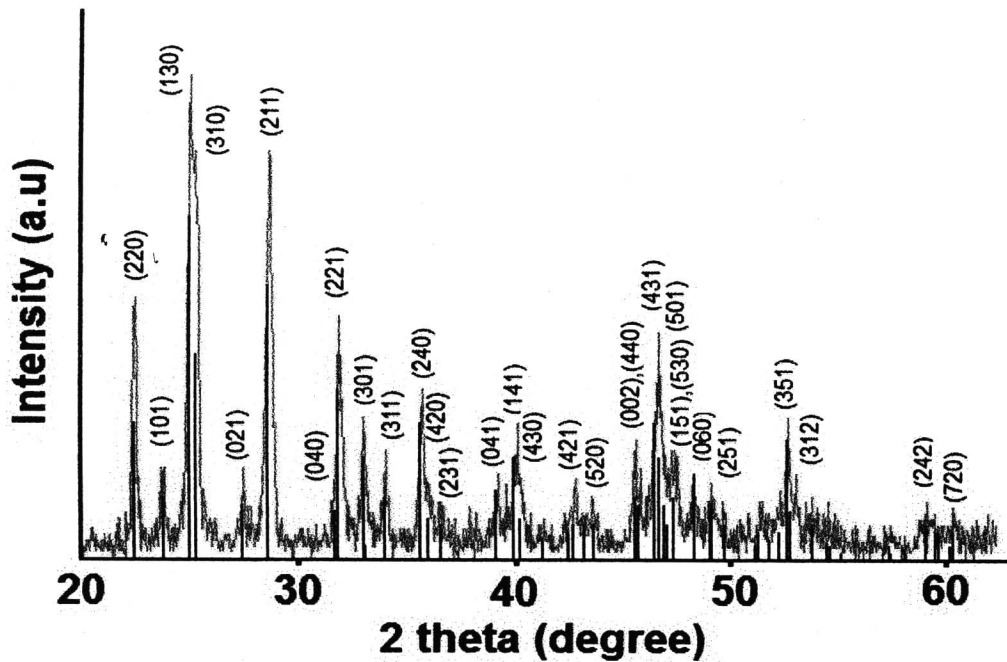


## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์

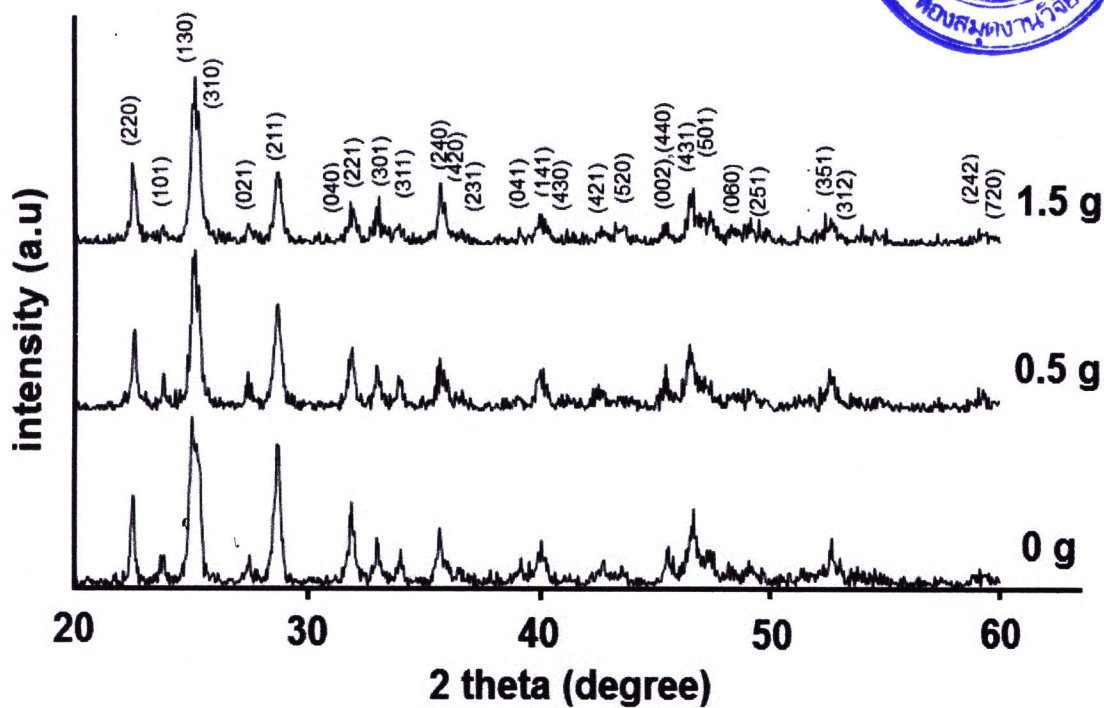
#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีการ microwave

##### 4.1.1 ผลการทดลอง XRD



รูปที่ 4.1 แสดงถึงกราฟ XRD ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อไม่เติม surfactant

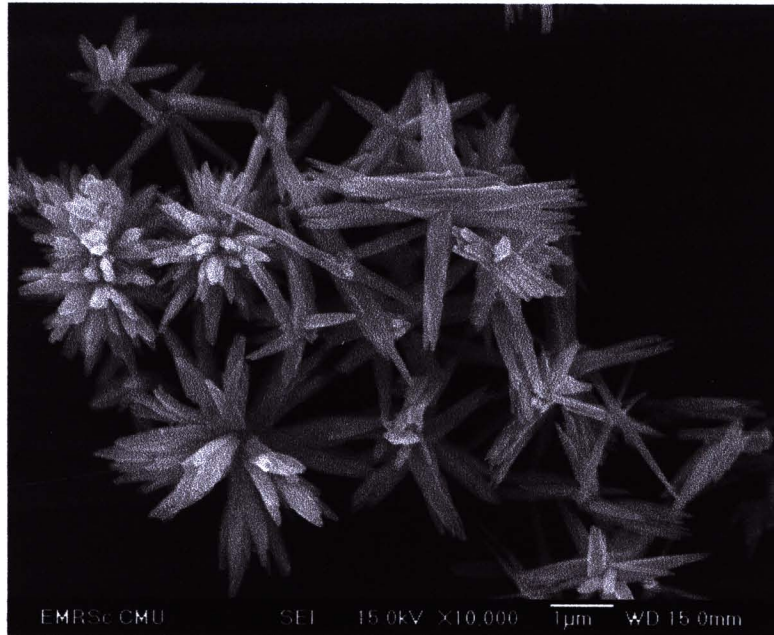
รูปที่ 4.1 แสดงถึง กราฟ XRD ของสารตัวอย่าง โดยทุกจุดยอดของกราฟสามารถบ่งชี้ได้ว่า สารตัวอย่างคือ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่มีลักษณะเซลล์ผลึกอยู่ในรูปแบบ orthorhombic มีค่าคงที่เซลล์  $a=11.12$ ,  $b=11.25$ , และ  $c=3.975$  Å (JCPDS file no. 17-0320) ลักษณะของจุดยอดของกราฟมีฐานที่แคบและสูง แสดงว่า  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  มีความเป็นผลึกที่ดี ไม่พบจุดยอดของกราฟที่มาจากเฟสอื่น จุดสูงสุดของกราฟอยู่ที่  $2\theta=24.92$  degree ซึ่งถูกแทรกสอดมาจากระนาบ (130) ของผลึก



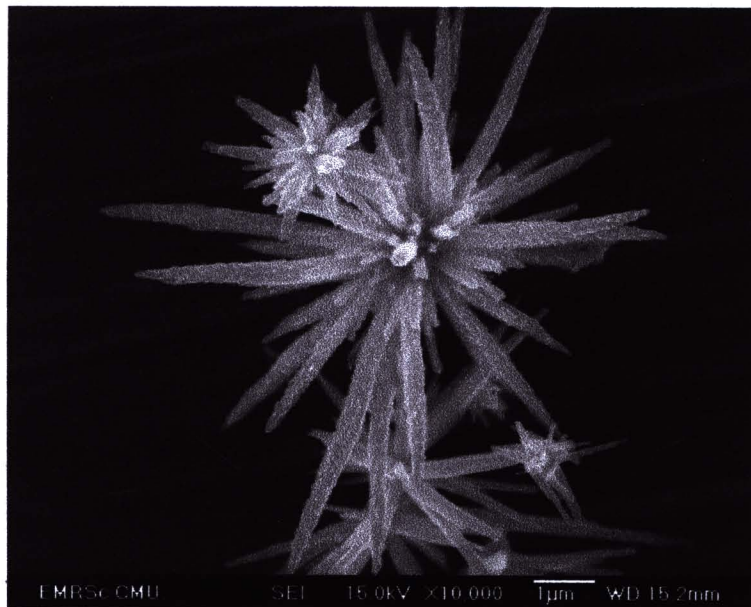
รูปที่ 4.2 แสดงถึงกราฟ XRD ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetylpyridinium chloride 0 g, 0.5 g และ 1.5 g

จากรูปที่ 4.2 ทุกจุดยอดของกราฟสามารถบ่งชี้ได้ว่าสารตัวอย่างคือ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  และเมื่อสังเกตจากค่าความสูงของกราฟพบว่าความเป็นผลึกมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีการเติม surfactant N-cetylpyridinium chloride

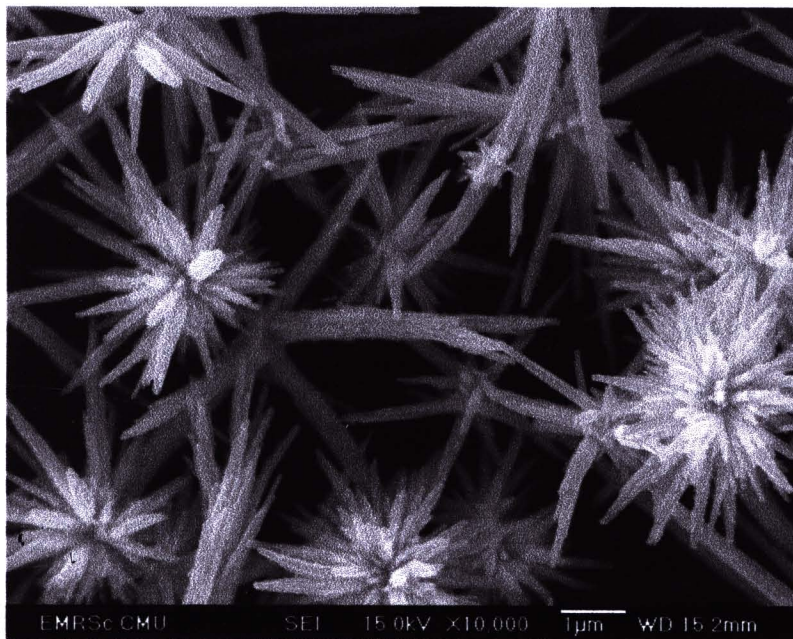
#### 4.1.2 ผลการทดลอง SEM



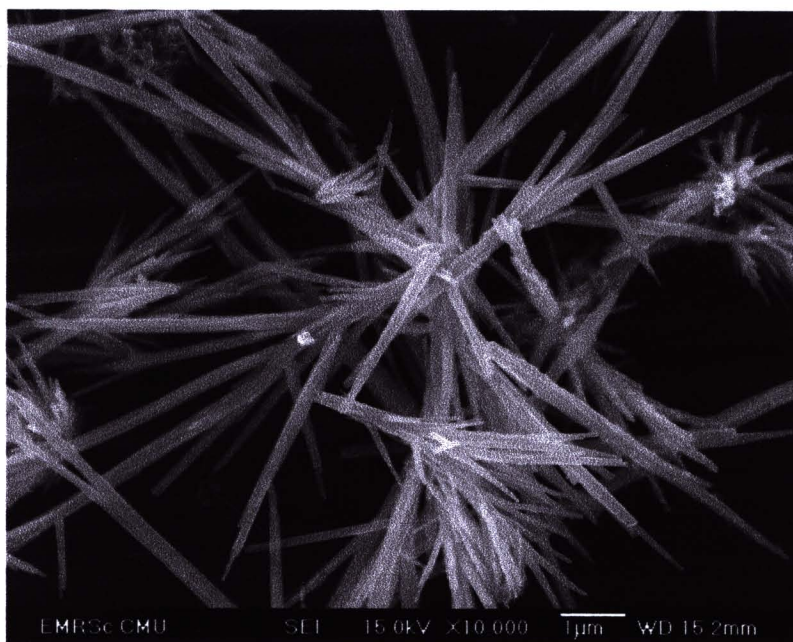
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายของ SEM ของ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 6 cycle เมื่อไม่เติม surfactant



รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายของ SEM ของ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 6 cycle เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 0.5 g



รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่ายของ SEM ของ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 6 cycle เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 1.0 g

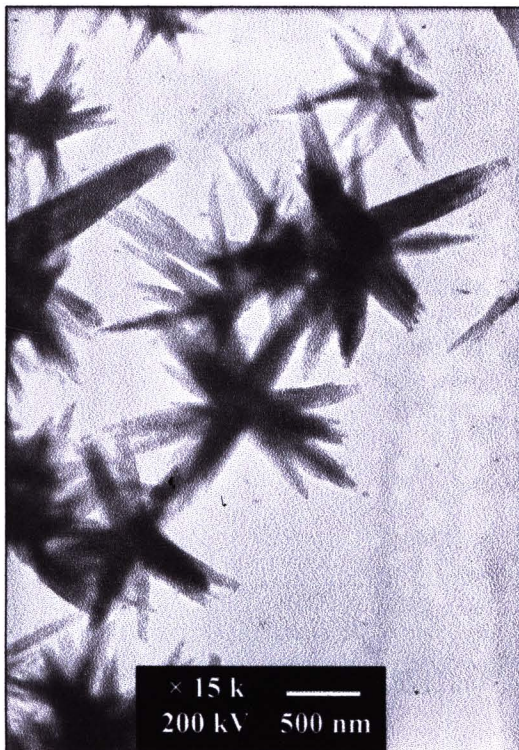


รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายของ SEM ของ Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 6 cycle เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 1.5 g



จากรูปถ่ายของ SEM เมื่อใช้ bismuth nitrate และใช้ thiosemicarbazide เป็นสารตั้งต้น ภายใต้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าคงที่ 600 W และระยะเวลาการสังเคราะห์คงที่ 6 cycle ลักษณะพื้นฐานของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  มีรูปร่างลักษณะคล้ายเม่นโดยที่แต่ละอันประกอบไปด้วยแท่งนาโนจำนวนมากมาประกอบกันและกระจายตัวกันออกจากจุดศูนย์กลาง ความยาวแท่งนาโนเมื่อไม่เติม surfactant มีค่าเฉลี่ยประมาณ 2-3  $\mu\text{m}$  เมื่อเติม surfactant N-cetyl pyridinium chloride เพิ่มลงไปประมาณ 0.5 g พบว่าความยาวของแท่งนาโนมีความยาวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อเติม surfactant ในปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 1.0 g และ 1.5 g พบว่าแท่งนาโนมีความยาวเฉลี่ยประมาณ 4  $\mu\text{m}$  และ 6  $\mu\text{m}$  ตามลำดับ

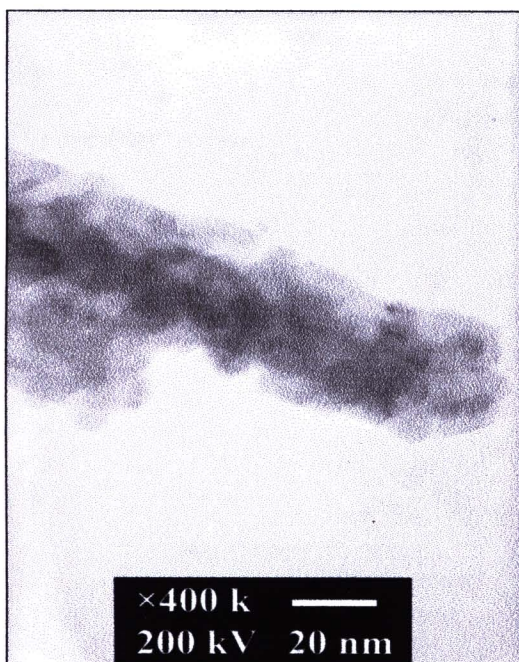
#### 4.1.3 ผลการทดลอง TEM



(ก)



(ข)

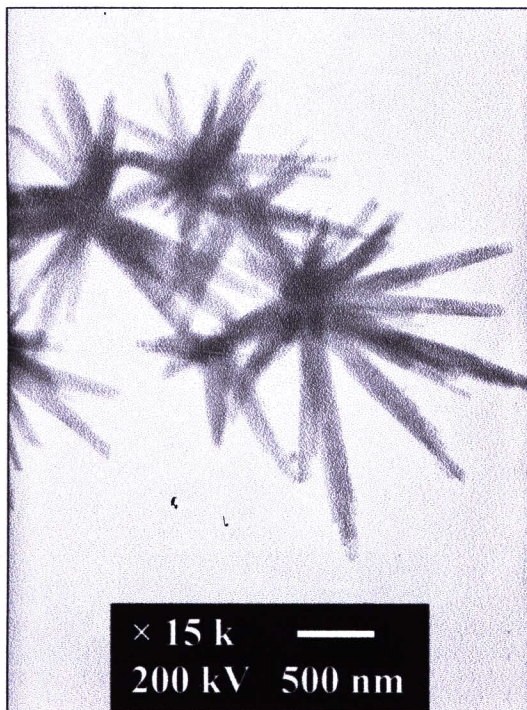


(ค)

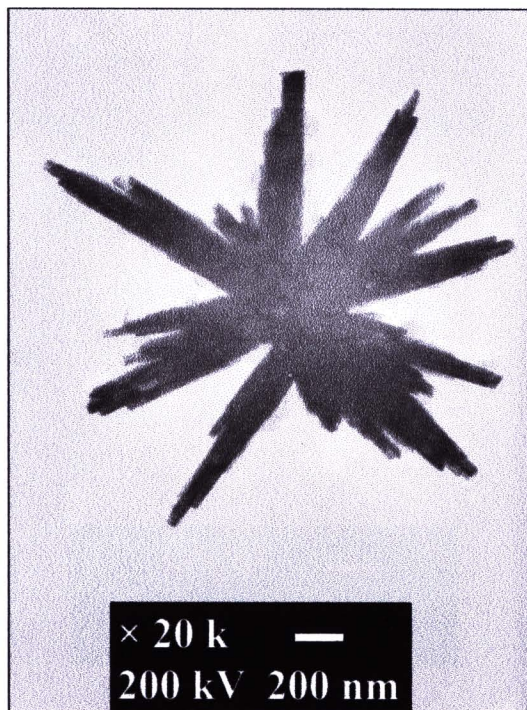


(ง)

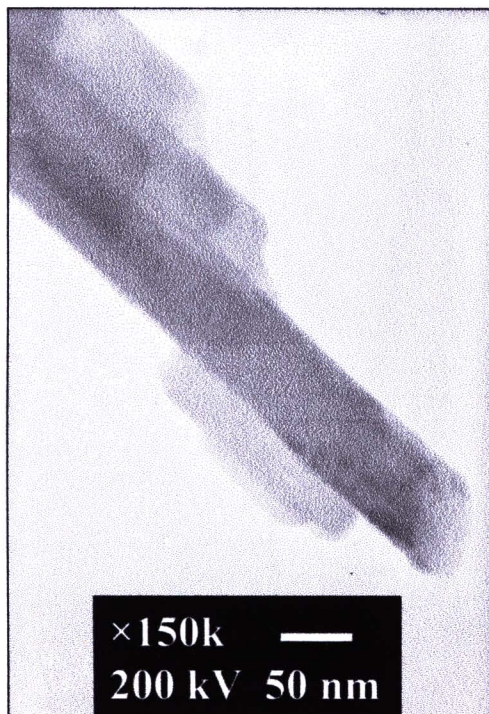
รูปที่ 4.7 (ก), (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่าย TEM ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (ง) SAED patterns เมื่อไม่เติม surfactant



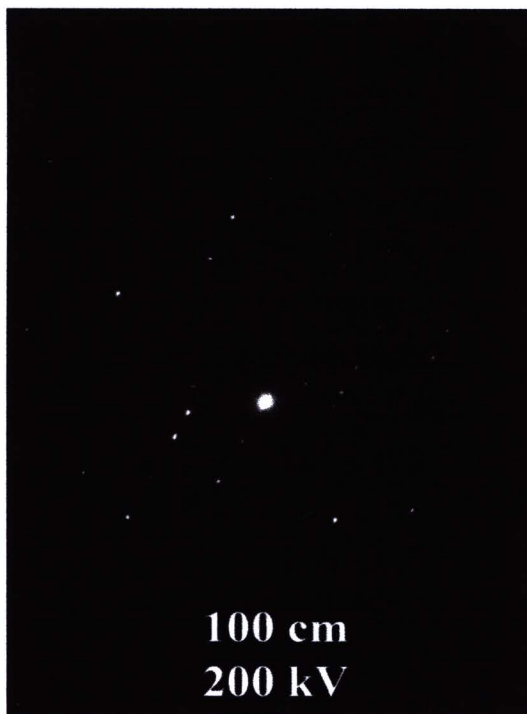
(ก)



(ข)

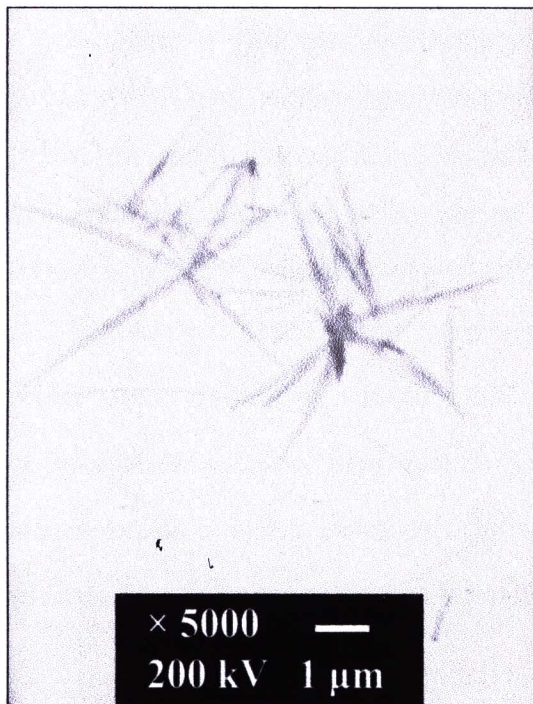


(ค)

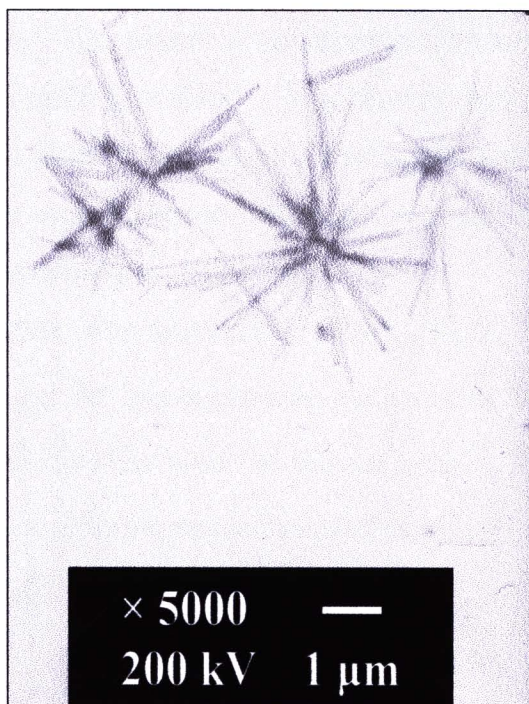


(ง)

รูปที่ 4.8 (ก), (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่าย TEM ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (ง) SAED patterns เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 0.5 g



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 4.9 (ก), (ข) และ (ค) แสดงภาพถ่าย TEM ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (ง) SAED patterns เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 1.5 g

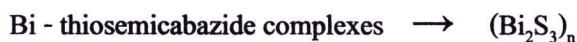


จากภาพถ่าย TEM พบว่าลักษณะสัณฐานของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  สอดคล้องกับภาพถ่ายจาก SEM โดยมีลักษณะเป็นแท่งนาโนมาประกอบกันและกระจายตัวกันออกในแนวรัศมี ในแต่ละแท่งนาโนหลักประกอบไปด้วยแท่งนาโนย่อยจำนวนมากรวมกัน จากรูปที่ 4.7 (ค) – 4.9 (ค) เส้นผ่านศูนย์กลางของแท่งนาโนมีค่าประมาณ 10 nm, 62 nm และ 80 nm ตามลำดับ ผลจากภาพถ่ายจาก SAED patterns พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกเดี่ยวทุกเงื่อนไขการสังเคราะห์

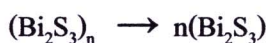
การฟอร์มตัวกันของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  microcrystalline เกิดจากการละลาย  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ใน ethylene glycol ทำให้ได้  $\text{Bi}^{3+}$  และมี sulfur source คือ thiosemicabazide รวมตัวกันเป็น Bi-thiosemicabazide complexes ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเมื่อได้รับ cyclic microwave radiation Bi-thiosemicabazide complexes จึงสลายตัวเมื่อถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมและเริ่มฟอร์มตัวกันเป็น  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  microcrystalline ขึ้นตอนทั้งหมดสามารถเขียนได้ดังนี้



(CMR,EG)



(CMR,EG)



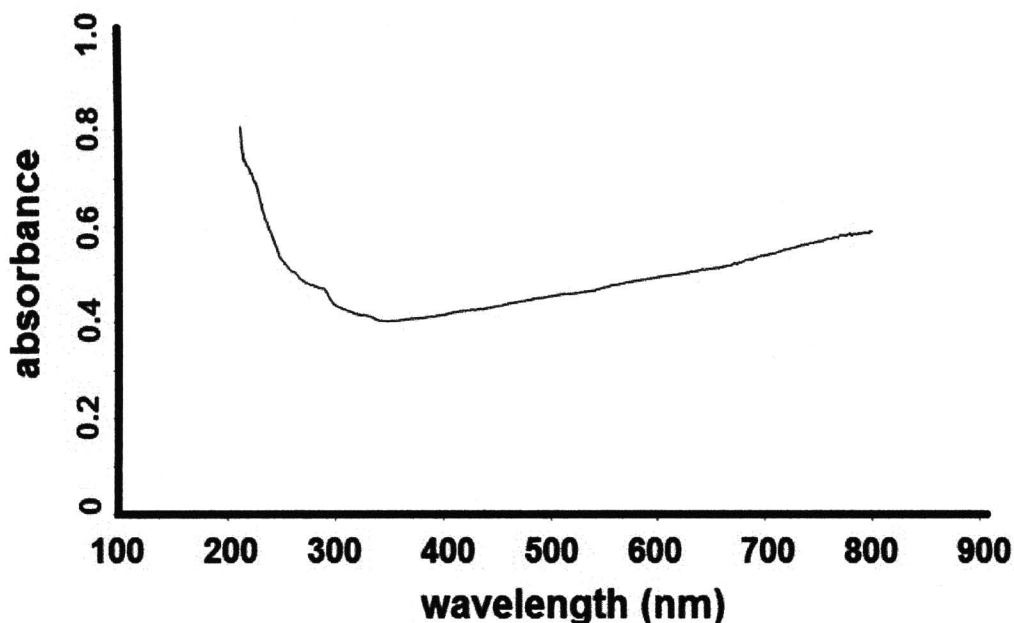
เนื่องจาก EG มีบทบาทเป็นตัวทำละลายทำให้ Bi - thiosemicabazide complexes กระจายตัวไปทั่วสารละลาย และมีความเป็นไดโพลถาวรจึงสามารถดูดซับพลังงานจากคลื่นไมโครเวฟได้ดีจนเกิดความร้อนสูง ทำให้การฟอร์มตัวของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  microcrystalline เกิดขึ้นได้เร็วและทั่วถึงกันทุกส่วนอย่างเท่ากัน

การเริ่มต้นของการฟอร์มตัวของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  microcrystalline ในลักษณะคล้ายเม่นเริ่มจากเมื่อให้ microwave radiation แก่สารละลายผสมก่อให้เกิด  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  นิวเคลียสขึ้นจำนวนมากจากนั้นจึงสะสมกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อให้ microwave radiation นานขึ้นแต่ส่วนที่รวมตัวกันเป็นก้อนจึงเริ่มสะสม  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  โมเลกุลและสามารถเกาะกันออกในแนวรัศมีอันเนื่องมาจาก  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายลูกโซ่ จึงก่อตัวยาวออกไปเรื่อยๆจนมีลักษณะคล้ายเม่น<sup>19</sup>

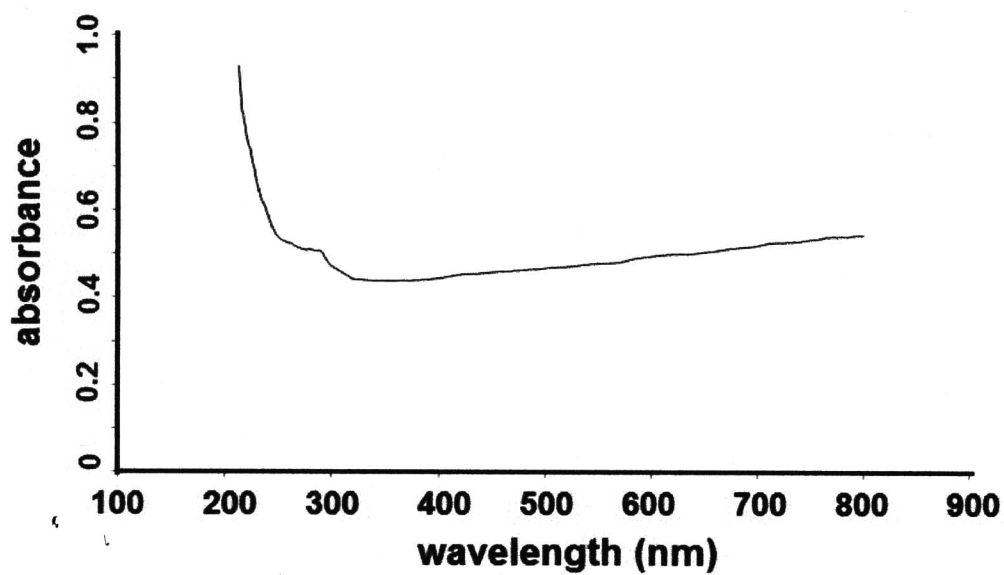
การเติบโตของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ในลักษณะแท่งนาโน<sup>20</sup> เกิดจากความแข็งแรงของพันธะโควาเลนต์ในแต่ละระนาบตามแนวแกน c มีมากกว่าแนวแกน a ซึ่งแต่ละระนาบยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ จึงทำให้อัตราการโตในแนวแกน c มีมากกว่าสองแนวที่เหลือทำให้ได้  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่มีลักษณะเป็นแท่งนาโน

การเติม surfactant N-cetylpyridinium chloride ลงไปมีผลทำให้โมเลกุลของ surfactant ซึ่งมีขั้วเข้าไปจับกับ EG และ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกโซ่อยู่แล้วทำให้เกิด micelles ในลักษณะทรงกระบอกหุ้ม จึงทำให้การเรียงตัวกันของโครงสร้างแบบโซ่ที่ประกอบเป็นแท่งนาโนเกิดขึ้นได้ดีและได้ลักษณะแท่งนาโนที่ยาวมากขึ้น ดังรูปที่ 4.8 (ค) เมื่อไม่เติม surfactant จะเห็นลักษณะของแท่งนาโนย่อยที่ขาดเป็นช่วงๆเรียงตัวกันแต่เมื่อมีการเติม N-cetylpyridinium chloride ลงไป 0.5 g และ 1.5 g จากรูปที่ 4.7 (ค) - 4.9 (ค) จะเห็นว่าการเรียงตัวของแท่งนาโนย่อยเรียงตัวกันได้ดีไม่ขาดเป็นช่วงและมีความยาวของแท่งหลักมากกว่ากรณีที่ไม่เติม surfactant

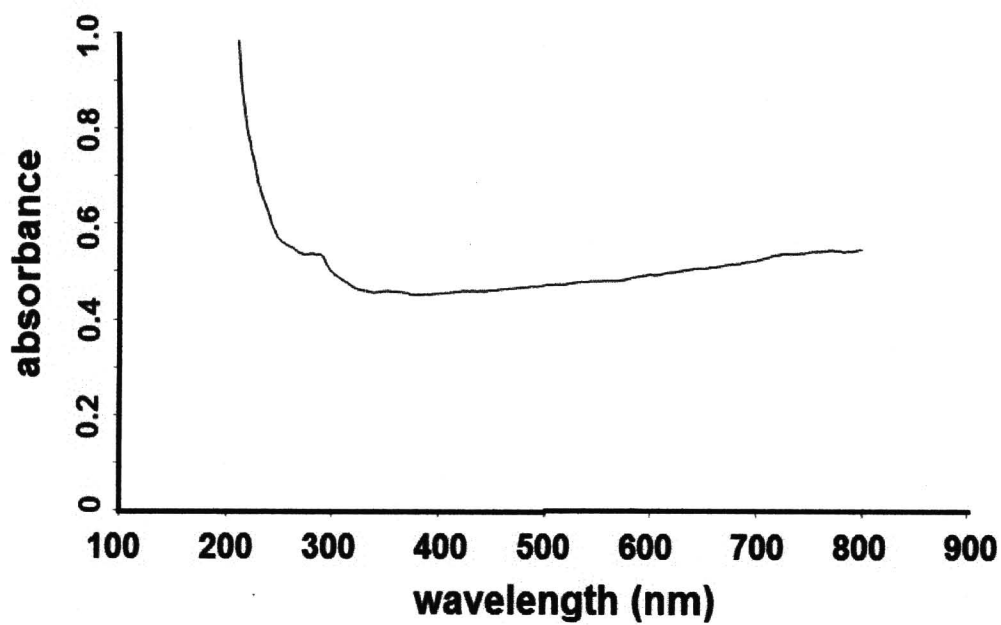
#### 4.1.4 ผลการทดลอง UV-Vis absorption



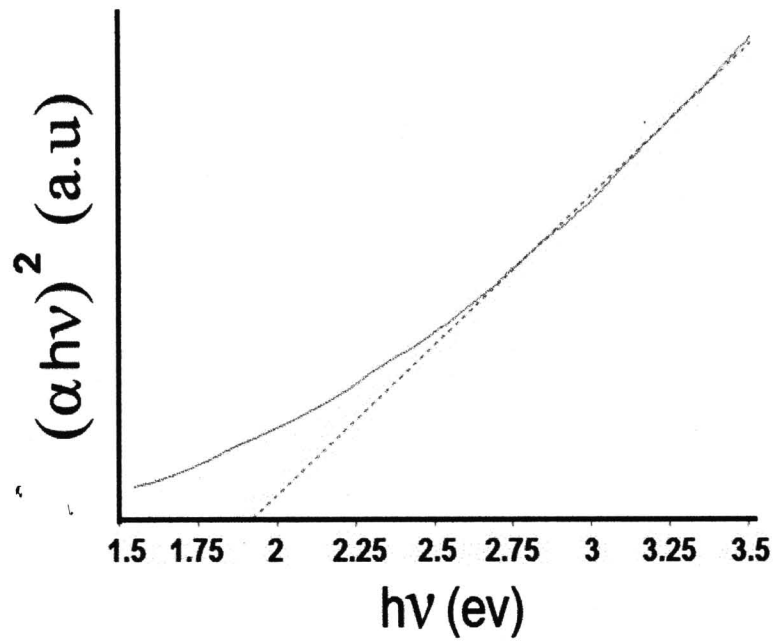
รูปที่ 4.10 UV-Vis absorption spectra ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อไม่เติม surfactant



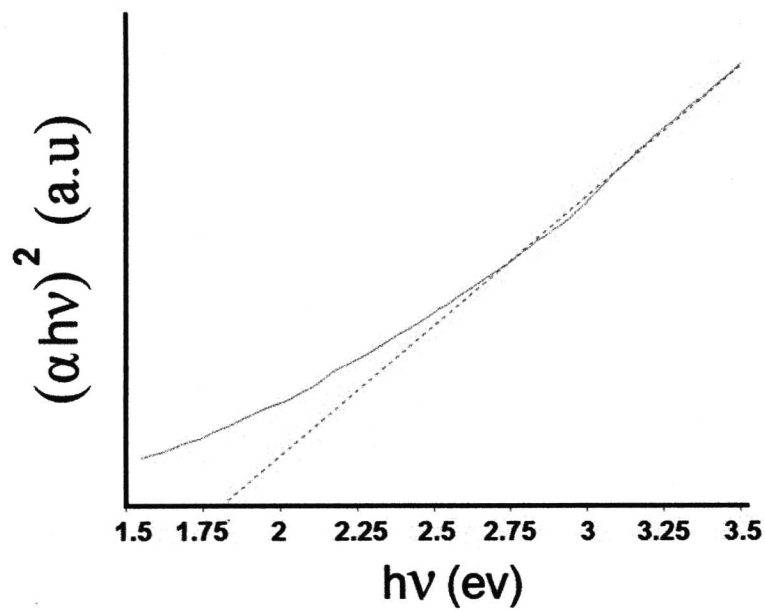
รูปที่ 4.11 UV-Vis absorption spectra ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 0.5 g



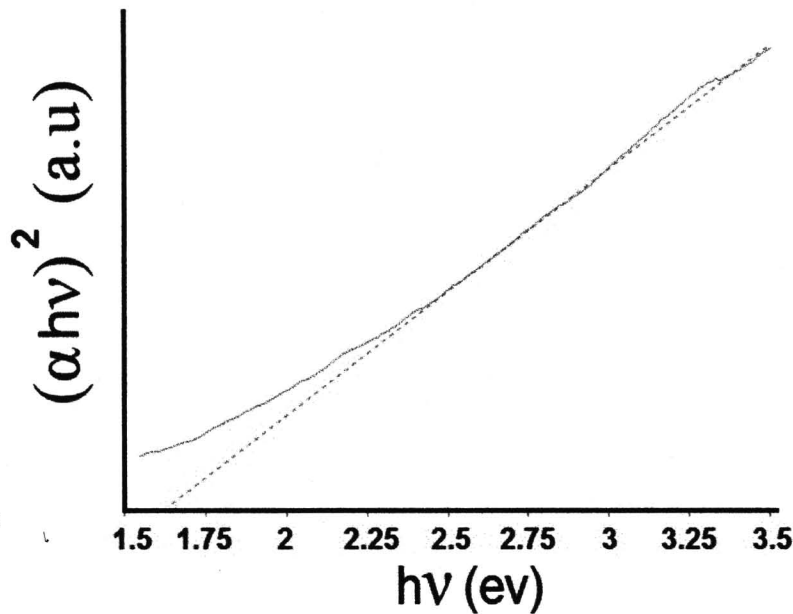
รูปที่ 4.12 UV-Vis absorption spectra ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 1.5 g



รูปที่ 4.13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $h\nu$  ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อไม่เติม surfactant



รูปที่ 4.14 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $h\nu$  ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 0.5 g



รูปที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และ  $hv$  ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetyl pyridinium chloride 1.5 g

จาก UV-Visible absorption spectrum ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  สามารถนำไปหาค่า optical energy bandgap ได้จากสมการความสัมพันธ์ระหว่าง absorption coefficient และพลังงานโฟตอน<sup>21</sup>

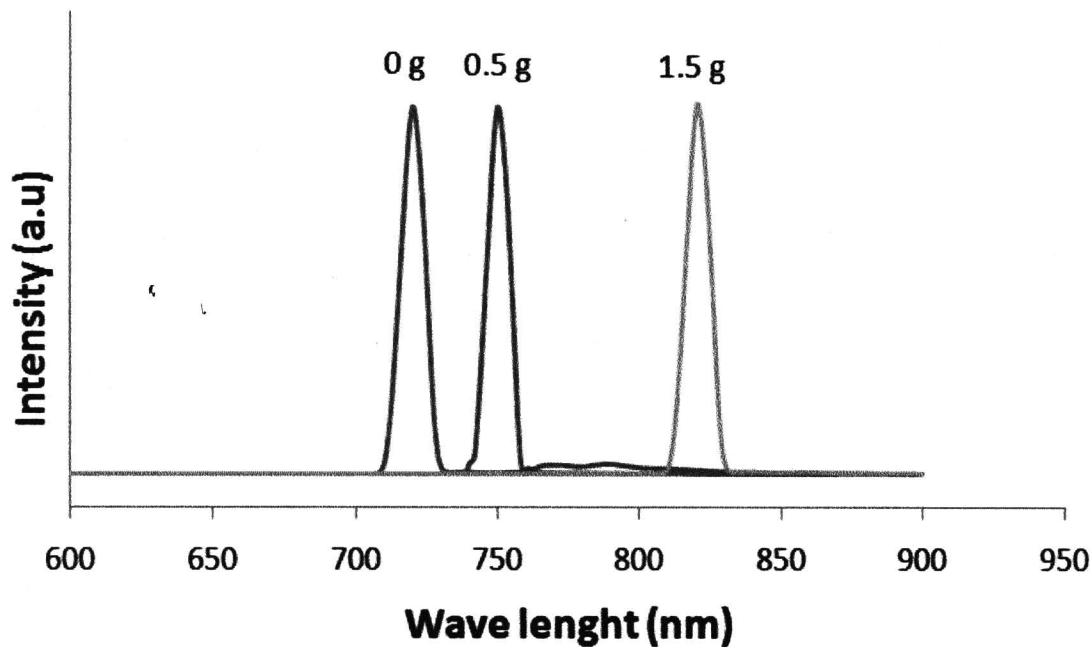
$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{m/2}$$

เมื่อ  $hv$  คือพลังงานโฟตอน  $A$  และ  $m$  คือค่าคงที่  $E_g$  คือ energy bandgap,  $\alpha$  คือ absorption coefficient และ  $m$  มีค่าเท่ากับ 1 เมื่อสารนั้นเป็น direct bandgap เมื่อพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha E_{\text{โฟตอน}})^2$  กับ  $E_{\text{โฟตอน}}$  แล้วประมาณค่านอกช่วงเชิงเส้นที่ตำแหน่ง  $\alpha$  เท่ากับศูนย์จะได้ค่าของ  $E_{\text{โฟตอน}}$  เท่ากับ  $E_g$  ซึ่งจากรูปที่ 4.13 - 4.15 สามารถหาค่า  $E_g$  ได้เท่ากับ 1.92 eV, 1.81 eV และ 1.62 eV ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่มีโครงสร้างเป็นกลุ่มก้อน ที่มีค่า  $E_g$  เท่ากับ 1.3 eV<sup>23</sup>

การดูดกลืนแสงทำให้อิเล็กตรอนข้ามจากชั้น valence band ไปยัง conduction band โดยเหลือ hole ไว้ในชั้น valence band ในอนุภาคที่มีขนาดเล็กอิเล็กตรอนถูกขังอยู่ในบ่อพลังงานศักย์ที่มีขนาดเล็ก และความต่างของพลังงาน conduction band และอิเล็กตรอนอิสระทำให้เกิดปรากฏการณ์ quantum confinement<sup>22</sup> โดยที่ปรากฏการณ์นี้จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคของสารมีขนาดเล็กซึ่งส่งผลให้ความต่างของ valence band และ conduction band มีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้  $E_g$  มี

ค่ามากขึ้นและจากการทดลองพบว่าเมื่อขนาดของแท่งนาโนมีเส้นผ่าศูนย์กลางเพิ่มขึ้นแต่ค่า  $E_g$  มีค่าลดลงซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ quantum confinement

#### 4.1.5 ผลการทดลอง photoluminescence



รูปที่ 4.16 photoluminescence spectra ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อเติม N-cetylpyridinium chloride ในปริมาณต่าง ๆ กัน

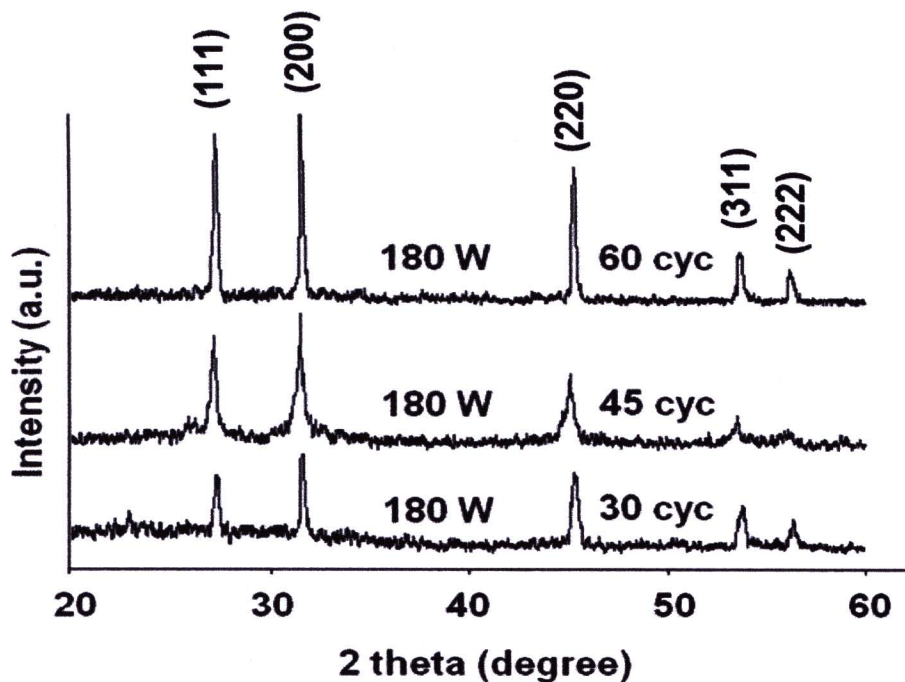
เนื่องจาก  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  มีสมบัติทางแสงเปลี่ยนไปหลายอย่างเมื่อมีการเรืองแสง ได้แก่ photoconductive, photovoltaic และ rectifying response ผลการทดลอง photoluminescence spectroscopy ได้แสดงในรูปที่ 4.16 โดยทดลองที่อุณหภูมิห้องปรากฏว่า ที่ความยาวคลื่นกระตุ้นเท่ากับ 224 nm  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่สังเคราะห์โดยไม่เติม surfactant ปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 720 nm (1.72 eV) พบการเกิด red shift เมื่อเติม N-cetylpyridinium chloride เพิ่มขึ้นอันเป็นผลมาจากการที่แท่งนาโนมีขนาดใหญ่มากขึ้น เมื่อเติม N-cetylpyridinium chloride 0.5 g และ 1.5 g จะได้จุดยอดของกราฟอยู่ที่ 750 nm (1.65 eV) และ 820 nm (1.51 eV) ตามลำดับ ซึ่งการเกิด red shift นี้เกิดจากปรากฏการณ์ quantum confinement



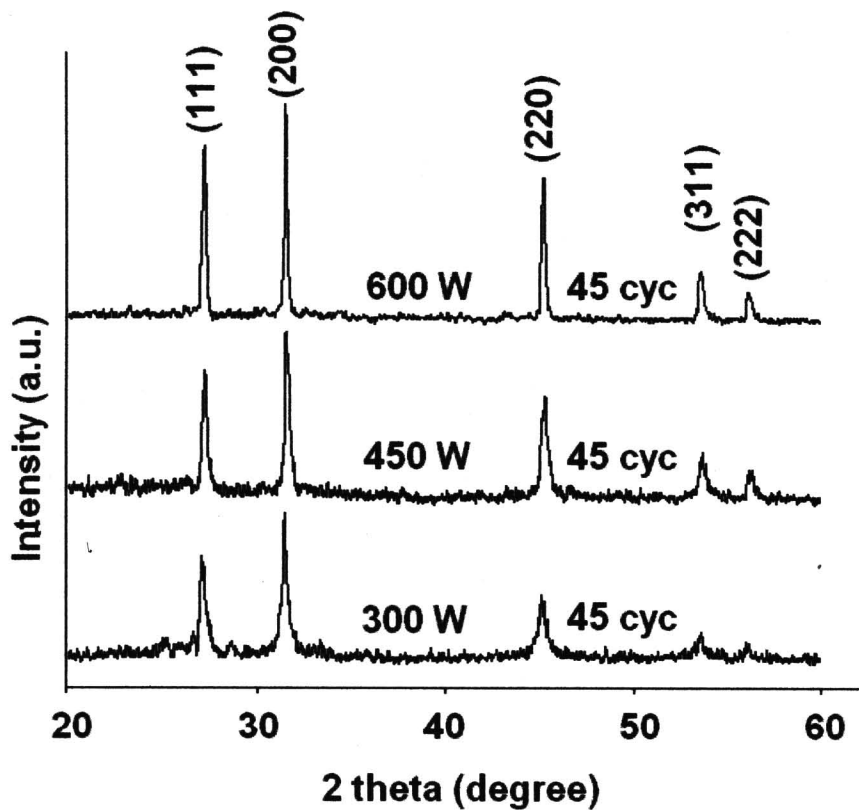
## 4.2. ผลการวิเคราะห์ $\text{AgBiS}_2$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีการ microwave

### 4.2.1 ผลการทดลอง XRD

รูป 4.17 แสดงกราฟ XRD ของสารที่สังเคราะห์โดยคลื่นไมโครเวฟภายใต้เงื่อนไขกำลังไฟฟ้าคงที่ 180 W เมื่อทำการ index เปรียบเทียบจุดยอดต่างๆของกราฟ ปรากฏว่าตรงกับ cubic  $\text{AgBiS}_2$  (JCPDS No. 04-0699) จากการเปรียบเทียบไม่พบจุดยอดของสารเจือปนอื่น จุดสูงสุดของกราฟมีตำแหน่งอยู่ที่  $2\theta = 31.7$  degrees ซึ่งเกิดมาจากการแทรกสอด มาจากระนาบ (200) ของผลึก และที่  $2\theta = 21.5, 45.8, 54.3, 56.5$  และ  $66.3$  degrees แสดงถึงระนาบ (111), (220), (311) และ (222) ตามลำดับ จากรูปที่กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 30 cycle ความสูงจุดยอดของกราฟ XRD ก่อนข้างต่ำแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าน้อยแต่เมื่อให้ความร้อนแก่สารนานขึ้นกราฟ XRD เริ่มที่จะมีจุดยอดที่แคบและสูงขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ 180 W ระยะเวลา 60 cycle

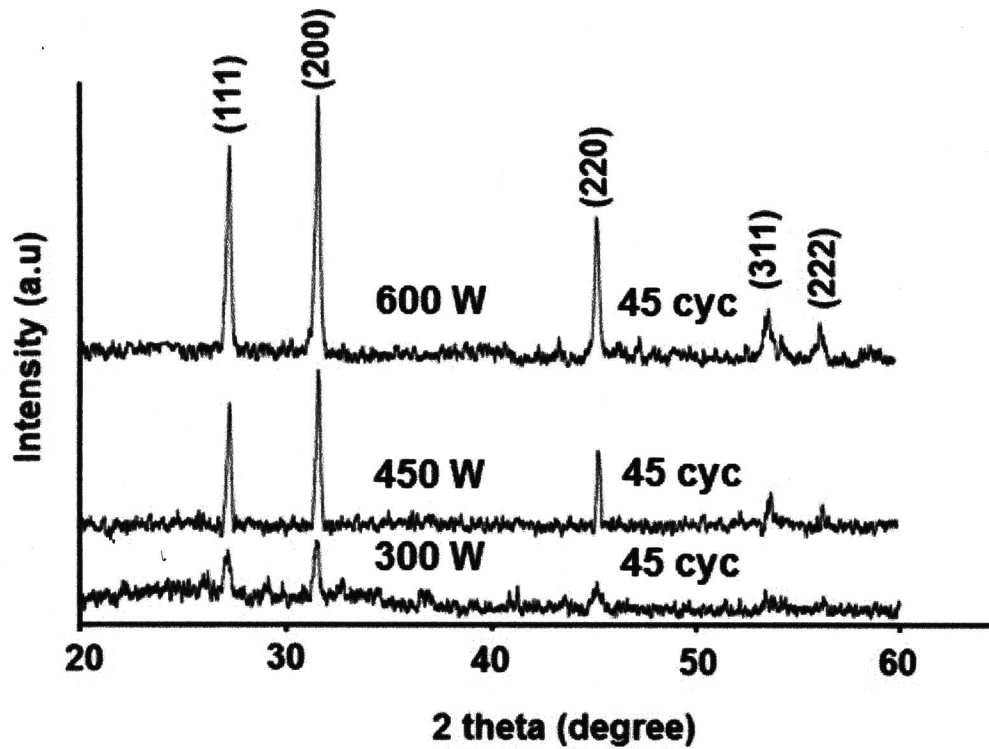


รูปที่ 4.17 แสดงกราฟ XRD ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้าคงที่แต่ใช้ระยะเวลาสังเคราะห์ต่างกัน โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



รูปที่ 4.18 แสดงกราฟ XRD ของ AgBiS<sub>2</sub> ที่ใช้เวลาสังเคราะห์คงที่แต่ใช้กำลังไฟฟ้าต่างกัน โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source

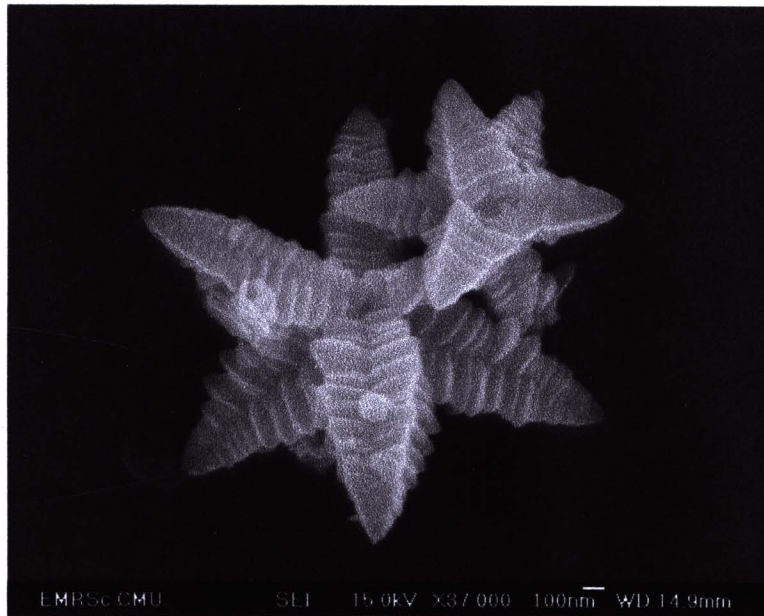
จากรูปที่ 4.18 ที่กำลังไฟฟ้า 300 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 45 cycle จุดยอดของกราฟ XRD ค่อนข้างต่ำและกว้าง แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าน้อย และมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้ามมากขึ้น กราฟ XRD มีจุดยอดที่แคบและสูงขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ 600 W ระยะเวลา 45 cycle



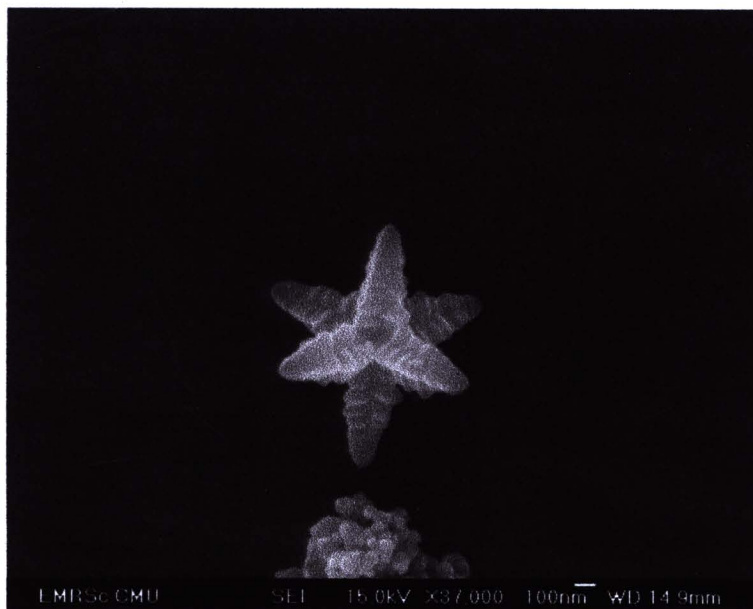
รูปที่ 4.19 แสดงกราฟ XRD ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่ใช้เวลาสังเคราะห์คงที่ 45 cycle แต่ใช้กำลังไฟฟ้าต่างกัน โดยมี thiourea เป็น sulfur source

จากรูปที่ 4.19 ที่กำลังไฟฟ้า 300 W ระยะเวลาสังเคราะห์ 45 cycle จุดยอดของกราฟ XRD ก่อนข้างต่ำและแสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของสารที่สังเคราะห์ได้มีค่าน้อย และมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้ามากขึ้น กราฟ XRD มีจุดยอดที่แคบและสูงขึ้นจนกระทั่งสูงสุดที่ 600 W ระยะเวลา 45 cycle

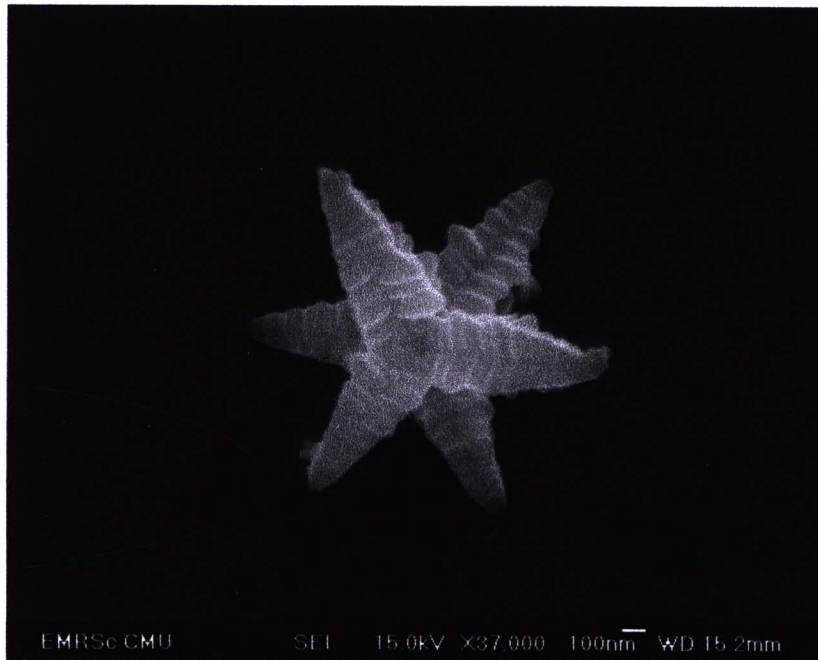
#### 4.2.2 ผลการทดลอง SEM



รูปที่ 4.20 แสดงรูป SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 30 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



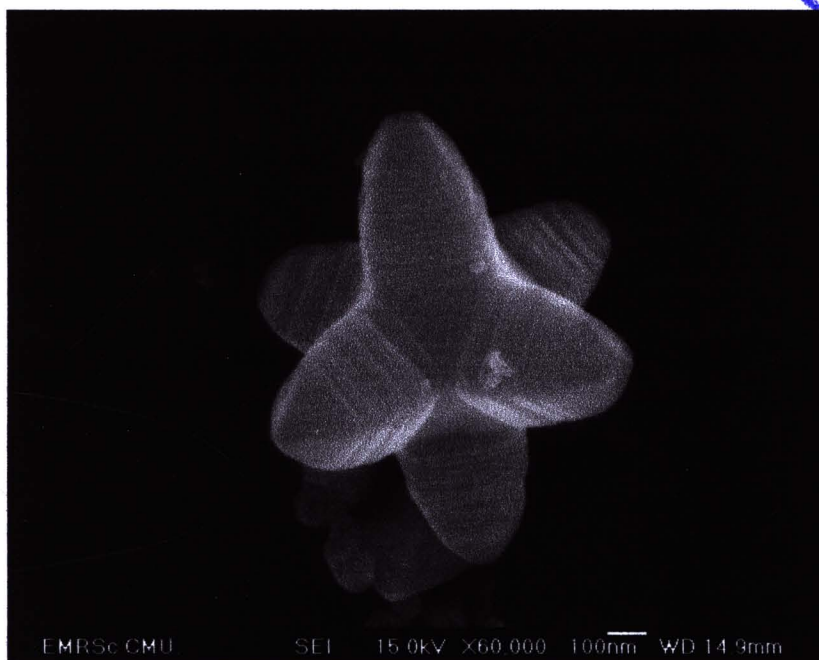
รูปที่ 4.21 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



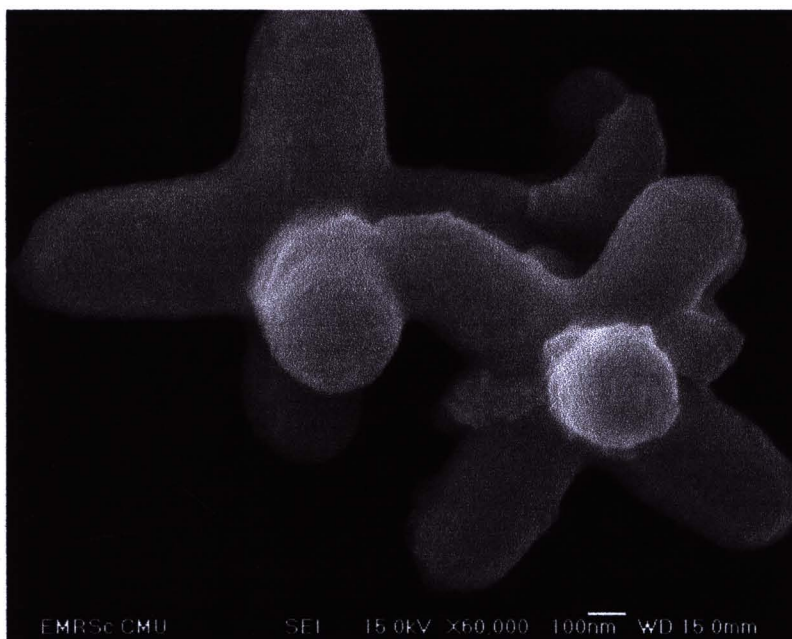
รูปที่ 4.22 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 60 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



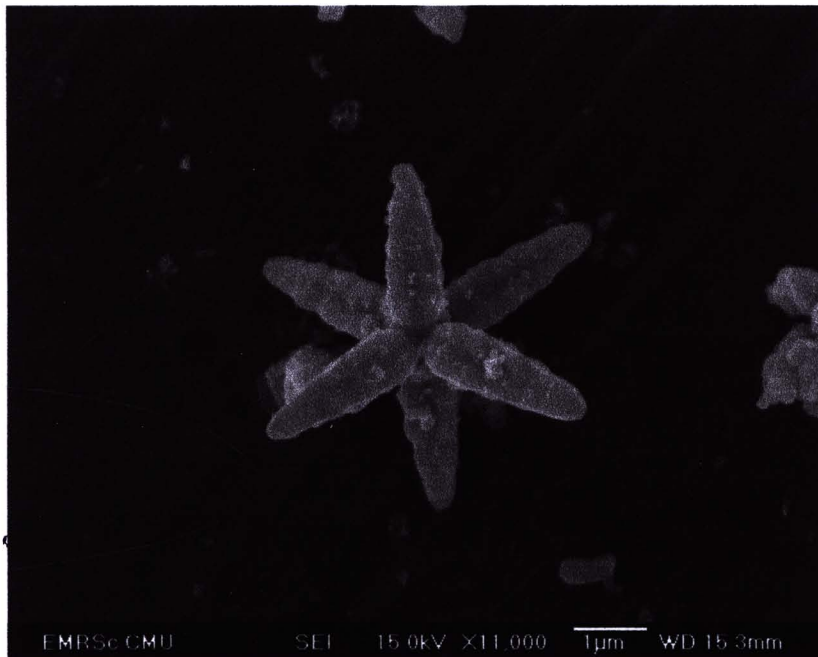
รูปที่ 4.23 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 300 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



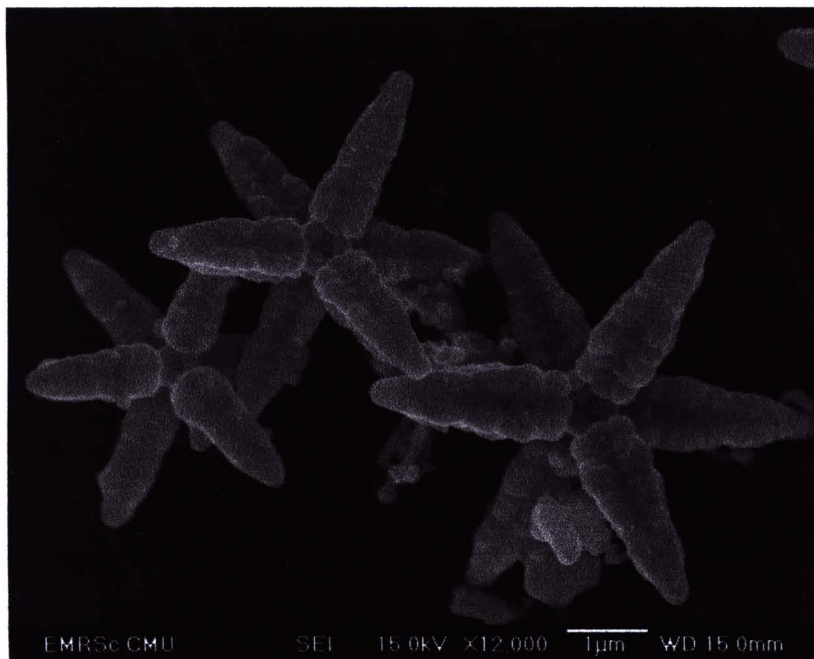
รูปที่ 4.24 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 450 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



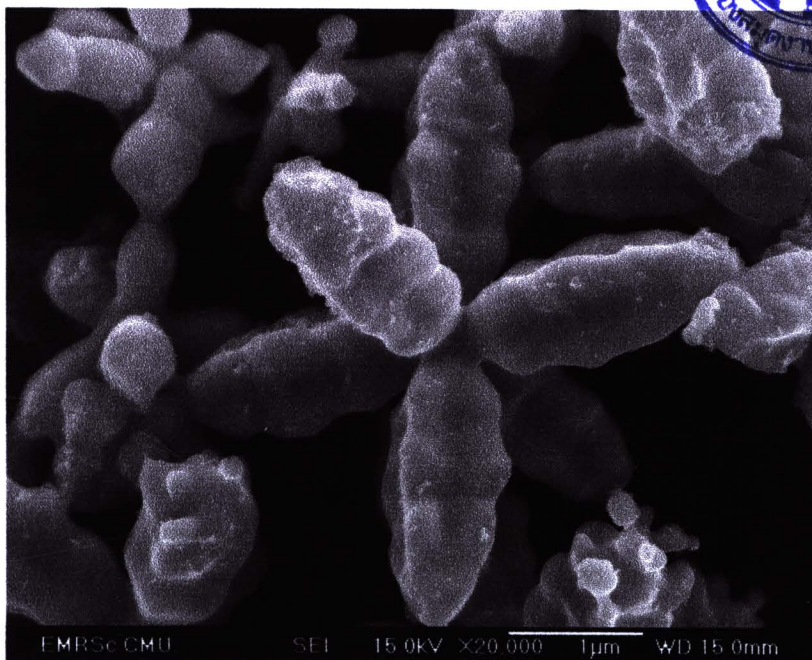
รูปที่ 4.25 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



รูปที่ 4.26 แสดง SEM ของ AgBiS<sub>2</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 450 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thiourea เป็น sulfur source



รูปที่ 4.27 แสดง SEM ของ AgBiS<sub>2</sub> ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thiourea เป็น sulfur source



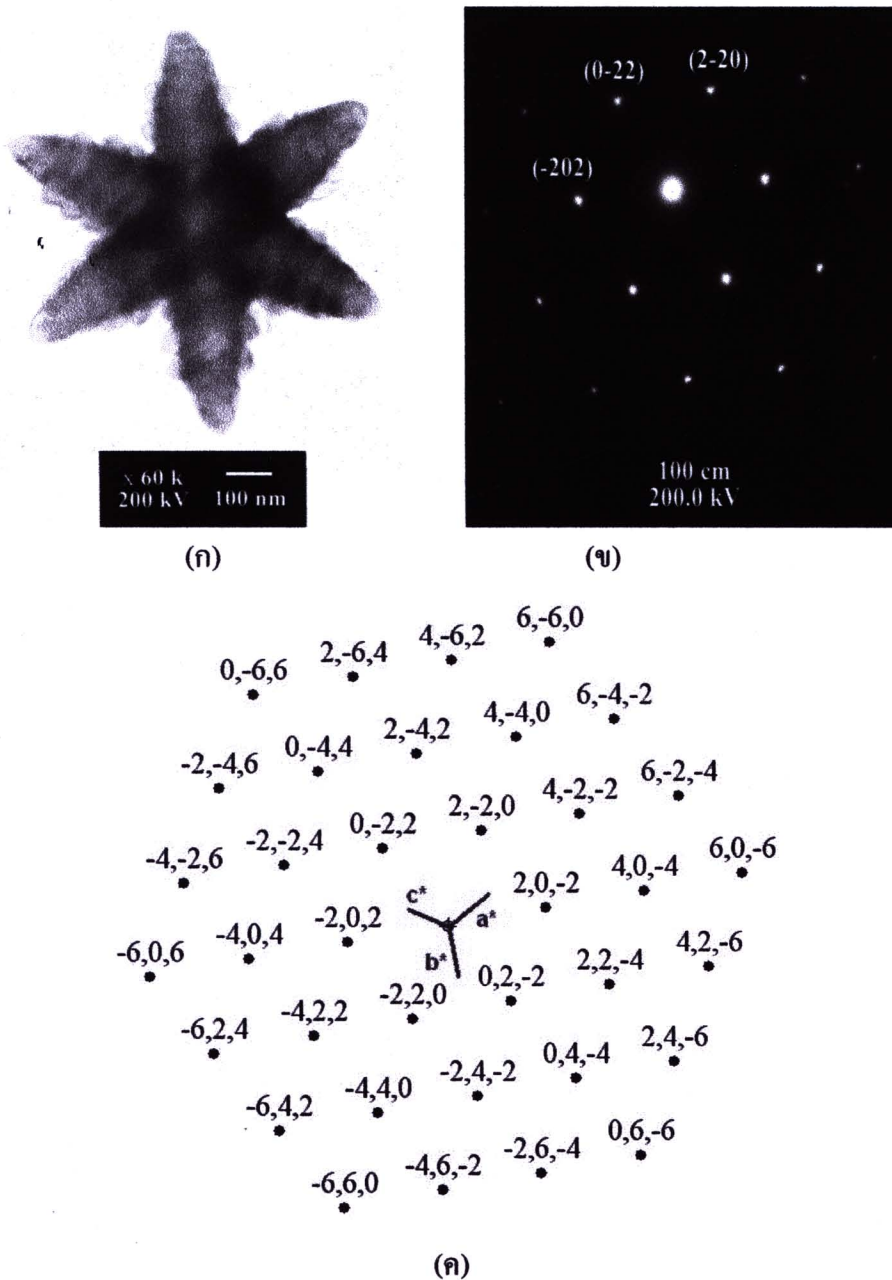
รูปที่ 4.28 แสดง SEM ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 60 cycle โดยมี thiourea เป็น sulfur source

รูปถ่าย SEM แสดงลักษณะสัณฐานของ  $\text{AgBiS}_2$  เมื่อใช้  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  และ thioacetamide เป็นสารตั้งต้นภายใต้เงื่อนไขต่างๆ จากรูปที่ 4.20 - 4.22 เมื่อกำลังไฟฟ้าคงที่ 180 W และใช้เวลาสังเคราะห์ต่างกัน สารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตรที่มีรูปร่างคล้ายดอก ซึ่งมีลักษณะแตกต่างกันตามเวลาที่ให้ความร้อนในการสังเคราะห์สาร เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกัน คือ 45 cycle การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้ายิ่งสูงขึ้นมีผลทำให้โครงสร้างในระดับนาโนเมตรที่มีลักษณะคล้ายดอก เปลี่ยนแปลงเป็นลักษณะ hexapods ที่มีลักษณะของแขนทั้ง 4 ข้างอยู่ในระนาบเดียวกัน และอีก 2 ข้างมีข้างหนึ่งหักไปทางด้านขวาบนและอีกข้างหักไปทางด้านล่างซึ่งแตกทั้ง 6 ข้างนี้ค่อนข้างสั้นและหนา ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงนี้ลักษณะพื้นผิวโครงสร้างในระดับนาโนเมตรที่มีร่องรอยเด่นชัดก็เริ่มหายไปและเรียบในที่สุด โดยที่ 600 W เวลา 45 cycle พื้นผิวของ hexapod มีลักษณะเรียบมากที่สุด แต่ละเงื่อนไขการสังเคราะห์ สารที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันซึ่งถูกควบคุมโดยการเติบโตของนิวเคลียสของตัวสารและระยะเวลาการเติบโต

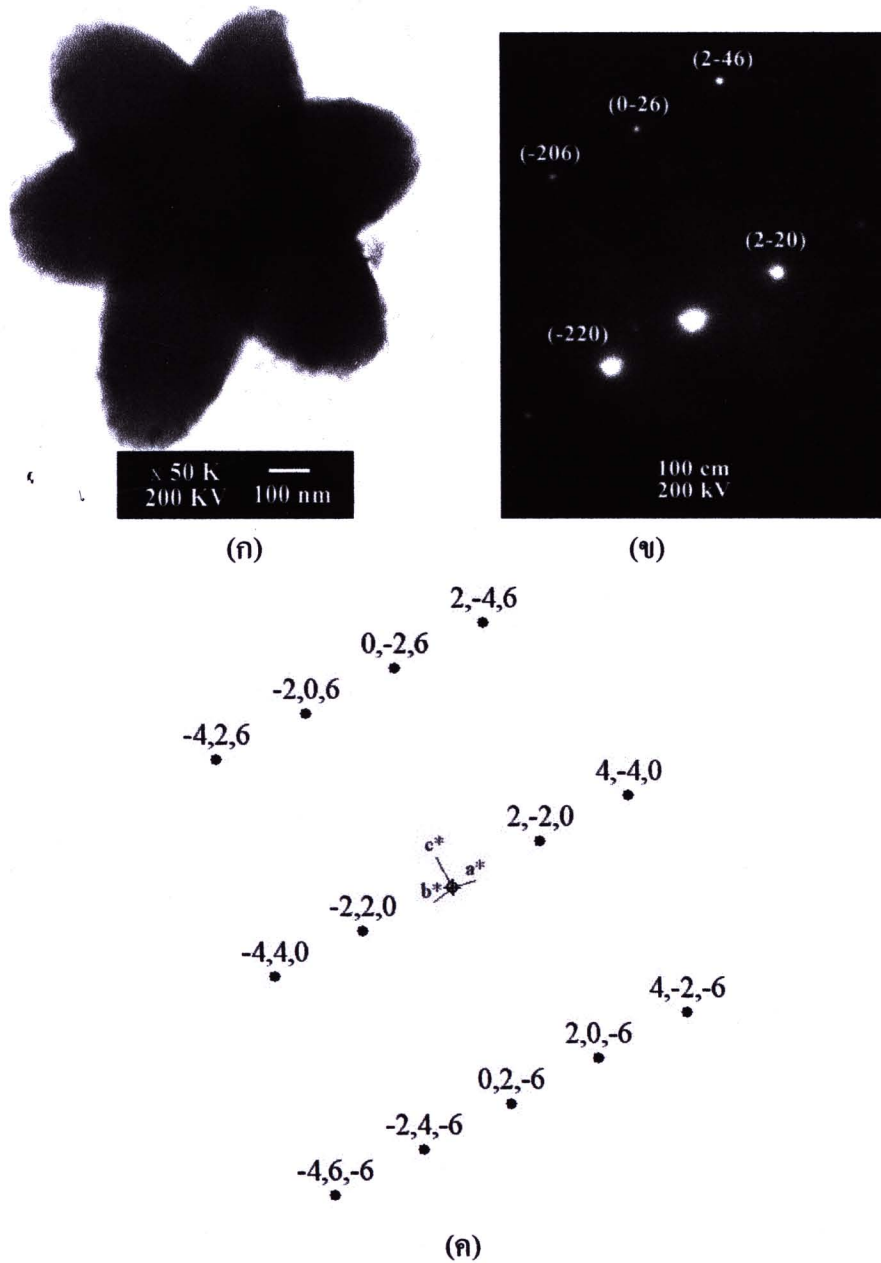
เมื่อเปลี่ยน sulfur source ในการสังเคราะห์จาก thioacetamide เป็น thiourea สารที่สังเคราะห์ได้เริ่มมีรูปร่าง hexapods ที่ 450 W เวลา 45 cycle เมื่อเปรียบเทียบกับ hexapods ที่ใช้ thioacetamide และที่ใช้ thiourea เป็น sulfur source ลักษณะโครงสร้างในระดับนาโนเมตรของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่ใช้ thiourea เป็น sulfur source จะหนาและยาวกว่า พื้นผิวมีลักษณะขรุขระและมีรูปร่าง

แตกต่างกับที่ใช้ thioacetamide เป็น sulfur source แต่เมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้าของ microwave และเพิ่มระยะเวลาในการให้ความร้อน pods ที่ใช้ thiourea เป็น sulfur source จะเริ่มมีขนาดยาวและหนาขึ้น แต่พื้นผิวยังคงมีลักษณะขรุขระคล้ายเดิม ถึงแม้จะให้กำลังไฟฟ้าที่ 600 W and 60 cycle แล้วก็ตาม

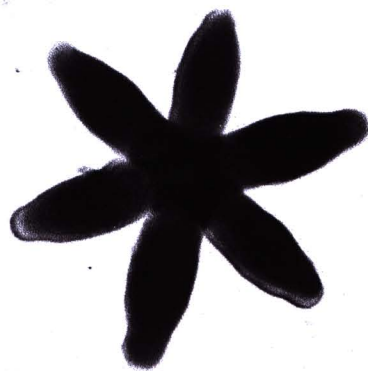
#### 4.2.3 ผลการทดลอง TEM



รูปที่ 4.29 รูป TEM (ก) SAED patterns (ข) SAED patterns ที่จำลองขึ้นจากโปรแกรม ที่ zone axis [111] กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



รูปที่ 4.30 รูป TEM (ก) SAED patterns (ข) SAED patterns ที่จำลองขึ้นจากโปรแกรม ที่ zone axis [331] กำลังไฟฟ้า 450 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source



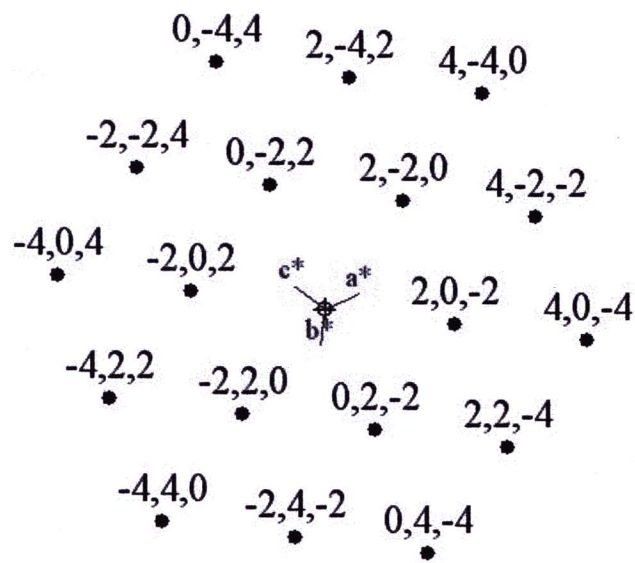
20 kV  
200 kV 200 nm

(ก)



100 cm  
200 kv

(ข)



(ค)

รูปที่ 4.31 รูป TEM (ก) SAED patterns (ข) SAED patterns ที่จำลองขึ้นจากโปรแกรม ที่ zone axis [111] กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thiourea เป็น sulfur source

ตาราง 4.1 การคำนวณระนาบ ที่แทนจุดใน diffraction pattern ของ  $\text{AgBiS}_2$  กำลังไฟฟ้า 180 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source

| ลำดับจุด | ความยาว<br>(mm) | $d = L \cdot \lambda / R$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ ) | $d$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ )<br>(JCPDS file 04-0699) | (hkl) |
|----------|-----------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 1        | 12.50           | 1.99704                                            | 1.98000                                              | 220   |
| 2        | 21.50           | 1.16107                                            | 1.15248                                              | 422   |
| 3        | 25.00           | 0.99852                                            | 0.99808                                              | 440   |

ตาราง 4.2 การคำนวณระนาบ ที่แทนจุดใน diffraction pattern ของ  $\text{AgBiS}_2$  กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thioacetamide เป็น sulfur source

| ลำดับจุด | ความยาว<br>(mm) | $d = L \cdot \lambda / R$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ ) | $d$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ )<br>(JCPDS file 04-0699) | (hkl) |
|----------|-----------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 1        | 12.50           | 1.99704                                            | 1.98000                                              | 220   |
| 2        | 17.75           | 1.40637                                            | 1.41000                                              | 440   |
| 3        | 27.00           | 0.92455                                            | 0.89271                                              | 206   |
| 4        | 32.00           | 0.78009                                            | 0.75448                                              | 246   |

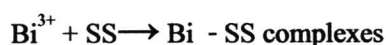
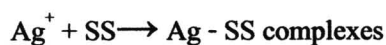
ตาราง 4.3 การคำนวณระนาบ ที่แทนจุดใน diffraction pattern ของ  $\text{AgBiS}_2$  กำลังไฟฟ้า 600 W ระยะเวลา 45 cycle โดยมี thiourea เป็น sulfur source

| ลำดับจุด | ความยาว<br>(mm) | $d = L \cdot \lambda / R$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ ) | $d$ ( $^{\circ}\text{\AA}$ )<br>(JCPDS file 04-0699) | (hkl) |
|----------|-----------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| 1        | 12.50           | 1.99704                                            | 1.98000                                              | 220   |
| 2        | 21.50           | 1.16107                                            | 1.15248                                              | 422   |
| 3        | 25.00           | 0.99852                                            | 0.99808                                              | 440   |

SAED patterns มีลักษณะจุดที่เป็นระบบที่เกิดจากการแทรกสอดของอิเล็กตรอนจากผลึกเดี่ยวโดยจากจุดเหล่านี้สามารถนำมาคำนวณหาระนาบที่ทำให้เกิดการแทรกสอด และเปรียบเทียบกับจุดยอดของ XRD เพื่อระบุว่าเป็น cubic  $\text{AgBiS}_2$  (JCPDS No. 04-0699) ดังตารางที่ 4.1 – 4.3

Electron diffraction patterns ได้ถูกจำลองขึ้นโดยโปรแกรมซึ่งจุดที่จำลองขึ้นต่างให้ผลเช่นเดียวกันกับจุดของ SAED patterns ที่ได้จากการทดลอง

การสังเคราะห์  $\text{AgBiS}_2$  โดยวิธีการ cyclic microwave radiation เริ่มจากละลาย  $\text{AgNO}_3$  และ  $\text{BiCl}_3$  ใน ethylene glycol (EG) และจากการคั่นอย่างต่อเนื่องทำให้  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{Bi}^{3+}$  พอร์มตัวกับ sulfur sources thioacetamide และ thiourea เป็น complexes ที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำดังนั้นการพอร์มตัวกันของ  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  จึงยังไม่เกิดขึ้น<sup>11,24</sup>



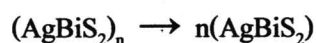
เมื่อนำสารไปผ่าน Cyclic Microwave Radiation ที่มีกำลังไฟฟ้าแตกต่างกัน กับเวลาให้ความร้อนแก่สารที่แตกต่างกัน complexes จะถูกสลายตัว และเนื่องจากความเสถียรของ complexes เหล่านี้ทำให้การสลายตัวเกิดขึ้นได้ช้าถ้าใช้การให้ความร้อนแบบปรกติแต่เมื่อให้ความร้อนจากไมโครเวฟที่มีค่าสูง ความเข้มข้น nuclei ของ  $(\text{AgBiS}_2)_n$  ก็จะเพิ่มขึ้นตามสมการการแลกเปลี่ยนไอออน<sup>11</sup>

(CMR,EG)



ส่วน Ag-Bi-SS complexes บางส่วนที่พอร์ม complexes ระหว่างการคั่นอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องก็จะถูกสลายพันธะโดยคลื่นไมโครเวฟเป็น  $(\text{AgBiS}_2)_n$  และสุดท้ายก็ได้เป็น  $\text{AgBiS}_2$

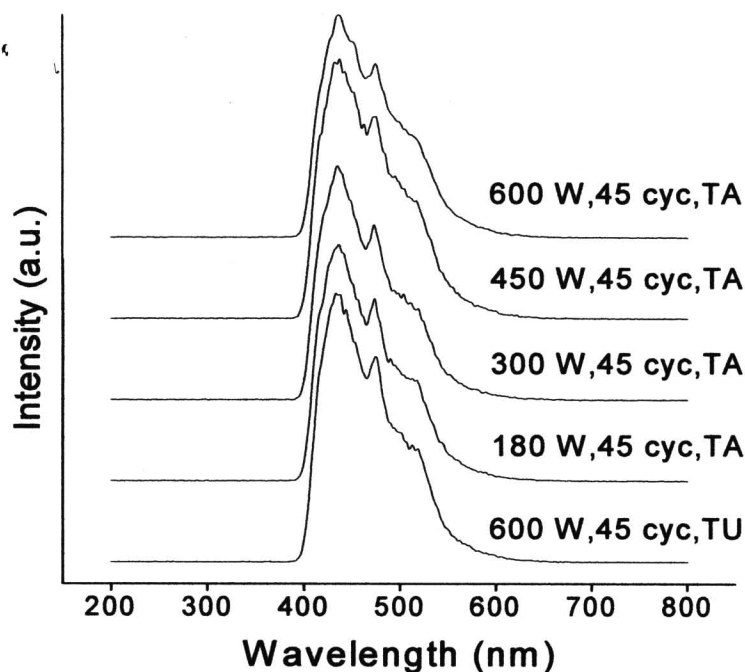
(CMR,EG)



จากการให้สารตั้งต้นผ่าน Cyclic Microwave Radiation จึงสามารถสังเคราะห์  $\text{AgBiS}_2$  ที่มีลักษณะคล้ายดอกเกิดขึ้นทั้งนี้เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟทำให้เกิดการสั่นของ nuclei เป็นผลทำให้เกิด orientation growth ของ  $\text{AgBiS}_2$  ในลักษณะจำเพาะโดยที่กัลังไฟฟ้าต่ำมีผลทำให้โครงสร้างในระดับนาโนที่ได้มีลักษณะคล้ายดอกและเมื่อเพิ่มกัลังไฟฟ้าก็มีผลทำให้รูปร่างเปลี่ยนเป็น hexapod

ซึ่งสาเหตุก็มาจากเมื่อเพิ่มกำลังไฟฟ้ามากขึ้นก็ยิ่งทำให้อะตอมเกิดการสั่นมากขึ้นทำให้มีโอกาที่จะทำให้เกิดการเรียงตัวกันเพื่อทำให้เกิดการฟอร์มของ hexapod ได้ดีขึ้น<sup>11,24</sup> และจากงานวิจัยก่อนหน้านี้<sup>25</sup> ก็แสดงให้เห็นว่าตัวทำละลาย ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของผลึกสารที่สังเคราะห์ได้ การใช้ cyclic microwave radiation มีผลทำให้กระบวนการสังเคราะห์เกิดขึ้นได้เร็วและทั่วถึงขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีการให้ความร้อนแบบปกติ และรวมถึงลักษณะเฉพาะขององค์ประกอบแวดล้อมต่างๆที่ทำให้เกิดกระบวนการสังเคราะห์ที่สมบูรณ์ขึ้น

#### 4.2.4 ผลการทดลอง photoluminescence



รูปที่ 4.32 photoluminescence spectra ของ  $\text{AgBiS}_2$  ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่างๆ

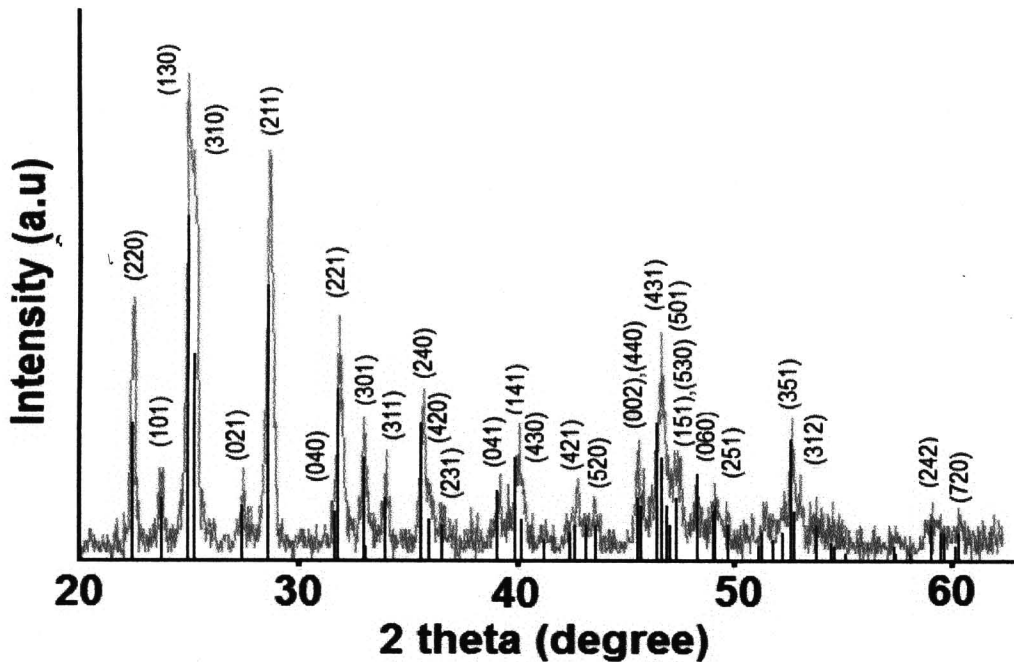
photoluminescence (PL) emissions ของสารที่สังเคราะห์ได้แต่ละเงื่อนไข ถูกกระตุ้นโดยใช้คลื่นแสงที่มีความยาวคลื่น 200 nm ที่อุณหภูมิห้องทำให้สารเกิดการเรืองแสงโดยปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่น 435 nm (2.85 eV) และมีจุดยอดใกล้เคียงอีกจุดยอดหนึ่งคือที่ 474 nm (2.62 eV) จุดยอดเหล่านี้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าเกิดจากกระบวนการ recombination ของ electron และ electron hole ในบริเวณ trapped surface states ซึ่งอยู่ภายใน energy band<sup>26</sup> แต่ที่จุดยอดที่รองลงมา เกิดจาก shallow level ของ donors และ acceptors ระหว่าง valence band และ conduction band

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีการ microwave

##### 4.1.1 ผลการทดลอง XRD



รูปที่ 4.1 แสดงถึงกราฟ XRD ของ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  เมื่อไม่เติม surfactant

รูปที่ 4.1 แสดงถึง กราฟ XRD ของสารตัวอย่าง โดยทุกจุดยอดของกราฟสามารถบ่งชี้ได้ว่า สารตัวอย่างคือ  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ที่มีลักษณะเซลล์ผลึกอยู่ในรูปแบบ orthorhombic มีค่าคงที่เซลล์  $a=11.12$ ,  $b=11.25$ , และ  $c=3.975$  Å (JCPDS file no. 17-0320) ลักษณะของจุดยอดของกราฟมีฐานที่แคบและสูง แสดงว่า  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  มีความเป็นผลึกที่ดี ไม่พบจุดยอดของกราฟที่มาจากเฟสอื่น จุดสูงสุดของกราฟอยู่ที่  $2\theta = 24.92$  degree ซึ่งถูกแทรกสอดมาจากระนาบ (130) ของผลึก