07,05

Синтез, характеризация и магнитные свойства соединений $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$

© Г.М. Абрамова[1], М.М. Сыроквашин[2,3], С.А. Скоробогатов[1], Д.А. Великанов[1], А.М. Воротынов[1], И.Ю. Филатова[2], В.С. Суляева[2]

[1] Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
[3] Сибирский государственный университет путей сообщения, Новосибирск, Россия

E-mail: agm@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 3 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 3 сентября 2025 г.
Принята к публикации 15 декабря 2025 г.

Впервые методом катион-анионного замещения синтезированы твердые растворы $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x < 0.1$) на основе изоструктурных разновалентных соединений α-$Mn^{2+}S^2$ (антиферромагнитный полупроводник) и $Ti^{3+}N^{3-}$ (низкотемпературный сверхпроводник) с кубической NaCl-структурой. Установлено, что в твердых растворах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x < 0.10$) анионы (S и N) в основном сохраняют свою валентность, тогда как катион замещения (Ti) может иметь разновалентные состояния. Катион-анионное замещение вызывает изменение валентной зоны матрицы α-MnS за счет формирования вклада d-электронов титана в окрестности уровня Ферми и уменьшение величины магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии без значительного изменения температуры Нееля α-MnS, при этом спин-флоп-переход в области низких температур становится менее выраженным.

Ключевые слова: магнетизм, фазовые переходы, рост кристаллов, катион-анионное замещение.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62583.244-25

1. Введение

Системы с сильными электронными корреляциями вызывают активный интерес благодаря разнообразию их физических свойств (от переходов Мотта металл–диэлектрик до сверхпроводимости [1]). Практическое значение этих эффектов и важность изучения механизмов стимулирует поиск новых соединений и их исследование.

Известно [2,3], что моносульфид марганца (α-фаза) среди моносульфидов ряда 3d-элементов — единственное вещество, которое при комнатной температуре, аналогично окислам MeO ($Me = $ Mn, Fe, Co, Ni), имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку типа NaCl; остальные моносульфиды 3d-ряда кристаллизуются в гексагональной структуре типа NiAs.

Соединение TiN формируется в том же структурном типе (ГЦК-решетка, симметрия Fm-3m), что и α-MnS, но обладает резко отличающимися физическими свойствами. При 300 K α-MnS является парамагнитным полупроводником с высокой величиной удельного электросопротивления $\sim 10^5\,\Omega \cdot$ cm и в области 150 K претерпевает магнитный переход в антиферромагнитное состояние [4,5]. В магнитном поле в этом сульфиде наблюдается спин-флоп-переход, который сопровождается аномалиями диэлектрических и магнитострикционных свойств [5]. Объемные образцы TiN имеют величину электросопротивления $20-40\,\Omega \cdot$ cm при комнатной температуре, в пленках этого вещества обнаружен переход изолятор–сверхпроводник в области низких температур [6–9]. Дополнительные отличия α-MnS и TiN состоят в том, что α-MnS относят к ионным соединениям с примесью 7% ковалентности [10], тогда как TiN имеет ковалентно-металлический характер химических связей [11]. И MnS, и TiN рассматриваются как вещества, перспективные для практического применения [11–13].

Поскольку MnS и TiN имеют одну и ту же кристаллическую структуру, можно было ожидать формирования непрерывного ряда твердых растворов α-MnS-TiN с изменяемыми в зависимости от состава физическими параметрами. В отличие от ранее известных катион-замещенных [14–17] и анион-замещенных [18] соединений моносульфида марганца, исследование системы α-MnS-TiN позволяло выяснить закономерности формирования катион-анион-замещенных образцов на основе матрицы с ГЦК-решеткой типа NaCl и влияние изменения характера химических связей на физические свойства.

В настоящей статье представлены результаты синтеза, исследования морфологии и кристаллической структуры, зарядового состояния атомов, а также магнитных и резонансных свойств новых монокристаллических соединений $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x \leq 0.10$).

2. Техника эксперимента

Для получения монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x = 0.01$; 0.03; 0.05; 0.10) использовалась технология роста катион-замещенных монокристаллов α-MnS с 3d-ионами, описанная в статьях [15–17]. На первом этапе синтеза были получены порошкообразные образцы. Монокристаллы, размерами до 1 cm^3, получены методом спонтанной кристаллизации из расплава порошкообразных образцов с использованием индукционного нагрева в потоке аргона. Для каждого состава выполнено три различных технологических процедуры с целью выяснения оптимального режима синтеза.

Фазовый состав и кристаллическая структура полученных поликристаллических и монокристаллических веществ контролировались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Химический CHNS-анализ порошкообразных образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ выполнен по стандартной методике на CHNS-анализаторе vario MICRO cube. Исследование морфологии, элементного состава и микроструктуры образцов было выполнено на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6700F (Jeol, Токио, Япония). Элементное распределение исследовано методом рентгеновского энергодисперсионного (EDX) анализа, при помощи Bruker Quantax 200 с детектором X-Flash 6-60 (Bruker, Берлин, Германия). Энергетическое разрешение детектора < 129 eV. Полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью программного пакета Esprit 2.1 с коррекцией P/B-ZAF (учитывающей фон, атомный номер, поглощение и вторичную флуоресценцию).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были получены на спектрометре SPECS FleXPS. В качестве источника возбуждения использовалось рентгеновское AlKα-излучение ($h\nu = 1486.6$ eV). Учет зарядки поверхности производился по положению линии C1s с энергией связи 284.5 eV. Анализ экспериментальных XPS-спектров выполнен с использованием программного пакета CasaXPS. Точность измерения энергии связи в XPS-спектрах составляла 0.2 eV.

Спектры электронного парамагнитного резонанса измерены в интервале 77–300 K на ЭПР-спектрометре X-диапазона SE/X-2544 с частотой 9.4 GHz. Магнитные свойства образцов измерены на высокочувствительном СКВИД-магнитометре в магнитном поле 50 Oe, на вибрационных магнитометрах VSM [19,20] в интервале температур 77–300 K и Quantum Design PPMS-9 в интервале 4.2–300 K в магнитном поле до 90 kOe.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Известно [21,22], что устойчивость ГЦК-решетки типа NaCl, в которой катион и анион имеют октаэдрическое окружение, определяется валентностью, координационным числом и геометрическими размерами ионов, участвующих в формировании вещества. Условие устойчивости для вторых ближайших соседей решетки NaCl-типа с координацией 6 определяется отношением ионных радиусов катиона и аниона $c = r_{cat}/r_{an}$, где r_{cat}, r_{an} — ионный радиус катиона и аниона соответственно, и имеет вид $0.732 > c > 0.414$. Для химической связи $Mn^{2+}-S^{2-}$ в α-MnS соотношение $c = 0.5$, что соответствует условию устойчивости решетки NaCl-типа с ионами серы и марганца, расположенными в октаэдрических позициях. В случае формирования твердого раствора $MnS_{1-x}TiN_x$ необходимо учитывать возможность образования пар химических связей: $Ti^{2+}-S^{2-}$ ($c = 0.428$), $Ti^{2+}-N^{3-}$ ($c = 0.527$), $Ti^{3+}-N^{3-}$ ($c = 0.466$), $Mn^{3+}-N^{3-}$ ($c = 0.47$). Для оценок использовались данные ионных радиусов, приведенные в [21, с. 139]. Все рассмотренные валентные пары удовлетворяют условию устойчивости структуры NaCl и могут присутствовать в твердых растворах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Однако для ближайших соседей с координацией 12 бинарный структурный фактор неизвестен. Кроме этого, несмотря на то, что соотношение ионных радиусов для пары ионов $Ti^{2+}-S^{2-}$ ($c = 0.428$) соответствует отношению устойчивости ГЦК NaCl-структуры, сульфид TiS имеет гексагональную NiAs-структуру [23,24].

Для α-MnS стехиометричного состава (Mn — 63.1 и S — 36.9 wt.%) с параметром элементарной ячейки $a = 5.224$ Å [4] характерные межионные расстояния составляют $Mn-S = 2.61$ Å, $Mn-Mn = 3.69$ Å. Подобно минералу α-MnS_x [24] и TiO_x [25], нитрид титана TiN_x представляет собой фазу внедрения, область гомогенности которой составляет от 14.8 до 22.6 wt.% азота, что соответствует формулам $TiN_{0.6}$ и $TiN_{1.0}$ ($Ti_{1.4}N-TiN$) [26,27]. Для стехиометрического состава нитрида титана (TiN = 77.4 wt.% Ti; 22.6 wt.% N) величина параметра решетки $a = 4.2346$ Å, межионные расстояния в объемной фазе равны $Ti-N = 2.12$ Å и $Ti-Ti = 3.0$ Å.

Наиболее точным методом, определяющим химический состав анионов в веществе, является метод CHNS-анализа, позволяющий одновременно определять содержание легких химических элементов (углерод, водород, азот, сера). В таблице 1 приведены результаты анализа содержания C, H, N и S в полученных порошкообразных образцах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x \le 0.10$) методом химического анализа CHNS, доказывающие присутствие в образцах ионов серы и азота.

Элементный состав образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ с разными значениями степени замещения x представлен в таблицах 2 и 3.

На рис. 1 представлены карты распределения химических элементов в образцах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Согласно данным EDX-анализа, во всех полученных образцах содержатся Ti, Mn, S и N. В случае малых концентраций ($x \le 0.03$), карты распределения элементов демонстрируют однородное распределение элементов. Однако при увеличении степени замещения состав образцов зависит

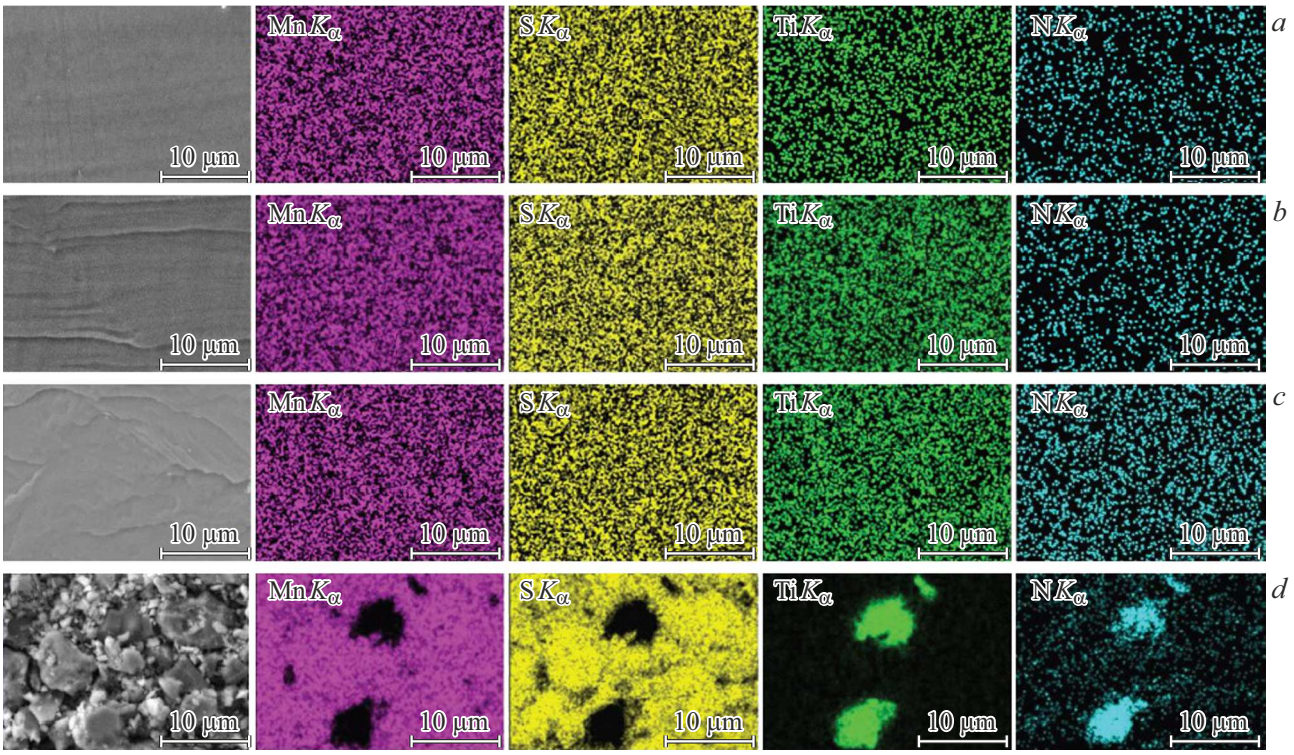


Рис. 1. Карты распределения химических элементов в образцах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: *a*) $x = 0.01$; *b*) $x = 0.03$; *c*) $x = 0.05$; *d*) $x = 0.05^*$.

Таблица 1. Результаты анализа порошкообразных образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ методом CHNS-анализа (в wt.%) (наличия C не обнаружено)

x	N	S	H
0.01	0.2	35.4	< 0.2
0.03	0.9	37.6	< 0.2
0.05	1.6	33.4	< 0.2
0.1	1.4	36.4	< 0.2

от детального режима синтеза. Это может приводить к возникновению областей неоднородности, связанных с формированием наночастиц (состав $x = 0.05$, рис. 1, *c*) или монокристаллических плоскостей (состав $x = 0.05^*$, рис. 1, *d*) дополнительной фазы TiN.

С целью определения валентного состояния ионов, входящих в состав веществ $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$, был проведен анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Анализ формы спектров марганца Mn3s и серы S2p, измеренных на образцах ($x = 0.01$, 0.05), а также их энергии связи показал, что при катион-анионном замещении распределение электронной плотности и зарядовое состояние ионов марганца и серы остается двухвалентным, что является типичным для моносульфида марганца и катион-замещенных соединений на его основе [14].

На рис. 2 и 3 представлены N1s-спектры азота и Ti2p-спектры титана соответственно, наблюдаемые для $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ при $x = 0.01$ и 0.05.

Таблица 2. Элементный состав $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ ($x < 0.1$).

Элемент	Степень замещения x, wt.%		
	0.01	0.03	0.05
Mn	64.61 ± 1.75	64.89 ± 1.7	62.33 ± 1.7
S	34.38 ± 1.14	34.36 ± 1.12	34.4 ± 1.17
Ti	1.00 ± 0.06	0.73 ± 0.05	3.27 ± 0.05
N	0 ± 0.01	0.03 ± 0.01	1 ± 0.01

Таблица 3. Элементный состав гетерогенных монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$

Элемент	Содержание, wt.%
Mn	59.28 ± 1.7
S	32.22 ± 1.12
Ti	2.2 ± 0.05
N	0.6 ± 0.01

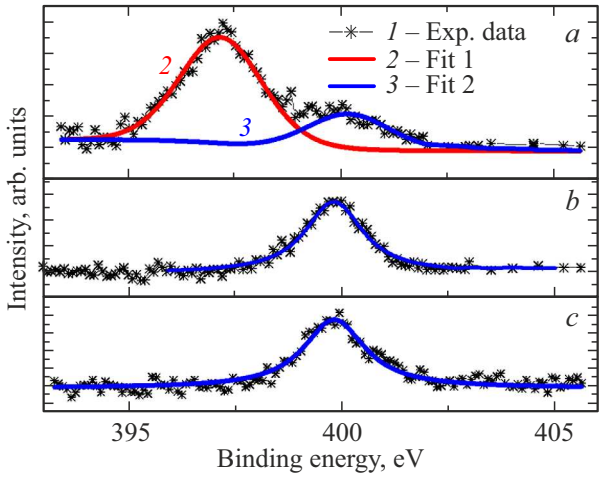


Рис. 2. N1s-спектры азота для $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: *a*) порошок, $x = 0.01$; *b*) монокристалл, $x = 0.05$; *c*) монокристалл, $x = 0.05$. Точками отмечены экспериментальные результаты; кривые — результаты анализа данных.

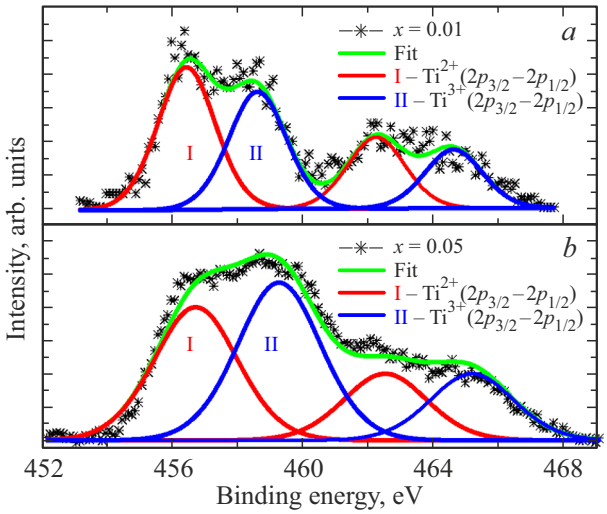


Рис. 3. Ti2p-спектры титана для $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: *a*) порошок, $x = 0.01$; *b*) монокристалл, $x = 0.05$. Точками отмечены экспериментальные результаты; кривые — результаты анализа данных.

Согласно литературным данным, в нитриде титана валентность ионов имеет вид $Ti^{3+}N^{3-}$. Для этого вещества энергия связи N1s-линии составляет ~ 397 eV. В случае $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ N1s-линия (рис. 2) находится в широком диапазоне энергии связи 397–400 eV, подобно тому, как это наблюдалось для наночастиц MnS с примесью азота [28] или нитрида алюминия, допированного титаном — $Al_{1-x}Ti_xN$ [29]. На основании этого факта сделан вывод, что ионы азота в MnS-матрице сохраняют трехвалентное состояние.

Измеренные Ti2p-спектры (рис. 3) образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ представляют собой суперпозицию из двух наборов спин-дублетов (2p3/2, 2p1/2), относящихся к различным типам ионов титана (I — красные кривые, II — синие). Энергия связи низкоэнергетической компоненты I соответствует двухвалентному состоянию ионов титана с величиной энергии связи, характерной для TiS и TiO. Энергия связи второй компоненты II в полученных Ti2p-спектрах соответствует трехвалентному состоянию ионов титана (TiN, Ti2p3/2 ~ 462 eV) [30]). Увеличение степени катион-анионного замещения в $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ приводит к снижению интенсивности компоненты I относительно компоненты II, что свидетельствует об изменении характера химического связывания атомов титана и увеличении концентрации трехвалентных ионов титана. Результат анализа линий N1s-азота и Ti2p-титана позволяет сделать вывод, что катион-анионное замещение x в $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ для малой степени замещения $x = 0.01$ приводит к формированию двух типов химического связывания: Ti–S и Ti–N. С ростом степени замещения вклад связей Ti–N возрастает.

На рис. 4 представлены типичные порошковые дифрактограммы синтезированных образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$, измеренные при комнатной температуре 300 K. Рис. 4, *a* соответствует образцу с $x = 0.03$ с однородным распределением химических элементов азота и титана в объеме монокристалла. На рис. 4, *b* и *c* представлены порошковые рентгенограммы, типичные для образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ с $x = 0.05$ и 0.05^*. Наличие гало (размытый пик), наблюдаемого в области углов скольжения 41.62° (рис. 4, *b*), свидетельствует о присутствии в полученных образцах нановключений TiN_x. Для образцов с $x = 0.05^*$ (рис. 1, *c*) на рентгенорамме присутствуют рефлексы (111) и (200), соответствующие наличию TiN-фазы, что свидетельствует о формировании монокристаллических прослоек TiN_x в монокристалле $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Размер

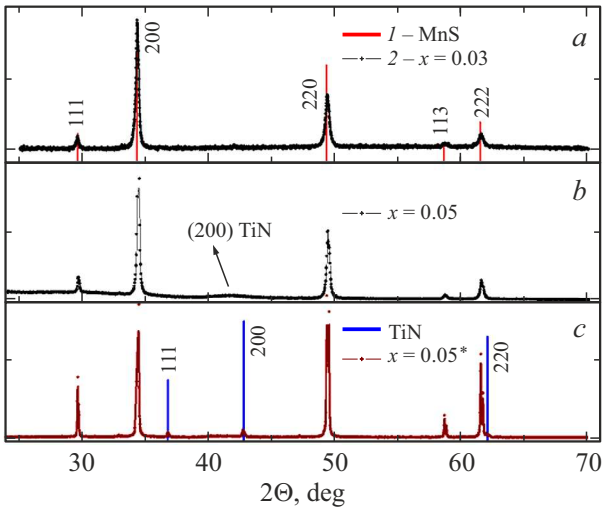


Рис. 4. Рентгенограммы измельченных в порошок образцов кристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: *a*) $x = 0.03$, *b*) $x = 0.05$, содержит наночастицы TiN, *c*) $x = 0.05^*$, включает монокристаллические прослойки TiN. Вертикальными линиями отмечены рентгенограммы MnS и TiN.

нановключений TiN_x и их количество в монокристаллах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ зависят от температурно-временного режима кристаллизации, и может быть регулируемым.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные твердые растворы $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ имеют кристаллическую структуру типа NaCl, подобную структуре исходной матрицы α-MnS (пространственная группа Fm-3m, Mn в позиции 4a (0, 0, 0); S в позиции 4b (0.5, 0.5, 0.5), карта JCPDS-ICDD, N06-0518, $a = 5.224$ Å). Параметр кубической решетки веществ $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ при изменении состава (x) изменяется в пределах от $a = 5.217 \pm 0.01$ Å $(x = 0.01)$ до $a = 5.211 \pm 0.01$ Å для $x = 0.05$. Уменьшение параметра решетки образцов свидетельствует в пользу катион-анионного замещения, т. к. двухвалентный ион титана (Ti^{2+}, d^2s^4, $S = 1$) в октаэдрической позиции имеет ионный радиус 1 Å, тогда как для Ti^{3+} (Ti^{3+}, d^1s^4, $S = 1/2$) ионный радиус в октаэдрической позиции кубической решетки составляет 0.87 Å [26,27].

Известно, что молярная магнитная восприимчивость MnS при 300 K составляет 0.00539 cm^3/mol (0.000062 cm^3/g) [5]; для TiN эта величина равна $38 \cdot 10^{-6}$ cm^3/mol ($0.6 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g) [9]. Парамагнитные свойства синтезированных монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ в интервале температур (160–300) K подтверждены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты исследования монокристаллических образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ методом ЭПР спектроскопии представлены на рис. 5 в сопоставлении с данными для α-MnS. Установлено, что при малой степени катион-анионного замещения резонансные свойства однородных монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ близки к данным, типичным для парамагнитного состояния моносульфида марганца с ГЦК-структурой NaCl. Сигнал ЭПР имеет лоренцеву форму с величиной g-фактора, изменяющейся в пределах 1.98–2.05, характерных для двухвалентного иона марганца в октаэдрической позиции решетки NaCl. В области 160–170 K наблюдается уширение линии ЭПР (рис. 5, a) и аномалия резонансного поля H_r (рис. 5, b), характерные для антиферромагнитного перехода в матрице α-MnS.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ кристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ в интервале 77–300 K представлены на рис. 6. Величины парамагнитной молярной восприимчивости кристаллов при 300 K изменяются в пределах $0.00501 \le x \le 0.0046$ cm^3/mol, и ниже, чем у исходной матрицы α-MnS (0.00546 cm^3/mol). В согласии с данными ЭПР-спектроскопии, кристаллы $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ являются антиферромагнетиками с температурой Нееля T_N (максимум на зависимости $\chi(T)$), слабо зависящей от состава кристаллов x (в пределах 150–160 K). В парамагнитном состоянии $T > T_N$ температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ описываются законом Кюри–Вейсса. Эффективный магнитный момент $\mu(\mu_B)$ и парамагнитная температура Нееля $\Theta(K)$ материала $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ изменяются от $6\,\mu$B и 650 K (для

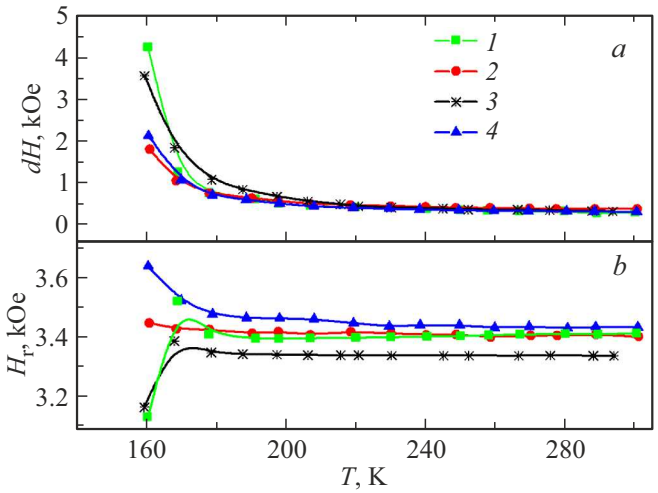


Рис. 5. Температурные зависимости a) ширины линии и b) напряженности резонансного поля для монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: кривые *1* — MnS, *2* — $x = 0.01$, *3* — $x = 0.03$, *4* — $x = 0.05$.

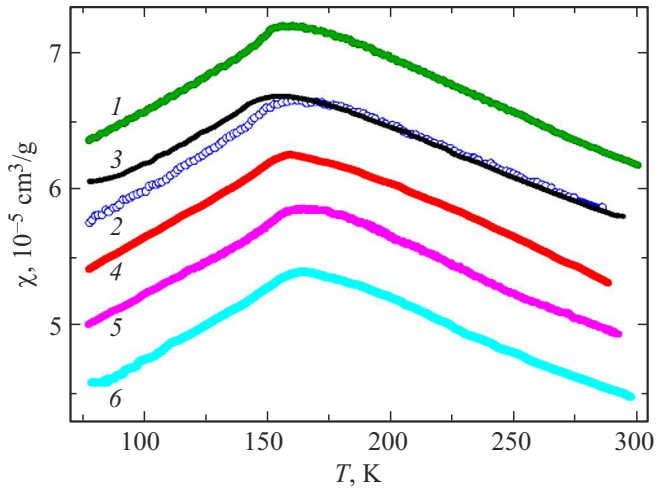


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ в интервале температур 77–30 K для монокристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Кривая *1* — MnS, *2* — $x = 0.01$ ($H = 50$ Oe), *3* — $x = 0.01$ ($H = 1$ kOe), *4* — $x = 0.03$ ($H = 100$ Oe), *5* — $x = 0.05$, *6* — $x = 0.05^*$.

$x = 0.01$) до 4.9 μB и 540 K для $x = 0.05$. В целом изменение магнитных свойств $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ при катион-анионном замещении подобно их изменению в системах $Cu_xMn_{1-x}S$ [15] и $Al_{1-x}Ti_xN$ [29].

На рис. 7 представлена полевая зависимость намагниченности кристалла $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ с $x = 0.03$ в магнитном поле до 90 kOe при $T = 4.2$ K. Результат измерений свидетельствует, что в области низких температур в образце наблюдается изменение намагниченности в магнитном поле, подобное спин-флоп-переходам. На вставках рис. 7 приведены полевая зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости

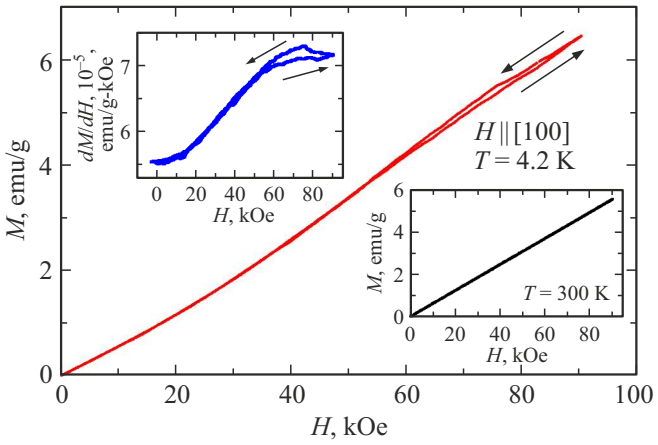


Рис. 7. Полевая зависимость намагниченности кристалла $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ с $x = 0.03$ при $T = 4.2$ K в магнитном поле до 90 kOe. Вставки: полевая зависимость дифференциальной восприимчивости dM/dH при 4.2 K (вверху слева) и намагниченности M при 300 K (внизу справа).

$dM/dH(H)$ (вверху слева) и полевая зависимость намагниченности M для $T = 300$ K (внизу справа). В отличие от α-MnS [4], в катион-анион-замещенных кристаллах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ спин-флоп-переход имеет непрерывный характер, что может быть связано с изменением их доменной структуры благодаря, например, изменению упругих параметров кристаллов.

На рис. 8 представлены спектры валентной полосы исследуемых твердых растворов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Широкий максимум в интервале энергий 0–9 eV определяется вкладами перекрывающихся зон 3d-состояний титана и марганца с 3p-состояниями серы, при этом наиболее интенсивный максимум в области энергии связи ~ 4 eV обусловлен вкладами 3d-состояний марганца; энергии 3d-состояний титана расположены ближе к уровню Ферми. Максимум в области энергии связи $\sim (9-12)$ eV обусловлен вкладами 2p-состояний серы и азота. В глубине валентной зоны, в области энергии связи ~ 13 eV, локализованы 3s-состояния серы и 3p-состояния марганца. Из сопоставления результатов экспериментальных исследований соединений $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ (рис. 8) с литературными данными для MnS и TiN следует, что катион-анионное замещение вызывает существенное изменение характера валентной зоны матрицы моносульфида марганца за счет формирования d-зоны титана в окрестности уровня Ферми. Можно также ожидать изменения электрических свойств $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Тестовые измерения показали, что электросопротивление образцов с $x = 0.05$ на три порядка ниже, чем у α-MnS.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что уже малая степень катион-анионного замещения в однородной матрице MnS с кубической структурой NaCl индуцирует изменение зарядового состояния, электронных и магнитных свойств $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Пространственная топология кристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ определяется не только размерами ионов и их валентностью, но и характером химических связей (ионный–ковалентный), а также распределением этих связей в кристалле. Наиболее вероятно, что ближний порядок (координация 12) играет более важную роль в изменении физических свойств образцов, чем координация вторых ближайших соседей (координация 6). Этот факт свидетельствует о важности локального структурного порядка в монокристаллах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ (беспорядочных атомных смещений, неоднородного искажения кристаллической решетки) и возможности управления этим порядком с помощью внешних воздействий.

Выявленные особенности формирования микроструктуры и валентного состояния ионов в монокристаллах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ позволяют предполагать, что наиболее вероятной моделью, объясняющей поведение их физических свойств, является модель магического кластера [30,31]. Формирующееся в результате катион-анионного замещения вещество $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ можно представить в виде случайно распределенных и неупорядоченных разновалентных октаэдров $(Mn^{2+})S_6$, $(Ti^{3+})N_6$, $(Ti^{2+})S_6$, детальная упаковка которых в кристалле зависит как от степени замещения, так и от

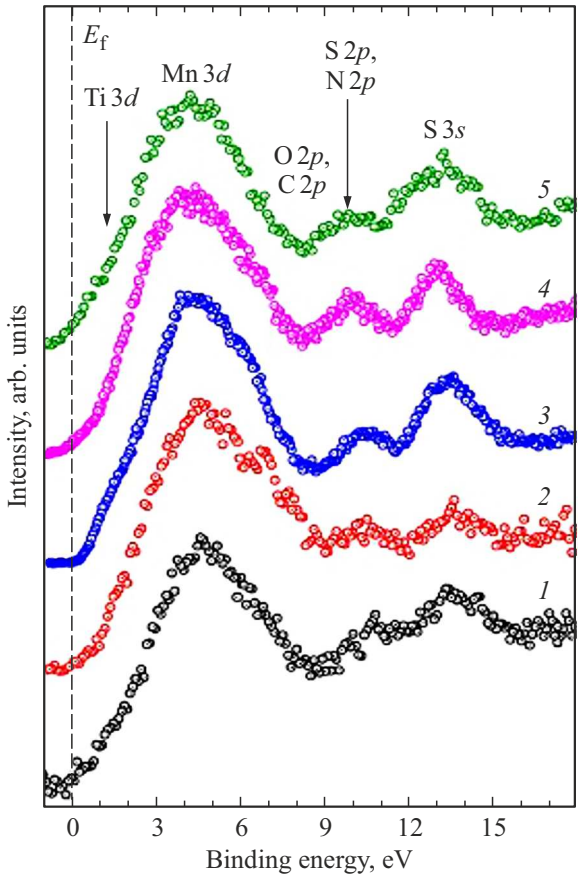


Рис. 8. Валентные зоны исходной матрицы и катион-анион-замещенных веществ $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$: кривая *1* — матрица MnS, *2* — $x = 0.01$ (порошок), *3* — $x = 0.01$ (монокристалл), *4* — $x = 0.05$ (порошок), *5* — $x = 0.05$ (монокристалл).

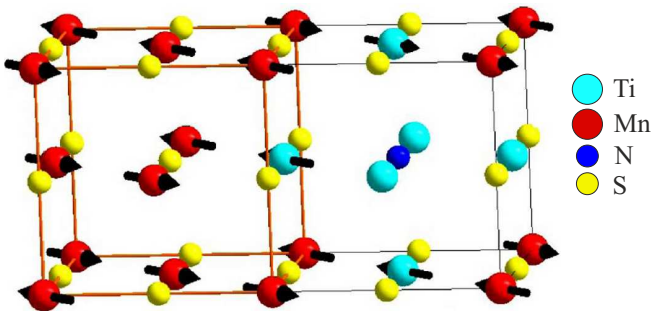


Рис. 9. Формирование катионных кластеров NTi6 и SMn6 в монокристаллах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$.

выбора температурно-временного режима роста кристаллов. Кластерный формализм учитывает [30,31] локальную точечную симметрию катионов и предполагает замену катион-анионной системы решеткой, в узлах которой локализованы кластеры типа MnS_6 или SMn_6, электронная структура которых эффективно учитывает p−d-ковалентность. Один из возможных типов формирования кластеров в монокристаллических веществах $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ представлен на рис. 9.

4. Заключение

Впервые синтезированы поликристаллы и монокристаллы новой системы $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$. Определены режимы синтеза однородных и гетерогенных кристаллов с кубической структурой NaCl. Установлено, что катион-анионное замещение в системе изоструктурных соединений (α-MnS−TiN), имеющих разновалентные состояния катионов и анионов (α-$Mn^{2+}S^{2-}$ и $Ti^{3+}N^{3-}$), сопровождается формированием смешанных неупорядоченных твердых растворов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$, в которых анионы в основном сохраняют свою валентность, тогда как катион замещения может иметь разновалентные состояния.

В интервале температур 77−300 K кристаллическая структура, резонансные и магнитные свойства кристаллов $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ в целом подобны свойствам матрицы α-MnS. Увеличение степени катион-анионного замещения и изменение характера химических связей в $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ сопровождается существенным изменением электронной структуры вещества и уменьшением величины магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии матрицы при 300 K без значительного изменения ее температуры Нееля. Катион-анионное замещение изменяет характер спин-флоп-перехода в α-MnS, наблюдаемого в области низких температур (4.2 K).

Результаты выполненных экспериментальных исследований химического состава, рентгеноэлектронных, резонансных и магнитных свойств позволяют сделать вывод о перспективности изучения физических свойств веществ $(MnS)_{1-x}(TiN)_x$ в широком диапазоне температур, магнитных и электрических полей с целью выяснения возможности разработки на их основе случайно распределенных сред для элементов микро- и наноэлектроники.

Благодарности

Магнитные измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P.A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen. Rev. Mod. Phys. **78**, *1*, 17 (2006). htpps://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17
[2] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. Сульфиды. Металлургия, М. (1972).
[3] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский. Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3d-металлов. Наука, Новосибирск (1983). 144 с.
[4] J.J. Banewicz, R. Lindsay. Phys. Rev. **104**, *2*, 318 (1956). htpps://doi.org/10.1103/PhysRev.104.318
[5] Г.М. Абрамова, А.Л. Фрейдман, С.А. Скоробогатов, А.М. Воротынов, С.М. Жарков, М.С. Молокеев, А.И. Панкрац. ЖЭТФ **165**, *3*, 396 (2024). https://doi.org/10.31857/S004445102403009X
[G.M. Abramova, A.L. Freidman, S.A. Skorobogatov, A.M. Vorotynov, S.M. Zharkov, S. Molokeev, A.I. Pankrats. JETP **138**, *3*, 398 (2024).]
[6] A. Valour, M.A. Usuga Higuita, G. Guillonneau, N. Crespo-Monteiro, D. Jamon, M. Hochedel, J.-Y. Michalon, S. Reynaud, F. Vocanson, C. Jiménez, M. Langlet, C. Donnet, Y. Jourlin. Surf. Coat. Technol. **413**, 127089 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127089
[7] R. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D.V. Bellas, Ch. Lekka, E. Lidorikis. Mater. Sci. Eng.: R.: Rep. **123**, 1 (2018). https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.11.001
[8] N. Hadacek, M. Sanquer, J.-C. Villégier. Phys. Rev. B **69**, *2*, 024505 (2004). https://doi.org/10.1103/PhysPevB.69.024505
[9] W. Tsai, M. Delfino, J.A. Fair, D. Hodul. J. Appl. Phys. **73**, *9*, 4462 (1993). https://doi.org/10.1063/1.352785
[10] B.E.F. Fender, A.J. Jacobson, F.A. Wedgwood. J. Chem. Phys. **48**, *3*, 990 (1968). https://doi.org/10.1063/1.1668855
[11] U. Mahajan, M. Dhonde, K. Sahu, P. Ghosh, P.M. Shirage. Mater. Adv. **5**, *3*, 846 (2024). https://doi.org/10.1039/D3MA00965c
[12] R.B. Pujari, A.C. Lokhande, A.A. Yadav, J.H. Kim, C.D. Lokhande. Mater. Design **108**, 510 (2016). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.038

[13] C.C. Chang, J. Nogan, Z.-P. Yang, W.J.M. Kort-Kamp, W. Ross, T.S. Luk, D.A.R. Dalvit, A.K. Azad, H.-T. Chen. Sci. Rep. **9**, *1*, 15287 (2019). https://doi.org/10.1038/s41598-019-51236-3
[14] M.M. Syrokvashin, E.V. Korotaev, N.A. Kryuchkova, V.V. Zvereva, I.Yu. Filatova, A.V. Kalinkin. Appl. Surf. Sci. **492**, 209 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.237
[15] Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский, В.В. Соколов, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, А.Ф. Бовина, А.А. Амиров, А.М. Алиев, Л.Н. Ханов, Г.С. Патрин. ФТТ **54**, *3*, 500 (2012). [G.M. Abramova, G.A. Petrakovskii, V.V. Sokolov, D.A. Velikanov, A.M. Vorotynov, A.F. Bovina, A.A. Amirov, A.M. Aliev, L.N. Khanov, G.S. Patrin. Phys. Solid State **54**, *3*, 531 (2012). https://doi.org/10.1134/S106378341203002X]
[16] G.M. Abramova, A. Hanzawa, T. Kagayama, Y. Mita, E.V. Eremin, G.M. Zeer, S.M. Zharkov, S.G. Ovchinnikov. J. Magn. Magn. Mater. **465**, 775 (2018). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.056
[17] G. Abramova, J. Schefer, N. Aliouane, M. Boehm, G. Petrakovskiy, A. Vorotynov, M. Gorev, A. Bovina, V. Sokolov. J. Alloy. Compd. **632**, 563 (2015). http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.162
[18] C.-H. Huang, C.-W. Wang, C.-C. Chang, Y.-C. Lee, G.-T. Huang, M.-J. Wang, M.-K. Wu. J. Mag. Magn. Mater. **483**, 205 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.105/
[19] Д.А. Великанов. Материаловедение **10**, 10 (2019). https://doi.org/10.31044/1684-579X-2019-0-10-10-18 [D.A. Velikanov. Inorg. Mater. Appl. Res. **11**, *4*, 801 (2020). https://doi.org/10.1134/S2075113320040413]
[20] Д.А. Великанов. Патент РФ, RU2481591 (C1). Бюл. № 13, 10.05.2013. https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=RU2481591
[21] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высшая школа, М. (1976). 392 p.
[22] Г.В. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 p.
[23] F. Jellinek. Arkiv. Kemi **20**, 447 (1963).
[24] L.L. Lewis, L.L. Goodenough. J. Solid State Chem. **114**, *2*, 342 (1995). https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1054
[25] А.А. Валеева, А.И. Гусев. ФТТ **66**, *5*, 789 (2024). [A.A. Valeeva, A.I. Gusev. Phys. Solid State **66**, *5*, 761 (2024). DOI:10.61011/PSS.2024.05.58510.66]
[26] Г.В. Самсонов. Нитриды. Наукова думка, Киев (1969). 380 с.
[27] R.D. Shannon. Acta Crystallographica A **32**, 751 (1976). https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
[28] S. Li, J. Chen, J. Xiong, X. Gong, J. Ciou, P.S. Lee. Nano-Micro Lett. **12**, *1*, 34 (2020). https://doi.org/10.1007/s40820-020-0367-9
[29] M. Magnuson, M. Mattesini, S. Li, C. Höglund, M. Beckers, L. Hultman, O. Eriksson. Phys. Rev. B **76**, *19*, 195127 (2007). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195127
[30] A.D. Lewoczko, J.J. BelBruno, S.T. Bromley. Chem. Phys. Lett. **556**, 207 (2013). http://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.049
[31] А.С. Москвин. ЖЭТФ **167**, *3*, 412 (2025). DOI: 10.31857/S0044451025030125

Редактор Е.В. Толстякова