9*H*-тиоксантен-9-она и соответствующего S-диоксида [14], показавшие достаточно низкие потенциалы электрохимического восстановления и окисления, электрохромную активность [15], которая в области восстановительных потенциалов связана с образованием анион-радикалов пendantsных групп [16], и хорошую совместимость с ИТО- и ⁺⁺p-Si платформами с образованием достаточно однородного слоя полимера толщиной ~40 нм [17]. Введение тиоксантеновых пendantsных групп позволило добиться вариации E_g в пределах 0.27 эВ и некоторого увеличения ширины запрещенной зоны по сравнению с родственным полиимидом, содержащим сопряженную с основной цепью антрахиноновую пendantsную группу [18]. Модельные ЗУ, полученные на основе этих полиимидов, продемонстрировали энергонезависимое WORM (write-once-read-many-times) поведение [19].

В последнее время различные сополимеры метилметакрилата рассматриваются как перспективные материалы для мемристорной памя-

ти, в том числе для создания резистивных гибких ЗУ [20]. На примере полиэтиленгликольди-метилметакрилата удалось впервые визуально, с помощью просвечивающей электронной микроскопии, наблюдать образование углеродного филамента в резистивных ЗУ, которые могут быть использованы во влажной среде без водонепроницаемого корпуса [21]. Однако, окно памяти в ЗУ на основе сополимеров, в которых акцепторами электронов при переключениях выступали ОН-группы, оказалось небольшим [20].

Цель данной работы – синтез, исследование электрохимических и электрохромных свойств сополимера метилметакрилата и 2((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9*H*-тиоксантен-9-она, в котором тиоксантеновые группы выступали бы в роли ловушек электронов для реализации френкелевского механизма проводимости тонких диэлектрических пленок [22]. Достаточно невысокий потенциал электрохимического восстановления 2-метилтиоксантена – предшественника пendantsной группы [23], может привести к уменьшению E_g сополимера и, возможно, к более низким значениям напряжения переключений ЗУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

2-(Бромметил)-9*H*-тиоксантен-9-он **1** был синтезирован, как описано в работе [14].

Метилметакрилат (ММА, квалификация “х. ч.”, Shanhay Chemical Reagent Co., Ltd., Китай) трижды промывали водным раствором гидроксида натрия (5 мас. %), а затем деионизированной водой до нейтральной реакции среды. После сушки безводным сульфатом магния ММА перегоняли в вакууме над CaH₂, а затем хранили в атмосфере азота при –20 °С. Использовали товарные пероксид лаурилы (99 %, Acros Organics, США), безводный пиперазин (Alfa Aesar, США), акрилоилхлорид (Sigma-Aldrich, США). Дихлорметан сушили над хлоридом кальция.

Для электрохимических и спектроскопических исследований использовали специальный особо сухой ацетонитрил (MeCN) производства Sigma-Aldrich, хранившийся над молекулярными ситами 4А.

Физико-химические методы исследования

ИК-спектры полученных соединений регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Vector 22 (Bruker, Германия) в таблетках с

KBr, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали для растворов в CDCl_3 с использованием спектрометров Bruker AV-400 (рабочие частоты 400.1 и 100.6 МГц соответственно), AV-300 (300.1 и 75.5 МГц), DRX-500 (500.1 и 125.8 МГц). Калибровка спектров осуществлялась по остаточным сигналам протонов в CDCl_3 : в ЯМР ^1H – 7.24 м. д., в ЯМР ^{13}C – 77.16 м. д. Масс-спектры высокого разрешения (EI, 70 эВ) зарегистрированы с использованием спектрометра DFS (Thermo Electron, США). Молекулярно-массовые характеристики сополимеров анализировали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с помощью хроматографа Agilent LC-1200 (Agilent Technologies, США) с колонкой PL 1110-6500-gel $5\mu\text{m}$ Mixed-C. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, скорость подачи 1 мл/мин, температура 40 °С. Для калибровки хроматографа использовали полистирольные стандарты фирмы Waters (США).

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин. Температуру стеклования (T_g) определяли на кривых ДСК как центр ступени перехода во втором цикле нагрева в потоке гелия.

Циклическая вольтамперометрия в растворе

Циклические вольтамперограммы (ЦВА-кривые) растворов мономера **3** и сополимера **4** в MeCN измеряли при 295 К. Перед измерениями растворенный кислород удаляли путем пропускания потока аргона через раствор. В качестве фонового электролита использовался раствор 0.1 М Et_4NClO_4 или 0.1 М Bu_4NClO_4 . Измерения проводили с помощью потенциостата PG 310 USB (НЕКА Elektronik GmbH, Германия) в стеклянной электрохимической ячейке объемом 5 мл, подключенной к потенциостату по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали стационарный Pt-электрод (площадь электрода $A = 0.0143 \text{ см}^2$). Электродом сравнения служил насыщенный водный каломельный электрод (НКЭ), который подключался к ячейке через стеклянный мост с капилляром Лунгина, содержащий 0.1 М раствор фонового электролита в MeCN. Вспомогательным электродом служила спираль из Pt проволоки. Потенциалы пиков указаны относительно НКЭ.

3D UV-Vis-NIR спектроскопия

Трехмерные спектроскопические измерения растворов (в MeCN) мономера **3** (0.72 мМ) и сополимера **4** (5 мг сополимера в 6 мл MeCN) проводили при 295 К. Для измерений применяли спектроскопическую ячейку TSC (Германия) с рабочим объемом раствора 0.5 мл и длиной оптического пути 1.6 мм, снабженную Pt-сетчатым рабочим электродом и хлорсеребряным псевдо-электродом сравнения (Ag/AgCl). В качестве фонового электролита использовали Et_4NClO_4 (0.1 М в MeCN). Все подготовительные работы с ячейкой проводили в атмосфере азота в перчаточном боксе, содержание паров воды и O_2 – менее 1 м. д. Ячейка подключалась к потенциостату PGSTAT 101 (Metrohm Autolab, Нидерланды) по трехэлектродной схеме и одновременно к спектрофотометру UV-Vis-NIR AvaSpec-ULS2048CL-EVO (Avantes, Нидерланды) через оптоволоконную линию. Работа потенциостата и спектрофотометра была синхронизирована в режиме пошаговой развертки потенциала со скоростью 0.005 В/с с измерением оптического спектра на каждом шаге развертки. Синхронизация осуществлялась с помощью программ Nova 2.1.2 и AvaSoft 8.7. Оптические UV-Vis-NIR спектры поглощения измерены в обычном режиме и в дифференциальной форме: $(D - D_{\text{blank}})(\lambda)$, где D – оптическая плотность; λ – длина волны, нм; D_{blank} – оптическая плотность в спектре поглощения нейтральной формы соединений в MeCN в условиях циклической развертки потенциала. Бланкирование спектрофотометра осуществлялось по исходным растворам соединений **3** и **4** в MeCN. Окончательный анализ данных спектроскопических измерений проводился с помощью программы Igor PRO 9.0.

Синтез 2-(пиперазин-1-илметил)-9Н-тиоксантен-9-она (**2**)

К раствору 0.258 г (0.003 моль) пиперазина в 30 мл хлороформа прикапывали раствор 0.305 г (0.001 моль) 2(бромметил)-9Н-тиоксантен-9-она **1** в 30 мл хлороформа в течение 0.5 ч. Реакционную массу перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре, промывали водой (3 × 20 мл), органический слой сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Выход соединения **2** – 0.3 г, 98 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 8.65–8.54 (м, 1H), 8.48 (д, $J = 4.0, 1.9, 1\text{H}$), 7.67–7.40 (м, 6H), 3.63–

3.57 (м, 2H), 2.96–2.79 (м, 3H), 2.61–2.27 (м, 8H). Полученный амин **2** использовали на следующей стадии без очистки.

Синтез 2-((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она (**3**)

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой с противодавлением, загружали 20 мл дихлорметана, 0.21 мл (0.0015 моль) триэтиламина, 0.31 г (0.001 моль) 2(пиперазин-1-илметил)-9H-тиоксантен-9-она **2** и охлаждали смесь до 0 °С. При перемешивании и при температуре 0–5 °С добавляли по каплям раствор 0.12 мл (0.0015 моль) акрилоилхлорида в 20 мл дихлорметана в течение 0.5 ч. Доводили температуру реакционной смеси до комнатной и перемешивали в течение 1 ч, промывали водой до нейтральной реакции среды, органический слой сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Остаток хроматографировали на силикагеле. Элюент $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (градиент $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ от 0 до 5 %). Растворители отгоняли в вакууме ротационного испарителя. Выход соединения **3** – 52 %, порошок желтого цвета, т. пл. 90 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1641 (C=O), 1608 (C=C), 1591 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J, Гц: 8.61 (д, 1H), 8.50 (с, 1H), 7.71–7.52 (м, 4H), 7.51–7.40 (м, 1H), 6.53 (д,д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J = 17.0, 10.0), 6.28 (д,д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J = 17.0, 2.0), 5.68 (д,д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J = 10.0, 2.0), 3.75–3.66 (м, 2H), 3.63 (с, 2H), 3.54 (т, J = 5.1, 2H), 2.58–2.37 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 179.64, 165.08, 136.97, 136.12, 135.95, 132.93, 132.06, 129.65, 129.60, 128.93, 128.71, 127.59, 127.24, 126.08, 125.99, 125.79, 61.91, 52.88, 52.45, 45.51, 41.68. Масс-спектр: 364.1234 [M^+]. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. M = 364.1240.

Синтез сополимера метилметакрилата и 2-((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она (**4**)

Метилметакрилат (0.971 г, 9.7 ммоль), и соединение **3** (0.109 г, 0.3 ммоль), и пероксид лаури-

ла (0.0398 г, 0.1 ммоль) растворяли в 2 мл диметилформамида. Для удаления кислорода раствор продували газообразным аргоном в течение 0.5 ч. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при 90 °С. После завершения реакции синтезированный полимер высаживали в метанол (25 мл) и центрифугировали полученную дисперсию для образования осадка. Осадок дважды переосаждали, растворяя полимер в хлороформе, и сушили в вакуумной печи при температуре 60 °С. Выход полимера **4** – 92 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J, Гц: 8.60 (д, H_{Ar} , J = 7.9), 8.52 (м, H_{Ar}), 7.73–7.43 (м, H_{Ar}), 3.75–3.69 (м, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.60–2.35 (м, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.56 (с, CH_3O , $\text{CH}_2\text{-N}$, наложение сигналов), 2.14–1.33 (м, CH_2 , CH , наложение сигналов), 0.98 (с, CH_3), 0.81 (с, CH_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономера **3**

и его сополимера **4** с метилметакрилатом.

Термические и молекулярно-массовые характеристики сополимера **4**

Мономер **3** получали в две стадии, используя в качестве исходного соединения 2(бромметил)-9H-тиоксантен-9-он **1** (схема 1). На первой стадии был синтезирован 2(пиперазин-1-илметил)-9H-тиоксантен-9-он **2** с выходом 98 %. Выход мономера **3**, образующегося на второй стадии, составил 52 %. Строение и чистота полученного мономера подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии.

Сополимеризацию мономера **3** с ММА проводили методом радикальной полимеризации в растворе диметилформамида в присутствии пероксида лаурила при температуре 90 °С. Молярное соотношение мономеров (ММА/соединение **3**) при загрузке составляло 97 : 3. Сополимер **4** (рис. 1) был получен с выходом 92 %. В спектре ЯМР ^1H сополимера **4** присутствуют сигналы протонов метилметакрилатных звеньев в области 3.56–0.81 м. д. и ароматических протонов тиоксантенового фрагмента в области

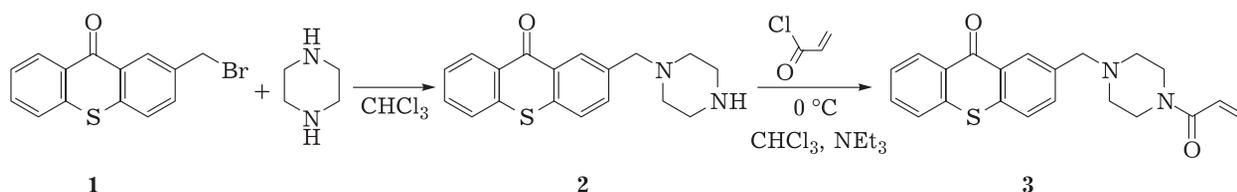


Схема 1. Синтез 2-((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она **3**.

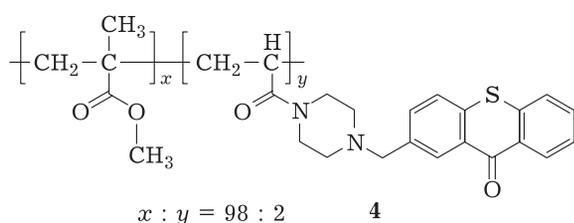


Рис. 1. Структура сополимера **4** метилметакрилата и мономера **3**.

8.60–0.43 м. д. Молярное соотношение звеньев в структуре сополимера определяли по соотношению площади сигнала при 8.60 м. д., соответствующего одному протону в ароматическом фрагменте **3**, к сумме площадей сигналов при 0.98 и 0.81 м. д. протонов метильной группы метилметакрилатных звеньев. Получено молярное соотношение звеньев ММА/соединение **3** в структуре сополимера – 98 : 2.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированного сополимера **4** были изучены с помощью метода ГПХ. Сополимер имеет высокие среднечисленную ($M_n = 115\ 000$) и среднечисленную ($M_w = 240\ 000$) молекулярные массы, индекс полидисперсности $M_w/M_n = 2.1$, что вполне достаточно для хорошего пленкообразования на ИТО- и Si-подложках при изготовлении резистивных ЗУ. Температура стеклования сополимера $T_g = 127\ ^\circ\text{C}$, что на 40 градусов превышает стандартную температуру испытания работы устройств резистивной памяти ($85\ ^\circ\text{C}$).

Устойчивость сополимера **4** к термическому разложению была определена методом термогравиметрии в инертной и окислительной атмосфере (рис. 2). Для характеристики термостойкости использовали температуру, при которой полимер теряет 3 % своей массы ($T_{3\%}$). Значения $T_{3\%}$ для сополимера составили 297 и 282 $^\circ\text{C}$ в инертной и окислительной атмосфере соответственно.

Электрохимические, оптические и электрохромные свойства мономера **3** и сополимера **4**

Электрохимические свойства мономера **3** (см. схему 1) в области восстановительных потенциалов определяются активностью 9H-тиоксантен-9-оновой группы, а в области окислительных потенциалов – окислением акрилатного фрагмента (рис. 3, а).

В диапазоне развертки потенциалов $1.5 > E > -2.0$ В электрохимическое восстановление (ЭХВ) мономера **3** представляет собой обратимый одноэлектронный и диффузионно-

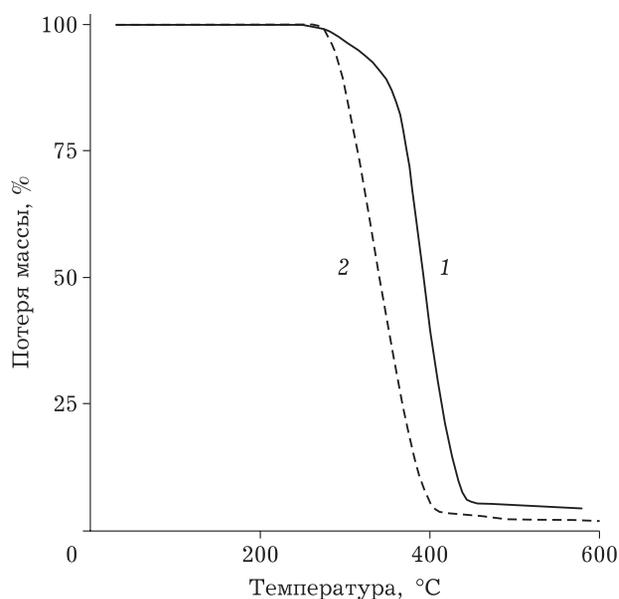


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для сополимера **4** в инертной (He) (1) и окислительной (He/O₂ = 80 : 20) атмосфере (2).

контролируемый ($I_p = \text{const} \cdot v^{1/2}$, где I_p – величина тока катодного пика 1С, v – скорость развертки потенциала) перенос электрона на тиоксантеновую группу (см. рис. 3, а). Соответствующий потенциал полуволны ($E_{1/2}$, табл. 1) практически равен первому восстановительному потенциалу 2-метил-9H-тиоксантен-9-она [16]. Электрохимическое окисление мономера **3** характеризуется необратимым пиком 2А (см. рис. 3, а) при всех изученных скоростях развертки потенциала. Потенциал пика 2А (+1.24 В отн. НКЭ) на 0.38 В меньше, чем значение первого окислительного потенциала 2-метил-9H-тиоксантена [23], что указывает на более легкое необратимое окисление акрилатного фрагмента.

Сополимер **4** оказался хорошо растворим во всех апротонных диполярных растворителях, используемых в электрохимии, что осложнило его исследование методом электрохимии тонких пленок по методике, описанной в работе [15]. По этой причине исследование ЭХВ сополимера **4** было выполнено в растворе MeCN. В области отрицательных потенциалов циклическая вольтамперограмма (ЦВА-кривая) раствора сополимера **4** (см. рис. 3, б) характеризуется единственной обратимой одноэлектронной волной восстановления (пики 1С–1А) с потенциалом полуволны, близким к $E_{1/2}$ мономера **3** (см. табл. 1). Волна не является диффузионно-контролируемой из-за сложного процесса массопереноса в растворе сополимера. В области поло-

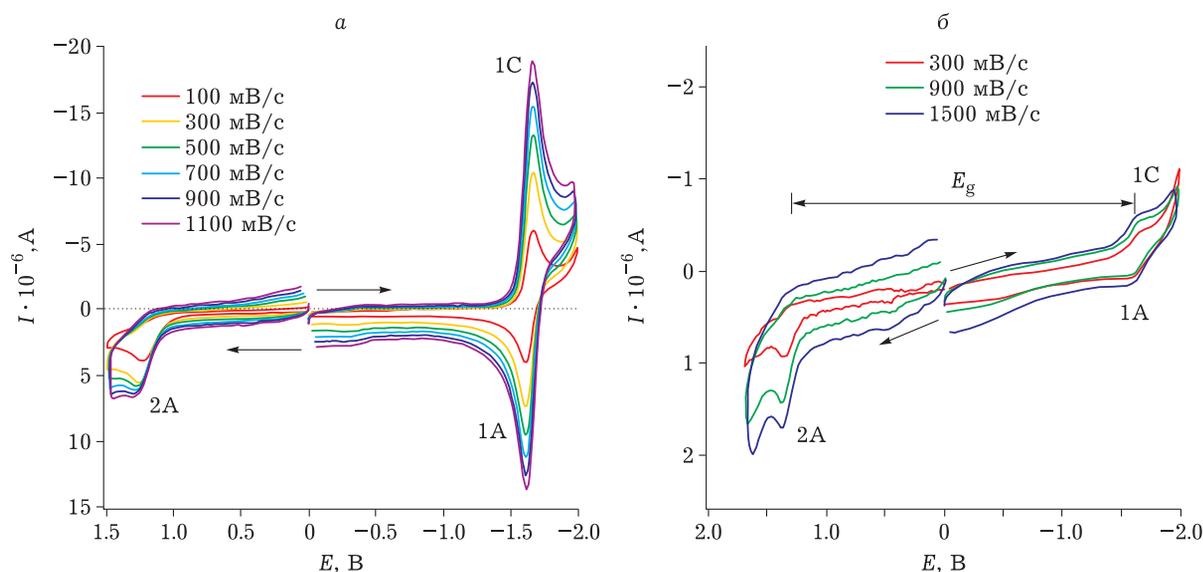


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы: мономера **3** в области восстановительных и окислительных потенциалов при разных скоростях развертки потенциала (а); сополимера **4** в области восстановительных потенциалов (б). Стрелки указывают направление развертки потенциала.

жительных потенциалов $0 < E < 2.1$ В на ЦВА-кривой сополимера **4** наблюдается необратимый пик окисления 2А (см. рис. 3, б) с соответствующим потенциалом пика: $E_p^{ox} = 1.4$ В. Похожая картина окислительно-восстановительных процессов наблюдалась при ЭХВ 2-метил-9Н-тиоксантен-9-она в MeCN [23], что позволяет отнести пик 2А к одноэлектронному необратимому окислению тиоксантеновых групп сополимера **4**.

Оптический спектр мономера **3** (рис. 4, а) содержит две полосы поглощения (см. табл. 1), а полоса в ближней ультрафиолетовой области спектра имеет довольно резкий спад при пе-

реходе к видимой области. Сходный оптический спектр имеет и сополимер **4** (см. рис. 4, в), вид которого в диапазоне длин волн $230 < \lambda < 1000$ нм обусловлен в основном поглощением тиоксантеновой пendantsной группы.

Оба соединения проявляют сходные электрохромные свойства при ЭХВ (см. рис. 4, б, г), обусловленные образованием долгоживущего анион-радикала $3^{\bullet-}$ (см. рис. 4, б) или анион-радикального состояния пendantsной группы сополимера **4** (см. рис. 4, г). Отметим, что дифференциальные оптические спектры поглощения при ЭХВ соединений **3** и **4** сходны с оптическим

ТАБЛИЦА 1

Характеристики мономера **3** и сополимера **4**

Соединение	$E_{1/2}^{red}$, В	E_p^{ox} , В	ϵ_{HOMO} , эВ	ϵ_{VMO} , эВ	λ_i , нм	λ_{onset} , нм	E_g , эВ	λ_{iAP} , нм
3	-1.64	1.24	-2.73	-5.49	265	406	2.76 ^б	287
		1.12 ^а			295			338
					381			415
4	-1.61	1.40	-2.76 ^б	-5.82 ^б	258	405	3.06 ^г	288
					289			339
					302			413
					381			672

Примечание. $E_{1/2}^{red}$ и E_p^{ox} – потенциалы электрохимического восстановления (относительно НКЭ в MeCN) и окисления соответственно; ϵ_{HOMO} , ϵ_{VMO} – энергии граничных орбиталей; E_g – ширина запрещенной зоны; λ_i и λ_{iAP} – длины волн оптических поглощений и максимумов поглощений в анион-радикальных состояниях тиоксантеновых групп соответственно; λ_{onset} – длина волны начала роста полосы поглощения.

^а Оценочная величина $E_{1/2}^{ox}$ по необратимому пику окисления.

^б Разность $\epsilon_{HOMO} - \epsilon_{VMO}$ по данным циклической вольтамперометрии.

^в По оптическим и электрохимическим данным, аналогично методике, приведенной в [15].

^г По данным оптической спектроскопии, $E_g = 1240/\lambda_{onset}$.

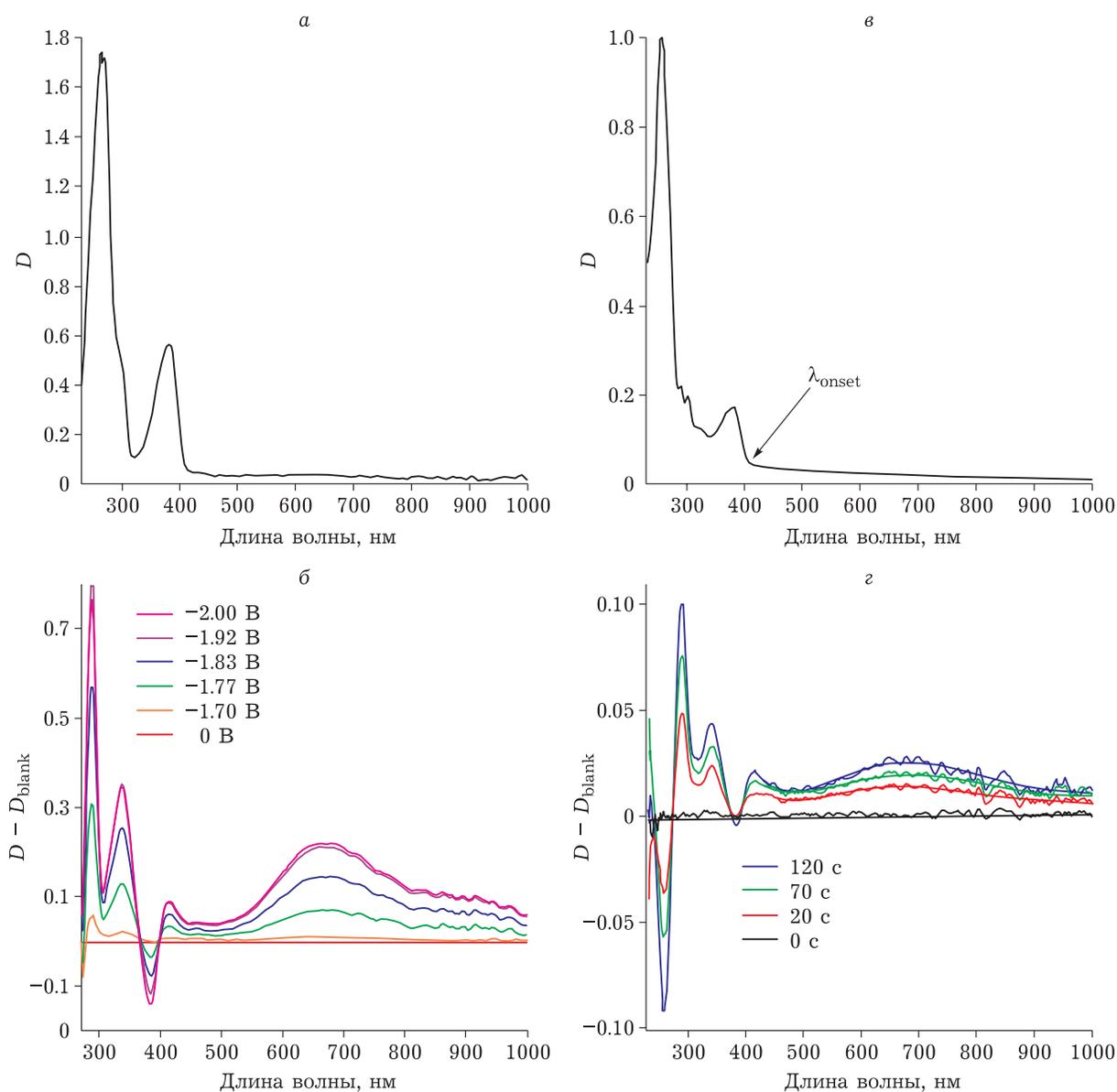


Рис. 4. Оптические спектры поглощения растворов мономера **3** (а) и сополимера **4** (в) в MeCN, а также дифференциальные UV-Vis-NIR спектры мономера **3** при разных потенциалах (б) и сополимера **4** при $E = -1.8$ В (отн. НКЭ) при разных временах накопления (г). Из-за малой интенсивности оптических спектров сополимера **4** при электрохимическом восстановлении вследствие диффузионных ограничений экспериментальные спектры для наглядности сглажены (г).

спектром поглощения анион-радикала 2-метил-9*H*-тиоксантен-9-она, полученного в условиях ЭХВ [16], что однозначно доказывает природу электрохромного поведения мономера **3** и сополимера **4**, связанного с образованием анион-радикального состояния тиоксантенового фрагмента.

Оценка ширины запрещенной зоны сополимера **4**, выполненная на основе оптических спектров по величине λ_{onset} (см. рис. 4, в) и потенциала полуволны ЭХВ (см. рис 3, б, табл. 1) дает величину $E_g = 3.06$ эВ, что в среднем на

0.73 эВ превышает величины запрещенных зон для полиимидов с тиоксантеновыми группами, свойства которых описаны в [15]. Такое увеличение E_g может способствовать увеличению “окна памяти” мемристора, изготовленного на основе сополимера **4** [1]. С другой стороны, величина E_g чистого MMA составляет 4.5 эВ [24], т. е. значительно шире, чем у сополимера **4**, а сам MMA не проявляет электрохимической активности по крайней мере в пределах весьма широкого “окна электрохимической прозрачности”, характерного для MeCN ($2.8 < E < -2.6$ В) [25].

Это означает, что энергии НВМО/ВЗМО (нижняя вакантная молекулярная орбиталь/верхняя занятая молекулярная орбиталь) тиоксантеновых пendants групп в сополимере **4** лежат в пределах запрещенной зоны чистого ММА, т. е. эти группы могут выступать в роли ловушек электронов, состояния которых локализованы в пределах запрещенной зоны диэлектрика. В таком случае возможен френкелевский механизм проводимости тонкой диэлектрической пленки на основе сополимера **4** [4]. С другой стороны, в мемристорах на основе тонких нанометровых пленок полиэтиленгликольдиметилметакрилата наблюдали образование филаментов проводимости [21]. На наш взгляд, тиоксантеновые группы в силу своей большей эффективности (см. рис. 3, б и 4, г) в качестве ловушек электронов будут способствовать как реализации френкелевского механизма проводимости, так и, возможно, механизма нитевидной проводимости из-за конформационной лабильности структуры сополимера **4**, связанной с наличием метиленовой линкерной группы и пиперазинового фрагмента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый акрилатный мономер с электроактивной 9H-тиоксантен-9-оной группой, способный к обратимому одноэлектронному электрохимическому восстановлению. На его основе методом радикальной полимеризации синтезирован сополимер с метилметакрилатом, обладающий высокими молекулярно-массовыми характеристиками и способностью к обратимому одноэлектронному переносу в области восстановительных потенциалов. Методом UV-Vis-NIR спектроскопии показано, что пendants группы в составе сополимера способны образовывать долгоживущие, оптически активные в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн анион-радикальные состояния при электрохимическом восстановлении. Электронные состояния пendants групп лежат в пределах запрещенной зоны метилметакрилата и могут способствовать реализации френкелевского механизма проводимости диэлектрической пленки в резистивных запоминающих устройствах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-13-00108.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gritsenko V. A., Islamov D. R. *Physics of Dielectric Films: Charge Transport Mechanism and Physical Principles of Memory Devices*. Ed. Parallel, Novosibirsk, 2017. 351 p.
- Gao L., Ren Q., Sun J., Han S.-T., Zhou Y. Memristor modeling: Challenges in theories, simulations, and device variability // *J. Mater. Chem. C*. 2021. Vol. 9. P. 16859–16884.
- Гудков А., Гогин А., Кик М., Козлов А., Самусь А. Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники // *Электроника. Наука, технологии, бизнес*. 2014. № 5 (137). С. 156–162.
- Насыров К. А., Гриценко В. А. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических пленках // *Успехи физ. наук*. 2013. No. 10. P. 1099–1114.
- Lin W.-P., Liu S.-J., Gong T., Zhao Q., Huang W. Polymer-based resistive memory materials and devices // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 570–606.
- Ling Q.-D., Liaw D.-J., Zhu C., Chan D. S.-H., Kang E.-T., Neoh K.-G. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33. P. 917–978.
- Ling Q. D., Chang F. C., Song Y., Zhu C. X., Liaw D. J., Chan D. S. H., Kang E. T., Neoh K. G. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, No. 27. P. 8732–8733.
- Hahn S. G., Choi S., Hong S. H., Lee T. J., Park S., Kim D. M., Kwon W. S., Kim K., Kim O., Ree M. Novel rewritable, non-volatile memory devices based on thermally and dimensionally stable polyimide thin films // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, No. 20. P. 3276–3282.
- Zhang W., Wang C., Liu G., Zhu X., Chen X., Pan L., Tan H., Xue W., Ji Z., Wang J., Chen Y., Li R.-W. Thermally-stable resistive switching with a large ON/OFF ratio achieved in poly(triphenylamine) // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, No. 80. P. 11856–11858.
- Zhang B., Liu G., Chen Y., Cang C., Neoh K. G., Bai T., Kang E. T. Electrical bistability and WORM memory effects in donor-acceptor polymers based on poly(*N*-vinylcarbazole) // *ChemPlusChem*. 2012. Vol. 77, No. 1. P. 74–81.
- Zhang Q., Pan J., Yi X., Li L., Shang S. M. Nonvolatile memory devices based on electrical conductance tuning in poly(*N*-vinylcarbazole)-graphene composites // *Org. Electron.* 2012. Vol. 13, No. 8. P. 1289–1295.
- Minnekhanov A. A., Emelyanov A. V., Lapkin D. A., Nikiruy K. E., Shvetsov B. S., Nesmelov A. A., Rylkov V. V., Demin V. A., Erokhin V. V. Parylene based memristive devices with multilevel resistive switching for neuromorphic applications // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. Art. 10800.
- Берзина Т. С., Горшков К. В., Ерохин В. В., Неволин В. К., Чалпыгин Ю. А. Исследование электрических свойств органических мемристоров на основе тонких пленок полианилин-графенов // *Микроэлектроника*. 2013. Т. 42, № 1. С. 56–61.
- Shundrina I. K., Odintsov D. S., Os'kina I. A., Irtegov I. G., Shundrin L. A. Synthesis, electrochemical reduction and radical anions of 2-[[bis(4-amino(nitro)phenyl)]aminomethyl]-9H-thioxanthene-9-one derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. No. 26. P. 3471–3480.
- Odintsov D. S., Shundrina I. K., Os'kina I. A., Oleynik I. V., Beckmann J., Shundrin L. A. Ambipolar polyimides with pendant groups based on 9H-thioxanthene-9-one derivatives: Synthesis, thermostability, electrochemical and elec-

- trochromic properties // *Polym. Chem.* 2020. Vol. 11, No. 12. P. 2243–2251.
- 16 Odintsov D. S., Shundrina I. K., Gorbunov D. E., Grigtsan N. P., Beckmann J., Shundrin L. A. Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9*H*-thioxanthene-9-one and its S,S-dioxide and electronic absorption spectra of their molecular ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23, No. 47. P. 26940–26947.
- 17 Кручинин В. Н., Одинцов Д. С., Шундрин Л. А., Шундрина И. К., Рыхлицкий С. В., Спесивцев Е. В., Гриценко В. А. Оптические и электрохромные свойства тонких пленок амбиполярных полиимидов с пendantsными группами на основе производных тиоксантена // *Оптика и спектроскопия.* 2021. Т. 129, № 11. С. 1393–1399.
- 18 Hu Y.-C., Chen C.-J., Yen H.-J., Lin K.-Y., Yeh J.-M., Chenac W.-C., Liou G.-S. Novel triphenylamine-containing ambipolar polyimides with pendant anthraquinone moiety for polymeric memory device, electrochromic and gas separation applications // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, No. 38. P. 20394–20402.
- 19 Одинцов Д. С. Электрохимически активные мономеры и полимеры с пendantsными группами на основе соединений 9*H*-тиоксантен-9-онового ряда. Дисс. ... канд. хим. наук, Новосибирск, 2022. 175 с.
- 20 Jeong J., Kim M. J., Hwang W. S., Cho B. J. Copolymer-based flexible resistive random access memory prepared by initiated chemical vapor deposition process // *Adv. Electron. Mater.* 2021. Vol. 7, No. 10. Art. 2100375.
- 21 Lee B.-H., Bae H., Seong H., Lee D.-I., Park H., Choi Y. J., Im S.-G., Kim S. O., Choi Y.-K. Direct observation of a carbon filament in water-resistant organic memory // *ACS NANO.* 2015. Vol. 9, No. 7. P.7306–7313.
- 22 Frenkel J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1938. Vol. 54. P. 647–648.
- 23 Vasilieva N. V., Irtegoва I. G., Loskutov V. A., Shundrin L. A. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthene-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, No. 6. P. 334–336.
- 24 Abdul-Allah M. H., Chiad S. S., Habubi N. F. The effect of iron chromate on the optical properties of PMMA films // *Diyala J. Pure Sci.* 2010. Vol. 6, No. 6. P. 162–169.
- 25 Lund H., Hammerich O. *Organic Electrochemistry.* NY: Marcel Dekker, Inc., 1991. 1391 p.