

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRUNG TÂM HỖ TRỢ NGHIÊN CỨU CHÂU Á**



BÁO CÁO TỔNG KẾT

**KẾT QUẢ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU
NHẬN TÀI TRỢ CỦA TRUNG TÂM HỖ TRỢ NGHIÊN CỨU CHÂU Á**

Tên đề tài: Chế tạo và nghiên cứu các tính chất của bán dẫn từ pha loãng
 $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

Chủ nhiệm đề tài: PGS.TS. Trịnh Thị Loan

Hà Nội, tháng 5 năm 2021

PHẦN I. THÔNG TIN CHUNG

1.1. Tên đề tài: Chế tạo và nghiên cứu các tính chất của bán dẫn từ pha loãng $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$

1.2. Danh sách chủ nhiệm, thành viên tham gia thực hiện đề tài

TT	Chức danh, học vị, họ và tên	Đơn vị công tác	Vai trò thực hiện đề tài
1	PGS.TS. Trịnh Thị Loan	Khoa Vật lý, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội	Chủ nhiệm đề tài
2	Ngọc An Bang	Khoa Vật lý, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội	Ủy viên
3	PGS.TS. Nguyễn Ngọc Long	Khoa Vật lý, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội	Ủy viên
4	ThS. Vũ Hoàng Hương	Khoa Vật lý, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội	Ủy viên

1.3. Đơn vị chủ trì: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

1.4. Thời gian thực hiện:

1.4.1 Theo hợp đồng: từ tháng 4 năm 2019 đến tháng 4 năm 2021

1.4.2 Gia hạn (nếu có): đến tháng..... năm.....

1.4.3 Thực hiện thực tế: từ tháng 4 năm 2019 đến tháng năm 2021

1.5. Những thay đổi so với thuyết minh ban đầu (nếu có):

(Về mục tiêu, nội dung, phương pháp, kết quả nghiên cứu và tổ chức thực hiện; nguyên nhân; ý kiến của cơ quan quản lý)

1.6. Tổng kinh phí được phê duyệt của đề tài: 150 triệu đồng.

PHẦN II. TỔNG QUAN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Đặt vấn đề

Titan đioxit (TiO_2) là một chất bán dẫn quan trọng. Trong những thập kỷ vừa qua, TiO_2 kích thước nano mét đã thu hút được sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học do TiO_2 là một vật liệu giá thành thấp, không độc hại, ổn định về mặt hóa học và sinh học cũng như các tính chất quang học và điện tử đồng nhất [1-4]. Tuy nhiên, TiO_2 tinh khiết có độ rộng vùng cấm lớn ($E_g = 3,23$ eV đối với pha anatase và $E_g = 3,06$ eV (chuyển mức thẳng) hoặc 3,10 eV (chuyển mức gián tiếp) đối với pha rutile nên không thể tận dụng được dải ánh sáng nhìn thấy. Trong những năm gần đây, nhiều nỗ lực đáng kể đã được thực hiện nhằm chế tạo các hạt nano TiO_2 biến tính có hoạt tính quang học dưới tác dụng của ánh sáng trong vùng nhìn thấy ($\lambda > 400$ nm). Giải pháp chủ yếu là pha tạp các nguyên tố kim loại chuyển tiếp, thậm chí cả các nguyên tố phi kim vào TiO_2 ; khi đó phổ hấp thụ của vật liệu có thể mở rộng sang vùng ánh sáng nhìn thấy (400 – 700 nm) [4,5]. Tạp chất mở ra khả năng thay đổi cấu trúc điện tử và tinh thể của các hạt nano TiO_2 , làm thay đổi thành phần hóa học, tính chất quang và từ tính của vật

liệu. Trong số các kim loại chuyển tiếp, kim loại sắt được coi là một ứng cử viên thích hợp, vì bán kính ion hiệu dụng trong phối trí bát diện của Fe^{3+} (0,645 Å) gần bằng Ti^{4+} (0,605 Å) [6]. Do đó, nó có thể dễ dàng kết hợp vào mạng nền TiO_2 . Sự pha tạp sắt trong TiO_2 có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác [7] và có thể là vật liệu thu năng lượng mặt trời đầy hứa hẹn cho các ứng dụng trong tách nước bằng quang điện tử để tạo hydro [8]. Được biết rằng các tính chất quang và từ tính phụ thuộc vào các nút khuyết oxy và/hoặc nồng độ sai hỏng trong chất bán dẫn. Tuy nhiên, việc xác định rõ ràng bản chất của các sai hỏng gây ra các đặc tính quang và từ tính đã quan sát được vẫn là một thách thức đáng kể đối với các nhà nghiên cứu. Các hạt nano $\text{TiO}_2: \text{Fe}^{3+}$ đã được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như sol-gel [9,10], electrochemical anodization [11], solvothermal [12], thủy nhiệt [13] và plasma nhiệt [14].

Với mong muốn tạo được vật liệu TiO_2 tận dụng được tối đa dải năng lượng ánh sáng mặt trời, góp phần vào công cuộc nghiên cứu tìm hiểu các tính chất của loại vật liệu này và cũng mong muốn mở rộng hướng nghiên cứu của nhóm. Trong đề tài này chúng tôi đã tiến hành tổng hợp các hạt nano TiO_2 pha tạp Fe^{3+} bằng các phương pháp thủy phân kết hợp với thủy nhiệt; nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo, cũng như nồng độ tạp chất Fe^{3+} lên cấu trúc, sự chuyển pha của tinh thể TiO_2 thông qua các giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman và nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ các ion Fe^{3+} đến năng lượng vùng cấm E_g , cũng như E_u (Urbach energy) của TiO_2 . Đặc biệt khi được pha tạp là các nguyên tố như Mn, Fe, Co, vật liệu TiO_2 trở thành vật liệu bán dẫn từ pha loãng (Diluted magnetic semiconductors (DMS)). Vật liệu bán dẫn từ pha loãng phục vụ mục đích của vật liệu điện tử vì vật liệu này được công bố là có khả năng spin cao [15]. Vật liệu bán dẫn từ pha loãng đã thu hút được nhiều sự chú ý trong thập kỷ qua do chúng có những tính chất nội tại hiếm có vừa có tính chất quang, vừa có tính chất từ và tính chất điện. Chúng có tiềm năng thú vị đối các thiết bị mới trong lĩnh vực điện tử và các lĩnh vực liên quan [16].

2. Mục tiêu

- Nghiên cứu để tìm ra qui trình công nghệ chế tạo thành công các hạt nano TiO_2 pha tạp Fe^{3+} ít tốn kém.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo, cũng như nồng độ tạp chất Fe^{3+} lên cấu trúc, sự chuyển pha của tinh thể TiO_2 thông qua các giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ các ion Fe^{3+} đến năng lượng vùng cấm E_g , cũng như E_u (Urbach energy) của TiO_2 .
- Nghiên cứu ảnh hưởng của tạp chất đến tính chất từ của TiO_2 .

Đề tài được thực hiện với mong muốn mở rộng phạm vi nghiên cứu của nhóm và các kết quả của nghiên cứu của đề sẽ góp phần làm tăng khả năng ứng dụng của loại vật liệu TiO_2 . Việc thực hiện đề tài cũng là cơ sở giúp cho các cán bộ khoa vật lý, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội nâng cao và chuyên sâu về trình độ chuyên môn.

3. Phương pháp nghiên cứu

• Quá trình thủy phân

Cơ sở khoa học của quá trình thủy phân là quá trình phân giải một hợp chất hóa học có phân tử lượng cao, với sự tham gia của nước để tạo ra những hợp chất hóa học mới có phân tử lượng thấp hơn.

- **Phương pháp thủy nhiệt**

Phương pháp thủy nhiệt là phản ứng xảy ra do có sự kết hợp của các dung dịch hoặc các khoáng chất ở nhiệt độ và áp suất cao để hòa tan và tái kết tinh vật liệu mà ở nhiệt độ thường không hòa tan được. Theo định nghĩa của Byrappa và Yoshimura, thủy nhiệt chỉ là quá trình hóa học xảy ra trong một dung dịch (có nước hoặc không có nước) ở nhiệt độ cao và áp suất trên 1atm. Việc thúc đẩy nhanh phản ứng giữa các pha rắn được thực hiện bằng phương pháp thủy nhiệt tức là phương pháp dùng nước dưới áp suất cao và nhiệt độ cao hơn điểm sôi bình thường. Lúc đó dung môi thực hiện hai chức năng: thứ nhất vì nó ở trạng thái lỏng hoặc trạng thái hơi nên đóng chức năng môi trường truyền áp suất, thứ hai nó đóng vai trò hòa tan một phần chất phản ứng dưới áp suất cao, do đó phản ứng được thực hiện trong pha lỏng hoặc có sự tham gia một phần của pha lỏng hoặc pha hơi. Phương pháp thủy nhiệt cũng được sử dụng để nuôi tinh thể. Thiết bị sử dụng trong phương pháp này là nồi hấp (autoclave) hay bình thủy nhiệt.

- **Cấu tạo của bình thủy nhiệt gồm:**

- Bình Teflon là bình đỡ các dung dịch tiền chất và không phản ứng với hóa chất.

- Vỏ thép chịu được nhiệt độ cao và áp suất cao.

- **Ưu điểm của phương pháp thủy nhiệt:**

- Phản ứng hóa học dưới nhiệt độ và áp suất cao nên tốc độ và thời gian phản ứng nhanh.

- Phản ứng trong bình teflon kín nên ít chịu tác động của môi trường.

- Bằng cách thay đổi tỷ lệ tiền chất, áp suất, nhiệt độ, thời gian phản ứng có thể điều khiển được kích thước, hình thái hạt theo mong muốn, sự phân bố kích thước hạt hẹp đồng đều...

- Sản phẩm có độ tinh khiết cao, điều khiển được cấu trúc vi hạt cũng như tính chất hóa lý của chúng.

- Hiệu suất phản ứng cao, khi có mặt dung dịch thì nhiệt độ xảy ra phản ứng thấp hơn.

- Trang thiết bị rẻ tiền phù hợp với quy mô phòng thí nghiệm.

Với ưu các ưu điểm trên, phương pháp thủy nhiệt được chọn để chế tạo mẫu $\text{TiO}_2:\text{Cr}^{3+}$ với tiền chất ban đầu:

- Dung dịch TiCl_4 .

- Dung dịch FeCl_3 (0,02 M)

- Dung dịch H_2SO_4 (10 %).

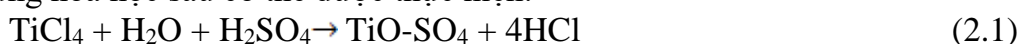
- Dung dịch NH_4OH .

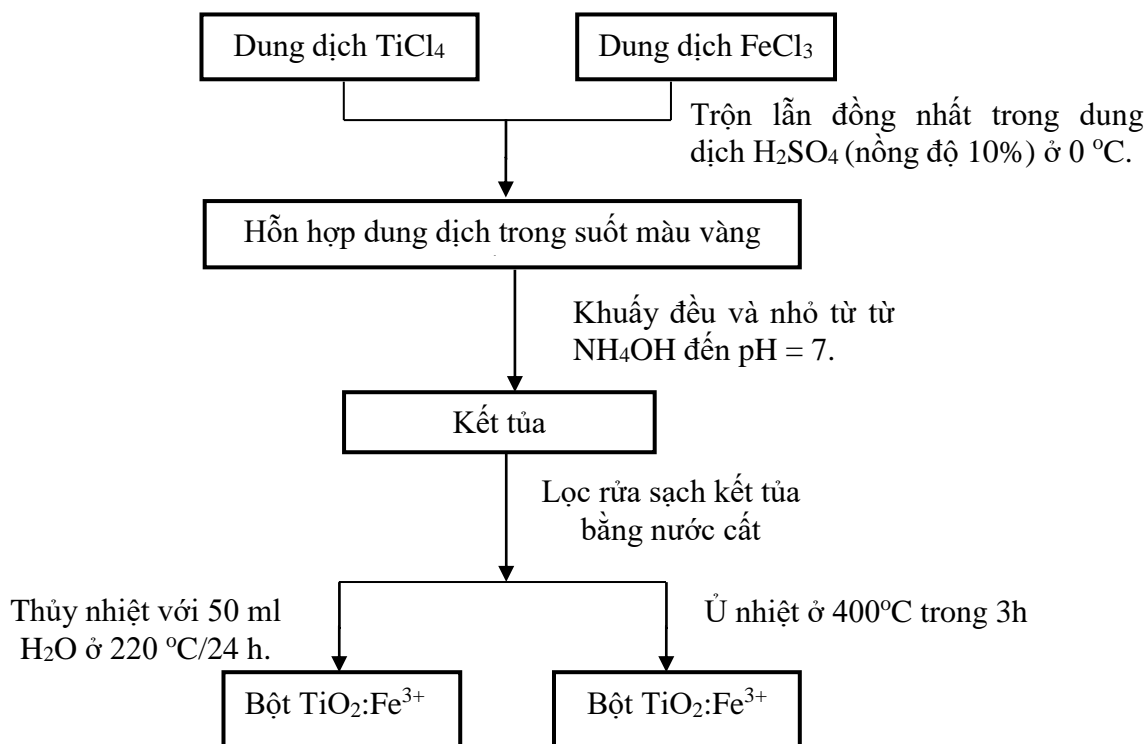
- Nước trung cất và giấy quỳ tím kiểm tra độ pH.

Quy trình chế tạo các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ được trình bày trên hình 1 với các bước cụ thể được trình bày như sau:

- Bước 1: Trước tiên cốc đựng 20 ml dung dịch H_2SO_4 (10%) được đặt vào khay dung dịch nước đá để hạ nhiệt độ xuống dưới 10 °C.

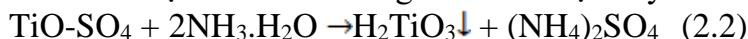
- Bước 2: Bổ sung 2ml dung dịch TiCl_4 ($d=1,73$ g/ml) vào dung dịch H_2SO_4 trên. Hỗn hợp dung dịch được khuấy đều trên máy khuấy từ trong khoảng 20 phút. Đưa cốc chứa hỗn hợp dung dịch ra khỏi khay nước đá và tiếp tục khuấy đều cho đến khi nhiệt độ của hỗn hợp dung dịch cân bằng với nhiệt độ phòng. Trong quá trình này, phản ứng hóa học sau có thể được thực hiện:





Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$.

- Bước 3: Dùng dung dịch NH_4OH ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) nhỏ từ từ vào hỗn hợp dung dịch trên cho đến khi độ PH = 7. Phương trình hóa học xảy ra như dưới đây:



- Bước 4: Lọc, rửa sạch hỗn hợp nhận được từ phương trình (2.2) nhiều lần bằng nước cất. Sản phẩm thu được được chia ra làm hai phần:

+ Một phần kết tủa được cho vào bình teflon với 50 ml H_2O và đưa đi thủy nhiệt ở nhiệt độ $T=220^\circ\text{C}$ trong 24 giờ.

+ Phần còn lại của kết tủa được mang đi ủ nhiệt ở 400°C trong 3 giờ.

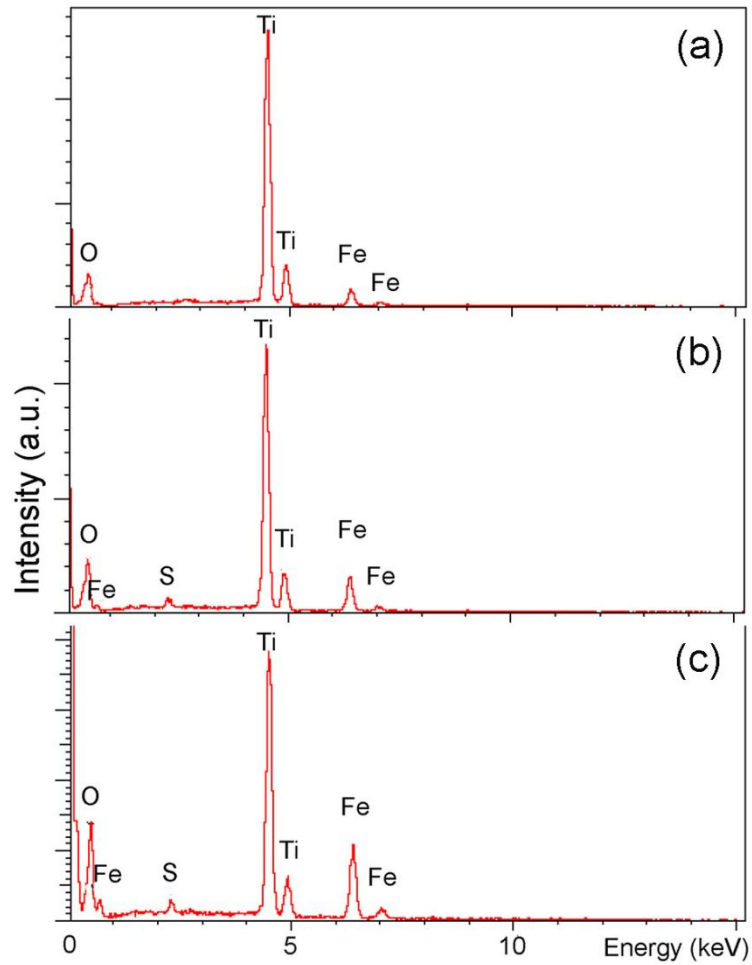
+ Một phần kết tủa được cho vào bình teflon với 50 ml H_2O và đưa đi thủy nhiệt ở nhiệt độ $T = 220^\circ\text{C}$ trong 24 giờ, sấy khô ở 120°C trong 24 h.

+ Phần còn lại của kết tủa được mang đi ủ nhiệt ở 400°C trong 3 giờ.

Hình thái bề mặt của các hạt nano $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL/JEM 1010). Thành phần của các mẫu được xác định bằng máy đo EDS để phân tích thành phần nguyên tố (EDAX-Model APOLLO XL) gắn với kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) Nova NANOSEM-450, FEI. Cấu trúc tinh thể của các mẫu chuẩn bị đã được nghiên cứu bằng cách sử dụng máy đo nhiễu xạ tia X (XRD) của Đức D5005, với bức xạ $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Phổ Raman được thực hiện bằng máy quang phổ kế LabRam HR800, Horiba với bước sóng kích thích 632,8 nm. Phổ phản xạ khuếch tán được ghi lại trên máy quang phổ VARIAN UV-VIS-NIR Cary-5000. Hàm Kubelka-Munk (KM) $F(R)$ được tính theo phương trình: $F(R) = (1-R)^2/(2R) = K/S$, trong đó R, K và S là phản xạ, hấp thụ và hệ số tán xạ, tương ứng. Phổ huỳnh quang (PL) được ghi lại ở nhiệt độ phòng bằng máy đo quang phổ Jobin Yvon FL3-22, Hoa Kỳ với đèn xenon 450 W làm nguồn kích thích. Tính chất từ của vật liệu được khảo sát qua phép đo từ kế mẫu dung VSM trên thiết bị DMS 880 tại ĐHBK Hà Nội.

4. Tổng kết kết quả nghiên cứu

4.1. Hình thái học và thành phần nguyên tố



Hình 2. Phổ EDS của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ với các nồng độ khác nhau:
a - 5,08 at%, b- 9,29 at% và c- 14,54 at%.

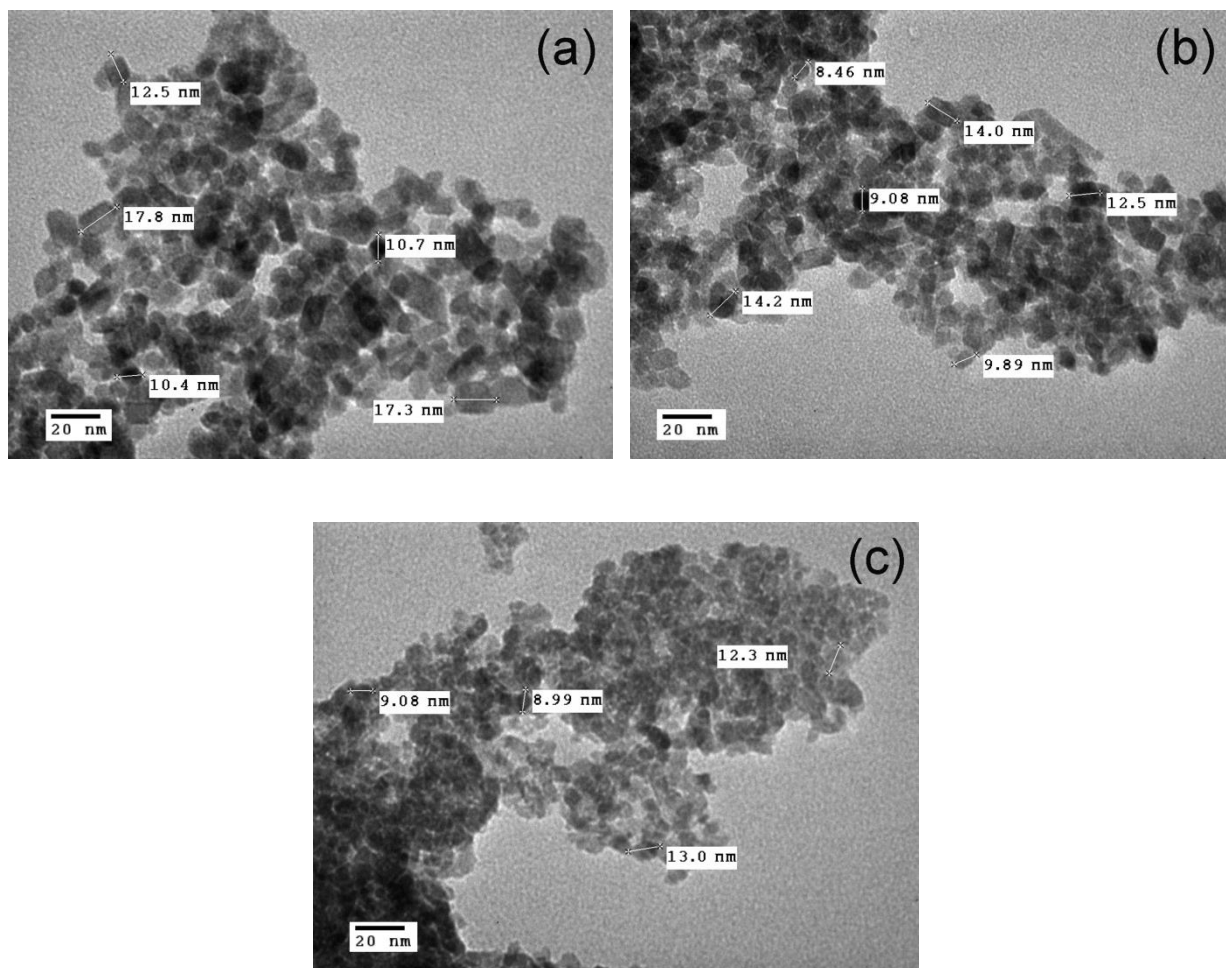
Kết quả phân tích từ các phổ EDS chỉ ra rằng nồng độ tạp chất Fe^{3+} vào mẫu nhỏ hơn so với định lượng ban đầu. Kết quả chi tiết được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các thành phần nguyên tố thu được từ các phổ EDS của các mẫu pha tạp Fe^{3+} với các lượng khác nhau.

Starting Fe^{3+} content (at%)	Ti		O		Fe	
	(wt%)	(at%)	(wt%)	(at%)	(wt%)	(at%)
1	65,55	39,31	33,56	60,24	0,89	0,46
4	62,72	37,23	34,52	61,36	2,75	1,40
8	50,14	27,62	41,47	68,41	8,39	3,96
10	53,49	31,27	36,37	63,65	10,14	5,08
16	47,83	28,87	34,22	61,84	17,95	9,29
25	36,74	22,13	35,11	63,33	28,15	14,54

Phổ EDS của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ với các nồng độ 5,08 at%; 9,29 at% và 14,54 at% Fe^{3+} trình bày trong hình 2 cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Ti, O và Fe. Nguyên tố lưu

hình (S) được phát hiện trong phổ EDS của các mẫu được pha tạp với 9,29 và 14,54 at% Fe^{3+} . Nguyên tố này xuất hiện do việc sử dụng H_2SO_4 trong quá trình tổng hợp mẫu.



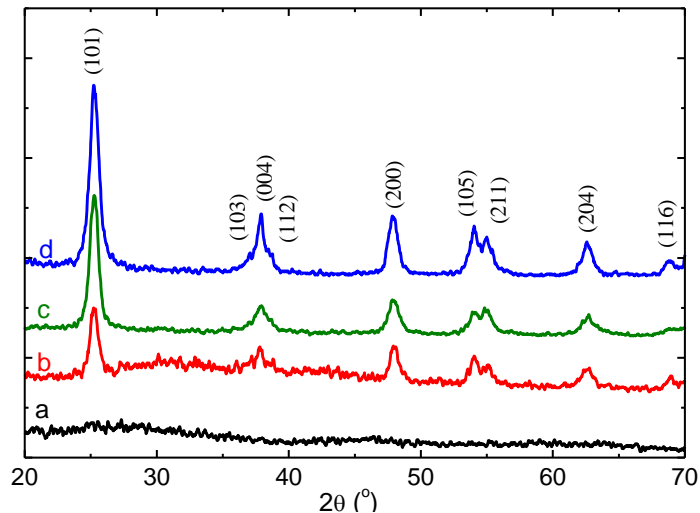
Hình 3. Ảnh TEM của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ với các nồng độ khác nhau: a - 0 at%, b- 3,96 at% và c- 9,29 at%.

Ảnh TEM của các mẫu TiO_2 pha tạp Fe^{3+} với các nồng độ 0; 3,96 và 9,29 at% được trình bày trên hình 3. Kết quả cho thấy hình thái học của các mẫu có dạng gần hình cầu và kích thước của các hạt nano giảm khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mẫu tăng. Mẫu TiO_2 không pha tạp chất có đường kính hạt nằm trong khoảng 10,4-17,8 nm với kích thước hạt trung bình là 13,7 nm, trong khi mẫu pha tạp Fe^{3+} với nồng độ 3,96 at% có đường kính nằm trong khoảng 8,4-14,2 nm và kích thước hạt trung bình là 11,4 nm và mẫu pha tạp Fe^{3+} với nồng độ 9,29 at% có đường kính nằm trong khoảng 8,8-13,0 nm và kích thước hạt trung bình là 10,8 nm. Các giá trị kích thước này phù hợp tốt với các giá trị được ước tính từ các mẫu XRD bằng cách sử dụng công thức Scherrer (trình bày trong phần tiếp theo).

4.2. Các phân tích XRD

Trước tiên, ảnh hưởng của chế độ tạo lên cấu trúc tinh thể của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ được khảo sát. Hình 4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ 5,08

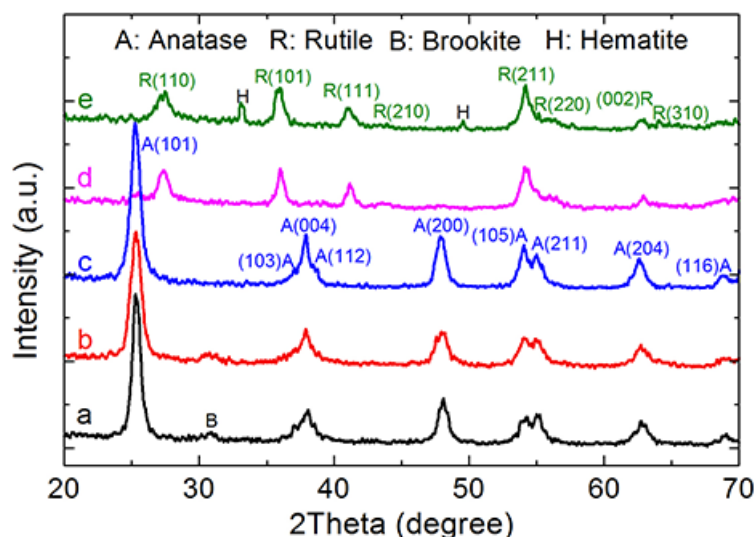
at.% tổng hợp ở các chế độ khác nhau. Kết quả cho thấy sau quá trình thủy phân mẫu thu được là vô định hình, trên giản đồ nhiễu xạ không thấy sự xuất hiện của bất kỳ đỉnh nhiễu xạ nào (hình 4, đường a). Để thu được mẫu tinh thể $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$, sản phẩm vô định hình nhận được sau quá trình thủy phân được tiếp tục xử lý ở các chế độ khác nhau: ủ nhiệt trong môi trường không khí ở $400\text{ }^\circ\text{C}$ trong 3h, thủy nhiệt trong môi trường nước cất hai lần ở nhiệt độ $200\text{ }^\circ\text{C}$ và $220\text{ }^\circ\text{C}$ trong 24 h. Từ các đường b, c và d trên hình 4 có thể thấy rõ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha TiO_2 anatase đã xuất hiện ở các góc 2θ bằng $25,3; 37,9; 48,0; 54,0; 55,2; 62,6$ và $68,7^\circ$. Các đỉnh nhiễu xạ này lần lượt tương ứng với các chỉ số Miller (hkl): (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116).



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ 5,08 at.% tổng hợp ở các chế độ khác nhau: a- sau quá trình thủy phân, b- sau ủ nhiệt ở $400^\circ\text{C}/3\text{h}$, c- sau thủy nhiệt ở $200\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$, d- sau thủy nhiệt ở $220\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Bên cạnh đó, đối với mẫu thủy nhiệt ở $220\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$, hai vai nhiễu xạ ở 2 bên đỉnh $37,9^\circ$ cũng được quan sát thấy ở khoảng $37,0$ và $38,8^\circ$. Hai vai nhiễu xạ này lần lượt tương ứng với các chỉ số Miller (hkl): (103) và (112) của tinh thể TiO_2 anatase. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase, các đỉnh nhiễu xạ liên quan đến các pha khác của TiO_2 cũng như liên quan đến kim loại Fe hoặc các ôxít sắt đều không quan sát thấy. Như vậy mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ 5,08 at.% thủy nhiệt ở $220\text{ }^\circ\text{C}$ trong 24 h là đơn pha TiO_2 anatase. Điều này chỉ ra rằng tạp chất Fe^{3+} có thể đã thay thế ion Ti^{4+} trong mạng TiO_2 . So với hai mẫu xử lý ở các chế độ ủ nhiệt ở $400\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ và thủy nhiệt ở $200\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$, mẫu thủy nhiệt ở $220\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ có các đỉnh nhiễu xạ với cường độ mạnh hơn đáng kể. Trong các phần nghiên cứu tiếp theo, các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} được chúng tôi chọn thủy nhiệt ở nhiệt độ $220\text{ }^\circ\text{C}$, trong 24h.

Ảnh hưởng của nồng độ tạp chất Fe^{3+} lên cấu trúc tinh thể TiO_2 được khảo sát bằng cách sử dụng XRD. Kết quả được trình bày trong Hình 5. Đối với mẫu TiO_2 pha tạp Fe^{3+} với hàm lượng pha tạp 5,08 at.%, các đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở các góc 2θ : $25,3^\circ, 37,0^\circ, 37,9^\circ, 38,8^\circ, 48,0^\circ, 54,0^\circ, 55,2^\circ, 62,6^\circ$ và $68,7^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) và (116) của pha anatase (JCPDS 04-477). Không có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ của các pha khác. Các thông số mạng của các mẫu đã được tính toán và được thể hiện trong Bảng 2.



Hình 5. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ khác nhau : (a) 0 at%, (b) 3,96 at%, (c) 5,08 at%, (d) 9,29 at% và (e) 14,54 at%.

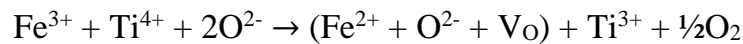
Các giá trị nhận được của các thông số hằng số mạng cho pha anatase gần đúng với giá trị tiêu chuẩn $a = b = 3,783 \text{ \AA}$ và $c = 9,510 \text{ \AA}$ (JCPDS 04-477). Như đã thấy trong Hình 5, đối với các mẫu được pha tạp từ 0 đến 3,96 at% Fe^{3+} , ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha anatase, còn có một đỉnh rất yếu xuất hiện ở giá trị 2θ bằng $30,7^\circ$, có thể liên quan đến mặt (121) của pha brookite. Khi nồng độ Fe^{3+} tăng lên đến 9,29 at% thì hoàn toàn không quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha anatase, thay vào đó là các đỉnh nhiễu xạ mới xuất hiện ở các góc 2θ : $27,3^\circ$, $36,1^\circ$, $41,2^\circ$, $43,7^\circ$, $54,1^\circ$, $56,4^\circ$, $62,9^\circ$ và $64,0^\circ$. Các đỉnh này tương ứng với các mặt (110), (101), (111), (210), (211), (220), (002) và (310) của pha rutile (JCPDS 21-1276). Các thông số mạng tinh thể của mẫu rutil pha tạp 9,29 at% Fe^{3+} tính được là $a = b = (4,613 \pm 0,007) \text{ \AA}$, $c = (2,964 \pm 0,006) \text{ \AA}$, lớn hơn một chút so với giá trị chuẩn $a = b = 4,59330 \text{ \AA}$, $c = 2,95920 \text{ \AA}$ (JCPDS 21-1276). Có thể lưu ý rằng đối với các mẫu pha tạp đến 9,29 at% Fe, không quan sát thấy các pha khác như Fe, Fe_2TiO_5 , FeTiO_3 , Fe_2O_3 và Fe_3O_4 . Kết quả này cho thấy rằng các ion Fe đã được phân bố đều và thay thế ion Ti^{4+} trong mạng tinh thể TiO_2 . Chỉ trong mẫu pha tạp với 14,54 at% Fe^{3+} , ngoài pha rutil, một vài đỉnh nhiễu xạ yếu thuộc pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) đã được quan sát ở 2θ giá trị $33,1^\circ$ và $49,6^\circ$ (JCPDS 33-0664). Như vậy, mẫu TiO_2 pha tạp 14,54 at% Fe^{3+} là hỗn hợp của pha rutil của $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$ và pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Bảng 2. Các thông số hằng số mạng của các mẫu $\text{TiO}_2\text{:Fe}^{3+}$ với các nồng độ khác nhau.

Nồng độ Fe^{3+} (at%)	Các thông số hằng số mạng		Kích thước tinh thể trung bình (nm)
	$a = b$ (Å)	c (Å)	
0 (anatase)	$3,788 \pm 0,004$	$9,48 \pm 0,04$	13
0,46 (anatase)	$3,783 \pm 0,008$	$9,45 \pm 0,06$	11
1,40 (anatase)	$3,783 \pm 0,004$	$9,49 \pm 0,04$	11

3,96 (anatase)	$3,787 \pm 0,004$	$9,50 \pm 0,04$	10
5,08 (anatase)	$3,799 \pm 0,002$	$9,50 \pm 0,02$	11
9,29 (rutile)	$4,613 \pm 0,007$	$2,96 \pm 0,01$	12
14,54 (rutile+hematite)	$4,60 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,02$	9

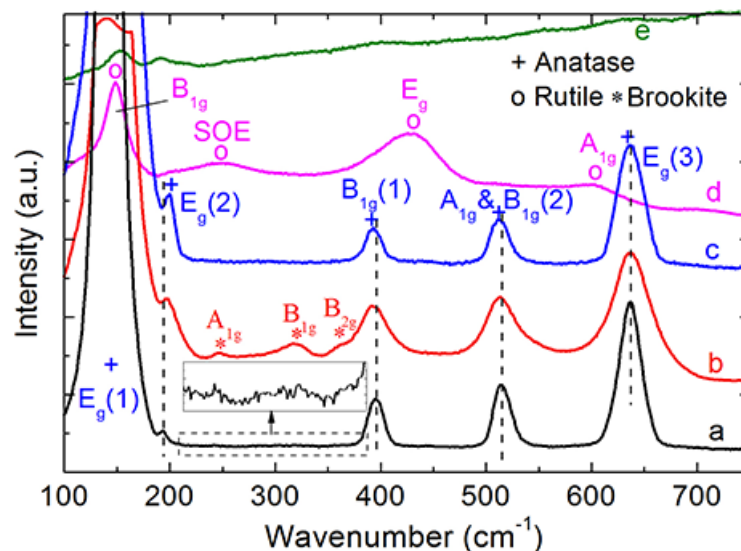
Từ các kết quả nêu trên, có thể thấy rằng pha tạp Fe thúc đẩy quá trình chuyển pha anatase thành rutile (ART). Từ các tài liệu hiện có biết rằng ART của TiO₂ nói chung phụ thuộc vào thành phần, kích thước hạt, tạp chất, bản chất, hàm lượng pha tạp và quá trình xử lý nhiệt, v.v. Việc thúc đẩy ART bằng pha tạp Fe đã được công bố bởi Hirano và các cộng sự [13], với mẫu TiO₂:Fe³⁺ ủ ở nhiệt độ cao (800-950 °C). Nghiên cứu vai trò của các tạp chất trong TiO₂, Hanaor và các cộng sự [17] chỉ ra rằng đối với các cation tạp chất có hóa trị thấp (<4) sẽ thúc đẩy ART và các cation có hóa trị cao (> 4) sẽ ức chế ART. Trong trường hợp của chúng tôi, các mẫu TiO₂: Fe³⁺ không trải qua quá trình ủ ở nhiệt độ cao; do đó lý do tăng cường ART có thể là do ion Fe³⁺ có hóa trị thấp. Sự thay thế của ion Ti⁴⁺ bằng ion Fe³⁺ dẫn đến sự hình thành các nút khuyết oxy ở xen kẽ V_O và Ti của Ti³⁺ hóa trị thấp hơn bằng phản ứng sau [17]:



Nút khuyết oxy V_O tăng cường ART.

4.3. Phổ Raman

Được biết rằng phổ Raman có thể phát hiện ra các biến dạng cục bộ của mạng nền và các sai hỏng tinh thể. TiO₂ có thể tồn tại ở ba dạng pha chính: anatase, rutile và brookite. Anatase và rutile có cấu trúc tinh thể tứ giác và lần lượt thuộc nhóm không gian D^{4h}₁₉ (I4/amd) và D^{4h}₁₄ (P4/mnm). Brookite có cấu trúc trực thoi và thuộc nhóm không gian D^{2h}₁₅ (Pbca). Pha Anatase có sáu mode Raman tích cực với các đối xứng: 1A_{1g}, 2B_{1g} và 3E_g. Pha Rutile có bốn mode Raman tích cực với các đối xứng: B_{1g}, E_g, A_{1g} và B_{2g}. Pha Brookite có 36 mode Raman tích cực với các đối xứng: A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} và B_{3g} [18].



Hình 6. Phổ Raman của mẫu TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ với nồng độ khác nhau : (a) 0 at%, (b) 3,96 at%, (c) 5,08 at%, (d) 9,29 at% và (e) 14,54 at%.

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Fe³⁺ đến cấu trúc vi mô của các hạt nano TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ được khảo sát bằng cách đo phổ Raman ở nhiệt độ phòng (Hình 6). Phổ Raman của mẫu không pha tạp cho thấy năm đỉnh Raman nằm ở 141,6 cm⁻¹, 194,2 cm⁻¹, 395,3 cm⁻¹, 514,1 cm⁻¹ và 636,8 cm⁻¹ tương ứng với các mode E_g(1), E_g(2), B_{1g}(1), A_{1g}&B_{1g}(2) và E_g(3) của pha anatase, trong đó mode E_g(1) có cường độ lớn nhất. Các mode E_g chủ yếu thuộc về dao động kéo giãn đối xứng (symmetric stretching vibration) của O-Ti-O, các mode B_{1g} liên quan đến dao động uốn đối xứng (symmetric bending vibrations) của O-Ti-O và mode A_{1g} được quy cho dao động uốn không đối xứng (asymmetric bending vibration) của O-Ti-O trong TiO₂ [19]. Ở nhiệt độ phòng, A_{1g}&B_{1g}(2) xuất hiện dưới dạng một đỉnh hợp nhất vì A_{1g} có tần số rất gần với B_{1g}(2), do đó chỉ có năm đỉnh rõ rệt xuất hiện như trong Hình 6. Trong phổ Raman của các mẫu không pha tạp và các mẫu pha tạp thấp hơn 5,08 at% Fe³⁺, ngoài các mode Raman của pha anatase, các mode Raman yếu của pha brookite xuất hiện ở 245,7 cm⁻¹, 319,1 cm⁻¹ và 363,4 cm⁻¹ tương ứng với các đối xứng A_{1g}, B_{1g} và B_{2g} [20]. Trong phổ Raman của tất cả các mẫu này, không quan sát thấy các chế độ đặc trưng của pha liên quan đến pha tạp Fe³⁺. Vị trí của các chế độ Raman của pha anatase của các mẫu có hàm lượng Fe khác nhau được cho trong Bảng 3.

Bảng 3. Số sóng của các mode Raman của các mẫu TiO₂ anatase pha tạp Fe³⁺ với các nồng độ khác nhau.

Nồng độ Fe ³⁺ (at%)	E _g (1) (cm ⁻¹)	E _g (2) (cm ⁻¹)	B _{1g} (1) (cm ⁻¹)	A _{1g} & B _{1g} (2) (cm ⁻¹)	E _g (3) (cm ⁻¹)
0	141,6	194,2	395,3	514,1	636,8
1,40	144,2	195,9	393,3	513,0	636,8
3,96	146,1	197,5	393,0	512,5	636,7
5,08	148,0	199,4	392,7	511,6	636,7

Điều thú vị là khi hàm lượng Fe³⁺ tăng lên, các mode E_g(1), E_g(2) được chuyển và mở rộng sang phía số sóng cao hơn (dịch chuyển xanh), trong khi đó, các mode B_{1g}(1), A_{1g}&B_{1g}(2) được dịch chuyển một chút và được mở rộng sang phía số sóng thấp hơn (dịch chuyển đỏ), và mode E_g(3) được mở rộng nhưng không bị dịch chuyển. Mode E_g(1) với cường độ cao nhất dịch chuyển từ vị trí 141,6 đến 148,0 cm⁻¹ ($\Delta_1 = 6,4$ cm⁻¹) và bán độ rộng của đỉnh phổ thay đổi từ 13,3 đến 16,4 cm⁻¹ ($\Delta_2 = 3,1$ cm⁻¹) khi hàm lượng Fe³⁺ tăng từ 0 đến 5,08 at%. Theo báo cáo trước đây, những thay đổi về vị trí và độ rộng của các mode Raman có nguồn gốc khác nhau. Sự dịch chuyển và mở rộng của mode E_g(1) được gán cho sự giảm kích thước hạt [21,22], nút khuyết oxy không hợp thức hóa học (non-stoichiometry oxygen deficiency) [21,23,24], giam giữ phonon [25],

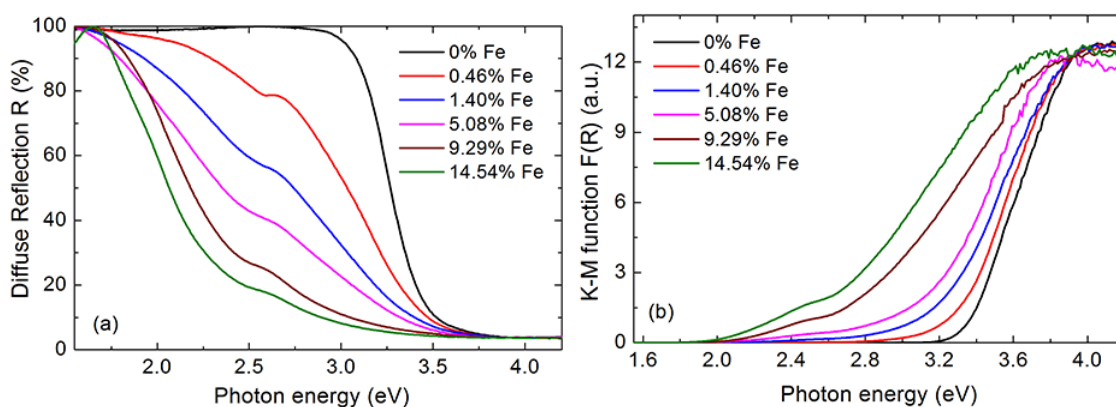
hiệu ứng phi điều hòa [26,27]. Trong trường hợp của chúng tôi, sự dịch chuyển và mở rộng của các mode Raman không phải do giảm kích thước hạt, bởi vì kích thước tinh thể đã thay đổi không đáng kể. Các ion Ti^{4+} có hóa trị cao hơn các ion Fe^{3+} . Do đó, khi các ion Fe^{3+} thay thế các ion Ti^{4+} , các nút khuyết oxy được tạo ra để duy trì tính trung hòa điện tích cục bộ, dẫn đến sự dịch chuyển và mở rộng các mode Raman [23,24]. Ngoài ra, các liên kết mới liên quan đến dopant Fe cũng được tạo ra, ví dụ như liên kết O-Fe-O và Fe-O-Ti. Điều này có lẽ dẫn đến sự thay đổi độ phân cực của liên kết và độ lớn của liên kết O-Ti-O, và do đó, dẫn đến sự dịch chuyển và mở rộng của các chế độ Raman [19].

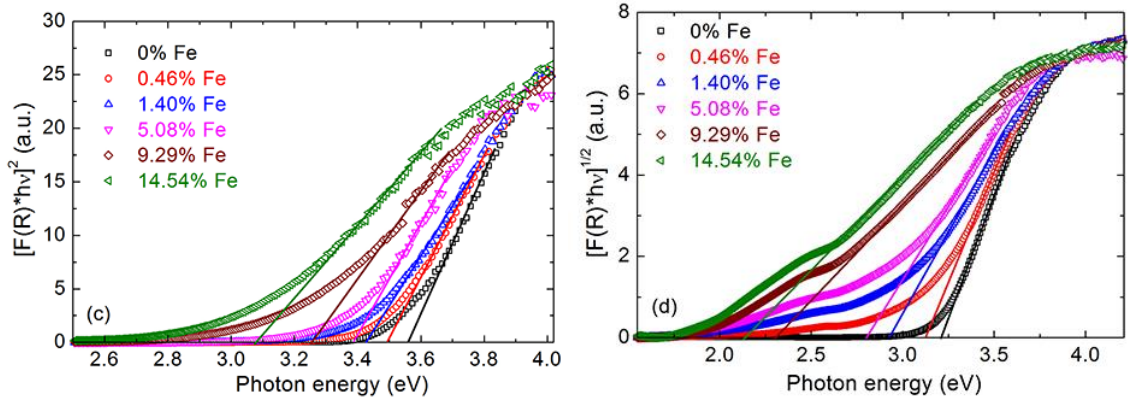
Khi hàm lượng Fe tăng lên đến 9,29 at%, trong phổ Raman, các mode dao động của pha anatase hoàn toàn biến mất, thay vào đó xuất hiện bốn cực đại mới nằm ở 148,9 cm^{-1} , 248,6 cm^{-1} , 428,2 cm^{-1} và 603,3 cm^{-1} . Bốn cực đại này lần lượt được gán cho các mode B_{1g} , SOE (second-order effect), E_g và A_{1g} của pha rutile. Như thấy trong hình, B_{1g} là mode mạnh nhất và A_{1g} là yếu nhất. Mode E_g được gán cho sự uốn cong không đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong mặt phẳng $\{001\}$, mode A_{1g} được đặc trưng bởi sự kéo giãn đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong mặt phẳng $\{110\}$ và B_{1g} là sự kết hợp của sự uốn cong không đối xứng của các liên kết O-Ti-O trong các mặt phẳng $\{001\}$, $\{110\}$ và $\{-110\}$ [28]. Đối với mẫu được pha tạp chất với 14,54 at% Fe^{3+} , các mode Raman đặc trưng của pha rutile hầu như không được quan sát thấy. Điều này có thể là do lượng tạp chất Fe^{3+} quá lớn, gây ra nhiễu lớn trong chuyển động dao động. Mặt khác, ở hàm lượng Fe này, mẫu là hỗn hợp của pha rutile của $TiO_2: Fe^{3+}$ và pha $\alpha-Fe_2O_3$ như được chỉ ra trong mẫu XRD trong Hình 5.

Do đó, cả phân tích XRD và quang phổ Raman đều xác nhận rằng pha tạp Fe giúp tăng cường ART.

4.4. Các tính chất quang

Phổ phản xạ khuếch tán của các hạt nano TiO_2 pha tạp Fe^{3+} được mô tả trong Hình 7. Hàm Kubelka-Munk $F(R)$ của các mẫu thu được từ số liệu phản xạ khuếch tán được trình bày trong Hình 7b.





Hình 7. (a)- Phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$.
 (b)- Hàm Kubelka-Munk $F(R)$ xác định từ phổ phản xạ khuếch tán.
 (c) và (d)- Đồ thị của $[F(R)hv]^2$ và $[F(R)hv]^{1/2}$ theo năng lượng photon hv .

Có thể thấy rằng bờ hấp thụ của các mẫu dịch chuyển về phía vùng ánh sáng khả kiến khi nồng độ Fe^{3+} tăng. Sự chuyển dịch đỏ trong quang phổ hấp thụ có thể liên quan đến sự thu hẹp vùng cấm của các mẫu này. Năng lượng vùng cấm của các mẫu được xác định bằng cách sử dụng phương trình Tauc:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

trong đó α là hệ số hấp thụ, hv là năng lượng photon, E_g là độ rộng vùng cấm quang, A là hằng số không phụ thuộc vào năng lượng photon và n là tham số bằng 1/2 đối với chuyển mức thẳng được phép và 2 đối với chuyển mức nghiêng được phép [29]. Hệ số hấp thụ α tỷ lệ với $F(R)$. Do đó, năng lượng E_g của các mẫu được xác định bằng cách vẽ biểu đồ của $[F(R)hv]^2$ và $[F(R)hv]^{1/2}$ so với năng lượng photon hv . Kết quả được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Độ rộng vùng cấm E_g ứng với các chuyển mức thẳng, nghiêng và năng lượng Urbach E_u của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ pha anatase và rutil với nồng độ Fe khác nhau.

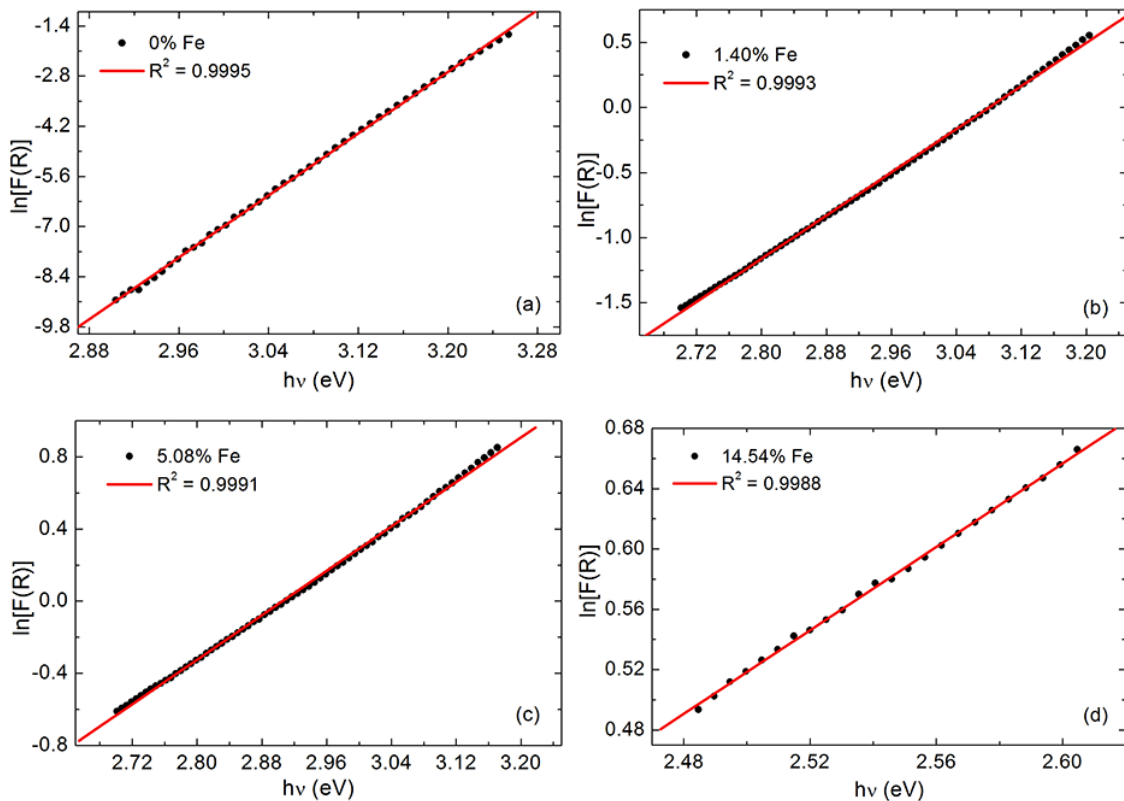
Nồng độ Fe^{3+} (at%)	E_g (eV)		E_u (meV)
	Chuyển mức thẳng	Chuyển mức nghiêng	
0 (anatase)	$3,57 \pm 0,02$	$3,21 \pm 0,02$	46
0,46 (anatase)	$3,51 \pm 0,02$	$3,13 \pm 0,02$	160
1,40 (anatase)	$3,45 \pm 0,02$	$2,93 \pm 0,02$	241
5,08 (anatase)	$3,37 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,02$	324
9,29 (rutil)	$3,25 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,02$	628
14,54 (rutil+hematite)	$3,06 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,02$	723

Đối với mẫu TiO_2 không pha tạp, độ rộng vùng cấm ứng với chuyển mức thẳng và nghiêng E_g lần lượt bằng 3,57 và 3,21 eV. Các giá trị này phù hợp tốt với các giá trị tính toán được báo cáo bởi Daude và các cộng sự [30], đối với chuyển mức thẳng $X_{2b} \rightarrow X_{1b}$ (3,59 eV) và chuyển mức nghiêng $\Gamma_3 \rightarrow X_{1b}$ (3,19 eV). Như thấy trong Bảng 4, độ rộng vùng cấm thẳng giảm từ 3,57 xuống 3,06 eV và độ rộng vùng cấm chuyển mức

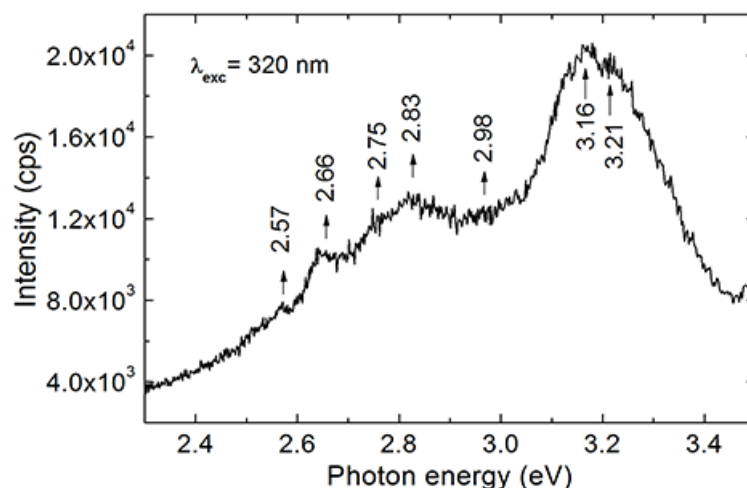
ngiêng giảm từ 3,21 xuống 2,14 eV khi nồng độ Fe^{3+} tăng từ 0 đến 14,54 at%. Kết quả này trái ngược với kết quả nhận được của Zahid và các cộng sự [9], nhưng phù hợp với các kết quả tham khảo khác [3,31-33]. Tính toán lý thuyết của Wang và các cộng sự [34] cho thấy đỉnh vùng hóa trị của vật liệu TiO_2 không pha tạp bị chi phối bởi các trạng thái O 2p, và đáy vùng dẫn bị chi phối bởi các trạng thái Ti 3d. Khi các ion Fe^{3+} được pha tạp trong TiO_2 , cấu trúc vùng của nó bị thay đổi, cụ thể là trạng thái sub-band của Fe 3d được hình thành gần đỉnh vùng hóa trị của TiO_2 . Như đã đề cập ở trên, sự thay thế các ion Ti^{4+} bằng các ion Fe^{3+} tạo thành các khoảng trống oxy V_O và Ti^{3+} . Các trạng thái khuyết tật này cũng có thể định vị trong vùng cấm. Các electron sau đó được kích thích thông qua các trạng thái trong vùng cấm. Do đó, cả trạng thái sub-band của Fe và trạng thái V_O và Ti^{3+} đều gây ra sự giảm độ rộng vùng cấm của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Sự thay đổi cấu trúc vùng của TiO_2 do pha tạp Fe có thể được kiểm chứng bằng cách xác định năng lượng Urbach E_u . Năng lượng Urbach cho biết mức độ sự rối loạn cấu trúc trong vật liệu và được xác định theo công thức sau [7]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$$

trong đó α là hệ số hấp thụ, α_0 là hằng số phụ thuộc vào vật liệu, $h\nu$ là năng lượng photon. Năng lượng Urbach được tính bằng cách vẽ đồ thị $\ln\alpha$ theo $h\nu$ như trong hình 8. Giá trị của E_u bằng nghịch đảo độ dốc của phần tuyến tính của đồ thị $\ln[F(R)]$ theo $h\nu$. Các giá trị thu được của E_u được trình bày trong Bảng 4. Kết quả cho thấy giá trị năng lượng Urbach tăng khi hàm lượng Fe^{3+} trong mạng TiO_2 tăng. Nghĩa là hàm lượng tạp chất Fe được pha vào trong TiO_2 càng nhiều thì càng có nhiều mức năng lượng khuyết tật hình thành trong vùng cấm. Điều này dẫn đến việc giảm độ rộng vùng cấm quang của TiO_2 .



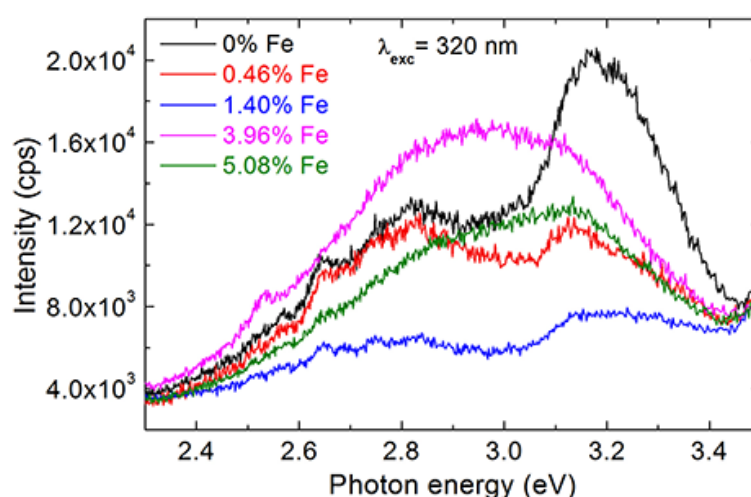
Hình 8. Đồ thị của $\ln[F(R)]$ theo $h\nu$ cho các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ với các nồng độ khác nhau.



Hình 9. Phổ huỳnh quang nhiệt độ phòng của TiO₂ anatase không pha tạp.

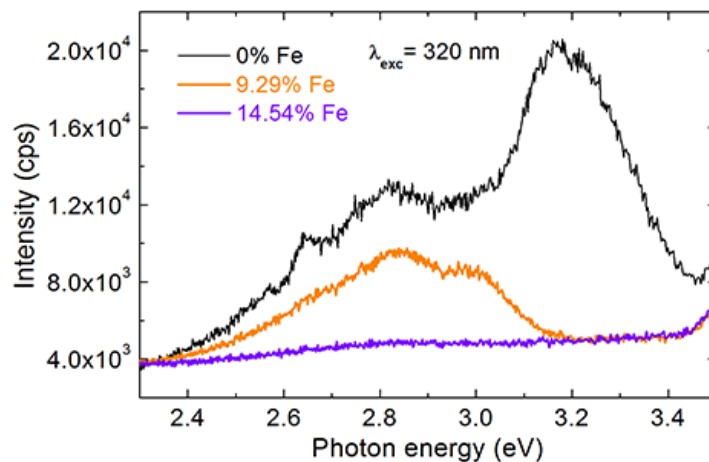
Phổ huỳnh quang nhiệt độ phòng của mẫu TiO₂ không pha tạp chất dưới bước sóng kích thích 320 nm được trình bày trên Hình 9. Mẫu TiO₂ không pha tạp thể hiện cấu trúc pha anatase. Trong phổ huỳnh quang, bốn cực đại/vai yếu ở các vị trí năng lượng 2,57 eV (482,4 nm), 2,66 eV (466,1 nm), 2,75 eV (450,9 nm), 2,83 eV (438,1 nm), 2,98 eV (416,1 nm) và hai cực đại mạnh ở 3,16 eV (392,4 nm) và 3,21 eV (386,2 nm) được quan sát. Theo tài liệu, các đỉnh huỳnh quang ở 2,57 và 2,66 eV được gán cho sự phát xạ từ các trạng thái khuyết tật bề mặt của TiO₂ [35,36], các đỉnh phát xạ ở 2,75 và 2,83 eV được gán cho sự tái kết hợp của các tâm F hình thành từ các nút khuyết oxy [35]. Trong khi đó, các cực đại huỳnh quang tại 2,98 eV, 3,16 eV và 3,21 eV được quy cho các chuyển mức phát xạ vùng -vùng, cụ thể là các chuyển mức $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$, $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{2b}$ và $X_{1b} \rightarrow \Gamma_3$, tương ứng [30].

Phổ huỳnh quang của các mẫu TiO₂:Fe³⁺ anatase với các nồng độ Fe khác nhau được hiển thị trong Hình 10.



Hình 10. Phổ huỳnh quang nhiệt độ phòng của TiO₂ anatase pha tạp chất Fe³⁺ với các nồng độ khác nhau.

Có thể thấy rằng cường độ huỳnh quang của các mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với nồng độ 0,46 at% và 1,40 at% giảm dần so với mẫu không pha tạp, ngoài ra, cường độ của các đỉnh liên quan đến phát xạ vùng-vùng giảm nhanh hơn. Sự giảm cường độ huỳnh quang theo nồng độ tạp chất Fe^{3+} đã được báo cáo trong một số bài báo [37,38] và nó được cho là do sự giảm tốc độ tái tổ hợp của cặp electron-lỗ trống khi hàm lượng Fe tăng lên. Lưu ý rằng khi hàm lượng Fe tăng lên đến 3,96 at% và 5,08 at%, phổ huỳnh quang thay đổi đáng kể. Phổ huỳnh quang bao gồm một dải mạnh và trải rộng từ 2,4 eV đến 3,4 eV. Điều này có thể do ở hàm lượng Fe cao này, nhiều dạng khuyết tật được hình thành và chúng hoạt động như các trung tâm tái hợp bức xạ. Romero và các cộng sự đã quan sát thấy sự tăng cường cường độ huỳnh quang ở nồng độ tạp chất Fe cao. [39] và nó được giải thích là do lượng Fe^{3+} dư hoạt động như trung tâm tái hợp cho các hạt tải.



Hình 11. Phổ huỳnh quang của các mẫu TiO_2 pha tạp với 9,29 a% và 14,54 at% Fe. Phổ PL của mẫu TiO_2 không pha tạp chất cũng được trình bày để so sánh.

Phổ huỳnh quang của mẫu TiO_2 pha tạp với 9,29 at% và 14,54 at% Fe^{3+} được mô tả trong Hình 11. Mẫu TiO_2 pha tạp với 9,29 at% Fe có cấu trúc rutil. Phổ PL của nó thể hiện hai cực đại yếu nằm ở 2,83 eV (438,1 nm) và 2,98 eV (416,1 nm) tương ứng với sự tái hợp của các tâm F hình thành từ nút khuyết oxy và sự chuyển mức nghiêng $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$, tương ứng. Hai đỉnh phát xạ này đã được quan sát bởi Abazovic và cộng sự [40] đối với TiO_2 rutil. Trong khi đó, mẫu TiO_2 pha tạp 14,54 at% Fe là hỗn hợp của pha rutil của $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ và pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không phát xạ. Khi hàm lượng Fe quá cao, bản thân các ion Fe^{3+} trở thành trung tâm dập tắt. Đây là hiệu ứng của sự dập tắt nồng độ của sự phát xạ.

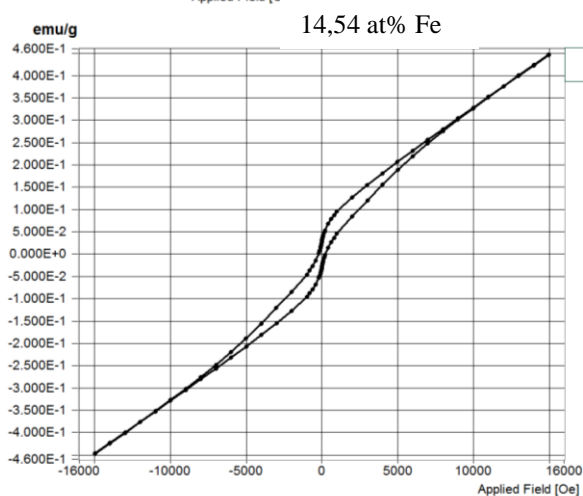
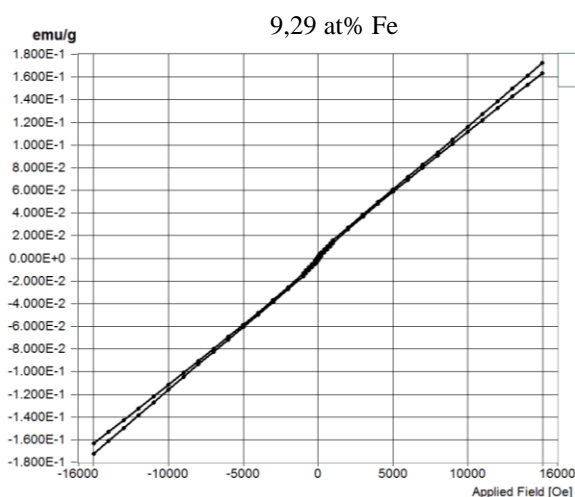
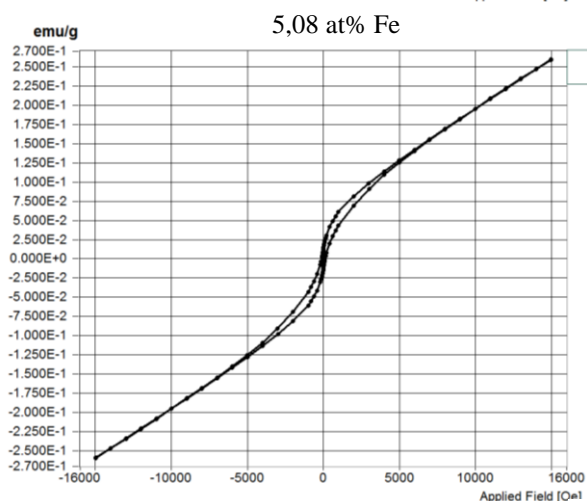
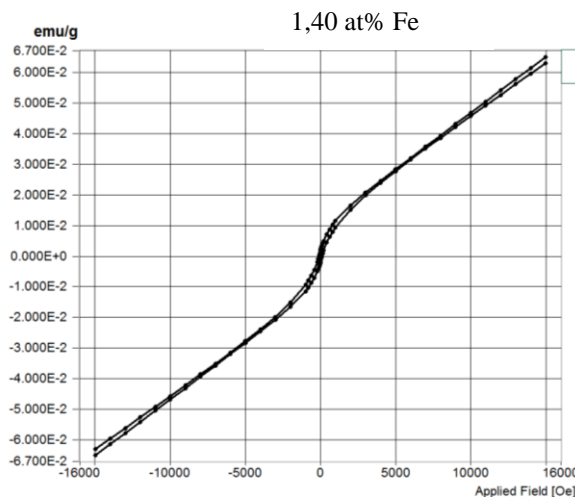
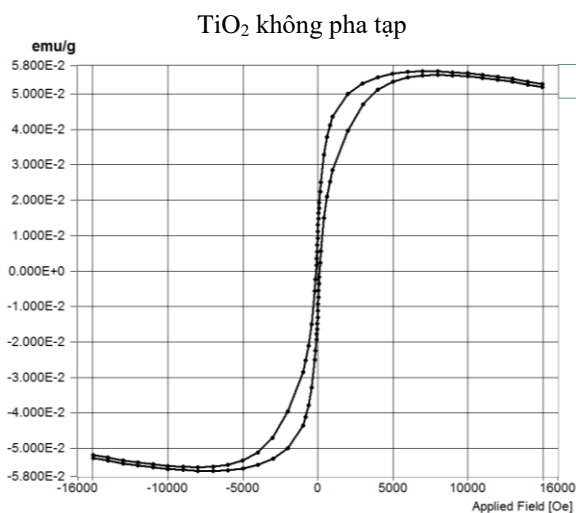
4.5. Tính chất từ

Tính chất từ của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ được khảo sát bởi từ kế mẫu rung. Đường cong từ hóa đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ 0 at%, 1,40 at%, 5,08 at%, 9,29 at% và 14,54 at%. Các thông số từ xác định được từ các đường cong từ hóa của các mẫu được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Các thông số từ được xác định từ đường cong từ hóa của các mẫu.

Nồng độ Fe^{3+} (at%)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)
0 (anatase)	121.552	11.229E-3	55.889E-3

1,40 (anatase)	92.142	1.832E-3	64.026E-3
5,08 (anatase)	116.220	13.012E-3	259.033E-3
9,29 (rutile)	82.950	1.526E-3	167.966E-3
14,54 (rutile+hematite)	226.395	29.749E-3	446.986E-3



Hình 12. Đường cong từ hóa của các mẫu TiO₂ pha tạp Fe³⁺ với các nồng độ khác nhau.

Đường cong từ hóa của mẫu không pha tạp thể hiện pha sắt từ và nghịch từ. Nghịch từ là bản chất của TiO₂ [41,42]. Bên cạnh đó, nguồn gốc của pha sắt từ trong TiO₂ không pha tạp có thể do sự có mặt của các sai hỏng (defects) và/hoặc các nút khuyết ôxy đã được báo cáo rộng rãi. Các nút khuyết ôxy trên bề mặt các hạt nano có thể tạo ra tương tác trao đổi giữa các mômen spin điện từ cục bộ và là nguyên nhân gây ra tính sắt từ trong TiO₂ không pha tạp [43,44]. Đối với mẫu TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺, đường cong từ hóa của các mẫu hiển thị tính thuận từ và sắt từ yếu. Tính thuận từ có thể do sự có mặt của ion tạp Fe³⁺ trong mẫu. Điều đáng chú ý là từ tính của các mẫu tăng khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong mẫu tăng từ 0 đến 5,08 at%. Tuy nhiên với mẫu pha tạp Fe³⁺ 9,29 at%, từ tính của mẫu lại giảm. Sự thay đổi này có thể liên quan đến sự thay đổi về cấu trúc tinh thể do nồng độ tạp chất. Như đã trình bày ở phần trên, với nồng độ tạp Fe³⁺ từ 0 đến 5,08 at%, mẫu tồn tại ở pha anatase, trong khi đó với các mẫu pha tạp 9,29 at% và 14,54 at% các mẫu tồn tại ở pha rutile. Sự giảm từ tính của mẫu pha tạp chất 9,29 at% có thể do có sự phân bố lại Fe³⁺ trong mạng nền TiO₂ rutile. Đây là một vấn đề mở, để làm rõ cần có các nghiên cứu chuyên sâu. Với mẫu pha tạp Fe³⁺ 14,54 at%, từ tính của mẫu lại tăng. Điều này có thể là do sự thay thế của Fe³⁺ vào vị trí của Ti⁴⁺ trong mạng TiO₂ rutile tăng, cộng với sự có mặt pha hematite.

Tài liệu tham khảo

- [1] I. Ali, M. Suhail, Z.A. Allothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, RSC Adv. 8 (2018) 30125–30147, <https://doi.org/10.1039/C8RA06517A>.
- [2] H. Zhang, Y. Xu, X. Ouyang, Y. Ni, Interplay of dopants and defects in magnetic evolution of La and Fe co-doped TiO₂ nanoparticle, J. Sol. Gel Sci. Technol. 83 (2017) 365–374, <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4406-z>.
- [3] C. Kapridaki, N. Xynidis, E. Vazgiouraki, N. Kallithrakas-Kontos, P. Maravelaki Kalaitzaki, Characterization of photoactive Fe-TiO₂ lime coatings for building protection: the role of iron content, Materials 12 (2019) 1847, <https://doi.org/10.3390/ma12111847> (16 pp).
- [4] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, Z. Tan, Titanium dioxide: from engineering to applications, Catalysts 9 (2019) 191, <https://doi.org/10.3390/catal9020191> (32 pp).
- [5] M. Tsai, J.F. Rick, W. Su, B.J. Hwang, Design of transition-metal-doped TiO₂ as a multipurpose support for fuel cell applications: using a computational highthroughput material screening approach, Mol. Syst. Des. Eng. 2 (2017) 449–456, <https://doi.org/10.1039/C5TA08801A>.
- [6] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751–767, <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [7] H. Khan, I. Khan Swati, Fe³⁺-doped anatase TiO₂ with d–d transition, oxygen vacancies and Ti³⁺ centers: synthesis, characterization, UV–vis photocatalytic and

- mechanistic studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6619–6633, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01104>.
- [8] A.P. Singh, S. Kumari, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectron chemical generation of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5363–5368, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.034>.
- [9] R. Zahid, M. Manzoor, A. Rafiq, M. Ikram, M. Nafees, A.R. Butt, S.G. Hussain, S. Ali, Influence of iron doping on structural, optical and magnetic properties of TiO₂ nanoparticles, *Electron. Mater. Lett.* 14 (2018) 587–593, <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0060-z>.
- [10] T. Barkhade, S. Mishra, H. Chander, S.K. Mahapatra, I. Banerjee, Effect of TiO₂ and Fe doped TiO₂ nanoparticles on mitochondrial membrane potential in HBL-100 cells, *Biointerphases* 14 (2019), 041003, <https://doi.org/10.1116/1.5097643> (10 pp).
- [11] J. Wang, C. Liu, W. Shen, C. Cao, S. Song, Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their room-temperature ferromagnetic properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 5951–5956, <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8879>.
- [12] B. Santara, P.K. Giri, S. Dhara, K. Imakita, Minoru Fujii, Oxygen vacancy-mediated enhanced ferromagnetism in undoped and Fe-doped TiO₂ nanoribbons, *J. Phys. D Appl. Phys.* 47 (14pp) (2014) 235304, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/23/235304>.
- [13] M. Hirano, T. Joji, M. Inagaki, Direct formation of iron (III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 35–41, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb19941.x>.
- [14] X.H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, T. Ishigaki, Fe-doped TiO₂ nanopowders by oxidative pyrolysis of organometallic precursors in induction thermal plasma: synthesis and structural characterization, *Thin Solid Films* 506 – 507 (2006) 278–282, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.069>.
- [15] F. Pulizzi, Spintronics, *Nat. Mater.*, 11(2012)367.
- [16] F. Toea, M. N. Grecu, V. Kuncser, S. Gr. Constantinescu, and D. Ghica, “On the role of Fe ions on magnetic properties of doped TiO₂ nanoparticles”, *Applied physics letters* 106(2015) 142404.
- [17] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855–874, <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [18] E.J. Ekoi, A. Gowen, R. Dorrepaal, D.P. Dowling, Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: influence of oxide properties, *Results Phys.* 12 (2019) 1574–1585, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.054>.
- [19] T. Ohsaka, E. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase TiO₂, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324, <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.

- [20] B. Choudhury, R. Verma, A. Choudhury, Oxygen defect assisted paramagnetic to ferromagnetic conversion in Fe doped TiO₂ nanoparticles, RSC Adv. 4 (2014) 29314–29323, <https://doi.org/10.1039/C3RA45286G>.
- [21] M.J. Šćepanovića, M.U. Grujić-Brojčinb, Z.D. Dohčević-Mitrovićc, Z.V. Popovićd, Effects of confinement, strain and nonstoichiometry on Raman spectra of anatase TiO₂ nanopowders, Mater. Sci. Forum 518 (2006) 101–106. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.518.101>.
- [22] K.R. Zhu, M.S. Zhang, Q. Chen, Z. Yin, Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal, Phys. Lett. 340 (2005) 220–227, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2005.04.008>.
- [23] L. Zhang, L. Zhu, L. Hu, Y. Li, H. Song, Z. Ye, Interfacial effect on Mn-doped TiO₂ nanoparticles: from paramagnetism to ferromagnetism, RSC Adv. 6 (2016) 57403–57408, <https://doi.org/10.1039/C6RA06606B>.
- [24] R. Hazem, M. Izerrouken, A. Cheraitia, A. Djehlane, Raman study of ion beam irradiation damage on nanostructured TiO₂ thin film, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 444 (2019) 62–67, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.02.011>.
- [25] G.D. Venkatasubbu, V. Ramakrishnan, V. Sasirekha, S. Ramasamy, J. Kumar, Influence of particle size on the phonon confinement of TiO₂ nanoparticles, J. Exp. Nanosci. 9 (2014) 661–668, <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.689018>.
- [26] T. Ohsaka, Temperature dependent of the Raman spectrum in anatase TiO₂, J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 1661–1668, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.48.1661>.
- [27] K. Gao, Strongly intrinsic anharmonicity in the low-frequency Raman mode in nanocrystalline anatase TiO₂, Physica B 398 (2007) 33–37, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.04.013>.
- [28] Y. Zhang, C.X. Harris, P. Wallenmeyer, J. Murowchick, X. Chen, Asymmetric lattice vibrational characteristics of rutile TiO₂ as revealed by laser power dependent Raman spectroscopy, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 24015–24022, <https://doi.org/10.1021/jp406948e>.
- [29] B.D. Vezbicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, Phys. Status Solidi B 252 (2015) 1700–1710, <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- [30] N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, Phys. Rev. B 15 (1977) 3229–3235, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.3229>.
- [31] B. Prajapati, S. Kumar, M. Kumar, S. Chatterjee, A.K. Ghosh, Investigation of physical properties of Fe:TiO₂ diluted magnetic semiconductor nanoparticles, J. Mater. Chem. C 5 (2017) 4257–4267, <https://doi.org/10.1039/C7TC00233E>.
- [32] G. Zeng, Q. Zhang, Y. Liu, S. Zhang, J. Guo, Preparation of TiO₂ and Fe-TiO₂ with an impinging stream-rotating packed bed by the precipitation method for the

photodegradation of gaseous toluene, *Nanomaterials* 9 (17pp) (2019) 1173, <https://doi.org/10.3390/nano9081173>.

[33] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A.S. Ahmed, A. Ahmed, M. Muneer, Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation, *Mater. Res. Express* 4 (2017), 015022, <https://doi.org/10.1088/20531591/aa576d>.

[34] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. Li, S. Lin, First-principles study on transition metal doped anatase TiO₂, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 46, <https://doi.org/10.1186/1556276X-9-46> (8 pp).

[35] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran, Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders, *J. Lumin.* 146 (2014) 199–204, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.068>.

[36] S.K.S. Patel, N.S. Gajbhiye, Room temperature magnetic properties of Cu doped titanate, TiO₂(B) and anatase nanorods synthesized by hydrothermal method, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 175–179, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.020>.

[37] J.Q. Li, D.F. Wang, Z.Y. Guo, Z.F. Zhu, Preparation, characterization and visiblelight-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ microspheres photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 382–388, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.066>.

[38] H.J. Lin, T.S. Yang, M.C. Wang, C.S. His, Structural and photodegradation behaviors of Fe³⁺-doping TiO₂ thin films prepared by a sol-gel spin coating, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 478–485, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.053>.

[39] M.J. Valero-Romero, J.G. Santaclara, L. Oar-Arteta, L. van Koppen, D.Y. Osadchii, J. Gascon, F. Kapteijn, Photocatalytic properties of TiO₂ and Fe-doped TiO₂ prepared by metal organic framework mediated synthesis, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 75–88, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.132>.

[40] N.D. Abazovic, M.I. Comor, M.D. Dramicanin, D.J. Jovanovic, S.P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljkovic, Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25366–25370, <https://doi.org/10.1021/jp064454f>

[41] A. Kumar, Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Cobalt-doped TiO₂ powder, *International Journal of Pure and Applied Physics*, ISSN 0973-1776 13(1) (2017), pp. 81-86.

[42] S. Sharma, S. Chaudhary, S. C. Kashyap & S. K. Sharma Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO₂ thin films: Electronic structure and Raman investigations. *Journal of Applied Physics*, 109(8) (2011) 083905. doi:10.1063/1.3567938.

[43] A. Chanda, K. Rout, M. Vasundhara, S. Ram Joshi and J. Singh, Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles, *RSC Adv.* (8) 2018, 10939.

[44] N. Rajkumar & K. Ramachandran. Oxygen Deficiency and Room Temperature Ferromagnetism in Undoped and Cobalt-Doped TiO₂ Nanoparticles. IEEE Transactions on Nanotechnology, 10(3) (2011) 513–519. doi:10.1109/tnano.2010.2049745.

5. Đánh giá về các kết quả đã đạt được và kết luận

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng các mục tiêu đặt ra của đề tài đã được thực hiện, cụ thể:

- Đã tìm được qui trình công nghệ chế tạo thành công các hạt nano TiO₂ pha tạp Fe³⁺ ít tốn kém.
- Ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo, cũng như nồng độ tạp chất Fe³⁺ lên cấu trúc, sự chuyển pha của tinh thể TiO₂ thông qua các giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ Raman đã được khảo sát và phân tích.
- Ảnh hưởng của nồng độ các ion Fe³⁺ đến năng lượng vùng cấm E_g, cũng như E_u (Urbach energy) của TiO₂ đã được xác định thông qua số liệu đo phổ phản xạ khuếch tán.
- Ảnh hưởng của tạp chất đến tính chất từ của TiO₂ đã được khảo sát thông qua phép đo từ kế mẫu rung.

Các nội dung nghiên cứu của đề tài đã được sử dụng viết thành công bài báo có tiêu đề: “*Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content*” đăng trên tạp chí *Optical Material* với IF = 2,779 (SCI, Q1), đạt được kết quả dự kiến của đề tài (Số lượng bài báo công bố trên tạp chí khoa học quốc tế theo hệ thống ISI/Scopus: 01)

6. Tóm tắt kết quả (tiếng Việt và tiếng Anh)

Các hạt nano TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu không qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao. Kích thước hạt nano trung bình của các mẫu thay đổi trong dải từ 10-14 nm. Nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong các mẫu tổng hợp được điều chỉnh từ 0 đến 14,54 at%. Các phân tích XRD và phổ tán xạ Raman được sử dụng để khảo sát sự chuyển pha anatase sang rutile. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra tạp chất Fe³⁺ tăng cường (thúc đẩy) sự chuyển pha anatase thành rutile. Thật vậy, mẫu TiO₂ không pha tạp và các mẫu pha tạp chất Fe³⁺ với các nồng độ ≤ 5,08 at% thể hiện cấu trúc pha anatase. Trong khi đó, các mẫu pha tạp chất Fe³⁺ với các nồng độ ≥ 9,29 at% thể hiện cấu trúc pha rutile. Phép đo phổ phản xạ khuếch tán cho thấy bờ hấp thụ dịch về phía vùng ánh sáng khả kiến với sự tăng của nồng độ tạp chất Fe³⁺. Cụ thể, năng lượng vùng cấm của các mẫu giảm từ 3,57 eV đến 3,06 eV đối với chuyển mức thẳng và từ 3,21 eV đến 2,14 eV đối với chuyển mức nghiêng khi nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong mẫu tăng từ 0 đến 14,54 at%. Phổ huỳnh quang cho thấy các đỉnh phát xạ liên quan đến các chuyển mức vùng-vùng và các trạng thái sai hỏng. Tạp chất Fe³⁺ ảnh hưởng đến phổ huỳnh quang của các mẫu TiO₂:Fe³⁺. Đặc biệt phổ huỳnh quang của các mẫu TiO₂ pha tạp chất Fe³⁺ với các nồng độ 3,96 at% và 5,08 at% có sự thay đổi đáng kể. Như vậy, chỉ bằng cách thay đổi nồng độ tạp chất Fe³⁺ trong mạng nền TiO₂, chúng ta có thu được các mẫu với các cấu trúc tinh thể và tính chất quang học như mong muốn. Phép đo từ cho thấy tính sắt từ và nghịch từ ở nhiệt độ phòng trong mẫu TiO₂ không pha tạp, nguồn gốc sắt từ trong mẫu có thể do sự có mặt của các sai hỏng

(defects) và/hoặc các nút khuyết ôxy. Nhưng đường cong từ hóa của các mẫu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ cho thấy sự cùng tồn tại của pha sắt từ và thuận từ. Tính thuận từ có thể liên quan đến sự hiện diện của các ion Fe^{3+} trong mẫu.

The Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles have been prepared via hydrothermal technique. The samples did not undergo heat treatment at high temperatures. The mean nanoparticle size varied in the range from 14 nm to 10 nm. The Fe-doping concentrations were modified from 0 to 14.54 at%. Both the XRD analysis and Raman scattering spectroscopy were used to investigate the anatase to rutile phase transformation. The results showed that the Fe-doping enhanced the anatase to rutile transformation. Indeed, the undoped TiO_2 sample and the samples doped with 5.08 at% Fe and lower exhibited an anatase structural phase. Meanwhile, the sample doped with 9.29 at% Fe exhibited a single rutile phase. Diffuse reflectance measurement indicated that the absorption edge of the samples was shifted towards visible light region with increasing the amount of Fe^{3+} , namely, the band gap energy decreased from 3.57 to 3.06 eV for the direct and from 3.21 to 2.14 eV for indirect. Transitions with increasing Fe^{3+} -doping concentration from 0 to 14.54 at%. The PL spectra showed the emission peaks related to the band to band transitions and the defect states. Further, the Fe-doping affected the PL spectra of the $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ samples. Especially, the Fe-doping with 3.96 at % and 5.08 at% led to the remarkable change of the PL spectra. Thus, only by changing the Fe ion content in TiO_2 we can get the crystals with the desired crystalline structure and optical properties. The magnetic measurement shows ferromagnetic and diamagnetic behavior at room temperature in undoped TiO_2 . The ferromagnetic has originated due to the presence of defects or/and oxygen vacancies which is intrinsic in nature. But M–H curve of Fe-doped TiO_2 shows coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phases. The paramagnetic has arisen due to the presence of magnetic Fe^{3+} ions in TiO_2 host.

PHẦN III. SẢN PHẨM, CÔNG BỐ VÀ KẾT QUẢ ĐÀO TẠO CỦA ĐỀ TÀI

3.1. Kết quả nghiên cứu

TT	Tên sản phẩm	Yêu cầu khoa học hoặc/và chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật	
		Đăng ký	Đạt được
1			
2			
...			

3.2. Hình thức, cấp độ công bố kết quả

TT	Sản phẩm	Tình trạng (Đã in/ chấp nhận in/ đã nộp đơn/ đã được chấp nhận đơn hợp lệ/ đã được cấp giấy xác nhận SHTT/ xác	Ghi địa chỉ và cảm ơn sự tài trợ của Trung	Đánh giá chung (Đạt, không đạt)

		<i>nhận sử dụng sản phẩm</i>	tâm Hỗ trợ NCCÁ đúng quy định	
1	Công trình công bố trên tạp chí khoa học quốc tế theo hệ thống ISI/Scopus			
1.1	Trình Thi Loan, Vu Hoang Huong, Nguyen Thi Huyen, Lai Van Quyet, Ngac An Bang, Nguyen Ngoc Long, Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content, Optical material 111(2021)110579, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110579 SCI (IF = 2,779, Q1)	Đã in	Đúng	Đạt
1.2				
2	Sách chuyên khảo được xuất bản hoặc ký hợp đồng xuất bản			
2.1				
2.2				
3	Đăng ký sở hữu trí tuệ			
3.1				
3.1				
4	Bài báo quốc tế không thuộc hệ thống ISI/Scopus			
4.1				
4.2				
5	Bài báo trên các tạp chí khoa học của ĐHQGHN, tạp chí khoa học chuyên ngành quốc gia hoặc báo cáo khoa học đăng trong kỷ yếu hội nghị quốc tế			
5.1	Trình Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Synthesis and Characterization of Ni ²⁺ -doped SnO ₂ powders, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 35, No. 4(2019) pp.33-40. https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4356	Đã in	Đúng	Thêm
5.2				
6	Báo cáo khoa học kiến nghị, tư vấn chính sách theo đặt hàng của đơn vị sử dụng			
6.1				
6.2				
7	Kết quả dự kiến được ứng dụng tại các cơ quan hoạch định chính sách hoặc cơ sở ứng dụng KH&CN			
7.1				
7.2				

Ghi chú:

- Cột sản phẩm khoa học công nghệ: Liệt kê các thông tin các sản phẩm KHCN theo thứ tự <tên tác giả, tên công trình, tên tạp chí/nhà xuất bản, số phát hành, năm phát hành, trang đăng công trình, mã công trình đăng tạp chí/sách chuyên khảo (DOI), loại tạp chí ISI/Scopus...,>
- Gửi kèm toàn văn các kết quả khoa học công nghệ.

3.3. Kết quả đào tạo

STT	Họ và tên	Thời gian và kinh phí tham gia đề tài/dự án (số tháng/số tiền)	Công trình công bố liên quan (Sản phẩm KHCN, luận án, luận văn)
Nghiên cứu sinh			
1			
2			
Học viên cao học			
1			
2			

Ghi chú:

- Gửi kèm bản photo trang bìa luận án/luận văn và bằng hoặc giấy chứng nhận nghiên cứu sinh/thạc sỹ nếu học viên đã bảo vệ thành công luận án/luận văn;
- Cột công trình công bố ghi như mục III.1.

PHẦN IV. TỔNG HỢP KẾT QUẢ CÁC SẢN PHẨM KH&CN VÀ ĐÀO TẠO CỦA ĐỀ TÀI

TT	Sản phẩm	Số lượng đăng ký	Số lượng đã hoàn thành
1	Bài báo công bố trên tạp chí khoa học quốc tế theo hệ thống ISI/Scopus	01	01
2	Sách chuyên khảo được xuất bản hoặc ký hợp đồng xuất bản	0	0
3	Đăng ký sở hữu trí tuệ	0	0
4	Bài báo quốc tế không thuộc hệ thống ISI/Scopus	0	0
5	Số lượng bài báo trên các tạp chí khoa học của ĐHQGHN, tạp chí khoa học chuyên ngành quốc gia hoặc báo cáo khoa học đăng trong kỷ yếu hội nghị quốc tế	0	01
6	Báo cáo khoa học kiến nghị, tư vấn chính sách theo đặt hàng của đơn vị sử dụng	0	0
7	Kết quả dự kiến được ứng dụng tại các cơ quan hoạch định chính sách hoặc cơ sở ứng dụng KH&CN	0	0
8	Đào tạo/hỗ trợ đào tạo NCS	0	0
9	Đào tạo thạc sĩ	0	0

PHẦN V. TÌNH HÌNH SỬ DỤNG KINH PHÍ

TT	Nội dung chi	Kinh phí được duyệt (triệu đồng)	Kinh phí thực hiện (triệu đồng)	Ghi chú
A	<i>Chi phí trực tiếp</i>	142,5	142,5	
1	Thuê khoán chuyên môn	94,52	94,52	
2	Nguyên, nhiên vật liệu, cây con..	38,7	38,7	
3	Thiết bị, dụng cụ	0	0	
4	Công tác phí	0	0	
5	Dịch vụ thuê ngoài	0	0	
6	Hội nghị, Hội thảo, kiểm tra tiến độ, nghiệm thu	7,8	7,8	
7	In ấn, Văn phòng phẩm	1,48	1,48	
8	Chi phí khác	0	0	
B	<i>Chi phí gián tiếp</i>	0	0	
1	Quản lý phí	7,5	7,5	
2	Chi phí điện, nước	0	0	
	Tổng số	150	150	

PHẦN V. KIẾN NGHỊ (về phát triển các kết quả nghiên cứu của đề tài; về quản lý, tổ chức thực hiện ở các cấp)

Mong muốn của nhóm nghiên cứu: Trong thời gian tới, nhóm nghiên cứu có thể kết hợp với các nhà nghiên cứu từ học để nghiên cứu sâu hơn về tính chất từ của vật liệu $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ nói riêng và các vật liệu bán dẫn từ pha loãng nói chung.

PHẦN VI. PHỤ LỤC (minh chứng các sản phẩm nêu ở Phần III)

Sản phẩm khoa học:

- 01 bài báo quốc tế ISI: Trinh Thi Loan, Vu Hoang Huong, Nguyen Thi Huyen, Lai Van Quyet, Ngac An Bang, Nguyen Ngoc Long, Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content, Optical material 111(2021)110579, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110579>, SCI
- 01 bài báo trong nước: Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Synthesis and Characterization of Ni^{2+} -doped SnO_2 powders, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 35, No. 4(2019) pp.33-40. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4356>

Hà Nội, ngày tháng..... năm

Đơn vị chủ trì đề tài
(Thủ trưởng đơn vị ký tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài
(Họ tên, chữ ký)

TÓM TẮT BẰNG TIẾNG ANH KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU NHẬN TÀI TRỢ CỦA TRUNG TÂM HỖ TRỢ NGHIÊN CỨU CHÂU Á

SUMMARY

Project Title: Synthesis and investigation of the properties of $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ dilute magnetic semiconductor

Project Leader: Trinh Thi Loan

Code number: CA.18.6A

Managing Institution: Faculty of Physics, University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Cooperating Institution(s):

Duration: from 4/4019 To 4/2021

1. Objectives:

- Derive and optimize the synthesization procedure to fabricate Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles.
- Investigation of the effects of the synthesis procedure as well as doped Fe^{3+} concentration on the crystal structure and phase transition of the synthesized nanoparticle samples.
- Investigate and estimate the variation of band-gap energy E_g and Urbach energy E_u of TiO_2 as a function of doped ion concentrations.
- The magnetic properties of the synthesized nanoparticle samples were also studied.

2. Main contents and Results obtained:

- The Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles have been prepared via hydrothermal technique. The samples did not undergo heat treatment at high temperatures. The mean nanoparticle size varied in the range from 14 nm to 10 nm. The Fe-doping concentrations were modified from 0 to 14.54 at%.
- Both the XRD analysis and Raman scattering spectroscopy were used to investigate the anatase to rutile phase transformation. The results showed that the Fe-doping enhanced the anatase to rutile transformation. Indeed, the undoped TiO_2 sample and the samples doped with 5.08 at% Fe and lower exhibited an anatase structural phase. Meanwhile, the sample doped with 9.29 at% Fe exhibited a single rutile phase.
- Diffuse reflectance measurement indicated that the absorption edge of the samples was shifted towards visible light region with increasing the amount of Fe^{3+} , namely, the band gap energy decreased from 3.57 to 3.06 eV for the direct and from 3.21 to 2.14 eV for indirect. transitions with increasing Fe^{3+} -doping concentration from 0 to 14.54 at%.

- The PL spectra showed the emission peaks related to the band to band transitions and the defect states. Further, the Fe-doping affected the PL spectra of the $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$ samples. Especially, the Fe-doping with 3.96 at % and 5.08 at% led to the remarkable change of the PL spectra. Thus, only by changing the Fe ion content in TiO_2 we can get the crystals with the desired crystalline structure and optical properties.
- The magnetic measurement shows ferromagnetic and diamagnetic behavior at room temperature in undoped TiO_2 . The ferromagnetic has originated due to the presence of defects or/and oxygen vacancies which is intrinsic in nature. But M–H curve of Fe-doped TiO_2 shows coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phases. The paramagnetic has arisen due to the presence of magnetic Fe^{3+} ions in TiO_2 host.

3. Significant scientific and technological products:

- Trinh Thi Loan, Vu Hoang Huong, Nguyen Thi Huyen, Lai Van Quyet, Ngac An Bang, Nguyen Ngoc Long, Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content, Optical material 111(2021)110579, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110579>, SCI (IF = 2,779, Q1)
- Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Synthesis and Characterization of Ni^{2+} -doped SnO_2 powders, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 35, No. 4(2019) pp.33-40. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4356>

Signature

Trinh Thi Loan

MẪU 11B-2013/NCCA

PHIẾU ĐĂNG KÝ KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU NHẬN TÀI TRỢ CỦA TRUNG TÂM HỖ TRỢ NGHIÊN CỨU CHÂU Á

Tên đề tài: Chế tạo và nghiên cứu các tính chất của bán dẫn từ pha loãng $\text{TiO}_2:\text{Fe}^{3+}$. Chủ nhiệm đề tài: PGS. TS. Trịnh Thị Loan
Cơ quan chủ trì đề tài: Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội Địa chỉ: 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội Điện thoại: 024-35581835
Cơ quan quản lý đề tài/dự án: Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á, ĐHQGHN Địa chỉ: Tầng 8, nhà C1T- Đại học Quốc gia Hà Nội, 114 đường Xuân Thủy, quận Cầu Giấy, Hà Nội. Điện thoại: 024.37547987
Tổng kinh phí được cấp: 150 triệu đồng chẵn. Trong đó: <ul style="list-style-type: none">- Từ kinh phí nhận tài trợ của Trung tâm Hỗ trợ NCCA: 150 triệu đồng chẵn.
Thời gian nghiên cứu: 24 tháng <ul style="list-style-type: none">- Thời gian bắt đầu: 4/2019- Thời gian kết thúc: 4/2021
Tên các cán bộ tham gia đề tài/dự án: <ul style="list-style-type: none">- PGS. TS. Nguyễn Ngọc Long- PGS. TS. Ngạc An Bang- ThS. Vũ Hoàng Hương
Tóm tắt kết quả đăng ký: 1. Các kết quả nổi bật (mô tả ngắn gọn kết quả nổi bật): <ul style="list-style-type: none">- Các hạt nano TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Các mẫu không qua xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao. Kích thước hạt nano trung bình của các mẫu thay đổi trong dải từ 10-14 nm. Nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong các mẫu tổng hợp được điều chỉnh từ 0 đến 14,54 at%.- Các phân tích XRD và phổ tán xạ Raman được sử dụng để khảo sát sự chuyển pha anatase sang rutile. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra tạp chất Fe^{3+} tăng cường (thúc đẩy) sự chuyển pha anatase thành rutile. Thật vậy, mẫu TiO_2 không pha tạp và các mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ $\leq 5,08$ at% thể hiện cấu trúc pha anatase. Trong khi đó, các mẫu pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ $\geq 9,29$ at% thể hiện cấu trúc pha rutile.- Phép đo phổ phản xạ khuếch tán cho thấy bờ hấp thụ dịch về phía vùng ánh sáng khả kiến với sự tăng của nồng độ tạp chất Fe^{3+}. Cụ thể, năng lượng vùng cấm của các mẫu giảm từ 3,57 eV đến 3,06 eV đối với chuyển mức thẳng và từ 3,21 eV đến 2,14 eV đối với chuyển mức nghiêng khi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mẫu tăng từ 0 đến 14,54 at%.- Phổ huỳnh quang cho thấy các đỉnh phát xạ liên quan đến các chuyển mức vùng-vùng và

các trạng thái sai hỏng. Tạp chất Fe^{3+} ảnh hưởng đến phổ huỳnh quang của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$. Đặc biệt phổ huỳnh quang của các mẫu TiO_2 pha tạp chất Fe^{3+} với các nồng độ 3,96 at% và 5,08 at% có sự thay đổi đáng kể. Như vậy, chỉ bằng cách thay đổi nồng độ tạp chất Fe^{3+} trong mạng nền TiO_2 , chúng ta có thu được các mẫu với các cấu trúc tinh thể và tính chất quang học như mong muốn.

- Phép đo từ cho thấy tính sắt từ và nghịch từ ở nhiệt độ phòng trong mẫu TiO_2 không pha tạp, nguồn gốc sắt từ trong mẫu có thể do sự có mặt của các sai hỏng (defects) và/hoặc các nút khuyết oxy. Nhưng đường cong từ hóa của các mẫu $TiO_2:Fe^{3+}$ cho thấy sự cùng tồn tại của pha sắt từ và thuận từ. Tính thuận từ có thể liên quan đến sự hiện diện của các ion Fe^{3+} trong mẫu.

2. Các kết quả công bố (ghi rõ tên tác giả, tên bài báo/báo cáo khoa học, tên tạp chí/kỷ yếu hội nghị/nơi xuất bản/tổ chức hội nghị, năm, tập, số trang):

- Trinh Thi Loan, Vu Hoang Huong, Nguyen Thi Huyen, Lai Van Quyet, Ngac An Bang, Nguyen Ngoc Long, Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content, Optical material 111(2021)110579, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110579>, SCI (IF = 2,779, Q1)
- Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, Synthesis and Characterization of Ni^{2+} -doped SnO_2 powders, VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 35, No. 4(2019) pp.33-40. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4356>

3. Các kết quả đào tạo (ghi rõ tên HVCH/NCS, tên luận văn/ luận án, năm bảo vệ):

4. Các sản phẩm khác (nếu có):

Kiến nghị về qui mô và đối tượng áp dụng nghiên cứu:

Chủ nhiệm đề tài	Thủ trưởng cơ quan chủ trì đề tài	Chủ tịch hội đồng nghiệm thu	Thủ trưởng cơ quan quản lý đề tài (Trung tâm Hỗ trợ NCCA)
---------------------	--------------------------------------	---------------------------------	--

Trịnh Thị Loan

Bạch Thành Công

PGS.TS.

GS. TS