

Zn掺杂KBiFe₂O₅的合成及性能研究

王慧¹, 谢帙凌¹, 李嘉卓¹, 葛艳婷¹, 苏超^{1,2}, 叶晴莹^{1,2}, 陈水源^{1,2}

¹福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

²福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

收稿日期: 2024年4月22日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

近年来, 钙铁石结构材料KBiFe₂O₅ (简称为KBFO)因其多铁特性而得到人们的关注, 其带隙约为1.6 eV, 成为了继室温单相多铁材料铁酸铋之后的另一类铁电光伏候选材料。本工作利用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了Zn掺杂的KBFO材料, 研究Zn掺杂对KBFO材料的结构和物性的影响。研究表明, 掺杂使样品的结构发生轻微的畸变, 其磁学性能和光学带隙在掺杂量为5%变化最明显。本工作对进一步理解KBiFe₂O₅材料的带隙结构、磁性、电特性及其调控提供实验参考。

关键词

KBiFe₂O₅, Zn掺杂, 带隙, 磁特性

Synthesis and Properties of Zn-Doped KBiFe₂O₅

Hui Wang¹, Zhiling Xie¹, Jiazhuo Li¹, Yanting Ge¹, Chao Su^{1,2}, Qingying Ye^{1,2}, Shuiyuan Chen^{1,2}

¹College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

²Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fuzhou Fujian

Received: Apr. 22nd, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In recent years, KBiFe₂O₅(KBFO) with a band gap of about 1.6eV has attracted attention due to its multiferroic properties, and has become another class of ferroelectric photovoltaic candidate materials after BiFeO₃, a single-phase room-temperature multiferroic material. In this paper, Zn-doped KBFO material was prepared by sol-gel method, and the effect of Zn-doped on the structure and physical properties of KBFO material were studied. The results show that Zn-doped dis-

torts the structure of the sample slightly, and the magnetic properties and optical band gap change most obviously when the doping amount is 5%. This work provides an experimental reference for further understanding of the band-gap structure, magnetic and electrical properties and their regulation in KBiFe_2O_5 materials.

Keywords

KBiFe_2O_5 , Zn-Doped, Band Gap, Magnetic Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,多铁材料在光伏领域获得了极大地关注,多铁性材料是具有铁电性,(反)铁磁性,铁弹性或铁涡性等两种或两种以上铁性特性的材料。已经发现的各类多铁性材料如: BTO、PZT 等拥有较大的带隙(>4 eV) [1],使得这类材料很难吸收可见光,极大程度限制了其在铁电光伏领域的应用。然而,铁酸铋的发现使得铁电光伏领域再次成为热门的研究热题。 BiFeO_3 作为一种无铅钙钛矿,带隙为 2.6 eV [1],自其发现以来被广泛地应用在光伏、光催化、太阳能电池、存储等领域。但其吸收波段仍在 400 nm 左右的蓝紫及紫外波段,使得其调控的范围及在太阳能吸收等方面无法表现的十分出色。

因此近年来,国内外学者积极的寻求一些新型的窄带隙多铁材料,使得其替代铁酸铋以拓宽其应用场景。一种新型的钙铁石材料源自于钙钛矿结构,结构式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$,但与常规钙钛矿相比,这种钙铁石材料表现出更低的带隙,在光电和太阳能器件中具有巨大的潜在应用。Ganghua Zhang 等人报道了一种具有 MO_4 四面体结构的新型多铁材料 KBiFe_2O_5 (下称 KBFO),其具有禁带宽度窄的特点,经水热法合成的 KBFO 带隙为 1.59 eV [2]。这使得 KBFO 成为了新型光伏材料的有利候选人。

KBiFe_2O_5 属于 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 结构的钙铁石材料,该化合物的晶胞由 $[(\text{K}, \text{Bi})\text{O}_2]$ 和 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 交替组成,通过 FeO_4 四面体和 BiO_6 八面体角处的氧连接。每个 FeO_4 四面体都具有四个不同的 Fe-O 键,在单斜结构中, FeO_4 四面体通过沿[001]方向共享顶点而形成链。 FeO_4 四面体链中,存在片状严重扭曲的 BiO_6 八面体,其中有四个 Bi-O 键。由于其孤对电子,类似的扭曲金属-氧距离对于含 Bi^{3+} 化合物来说很常见,沿[100]轴, BiO_6 八面体形成锯齿状聚合 Bi_2O_{10} 链,共享八面体边缘并形成稳定层状结构[3]。

近年来,国内外学者围绕这一材料进行了一系列研究。Zhang M.等人经固相法在 800°C下合成的 KBFO 带隙为 1.76 eV [4], Zhai X. Z.等人在 850°C下合成的带隙为 1.65 eV [5], Jalaja M. A.等人利用溶胶凝胶法在 700°C下获得 KBFO 的带隙为 1.63 eV [6]。除其带隙较窄,能够充分吸收太阳能的优点以外,KBFO 还具有高居里温度($T_c = 780 \text{ K}$)以及强大的磁和光电活性,获得了高电压(8.8 V)和光电流密度(15 mA/cm^2),与报道的 BiFeO_3 相当。根据所报道的太阳能吸收率,KBFO 的理论光伏效率极限(30%)远远超过 BiFeO_3 (7%) [1],这一发现可能为发现和设计用于太阳能应用的最佳有限元化合物开辟一条新途径[2]。为了深入了解能带结构, Ganghua Zhang 等人进行了第一原理电子能带结构计算[2]。Durga Sankar Vavilapalli 等人根据 Mulliken 电负性表达式确定了 KBFO 的能带结构[7]。他们揭示了在 KBFO 中存在直接带隙,其中价带最大值、导带最小值主要贡献来源于 O-2p 轨道与 Fe-3d 轨道。这种从等中心 Fe 3d⁵的直接转变有利于材料获得大的光吸收系数。

尽管 KBFO 相比于铁酸铋带隙极大的减少了带隙, 但为了更好地适应太阳光光谱波段, 对于 KBFO 带隙的微调整也是十分必要的。同时 KBFO 的弱铁磁性在其多铁性能上表现不是十分良好。掺杂改性作为常用的物理改性手段经常被应用于新材料的改良上, 近年来也有部分研究取得了良好的效果。但大多围绕着性能的特征, 对其内部机制的阐述和研究十分稀少。

本文通过溶胶-凝胶法在 750°C 下退火分别制备了 2%、5%、8%、10% 的 Zn 掺杂比例的 KBFO 并对其结构、光学、磁学性能进行了研究。结合纯 KBFO 机制的分析提出了 Zn 掺杂 KBFO 对其带隙和结构改变的可能机制。

2. 实验方法与理论模型

2.1. 样品制备

样品制备流程图

采用 sol-gel 工艺制备粉体陶瓷的主要过程为: 将一些易水解的金属无机盐溶于有机溶剂, 并使之与水发生反应, 经过水解与缩聚过程而形成凝胶, 再经过干燥、热分解和除去凝胶中残余的有机物和水分, 得到粉体。将所有粉体按陶瓷工艺成型, 经烧结后得到所需的陶瓷的工艺流程图如图 1 所示:

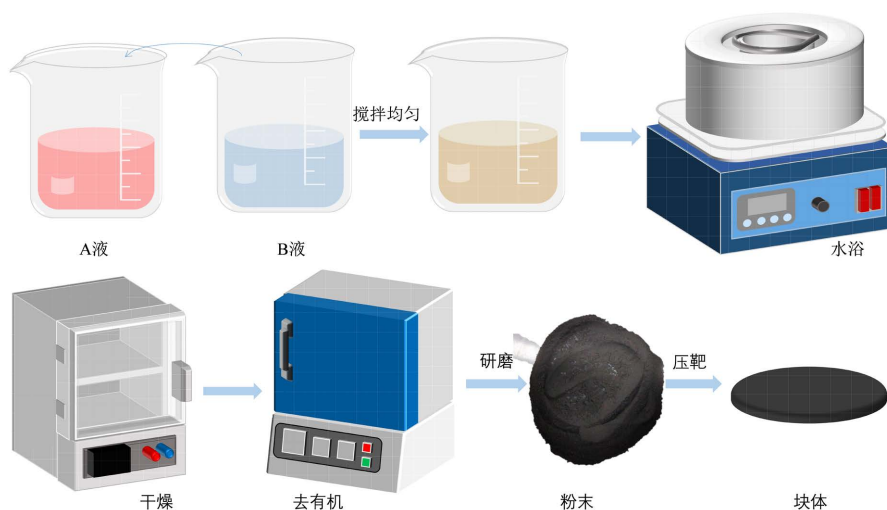


Figure 1. sol-gel process flow sheet for preparing $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$
图 1. 制备 $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$ 的溶胶-凝胶法工艺流程图

2.2. 性能测试

利用 X 射线衍射(XRD, Rigaku Ultima IV)确定制备样品的相纯度, 并分析样品的结构变化。利用 X 射线光电子能谱(XPS, AXIS SUPRA+)得到对应的 XPS 图谱, 分析样品的元素及对应价态。利用紫外-可见-近红外光谱仪(UV-vis-NIR, Lambda 950)测得样品吸收度和光波长的关系, 并用 Tauc Plot 公式处理得到掺杂材料带隙大小; 用物理性能测量系统(PPMS-Dynacool, Quantum design)测量了室温下所加磁场强度最大为 20 kOe 条件下材料的 M-H 曲线。

3. 结果与讨论

3.1. 结构

通过 X 射线衍射图谱(XRD)来确定不同比例掺杂样品的相纯度, 如图 2 所示, 对比纯相 KBFO 的 XRD

图谱, 我们发现不同比例 Zn 掺杂后 KBFO 均为多晶材料, 且成像良好。

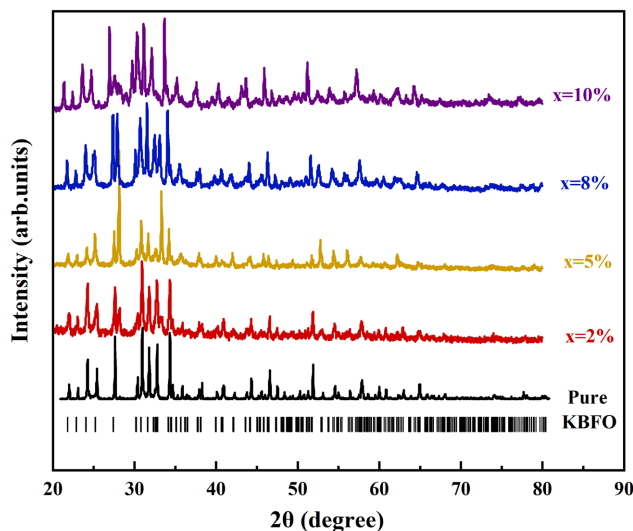


Figure 2. X-ray diffraction map of $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$
图 2. $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$ 的 X 射线衍射图谱

由于 Zn^{2+} 半径为 0.70 \AA , Fe^{3+} 的离子半径为 0.64 \AA , 而当 Bi 的配位数为 6 时, Bi^{3+} 的离子半径为 1.03 \AA , 发现 Zn^{2+} 与 Fe^{3+} 的离子半径相差无几, 但与 Bi^{3+} 的离子半径相差较大, 所以理论上, 掺杂的 Zn^{2+} 替代的是 Fe^{3+} 。并且可以发现, 随着 Zn 掺杂浓度的增加, 即 Fe 位中的离子逐渐被离子半径更高的 Zn 取代, 全谱所有衍射峰向较低的 2θ 值移动。

已知衍射现象的发生基于布拉格方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$, 其中 λ 为入射 X 射线波长, d 为晶面间距, θ 为衍射角。衍射峰向更低的 2θ 值移动, 说明 d 增加, 即随着掺杂比例的增加, 杂质 Zn 原子使晶胞参数变大, 晶面间距变大, 证明了 KBFO 中 Fe-O 四面体结构发生改变。并且随着掺杂比例增加, 偏移幅度增大, 说明结构变化幅度也增加。

3.2. 光学带隙

为进一步探究掺杂样品较纯相 KBFO 的带隙变化, 测得紫外 - 可见吸收光谱图, 如图 3(a)所示, 可观察到样品吸光度随波长的变化情况, 表现了所有样品在可见光范围内吸收光的能力, 发现所有样品的吸收边均出现在 700 nm 附近。由 Tauc Plot [8] [9] [10]式,

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

$$h\nu = hc/\lambda$$

其中 α 为光学吸收系数, $h\nu$ 为能量, A 为常数, E_g 为光学带隙, c 为光速, λ 为光的波长, n 为常数, 表示不同类型的电子跃迁。计算得到各掺杂样品的带隙变化如图 3(b)所示。

从图 3(b)可以明显发现, 带隙由纯 KBFO 的 1.67 eV 上升到 5% 时的 1.77 eV , 再减小至 10% 掺杂的 1.75 eV , 呈现出随着掺杂比例的增加, 带隙先增加后减少的趋势, 5% 掺杂时带隙最大, 且掺杂后带隙总是大于纯 KBFO 的带隙。已知 KBFO 的价带顶和导带底主要由贡献 Fe 的 d 轨道和 O 的 p 轨道贡献[7], 即考虑 Zn 掺杂导致带隙改变存在两种可能型, 第一种情况: 形成杂质能级, 位置位于 Fe-O 形成的禁带上方靠近导带底附近或下方靠近价带顶附近。第二种情况: Zn 的掺杂导致 Fe-O 键及 Fe-O 四面体结构的

改变进而使材料的带隙发生改变。对于第一种情况，杂质能级位置如图 4 所示，无论是形成施主能级还是受主能级，带隙势必减少，而不存在先减少后增加的情况。

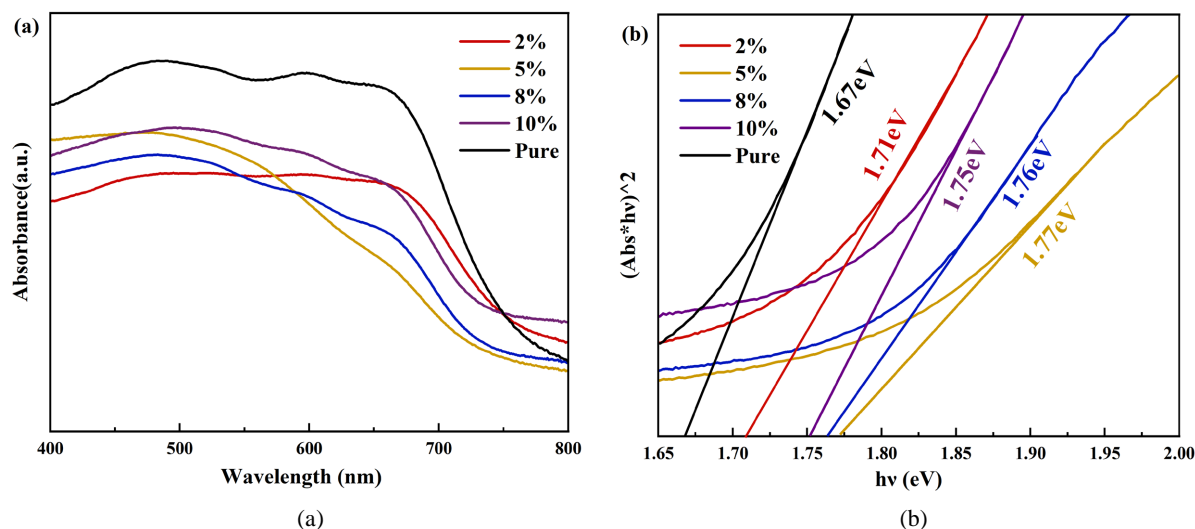


Figure 3. (a) UV-visible absorption spectra and (b) Tauc plots of $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$
图 3. (a) $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$ 紫外 - 可见吸收光谱 (b) Tauc plot 图

因此 Zn 掺杂改变 KBFO 的带隙，主要是由于 Fe-O 结构发生变化导致的。掺杂离子与替代离子的价态不同，掺杂进入的少量的 Zn^{2+} 会改变周围 Fe^{3+} 的配位环境，影响到 Fe-O 化学键的环境，进而增大 KBFO 的带隙。

从 XRD 图中可以看出在低浓度掺杂时，结构改变很小。但在掺杂比例增加到 5%~8% 时，发生了较大的结构变化。带隙受 Fe-O 化学键影响变化很大，因而在较大结构转变时，带隙变化不再遵从上述机制而导致带隙减小的结果出现。这与我们的实验结果相吻合，即随着掺杂比例从 0 上升至 5%，材料的带隙逐渐增大；而随着比例进一步增加后，带隙又开始减小。

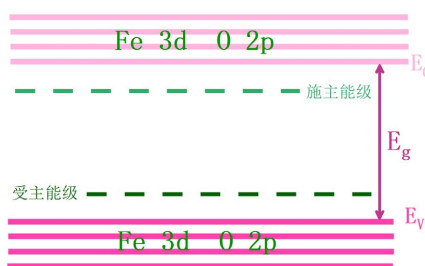


Figure 4. The impurity energy level diagram
图 4. 杂质能级图

3.3. 磁性

为研究掺杂样品的磁学性能变化，在室温下以最大外加磁场为 20 kOe 测量了不同 Zn 掺杂比例及纯相 KBFO 多晶样品的磁滞曲线 (M-H)，如图 5 所示。其中，所有掺杂样品均观察到 S 型磁滞回线，除 5% 掺杂样品表现出磁性突增外，其余掺杂样品磁性均非常微弱，且对比纯相 KBFO，掺杂样品的磁性均增加。表 1 与图 6 分别显示了 M_r 及 20 kOe 下磁化强度在不同掺杂浓度时的数值及变化曲线。结合上述表

与图, 可以发现, 5% 掺杂 KBFZO 样品在 20 kOe 表现出的最高磁化强度值约为 4.90 emu/g, 剩余磁化强度 M_r 为 0.64 emu/g, 磁性表现出突增的特性。

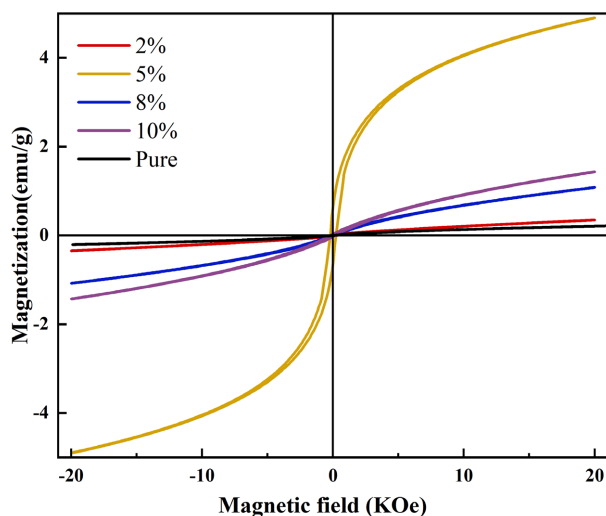


Figure 5. Room temperature hysteresis of $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$

图 5. 室温下 $\text{KBiFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_5$ 磁滞回线

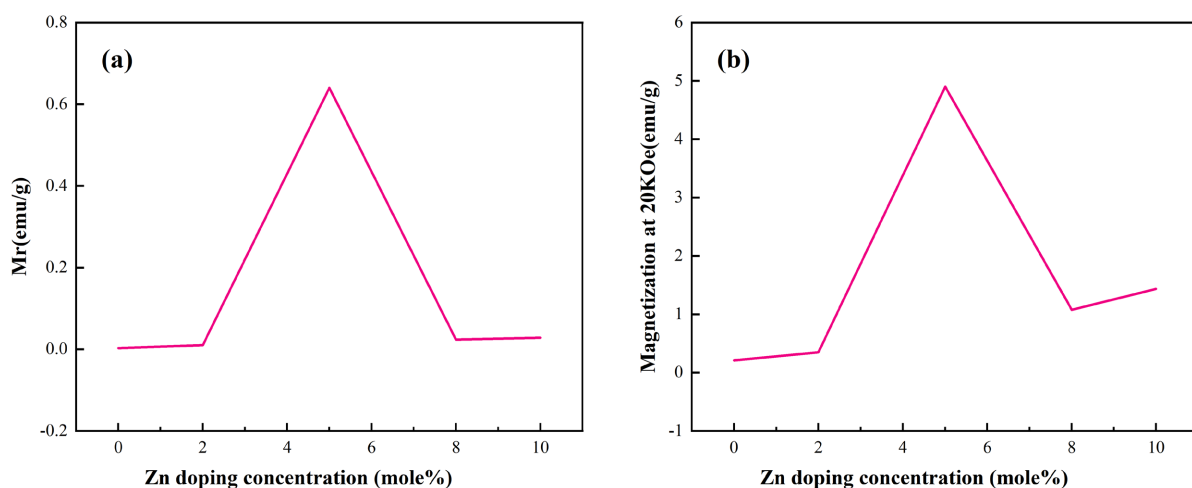


Figure 6. (a) M_r and (b) Magnetization at 20 kOe as a function of Zn dopant concentration

图 6. (a) 剩余磁化强度和 (b) 20 kOe 下磁化强度随 Zn 掺杂比例变化的函数

Table 1. Change of M at 20 kOe and M_r with doping ratio of Zn

表 1. M_r 及 20 kOe 时 M 随掺杂比例的变化

掺杂比例(mole%)	M_r (emu/g)	M at 20 kOe (emu/g)
0	0.003	0.208
2	0.010	0.347
5	0.640	4.901
8	0.024	1.079
10	0.028	1.433

磁性的起源是由于局部自旋极化电子和传导电子之间的交换相互作用，这种相互作用导致传导电子的极化。这些自旋极化传导电子与其他 Fe 离子的自旋极化电子进行交换相互作用。它通过将所有 Fe 矩排列在一个方向上来产生长程相互作用。由于这种长程交换相互作用，几乎所有 Fe 矩都沿同一方向排列，从而在材料中诱导铁磁性[11] [12]。由经典理论可知，3d 轨道的 Fe³⁺的电子排布如图 7 所示，可以发现每个轨道均只有一个电子，在 KBFO 中会形成方向相反、大小相同的磁矩，但由于 Fe-O-Fe 结构中形成一定的键角，导致磁矩不能完全抵消，所以 KBFO 会呈现微弱磁性。即：Fe³⁺-O-Fe³⁺产生交换耦合会形成反铁磁构型，因此纯 KBFO 是反铁磁结构，但由于自旋结构的倾斜而具有剩余磁矩[2]，带有微弱的磁性。

而如图 7 所示 Zn²⁺的 3d 轨道为满电子排布，所以 Zn²⁺不同于 Fe³⁺，Zn 离子呈现出非磁性状态。因此可以排除掺杂离子与 Fe³⁺之间的磁耦合导致的增强。随着 Zn 的掺入，形成新的 Zn-O-Fe 结构，使部分 Fe 的磁矩被释放出来，材料呈现出铁磁性。所以随着掺杂浓度增加至 5%，样品获得了最大畸变，导致反铁磁序的短程倾斜最近邻 Fe³⁺自旋发生修正[13]，5%比例掺杂的 KBFO 呈现铁磁性特点，但在磁场最大为 20 kOe 下所有 M-H 环图边缘仍不饱和。

同时，从 X 射线衍射图谱可知，当 Zn 的掺杂比例增加到 8%后，即当 Fe 位存在较高浓度的 Zn 可能会导致磁性超交换相互作用(Fe-O-Fe)的破坏[13] [14]，结构发生较大变化，从而可能导致磁性行为中断，上述规律不再适用，因此发现 8%、10%比例掺杂样品的 Mr 值减小，磁性下降，但磁性仍比 2%掺杂时的磁性大。

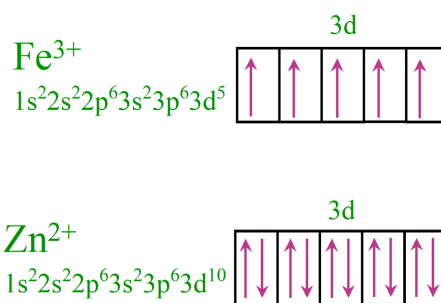


Figure 7. Electronic layout of Fe³⁺ and Zn²⁺

图 7. Fe³⁺、Zn²⁺电子排布图

3.4. 元素价态

为得到掺杂后 KBFO 内部元素的含量、价态、分子结构等，选取 5% Zn 掺杂的 KBFO 进行 X 射线光电子能谱测试(XPS)，一般从 XPS 图谱的峰位和峰形可以获得样品表面元素成分、化学态和分子结构等信息，从峰强可获得样品表面元素含量或浓度。首先做全谱扫描初步判定样品表面的化学成分，掺杂样品测试结果经 Avantage 分析后，对照标准谱图值确定谱线的化合态，全谱如图 8 所示。

为得到精确峰位拟合结果，对样品进一步做窄区扫描。首先计算荷电校正。由实验导出数据 C 1s 的结合能为 291.6 eV，而外来污染的碳标准值为 284.8eV，即荷电校正值为-6.8 eV，经 Avantage 处理后得到所有元素准确的结合能值。电荷校正后 Zn、Fe 两元素窄区扫描的 XPS 能谱如图 9 所示。

从全谱中可以看出，我们的掺杂样品中存在着 K、Bi、Fe、Zn、O 五种元素，说明 Zn 经过溶胶-凝胶法确实掺杂进入 KBFO 中。同时，从 Fe 2p 的图谱中可以发现 712 eV 和 725 eV 处，存在 Fe 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 两个特征峰，证明 KBFO 中 Fe 均为正三价[15]；在 Zn 2p 的 XPS 图谱中，1021.7 eV 处存在 2p_{3/2} 的峰，说明 5% Zn 掺杂 KBFO 中 Zn 为正二价[16] [17]，二者均与理论上价态一致。

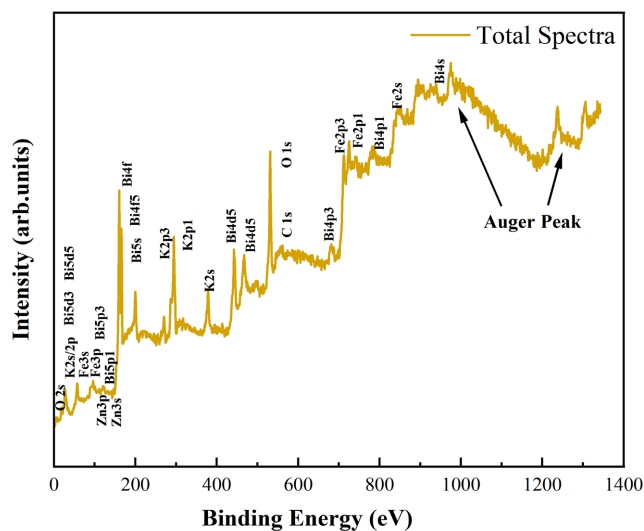


Figure 8. Full XPS spectrum of $\text{KBiFe}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_5$
 图 8. $\text{KBiFe}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_5$ 的 XPS 全谱

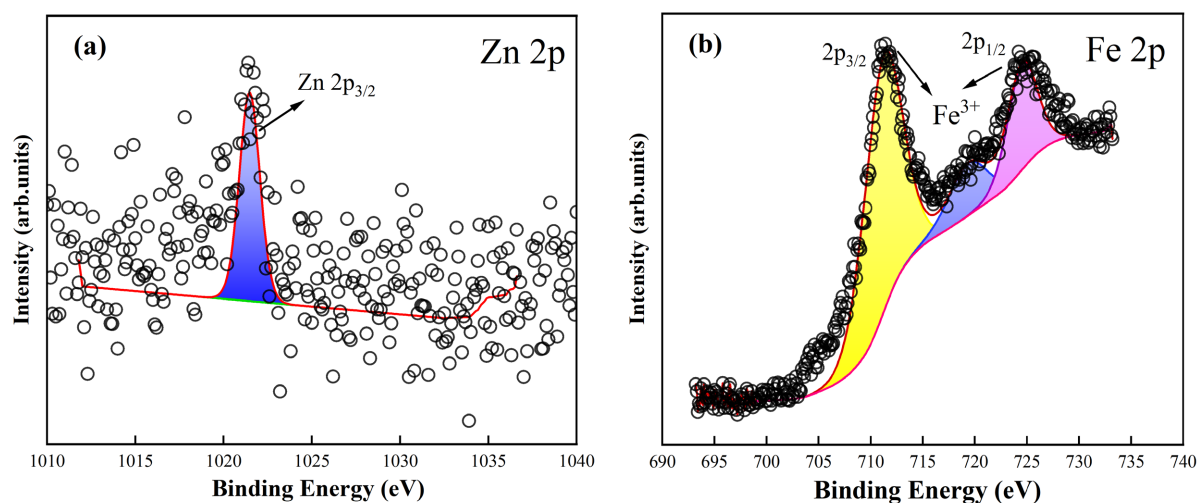


Figure 9. XPS energy profiles of Zn and Fe elements in $\text{KBiFe}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_5$
 图 9. $\text{KBiFe}_{1.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_5$ 中 Zn、Fe 元素 XPS 能谱

4. 结论

本论文研究了 Zn 掺杂 KBFO 材料的结构、磁性、光学性能。实验结果表明，Zn 掺杂使 KBFO 材料的性能发生变化。其磁特性和光学带隙均在 Zn 掺杂为 5% 时发生突变。光学带隙的变化是由于 Zn 掺杂改变 Fe-O 键发生变化引起的，磁性增强主要是因为 Zn 掺杂破坏了 Fe^{3+} 离子之间的超交换耦合。本研究为进一步理解 KBFO 材料的结构、磁性及其调制以及潜在应用提供理论和实验参考。

基金项目

本工作得到福建省自然科学基金项目(2020J01192)、福建省高校物理学学科联盟大学生创新训练项目、福建师范大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202310394024)、福建师范大学大学生创新创业训练计划项目(cxxl-2024368、cxxl-2024369)资助。

参考文献

- [1] Vavilapalli, D.S., Srikanthi, K., Mannam, R., Tiwari, B., *et al.* (2018) Photoactive Brownmillerite Multiferroic KBiFe_2O_5 and Its Potential Application in Sunlight-Driven Photocatalysis, *ACS Omega*, **3**, 16643-16650. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01744>
- [2] Zhang, G., Wu, H., Li, G., Huang, Q., *et al.* (2013) New high T_c Multiferroics KBiFe_2O_5 with Narrow Band Gap and Promising Photovoltaic Effect. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 1265. <https://doi.org/10.1038/srep01265>
- [3] Nonato, A., Lima, P.H.M., Ferreira, W.C., *et al.* (2019) Paschoal, Pressure-Induced Structural Phase Transition in Multiferroic KBiFe_2O_5 . *Journal of Alloys and Compounds*, **787**, 1195-1203. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.064>
- [4] Zhang, M., Wang, Z., Lin, S., Wang, Y. and Pan, Y. (2017) Investigation on a New Multiferroic Compound KBiFe_2O_5 : Structural, Optical, Electrical and Magnetic Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **699**, 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.041>
- [5] Melo, G.H.F., Gualdi, A.J. and Bretas, R.E.S. (2020) Structural, Optical, and Magnetic Properties of KBiFe_2O_5 Synthesized by a Sol-Gel Method Using PVP as Additive. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **17**, 2725-2733. <https://doi.org/10.1111/ijac.13614>
- [6] Jalaja, M.A. and Dutta, S. (2017) Switchable Photovoltaic Properties of Multiferroic KBiFe_2O_5 . *Materials Research Bulletin*, **88**, 9-13. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.008>
- [7] Vavilapalli, D.S., Behara, S., Peri, R.G., *et al.* (2022) Enhanced Photo-Fenton and Photoelectrochemical Activities in Nitrogen Doped Brown Millerite KBiFe_2O_5 . *Scientific Reports*, **12**, Article No. 5111. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08966-8>
- [8] Dolgonos, A., Mason, T.O. and Poeppelmeier, K.R. (2016) Direct Optical Band Gap Measurement in Polycrystalline Semiconductors: A Critical Look at the Tauc Method. *Journal of Solid State Chemistry*, **240**, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.010>
- [9] Wood, D.L. and Tauc, J. (1972) Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, **5**, 3144-3151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>
- [10] Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., *et al.* (2023) Limitations of the Tauc Plot Method. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article 2304523. <https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>
- [11] Chandrakanta, K., Jena, R., Pal, P., Abdullah, M.F. and Singh, A.K. (2022) Study of Variation in Physical Properties of KBiFe_2O_5 Prepared by Different Synthesis Routes and Heat Treatments. *Materials Today: Proceedings*, **50**, 812-815. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.028>
- [12] Rai, R. and Molli, M. (2019) Effect of La Doping on Structural, Magnetic, and Optical Properties of KBiFe_2O_5 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 4318-4325. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00724-3>
- [13] Chandrakanta, K., Jena, R., Pal, P., Abdullah, M.F., Kaushik, S.D. and Singh, A.K. (2021) Enhanced Magnetic and Magnetodielectric Properties of Co-Doped Brownmillerite KBiFe_2O_5 at Room Temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **886**, Article 161294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161294>
- [14] Kumar, S., Kumar Manglam, M., Supriya, S., Kumar Satyapal, H., Kumar Singh, R. and Kar, M. (2019) Lattice Strain Mediated Dielectric and Magnetic Properties in La Doped Barium Hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **473**, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.085>
- [15] Yamashita, T. and Hayes, P. (2008) Analysis of XPS Spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*, **254**, 2441-2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>
- [16] Xu, D., Fan, D. and Shen, W. (2013) Catalyst-Free Direct Vapor-Phase Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ Micro-Cross Structures and Their Optical Properties. *Nanoscale Research Letters*, **8**, Article No. 46. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-46>
- [17] Correia, F.C., Bundaleski, N., Teodoro, O.M.N.D., Correia, M.R., Rebouta, L., Mendes, A. and Tavares, C.J. (2018) XPS Analysis of ZnO:Ga Films Deposited by Magnetron Sputtering: Substrate Bias Effect. *Applied Surface Science*, **458**, 1043-1049. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.135>