

07,05

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

© Г.М. Абрамова¹, М.М. Сыроквашин^{2,3}, С.А. Скоробогатов¹, Д.А. Великанов¹,
А.М. Воротынов¹, И.Ю. Филатова², В.С. Суляева²

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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ ($x < 0.1$) на основе изоструктурных разновалентных соединений $\alpha\text{-Mn}^{2+}\text{S}^2$ (антиферромагнитный полупроводник) и $\text{Ti}^{3+}\text{N}^{3-}$ (низкотемпературный сверхпроводник) с кубической NaCl -структурой. Установлено, что в твердых растворах $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ ($x < 0.10$) 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 $\alpha\text{-MnS}$ за счет формирования вклада d-электронов титана в окрестности уровня Ферми и уменьшение величины магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии без значительного изменения температуры Нееля $\alpha\text{-MnS}$, 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 $Me\text{O}$ ($Me = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), 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 $\alpha\text{-MnS}$, но обладает резко отличающимися физическими свойствами. При 300 К $\alpha\text{-MnS}$ является парамагнитным полупроводником с высокой величиной удельного электросопротивления $\sim 10^5 \Omega \cdot \text{см}$ и в области 150 К 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 $20\text{--}40 \Omega \cdot \text{см}$ при комнатной температуре, в пленках этого вещества обнаружен переход изолятор-сверхпроводник в области низких температур [6–9]. Дополнительные отличия $\alpha\text{-MnS}$ и TiN состоят в том, что $\alpha\text{-MnS}$ 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 $\alpha\text{-MnS-TiN}$ 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 $\alpha\text{-MnS-TiN}$ 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ ($x \leq 0.10$).

2. Техника эксперимента

Для получения монокристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ ($x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.10$) использовалась технология роста катион-замещенных монокристаллов $\alpha\text{-MnS}$ 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 $< 129\text{ eV}$. 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 $\text{AlK}\alpha$ -излучение ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$). 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 $77\text{--}300\text{ K}$ 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 $77\text{--}300\text{ K}$ и Quantum Design PPMS-9 в интервале $4.2\text{--}300\text{ K}$ 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 $c = r_{\text{cat}}/r_{\text{an}}$, где $r_{\text{cat}}, r_{\text{an}}$ — ионный радиус катиона и аниона соответственно, и имеет вид $0.732 > c > 0.414$. Для химической связи $\text{Mn}^{2+}\text{--S}^{2-}$ в $\alpha\text{-MnS}$ 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 $\text{MnS}_{1-x}\text{TiN}_x$ необходимо учитывать возможность образования пар химических связей: $\text{Ti}^{2+}\text{--S}^{2-}$ ($c = 0.428$), $\text{Ti}^{2+}\text{--N}^{3-}$ ($c = 0.527$), $\text{Ti}^{3+}\text{--N}^{3-}$ ($c = 0.466$), $\text{Mn}^{3+}\text{--N}^{3-}$ ($c = 0.47$). 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. Однако для ближайших соседей с координацией 12 бинарный структурный фактор неизвестен. Кроме этого, несмотря на то, что соотношение ионных радиусов для пары ионов $\text{Ti}^{2+}\text{--S}^{2-}$ ($c = 0.428$) соответствует отношению устойчивости ГЦК NaCl -структуре, сульфид TiS имеет гексагональную NiAs -структуре [23,24].

Для $\alpha\text{-MnS}$ стехиометрического состава ($\text{Mn} = 63.1$ и $\text{S} = 36.9\text{ wt.\%}$) с параметром элементарной ячейки $a = 5.224\text{ \AA}$ [4] характерные межионные расстояния составляют $\text{Mn--S} = 2.61\text{ \AA}$, $\text{Mn--Mn} = 3.69\text{ \AA}$. Подобно минералу $\alpha\text{-MnS}_x$ [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 $\text{TiN}_{0.6}$ и $\text{TiN}_{1.0}$ ($\text{Ti}_{1.4}\text{N--TiN}$) [26,27]. Для стехиометрического состава нитрида титана ($\text{TiN} = 77.4\text{ wt.\% Ti}; 22.6\text{ wt.\% N}$) величина параметра решетки $a = 4.2346\text{ \AA}$, межионные расстояния в объемной фазе равны $\text{Ti--N} = 2.12\text{ \AA}$ и $\text{Ti--Ti} = 3.0\text{ \AA}$.

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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ ($x \leq 0.10$) методом химического анализа CHNS, доказывающие присутствие в образцах ионов серы и азота.

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

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

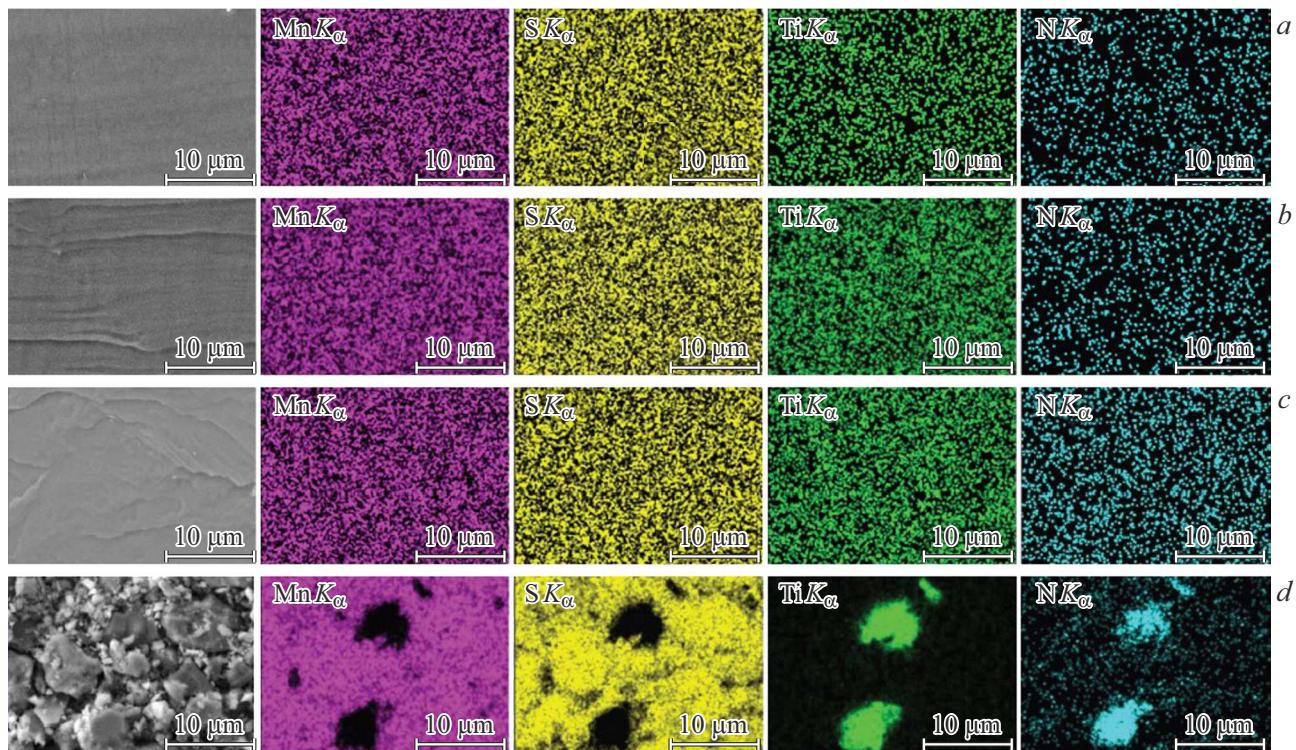


Рис. 1. Карты распределения химических элементов в образцах $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: *a*) $x = 0.01$; *b*) $x = 0.03$; *c*) $x = 0.05$; *d*) $x = 0.05^*$.

Таблица 1. Результаты анализа порошкообразных образцов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ методом CHNS-анализа (в wt.%) (наличия С 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$, 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 моносуль-

фида 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ при $x = 0.01$ и 0.05 .

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

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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$

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

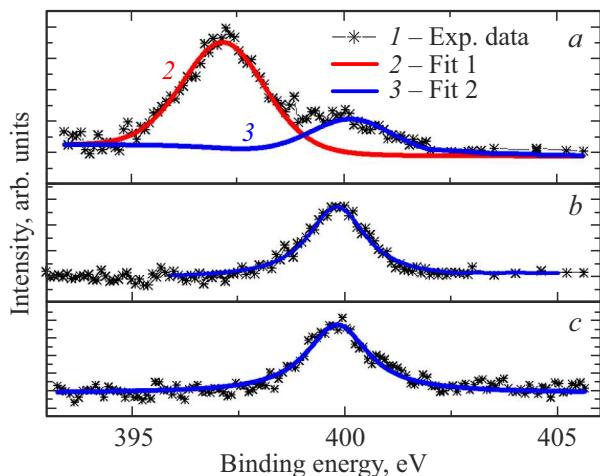


Рис. 2. N1s-спектры азота для $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: *a*) порошок, $x = 0.01$; *b*) монокристалл, $x = 0.05$; *c*) монокристалл, $x = 0.05$. Точками отмечены экспериментальные результаты; кривые — результаты анализа данных.

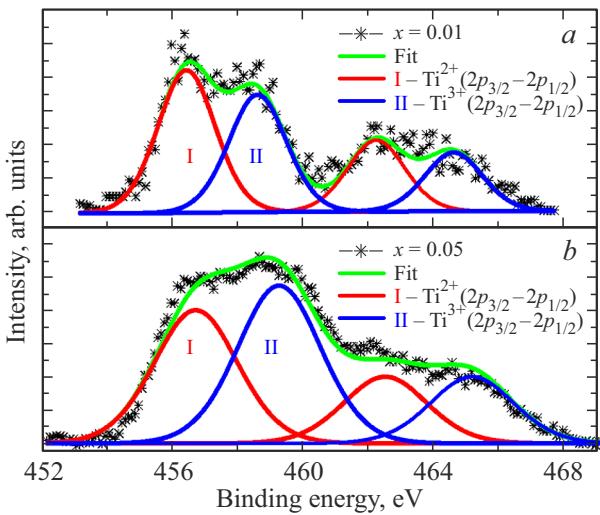


Рис. 3. Ti2p-спектры титана для $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: *a*) порошок, $x = 0.01$; *b*) монокристалл, $x = 0.05$. Точками отмечены экспериментальные результаты; кривые — результаты анализа данных.

Согласно литературным данным, в нитриде титана валентность ионов имеет вид $\text{Ti}^{3+}\text{N}^{3-}$. Для этого вещества энергия связи N1s-линии составляет ~ 397 eV. В случае $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 — $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ [29]. На основании этого факта сделан вывод, что ионы азота в MnS-матрице сохраняют трехвалентное состояние.

Измеренные Ti2p-спектры (рис. 3) образцов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ представляют собой суперпозицию из двух наборов спин-дублетов ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$), 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 $\text{Ti}2\text{p}$ -спектрах соответствует трехвалентному состоянию ионов титана (TiN , $\text{Ti}2\text{p}_{3/2} \sim 462$ eV) [30]). Увеличение степени катион-анионного замещения в $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 $\text{Ti}2\text{p}$ -титана позволяет сделать вывод, что катион-анионное замещение x в $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ для малой степени замещения $x = 0.01$ приводит к формированию двух типов химического связывания: $\text{Ti}-\text{S}$ и $\text{Ti}-\text{N}$. С ростом степени замещения вклад связей $\text{Ti}-\text{N}$ возрастает.

На рис. 4 представлены типичные порошковые дифрактограммы синтезированных образцов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$, измеренные при комнатной температуре 300 К. 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 рентгенограмме присутствуют рефлексы (111) и (200), соответствующие наличию TiN -фазы, что свидетельствует о формировании монокристаллических прослоек TiN_x в монокристалле $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. Размер

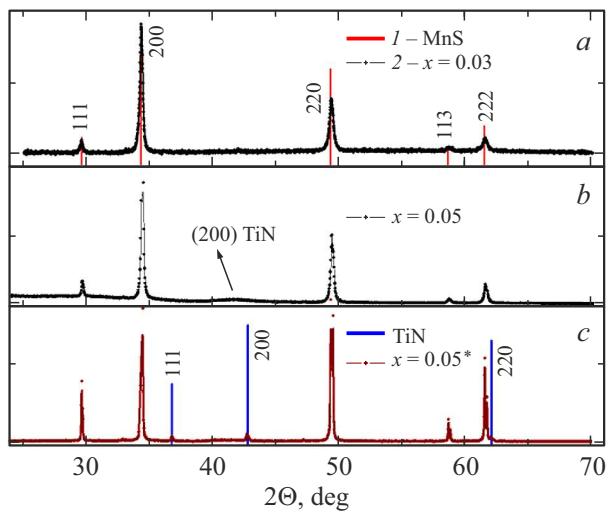


Рис. 4. Рентгенограммы измельченных в порошок образцов кристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: *a*) $x = 0.03$, *b*) $x = 0.05$, содержит наночастицы TiN , *c*) $x = 0.05^*$, включает монокристаллические прослои TiN . Вертикальными линиями отмечены рентгенограммы MnS и TiN .

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

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные твердые растворы $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ имеют кристаллическую структуру типа NaCl , подобную структуре исходной матрицы $\alpha\text{-MnS}$ (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, $a = 5.224 \text{ \AA}$). Параметр кубической решетки веществ $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ при изменении состава (x) изменяется в пределах от $a = 5.217 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ($x = 0.01$) до $a = 5.211 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 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 \AA , тогда как для Ti^{3+} (Ti^{3+} , d^1s^4 , $S = 1/2$) ионный радиус в октаэдрической позиции кубической решетки составляет 0.87 \AA [26,27].

Известно, что молярная магнитная восприимчивость MnS при 300 K составляет $0.00539 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($0.000062 \text{ cm}^3/\text{g}$) [5]; для TiN эта величина равна $38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($0.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) [9]. Парамагнитные свойства синтезированных монокристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ в интервале температур (160 – 300) К подтверждены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты исследования монокристаллических образцов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ методом ЭПР спектроскопии представлены на рис. 5 в сопоставлении с данными для $\alpha\text{-MnS}$. Установлено, что при малой степени катион-анионного замещения резонансные свойства однородных монокристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 К наблюдается уширение линии ЭПР (рис. 5, a) и аномалия резонансного поля H_r (рис. 5, b), характерные для антиферромагнитного перехода в матрице $\alpha\text{-MnS}$.

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

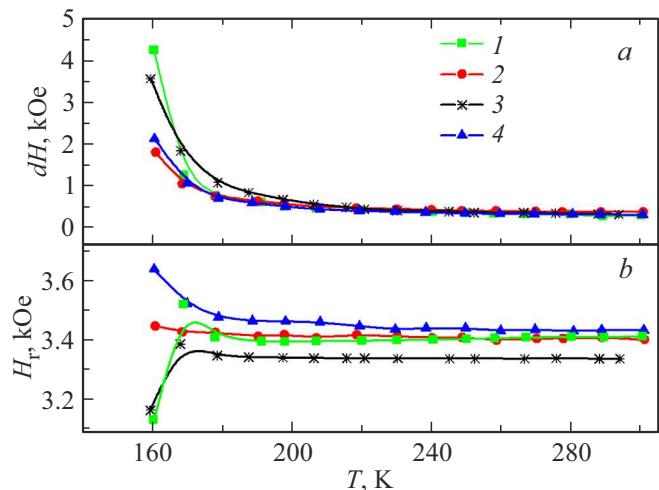


Рис. 5. Температурные зависимости a) ширины линии и b) напряженности резонансного поля для монокристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: кривые 1 — MnS , 2 — $x = 0.01$, 3 — $x = 0.03$, 4 — $x = 0.05$.

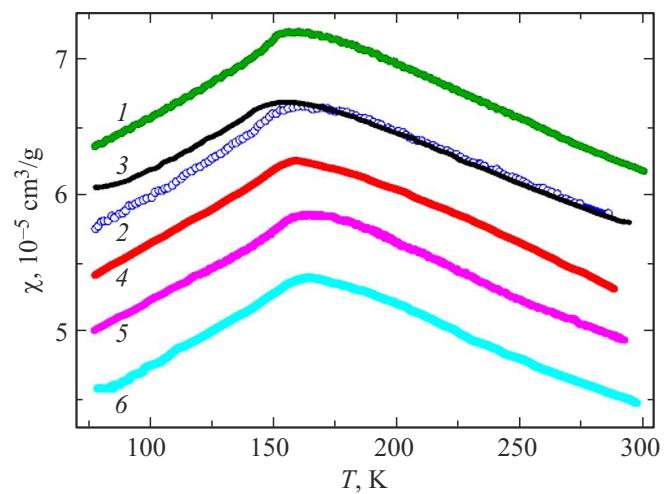


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ в интервале температур 77 – 300 К для монокристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. Кривая 1 — MnS , 2 — $x = 0.01$ ($H = 50 \text{ Oe}$), 3 — $x = 0.01$ ($H = 1 \text{ kOe}$), 4 — $x = 0.03$ ($H = 100 \text{ Oe}$), 5 — $x = 0.05$, 6 — $x = 0.05^*$.

$x = 0.01$) до $4.9 \mu_B$ и 540 K для $x = 0.05$. В целом изменение магнитных свойств $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ при катион-анионном замещении подобно их изменению в системах $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ [15] и $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ [29].

На рис. 7 представлена полевая зависимость намагниченности кристалла $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ с $x = 0.03$ в магнитном поле до 90 kOe при $T = 4.2 \text{ K}$. 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

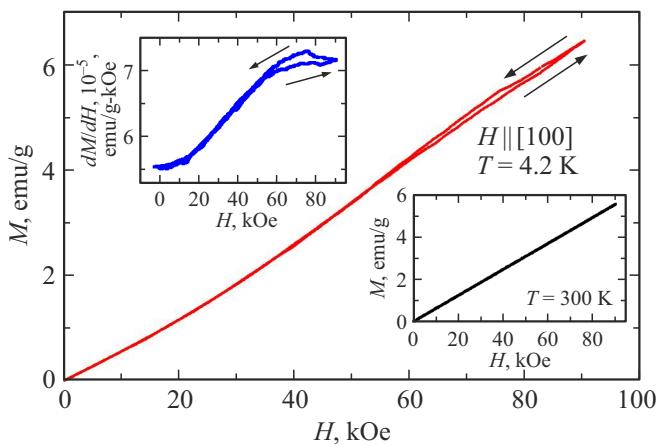


Рис. 7. Полевая зависимость намагниченности кристалла $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ с $x = 0.03$ при $T = 4.2$ К в магнитном поле до 90 кОе. Вставки: полевая зависимость дифференциальной восприимчивости dM/dH при 4.2 К (вверху слева) и намагниченности M при 300 К (внизу справа).

$dM/dH(H)$ (вверху слева) и полевая зависимость намагниченности M для $T = 300$ К (внизу справа). В отличие от α -MnS [4], в катион-анион-замещенных кристаллах $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ (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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. 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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. Пространственная топология кристаллов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$

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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ (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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ позволяют предполагать, что наиболее вероятной моделью, объясняющей поведение их физических свойств, является модель магического кластера [30,31]. Формирующееся в результате катион-анионного замещения вещество $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ можно представить в виде случайно распределенных и неупорядоченных разновалентных октаэдров $(\text{Mn}^{2+})\text{S}_6$, $(\text{Ti}^{3+})\text{N}_6$, $(\text{Ti}^{2+})\text{S}_6$, детальная упаковка которых в кристалле зависит как от степени замещения, так и от

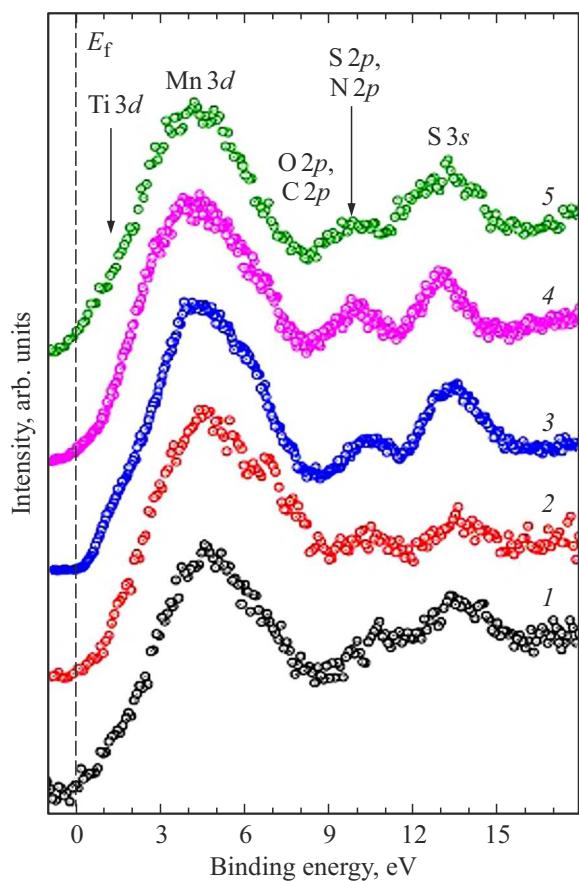


Рис. 8. Валентные зоны исходной матрицы и катион-анион-замещенных веществ $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$: кривая 1 — матрица MnS, 2 — $x = 0.01$ (порошок), 3 — $x = 0.01$ (монокристалл), 4 — $x = 0.05$ (порошок), 5 — $x = 0.05$ (монокристалл).

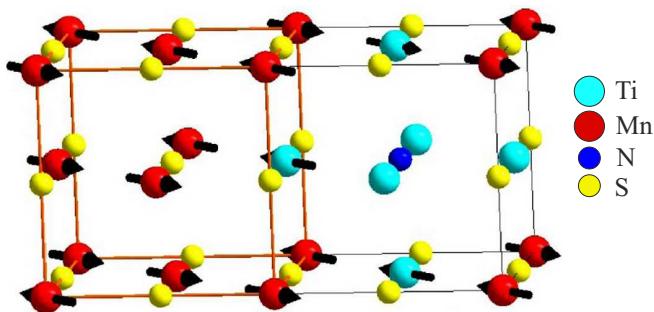


Рис. 9. Формирование катионных кластеров NTi_6 и SMn_6 в монокристаллах $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$.

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 $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ представлен на рис. 9.

4. Заключение

Впервые синтезированы поликристаллы и монокристаллы новой системы $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$. 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 - $\text{Mn}^{2+}\text{S}^{2-}$ и $\text{Ti}^{3+}\text{N}^{3-}$), сопровождается формированием смешанных неупорядоченных твердых растворов $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$, в которых анионы в основном сохраняют свою валентность, тогда как катион замещения может иметь разновалентные состояния.

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

Результаты выполненных экспериментальных исследований химического состава, рентгеновских, резонансных и магнитных свойств позволяют сделать вывод о перспективности изучения физических свойств веществ $(\text{MnS})_{1-x}(\text{TiN})_x$ в широком диапазоне тем-

ператур, 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). <https://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.I. Banewicz, R. Lindsay. Phys. Rev. **104**, 2, 318 (1956). <https://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. Молохеев, А.И. Панкрац. ЖЭТФ **165**, 3, 396 (2024). <https://doi.org/10.31857/S004445102403009X>
[Г.М. 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/PhysRevB.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. Dhone, 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. Syrovashin, E.V. Korotaev, N.A. Kryuchkova, V.V. Zvereva, I.Yu. Filatova, A.V. Kalinin. *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. Schefter, 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 (С1). Бюл. № 13, 10.05.2013. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=RU2481591>
- [21] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высшая школа, М. (1976). 392 р.
- [22] Г.В. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971). 400 р.
- [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, Київ (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