

# Ảnh hưởng của nồng độ $Ce^{3+}$ lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu nano ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Đặng Thị Bích Hợp<sup>1\*</sup>, Nguyễn Văn Cường<sup>1</sup>, Hoàng Quốc Thuận<sup>2</sup>, Lê Tiến Hà<sup>2</sup>,  
Nguyễn Văn Quang<sup>3</sup>, Nguyễn Văn Cường<sup>4</sup>, Phạm Thị Lan Hương<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, phường Thanh Xuân Nam, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Khoa học và Công nghệ, Đại học Thái Nguyên, phường Tân Thịnh, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>3</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

<sup>4</sup>Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bào, phường 4, quận Gò Vấp, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>5</sup>Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 16/6/2023; ngày chuyển phân biện 20/6/2023; ngày nhận phân biện 9/7/2023; ngày chấp nhận đăng 14/7/2023

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano ZnO pha tạp  $Ce^{3+}$  ( $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$ ) được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman cho thấy, ở nồng độ pha tạp 1%, ion  $Ce^{3+}$  đã thay thế cho ion  $Zn^{2+}$ . Tuy nhiên khi pha tạp ở nồng độ lớn hơn (3 và 5%), bên cạnh sự thay thế có sự hình thành pha mới  $CeO_2$  ngăn cản quá trình khuếch tán ion  $Ce^{3+}$  vào mạng nền. Quan sát ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) cho thấy vật liệu thu được có dạng hạt với kích thước cỡ vài chục nano mét. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và phổ EDS mapping chỉ ra rằng, vật liệu nano  $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$  ( $x=1-5$ ) thu được có độ sạch cao và nguyên tố Ce phân bố đồng đều trong mẫu. Phổ UV-Vis xác nhận tương tác mạnh giữa ion  $Ce^{3+}$  với mạng nền ZnO dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Phổ huỳnh quang (PL) của ZnO cho thấy tồn tại 2 vùng phát xạ: phát xạ trong vùng tử ngoại gần (NUV) xung quanh bước sóng 389 nm có nguồn gốc từ quá trình tái hợp giữa các điện tử ở vùng dẫn với lỗ trống ở vùng hóa trị (tái hợp vùng - vùng: NBE); phát xạ trong vùng nhìn thấy tại cực đại 650 nm liên quan đến các trạng thái sai hỏng như nút khuyết oxy ( $V_O$ ) hoặc/và nút vị trí điện kế oxy ( $O_i$ ). So với mẫu ZnO, phổ PL của mẫu  $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$  cho thấy phát xạ vùng nhìn thấy xuất hiện đỉnh mới tại bước sóng 580 nm liên quan đến chuyển mức  $3d \rightarrow 4f$  của ion  $Ce^{3+}$ . Trong khi cường độ đỉnh 580 nm tăng lên thì cường độ đỉnh 389 giảm đáng kể khi nồng độ pha tạp tăng dần từ 1 đến 5%. Điều này có nghĩa là  $Ce^{3+}$  đã gây ức chế quá trình tái hợp NBE của ZnO và do đó nó có tiềm năng lớn trong lĩnh vực quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy.

**Từ khóa:** hạt nano ZnO/ $CeO_2$ , hạt nano  $Zn_{1-x}O:xCe^{3+}$ , huỳnh quang, pha tạp  $Ce^{3+}$ .

**Chỉ số phân loại:** 2.9

## 1. Mở đầu

Kẽm oxit (ZnO) được biết đến là chất bán dẫn vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn (~3,37 eV tại nhiệt độ phòng), năng lượng liên kết exciton cao (~60 meV), đã được nghiên cứu trong nhiều ứng dụng khác nhau như quang điện tử, cảm biến, lưu trữ năng lượng, quang xúc tác [1-5]. Trong lĩnh vực quang xúc tác, ZnO đang được các nhà khoa học quan tâm sâu sắc bởi đây là loại vật liệu có độ bền nhiệt cao, dễ chế tạo, giá thành rẻ và đặc biệt là thân thiện với môi trường [1, 4, 5]. Với năng lượng vùng cấm lớn, ZnO thường có hoạt tính quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng vùng cận tử ngoại (UV). Hơn thế nữa, quá trình tái hợp giữa điện tử kích thích và lỗ trống ở ZnO lớn sẽ dẫn đến hiệu quả phân hủy chất màu chưa cao [6]. Do đó, để ứng dụng loại vật liệu này trong lĩnh vực quang xúc tác dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy, việc nghiên cứu để dịch chuyển bờ hấp thụ của ZnO từ UV về vùng ánh sáng nhìn thấy, và đồng thời ngăn chặn quá trình tái hợp cặp điện tử - lỗ trống kích thích là hai vấn đề thách thức hiện nay. Để giải quyết vấn đề này, các nghiên cứu chỉ ra rằng có thể lai hóa ZnO với các chất bán dẫn độ rộng vùng cấm hẹp hơn (điển hình như  $Fe_2O_3$ ) [7, 8] hoặc pha tạp với các ion kim loại chuyển tiếp hay kim loại đất hiếm [9, 10]. Khi ZnO được pha tạp ion kim loại chuyển tiếp hoặc đất hiếm sẽ tạo ra các mức năng lượng mới nằm giữa chất bán dẫn ZnO, hoạt động như các tâm bẫy điện tử hoặc bẫy lỗ trống. Chính các tâm bẫy này sẽ làm cho bờ vùng hấp thụ của ZnO bị dịch

chuyển về vùng ánh sáng nhìn thấy, ngăn chặn quá trình tái hợp bờ vùng và dẫn đến tăng khả năng phân hủy chất màu trong môi trường nước [10]. Trong số các ion kim loại chuyển tiếp và đất hiếm, các nghiên cứu chỉ ra rằng, ion  $Cr^{3+}$  khi được pha tạp vào các mạng nền khác nhau, hấp thụ mạnh ở hai vùng ánh sáng tím - xanh dương xung quanh bước sóng 380-450 nm và vùng xanh lá - đỏ ở bước sóng 500-600 nm [11], trong khi ion  $Ce^{3+}$  cho hấp thụ trong vùng xanh dương ở bước sóng 400-450 nm [12]. Sự dịch chuyển vùng hấp thụ gây bởi các ion  $Cr^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  có thể gây ra ức chế tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống bờ vùng của ZnO. Điều này sẽ dẫn đến tăng cường hoạt tính quang xúc tác [13]. Điển hình như vật liệu nano ZnO:1% $Cr^{3+}$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel có thể tăng cường đáng kể hiệu suất phân hủy xanh methylen (MB) từ 59,8% (cho ZnO) lên đến 93,5% dưới kích thích của ánh sáng nhìn thấy [10]. Sự tăng cường hiệu suất phân hủy đã được lý giải là do  $Cr^{3+}$  làm giảm sự tái hợp cặp điện tử - lỗ trống kích thích và dẫn đến kéo dài thời gian tương tác giữa lỗ trống và chất màu. Một nghiên cứu khác của S. Kalpana và cs (2018) [14] đã nghiên cứu ảnh hưởng của ion Cr pha tạp đến cấu trúc, tính chất quang và quang xúc tác của ZnO. Các tác giả sử dụng phương pháp đồng kết tủa để chế tạo ZnO: $Cr^{3+}$  và nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của nó dưới kích thích của tia UV. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy MB của vật liệu ZnO: $Cr^{3+}$  dưới kích thích UV sau 5 giờ là 92,5% trong môi trường axit thấp. Trong so sánh khả năng phân hủy RhB của ZnO pha tạp La, Ce, Pr và Nd, J.C.G. Crisostomo và cs (2021) [15]

\*Tác giả liên hệ: Email: hopdtb@utt.edu.vn

# Effect of the $\text{Ce}^{3+}$ concentration on the crystallite structure and optical properties of ZnO nanomaterials synthesised by sol-gel method

Thi Bích Hợp Dang<sup>1\*</sup>, Van Cuong Nguyen<sup>1</sup>,  
Quoc Thuan Hoang<sup>2</sup>, Tien Ha Le<sup>2</sup>, Van Quang Nguyen<sup>3</sup>,  
Van Cuong Nguyen<sup>4</sup>, Thi Lan Huong Pham<sup>5</sup>

<sup>1</sup>University of Transport Technology, 54 Trieu Khuc Street, Thanh Xuan Nam Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Institute of Science and Technology, Thai Nguyen University, Tan Thinh Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

<sup>4</sup>Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao, Ward 4, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>5</sup>Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

Received 16 June 2023; revised 9 July 2023; accepted 14 July 2023

## Abstract:

In this study,  $\text{Ce}^{3+}$ -doped ZnO nanomaterials ( $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  NPs) were synthesised using the sol-gel method. X-ray diffraction (XRD) pattern and Raman spectra analysis showed that at 1% doping concentration,  $\text{Zn}^{2+}$  ions were replaced with  $\text{Ce}^{3+}$  ions in the ZnO lattice. However, at higher concentrations (3 and 5%), the  $\text{CeO}_2$  phase was formed, preventing the diffusion process of  $\text{Ce}^{3+}$  ions into the lattice. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images showed that the obtained material had a particle size of several tens of nanometers. X-ray energy dispersive (EDS) spectroscopy and EDS mapping spectra revealed that the synthesised  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  NPs had high purity and the Ce element was uniformly distributed in the sample. UV-Vis spectroscopy confirmed the strong interaction between  $\text{Ce}^{3+}$  ions and ZnO lattice, leading to increased light absorption in the visible region. The photoluminescence (PL) spectrum of ZnO showed two emission regions peaking at 389 and 650 nm, attributed to band to band recombination and defect types of ZnO such as oxygen vacancy ( $\text{V}_\text{O}$ ) and/or oxygen interstitial ( $\text{O}_\text{i}$ ), respectively. In comparison with ZnO, the PL spectrum of  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  ( $x=1-5$ ) samples showed that the visible region emission appeared at new peak at 580 nm originating to the  $3d \rightarrow 4f$  transition of  $\text{Ce}^{3+}$  ions. As the doping concentration increased gradually from 1 to 5%, the 580 nm peak intensity increased, and the 389 nm peak intensity decreased significantly, indicating that  $\text{Ce}^{3+}$  ions inhibited the NBE recombination process of ZnO. This study suggested that  $\text{Ce}^{3+}$  doped ZnO NPs have a great potential for application in visible-light photocatalysis.

**Keywords:**  $\text{Ce}^{3+}$  doping, photoluminescence, ZnO/ $\text{CeO}_2$  nanoparticles,  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  nanoparticles.

**Classification number:** 2.9

đã chứng minh rằng, ZnO pha tạp Ce có hiệu suất tốt nhất (97,72%) sau 90 phút chiếu sáng UV. Ở một nghiên cứu khác, vật liệu nano tổ hợp ZnO/ $\text{Ce}_2\text{O}_3$  có thể thu được hoạt tính quang xúc tác tốt dưới ánh sáng nhìn thấy [16].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo các hạt nano ZnO pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  lên cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, các liên kết, tính chất quang vật liệu nano ZnO được nghiên cứu thảo luận chi tiết. Mô hình giải thích cơ chế phát xạ trong vật liệu  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  đã được đề xuất.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  bao gồm: muối kẽm nitrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); muối cerium nitrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,0%); Acid citric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , xuất xứ Merck với độ tinh khiết 99,5% và nước khử ion.

### 2.2. Quy trình thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm chế tạo  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  bằng phương pháp sol-gel được chỉ ra ở hình 1. Quy trình gồm có 4 bước chính sau: Đầu tiên là hoà tan 2,0748 g muối  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và khối lượng  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  tính toán tỷ lệ pha tạp theo số mol 1, 3, 5%  $\text{Ce}^{3+}$  trong 200 ml nước cất hai lần. Thêm lượng 2,8 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  và khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, khuấy từ có gia nhiệt tại  $80^\circ\text{C}$  với thời gian 5 giờ trong môi trường không khí để thu được gel ướt. Trong bước tiếp theo, sấy gel ướt tại  $150^\circ\text{C}$  với thời gian 10 giờ trong môi trường không khí để thu được gel khô. Cuối cùng là thiêu kết gel khô tại  $400^\circ\text{C}$  với thời gian 12 giờ trong môi trường không khí thu được vật liệu nano ZnO pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$ . Chú ý rằng, vật liệu nano ZnO cũng được chế tạo theo quy trình ở hình 1 nhưng không có thành phần muối  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu nano  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:x\text{Ce}^{3+}$  bằng phương pháp sol-gel.

### 2.3. Các phép phân tích

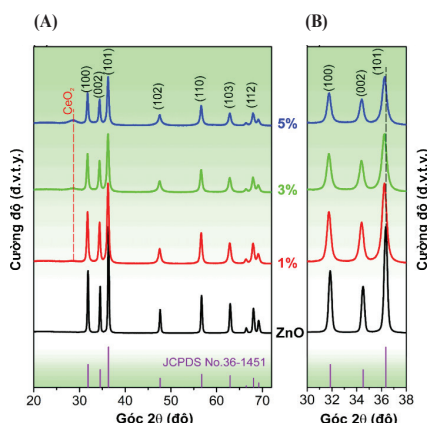
Cấu trúc của các mẫu nghiên cứu được xác định thông qua XRD sử dụng thiết bị D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố hóa học của các mẫu được quan sát bằng FESEM dựa trên thiết bị tích hợp FESEM-JEOL/JSM-7600F. Các liên kết của vật liệu được xác định bằng phổ tán xạ Raman trên cơ sở thiết bị Spectrum

Two™ spectrometer (Perkin Elmer, Mỹ). Nghiên cứu tính chất quang của vật liệu bằng phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến và PL sử dụng thiết bị quang phổ JASCO V-750 và Nanolog - Horiba Jobin Yvon kích thích bởi đèn Xenon công suất 450 W. Tất cả các phép đo đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

### 3. Kết quả và bàn luận

#### 3.1. Xác định cấu trúc của vật liệu

XRD của mẫu ZnO và ZnO pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  với các nồng độ khác nhau từ 1 đến 5% mol được trình bày ở hình 2. Trên hình 2A, nhóm nghiên cứu thấy rằng, giản đồ XRD của mẫu ZnO (đường màu đen) tồn tại các đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta=31,86, 34,51, 36,32, 47,60, 56,69, 62,94, 66,46, 68,05$ , và  $69,02^\circ$ , tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) đặc trưng cho vật liệu ZnO với cấu trúc hexagonal (theo thẻ chuẩn JCP DS No. 36-1451) [17, 18]. Ở nồng độ pha tạp thấp, giản đồ XRD của mẫu  $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$  không xuất hiện bất cứ pha lạ nào khác so với mẫu ZnO. Tuy nhiên, có 3 sự khác biệt trong giản đồ XRD của mẫu  $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$  so với mẫu ZnO đó là: cường độ các đỉnh nhiễu xạ giảm mạnh; bán độ rộng vạch phổ có xu hướng tăng lên và có sự dịch đỉnh nhiễu xạ về phía góc  $2\theta$  nhỏ. Sự giảm mạnh về cường độ nhiễu xạ và bán độ rộng vạch phổ tăng lên có thể là liên quan đến giảm kích thước tinh thể ZnO [19]. Trong khi đó, sự dịch đỉnh nhiễu xạ có thể liên quan đến sự pha tạp của ion  $\text{Ce}^{3+}$  vào mạng nền ZnO. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, khi ion pha tạp có bán kính lớn thay thế vào vị trí ion bán kính nhỏ hơn trong mạng nền sẽ làm đỉnh nhiễu xạ dịch về góc  $2\theta$  nhỏ. Ngược lại, ion bán kính nhỏ thay thế vào vị trí ion bán kính lớn sẽ gây ra sự dịch đỉnh về góc  $2\theta$  lớn hơn. Trong trường hợp ion pha tạp vào vị trí điện kế của các ô cơ sở có thể không gây ra sự dịch đỉnh nhiễu xạ [20]. Có thể thấy rằng, ion  $\text{Ce}^{3+}$  có bán kính  $1,03 \text{ \AA}$  lớn hơn so với ion  $\text{Zn}^{2+}$  là  $0,74 \text{ \AA}$  [16]. Do đó, sự dịch đỉnh nhiễu xạ về góc  $2\theta$  nhỏ trong trường hợp này là do ion  $\text{Ce}^{3+}$  thay thế vào vị trí của ion  $\text{Zn}^{2+}$  trong mạng nền ZnO [21].



Hình 2. Giản đồ XRD của mẫu ZnO và  $\text{Zn}_{1-x}\text{O:x\%Ce}^{3+}$  ( $x=1-5$ ) chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Với nồng độ  $\text{Ce}^{3+}$  pha tạp 3 và 5%, chúng tôi nhận thấy, giản đồ XRD thể hiện 3 sự khác biệt sau đây: thứ nhất là xuất hiện pha tinh thể mới  $\text{CeO}_2$  với đỉnh nhiễu xạ tại góc  $2\theta=28,86^\circ$ , tương ứng với mặt tinh thể (111) [21]; thứ hai là cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu ZnO giảm dần, trong khi bán độ rộng vạch phổ tăng dần

(hình 2A); thứ ba là vị trí đỉnh nhiễu xạ (ví dụ đỉnh 101) bị lệch mạnh về phía góc  $2\theta$  nhỏ hơn (hình 2B). Để giải thích sự thay đổi này, chúng tôi tiến hành tính toán các thông số hằng số mạng dựa trên các công thức sau [1]:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2 l^2}{c^2} \right] \quad (1)$$

trong đó:  $\theta$  là góc nhiễu xạ (radian);  $\lambda$  là bước sóng tia X (trong phép đo này chúng tôi sử dụng  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ );  $a, c$  là hằng số mạng ( $\text{\AA}$ ) và  $(h, k, l)$  là các chỉ số Miller. Từ công thức (1), chúng tôi lấy chỉ số Miller  $(h, k, l)$  trên 2 mặt tinh thể (100) và (002), khi đó các hằng số mạng ( $a, c$ ) và thể tích ô cơ sở ( $V$ ) được xác định bằng các công thức (2), (3) và (4). Kích thước tinh thể trung bình ( $D$ ) sẽ được tính toán dựa vào công thức Debye-Scherrer's (5) [22, 23].

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (2)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (3)$$

$$V = 0,866 \times a^2 \times c \quad (4)$$

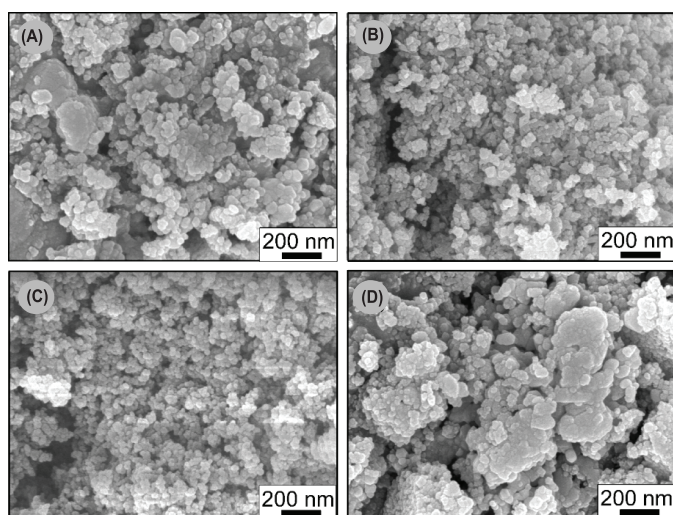
$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \text{ (nm)} \quad (5)$$

Với  $\beta$  là bán độ rộng vạch phổ nhiễu xạ (radian) và  $K$  là hằng số Scherrer (ở đây  $K=0,9$ ). Kết quả tính toán các thông số mạng ( $a, c$ ), thể tích  $V$  và kích thước tinh thể trung bình  $D$  của các mẫu lần lượt là ZnO ( $a=3,246 \text{ \AA}$ ,  $c=5,201 \text{ \AA}$ ,  $V=47,646 \text{ \AA}^3$ ,  $D=27,13 \text{ nm}$ ),  $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$  ( $a=3,251 \text{ \AA}$ ,  $c=5,201 \text{ \AA}$ ,  $V=47,705 \text{ \AA}^3$ ,  $D=19,44 \text{ nm}$ ),  $\text{ZnO:3\%Ce}^{3+}$  ( $a=3,251 \text{ \AA}$ ,  $c=5,213 \text{ \AA}$ ,  $V=47,734 \text{ \AA}^3$ ,  $D=18,65 \text{ nm}$ ), và  $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$  ( $a=3,251 \text{ \AA}$ ,  $c=5,210 \text{ \AA}$ ,  $V=47,699 \text{ \AA}^3$ ,  $D=19,44 \text{ nm}$ ). Chúng tôi thấy rằng, tỷ lệ hằng số mạng  $c/a \sim 1,60$  cho tất cả các mẫu, điều này chứng tỏ cấu trúc ZnO hình thành là dạng hexagonal [17]. So với mẫu ZnO ( $D \sim 27,13 \text{ nm}$ ), kích thước tinh thể trung bình  $D$  của ZnO pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  giảm mạnh (1%,  $D \sim 19,44 \text{ nm}$ ). Các nhà khoa học lý giải khi  $\text{Ce}^{3+}$  thay thế cho  $\text{Zn}^{2+}$  trong mạng nền ZnO sẽ hình thành các trạng thái oxy trên bề mặt và làm giảm quá trình phát triển tinh thể ZnO [19]. Điều này dẫn đến kích thước tinh thể giảm xuống và mở rộng bán độ rộng vạch phổ. Nhóm nghiên cứu của T.K. Pathak và cs (2020) [24] cho rằng, khi pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  ở nồng độ cao sẽ hình thành các hạt  $\text{CeO}_2$  trên bề mặt của ZnO và ngăn cản sự phát triển tinh thể ZnO. Trong khi đó, L. Wang và cs (2017) [25] chỉ ra sự giảm kích thước tinh thể của ZnO khi pha tạp Ce ở nồng độ cao là do có sự hình thành pha mới  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  trong mẫu.

So với mẫu ZnO, hằng số mạng  $a, c$  của tất cả các mẫu  $\text{ZnO:Ce}^{3+}$  đều tăng, dẫn đến thể tích  $V$  cũng lớn hơn. Có thể thấy rằng, thể tích  $V$  tăng mạnh ở nồng độ 1%, sau đó tiếp tục tăng nhẹ ở 3% và giảm nhẹ tại 5%. Sự tăng mạnh thể tích  $V$  ở nồng độ 1% được lý giải là do các ion  $\text{Ce}^{3+}$  thay thế cho ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Đến nồng độ 3% thể tích  $V$  tiếp tục tăng nhẹ có thể vừa xảy ra sự thay thế của ion  $\text{Zn}^{2+}$  bởi  $\text{Ce}^{3+}$  vừa hình thành các hạt  $\text{CeO}_2$  trên bề mặt ZnO. Như đã biện luận phía trên, các hạt  $\text{CeO}_2$  sẽ ngăn cản quá trình khuếch tán ion  $\text{Ce}^{3+}$  vào mạng nền ZnO, do đó thể tích  $V$  có xu hướng giảm khi tiếp tục tăng nồng độ lên 5%. Từ các kết quả phân tích trên, chúng tôi có thể kết luận rằng, mẫu ZnO pha tạp nồng độ thấp 1%,  $\text{Ce}^{3+}$  đã được thay thế  $\text{Zn}^{2+}$ , ở nồng độ cao hơn 3 và 5%,  $\text{Ce}^{3+}$  vừa thay thế cho  $\text{Zn}^{2+}$  và vừa tương tác với oxy để hình thành các hạt  $\text{CeO}_2$  trên bề mặt ZnO. Kết quả này cũng khá phù hợp với nghiên cứu của M.L.A. Letswalo và cs (2021) [26].

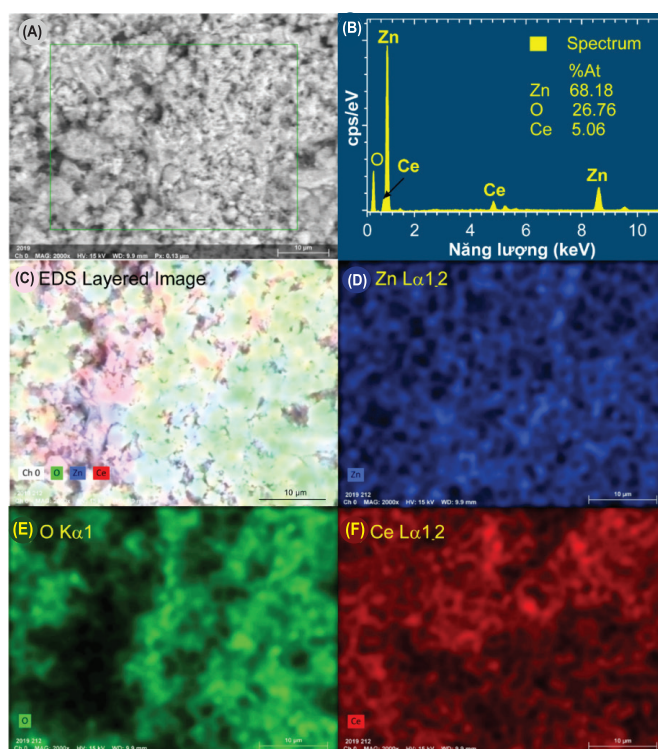
### 3.2. Xác định hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố hóa học

Chúng ta biết rằng, việc xác định hình thái bề mặt và các tính chất của vật liệu có ý nghĩa hết sức quan trọng trong định hướng nghiên cứu ứng dụng của chúng. Do đó, chúng tôi tiến hành đo ảnh FESEM của mẫu ZnO, ZnO:x%Ce<sup>3+</sup> (x=1, 3 và 5) và kết quả được trình bày ở hình 3. Từ hình 3A có thể thấy rằng, các hạt ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel có dạng gần cầu, phân bố khá đồng đều. Kích thước các hạt ZnO thu được với đường kính hạt từ vài đến vài chục nano mét và có xu hướng co cụm/kết tụ tạo thành các đám hạt với kích thước lớn hơn. Chúng tôi nhận thấy rằng, không có sự thay đổi nhiều về hình thái bề mặt của mẫu ZnO:x%Ce<sup>3+</sup> (x=1, 3 và 5) so với mẫu ZnO.



Hình 3. Ảnh FESEM của mẫu ZnO (A) và ZnO:x%Ce<sup>3+</sup> (x=1-5) chế tạo bằng phương pháp sol-gel: 1% (B), 3% (C) và 5% (D).

Để xác định độ sạch của các mẫu nghiên cứu, chúng tôi tiến hành đo phổ tán sắc năng lượng tia X. Ảnh FESEM tương ứng với phổ EDS, EDS mapping của mẫu ZnO:5%Ce<sup>3+</sup> được trình bày ở hình 4. Ảnh FESEM trên hình 4A chỉ ra vùng đo phổ EDS (khung viền màu xanh) và tương ứng với kết quả phổ EDS chỉ ra trên hình 4B. Có thể thấy rằng, phổ EDS cho thấy chỉ tồn tại 3 nguyên tố Zn, O và Ce với tỷ lệ phần trăm nguyên tử lần lượt là 68,18, 26,76 và 5,06% mà không phát hiện bất kỳ nguyên tố nào khác. Điều này chứng tỏ mẫu nghiên cứu của chúng tôi chế tạo có độ sạch cao. Ở phép đo tinh tế hơn, phổ EDS mapping cho phép xác định sự phân bố các nguyên tố trong mẫu. Hình 4C trình bày kết quả phân tích phổ EDS mapping của mẫu ZnO:5%Ce<sup>3+</sup>. Quan sát phổ tổng trên hình 4C cho thấy, có 3 màu xanh lục (Zn), xanh lá (O) và màu đỏ (Ce) được phân bố trong toàn bộ mẫu. Hình ảnh các nguyên tố riêng lẻ cũng được minh chứng bằng các màu xanh lục, xanh lá và màu đỏ thông qua hình 4D. Kết quả EDS mapping một lần nữa khẳng định, mẫu ZnO:5%Ce<sup>3+</sup> do nhóm nghiên cứu chế tạo có độ sạch cao và các nguyên tố pha tạp Ce được phân bố đồng đều trong mẫu.



Hình 4. Ảnh SEM (A), phổ EDS (B), phổ EDS mapping (C-F) nhận được của mẫu ZnO:5%Ce<sup>3+</sup>.

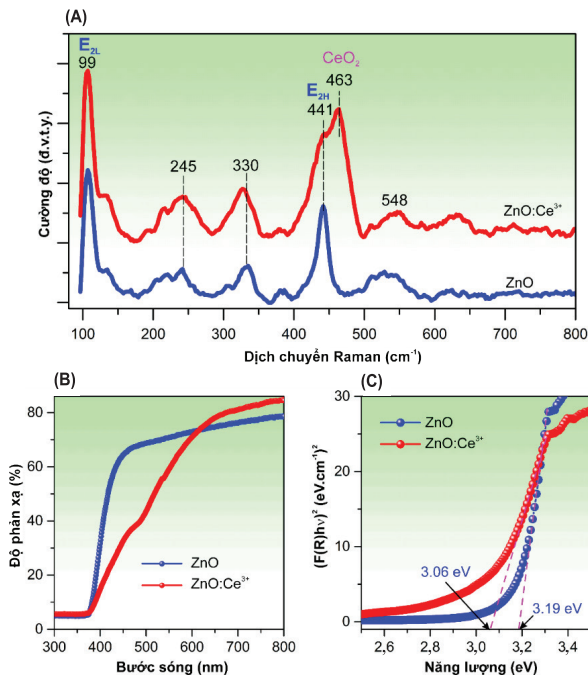
### 3.3. Phổ Raman và UV-Vis

Hình 5A trình bày kết quả đo phổ Raman của mẫu ZnO và ZnO:5%Ce<sup>3+</sup> chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Ở đây chúng tôi muốn nhấn mạnh rằng, trong kết quả XRD đã khẳng định vật liệu ZnO và ZnO:Ce<sup>3+</sup> đều có cấu trúc hexagonal và thuộc nhóm không gian P<sub>63mc</sub> [27]. Do đó, theo lý thuyết các một dao động phonon quang của vật liệu trong phổ Raman có thể biểu diễn bởi công thức sau [28]:

$$A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (6)$$

trong đó: A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> lần lượt là một phonon quang ngang (TO) và quang dọc (LO); B<sub>1</sub> là một Raman tĩnh (not Raman active); E<sub>2</sub> tồn tại hai một với tần số khác nhau, một một với tần số cao có nguồn gốc từ nguyên tử O<sub>2</sub> (E<sub>2H</sub>) và một một dao động với tần số thấp liên quan đến nguyên tử Zn (E<sub>2L</sub>).

Từ hình 5A có thể thấy rằng, phổ Raman của ZnO tồn tại các một dao động tại các số sóng 99, 245, 330, 441 và 548 cm<sup>-1</sup>. Các một dao động tại số sóng 99 và 441 cm<sup>-1</sup> có nguồn gốc tương ứng với E<sub>2L</sub> và E<sub>2H</sub> [28]. Trong khi đó, một dao động tại 245, 330 và 548 cm<sup>-1</sup> liên quan đến B<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>(TO) và E<sub>1</sub> (LO) [27, 29]. So sánh với mẫu ZnO, phổ Raman của các mẫu ZnO:5%Ce<sup>3+</sup> cho thấy xuất hiện thêm một dao động mới tại số sóng 463 cm<sup>-1</sup>. Một dao động này được cho là liên quan đến cấu trúc fluorite của CeO<sub>2</sub> có không gian đối xứng F2g trong ô bát diện [CeO<sub>8</sub>] [30]. Kết quả Raman thu được chứng tỏ tồn tại các hạt CeO<sub>2</sub> bám trên bề mặt ZnO và khá phù hợp với phân tích XRD ở hình 2.



**Hình 5. Phổ Raman (A), phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (B), đường cong Kubelka-Munk (C) của mẫu ZnO và ZnO pha tạp 5%  $\text{Ce}^{3+}$  chế tạo bằng phương pháp sol-gel.**

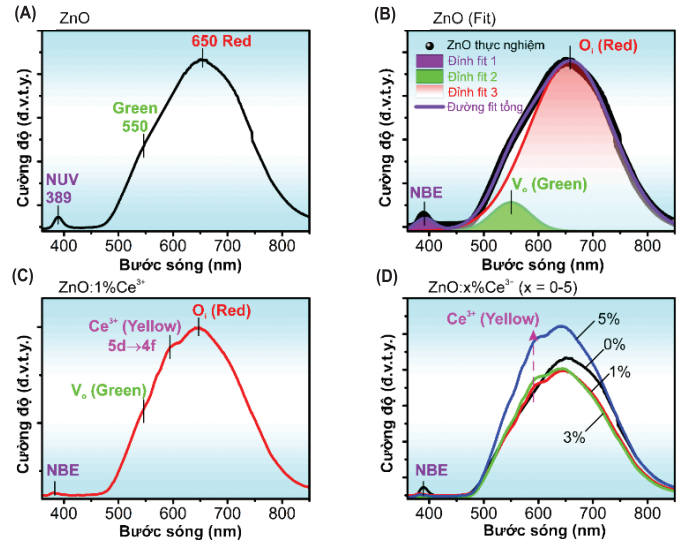
Để nhận biết được thông tin hấp thụ ánh sáng của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến. Đối với ZnO, độ rộng vùng cấm quang có thể được xác định dựa theo công thức sau (7) [24].

$$F(R) \times hv = A(hv - E_g)^2 \quad (7)$$

trong đó:  $F(R)$ ,  $hv$  (eV) lần lượt là hàm Kubelka-Munk và năng lượng photon;  $A$  là hằng số Tauc và  $E_g$  (eV) là năng lượng vùng cấm quang.

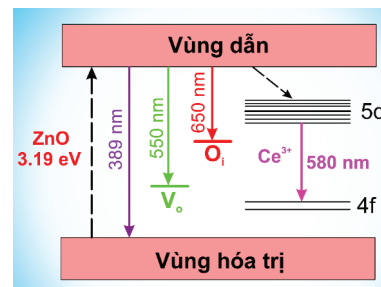
Hình 5B và 5C trình bày kết quả nhận được phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến và đường cong Kubelka-Munk của mẫu ZnO và ZnO pha tạp 5%  $\text{Ce}^{3+}$ . Quan sát đường phổ màu xanh trên hình 5B chúng tôi thấy rằng, phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến của ZnO có sự tăng mạnh cường độ phản xạ tại bước sóng lớn hơn 380-800 nm, nghĩa là mẫu sẽ hấp thụ mạnh bước sóng nhỏ hơn 380 nm (UV) và hấp thụ yếu hơn nhiều trong vùng 380-800 nm. Phần hấp thụ mạnh trong vùng UV được giải thích là hấp thụ vùng - vùng của ZnO do chuyển mức điện tử từ NBE lên vùng dẫn của ZnO [31]. So sánh với mẫu ZnO, phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến của mẫu  $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$  trên hình 5B cho thấy hai sự khác biệt rõ rệt, đó là sự dịch chuyển bờ vùng hấp thụ về phía bước sóng dài và cường độ phản xạ yếu hơn trong vùng nhìn thấy. Kết quả này cho thấy bờ hấp thụ bị thu hẹp và mở rộng về phía vùng nhìn thấy, của mẫu  $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$ . Thực vậy, để xác định độ rộng vùng cấm của hai mẫu này chúng tôi sử dụng phương pháp Kubelka - Munk biểu diễn mối liên hệ giữa  $[F(R) \cdot hv]^2$  và  $hv$ , kết quả được chỉ ra trên hình 5C [24]. Khi đó, chúng tôi tính giá trị độ rộng vùng cấm ( $E_g$ ) của mẫu ZnO và  $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$  cỡ 3,19 và 3,06 eV. Sự giảm  $E_g$  của mẫu  $\text{ZnO:5\%Ce}^{3+}$  so với ZnO chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa ion pha tạp  $\text{Ce}^{3+}$  và mạng nền ZnO. Sự tương tác mạnh này có thể do ion  $\text{Ce}^{3+}$  đã được thay thế cho ion  $\text{Zn}^{2+}$  trong mạng nền ZnO như một số kết quả trước đây đã công bố.

### 3.4. Phổ huỳnh quang (PL)



**Hình 6. Phổ PL và các đường fit của mẫu ZnO (A và B), phổ PL của mẫu  $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$  và  $\text{ZnO:x\%Ce}^{3+}$  ( $x=0-5$ ) (C và D).**

PL của mẫu ZnO dưới kích thích của bước sóng 325 nm được trình bày ở hình 6A. Có thể thấy rằng, phổ PL của ZnO tồn tại 2 vùng phát xạ chính tại bước sóng 389 và 650 nm. Ngoài ra, chúng tôi còn quan sát thấy một bờ vai tại bước sóng 550 nm. Để xác nhận điều này chúng tôi fit phổ PL theo hàm Gauss với 3 đỉnh và kết quả thu được ở hình 6B. Đỉnh phát xạ trong NUV tại bước sóng 389 nm được lý giải là do quá trình tái hợp giữa điện tử trên vùng dẫn với lỗ trống ở NBE [32]. Hai đỉnh phát xạ tại 550 và 650 nm còn lại được cho là có nguyên nhân từ nút  $V_0$  và ôxy điện kờ ( $O_i$ ) do quá trình tổng hợp vật liệu gây ra. So sánh với ZnO, phổ PL nhận được của mẫu  $\text{ZnO:1\%Ce}^{3+}$  có 2 sự khác biệt rõ rệt [32]. Thứ nhất là thêm một bờ vai phát xạ mới xung quanh bước sóng 580 nm, thứ hai là cường độ phát xạ NUV giảm mạnh. Đỉnh phát xạ mới tại 580 nm có nguồn gốc từ sự chuyển mức điện tử từ obitan 5d xuống 4f của ion  $\text{Ce}^{3+}$  trong mạng nền ZnO [33]. Sự giảm mạnh cường độ phát xạ NUV là minh chứng cho thấy điện tử khi được kích thích lên vùng dẫn thay vì tái hợp với lỗ trống ở NBE chúng dịch chuyển về obitan 5d của ion  $\text{Ce}^{3+}$  để gây phát xạ 580 nm, như được giải thích trong mô hình giải thích cơ chế phát xạ ở hình 7 [33]. Ảnh hưởng của nồng độ  $\text{Ce}^{3+}$  lên tính chất của vật liệu ZnO được chỉ ra ở hình 6D. Đỉnh phát xạ 580 nm có xu hướng tăng dần khi nồng độ  $\text{Ce}^{3+}$  tăng lên từ 1 đến 5%. Điều này sẽ dẫn đến quá trình tái hợp NBE bị ức chế và có thể làm tăng hoạt tính quang xúc tác của loại vật liệu này.



**Hình 7. Cơ chế phát xạ chỉ ra nguồn gốc các đỉnh phát xạ trong vật liệu  $\text{ZnO:Ce}^{3+}$ .**

#### 4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã xây dựng thành công quy trình công nghệ chế tạo  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{xCe}^{3+}$  bằng phương pháp sol-gel. Bằng phân tích ảnh FESEM, giản đồ XRD, phổ Raman và EDS cho thấy, mẫu vật liệu thu được có dạng hạt với kích thước vài chục nano mét, độ sạch cao, có cấu trúc hexagonal và ion  $\text{Ce}^{3+}$  đã được thay thế cho ion  $\text{Zn}^{2+}$  trong mạng nền ZnO. Kết quả phân tích cũng chỉ ra rằng, ở nồng độ pha tạp cao (3 và 5%), bên cạnh sự thay thế còn có sự hình thành pha mới  $\text{CeO}_2$  và gây cản trở đến quá trình khuếch tán ion  $\text{Ce}^{3+}$  vào mạng nền. Nghiên cứu phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến cho thấy có sự tương tác mạnh giữa ion  $\text{Ce}^{3+}$  dẫn đến tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy. So sánh với ZnO, PL của mẫu  $\text{ZnO}:\text{Ce}^{3+}$  xác nhận sự tồn tại đỉnh phát 580 nm đặc trưng cho chuyển mức  $5d \rightarrow 4f$  của ion  $\text{Ce}^{3+}$  và cường độ đỉnh phát xạ này tăng dần theo nồng độ pha tạp tăng từ 1 đến 5%. Đồng thời, ion  $\text{Ce}^{3+}$  cũng gây ức chế quá trình tái hợp vùng - vùng (NBE) và có thể làm tăng hoạt tính quang xúc tác của loại vật liệu này.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải trong đề tài mã số ĐTTĐ2022-02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U. Godavarti, V.D. Mote, M.V.R. Reddy, et al. (2019), "Precipitated cobalt doped ZnO nanoparticles with enhanced low temperature xylene sensing properties", *Phys. B Condens. Matter.*, **553**, pp.151-160, DOI: 10.1016/j.physb.2018.10.034.
- [2] K. Dib, M. Trari, Y. Bessekhouad (2019), "(S,C) co-doped ZnO properties and enhanced photocatalytic activity", *Appl. Surf. Sci.*, **505**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144541.
- [3] R. Ebrahimi, K. Hossienzadeh, A. Maleki, et al. (2019), "Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of direct blue 15 dye under UV and visible light irradiation", *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, **17**, pp.479-492, DOI: 10.1007/s40201-019-00366-x.
- [4] G. Thennarasu, A. Sivasamy (2018), "Mn doped ZnO nano material: A highly visible light active photocatalyst for environmental abatement", *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **48(4-5)**, pp.239-246, DOI: 10.1080/24701556.2018.1504073.
- [5] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad (2018), "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **81(1)**, pp.536-551, DOI: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [6] S. Kuriakose, B. Satpati, S. Mohapatra (2014), "Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16(25)**, pp.12741-12749, DOI: 10.1039/c4cp01315h.
- [7] S.K. Yadav, P. Jeevanandam (2016), "Synthesis of  $\text{ZnO}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  core - shell nanocomposites by a facile thermal decomposition approach and their application in photocatalytic degradation of congo red", *J. Nanoparticle Res.*, **195**, DOI: 10.1007/s11051-016-3502-2.
- [8] C. Nanoscale, Y. Liu, L. Yu, et al. (2012), "A magnetically separable photocatalyst based on nest-like  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity", *Royal Society of Chemistry*, **4**, pp.183-187, DOI: 10.1039/c1nr11114k.
- [9] S. Stojadinovi, R. Vasilji, N. Radic (2020), "Enhanced ultraviolet light driven photocatalytic activity of ZnO particles incorporated by plasma electrolytic oxidation into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings co-doped with  $\text{Ce}^{3+}$ ", *Optical Materials*, **101**, pp.5-10, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109768.
- [10] N.X. Sang, N.M. Quan, N.H. Tho, et al. (2019), "Mechanism of enhanced photocatalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles revealed by photoluminescence emission and electron spin resonance", *Semiconductor Science and Technology*, **34(2)**, DOI: 10.1088/1361-6641/aaf820.
- [11] M.K. Hussien, F.B. Dejene, M. Tsega (2019), "Effect of pH on material properties of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nano particles prepared by sol-gel method", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **30**, pp.10191-10201, DOI: 10.1007/s10854-019-01355-4.

- [12] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, et al. (2011), "Synthesis and characterization of  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  doped mesoporous  $\text{TiO}_2$ : Evaluation of their photocatalytic activity", *J. Hazard. Mater.*, **186(2-3)**, pp.1183-1192, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.124.
- [13] P.T.L. Huang, N.V. Quang, D.Q. Trung, et al. (2022), "Excellent visible light photocatalytic degradation and mechanism insight of  $\text{Co}^{2+}$ -doped ZnO nanoparticles", *Appl. Phys. A.*, **128(24)**, pp.1-16, DOI: 10.1007/s00339-021-05140-1.
- [14] S. Kalpana, S.S. Krishnan, A. Bhaskaran (2018), "Effect of chromium doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles", *Adv. Mater. Rapid.*, **12(5-6)**, pp.353-399.
- [15] J.C.G. Crisostomo, R.L. Juárez, V. Petranovskii (2021), "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in aqueous suspension by ZnO and M-ZnO ( $\text{M}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$ ) nanoparticles in the presence of  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ", *MDPI*, **9(10)**, DOI: 10.3390/pr9101736.
- [16] S. Rajendran, M.M. Khan, F. Gracia, et al. (2016), " $\text{Ce}^{3+}$ -ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of  $\text{ZnO}/\text{CeO}_2$  nanocomposite", *Scientific Reports*, **6**, pp.1-11, DOI: 10.1038/srep31641.
- [17] N.K. Singh, V. Koutu, M.M. Malik (2019), "Enhancement of room temperature ferromagnetic behavior of Co-doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel technique", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **91**, pp.324-334, DOI: 10.1007/s10971-019-05004-4.
- [18] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, et al. (2016), "Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles", *J. Alloys Compd.*, **655**, pp.244-252, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.166.
- [19] Sukriti, P. Chand, V. Singh, et al. (178), "Rapid visible light-driven photocatalytic degradation using Ce-doped ZnO nanocatalysts", *Vacuum*, **178**, DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109364.
- [20] N. Tu, H.V. Bui, D.Q. Trung (2019), "Surface oxygen vacancies of ZnO: A facile fabrication method and their contribution to the photoluminescence", *J. Alloys Compd.*, **791**, pp.722-729, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.395.
- [21] M. Faisal, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim (2013), "Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity", *Chemical Engineering Journal*, **229**, pp.225-233, DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.004.
- [22] D. Anbuselvan, S. Muthukumaran (2015), "Defect related microstructure, optical and photoluminescence behaviour of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method", *Opt. Mater. (Amst.)*, **42**, pp.124-131, DOI: 10.1016/j.optmat.2014.12.030.
- [23] G.L. Tan, D. Tang, D. Dastan, et al. (2021), "Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **122**, DOI: 10.1016/j.msssp.2020.105506.
- [24] T.K. Pathak, E.C. Hugo, H.C. Swart, et al. (2020), "Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications", *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **261**, DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114780.
- [25] L. Wang, Z. Ji, J. Lin, et al. (2017), "Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **71**, pp.401-408, DOI: 10.1016/j.msssp.2017.09.001.
- [26] M.L.A. Letswalo, L. Reddy, A. Balakrishna, et al. (2021), "The role of sulfate ions on distinctive defect emissions in  $\text{ZnO}:\text{Ce}^{3+}$  nanophosphors - A study on the application in color display systems", *Journal of Luminescence*, **240**, DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118462.
- [27] J. Yang, M. Gao, L. Yang, et al. (2008), "Low-temperature growth and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods", *Appl. Surf. Sci.*, **255(5)**, pp.2646-2650, DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.001.
- [28] D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Mart (2013), "Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical", *J. Phys. D.*, **46(23)**, DOI: 10.1088/0022-3727/46/23/235302.
- [29] M. Wang, F. Ren, J. Zhou, et al. (2015), "N doping to zno nanorods for photoelectrochemical water splitting under visible light: Engineered impurity distribution and terraced band structure", *Sci. Rep.*, **5**, pp.1-13, DOI: 10.1038/srep12925.
- [30] B. Chouchene, T.B. Chaabane, L. Balan, et al. (2016), "High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis", *Beilstein J. Nanotechnol.*, **7**, pp.1338-1349, DOI: 10.3762/bjnano.7.125.
- [31] J.O. Primo, C. Bittencourt, S. Acosta, et al. (2020), "Synthesis of zinc oxide nanoparticles by ecofriendly routes: Adsorbent for copper removal from wastewater", *Front. Chem.*, **8**, pp.1-13, DOI: 10.3389/fchem.2020.571790.
- [32] D.Q. Trung, N.V. Quang, M.T. Tran, et al. (2021), "Single-composition  $\text{Al}^{3+}$ -singly doped ZnO phosphors for UV-pumped warm white light-emitting diode applications", *Dalt. Trans.*, **26**, pp.9037-9050, DOI: 10.1039/d1dt00971k.
- [33] Y.I. Jung, B.Y. Noh, Y.S. Lee, et al. (2012), "Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process", *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, pp.1-5, DOI: 10.1186/1556-276x-7-43.