

О.В. Коваленко, В.Ю. Воровський

Структурні та магнітні властивості нанокристалів ZnO:Mn, отриманих методом ультразвукового піролізу аерозолі

Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, м.Дніпро, Україна, kovalenko.dnu@gmail.com

Досліджено нанопорошки ZnO:Mn з концентрацією Mn 2, 4 та 8 ат.%, отримані методом ультразвукового піролізу аерозолі при різних температурах синтезу. Структура наночастинок досліджувалась методами рентгенівської дифракції. Магнітні властивості вимірювалися за допомогою вібраційного магнітометра. Встановлено, що збільшення концентрації домішки Mn приводить до зменшення розмірів нанокристалів та кристалічної якості зразків. При низьких температурах синтезу $T = 650^{\circ}\text{C}$ у зразках при концентрації Mn > 4 ат.% фіксуються вторинні фази, що свідчить про низький рівень розчинності домішки Mn в ZnO. Показано, що у цих зразках об'єм елементарної комірки є значно меншим у порівнянні з монокристалічним ZnO. Це є ознакою наявності у кристалічній ґратці великої кількості власних дефектів, які обумовлюють наявність деформаційних напружень. При синтезі зразків при $T = 750^{\circ}\text{C}$ об'єм комірки є більшим ніж у монокристалічного ZnO. Це є наслідком більш ефективного процесу легування домішкою Mn під час синтезу та зменшення кількості дефектів у зразках. При цьому межа розчинності збільшується, що дозволяє отримувати однофазні зразки з концентрацією Mn > 8 ат.%. Встановлено, що отримані зразки мали феромагнітні властивості при кімнатній температурі. Намагніченість M_s у зразках зменшувалась при збільшенні концентрації Mn та температури синтезу. Максимальну намагніченість ($M_s = 0,035 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$) мають зразки отримані при температурі $T = 550^{\circ}\text{C}$ з концентрацією Mn 2 ат.%, що відповідає максимальному стану дефектності зразків.

Ключові слова: нанокристали, оксид цинку, домішка Mn, ультразвуковий піроліз аерозолі, дефекти кристалічної ґратки, рентгенівська дифракція, киснева вакансія, феромагнітні властивості.

Подано до редакції 14.11.2025; прийнято до друку 31.08.2026; опубліковано 16.09.2026 р.

Вступ

Розбавлені магнітні напівпровідники (РМН), які отримані шляхом легування напівпровідників атомами перехідних металів, знаходяться у центрі уваги науковців у зв'язку з можливістю їх використання в приладах спінтроники [1]. Основною вимогою до РМН є наявність у них великого значення намагніченості в стані насиченості M_s при кімнатній температурі. Оксид цинку легований марганцем є одним із перспективних матеріалів для побудови приладів спінтроники. Іон Mn^{2+} має п'ять неспарених електронів в стані $3d^5$. Це створює значний магнітний момент іону Mn^{2+} та обумовлює високі феромагнітні властивості (ФВ) зразків. У багатьох дослідженнях було встановлено, що незалежно від методу синтезу

після збільшення концентрації домішки Mn намагніченість РМН зменшується [2,3]. Дослідження впливу домішки Mn на структурні властивості та ФВ нанопорошків ZnO:Mn було проведено у роботі [3]. Синтез нанокристалів (НК) був проведений методом хімічного осадження з розчинів ацетату цинку та ацетату марганця при $T = 50^{\circ}\text{C}$. Було показано, що процес легування приводить до збільшення кількості дефектів у кристалічній ґратці (КГ) у тому числі кисневих вакансій (V_o). Зразки ZnO:Mn мали ФВ, їх намагніченість у стані насиченості M_s зменшувалась при зростанні концентрації Mn. В роботі [2] було показано, що при синтезі нанопорошків ZnO:Mn (2 ат.%) твердофазним методом, збільшення температури синтезу від $T = 500^{\circ}\text{C}$ до $T = 700^{\circ}\text{C}$ приводить до зменшення намагніченості M_s . За

думкою авторів, це обумовлено зменшенням у зразках кількості власних дефектів, які грають важливу роль у появі ФВ. Це підтверджується дослідженнями, наведеними в роботі [4], де встановлена можливість впливати на ФВ в НК ZnO:Mn шляхом їх механічного подрібнення. Було доведено, що намагніченість зразків збільшувалась при збільшенні часу подрібнення за рахунок збільшенню на поверхні НК кількості V_o . В роботі [5] показана можливість переведення НК ZnO:Mn з парамагнітного стану в феромагнітний шляхом механічного подрібнення у інертній атмосфері. Це стало можливим завдяки появі на поверхні НК дефектів V_o . В інших роботах було встановлено, що для появи ФВ необхідно досягти у НК відповідної структури дефектів [6,7]. Метод ультразвукового піролізу аерозолі (УПА) дозволяє контролювати дефектний стан НК та створити в них необхідну для появи ФВ структуру дефектів [8,9]. Однак, на даний час відсутні комплексні дослідження магнітних властивостей НК ZnO:Mn отриманих цим методом. Тільки у роботі [10] було досліджено плівки ZnO:Mn, синтезовані методом УПА та встановлена наявність у них ФВ. Відомо, що синтез НК методом УПА відбувається в особливих умовах – в об'ємі однієї краплі розчину аерозолі під час проходження її через термічну зону печі [8]. При таких умовах синтезу у НК формується відповідна структура дефектів, яка не може бути відтворена іншими методами синтезу. Тому проведення структурних досліджень та встановлення впливу дефектів на ФВ НК ZnO:Mn, отриманих методом УПА є актуальною задачею.

I. Метод синтезу

Для проведення досліджень методом УПА при різних температурах синтезу було отримано зразки НК ZnO та ZnO:Mn з концентрацією Mn 2, 4 та 8 ат.%. Синтез проводився із розчинів нітратів цинку та марганцю за умов, зазначених у роботі [9]. Підготовлений розчин компонентів розпилювався на краплі аерозолі розміром $d = 1\div 2$ мкм. Ці краплі за допомогою газу - носія (повітря) транспортувались через розігріту до температур $T = 550^\circ\text{C}$, $T = 650^\circ\text{C}$ або

$T = 750^\circ\text{C}$ реакційну зону печі де, протягом обмеженого часу ($7\div 10$ с.), відбувались процеси сушки крапель та синтезу НК ZnO:Mn. Кінцевий продукт у вигляді сферичних гранул накопичувався на фільтрі при $T = 250^\circ\text{C}$.

Дослідження кристалічної структури та фазового складу зразків проводилось методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН – 2М з використанням випромінювання Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5417$ Å). Магнітні властивості зразків досліджувались методом вібраційної магнітометрії на експериментальній установці з чутливістю 10^{-4} Гс см³/г, у якості еталонного зразку використовувався порошок чистого нікелю.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Рентгенограми зразків синтезованих при температурах $T = 650^\circ\text{C}$ та $T = 750^\circ\text{C}$ приведені на рис. 1. Аналіз рентгенограм показує, що кристалічна структура зразків є гексагональною типу вюрцит (у відповідності до стандарту картка JCPDS: 36-1451). При збільшенні концентрації Mn відбувається зменшення інтенсивності рефлексів, лінії стають більш розширеними, що, в свою чергу, свідчить про зменшення кристалічної якості зразків. На рентгенограмах зразків, отриманих при $T = 650^\circ\text{C}$ з концентрацією більшою 2 ат.%, існує наявність вторинних фаз ZnMn₂O₄ та Mn₂O₃. Це свідчить про низький рівень розчинності домішки Mn в ZnO, межу розчинності можна визначити меншою ніж 4ат.%. При збільшенні температури синтезу до $T = 750^\circ\text{C}$ були отримані зразки з однорідним фазовим складом – на рентгенограмах відсутні рефлекси вторинних фаз. Межа розчинності домішки Mn при таких умовах синтезу збільшується, вона може бути більше ніж 8 ат.%. Такі зміни в легуванні НК ZnO:Mn є наслідком того, що при високих температурах завдяки швидкому процесу синтезу суха гранула при переміщенні в термічній зоні печі додатково підлягає термічному відпалу [8].

На підставі даних РФА було отримано значення структурних параметрів КГ (a, c), об'єму елементарної

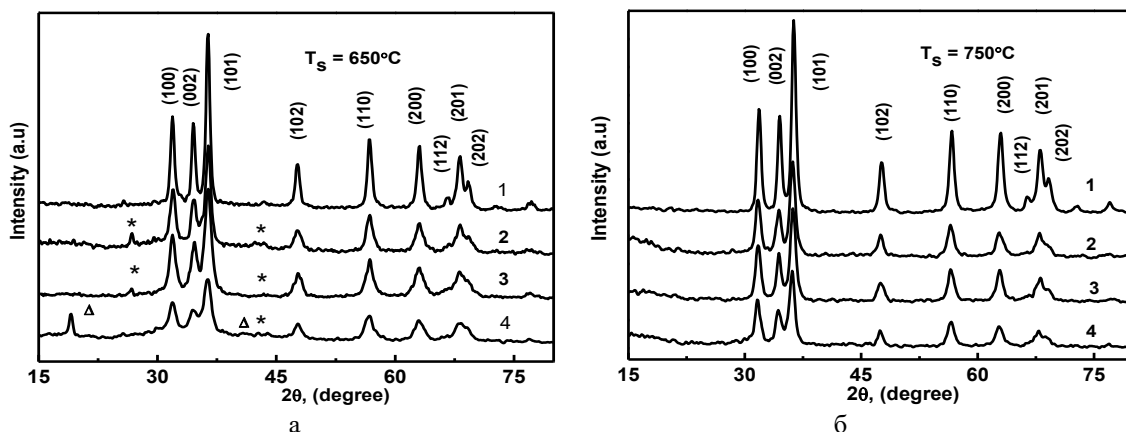


Рис. 1. Рентгенограми зразків, отриманих при температурі $T = 650^\circ\text{C}$ - (а) та $T = 750^\circ\text{C}$ - (б): НК ZnO – (1); НК ZnO:Mn із концентрацією Mn 2ат.% - (2); 4ат.% - (3) та 8 ат.% - (4). Вторинні фази позначені символами: * - ZnMn₂O₄, Δ – Mn₂O₃.

комірки (V) та розміри НК (d) при різних температурах синтезу (табл. 1).

Було встановлено, що незалежно від температури синтезу розмір НК зменшується із збільшенням концентрації домішки Mn (Табл.1). Такий результат спостерігається в багатьох інших дослідженнях [11,12]. Таке можна пояснити у відповідності до молекулярно - кінетичної теорії росту кристалів із пересиченого розчину. При цьому вважається, що швидкість росту кристалу в одному із кристаліграфічних напрямків зменшується, якщо на атомній площині з'являються атоми домішки. Ймовірність появи атомів домішки на атомних площинах у всіх напрямках росту рівна, тому через деякий час збільшення розміру НК гальмується [13].

З наведених результатів (табл.1) видно, що у зразках, отриманих при $T = 650^\circ\text{C}$ параметри КГ, а також об'єм елементарної комірки V є значно меншими в порівнянні з монокристалічним ZnO [14]. Це є ознакою наявності в КГ деформаційних напружень, обумовлених появою великої кількості дефектів КГ і перш за все V_o [15] при збільшенні концентрації домішки Mn до межі розчинності 4 ат.%. За межею розчинності частина іонів Mn входить до складу вторинних фаз (ZnMn_2O_4 та Mn_2O_3) і тому не збільшують деформаційні напруження КГ. При цьому кількість кисневих вакансій V_o не збільшується. Цей результат співпадає з висновком, зробленим у роботі [3], в якій показано, що в НК ZnO:Mn інтенсивність зеленого випромінювання в спектрах фотолюмінесценції, обумовленого кисневими вакансіями V_o , збільшується тільки при збільшенні концентрації домішки Mn до 5 ат.%. Подальше легування не впливає на випромінювання в цій області спектра фотолюмінесценції. Таким чином, можна вважати, що синтез при $T = 650^\circ\text{C}$ не приводить до

значного легування НК ZnO домішкою Mn. Іони Mn, які не вбудувались в КГ ZnO, розташовуються на поверхні НК у вигляді аморфних кластерів [16], або утворюють вторинні фази - ZnMn_2O_4 та Mn_2O_3 . Тому дефектна структура НК може мати вигляд структурно впорядкованого ядра та дефектної облонки, в якій розміщена домішка Mn.

Неоднорідне розташування домішки Mn в об'ємі НК ZnO:Mn під час синтезу при $T = 650^\circ\text{C}$ пояснюється особливостями формування НК в методі УПА. Синтез НК відбувається у нерівноважних умовах за дуже короткий час з появою великої кількості дефектів. Така структура дефектів в НК обумовлена тим, що після деякого часу після зародження ядра НК в подальшому синтез відбувається із обіднілого розчину. Тому на площинах росту виникають вакансії та інші структурні дефекти [13].

Синтез зразків НК ZnO:Mn при $T = 750^\circ\text{C}$ відзначається більш інтенсивним процесом легування. Ознакою цього є те, що об'єм елементарної комірки V у цих зразках більший ніж у монокристалічного ZnO (табл. 1). Ця різниця збільшується із збільшенням концентрації домішки Mn, що є наслідком легування ZnO шляхом заміщення іонів Zn^{2+} (іонний радіус $0,67 \text{ \AA}$) іонами Mn^{2+} , які мають близький до цього розміру іонний радіус ($0,74 \text{ \AA}$).

Дослідження магнітних властивостей зразків показало, що НК ZnO:Mn мають ФВ при кімнатній температурі. З аналізу кривих намагніченості, приведених на рис. 2, можна зробити висновок, що намагніченість зразків $M(H)$ не має чіткого гістерезису. Це є ознакою наявності у зразках крім намагніченості від феромагнітної $M_f(H)$ ще й намагніченості від парамагнітної фази $M_p(H)$, тому: $M(H) = M_f(H) + M_p(H)$. Як відомо, намагніченість

Таблиця 1.

Зразки	Структурні параметри							
	Синтез, $T = 650^\circ\text{C}$				Синтез, $T = 750^\circ\text{C}$			
	a, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	V, $\text{\AA}^3$	d, нм	a, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	V, $\text{\AA}^3$	d, нм
ZnO, синтез	3,241	5,195	47,29	56,4	3,241	5,212	47,59	58,5
ZnO:Mn(2ат.%)	3,243	5,197	47,34	36,2	3,249	5,207	47,76	40,7
ZnO:Mn(4ат.%)	3,240	5,196	47,25	31,2	3,257	5,205	47,83	40,2
ZnO:Mn(8ат.%)	3,239	5,198	47,23	30,0	3,254	5,219	47,86	36,0
ZnO, [14]	3,249	5,205	47,59	-	3,249	5,205	47,59	-

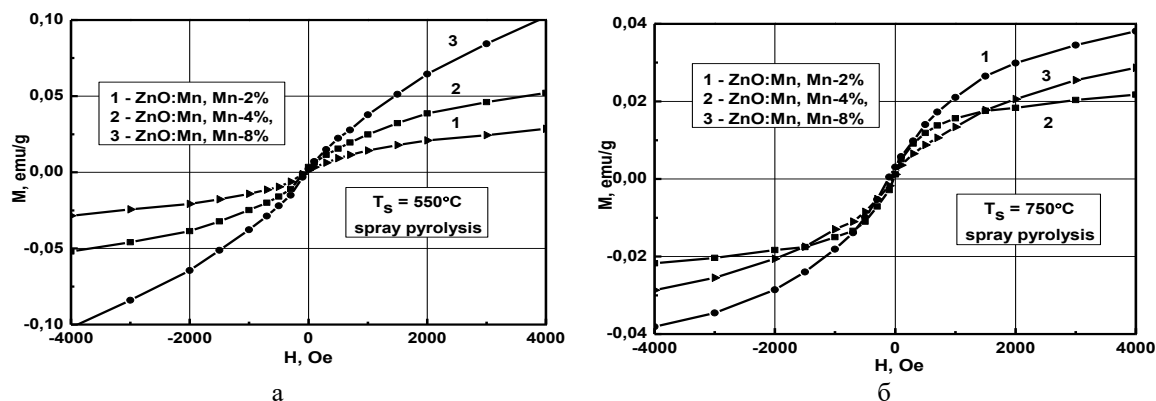


Рис. 2. Криві намагніченості зразків ZnO:Mn синтезованих при температурі $T = 550^\circ\text{C}$ - (а) та $T = 750^\circ\text{C}$ - (б) з концентрацією домішки Mn: 1 - 2ат.%; 2 - 4ат.%; 3 - 8ат.%.

парамагнітної фази визначається кутом нахилу ліній, дотичних до кривих намагніченості. Парамагнітні властивості зразків мають лінійну залежність від магнітного поля H , а їх намагніченість визначається як $M_p(H) = \chi H$, де χ – питома сприйнятливість. Тому існує можливість відокремлення величини феромагнітної складової від парамагнітної складової, використовуючи експериментальні криві намагніченості і таким чином встановити питому намагніченість зразків у стані насиченості M_s (табл.2). Після проведення процедури відокремлення парамагнітної складової були отримані гістерезисні криві намагніченості феромагнітної фази $M_f(H)$ (рис. 3).

З наведених результатів можна зробити висновок про те, що намагніченість M_s зразків НК ZnO:Mn зменшується із збільшенням концентрації домішки Mn. Так, для зразків, отриманих при $T = 550^\circ\text{C}$, значення M_s змінюється від 0,035 до 0,018 Гс·см³/г при зміні концентрації домішки Mn від 2 до 8 ат.%, відповідно. Подібні результати було також отримано і в роботах [2,3]. Для пояснення таких результатів була запропонована теоретична модель феромагнетизму у РМН [17], яка заснована на концепції опосередкованої магнітної взаємодії домішкових іонів – модель зв'язаних магнітних поляронів (ЗМП). Згідно цієї моделі ФВ у НК ZnO:Mn обумовлені взаємодією між іонами Mn^{2+} опосередковано через власні дефекти КГ. При цьому власні дефекти, наприклад кисневі вакансії V_o , виступають у якості посередників при обмінній взаємодії між домішковими дефектами – іонами Mn^{2+} . Магнітний полярон у НК ZnO:Mn – це електрон, захоплений кисневою вакансією V_o , який взаємодіє з $3d^5$ електронами іонів Mn^{2+} . Під час такої взаємодії магнітні моменти іонів Mn^{2+} орієнтуються в одному напрямку, що приводить до утворення локальних

феромагнітних кластерів, які обумовлюють ФВ зразка. При малих концентраціях домішки ймовірність близького розташування таких іонів у КГ дуже мала, що ускладнює їх безпосередню взаємодію. При цьому, тільки зв'язані магнітним поляроном іони Mn^{2+} приймають участь в обмінній взаємодії та обумовлюють ФВ НК [18]. Вільні іони Mn^{2+} , для яких не вистачило кисневих вакансій V_o для створення магнітних поляронів, обумовлюють парамагнітні властивості НК. Зменшення намагніченості зразків при збільшенні концентрації іонів Mn^{2+} більш ніж 2 ат.% в рамках моделі ЗМП пояснюється тим, що при таких умовах збільшується ймовірність безпосередньої взаємодії іонів Mn^{2+} , що приводить до появи антиферомагнітних властивостей [17]. При цьому загальна намагніченість зразків може зменшитись і тоді $M(H) = M_f(H) + M_p(H) - M_{af}(H)$, де $M_{af}(H)$ – антиферомагнітна намагніченість. Таким чином, для появи ФВ необхідно утворення відповідного балансу між концентрацією домішки Mn та концентрацією кисневих вакансій V_o .

Зменшення намагніченості M_s зразків при збільшенні концентрації домішки Mn також відбувається при високих температурах синтезу $T = 750^\circ\text{C}$ (табл. 2). Згідно моделі ЗМП це може бути наслідком зменшення кількості дефектів V_o . У методі УПА при високих температурах синтез НК відбувається швидко, тому суха гранула в термічній зоні печі додатково підлягає термічному відпалу, після якого кількість дефектів зменшується [19].

При температурі синтезу $T = 550^\circ\text{C}$ намагніченість НК ZnO:Mn зростає за рахунок збільшення парамагнітної складової (рис. 2а), яка, в свою чергу, збільшується за рахунок збільшення концентрації вільних іонів Mn^{2+} . Так у відповідності до відомого співвідношення Кюри-Вейса, питома

Таблиця 2.

Магнітні характеристики зразків НК ZnO:Mn

Тип зразків	Синтез $T = 550^\circ\text{C}$		Синтез $T = 750^\circ\text{C}$	
	M_s , Гс·см ³ /г	χ , см ³ /г	M_s , Гс·см ³ /г	χ , см ³ /г
ZnO:Mn(2ат.%)	0,035	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,023	$3,8 \cdot 10^{-6}$
ZnO:Mn(4ат.%)	0,028	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,015	$1,7 \cdot 10^{-6}$
ZnO:Mn(8ат.%)	0,018	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,011	$3,2 \cdot 10^{-6}$

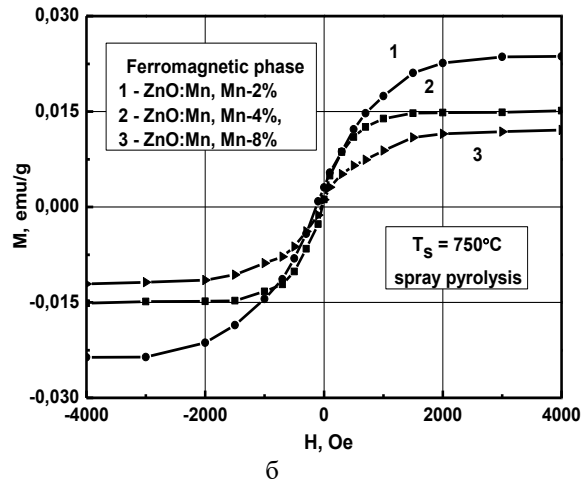
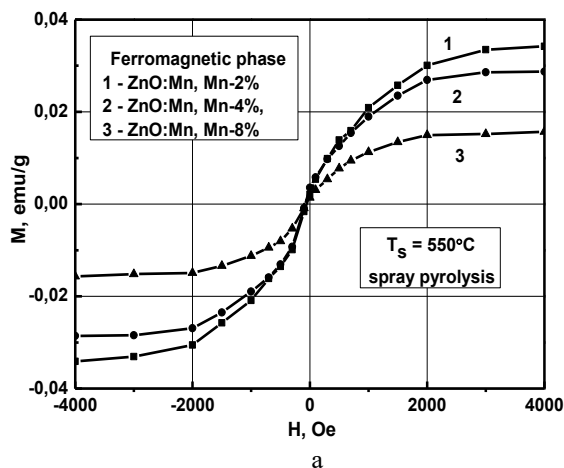


Рис. 3. Криві намагніченості $M_f(H)$ феромагнітної фази зразків ZnO:Mn синтезованих при температурі $T = 550^\circ\text{C}$ (а) та $T = 750^\circ\text{C}$ (б) з концентрацією домішки Mn: 1 - 2ат.%; 2 - 4ат.%; 3 - 8ат.%.
а б

сприйнятливості $\chi = N_p \mu^2 / 3 kT$, де, N_p – кількість магнітних моментів, пов'язаних з вільними іонами Mn^{2+} ; μ – магнітний момент вільних іонів Mn^{2+} , в магнетонах Бора; k – постійна Больцмана; T – температура. За рахунок збільшення N_p при зміні концентрації домішки Mn від 2 до 8 ат.%, питома сприйнятливості χ збільшується у чотири рази (табл. 2). Подібна залежність щодо зміни концентрації вільних іонів Mn^{2+} від концентрації домішки Mn отримано в роботі [20] при синтезі НК ZnO:Mn методом золь-гелю. Для пояснення такого характеру зміни намагніченості зразків у рамках моделі ЗМП необхідно враховувати те, що магнітні властивості зразків залежать не тільки від кількості учасників обмінної взаємодії – кисневих вакансій V_o та іонів Mn^{2+} , але й від співвідношення їх концентрації. При малих концентраціях Mn у синтезованих зразках НК ZnO:Mn завжди концентрація іонів Mn^{2+} перевищує концентрації кисневих вакансій V_o [21]. В цьому випадку у намагніченості зразків спостерігається присутність окрім феромагнітної ще й парамагнітна складова.

Висновки.

Методом УПА при різних температурах проведено синтез НК ZnO:Mn з концентрацією домішки Mn 2, 4, та 8 ат.%. Дослідження дефектного стану НК ZnO:Mn показали, що їх КГ знаходяться у нерівноважному стані та мають деформаційні напруження. Показано, що процес легування має частковий характер – межа розчинності Mn під час синтезу при $T = 650^\circ C$ не перевищує 4 ат.%. При цьому, збільшення концентрації Mn до межі розчинності збільшує у них кількість власних дефектів – кисневих вакансій V_o . Синтез при високих температурах ($T = 750^\circ C$) супроводжується зменшенням кількості дефектів та деформаційних

напружень у НК, а також зростанням межі розчинності домішки Mn, вона перевищує 8 ат.%. Показано, що неоднорідне розташування домішки Mn в об'ємі НК ZnO:Mn обумовлює дефектну структуру НК. Вона має вигляд структурно впорядкованого ядра та дефектної облонки, в якій розташовуються домішка Mn та кисневі вакансії V_o . Проаналізовано зміни параметрів КГ та розмірів НК ZnO:Mn в залежності від температури синтезу та концентрації домішки Mn.

Дослідження магнітних властивостей НК ZnO:Mn показали наявність у них ФВ при кімнатній температурі. Встановлена залежність намагніченості цих зразків від концентрації домішки Mn та температури синтезу. Було показано, що при низьких температурах синтезу зразків ($T = 550^\circ C$) їх намагніченість збільшується під час легування за рахунок збільшення парамагнітної складової, але при цьому значення намагніченості M_s феромагнітної складової зменшується від 0,035 до 0,018 Гс·см³/г при зміні концентрацій домішки Mn від 2 до 8 ат.%, відповідно. Синтез при високих температурах ($T = 750^\circ C$) приводить до зменшення намагніченості зразків в наслідок зменшення кількості дефектів V_o . Показано, що при аналізі магнітних властивостей зразків у рамках теоретичної моделі ЗМП необхідно враховувати не тільки концентрації кисневих вакансій V_o та іонів Mn^{2+} , а також їх співвідношення. Отримані результати підтверджують існування зв'язку між структурними дефектами V_o та домішковими іонами Mn^{2+} , який і обумовлює ФВ.

Коваленко О.В. – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів.

Воровський В.Ю. – завідувач лабораторії кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів.

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, et. al., *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, J. Science, 294, 1488 (2001); <https://doi.org/10.1126/science.1065389>.
- [2] P. Sharma, A. Gupta, K. Rao et al., *Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO*. J. Nature Materials, 2, 673 (2003); <https://doi.org/10.1038/nmat984>.
- [3] R.K. Sharma, R.K. Dutta, R.J. Choudhary et al., *Doping, strain, defects and magneto-optical properties of Zn1-xMnxO nanocrystals*, J. CrystEngComm, 15, 22, 1 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3CE27107B>.
- [4] S. Chattopadhyay, K. Neogi, A. Sarkar et al., *Defects induced ferromagnetism in Mn doped ZnO*, J. Magn. Mater., 323, 363 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.042>.
- [5] T.V. Manh, T. L. Phan, B. W. Lee, et al., *Ferromagnetism in Zn1-xMnxO nanoparticles prepared by mechanical milling*, IEEE Trans Magn, 51, 2400504 (2015); <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2438064>.
- [6] D. Rubi, J. Fontcuberta, A. Calleja, L. Aragonès, X.G. Capdevila, M. Segarra, *Reversible ferromagnetic switching in ZnO:(Co, Mn) powders*. Phys. Rev., B 75, 155322, (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155322>.
- [7] B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, et al., *Ferromagnetic properties of the Mn-doped nanograined ZnO films*, J. Appl. Phys. 108, 073923 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3486044>.
- [8] М.Ф. Буланій, В.Ю. Воровський, О.В. Коваленко, О.В. Хмеленко, *Синтез нанопорошків ZnO та ZnO:Mn методом ультразвукового піролізу аерозолі*, Журнал нано-та електронної фізики, 8, 2, 02043 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02043](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02043).
- [9] V. Yu. Vorovsky, A.V. Kovalenko, A.I. Kushneryov, O.V. Khmelenko, *Preparation of zinc oxide nanopowders doped with manganese which have ferromagnetic properties at room temperature*, J. Functional Materials, 25, 1, 1 (2018); <https://doi.org/10.15407/fm25.01.061>.
- [10] P. Singh, A. Kaushal, D. Kaur, *Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Alloys and Compounds, 471, 11 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.123>.

- [11] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, et al., *Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles*, J. Results in Physics, 6, 1064 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.041>.
- [12] S.A. Ahmed, *Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples*, J. Materials Science, Physics, 7, 604 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.018>.
- [13] A. Layek, G. Mishra, A. Sharma, et al., *A Generalized Three-Stage Mechanism of ZnO Nanoparticle Formation in Homogeneous Liquid Medium*, J. Phys. Chem., C 116, 24757 (2012); <https://doi.org/10.1021/jp211613b>.
- [14] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications* (Elsevier, 2011).
- [15] A. Kalita, M. Kalita, *Size dependence of lattice parameters in ZnO nanocrystals*, J. Applied Physics A, 121, 2, 521 (2015); <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9434-3>.
- [16] P. Zhan et al., *Oxygen vacancy-induced ferromagnetism in un-doped ZnO thin films*, Journal of Applied Physics, 111, 3, 033501 (2011); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3679560>.
- [17] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*, J. Nat. Mater, 4, 173 (2005); <https://doi.org/10.1038/nmat1310>.
- [18] S. J. Guan, N. Nasu, Y. Zhang, et al., *Oxygen vacancy and Mn²⁺ induced ferromagnetism in Mn-doped ZnO thin films*, J. Sci. China Tech. Sci., 62 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11431-018-9463-6>.
- [19] O.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovsky, O.V.Khmelenko, *The effect of heat treatment on the magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals obtained by ultrasonic aerosol pyrolysis*, J. Functional Materials, 27, 4, 687 (2020); <https://doi.org/10.15330/pess.23.3.569-574>.
- [20] M. Bououdina, K. Omri, M. El-Hilo, et al., *Structural and Magnetic properties of Mn-doped ZnO Nanocrystals*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 53, 107 (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.08.024>.
- [21] M.A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, et al., *Interface Double-Exchange Ferromagnetism in the Mn-Zn-O System: New Class of Biphasic Magnetism*, J. Phys. Rev. Lett., 94, 217206 (2005); <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.217206>.

O.V. Kovalenko, V.Yu. Vorovsky

Structural and magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals obtained by ultrasonic spray pyrolysis

Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, kovalenko.dnu@gmail.com

ZnO:Mn nanopowders with Mn concentrations of 2, 4, and 8 at.%, obtained by ultrasonic spray pyrolysis at different synthesis temperatures, were studied. The structure of the nanoparticles were studied with methods of X-ray diffraction. Magnetic properties were measured using a vibrating magnetometer. It was found that an increase in the Mn impurity concentration leads to a decrease in the nanocrystal size and crystalline quality of the samples. At low synthesis temperatures of $T = 650^{\circ}\text{C}$, secondary phases are observed in samples with a Mn concentration of > 4 at.%, indicating a low solubility of Mn impurity in ZnO. It is shown that the unit cell volume in these samples is significantly smaller compared to single-crystal ZnO. This is an indication of the presence of a large number of intrinsic defects in the crystal lattice, which cause deformation stresses. When synthesizing samples at $T = 750^{\circ}\text{C}$, the unit cell volume is larger than that of single-crystal ZnO. This is the result of a more efficient Mn doping process during synthesis and a reduction in the number of defects in the samples. At the same time, the solubility limit increases, allowing the production of single-phase samples with a Mn concentration of > 8 at.%. The resulting samples were found to possess ferromagnetic properties at room temperature. Magnetization M_s in the samples decreased with increasing Mn concentration and synthesis temperature. The maximum magnetization ($M_s = 0.035$ emu/g) was observed in samples with a Mn concentration of 2at.%, obtained at a temperature of $T = 550^{\circ}\text{C}$, which corresponds to the maximum defect state of the samples.

Keywords: nanocrystals, zinc oxide, Mn impurity, ultrasonic spray pyrolysis, crystal lattice defects, X-ray diffraction, oxygen vacancy, ferromagnetic properties.