

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) В УСТРОЙСТВАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ: ВЕРТИКАЛЬНЫЙ СПИНОВЫЙ КЛАПАН

© 2022 г. И. С. Злобин^{1, 2}, Р. Р. Айсин^{1, 2}, В. В. Новиков^{1, 2, *}

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

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

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

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 30.06.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

При помощи электронной спектроскопии впервые показано, что термическая возгонка известного клеточного комплекса (клатрохелата) железа(II) позволяет получать тонкие пленки этого соединения на различных субстратах без разрушения его целостности. Продемонстрирована неизменность его спинового состояния по сравнению с поликристаллическим образцом и раствором. На основе выбранного клатрохелата железа(II) изготовлены первые прототипы устройств молекулярной спинтронники в виде вертикального спинового клапана и изучены их электрон-транспортные свойства.

Ключевые слова: вертикальный спиновый клапан, клатрохелаты, комплексы железа(II), молекулярная спинтроника, молекулярный магнетизм, пленки, спиновое состояние, электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132344X2201008X

Возможность использования спина электрона для хранения и обработки информации представляла особый интерес как для фундаментальной науки, так и различных технологических применений [1, 2] с момента открытия эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМР) Фертом [3] и Грюнбергом [4], которые обнаружили диффузию спин-поляризованных носителей заряда через немагнитный слой в контакте с ферромагнитными слоями. Это открытие привело к революции в современных методах хранения информации [5–7] и дало огромный толчок для изучения и разработки устройств спиновой логики [8–10] и спинтронники [1, 2, 7, 11–13], в основе которых лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем. Дальнейшее изучение эффекта ГМР в немагнитном металлическом слое [1, 2, 14] позволило предложить и реализовать на практике спинтронные устройства, используемые для считывания и записи информации в современных компьютерах [15–18], а также в качестве сверхчувствительных сенсоров магнитного поля [19, 20], ячеек энергонезависимой магниторезистивной оперативной памяти [18, 21] и элементов квантового компьютера [22, 23].

Спектр потенциальных приложений полностью металлических устройств спинтронники, однако, ограничен малым временем спиновой ре-

лаксации (порядка пикосекунд) [24, 25] и отсутствием возможности существенно менять характер проводимости под действием внешних факторов, например температуры или давления [25–28]. В качестве альтернативы немагнитному металлическому слою в таких устройствах в последнее время активно рассматриваются органические полупроводники [29–31], способные эффективно влиять на инжекцию [32, 33] и фильтрацию [34–36] спина в масштабе отдельно взятой молекулы [37], что лежит в основе так называемой “молекулярной спинтронники” [38, 39].

Из-за возможности непосредственно взаимодействовать со спином транспортного электрона [40, 41], для задач молекулярной спинтронники подходят “молекулярные магнетики” [41, 42], к которым традиционно относят молекулярные соединения, проявляющие магнитные свойства [25, 28]. Среди них особый интерес представляют комплексы металлов с магнитной бистабильностью [43], позволяющие проследить зависимость проводящих свойств спинтронного устройства от магнитного состояния центрального иона металла без серьезных структурных перестроек органического лиганда [44]. К сожалению, такие соединения часто бывают заряженными и не обладающими высокой термической стабильностью [27], необходимой для создания на их основе мо-

лекулярного слоя при помощи традиционного используемого при изготовлении спинтронных устройств метода термической возгонки [25, 45–49].

Одним из классов соединений, обладающих скомпенсированным зарядом и потенциально подходящих для нанесения на подложки различной природы термической возгонкой, являются клеточные комплексы (клатрохелаты) переходных металлов [50], для которых известны проявления магнитной бистабильности в виде температурно-индуцированного спинового перехода [51] и мономолекулярного магнетизма [52–54].

В настоящей работе на примере одного из известных представителей данного ряда – *трис*-диоксиматного комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$ (**I**) [50], в котором ион железа(II) инкапсулирован клеточным лигандом с атомами хлора и бутильными группами в качестве реберных и апикальных заместителей соответственно (схема 1), мы предприняли попытки изготовления прототипов устройств молекулярной спинтроники в виде вертикального спинового клапана на основе выбранного уникального класса “молекулярных магнетиков” и изучения их электрон-транспортных свойств.

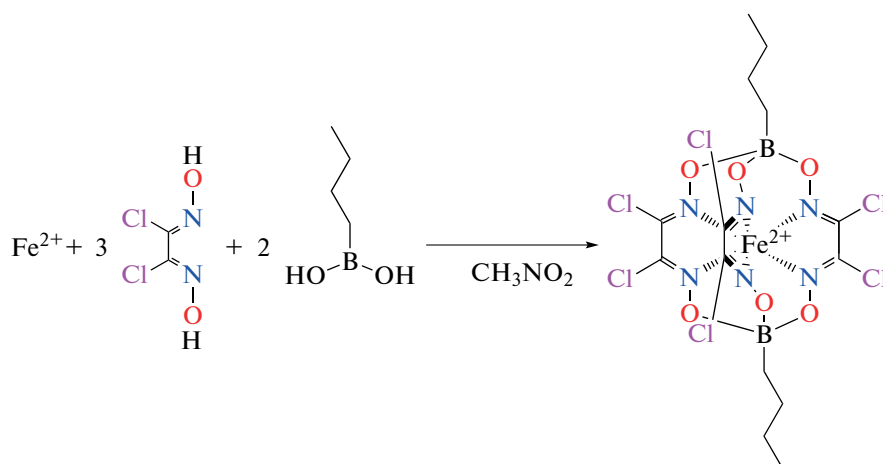


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса в соответствии с литературной методикой (схема 1 [50]), выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных *n*-бутилборной кислоты, хлорида железа FeCl_2 , органических растворителей и сорбентов. Дихлорглюксим и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$ получали по ранее описанным методикам [55].

Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в CD_2Cl_2 на спектрометре Bruker Avance 400 (с рабочей частотой для протонов 400 МГц). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя.

Синтез комплекса I ($\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BBu})_2$). Дихлорглюксим (6.28 г, 40 ммоль) и *n*-бутилборную кислоту (4.08 г, 22 ммоль) растворяли/суспендировали в сухом кипящем нитрометане (70 мл) при перемешивании в атмосфере аргона, после чего постепенно добавляли $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}_2$ (2.91 г, 10 ммоль). Полученную реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в те-

чение 8 ч, затем частично отгоняли растворитель (30 мл) и охлаждали до комнатной температуры. Мелкокристаллический коричневый продукт отфильтровывали, промывали этанолом (20 мл, 2 порции), диэтиловым эфиром и гексаном и высушивали в вакууме. Выход 5.1 г (78%).

Найдено, %: C 25.69; H 2.75; N 12.84.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_6\text{Fe}$

вычислено, %: C 25.59; H 2.74; N 12.80.

ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 ; 400 МГц; 290 К; δ , м.д.): 0.72 (м., 4H, VCH_2), 0.93 (т., 6H, CH_3), 1.39 (м., 4H, CH_2), 1.41 (м., 4H, CH_2). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 ; 100 МГц; 290 К; δ , м.д.): 14.1 (с., CH_3), 16.0 (ш.с., VCH_2), 25.6 (с., CH_2), 25.8 (с., CH_2), 130.5 (с., $\text{C}=\text{N}$).

Получение пленок комплекса I. Пленки наносили на кварцевые подложки, предварительно очищенные в воздушной плазме в течение 60 с размером 15×15 мм в испарительной камере в боксе с инертной атмосферой, нагреванием мелкокристаллического порошка полученного

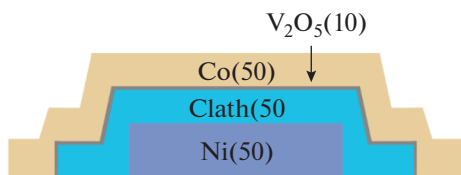


Рис. 1. Схематическое изображение конфигурации изготовленных спинтронных устройств типа "вертикальный спиновый клапан".

комплекса I до температуры 350 К при давлении 10^{-5} Торр. Подложки предварительно устанавливали в специальную маску-держатель, позволяющую одновременно получать несколько пленок в одинаковых условиях эксперимента.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) (УФ и видимый диапазоны) для пленок на подложках регистрировали в области 300–600 нм в криостате в атмосфере аргона с помощью спектрофотометра Shimadzu i2600 при температурах 298 и 363 К. Спектры раствора в хлористом метиле регистрировали в области 300–800 нм с помощью спектрофотометра Cary 50 при комнатной температуре.

Сканирующая электронная микроскопия. Изображения сканирующей электронной микроскопии для объемных кристаллических образцов и пленок на подложках, помещенных на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленных проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000Plus. Элементный анализ поверхности проводили с использованием подключенного к микроскопу энергодисперсионного спектрометра Bruker Quantax 75 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Изготовление спинтронных устройств. Устройство типа "вертикальный спиновый клапан" Ni(50)/комплекс I(50)/V₂O₅(10)/Co(50) (рис. 1) и устройства сравнения Ni(50)/V₂O₅(10)/Co(50), где в скобках указана толщина каждого слоя в нм, в количестве 6 и 2 штук соответственно изготавливали в двух испарительных камерах в боксе с инертной атмосферой. В одной из камер производили напыление металлических электродов, а в другой — оксидного слоя и слоя молекулярного комплекса I. Все слои напыляли при давлении 10^{-5} Торр из соответствующего порошка методом термической возгонки на кварцевые подложки размером 15 × 15 мм через маски необходимой геометрии. Толщину напыляемого слоя контролировали при помощи кварцевого толщиномера.

На предварительно очищенную в воздушной плазме в течение 60 с подложку наносили слой металлического никеля толщиной 50 нм. Затем

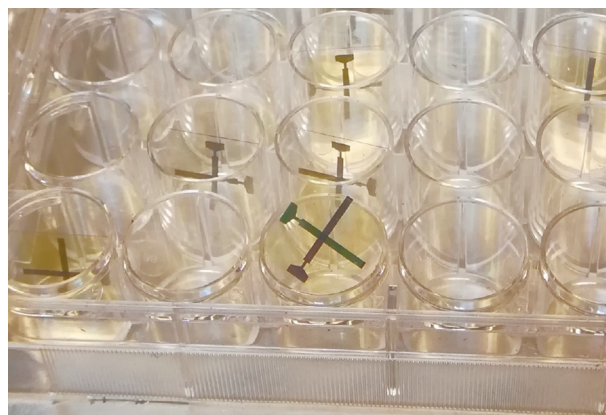


Рис. 2. Фотография готовых спинтронных устройств типа "вертикальный спиновый клапан" перед инкапсуляцией в боксе с инертной атмосферой.

описанным выше способом наносили слой комплекса I толщиной 50 нм, который покрывали тонким (10 нм) слоем оксида ванадия V₂O₅. В качестве верхнего электрода выступал слой металлического кобальта толщиной 50 нм.

Полученные устройства (рис. 2) инкапсулировали для проведения измерения вольтамперных характеристик на воздухе при помощи стеклянной подложки размером 10 × 10 мм, перекрывающей активную зону устройства, но с доступом к контактам электродов.

Измерение вольтамперных характеристик. Вольтамперные характеристики полученных устройств измеряли при помощи прецизионного источника-измерителя Keithley 2401 с программно-задаваемым напряжением в пределах от –10 до 10 В с шагом в 0.1 В при установленных максимумах тока в –10 и 10 мА соответственно.

Измерение сопротивления в зависимости от приложенного внешнего поля проводили при постоянном напряжении в 100 мВ. Для лучшего контакта на подключаемый к источнику-измерителю участок ферромагнитных электродов наклеивали проводящий медный скотч, к которому во время измерений прикрепляли пружинные зажимы. Внешнее магнитное поле создавали посредством электромагнита BR-P100/40 (Bairun Electric Co., Китай), подключаемого к лабораторному источнику питания QJ3003H (QJE, Китай) через переключатель полярности тока. Индукция магнитного поля у поверхности измерительного столика в месте располагаемого прототипа устройства, измеренная лабораторным тесламетром ТУ43205 (Россия), составляла от 0 до 50 мТ.

Измерение магнитосопротивления проводили в двух температурных режимах: при комнатной температуре и при ~80 К и при двух положениях электромагнита: с перпендикулярным и параллельным направлением магнитного поля относительно

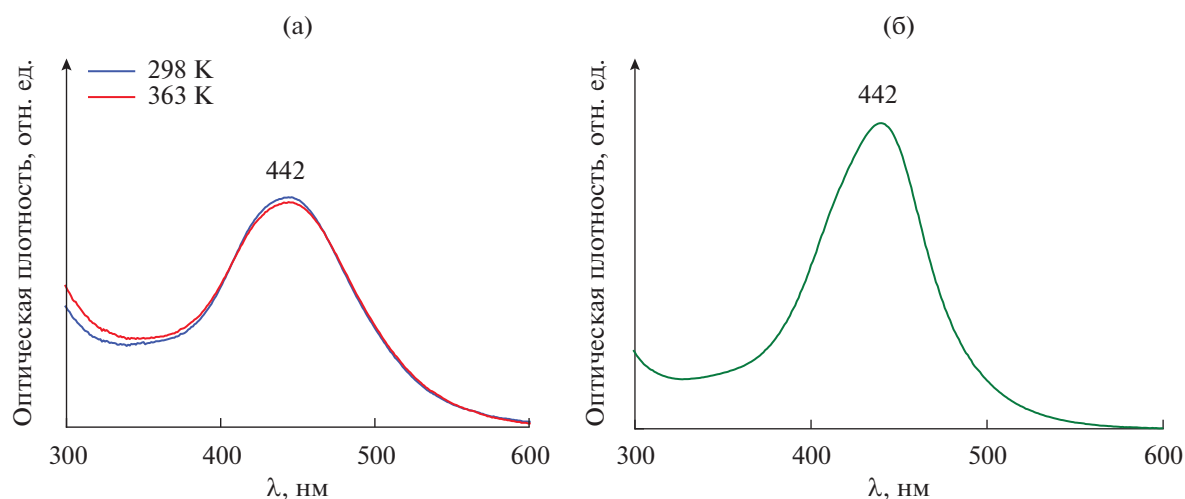


Рис. 3. Температурная зависимость ЭСП пленки комплекса I, полученной термической возгонкой при температуре 350 К и давлении 10^{-5} Торр (а), и ЭСП его раствора в хлористом метиле при 298 К (б).

плоскости устройства. Для проведения низкотемпературных измерений прототип устройства вместе с измерительным столиком и электромагнитом помещали в широкогорлый сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез выбранного *трис*-диоксиматного клатрохелата железа(II) (I) проводили по описанной ранее методике [56] прямой темплатной реакцией дихлорглюксима, *n*-бутилборной кислоты и ацетонитрильного комплекса безводного хлорида железа(II) в жестких условиях (при кипячении в нитрометане) из-за низкой донорной способности дихлорглюксима (схема 1). В ходе реакции наблюдалась частичная отгонка относительно легко летучей борной кислоты из реакционной смеси, поэтому на первой стадии ее кипятили с обратным холодильником. Образующуюся воду и HCl азеотропно отгоняли вместе с нитрометаном, сдвигая таким образом равновесие в сторону целевого продукта.

Как отмечалось ранее [56], ион железа(II) в комплексе I находится в низкоспиновом состоянии, что дополнительно подтверждали полученные нами данные электронной спектроскопии для его раствора в хлористом метиле. Действительно, спектры ЯМР в диапазоне температур от 290 до 330 К содержат только сигналы, соответствующие диамагнитному продукту, а в ЭСП (рис. 3б) при комнатной температуре присутствуют полосы переноса заряда металл–лиганд с максимумом около 440 нм, отвечающие низкоспиновому состоянию иона железа(II).

Пленки синтезированного клатрохелата железа(II) получали на поверхности оптически про-

зрачных (кварцевых) подложек, используемых для регистрации ЭСП, нагреванием его мелкокристаллического порошка до температуры 350 К при давлении 10^{-5} Торр. Такой метод формирования пленок обеспечил их однородность и равновесность, о чем свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) и электронной спектроскопии при разных температурах (рис. 3а). Так, положение и полуширина полос переноса заряда металл–лиганд в ЭСП пленки практически не изменялись с температурой, указывая тем самым на низкоспиновое состояние иона железа(II) в интервале 298–363 К, а при ее повторном охлаждении/нагревании не происходило изменения базовой линии, интенсивности поглощений и общей контрастности ЭСП при той же температуре. Неизменность ЭСП и их сходство с соответствующим спектром для раствора в хлористом метиле (рис. 3б) указывает на то, что выбранный комплекс сохраняет свою структуру в условиях термической возгонки. Кроме того, элементный состав поверхности полученной пленки по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии полностью соответствовал ожидаемому для комплекса I (рис. 4б) и был идентичным таковому в его объемном поликристаллическом образце (рис. 4в) за исключением дополнительно обнаруженного пика кремния, отвечающего кварцевой подложке, на которую наносили пленки для регистрации ЭСП.

Возможность контролируемого формирования однородного слоя из клатрохелата железа(II) на подложке при помощи термической возгонки открывает широкие перспективы для его применения в составе устройств молекулярной спинтроники. Простейшим таким устройством является так называемый “вертикальный спиновый

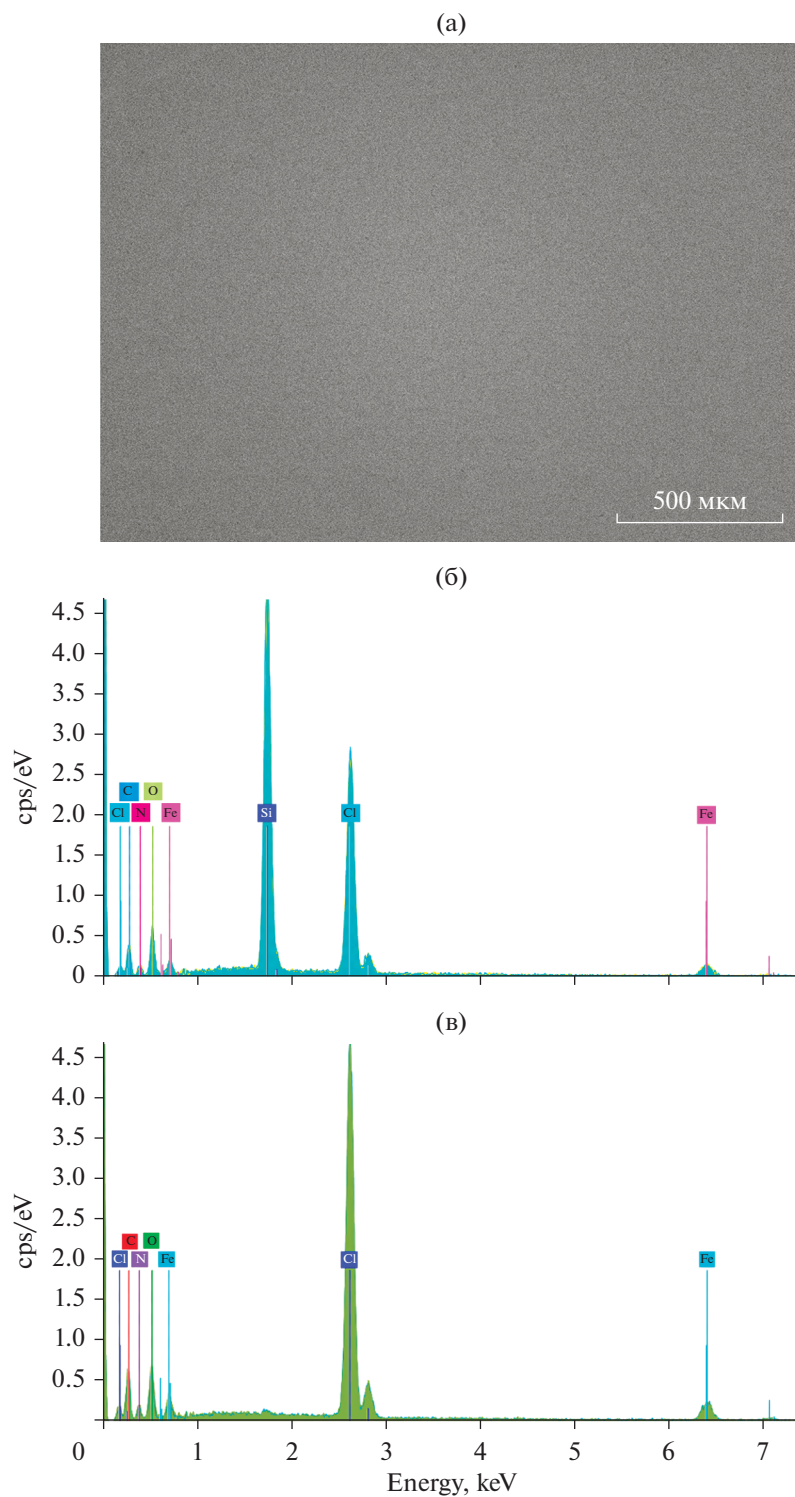


Рис. 4. Изображение фрагмента поверхности пленки комплекса I, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии (а), и энергодисперсионные спектры данной пленки (б) и объемного поликристаллического образца исходного комплекса (в). Появление сигналов, соответствующих кремнию, и относительное увеличение сигналов кислорода в спектрах пленки вызвано диоксидом кремния в материале подложки.

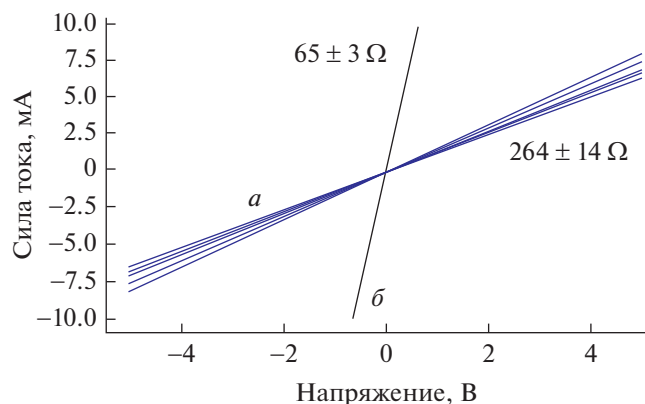


Рис. 5. Вольтамперные характеристики изготовленных устройств типа “вертикальный спиновый клапан” со слоем комплекса I (а) и в его отсутствие (б).

клапан” [25, 57], в котором два ферромагнитных электрода, изготовленные из материалов с различающейся коэрцитивной силой, разделены слоем молекулярного соединения [31, 32] с дополнительным тонким слоем изолятора [25, 36, 58], обеспечивающего возможность регистрации туннельного магнитосопротивления [59]. В качестве ферромагнитных электродов для изготовления прототипов вертикального спинового клапана, содержащих слой комплекса I в роли соответствующего молекулярного соединения, выбирали распространенные в области молекулярной спинтроники никель [39, 45] и кобальт [25, 32, 35, 58, 60], заметно различающиеся по коэрцитивной силе [61–64]. Это позволяет создать требуемую конфигурацию спинтронного устройства с противоположно направленной намагниченностью электродов для обеспечения спиновой фильтрации и, следовательно, магнитосопротивления [25, 28, 59]. Изолятором выступал слой оксида ванадия V_2O_5 , диэлектрические свойства [65, 66] которого в сочетании с высокой однородностью при нанесении [67] позволяют его использовать в качестве туннельного барьера в спинтронных устройствах.

Термической возгонкой в боксе с инертной атмосферой было изготовлено шесть спинтронных устройств типа “вертикальный спиновый клапан” (рис. 1) состава $Ni(50)/\text{комплекс I}(50)/V_2O_5(10)/Co(50)$ со слоем выбранного клатрохелата железа(II) толщиной 50 нм и два устройства сравнения состава $Ni(50)/V_2O_5(10)/Co(50)$ (рис. 2), в которых такой слой отсутствовал. Для всех полученных устройств измеряли вольтамперные характеристики (рис. 5), имеющие вид прямых, подчиняющихся закону Ома. Отметим высокую воспроизводимость результатов этих измерений, в соответствии с которыми сопротивление для основной серии спинтронных устройств составляет 264 ± 14 Ом, а для устройств сравнения — 65 ± 3 Ом. Характер вольт-

амперных кривых указывает на высокую однородность слоя, сформированного термической возгонкой комплекса I, а также на отсутствие коротких замыканий или других дефектов, способных существенно повлиять на электрон-транспортные свойства изготовленных устройств. Более того, инкапсуляция последних при помощи стеклянной подложки позволила им сохранить свои вольтамперные характеристики и при перемещении за пределы инертной атмосферы перчаточного бокса, что свидетельствует о возможности использования таких устройств в реальных условиях (на воздухе).

Основной характеристикой вертикальных спиновых клапанов является магнитосопротивление. Оно представляет собой резкое изменение сопротивления спинтронного устройства при плавном изменении магнитного поля, соответствующем переходу от параллельной конфигурации, в которой оба ферромагнитных слоя намагничены одинаково, к анти-параллельной конфигурации, в которой приложение внешнего магнитного поля приводит к перемагничиванию ферромагнитного электрода с меньшей коэрцитивной силой. Для измерения магнитосопротивления изготовленных нами прототипов вертикального спинового клапана их помещали в поле электромагнита и измеряли для них сопротивление при постоянной разнице потенциалов на контактах устройств и плавном изменении силы и полярности тока, протекающего через электромагнит. Эксперименты проводили как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. В результате для каждого из устройств вне зависимости от индукции приложенного магнитного поля и температуры было обнаружено постоянное сопротивление, совпадающее с полученным при измерении их вольтамперных характеристик. При этом одинаковые результаты наблюдались не только для устройств, содержащих слой выбранного клатрохелата железа(II), но и для их аналогов, в которых ферромагнитные электроды разделены только тонким туннельным барьером из оксида ванадия. Данный факт свидетельствует о том, что отсутствие магнитосопротивления связано не с быстрой спиновой релаксацией в клатрохелате, а с процессами, происходящими в туннельном барьерном слое. Замена материала указанного слоя или изготовление устройств с более тонким сплошным туннельным барьером (например, на основе частично окисленного алюминия [59, 68]) являются первым шагом на пути к созданию устройств молекулярной спинтроники на основе клатрохелатов переходных металлов, выгодно отличающихся от других комплексных соединений высокой термической стабильностью и широкими возможностями химической модификации для управления магнитными свойствами.

В результате проведенного исследования впервые продемонстрирована возможность получения тонких пленок на различных субстратах путем термической возгонки клатрохелатов переходных металлов или, по крайней мере, одного представителя такого ряда, содержащего в реберных и апикальных позициях клеточного лиганда атомы хлора и бутильные группы соответственно и обладающего необходимой термической стабильностью. Это позволило создать на его основе прототипы устройств молекулярной спинтроники в виде вертикального спинового клапана с электрон-транспортными характеристиками, демонстрирующими высокую воспроизводимость. По отсутствию ожидаемого магнитосопротивления в исследованном диапазоне температур даже для устройств сравнения, в которых отсутствовал слой выбранного клатрохелата, можно предположить очень быструю релаксацию носителей спина в туннельном оксидном слое. Изготовление вертикальных спиновых клапанов с тонким туннельным барьером из оксида алюминия должно уменьшить наблюдаемые релаксационные эффекты и сделать реальным создание таких устройств с клатрохелатами переходных металлов. Кроме того, возможность направленной функционализации их клеточного лиганда в сочетании с инкапсуляцией ионов различных металлов, которая позволяет в широком диапазоне варьировать магнитные свойства (включая различные проявления магнитной бистабильности), открывает широкие перспективы для использования данного класса соединений в устройствах молекулярной спинтроники с настраиваемыми рабочими характеристиками.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученного комплекса проведен с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы также выражают благодарность А.С. Белову (ИНЭОС РАН) за синтез клатрохелата железа(II) по литературной методике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A. et al. // Science. 2001. V. 294. P. 1488.
2. Žutić I., Fabian J., Sarma S.D. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 323.
3. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
4. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4828.
5. Slonczewski J.C. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 159. P. L1.
6. Berger L. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 9353.
7. Bader S.D., Parkin S.S.P. // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2010. V. 1. P. 71.
8. Dery H., Dalal P., Cywiński L., Sham L.J. // Nature. 2007. V. 447. P. 573.
9. Ney A., Pampuch C., Koch R., Ploog K.H. // Nature. 2003. V. 425. P. 485.
10. Behin-Aein B., Datta D., Salahuddin S., Datta S. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 266.
11. Jedema F.J., Filip A.T., van Wees B.J. // Nature. 2001. V. 410. P. 345.
12. Schmidt G. // J. Phys. D. 2005. V. 38. P. 323001.
13. Veev J.P., Duan C.G., Burton J.D. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 427.
14. Taguchi K., Yokoyama T., Tanaka Y. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. 085407.
15. Kim Y., Yun J.G., Park S.H. et al. // IEEE Trans. Electron Devices. 2012. V. 59. P. 35.
16. Gajek M., Nowak J.J., Sun J.Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 1.
17. Kawahara T., Ito K., Takemura R., Ohno H. // Microelectron. Reliability. 2012. V. 52. P. 613.
18. Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 074001.
19. Rao C.N.R., Cheetham A.K. // Science. 1996. V. 272. P. 369.
20. Khvalkovskii A.V., Zvezdin K.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. 270.
21. Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A. et al. // Mater. Today. 2017. V. 20. P. 530.
22. Burkard G., Engel H.A., Loss D. // Fortschritte der Phys. 2000. V. 48. P. 965.
23. Clemente-Juan J.M., Coronado E., Gaita-Ariño A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7464.
24. Naber W.J.M., Faez S., van Der Wiel W.G. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2007. V. 40. P. R205.
25. Devkota J., Geng R., Subedi R.C., Nguyen T.D. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 3881.
26. Real J.A., Gaspar A.B., Carmen Muñoz M. // Dalton Trans. 2005. V. 12. P. 2062.
27. Coronado E. // Nature Rev. Mat. 2020. V. 5. P. 87.
28. Forment-Aliaga A., Coronado E. // Chem. Rec. 2018. V. 18. P. 737.
29. Dediua S.B.V., Murgias M., Maticottas F.C. et al. // Hydrobiologia. 1980. V. 71. P. 181.
30. Djegloul F., Ibrahim F., Cantoni M. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1.
31. Xiong Z.H., Wu D., Vardeny Z.V., Shi J. // Nature. 2004. V. 427. P. 821.
32. Wang F.J., Yang C.G., Vardeny Z.V., Li X.G. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 245324.
33. Barraud C., Seneor P., Mattana R. et al. // Nat. Phys. 2010. V. 6. P. 615.

34. *Torres-Cavanillas R., Escorcia-Ariza G., Brotons-Alcázar I. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 17572.
35. *Droghetti A., Thielen P., Rungger I. et al.* // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 1.
36. *Poggini L., Cucinotta G., Pradipto A.M. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. V. 3. P. 1.
37. *Schmaus S., Bagrets A., Nahas Y. et al.* // *Nat. Nanotechnol.* 2011. V. 6. P. 185.
38. *Coronado E., Yamashita M.* // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 16553.
39. *Yamada R., Noguchi M., Tada H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 053110.
40. *Mercone S., Perroni C.A., Cataudella V. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 1.
41. *Bogani L., Wernsdorfer W.* // *Nanosci. Technol. A Collect. Rev. Nat. J.* 2010. P. 194.
42. *Urdampilleta M., Nguyen N.V., Cleuziou J.P. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. P. 6656.
43. *Novikov V., Nelyubina Y.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. P. 703.
44. *Bedoya-Pinto A., Prima-García H., Casanova F. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2015. V. 1. P. 1.
45. *Wang K., Yang Q., Duan J. et al.* // *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. V. 6. P. 1.
46. *Jiang S.W., Chen B.B., Wang P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104.
47. *Ding S., Tian Y., Dong H. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. P. 11654.
48. *Bedoya-Pinto A., Miralles S.G., Vélez S. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. P. 1.
49. *Xia H., Zhang S., Li H. et al.* // *Results Phys.* 2021. V. 22. P. 103963.
50. *Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R.K.* Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties, Elsevier Ltd., 2002.
51. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 496.
52. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 9792.
53. *Nehrkorn J., Veber S.L., Zhukas L.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 15330.
54. *Aleshin D.Y., Pavlov A.A., Belova S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1532.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120027>
55. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 5401.
56. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kron T.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 1907.
57. *Cucinotta G., Poggini L., Pedrini A. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1703600
58. *Li F., Li T., Chen F., Zhang F.* // *Org. Electron.* 2014. V. 15. P. 1657.
59. *Delprat S., Galbiati M., Tatay S. et al.* // *J. Phys. D.* 2018. V. 51. P. 473001.
60. *Wang F.J., Xiong Z.H., Wu D. et al.* // *Synth. Met.* 2005. V. 155 P. 172.
61. *Welch R.H., Speliotis D.E.* // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 1254.
62. *Tanaka T., Masuya H., Yazawa K.* // *IEEE Trans. Magn.* 1985. V. 21. P. 2090.
63. *Miller M.S., Stageberg F.E., Chow Y.M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 5779.
64. *Yamanaka K., Takayama T., Ogawa Y. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 145. P. 255.
65. *Minagawa M., Shinbo K., Usuda K. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006. V. 45. P. 1.
66. *Schneider K., Maziarz W.* // *Sensors (Switzerland).* 2018. V. 18. P. 4177.
67. *Kumar A., Singh P., Kulkarni N., Kaur D.* // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 912.
68. *Guo L., Gu X., Zhu X., Sun X.* // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1.