

УДК 538.915

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ
В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАНГАНИТАХ $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ И $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$** **В.В. Месилов, В.Р. Галахов, С.Н. Шамин, Б.А. Гижевский, С.В. Наумов***Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: mesilov@imp.uran.ru

Статья поступила 13 января 2014 г.

Из анализа экспериментальных рентгеновских абсорбционных спектров, расчета атомных мультиплетов и рентгеноструктурных измерений найдено, что размол в вибромельнице порошков манганитов $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ приводит к частичному переходу трехвалентных ионов марганца в четырехвалентные и образованию нанокристаллитов. Показано, что в наноструктурированном манганите $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ отсутствует энергетическая щель между занятыми и вакантными состояниями. Установлено, что в $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ вследствие более интенсивной деформации в процессе размолы возникают ионы Mn^{2+} .

DOI: 10.15372/JSC20150316

Ключевые слова: рентгеновская спектроскопия, наноструктурированные манганиты, размол в вибромельнице, расчеты атомных мультиплетов.

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты типа $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, где А — трехвалентный ион редкоземельного элемента (например, La, Nd), В — двухвалентный ион (например, Ca, Sr), являются перспективными материалами для электроники, электродов твердоотопливных ячеек и т.д.

В литературе существует ряд работ, посвященных исследованиям манганитов методами рентгеновской абсорбционной, эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии. В большинстве теоретических и экспериментальных работ рентгеноспектроскопические исследования связаны с изучением электронной структуры, ян-теллеровских искажений, орбитальных, зарядовых и магнитных упорядочений в исследуемых манганитах. Стоит отметить, что по типу основных носителей заряда манганиты половинного легирования ($x \sim 0,5$) представляют особый интерес, так как являются граничными между дырочными ($x < 0,5$) и электронными ($x > 0,5$). В манганите стехиометрического состава $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ половина ионов марганца имеет зарядовое состояние $3+$, а вторая половина — $4+$. При этом наиболее отчетливо проявляется зарядовое, орбитальное и магнитное упорядочение [1]. Для манганита $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ наблюдается переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние при температуре порядка 255 К и зарядовое упорядочение вблизи температуры 160 К, которое связано с переходом из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное [2, 3]. Уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона может приводить к изменению зарядового состояния ионов марганца, разрушению антиферромагнитного порядка [4, 5], а также нарушению зарядового и спинового упорядочения [6].

Электронную структуру наноструктурированных манганитов, полученных размолем в вибромельнице, ранее не исследовали. Проследить, как меняется зарядовое состояние ионов мар-

ганца в наноструктурированных манганитах половинного легирования в зависимости от времени размола и размеров кристаллитов, представляется важным как для интерпретации макроскопических свойств таких манганитов, так и для понимания природы наносостояния этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный крупнозернистый порошок $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ был приготовлен методом твердофазной реакции из порошков La_2O_3 , Mn_2O_3 и CaO . Монокристалл $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ выращен методом зонной плавки с радиационным нагревом в Московском энергетическом институте.

Наноструктурированные манганиты $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ получены размолотом исходных крупнозернистых образцов в вибромельнице ВМ-1. Для предотвращения внешних магнитных загрязнений, которые могут быть внесены во время размола, использовали немагнитные мелющие шары с титановым покрытием. Измельчение осуществляли на воздухе без применения дополнительных сред. Степень воздействия определяли временем размола, а также соотношением загружаемого материала и массы мелющих шаров, и для $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ она была выше, чем для $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$. Время размола варьировалось от 2 до 8 ч для различных партий порошка. Для предотвращения нагревания порошка в процессе измельчения размол проводили с перерывами в 10 мин через каждые 15 мин работы мельницы. Аттестацию образцов проводили методами рентгеновской дифракции. Образование новых фаз в наноструктурированных оксидах не зафиксировано. Все исследованные образцы принадлежали к одному структурному типу *Pnma*. Микронные и субмикронные частицы состояли из кристаллитов нанометрового масштаба. Размер кристаллитов оценивали из уширения рентгеновских дифракционных линий по методу Вильямсона—Холла [7], и для порошков $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ после размола в течение 8 ч он составлял порядка 30 и 60 нм соответственно.

Дополнительно размер нанокристаллитов $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI). Максимум на распределении частиц по размерам для порошка после размола в течение 8 ч составил ~75 нм. Изображения наноструктурированного порошка $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены в работах [8, 9].

Рентгеновские абсорбционные спектры (XAS) наноструктурированных манганитов измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) и в объемно-чувствительном режиме выхода флуоресценции на линии I511-3 накопительного кольца MAX II (Лунд). Рентгеновские эмиссионные $\text{OK}\alpha$ -спектры получены с помощью рентгеновского эмиссионного спектрометра Scienta XES-350.

Расчеты атомных мультиплетов абсорбционных и фотоэлектронных $2p$ -спектров для ионов $3d$ -элементов проводили с помощью компьютерной программы для расчета спектров с мультиплетной структурой, которая определяется кулоновским и обменным взаимодействием между $2p$ -дыркой и $3d$ -электронами, расщеплением кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены рентгеновские абсорбционные $\text{Mn}2p$ -спектры наноструктурированных порошков $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ после измельчения в вибромельнице. Для сравнения показаны спектры исходного порошка. Рентгеновские абсорбционные $\text{Mn}2p$ -спектры состоят из двух широких линий $L_2(2p_{1/2})$ и $L_3(2p_{3/2})$, которые разделены в результате спин-орбитального взаимодействия. Линии не являются одиночными пиками, а состоят из нескольких близлежащих компонент мультиплетов. Форма каждой линии определяется влиянием кристаллического поля и электронными взаимодействиями. Уширение линий связано с шириной $\text{Mn}3d$ -полосы, ковалентностью основного состояния и кислородной симметрией окружения ионов марганца [11].

Спектры наноструктурированных порошков $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ измерены как в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода (TEY), так и объемно-чувствительном

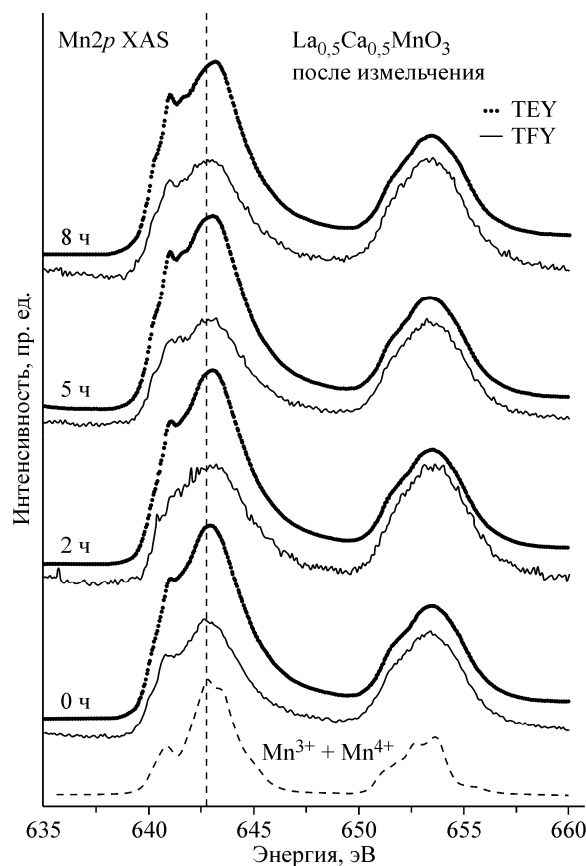


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные спектры $Mn2p$, измеренные в режимах полного электронного выхода TEY и выхода флуоресценции (TFY), для порошков $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ в исходном состоянии и после размолта в течение 2, 5 и 8 ч. Штриховой линией показан расчет мультиплета для суммы ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , взятых в равном соотношении. Вертикальная линия показывает положение $Mn2p_{3/2}$ -линии для исходного порошка $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

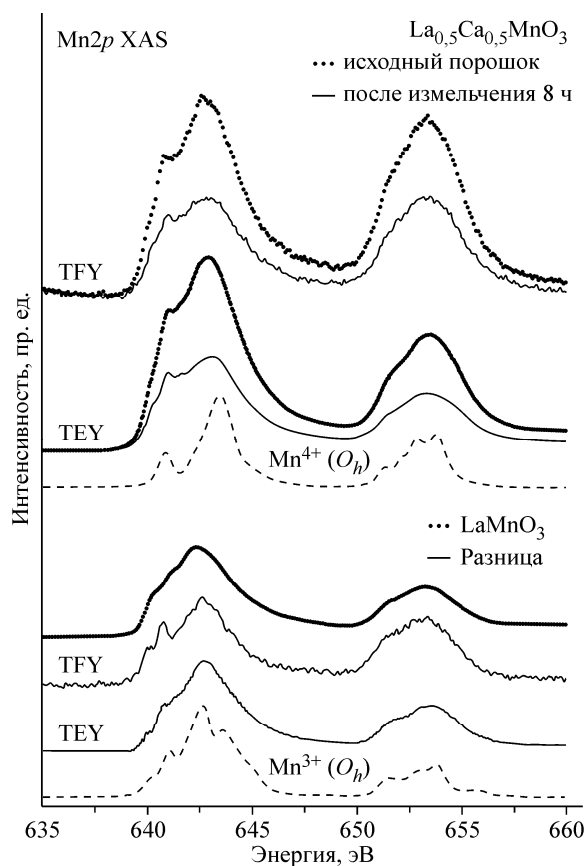


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные спектры $Mn2p$, измеренные в режимах TEY и TFY, для исходного порошка $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и порошка, размолотого в течение 8 ч. Разностные спектры получены вычитанием спектра порошка, размолотого в течение 8 ч, из спектра исходного порошка. Для сравнения приведены рентгеновский абсорбционный спектр $Mn2p$ $LaMnO_3$ и результаты расчетов для ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}

режиме полного выхода флуоресценции (TFY) (см. рис. 1). Известно, что спектры выхода флуоресценции в массивных концентрированных образцах искажаются за счет эффектов насыщения и самопоглощения [12—15], что определяет разницу между спектрами TFY и TEY наноструктурированных порошков $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Эффект самопоглощения, как правило, уменьшает интенсивности сильных пиков вблизи края рентгеновского поглощения [14, 15] и, следовательно, ведет к уменьшению относительной интенсивности $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ -линий в спектрах выхода флуоресценции TFY по сравнению со спектрами, полученными в режиме полного выхода фотоэлектронов TEY (см. рис. 1).

Из рис. 1 видно, что увеличение времени размолта образцов приводит к химическому сдвигу $2p$ -линии рентгеновского абсорбционного $Mn2p$ -спектра в сторону больших энергий и изменению формы рентгеновского спектра. Энергетический сдвиг относительно исходных $2p_{3/2}$ -линий после размолта в течение 8 ч составляет 0,4 эВ. Сдвиг имеет место для спектров, снятых как в режиме полного выхода фотоэлектронов, так и в режиме полного выхода флуоресценции. Подобный сдвиг и изменение формы абсорбционных $Mn2p$ -спектров наблюдали также в системе $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [11] при увеличении содержания ионов стронция. Этот сдвиг объясняется образованием четырехвалентных ионов.

Для интерпретации рентгеновских абсорбционных $Mn2p$ -спектров $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ мы моделировали рентгеновские абсорбционные спектры атомными мультиплетами, вычисленными с учетом кристаллического поля. Рентгеновский абсорбционный спектр для $Mn^{3,5+}$ аппроксимировали суммой мультиплетов для ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в равном отношении (см. рис. 1). Лучшее совпадение между экспериментальными и теоретическими спектрами установлено для параметра кристаллического поля $10Dq = 2,04$ эВ. Хотя экспериментальный спектр несколько отличается от теоретического, тем не менее основные особенности спектра расчетом воспроизводятся правильно. Это подтверждает, что исходный состав содержит примерно одинаковое количество ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Спектры, измеренные для исходного порошка и порошка, размолотого в течение 8 ч, изображены на рис. 2. Мы предполагаем, что отличие спектра наноструктурированного манганита $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, полученного размолотом исходного крупнозернистого порошка в течение 8 ч, объясняется уменьшением числа ионов с зарядовым состоянием $3+$ и увеличением концентрации ионов Mn^{4+} . Увеличение степени окисления ионов марганца может быть определено из спектров с помощью процедуры вычитания. Это показано на рис. 2, где разностный спектр получен вычитанием спектра порошка манганита после размола в течение 8 ч из спектра исходного порошка. Процедура проведена как для спектров полного выхода флуоресценции TFY, так и для спектров полного электронного выхода TEY. Спектры нормированы таким образом, чтобы разностный спектр оставался положительным и был близок по форме к реальному $2p$ -спектру какого-либо манганита с целочисленным зарядовым состоянием иона Mn. Результат вычитания соответствует спектру Mn^{3+} , что подтверждается сравнением с рентгеновским абсорбционным спектром $Mn2p$ $LaMnO_3$ и расчетом мультиплета для промежуточного спинового состояния ионов Mn^{3+} в кислородном октаэдрическом окружении с величиной расщепления кристаллическим полем $10Dq = 2,04$ эВ (см. рис. 2). Можно сделать вывод, что в наноструктурированном манганите $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ размол в течение 8 ч на воздухе в вибрмельнице приводит к повышению состояния окисления части ионов марганца от Mn^{3+} до Mn^{4+} .

Использование для исследования зарядового состояния ионов марганца рентгеновских абсорбционных спектров, измеренных в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода и объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции, позволило установить является ли изменение зарядового состояния ионов марганца поверхностным явлением, связанным с активацией поверхности наноструктурированного порошка при размоле, или этот процесс затрагивает достаточный объем образца. Из приведенных результатов следует, что изменение зарядового состояния, т.е. увеличение относительной концентрации четырехвалентных ионов марганца, оцененное двумя указанными выше методами, примерно одинаково. Это значит, что окисление происходит по всему объему частиц. Процесс размола на воздухе и наноструктурированное состояние облегчает проникновение кислорода в объем частиц и тем самым ускоряет окисление.

Оценим зарядовые состояния ионов Ca и La в наноструктурированных манганитах $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. На рис. 3 изображены рентгеновские абсорбционные $La3d$ - и $Ca2p$ -спектры наноструктурированных порошков $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. Спектры не изменяют свою форму и энергетическое положение при размоле. Это означает, что зарядовое состояние и кристаллическое окружение ионов лантана и кальция в $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ устойчивы при размоле порошков. Зарядовое состояние ионов кальция и лантана подтверждено расчетами мультиплетов рентгеновских абсорбционных спектров для ионов Ca^{2+} и La^{3+} соответственно. Для расчета теоретического спектра ионов Ca^{2+} величина $10Dq$ взята равной 0,7 эВ. Полученные результаты могут служить доказательством правильности применения расчетов атомных мультиплетов для оценки зарядовых состояний ионов, в том числе и ионов марганца.

Рассмотрим структуру валентной полосы наноструктурированных манганитов $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. Для этой цели воспользуемся рентгеновскими эмиссионными (XES) $OK\alpha$ - и рентгеновскими абсорбционными $O1s$ -спектрами (рис. 4). Согласно правилам отбора рентгеновские эмиссионные $OK\alpha$ -спектры возникают вследствие перехода $O1s \rightarrow O2p$ и отображают

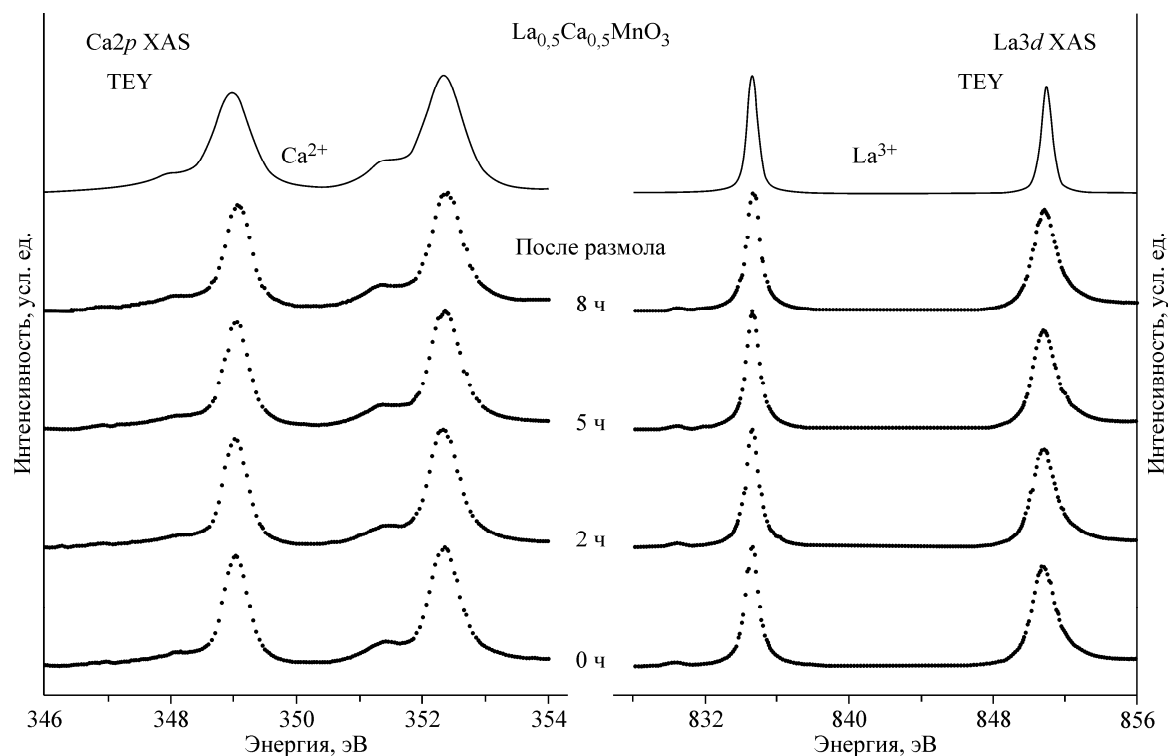


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные спектры $\text{Ca}2p$ и $\text{La}3d$, измеренные в режиме полного электронного выхода TEY для исходного порошка $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и порошков после размола в течение 2, 5 и 8 ч. Сплошная линия — расчет мультиплетов для ионов Ca^{2+} и La^{3+}

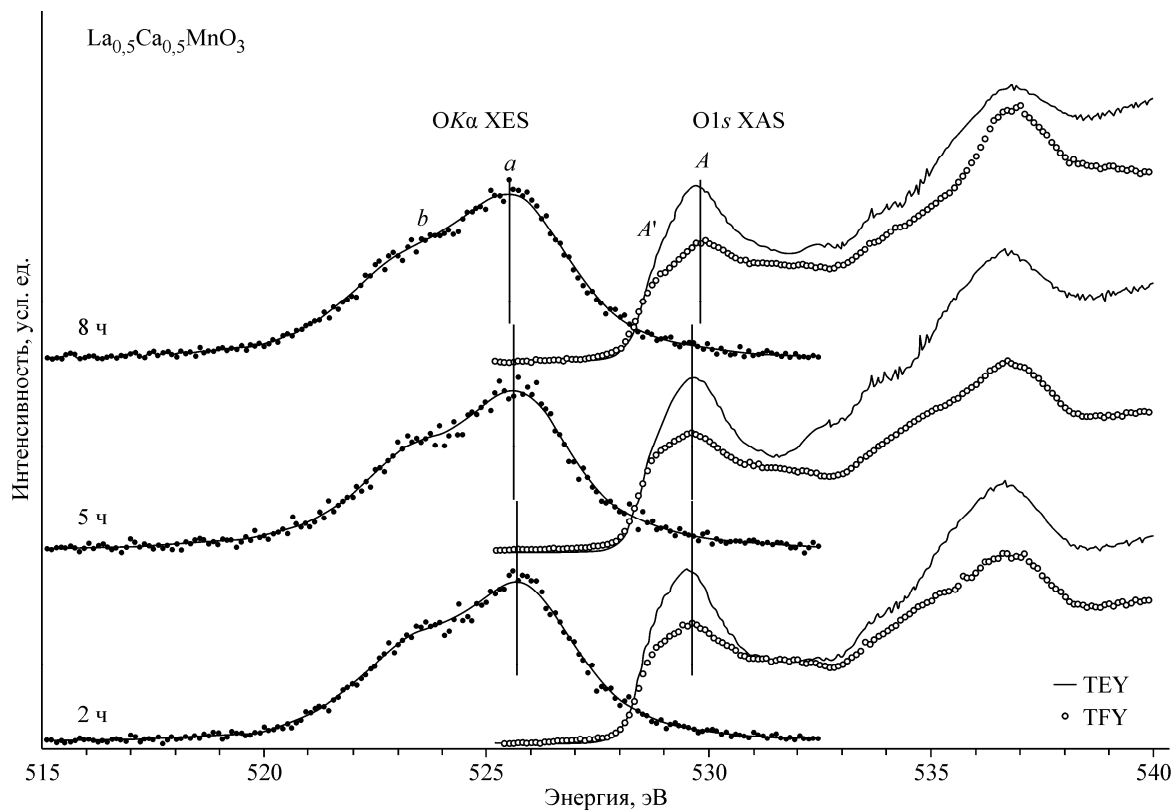


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные $\text{O}K\alpha$ - и абсорбционные $\text{O}1s$ -спектры в режиме TEY и TFY для порошков $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ после размола в течение 2, 5 и 8 ч

распределение $O2p$ -состояний в занятой части валентной полосы. В свою очередь, $O1s$ -спектры поглощения отображают вакантные $O2p$ -состояния. Довольно диффузные $O2p$ -орбитали хорошо перекрываются с орбиталями других элементов, в частности, с $3d$ -орбиталями марганца. Таким образом, в рентгеновских спектрах кислорода как эмиссии, так и поглощения проявляются особенности, обусловленные $3d$ -состояниями марганца.

Кристаллическое поле октаэдрического окружения ионов марганца расщепляет $Mn3d$ -состояния на низкоэнергетическую t_{2g} и высокоэнергетическую e_g подзоны. Обменное взаимодействие расщепляет каждый энергетический уровень на два подуровня с поляризацией по спином "вниз" (\downarrow) и "вверх" (\uparrow). Относительные положения энергетических уровней определяют форму пиков A и A' на рентгеновском абсорбционном спектре, а большое число состояний приводит к размытию предпиковой структуры. Уменьшение интенсивности рентгеновских абсорбционных спектров, измеренных в режиме выхода флуоресценции, по сравнению со спектрами, измеренными в режиме полного электронного выхода, объясняется эффектом самопоглощения [14, 15].

Все эмиссионные $OK\alpha$ -линии наноструктурированных порошков $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ идентичны и имеют двухпиковую структуру (см. рис. 4). Максимум a рентгеновского эмиссионного $OK\alpha$ -спектра относится к $O2p$ -состояниям, находящимся в π -связи с состояниями $Mn3d$ (t_{2g}). Плечо b возникает вследствие смешивания $Mn3d$ (e_g)-состояний со связующими $O2p\sigma$ -состояниями. Спектры рентгеновской эмиссии и поглощения перекрываются, что соответствует отсутствию щели между занятыми и свободными состояниями в наноструктурированных манганитах $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. Этот результат согласуется с низким электросопротивлением манганита $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ при комнатных температурах [16]. Некоторое смещение пиков рентгеновского поглощения и эмиссии можно связать с изменением зарядового состояния ионов марганца, чьи $3d$ -орбитали перекрываются с $O2p$ -орбиталями.

Перейдем к рассмотрению другой системы половинного легирования с орторомбической структурой перовскита, к которой применяли более интенсивный размол в вибромельнице. На рис. 5 изображены экспериментальные рентгеновские абсорбционные спектры $Mn2p$ наноструктурированных порошков $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ после измельчения. Для сравнения показан спектр монокристалла $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$. Из рис. 5 видно, что увеличение времени размол приводит к значительному изменению формы $2p_{3/2}$ -линии рентгеновского абсорбционного $Mn2p$ -спектра порошка после размол в течение 2 ч. Мы предполагаем, что подобная структура спектра при энергии 640 эВ связана с образованием двухвалентных ионов марганца. При увеличении времени размол до 5 ч спектр по форме близок к спектру монокристалла $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$, однако положение основного пика $2p_{3/2}$ -линии сдвинуто в сторону высоких энергий.

Образование ионов Mn^{2+} и увеличение концентрации ионов Mn^{4+} в порошках $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ после размол может быть определено из рентгеновских абсорбционных спектров с использованием процедуры вычитания. Это показано на рис. 5, где разностные спектры получены вычитанием спектра монокристалла $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ из спектров порошков после размол в течение 2, 5 и 8 ч. Дополнительно приведен разностный спектр, полученный вычитанием спектра порошка после размол в течение 5 ч из спектра порошка после размол в течение 8 ч. Спектры нормированы таким образом, чтобы разностный спектр был положителен и его форма соответствовала $2p$ -спектру какого-либо манганита с целочисленным зарядовым состоянием иона Mn. Результат вычитания приведен в сравнении с рентгеновским абсорбционным $Mn2p$ -спектром монокристаллов Mn_3O_4 и расчетом мультиплета для высокоспинового состояния Mn^{4+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с величиной расщепления кристаллическим полем $10Dq = 2,04$ эВ. Наиболее интенсивное восстановление порошка с образованием ионов Mn^{2+} наблюдается для порошка после 2 ч размол в вибромельнице. Это видно на рис. 5, где разностный спектр, полученный вычитанием спектра монокристалла $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ из спектра порошка после размол в течение 2 ч, сравнивается со спектром монокристалла Mn_3O_4 . Разностный спектр подобен спектру Mn_3O_4 , в котором содержатся ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} . Увеличение времени размол до 5 ч приводит лишь к образованию ионов Mn^{4+} . Разностный спектр, полученный вычитанием спектра монокристалла $Nd_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ из спектра порошков

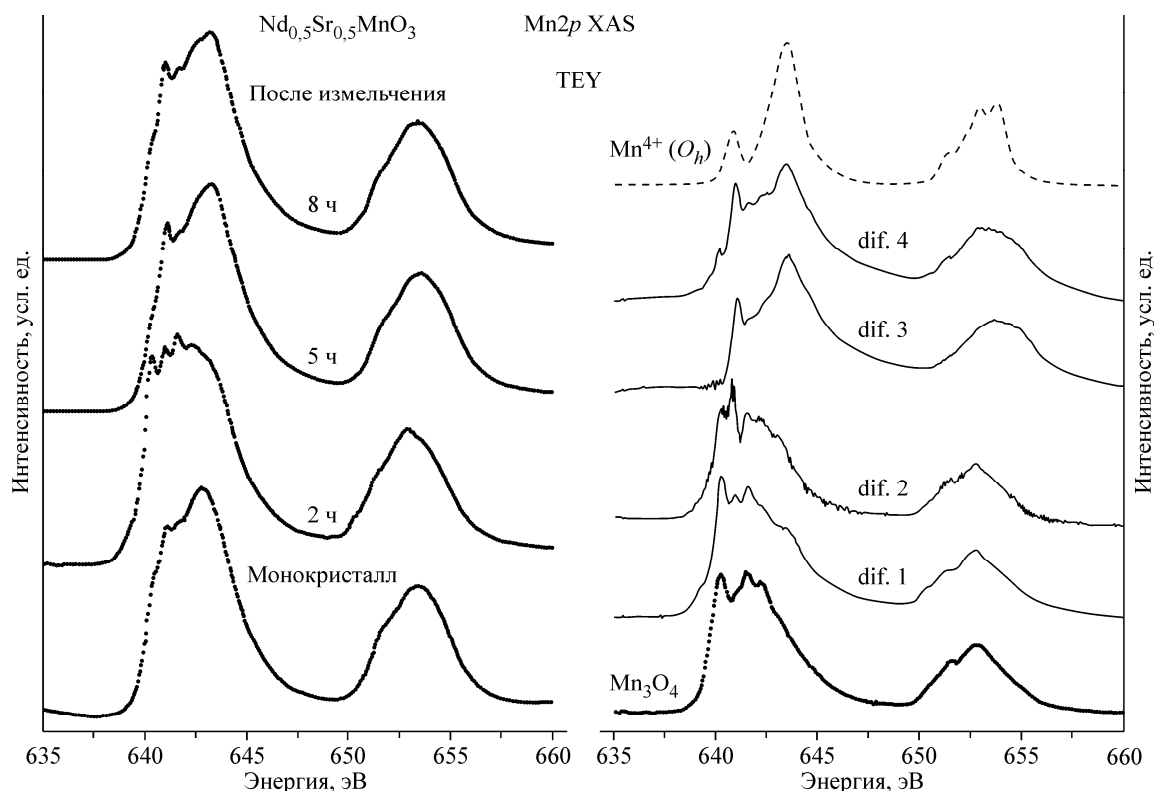


Рис. 5. Рентгеновские абсорбционные спектры $Mn2p$, измеренные в режиме полного электронного выхода (TEY), для монокристаллов $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Mn_3O_4 и наноструктурированных порошков после размола в течение 2, 5 и 8 ч. Расчет атомного мультиплета для ионов Mn^{4+} в кислородном октаэдрическом окружении (O_h). Разностные спектры "dif. 1", "dif. 3" и "dif. 4" получены вычитанием спектра монокристалла из спектров порошков после размола в течение 2, 5 и 8 ч соответственно. Спектр "dif. 2" получен вычитанием спектра порошка после размола в течение 5 ч из спектра порошка после размола в течение 8 ч

после размола в течение 5 ч, подтвержден расчетом атомного мультиплета для иона Mn^{4+} . Однако дальнейшее увеличение времени размола до 8 ч вновь приводит к образованию двухвалентных ионов марганца. Это следует из того, что разностный спектр, полученный вычитанием спектра порошка после размола в течение 5 ч из спектра порошка после размола в течение 8 ч, близок по форме к экспериментальному спектру Mn_3O_4 . Таким образом, результаты расчета и эксперимента показывают, что в наноструктурированном порошке $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ионы марганца находятся в двух-, трех- и четырехвалентном состоянии.

В последнее время существует широко распространенное представление о легированных манганитах, связанное с существованием зарядовых и магнитных неоднородностей, т.е. с разделением фаз. Один из подходов к пониманию такого представления, описанный в работе [17], связан с зарядовым диспропорционированием в манганитах, т.е. с перераспределением зарядов на ионах марганца: $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$. Стоит отметить, что прямые экспериментальные доказательства существования ионов Mn^{2+} в манганитах отсутствуют. Мы предполагаем, что при размоле манганита в вибромельнице под действием ударной деформации происходит активация наноструктурированного порошка, которая приводит к усилению процесса зарядового диспропорционирования. Таким образом, наносостояние способствует стабилизации ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеновские мягкие абсорбционные спектры марганца и кислорода манганитов половинного легирования $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ и $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в наноструктурированном состоянии, полученном размолом образцов в вибромельнице, измерены в поверхностно-чувствительном ре-

жиме полного электронного выхода и объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции. Установлено, что размол порошков $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ приводит к переходу части ионов Mn^{3+} в Mn^{4+} как на поверхности, так и в объеме частиц порошка. С помощью кислородных спектров рентгеновского поглощения и эмиссии показано, что в наноструктурированном манганите $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ отсутствует энергетическая щель между занятыми и вакантными состояниями. Установлено увеличение концентрации ионов Mn^{4+} и образование ионов Mn^{2+} в наноструктурированном манганите $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ в результате более интенсивного размола.

Авторы благодарят А.М. Балбашова за предоставление образца монокристалла $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ и С.В. Телегина за помощь в аттестации образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-23-2032) и двусторонней программы Российско-Германская лаборатория на BESSY.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radaelli P.G., Cox D.E., Marezio M. et al. // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**, N 5. – P. 3015.
2. Kuwahara H., Tomioka Y., Asamitsu A. et al. // Science. – 1995. – **270**, N 5238. – P. 961.
3. Kawano H., Kajimoto R., Yoshizawa H. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – **78**, N 22. – P. 4253.
4. Sarkar T., Ghosh B., Raychaudhuri A.K. et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**, N 23. – P. 235112.
5. Auslender M., Lee C.E., Rozenberg E. et al. // J. Korean Phys. Soc. – 2010. – **56**, N 6. – P. 1559.
6. Biswas A., Das I. // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**, N 6. – P. 064303.
7. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Metal. – 1953. – **1**, N 1. – P. 22.
8. Mostovshchikova E.V., Loshkareva N.N., Telegin A.V. et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – **113**, N 4. – P. 043503.
9. Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Korolyov A.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2013. – **341**. – P. 49.
10. Stavitski E., de Groot F.M.F. // Micron. – 2010. – **41**, N 7. – P. 687.
11. Abbate M., de Groot F.M.F., Fuggle J.C. et al. // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**, N 8. – P. 4511.
12. de Groot F.M.F., Arrio M.A., Sainctavit Ph. et al. // Solid State Commun. – 1994. – **92**, N 12. – P. 992.
13. Pompa M., Flank A.-M., Delaunay R. et al. // Phys. B: Cond. Matt. – 1995. – **208**, N 1. – P. 143.
14. Achkar A.J., Regier T.Z., Wadati H. et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**, N 3. – P. 081106(R).
15. Gotz M.D., Soldatov M.A., Lange K.M. et al. // Phys. Chem. Lett. – 2012. – **3**, N 12. – P. 1619.
16. Cox S., Singleton J., McDonald R.D. et al. // Phys. B: Cond. Matt. – 2009. – **404**, N 3-4. – P. 433.
17. Moskvina A.S. // Phys. Rev. B. – 2009. – **79**, N 11. – P. 115102.