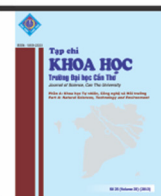




Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ  
website: [sj.ctu.edu.vn](http://sj.ctu.edu.vn)



## CHẾ TẠO HÌNH CẦU NANO HIERARCHICAL ZnS BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHUỖ CÓ HỖ TRỢ VI SÓNG

Nguyễn Trí Tuấn<sup>1</sup>, Nguyễn Trí Tài<sup>3</sup>, Nguyễn Trọng Tuấn<sup>1</sup> và Lê Văn Nhận<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup> Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>3</sup> Khoa Cơ bản, Trường Đại học Tiền Giang

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 14/05/2013

Ngày chấp nhận: 29/10/2013

### Title:

Fabrication of hierarchical nanospheres of ZnS by microwave-assisted method

### Từ khóa:

Hình cầu nano hierarchical, que nano, vi sóng

### Keywords:

Hierarchical nanospheres, nanorods, microwave

### ABSTRACT

ZnS nanocrystallites have been successfully prepared by using sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) and zinc chloride as starting materials. Hierarchical nanospheres of ZnS were formed when ZnS nanocrystallites were irradiated by microwave in 15 or 60 minutes, at 100°C. The obtained ZnS nanopowder was characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) and field emission scanning electron microscope (FESEM) to determine the crystal lattice structure, lattice composition and average crystal size. Optical properties of ZnS powder were studied by means of photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence (PL) spectra. PLE spectra of those samples showed emitted band in the range of about 280-350 nm which was about 65 nm blue-shift from the absorption of bulk ZnS at 344 nm, that indicated the quantum confinement effects. PL spectra of the samples centered at 350-650 nm. PL spectrum of hierarchical nanospheres had an emission peak at 453 nm, which was about 15 nm red-shift from the emission peaks at 438 nm of the formed ZnS nanoparticles.

### TÓM TẮT

Các hạt nano tinh thể ZnS được chế tạo với vật liệu ban đầu là sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) và  $\text{ZnCl}_2$ . Hình cầu nano hierarchical ZnS được tạo thành khi các hạt nano tinh thể ZnS được chiếu xạ vi sóng (Microwave - MW) trong thời gian 15 và 60 phút, ở nhiệt độ 100 °C. Sản phẩm bột nano ZnS được đo nhiễu xạ tia X (XRD), tán sắc năng lượng (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM) xác định cấu trúc mạng, kích thước, hình thái học của tinh thể. Tính chất quang của mẫu bột ZnS cũng được nghiên cứu bằng phổ kích thích huỳnh quang và phổ huỳnh quang. Phổ kích thích huỳnh quang của các mẫu này có dải phổ ~280-350 nm, có một dịch chuyển xanh (blue shift) ~65 nm về phía năng lượng cao so với đỉnh phổ kích thích của vật liệu ZnS khối là ~344 nm, thể hiện sự giam giữ lượng tử. Phổ huỳnh quang của các mẫu này có vùng phổ rộng ~350-650 nm. Đỉnh huỳnh quang của hình cầu nano hierarchical ở tại đỉnh 453 nm dịch chuyển đỏ (red shift) ~15 nm so với đỉnh huỳnh quang của các hạt nano ZnS chế tạo được.

## 1 GIỚI THIỆU

Chế tạo vật liệu cấu trúc nano và meso là lĩnh vực được ưu tiên nhất của ngành hóa vật liệu vì những tính chất đặc biệt mà loại vật liệu này có được. Nó có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác, điện tử, quang học, bộ chuyển đổi năng lượng mặt trời, vật liệu từ,... và nhiều ứng dụng khác trong lĩnh vực vật liệu. Việc tổng hợp các hạt và màng bán dẫn II-VI đã được nghiên cứu rộng rãi là do nó có những tính chất quan trọng được ứng dụng trong công nghệ điện tử, quang học, lade và cảm biến. Gần đây, việc chế tạo hạt bán dẫn thành cấu trúc hierarchical được quan tâm nhiều hơn, vì cấu trúc này là nguyên nhân làm thay đổi nhiều tính chất hóa học, điện tử, quang học... và do đó mở rộng phạm vi ứng dụng của vật liệu có cấu trúc này.

Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo cấu trúc hierarchical như việc sử dụng những loại hóa chất để tạo khuôn mẫu như là các loại chất hoạt động bề mặt, tinh thể lỏng... và sau đó chất tạo khuôn mẫu được loại bỏ đi và chất chính còn lại sẽ tạo thành cấu trúc nano hierarchical. Phương pháp phổ biến nhất để loại bỏ chất tạo khuôn mẫu là ly trích, lọc rửa bằng cách cô cạn, quay ly tâm hoặc nung ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, đối với sulfides, chỉ có ly trích dung môi là dễ dàng thực hiện vì tính chất không ổn định của sulfides khi được nung ở nhiệt độ cao. Vì vậy, để có thể phát triển phương pháp mới này và khắc phục được nhược điểm của phương pháp sử dụng chất tạo khuôn mẫu và làm gia tăng sự tương tác hầu hết giữa các hạt nano để thực hiện việc tự tạo ra phối mẫu hạt nano. Phương pháp tổng hợp vi sóng là phương pháp hiệu quả để tổng hợp các vật liệu chức năng có nhiều dạng cấu trúc nano khác nhau như dây và que nano [1,2], đai nano hierarchical [3], hoa nano (nanoflowers) [4], hình cầu và quả bóng nano [5,6]. Phương pháp này dễ thực hiện, nhanh, hiệu quả và thân thiện với môi trường, nên được sử dụng nhiều để chế tạo các hợp chất bán dẫn.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp đơn giản để tạo thành các hạt nano ZnS trước, sau đó tạo ra hệ cấu trúc nano hình cầu hierarchical ZnS dưới sự hỗ trợ vi sóng mà không cần sử dụng hoá chất tạo khuôn mẫu.

## 2 THỰC NGHIỆM

### 2.1 Tổng hợp các hạt nano tinh thể ZnS

50 ml dung dịch  $\text{ZnCl}_2$  0,5 M và 50 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,5 M được cho vào bình phản ứng. Dung dịch này

được khuấy từ trong 20 giờ ở nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  để tạo thành sol màu trắng. Sử dụng máy quay li tâm (6000 vòng/phút) để tách chiết mẫu ra khỏi dung dịch, sau đó rửa mẫu thu được bằng nước khử ion nhiều lần và ethanol 2 lần. Bột ướt thu được sau đó được sấy khô ở  $70^\circ\text{C}$  trong môi trường chân không ( $10^{-2} \div 10^{-3}$  Torr), sản phẩm nhận được cuối cùng là bột khô. Mẫu bột khô thu được là các hạt nano tinh thể ZnS (mẫu 1).

### 2.2 Tổng hợp nano hình cầu hierarchical ZnS bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng

Quá trình thí nghiệm này giống như thí nghiệm trên, nhưng sau khi chế tạo được sol màu trắng thì sol này chia làm 2 phần, mỗi phần 50 ml được đổ vào bình thủy tinh có dung tích 80 ml, rồi đặt bình này vào máy chiếu xạ vi sóng (CEM DISCOVER,  $f = 2455$  MHZ  $P_{\text{max}} = 300$  W), lần lượt cho chiếu xạ trong thời gian 15 và 60 phút, ở  $100^\circ\text{C}$  và công suất chiếu xạ là 150 W. Sau khi chiếu xạ xong, sản phẩm thu được là một hỗn hợp dung dịch màu trắng đục (dạng huyền phù). Dung dịch này cũng được tách, rửa và sấy khô giống như phần chế tạo ra các hạt nano tinh thể ZnS. Sản phẩm nhận được cuối cùng là bột khô. Mẫu bột khô thu được là các hình cầu nano hierarchical ZnS sau khi được chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút (mẫu 2) và 60 phút (mẫu 3).

### 2.3 Các phương pháp khảo sát thực nghiệm

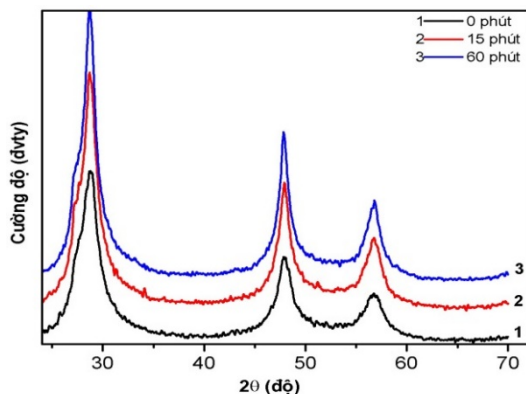
Cấu trúc pha và thành phần pha của sản phẩm chế tạo được đo XRD bằng máy đo nhiễu xạ tia X, Bruker D8 Advance ( $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda = 0,15418$  nm), hoạt động ở 40 kV/40 mA. Tốc độ quét  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ , tại Khoa Hóa Học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình thái học của mẫu bột không chiếu xạ và chiếu xạ vi sóng được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-Hitachi-S-4800, 15 kV-Japan). Tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phổ kích thích huỳnh quang (PLE) và huỳnh quang (PL) qua máy đo quang phổ huỳnh quang FL3-22 (JOBIN YVON SPEX FL-3-22) của Khoa Vật Lý - Đại học Khoa học Tự nhiên - Hà Nội.

## 3 KẾT QUẢ

### 3.1 Tính chất cấu trúc

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột nhận được sau quá trình tổng hợp ở nhiệt độ  $70^\circ\text{C}$  (đường 1) và mẫu bột được chế tạo bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng trong thời gian 15 phút (đường 2) và 60 phút (đường 3). Hình 1 cho thấy giản đồ nhiễu xạ tia X được đặc trưng bởi 3 đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu và độ rộng bán phổ lớn, chứng tỏ

các hạt có kích thước nhỏ. Vị trí các đỉnh này là hoàn toàn tương ứng với nhiễu xạ trên 3 mặt (111), (220) và (311) của ZnS có cấu trúc lập phương tâm mặt sphalerite với hằng số mạng  $a = 5,406 \text{ \AA}$  và nhóm không gian  $F-43m$  (216) (JCPDS 05-0566). Độ rộng bán phổ của các đỉnh nhiễu xạ (đường 1) lớn hơn độ rộng bán phổ của các đỉnh nhiễu xạ (đường 2) và (đường 3) không nhiều lắm, cho thấy rằng các tinh thể nhận được (đường 1) có kích thước gần giống với các tinh thể ZnS chế tạo được (đường 2) và (đường 3).



**Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano tinh thể ZnS tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (1) và đồng kết tủa kết hợp với chiếu xạ vi sóng trong 15 phút (2) và 60 phút (3)**

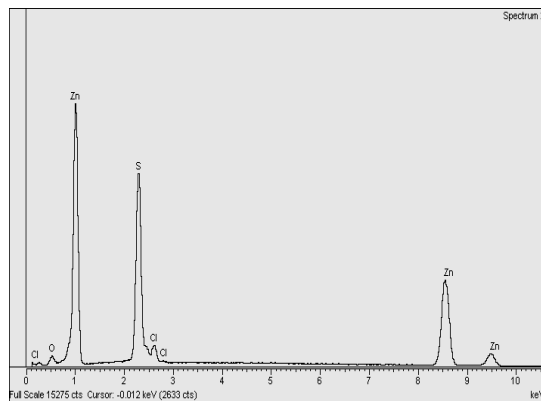
Dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X và công thức Debye-Scherrer  $D = 0,9\lambda/\beta \cos\theta$ , với  $\lambda$  là bước sóng nhiễu xạ tia X,  $\beta$  là độ bán rộng cực đại của vạch nhiễu xạ cao nhất,  $\theta$  là góc nhiễu xạ, chúng tôi tính được kích thước tinh thể của nano ZnS của mẫu 1, 2 và 3 được biểu diễn ở Bảng 1. Từ kết quả này (Bảng 1) cho thấy kích thước tinh thể của nano ZnS của những mẫu này thay đổi không nhiều. Điều này chứng tỏ kích thước hạt tinh thể không phụ thuộc vào thời gian chiếu xạ vi sóng. Kết quả này phù hợp với tài liệu tham khảo [6].

**Bảng 1: Kích thước trung bình của hạt nano tinh thể ZnS được tổng hợp bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng**

Mẫu	1	2	3
T (phút)	0	15	60
$\beta$ (radian)	2,003	1,870	1,616
$2\theta$ (độ)	29,2	29,1	29,1
D (nm)	~4	~4	~5

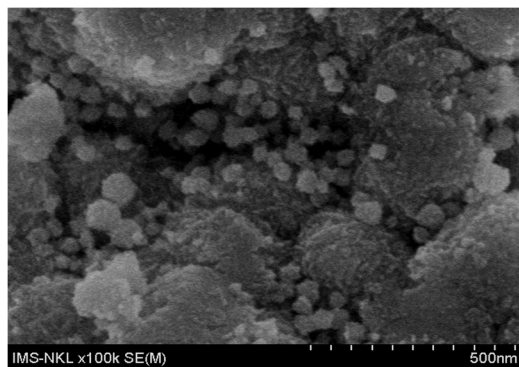
Mẫu 1 được đo phổ tán sắc năng lượng (EDS). Kết quả được biểu diễn trên Hình 2. Từ đây cho thấy các nguyên tố thành phần xuất hiện trong mẫu gồm các nguyên tố như kẽm (Zn), lưu huỳnh (S) là

các thành phần chính của các hạt nano ZnS. Thành phần nguyên tố oxy (O) và clo (Cl) chiếm không đáng kể trong mẫu. Các nguyên tố có trong phổ EDS đúng như các thành phần đã đưa vào trong quá trình tổng hợp.

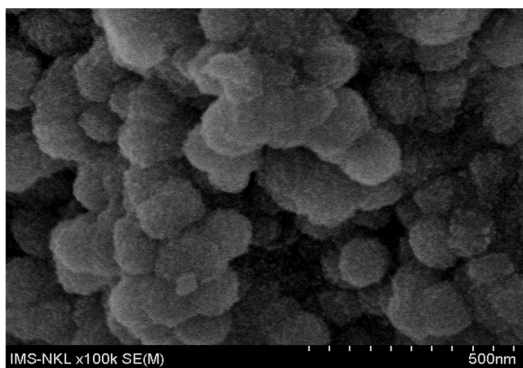


**Hình 2: Giản đồ phổ tán sắc năng lượng của các hạt nano tinh thể ZnS**

Ảnh FESEM của mẫu bột nano tinh thể ZnS được biểu diễn ở Hình 3. Kích thước trung bình của các hạt nano tinh thể ZnS này khoảng 20-40 nm, lớn hơn kích thước tinh thể được tính bằng công thức Debye – Scherrer là ~25 nm. Kết quả này là không phù hợp với kích thước hạt được tính toán dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X như đã trình bày ở trên, là do kích thước tính trên ảnh FESEM là kích thước hạt, còn kích thước dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X là kích thước tinh thể. Hình 4 là ảnh FESEM của mẫu bột nano tinh thể ZnS được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp phương pháp hỗ trợ vi sóng, trong thời gian chiếu xạ vi sóng là 15 phút, ở nhiệt độ 100°C. Hình thái học của các hạt nano tinh thể ZnS này có dạng gần giống như hình cầu, kích thước trung bình khoảng 100-150 nm, có chứa các hạt nano nhỏ hơn, kích thước ~5 nm.

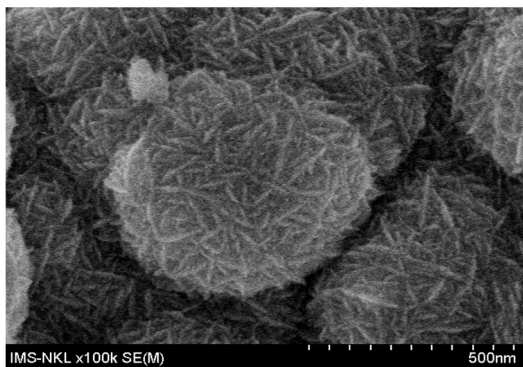


**Hình 3: Ảnh FESEM của bột nano tinh thể ZnS chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa**



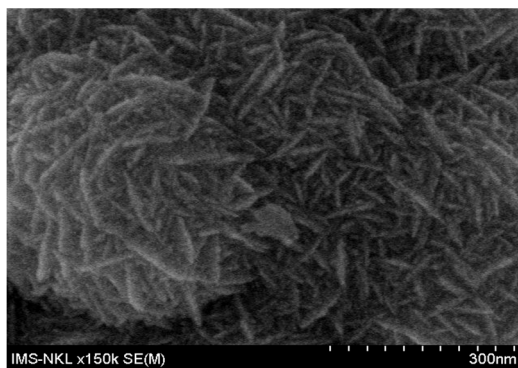
**Hình 4: Ảnh FESEM của bột nano tinh thể ZnS được chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút**

Hình 5, là ảnh FESEM của mẫu bột nano tinh thể ZnS được chế tạo bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng, trong thời gian chiếu xạ vi sóng là 60 phút, ở nhiệt độ 100°C. Hình thái học của tinh thể ZnS này có dạng hình cầu nano hierarchical gồm nhiều que nano tạo thành.



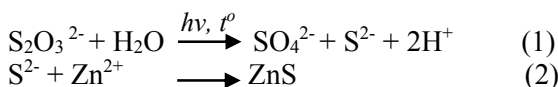
**Hình 5: Ảnh FESEM của bột nano tinh thể ZnS được chiếu xạ vi sóng trong thời gian 60 phút**

Hình 6, là ảnh FESEM của hình cầu nano hierarchical ZnS được phóng đại lớn hơn. Kích thước trung bình của các hình cầu nano hierarchical ZnS là ~300-500 nm và các que nano ~ 30-100 nm. Như vậy, việc tiến hành chiếu xạ vi sóng trong mẫu nhận được sau phản ứng kết tủa đã dẫn đến sự hình thành hình cầu nano hierarchical ZnS, kích thước trung bình lớn hơn so với các hạt nano tinh thể ZnS được chế tạo ra lúc đầu. Sự thay đổi hình thái học và gia tăng kích thước của hạt nano tinh thể ZnS cũng được thể hiện rõ qua phổ kích thích huỳnh quang và huỳnh quang ở Hình 8 và Hình 9.

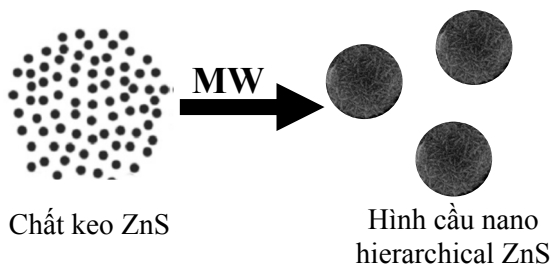


**Hình 6: Ảnh FESEM (độ phóng đại lớn hơn) của bột nano tinh thể ZnS được chiếu xạ vi sóng trong thời gian 60 phút**

Dựa vào kết quả thí nghiệm, phản ứng hóa học được mô tả như sau [6]:



Đầu tiên, dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tách thành  $\text{SO}_4^{2-}$  và  $\text{S}^{2-}$  dưới ánh sáng tự nhiên và nhiệt độ 70°C, sau đó  $\text{Zn}^{2+}$  kết hợp với  $\text{S}^{2-}$  tạo thành chất keo ZnS. Khi chiếu xạ vi sóng, chất keo ZnS tạo thành hình cầu nano hierarchical. Quá trình lắp ráp các hạt nano ZnS tạo thành hình cầu nano hierarchical [6] được mô tả theo sơ đồ sau:



**Hình 7: Sơ đồ mô tả cơ chế tạo thành hình cầu nano hierarchical ZnS**

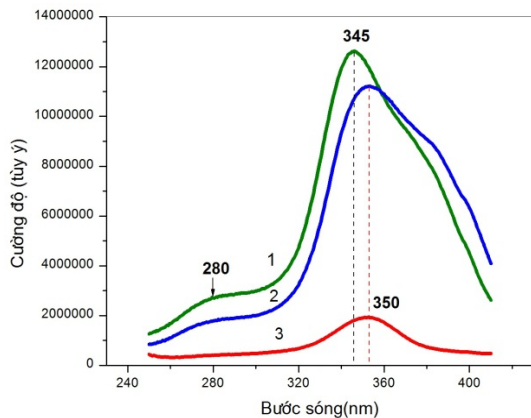
Trước hết  $\text{ZnCl}_2$  là nguồn tạo ra Zn và  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  là nguồn tạo ra S, kết hợp với nhau tạo thành chất keo ZnS dưới ánh sáng tự nhiên và nhiệt độ, sau đó dưới sự chiếu xạ vi sóng dẫn tới hạt đơn phân tán lắp ghép tạo thành quả bóng nano ZnS, gần giống như những quả cầu mây hơn. Vi sóng đóng vai trò



quyết định trong việc điều khiển sự tạo thành quả bóng nano hierarchical ZnS. Khi vật rắn có hấp thụ vi sóng, những điểm nóng cục bộ được tạo ra ở giữa phân giới chất rắn và chất lỏng. Sự tạo thành những điểm nóng cục bộ có thể làm gia tăng sự tương tác giữa các hạt rắn với nhau. Đặc trưng của ZnS là hấp thụ yếu bức xạ vi sóng. Do đó, khi chiếu bức xạ vi sóng vào mẫu làm gia tăng sự tương tác của các hạt nano ZnS với nhau, cho nên chất keo ZnS ban đầu kết tụ thành hình cầu có cấu trúc nano lớn hơn [6].

### 3.2 Tính chất quang

Hình 8 là phổ kích thích huỳnh quang (PLE) của hạt nano ZnS không chiếu xạ vi sóng (mẫu 1) và chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút (mẫu 2) và 60 phút (mẫu 3) ở nhiệt độ 100°C. Vùng phổ PLE rộng từ 250-400 nm, hai đỉnh chính nhận được bao gồm hai vùng phổ đặc trưng với cực đại tương ứng ở 280 và 345 nm.

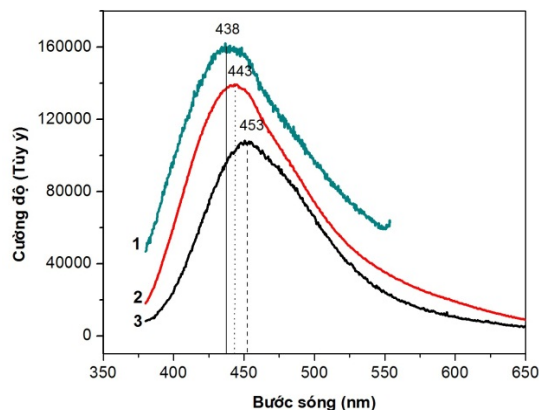


**Hình 8: Phổ PLE của mẫu bột nano tinh thể ZnS không chiếu xạ vi sóng (1), chiếu xạ trong 15 phút (2) và 60 phút, bước sóng đo tại 440 nm**

Phổ kích thích huỳnh quang quan sát được ở vùng ~280 nm, so với phổ kích thích huỳnh quang của ZnS khối ở tại đỉnh ~344 nm [7], đã có một dịch chuyển xanh (blue shift) rất mạnh ~65 nm về phía bước sóng ngắn. Nhưng đỉnh này rộng và có cường độ yếu, điều này thể hiện hiệu ứng giam giữ lượng tử yếu và chứng tỏ các hạt nano ZnS có không nhiều trong mẫu. Đối với phổ kích thích huỳnh quang quan sát được ở tại đỉnh ~345 nm, đỉnh phổ này giống với phổ kích thích huỳnh quang của ZnS khối. Qua 2 đỉnh phổ PLE quan sát được ở trên, chứng tỏ trong mẫu 1 có chứa lẫn các hạt nano ZnS và các hạt ZnS có kích thước lớn gần với vật liệu khối. Đối với mẫu 2, đỉnh phổ ở ~280 có cường độ huỳnh quang yếu hơn mẫu 1 và đỉnh phổ huỳnh quang thứ 2 so với đỉnh phổ huỳnh

quang của mẫu 1 (~345 nm) dịch chuyển đỏ một chút về phía bước sóng dài ~5 nm (~350) nm. Điều này chứng tỏ trong mẫu 2, khi chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút, làm gia tăng hạt ZnS có kích thước lớn và làm giảm đi các hạt nano ZnS. Đối với mẫu 3, khi chiếu xạ vi sóng trong thời gian 60 phút, cường độ huỳnh quang ở tại đỉnh ~280 nm bị mất đi và chỉ còn lại đỉnh phổ ở tại ~350 nm, chứng tỏ rằng trong mẫu 3 chứa các hạt tinh thể ZnS có kích thước gần với vật liệu khối rất nhiều so với các hạt nano hình cầu hierarchical ZnS.

Hình 9 là phổ huỳnh quang tương ứng của các mẫu ZnS chưa chiếu xạ (mẫu 1), mẫu chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút (mẫu 2) và 60 phút (mẫu 3) ở nhiệt độ 100°C. Các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng và mẫu được kích thích với bước sóng là  $\lambda_{\text{ex}} \sim 345$  nm.



**Hình 9: Phổ PL của mẫu bột nano tinh thể ZnS không chiếu xạ vi sóng (1), chiếu xạ trong 15 phút (2) và 60 phút (3), bước sóng kích thích tại 345 nm**

Từ Hình 9, có thể nhận thấy, vùng phổ huỳnh quang rộng ~400-550 nm. Cường độ huỳnh quang của mẫu 1 có vùng phổ ở ~438 nm. Khi chiếu xạ vi sóng trong thời gian 15 phút (mẫu 2) cho thấy đỉnh phổ mới xuất hiện ở ~443 nm, dịch chuyển một chút về phía bước sóng đỏ ~5 nm và cường độ huỳnh quang giảm đi so với mẫu 1. Khi tăng thời gian chiếu xạ vi sóng của mẫu lên 60 phút (mẫu 3), một vùng phổ mới xuất hiện ở ~453 nm, dịch chuyển về phía bước sóng đỏ ~15 nm và cường độ huỳnh quang của mẫu này giảm đi 1,5 lần so với mẫu 1. Sự dịch chuyển đỏ này cho thấy có liên quan đến sự gia tăng kích thước hạt. Theo các công bố gần đây, đỉnh huỳnh quang màu xanh dương (blue), thường quan sát thấy ở tinh thể ZnS có cấu trúc nano với dải phổ khoảng 420-460 nm là do sai hỏng hoặc trạng thái bề mặt của mạng nền ZnS [8-

10]. Các đỉnh phổ huỳnh quang này cũng được cho là do nút khuyết S gây ra [11-13].

#### 4 KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được các hạt nano tinh thể ZnS (mẫu 1) kết tủa ở nhiệt độ 70°C và nano hình cầu hierarchical ZnS (mẫu 2 và 3) bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng, trong thời gian 15 và 60 phút, ở nhiệt độ 100°C với công suất chiếu xạ 150 W. Các kết quả phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các hạt nano tinh thể ZnS và các hình cầu nano hierarchical được chế tạo bằng cả hai phương pháp đều có cấu trúc pha lập phương giả kim. Các hạt trong nano tinh thể ZnS có kích thước trung bình ~ 20-40 nm. Những hình cầu nano có kích thước trung bình khoảng 100-150 nm và có chứa các hạt nano nhỏ hơn kích thước ~5 nm. Hình cầu nano hierarchical ZnS có kích thước trung bình là ~300-500 nm, có chứa các que nano ~ 30-100 nm. Các nano tinh thể ZnS và hình cầu nano hierarchical có dải phổ hấp thụ nằm trong vùng phổ 250-450 nm và các đỉnh hấp thụ chính nằm trong vùng 280-350 nm. Vùng phổ phát quang mạnh với phổ rộng từ 360-650 nm, có các đỉnh phát xạ chính nằm trong vùng phổ 438-453 nm.

#### LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn sự tài trợ và góp ý kiến cho nghiên cứu này của PGs.Ts. Phạm Thành Huy, Viện AIST, Đại học Bách Khoa Hà Nội. Bên cạnh đó, tôi cũng xin cảm ơn sự đồng góp ý kiến của PGS.Ts. Bùi Thị Bửu Huệ cho bài báo này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sule Erten-Ela, Sadik Cogal, Siddik Icli (2009), "Conventional and microwave-assisted synthesis of ZnO nanorods and effects of PEG400 as a surfactant on the morphology", *Inorganica Chimica Acta*, 362, 1855-1858.
2. Asit Baran Panda, Garry Glaspell, and M. Samy El-Shall (2006), "Microwave Synthesis of Highly Aligned Ultra Narrow Semiconductor Rods and Wires", *Journal. ACS*, 128, 2790-2791.
3. Lianjie Zhu, Yiteng Zheng, Tianyuan Hao, Xinxin Shi, Yuntao Chen, Jie Ou-Yang (2009), "Synthesis of hierarchical ZnO

nanobelts via Zn(OH)F intermediate using ionic liquid-assistant microwave irradiation method", *Materials Letters*, 63, 2405-2408.

4. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Somchai Thongtem (2009), "Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructure flowers", *Materials Letters*, 63, 1224-1226.
5. Yu Zhao, J.-M. Hong, J.-J. Zhu (2004), "Microwave-assisted self-assembled ZnS nanoballs", *Journal of Crystal Growth*, 270, 438-445.
6. Qi-Zhi Yao, Gu Jin, Gen-Tao Zhou (2008), "Formation of hierarchical nanospheres of ZnS induced by microwave irradiation: A highlighted assembly mechanism", *Materials Chemistry and Physics*, 109, 164-168.
7. Junping Li, Yao Xu, Dong Wu, Yuhuan Sun (2004), "Hydrothermal synthesis of novel sandwich-like structured ZnS/octylamine hybrid nanosheets", *Solid State Communications*, 130, 619-622.
8. A.A. Bol, A. Meijerink (1998), "Long-lived  $Mn^{2+}$  emission in nanocrystalline ZnS- $Mn^{2+}$ ", *Phys. Rev. B*, 58, R15997-16000.
9. D. Denzler, M. Olschewski and K. Sattler (1998), "Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals", *J. Appl. Phys.*, 84, 2841-2845.
10. R.F. Zhuo, H.T. Feng, D. Yan, J.T. Chen, J.J. Feng, J.Z. Liu and P.X. Yan (2008), "Rapid growth and photoluminescence properties of doped ZnS one-dimensional nanostructures", *Journal of Crystal Growth*, 310, 3240-3246.
11. B. Y. Geng, X. W. Liu, Q. B. Du, and X. W. Wei (2006), "Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, 88, 163104.
12. Y. G. Liu, P. Feng, X. Y. Xue, S. L. Shi, X. Q. Fu, C. Wang, Y. G. Wang, and T. H. Wang (2007), "Room-temperature oxygen sensitivity of ZnS nanobelt", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 042109.
13. Mukta V Limaye, Shubha Gokhale, S A Acharya and S K Kulkarni (2008), "Template-free ZnS nanorod synthesis by microwave irradiation", *Nanotechnology*, 19, 415602.