TRƯỜNG ĐẠI HỌC SÀI GÒN
TẠP CHÍ KHOA HỌC
ĐẠI HỌC SÀI GÒN
ISSN 1859 - 3208
Số 89, Tập 02/2023

SAIGON UNIVERSITY
SCIENTIFIC JOURNAL
OF SAIGON UNIVERSITY
No. 89, Vol 02/2023

Email: tcdhsg@sgu.edu.vn ; Website: http://sj.sgu.edu.vn/

ĐẶC TRƯNG QUANG TỪ CỦA HỆ NANO ORTHOFERRITE HOLMIUM ĐIỀU CHẾ BẰNG CÁCH KẾT TỦA ĐỒNG THỜI CÁC ION HO^{3+} VÀ FE^{3+} SỬ DỤNG AMMONIUM CARBONATE

Optical and magnetic characteristics of o-$HoFeO_3$ nanoparticles synthesized by a simultaneous precipitation of Ho^{3+} and Fe^{3+} ions using ammonium carbonate

Lê Thị Thanh Thúy[(1)], Đỗ Hoàng Phúc[(2)], Lê Thị Hương[(2)]
Nguyễn Anh Tiến[(2)], Võ Quang Mai[(1)], Bùi Xuân Vương[(1)*]

[(1)]Trường ĐH Sài Gòn

[(2)]Trường ĐH Sư phạm TP.HCM

TÓM TẮT

Hệ hạt nano orthoferrite $HoFeO_3$ (HFO) kích thước < 100 nm đã được điều chế bằng cách kết tủa đồng thời các ion tiền chất sử dụng $(NH_4)_2CO_3$ ở nồng độ 5%. Tinh thể nano perovskite HFO cấu trúc đơn pha hình thành sau khi nung bột kết tủa khô tại các nhiệt độ 750, 850 và 950 °C trong khoảng 1 giờ có đường kính trung bình (D_{PXRD} = 35,60–53,40 nm) và thể tích ô mạng tinh thể (V = 223,20–223,75 $Å^3$) tăng dần theo nhiệt độ nung mẫu. Mẫu nano HFO ở nhiệt độ 850 °C thể tính chất đáng chú ý khi hấp thụ mạnh năng lượng của ánh sáng ở vùng bước sóng UV (λ = 200–400 nm) và Vis (λ = 400–600 nm) với giá trị vùng cấm E_g ~ 2,91 eV. Ở từ trường H = ± 16 000 Oe, vật liệu nano HFO điều chế được chưa có dấu hiệu cho thấy sự bão hoà với các đặc trưng từ tính H_c, M_r và M_s lần lượt là 0,110 Oe, $3{,}64 \cdot 10^{-6}$ emu·g^{-1} và 2,50 emu·g^{-1}. Thực nghiệm chỉ ra hệ hạt nano HFO điều chế được trong nghiên cứu này thích hợp trong ứng dụng thực tiễn để làm vật liệu quang xúc tác và linh kiện điện tử từ tính.

***Từ khoá**: hạt nano, hệ orthoferrite holmium, qui trình đồng kết tủa, đặc trưng quang từ.*

ABSTRACT

In this study, HoFeO3 perovskite nanomaterial was successfully synthesized by simply co-precipitated process in the presence of $(NH_4)_2CO_3$ solution (5%). The perovskite $HoFeO_3$ single-phase nanocrystals formed after calcining dried precipitate powder samples at several temperatures from 750 to 950 °C for 1h, have an average size (D_{PXRD} = 35.60–53.40 nm) and the volume of lattice cell (V = 223.20–223.75 $Å^3$) increases gradually with the sample heating temperature. The $HoFeO_3$ nanomaterial sample calcined at 850 °C strongly absorbs light with wavelengths in the UV region (λ = 200–400 nm) and Vis region (λ = 400–600 nm) with bandgap value Eg ~ 2.91 eV. At magnetic field H = ± 16 000 Oe, the magnetization curve of the sample material $HoFeO_3$ has no sign of saturation with coercive force Hc = 0.110 Oe, residual magnetization Mr = $3.64 \cdot 10^{-6}$ emu·g^{-1} and the value of magnetization Ms = 2.50 emu·g^{-1}. The obtained experimental results show that the $HoFeO_3$ nanomaterial synthesized in this study has potential applications in photocatalysis and development of magnetic nanomaterials.

***Keywords**: nanoparticles, orthoferrtie holmium, co-precipitation method, optical and magnetic characteristics.*

[*]Tác giả liên hệ: bxvuong@sgu.edu.vn

1. Mở đầu

Vật liệu perovskite với công thức chung là ABO_3 đã được biết đến từ thế kỉ XIX, là nhóm vật liệu đa chức năng được nghiên cứu rộng rãi bởi nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới. Các vật liệu ABO_3 tích hợp nhiều tính chất lí hoá quan trọng, đặc biệt là khi chúng được tổng hợp ở dạng kích thước nanomet [1,2,3]. Trong các perovskite ABO_3 thì các orthoferrite của kim loại đất hiếm dạng $RFeO_3$ (R = Y, La, Ho, Pr) cho thấy các tính chất lý hóa quan trọng do sự tồn tại trong cấu trúc của chúng các ion đất hiếm có phân lớp electron 4f chưa được lấp đầy và ion kim loại sắt có electron độc thân trên phân lớp 3d [4,5,6,7]. Khi hình thành cấu trúc perovskite sẽ xảy ra các tương tác giữa các cation R^{3+} và Fe^{3+} thông qua cầu nối oxygen ($R^{3+} – O – Re^{3+}$, $Fe^{3+} – O – Fe^{3+}$ và $R^{3+} – O – Fe^{3+}$). Tính chất này đem lại những triển vọng trong thực tiễn như sản xuất pin nhiên liệu rắn, điện cực trong pin sạc Li-ion hiệu năng cao, chế tạo xúc tác quang, ứng dụng và chế tạo các chi tiết điện tử quang điện [8,9,10].

Trong số các orthoferrite đất hiếm $RFeO_3$ thì vật liệu HFO giữ vị trí quan trọng trong cả hướng nghiên cứu cơ bản cũng như hướng nghiên cứu ứng dụng thực tiễn [3,8,11,12,13,14,15,16]. Năm 2016, nhóm các tác giả Habib Z. và cộng sự đã tổng hợp gốm perovskite HFO bằng phản ứng trong pha rắn đi từ các tiền chất là oxides holmium (III) và iron (III). Hệ tiền chất được nung trong môi trường khí trơ ở 1200°C trong khoảng thời gian 12 giờ. Hệ gốm HFO hình thành có các giá trị đặc trưng E_g = 3,39eV, M_s = 2,50emu·g^{-1} (T = 300 K) dưới từ trường ngoài áp vào H = 60 000Oe [8]. Trong một nghiên cứu khác, các hạt HFO với kích thước 20–30nm quan sát được dựa vào kết quả ảnh SEM hình thành sau khi thuỷ nhiệt các muối nitrate holmium (III) và iron (III) với dung dịch KOH 82,0% ở 240°C trong 48 giờ. Hệ nano HFO có giá trị độ từ hoá M_s khoảng 0,20emu·g^{-1} ở điều kiện nhiệt độ phòng [11] Trong khi đó, các hạt nano HFO kích thước 86 ± 0,36nm (theo SEM) thu được bằng qui trình chế tạo kết hợp giữa sol-gel và đốt cháy pha hữu cơ nền ở 1000 °C trong 2 giờ. Vật liệu đạt được có các đặc trưng của dạng từ cứng với các giá trị H_c = 770Oe, $M_r = 270 \cdot 10^{-3}$ emu·g^{-1} và M_s = 3,48 emu·g^{-1} [12]. Như vậy, các tính chất lý-hóa cơ bản của hệ HFO phụ thuộc vào các thông số phản ứng trong qui trình tổng hợp như thao tác thực nghiệm, thời gian các giai đoạn trong qui trình, và đặc biệt là nhiệt độ nung-ủ mẫu chế tạo.

Trong khoảng 5 năm qua, nhóm tác giả đã nghiên cứu, chế tạo hệ hạt nano HFO dựa trên phương pháp kết tủa cải tiến. Trong đó, sự thủy phân các tiền chất Ho^{3+} và Fe^{3+} được thực hiện trong nước nóng nhằm tăng tốc độ phản ứng, sau đó giai đoạn kết tủa được thực hiện bằng phản ứng của hệ các ion tiền chất với dung dịch ammonia 5% trong hệ dung môi ethanol/H_2O [13,14]. Phương pháp kết tủa cải tiến này có ưu điểm là dễ thao tác, thời gian chế tạo nhanh chóng, hệ vật liệu nano HFO thu được thể hiện các tính chất lý hóa, tính chất điện-từ thú vị qua đó mang lại các dữ liệu khoa học và triển vọng ứng dụng mới. Tuy vậy, hạn chế của việc sử dụng tác nhân kết tủa NH_3 là khó kiểm soát được thể tích dung dịch do NH_3 dễ bay hơi, trong khi hơi của ethanol dễ bị oxi hoá thành aldehyde gây hại cho con người và môi trường xung quanh. Do vậy, nghiên cứu này đề xuất sử dụng tác nhân kết tủa là dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ nhằm hạn chế sự bay hơi như khi sử dụng dung dịch NH_3, dễ kiểm soát giá trị pH của hệ phản ứng

mà vẫn tổng hợp được các hạt nano HFO với các đặc điểm về cấu trúc, và tính chất quang-từ đặc trưng.

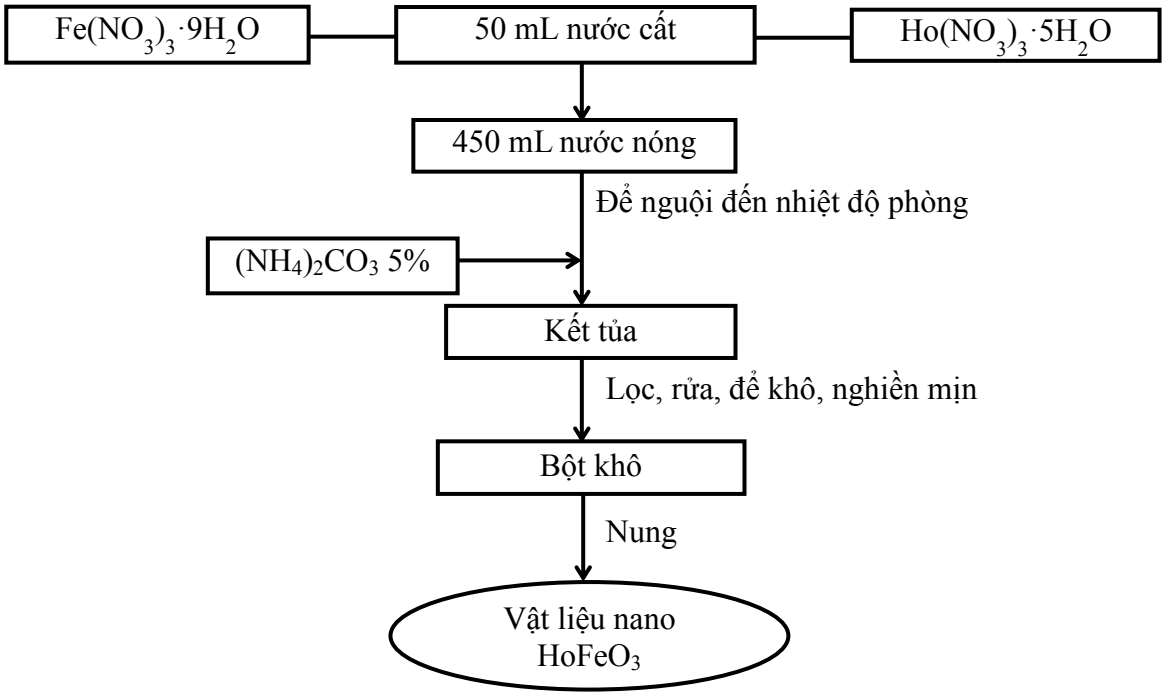
2. Qui trình thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu hoá chất

Hệ nano HFO được chế tạo sử dụng các hoá chất tinh khiết sau: $(NH_4)_2CO_3$ (độ tinh khiết 95,0 %, hãng Xilong), $Ho(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (độ tinh khiết 99,9 %, hãng Sigma-Aldrich), $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (độ tinh khiết 99,9%, hãng Sigma-Aldrich), giấy đo pH và nước cất hai lần.

2.2. Quy trình chế tạo hệ nano HFO

Hệ hạt nano *o*-HFO được tổng hợp theo qui trình tóm tắt như trong Hình 1, dựa vào nghiên cứu [17].



Hình 1. Sơ đồ tóm tắt các bước trong qui trình tổng hợp hệ hạt nano HFO

Cụ thể, nhỏ từ từ 50mL hệ dung dịch có cùng nồng độ mol các tiền chất $Ho(NO_3)_3$ và $Fe(NO_3)_3$ vào 450mL nước cất đang sôi (t° > 95°C) và khuấy liên tục trên máy khuấy từ ở tốc độ 500 rpm. Tiếp theo gia nhiệt hệ thêm 10 phút, và sau đó để nguội hệ phản ứng đến t° ≈ 30 °C. Tiếp đến, thêm từng giọt dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ 5% vào hệ phản ứng, lượng $(NH_4)_2CO_3$ lấy dư sao cho các ion Ho^{3+} và Fe^{3+} kết tủa hết theo các phương trình (1, 2), thử hệ bằng giấy đo cho tới pH ~ 9 [14,17].

$$2Ho(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow Ho_2(CO_3)_3\downarrow + 6NH_4NO_3 \quad (1)$$

$$2Fe(NO_3)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NH_4NO_3 + 3CO_2\uparrow \quad (2)$$

Hệ kết tủa màu nâu đỏ hình thành được khuấy đều trong 45 phút, sau đó ngừng khuấy và để lắng 20 phút, lọc lấy kết tủa ở áp suất thấp và rửa sạch với nước cất cho đến giá trị pH = 7. Để kết tủa khô tự nhiên trong 5 ngày, tiếp đến nghiền mịn thành chất bột thu được tiền chất tổng hợp nano HFO.

2.3. Đánh giá đặc trưng lý hóa, cấu trúc của vật liệu

Bột nano HFO sau khi tổng hợp được đánh giá các tính chất về thành phần pha,

kích thước tinh thể - kích thước hạt, thành phần nguyên tố, hình dạng vi hạt sử dụng các phương pháp hiện đại như nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD, Cu Kα), hiển vi điện tử quét SEM và hiển vi điện từ truyền qua TEM.

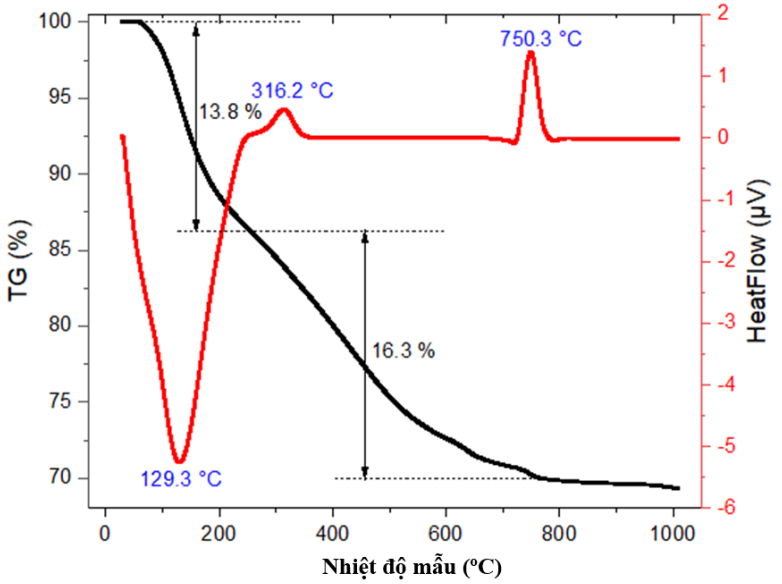
2.4. Tính chất nhiệt, quang và từ của vật liệu HFO

Phân tích nhiệt quét vi sai TG-DSC của hệ nano HFO được khảo sát trên thiết bị Labsys Evo – Setaram. Tiền chất tổng hợp nano bột HFO được đo với bước tăng nhiệt là 10^oC/phút, mẫu được khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 1000°C, môi trường khảo sát là không khí trong chén nung là aluminium oxide. Tính chất quang của hệ hạt nano HFO, bao gồm phổ UV-Vis và vùng cấm (E_g, eV) được nghiên cứu trên máy JASCO V-550. Từ tính của hệ bột bao gồm lực kháng từ (H_c, Oe), độ từ dư (M_r, emu·g^{-1}), độ từ hoá (M_s, emu·g^{-1}) và đường cong từ trễ đo ở 300 K được phân tích trên thiết bị từ kế mẫu rung từ -16 000Oe đến +16 000Oe.

3. Kết quả và bàn luận

Phân tích nhiệt TG-DSC của bột khô nano HFO cho thấy có hai hiệu ứng hụt khối chính (Hình 2). Giai đoạn 1 xảy ra từ khoảng 65°C đến khoảng 260°C ứng với độ hụt khối Δm = 13,8 %. Hiệu ứng nhiệt quan sát được ở 129,3 °C được qui kết cho sự loại bỏ nước vật lí, cũng như mất một phần nước liên kết của $Fe(OH)_3$ và một phần CO_2 do sự nhiệt phân $Ho_2(CO_3)_3$ [18]. Sự giảm khối lượng của mẫu bột trong giai đoạn tiếp theo xảy ra đến khoảng 750 °C (Δm = 16,3 %) là do mẫu tiếp tục bị nhiệt phân đến cùng để thu được hai oxide (Fe_2O_3 và Ho_2O_3). Điều thú vị là trong giai đoạn này lại không quan sát thấy pic thu nhiệt đặc trưng cho các quá trình nhiệt phân hydroxide iron (III) và carbonate holmium (III) mà lại quan sát thấy hai pic tỏa nhiệt ở 316,2 °C và 750,3 °C. Kết quả quan sát này cho thấy bên cạnh các phản ứng nhiệt phân $Fe(OH)_3$ và $Ho_2(CO_3)_3$ thì cũng xảy ra các quá trình tỏa nhiệt chuyển pha: pic tỏa nhiệt ở 316,2 °C được gán cho quá trình chuyển pha của iron (III) oxide từ γ-Fe_2O_3 kém bền sang α-Fe_2O_3 bền hơn, [18] còn pic tỏa nhiệt ở 750,3 °C là do các oxide kết hợp tạo thành perovskite $HoFeO_3$ bền hơn theo phương trình hoá học (3) [19].

$$Fe_2O_3 + Ho_2O_3 \rightarrow 2HoFeO_3 \quad (3)$$

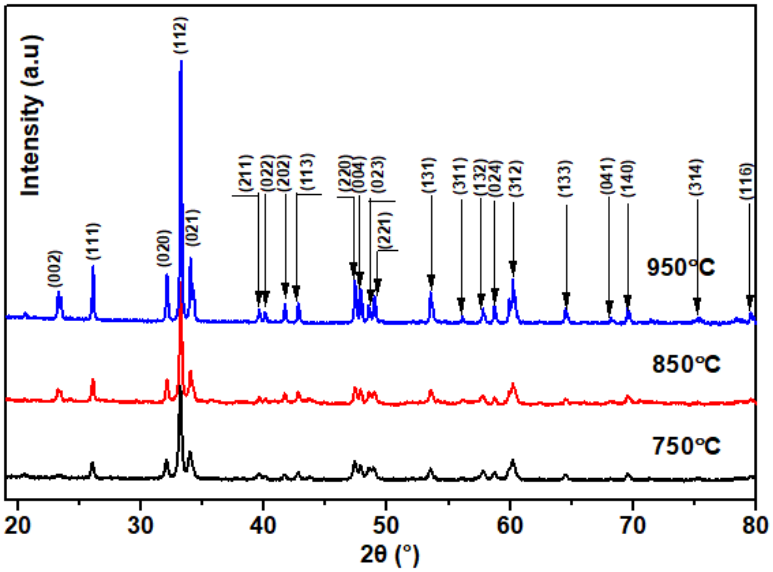


Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt TG-DSC của hệ bột nano HFO

Mặt khác, vùng nhiệt độ trên 750°C không thể hiện bất kì hiệu ứng nhiệt hay hiệu ứng khối lượng nào (cả hai đường TG và DSC đều nằm ngang), đây là minh chứng cho việc lựa chọn nhiệt độ nung mẫu để nghiên cứu bằng phương pháp PXRD.

Nhiễu xạ đồ PXRD của bột khô nung ở các nhiệt độ nung 750, 850 và 950°C trong khoảng thời gian 1 giờ cho thấy các pic đặc trưng xuất hiện cùng vị trí với các pic của chất chuẩn $HoFeO_3$ trong ngân hàng dữ liệu (JCPDS-084-8725). Hoàn toàn không quan sát được các pic tạp chất khác như Fe_2O_3, Ho_2O_3 hay $Ho_3Fe_5O_{12}$. Như vậy, đơn pha perovskite $HoFeO_3$ được hình thành khi nung mẫu bột khô từ 750°C trong 1 giờ và pha perovskite bền ở nhiệt độ 950°C. Kết luận này phù hợp với giản đồ TG-DSC quan sát được trên hình 2 (từ 750°C đến 1000°C cả hai đường TG, DSC đều nằm ngang).

Khi tăng giá trị nhiệt độ nung thì độ kết tinh (I, a.u) của tinh thể HFO cũng tăng theo, đặc biệt giá trị I tăng nhanh từ 750°C (I = 804,79 a.u) đến 850 °C (I = 886,82 a.u), trong khi đó độ rộng FWHM (°) giảm dần, còn kích thước (D, nm) và thể tích mạng tinh thể (V, $Å^3$) tính toán dựa vào nghiên cứu, [20] lại tăng dần (Bảng 1). Sự tăng giá trị kích thước tinh thể và thể tích ô mạng V khi nhiệt độ nung mẫu tăng cũng quan sát thấy đối với các perovskite $RFeO_3$ (R = Y, La, Nd) trong các nghiên cứu trước, và được giải thích là do sự kết tụ giữa các tinh thể khi mẫu được xử lý ở nhiệt độ cao hơn [21,22,23].

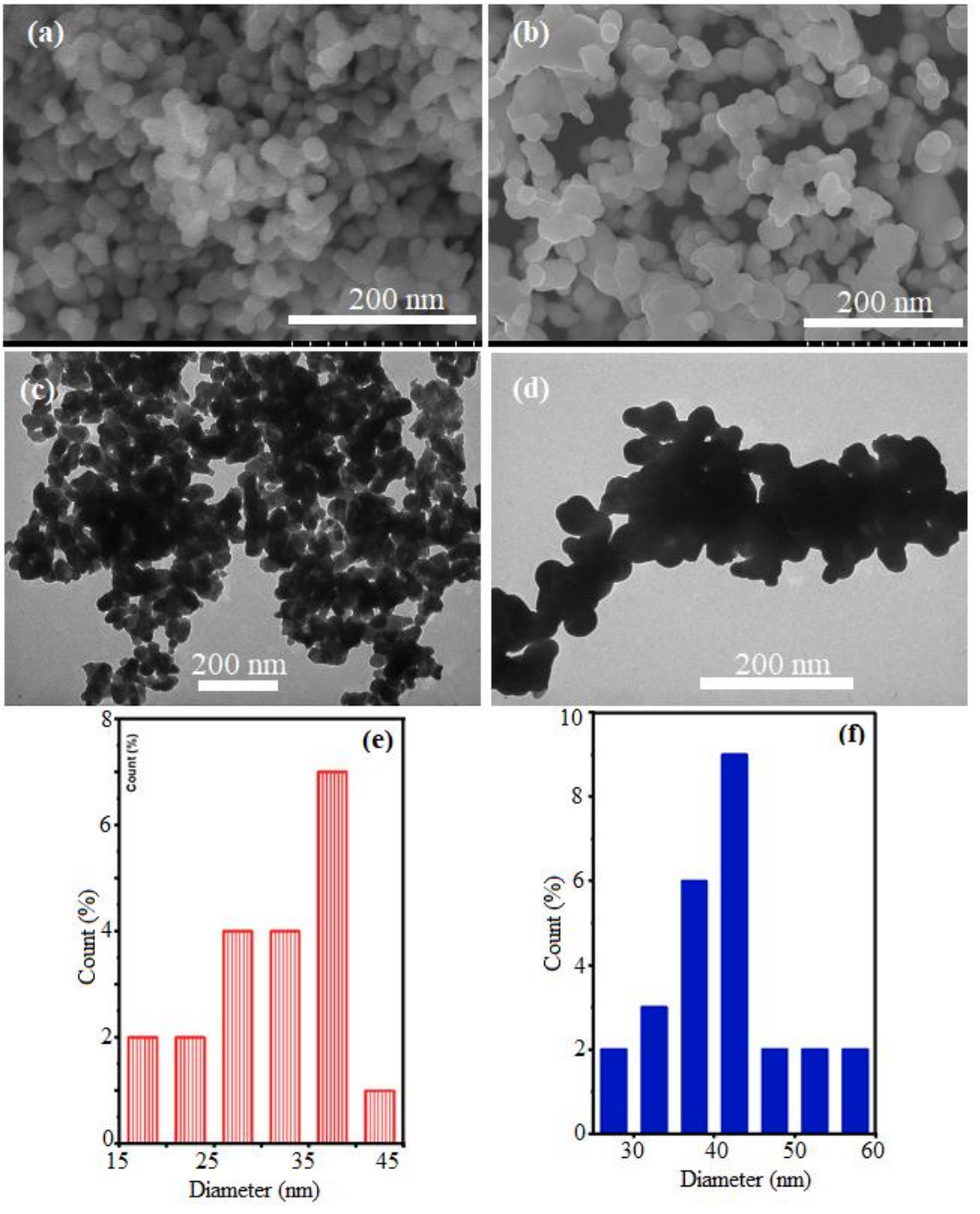


Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ PXRD của bột nano HFO nung ở 750, 850 và 950°C (t = 1 giờ)

Bảng 1. Các tham số tinh thể perovskite HFO trong nghiên cứu này và so sánh với tài liệu nghiên cứu trước đây

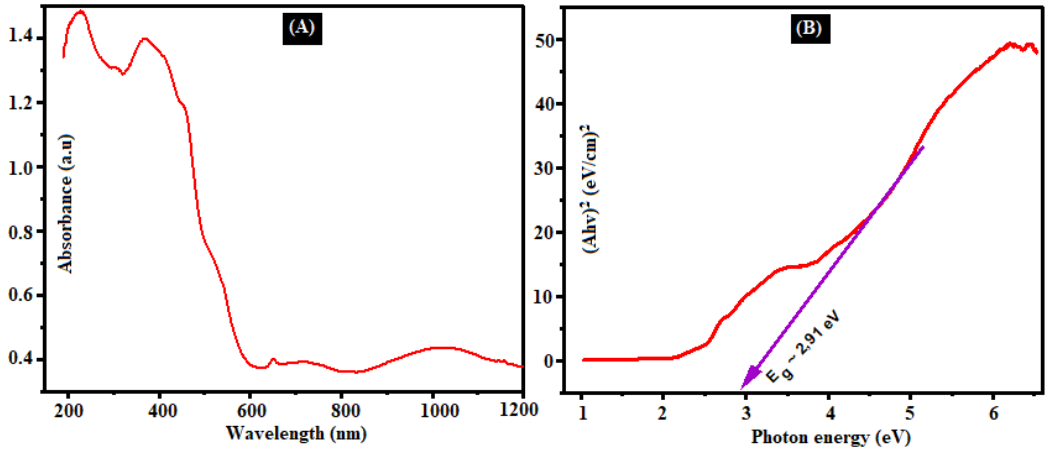
t°, °C	I, (a.u.)	FWHM, (°)	D, (nm)	Hằng số mạng, (Å)			V, ($Å^3$)
				a	b	c	
750 °C	804,79	0,230256	35,60	5,2852	5,5502	7,6088	223,20
850°C	886,82	0,179088	43,88	5,2778	5,56535	7,6031	223,32
950°C	913,61	0,153504	53,40	5,2778	5,576	7,6029	223,75

Quan sát ảnh SEM, TEM của mẫu bột nano HFO nung ở 750°C chỉ ra các hạt nhỏ với kích thước dao động từ 20 đến 40nm, trong khi đó mẫu nung ở 850°C cho kích thước hạt từ 30 đến 60nm (Hình 4). Các hạt quan sát được thể hiện hình thái đa dạng bao gồm hình cầu, bầu dục hay đa giác, đa diện. Ngoài ra, ảnh hiển vi điện tử cũng cho thấy có sự kết tụ tạo thành các đám hạt nano kéo dài. Sự kết tụ giữa các hạt cũng quan sát được đối với các perovskite $RFeO_3$ điều chế bằng phương pháp tương tự trong các nghiên cứu trước đó [18, 21, 22-23].



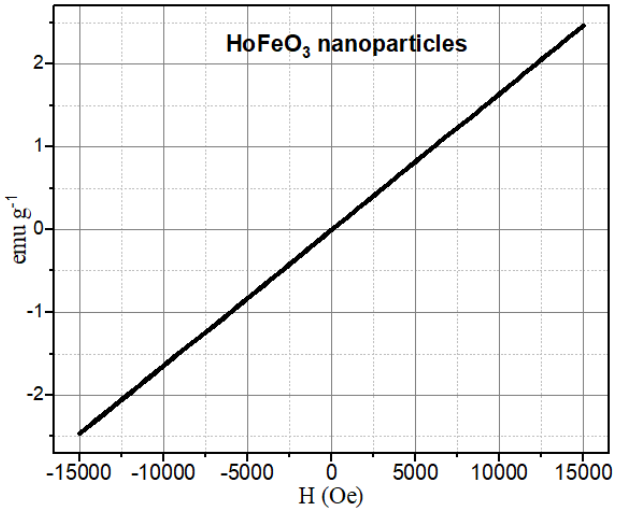
Hình 4. Ảnh SEM, TEM và giản đồ phân bố hạt theo kích thước của mẫu HFO nung 750°C (a, c, e) và 850 °C (b, d, f)

Để đánh giá hiệu suất quang và từ của hệ hạt nano HFO, mẫu nung ở 850°C được chọn để nghiên cứu. Phổ hấp thụ UV-Vis (A) cho thấy bên cạnh sự hấp thụ năng lượng trong vùng UV (λ = 200÷400nm) thì sự hấp thụ mạnh cũng quan sát thấy trong vùng Vis (λ = 400÷600nm). Kết quả UV-Vis cho thấy hệ nano perovskite HFO điều chế được có thể sử dụng làm xúc tác quang [24]. Ngoài ra, giá trị band gap xác định được là E_g = 2,91eV, cho thấy vật liệu có vùng cấm thấp hơn so với gốm HFO điều chế trong nghiên cứu [8] và xấp xỉ so với mẫu HFO tổng hợp được trong nghiên cứu [14] (Hình 5-B và Bảng 2).



Hình 5. Phổ UV-Vis (A) và giá trị band gap của bột nano HFO (B) nung ở 850 °C

Hình 6 mô tả đường cong từ trễ ở 300K của nano bột HFO nung ở 850°C đo ở từ trường H = ± 16 000Oe, ta thấy đường cong từ trễ hầu như đi lên thẳng đứng (dấu hiệu bão hoà trong trường khảo sát chưa được quan sát thấy), trong khi đó các giá trị H_c (0,11Oe) và M_r ($3,64 \cdot 10^{-6}$emu·g^{-1}) rất thấp, còn M_s cao (2,50emu·g^{-1}). So sánh với các bài báo đã công bố cho thấy H_c và M_r là khá bé, trong khi từ hoá M_s cao hơn so với các nghiên cứu, [11,13] nhưng nhỏ hơn trong các nghiên cứu [12,14] (Bảng 2). Điều này cũng cho thấy đặc trưng từ tính của bột nano HFO chịu ảnh hưởng của phương pháp điều chế.



Hình 6. Đồ thị VSM của hệ nano bột HFO nung ở 850°C.

Bảng 2. Đặc trưng quang từ ở 300 K của hệ hạt nano HFO nung ở 850 °C

t° (°C)	E_g, eV	H_c (Oe)	M_r (emu·g^{-1})	M_s (emu·g^{-1})
850°C	2,91	0.11	$3{,}64\cdot10^{-6}$	2,50
[8]	3,39	-	-	~ 2,50
[11]	-	-	-	~ 0,20
[12]	-	770	$270\cdot10^{-3}$	3.48
[13]	1,81	22,70	$4{,}26\cdot10^{-3}$	0,79
[14]	2,62	21,00	$8{,}09\cdot10^{-3}$	4,10

Rõ ràng, mẫu nano bột HFO tổng hợp được thể hiện các tính chất đặc trưng cho vật liệu từ mềm và hoạt động như một vật liệu có tính chất thuận từ [25-26]. Vật liệu này cũng có thể là siêu thuận từ, bằng chứng là thiếu từ hóa bão hòa trong sự phụ thuộc M-H như đã phân tích được [27].

4. Kết luận

Tác nhân kết tủa $(NH_4)_2CO_3$ 5% đã được sử dụng hiệu quả trong qui trình tổng hợp hệ nano bột perovskite HFO. Điều kiện phù hợp để tổng hợp hệ hạt nano perovskite HFO là thủy phân các tiền chất trong hệ dung môi ở nhiệt độ 95^{o}C, tiếp đến là thêm $(NH_4)_2CO_3$ vào hệ phản ứng đến pH = 9 để kết tủa các tiền chất, kết tủa sinh ra được lọc rửa đến pH = 7, sấy khô và nung ở nhiệt độ cao từ 750^{o}C đến 950^{o}C. Kết quả phân tích cho thấy đơn pha perovskite HFO (D_{PXRD} = 35,60–53,40nm, D_{TEM} = 20–60nm) hình thành khi nung mẫu bột khô ở 750, 850 và 950°C (t = 1 giờ). Đặc tính quang xúc tác và từ tính được nghiên cứu cho mẫu đại diện là mẫu bột nano HFO nung ở 850°C. Kết quả cho thấy mẫu vật liệu HFO có độ hấp thụ cao trong vùng bước sóng λ = 200–600nm với giá trị vùng cấm bé (E_g = 2,91eV) và có tính chất thuận từ với giá trị cao của độ từ hoá, độ kháng từ và từ dư thấp, đem lại tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong quang xúc tác quang hoặc có thể chế tạo linh kiện từ hoạt động ở môi trường từ trường cao.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Sài Gòn thông qua đề tài mã số CSA 2022-12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. W. Fergus, "Perovskite oxide for semiconductor-based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 123, 1169–1179, 2007.

[2] N. Singh, J. Y. Rhee, S. Auluck, "Electronic and magneto-optical properties of rare-earth orthoferrite $RFeO_3$ (R = Y, Sm, Eu, Gd and Lu)", *Journal Korean Phys Society*, 53, 806–816, 2010.

[3] H. C. Gupta, M. K. Singh, L. M. Tiwari, "Lattice dynamic investication of raman and infrared wavenumbers at the zone center of orthorhombic $RFeO_3$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm) perovskites", *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, 67-70, 2002.

[4] J. Ding, X. Lu, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, "Microwave-assisted synthesis of perovskite $ReFeO_3$ (Re: La, Sm, Su, Gd) photocatalyst", *Materials Science and Engineering B*, 171, 31–34, 2010.

[5] L. C. P. Sonia, S. A. João, W. Alain, D. Mathieu, M. H. Delville, C. F. G. C. Geraldes, "Synthesis and characterization of rare earth orthoferrite $LnFeO_3$ nanoparticles for biomaging", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 31, 3570–3578, 2018.

[6] K. O. Ogunniran, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, P. Periasamy, "Evaluation of nanostructured $Nd_{0.7}Co_{0.3}FeO_3$ perovskite obtanied via hydrothermal method as anode mateiral for Li-ion battery", *Materials Chemistry and Physics*, 248, 122944, 2020.

[7] P. Tang, X. Xie, H. Chen, C. Lv, Y. Ding, "Synthesis of nanoparticlate $PrFeO_3$ by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity", *Ferroelectrics*, 546, 181–187, 2019.

[8] Z. Habib, K. Majid, M. Ikram, K. Sultan, "Influence of Ni substitution at B-site for Fe^{3+} ions on morphological, optical, and magnetic properties of $HoFeO_3$ ceramics", *Applied Physics A*, 122, 550, 2016.

[9] Y. Albadi, A. A. Sirotkin, V. G. Semenov, R. S. Abiev, V. I. Popkov, "Synthesis of superparamagnetic $GdFeO_3$ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor", *Russian Chemical Bulletin*, 69, 1290–1295, 2020.

[10] B. Ita, P. Murugavel, V. Ponnambalam, A. R. Raju, "Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes" *Journal of Chemical Science*, 115, 519–524, 2003.

[11] Z. Zhou, L. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, "Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, 583, 21–31, 2014.

[12] M. Nakhael, D. S. Khoshnoud, "Structural, magnetic, and electrical properties of $RFeO_3$ (R = Dy, Ho, Yb & Lu) compounds", *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 32, 14286–14300, 2021.

[13] A. T. Nguyen, T. T. L. Nguyen, X. V. Bui, T. H. D. Nguyen, D. H. Lieu, T. M. L Le, V. Pham, "Optical and magnetic properties of $HoFeO_3$ nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol", *Journal of Alloys Compounds*, 834, 155098, 2020.

[14] A. T. Nguyen, T. T. L. Nguyen, X. V. Bui, "Influence of the synthetic conditions on the crystal structure, magnetic and optical properties of holmium orthoferrite nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 32, 19010-19019, 2021.

[15] A. T. Nguyen, W. G. Kidanu, V. O. Mittova, V. H. Nguyen, D. Q. Nguyen, L. M. P. Le, I. Ya. Mittova, Kim IIT, T. L. Nguyen, "Tailored $HoFeO_3$–Ho_2O_3 hybrid perovskite nanocomposite as stable anode material for advanced lithium-ion storage", *International Journa of Energy Research*, 46, 2051-2063, 2021.

[16] A. T. Nguyen, V. D. Phung, V. O. Mittova, H. D. Ngo, N. T. Vo, T. M. L. Le, V. H. Nguyen, I. Ya. Mittova, L. M. P. Le, Y. N. Ahn, II Tae Kim, T. L. Nguyen, "Fabricating nanostructured $HoFeO_3$ perovskite for lithium-ion battery anodes via co-precipitation", *Scripta Materialia*, 207, 114259, 2022.

[17] A. T. Nguyen, T. S. Cam, V. O. Mittova, I. Ya. Mittova, E. V. Tomina, C. H. Truong, X. V. Bui, "Influence of synthesis conditions on the crystal structure, optical and magnetic properties of o-$EuFeO_3$ nanoparticles", *Coatings*, 13, 1082, 2023.

[18] A. T. Nguyen, V. Pham, L. T. Pham, T. T. L. Nguyen, I. Ya. Mittova, V. O. Mittova, N. L. Vo, T. B. T. Nguyen, X. V. Bui, E. L. Viryutina, "Simple synthesis of $NdFeO_3$ by the so-precipitation method based on a study of thermal behaviors of Fe (III) and Nd (III) hydroxides", *Crystals*, 10, 219, 2020.

[19] Housecroft CE, Sharpe AG (2005) Inorganic Chemistry, 2nd edn. (Prentice Hall, Pearson).

[20] M. K. Mozhgan, M. Noroozifar, M. Yousefi, S. Jahani, "Chemical synthesis and characterization of perovskite $NdFeO_3$ nanocrystals via a co-precipitation method". *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 7-14, 2013.

[21] T. K. C. Nguyen, A. T. Nguyen, V. O. Mittova, H. D. Chau, T. L. Nguyen, I. Ya. Mittova, X. V. Bui, "Effect of annealing temperature and cadmium doping on structure and magnetic properties of neodymium orthoferrite nanoparticles synthesized by a simple co-precipitation method", *Processing and Application of Ceramics*, 16, 321-327, 2022.

[22] T. H. D. Pham, A. T. Nguyen, X. V. Bui, "Optical and magnetic characteristics of $LaFeO_3$ nanoparticles synthesized by simple co-precipitation method using ethanol", *Asian Journal of Chemistry*, 34, 1279-1283, 2022.

[23] T. K. C. Nguyen, A. T. Nguyen, X. V. Bui XV, "Optical and magnetic properties of $YFeO_3$ nanoparticles synthesized by a co-precipitation method at high temperature", *Chemical Papers*, 76, 923-930, 2022.

[24] I. S. Kondrashkova, K. D. Martinson, N. V. Zakharova, V. I. Popkov, "Synthesis of nanocrystalline $HoFeO_3$ photocatalyst via heat Treatment of products of glycine-nitrate combustion", *Russian. Journal General. Chemistry, 88*, 2465-2471, 2018.

[25] Cullity BD, Graham CD (2009) Introduction to magnetic materials, 2nd ed., Wiley, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Canada, ISBN 978-0-471-47741-9.

[26] K. D. Martinson, I. S. Kondrahkova, V. I. Popkov, "Synthesis of $EuFeO_3$ nanocrystals by glycine-nitrate combustion method", Russian Journal of Applied Chemistry, 90, 1214-1218, 2017.

[27] Y. Albadi, A. A. Sirotkin, V. G. Semenov, R. S. Abiev, V. I. Popkov, "Synthesis of superparamagnetic $GdFeO_3$ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor" *Russian Chemical Bulletin*, 69, 1290-1295, 2020.

Ngày nhận bài: 25/6/2023 Ngày chấp nhận đăng: 29/3/2024