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/

TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ HỆ VẬT LIỆU NANO PEROVSKITE $HOFE_{1-x}MN_xO_3$

Synthesis and evaluation of nano-perovskite material $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

Lê Thị Thanh Thúy[(1)], Nguyễn Anh Tiến[(2)], Ngô Thành Phong[(2)]
Bùi Thị Hòa[(3)], Bùi Xuân Vương[(1)*]

[(1)]Trường ĐH Sài Gòn
[(2)]Trường ĐH Sư phạm TP.HCM
[(3)]Trường ĐH Điện lực

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu cấu trúc nano-perovskite chứa mangan $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) được chế tạo bằng cách kết tủa đồng thời các ion kim loại với chất tạo kết tủa là Na_2CO_3 0,15 M. Các hệ kết tủa hình thành được lọc trên máy hút ở áp suất thấp, tiếp đến là rửa bằng nước và ethanol, để khô, sau cùng là nung ở 850 ^oC trong thời gian 1 giờ. Hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ được phân tích bằng một số phương pháp gồm XRD, EDX, TEM, VSM, UV-Vis. Kết quả phân tích chỉ ra sự pha tạp nguyên tố Mn trong hệ nano-perovskite $HoFeO_3$ gây ra sự tăng kích thước và giảm thể tích của ô mạng tinh thể. Mặt khác, khi tăng hàm lượng Mn trong mẫu vật liệu $HoFeO_3$ cho thấy tính hấp thu quang ở vùng khả kiến (λ = 400 ÷ 800 nm), đồng thời các tính chất về từ tính (H_c, M_r và M_s) tăng nhanh. Hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ thể hiện đặc tính cho vật liệu thuận từ ở nhiệt độ phòng với giá trị của độ từ hoá cao (M_s ~ 5 emu/g), đồng thời thể hiện tiềm năng xúc tác quang cao do E_g nhỏ (E_g ~ 2 eV) và độ hấp thu quang cao ở vùng UV và vùng Vis.

Từ khóa: *$HoFe_{1-x}Mn_xO_3$; perovskite; pha tạp Mn; tính chất từ; năng lượng vùng cấm.*

ABSTRACT

The nanomaterial system $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x range from 0 to 0.3) was synthesized by preparing it through simultaneous precipitation method utilizing 0.15 M Na_2CO_3 solution. The resulting precipitates were filtered on a vacuum cleaner at low pressure, followed by washing with distilled water and ethanol, dried, and finally calcined at 850 °C for 1 hour. The $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ nano-perovskite system was evaluated using analytical methods including XRD, EDX, TEM, VSM, UV-Vis. Obtained results show that doping the element Mn in the $HoFeO_3$ increases the crystal size and reduces the lattice cell volume. In addition, when increasing the Mn content in the $HoFeO_3$, the visible region's optical absorption (λ = 400 ÷ 800 nm), and magnetic characteristics (Hc, Mr and Ms) increase rapidly. The fabricated $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ nanomaterial system has the properties of a paramagnetic material at room temperature with high magnetization (M_s ~ 5 emu/g), and also exhibits high photocatalytic potential due to its small value of band gap (Eg ~ 2 eV), and high optical absorption in the UV and Vis regions.

Keywords: *$HoFe_{1-x}Mn_xO_3$; perovskite; Mn-doping; mangnetic property; band gap.*

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

1. Mở đầu

Công nghệ nano là kĩ thuật cho phép giảm đáng kể về kích cỡ của các bộ phận và thiết bị điện – điện tử bằng cách chế tạo và sử dụng vật liệu ở cấp độ phân tử. Công nghệ nano đang được ứng dụng rộng rãi ở nhiều lĩnh vực như kĩ thuật năng lượng, công nghệ y sinh, công nghệ viễn thông, kĩ thuật quân sự, hay kĩ thuật môi trường [1]. Trong khoa học nghiên cứu về vật liệu nano thì các vật liệu nano-perovskite với công thức tổng quát là ABO_3 có tính chất lí, cơ và hoá rất đa dạng như tính siêu dẫn, tính sắt điện, tính sắt từ, tính bán dẫn, tính cách điện, tính chất quang xúc tác, tính dẫn truyền thuốc [2-3]. Một trong các hệ vật liệu nano perovskite đất hiếm điển hình là orthoferrite holmium ($HoFeO_3$, ký hiệu là HFO). Trong bài báo [4], các hạt micro orthoferrite holmium (*o*-$HoFeO_3$) được điều chế theo phương pháp tổng hợp thủy nhiệt. Hệ hạt micro *o*-HFO kích thước 20–30 μm tạo thành với nhiệt độ đặc trưng chuyển đổi pha là T_N = 641K (nhiệt độ Néel). Trong nghiên cứu của Nakhael và Khoshnound [5], phương pháp sol-gel trong môi trường citric acid đã được áp dụng để điều chế các hạt nano *o*-HFO. Các tinh thể nano đơn pha *o*-HFO đã thu được sau một loạt các giai đoạn nối tiếp nhau: khuấy từ để tạo gel, sấy khô, sau đó rửa sạch rồi xử lí ở 1000°C trong khoảng 2 giờ. Đặc trưng từ tính ở nhiệt độ phòng cho thấy các thông số về độ từ dư M_r, độ từ hoá M_s, lực kháng từ H_c chưa có dấu hiệu đạt đến giá trị bão hoà. Một số công bố khác cũng chỉ ra rằng khi thay thế Fe trong hệ HFO bằng ion kim loại khác đã dẫn đến những biến đổi cả về cấu trúc lẫn tính chất của vật liệu nền [6-7]. Năm 2016, Kotnana đã tiến hành pha tạp Cr vào mạng tinh thể HFO ($HoFe_{1-x}Cr_xO_3$ với x = 0 và 0,5 tính theo lí thuyết), tổng hợp bằng phản ứng pha rắn [7]. Kết quả cho thấy khi có sự bổ sung hàm lượng nguyên tố Cr với x = 0,5 đã làm giảm giá trị độ từ hoá M_s từ 0,2266T (x = 0) xuống 0,0743 (x = 0,5). Việc pha tạp Cr cũng làm giảm H_c và T_N. Như vậy, cấu trúc và tính chất của vật liệu perovskite ABO_3 nói chung và HFO nói riêng không những phụ thuộc vào cách tổng hợp mà còn phụ thuộc vào hàm lượng của nguyên tố pha tạp trong chúng. Cho tới thời điểm hiện tại, hệ nano-perovskite pha tạp mangan $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ chưa được tổng hợp và nghiên cứu tính chất. Do đó, công trình này trình bày về tổng hợp, đặc trưng về cấu trúc - tính chất của hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ qua đó khám phá ra các dữ liệu mới về cấu trúc và tính chất của hệ HFO khi pha tạp mangan.

2. Thực nghiệm và đánh giá tính chất

2.1. Tổng hợp hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

Để chế tạo hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$, các hóa chất sử dụng của hãng Sigma-Aldrich với độ tinh khiết 99,9%. Hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0; 0,1; 0,2 và 0,3 theo công thức lí thuyết) được chế tạo theo qui trình thực nghiệm đơn giản dựa theo các công bố [8-9]. Hòa tan các muối $Fe(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$ và $Mn(NO_3)_2$ đã tính toán trong nước để tạo thành 50mL dung dịch. Sau đó, đem 50mL dung dịch trên nhỏ từng giọt vào cốc chứa sẵn 400mL nước đã được đun nóng ở 95^{o}C trên hệ khuấy từ. Hệ phản ứng được đun sôi thêm 10 phút để thuỷ phân hoàn toàn các muối kim loại, thu được dịch có màu nâu đỏ. Sau khi dung dịch nguội, thêm từng giọt dung dịch Na_2CO_3 0,15M. Hệ kết tủa sinh ra được phân tách ra trên máy hút ở áp suất thấp, sau đó rửa bằng nước cất rồi rửa tiếp bằng ethanol, để khô tự nhiên. Bột khô của kết tủa sau đó được nung ở 850^{o}C để tạo thành hệ vật liệu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ [8-9].

2.2. Phương pháp đánh giá

Phân tích phổ nhiễu xạ tia X (PXRD - Powder X-ray diffraction) được dùng để xác định thành phần pha tinh thể của hệ $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$. Phép đo PXRD được ghi trên máy EMPYREAN - PANalytical (Hà Lan) với góc quét 2θ = 10 – 80° ở tốc độ quét 0,02°/giây. Phần mềm X'pert HighScore Plus được sử dụng để xử lí và thu được các thông số đặc trưng tinh thể như a, b, c, V hay kích thước tinh thể. Công thức Debye-Scherrer được dùng để tính toán kích thước pha tinh thể [10-11]:

$$D = \frac{0,89.\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

Trong đó, β ứng với độ rộng bán phổ của peak đo tại vị trí nửa chiều cao của peak cực đại, θ tương ứng với góc nhiễu xạ Bragg của peak cực đại, d (Å) là khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể. Hằng số (a, b, c) và thể tích của ô mạng (V) được tính toán theo các công thức sau [8-11]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (2)$$

$$V = a \cdot b \cdot c \qquad (3)$$

Hình thái cấu trúc của các hạt nano được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmitted electron microscopy) trên máy JEOL-1400 (Nhật Bản). Sự có mặt các nguyên tố trong các mẫu đo được phân tích bằng phổ tán sắc năng lượng tia X trên máy EDX H-7593 HORIBA (Anh). Kết quả được đưa ra dưới dạng phổ thể hiện qua phổ (EDX) và hình ảnh phân bố các nguyên tử trên bề mặt (mapping). Tính chất từ của mẫu vật liệu tổng hợp như biểu đồ đường cong từ trễ và các thông số từ được khảo sát trên máy đo từ kế mẫu rung Microsene EV11.

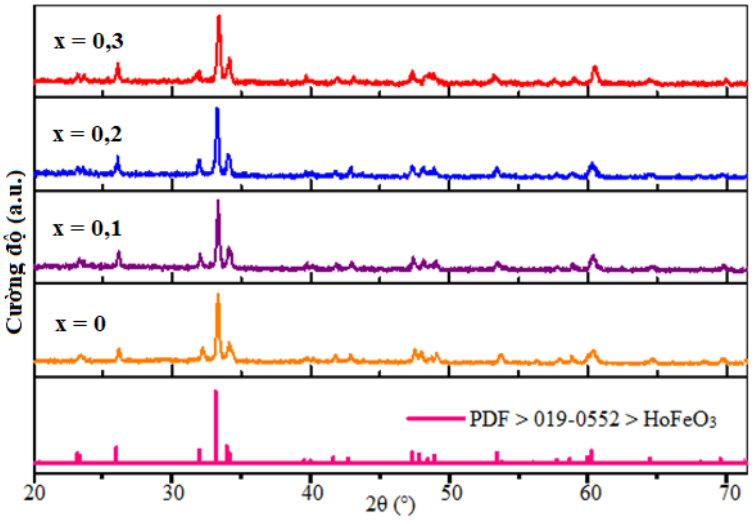
Các thông số tương ứng với tính chất quang được khảo sát qua phổ hấp thu tử ngoại UV-Vis JASCO V-550, Japan, khảo sát trong vùng sóng bức xạ tia tử ngoại gần (λ = 200 ÷ 400 nm) và sóng trong vùng khả kiến (λ = 400 ÷ 800 nm). Giá trị E_g được tính toán theo công thức sau:

$$Ah\nu = \sqrt{\alpha\left(h\nu - E_g\right)} \qquad (4)$$

Trong đó, A là hệ số hấp thu, $h\nu$ là năng lượng, α là hằng số đặc trưng cho sự hấp thu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích XRD



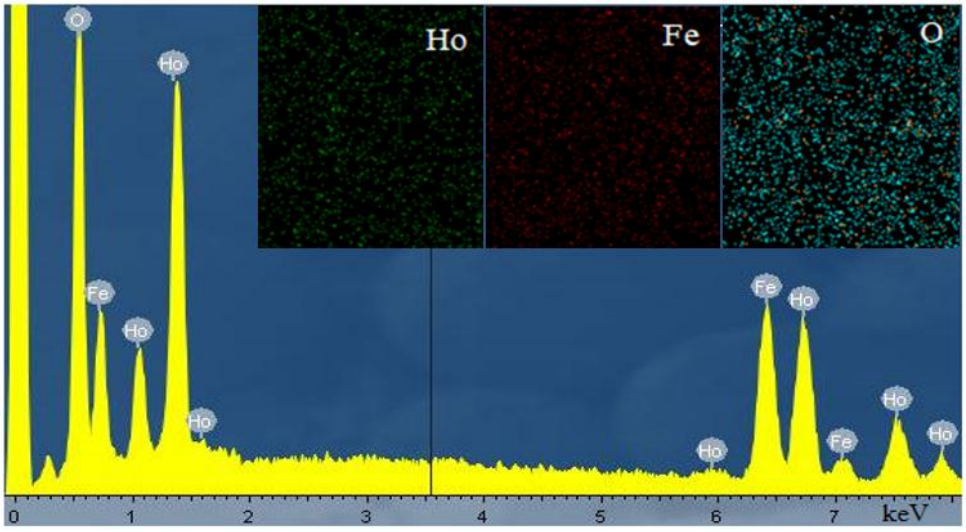
Hình 1. Giản đồ PXRD hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

Giản đồ PXRD của hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) cho thấy các peak hình dạng sắc nhọn, cường độ cao, mũi peak hẹp, đường nền mịn, phẳng. Quan sát trên chứng tỏ vật liệu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) có thành phần pha ổn định, độ kết tinh của tinh thể cao. Dữ liệu PXRD chỉ ra khi lượng Mn thêm vào tăng thì góc 2θ của peak nhiễu xạ cực đại (peak 112) cũng tăng theo và dịch chuyển về bên phải, thể hiện rõ có sự gắn kết của Mn trong hệ vật liệu nền HFO. Dữ liệu về thông số tinh thể hệ vật liệu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) được đưa ra trong Bảng 1. Giá trị β giảm và giá trị D_{XRD} tăng khi hàm lượng Mn thêm vào hệ vật liệu nền HFO tăng dần từ x = 0 đến x = 0,3; tương ứng với sự tăng của kích thước tinh thể theo hàm lượng nguyên tố Mn thêm vào. Hiện tượng này có thể được giải thích do bán kính ion $_{25}Mn^{3+}$ (72 pm) lớn hớn bán kính ion $_{26}Fe^{3+}$ (69 pm), và cũng được chỉ ra trong các công bố trước ở hệ $NdFeO_3$ pha tạp Ni hoặc Mn [12-13]. Thông thường, khi bán kính ion thay thế lớn hơn bán kính ion bị thay thế sẽ dẫn đến thể tích ô mạng tinh thể tăng. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này thể tích ô mạng tinh thể giảm dần theo hàm lượng Mn thay thế. Kết quả này được giải thích là do có thể không phải tất cả ion Mn^{2+} bị oxi hoá thành Mn^{3+} để thay thế cho ion Fe^{3+} trong perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$. Do vậy, để cân bằng điện tích cục bộ, một phần ion Fe^{3+} có thể bị oxi hoá thành Fe^{4+} có bán kính bé hơn, dẫn đến thể tích ô mạng tinh thể giảm.

Bảng 1. Thông số mạng tinh thể hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

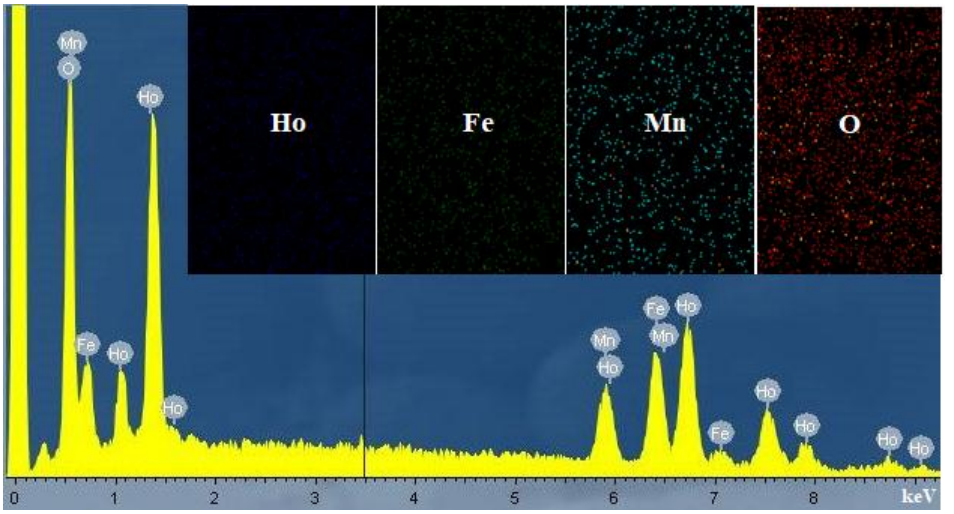
$HoFe_{1-x}Mn_xO_3$	β, (°)	D_{XRD}, nm	a, Å	b, Å	c, Å	V, $Å^3$
x = 0	0,2244	33,69	5,26	5,58	7,56	224,52
x = 0,1	0,1870	42,01	5,26	5,56	7,56	220,73
x = 0,2	0,1309	53,35	5,27	5,56	7,56	222,19
x = 0,3	0,1309	57,35	5,25	5,60	7,53	221,35

Phân tích EDX



Hình 2. Phổ EDX và EDX-mapping của mẫu $HoFeO_3$ (x = 0)

Để chứng tỏ có sự pha tạp Mn vào trong hệ vật liệu nền HFO, hai mẫu pha tạp với x = 0 và x = 0,3 trong hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ được đo phổ EDX như được thể hiện trên các Hình 2 và 3. Phổ EDX của mẫu x = 0 ($HoFeO_3$) chỉ ra các peak của các nguyên tố Ho, Fe, O. Trong khi đó mẫu x = 3 ($HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$) có peak của nguyên tố Mn. Quan sát trên nhấn mạnh rằng các mẫu vật liệu tổng hợp x = 0 và x = 3 không xuất hiện bất kì nguyên tố tạp chất nào. Phần trăm khối lượng của các nguyên tố của các mẫu vật liệu x = 0 và x = 3 được thể hiện trong Bảng 2, khẳng định sự phù hợp giữa giá trị đo đạc bằng thực nghiệm và giá trị tính toán theo lí thuyết của vật liệu nền $HoFeO_3$ cũng như vật liệu pha tạp $HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$.



Hình 3. Phổ EDX và EDX-mapping của mẫu $HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ (x = 0,3)

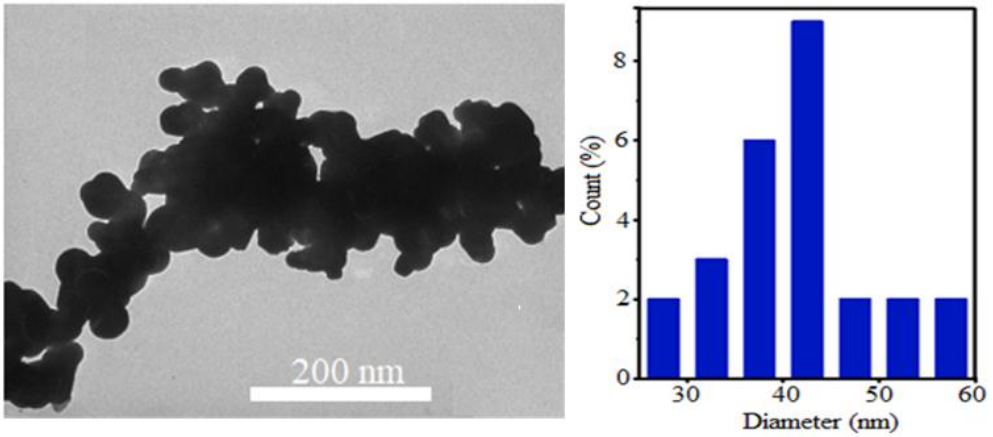
Bảng 2. Thành phần các mẫu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0 và 0,3)

Mẫu vật liệu	Tên nguyên tố	% khối lượng	
		Theo lí thuyết	Theo thực nghiệm
$HoFeO_3$	Ho	61,36	59,69
	Fe	20,78	20,62
	O	17,86	19,69
$HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$	Ho	61,43	56,93
	Fe	14,56	14,39
	Mn	6,13	8,22
	O	17,88	20,46

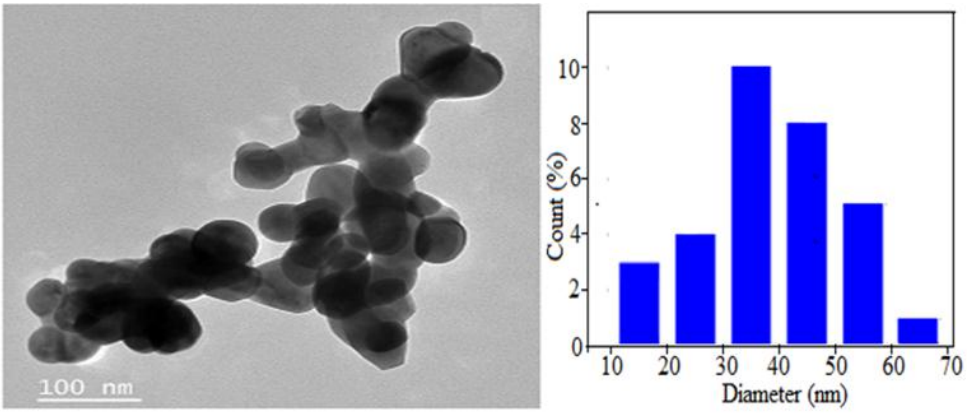
3.2. Quan sát ảnh TEM

Hình 4 trình bày kết quả chụp ảnh TEM và đồ thị phân bố hạt theo kích thước của hệ hạt nano HFO, cho thấy các hạt nano chế tạo được có hình thái học tương đối đồng nhất với kích thước từ 30 đến 60nm. Quan sát ảnh TEM cũng chỉ ra có sự kết tụ của các hạt nano HFO với nhau để tạo thành các chùm hạt nano hay đám hạt nano kéo dài. Sự pha tạp nguyên tố Mn vào mẫu vật liệu nano HFO không thể hiện rõ nét tới hình thái cấu trúc của

hệ hạt nano nền. Ảnh TEM của mẫu pha tạp Mn với tỷ lệ x = 3 ($HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$) chỉ ra hình thái cấu trúc đồng nhất dạng hình cầu hoặc giả cầu của hệ hạt nano, kích thước phần lớn các hạt cũng trong khoảng 30–60nm như quan sát được ở Hình 5. Kết quả này cho thấy khi pha tạp Mn vào hệ vật liệu nền HFO thì kích thước và hình dáng của hạt nano không thay đổi nhiều.



Hình 4. Ảnh TEM và đồ thị phân bố hạt theo kích thước của mẫu $HoFeO_3$

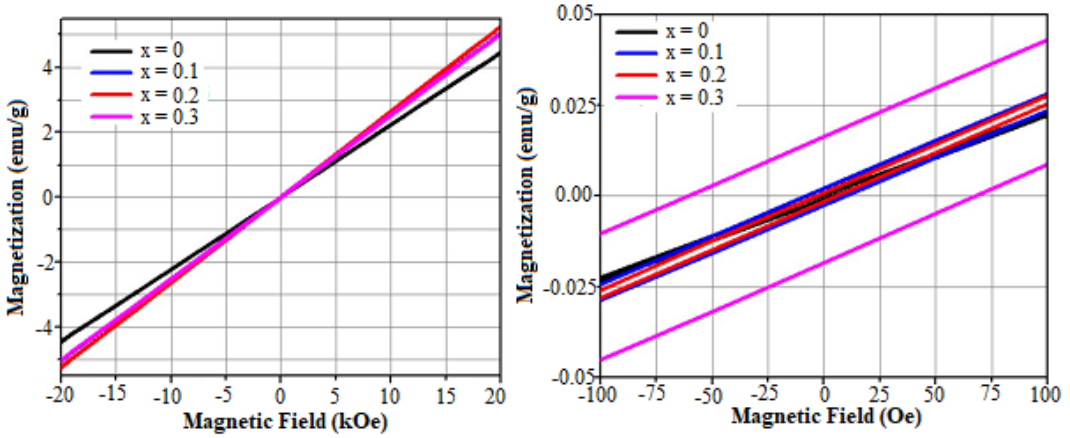


Hình 5. Ảnh TEM và đồ thị phân bố hạt theo kích thước của mẫu $HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$

Phân tích VSM

Hình 6 là phổ VSM của hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3). Đặc trưng từ tính bao gồm độ từ dư (M_r, $emu \cdot g^{-1}$), từ độ (M_s, $emu \cdot g^{-1}$) và lực kháng từ (H_c, Oe) của hệ vật liệu được tóm tắt ở Bảng 3. Phổ VSM thể hiện rõ các đường cong mô tả sự từ hoá của hệ vật liệu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ tiếp tục đi lên tại giá trị H = ± 20000Oe, trong khi giá trị lực kháng từ đo được đều khá thấp: H_c < 10Oe (ngoại trừ mẫu $HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ có H_c = 64,24Oe), độ từ dư M_r gần như bằng không ($M_r \sim 0$), còn độ từ hoá M_s ~ 5emu/g (rất lớn). Khi tăng hàm lượng pha tạp Mn trong mạng tinh thể HFO, các giá trị (M_r, M_s và H_c) đều tăng, mặc dù biến đổi không theo qui luật. Sự tăng các đặc trưng từ tính của hệ $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ có thể là do tăng tính dị hướng từ tinh thể khi tăng hàm lượng Mn trong mạng tinh thể HFO, phù hợp với một số hệ vật liệu nano perovskite $RFeO_3$ pha tạp đã được công bố trước đây [9-13]. Giá trị H_c và M_r của các mẫu vật liệu nano-perovskite

$HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ trong công trình này bé hơn, nhưng M_s lại lớn hơn rất nhiều so với một số hệ perovskite đất hiếm $RFeO_3$ (R = Y, Ho, La, Nd) pha tạp Ni, Co, Ba đã công bố trước đây. Các mẫu vật liệu nano orthoferrite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0; 0,1; 0,2 và 0,3) tổng hợp được có lực kháng từ và độ từ dư bé, độ từ hoá lớn và chưa đạt bão hoà ở từ trường 20000Oe, chúng thuộc loại vật liệu thuận từ thể hiện đặc tính siêu thuận từ, do đó có thể ứng dụng làm vật liệu từ hoạt động ở từ trường cao.



Hình 6. Đường cong VSM ở nhiệt độ phòng của hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ đo ở 20kOe (trái) và 100Oe (phải)

Bảng 3. Thông số từ tính của hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0; 0,1; 0,2 và 0,3)

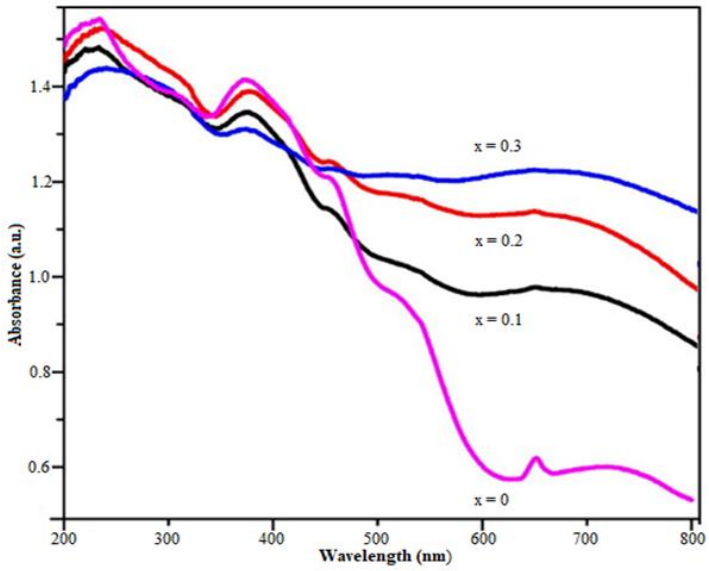
Vật liệu	H_c, Oe	M_r, emu/g	M_s, emu/g
$HoFeO_3$	0,023	$3,83 \cdot 10^{-6}$	2,68
$HoFe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$	8,79	$2,32 \cdot 10^{-3}$	5,10
$HoFe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$	4,37	$1,16 \cdot 10^{-3}$	5,25
$HoFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$	64,24	$17,36 \cdot 10^{-3}$	5,00

3.4. Phân tích UV-Vis

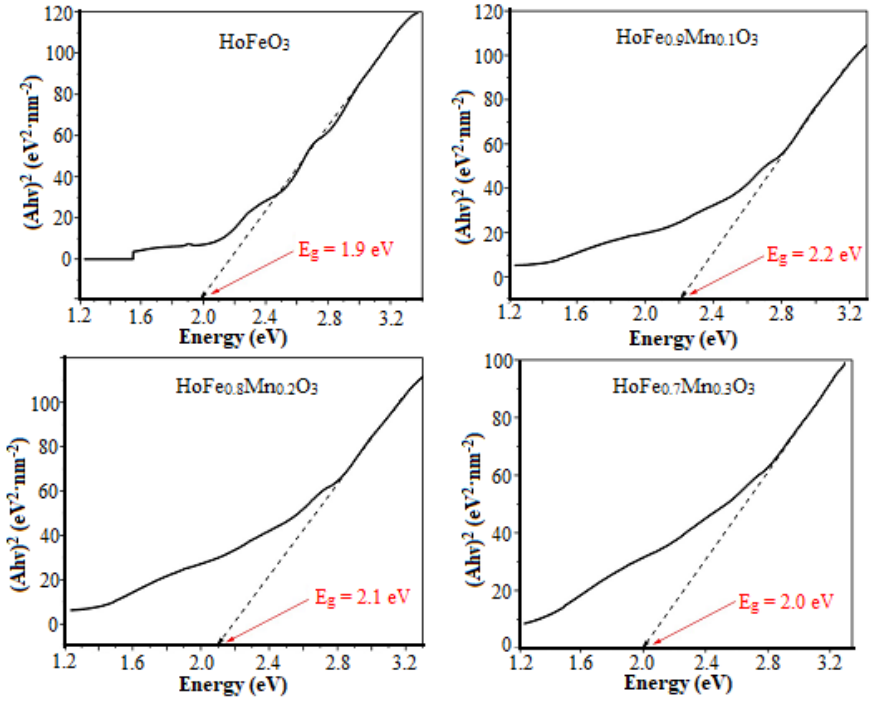
Tập hợp các phổ UV-Vis của hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) được trình bày trong Hình 7. Các mẫu vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ thể hiện sự hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng UV ($\lambda = 200 \div 400$nm) và vùng Vis ($\lambda \sim 400 \div 800$nm). Điều thú vị đối với hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ ở nghiên cứu này là không có sự biến đổi về độ hấp thu quang khi pha tạp Mn với các tỉ lệ x khác nhau trong vùng UV. Tuy nhiên, ở vùng khả kiến (vùng Vis) thì các mẫu chứa Mn lại có khả năng hấp thu quang lớn hơn rất nhiều so với mẫu HFO thuần và tăng dần khi hàm lượng Mn thêm vào tăng, chỉ ra hướng ứng dụng của hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ ở vùng sóng ánh sáng khả kiến [14-15]. Hình 8 trình bày đồ thị xác định giá trị E_g của hệ vật liệu nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3). Giá trị band gap của hệ vật liệu nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ xác định được từ đồ thị là khoảng 2eV, không có sự lệch nhau nhiều giữa mẫu vật liệu HFO thuần và HFO pha tạp Mn.

Trong nghiên cứu này, khả năng xúc tác quang của hệ perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

tăng theo hàm lượng Mn pha tạp là dựa vào giá trị năng lượng vùng cấm giảm và độ hấp thụ quang trong vùng khả kiến tăng khi tăng hàm lượng Mn pha tạp (Hình 7 và Hình 8). Đây cũng là ưu điểm của mẫu pha tạp so với mẫu thuần, điều này có thể là do electron từ vùng hoá trị của nguyên tố O dễ nhảy lên vùng dẫn 3d không chỉ đối với Fe mà còn đối với Mn. Giá trị band gap nhỏ của hệ vật liệu $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ chỉ ra sự phù hợp để ứng dụng vật liệu không những trong quang xúc tác mà còn sử dụng để chế tạo cảm biến khí hoặc điện cực của pin nhiên liệu [14-15].



Hình 7. Phổ hấp thu UV-Vis của hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$



Hình 8. Các đồ thị xác định giá trị E_g của hệ nano-perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công hệ vật liệu nano perovskite $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x từ 0 đến 0,3) sử dụng phương pháp kết tủa đồng thời với tác nhân kết tủa là dung dịch Na_2CO_3 0,15M. Phân tích XRD và TEM chỉ ra có sự pha tạp Mn trong mạng tinh thể HFO và đã ảnh hưởng đến cấu trúc như làm giảm thể tích ô mạng, gia tăng kích thước tinh thể, nhưng ảnh hưởng không đáng kể đến hình dạng và kích thước hạt. Sự pha tạp Mn trong mẫu HFO làm tăng nhanh các thông số từ (H_c, M_r và M_s) của mẫu vật liệu và tăng sự hấp thu quang trong vùng khả kiến (λ = 400 ÷ 800nm). Các hệ hạt nano $HoFe_{1-x}Mn_xO_3$ có tính chất thuận từ với độ từ hoá lớn, có khả năng sử dụng để chế tạo các thiết bị làm việc ở từ trường cao do chưa đạt giá trị bão hoà ở 20000 Oe, đồng thời chúng cũng thể hiện tiềm năng quang xúc tác do có độ hấp thu mạnh trong vùng tử ngoại (UV) và cả trong vùng ánh sáng khả kiến (Vis) với giá trị band gap nhỏ (E_g ~ 2eV).

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] Z.Q. Wang, Z.Y. Lan, X.R. Zeng, Q.F. Chen, ‘‘Magnetic structures and optical properties of rare-earth orhtoferrites $RFeO_3$ (R = Ho, Er, Tm and Lu)’’, *Solid State Communications*, 288, 10-17, 2017.

[2] V.V. Pavlov, A.R. Akbashev, A.M. Kalashnikova, V.A. Rusakov, A.R. Kaul, M. Bayer, R.V. Pisarev, ‘‘Optical properties and electronic structure of multiferroic hexagonal, orthoferrite $RFeO_3$ (R=Ho, Er, Lu)’’, *Journal of Applied Physics*, 111, 056105, 2012.

[3] T.G. Ho, T.D. Ha, Q.N. Pham, H.T. Giang, T.A.T. Do, T.T. Do, ‘‘Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides $LnFeO_3$ (Ln = La, Nd and Sm)’’, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 158(1), 246-251, 2011.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Z. Habib, K. Majid, M. Ikram, K. Sultan, S. Ahmad, K. Asokan, ‘‘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.

[7] G. Kotnana, S.N. Jammalamadaka, ‘‘Enhanced spin – Reorientation temperature and origin of magnetocapacitance in $HoFeO_3$’’, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 418, 81-85, 2016.

[8] T.K.C. Nguyen, A.T. Nguyen, V.O. Mittova, H.D. Chau, T.L. Nguyen, I.Y. 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.

[9] H.D.T. Pham, L.T.T. Nguyen, V.O. Mittova, H.D. Chau, I.Y. Mittova, A.T. Nguyen, X.V. Bui, ‘‘Structural, optical and magnetic properties of Sr and Ni co-doped $YFeO_3$ nanoparticles prepared by simple co-precipitation method’’, *Jouranl of Materials Science: Materials in Electronic*, 33, 14356-14367, 2022.

[10] 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 Jouranl of Chemistry*, 34, 1279-1283, 2022.

[11] F.A. Nada, G. Ahmed, H.E.A. Ekram, ‘‘Perovskite nanomaterials - Synthesis, characterization, and applications’’, *Intechopen*, 1, 1-46, 2015.

[12] A. Somvanshi, S. Manzoor, S. Husain, M.W. Khan, ‘‘Exploration of electronic structure, vibrational spectra and defect energy of Mn incorporated neodymium orthoferrite perovskites’’, *AIP Conference Proceedings*, 2115, 2019.

[13] S.A. Mir, M. Ikram, K. Asokan, ‘‘Structural, optical and dielectric properties of Ni substituted $NdFeO_3$’’, *Optik*, 125(23), 6903-6908, 2014.

[14] K.D. Martinson, I.S. Kondarshkova, S.O. Omarov, D.A. Sladkovskiy, A.A. Kiselev, T.Y. Kiseleva, V.I. Popkov, ‘‘Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline $HoFeO_3$ for processes of n-hexane conversion’’, *Advanced Powder Technology*, 31(1), 402-408, 2020.

[15] 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 of General Chemistry*, 88(12), 2465-2471, 2018.

Ngày nhận bài: 02/3/2024 Ngày chấp nhận đăng: 27/3/2024