



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการวิจัยเรื่อง

“การสังเคราะห์สังกะสีและพลวงเทลลูไรด์เพื่อใช้ผลิตเทอร์มอคัปเปิล  
ควบคุมอุณหภูมิของระบบทำความเย็น”

“Synthesis of zinc and antimony tellurides used for production of  
thermocouples to control the temperature of refrigeration system”

### จัดทำโดย

๑. ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม
๒. รองศาสตราจารย์ ธิติพันธุ์ ทองเต็ม
๓. ดร. เสวต อินทรศิริ
๔. อาจารย์ ดร.วัลย์ชัย พรหมโนภาค

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๕



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

### โครงการวิจัยเรื่อง

“การสังเคราะห์สังกะสีและพลวงเทลลูไรด์เพื่อใช้ผลิตเทอร์มอคัปเปิล  
ควบคุมอุณหภูมิของระบบทำความเย็น”

“Synthesis of zinc and antimony tellurides used for production of  
thermocouples to control the temperature of refrigeration system”

### จัดทำโดย

๑. ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม
๒. รองศาสตราจารย์ ฐิติพันธุ์ ทองเต็ม
๓. ดร. เสวต อินทรศิริ
๔. อาจารย์ ดร.วัลย์ชัย พรมโนภาค

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๕

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๕ เรื่อง การสังเคราะห์สังกะสีและพลวงเทลลูไรด์เพื่อใช้ผลิตเทอร์มอคัปเปิลควบคุมอุณหภูมิของระบบทำความเย็น (Synthesis of zinc and antimony tellurides used for production of thermocouples to control the temperature of refrigeration system) และ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้การสนับสนุนสถานที่ตลอดจนสิ่งอำนวยความสะดวกต่าง ๆ รวมทั้งสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ส่งเสริมสนับสนุนการบริหารการวิจัย ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สมชาย ทองเต็ม

สมชาย ทองเต็ม

หัวหน้าโครงการวิจัยฯ

ธันวาคม ๒๕๕๕

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้รายงานการใช้ประโยชน์จากการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟและการกำเนิดพลาสมาจากไมโครเวฟเพื่อสังเคราะห์ผลึกซิงค์และพลวงเทลลูไรด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของผงของแข็งและช่วงเวลาการทดลองต่าง ๆ ทำให้ได้ผลผลิตที่บริสุทธิ์โดยการให้ความร้อนด้วย ๙๐๐ วัตต์ไมโครเวฟพลาสมา จากนั้นได้วิเคราะห์หาเฟสโดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับที่ได้จากการจำลองและการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบนพื้นที่ที่เลือก นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตรสโคปี การส่องกราดของอิเล็กตรอนบนพื้นผิว และการส่องผ่านของอิเล็กตรอนผ่านอนุภาคนาโน แสดงว่าผลผลิตที่ได้เป็นผลึกนาโนที่มีการวางตัวในทิศทางต่าง ๆ กัน และมีการสั่นของคลื่นแสงในแนวยาวสามค่าที่ ๒๐๕, ๔๑๐ และ ๖๒๐ (เซ็นติเมตร)<sup>-1</sup> และในแนวขวางที่ ๑๖๖ (เซ็นติเมตร)<sup>-1</sup> สำหรับ ZnTe รวมทั้งรามานชิฟส์ค่าที่ ๙๓.๙, ๑๐๒.๖, ๑๓๙.๒ และ ๒๖๓.๓ (เซ็นติเมตร)<sup>-1</sup> สำหรับ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> โดยใช้ลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์พบว่าซิงค์เทลลูไรด์มีการเปล่งแสงสีเขียวได้ และยังพบว่าพลวงเทลลูไรด์มีช่องว่างพลังงานเป็น ๐.๓๔-๐.๕๑ eV อิเล็กตรอนโวลต์ โดยใช้สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ในช่วงยูวีที่มองเห็นได้

## Abstract

The usefulness of microwave heating and microwave plasma generation for solid-state synthesis of ZnTe and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals is reported. In order to achieve pure products heated by the 800 W microwave plasma, different molar ratios of solid powders and lengths of time were varied. In this research, the phases were characterized by X-ray diffraction (XRD), and were in accordance with those of the simulations and selected area electron diffraction (SAED). Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showed that the products were nanocrystals with different orientations, including three longitudinal optical (LO) vibrations at 105, 160 and 210 cm<sup>-1</sup> and a transverse optical (TO) vibration at 136 cm<sup>-1</sup> for ZnTe, and four Raman shifts at 88, 102, 118 and 138 cm<sup>-1</sup> for Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. The green emissions of ZnTe nanocrystals were characterized by luminescence spectrophotometer, including the 0.84–0.86 eV energy gaps (E<sub>g</sub>) of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by UV-visible spectrometer.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iii
๑. บทนำ	๑
๑.๑ กระบวนการไมโครเวฟพลาสมา	๑
๑.๑.๑ ไมโครเวฟ	๑
๑.๑.๒ ระบบไมโครเวฟพลาสมา	๒
๒. สารเคมี	๔
๓. อุปกรณ์ที่ใช้	๕
๓.๑ X-ray diffractometer (XRD)	๕
๓.๒ Scanning Electron Microscope (SEM) และ energy dispersive X-ray Spectroscopy	๖
๓.๓ Transmission Electron Microscope (TEM)	๗
๓.๔ Raman spectrophotometer	๘
๓.๕ UV-visible –NIR spectro photometer	๙
๓.๖ Luminescence spectrophotometer	๑๐
๓.๗ Analytical balance	๑๐
๓.๘ Microwave oven	๑๐
๔. การสังเคราะห์ ZnTe โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา	๑๑
๔.๑ วิธีทดลอง	๑๒
๔.๒ ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	๑๒
๔.๓ สรุปผลการทดลอง	๑๙
๕. การสังเคราะห์ Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา	๒๐
๕.๑ วิธีทดลอง	๒๐
๕.๒ ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	๒๑

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
๕.๓ สรุปผลการทดลอง	๓๔
๖. เอกสารอ้างอิง	๓๕
๗. ภาคผนวก	๓๗

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ ๑ มุมการเลี้ยวเบน $2\theta$ ( $^{\circ}$ ) และความเข้มของข้อมูล JCPDS (%) สำหรับ ZnTe ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ และผลิตภัณฑ์ A๔ และ B๒ ที่ได้จากการทดลอง และการจำลอง	๑๕
ตารางที่ ๒ แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานโดยตรงของผลึก $Sb_2Te_3$	๒๓

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ ๑ แสดงสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	๒
รูปที่ ๒ แสดงลักษณะเครื่องมือของเทคนิคไมโครเวฟพลาสมา	๓
รูปที่ ๓ เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)	๕
รูปที่ ๔ เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	๖
รูปที่ ๕ เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM)	๗
รูปที่ ๖ เครื่อง Raman spectrophotometer	๘
รูปที่ ๗ เครื่อง UV-vis-NIR spectrophotometer	๙
รูปที่ ๘ เครื่อง Luminescence spectrophotometer	๑๐
รูปที่ ๙ (a-c) สเปกตราของ XRD ที่ได้จากการทดลอง และการจำลอง, (d) สเปกตรัมรามาน ของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน	๑๔
รูปที่ ๑๐ ภาพถ่ายTEM และ SEAD แพทเทิร์นของ ZnTe ที่ถูกสร้างภายใต้สภาวะ (a,b) A๔ และ (c) B๒	๑๖-๑๘
รูปที่ ๑๑ โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของ ZnTe ที่ถูกสร้างภายใต้สภาวะ (a) A๔ และ (b) B๒	๑๙
รูปที่ ๑๒ แพทเทิร์นของ XRD สเปกตรา ของผลผลิตที่สังเคราะห์โดยเครื่องไมโครเวฟ พลาสมา ๙๐๐ W มีอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกันของ Sb:Te (a = ๑๐ นาที; b = ๒๐ นาที)	๒๒
รูปที่ ๑๓ แสดงรามานสเปกตรา (Raman spectra) ของ Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์โดยใช้ เครื่องไมโครเวฟพลาสมา ๙๐๐ W สำหรับอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกัน ของ Sb:Te และเวลา (a) ๒:๑.๕ เวลา ๑๐ นาที, (b) ๒:๑.๕ เวลา ๒๐ นาที, (c) ๒:๑.๗๕ เวลา ๑๐ นาที, (d) ๒:๑.๗๕ เวลา ๒๐ นาที, (e) ๒:๒ เวลา ๒๐ นาที และ (f) ๒:๒.๒๕ เวลา ๒๐ นาที	๒๔-๒๖
รูปที่ ๑๔ ภาพ SAED แพทเทิร์น, SEM และ HRTEM ของ Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์โดยใช้ เครื่องไมโครเวฟพลาสมา ๙๐๐ W สำหรับอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te ที่แตกต่างกันและเวลาในการสังเคราะห์ (a) ๒:๑.๕ เวลา ๑๐ นาที, (b,c) ๒:๑.๕ เวลา ๒๐ นาที, (d-f) ๒:๒ เวลา ๒๐ นาที (g-i) ๒:๒.๒๕ เวลา ๒๐ นาที	๒๗-๓๑

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ ๑๕ แสดงการพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $(h\nu)$  ของ  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  สังเคราะห์ที่อัตราส่วนของ  $\text{Sb}:\text{Te}$  โดยโมล และระยะเวลา ที่แตกต่างกัน โดยไมโครเวฟพลาสมาที่มีกำลัง ๙๐๐ W

๓๓

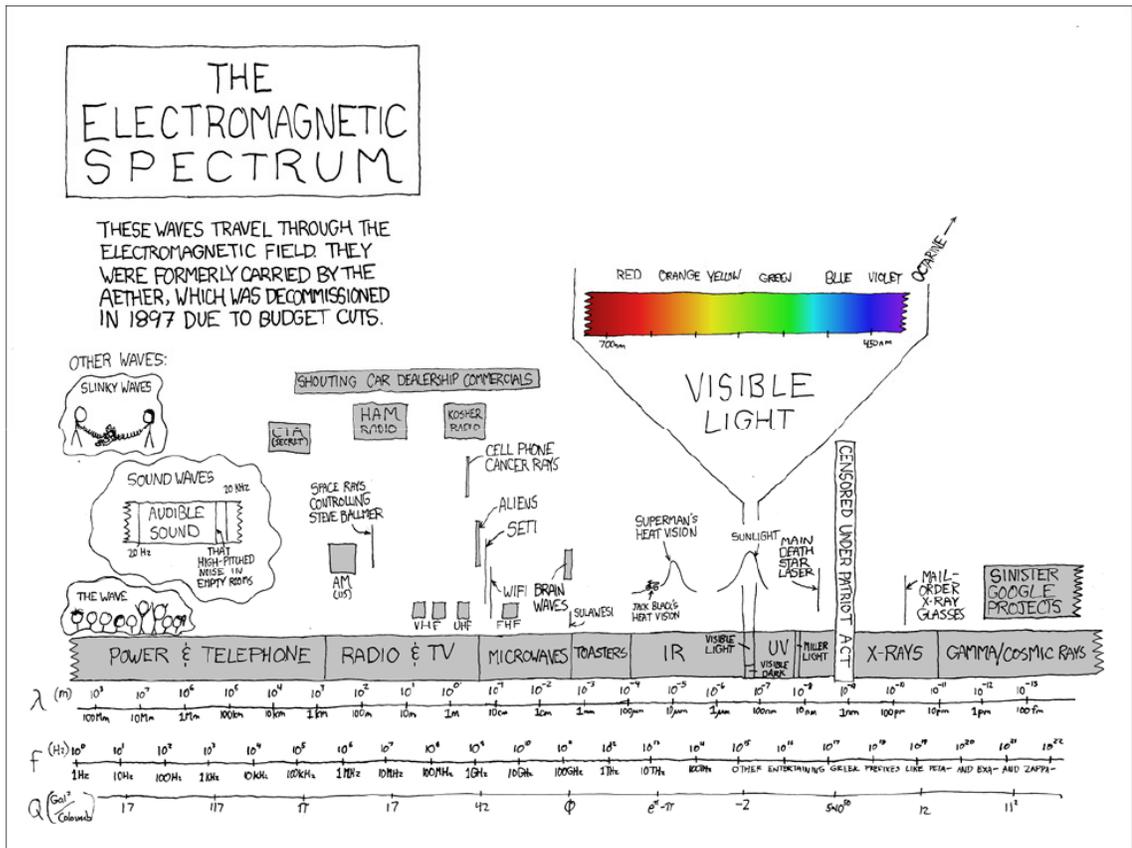
## ๑. บทนำ

### ๑.๑ กระบวนการไมโครเวฟพลาสมา (microwave plasma process)

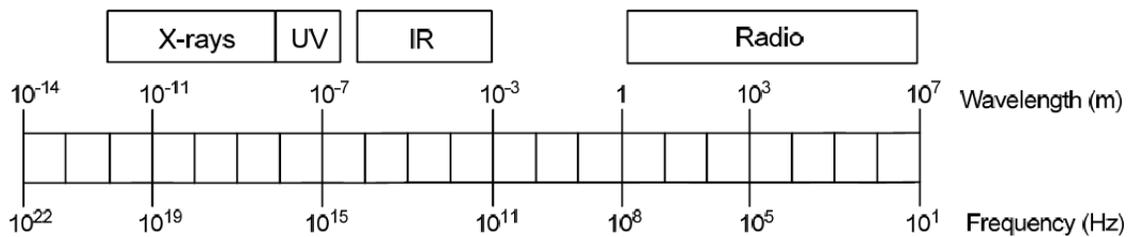
สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์สาร เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม รวมทั้งมีต้นทุนที่ไม่สูง และได้มีการพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในด้าน การตัดแปรรูปพื้นผิวของวัสดุ และการสังเคราะห์สารต่าง ๆ กระบวนการไมโครเวฟพลาสมา มีรายละเอียด ดังนี้

#### ๑.๑.๑ ไมโครเวฟ

ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นระหว่าง ๑ มิลลิเมตรและ ๑ เมตร โดยเมื่อนำคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามาเรียงกันตามความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน จะได้แผนภาพที่เรียกว่าสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic spectrum) โดยไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อยู่ระหว่างคลื่นวิทยุ และคลื่นอินฟราเรด มีความยาวคลื่นและความถี่ที่เหมาะสม สำหรับใช้ในกระบวนการเกี่ยวกับอาหาร เช่น การต้ม การนึ่ง การอุ่น และการทำแห้ง



Microwaves

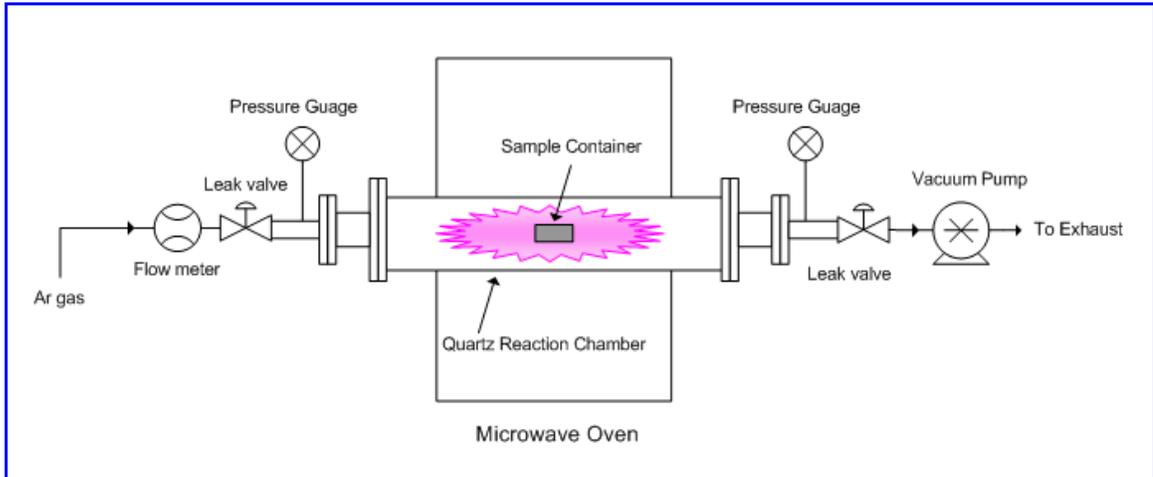


รูปที่ ๑ แสดงสเปคตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [๑]

๑.๑.๒ ระบบไมโครเวฟพลาสมา

จากการศึกษาวิธีการทดลองโดยใช้เทคนิคไมโครเวฟพลาสมา พบว่ามีการคิดค้นประดิษฐ์เครื่องมือในการทดลองเพื่อใช้ประยุกต์กับงานในหลากหลายด้านออกไป เช่น การใช้ไมโครเวฟพลาสมาเพื่อเป็นการดัดแปลงพื้นผิวของวัสดุ หรือเพื่อทำความสะอาดผิวของวัสดุ เป็นต้น แต่ใน

เทคนิคของผู้จัดทำได้นำเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์สาร โดยมีองค์ประกอบของเครื่องมือเป็นดังรูปที่ ๒



รูปที่ ๒ แสดงลักษณะเครื่องมือของเทคนิคไมโครเวฟพลาสมา

จากรูปที่ ๒ นี้ ระบบของไมโครเวฟพลาสมา ประกอบด้วย

- เต้าไมโครเวฟ
- บั๊มสุญญากาศ
- ก๊าซอาร์กอน
- วาล์ว
- หลอดแก้วควอตซ์

วิธีการทำงานของเครื่องมือ มีดังนี้

วิธีการทำงานของเครื่องมือ มีดังนี้

๑. เริ่มจากการนำสารที่ต้องการสังเคราะห์ใส่ลงไปบริเวณตรงกลางหลอดแก้วควอตซ์
๒. ประกอบเครื่องมือให้เป็นดังรูปที่ ๒ อย่างระมัดระวัง
๓. จากนั้นทำการเปิดบั๊มสุญญากาศเพื่อเป็นการดูดอากาศภายในระบบออก เพื่อให้ระบบภายในเป็นสุญญากาศ
๔. เมื่อระบบภายในเป็นสุญญากาศแล้ว จึงทำการเปิดให้ก๊าซอาร์กอนไหลเข้าไปในระบบ ซึ่งเป็นก๊าซเฉื่อย เนื่องจากไม่ต้องการให้ในระบบทำปฏิกิริยากับออกซิเจน โดยปล่อยทิ้งไว้ประมาณ ๕ นาที แล้วจึงปิดวาล์วก๊าซ

๕. ทำการตั้งเวลาในการสังเคราะห์สาร โดยใช้ระบบของเตาไมโครเวฟ ซึ่งมีการตั้งเวลาและ  
วัดดีในการสังเคราะห์ ตามต้องการ

๖. จากนั้นกดปุ่มทำงานของเตาไมโครเวฟ และรอจนเครื่องมือทำงานเสร็จ

๗. เมื่อเครื่องมือทำงานเสร็จ จึงปิดวาล์วปั๊ม และปิดปั๊มสุญญากาศ

๘. จากนั้นรอให้เครื่องมือเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำสารออก และนำไปทำการ  
วิเคราะห์ในกระบวนการอื่นต่อไป

จากการศึกษาในเทคนิคไมโครเวฟนี้พบว่า เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้เวลาน้อย รวดเร็ว ทำให้ไม่  
สิ้นเปลืองพลังงานมาก และในการสังเคราะห์สาร พบว่าเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ทำให้สารมีความเป็น  
เนื้อเดียวกันและยังได้สารที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร-ไมโครเมตร

## ๒. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พลวงเทลลูไรด์ ( $Sb_2Te_3$ ) และสังกะสีเทลลูไรด์ ( $ZnTe$ ) มีดังนี้

๑. ผงเทลลูเรียม (Te) ๙๙.๙๙%, M.W. = ๑๒๗.๖๐, purum analytic grade, ผลิตโดยบริษัท  
Fluka

๒. ผงสังกะสี (Zn) ๙๙%, M.W. = ๖๕.๓๙, purum analytical grade, ผลิตโดยบริษัท Fluka

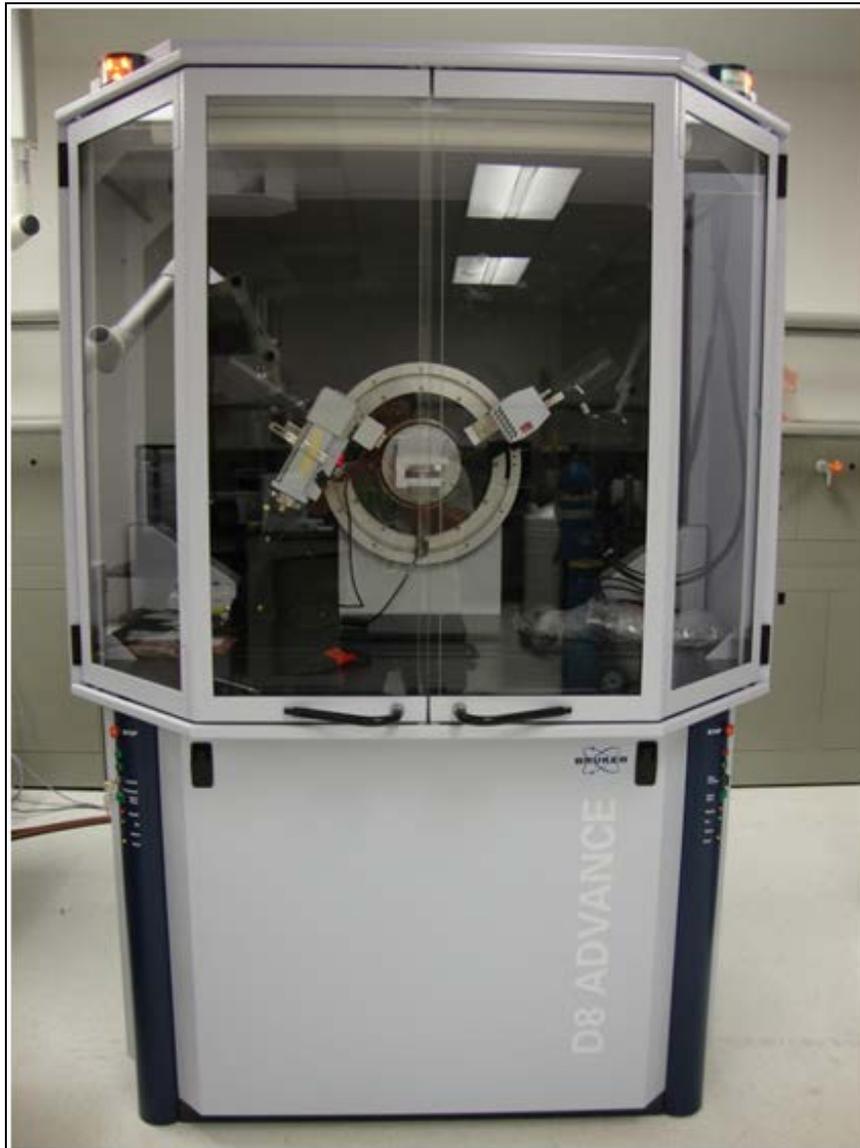
๓. ผงพลวง (Sb) ๙๙%, M.W. = ๑๒๑.๗๖, purum analytical grade, ผลิตโดยบริษัท M&B

๔. แก๊สอาร์กอน (Ar), M.W. = ๓๙.๙๔๘ > ๙๙.๙๙%

### ๓. อุปกรณ์ที่ใช้

อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะสารประกอบพลวงเทลลูไรด์ ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) และสังกะสีเทลลูไรด์ ( $\text{ZnTe}$ ) มีดังนี้

๓.๑ Philips X'Pert MPD X-ray diffractometer



รูปที่ ๓ เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

๓.๒ Scanning Electron Microscope (SEM) และ energy dispersive X-ray Spectroscopy model JSM-๖๓๓๕F ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan



รูปที่ ๔ เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

๓.๓ Transmission Electron Microscope (TEM), model JEM-๒๐๑๐ ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan



รูปที่ ๕ เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM)

๓.๔ Raman spectrophotometer, T ๖๔๐๐๐, ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon, France



รูปที่ ๖ เครื่อง Raman spectrophotometer

๓.๕ UV-visible spectrophotometer, Lambda ๒๕, ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



รูปที่ ๓ เครื่อง UV spectrophotometer

๓.๖ Luminescence spectrophotometer, LS ๕๐B ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



รูปที่ ๘ เครื่อง Luminescence spectrophotometer

๓.๓ Analytical balance, BP-๒๑๐S, ผลิตโดยบริษัท Sartorius AG Gottingen, Germany

๓.๔ Microwave oven, ๒๘๒๐S, ผลิตโดยบริษัท Electrolux

#### ๔. การสังเคราะห์ ZnTe โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

ZnTe เป็นวัสดุกึ่งตัวนำในกลุ่ม ๒-๖ ซึ่งมีช่องว่างพลังงานแบบ direct ๒.๒๖ eV ที่อุณหภูมิ ๓๐๐ K [๒,๓] และมีรัศมีพลังงานกระตุ้นของ Bohr ๖.๒ nm [๓] สาร ZnTe สามารถนำไปประยุกต์ใช้โดยตรงได้กับอุปกรณ์ดังนี้ ไดโอดเปล่งแสงสีเขียว โซลาร์เซลล์ ท่อนำคลื่น เครื่องเปลี่ยนเสียง [๒] อุปกรณ์ที่ใช้เกี่ยวกับออปโตอิเล็กทรอนิกส์และเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ [๓] ฯลฯ ซึ่งก่อนหน้านี้ ZnTe ถูกสร้างขึ้นด้วยหลายวิธี เช่น ZnTe ที่มีลักษณะเป็นแบบ nanowires ด้วยวิธีการจัดเรียงของอะตอมแบบชิดกัน [๓] และควบคุมโดยกลไกของสารละลาย-ของเหลว-ของแข็ง [๔], ZnTe ที่มีลักษณะเป็น nanocrystals ด้วยการควบคุมรูปร่างภายใต้สภาวะการเจริญเติบโตของอนุภาคที่แตกต่างกัน [๕] มีการสังเคราะห์ทาง ZnTe ที่มีขนาดเล็กกว่าไมครอน เส้นของ ZnO/ZnTe และหลอด ZnTe ภายใต้การกักตัวของโปรตอน-ชาร์ลโคเจนทั้งภายในและภายนอก ซึ่งมีการใช้ ZnO เป็นตัวเริ่มต้น [๖] ส่วนการสังเคราะห์ ZnTe ที่มีลักษณะเป็น nanowires แบบผลึกเดี่ยวสามารถทำได้ด้วยวิธีการตกสะสมทางไฟฟ้าเคมี จากการเตรียมเป็นสารละลายโดยให้มีการแพร่ผ่านเยื่ออะลูมินาที่มีรูพรุน [๗] ลักษณะโครงสร้างนาโนซิงค์เบลนของ ZnTe ที่เป็นลักษณะคู่ของ nanowires และสายนาโนที่สม่ำเสมอเตรียมโดยอาศัยก๊าซไฮโดรเจนในการช่วยทำให้เกิดความร้อนและระเหยออกไป ซึ่งใช้ Au เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกระบวนการการเติบโตเชิงกลแบบสถานะไอ-ของเหลว-ของแข็ง [๘] โครงสร้างของมัลติเลเยอร์ของฟิล์ม ZnTe ที่มีลักษณะเป็น nanowires ผลึกเดี่ยว ถูกสร้างขึ้นโดยกระบวนการใหม่ ได้แก่ การเรียงตัวของ ZnTe แบบ nanowires ในแนวเดียวกันและนำมารวมกันในลักษณะของฟิล์มที่มีขนาดเป็นเส้นใยนาโน [๙] และผง ZnTe จากการสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟภายใต้ความดัน  $10^{-3}$  torr ( $1.33 \times 10^{-4}$  Pa) ตามด้วยการเติบโตในแนวตั้งของ ZnTe ผลึกเดี่ยวด้วยวิธีการของ Bridgman [๒] ริงส์ไมโครเวฟที่มีความถี่ ๒.๔๕ GHz เป็นความถี่ที่เหมาะสมในการให้ความร้อน [๒] ซึ่งสามารถเชื่อมโยงอะตอมของวัสดุ และส่งผลให้อะตอมของวัสดุเหล่านี้ร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว

โดยทั่วไปแล้ว วัสดุสามารถแบ่งเป็น ๓ กลุ่ม คือ ๑. วัสดุที่สามารถสะท้อนแสงได้ ได้แก่ วัสดุที่มีลักษณะเป็นก้อน โลหะและอัลลอยด์ ๒. วัสดุที่แสงสามารถส่องทะลุผ่านได้ ได้แก่ ซิลิกา และเพอร์โฟพลีเมอร์ ๓. วัสดุที่สามารถดูดกลืนแสงได้ ได้แก่ วัสดุนินทรีย์ โลหะที่เป็นผง โลหะออกไซด์และโลหะไฮไดรด์ [๑๐] ซึ่งจุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อที่จะหาวิธีการประหยัดพลังงานในการผลิต ZnTe ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ nanocrystal โดยวิธีการพลาสมาไมโครเวฟ ภายใต้

บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนที่มีความดันสัมบูรณ์  $4.3 \pm 0.1$  kPa กระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ได้ใช้ความดันน้อยกว่าการศึกษาของ Bose [๒] ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีราคาสูง ใช้เวลาสั้น และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

#### ๔.๑ วิธีทดลอง

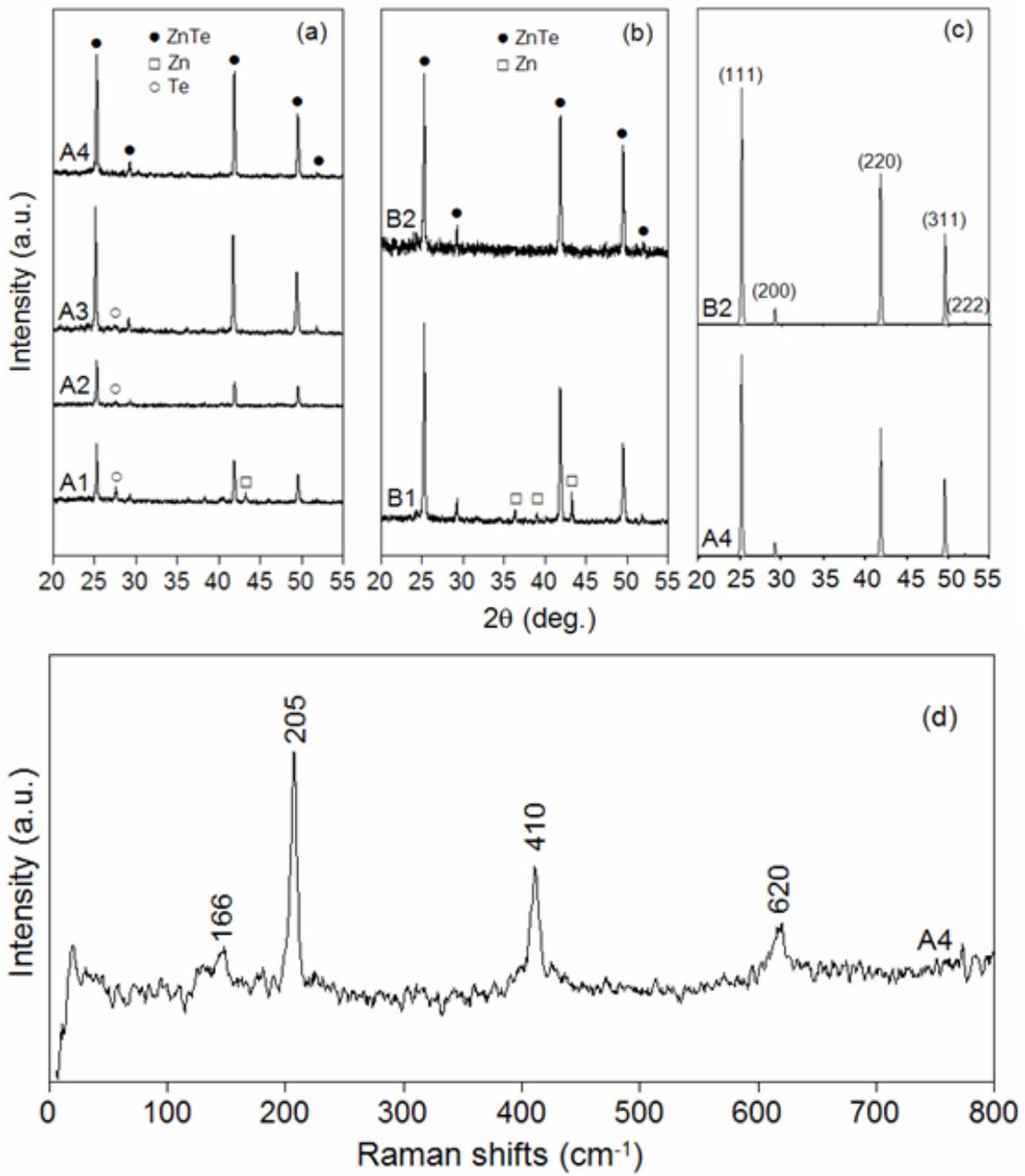
สำหรับการผลิต ZnTe ทำได้โดยนำผงโลหะ Zn และ Te (analytical grade, Fluka) มาใช้เป็นสารตั้งต้นโดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม ผงโลหะถูกผสมในอัตราส่วน ๑:๑ และ ๑.๘:๑ โดยโมลของ Zn:Te จากนั้นนำผงที่ผสมแล้ว จำนวน ๒ กรัมใส่ลงในหลอดซิลิกา ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน ๑๑ mm ยาว ๑๐๐ mm จากนั้นนำหลอดซิลิกาไปวางในท่อควอตซ์ แนวนอน (รูปที่ ๒) ทำการดูดอากาศออกให้ได้ความดันสัมบูรณ์ที่  $4.3 \pm 0.1$  kPa หลังจากได้ความดันที่ต้องการแล้วเติมแก๊สอาร์กอนเข้าไปในท่อควอตซ์แล้วดูดออกอีกครั้ง ทำซ้ำเป็นจำนวน ๓ รอบ จนสุดท้ายมีแก๊สอาร์กอนอยู่ในท่อควอตซ์ที่มีความดันสัมบูรณ์  $4.3 \pm 0.1$  kPa ในขณะเดียวกันสารผสมของแข็งถูกให้ความร้อนโดยไมโครเวฟพลาสมา ขนาด ๙๐๐ W เป็นเวลา ๑๐ นาทีแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงในสภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง ของแข็งที่ได้จะถูกนำมาบดเป็นเวลา ๕ นาทีหลังจากบดแล้ว นำสารที่ได้มาผ่านกระบวนการไมโครเวฟพลาสมาเป็นเวลา ๑๐ นาที โดยจะทำการซ้ำเป็นรอบๆ ละ ๑๐ นาทีจนครบเวลาที่ต้องการ สำหรับอัตราส่วนโดยโมล ๑:๑ จะใช้เวลาในการทดลอง ๑๐, ๒๐, ๓๐ และ ๔๐ นาที โดยกำหนดอักษรย่อเป็น A๑, A๒, A๓ และ A๔ ตามลำดับ สำหรับอัตราส่วนโดยโมล ๑.๘:๑ ทำการทดลองโดยใช้เวลา ๑๐ และ ๒๐ นาที โดยกำหนดตัวย่อเป็น B๑ และ B๒ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะถูกนำมาศึกษาและหาลักษณะเฉพาะทั้งทางด้านเฟส สัณฐานวิทยา การสั่นและการเปล่งแสง

#### ๔.๒ ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ศึกษาสเปกตรัมทั้งหมดที่ได้จากสารที่สังเคราะห์ โดยใช้เครื่อง XRD และฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข ๑๕-๐๗๔๖ สำหรับ ZnTe, หมายเลข ๐๑-๑๒๓๘ สำหรับ Zn และหมายเลขอ้างอิง ๐๑-๐๗๑๔ สำหรับ Te [๑๑] กรณีของอัตราส่วนโดยโมล ๑:๑ ของ Zn:Te ภายใต้การให้ความร้อนที่เวลา ๑๐, ๒๐ และ ๓๐ นาที (รูปที่ ๙a) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะประกอบไปด้วย ZnTe และสารเจือปนบางส่วนสำหรับระยะเวลา ๑๐ นาทีในการทดลอง พบสารเจือปนทั้ง Zn และ Te ปะปนออกมากับผลิตภัณฑ์ที่ได้ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น ๒๐ และ ๓๐ นาที มีเพียง Te เท่านั้นที่ยังคงหลงเหลืออยู่กับผลิตภัณฑ์ ในขณะที่เดียวกัน ไม่พบว่ามีสารเจือปนหลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์

ได้ เมื่อใช้เวลาในการทดลอง ๔๐ นาที ซึ่ง ณ เวลาดังกล่าวนี้ ปฏิกิริยาทางเคมีของ Zn และ Te เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ และมีเพียง ZnTe ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เท่านั้น ที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย เพื่อเป็นการลดการใช้พลังงานอัตราส่วนโดยโมล ๑.๘:๑ ของ Zn:Te (รูปที่ ๙b) ถูกใช้ในกระบวนการผลิตนี้ ZnTe ที่ได้ จากอัตราส่วนโดยโมลดังกล่าวพบว่า มีการเจือปนของ Zn เมื่อใช้ระยะเวลาในการให้ความร้อน ๑๐ นาที เมื่อเพิ่มระยะเวลาเป็น ๒๐ นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเกิดเพียง ZnTe เท่านั้น โดยปราศจากสารเจือปนอื่นๆ ซึ่งในระหว่างการให้ความร้อน Zn และ Te บางส่วนเกิดการระเหยออกไป โดยไม่เกิดการทำปฏิกิริยาต่อกัน

กราฟ XRD ที่ได้ของผลิตภัณฑ์ A๔ และ B๒ ได้ถูกจำลองโดยใช้โปรแกรม CaRine version ๓.๑ [๑๒] โดยกำหนดให้ใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  ๐.๑๕๔๐๖ nm [๑๓] ซึ่งผลที่ได้แสดงในรูปที่ ๙c มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta$  และความเข้มของแต่ละระนาบ [๒] ที่ได้จากการทดลอง การจำลองและฐานข้อมูล JCPDS ของ ZnTe แบบลูกบาศก์ [๑๑] ได้สรุปไว้ในตารางที่ ๑ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของกราฟที่ได้จากการจำลองและการทดลองมีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับฐานข้อมูล JCPDS [๑๑]



รูปที่ ๙ (a-c) สเปกตราของ XRD ที่ได้จากการทดลอง และการจำลอง, (d) สเปกตรัมรามาน ของผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

ขนาดของผลึก (D) ของผลึกภัณฑ์ A๔ คำนวณโดยใช้ข้อมูล XRD จากพีค (๑๑๑) โดยใช้สมการ Scherrer [๑๔]

$$D = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

กำหนดให้ k เป็นแฟกเตอร์เชิงรูปร่าง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วใช้ค่า ๐.๙ ในการคำนวณ [๑๕,๑๖]

$\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของรังสี Cu-K $\alpha$  (๐.๑๕๔๐๖ nm) [๑๓]

$\beta$  เป็นความกว้างที่จุดกึ่งกลางพีค

$\theta$  เป็นมุม Bragg ของพีค (๑๑๑)

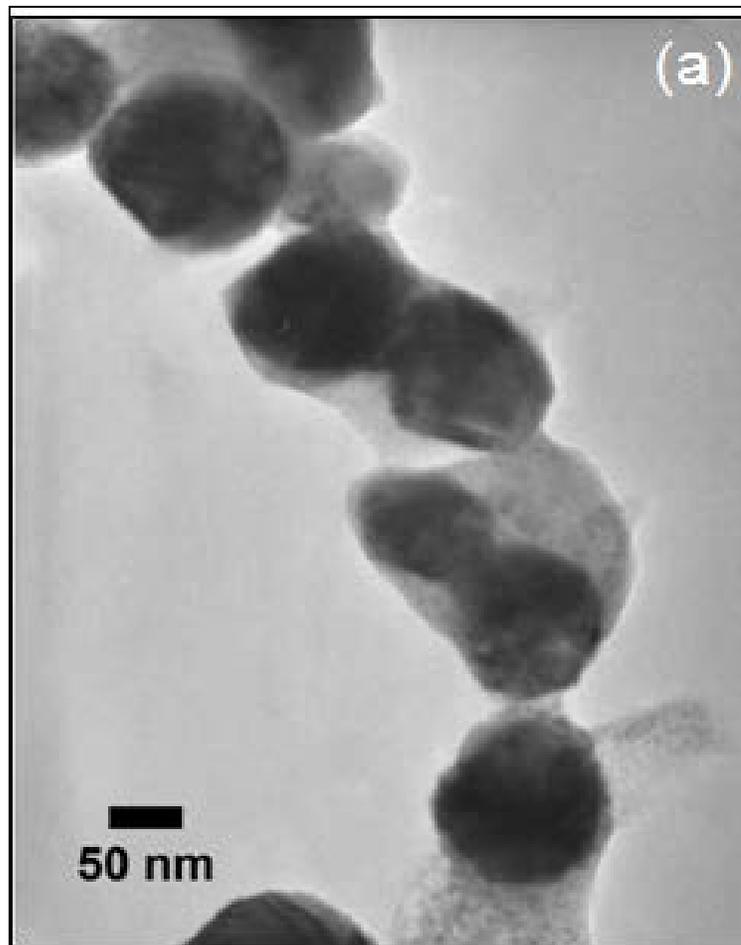
เมื่อนำมาคำนวณขนาดของผลึกผลึกภัณฑ์ A๔ ได้ขนาด ๓๓.๕๒ nm

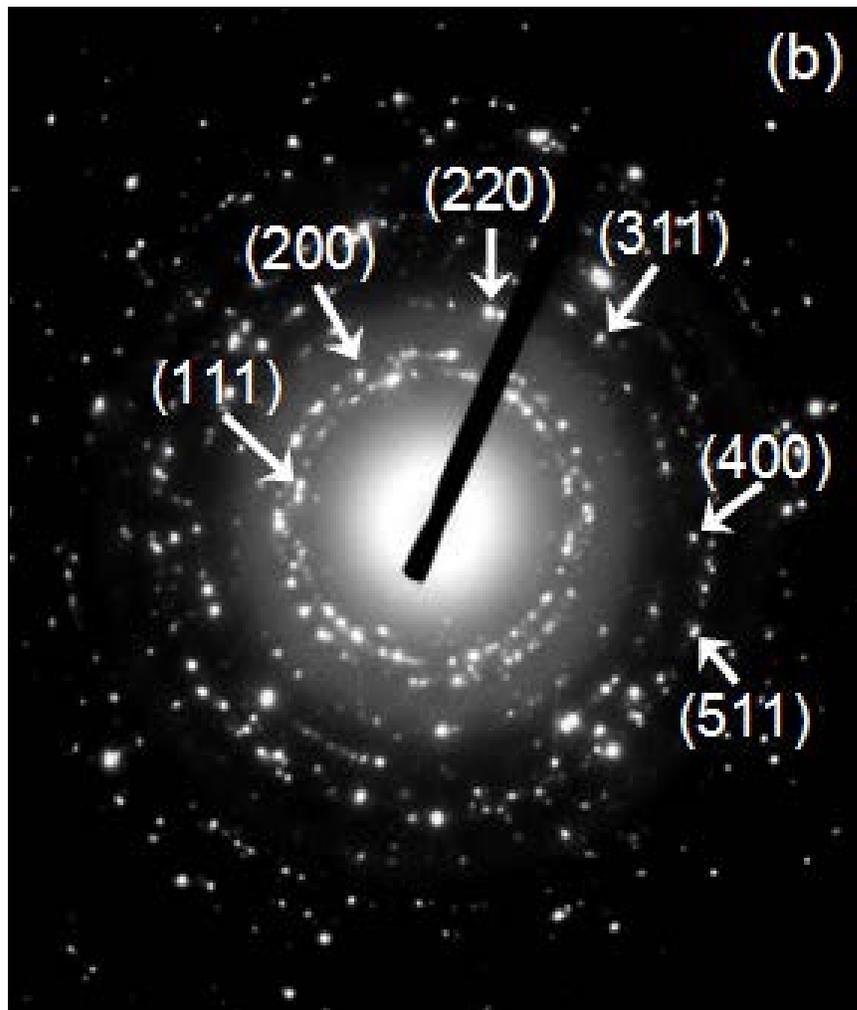
ตารางที่ ๑ มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) และความเข้มของข้อมูล JCPDS (%) สำหรับ ZnTe ที่มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์ และผลึกภัณฑ์ A๔ และ B๒ ที่ได้จากการทดลอง และการจำลอง

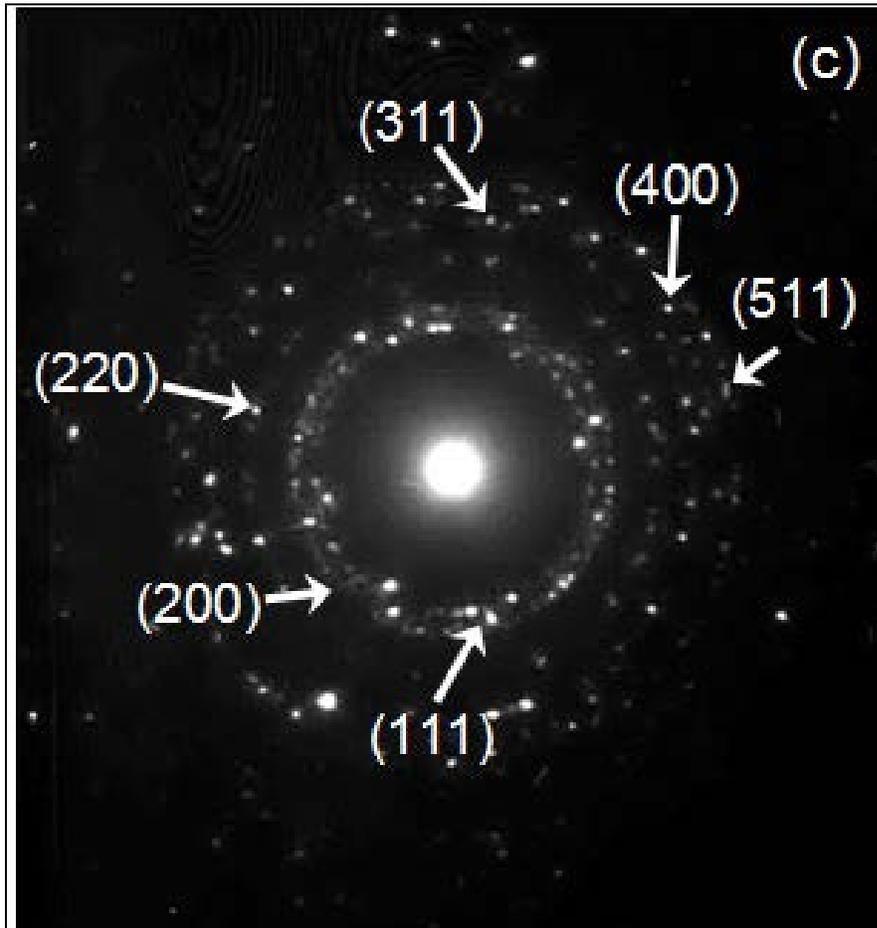
Plane	JCPDS		A๔ (expt.)		B๒ (expt.)		A๔ and B๒ (sml.)	
	$2\theta$	I	$2\theta$	I	$2\theta$	I	$2\theta$	I
(๑๑๑)	๒๕.๓	๑๐๐	๒๕.๒	๑๐๐	๒๕.๓	๑๐๐	๒๕.๓	๑๐๐
(๒๐๐)	๒๙.๒	๑๐	๒๙.๒	๑๔	๒๙.๒	๑๔	๒๙.๓	๓
(๒๒๐)	๔๑.๘	๘๐	๔๑.๙	๘๓	๔๑.๙	๓/๓	๔๑.๙	๖๔
(๓๑๑)	๔๙.๕	๓๕	๔๙.๕	๕๓	๔๙.๕	๖๑	๔๙.๕	๓๘
(๒๒๒)	๕๑.๘	๕	๕๑.๙	๕	๕๑.๙	๘	๕๑.๙	๑

สเปกตรัม รามาน ของ ZnTe ขนาดนาโนที่ได้แสดงโหมดการสั่นตามยาว ๓ โหมด ที่ ๒๐๕, ๔๑๐ และ ๖๒๐  $\text{cm}^{-1}$  และเกิดการสั่นตามขวาง ๑ โหมดที่ ๑๖๖  $\text{cm}^{-1}$  พีค Raman shift มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลที่ได้ จากผลการทดลองของ Jiang [๘] ซึ่งรายงานถึงผลรามานในโหมดการสั่นตามยาวที่ ๑๙๘, ๓๙๖  $\text{cm}^{-1}$  และการสั่นตามขวางที่ ๑๖๘  $\text{cm}^{-1}$  เมื่อเปรียบเทียบกับแสงเลเซอร์ He-Ne ขนาด ๓๐ mW ที่มีความยาวคลื่นสีแดงขนาด ๖๓๒.๘ nm พลังงานจะมีการสูญเสียจากการวิเคราะห์ด้วยรามาน เนื่องจากเกิดกระบวนการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น

สัณฐานวิทยาของ A๔ และ B๒ ถูกศึกษาลักษณะจำเพาะ โดยใช้ SEM (ไม่ได้แสดงในงานวิจัยนี้) และ TEM (ดังรูปที่ ๑๐) ผลิตรัศมี A๔ ประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนขนาด ๓/๓.๓๓ nm ที่มีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกัน ขนาดเฉลี่ยที่ได้มีความใกล้เคียงกับผลการคำนวณจากสมการ Scherrer แต่ในกรณีของผลิตรัศมี B๒ ประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนที่มีขนาดแตกต่างกัน กระจุกตัวอยู่อย่างหนาแน่น SAED ของผลิตรัศมี A๔ และ B๒ ปรากฏเป็นวงแหวนที่มีจุดสว่างตรงกลาง แสดงถึงการมีอยู่ของอนุภาคนาโนเป็นจำนวนมากที่มีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่แตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างระนาบที่ติดกันถูกคำนวณโดยใช้เส้นผ่าศูนย์กลางของวงแหวนการเลี้ยวเบน [๑๓] เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS [๑๑] วงแหวนที่ได้ของทั้งสองผลิตรัศมีสอดคล้องกับระนาบ (๑๑๑), (๒๐๐), (๒๒๐), (๓๑๑), (๔๐๐) และ (๕๑๑)



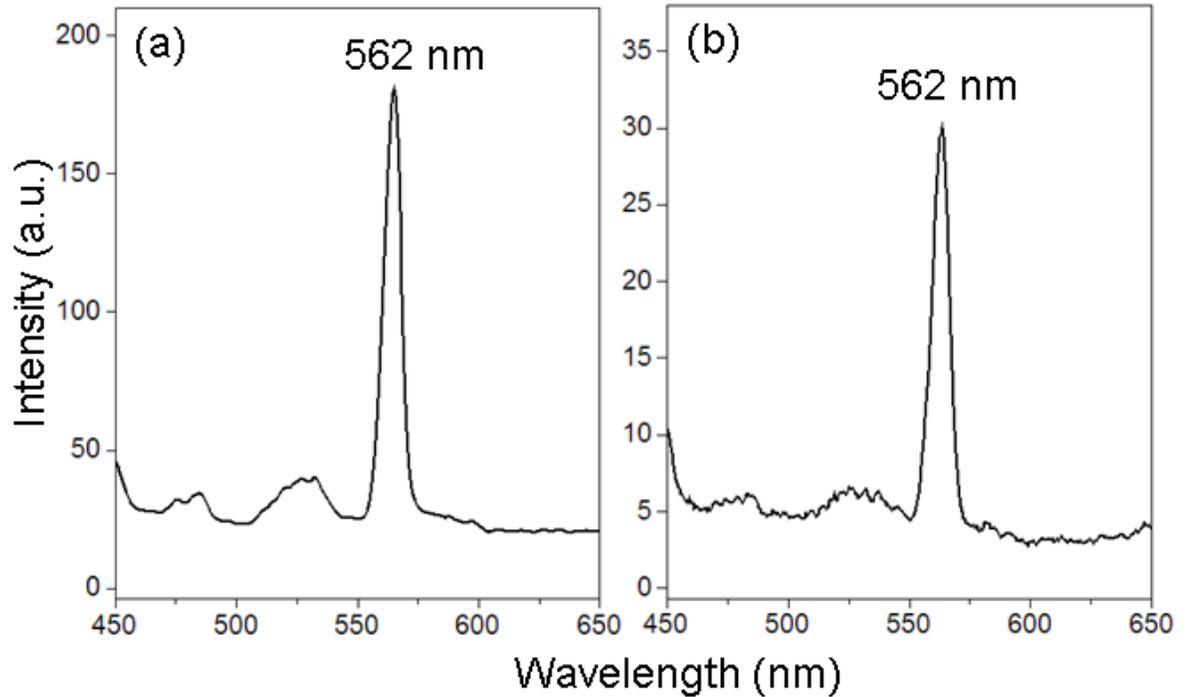




รูปที่ ๑๐ ภาพถ่ายTEM และ SEAD แพทเทิร์นของ ZnTe ที่ถูกสร้างภายใต้สภาวะ (a,b) A๔ และ (c) B๒

ZnTe ที่สังเคราะห์ได้นำมาศึกษาโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ ๓๓๗๐ nm จากหลอด Xe สเปกตรัมที่ได้มีการคายแสงสีเขียว (รูปที่ ๑๑) ความยาวคลื่น ๕๖๒ nm (๒.๒๑ eV) มีความเป็นไปได้ว่า น่าจะเป็นผลมาจากความบกพร่องแบบจุดที่ ๐.๔ eV เหนือแถบวาเลนซ์ [๒] แถบพลังงานที่เปล่งออกมามีความสอดคล้องกับการทดลองของ Jiang (๕๖๐ nm หรือ ๒.๒๑ eV) [๘] และ Park (๕๕๒ nm หรือ ๒.๒๕ eV) [๕] เมื่อเปรียบเทียบกับ ZnTe ในทางการค้ามีค่าแถบพลังงาน ๒.๒๖ eV แถบพลังงานที่เปล่งออกมาจะค่อยๆ เลื่อนไปในทางสีแดง (red shift) [๘] พีคของผลิตภัณฑ์ A๔ มีความเข้มมากกว่า B๒ เนื่องจากความแตกต่างของความเป็นผลึกอะตอมของ A๔ มีการจัดเรียงตัวที่ดีกว่า B๒ เป็นผลเนื่องจากระยะเวลาที่ใช้ในการ

เกิดปฏิกิริยา ซึ่ง A๔ นานกว่า B๒ ส่งผลให้ A๔ มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนที่มีความเป็นผลึกที่ดี ในขณะที่ B๒ ไม่มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนที่มีความเป็นผลึก



รูปที่ ๑๑ โฟโตลูมิเนสเซนซ์ของ ZnTe ที่ถูกสร้างภายใต้สภาวะ (a) A๔ และ (b) B๒

#### ๔.๓ สรุปผลการทดลอง

ZnTe ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ขนาดนาโน สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการสถานะของแข็งที่มีราคาถูก โดยใช้ไมโครเวฟพลาสมาขนาด ๙๐๐ W ที่อัตราส่วนโดยโมล ๑:๑ เวลาการให้ความร้อน ๔๐ นาที พบว่ามีเฟส, ผลึกขนาดนาโนและการสั่น สอดคล้องกับ ZnTe ได้เป็นอย่างดี และโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่ได้มีการเปล่งแสงสีเขียวที่ ๕๖๒ nm (๒.๒๑ eV) มีความเป็นไปได้เนื่องจากการบกพร่องแบบจุดที่ ๐.๔ eV เหนือแถบวาเลนซ์

## ๕. การสังเคราะห์ $Sb_2Te_3$ โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

$Sb_2Te_3$  เป็นสารที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากสำหรับการใช้งานเนื่องจากเป็นวัสดุกึ่งตัวนำทางด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์และเทอร์โมอิเล็กทริก [๑๘,๑๙] เนื่องจากช่องว่างพลังงานของสาร  $Sb_2Te_3$  จึงเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่ดีที่สุดสำหรับการใช้งานสารกึ่งตัวนำในปัจจุบันนี้ ก่อนหน้านี้  $Sb_2Te_3$  ที่มีรูปร่างลักษณะแตกต่างกันได้ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น กระบวนการทางเคมี สารละลายซึ่งได้ผลึกเป็นแผ่นนาโน โครงสร้างเฮกซะโกนอล โดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล/โซลโวเทอร์มอล [๑๙,๒๐] และกระบวนการรีฟลักซ์ที่ใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นอุปกรณ์ให้ความร้อน [๒๑] และ nanobelts ใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [๒๒]

รังสีไมโครเวฟที่มีความถี่ ๒.๔๕ GHz เป็นที่นิยมนำมาใช้ [๒๓] ซึ่งรังสีความถี่ย่านดังกล่าวสามารถที่จะกระตุ้นอะตอมของวัสดุและสามารถทำให้เกิดความร้อนในเวลาอันรวดเร็ว เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากรังสีไมโครเวฟ เราสามารถแบ่งวัสดุออกเป็น ๓ ประเภท คือ ๑. วัสดุที่สะท้อนรังสี (โลหะและอัลลอยด์) ๒. วัสดุที่รังสีสามารถส่องผ่านได้ (ซิลิกาและพอลิเมอร์) และ ๓. วัสดุที่ดูดกลืนรังสี (วัสดุอินทรีย์, ผงโลหะ, โลหะออกไซด์และโลหะฮาไลด์) [๑๐] ซึ่งในงานวิจัยนี้ มีความสนใจที่จะศึกษาโครงสร้างและพลังงานช่องว่างของ  $Sb_2Te_3$  ซึ่งสังเคราะห์ได้โดยกระบวนการพลาสมาไมโครเวฟในสถานะของแข็ง

### ๕.๑ วิธีทดลอง

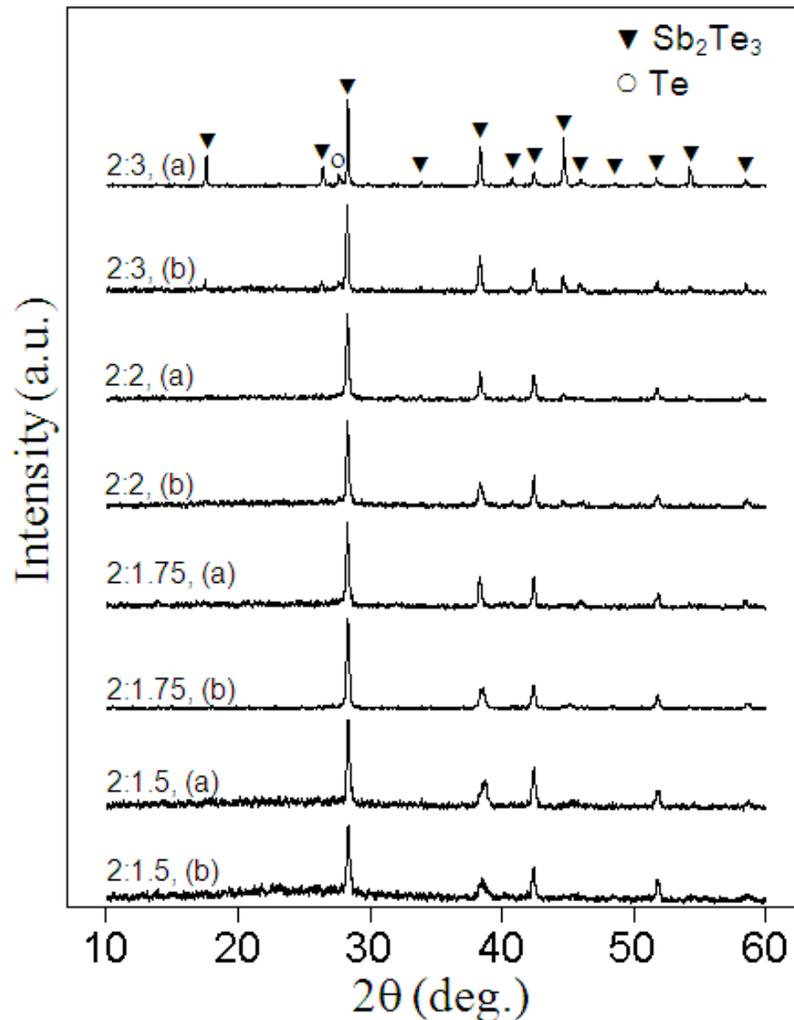
ผงโลหะของ Sb และ Te ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์นี้ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นโดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์เพิ่มเติม ในอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกันของ Sb:Te ดังนี้ ๒:๓, ๒:๒.๒๕, ๒:๒, ๒:๑.๗๕ และ ๒:๑.๕ จากนั้นนำสารตั้งต้นที่ได้วางลงในหลอดซิลิกา ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน ๑๑ mm. ยาว ๑๐๐ mm. แล้วนำหลอดซิลิกาไปวางในท่อแก้วควอตซ์ตามแนวนอนดังรูปที่ ๒ ทำการดูดอากาศออกให้ได้ความดันสัมบูรณ์ที่  $๔.๓ \pm ๑$  kPa หลังจากได้ความดันที่ต้องการแล้วเติมแก๊สอาร์กอนเข้าไปในท่อควอตซ์แล้วดูดออกอีกครั้ง ทำซ้ำเป็นจำนวน ๓ รอบ จนสุดท้ายมีสารผสมของแข็งถูกให้ความร้อนโดยไมโครเวฟพลาสมา ขนาด ๙๐๐ W เป็นเวลา ๑๐, ๒๐ และ ๔๐ นาที ที่ความดันสัมบูรณ์  $๔.๓ \pm ๑$  kPa แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นำไปวิเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเทียบฐานข้อมูลจากโปรแกรม Philips X'Pert MPD โดย

กำหนดให้ใช้รังสีของ  $\text{Cu-K}\alpha$  (ความยาวคลื่น เท่ากับ  $0.154056 \text{ nm}$ .) มีการใช้อัตราการวิเคราะห์ที่  $0.1$  องศา/วินาที การสั่นตัวของอะตอมของผลิตภัณฑ์ถูกทำการตรวจจับด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ โดยใช้แสงเลเซอร์ He-Ne ขนาด  $30 \text{ mW}$  ที่มีความยาวคลื่นสีแดงขนาด  $632.8 \text{ nm}$  ภาพถ่ายแบบ FESEM ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบกำลังขยายสูง ซึ่งใช้ลำพลังงาน  $15.0 \text{ kV}$  ส่วนภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ SAED แพทเทิร์น มีการใช้ที่ความต่างศักย์  $200 \text{ kV}$  ส่วนสเปกตรัมของ UV-visible ถูกแสดงให้เห็น โดยใช้อุปกรณ์วัดคุณสมบัติทางแสง (UV-visible spectrometer) ซึ่งวัดได้ที่อุณหภูมิห้อง

#### ๕.๒ ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่สังเคราะห์โดยใช้เครื่องไมโครเวฟพลาสมา  $500 \text{ W}$  มีผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (รูปที่ ๑๒) มีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ ๑๒ แพทเทิร์นของ XRD สเปกตร้า ของผลผลิตที่สังเคราะห์โดยเครื่องไมโครเวฟพลาสมา ๙๐๐ W มีอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกันของ Sb:Te ( $a = 10$  นาที;  $b = 20$  นาที)

จากการเปรียบเทียบข้อมูล XRD กับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS [๑๑] พบว่า ที่อัตราส่วน ๒:๓ ของ Sb:Te โดยโมลในเวลา ๑๐ และ ๒๐ นาที ผลิตภัณฑ์  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่ได้ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข ๑๕-๐๘๗๔ และมีการปนเปื้อนของสาร Te โดยมี JCPDS หมายเลข ๓๖-๑๔๕๒ อยู่ แม้ว่าจะมีการให้เวลาเพิ่มขึ้นเป็น ๔๐ นาที ก็ตาม จากนั้นปริมาณสาร Te จะลดลงตามลำดับ จนกระทั่งที่อัตราส่วน ๒:๒, ๒:๑.๗๕ และ ๒:๑.๕ โดยโมลของ Sb:Te ในเวลา ๑๐ และ ๒๐ นาที ผลิตภัณฑ์  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่ได้นี้ปราศจากสิ่งปนเปื้อนของ Sb และ Te ที่สภาวะนี้ Sb และ Te มีการรวมกันทางเคมีอย่างสมบูรณ์จนเกิด  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ rhombohedral และมี space

group คือ R-3m [๑๑] ระหว่างที่ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟพลาสมา สาร Sb และ Te ได้ระเหยออกไปบางส่วน

ในงานวิจัยนี้ ได้คำนวณขนาดผลึก (crystallite sizes, L) ของ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ขึ้น ในสภาวะที่แตกต่างกันโดยใช้สมการของ Scherrer [๑๔] ดังนี้

$$L = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

โดยที่  $\lambda$ ,  $\theta$ , k และ  $\beta$  คือ ความยาวคลื่นของ Cu-K $\alpha$  (๐.๑๕๔๐๕๖ nm), มุม Bragg ของฟีก (๐๑๕), ค่าคงที่ (๐.๙) และ ความกว้างที่จุดกึ่งกลางฟีก ตามลำดับ

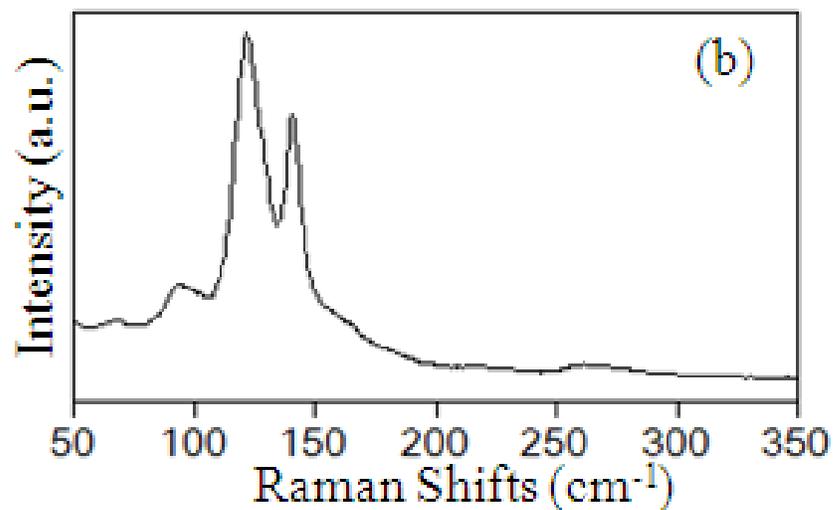
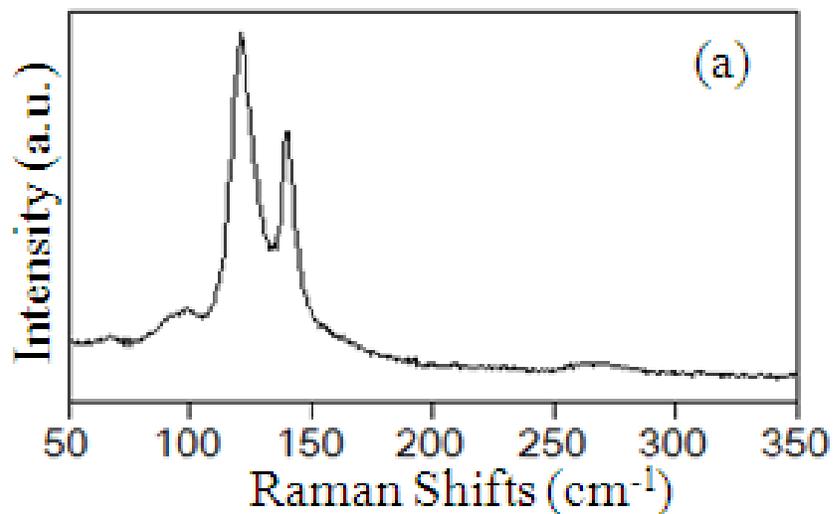
การคำนวณขนาดผลึกของ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ไมโครเวฟพลาสมาที่มีกำลัง ๙๐๐ W ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te และเวลาในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน แสดงในตารางที่ ๒

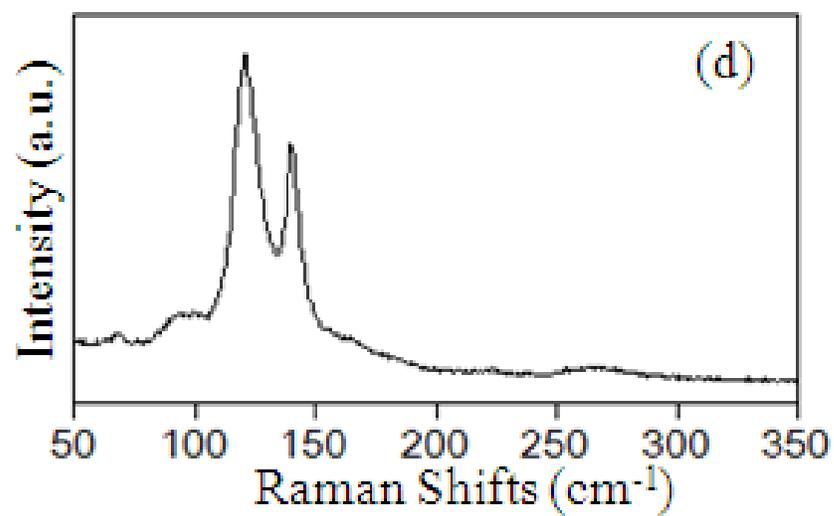
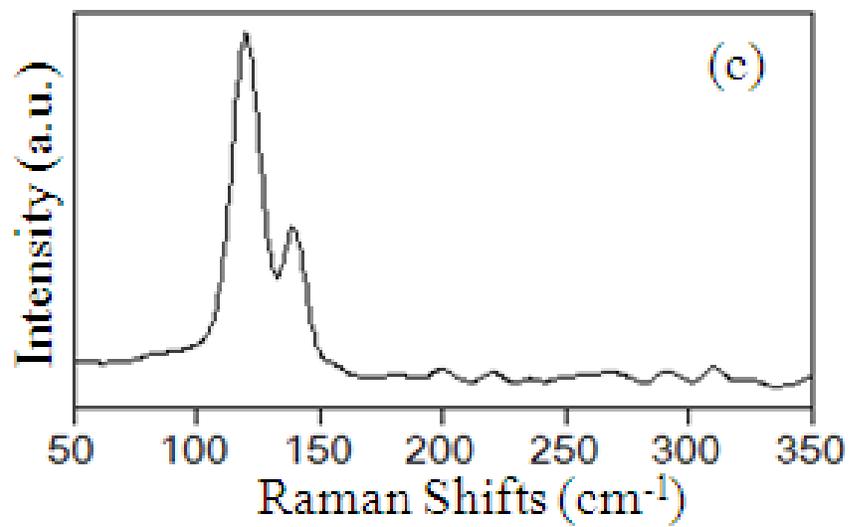
ตารางที่ ๒ แสดงขนาดผลึกและช่องว่างพลังงานโดยตรงของผลึก Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

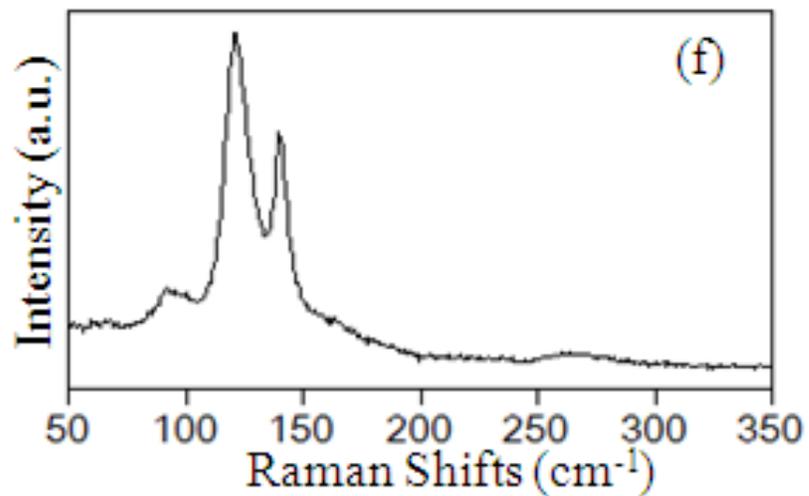
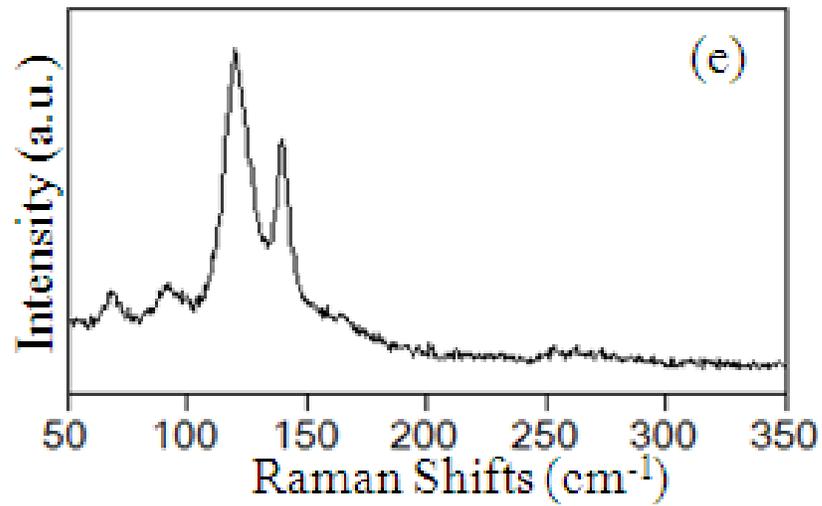
Sb:Te molar ratio	Length of time (min)	Crystallite size (nm)	E <sub>g</sub> (eV)
๒:๑.๕๐	๑๐	๘๕.๘	๐.๕๑๕
๒:๑.๕๐	๒๐	๑๑๐.๐	๐.๕๑๕
๒:๑.๗๕	๑๐	๘๘.๘	๐.๕๑๕
๒:๑.๗๕	๒๐	๑๒๗.๓	๐.๕๑๕
๒:๒	๑๐	๑๐๙.๒	-
๒:๒	๒๐	๑๕๐.๑	๐.๓๔๐

ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้น ๒๘-๔๓% ตามระยะเวลาในการสังเคราะห์จาก ๑๐-๒๐ นาที โดยการ  
ใช้กำลังของคลื่นไมโครเวฟขนาด ๙๐๐ W ซึ่งขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นเป็น ๒๗% และ ๓๖% จาก  
การเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te จากอัตราส่วน ๒:๑.๕๐ ไปเป็น ๒:๒ โดยใช้เวลา ๑๐ และ  
๒๐ นาทีตามลำดับ ผลของการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึกบ่งบอกถึงอัตราส่วนโดยโมลและเวลาใน  
การเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อเฟสและขนาดผลึกของ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

ผลจากการทดลองโดยใช้เทคนิค รามาน สเปกโตรสโคปี (รูปที่ ๑๓) มีการแสดงค่า Raman shifts ของผลึก  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่ ๙๓.๙, ๑๐๒.๖, ๑๓๙.๒ และ ๒๖๓.๗  $\text{cm}^{-1}$  จากพีคดังกล่าว สอดคล้องกับ  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่บริสุทธิ์ตามการทดลองของ Zheng et al. [๒๓] เมื่อทำการเปรียบเทียบ โดยใช้เลเซอร์ He-Ne กำลัง ๓๐ mW ที่มีความยาวคลื่นสีแดง ๓๖๒.๘ nm แสดงถึงพลังงานที่สูญเสียไประหว่างการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น

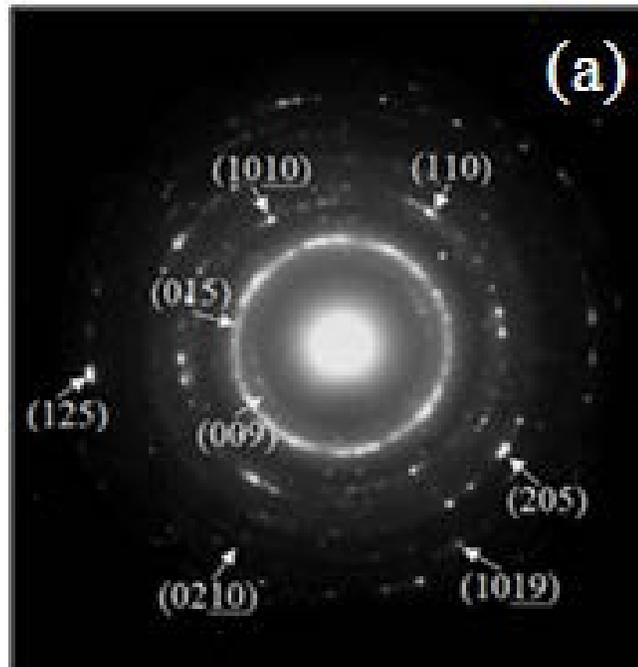


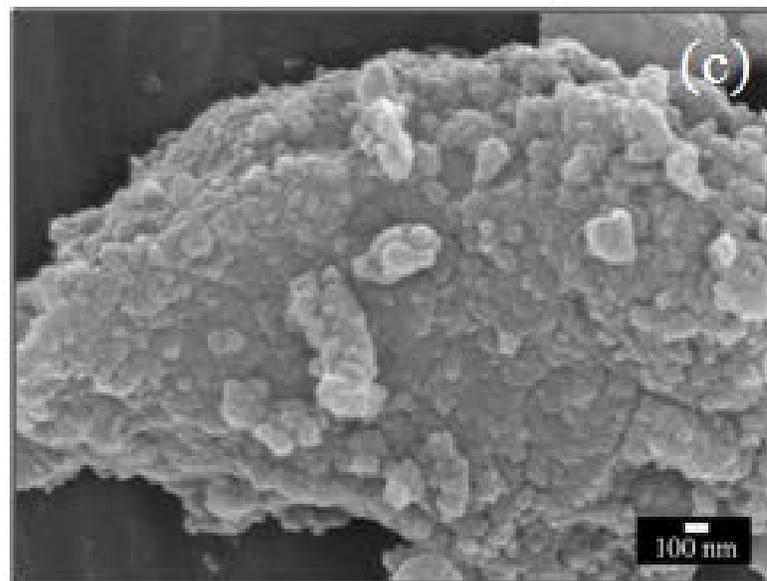
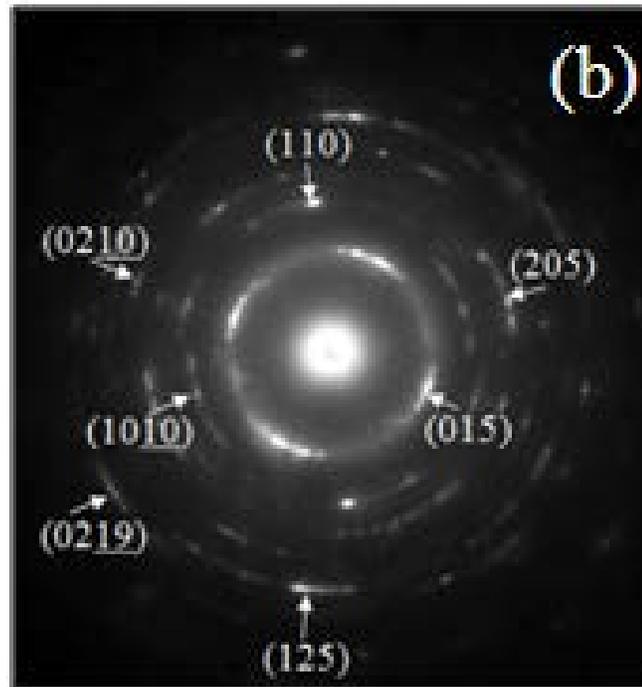


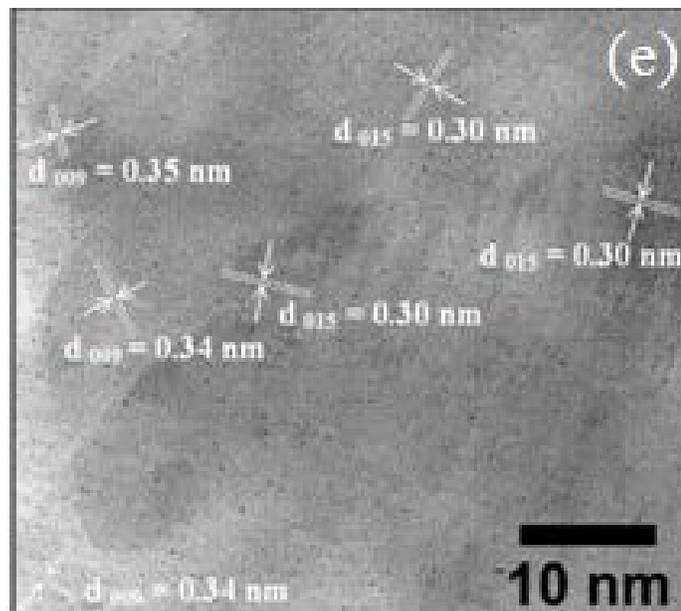
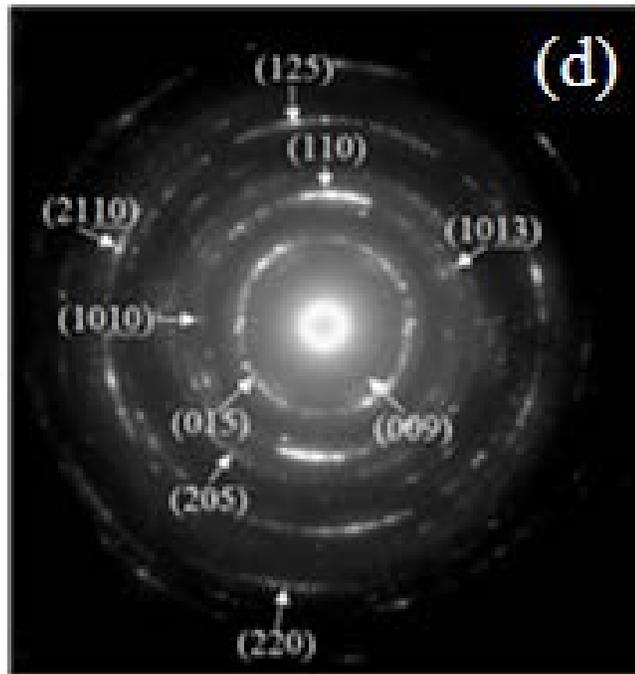


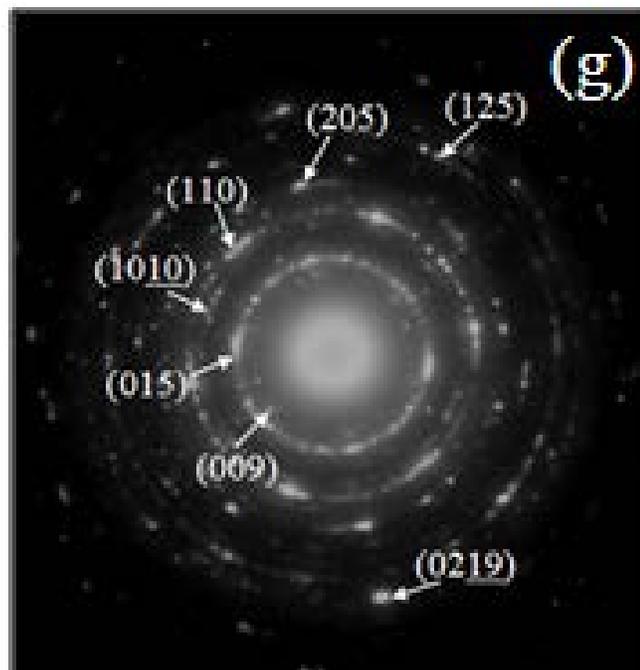
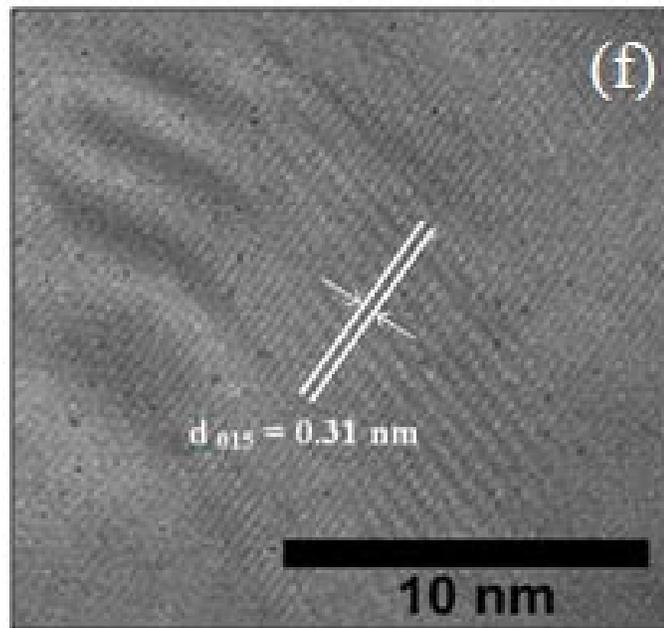
รูปที่ ๑๓ แสดงรามานสเปกตรัม (Raman spectra) ของ  $Sb_2Te_3$  ที่สังเคราะห์โดยใช้เครื่องไมโครเวฟ พลาสมา ๙๐๐ W สำหรับอัตราส่วนโดยโมลที่ต่างกันของ Sb:Te และเวลา (a) ๒:๑.๕ เวลา ๑๐ นาที, (b) ๒:๑.๕ เวลา ๒๐ นาที, (c) ๒:๑.๗๕ เวลา ๑๐ นาที, (d) ๒:๑.๗๕ เวลา ๒๐ นาที, (e) ๒:๒ เวลา ๒๐ นาที และ (f) ๒:๒.๒๕ เวลา ๒๐ นาที

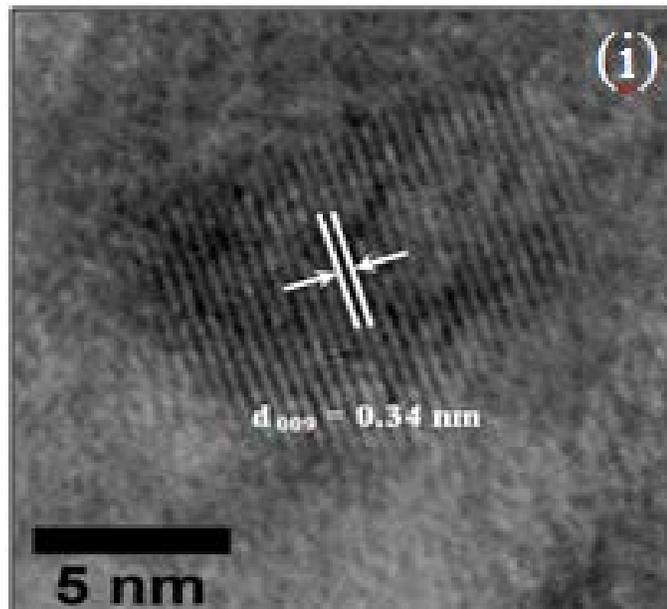
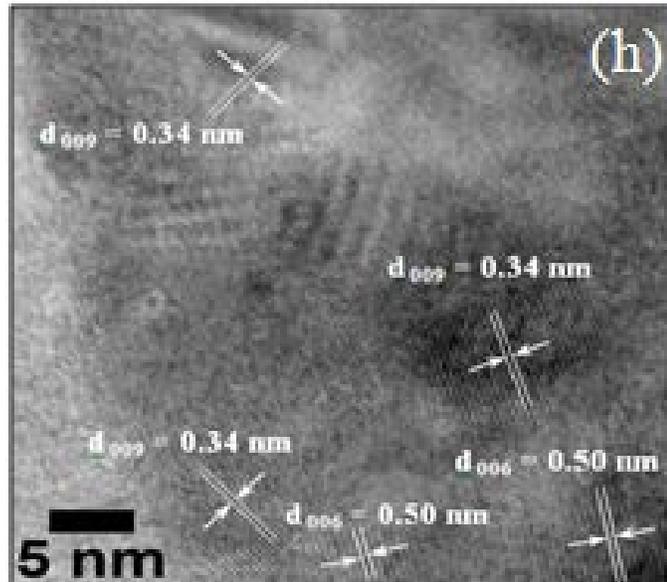
จากการศึกษา SEAD แพทเทิร์นของผลิตภัณฑ์ (แสดงในรูปที่ ๑๔a, b, d และ g) ซึ่งสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่ต่างกัน ประกอบไปด้วยวงแหวนที่มีศูนย์กลางเดียวกันและการแพร่ของจุด เป็นผลมาจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านผลึก แพทเทิร์นนี้ [๑๗] มีความสอดคล้องกับระบบผลึก  $Sb_2Te_3$  แบบ rhombohedral [๑๑] สังเกตได้ว่า ไม่มีการตรวจจับสาร Te ใน SEAD แพทเทิร์น สำหรับอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te ที่ ๒:๒.๒๕ ในเวลา ๒๐ นาที (รูปที่ ๑๔g) เนื่องจากมีความเข้มข้นในปริมาณน้อยมากถึงแม้ว่าการปนเปื้อนของสาร Te ในสภาวะเดียวกันนี้ จะถูกตรวจจับได้ในเทคนิค XRD









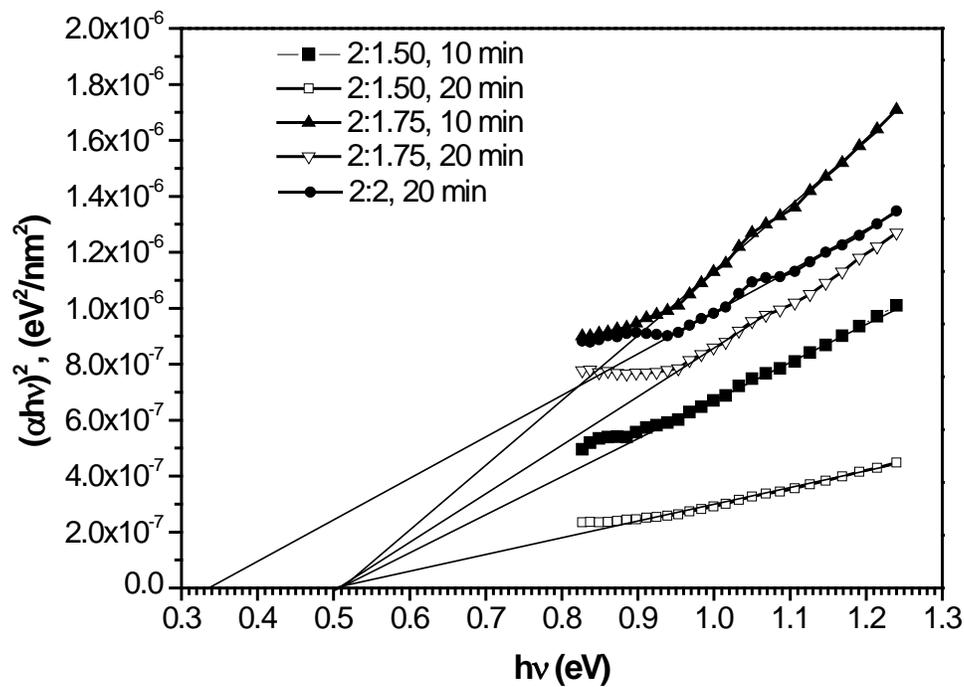


รูปที่ ๑๔ ภาพ SAED แพทเทิร์น, SEM และ HRTEM ของ  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่สังเคราะห์โดยใช้เครื่องไมโครเวฟพลาสมา ๙๐๐ W สำหรับอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te ที่แตกต่างกันและเวลาในการสังเคราะห์ (a) ๒:๑.๕ เวลา ๑๐ นาที, (b,c) ๒:๑.๕ เวลา ๒๐ นาที, (d-f) ๒:๒ เวลา ๒๐ นาที (g-i) ๒:๒.๒๕ เวลา ๒๐ นาที

ตัวอย่างจากภาพถ่าย SEM ของ  $Sb_2Te_3$  ถูกนำมาจากอัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te ที่ ๒:๑.๕ เวลา ๒๐ นาที (แสดงในรูปที่ ๑๔c) ผลิตภัณฑ์นี้ประกอบไปด้วยจำนวนของผลึกในระดับนาโนเมตรที่มีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน จำนวนของระนาบผลึกที่มีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันของผลผลิตที่สภาวะต่างๆ กันนี้ (แสดงดังรูปที่ ๑๔e, f, h และ i) ถูกตรวจจับได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแบบ high-resolution (HRTEM) ระนาบเหล่านี้สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS ที่เป็นโครงสร้างผลึกแบบ rhombohedral ของ  $Sb_2Te_3$  [๑๑] แสดงถึงการเรียงตัวของผลึกที่แตกต่างกันที่ประกอบไปด้วยหลายๆ ผลึก จากการเปรียบเทียบการสังเคราะห์กับวิธีอื่นๆ พบว่ามีความแตกต่างในลักษณะโครงสร้างของผลิตภัณฑ์  $Sb_2Te_3$  โดยโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล nanoplate ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล/โซลโวเทอร์มอล [๑๙,๒๐], การสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟในการช่วยเกิดปฏิกิริยา [๒๑] และวิธีการสังเคราะห์แบบ aerosol-assisted chemical vapour deposition [๒๔], ส่วนลักษณะที่เป็น nanobelts เป็นการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [๒๒] ลักษณะแบบเส้นลวดนาโนโดยการใช้วิธีการตกตะกอนทางไฟฟ้าเคมี [๒๕], ลักษณะแบบเส้นลวดนาโนแบบผลึกเดี่ยวด้วยวิธี vapor-liquid-solid [๒๖], ลักษณะฟิล์มถูกสร้างขึ้นในอุปกรณ์ที่มีความหนาแน่นของพลาสมาสูง [๒๗] และวิธีการระเหยโดยใช้ความร้อน [๒๘], และลักษณะโครงสร้างที่เป็นแบบนาโน (nanowires, nanobelts และ nanotubes) ด้วยวิธี vapor-transport [๒๙], การวิเคราะห์ด้วยวิธีเหล่านี้ เป็นการพิสูจน์ได้ว่าวิธีการสังเคราะห์, สารที่ใช้ในปฏิกิริยา, ค่า pH, เติมเพล็ดและปัจจัยอื่นๆ เป็นบทบาทที่สำคัญในการผลิตวัสดุรูปทรงต่างๆ

รูปที่ ๑๕ แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha h\nu)^2$  และ  $(h\nu)$  มีความสัมพันธ์แบบ direct เมื่อกำหนดให้  $\alpha$ ,  $h$  และ  $\nu$  เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสุทธิ, ค่าคงที่ของแพลงค์ และความถี่ของโฟตอน [๓๐,๓๑,๓๒] ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนสามารถควบคุมได้โดยพลังงานโฟตอนทั้งช่วงสูงและช่วงต่ำ เมื่อพลังงานโฟตอนมากกว่าช่องว่างพลังงาน การดูดกลืนเพิ่มขึ้นเป็นแบบเชิงเส้น เมื่อพลังงานโฟตอนเพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกัน พลังงานโฟตอนจะน้อยกว่าช่องว่างพลังงาน เมื่อการดูดกลืนไม่เป็นเชิงเส้น สาเหตุเนื่องมาจากการดูดกลืนทางอเล็กโทรนิคส์เป็นหลักมากกว่าจะมาจากระดับความบกพร่องระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำของผลิตภัณฑ์ ช่องว่างพลังงานแบบ direct สามารถหาได้โดยลากเส้นตรงให้  $\alpha = 0$  ซึ่งการดูดกลืนตรงนี้จะเท่ากับ ๐ ด้วย ดังนั้นค่า  $E_g$  ที่ได้จะมีค่าอยู่ในช่วง ๐.๓๔๐ – ๐.๕๑๕ eV ดังแสดงในตารางที่ ๑ แถบแบบ direct เหล่านี้มีความสอดคล้องกับ  $Sb_2Te_3$  nanofilms ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง ๐.๒๙–๐.๔๖ eV ศึกษาโดย Erdogan และ Demir [๓๓] และยังแสดงความสัมพันธ์กับผลการทดลองของ Yang [๓๔] ซึ่งศึกษาฟิล์ม  $Sb_2Te_3$  ความหนา ๑๙๐ nm ซึ่งมีค่า  $E_g$  ๐.๔๒ eV ในกรณีของผลิตภัณฑ์ตัวสุดท้าย (๒:๒

อัตราส่วนโดยโมลของ Sb:Te ในเวลา ๒๐ นาที) ค่า  $E_g$  จะลดลงเป็น ๐.๓๔ eV ไม่พบสารเจือปน ตกค้างอยู่ในผลิตภัณฑ์ค่าช่องว่างพลังงานแบบ direct นี้ เป็นพารามิเตอร์เบื้องต้นที่ใช้ควบคุม สมบัติด้านอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงและความร้อนของผลึก  $Sb_2Te_3$  ซึ่งโดยทั่วไปแล้วช่องว่างพลังงาน นี้มักเกิดจากอิทธิพลของกระบวนการการผลิต สัณฐานวิทยา ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยและความเป็น ระเบียบด้านโครงสร้าง ความบกพร่องบางอย่างที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผลึกระหว่างการสังเคราะห์ สิ่งเหล่านี้จะมีผลในการเกิดขึ้นกึ่งกลางระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำ ซึ่งมีบทบาทในการเกิด ค่าแถบพลังงานของสาร ทั้งสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ทางแสงและความร้อน



รูปที่ ๑๕ แสดงการพล็อตกราฟระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และ  $(hv)$  ของ  $Sb_2Te_3$  สังเคราะห์ที่อัตราส่วน ของ Sb:Te โดยโมล และระยะเวลา ที่แตกต่างกัน โดยไมโครเวฟพลาสมาที่มีกำลัง ๙๐๐ W

### ๕.๓ สรุปผลการทดลอง

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ rhombohedral สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการไมโครเวฟพลาสมา ที่มีกำลัง ๙๐๐ W ในระยะเวลาอันสั้น และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ที่อัตราส่วนโดยโมล ๒:๒, ๒:๑.๗๕ และ ๒:๑.๕ ของ Sb:Te ในระยะเวลา ๑๐ และ ๒๐ นาที  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่ปรากฏว่ามีสารตั้งต้นเหลืออยู่ พีคของรามานที่ ๙๓.๙, ๑๐๒.๖, ๑๓๙.๒ และ ๒๖๓.๗  $\text{cm}^{-1}$  แสดงลักษณะของสาร  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  โดยมีค่าแถบพลังงานแบบ direct อยู่ในช่วง ๐.๓๔๐ – ๐.๕๑๕ eV

## ၁. ရေဒီယိုဂရပ်ဖစ်

၁. S. DuLaney, Microwave Chemistry: Magic or a Bunch of Hot Air, Michigan State University, Jan. ၂၀, ၂၀၀၀.
၂. S. Bhunia, D.N. Bose, J. Cryst. Growth ၁၆၁ (၁၉၉၆) ၆၆၅-၆၆၉.
၃. K.T. Yong, Y. Sahoo, H. Zeng, M.T. Swihart, J.R. Minter, P.N. Prasad, Chem. Mater. ၁၅ (၂၀၀၃) ၆၀၆-၆၀၉.
၄. D.D. Fanfair, B.A. Korgel, Cryst. Growth Design ၃ (၂၀၀၃) ၅၅၅-၅၆၅.
၅. S.H. Lee, Y.J. Kim, J. Park, Chem. Mater. ၁၅ (၂၀၀၃) ၆၀၇-၆၀၉.
၆. Y.Z. Huang, L. Chen, L.M. Wu, Inorg. Chem. ၄၂ (၂၀၀၃) ၁၀၅၅-၁၀၅၆.
၇. L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, J. Phys. Chem. B ၁၀၅ (၂၀၀၃) ၁၀၅၅-၁၀၅၆.
၈. Q. Meng, C. Jiang, S.X. Mao, J. Cryst. Growth ၂၅၀ (၂၀၀၃) ၆၆၆-၆၆၉.
၉. Y. Guo, B. Geng, L. Zhang, F. Zhan, J. You, J. Phys. Chem. C ၁၀၅ (၂၀၀၃) ၅၀၅၅-၅၀၅၆.
၁၀. J.W. Lekse, A. M. Pischera, J.A. Aitken, Mater. Res. Bull. ၃၈ (၂၀၀၃) ၅၅၅-၅၅၆.
၁၁. Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, ၁၅ Campus Boulevard, Newtown Square, PA ၁၉၀၇၅-၅၀၀၀, U.S.A., (၂၀၀၃).
၁၂. C. Boudias, D. Monceau, CaRIne Crystallography ၈.၁, DIVERGENT S.A., Centre de Transfert, ၁၀၅၀၀ Compiègne, France, (၁၉၉၆-၁၉၉၇).
၁၃. C. Mastrovito, J.W. Lekse, J.A. Aitken, J. Solid State Chem. ၁၆၀ (၂၀၀၃) ၅၅၅-၅၅၆.
၁၄. C. Suryanarayana and M.G. Norton, X-ray Diffraction, A Practical Approach, NY, Plenum Press, (၁၉၉၆).
၁၅. L. Yang, Q. Shen, J. Zhou, K. Jiang, Mater. Chem. Phys. ၅၅ (၂၀၀၃) ၅၅၅-၅၅၆.
၁၆. Y.C. Hong, H.S. Uhm, Chem. Phys. Lett. ၃၅၅ (၂၀၀၃) ၅၅၅-၅၅၆.
၁၇. K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown, Interpretation of Electron Diffraction Patterns, Plenum Press, New York, (၁၉၉၆).

୧୯. A. Zhang, Q. Ma, M. Lu, G. Zhou, C. Li, Z. Wang, J. Phys. Chem. C ୧୧୧ (୨୦୦୯) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୧୯. Q. Yuan, Q. Nie, D. Huo, Curr. Appl. Phys. ୯ (୨୦୦୯) ୨୨୧-୨୨୨.
୨୦. W. Wang, B. Poudel, J. Yang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, J. Am. Chem. Soc. ୧୨୧ (୨୦୦୯) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୧. B. Zhou, Y. Ji, Y.F. Yang, X.H. Li, J.J. Zhu, Cryst. Growth Des. ୯ (୨୦୦୯) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୨. W. Shi, J. Yu, H. Wang, H. Zhang, J. Am. Chem. Soc. ୧୨୯ (୨୦୦୭) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୩. B. Zheng, Z. Xiao, B. Chhay, R.L. Zimmerman, M.E. Edwards, D. Ila, Surf. Coat. Tech. ୨୦୧ (୨୦୦୯) ୨୨୧୧୧-୨୨୧୧୧.
୨୪. S.S. Garje, D.J. Eisler, J.S. Ritch, M. Afzaal, P. O'Brien, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc. ୧୨୯ (୨୦୦୭) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୫. C. Jin, G. Zhang, T. Qian, X. Li, Z. Yao, J. Phys. Chem. B ୧୦୯ (୨୦୦୫) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୬. Y.M. Zuev, J.S. Lee, C. Galloy, H. Park, P. Kim, Nano Lett. ୧୦ (୨୦୧୦) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୭. R.S. Rawat, P. Arun, A.G. Vedeshwar, Y.L. Lam, M.H. Liu, P. Lee, S. Lee, A.C.H. Huan, Mater. Res. Bull. ୩୫ (୨୦୦୦) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୮. P. Arun, A.G. Vedeshwar, Mater. Res. Bull. ୩୫ (୨୦୦୧) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୨୯. J.S. Lee, S. Brittman, D. Yu, H. Park, J. Am. Chem. Soc. ୧୨୦ (୨୦୦୯) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୩୦. S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, J. Appl. Phys. ୯୯ (୨୦୦୦) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୩୧. G.Y. Chen, W.X. Zhang, A.W. Xu, Mater. Chem. Phys. ୧୨୧ (୨୦୧୦) ୨୨୧୧୧-୨୨୧୧୧.
୩୨. Q.A. Zhu, M. Gong, C. Zhang, G.B. Yong, S. Xiang, J. Cryst. Growth ୩୧୧ (୨୦୦୯) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.
୩୩. İ.Y. Erdoğan, Ü. Demir, J. Electroanal. Chem. ୬୧୧ (୨୦୦୯) ୨୨୧୧୧-୨୨୧୧୧.
୩୪. J. Yang, W. Zhu, X. Gao, S. Bao, X. Fan, X. Duan, J. Hou, J. Phys. Chem. B ୧୧୦ (୨୦୦୬) ୧୧୧୧୧-୧୧୧୧୧.

## ภาคผนวก

### ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างประเทศ

#### Direct energy gap of $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ synthesised by solid-state microwave plasma

T. Suriwong<sup>1</sup>, T. Thongtem<sup>2,3</sup>, S. Thongtem<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>3</sup>Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

E-mail: schthongtem@yahoo.com

Published in Micro & Nano Letters; Received on 22nd September 2010; Revised on 25th January 2011

The usefulness of microwave heating and microwave generation of plasma for solid-state synthesis of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals is reported. Lengths of time and molar ratios of Sb:Te were varied to achieve pure products heated by a 900 W microwave-irradiated plasma. In the present research, the products were  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a rhombohedral crystal system using 2:2, 2:1.75 and 2:1.5 molar ratios of Sb:Te, and lengths of time of 10 and 20 min. Their different crystallographic planes were also detected, including four Raman shifts at 93.9, 102.6, 139.2 and 263.7  $\text{cm}^{-1}$ , and direct energy gaps ( $E_g$ ) in a range of 0.340–0.515 eV.

**1. Introduction:** Recently, antimony telluride ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) has received considerable attention as a semiconducting material of interest for use in optoelectronic and thermoelectric devices [1, 2], which are influenced by the energy bandgap. Antimony telluride is considered to be one of the best candidates for semiconducting applications based on current technology. Previously,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals with different morphologies were successfully synthesised by chemical solution routes: hexagonal nanoplates by a facile hydrothermal/solvothermal approach [2, 3], and by refluxing synthesis using microwave radiation [4]; and nanobelts by hydrothermal synthesis [5].

Microwave radiation (2.45 GHz) is well known to be coherent and polarised [6]. This radiation is able to couple with atomic materials, causing them to heat up very rapidly. In terms of interaction with microwave irradiation, materials are classified into three groups: reflectors (bulk metals and alloys), transmitting materials (fused-silica and fluoropolymers) and absorbers (inorganic materials, powdered metals, metal oxides and metal halides) [7]. Our motivation here was to investigate the structure and energy bandgap ( $E_g$ ) of antimony telluride, synthesised by a solid-state microwave plasma process.

**2. Experiment:** Sb and Te powders (pulum, analytical grade, Fluka) for experimental synthesis were used without further purification. Different molar ratios of Sb:Te (2:3, 2:2.25, 2:2, 2:1.75 and 2:1.5) were loaded into 11 mm I.D.  $\times$  100 mm-long silica tubes. Each was then placed in a horizontal quartz tube (Fig. 1), which was tightly closed and evacuated to  $4.3 \pm 1$  kPa absolute pressure. Argon was gradually fed into this quartz tube. Evacuation was repeated three times. Finally, each solid mixture was heated by a 900 W irradiated microwave plasma for 10, 20 and 40 min at  $4.3 \pm 1$  kPa absolute pressure, and left to cool down to room temperature.

Products were characterised and recorded on a Philips X'Pert MPD X-ray diffractometer (XRD) equipped with a graphitic monochromator of Cu- $K_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154056$  nm), using a scanning

rate of 0.02 deg/s over the  $2\theta$  range of 10–60°. Raman vibrations of the products were detected by a HORIBA JOBIN YVON T64000 Raman spectrometer with 30 mW and 632.8 nm (red) wavelength He-Ne laser. Field-emission scanning electron microscopic (FESEM) image was taken by a JEOL JSM-6335F operated at 15.0 kV beam energy. Transmission electron microscopic (TEM) images, and selected area electron diffraction (SAED) patterns were taken on a JEOL JEM-2010, employing at an accelerating voltage of 200 kV. Ultraviolet (UV)-visible spectra were carried out by a Lambda 25 spectrometer using UV lamp with the resolution of 1 nm at room temperature.

**3. Results and discussion:** XRD spectra (Fig. 2) of the products synthesised using 900 W microwave plasma (at different molar ratios of Sb:Te and lengths of time) were compared with the JCPDS database [8]. At a 2:3 molar ratio of Sb:Te, for 10 and 20 min, the products were  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (JCPDS no. 15-0874) containing some Te residue (JCPDS no. 36-1452). This residue still remained in the product, even after lengths of time as long as 40 min. The amount of Te was reduced in a series of steps until – at 2:2, 2:1.75 and 2:1.5 molar ratios of Sb:Te, with lengths of time of 10 and 20 min – the products were  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , without any residual detection. At these stages, Sb and Te had completely combined together chemically to form  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a rhombohedral crystal system and R-3 m space group [8]. During microwave plasma heating, some of the Sb and Te could evaporate as well.

In the present research, approximate crystallite sizes ( $L$ ) of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals synthesised under different conditions were calculated using the Scherrer formula [9]

$$L = \frac{\lambda k}{B \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $k$  and  $B$  are (respectively): the wavelength of Cu- $K_\alpha$  radiation (0.154056 nm); Bragg angles of the (015) peaks; a

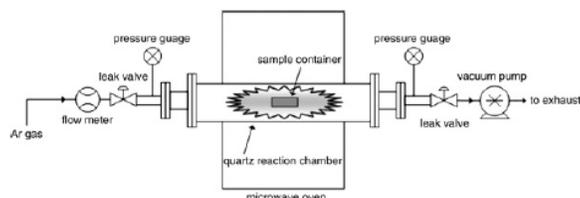
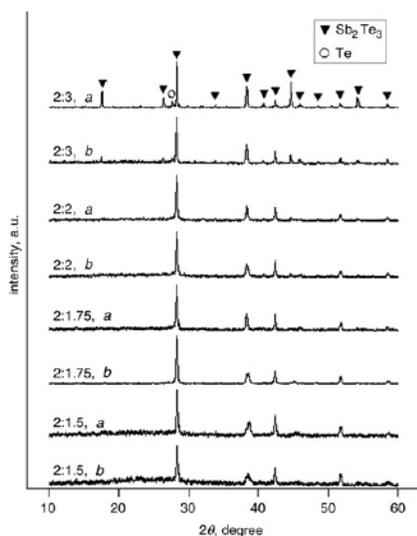


Figure 1 Schematic diagram of the apparatus used for the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  synthesis



**Figure 2** XRD spectra of the products synthesised using 900 W microwave plasma at different molar ratios of Sb:Te  
 a For 10 min  
 b For 20 min

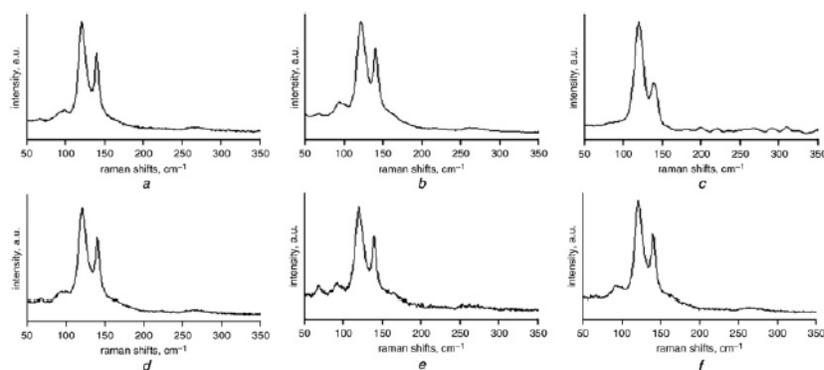
constant (0.90) and full widths at half maximum of the peaks. Calculated crystallite sizes of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals synthesised by the 900 W microwave plasma at different molar ratios of Sb:Te and lengths of time are shown in Table 1. The crystallite sizes increased by 28–43% by increasing the lengths of time from 10 to 20 min with the microwave power remaining at 900 W; sizes increased by 27% and 36% by changing the Sb:Te molar ratios from 2:1.50 to 2:2 with the lengths of time remaining at 10 and 20 min, respectively. These results implied that the molar ratios and lengths of reaction time played key roles in the phase and crystallite sizes of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals.

**Table 1** Crystallite sizes, and direct energy bandgaps of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals synthesised at different Sb:Te molar ratios and lengths of time by 900 W microwave plasma

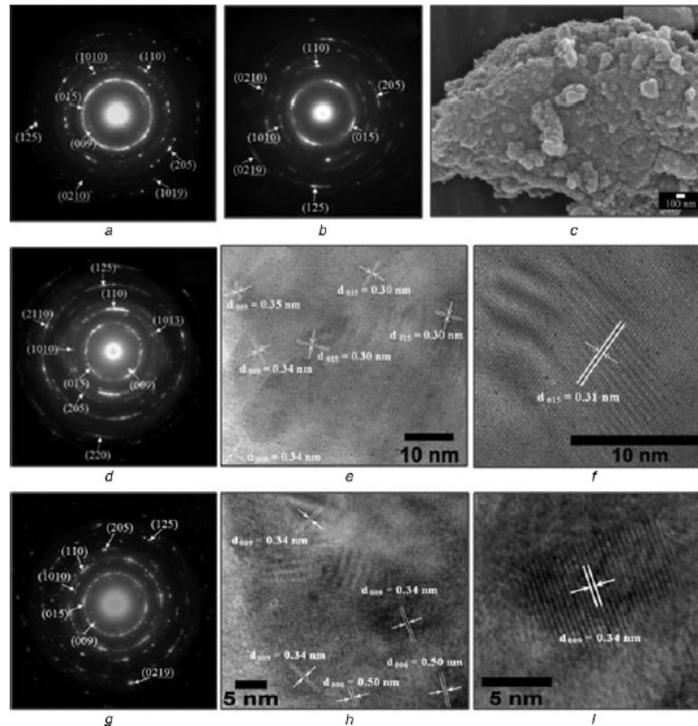
Sb:Te molar ratio	Length of time, min	Crystallite size, nm	$E_g$ , eV
2:1.50	10	85.8	0.515
2:1.50	20	110.0	0.515
2:1.75	10	88.8	0.515
2:1.75	20	127.3	0.515
2:2	10	109.2	–
2:2	20	150.1	0.340

To further ascertain the presence of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , the products were characterised using Raman spectroscopy. Fig. 3 shows four Raman shifts of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals at 93.9, 102.6, 139.2 and 263.7  $\text{cm}^{-1}$ . These peaks are in good accordance with those of pure  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  characterised by Zheng *et al.* [10]. Compared to a 30 mW He-Ne laser with 632.8 nm (red) wavelength, a great deal of energy was lost during Raman analysis, caused by the inelastic scattering process.

SAED patterns (Figs. 4a, b, d and g) of the products, synthesised under different conditions, are composed of several concentric rings of diffuse spots caused by the diffraction of transmitted electrons through a number of crystals with different orientations. These interpreted patterns [11] were in accordance with a rhombohedral  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystal system [8]. It should be noted that no detection of Te was found in the SAED pattern for a 2:2.25 molar ratio of Sb:Te and 20 min (Fig. 4g), although the residue for this same condition was detected by XRD (result not shown). Its concentration could be too low to be detected by the analysis. A typical example of a SEM image of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , produced from a 2:1.5 molar ratio of Sb:Te for 20 min, is shown in Fig. 4c. This product is composed of a number of nanocrystals with different orientations. A number of crystallographic planes with different orientations of different products (Figs. 4e, f, h and i) were also detected by high-resolution TEM (HRTEM). Their spaces correspond to those of the JCPDS database for a rhombohedral  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystal system [8], showing the presence of crystals with different orientations composing the polycrystalline products. Compared with synthesis by other methods, there are some differences in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  products: hexagonal nanoplates by hydrothermal/solvothermal reactions



**Figure 3** Raman spectra of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  synthesised using 900 W microwave plasma for different molar ratios of Sb:Te and lengths of time  
 a 2:1.5, 10 min  
 b 2:1.5, 20 min  
 c 2:1.75, 10 min  
 d 2:1.75, 20 min  
 e 2:2, 20 min  
 f 2:2.25, 20 min

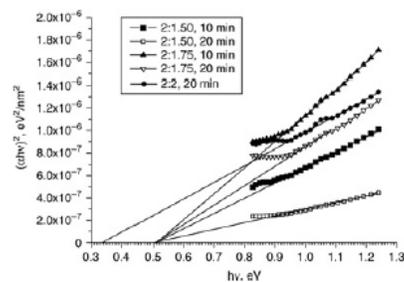


**Figure 4** SAED patterns, and SEM and HRTEM images of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  synthesised using 900 W microwave plasma for different molar ratios of Sb:Te and lengths of time  
 a 2:1.5, 10 min  
 b and c 2:1.5, 20 min  
 d–f 2:2, 20 min  
 g–i 2:2.25, 20 min

[2, 3], microwave-assisted synthesis [4] and aerosol-assisted chemical vapour deposition [12]; nanobelts by a hydrothermal process [5]; nanowire arrays using a porous anodic alumina membrane as a template by electrochemical deposition [13]; single-crystal nanowires by vapor–liquid–solid method [14]; films produced in a dense plasma-focused device [15]; thermal evaporation [16] and nanostructures (nanowires, nanobelts and nanotubes) by the vapour-transport method [17]. These analyses prove that synthesis methods, starting reagents, pH values, templates and other factors can play roles in product morphologies.

Fig. 5 shows the  $(\alpha h\nu)^2$  and  $(h\nu)$  plots for the direct allowed transition, where  $\alpha$ ,  $h$  and  $\nu$  are (respectively) the total absorption coefficient, Planck constant and photon frequency [18–20]. The change of absorption was controlled by two photon energy ( $h\nu$ ) ranges – the high and low energies. When the photon energy was greater than the energy bandgap ( $E_g$ ), absorption linearly increased with increasing photon energy. However for photon energy less than  $E_g$ , the absorption differed from the linearity; this was caused by the dominant electronic absorption relating to defect levels between the valence and conduction bands of these products. The direct energy bandgaps were determined by extrapolating the linear parts of these curves to  $\alpha = 0$ , at which the absorption went to zero with a range of 0.340–0.515 eV (as shown in Table 1). These direct bandgaps are in accordance with those in the 0.29–0.46 eV range for  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanofilms with a thickness between 61.2 nm (35 min deposition) and 4.1 nm (10 min deposition) as determined by Erdoğlan and Demir [21], and 0.42 eV

for the 400-cycle  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  film (190 nm thick) as determined by Yang *et al.* [22]. In the case of the last product (2:2 molar ratio of Sb:Te for 20 min), the  $E_g$  was reduced to be 0.340 eV. Possibly, undetectable impurities/residues existed in the product. These direct bandgaps are the fundamental parameters used to control the optoelectronic and thermoelectric properties of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals. In general, the energy bandgap was influenced by the processing syntheses, morphologies, average crystallite sizes and degrees of structural order–disorder. Some defects could form in the crystalline lattice during synthesis. This promoted the presence



**Figure 5**  $(\alpha h\nu)^2$  against  $(h\nu)$  plots of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , synthesised at different Sb:Te molar ratios and lengths of time by 900 W microwave plasma

of intermediate levels between the valence and conduction bands, which can play a role in the bandgap of the products, as well as in their optoelectronic and thermoelectric properties.

**4. Conclusions:**  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a rhombohedral crystal system was successfully synthesised by an environmentally benign process with a short reaction time using a 900 W irradiated microwave plasma. At 2:2, 2:1.75 and 2:1.5 molar ratios of Sb:Te, with time lengths of 10 and 20 min, the products were pure  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  phase with no detection of any residue. Their four Raman shifts were at 93.9, 102.6, 139.2 and  $263.7\text{ cm}^{-1}$ , and the direct energy gaps were determined to be 0.340–0.515 eV.

**5. Acknowledgment:** We wish to give thank the Thailand's Office of the Higher Education Commission for providing financial support through the National Research University Project.

## 6 References

- [1] Zhang A., Ma Q., Lu M., Zhou G., Li C., Wang Z.: 'Nanocrystalline metal chalcogenides obtained open to air: synthesis, morphology, mechanism, and optical properties', *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, pp. 15492–15496
- [2] Yuan Q., Nie Q., Huo D.: 'Preparation and characterization of the antimony telluride hexagonal nanoplates', *Curr. Appl. Phys.*, 2009, **9**, pp. 224–226
- [3] Wang W., Poudel B., Yang J., Wang D.Z., Ren Z.F.: 'High-yield synthesis of single-crystalline antimony telluride hexagonal nanoplates using a solvothermal approach', *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, pp. 13792–13793
- [4] Zhou B., Ji Y., Yang Y.F., Li X.H., Zhu J.J.: 'Rapid microwave-assisted synthesis of single-crystalline  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  hexagonal nanoplates', *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, pp. 4394–4397
- [5] Shi W., Yu J., Wang H., Zhang H.: 'Hydrothermal synthesis of single-crystalline antimony telluride nanobelts', *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, pp. 16490–16491
- [6] Bhunia S., Bose D.N.: 'Microwave synthesis, single crystal growth and characterization of ZnTe', *J. Cryst. Growth*, 1998, **186**, pp. 535–542
- [7] Lekse J.W., Pischera A.M., Aitken J.A.: 'Understanding solid-state microwave synthesis using the diamond-like semiconductor,  $\text{AgInSe}_2$ , as a case study', *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, pp. 395–403
- [8] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, USA, 2001
- [9] Suryanarayana C., Norton M.G.: 'X-ray diffraction, a practical approach' (Plenum Press, NY, 1998)
- [10] Zheng B., Xiao Z., Chhay B., Zimmeman R.L., Edwards M.E., Ila D.: 'Thermoelectric properties of MeV Si ion bombarded  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattice deposited by magnetron sputtering', *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203**, pp. 2682–2686
- [11] Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R.: 'Interpretation of electron diffraction patterns' (Plenum Press, New York, 1971)
- [12] Garje S.S., Eisler D.J., Ritch J.S., Afzaal M., O'Brien P., Chivers T.: 'A new route to antimony telluride nanoplates from a single-source precursor', *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, pp. 3120–3121
- [13] Jin C., Zhang G., Qian T., Li X., Yao Z.: 'Large-area  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanowire arrays', *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, pp. 1430–1432
- [14] Zuev Y.M., Lee J.S., Galloy C., Park H., Kim P.: 'Diameter dependence of the transport properties of antimony telluride nanowires', *Nano Lett.*, 2010, **10**, pp. 3037–3040
- [15] Rawat R.S., Arun P., Vedeshwar A.G., ET AL.: 'Effect of argon ion irradiation on  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  films in a dense plasma focus device', *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35**, pp. 477–486
- [16] Arun P., Vedeshwar A.G.: 'Influence of grain size on the electrical properties of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  polycrystalline films', *Mater. Res. Bull.*, 2003, **38**, pp. 1929–1938
- [17] Lee J.S., Brittan S., Yu D., Park H.: 'Vapor-liquid-solid and vapor-solid growth of phase-change  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanowires and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{GeTe}$  nanowire heterostructures', *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, pp. 6252–6258
- [18] Tsunekawa S., Fukuda T., Kasuya A.: 'Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse  $\text{CeO}_2-x$  nanoparticles', *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**, pp. 1318–1321
- [19] Chen G.Y., Zhang W.X., Xu A.W.: 'Synthesis and characterization of single-crystal  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route', *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **123**, pp. 236–240
- [20] Zhu Q.A., Gong M., Zhang C., Yong G.B., Xiang S.: 'Preparation of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanomaterials with different morphologies via a refluxing approach', *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, pp. 3651–3655
- [21] Erdoğan I.Y., Demir Ü.: 'Synthesis and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanofilms via electrochemical co-deposition method', *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **633**, pp. 253–258
- [22] Yang J., Zhu W., Gao X., ET AL.: 'Formation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanofilms on Pt by electrochemical atomic layer epitaxy', *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, pp. 4599–4604

## Solid-state Microwave Induced Plasma Synthesis of Antimony Telluride

Tawat Suriwong<sup>1</sup>, Titipun Thongtem<sup>2</sup>, Somchai Thongtem<sup>1,\*</sup>

**Abstract-** The utility of microwave heating and microwave generating of plasma as a synthetic technique toward the synthesis of  $Sb_2Te_3$  is reported. The solid-state microwave synthetic method was studied the effects of irradiation times and cycles, and molar ratio of Sb:Te at a 900 W irradiated microwave power in order to determine phase purity of the reaction products. X-ray powder diffraction, field-emission scanning and transmission electron microscopic, including Raman spectroscopic techniques were used to investigate their phase, structures, surface morphologies and vibration characteristics. Their optical properties were also investigated by UV-vis and luminescent spectrophotometries.

### BACKGROUND

Solid-state reactions are often processed by extremely long reaction times, controlled by slow diffusion rates in solid phases [1]. Our motivation is to develop solid-state microwave synthesis, which stems from the fact that microwave irradiation can offer several advantages over conventional heating techniques: traditional and high-temperature solid-state syntheses [2]. Microwaves are coherent and polarized and couple effectively with materials. Their primary actions are very rapid. However, both physical and chemical characteristics of species (e.g. particle sizes and reaction enthalpy) seem to be affected by microwave coupling and hence microwave heating [3].

Previously, antimony telluride has been prepared using solvothermal synthesis [4], high temperature solid-state synthesis [5] and solid-state microwave synthesis [6]. In this paper, the first solid-state microwave synthesis of  $Sb_2Te_3$  are presented. Reaction variables of this method are identified and discussed in literature. For the present research, two reaction variables for the solid-state microwave synthesis of  $Sb_2Te_3$  were investigated, irradiation times and molar ratios of Sb:Te at a 900 W irradiated microwave power. All products were characterized using X-ray powder diffractometer, field-emission scanning and transmission electron microscopes, including Raman, UV-vis and luminescent spectrophotometers.

### MATERIALS AND METHODS

To synthesize  $Sb_2Te_3$  using microwave as a heating source is to irradiate the microwave radiation on mixtures of antimony and tellurium powders (Fluka, purum). Different molar ratios of these powders were mixed and contained into a silica tube with 12 mm inner diameter and 2 mm wall thick. The sample was placed horizontally into a quartz tube in a 2.45 GHz microwave cavity (Fig. 1) under vacuum pressure of  $4.3 \pm 1$  kPa. The powders were heated under plasma at 900 W irradiation for 10, 20, 30 and 40 min. At the conclusion of the microwaving, the samples were cooled down to room temperature and removed from the microwave oven for further analysis. Crystallinity and phase purity of the prepared samples were analyzed by X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance) with  $CuK\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm) operating at 40 kV-30 mA in the  $2\theta$  range of  $10^\circ - 60^\circ$ . Their morphologies and particle sizes were determined by a FE-SEM (JSM-6335F), operated at 15 kV accelerating voltage, and TEM (JEOL JEM-2010) operating at 200.0 kV. Raman spectrometer ((HORIBA JOBIN YVON T64000) operated at 50 mW Ar laser with  $\lambda = 514.5$  nm at room temperature. The emission spectra were measured by Perkin Elmer luminescence spectrometer LS50B, and the absorption spectra by UV-vis Perkin Elmer spectrophotometer model Lambda 25.

### CURRENT RESULTS

Fig. 2 shows a typical 2-theta XRD spectrum of  $Sb_2Te_3$ . The diffraction peaks were interpreted as rhombohedral  $Sb_2Te_3$  structure (JCPDS No. 15-0874,  $R-3m$ ) [7]. The Raman spectrum of  $Sb_2Te_3$  is displayed in Fig. 3. Its peaks at 93.85, 120.583, 139.227 and  $263.72$   $cm^{-1}$  were detected. These Raman shifts are in good accordance with those obtained by Zheng et al. [8] and Krost et al. [9]. SEM image of the products is shown in Fig. 4. Morphology of  $Sb_2Te_3$  is composed of particles with its sized range of 50-120 nm. SAED pattern (Fig. 5.) of the  $Sb_2Te_3$  products appears as concentric rings of bright spots, showing that this product was composed of a number of crystals with different orientations. The spaces between adjacent planes were calculated using diameters of the diffraction rings [10], and were found to be in accordance with those of the JCPDS database [7].

**Acknowledgments:** We are extremely grateful to the Thailand Research Fund (TRF), and Commission on Higher Education (CHE), Ministry of Education, Thailand, for financial support, and the Graduate School of Chiang Mai University for general funding.

<sup>1</sup> Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

\*Corresponding author. e-mails: schthongtem@yahoo.com; sthongtem@hotmail.com

### REFERENCES

- [1] J. D. Houmes and H.-C. zur Loye, "Microwave synthesis of ternary nitride material," *J. Solid State Chem.*, 42 (1997) pp. 226-271.
- [2] J. W. Lekse, A. M. Pischera and J. A. Aitken, "Understanding solid-state microwave synthesis using the diamond-like semiconductor, AgInSe<sub>2</sub>, as a case study," *Mater. Res. Bull.*, 18 (2007) pp. 395-403.
- [3] S. Bhunia and D. N. Bose, "Microwave synthesis, single crystal growth and characterization of ZnTe," *J. Crystal Growth*, 127 (2005) pp. 13792-13793.
- [4] Q. L. Yuan, Q. L. Nie and D. X. Huo, "Preparation and characterization of the antimony telluride hexagonal nanoplates," *Current Appl. Phys.*, 9 (2009) pp. 224-226.
- [5] O. B. Sokolov, S. Ya. Skipidarov and Duvankov, "The variation of the equilibrium of chemical reactions in the process of (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) crystal growth," *J. Crystal Growth*, 186 (1998) pp. 535-542.
- [6] C. Mastrovito, J. W. Lekse, J. A. Aitken, "Rapid solid-state synthesis of binary group 15 chalcogenides using microwave irradiation," *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) pp. 3262-3270.
- [7] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., (2001)
- [8] B. Zheng, Z. Xiao, B. Chhay, R. L. Zimmerman, M. E. Edwards and D. ILA, "Thermoelectric properties of MeV Si ion bombarded Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice deposited by magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) pp. 2682-2686.
- [9] A. Krost, U. Nowak, W. Richter and E. Anastassakis, Verhandl, DPG(VI) 15 (1980) pp. 171.
- [10] K.W. Andrews, D.J. Dyson, S. R. Keown, "Interpret. Electr. Diffract. Patterns," Plenum Press, New York, (1971)

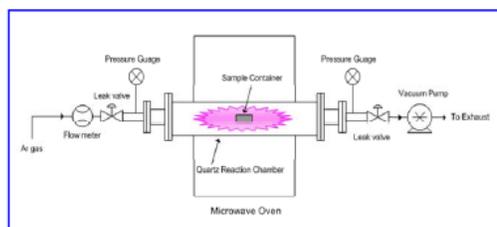


Fig. 1. Schematic diagram of microwave system used in the synthesis of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

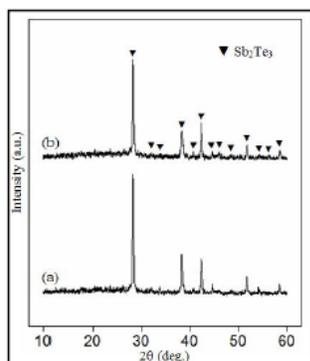


Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> at 900 W for (a) 10 min and (b) 20 min.

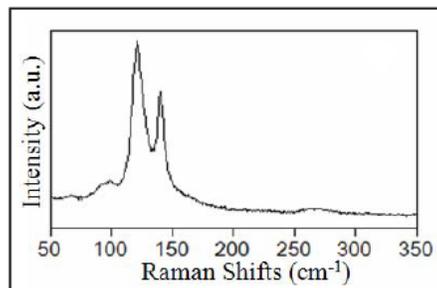


Fig. 3. Raman spectrum of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

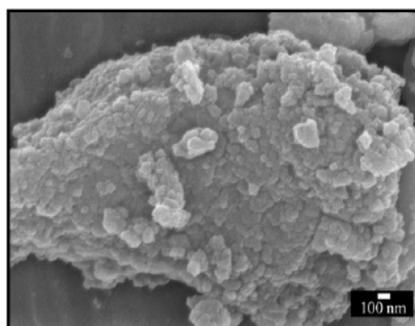


Fig. 4. SEM image of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> particles

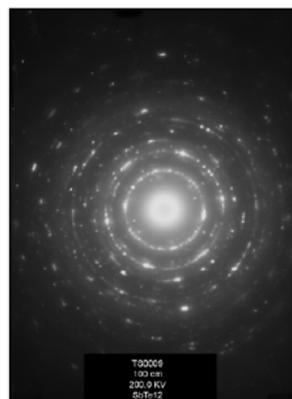


Fig. 5. SAED pattern of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.