



## Cấu trúc tinh thể, tính chất quang và khả năng quang xúc tác của nano tinh thể ZnO pha tạp ion kim loại Cr<sup>3+</sup>

Nguyễn Xuân Sáng\*, Nguyễn Minh Quân, Nguyễn Hữu Thọ,  
Lê Thị Thanh Thuỳ Mai, Hồ Văn Cừ

*Trường Đại Học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam*

Nhận ngày 22 tháng 5 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 04 tháng 12 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 05 tháng 12 năm 2018

**Tóm tắt:** Các hạt nano tinh thể ZnO và ZnO pha tạp ion Cr<sup>3+</sup> được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy trong tinh thể nano ZnO pha tạp ion Cr<sup>3+</sup> không có sự hình thành pha thứ cấp nhưng có sự giảm hằng số mạng a và c. Phổ phát quang (PL) cho thấy có sự suy giảm cường độ phát xạ trong vùng ánh sáng nhìn thấy khi có mặt ion Cr<sup>3+</sup>, điều này là do sự suy giảm tái bức xạ của điện tử và lỗ trống. Hoạt tính quang xúc tác phân hủy hợp chất màu hữu cơ methylene blue cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy khi có pha tạp ion kim loại, vật liệu thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt hơn so với ZnO. Cơ chế tăng cường tính quang xúc tác cũng đã được giải thích.

*Từ khóa:* Nano tinh thể ZnO, sol-gel, quang xúc tác, pha tạp.

### 1. Tổng quan

ZnO là chất bán dẫn II-VI, hứa hẹn ứng dụng trong các lĩnh vực đi-ốt phát quang màu xanh, cực tím hoặc đi-ốt laser và đặc biệt trong lĩnh vực quang xúc tác do có độ rộng vùng cấm khoảng 3.37 eV và năng lượng liên kết của các exciton lớn 60 meV [1-2]. Chính vì vậy, nó cho phép hấp thụ và tái tổ hợp exciton ngay cả ở nhiệt độ phòng nên vật liệu ZnO là đối tượng được nhiều nghiên cứu quan tâm. Trong số các ứng dụng của ZnO thì khả năng ứng dụng

quang xúc tác trong sự phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường đang nhận được nhiều sự quan tâm vì ZnO có phổ hấp thụ ánh sáng mặt trời rộng và là vật liệu rẻ tiền với phương pháp chế tạo đơn giản [3-4]. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, cách hiệu quả nhất để tăng hoạt tính quang xúc tác của ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến là làm giảm độ rộng vùng cấm, bằng cách làm giảm kích thước vật liệu ZnO hoặc pha tạp vào ZnO một số kim loại hay phi kim [4-5]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu, chế tạo vật liệu ZnO pha tạp ion Cr<sup>3+</sup>, do ion Cr<sup>3+</sup> có bán kính gần với Zn<sup>2+</sup> dễ dàng xâm nhập vào mạng tinh thể ZnO và thay thế một phần các ion Zn<sup>2+</sup> trong tinh thể [6-8]. Khi ion Cr<sup>3+</sup> đi vào mạng

\*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-904512337.

Email: sangnguyen@sgu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4750>

ting thể ZnO gây ra các khuyết tật điểm do có ion lạ trong cấu trúc ZnO [9]. Các phương pháp phân tích, nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ quang huỳnh quang (PL), phổ UV-Vis được sử dụng để xác minh rằng Cr<sup>3+</sup> đã pha tạp vào trong tinh thể ZnO. Sự ảnh hưởng của ion Cr<sup>3+</sup> pha tạp đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy methylen blue của vật liệu nano ZnO cũng được khảo sát

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng là kẽm nitrat [(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)], crom (III) nitrat [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] và axit citric [(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O)], nước DI tất cả đều tinh khiết để phân tích.

### 2.2. Chế tạo vật liệu

Phương pháp solgel được dùng để chế tạo vật liệu nano ZnO và ZnO pha tạp Cr<sup>3+</sup> do có những ưu điểm vượt trội như độ đồng đều và tính lặp lại cao [10]. Kẽm nitrat và crom (III) nitrat được trộn theo tỷ lệ mol (Zn<sup>2+</sup>:Cr<sup>3+</sup> = 0.95:0.05) sau đó được cho vào dung dịch axit citric 1M, khuấy ở 80°C trong 1 giờ. Dung dịch sol thu được, sấy ở 130°C tới khi gel hóa trong vòng 4 giờ. Gel thu được tiếp tục sấy tại 150°C trong 1 giờ thu được mẫu gel khô. Các mẫu ZnO và mẫu ZnO pha tạp Cr<sup>3+</sup> (kí hiệu Cr-ZnO) được ủ nhiệt ở 400°C, 5 giờ trong không khí.

### 2.3. Khảo sát tính chất quang xúc tác

Quy trình thực nghiệm khả năng xúc tác quang của vật liệu được thực hiện như sau: Đầu tiên pha dung dịch methylene blue (MB) có nồng độ 2.5×10<sup>-5</sup> mol/l, khối lượng vật liệu đưa vào 250 ml dung dịch MB là 0.02 g. Sau đó, các vật liệu được khuấy từ trong buồng tối 30 phút để đạt được điều kiện cân bằng hấp phụ. Các dung dịch sau đó được đánh giá khả năng xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời trực tiếp đồng thời trong điều kiện quang mây. Sau mỗi 30 phút chiếu sáng, dung dịch được chiết ra để xác định khả năng phân hủy MB bằng phổ hấp

thụ UV-vis (HACH DR 5000™). Giá trị cường độ đỉnh hấp thụ đặc trưng cao nhất của MB (~665 nm) trong mỗi lần đo được so sánh để đánh giá hoạt tính quang xúc tác.

### 2.4. Thiết bị nghiên cứu, đặc trưng tính chất vật liệu

Cấu trúc tinh thể và thông tin pha của các mẫu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) bằng hệ Bruker D8 Advance với bước sóng bức xạ CuK<sub>α</sub> (λ = 0.15418 nm) khoảng quét 2θ = 25 – 70° mỗi bước 0.01°. Kích thước tinh thể trung bình và các thông số mạng được xác định bằng công thức của Debye-Scherrer. Hình thái học của ZnO và Cr-ZnO được nghiên cứu bởi kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Các đặc tính quang học, khuyết tật của các mẫu được khảo sát bởi phép đo phát xạ quang của máy Nanolog, Horiba Jobin Yvon, (450 W) ở nhiệt độ phòng. Độ hấp thụ quang được xác định thông qua phép đo phổ hấp thụ UV-Vis.

## 3. Kết quả và thảo luận

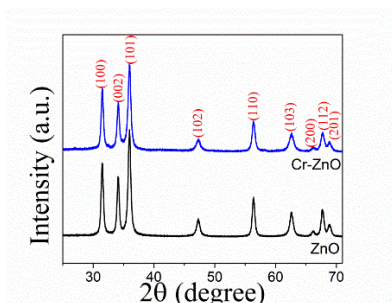
### 3.1. Giản đồ XRD

Việc xác định thành phần pha cấu trúc của vật liệu nano ZnO và Cr-ZnO được ghi nhận bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả được chỉ ra ở hình 1. Từ giản đồ XRD cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại vị trí 2θ = 31.5°, 34.12°, 35.97°, 47.28°, 56.38°, 62.62°, 66.19°, 67.74°, 68.90° tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) của một pha tinh thể cấu trúc lục phương dạng wurtzite (JCPDS File No.36-1451)[11, 12] và không xuất hiện đỉnh liên quan đến ion pha tạp Cr<sup>3+</sup>.

Hằng số mạng tinh thể a và c được tính bằng phương trình sau:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO và Cr-ZnO.

Từ giá trị  $d_{hkl}$  được trình bày trong bảng 1 và các công thức (1), (2), hằng số mạng  $a$  và  $c$  được xác định tương ứng lần lượt với ZnO là 0.3276 nm; 0.5230 nm và Cr-ZnO là 0.3275 nm; 0.5221 nm. Mẫu Cr-ZnO có hằng số mạng  $a$  và  $c$  giảm so với ZnO vì một phần các ion  $Zn^{2+}$  trong tinh thể được thay thế bởi ion  $Cr^{3+}$  và bán kính của ion  $Cr^{3+}$  (0.063 nm) nhỏ hơn ion  $Zn^{2+}$  (0.074 nm) [9, 13, 14].

Từ giá trị độ bán rộng các đỉnh nhiễu xạ 101, 002 và 100 (FWHM) trên giản đồ XRD và áp dụng công thức Debye – Scherrer tính được kích thước tinh thể theo công thức:

$$D = \frac{0.89 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3)$$

trong đó,  $D$  là kích thước hạt tinh thể, bước sóng của tia X với  $\lambda = 0.15418$  nm,  $\beta$  là độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ được xác định tại một nửa cường độ của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) tính theo radian. Số liệu kích thước hạt được trình bày

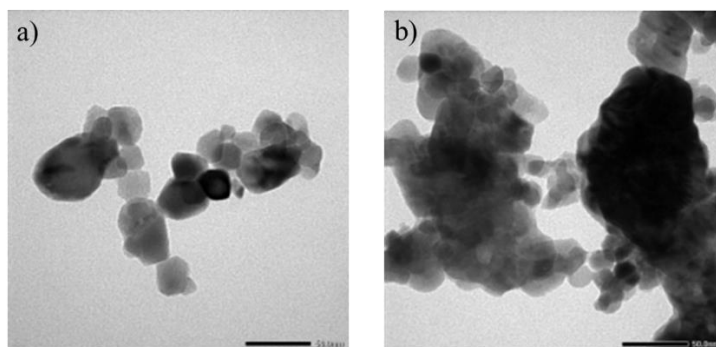
trong bảng 1 cho thấy tinh thể ZnO có kích thước trung bình là 16.12 nm lớn hơn đáng kể so với tinh thể Cr-ZnO chỉ có 15.34 nm.

Bảng 1. Các thông số tinh thể được tính theo giản đồ XRD

Mẫu	Đỉnh nhiễu xạ	Độ bán rộng	$d_{hkl}$	$D$ (nm)	$\bar{D}$ (nm)
ZnO	101	0.5772	0.2494	14.30	
ZnO	002	0.4861	0.2624	16.90	16.12
ZnO	100	0.4756	0.2837	17.15	
Cr-ZnO	101	0.6230	0.2493	13.25	
Cr-ZnO	002	0.5329	0.2623	15.41	15.34
Cr-ZnO	100	0.4697	0.2836	17.36	

### 3.2. Hình ảnh hiển vi truyền qua (TEM)

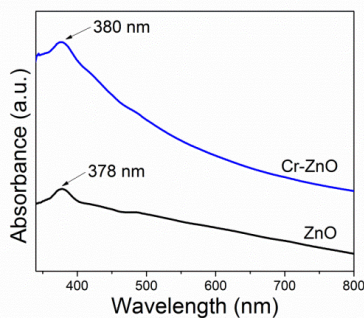
Hình thái học cấu trúc vi mô của các hạt nano đã được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Ảnh TEM điển hình của mẫu ZnO (hình 2a) và Cr-ZnO (hình 2b) với các phần khác nhau của mẫu cho thấy các hạt nano đều có dạng hình cầu, nhẵn trơn trên bề mặt, mật độ hạt của mẫu phân bố tương đối đều. Tinh thể ZnO có kích thước trung bình khoảng 16 nm và tinh thể Cr-ZnO là 15 nm phù hợp với kết quả tính toán từ giản đồ XRD.



Hình 2. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua của: a) ZnO, b) Cr-ZnO (thang đo 50 nm).

### 3.3. Độ rộng vùng cấm quang

Ở nhiệt độ phòng, phổ UV-Vis là một phương pháp trực tiếp và đơn giản để thăm dò cấu trúc của vật liệu và xác định năng lượng vùng cấm quang [15-17]. Phổ UV-Vis hấp thụ của các mẫu ZnO và Cr-ZnO được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Phổ UV-Vis các mẫu ZnO và Cr-ZnO.

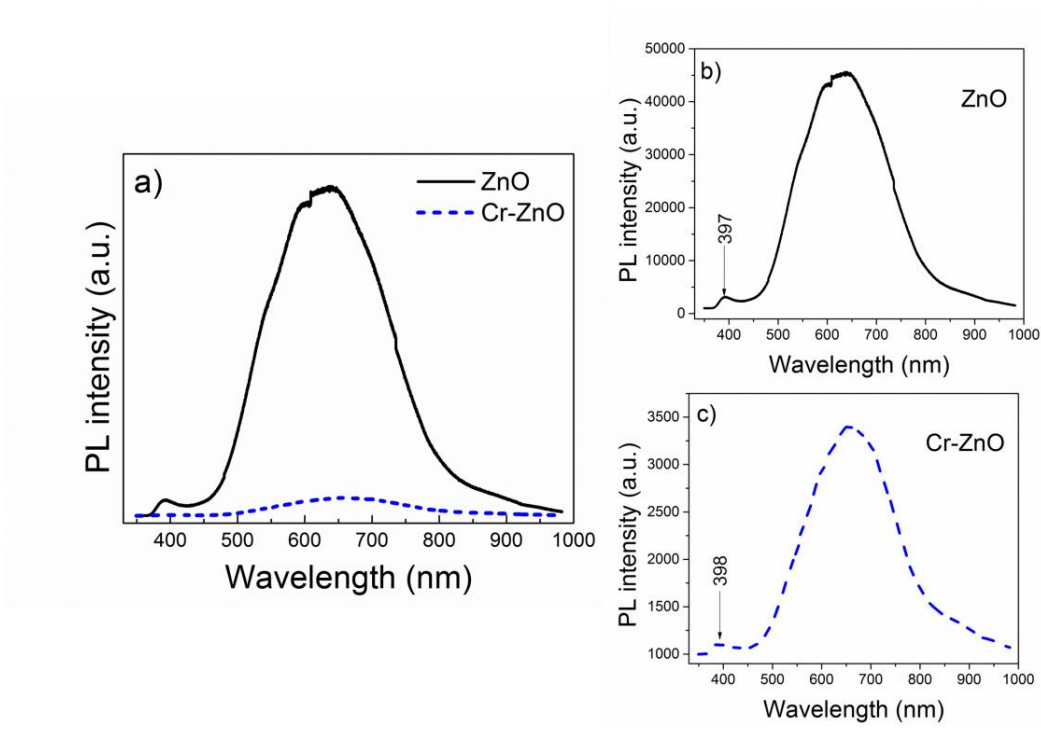
Từ hình 3 cho thấy, trong vùng ánh sáng tử ngoại (200 nm – 400 nm) khả năng hấp thụ ánh sáng của ZnO kém hơn mẫu Cr-ZnO. Trong vùng ánh sáng khả kiến (400nm - 750 nm) mẫu ZnO hấp thụ ánh sáng yếu, trong khi đó mẫu Cr-ZnO có một dãy hấp thụ rộng trong toàn vùng ánh sáng khả kiến điều này chứng tỏ độ hấp thụ quang được tăng cường khi có mặt ion  $Cr^{3+}$  góp phần tăng hoạt tính quang xúc tác [18, 19]. Năng lượng vùng cấm quang của mẫu Cr-ZnO (3.26 eV) giảm so với ZnO (3.37 eV) do một số ion  $Cr^{3+}$  thay thế các vị trí của ion  $Zn^{2+}$  gây ra khuyết tật điểm tạo sự tương tác electron trên obitan d của  $Cr^{3+}$  với các electron trên obitan p của Zn và O [14, 20, 21]. Từ đó nhận thấy rằng, pha tạp ion kim loại  $Cr^{3+}$  vào ZnO là một trong những biện pháp tăng cường hoạt tính quang xúc tác.

### 3.4. Phổ huỳnh quang (PL)

Cùng với giản đồ XRD, phổ quang phát quang (PL) là một kỹ thuật phù hợp dùng để xác định cấu trúc vật liệu, sự hiện diện của tạp chất hoặc các khuyết tật [1, 6, 22, 23]. Các phép đo PL đã được thực hiện ở nhiệt độ phòng cho

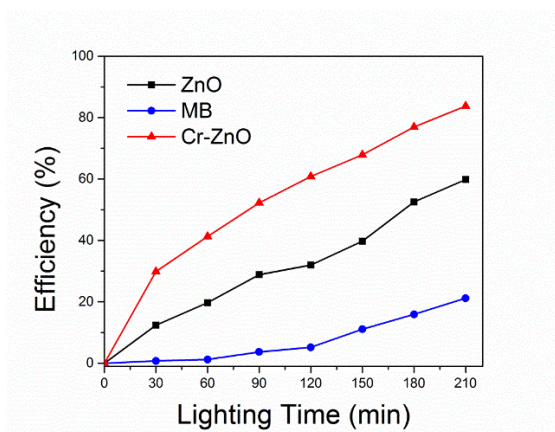
các cấu trúc ZnO và Cr-ZnO được thể hiện trong hình 4a.

Đỉnh UV ở phổ PL liên quan đến sự phát xạ bờ vùng (near band edge - NBE) và các đỉnh phát xạ trong vùng khả kiến thường xuất phát từ các khuyết tật trong cấu trúc tinh thể [23, 24]. Phổ PL của mẫu ZnO và Cr-ZnO cho thấy phát xạ UV lần lượt tương ứng với bước sóng 397 nm (3.13 eV) hình 4b, 398nm (3.12 eV) hình 4c. So với năng lượng vùng cấm của ZnO dạng khối (3.37 eV) [1] thì năng lượng vùng cấm của mẫu ZnO và Cr-ZnO đều nhỏ hơn, chứng tỏ đã xuất hiện nhiều khuyết tật trong vật liệu nano ZnO và Cr-ZnO. Các khuyết tật làm năng lượng vùng cấm giảm vì chúng tạo ra các mức năng lượng gần biên ở vùng cấm được gọi là các mức tâm nông (shallow donor/acceptor) [24]. So với tinh thể ZnO khối (3.37 eV) thì giá trị năng lượng vùng cấm giảm 0.24eV ở ZnO và 0.25 eV ở Cr-ZnO được gán cho các loại khuyết tật gây ra như vị trí khuyết kẽm, kẽm xen kẽ, khuyết tật liên quan đến oxy của ZnO và sự tương tác spin của các obitan 3d kim loại chuyển tiếp với ion  $Zn^{2+}$  và  $O^{2-}$  [22, 23, 25]. Trong nghiên cứu này, các dãy phát xạ trong vùng khả kiến tương đối rộng được quan sát từ 500nm đến 800nm và trung tâm phát xạ là 635nm và 660nm tương ứng với mẫu ZnO và Cr-ZnO. Sự dịch chuyển đỏ của mẫu Cr-ZnO so với ZnO được giải thích do sự phát triển tinh thể và các tương tác của các obitan kim loại chuyển tiếp sp-d [9, 24]. Trong phổ PL của các cấu trúc nano ZnO và Cr-ZnO, hình dạng của phổ PL bị biến đổi do quá trình pha tạp ion  $Cr^{3+}$  vào tinh thể ZnO. Mẫu pha tạp có cường độ giảm mạnh so với mẫu ZnO, do các khuyết tật điểm trong mạng tinh thể ZnO được tăng lên và các phát xạ của điện tử sau khi được kích thích phát ra năng lượng nhỏ, thời gian sống của điện tử lâu hơn vì có sự chuyển các mức năng lượng nhỏ trong vùng cấm trước khi trở về vùng hóa trị [9, 22, 26]. Từ những kết quả này, có thể kết luận rằng phương pháp pha tạp có ảnh hưởng lớn đến các loại khuyết tật và nồng độ khuyết tật trong cấu trúc nano ZnO góp phần làm thay đổi cấu trúc năng lượng trong vùng cấm và làm tăng cường hoạt tính quang xúc tác.



Hình 4. Phổ PL các mẫu ZnO và Cr-ZnO.

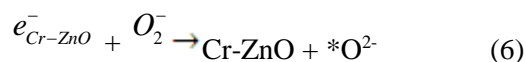
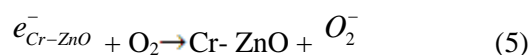
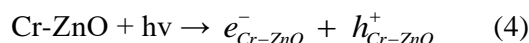
### 3.5. Khảo sát tính chất quang xúc tác

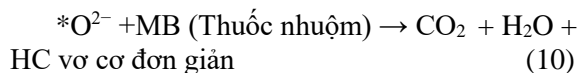
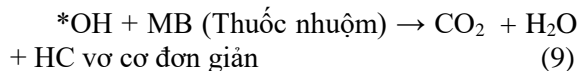
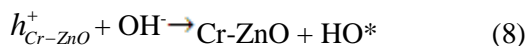
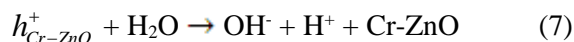


Hình 5. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy methylene blue (MB) của ZnO và Cr-ZnO.

Hình 5 biểu diễn khả năng quang xúc tác của các hạt nano ZnO, Cr-ZnO và độ suy giảm tự nhiên của mẫu MB đối chứng. Từ kết quả trên cho thấy, sự tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu ZnO có pha tạp ion Cr<sup>3+</sup> so

với ZnO [27-29]. Cụ thể, trong 210 phút khảo sát, hiệu suất hoạt tính quang xúc tác sau khi trừ độ suy giảm tự nhiên của MB đối chứng thì đạt 39.8% và 63.8% tương ứng cho mẫu ZnO và Cr-ZnO. Sự tăng cường hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Cr-ZnO có thể được giải thích bởi sự hình thành tiếp xúc dị thể của kim loại chuyển tiếp với bán dẫn ZnO. Khi pha tạp các ion Cr<sup>3+</sup> vào ZnO gây ra các tương tác điện tử hình thành các tâm bắt điện tử làm thay đổi sự chuyển mức năng lượng trong vùng cấm [29, 30]. Điện tử và lỗ trống được kích thích sẽ có thời gian sống lâu hơn để tương tác và phân hủy phân tử MB trong dung dịch, điều này cũng đã thể hiện ở phổ PL. Cơ chế của hoạt động này có thể được biểu diễn bởi quá trình sau [27-30]:





#### 4. Kết luận

Trong bài báo này chúng tôi đã chế tạo thành công cấu trúc nano không chiều ZnO và pha tạp ion  $Cr^{3+}$ . Các phép phân tích cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt đã cho thấy sự ảnh hưởng của ion pha tạp lên cấu trúc và tính chất của vật liệu ZnO. Kích thước tinh thể giảm khi có mặt ion  $Cr^{3+}$  là do bán kính nguyên tử của ion  $Cr^{3+}$  pha tạp nhỏ hơn của  $Zn^{2+}$ . Điều này khẳng định có sự thay thế ion pha tạp vào trong mạng tinh thể ZnO, tuy nhiên không làm thay đổi pha wurtzite của ZnO. Các phép phân tích quang nhận thấy mẫu Cr-ZnO có tái hợp bức xạ suy giảm do các điện tử kích thích có thời gian sống tăng. Sự hình thành các tương tác giữa các electron và các orbital d của ion kim loại  $Cr^{3+}$  và ZnO làm thay các chuyển mức năng lượng trong vùng cấm của ZnO pha tạp, điều này đã góp phần làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO pha tạp được biểu thị qua hiệu suất quang xúc tác xử lý MB, mẫu ZnO đạt 39.8% và mẫu Cr-ZnO đạt 63.8%. Kết quả này có thể mở ra triển vọng ứng dụng tính chất xúc tác quang của vật liệu ZnO pha tạp  $Cr^{3+}$  trong việc xử lý các chất hữu cơ trong nước dưới ánh sáng tự nhiên.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2016.87

#### Tài liệu tham khảo

- [1] M. Vaseem, A. Umar, and Y. Hahn, "ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications", Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, Vol. 5, pp. 1-36, 1988.
- [2] B. Wang et al., "Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nanomaterials prepared by soft chemistry route," Mater. Chem. Phys., Vol. 113, No. 1, pp. 103–106, 2009.
- [3] R. Velmurugan and M. Swaminathan, "An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 95, No. 3, pp. 942–950, 2011.
- [4] M. Pirhashemi, A. Habibi-Yangjeh, and S. Rahim Pouran, "Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts," J. Ind. Eng. Chem., Vol. 62, pp. 1–25, 2018.
- [5] T. A. Abdel-Baset, Y.-W. Fang, B. Anis, C.-G. Duan, and M. Abdel-Hafiez, "Structural and Magnetic Properties of Transition-Metal-Doped  $Zn_{1-x}Fe_xO$ " Nanoscale Res. Lett., Vol. 11, No. 1, p. 115-128, 2016.
- [6] K. Irshad, M. T. Khan, and A. Murtaza, "Synthesis and characterization of transition-metals-doped ZnO nanoparticles by sol-gel auto-combustion method," Phys. B Condens. Matter, Vol. 543, May, pp. 1–6, 2018.
- [7] D. Chu, Y. P. Zeng, and D. Jiang, "Synthesis and growth mechanism of Cr-doped ZnO single-crystalline nanowires," Solid State Commun., Vol. 143, No. 6–7, pp. 308–312, 2007.
- [8] S. Wang et al., "Effects of Temperature on the Microstructure and Magnetic Property of Cr-Doped ZnO DMS Prepared by Hydrothermal Route Assisted by Pulsed Magnetic Fields," J. Chem., Vol. 2013, pp. 7-14, 2013.
- [9] Y. Liu et al., "Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method," J. Alloys Compd., Vol. 486, No. 1–2, pp. 835–838, 2009.
- [10] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review," Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., Vol. 174, No. 1–3, pp. 18–30, 2010.
- [11] L. Schneider et al., "Fabrication and analysis of Cr-doped ZnO nanoparticles from the gas phase," Nanotechnology, Vol. 20, No. 13, pp. 135604. 2009.
- [12] M. R. Iskandar, E. Saepuloh, L. Safriani, and A. Bahtiar, "Optical and structural properties of zinc oxide nanorod synthesized by sol-gel method," AIP Confer. Proceed., Vol. 143, pp. 143–146, 2013.

- [13] Y. Li et al., "Structure and magnetic properties of Cr-doped ZnO nanoparticles prepared under high magnetic field," *Solid State Commun.*, Vol. 150, No. 15–16, pp. 751–754, 2010.
- [14] T. A. Abdel-Baset, Y. W. Fang, C. G. Duan, and M. Abdel-Hafiez, "Magnetic Properties of Chromium-Doped ZnO", *J. Supercond. Nov. Magn.*, Vol. 29, No. 7, pp. 1937–1942, 2016.
- [15] A. Jiménez-González, "Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by solgel technique," *J. Cryst. Growth*, Vol. 192, No. 3–4, pp. 430–438, 1998.
- [16] Z. N. Kayani, M. Siddiq, S. Riaz, and S. Naseem, "Optical, magnetic and structural properties of Cr-doped ZnO thin films by sol-gel dip-coating method," *Mater. Res. Express*, Vol. 4, No. 9, pp. 096403, 2017.
- [17] P. Kaur, S. Kumar, N. S. Negi, and S. M. Rao, "Enhanced magnetism in Cr-doped ZnO nanoparticles with nitrogen co-doping synthesized using sol-gel technique," *Appl. Nanosci.*, Vol. 5, No. 3, pp. 367–372, 2015.
- [18] N. Iqbal, I. Khan, Z. H. A. Yamani, and A. Qurashi, "A facile one-step strategy for in-situ fabrication of WO<sub>3</sub>-BiVO<sub>4</sub> nanoarrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting applications," *Sol. Energy*, Vol. 144, pp. 604–611, 2017.
- [19] S. Bagheri, K. Shameli, and S. B. Abd Hamid, "Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via Sol-Gel method," *J. Chem.*, vol. 2013, pp. 848205, 2013.
- [20] S. Senthilkumaar, K. Rajendran, S. Banerjee, T. K. Chini, and V. Sengodan, "Influence of Mn doping on the microstructure and optical property of ZnO," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 11, No. 1, pp. 6–12, 2008.
- [21] A. Houas, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 31, No. 2, pp. 145–157, 2001.
- [22] M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, E. Jung Kim, S. Hong Hahn, and S. Gie Seong, "Near-infrared photoluminescence from ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, No. 10, pp. 19–23, 2012.
- [23] A. Janotti and C. G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports Prog. Phys.*, Vol. 72, No. 12, pp. 126501, 2009.
- [24] Q. Qi, T. Zhang, L. Liu, X. Zheng, and G. Lu, "Improved NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers by adding block copolymer P123" *Sensors Actuators, B Chem.*, Vol. 141, No. 1, pp. 174–178, 2009.
- [25] S. Repp and E. Erdem, "Controlling the exciton energy of zinc oxide (ZnO) quantum dots by changing the confinement conditions," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Vol. 152, pp. 637–644, 2016.
- [26] U. Ilyas et al., "Temperature-dependent stoichiometric alteration in ZnO:Mn nanostructured thin films for enhanced ferromagnetic response," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 387, pp. 461–468, 2016.
- [27] A. Houas, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 31, No. 2, pp. 145–157, 2001.
- [28] R. Velmurugan, M. Swaminathan, "An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, No. 3, pp. 942–950, 2011.
- [29] N. F. Djaja, A. Noorhidayati, R. Saleh, "Synthesis, physical properties and catalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles", Vol. 30028, pp.30028, 2016.
- [30] W. Li, G. Wang, C. Chen, J. Liao, Z. Li, "Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> Ions", *Nanomaterials*, Vol 7, No. 1, pp. 20-31, 2017.

## Crystalline Structure, Optical Properties and Photocatalytic Activity of Cr<sup>3+</sup>-Doped ZnO Nanoparticles

Nguyen Xuan Sang, Nguyen Minh Quan, Nguyen Huu Tho,  
Le Thi Thanh Thuy Mai, Ho Van Cuu

*Sai Gon University, 273 An Duong Vuong, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam*

**Abstract:** In this work, nanocrystal Cr<sup>3+</sup>-doped ZnO was successfully fabricated by the solgel method. Although X-ray diffraction patterns showed no other secondary phase in Cr<sup>3+</sup>-doped ZnO samples, the lattice constants (a and c) decreased slightly in comparison to those of pure ZnO samples. The photoluminescence emission intensity of the doped sample was dramatically reduced, which indicated that the reduction of the radiative recombination rate. The photocatalytic degradation activity of methylene blue materials was investigated and showed that, in the presence of doped metal ions, the photocatalytic activity of ZnO was improved. The reason of enhanced photocatalytic activity was tentatively determined and clarified.

*Keywords:* ZnO nanocrystal, solgel, photocatalytic ability, doped semiconductor.