

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ

© 2023 г. И. С. Злобин^{1, 2}, В. В. Новиков^{1, 2, *}, Ю. В. Нелюбина^{1, 2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

*e-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 14.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Спинтроника, являющаяся одной из самых молодых областей микроэлектроники, уже несколько десятилетий применяется для повышения эффективности компонентов компьютерной техники, разработки элементов квантового компьютера и других электронных устройств. Использование слоев молекулярных материалов в составе спинтронного устройства позволило существенно углубить понимание механизмов спинового транспорта и заложило основу нового направления на стыке физики и химии — “молекулярной спинтроники”. С момента зарождения этой области различные координационные соединения, включая полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы со спиновыми переходами и металл-органические координационные полимеры, рассматривались в качестве молекулярных материалов спинтронных устройств, которым они придавали различные необычные характеристики. В настоящей работе кратко проанализированы особенности использования ранее описанных представителей перечисленных классов соединений или их аналогов, пока еще хранящихся “на полках” в химических лабораториях, для создания полифункциональных устройств молекулярной спинтроники.

Ключевые слова: вертикальный спиновый клапан, координационные соединения, металлорганические координационные полимеры, молекулярная спинтроника, молекулярный магнетизм, спиновое состояние, “спинтерфейс”

DOI: 10.31857/S0132344X22700013, **EDN:** ERNBVV

Дальнейший рост производительности вычислительной техники требует все больших усилий исследователей, работающих в самых разных отраслях фундаментальной науки [1, 2], поскольку вычислительная мощность современных кремниевых полупроводниковых чипов уже практически достигла своего максимума, в том числе из-за ограничений, связанных с высоким тепловыделением и энергопотреблением [3]. Одно из возможных решений этой проблемы подразумевает использование в качестве носителя информации не только зарядов электронов, движущихся в электрических цепях, но и их спинов [3, 4]. Исследованием возможных применений спиновой степени свободы электрона занимается относительно молодая область микроэлектроники, так называемая спинтроника [5], зародившаяся в конце 80-х годов прошлого века после открытия эффекта гигантского магнитосопротивления [6, 7]. Это открытие позволило создавать различные устройства спиновой логики [8, 9], элементы квантового компьютера [10], чувствительных сенсоров магнитного поля [11, 12], энергонезави-

симой магниторезистивной памяти (MRAM) [13–16] и других устройств записи и считывания информации [15, 17, 18], уже нашедших свое применение в промышленном производстве современных компьютеров.

Долгое время спинтронные устройства содержали исключительно неорганические материалы, такие как металлы или полупроводники [5, 19]. Однако относительно недавние попытки введения в состав спинтронного устройства некоторых органических и координационных соединений показали их высокий потенциал для задач спинтроники, что послужило толчком к появлению в данной области нового направления на стыке физики и химии — “молекулярной спинтроники” [20]. Преимущества молекулярных соединений, такие как длинные времена спиновой релаксации [21, 22] и возможность отдельных молекул взаимодействовать со спином электрона [23, 24], легли в основу создания новых наноразмерных электронных устройств.

Становление “молекулярной спинтроники” как отдельной области традиционно связывают с

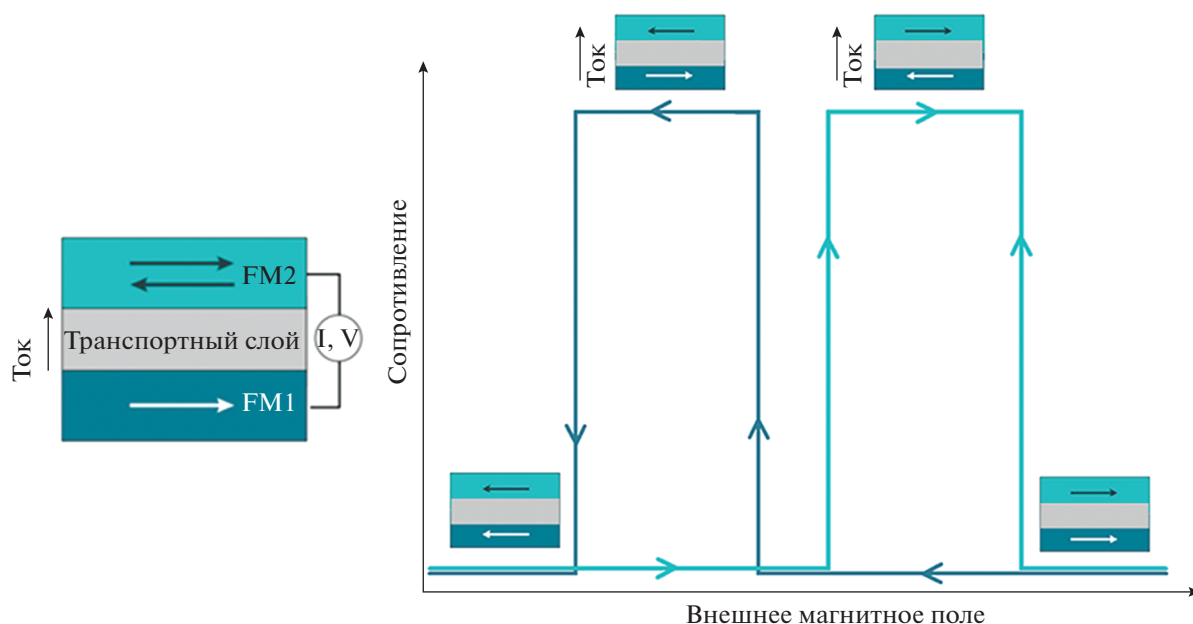


Рис. 1. Схематическое изображение вертикального спинового клапана (а) и график зависимости сопротивления от внешнего магнитного поля (б). Стрелками показано направление намагниченности ферромагнитных электродов (FM1 и FM2) [24].

изготовлением первых спинтронных устройств на основе *tris*(8-гидроксихинолина) алюминия (Alq_3) [25] и дальнейшим развитием координационной химии, в частности с разработкой новых подходов к направленному дизайну молекулярных соединений [26], обладающих проводимостью и разнообразными магнитными свойствами.

К настоящему времени в молекулярной спинтронике нашли применение такие представители координационных соединений, как органические полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы переходных металлов, претерпевающие спиновый переход при приложении внешнего воздействия (температуры, давления или облучения светом), а также металл-органические координационные полимеры (МОКП) различной размерности. Исследование спинтронных устройств, содержащих эти соединения в качестве одного из функциональных слоев, позволило совершить прорыв как в понимании фундаментальных процессов взаимодействия носителей спина с веществом, так и в изготовлении самих устройств [27].

Настоящий мини-обзор призван познакомить специалистов в области координационной химии с наиболее перспективными координационными соединениями, нашедшими свое применение в молекулярной спинтронике, и расширить область возможных применений новых представителей перечисленных выше классов или уже полученных, но пока еще хранящихся “на полках” в химических лабораториях.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

В основе работы всех спинтронных устройств лежит явление так называемой “спиновой поляризации”, которое заключается в преимущественной ориентации спинов электронов вдоль одной выбранной оси. Подобные носители заряда со спином, ориентированным вдоль одного направления, называют спин-поляризованными, а их доля по отношению к общему числу носителей зарядов в материале позволяет количественно оценить спиновую поляризацию [5]. Традиционно любое устройство спинтроники представляет собой многослойную гетероструктуру с тремя или более слоями, выполняющими три основные функции: (i) инжекция спин-поляризованных электронов, (ii) транспорт электронов с сохранением изначальной поляризации и (iii) считывание результирующей спиновой поляризации [4, 19]. Наиболее простой и популярной архитектурой подобных устройств является так называемый вертикальный спиновой клапан, который состоит из двух ферромагнитных электродов (FM1 и FM2), разделенных транспортным слоем (рис. 1) [24, 28, 29]. Такая архитектура устройства наиболее надежна и проста в изготовлении, поэтому ее часто выбирают для исследования свойств различных материалов в качестве электродов и транспортно-го слоя [25, 30, 31].

Ферромагнитные электроды выступают в качестве “инжектора” спина, который вводит спин-поляризованный ток в устройство, и детектора, детектирующего поляризацию входящих носите-

лей спина при помощи эффекта магнитосопротивления, приводящего к резкому увеличению сопротивления устройства в том случае, когда намагниченности ферромагнитных электродов противоположны [22]. Для корректной работы вертикального спинового клапана электроды должны существенно различаться по своей коэрцитивной силе, т.е. величине магнитного поля, необходимого для их намагничивания или размагничивания. Таким образом, приложение слабого магнитного поля к устройству позволяет контролировать направление намагниченности электрода с меньшей коэрцитивной силой при сохранении изначальной намагниченности второго электрода, позволяя получить со- и противоположно направленные конфигурации устройства.

Использование молекулярных соединений, к которым специалисты в молекулярной спинтронике условно относят и металл-органические координационные полимеры, в качестве транспортного слоя позволяет повысить спиновую поляризацию ферромагнитных материалов на границе раздела фаз “ферромагнетик–молекулярный слой”, что позволяет управлять величиной магнитосопротивления [32, 33]. Подобное взаимодействие металлического и молекулярного материалов на границе раздела фаз может, например, усилить эффект магнитосопротивления или изменить его знак за счет гибридизации молекулы на поверхности металла [24, 34]. Данное явление, известное как “эффект спинтерфейса” [27, 35], является важнейшей проблемой современной молекулярной спинтроники, поскольку механизмы его образования и его влияние на спиновую поляризацию до сих пор не ясны [33, 36]. Чтобы заполнить этот и многие другие фундаментальные пробелы в понимании процессов спинового транспорта, специалисты в области молекулярной спинтроники с недавних пор сосредоточили свои усилия на систематическом изучении различных классов молекулярных соединений в роли транспортного слоя. Подходы координационной химии позволяют предложить для данной цели множество веществ с различными магнитными свойствами, которыми можно управлять методами молекулярного дизайна в сочетании с хорошей проводимостью, высоким сродством к материалу электродов и простотой получения однородных тонких пленок [26].

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Важный вклад в достижения современной микроэлектроники вносят органические полупроводники, к которым относятся твердые органические или координационные соединения, обладающие электронной и дырочной проводимостью, т.е. проявляющие свойства традиционных неорганических полупроводников [37]. Они давно нашли свое применение в различных областях микро-

электроники, включая промышленное производство оптических светодиодов (OLED, от англ. organic light-emitting diode) [38, 39], и стали очевидными кандидатами на роль молекулярных соединений в спинтронных устройствах.

Толчком к формированию молекулярной спинтроники как отдельной области микроэлектроники послужило создание вертикального спинового клапана на основе π -сопряженной молекулы Alq_3 [25], обладающего высокой термической стабильностью и позволяющего получать однородные тонкие пленки [19]. Активное дальнейшее использование данного координационного соединения в таких устройствах позволило предложить оптимальную архитектуру вертикального спинового клапана [19, 40] и значительно углубить понимание механизмов спиновой проводимости, например обнаружить новое проявление эффекта отрицательного магнитосопротивления устройства при противоположно направленной конфигурации намагниченностей электродов [26, 30, 41–49]. Гидроксихиноляты других переходных металлов вида Mq_3 ($M = In(III)$ [50], $Ga(III)$ [50–52], $Fe(III)$ [53]) и Ln_3q_9 ($Ln = Y(III)$ и $Tb(III)$) [54] продемонстрировали зависимость электрон-транспортных свойств вертикального спинового клапана от лигандного окружения, а не от природы центрального иона металла, подтвердив тем самым определяющее влияние “спинтерфейса” на режим работы и величину магнитосопротивления в устройствах такого типа [50, 54]. При этом оказалось, что выбором иона металла можно управлять спиновой проводимостью для создания полифункциональных устройств спинтроники [53].

Важность взаимодействий на границе молекулярного слоя и ферромагнитных электродов подтвердили и исследования комплекса $F_{16}CuPc$ ($Pc =$ фталоцианин) [55], который выявил высокую магнито- и светочувствительность вертикального спинового клапана с электродом из пермаллоя $Ni_{80}Fe_{20}$ при комнатной температуре в атмосфере воздуха даже при низких (~ 10 мВ) значениях внешнего напряжения [55]. Отдельный интерес также представляют комплексы металлов с возможностью направленной апикальной функционализации, позволяющей менять полк лигандов при сохранении общей структуры комплекса. Например, для вертикальных спиновых клапанов с комплексами вида $TRP[M(Pc)L_2]_2$ ($TRP =$ тетрафенилфосфоний; $Pc =$ фталоцианин; $L = CN, Cl, Br$; $M = Fe$ [56, 57], Co [57]) впервые удалось экспериментально продемонстрировать зависимость величины магнитосопротивления от природы апикального лиганда. Важную роль поля лигандов в достижении высоких значений проводимости и магнитосопротивления подтвердили

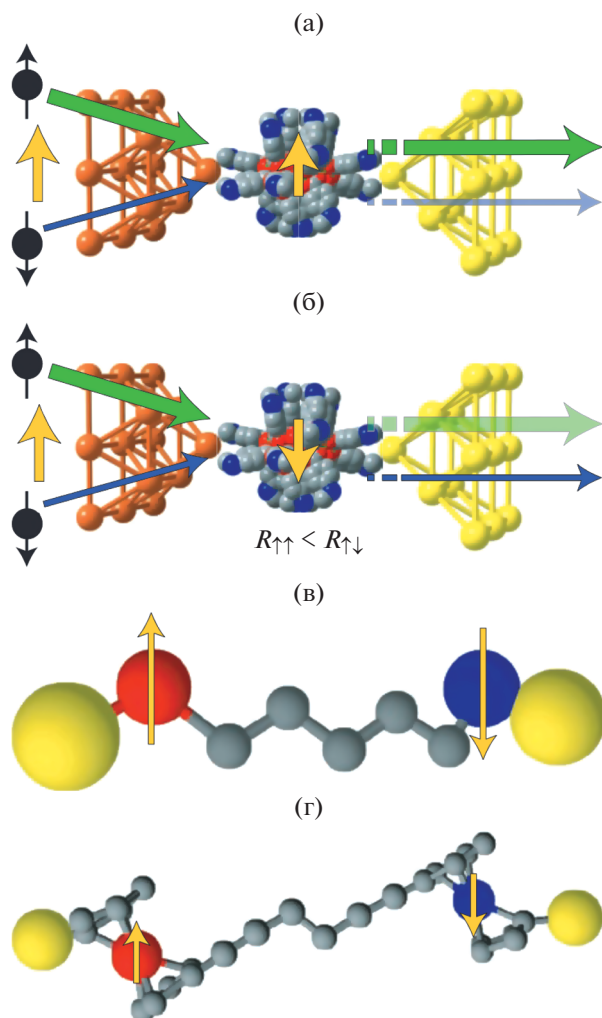


Рис. 2. Устройства на основе мономолекулярных магнитов с одним ферромагнитным электродом, немагнитным электродом и мономолекулярным магнитом в сонаправленной (а) и противоположной конфигурациях (б), с двумя немагнитными электродами и мономолекулярным магнитом с двумя магнитными центрами (в), а также устройство на основе кобальтоцена (красный) и ферроцена (синий) (г) [62]. Желтыми стрелками показано направление намагниченности.

исследования комплексов $[\text{Ni}(\text{Qs})_2]$ (Qs = хинолин-8-селеноат) [58], которые позволили заметно улучшить данные характеристики по сравнению с вертикальным спиновым клапаном с его тио-аналогом $[\text{Ni}(\text{Qt})_2]$ (Qt = хинолин-8-тиолат) [59].

Перечисленные достижения молекулярной спинтроники, вызванные использованием органических полупроводников на основе координационных соединений, позволили за относительно короткий промежуток времени создать целую серию новых спинтронных устройств и выдвинуть предположения о механизмах спинового транспорта в молекулярных материалах. Например, таким обра-

зом был обнаружен эффект “спинтерфейса”, перевернувший традиционные представления о принципах работы вертикального спинового клапана и особенностях направленного дизайна координационных соединений для задач молекулярной спинтроники.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ

Другой подход к изготовлению вертикального спинового клапана заключается в использовании соединений, отдельные молекулы которых проявляют свойства постоянного магнита, что позволяет таким мономолекулярным магнитам (SMM, single-molecule magnets) [60, 61] выступать в качестве аналога ферромагнитных электродов за счет очень медленной спиновой релаксации [24]. Эти особенности данного типа координационных соединений, содержащих некоторые редкоземельные элементы и ионы металлов переходного ряда, делают их перспективными кандидатами для создания на их основе эффективных спиновых транзисторов или логических устройств квантового компьютера [24, 62, 63].

По своей возможности сохранять намагниченность отдельной молекулы даже в отсутствие магнитного поля мономолекулярные магниты напоминают ферромагнитные материалы, из которых выполнены электроды в спинтронных устройствах. Это позволяет создавать так называемые мономолекулярные спиновые клапаны, способные изменять силу пропускаемого через одну молекулу комплекса тока в зависимости от молекулярной намагниченности мономолекулярного магнита [62]. Проведенные к настоящему моменту теоретические расчеты показали эффективность таких устройств различной архитектуры, включая варианты с ферромагнитным электродом, немагнитным электродом и мономолекулярным магнитом (рис. 2а и 2б) [64, 65] и с двумя немагнитными электродами и мономолекулярным магнитом, содержащим два магнитных центра (рис. 2в и 2г) [66, 67]. Хотя подобные устройства потенциально позволяют добиться их миниатюризации до масштаба одной молекулы, их изготовление представляет собой технологическую задачу, решение которой только еще предстоит найти.

С другой стороны, способность некоторых комплексов лантанидов (например, сэндвичевого фталоцианинового комплекса $[\text{LnPc}_2]$ (Ln = Tb, Y; Pc = фталоцианин) [66–68] сохранять свои магнитные свойства в виде мономолекулярного слоя на металлической подложке [69, 70] позволяет их использовать в качестве транспортного слоя в наноразмерных спиновых клапанах более традиционной архитектуры. Например, комплекс TbPc_2 входил в состав высокоэффективных спиновых клапанов с ферромагнитными электродами и мо-

нослоем выбранного мономолекулярного магнита, нанесенным на графен (рис. 3) [71] или углеродные нанотрубки [72]. Это продемонстрировало возможность создания новейших логических устройств, проводимостью которых можно управлять как внешним магнитным полем, так и напряжением на изготовленном устройстве.

Очевидным минусом таких устройств долгое время являлась необходимость поддержания в процессе их работы очень низких температур (например, около 40 мК), позволяющих мономолекулярным магнитам проявлять необходимую для этих целей медленную магнитную релаксацию. Однако к настоящему моменту уже удалось получить соединения, для которых такая температура достигает 80 К [73], что сместило основной фокус исследователей к комплексному изучению поведения отдельных молекул на металлической подложке и поиску способов формирования однородных монослоев мономолекулярных магнитов [40, 62]. Подобные исследования, например, предсказали высокую эффективность вертикальных спиновых клапанов, содержащих в качестве монослоя такие популярные мономолекулярные магниты, как $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{Dpm})_6]$ (HDpm = дипивалоилметан; H_3L = 11-(ацетилтио)-2,2-бис(гидроксиметил)ундекан-1-ол [74] или 7-(ацетилтио)-2,2-бис(гидроксиметил)гептан-1-ол [75]) и $[\text{Mn}_9\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{L})_3(\text{MeO})_3(\text{MeOH})_3]\text{Cl}$ (Me-saoH_2 = метилсалицилальдоксим; HL = липоевая кислота [76]). Монослой мономолекулярного магнита, нанесенного на ферромагнитный электрод, можно также сочетать с органическими полупроводниками для направленной модификации “спинтерфейса” в вертикальных спиновых клапанах традиционной архитектуры. Такой подход позволил увеличить магнитосопротивление устройства с монослоем комплекса $\text{Tb}[\text{Pc}(\text{PO}_3\text{Et}_2)]_2$ (Pc = фталоцианин), помещенным между ферромагнитным электродом, изготовленным из манганита лантана-стронция ($\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$, LSMO), и слоем гидроксидноланта галлия(III) GaO_3 [77].

Альтернативным подходом к формированию молекулярного слоя на поверхности электродов является нанесение макроскопических (толщиной ~10 нм) слоев мономолекулярного магнита, термическая стабильность которого позволяет использовать термическое напыление, как, например, 5,7-дихлор-8-гидроксиднолат $\text{Na}[\text{Ln}(5,7\text{Cl}_2\text{q})_4]$ (Ln = Y(III), Tb(III) [78], Dy(III) [34, 78]). В таких слоях мономолекулярные магниты могут сохранять медленную магнитную релаксацию, что связывают с обменным взаимодействием с поверхностью ферромагнитного электрода, выполненного из пермаллоя, благодаря чему данный класс соединений можно использовать в качестве активного слоя в традиционных вертикальных спиновых клапанах.

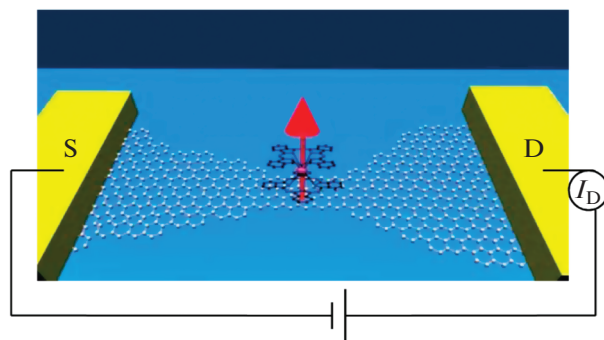


Рис. 3. Схема устройства на основе комплекса TbPc_2 , нанесенного на графен [71].

Изучение проводящих и магнитных свойств пленок и отдельных молекул мономолекулярных магнитов позволило предложить дизайн мономолекулярных спинтронных устройств, которые пока находятся на стадии разработки, и подходы для интеграции мономолекулярных магнитов в традиционную архитектуру вертикальных спиновых клапанов. Последнее, однако, подразумевает дальнейший поиск стабильных мономолекулярных магнитов, сохраняющих свои магнитные свойства в виде тонких пленок на ферромагнитных подложках и проявляющих медленную магнитную релаксацию при температурах, близких к комнатной, для повсеместного распространения устройств молекулярной спинтроники.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ, ПРЕТЕРПЕВАЮЩИЕ СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД

Другим классом соединений, который также способствовал развитию молекулярной спинтроники, являются комплексы переходных металлов, способные существовать в двух спиновых состояниях и обратимо переключаться между ними при внешнем воздействии (например, температурой, давлением или облучением). Подобный спиновый переход делает их идеальными кандидатами для создания переключаемых вертикальных спиновых клапанов и запоминающих устройствах [79]. Аналогично мономолекулярным магнитам магнитные свойства спинтронных устройств, в состав которых входят комплексы со спиновыми переходами, сильно зависят от способа формирования пленок и их толщины, что зачастую требует детального анализа поверхности с привлечением сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [80]. По этой причине особое внимание уделяется соединениям, из которых можно получать однородные тонкие пленки при помощи принятых в микроэлектронике методов нанесения (например, термической возгонки) [81, 82]. Примерами таких

соединений, претерпевающих спиновый переход, являются комплексы железа(II) $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{Pz})_3)_2]$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPz})_2(\text{L})]$ (Pz = пиразолил; L = фенантролин или 2,2-бипиридин) [83]. Так, наличие в составе устройства пленки $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{Pz})_3)_2]$ толщиной 200 нм позволило обеспечить проявление эффекта энергонезависимой памяти [84], а слоев $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{BPz})_2(\text{L})]$ толщиной 400–500 нм – протекание спинового перехода под действием температуры ($T = 10$ К) и при облучении ($h\nu = 525$ нм) [85]. Другим перспективным классом соединений являются клеточные комплексы (клатрохелаты) переходных металлов, обладающие высокой термической стабильностью за счет инкапсуляции иона металла трехмерным клеточным лигандом, заместители в реберных и апикальных положениях которого позволяют управлять его спиновым состоянием. Для нескольких таких комплексов $\text{M}(\text{GmX}_2)_3(\text{BR})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = n$ -бутил, n -гексадецил) не только удалось получить тонкие пленки (в том числе термической возгонкой), претерпевающие температурно-индуцированный спиновый переход, но и изготовить на их основе серию вертикальных спиновых клапанов [82, 86]. К сожалению, как и у устройств сравнения, которые не содержали слой клатрохелата, у них отсутствовало магнитосопротивление, что объяснялось очень быстрой релаксацией носителей спина в туннельном барьерном слое из оксида ванадия.

Как и в случае мономолекулярных магнитов, для комплексов со спиновыми переходами также предпринимались попытки создания мономолекулярных спиновых клапанов. Например, одна молекула комплекса $[\text{Fe}(\text{Tzpy})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{Tzpy} = 3$ -(2-пиридил)[1,2,3]триазоло[1,5-а]пиридин) [87] позволила оценить перспективы такого устройства с золотыми электродами [88], электрон-транспортные свойства которого изменялись в зависимости от спинового состояния выбранного соединения [88]. Теоретические расчеты магнитосопротивления [89] в мономолекулярном устройстве с другим известным комплексом железа(II) $[\text{FeL}_2]^{+2}$ ($\text{L} = 2,2':6,2''$ -терпиридин) [79, 90], претерпевающим спиновый переход, обнаружили зависимость данного параметра от спинового состояния иона металла. Благодаря такому эффекту магнитосопротивление менялось в пределах от 200 до 3000% в зависимости от внешнего напряжения.

Несмотря на высокий потенциал подобных устройств, содержащих слои или даже отдельные молекулы комплексов со спиновыми переходами, в качестве полифункциональных спиновых клапанов, их реализация на практике пока еще ограничена. Основными препятствиями для достижения указанной цели являются как необходимость поиска соединений, сохраняющих свою целостность при нанесении на поверхность тер-

мической возгонкой и свою способность переключать спиновое состояние в тонких пленках, так и отсутствие оптимальной архитектуры соответствующих мономолекулярных устройств.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Особняком от перечисленных выше классов координационных соединений стоят МОКП [91]. Хотя они являются кристаллическими материалами с n -мерной ($n = 1-3$) периодической структурой, построенной ионами металлов и органическими лигандами, специалисты в области молекулярной спинтроники традиционно относят их к молекулярным материалам. Несмотря на существование одно- и трехмерных МОКП, обладающих ферромагнетизмом, в большинстве своем такие соединения являются диэлектриками, что существенно снижает их привлекательность для создания микроэлектронных устройств [91]. Напротив, двухмерные МОКП часто отличаются хорошей проводимостью, относительно высокой температурой Кюри [92, 93], медленной спиновой релаксацией и однородностью полученных тонких пленок [94, 95], благодаря чему они представляют интерес в молекулярной спинтронике [96]. Например, недавнее теоретическое исследование $\text{Re}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}$ ($T_c = 180$ К) (рис. 4а) выявило высокую спин-селективность данного МОКП, которая позволяет использовать его в качестве активного слоя в спинтронных устройствах [97] (см. подпись к рис. 4а). Аналогичные свойства могут также проявлять двухмерные МОКП состава MBHT ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{BHT} =$ гексамеркаптобензол) (рис. 2б) [98] (см. подпись к рис. 4б), а также МОКП, в которых ионы переходных металлов первого ряда координированы аминзамещенными производными нафталина (рис. 2в) [99].

Важное значение для создания будущих вертикальных спиновых клапанов имеют свойства тонких пленок МОКП. В частности, крайне высокая температура Кюри, превышающая 350 К, и полупроводниковая проводимость [93] пленок $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFeO}_8]$ ($\text{PcFe}(\text{OH})_8 = 2,3,9,10,16,17,23,24$ -октагидрокси-фталоцианинат железа) (рис. 4г) толщиной 10–100 нм позволили обнаружить эффект магнитосопротивления уже при комнатной температуре. К сожалению, изготовление вертикальных спиновых клапанов с молекулярным слоем, образованным двухмерным МОКП, обычно сопряжено с трудностями формирования тонких пленок путем осаждения из раствора на ферромагнитный электрод, что часто требует разработки особых методов нанесения или другой архитектуры спинтронного устройства. Например, для МОКП $\text{Cu}_3(\text{HNTp})_2$ ($\text{HNTp} = 2,3,6,7,10,11$ -гексагидрокси-трифенилен) пришлось функционализировать

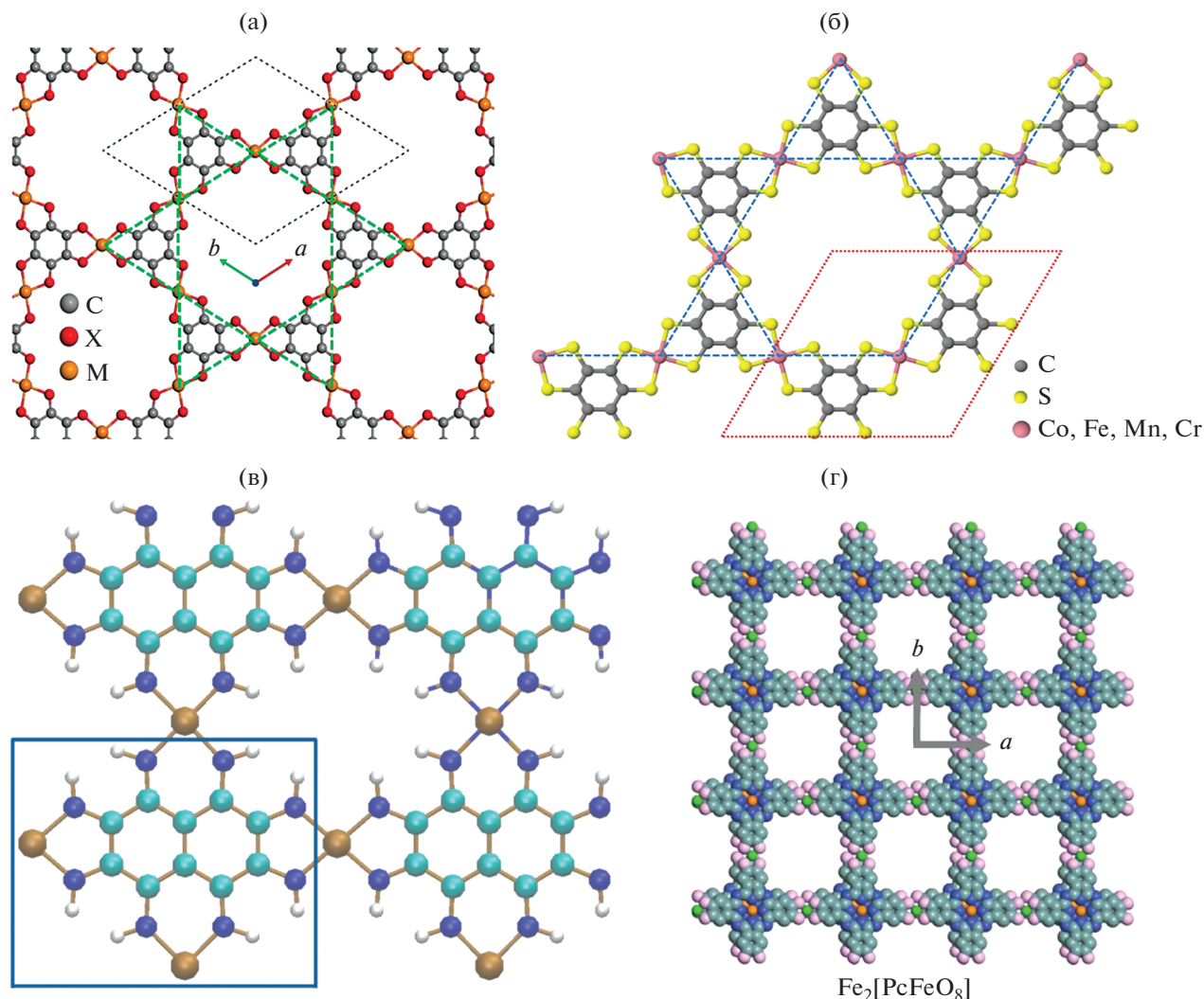


Рис. 4. Фрагменты кристаллических структур МОКП $\text{Re}_3\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (см. текст) (а) [97], МВНТ (б) [98], МОКП с ионами переходных металлов первого ряда и аминокпроизводным нафталина (белые, голубые, синие и коричневые сферы изображают атомы водорода, углерода, азота и переходного металла соответственно) (в) [99] и $\text{K}_3\text{Fe}_2[\text{PcFeO}_8]$ (г) (голубые, синие, розовые, оранжевые и зеленые сферы изображают атомы углерода, азота, кислорода, ионы Fe^{3+} и ионы Fe^{2+} соответственно, а атомы водорода и противоионы K^+ опущены для наглядности) [93].

нижний электрод, выполненный из манганита лантана-стронция (LSMO), 3-аминопропилтриметоксисиланом, на который нужный МОКП послойно осаждали из раствора [100]. Данный подход позволил создать вертикальные спиновые клапаны, содержащие однородные пленки $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ толщиной 30–100 нм и демонстрирующие значительное магнитосопротивление при температуре 10 К.

Одним из преимуществ данного класса соединений, отсутствовавшим у их молекулярных аналогов в молекулярной спинтронике, является большая пористость трехмерных МОКП. Предсказанная [101, 102] способность МОКП выступать в качестве пористой матрицы для магнитных моле-

кул-“гостей” (например, мономолекулярных магнитов) положила начало активным экспериментам по разработке стратегий производства и характеристики подобных систем. Например, использование просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтвердило внедрение в поры МОКП NU-1000 $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8(\text{Tbary})_2]$ ($\text{Tbary} = 1,3,6,8\text{-тетра}(4\text{-карбокисфенил})\text{пирен}$) (рис. 5) молекул мономолекулярного магнита $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ из соответствующего раствора [103]. Подобный подход позволяет сохранить свойства изолированных мономолекулярных магнитов в макроскопических пленках, что может оказаться очень полезным при создании энергонезависимых ячеек памяти и других

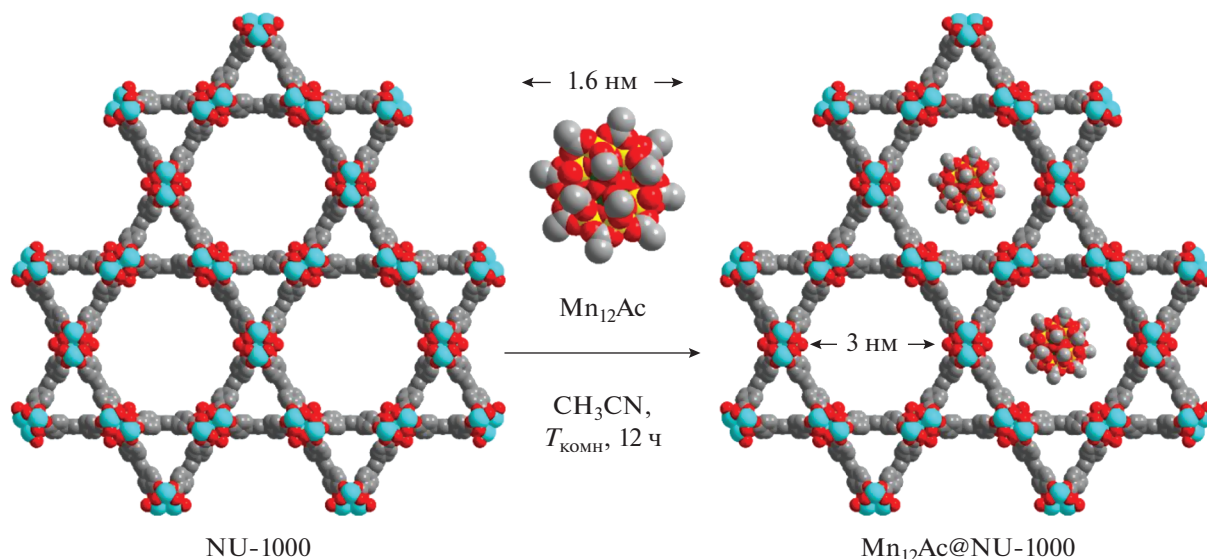


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры МОКП NU-1000 с гостевыми молекулами мономолекулярного магнита $Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$ [103].

устройств, работа которых основана на использовании спинов отдельных молекул.

Как показывают проведенные к настоящему моменту теоретические расчеты, МОКП открывают широкие возможности для создания спинтронных устройств с характеристиками, подстраиваемыми под нужды исследователя выбором иона металла, органических лигандов и молекул “гостей”. Однако такие устройства пока не удалось реализовать на практике, поскольку до сих пор в литературе отсутствуют результаты экспериментальных исследований различных МОКП, чтобы можно было выбрать оптимальный способ получения их тонких пленок и оптимальную архитектуру соответствующих устройств молекулярной спинтроники.

ВЫВОДЫ

На данный момент молекулярная спинтроника является быстро развивающейся областью науки на стыке физики и химии, где особое внимание уделяется молекулярным соединениям в качестве транспортного слоя различного рода устройств (вертикальных спиновых клапанов и т.п.), его возможным взаимодействием с ферромагнитными электродами на границе раздела фаз и связанными с ним эффектами “спинтерфейса”. Кроме высокой термической стабильности и возможности создания однородных пленок толщиной от 10 до 200 нм, подходящие для этого соединения должны обладать магнетизмом и проводимостью, которыми можно управлять методами молекулярного ди-

зайна. Подавляющее большинство из них — это координационные соединения, такие как органические полупроводники, мономолекулярные магниты, комплексы со спиновыми переходами и металл-органические координационные полимеры. Использование некоторых представителей из перечисленных классов веществ в вертикальных спиновых клапанах и других устройствах молекулярной спинтроники перевернуло традиционные представления в области спинтроники, основанные на поведении неорганических материалов. Например, молекулярные соединения, к которым спорно относят металл-органические координационные полимеры, позволили обнаружить ранее не наблюдавшиеся эффекты спинтерфейса и отрицательного магнитосопротивления. Кроме того, возможность управления магнитными свойствами комплексов, претерпевающих спиновый переход, или мономолекулярных магнитов при приложении внешних воздействий легло в основу нового поколения наноразмерных полифункциональных устройств.

Важно отметить, что многие координационные соединения, обладающие необходимым набором химических и физических свойств, никогда не тестировались в составе устройств молекулярной спинтроники. Однако этот пробел могут легко заполнить специалисты в области координационной химии, владеющие запасами подходящих для этих целей веществ на полках химических лабораторий и методами их направленной функционализации и желающие расширить диапазон их возможных практических применений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Доступ к научной литературе предоставлен ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yates J.T. // *Science*. 1998. V. 279. № 5349. P. 335.
2. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. // *Sci. Eng. Ineering*. 2004. V. 45. № 3. P. 89.
3. Wolf S.A., Chchelkanova A.Y., Treger D.M. // *IBM J. Res. Dev.* 2006. V. 50. № 1. P. 101.
4. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A. et al. // *Science*. 2001. V. 294. № 5546. P. 1488.
5. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. // *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. № 2. P. 323.
6. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. № 21. P. 2472.
7. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F. et al. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 7. P. 4828.
8. Ney A., Pampuch C., Koch R. et al. // *Nature*. 2003. V. 425. № 6957. P. 485.
9. Behin-Aein B., Datta D., Salahuddin S., Datta S. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 4. P. 266.
10. Burkard G., Engel H.A., Loss D. // *Fortschr. Phys.* 2000. V. 48. № 9–11. P. 965.
11. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // *Science*. 1996. V. 272. № 5260. P. 369.
12. Khvalkovskii A.V., Zvezdin K.A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 300. № 1. P. 270.
13. Parkin S.S.P., Roche K.P., Samant M.G. et al. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. № 8. P. 5828.
14. Tehrani S., Engel B., Slaughter J.M. et al. // *IEEE Trans. Magn.* 2000. V. 36. № 5. P. 2752.
15. Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. № 13.
16. Rizzo N.D., Houssameddine D., Janesky J. et al. // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 4441.
17. Kim Y., Yun J.G., Park S.H. et al. // *IEEE Trans. Electron Devices*. 2012. V. 59. № 1. P. 35.
18. Gajek M., Nowak J.J., Sun J.Z. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 13. P. 1.
19. Devkota J. et al. Organic Spin Valves: A Review // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. № 22. P. 3881.
20. Camarero J., Coronado E. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 12. P. 1678.
21. Felser C., Fecher G.H., Balke B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 5. P. 668.
22. Sanvito S. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
23. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. № 22. P. 7464.
24. Coronado E. // *Nat. Rev. Mater.* 2020. V. 5. № 2. P. 87.
25. Xiong Z.H., Wu D., Vally Vardeny Z., Shi J. // *Nature*. 2004. V. 427. № 6977. P. 821.
26. Coronado E., Yamashita M. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 42. P. 16553.
27. Sanvito S. // *Nature Phys.* 2010. V. 6. № 8. P. 562.
28. Barthélémy A., Fert A., Contour J.P. et al. // *J. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. P. 68.
29. Fert A., Barthélémy A., Petroff F. // *Elsevier*. 2006. V. 1. P. 153.
30. Wang F.J., Yang C.G., Vardeny Z.V., Li X.G. // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 2007. V. 75. № 24.
31. Yoo J.W., Jang H.W., Prigodin V.N. et al. // *Synth. Met.* 2010. V. 160. P. 216.
32. Raman K.V. // *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1. № 3. P. 031101.
33. Cinchetti M., Dediu V.A., Hueso L.E. // *Nat. Mater.* 2017. V. 16. № 5. P. 507.
34. Bedoya-Pinto A., Miralles S.G., Vélez S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 16. P. 1.
35. Barraud C., Seneor P., Mattana R. et al. // *Nat. Phys.* 2010. V. 6. № 8. P. 615.
36. Forment-Aliaga A., Coronado E. // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. № 7. P. 737.
37. Brütting W. // *Physica Status Solidi*. 2005. P. 1.
38. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B. et al. // *Nature*. 1999. V. 397. № 6715. P. 121.
39. Forrest S., Burrows P., Thompson M. // *IEEE Spectr.* 2000. V. 37. № 8. P. 29.
40. Ding S., Tian Y., Hu W. // *Nano Res.* 2021.
41. Wang F.J., Xiong Z.H., Wu D. et al. // *Synth. Met.* 2005. V. 155. № 1. P. 172.
42. Santos T.S., Lee J.S., Migdal P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 1. P. 016601.
43. Prezioso M., Riminucci A., Bergenti I. et al. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 11. P. 1371.
44. Jiang S.W., Chen B.B., Wang P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 26. Art. 262402.
45. Jiang S.W., Shu D.J., Lin L. et al. // *New J. Phys.* 2014. V. 16. № 1. P. 013028.
46. Mondal P.C., Fontanesi C., Waldeck D.H. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. № 11. P. 2560.
47. Delprat S., Galbiati M., Tatay S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 47.
48. Yang W., Shi Q., Miao T. et al. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1.
49. Xia H., Zhang S., Li H. et al. // *Results Phys.* 2021. V. 22. P. 103963.
50. Droghetti A., Steil S., Großmann N. et al. // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. № 9. P. 094412.
51. Bergenti I., Borgatti F., Calbucci M. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 9. P. 8132.
52. Riminucci A., Yu Z.G., Prezioso M. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 8. P. 8319.
53. Sun D., Miller J.S., Liu F. et al. // *World Scientific* 2018. V. 2. P. 167.

54. *Bedoya-Pinto A., Prima-García H., Casanova F. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2015. V. 1. № 6. P. 1.
55. *Sun X., Bedoya-Pinto A., Mao Z. et al.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 13. P. 2609.
56. *Yu D.E.C., Matsuda M., Tajima H. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 6. P. 718.
57. *Yu D.E.C., Matsuda M., Tajima H. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 10. P. 2283.
58. *Black N., Daiki T., Matsushita M.M. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 1. P. 514.
59. *Pilia L., Serri M., Matsushita M.M. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 16. P. 2383.
60. *Christou G., Gatteschi D., Hendrickson D.N. et al.* // *MRS Bull.* 2000. V. 25. № 11. P. 66.
61. *Novikov V., Nelyubina Yu.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1330.
62. *Bogani L., Wernsdorfer W.* // *Nanosci. Technol.* 2009. P. 194.
63. *Leuenberger M.N., Loss D.* // *Nature.* 2001. V. 410. № 6830. P. 789.
64. *Elste F., Timm C.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 23. P. 235305.
65. *Timm C., Elste F.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 23. P. 235304.
66. *Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 29. P. 8694.
67. *Ishikawa N., Sugita M., Wernsdorfer W.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 19. P. 2931.
68. *Katoh K., Komeda T., Yamashita M.* // *The Chem. Rec.* 2016. V. 16. № 2. P. 987.
69. *Jo M.H., Grose J.E., Baheti K. et al.* // *Nano Lett.* 2006. V. 6. № 9. P. 2014.
70. *Stepanow S., Honolka J., Gambardella P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 34. P. 11900.
71. *Candini A., Klyatskaya S., Ruben M. et al.* // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 7. P. 2634.
72. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. № 10. P. 6656.
73. *Shao D., Wang X.-Y.* // *Chin. J. Chem.* 2020. V. 38. № 9. P. 1005.
74. *Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. et al.* // *Nature Mater.* 2009. V. 8. № 3. P. 194.
75. *Cini A., Mannini M., Totti F. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 480.
76. *Mitcov D., Pedersen A.H., Ceccato M. et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 10. P. 3065.
77. *Cucinotta G., Poggini L., Pedrini A. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 1703600. P. 1.
78. *Miralles S.G., Bedoya-Pinto A., Baldoví J.J. et al.* // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 1. P. 199.
79. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
80. *Shepherd H.J., Molnár G., Nicolazzi W. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. № 5–6. P. 653.
81. *Cavallini M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 34. P. 11867.
82. *Zlobin I.S., Aisin R.R., Novikov V.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 1. P. 33.
83. *Long G.J., Grandjean F., Reger D.L.* // *Springer.* 2004. P. 91.
84. *Mahfoud T., Molnár G., Cobo S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. № 5. P. 053307.
85. *Naggert H., Bannwarth A., Chemnitz S. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 24. P. 6364.
86. *Aisin R.R., Belov A.S., Belova S.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 52.
87. *Niel V., Gaspar A.B., Muñoz M.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4782.
88. *Aravena D., Ruiz E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 2. P. 777.
89. *Baadji N., Sanvito S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 21. P. 217201.
90. *Lefter C., Davesne V., Salmon L. et al.* // *Magnetochemistry.* 2016. V. 2. № 1. P. 18.
91. *Lee K., Park J., Song I., Yoon S.M.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2021. V. 42. № 9. P. 1170.
92. *Dong R., Zhang Z., Tranca D.C. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 2637.
93. *Yang C., Dong R., Wang M. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 3260.
94. *Yoon S.M., Park J.H., Grzybowski B.A.* // *Ang. Chem.* 2017. V. 129. № 1. P. 133.
95. *Dong R., Zhang T., Feng X.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 13. P. 6189.
96. *Song X., Liu J., Zhang T., Chen L.* // *Sci. China Chem.* 2020. V. 63. № 10. P. 1391.
97. *Wang P., Jiang X., Hu J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 19. P. 11045.
98. *Chakravarty C., Mandal B., Sarkar P.J.* // *Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 49. P. 28307.
99. *Mandal B., Sarkar P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 26. P. 17437.
100. *Song X. et al.* // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 3. P. 1118.
101. *Aulakh D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 29. P. 9254.
102. *Aulakh D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 12. P. 6965.
103. *Aulakh D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 7. P. 2997.