

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์แคดเมียมซัลไฟด์โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติที่อุณหภูมิต่ำ

โดยอาศัยแม่แบบอ่อนเป็นตัวช่วยสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

Synthesis of soft-template assisted one-dimensional cadmium
sulfide nanostructure at low temperature for solar cells

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุกร ภูเรือรัตน์

ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2554 รหัสโครงการ SCI540660S

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์แคดเมียมซัลไฟด์โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติที่อุณหภูมิต่ำ

โดยอาศัยแม่แบบอ่อนเป็นตัวช่วยสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

Synthesis of soft-template assisted one-dimensional cadmium
sulfide nanostructure at low temperature for solar cells

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อนุกร ภูเรือรัตน์

ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประจำปีงบประมาณ 2554 รหัสโครงการ SCI540660S

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้า ผศ.ดร. อนุกร ภูเรือรัตน์ หัวหน้าโครงการวิจัย และคณะผู้วิจัย ขอขอบคุณอย่างสูงกับทางมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่มอบทุนวิจัยเงินรายได้ ประเภททั่วไป ประจำปี 2554 เพื่อสนับสนุนการทำวิจัยโครงการเรื่อง การสังเคราะห์แคดเมียมซัลไฟด์โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติที่อุณหภูมิต่ำโดยอาศัยแม่แบบอ่อนเป็นตัวช่วยสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ (Synthesis of soft-template assisted one-dimensional cadmium sulfide nanostructure at low temperature for solar cells) อีกทั้งข้าพเจ้าขอบคุณอย่างยิ่งกับศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม และ รองศาสตราจารย์ ธิติพันธ์ ทองเต็ม อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้ความอนุเคราะห์ความรู้ความปรึกษาให้โครงการวิจัยนี้ประสบความสำเร็จตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ ขอขอบคุณ บุษบง กันทะลือ และเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการบริการกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและส่องผ่าน สุดท้ายขอขอบคุณอง ๑ ห้องวิจัยวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่และทุกท่านที่ช่วยงานวิจัยในครั้งนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร. อนุกร ภูเรือรัตน์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ CdS ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลาง (aspect ratio) ที่สูงในระบบสารละลายที่ปราศจากการเติมแม่แบบและสารลดแรงตึงผิว สำหรับ CdS อัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลางที่สูง (CdS NWs) ถูกสังเคราะห์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) โดยใช้ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ เป็นสารตั้งต้นสำหรับแคดเมียมและกำมะถัน โดยศึกษาปัจจัย 3 อย่างคือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิทำปฏิกิริยาและเวลาทำปฏิกิริยา ต่อเฟสและสัณฐานวิทยาของ CdS NWs ที่สังเคราะห์ได้ เฟส สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของ CdS NWs ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, SAED, HRTEM, UV-Vis spectroscopy และ PL spectroscopy ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่า เส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวของโครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ wurtzite CdS ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิทำปฏิกิริยาและเวลาทำปฏิกิริยา โดยที่สัณฐานวิทยาที่สมบูรณ์ที่สุด คือ CdS NWs ที่มีค่า aspect ratio มากกว่า 300 สามารถสังเคราะห์ได้จากความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.01 moles ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 h ต่อมาได้พัฒนากระบวนการ sonochemical/solvothermal เพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโน ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ 0.001 moles ของ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ละลายในสารละลาย ethylenediamine จากนั้นนำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง แล้วนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 h โดยที่โครงสร้างหนึ่งมิติ CdS ที่มีความยาว 1-3 μm และเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-30 nm สามารถเตรียมได้จากการอัลตราโซนิกสารละลาย 5 ชม แล้วนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 h

Abstract

In this research was studied synthesis of high aspect ratio one dimensional CdS nanostructures in solution system without template and surfactant. Uniform and high aspect ratio CdS nanowires (NWs) were successfully synthesized under by solvothermal method using $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as cadmium and sulfur sources and studied three effects - molar concentration of starting material, reaction temperature and holding time - on phase and morphology of as-synthesized CdS NWs. The phases, morphologies and optical properties of the as-synthesize CdS NWs were investigated using XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, SAED, HRTEM, UV-Vis spectroscopy and PL spectroscopy, respectively. It found that dimension and length of one dimension wurtzite CdS structure depend on the concentration of starting materials, reaction temperature and holding time. At the concentration to 0.01 mol, the completely unifrom CdS NWs with aspect ratio more than 300 was produced by solvothermal at 200°C for 24 h. Next, the combined sonochemical/solvothermal syntheses were developed to synthesize nanostructured materials. In this research, 0.001 moles of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ were dissolved in ethylenediamine, sonicated for 1-5 h under ultrasonic radiation and followed by the solvothermal synthesis at 200°C for 24 h. To achieve 1-3 μm long and 20-30 nm diameter nanorods, the process was carried out by the 5 h ultrasonic route combined with the 200°C and 24 h conventional solvothermal reaction.

สารบัญ

	หน้าที่
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญแผนภาพ	ช
สัญลักษณ์และอักษรย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 บทนำ	1
1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	2
1.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	9
1.4 การสืบค้นจากฐานข้อมูลสิทธิบัตร	12
1.5 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	13
1.6 ผลสัมฤทธิ์ของโครงการ	13
1.7 เอกสารอ้างอิง	14
บทที่ 2 การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเส้นลวดนาโน CdS โดยวิธีโซลโวเทอร์- มอลที่อาศัย polyethylene glycol เป็นตัวช่วย	
2.1 สารเคมี	18
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	18
2.3 วิธีการทดลอง	19
2.4 ผลการทดลองและอภิปราย	20
2.5 ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย	22
2.6 เอกสารอ้างอิง	22
บทที่ 3 Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties	
3.1 สารเคมี	24
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	24
3.3 วิธีการทดลอง	25
3.4 ผลการทดลองและอภิปราย	26
3.5 ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย	31
3.6 เอกสารอ้างอิง	31

สารบัญ (ต่อ)

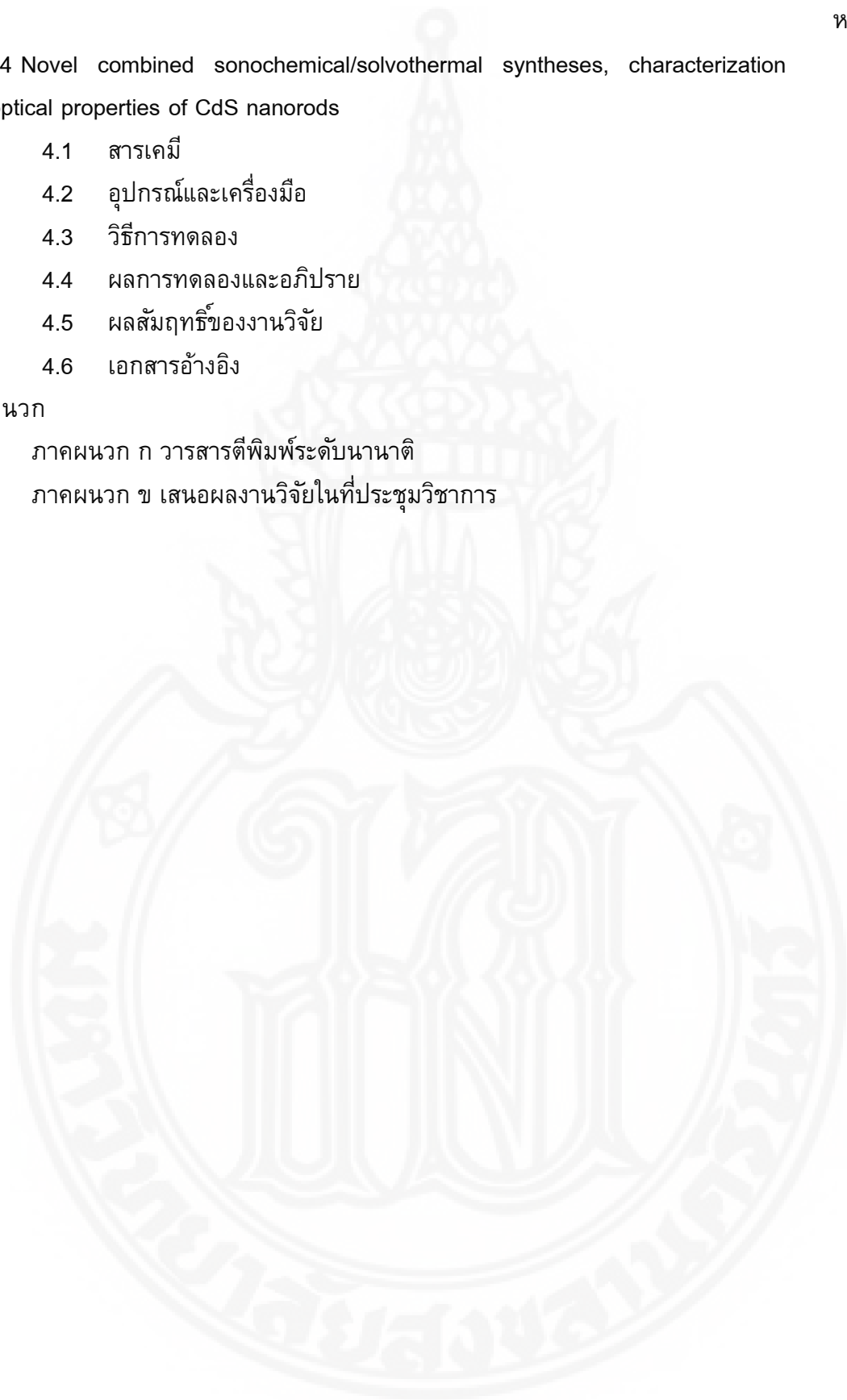
หน้าที่

บทที่ 4 Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods

- | | | |
|-----|-----------------------|----|
| 4.1 | สารเคมี | 33 |
| 4.2 | อุปกรณ์และเครื่องมือ | 33 |
| 4.3 | วิธีการทดลอง | 34 |
| 4.4 | ผลการทดลองและอภิปราย | 35 |
| 4.5 | ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย | 40 |
| 4.6 | เอกสารอ้างอิง | 40 |

ภาคผนวก

- | | | |
|-----------|----------------------------------|----|
| ภาคผนวก ก | วารสารตีพิมพ์ระดับนานาชาติ | 41 |
| ภาคผนวก ข | เสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ | 73 |



สารบัญรูป

รูปที่		หน้าที่
1.1	Schematic of the formation mechanism of MoO ₃ nanobelts	4
1.2	(a) Schematic illustration of ion-pair formed between CTA ⁺ and Zn(OH) ₄ ²⁻ . (b) Schematic illustration of landing process on the surface of ZnO [0001] crystal face	5
1.3	SEM images of CdS synthesized in (a) PEG-free solution, (b) the solution containing 0.50 g PEG with the molecular weight of 6000, (c–e) the solutions containing 0.10, 0.25 and 0.50 g PEG with the molecular weight of 10,000, and (f) the solution containing 0.50 g PEG with the molecular weight of 20,000, respectively	5
1.4	Schematic diagram for possible surface coordination modes	7
1.5	SEM images of (a) titanium glycolate nanowires and (b) TiO ₂ nanowires after calcined titanium glycolate nanowires in air at 500 °C for 2 h	7
1.6	Schematic illustrations of linear complexes that were formed between ethylene glycol and (A) tin, (B) titanium, (C) indium, and (D) lead cations. These chain-like complexes could further aggregate into nanostructures with 1D morphology due to a weaker interaction (van der Waals force) between chains relative to the interaction between atoms with each chain	8
1.7	TEM and SEM images of CdS products	9
1.8	TEM and HRTEM images of (a) multipod CdS, and (b, c) single bipod nanostructures synthesized by aminothermal method at 200 °C for 10 h	11
2.1	การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้โดย (a) XRD และ (b) Raman spectroscopy	20
2.2	ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ (a) ไม่ได้เติม PEG และ (b) เติม PEG	21
2.3	การดูดกลืนของ UV-Visible ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ (a) ไม่ได้เติม PEG และ (b) เติม PEG	22
3.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน	26
3.2	รามานสเปกตร้าของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน	27

สารบัญรูป

รูปที่		หน้าที่
3.3	ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ (a) 0.0001, (b) 0.0025, (c) 0.0050, (d) 0.0075 และ (e, f) 0.0100 โมล	28
3.4	ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.0100 mol โดยใช้ (a) 150 °C 24 h (b) 180 °C 24 h (c) 200 °C 48 h และ (d) 200 °C 72 h	29
3.5	ภาพ (a) TEM (b) SAED pattern และ (c, d) HRTEM ของเส้นลวดนาโน CdS	30
3.6	การดูดกลืนของ UV-Visible และ PL ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น (a) 0.0001, (b) 0.0050 และ (c) 0.0100 mol	31
4.1	XRD patterns ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 1, (b) 3 และ (c) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง	35
4.2	SEM ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 และ (f) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง	36
4.3	เส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวของเส้นลวดนาโน CdS	36
4.4	TEM และ HRTEM และ SAED pattern ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง	37
4.5	TEM และ HRTEM และ SAED pattern ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง	38
4.6	UV-visible absorption ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 1, (b) 3 และ (c) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง	39

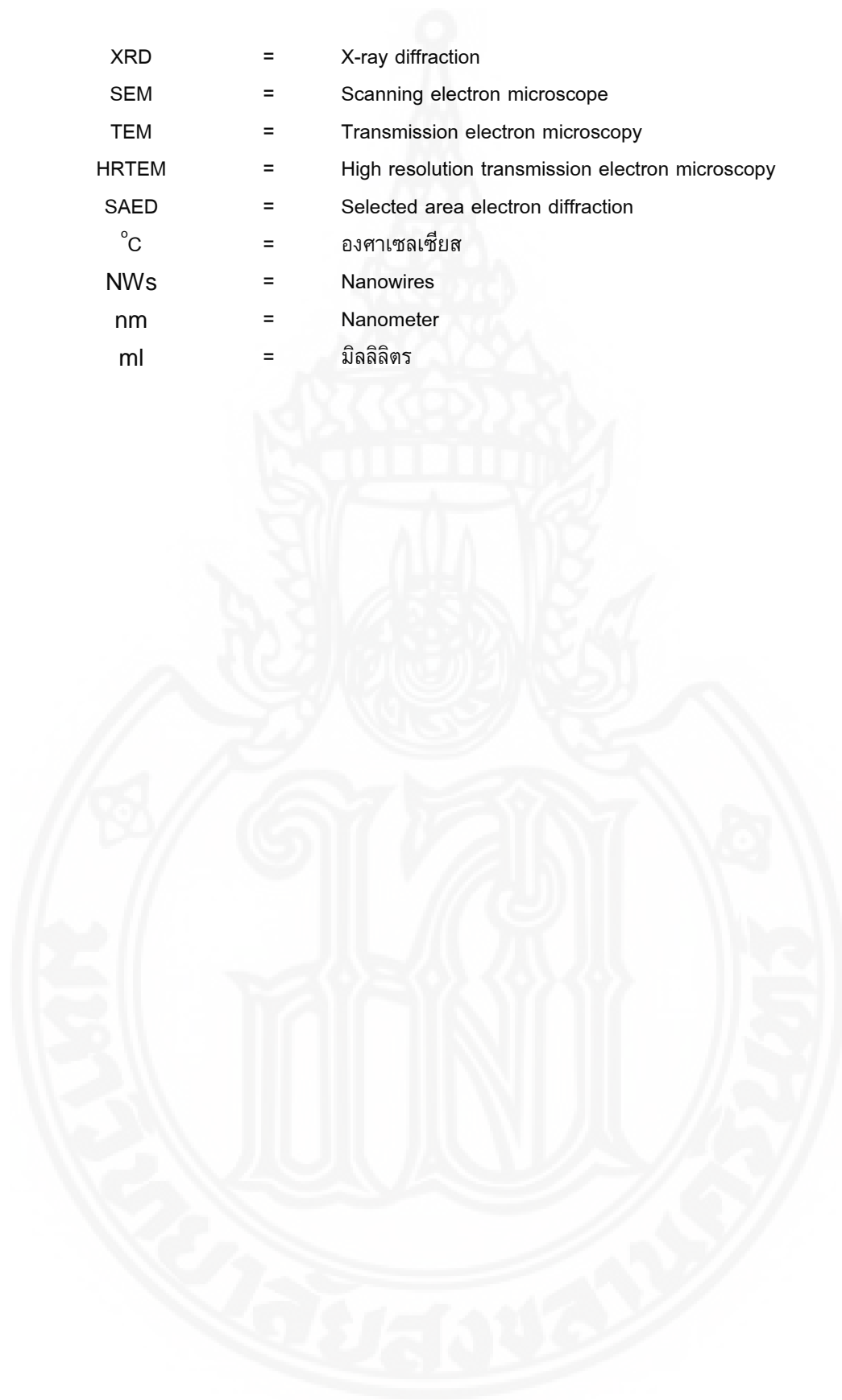
สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่		หน้าที่
2.1	การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)	19
3.1	การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)	25
4.1	การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)	34



สัญลักษณ์และอักษรย่อ

XRD	=	X-ray diffraction
SEM	=	Scanning electron microscope
TEM	=	Transmission electron microscopy
HRTEM	=	High resolution transmission electron microscopy
SAED	=	Selected area electron diffraction
°C	=	องศาเซลเซียส
NWs	=	Nanowires
nm	=	Nanometer
ml	=	มิลลิลิตร



บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

จากสถานการณ์ด้านพลังงานที่มีการใช้พลังงานฟอสซิลเป็นหลักนั้น มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและมลพิษ โดยเฉพาะอย่างยิ่งส่งผลกระทบต่อภาวะโลกร้อน ดังนั้นจึงมีการหาแหล่งพลังงานสะอาดหรือพลังงานทางเลือกเข้ามาทดแทน อาทิ พลังงานจากลม พลังงานจากแสงแดด พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ พลังงานจากชีวมวล หรืออื่น ๆ ซึ่งพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่ไม่มีวันหมด โดยเฉพาะพลังงานจากแสงอาทิตย์หรือที่รู้จักว่าเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) ซึ่งเป็นอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำที่มีหน้าที่แปลงโฟตอนจากแสงแดดให้เป็นกระแสไฟฟ้า^{1, 2}

เซลล์แสงอาทิตย์สามารถแบ่งออกเป็น 2 จำพวกได้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนซึ่งจะแบ่งตามลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้น คือ แบบที่เป็นรูปผลึก (Crystal) และแบบที่ไม่เป็นรูปผลึก (Amorphous) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการทำให้ซิลิคอนบริสุทธิ์มากและอยู่ในรูปสารที่พร้อมจะทำเซลล์แสงอาทิตย์มีราคาแพงและแตกหักง่ายในขบวนการผลิต จึงได้มีการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น ๆ ขึ้นมาแทนที่ คือ กลุ่มเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำจากสารประกอบที่ไม่ใช่ซิลิคอน เช่น แกลเลียมอาเซไนด์ แคดเมียมซัลไฟด์และแคดเมียมเทลลูไรด์ ซึ่งเซลล์ประเภทนี้จะเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงถึง 25% ขึ้นไป

สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์แบบแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) ได้รับความสนใจมานานนับตั้งแต่การค้นพบปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกในแคดเมียมซัลไฟด์ แคดเมียมซัลไฟด์เป็นสารกึ่งตัวนำที่มี direct band gap ที่ 2.4 eV ความสามารถในการดูดกลืนแสงจึงอยู่ในช่วงโฟตอนที่มีพลังงานสูงและมีค่าสัมประสิทธิ์ในการดูดกลืนถึง 10^5 cm^{-1} ดังนั้นความหนาของชั้นแคดเมียมซัลไฟด์ที่มีผลต่อการดูดกลืนแสงจึงมีเพียง 1-2 ไมครอนก็เพียงพอ แต่โดยทั่วไปมักให้แสงเข้าทางด้านชั้นทองแดงซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานต้องห้าม 1.1 eV จึงมีผลตอบสนองกับโฟตอนที่มีพลังงานต่ำกว่าของแคดเมียมซัลไฟด์ได้ดี เซลล์แสงอาทิตย์แคดเมียมซัลไฟด์จะเสื่อมคุณภาพเมื่ออุณหภูมิของเซลล์สูงกว่า 60°C ในอากาศจะทำให้กระแสไฟฟ้าลัดวงจรจะมีค่าต่ำลง เพราะอุณหภูมิดังกล่าวออกซิเจนและไอน้ำในอากาศจะทำให้ทองแดงซัลไฟด์ชั้นและแปรสภาพเป็นทองแดงออกไซด์ อีกปัญหาหนึ่งเกี่ยวกับเซลล์ชนิดอื่นคือ thermal cycling ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิด thermal stress แก่ตัวเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยฐานพลาสติกและสารกึ่งตัวนำ 2 ชนิดที่มีค่าสัมประสิทธิ์ในการขยายตัวไม่เท่ากัน ทำให้เซลล์พองและร้อน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดอื่น ๆ อาทิเช่น เซลล์แสงอาทิตย์ชนิด InP GaAs ซิลิคอน และ CdTe พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดแคดเมียมซัลไฟด์นี้มีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าแบบอื่น ๆ โดยที่มีค่าใช้จ่ายเพียง 100 ดอลลาร์ต่อกิโลวัตต์ อีกทั้งการพัฒนาจนมีประสิทธิภาพสูงถึง 9.15 %² สำหรับความเป็นพิษของแคดเมียมซัลไฟด์นั้นมีความเป็นพิษเมื่อเกิดการเผาไหม้เกิดขึ้นเนื่องจากสารดังกล่าว สามารถติดไฟได้โดยทั่วไปแล้วเมื่อเกิดการเผาไหม้จะเกิดก๊าซของกรดซัลไฟด์ในรูปของไฮโดรเจนซึ่งเมื่อสูดดมจะเกิดการระคายเคืองที่ดวงตา ไอและเมื่อเข้าไปในร่างกายจะเกิดอาการท้องเสียอย่างรุนแรง ผลกระทบระยะ

ยาวของการสัมผัสกับแคดเมียมซัลไฟด์สามารถนำไปสู่การเกิดผลร้ายต่อไต, กระดูก, ระบบทางเดินหายใจและอื่น ๆ ทั้งหมดนี้จะนำไปสู่การเสื่อมสภาพของไต โรคกระดูกพรุนและการอักเสบเรื้อรังของระบบทางเดินหายใจ นอกจากนี้ยังกล่าวว่าเป็นสารก่อมะเร็ง ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเป็นพิษของแคดเมียมซัลไฟด์เกิดขึ้นเนื่องจากก๊าซซัลไฟด์ที่อยู่ในรูปของไฮโดรเจน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารในระบบปิดที่เรียกว่า โซลโวเทอร์มอลขึ้นมาแทน^{3, 4}

ในการสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวในปัจจุบันสามารถแบ่งออกเป็นทางฟิสิกส์และทางเคมี แต่พบว่ากระบวนการการสังเคราะห์ทางฟิสิกส์ไม่เหมาะสมเนื่องจากเป็นวิธีดังกล่าวเป็นการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างโลหะแคดเมียมและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ภายใต้สภาวะความดันต่ำและอุณหภูมิสูงทำให้ควบคุมสัณฐานของแคดเมียมซัลไฟด์ได้ยากอีกทั้งก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นก๊าซพิษ^{5, 6} ดังนั้นจึงมีการพัฒนาการสังเคราะห์ทางเคมี คือ โซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ซึ่งเป็นระบบปิดอีกทั้งใช้เวลาสั้นและอุณหภูมิต่ำและเป็นการสังเคราะห์ขั้นตอนเดียวทำให้ไม่ยุ่งยากและประหยัดเวลาและพลังงานอีกทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนแคดเมียมซัลไฟด์หนึ่งมิติที่อุณหภูมิต่ำปราศจากแม่แบบเพื่อใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอลโดยการควบคุมสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนให้มีโครงสร้างหนึ่งมิติตามต้องการ ตลอดจนศึกษาสมบัติของสารเพื่อนำไปประยุกต์ใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป

1.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

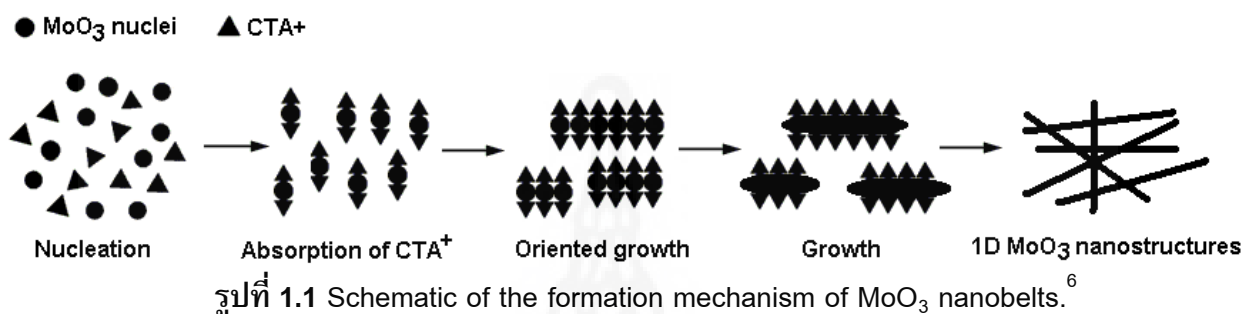
ตั้งแต่ค้นพบคาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotube) เป็นครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อ Sumio Iijima ในปี ค.ศ. 1991⁷ ทำให้นักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยทั่วโลกต่างมีความสนใจวัสดุนาโนหนึ่งมิติ เนื่องด้วยเส้นลวดนาโนเป็นโครงสร้างนาโนที่เป็นวัสดุสังเคราะห์ของวัตถุของแข็งที่มีรูปร่างเป็นเส้นใน 1 มิติ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กมากในระดับนาโนเมตร (ไม่เกิน 100 นาโนเมตร) ด้วยขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีรูปร่างโครงสร้างใน 1 มิติของเส้นลวดนี้ทำให้โครงสร้างนาโนนี้เกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมกับเส้นลวดนาโน เพราะว่าทำให้อิเล็กตรอนสามารถที่จะเคลื่อนที่ไปได้ในทิศทางเดียวเท่านั้น ด้วยเหตุนี้บางครั้งก็จะเรียกเส้นลวดนาโนว่าเป็นเส้นลวดควอนตัม (Quantum wire) เช่นเดียวกันกับที่เกิดขึ้นภายในท่อคาร์บอน แต่สำหรับเส้นลวดนาโนนั้นสามารถจะสร้างขึ้นมาจากหลายวิธีและหลายวัสดุที่แตกต่างกันออกไป อีกทั้งมีขนาดโครงสร้างเพียง 1 มิติเท่านั้น ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย สำหรับการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิติสามารถแบ่งออกเป็นทางด้านฟิสิกส์ อาทิ chemical vapor deposition⁸⁻¹⁰, vapor-liquid-solid method¹⁰⁻¹³, thermal heating process¹⁴⁻¹⁶, arc-discharge^{17, 18} หรือ laser vaporization¹⁹ ซึ่งการสังเคราะห์โดยวิธีเหล่านี้ใช้พลังงานสิ้นเปลืองมากเนื่องจากต้องใช้ความร้อนสูงประมาณ 900-1200 องศาเซลเซียสภายใต้ความดันต่ำกว่าบรรยากาศอีกทั้งปริมาณสารผลิตภัณฑ์ได้น้อยรวมทั้งเป็นเทคโนโลยีขั้นสูงจึงมีราคาแพงไม่เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมในประเทศไทย ดังนั้นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิติทางเคมีโดยอาศัยแม่แบบ เช่น สารลดแรงตึงผิว, พอลิเมอร์ และสารละลายอินทรีย์มา

เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิติภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่มากกว่าจุดเดือดของสารละลาย และความดันมากกว่าหนึ่งบรรยากาศ หรือที่เรียกการสังเคราะห์สารนาโนภายใต้สภาวะดังกล่าวว่า วิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal)²⁰⁻³⁰

การควบคุมรูปร่างของวัสดุนาโนหนึ่งมิติโดยการใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) สารลดแรงตึงผิวเป็นสารอินทรีย์ที่ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic group) สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทซึ่งแบ่งตามลักษณะหรือประจุของส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic group) ได้แก่

1. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic surfactant) ได้แก่ cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล คือ $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$
2. สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (Anionic surfactant) ได้แก่ sodium dodecyl sulphate (SDS) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล คือ $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$
3. สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) ได้แก่ polyoxyethylene alcohol ซึ่งมีสูตรโมเลกุล คือ $(C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH)$
4. สารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและประจุลบ (Zwitterionic surfactant) ได้แก่ β -N-alkylaminopropionic acids มีสูตรโมเลกุล คือ $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$

สำหรับสารกลุ่มสารลดแรงตึงผิวที่น่าสนใจคือในกลุ่มสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก โดยเฉพาะ cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล คือ $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$ ที่ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์วัสดุออกไซด์นาโนหนึ่งมิติ (One-dimensional nanooxide materials) เนื่องจากสารดังกล่าวมีประจุเป็นลบสามารถเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (electric force) กับโมเลกุลออกซิเจนที่มีประจุลบของ oxide unit cell ได้ ดังรายงานของ Phuruangrat และคณะ²⁰ ได้ทำการสังเคราะห์หนึ่งมิติของโมดิบเดตออกไซด์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยใช้ CTAB เป็นตัวช่วยและใช้ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวเป็นนิวคลีโอที่ประกอบไปด้วย $(MoO_6)^{6-}$ octahedra unit cell ซึ่ง CTA^+ cation จะเข้าไปที่ตำแหน่งด้านบนและล่างของ $(MoO_6)^{6-}$ โดยเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเป็น $(MoO_6)^{6-} - 2CTA$ ดังนั้นเมื่อโมเลกุลของ $(MoO_6)^{6-} - 2CTA$ จะเกิดการ diffuse เฉพาะด้านข้างแต่ละข้างของ $(MoO_6)^{6-} - 2CTA$ เท่านั้นโดยที่ไม่สามารถเกิด diffuse ด้านบนและด้านล่างเนื่องจากการขัดขวางของ CTA^+ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 สุดท้ายแล้วจะเกิดเส้นลวดนาโน MoO_3 เกิดขึ้นในขั้นตอนสุดท้าย

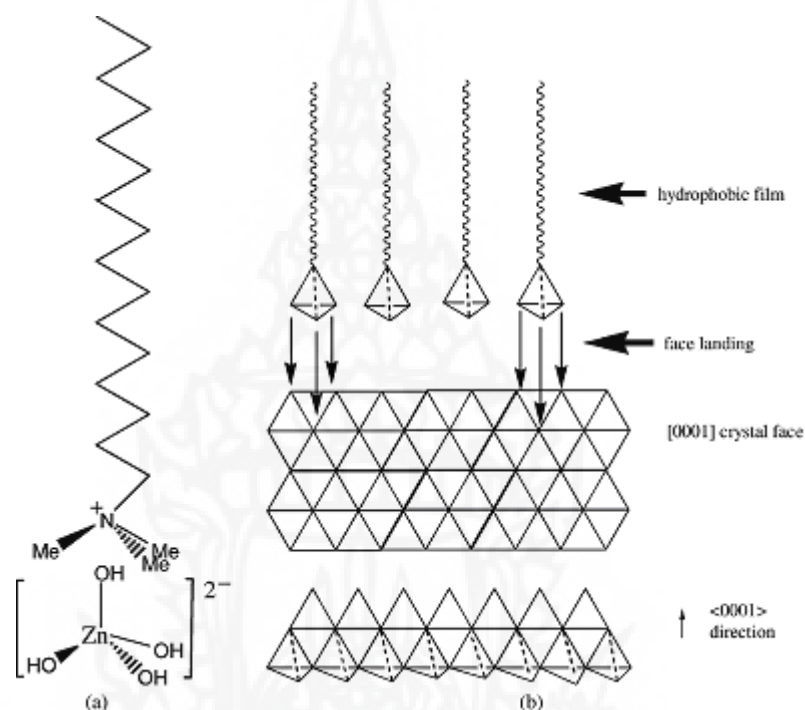


M. Cao และคณะ²¹ ทำการสังเคราะห์วัสดุหนึ่งมิติ monoclinic LaPO₄ และ hexagonal CePO₄ โดยใช้วิธี hydrothermal microemulsion ภายใต้เงื่อนไขการควบคุมอัตราส่วนของ CTAB และน้ำ จากการควบคุมอัตราส่วนของ CTAB และน้ำในอัตราส่วนที่แตกต่างกันทำให้สามารถได้ควบคุมความยาวของ monoclinic LaPO₄ และ hexagonal CePO₄ โดยมีความยาวตั้งแต่หลายร้อยนาโนเมตรจนถึงหลายร้อยไมโครเมตร ในขณะที่ความกว้างของระบบหนึ่งมิติ monoclinic LaPO₄ และ hexagonal CePO₄ อยู่ที่ 20-60 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังเสนอกลไกการเจริญเติบโตที่เป็นไปได้ของวัสดุหนึ่งมิติ LaPO₄ และ CePO₄ ด้วย

X.M. Sun และคณะ²² ได้เตรียม ZnO nanorods จากการใช้ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) และโลหะสังกะสีโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180 °C จากนั้นนำไปศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน จากการศึกษาดังกล่าวพบว่า CTAB มีบทบาทสำคัญในการควบคุมการเจริญเติบโตในทิศทางเดียวของ ZnO nanorods โดยได้เสนอกลไกที่เป็นไปได้สำหรับการเจริญเติบโตในทิศทางเดียวของ ZnO nanorods ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ดังนี้ เนื่องจาก CTAB เป็นสารที่สามารถแตกตัวในน้ำเป็นไอออนบวก CTA⁺ ที่มีรูปร่างแบบ tetrahedron โดยที่มีประจุบวกบนไนโตรเจนอะตอมและสาย hydrophobic ที่ยาวเป็นหาง ในขณะที่ Zn(OH)₄²⁻ ซึ่งเป็นแหล่งจ่ายสังกะสีมีรูปทรงเรขาคณิตทรงสี่หน้าที่เหมาะสมและมีประจุลบอยู่บนออกซิเจนอะตอม ดังนั้นไอออนระหว่าง CTA⁺ และ Zn(OH)₄²⁻ สามารถเกิดปฏิสัมพันธ์ด้านโครงสร้างด้วยแรงดึงดูดระหว่างไอออนด้วยไฟฟ้าสถิต ดังนั้นในสถานะ growth state ของ ZnO จึงสามารถเจริญเติบโตได้เพียงด้านเฉพาะหน้าผิวด้านล่างของ Zn(OH)₄²⁻ เท่านั้น ในขณะที่ด้านผิวของ Zn(OH)₄²⁻ ด้านข้างอีก 3 ด้านนั้นไม่เกิดการเจริญเติบโตเนื่องจากความเกาะเกาะของหมู่ CH₃ ของ CAT⁺

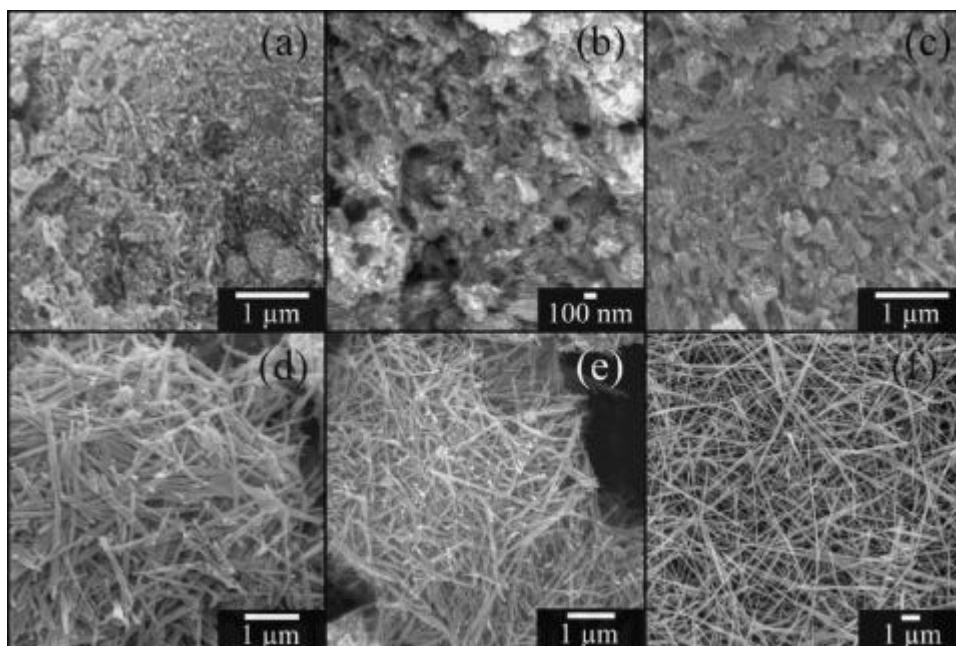
Y. Liu และคณะ²³ สังเคราะห์ผลึกเดี่ยว SnS nanowires ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 30 นาโนเมตรและความยาวถึงหลายร้อยไมโครเมตร โดยสังเคราะห์จากการใช้ CTAB, SnCl₂, กรดออกซาลิก (H₂C₂O₄) และโซเดียมซัลไฟด์ (Na₂S) เป็นสารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วย powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectrum โดยที่ Y. Liu และคณะ เสนอว่า การเกิด SnS nanowires นั้น CTAB ทำหน้าที่ควบคุมการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวของอนุภาคคอลลอยด์ Sn(OH)₂ โดยที่ SnS nanowires ที่เตรียม

ได้เกิดจากปฏิกิริยาของ โดยที่ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ nanowires ในสารละลาย CTAB กับ Na_2S ซึ่งสุดท้ายจะได้ SnS nanowires เป็นสารผลิตภัณฑ์



รูปที่ 1.2 (a) Schematic illustration of ion-pair formed between CTA^+ and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. (b) Schematic illustration of landing process on the surface of ZnO [0001] crystal face.⁸

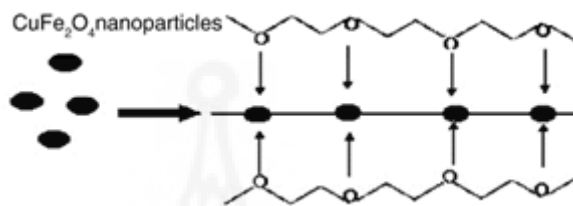
สำหรับวิธีต่อมาคือการควบคุมรูปร่างของวัสดุนาโนโดยการใช้ polymer การควบคุมรูปร่างวัสดุนาโนหนึ่งมิติอีกวิธีหนึ่งในระบบสารละลายที่นิยมกันทั่วไปได้แก่การเติมพอลิเมอร์ในขณะที่ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิติ เนื่องจากการใช้พอลิเมอร์มีข้อดีอยู่ที่สามารถควบคุมความยาวของวัสดุนาโนหนึ่งมิติได้ตามความยาวของสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่ใช้ นอกจากนี้แล้วในกระบวนการเจริญเติบโตของวัสดุนาโนหนึ่งมิตินั้นจะเกิดควบคู่ไปกับการสลายตัวของพอลิเมอร์ที่ใช้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีสารพอลิเมอร์ตกค้างอยู่ในวัสดุนาโนหนึ่งมิติ พอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันในปัจจุบันเช่น polyethylene glycol (PEG)^{24, 25}, polyvinylacetate (PVA)²⁶, polyvinyl Pyrrolidone (PVP)²⁷



รูปที่ 1.3 SEM images of CdS synthesized in (a) PEG-free solution, (b) the solution containing 0.50 g PEG with the molecular weight of 6000, (c–e) the solutions containing 0.10, 0.25 and 0.50 g PEG with the molecular weight of 10,000, and (f) the solution containing 0.50 g PEG with the molecular weight of 20,000, respectively.²⁴

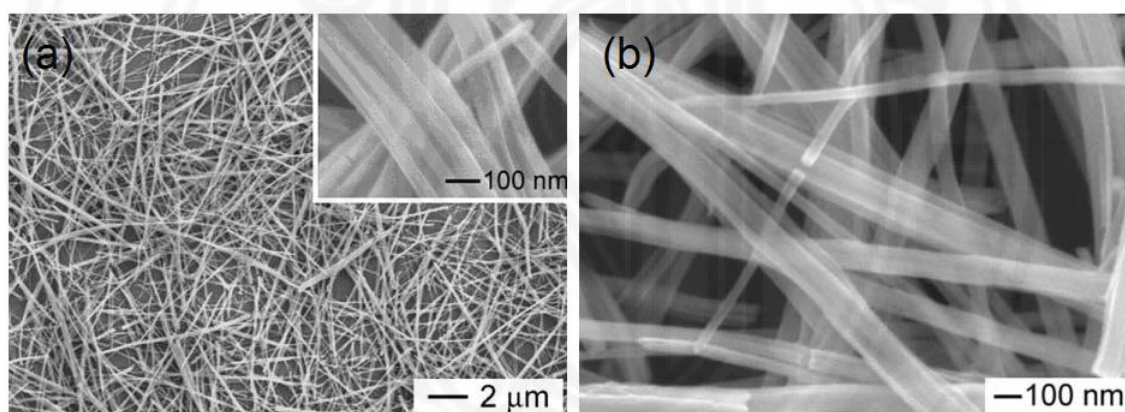
T. Thongtem และคณะ²⁴ ได้ทำการควบคุมความยาวของเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires) โดยการเติม polyethylene glycol ที่มีน้ำหนักโมเลกุลชนิดต่าง ๆ กัน และปริมาณน้ำหนักของ polyethylene glycol โดยความยาวที่สามารถควบคุมได้มีความยาวตั้งแต่ 20 นาโนเมตรถึงหลายร้อยไมโครเมตรดังแสดงในรูปที่ 1.3 นอกจากนี้ยังได้การศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาของการเกิดเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ในระบบการเติม polyvinylacetate (PVA) ที่เป็นตัวช่วยซึ่งพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการทดลองจะส่งผลให้ได้ความยาวของเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ยาวมากขึ้น

สำหรับกลไกของปฏิกิริยาการเกิดวัสดุนาโนหนึ่งมิติโดย PEG ถูกอธิบายโดย J. Du และคณะ²⁵ โดยได้เตรียมแท่งนาโนคอปเปอร์เฟอไรต์ (Copper ferrite nanorods) โดยใช้ polyethylene glycol (PEG) น้ำหนักโมเลกุล 10000 โดยอธิบายกลไกที่เป็นไปได้คือ โมเลกุลของ PEG มีออกซิเจนอะตอมที่สามารถเกิดโคออร์ดิเนตกับ CuFe_2O_4 nanoparticles ได้ โดยที่ CuFe_2O_4 nanoparticles จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายพอลิเมอร์ 2 สายของ PEG และเรียงตัวไปในแนวระนาบเดียวกัน จากนั้นแต่ละ CuFe_2O_4 nanoparticles จะเกิด aggregation growth เข้าหากันตามแนวของสายโซ่พอลิเมอร์จนสุดท้ายได้แท่งนาโนคอปเปอร์เฟอไรต์ในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 1.4

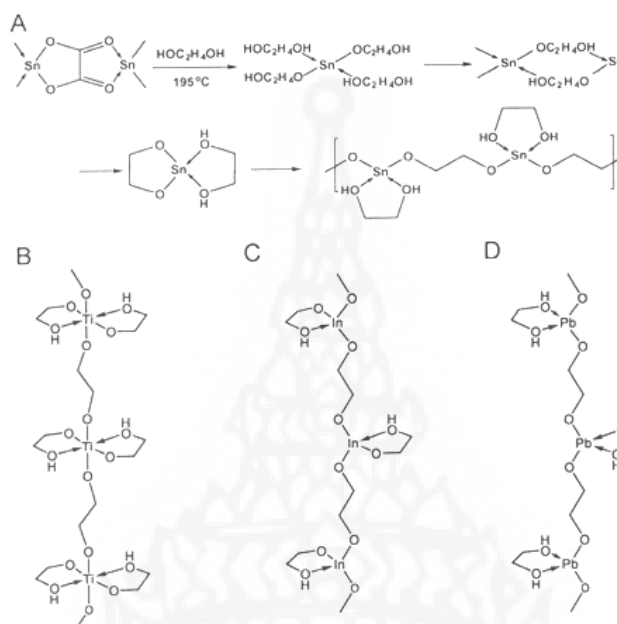


รูปที่ 1.4 Schematic diagram for possible surface coordination modes²⁵

แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าวิธีการอาศัยสารลดแรงตึงผิว รูปร่างของสารที่ถูกตกตะกอนหรือพอลิเมอร์มาเป็นแม่แบบในการสังเคราะห์วัสดุนาโนหนึ่งมิตินั้นอาจจะมีสารมลทินที่เกิดจากการอาศัยสารต่างๆ มาเป็นแม่แบบทำให้สารที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นจึงมีแนวคิดในการอาศัยแรงดึงดูดทางพันธะเคมีระหว่างอะตอมสารตั้งต้นและสารละลายเช่น การเกิดพันธะโคออดิเนตโคเวเลนต์ระหว่างโลหะแทรนซิชันกับไนโตรเจนอะตอมของสารละลาย ethylenediamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)^{28, 29} หรือ ออกซิเจนอะตอมของสารละลาย ethylene glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)³⁰ ซึ่งสารละลายดังกล่าวจะมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair electron) ที่สามารถให้อิเล็กตรอนแก่ d-orbital ที่ว่างอยู่ของโลหะแทรนซิชันเพื่อเกิดสารประกอบโครงสร้างแบบชั้นอินทรีย์-อนินทรีย์ (Inorganic-organic-layered structures) ซึ่งเมื่อสลายหรือกำจัดสารละลายดังกล่าวแล้วจะได้วัสดุนาโนหนึ่งมิติ (One-dimensional nanomaterials) เกิดขึ้น อาทิเช่น งานวิจัยของ X. Ouyang และคณะ²⁹ ที่ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ inorganic-organic-layered structures ระหว่าง ZnS และ ethylenediamine จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค structure solution from powder diffraction data (SDPD) พบว่าโครงสร้างของ ZnS.0.5en เป็นแบบ unprecedented ethylenediamine pillared ZnS layered compound ที่ประกอบด้วย two dimensional (2-D) boat-type 6-membered rings



รูปที่ 1.5 SEM images of (a) titanium glycolate nanowires and (b) TiO_2 nanowires after calcined titanium glycolate nanowires in air at 500°C for 2 h.³⁰

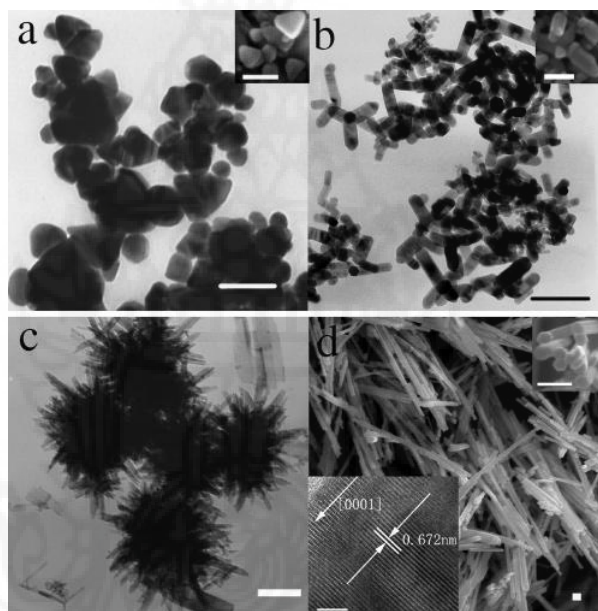


รูปที่ 1.6 Schematic illustrations of linear complexes that were formed between ethylene glycol and (A) tin, (B) titanium, (C) indium, and (D) lead cations. These chain-like complexes could further aggregate into nanostructures with 1D morphology due to a weaker interaction (van der Waals force) between chains relative to the interaction between atoms with each chain.³⁰

สารละลายอีกชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ได้แก่ สารละลายเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ในการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนโลหะออกไซด์ (Metal oxides nanowires) ดังรายงานการวิจัยของ X. Jiang และคณะ³⁰ ทำการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนโลหะออกไซด์หลายชนิด คือ TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 และ PbO nanowires โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตรและความยาวถึง 30 mm ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยเส้นลวดนาโนโลหะออกไซด์เตรียมจากการเผา metal glycolate nanowires โดยที่สารดังกล่าวสามารถเตรียมได้โดยทั่วไปจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแหล่งจ่ายโลหะและสารละลายเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ยกตัวอย่างเช่น titanium glycolate nanowires เตรียมได้จาก tetraalkoxytitanium, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7$ หรือ $-\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9$) ในเอทิลีนไกลคอลที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งทำให้ 2 โมเลกุลของเอทิลีนไกลคอลที่มีออกซิเจนอะตอม 2 อะตอมเกิดการให้อิเล็กตรอนแก่ไทเทเนียมไอออนของ titanium alkoxide บริเวณด้านข้าง ดังแสดงในรูปที่ 6 จนเกิดเป็นเกิดลักษณะที่เป็นสายโซ่ซบซ้อนของ titanium glycolate nanowires ที่ตกผลึกเป็นตะกอนสีขาวขึ้น ในทำนองเดียวกัน tin glycolate nanowires สังเคราะห์จากกรด $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในเอทิลีนไกลคอลที่ 195°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ indium and lead glycolates nanowires เตรียมจาก $\text{In}(\text{OCC}_7\text{H}_{15})(\text{OPr})_2$ และ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ในสารละลายเอทิลีนไกลคอลตามความร้อนที่ 170°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง nanowires ซึ่งเมื่อนำ metal glycolate nanowires ไปเผาที่อุณหภูมิสูง พบว่าโลหะออกไซด์ที่ได้จาก metal glycolate nanowires นั้นมีสัณฐานวิทยาที่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปจากรูปร่างดั้งเดิมของ metal glycolate nanowires

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้แม่แบบในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนแคดเมียมซัลไฟด์หนึ่งมิติที่อุณหภูมิต่ำโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล อาศัยกระบวนการทางเคมีเพื่อใช้สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

1.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง



รูปที่ 1.7 TEM and SEM images of CdS products³¹

H. Chu และคณะ³¹ ได้สังเคราะห์ CdS สามารถควบคุมสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันคือ nanotetrahedrons, pencil-shaped nanorods, tetrapods, prickly spheres และ high aspect-ratio hexagonal nanoprisms ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยการปรับอัตราส่วนของตัวทำละลายสองชนิดคือ เอทีลีนไดเอมีนและไกลคอลเอทีลีนภายใต้เงื่อนไขที่ solvothermal โดยไม่อาศัยการลดแรงตึงผิวหรือแม่แบบอื่น ๆ แต่พบว่าเงื่อนไขในการควบคุมสัณฐานวิทยาของ CdS นอกจากอัตราส่วนของสารละลายที่ถูกใช้แล้ว เวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้เป็นอีกกลไกหนึ่งในการควบคุมขนาดและรูปร่าง นอกจากนี้ยังเสนอกลไกการเจริญเติบโตของสัณฐานวิทยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นอีกด้วย

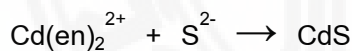
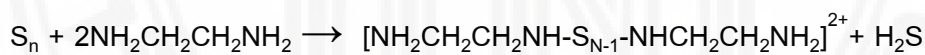
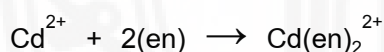
P. Thangadurai และคณะ³² เตรียมเซมิคอนดักเตอร์ในกลุ่ม II-VI คือ CdS ที่มีสัณฐานวิทยาแบบ แท่งนาโน (Nanorods) โดยวิธีเคมีเปียก (Wet chemical method) พร้อมทั้งศึกษาสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติทางแสงโดยเครื่องมือต่าง ๆ ดังนี้ X - ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) และ UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy จาก XRD และ HRTEM พบว่า แท่งนาโน CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างเฮกซะโกนอล (hexagonal structure) มีทิศทางเจริญเติบโตในระนาบ (002) โดยสามารถอธิบายการเจริญเติบโตในทิศทางดังกล่าวด้วย population balance equation (PBE) model โดยที่ PBE model อธิบายการเกิดดังกล่าวว่า เกิดการหลอมเหลวอนุภาคดอทนาโน (Nanodots) ในทิศทาง (002) เนื่องจาก dipole moment effect

นอกจากนี้การศึกษาสมบัติทางแสงพบว่าแท่งนาโน CdS มีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงสีฟ้าที่ความคลื่นที่ 493nm โดยเกิด blue-shifted เมื่อเทียบกับ bulk CdS ซึ่งเป็นผลจาก quantum confined excitonic absorption

H. Cao และคณะ³³ ได้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน CdS wurtzite โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) และใช้ dithiolglycol เป็นแหล่งกำมะถัน พบว่าบทบาทของเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญต่อสัณฐานวิทยาของ CdS โดยเปลี่ยนสัณฐานวิทยาจาก อนุภาคนาโน (Nanoparticles) เป็น เส้นลวดนาโน (Nanowires) โดยสามารถอธิบายกลไกปฏิกิริยาจาก oriented attachment mechanism ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ P. Thangadurai และคณะ ดังที่กล่าวข้างต้นแล้ว จากงานวิจัยนี้ยังพบว่าคุณสมบัติทางแสงมีความสัมพันธ์กับสัณฐานวิทยาของ CdS ที่เกิดขึ้น ยกตัวอย่างในงานวิจัยนี้พบว่า อนุภาคนาโน CdS เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 426 นาโนเมตร ในขณะที่เส้นลวดนาโน CdS เปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 426 และ 530 นาโนเมตร

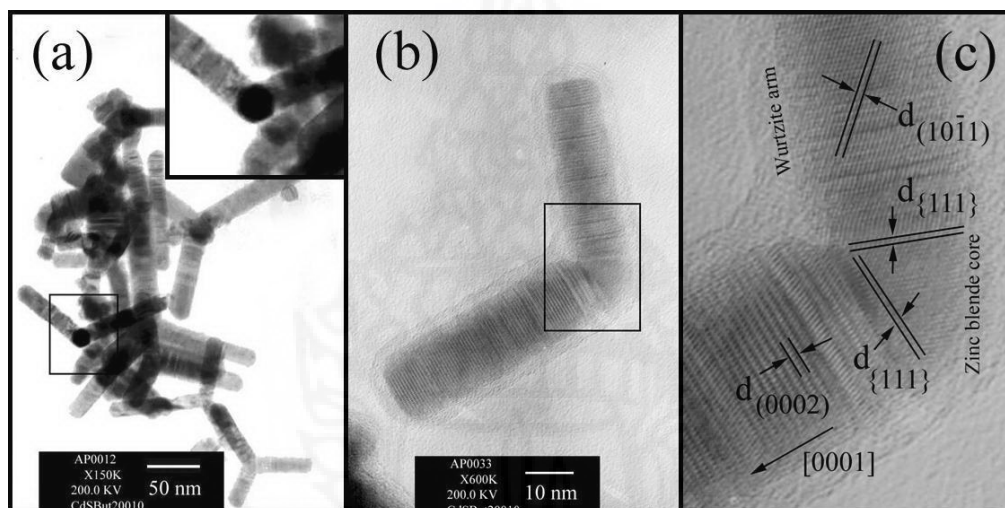
A. Pan และคณะ³⁴ สังเคราะห์ เส้นลวดนาโน CdS (NWs) โดยกระบวนการระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation process) โดยอาศัย ระเหยอนุภาคนาโน CdS เมื่อศึกษาคุณสมบัติทางเรืองแสง (Photoluminescence property) แสงของเส้นลวดนาโน CdS โดยกระตุ้นด้วยคลื่นต่อเนื่อง เลเซอร์ นอกจากนี้ยังจำลองการเปล่งแสงด้วยกระบวนการ electron-hole plasma (EHP) and Farby-Perot (F-P) optical resonant

W. Qingqing และคณะ³⁵ เตรียม เส้นนาโน CdS ที่มีขนาดและความยาวสม่ำเสมออีกทั้งยังสามารถเตรียมได้ในปริมาณมากโดยอาศัยวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothormal) โดยอาศัยแคดเมียมคลอไรด์ (CdCl₂) และผงกำมะถัน (S) เป็นสารเริ่มต้น และใช้ ethylenediamine (en) เป็นตัวทำละลาย จากการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ transmission electron microscopy (TEM) พบว่า เส้นนาโน CdS มีโครงสร้างเฮกซะโกนอลที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 40 nm และความยาว 10 มม จากเทคนิค selected area electron diffraction (SAED) pattern บ่งชี้ว่าผลึกเส้นนาโน CdS เป็นผลึกเดี่ยวที่มีทิศทางการโตในทิศทางเดี่ยวคือ [002] หรือทิศทางในแนวแกน c เท่านั้น ด้านสมบัติทางแสงของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ 484 nm และการเปล่งแสงที่ 379 nm เมื่อใช้แสงกระตุ้นที่ 250 nm อีกทั้งเสนอกลไกการเกิดเส้นนาโน CdS ดังสมการต่อไปนี้



M. Chen และคณะ³⁶ สังเคราะห์สัณฐานวิทยาของ CdS แบบ rod -, twinrod และ tetrapod โดยเตรียมเริ่มต้นจากผลึกนาโน CdS ทรงกลม โดยอาศัยเทคนิค solvothormal recrystallization โดยกระบวนการการเกิดของสัณฐานวิทยาดังกล่าวสามารถแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการคือ การเกิด แท่งนาโน CdS และการเกิด twinrods และ tetrapods CdS สำหรับกลไกการเกิด แท่งนาโน CdS คล้ายคลึงกับกลไกการเกิดแท่งนาโนหรือเส้นลวดนาโน CdS ที่กล่าวมาเบื้องต้น แต่สำหรับกลไกการเกิด การเกิด twinrods และ tetrapods CdS นั้นแตกต่างอย่างสิ้นเชิงเนื่องจากการเกิดโครงสร้างดังกล่าวจะมีสัณฐาน

วิทยาแบบพีรามิดฐานสามเหลี่ยมด้านเท่าของ CdS ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์โดยมีระนาบ (111) เป็นแกนกลางหลังจากนั้น CdS ที่มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลจะเจริญเติบโตบนระนาบดังกล่าวในทิศทางของ [002] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ A. Phuruangrat และคณะ³⁵ ที่ศึกษาโครงการสร้างของ mutipods CdS เช่นเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 TEM and HRTEM images of (a) multipod CdS, and (b, c) single bipod nanostructures synthesized by aminothermal method at 200 °C for 10 h.

W. Qingqing และคณะ³⁸ ได้เตรียมโครงสร้างหนึ่งมิติ CdS โดยอาศัย pyvinylpyrrolidone (PVP) เป็นตัวช่วย จากการศึกษาข้อมูลทางด้านผลึก สัณฐานวิทยาและคุณสมบัติทางแสงโดยอาศัยเทคนิคต่าง ๆ XRD SAED, photoluminescence (PL) spectroscopy สามารถยืนยันได้ว่าผลึกของ CdS ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อลดหรือเพิ่มความเข้มข้นของ PVP แต่ปริมาณของ PVP เป็นปัจจัยสำคัญในควบคุมสัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของ CdS ซึ่งเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการวิจัยครั้งนี้คือความเข้มข้นของ PVP เท่ากับ 0.8 g/50 mL โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น แท่งนาโน CdS ที่มีรูปร่างสม่ำเสมอและไม่พบสัณฐานวิทยาชนิตอื่น ๆ นอกจากนี้ยังเสนอกลไกในการสังเคราะห์แท่งนาโน CdS ที่มี PVP เป็นตัวช่วยครั้งแรกด้วย

H. Gai และคณะ³⁹ อาศัยพอลิเมอร์เป็นตัวช่วยในการเตรียมเส้นลวดนาโน CdS ซึ่งพอลิเมอร์ที่นำมาใช้คือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyetheneglycol) ในขั้นตอนเดียวได้สำเร็จ จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปศึกษาโดยอาศัย XRD, SEM, TEM, HRTEM, UV-VIS และ PL โดยที่เส้นลวดนาโนที่เกิดขึ้นเป็นผลึกเดี่ยวที่มีทิศทางการเจริญเติบโต [001] นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติทางแสงเกิด quantum confinement effect เมื่อเปรียบเทียบกับ bulk CdS materials จากผลการทดลองพบว่าการเกิดเส้นลวดนาโน CdS ถูกควบคุมโดยจำนวนของนิวเคลียส CdS ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น และตรวจสอบกลไกเส้นลวดนาโน CdS ที่เกิดขึ้นโดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol) แทนพอลิเอทิลีนไกลคอล

Y.C. Zhang และคณะ⁴⁰ สามารถควบคุมการสังเคราะห์ของโครงสร้างนาโน CdS จากสารตั้งต้นเพียงหนึ่งชนิด โดยเตรียมผ่าน cadmium N,N-diethyldithiocarbamate $[Cd-(DDTC)_2]_2$ ซึ่งการสังเคราะห์ CdS สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ 1. การเตรียมสารตั้งต้น $[Cd-(DDTC)_2]_2$ จากปฏิกิริยาโดยตรงจากการตกตะกอนของแคดเมียมซัลเฟต ($CdSO_4$) และ sodium diethyldithiocarbamate ในน้ำกลั่นภายใต้สภาพแวดล้อม และ 2. การเตรียม CdS จากการใช้สารตั้งต้นดังกล่าวโดยวิธีโซลโวเทอร์มอลซึ่งเลือกใช้สารละลายนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophilic solvents) 4 ชนิดคือ pyridine, diethylamine, hydrazine hydrate and ethylenediamine ซึ่งพบว่าสัณฐานวิทยาของ CdS ที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายนิวคลีโอไฟล์

H. Wang และคณะ⁴¹ เตรียมโครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl-alcohol, PVA) เป็นตัวช่วยโดยเตรียมจากวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) โดยใช้ เอทีลินไดเอมีน (Ethylenediamine, en) และวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้โดย XRD, TEM, HRTEM, PL และ UV – VIS ผลการทดสอบด้วยเครื่องมือต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่า PVA เป็นตัวช่วยทำให้เกิดแท่งนาโน CdS เมื่อเทียบกับปราศจาก PVA ปริมาณของ PVA เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมสัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงของแท่งนาโน CdS ซึ่งปริมาณที่เหมาะสมที่สุดคือ 3 g PVA/70 ml en

R. Thiruvengadathan และ O. Regev⁴² ได้สังเคราะห์และศึกษาหลักลักษณะเฉพาะของเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์โดยใช้ ordered mesoporous silica ชนิด SBA - 15 เป็นแม่แบบเพื่อกระจายตัวเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์เป็นเนื้อเดียวกันและมีความเสถียรเมื่ออยู่ในน้ำโดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS) ด้วย จากการวิเคราะห์ภาพถ่ายที่ได้โดยตรงพบมีการเกิด nanoconnectors ระหว่างรูพรุนของช่องว่างแม่แบบ SBA – 15 กับเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ พร้อมทั้งศึกษาการดูดกลืนแสงและการวัดการเรืองแสงของสารผลิตภัณฑ์ด้วย

B. Zhang และคณะ⁴³ ได้ประยุกต์ใช้วิธีการแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion) และวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) เข้าด้วยกันเพื่อสังเคราะห์แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) พบว่าอัตราการแพร่ของก๊าซ H_2S ช้าจะเกิดสัณฐานวิทยาคลายดอกไม้ (flower-likes) แคดเมียมซัลไฟด์ แต่เมื่อเพิ่มอัตราการแพร่ของก๊าซเร็วขึ้น สัณฐานวิทยาคลายดอกไม้เปลี่ยนรูปร่างเป็นสัณฐานทรงกลม (Spherical morphology) ซึ่งการวิวัฒนาการของ สัณฐานทรงกลมแคดเมียมซัลไฟด์และสัณฐานคลายดอกไม้แคดเมียมซัลไฟด์ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอีกด้วย อีกทั้งศึกษาสมบัติทางแสงของสารผลิตภัณฑ์ในช่วงอุณหภูมิของ 35 – 300 K

1.4 การสืบค้นจากฐานข้อมูลสิทธิบัตร

R.D. Gossman และคณะ⁴⁴ ได้จดสิทธิบัตรในการเตรียมชั้นแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีสปีดเตอรริงเคลือบบนผิวของตัวรองรับที่ต้องการ โดยใช้เป้าหมายที่มีของแคดเมียมเป็นองค์ประกอบอยู่ 75 - 100 % ในสภาวะบรรยากาศที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ซึ่งทำให้สามารถขึ้นรูปชั้นแคดเมียมซัลไฟด์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ไฟฟ้าโซลาร์เซลล์

X. Wang⁴⁵ ได้จัดสิทธิบัตรการเตรียมแผ่นฟิล์มของที่มีองค์ประกอบของโครงสร้างลูกบาศก์ของแคดเมียมซัลไฟด์ได้ถึง 90 % ที่มีความหนาแน่นอย่างน้อยประมาณ 3.8 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยเตรียมจากวิธีรังสีเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นของประมาณ 100 นาโนเมตรยิงบนตัวรองรับที่มีความร้อนที่ผิวอุณหภูมิประมาณ 50 ถึง 300 องศาเซลเซียสโดยที่ระยะห่างระหว่างเลเซอร์ถึงเป้าหมายประมาณ 2-10 เซนติเมตรภายใต้ความกดดัน $10^{-4} - 10^{-9}$ torr หลังจากนั้นเป้าหมายแคดเมียมซัลไฟด์สามารถติดต่อกับแสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่นของจากประมาณ 100 นาโนเมตรประมาณ 30 ไมครอนพลังงานอย่างน้อยประมาณ 1.0 วัตต์และความกว้างของลำแสงน้อยกว่าประมาณ 5 มิลลิเมตร

O.E. Loeffler และคณะ⁴⁶ ได้จัดสิทธิบัตรกระบวนการการเตรียมความพร้อมของฟิล์มบางแคดเมียมซัลไฟด์โดยการสะสมของแคดเมียมซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจากการสลายของสารละลาย cadmium ammonia thiocyanate complex

1.5 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

สังเคราะห์เส้นลวดนาโน CdS (Nanowire) ที่บริสุทธิ์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากนั้นทำการวิเคราะห์หาเฟส ลักษณะของสารที่เตรียมได้ และหา energy band gap ของสารตัวอย่าง

1.6 ผลสัมฤทธิ์ของโครงการ

1.6.1 ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Anukorn Phuruangra, Preparation and characterization of CdS nanowires by polyethylene glycol-assisted solvothermal reaction, Journal of Ovonic Research, 7 (2011) 125-130. (IF 2011 = 0.435)
2. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Pimsuda Pongphab and Somchai Thongtem, Solvothermal synthesis and optical properties of wurtzite-type CdS nanorods, Chalcogenide Letters, 9 (2012) 315 – 319. (IF 2012 = 0.934)
3. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem and Somchai Thongtem, Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods, Powder Technology 233 (2013) 155–160. (IF 2012 = 2.024)
4. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Pimsuda Pongphab and Somchai Thongtem, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, Solid State Sciences 14 (2012) 1023-1029. (IF 2012 = 1.671)
5. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem and Somchai Thongtem, Characterization and photonic absorption of hierarchical tree-like CdS

nanostructure synthesized by solvothermal method, *Materials Letters* 80 (2012) 114–116. (IF 2012 = 2.224)

6. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Somchai Thongtem, Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods, *Powder Technology*, 233 (2013) 155–160. (IF 2012 = 2.024)

1.6.2 เสนอผลงานวิชาการในที่ประชุมระดับนานาชาติ

1. Anukorn Phuruangra, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratios of CdS nanowires and its optical properties, *Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON 2012)*, 11-13 January 2011, Chiang Mai, Thailand.

1.7 เอกสารอ้างอิง

1. <http://www2.egat.co.th/re/solarcell/solarcell.htm>.
2. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว, เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ครั้งที่ 2, 2530.
3. <http://www.buzzle.com/articles/cadmium-sulfide.html>
4. <http://www.sciencecontrol.com/cadmium-sulfide.html>
5. J.W. Choi, A. Bhupathiraju, M.A. Hasan and J.M. Lannon, Stoichiometry, morphology and structure of CdS layers grown on InP (100) from atomic sulfur beam generated from H₂S gas and thermally evaporated Cd using molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 255 (2003) 1–7.
6. K. Sivaramamoorthy, S.A. Bahadura, M. Kottaisamy and K.R. Murali, Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique, *J. Alloy. Compd.*, 503 (2010) 170-176.
7. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
8. X.P. Shen, S.K. Wu, H. Zhao and Q. Liu, Synthesis of single-crystalline Bi₂O₃ nanowires by atmospheric pressure chemical vapor deposition approach, *Physica E*, 39 (2007) 133-136.
9. N.M. Hwang, W.S. Cheong, D.Y. Yoon and D.Y. Kim, Growth of silicon nanowires by chemical vapor deposition: approach by charged cluster model, *J. Cryst. Growth*, 218 (2000) 33-39.
10. Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.W. Liang, Y. Feng, J. Wang, J.C. Sun, J.Z. Zhao, M.K. Li and L. Dong, Catalyst-free growth of well-aligned arsenic-doped ZnO nanowires by chemical vapor deposition method, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 1084-1087.

11. J. Yang, D. Wang, L. Yang, Y. Zhang, G. Xing, J. Lang, H. Fan, M. Gao and Y. Wang, Effects of supply time of Ar gas current on structural properties of Au-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor–liquid–solid process, *J. Alloy. Compd.*, 450 (2008) 508-511.
12. J. Bae, R. Thompson-Flagg, J.G. Ekerdt and C.K. Shih, Pattern formation of nanoflowers during the vapor–liquid–solid growth of silicon nanowires, *Physica B.*, 403 (2008) 3514-3518.
13. D.I. Suh, C.C. Byeon and C.L. Lee, Synthesis and optical characterization of vertically grown ZnO nanowires in high crystallinity through vapor–liquid–solid growth mechanism, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) 1454-1456.
14. P. Singjai, T. Jintakosol, S. Singkarat and S. Choopun, Luminescence property and large-scale production of ZnO nanowires by current heating deposition, *Mater. Sci. Eng. B*, 137 (2007) 59-62.
15. H.W. Kim, J.W. Lee, M.A. Kebede, H.S. Kim and C. Lee, Catalyst-free synthesis of GeO₂ nanowires using the thermal heating of Ge powders, *Curr. Appl. Phys.*, 9 (2009) 1300-1303.
16. R. Yousefi, F.J. Sheini, M.R. Muhamad, M.A. More, Characterization and field emission properties of ZnMgO nanowires fabricated by thermal evaporation process, *Solid State Sci.*, 12 (2010) 1088-1093.
17. L. Shen, T. Cheng, L. Wu, X. Li and Q. Cui, Synthesis and optical properties of aluminum nitride nanowires prepared by arc discharge method, *J. Alloy. Compd.*, 465 (2008) 562-566.
18. Z.R. Geng, Q.H. Lu, P.X. Yan, D. Yan and G.H. Yue, Efficient preparation of NiSi nanowires by DC arc-discharge, *Physica E*, 41 (2008) 185-188.
19. S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer and M.M. Kappes, Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization, *Carbon*, 40 (2002) 417-423.
20. A. Phuruangrat, D.J. Ham, S. Thongtem and J.S. Lee, Electrochemical hydrogen evolution over MoO₃ nanowires produced by microwave-assisted hydrothermal reaction, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1740–1743.
21. M. Cao, C. Hu, Q. Wu, C. Guo, Y. Qi and E. Wang, Controlled synthesis of LaPO₄ and CePO₄ nanorods/nanowires, *Nanotechnology*, 16 (2005) 282–286.
22. X.M. Sun, X. Chen, Z.X. Deng and Y.D. Li, A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 99–104.

23. Y. Liu, D. Hou and G. Wang, Synthesis and characterization of SnS nanowires in cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) aqueous solution, *Chem. Phys. Lett.*, 379 (2003) 67–73.
24. T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem, Solvothermal synthesis of CdS nanowires templated by polyethylene glycol, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 2817–2822.
25. J. Du, Z. Liu, W. Wu, Z. Li, B. Han and Y. Huang, Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 928–935.
26. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Characterisation of one-dimensional CdS nanorods synthesised by solvothermal method, *J. Exper. Nanosci.*, 4 (2009) 47–54.
27. J. Zhang, J. Chen, Z. Wang, Surfactant-assisted preparation of single-crystalline Fe_3O_4 nanowires under low magnetic field, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1629–1632
28. Z.X. Deng, L. Li and Y. Li, Novel inorganic-organic-layered structures: crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one-dimensional CdE (E = S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 2331-2341.
29. X. Ouyang, T.Y. Tsai, D.H. Chen, Q.J. Huang, W.H. Cheng and A. Clearfield, Ab initio structure study from in-house powder diffraction of a novel $\text{ZnS}(\text{EN})_{0.5}$ structure with layered wurtzite ZnS fragment, *Chem. Commun.*, 7 (2003) 886–887.
30. X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks and Y. Xia, Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 695-703.
31. H. Chu, X. Li, G. Chen, W. Zhou, Y. Zhang, Z. Jin, J. Xu and Y. Li, Shape-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals in Mixed Solvents, *Crystal Growth & Design*, 5 (2005) 1801-1806.
32. P. Thangadurai, S. Balaji and P.T. Manoharan, Growth and mechanism of CdS nanorods by microstructure analysis, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 420–424.
33. H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang and D. Rabinovich, Growth and Optical Properties of Wurtzite-Type CdS Nanocrystals, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 5103-5108.
34. A. Pan, R. Liu, Q. Yang, Y. Zhu, G. Yang, B. Zou and K. Chen, Stimulated Emissions in Aligned CdS Nanowires at Room Temperature, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 24268-24272.
35. W. Qingqing, X. Gang and H. Gaorong, Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2680–2685.
36. M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. Xiong, S. Zhang, Y. Qian and X. Liu, Synthesis of rod-, twinrod-, and tetrapod-shaped CdS nanocrystals using a highly oriented solvothermal recrystallization technique, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 748–753.

37. A. Phueuangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Characterization of multipod cadmium sulfide nanostructures synthesized by aminothermal method, *Chalcogenide Lett.*, 7 (2010) 605-608.
38. W. Qingqing, Z. Gaoling and H. Gaorong., Synthesis of single crystalline CdS nanorods by a PVP-assisted solvothermal method, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 2625–2629.
39. H. Gai¹, Y. Wu, Z. Wang, L. Wu, Y. Shi, M. Jing and K. Zou, Polymer-assisted solvothermal growth of CdS nanowires, *Poly. Bull.*, 61 (2008) 435–441.
40. Y.C. Zhang, G.Y. Wang and X.Y. Hu, Solvothermal synthesis of hexagonal CdS nanostructures from a single-source molecular precursor, *J. Alloy. Compd.*, 437 (2007) 47–52.
41. H. Wang, P. Fang, Z. Chen and S. Wang, Structural and optical characterization of CdS nanorods synthesized by a PVA-assisted solvothermal method, *J. Alloy. Compd.*, 461 (2008) 418–422.
42. R. Thiruvengadathan and O. Regev, Hierarchically Ordered Cadmium Sulfide Nanowires Dispersed in Aqueous Solution, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3281-3287.
43. B. Zhang, Y. Shena, A. Xiea, L. Yang and X. Wang, Shape controlled synthesis of CdS nanostructures in tungstosilicate acid solution by a novel approach, *Mater. Chem. Phys.*, 116 (2009) 392–399.
44. R.D. Gossman and S.C. Feldman, Methods of sputtering cadmium sulfide layers for use in cadmium telluride based thin film photovoltaic devices, United States Patent 7,943,415 (2010).
45. X. Wang, Laser deposition of cubic cadmium sulfide films, United States Patent 5,304,281 (1992).
46. O.E. Loeffler, N.S. Jain and O.S. Kauder, Process for the preparation of thin films of cadmium sulfide and precursor solutions of cadmium ammonia thiocyanate complex useful therein United States Patent 4,447,335 (1982)

บทที่ 2

การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเส้นลวดนาโน CdS โดยวิธีโซลโวเทอร์มอลที่อาศัย polyethylene glycol เป็นตัวช่วย

2.1 สารเคมี

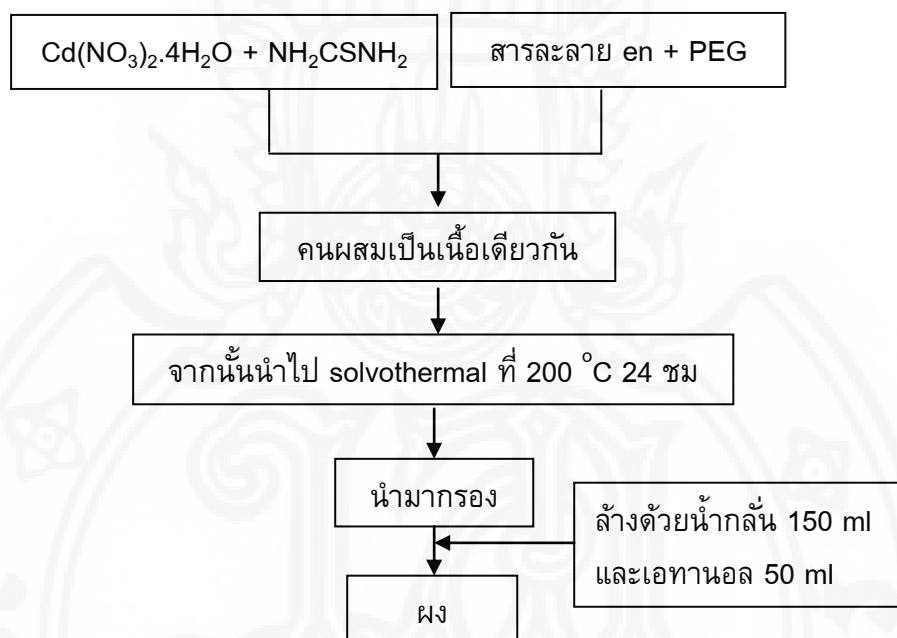
1. แคดเมียมไนเตรดเตตระไฮเดรต (Cadmium nitrate tetrahydrate, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ ≥ 99 % บริษัท Sigma-Aldrich Chemic ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
2. ไทโอยูเรีย (Thiourea, NH_2CSNH_2) ความบริสุทธิ์ ≥ 99 % บริษัท Sigma-Aldrich Chemic ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
3. โพลีเอทิลีนไกลคอลคอน นำหนักโมเลกุล 10,000 (Polyethylene glycol (PEG) MW 10,000 บริษัท Sigma-Aldrich Chemic ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
4. เอทานอล (Ethanol) ความบริสุทธิ์ 95%
5. น้ำกลั่น (Distilled water)

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM) รุ่น JEM-6335, ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan
2. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffraction ; XRD) รุ่น D-500 บริษัท Siemens, Germany
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscopy ; TEM) รุ่น JEM 2010, บริษัท JEOL, Japan
4. เครื่องทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล (UV-Visible spectrophotometer) รุ่น Lambda 25 บริษัท Perkin- Elmer, USA
5. เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) รุ่น HORIBA JOBIN YVON T64000 บริษัท บริษัท HORIBA JOBIN. YVON, France

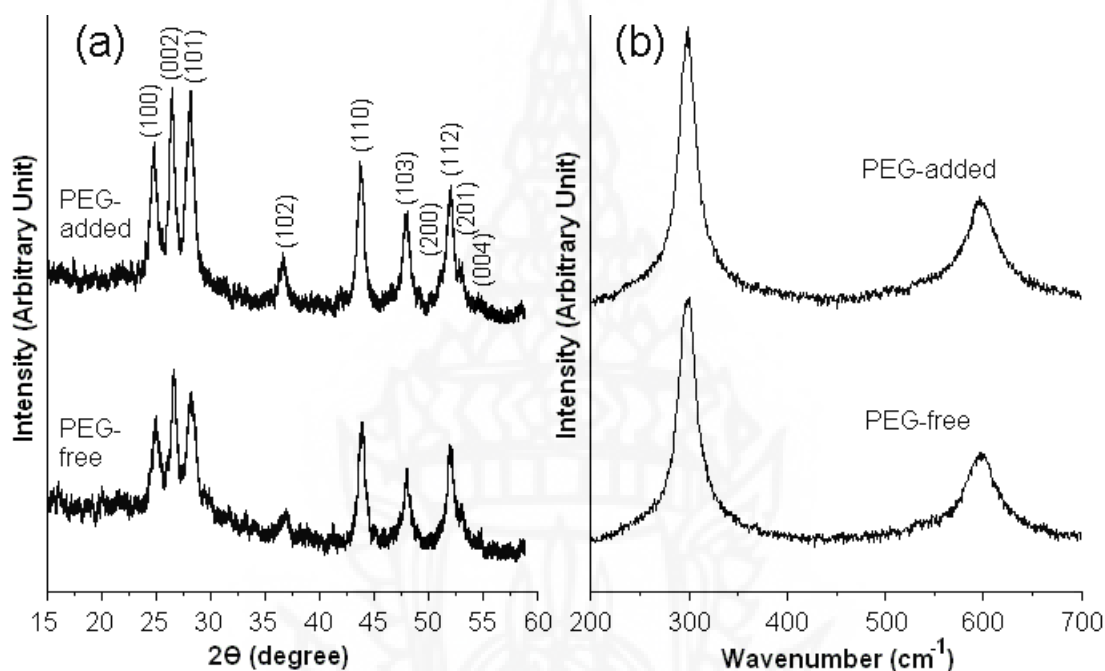
2.3 วิธีการทดลอง

สำหรับการเตรียมโครงสร้างหนึ่งมิติแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอลในการทดลองนี้จะศึกษาผลกระทบของ polyethylene glycol ต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสง ขั้นตอนแรกจะชั่งสารตั้งต้นของแคดเมียมและกำมะถันอย่างละ 0.005 โมล โดยในที่นี้จะใช้แคดเมียมไนเตรด ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) และไทโอยูเรีย (NH_2CSNH_2) เป็นสารตั้งต้น เมื่อชั่งสารตั้งต้นได้นำไปละลายด้วย ethylenediamine จำนวน 50 มิลลิลิตร (ml) จากนั้นเติม polyethylene glycol (PEG) MW 10000 หนัก 0.5 กรัม ลงไปในสารละลายแล้วทำการเทในท่อ Teflon แล้วทำการปิดฝา solvothermal reactor จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ถูกกรองล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลาย ๆ ครั้งเพื่อล้างสารตกค้างและอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สามารถสรุปวิธีการทดลองดังแผนภาพที่ 2.1 ผงสีเหลืองนำมาศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงและเปรียบเทียบกับสารผลิตภัณฑ์ที่ไม่ได้เติม PEG



แผนภาพที่ 2.1 การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)

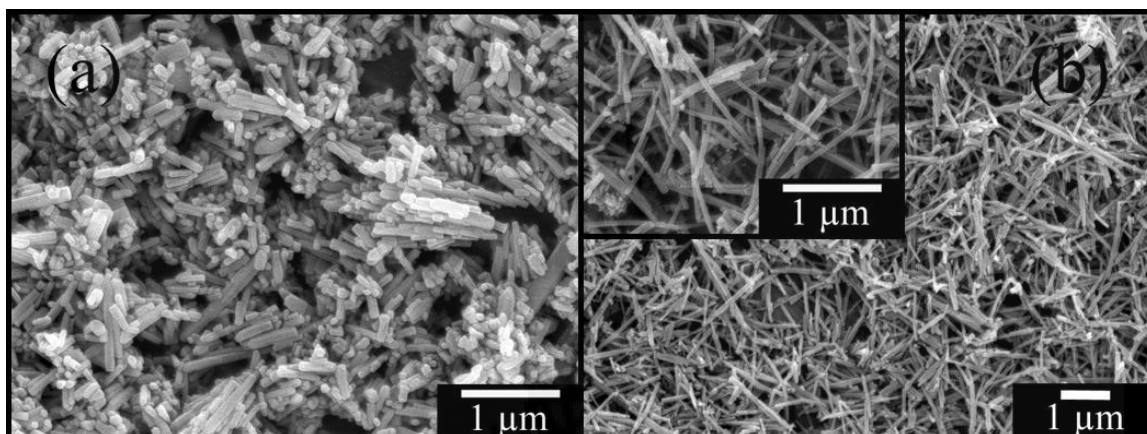
2.4 ผลการทดลองและอภิปราย



รูปที่ 2.1 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้โดย (a) XRD และ (b) Raman spectroscopy

รูปที่ 2.1(a) แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถเห็นระนาบการเลี้ยวเบนของ (110), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) และ (004) ของโครงสร้างเฮกซะโกนอล CdS เมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 41-1049¹ จาก XRD จะเห็นได้ว่าความเข้มของระนาบ (002) สูงกว่าค่ามาตรฐานของ JCPDS หมายเลข 41-1049 เนื่องจากอาจจะเป็นเพราะสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีทิศทางการโตในระนาบ [002]

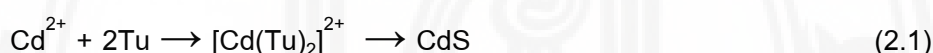
โครงสร้างเฮกซะโกนอล CdS มีความสมมาตรแบบ C_6^4 โดยมีสเปซกรุปของ $1A_1+1E_1+2E_2$ (E_{2H} และ E_{2L}) แต่โหมด $2E_2$ จะมีความเข้มเล็กน้อย โดยที่ phonon polarization ของ A_1 จะสัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกในระนาบ z แต่ phonon polarization ของ E_1 และ E_2 สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกในระนาบ x-y โครงสร้าง สเปกตรัมรามานของผลิตภัณฑ์ ดังรูป 2.1b แสดงตำแหน่งเดียวกันของ 1LO และ 2LO ของ A_1 ที่ 300 และ 601 cm^{-1} ²⁻⁴



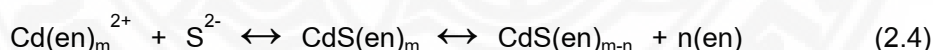
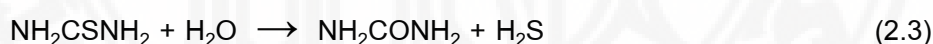
รูปที่ 2.2 ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ (a) ไม่ได้เติม PEG และ (b) เติม PEG

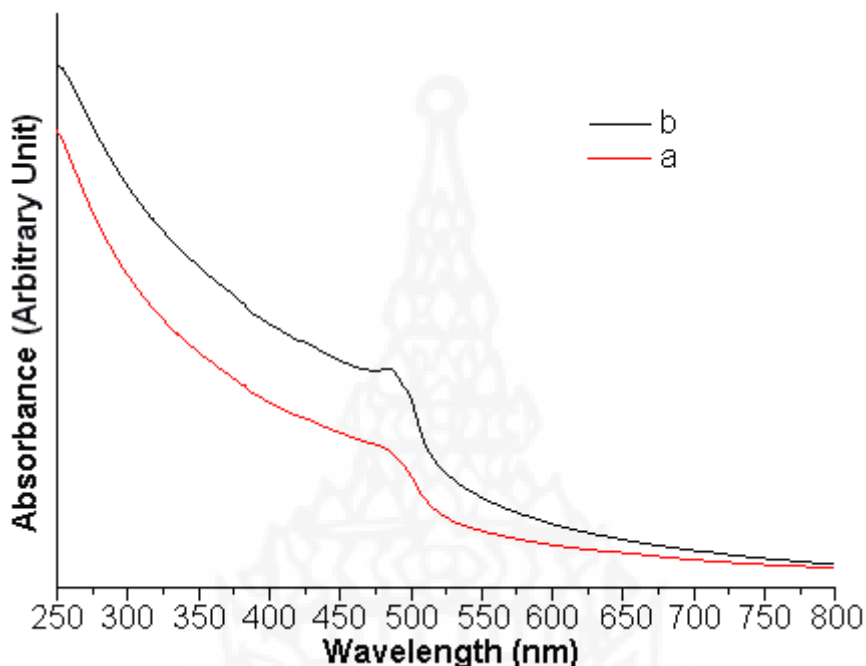
รูปที่ 2.2 แสดงภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน CdS ที่ไม่มีและมีการเติม PEG พบว่าสัณฐานวิทยาของ CdS มีโครงสร้างแบบแท่งนาโน (nanorods) ที่มีความยาวเฉลี่ยของ 100-800 นาโนเมตรและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 60 นาโนเมตร เมื่อเติม PEG เข้าไปในขณะสังเคราะห์ พบว่าสัณฐานวิทยาของ CdS เปลี่ยนจากแท่งนาโนเป็นลวดนาโน (nanowires) ที่มีความยาวในช่วง 2-4 ไมครอนเมตรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-30 นาโนเมตร

สำหรับกลไกการเกิดสัณฐานวิทยาหนึ่งมิติ CdS สามารถอธิบายได้ 2 วิธี ดังนี้ ขั้นตอนแรก Cd^{2+} ไอออน สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไทโอยูเรีย (Tu) เป็นสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{CdTu}]^{2+}$ เมื่อถูกความร้อนจากกระบวนการโซลโวเทอร์มอล สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวจะเกิดการสลายตัวเป็น CdS ที่เจริญเติบโตในทิศทาง [002] เนื่องจาก surface energy^{5,7} ที่ต่ำในทิศทางดังกล่าว กระบวนการนี้สามารถแสดงดังสมการ (2.1)



แต่เมื่อพิจารณาโมเลกุลของเอทิลีนไดเอมีน (en) ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็น chelating ได้ดีกว่า Tu ดังนั้น Cd^{2+} ไอออน อาจจะเป็นสารประกอบกับ en ก่อน เมื่อไทโอยูเรียเกิดไฮโดรไลซิสจะผลิตก๊าซ H_2S มาทำปฏิกิริยา^{6,7} และเกิดเป็นแท่งนาโน CdS ดังสมการที่ (2.2-2.4)





รูปที่ 2.3 การดูดกลืนของ UV-Visible ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ (a) ไม่ได้เติม PEG และ (b) เติม PEG

จากรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible ของโครงสร้างนาโน CdS จะพบการดูดกลืนสูงสุดที่ 487 นาโนเมตรสำหรับแท่งนาโน CdS และ 480 นาโนเมตรสำหรับเส้นลวดนาโน CdS ซึ่งสามารถคำนวณค่าแถบพลังงานช่องว่าง (band gap, E_g) ของสารผลิตภัณฑ์จากสมการของ Planck โดยแท่งนาโนและเส้นลวดนาโน CdS มีค่าเท่ากับ 2.54 eV และ 2.58 eV ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเทียบกับการดูดกลืนแสงและแถบพลังงานช่องว่างของวัสดุ CdS ขนาดใหญ่ (bulk CdS) มีค่าเท่ากับ 2.42 eV และ 512 นาโนเมตรโดยเห็นได้ว่า แท่งนาโนและเส้นลวดนาโน CdS จะเกิดการเคลื่อนตำแหน่งไปทางคลื่นสั้นขึ้นเนื่องจากผลการกักขังควอนตัม (quantum confinement effect) ของวัสดุนาโน^{9, 10}

2.5 ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย

7. Anukorn Phuruangra, Preparation and characterization of CdS nanowires by polyethylene glycol-assisted solvothermal reaction, Journal of Ovonic Research , 7 (2011) 125 - 130

2.6 เอกสารอ้างอิง

1. Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract. Data, PA 19073–3273, U.S.A.(2001).
2. A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, T. Thongtem and S. Thongtem, Glycolthermal synthesis and characterization of hexagonal CdS round microparticles in flower-like clusters, J. Alloy. Compd., 509 (2010) 10150-10154.

3. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Characterisation of one-dimensional CdS nanorods synthesised by solvothermal method, *J. Exp. Nanosci.* 4 (2010) 47-54.
4. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Characterization of multipod cadmium sulfide nanostructures synthesized by aminothermal method, *Chalcogenide Lett.* 7 (2010) 605-608.
5. M. Maleki, S. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh and M.S. Ghamsari, Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novel solvothermal method, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1993-1995.
6. J.F.A. Oliveira, T.M. Milao, V.D. Araujo, M.L. Moreira, E. Longo and M.I.B. Bernardi, Influence of different solvents on the structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 6880-6883.
7. S.H. Yu, J. Yang, Z.H. Han, Y. Zhou, R.Y. Yang, Y.T. Qian and Y.H. Zhang, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1283-1287.
8. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Glycolthermal synthesis and characterization of hexagonal CdS round microparticles in flower-like clusters, *Mater. Lett.*, 63 (2009) 1562-1565.
9. S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song and Z. Xiao, Synthesis of uniform CdS nanowires in high yield and its single nanowire electrical property, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2941-2945.
10. S. Yan, D. Hu, J. Wu, J. Qian, Y. Wang and Z. Xiao, Rapid elongation of CdS nanowire at room temperature, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1507-1510.

บทที่ 3

Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties

3.1 สารเคมี

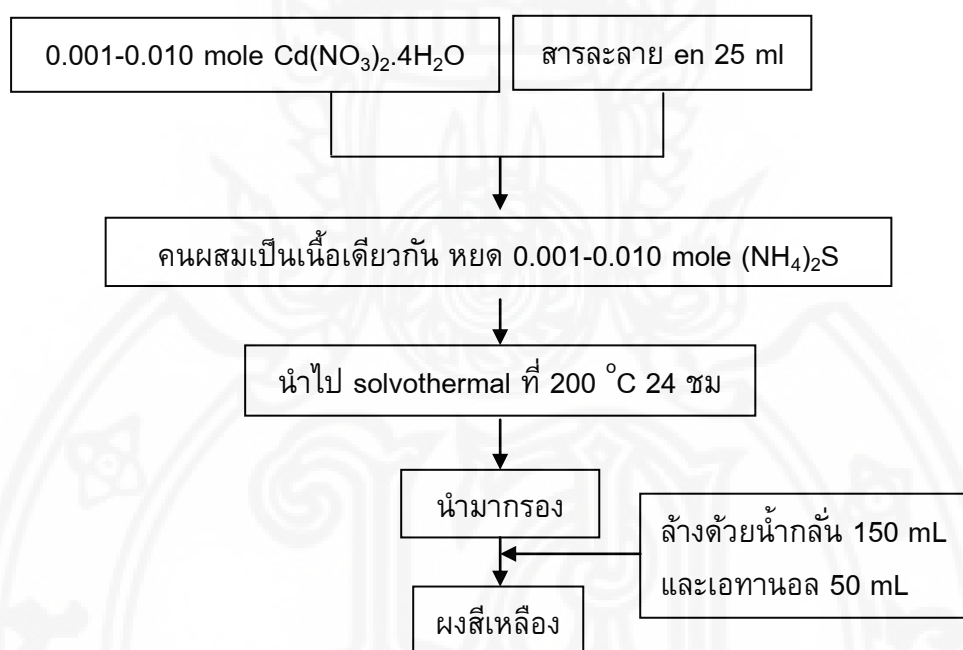
6. แคดเมียมไนเตรดเตตระไฮเดรต (Cadmium nitrate tetrahydrate, $\text{Cd}(\text{NO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$ บริษัท Sigma-Aldrich Chemica ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
7. แอมโมเนียมซัลไฟด์ (Ammonium sulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) ความบริสุทธิ์ 20 % ในน้ำ บริษัท Sigma-Aldrich Chemica, สวิตเซอร์แลนด์
8. เอทิลีนไดเอมีน (Ethylenediamine, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) ความบริสุทธิ์ $\geq 99.5\%$ บริษัท Fluka ประเทศ เยอรมนี
9. เอทานอล (Ethanol) ความบริสุทธิ์ 95%
10. น้ำกลั่น (Distilled water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM) รุ่น JEM-6335, ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan
7. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffraction ; XRD) รุ่น D-500 บริษัท Siemens, Germany
8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscopy ; TEM) รุ่น JEM 2010, บริษัท JEOL, Japan
9. เครื่องทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล (UV-Visible spectrophotometer) รุ่น Lambda 25 บริษัท Perkin- Elmer, USA
10. เครื่องรามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) รุ่น HORIBA JOBIN YVON T64000 บริษัท HORIBA JOBIN. YVON, France
11. เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Photoluminescence (PL) spectrometer) รุ่น Perkin-Elmer LS50B บริษัท Perkin- Elmer, USA

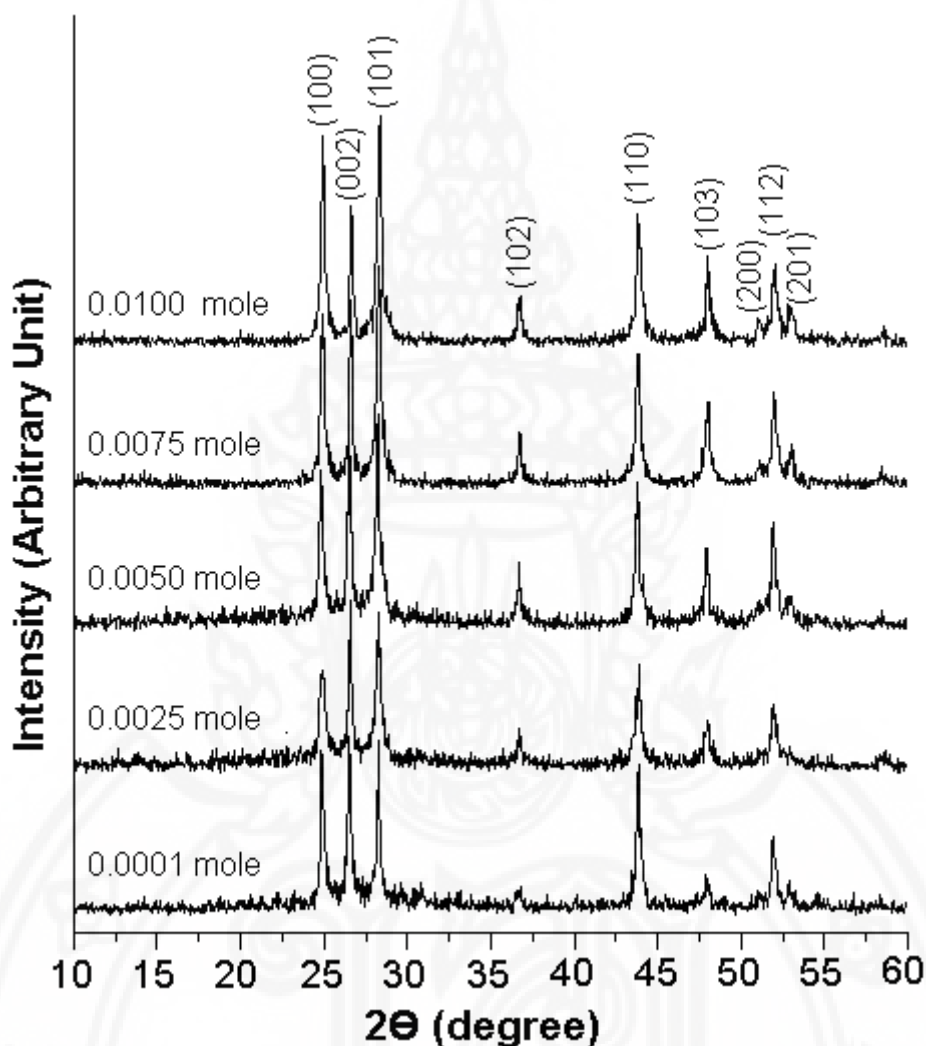
3.3 วิธีการทดลอง

สำหรับการเตรียมโครงสร้างหนึ่งมิติแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีโซลโวเทอร์มอลจะมีวิธีการทดลองดังนี้ ซึ่งสารตั้งต้นของ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.3085-3.0849 กรัม (0.001-0.010 โมล) มาละลายในสารละลายเอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine, en) ปริมาตร 25 mL ภายในการคนต่อเนื่อง จากนั้นจึงหยดสารละลายความเข้มข้น 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ความเข้มข้น 0.001-0.010 โมล จากนั้นนำสารละลายสารละลายสีเขียวไปใส่ในท่อ Teflon แล้วทำการปิดฝา solvothermal reactor จากนั้นนำ solvothermal reactor ไปให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ถูกกรองล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลาย ๆ ครั้งเพื่อล้างสารตกค้างและอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สามารถสรุปวิธีการทดลองดังแผนภาพที่ 2.1 นำผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงด้วยเครื่องมือต่าง ๆ



แผนภาพที่ 3.1 การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)

3.4 ผลการทดลองและอภิปราย



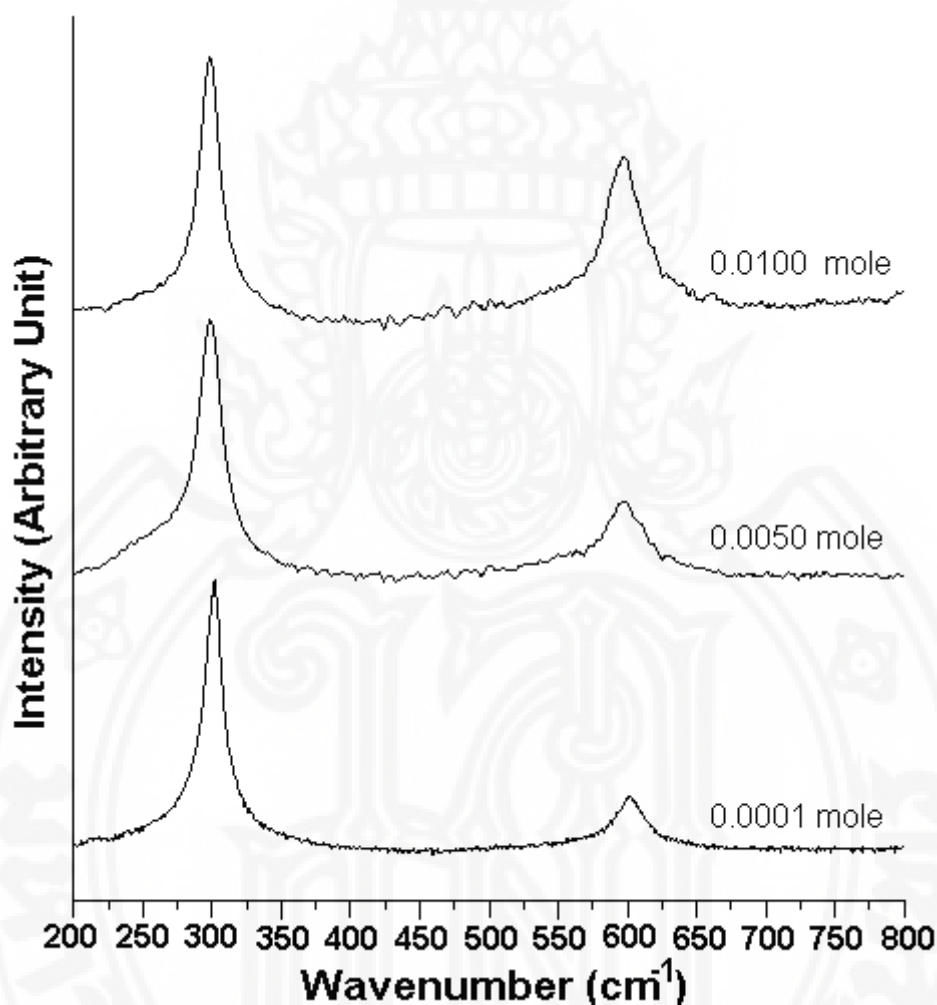
รูปที่ 3.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน

รูปที่ 3.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถเห็นระนาบการเลี้ยวเบนของระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) และ (201) ที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบน $2\theta = 24.92^\circ$, 26.64° , 28.36° , 36.76° , 43.80° , 47.96° , 51.04° , 52.04° และ 52.80° , ตามลำดับ ของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอล CdS เมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 41-1049¹ เป็นสารอ้างอิง จะเห็นได้ว่าความเข้มของพีคที่ปรากฏในช่วง $2\theta = 10^\circ$ - 60° ้องความเข้มของพีคสูงขึ้นเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในอัตราที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกของ CdS สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ปรากฏพีคอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากสิ่งปนเปื้อน เช่น $\text{Cd}(\text{OH})_2$ หรือ CdO เป็นต้น

นอกจากนี้สามารถคำนวณค่า preferred orientation^{2,3} จากสมการ 3.1

$$P_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} \Sigma I'_{(hkl)}}{I'_{(hkl)} \Sigma I_{(hkl)}} \quad (3.1)$$

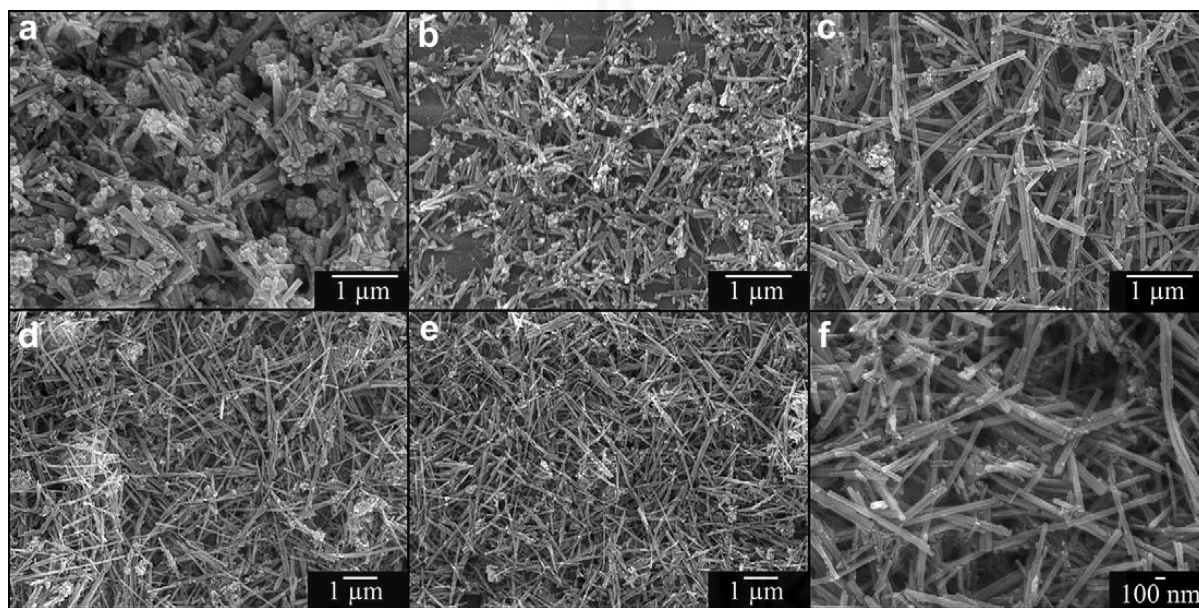
โดยกำหนดให้ $I_{(hkl)}$ และ $I'_{(hkl)}$ เป็นค่าความเข้มของพีคที่เกิดขึ้นจากการทดลองและแบบสุ่ม. ในกรณีที่สารมีการเจริญเติบโตแบบสุ่มทุกทิศทาง จะมีค่า P เท่ากับ 1 อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณค่า P ของระนาบ (002) ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ความเข้มข้น 0.010 โมล พบว่ามีค่า > 1 ซึ่งแสดงว่าสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่เตรียมได้มีการเจริญเติบโตในทิศทางเดียว คือ ทิศทางตามแนวแกน C



รูปที่ 3.2 รามานสเปกตรัมของสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน

โครงสร้างเฮกซะโกนอล CdS มีความสมมาตรแบบ C_6^4 โดยมีสเปซกรุปของ $1A_1+1E_1+2E_2$ (E_{2H} และ E_{2L}) แต่โหมด $2E_2$ จะมีความเข้มเล็กน้อย โดยที่ phonon polarization ของ A_1 จะสัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกในระนาบ z แต่ phonon polarization ของ E_1 และ E_2 สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกในระนาบ x-y โครงสร้าง สเปกตรัมรามานของผลิตภัณฑ์ ดังรูป 3.2 แสดงตำแหน่งเดียวกันของ 1LO และ 2LO ของ A_1 ที่ 300 และ 601 cm^{-1} โดยสอดคล้องกับการ polarization ในทิศทาง xy และ z ตามลำดับ

ซึ่งจะเห็นสังเกตจากรูปที่ 3.2 จะพบว่าความเข้มข้นของฟีด 2LO ที่ตำแหน่ง 601 cm^{-1} สูงขึ้น⁴⁻⁶ เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ CdS มีสัณฐานวิทยาแบบหนึ่งมิติ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้จาก SEM และ TEM ต่อไป

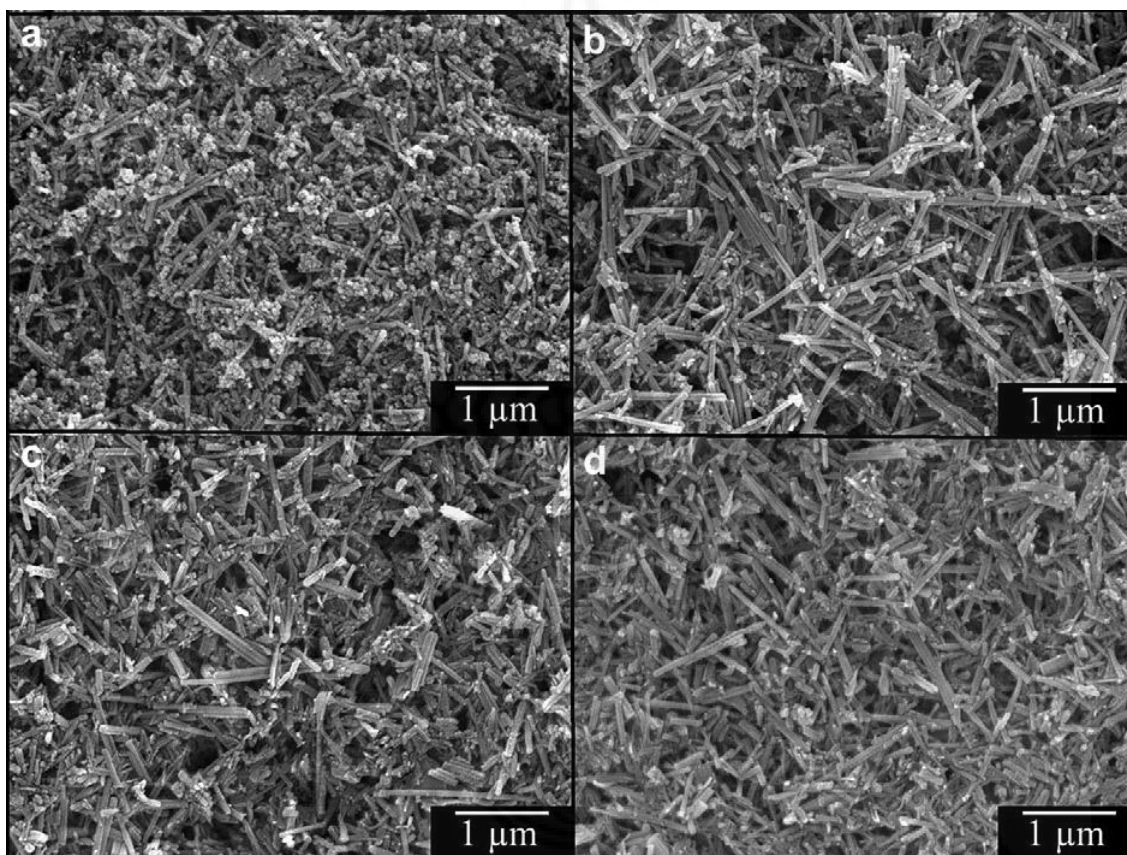


รูปที่ 3.3 ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ (a) 0.0001, (b) 0.0025, (c) 0.0050, (d) 0.0075 และ (e, f) 0.0100 โมล

จากรูปที่ 3.3 แสดงรูป SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 0.001-0.010 โมล จะสังเกตเห็นได้ว่าสาร CdS ที่สังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 0.001 โมลของ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ เป็นแหล่งจ่ายแคดเมียมและกำมะถัน แสดงสัณฐานวิทยาแบบผลระหว่างอนุภาคนาโน, แท่งนาโนและแท่งไมโคร ในอัตราส่วนร้อยละ 25:25:50 .เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.025-0.075 โมล พบว่าสัณฐานวิทยาแบบอนุภาคนาโนมีปริมาณที่ลดลงน้อยกว่า 2% ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 0.075 โมล และพบโครงสร้างแบบเส้นลวดนาโนที่มีความยาวที่มีน้อยกว่า 25 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3-4 ไมโครเมตร จนกระทั่งเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นถึง 0.010 โมล พบสัณฐานวิทยาแบบเส้นลวดนาโนอย่างสมบูรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.3e-f โดยเส้นลวดนาโนดังกล่าวมีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 20 นาโนเมตร และและความยาวมากกว่า 5 ไมโครเมตร (aspect ratio > 250)

โดยทั่วไปสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดนิวเคลียสของผลึกและอัตราการเจริญเติบโตของผลึก ซึ่งปัจจัยดังกล่าวจะถูกกำหนดโดยปัจจัยต่าง ๆ เช่น โครงสร้างผลึกโดยธรรมชาติ ชนิดสารตั้งต้น ความเข้มข้น เป็นต้น ในกรณีที่ถ้าอัตราการเกิดนิวเคลียสของผลึกมีค่ามากกว่าอัตราการเจริญเติบโตของผลึก จะทำให้ผลึกของสารผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็ก ในทางตรงกันข้ามถ้าอัตราการเกิดนิวเคลียสของผลึกมีค่าน้อยกว่าอัตราการเจริญเติบโตของผลึก จะทำให้ผลึกของสารผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็ก ซึ่งในการทดลองนี้เมื่อใช้ความเข้มข้นสูงของสารตั้งต้น จะเร่งให้อัตราการเติบโต

ของผลึกสูงกว่าอัตราการเกิดนิวเคลียสของผลึก ทำให้การเจริญเติบโตของของสารผลิตภัณฑ์เกิดการเจริญเติบโตในทิศทางเดียวกัน คือ เส้นลวดนาโน

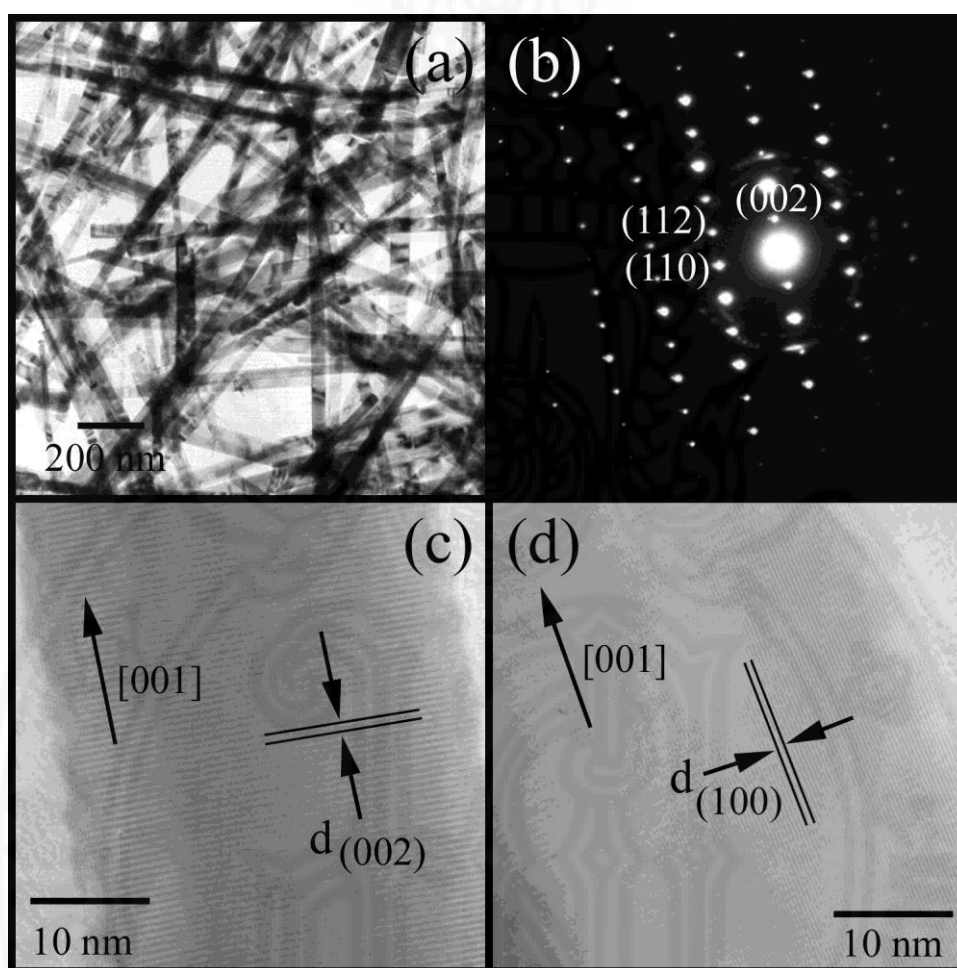


รูปที่ 3.4 ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีการโซลโวเทอร์มอลโดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.0100 mol โดยใช้ (a) 150 °C 24 h (b) 180 °C 24 h (c) 200 °C 48 h และ (d) 200 °C 72 h

การตรวจสอบกลไกในการเกิดเส้นลวดนาโน CdS จึงได้ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของเส้นลวดนาโน CdS โดยเลือกความเข้มข้น 0.010 โมลของสารตั้งต้นมาศึกษาผลกระทบบ้างว่า สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่อุณหภูมิ 150-200 °C เวลา 24-72 ชั่วโมง พบว่าสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล CdS เมื่อเทียบกับมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 41-1049¹

ภาพ SEM ของ CdS ที่สังเคราะห์ที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.010 โมล ณ อุณหภูมิและเวลาที่ทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน ดังรูปที่ 3.4 รูปที่ 3.4a แสดง CdS ที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงให้เห็นสัณฐานวิทยาผสมระหว่างอนุภาคนาโนที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และแท่งนาโนที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางต่ำกว่า 30 นาโนเมตรและความยาวต่ำกว่า 1 ไมโครเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 180 องศาเซลเซียส ที่เวลาเดียวกัน รูปร่างลักษณะของผลิตภัณฑ์ CdS เปลี่ยนไปเส้นลวดนาโนเกือบสมบูรณ์ ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวของเส้นลวดนาโนต่ำกว่า 30 นาโนเมตรและยาวกว่า 1 ไมครอน (aspect ratio ระหว่าง 33-50) และตรวจพบอนุภาคนาโนน้อยกว่า 1% เมื่อเพิ่ม

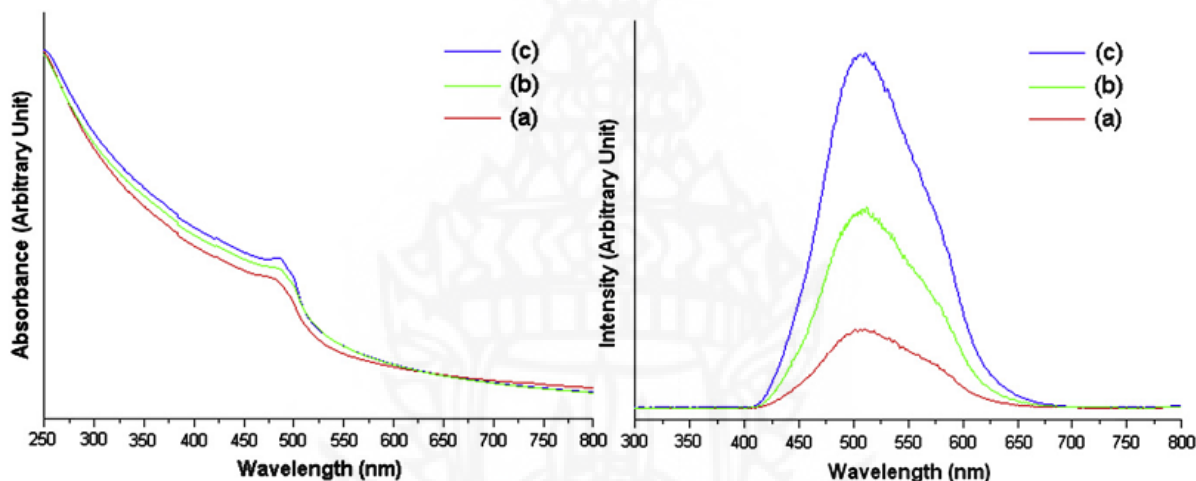
อุณหภูมิจนถึง $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เส้นลวดนาโนที่มี aspect ratio > 250 เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ดังแสดงในรูป 3.3e-f แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 48 และ 72 ชั่วโมง (รูป 3.4c-d) ความยาวของเส้นลวดนาโนกลับลดลงอยู่ในช่วงประมาณ 500 นาโนเมตร - 1 ไมโครเมตร และ 300 - 800 นาโนเมตร ตามลำดับ เนื่องจากอาจเกิดขึ้นจากเส้นลวดนาโนเกิดการแตกหักขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของ microstrain ในเส้นลวดนาโน ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM สามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์เส้นลวดนาโน CdS ที่มีค่า aspect ratio สูงกว่า 250 คือ ใช้สารตั้งต้น $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ที่ความเข้มข้น 0.010 โมล ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.5 ภาพ (a) TEM (b) SAED pattern และ (c, d) HRTEM ของเส้นลวดนาโน CdS

รูปที่ 3.5 แสดงให้เห็นภาพ TEM และ HRTEM และ SAED ของเส้นลวดนาโน CdS ซึ่งรูป TEM แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเส้นลวดนาโน CdS ที่สังเคราะห์ได้มีความสม่ำเสมอทั้งขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางและความยาว นอกจากนี้ SAED แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนแบบจุด ซึ่งยืนยันได้ว่า เส้นลวดนาโนเป็นผลึกเดี่ยว นอกจากนี้สามารถคำนวณระนาบต่าง ๆ คือว่า (110), (112) และ (002) ในทิศทาง $[-110]$ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเส้นลวดนาโนขนานไปในระนาบ (002) ทำให้สามารถสรุปได้ว่าเส้นลวดนาโนเจริญเติบโตในทิศทาง $[001]$ นอกจากนี้รูป HRTEM สามารถวัด d-spacing ได้

เท่ากับ 0.336 และ 0.358 นาโนสตรองกับระนาบ (002) และ (100) ของโครงสร้างผลึกเฮกซะโกนอล CdS โดยทั่วไปการเจริญเติบโตของผลึกจะขึ้นอยู่กับอีกหนึ่งปัจจัยคือ พลังงานพื้นผิว (surface energy) ซึ่งพลังงานที่พื้นผิวของหน้าระนาบ (001) ของโครงสร้าง CdS มีพลังงานสูงกว่าไปหน้าอื่น ๆ เช่น (100) และ (110) เนื่องจากความหนาแน่นการจัดเรียงของอะตอม จึงทำให้ระนาบ (001) เจริญเติบโตได้เร็วกว่าระนาบอื่น ๆ ซึ่งเป็นอีกปัจจัยหนึ่งในการเกิดเส้นลวดนาโน CdS^{7, 8}



รูปที่ 3.6 การดูดกลืนของ UV-Visible และ PL ของ CdS ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธี

การโซลโวเทอร์มอลที่ความเข้มข้นสารตั้งต้น (a) 0.0001, (b) 0.0050 และ (c) 0.0100 mol

จากรูปที่ 3.6 จะเห็นได้ว่าการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Visible ของโครงสร้างนาโน CdS จะพบการดูดกลืนสูงสุดที่ 480 นาโนเมตรสำหรับเส้นลวดนาโน CdS เมื่อเทียบกับการดูดกลืนแสงและแถบพลังงานช่องว่างของวัสดุ CdS ขนาดใหญ่ (bulk CdS) มีค่าเท่ากับ 512 นาโนเมตรโดยเห็นได้ว่าเส้นลวดนาโน CdS จะเกิดการเคลื่อนตำแหน่งไปทางคลื่นสั้นน้ำเงินเนื่องจากผลการคุมขังควอนตัม (quantum confinement effect) ของวัสดุนาโน นอกจากนี้เส้นลวดนาโน CdS แสดงการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 512 nm^{4, 10}

3.5 ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย

1. Anukorn Phuruangrat, Titipun Thongtem, Pimsuda Pongphab and Somchai Thongtem, Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties, Solid State Sciences 14 (2012) 1023-1029.

3.6 เอกสารอ้างอิง

1. Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract. Data, PA 19073-3273, U.S.A.(2001).

2. P. Thangadurai, S. Balaji and P.T. Manoharan, Growth and mechanism of CdS nanorods by microstructure analysis, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 420-424.
3. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, Characterization of mutipod cadmium sulfide synthesized by aminothermal method, *Chalcogenide Lett.*, 7 (2010) 605-608.
4. S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song and Z. Xiao, Synthesis of uniform CdS nanowires in high yield and its single nanowire electrical property, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 2941-2945.
5. H.M. Fan, Z.H. Ni and Y.P. Feng, Anisotropy of electron-phonon coupling in single wurtzite CdS nanowires *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 171911.
6. H.M. Fan, X.F. Fan, Z.H. Ni, Z.X. Shen, Y.P. Feng and B.S. Zou, Orientation-Dependent Raman Spectroscopy of Single Wurtzite CdS Nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 12 (2008) 1865-1870.
7. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, *Journal of Experimental Nanoscience*, *J. Exp. Nanosci.*, 4 (2009) 47-54.
8. Y.W. Jun, J.H. Lee, J.S. Choi and J.W. Cheon, Symmetry-Controlled Colloidal Nanocrystals: Nonhydrolytic Chemical Synthesis and Shape Determining Parameters. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14795-14808.
9. S. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, J. Yan, W. Tan, Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanorods by a simple solution chemistry method, *Mater. Sci. Eng. B* 166 (2010) 158-162.

บทที่ 4

Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods**4.1 สารเคมี**

11. แคดเมียมไนเตรดเตตระไฮเดรต (Cadmium nitrate tetrahydrate, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ ≥ 99 % บริษัท Sigma-Aldrich Cheminc ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
12. แอมโมเนียมซัลไฟด์ (Ammonium sulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) ความบริสุทธิ์ 20 % ในน้ำ บริษัท Sigma-Aldrich Cheminc, สวิตเซอร์แลนด์
13. เอทิลีนไดเอมีน (Ethylendiamine, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) ความบริสุทธิ์ ≥ 99.5 % บริษัท Fluka ประเทศ เยอรมนี
14. เอทานอล (Ethanol) ความบริสุทธิ์ 95%
15. น้ำกลั่น (Distilled water)

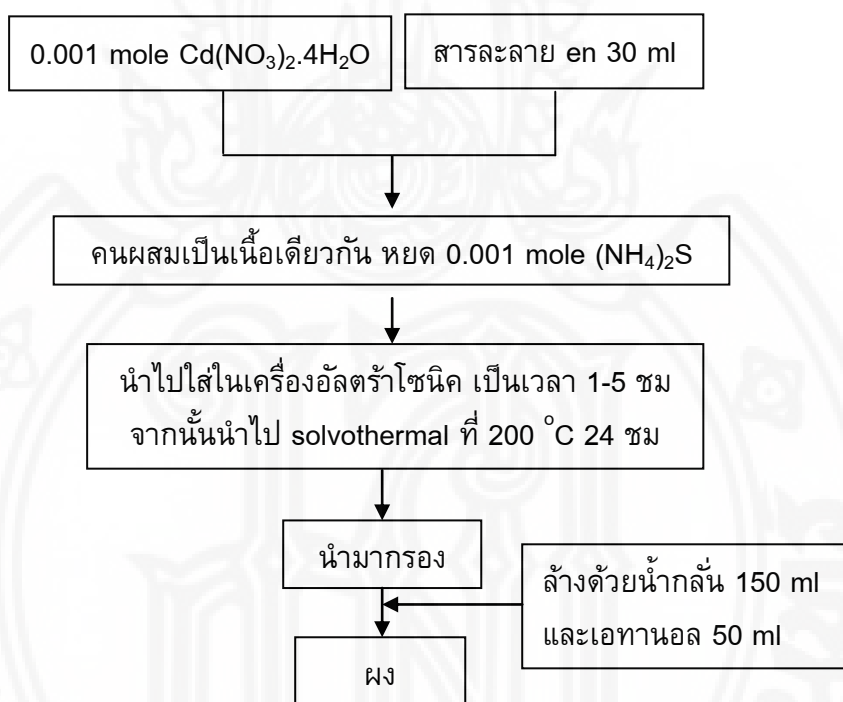
4.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscopy ; SEM) รุ่น JEM-6335, ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan
13. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffraction ; XRD) รุ่น D-500 บริษัท Siemens, Germany
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscopy ; TEM) รุ่น JEM 2010, บริษัท JEOL, Japan
15. เครื่องทดสอบการดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวี-วิสิเบิล (UV-Visible spectrophotometer) รุ่น Lambda 25 บริษัท Perkin- Elmer, USA
16. เครื่องรามานสเปกโทรสโคปี (Raman spectroscopy) รุ่น HORIBA JOBIN YVON T64000 บริษัท บริษัท HORIBA JOBIN. YVON, France

4.3 วิธีการทดลอง

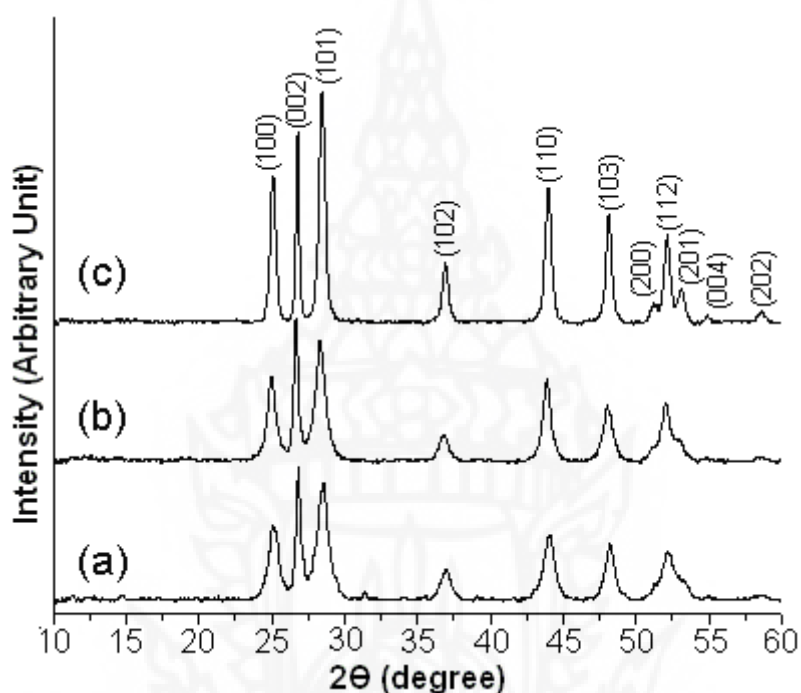
สำหรับการเตรียมโครงสร้างหนึ่งมิติแคดเมียมซัลไฟด์โดยวิธีอุลตราโซนิกตามด้วยโซลโวเทอร์มอลจะมีวิธีการทดลองดังนี้ ซึ่งสารตั้งต้นของ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ น้ำหนัก 0.3085 กรัม (0.001 โมล) มาละลายในสารละลายเอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine, en) ภายในการคนต่อเนื่อง จากนั้นจึงหยดสารละลาย 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ความเข้มข้น 0.001 mole จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไปอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง สารละลายจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสารละลายสีเขียวยเป็นสารละลายสีน้ำเงินแกมเขียว

นำสารละลายสารละลายสีน้ำเงินแกมเขียวที่ผ่านการอุลตราโซนิกไปใส่ในท่อ Teflon แล้วทำการปิดฝา solvothermal reactor จากนำ solvothermal reactor ไปให้ความร้อนที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ถูกกรองล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลหลาย ๆ ครั้งเพื่อสารตกค้างและอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สามารถสรุปวิธีการทดลองดังแผนภาพที่ 4.1 นำผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ไปศึกษาสมบัติโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยาและสมบัติทางแสงด้วยเครื่องมือต่าง ๆ



แผนภาพที่ 4.1 การเตรียมเส้นลวดนาโนแคดเมียมซัลไฟด์ (CdS nanowires)

4.4 ผลการทดลองและอภิปราย



รูปที่ 4.1 XRD patterns ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 1, (b) 3 และ (c) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง

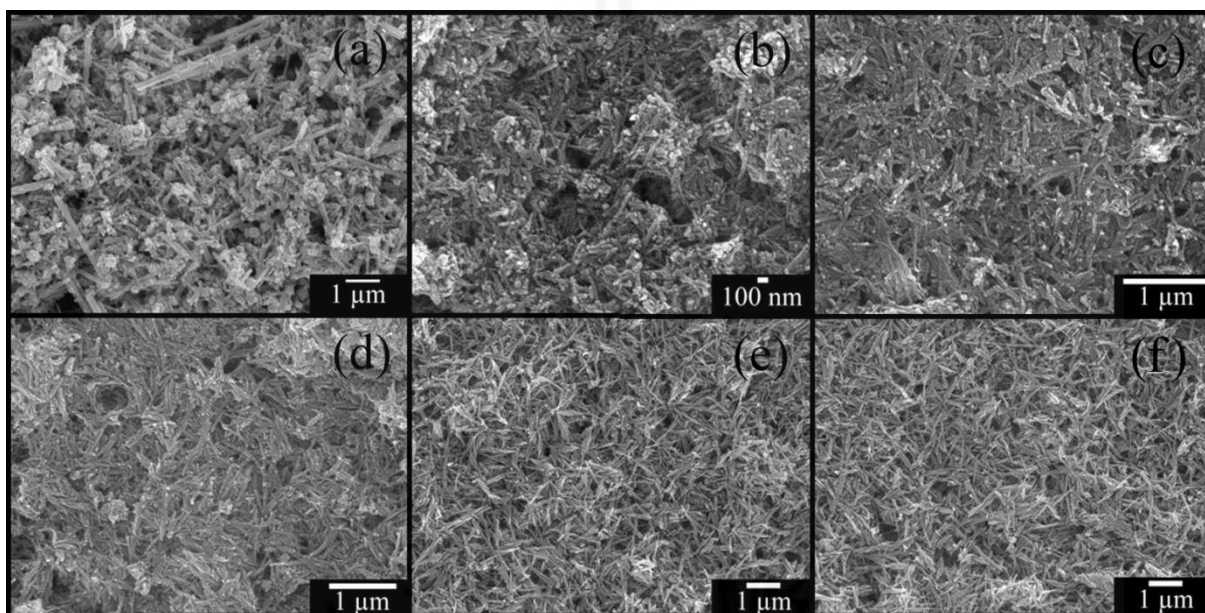
รูปที่ 4.1 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถเห็นระนาบการเลี้ยวเบนของ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) และ (202) ของโครงสร้างเอกซะโกนอล CdS เมื่อเทียบกับ JCPDS หมายเลข 41-1049¹ เป็นสารอ้างอิง จะเห็นได้ว่าความเข้มของพีกที่ปรากฏในช่วง $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ มีความเข้มของพีกสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการอุลตราโซนิกสารนานขึ้น แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของ CdS สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ปรากฏพีกอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากสิ่งปนเปื้อน เช่น $\text{Cd}(\text{OH})_2$ หรือ CdO เป็นต้น

ระดับการจัดเรียงตัวในทิศทางแกน C (degree of the c orientation) ของสารผลิตภัณฑ์สามารถคำนวณโดยอาศัยความสัมพันธ์ของความเข้มของระนาบ (relative texture coefficient, TC)^{2,3} ซึ่งในที่นี้จะคำนวณจากความเข้มพีกของระนาบ (100) และ (002) ดังแสดงในสมการที่ 3.1

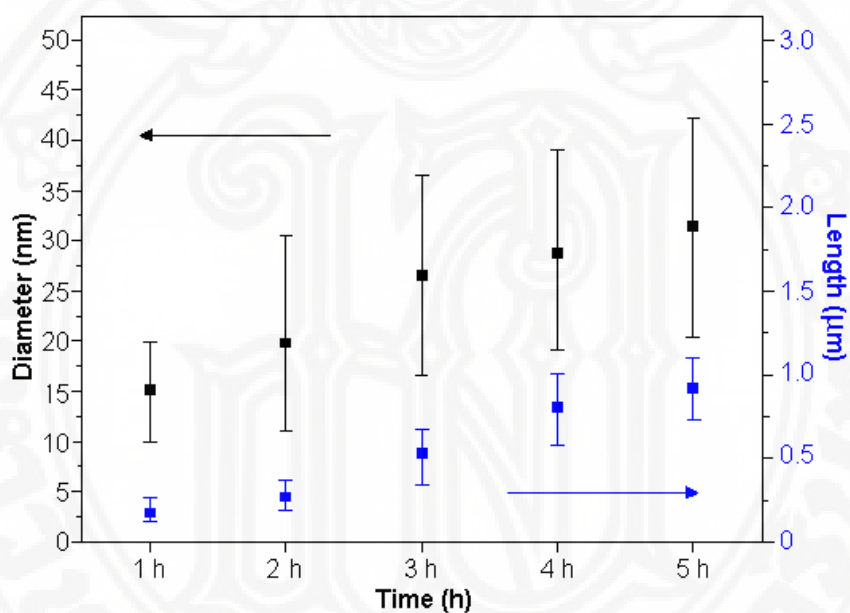
$$TC_{002} = \frac{(I_{002}/I^\circ 002)}{[I_{002}/I^\circ 002 + I_{100}/I^\circ 100]} \quad (3.1)$$

โดยกำหนดให้ TC_{002} คือ relative texture coefficient of the (002) over the (100) diffraction peak, I_{002} และ I_{100} คือ ความเข้มพีกของระนาบ (002) and (100) ที่ได้จากการทดลอง และ I°_{002} and I°_{100} คือ ความเข้มพีกของระนาบ (002) and (100) ที่ได้จากการฝังผลึกที่มีการโตแบบสุ่ม ซึ่งค่า TC_{002}

ของผงผลึก CdS ที่มีการโตแบบสุ่ม = 0.5 แต่จากการทดลองพบว่าค่า TC_{002} ของสารผลิตภัณฑ์ที่มีค่า = 1.53 ซึ่งทำให้สันนิษฐานได้ว่าสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่เตรียมขึ้นมีการโตในทิศทางแกน c



รูปที่ 4.2 SEM ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4 และ (f) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง

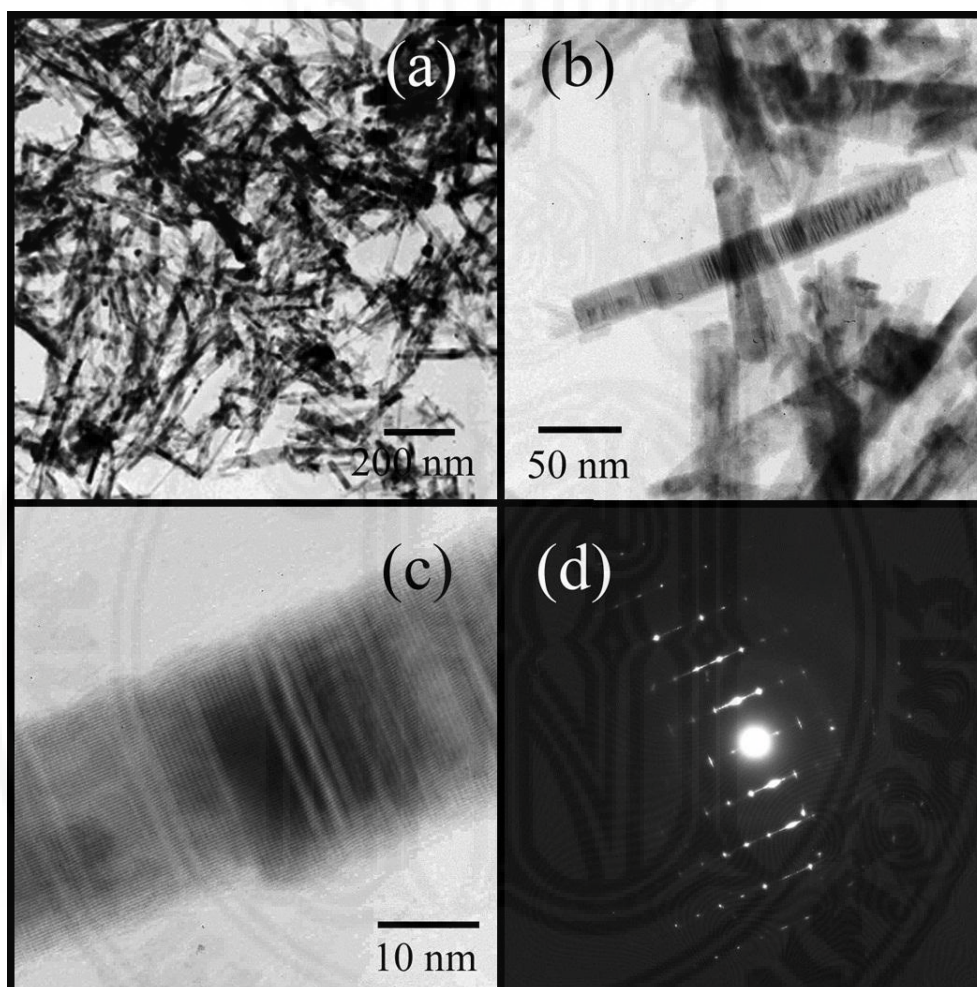


รูปที่ 4.3 เส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวของเส้นลวดนาโน CdS

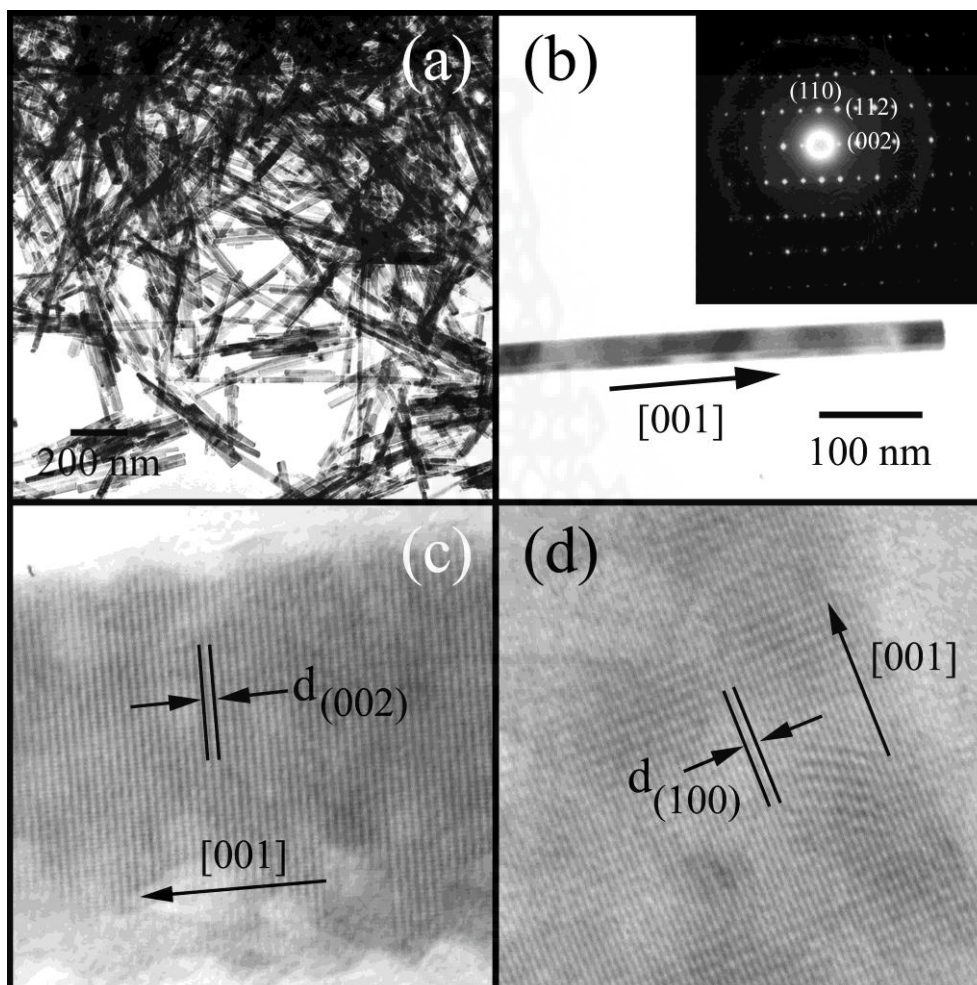
รูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงภาพ SEM ของโครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ CdS และเส้นผ่าศูนย์กลางและความยาวของเส้นลวดนาโน CdS จากรูป SEM ของผลิตภัณฑ์ CdS ที่เตรียมด้วยวิธีอุลตราโซนิกเป็นเวลา 0 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 4.2a พบว่า

สารผลิตภัณฑ์มีสัณฐานวิทยาส่วนผสมระหว่างอนุภาคลักษณะคล้ายแท่งระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรผสมกัน แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำอุลตราโซนิกเป็น 1-5 ชั่วโมงตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 4.2b-f จะเห็นได้ว่าสัณฐานวิทยาของ CdS ยังคงเป็นแท่งเหมือนเดิมแต่มีความเป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโนเมตรมากขึ้น โดยพบว่าสัณฐานวิทยาผลิตภัณฑ์ CdS ที่เตรียมด้วยวิธีอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง พบสัณฐานวิทยาแบบแท่งนาโนเท่านั้น ซึ่งมีความยาวประมาณ 200 เมตรและเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 เมตร ไม่พบสัณฐานวิทยาแบบอื่น ๆ เมื่อทำการเพิ่มเวลาอุลตราโซนิกเป็น 5 ชั่วโมงพบว่าความยาวของแท่งนาโน CdS เพิ่มขึ้นเป็น 1-3 ไมโครเมตรยาวและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-30 นาโนเมตร

การเปลี่ยนแปลงความยาวและขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของแท่งนาโน CdS สามารถสรุปได้ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของแท่งนาโนเกือบไม่เปลี่ยนแปลง แต่ความยาวของแท่งนาโน CdS เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการอุลตราโซนิกจาก 1 ชั่วโมง เป็น 5 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 TEM และ HRTEM และ SAED pattern ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง

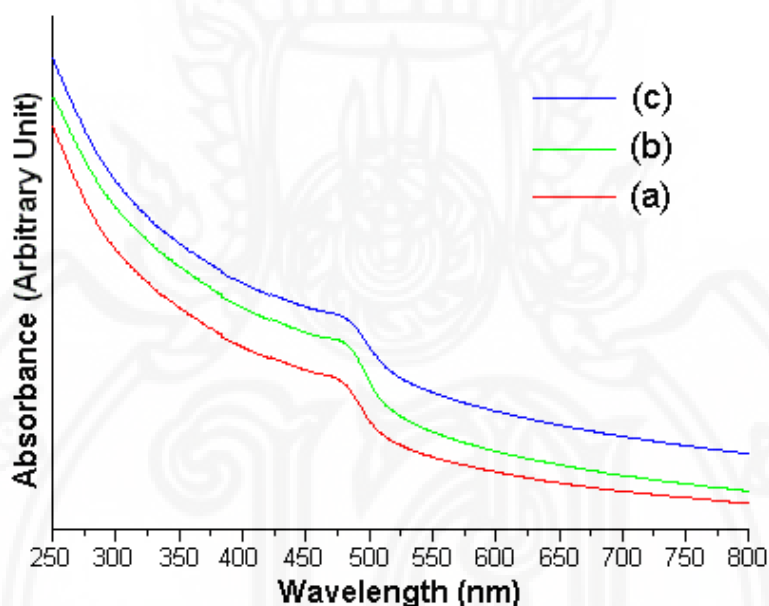


รูปที่ 4.5 TEM และ HRTEM และ SAED pattern ของสารผลึกภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง

การตรวจสอบสัณฐานวิทยาผลึกภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1 และ 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง ถูกตรวจสอบด้วย TEM , HRTEM และ SAED รูปที่ 4.4 แสดงรูป TEM , HRTEM และ SAED ของ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของแท่งนาโน CdS มีความยาวค่อนข้างสั้นและไม่สม่ำเสมอ รูปที่ 4.4b แสดงพื้นผิวของแท่งนาโนไม่เรียบ โดยที่แท่งนาโนมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 นาโนเมตรและมีความยาวอยู่ในช่วง 200-400 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังสังเกตเห็น planar defects ที่เกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการเจริญเติบโตของแท่งนาโนดังแสดงในรูป HRTEM นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) แสดงในรูปที่ 4.4d แสดงว่าแท่งนาโนเป็นผลึกเดี่ยว เมื่อทำการเพิ่มระยะเวลาอุลตราโซนิกเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แท่งนาโน CdS (รูปที่ 4.5a) มีเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วง 15-20 นาโนเมตรและมีความยาวของแท่งนาโนประมาณ 600-1,000 นาโนเมตรโดยที่ไม่พบ planar defectsเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าแท่งนาโน CdS มีความเป็นผลึกสูง จากรูป SAED ที่เลือกบริเวณจากแท่งนาโนเดี่ยวในรูปที่ 4.5b แสดงระนาบผลึก CdS (110) , (112) และ(002) ที่มีโซน [1-10] แสดงให้เห็นว่าแท่งนาโนเดี่ยว CdS มีทิศทางโตในแนวแกน c ซึ่งสอดคล้อง

กับรูปที่ 4.5 c-d แสดงภาพ HRTEM ของแท่งนาโนเดี่ยว ซึ่งวัดระนาบได้ 0.335 และ 0.358 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (002) และ (100) ของโครงสร้างผลึก

กลไกการเกิดแท่งนาโน CdS สามารถอธิบายได้ด้วยกลไก solvent coordination molecular template (SCMT)⁴⁻⁷ ในงานวิจัยครั้งนี้การเจริญเติบโตทิศทางเดียวของแท่งนาโนเกิดปฏิกิริยาโดยผ่านอนุพันธ์ของสารประกอบระหว่าง Cd^{2+} และ S^{2-} ไอออนในสารละลาย en โดยที่ในกระบวนการ SCMT นั้น สารละลาย en ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างการที่ยึดระหว่างระนาบของ CdS ในแต่ละระนาบเกิดเป็นสารประกอบระหว่างอนินทรีย์/อินทรีย์ขึ้นในระหว่างกระบวนการอุลตราโซนิกเกิดเป็นสารประกอบ CdS.0.5en ขึ้น ซึ่ง N อะตอมของ en จะทำหน้าที่เป็นลิแกนด์เนื่องจากอิเล็กตรอนโดดเดี่ยวที่ให้ อิเล็กตรอนแก่ Cd^{2+} ไอออนในแต่ละชั้นอนินทรีย์เกิดเป็นโครงสร้างหนึ่งมิติสารประกอบระหว่างอนินทรีย์/อินทรีย์ขึ้น ดังนั้นเมื่อผ่านกระบวนการโซลโวเทอร์มอล โมเลกุล en จะถูกกำจัดออกจากโครงสร้าง CdS.0.5en และเกิดโครงสร้างหนึ่งมิติ CdS ขึ้น



รูปที่ 4.6 UV-visible absorption ของสารผลิตภัณฑ์ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา (a) 1, (b) 3 และ (c) 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง

สมบัติทางแสงของแท่งนาโน CdS ถูกตรวจวัดโดย UV-Visible spectroscopy ที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 4.6 สเปกตรัมของแท่งนาโน CdS แสดงตำแหน่งการดูดกลืนสูงสุดที่ประมาณ 487 นาโนเมตร (2.55 eV), 482 นาโนเมตร (2.57 eV) และ 479 นาโนเมตร (2.59 eV) สำหรับ CdS ที่ถูกอุลตราโซนิกเป็นเวลา 1, 3 และ 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C 24 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งการเคลื่อนตำแหน่งไปยังแถบแสงสีฟ้าเมื่อเปรียบเทียบกับ bulk CdS มีการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 512 นาโนเมตร (2.42 eV) เนื่องจากผลการคุมขังควอนตัม (quantum confinement effect) ของวัสดุ นาโน^{8,9}

4.5 ผลสัมฤทธิ์ของงานวิจัย

1. Anukorn Phuruangrat , Titipun Thongtem, Somchai Thongtem, Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods, Powder Technology, 233 (2013) 155–160.

4.6 เอกสารอ้างอิง

1. Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A. (2001).
2. M. Rajabi, R.S. Dariani, A.I. Zad, Comparative study of ZnO nanostructures grown on silicon (100) and oxidized porous silicon substrates with and without Au catalyst by chemical vapor transport and condensation J. Alloy Compd. 509 (2011) 4295–4299.
3. Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, J. Wu, K. Gao, P. Lu, D. Xue, Influence of heat treatment on the nanocrystalline structure of ZnO film deposited on p-Si, J. Alloy Compd. 481 (2009) 885–889.
4. Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. Qian, Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanorod, Inorg. Chem. 38 (1999) 1382–1387.
5. Z.X. Deng, L. Li, Y. Li, Novel Inorganic-organic-layered structures: crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one-dimensional CdE (E = S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine, Inorg. Chem. 42 (2003) 2331–2341.
6. X. Wang, Y. Li, Solution-Based Synthetic strategies for 1-D nanostructures, Inorg. Chem. 45 (2006) 7522–7534.
7. Z.X. Deng, C. Wang, X.M. Sun, Y.D. Li, Structure-directing coordination template effect of ethylenediamine in formations of ZnS and ZnSe nanocrystallites via solvothermal route, Inorg. Chem. 41 (2002) 869–873.
8. S. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, J. Yan, W. Tan, Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanorods by a simple solution chemistry method Mater. Sci. Eng. B 166 (2010) 158–162.
9. Y.C. Zhang, G.Y. Wang, X.Y. Hu, Solvothermal synthesis of hexagonal CdS nanostructures from a single-source molecular precursor J. Alloy Compd. 437 (2007) 47–52.



ภาคผนวก ก
วารสารตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CdS NANOWIRES BY POLYETHYLENE GLYCOL-ASSISTED SOLVOTHERMAL REACTION

ANUKORN PHURUANGRAT*

*Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand*

Cadmium sulfide nanowires have been successfully synthesized via polyethylene glycol-assisted solvothermal method at 200 °C for 24 h. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), selected area electron diffraction (SAED), high resolution electron microscopy (HRTEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Visible spectroscopy, respectively. The XRD and SAED results indicated that as-synthesized CdS samples are single phase with hexagonal structure. The SEM images show morphologies of CdS nanorods and nanowires for PEG-free and PVA-added in precursors with growth direction along [001] direction. The optical absorbance spectra of products showed that a strong absorption appeared at 487 nm for CdS nanorods and 480 nm for CdS nanowires.

(Received October 3, 2011; accepted November 25, 2011)

Keywords: Cadmium sulfide; Polyethylene glycol; Solvothermal method

1. Introduction

One-dimensional (1D) materials (nanowires, nanorods, nanoribbons and nanotubes) have attracted considerable research activities due to their immense potential for fundamental studies of the roles of dimensionality and size in their physical properties as well as for application in optoelectronic nanodevices and functional materials [1-3]. CdS is one of the most important groups II-VI semiconductors due to its wider band width (2.5 eV for the bulk hexagonal wurtzite structure and 3.53 eV for bulk cubic zinc blende structure) and non-linear optical properties [3-5]. CdS nanomaterials have already shown vital applications in light-emitting diodes, solar cell, or other optoelectronic devices [6-7]. Physical synthesis, such as chemical vapor deposition (CVD), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) and thermal evaporation, have been developed to synthesize 1D CdS nanostructures [8-13]. However, those methods usually require special instruments, high vacuum or high temperature. Compared to the chemical route, the solvothermal method is a facile, one-step, inexpensive, simple, morphology and size controlled and highly efficient synthetic approach for the preparation of 1D CdS nanostructures [14-17].

In this research, one-dimension CdS nanostructures were synthesized by PEG-assisted solvothermal. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), selected area electron diffraction (SAED), high resolution electron microscopy (HRTEM), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Visible spectroscopy, respectively.

2. Experiment

In a typical procedure, 0.005 moles of cadmium nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), and thiourea (NH_2CSNH_2) were mixed with 50 ml ethylenediamine (en). After that 0.0 and 0.5 g polyethylene glycol (PEG) M.W. 10,000 was added into the solution. Then it was put into a Teflon-lined

*Corresponding authors: phuruangrat@hotmail.com

autoclave. The autoclave was heated at 200 °C for 24 h. The products were filtered, washed with distilled water and absolute alcohol several times to remove the impurities and dried at 80 °C for 12 h, the yellow powders were collected for characterization.

X-ray powder diffraction (XRD) was recorded using a Siemens D500 x-ray diffractometer with graphite monochromatized Cu K α radiation with the scanning angle 2θ ranging from 15 ° to 60 °. Raman spectroscopy was recorded on HORIBA JOBIN YVON T64000 with a 50 mW Ar laser (514.5 nm). A scanning electron microscopy (SEM) of JEOL JSM-6335F was operated at 15 kV. Transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and), selected area electron diffraction (SAED) were performed with a JEOL, JEM-2010 microscope operated at 200 kV. The room temperature UV-visible spectra were obtained on a UV-Visible spectrometer Perkin Elmer LAMBDA 40 at wavelength range of 200-800 nm with scan rate 0.5 nm.sec⁻¹.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows XRD patterns of the products. All the diffraction peaks can be indexed as (110), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) and (004) planes of hexagonal CdS structure with comparing to the JCPDS No. 41-1049 [18]. It can be seen that the intensities of (002) plane are higher than standard, which suggests that products have a preferential growth along the [002] direction.

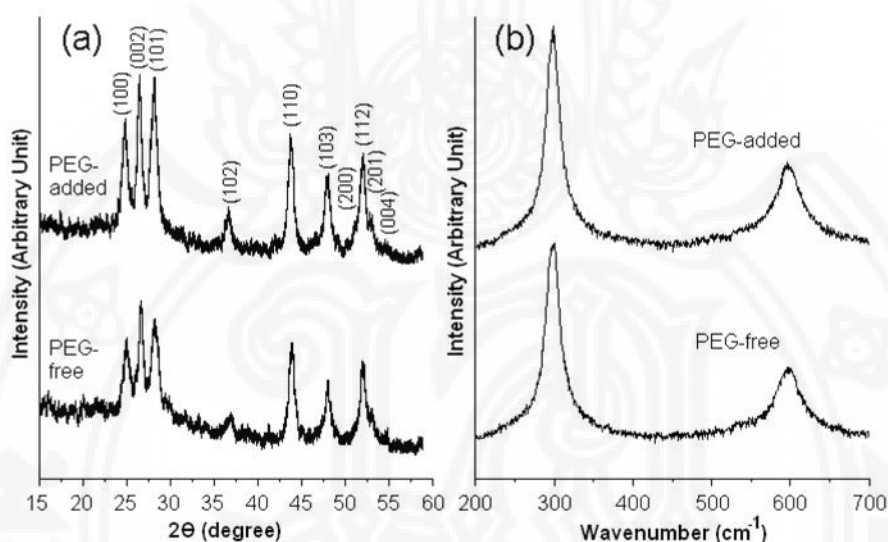


Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) Raman spectra of products were synthesized by solvothermal method at 200 °C for 24 h

The hexagonal CdS have C_{6v}⁴ space group. Its Raman actives are 1A₁ + 1E₁ + 2E₂ (E_{2H} and E_{2L}) but 2B₂ modes are silent. The phonon polarization for the A₁ branch is in the z direction. But for the doubly degenerate E₁ and E₂ branches, the phonon polarizations are in the x–y plane. The wurtzite structure is noncentrosymmetric. Therefore, both A₁ and E₁ modes split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components. Raman spectra of the products (Fig. 1b) show the same position of 1LO and 2LO for A₁ mode at 300 and 601 cm⁻¹, polarizing in the x–z face and strong coupling to the exciton along c-axis [19-21].

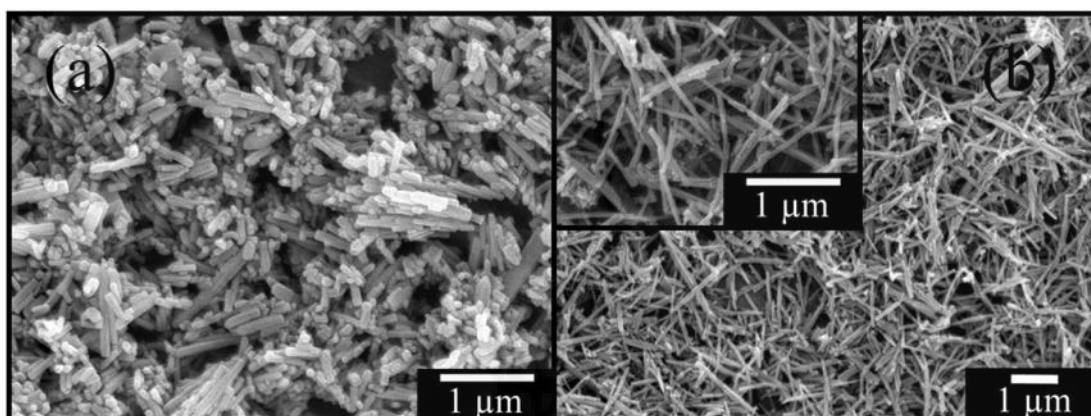


Fig. 2 SEM image of as-synthesized CdS nanostructures synthesized by solvothermal method at 200 °C for 24 h with (a) PEG-free and (b) PEG-added.

Fig. 2 shows the SEM images of as-synthesized CdS nanostructures without and with PEG-added. In PEG-free, CdS nanorods with an average length of 100-800 nm and a diameter of 60 nm were obtained. It was observed that the CdS nanorods transformed to nanowires by added PEG in precursor as shown in Fig. 2b. The product prepared in the presence of PEG is composed of CdS nanowires with an average length of 2-4 μm and a diameter of 20-30 nm. Therefore, CdS nanostructures with high aspect ratio were produced by PEG-added as capping reagent, resulting in the formation of CdS nanowires.

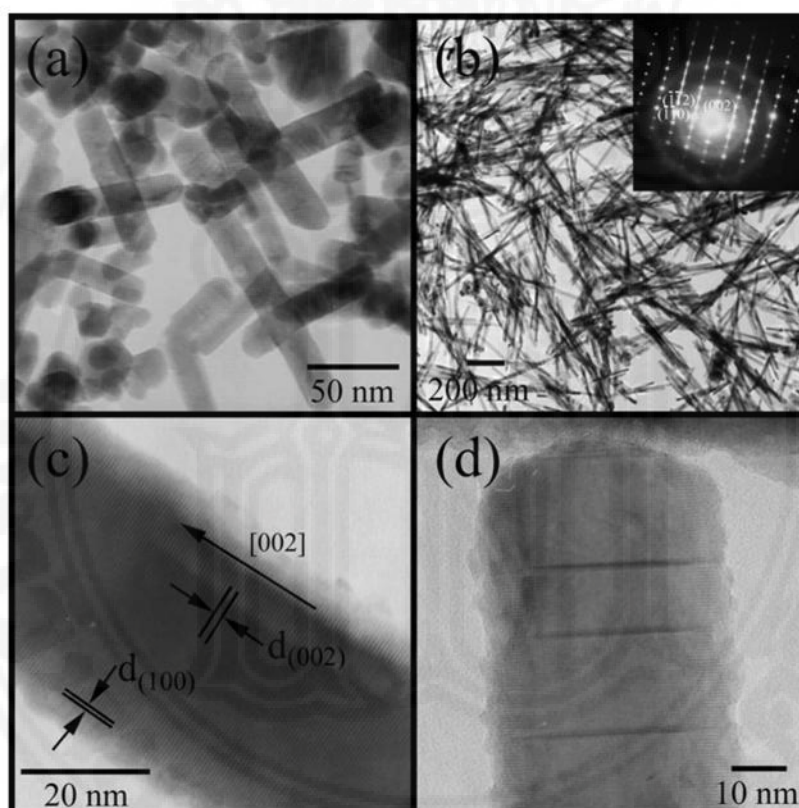


Fig. 3 TEM image, SAED pattern and HRTEM image of as-synthesized CdS nanostructures synthesized by solvothermal method at 200 °C for 24 h with (a) PEG-free and (b-d) PEG-added.

Fig. 3 shows the TEM image, SAED patterns and HRTEM image of CdS without and with PEG-added prepared by solvothermal at 200 °C for 24 h. The product (Fig. 3a) is composed of CdS nanorods with length of 50-200 nm and diameter of length about 15-20 nm. While the product produced by PEG-added at 200 °C for 24h (Fig. 3b), the aspect ratio of 1D CdS nanostructure was increased from 8-50 of CdS with PEG-free to 100-250 of CdS with PEG-added. The diameter and length of CdS nanowires were about 20-30 nm and 2-4 μm. That result indicates that the PEG has influence on the formation of CdS nanowires. SAED pattern as inserted in Fig. 3b displayed a bright spot pattern which indicated that products are single crystalline. It can be indexed to (-1-10), (-1-1-2) and (00-2) planes of hexagonal CdS structure with [-110] as zone axis. HRTEM image shows lattice fringes which are parallel and perpendicular to the growth direction of single nanowires with the spaces of 0.358 and 0.336 nm. They correspond with those of (100) and (002) planes of hexagonal CdS phase. HRTEM image of single CdS nanowire as shown in Fig. 3d found a straight traverse stripes on the nanowire which may be attributed to defects during the growth process. Stacking faults as planar defect are the most frequently observed planar defects in 1D wurtzite semiconductor nanomaterials [22-25]. Stacking faults are formed by a change in stacking sequence of atomic planes. In the wurtzite semiconductor nanomaterials, there are three possible types of stacking faults as I1, I2, and E in bulk materials, which are produced by extracting one layer, extracting two layers, and inserting a layer, respectively. In this case, it found the stacking defect along [0001] direction was due to the shape effect of the planar defects in *c* plane. The atom arrangement of perfect hexagonal CdS structure is a ABABAB stacking sequence parallel to the (001) plane [22]. However, a new sequence identified as to be ...ABABCACABAB... as I1 and an I2 stacking faults can be formed in growth stage. The ABABAB stacking sequence changes to ABCABC in some local areas as shown in Fig. 3d, corresponding to the formation of the zinc blende CdS phase in the wurtzite-matrix [22-24].

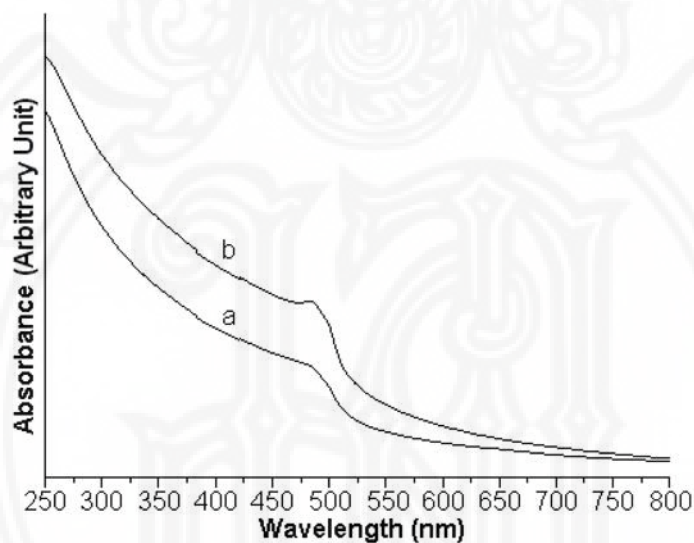
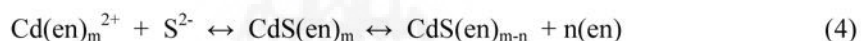


Fig. 4 UV-Visible spectra of as-synthesized CdS nanostructures synthesized by solvothermal method at 200 °C for 24 h with (a) PEG-free and (b) PEG-added.

The possible formation mechanism of 1D CdS has two possible routes. Firstly, the Cd²⁺ ions can complex with thiourea (Tu) to form [Cd–Tu]²⁺ complexes. After that Cd–Tu complexes decompose under solvothermal condition to produce 1D CdS nanostructures with grow along [002] direction due to the minimum surface energy effect [3, 25, 26, 27]. The process can be expressed as the following equation (1):



However, en has often been used as a complexing agent to the synthesis of 1D materials in the solvothermal process because of its strong chelate-forming ability. The coordination ability of en is much stronger than Tu and the complex ion $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ will form in solution instead of $[\text{Cd}(\text{Tu})_2]^{2+}$. The Tu reacts with a small amount of H_2O in the system to produce S^{2-} . Finally, CdS nanorods nucleated and grew by the following reactions as below [3, 5, 25, 27] :



The reaction rate is relatively slow due to the slow release rate of S^{2-} ion as a precursor to form complex with en, and S^{2-} ion also has a relatively weak intermolecular coordinating to Cd^{2+} ion ($\log \beta_2 = 10.09$, and β_2 is a constant of the complex ion $\text{Cd}(\text{en})_2^{2+}$) [3, 20, 25]. The slow reaction rate can play a role in the crystal growth towards 1D CdS nanostructure. The CdS nucleate grow along the $\{001\}$ plane according to closed-packing effect which causes it to form 1D CdS nanostructure [3]. When a PEG was added in the solution at the same condition, the length of CdS increased several times and formed to nanowires. The strong interaction of PEG with the side faces of CdS nanorods is higher than that with their ends along c -axis. Therefore, PEG inhibited the growth of side faces by capping them heavily, in comparison to the end faces with less capping by PEG, remaining as highly active for the continuous growth [2, 20]. As a result, the orientation growth along c -axis was advantaged. Therefore, PVA has the influence on 1D growth of CdS nanostructures.

The UV-Visible spectra of CdS nanostructures is shown in Fig. 4. It can be observed that a strong absorption appeared at 487 nm for CdS nanorods and 480 nm for CdS nanowires which are assigned to the first excitation of CdS [28]. The band gap energy of product was calculated by the Planck's equation [29]. The calculated band gap energies from UV-visible absorption for CdS nanorods and nanowires are 2.54 eV and 2.58 eV, respectively. In comparison to the CdS bulk material with 2.42 eV band gap and maximum absorption 512 nm [28, 30], CdS nanowires and nanorods showed a blue shift due to quantum confinement effect of the small diameter.

4. Conclusions

One-dimension CdS with high aspect ratio was synthesized using cadmium nitrate and thiourea in ethylenediamine as a solvent by PEG-assisted solvothermal method. Comparing the aspect ratio between CdS with PEG-free and PEG-added, the aspect ratio increased from 8-50 of CdS with PEG-free to 100-250 of CdS with PEG-added. The experiment results indicated that PEG play an important role in controlling growth of 1D CdS nanostructures.

Acknowledgements

I am very grateful to the Prince of Songkla University under the contract number SCI540660S for supporting the research.

References

- [1] D.P. Wang, D.B. Sun, H.Y. Yu, Z.G. Qiu, H.M. Meng, Mater. Chem. Phys. **113**, 227 (2009).
- [2] H. Wang, P. Fang, Z. Chen, S. Wang, J. Alloy. Compd. **461**, 418 (2008).
- [3] M. Maleki, S. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, M.S. Ghamsari, Mater. Lett. **62**, 1993 (2008).
- [4] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang, D. Rabinovich, Inorg. Chem. **45**, 5103 (2006).
- [5] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, Mater. Lett. **63**, 1562 (2009).

- [6] W. Qingqing, X. Gang, H. Gaorong, *J. Solid State Chem.* **178**, 2680 (2005).
- [7] W. Qingqing, Z. Gaoling, H. Gaorong, *Mater. Lett.* **59**, 2625 (2005).
- [8] X.P. Shen, A.H. Yuan, F. Wang, J.M. Hong, Z. Xu, *Solid State Commun.* **133**, 19 (2005).
- [9] Y. Wang, C.Y. To, D.H.L. Ng, *Mater. Lett.* **60**, 1151 (2006).
- [10] S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim, A.S. Riad, *Thin Solid Films* **372**, 144 (2000).
- [11] L. Xu, Y. Su, D. Cai, Y. Chen, Y. Feng, *Mater. Lett.* **60**, 1420 (2006).
- [12] R.A. Berrigan, N. Maung, S.J.C. Irvine, D.J. Cole-Hamilton, D. Ellis, *J. Cryst. Growth* **195**, 718 (1998).
- [13] H. Ren, L. Zhang, X. Wan, Y. Bi, Y. Zhang, *Thin Solid Films*, **518**, 3700 (2010).
- [14] W.S. Kim, H.C. Kim, S.H. Hong, *J. Nanopart. Res.* **12**, 1889 (2010).
- [15] X. Liu, J. Cui, L. Zhang, W. Yu, F. Guo, Y. Qian, *Nanotechnology* **16**, 1771 (2005).
- [16] K. Aandan, V. Rajendran, *J. Non-Oxide Glass.* **2**, 83 (2010).
- [17] W. Cai, Y. Zhao, J. Hu, J. Zhong, W. Xiang, *J. Mater. Sci. Technol.* **27**, 559 (2011).
- [18] Powder Diffract. File, JCPDS Internat. Centre Diffract. Data, PA 19073–3273, U.S.A.(2001).
- [19] A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Alloy. Compd.* **509**, 10150 (2010).
- [20] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Exp. Nanosci.* **4**, 47 (2010).
- [21] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Chalcogenide Lett.* **7**, 605 (2010).
- [22] Y. Ding, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **180**, 12280 (2004).
- [23] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li, Z.L. Wang, *Int. J. Nanotechnology* **1**, 431 (2004).
- [24] K.T. Yong, Y. Sahoo, H. Zeng, M.T. Swihart, J.R. Minter, P.N. Prasad, *Chem. Mater.* **19**, 4108 (2007).
- [25] J.F.A. Oliveira, T.M. Milao, V.D. Araujo, M.L. Moreira, E. Longo, M.I.B. Bernardi, *J. Alloy. Compd.* **509**, 6880 (2011).
- [26] A.V. Murugan, B.B. Kale, A.V. Kulkarni, L.B. Kunde, V. Saaminathan, *J. Mater. Sci.* **16**, 295 (2005).
- [27] S.H. Yu, J. Yang, Z.H. Han, Y. Zhou, R.Y. Yang, Y.T. Qian, Y.H. Zhang, *J. Mater. Chem.* **9**, 1283 (1999).
- [28] S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song., Z. Xiao, *J. Solid State Chem.* **182**, 2941 (2009).
- [29] U. Sirimahachai, S. Phongpaichit, S. Wongnawa, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **31**, 517 (2009).
- [30] S. Yan, D. Hu, J. Wu, J. Qian, Y. Wang, Z. Xiao, *Solid State Sci.* **15**, 1507 (2010).

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF WURTZITE-TYPE CdS NANORODS

ANUKORN PHURUANGRAT^{a*}, TITIPUN THONGTEM^b,
SOMCHAI THONGTEM^c

^a*Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science,
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand*

^b*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiang Mai 50200, Thailand*

^c*Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Cadmium sulfide (CdS) nanorods were synthesized by simple solvothermal reactions at 200 °C for 12-24 h using Cd(NO₃)₂·4H₂O and NH₂CSNH₂ as starting materials and (C₂H₅)₂NH as solvent. XRD and TEM analysis show a hexagonal-phase single crystalline CdS nanorods with diameter of 20 nm and length of 100-200 μm. UV-visible absorption of as-prepared CdS nanorods presented an absorption peak of around 482 nm. The PL spectrum exhibited an emission band at 403 nm due to electron-hole recombination of CdS.

(Received July 5, 2012; Accepted July 16, 2012)

Keywords: Solvothermal reaction; Cadmium sulfide; Nanorods

1. Introduction

One-dimensional semiconductors have attracted a great deal of attention because of their novel properties. They have promising applications in optoelectronic nanodevices due to their important non-linear photonic properties, luminescent properties, quantum size effects and other important physical and chemical properties [1-3]. As a well-known direct-band gap II-VI semiconductor, CdS has primary band gap of 2.4 eV and exhibits a number of remarkable characteristics, including good thermal, mechanical and size-dependent optical properties, which has potential applications in laser light-emitting diodes and optical devices [4-7]. One-dimensional CdS nanostructured material with different morphologies including nanorods [2, 4, 6], nanowires [5, 8, 9], nanobelts [10-12], and nanotubes [13-15] has already been synthesized by a variety of processes, such as solvothermal methods [2, 4, 5, 13], thermal evaporation [10], chemical vapor deposition (CVD) [11, 12], chemical bath deposition [14] and electrochemical synthesis [15].

In this research, we report a simple approach for the synthesis of CdS nanorods by solvothermal reaction. The phase, morphologies and optical properties of the as-synthesized CdS solids were investigated.

2. Experiment

All of the chemicals are analytical-grade and were used without any further purification. In a typical procedure, appropriate amount of Cd(NO₃)₂·4H₂O and NH₂CSNH₂ with 1:2 molar ratio was dissolved in 20 ml diethylamine ((C₂H₅)₂NH) and followed by the addition of 0.1 g

*Corresponding authors: phuruangrat@hotmail.com

polyvinylpyrrolidone (PVP) into these solutions under 30 min stirring. The precursor was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave which was filled with $(C_2H_5)_2NH$ to 80% of its capacity. The stainless steel autoclave was heated by an electric oven at 200 °C for 12-24 h. Then, they were cooled to room temperature. The precipitates were filtered, washed by deionized water and ethanol several times, dried in an oven at 70 °C for 12 h, and collected for further characterization.

XRD patterns were collected by a Philips X'Pert MPD X-ray diffractometer equipped with graphite monochromatized Cu K_α radiation, employing a scanning rate of 0.02 deg/s in the 2θ range from 10 deg to 80 deg. Raman spectroscopy (T64000 HORIBA Jobin Yvon) was operated using 50 mW Ar green laser with 514.5 nm wavelength. TEM images and SAED pattern were taken by a TEM, JEOL JEM-2010 transmission electron microscope at an accelerating voltage of 200 kV. The samples for these measurements were dispersed in absolute ethanol by ultrasonic vibration. Then, the solutions were dropped onto Cu grids coated with amorphous carbon films. UV-visible absorption was carried out on a Lambda 25 PerkinElmer spectrometer, using 450 W Xe-lamp with the resolution of 0.2 nm. The photoluminescence was studied by a fluorescence spectrophotometer (LS50B PerkinElmer) using 208 nm excitation wavelength at room temperature.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows XRD patterns of the as-synthesized CdS samples prepared by solvothermal at 200 °C for 12-24 h. All XRD patterns can be consistently indexed to be hexagonal wurtzite-type CdS of the JCPDS No. 41-1049 [16]. The reflection peaks at $2\theta = 25.09^\circ, 26.75^\circ, 28.43^\circ, 36.89^\circ, 43.97^\circ, 48.11^\circ, 51.34^\circ, 52.13^\circ, 53.07^\circ, 54.89^\circ, 58.63^\circ, 67.11^\circ, 69.52^\circ, 71.17^\circ, 72.72^\circ$ and 75.85° corresponded to the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (203), (210), (211), (114) and (105) planes, respectively. The distinctive reflection peaks at $2\theta = 28.43^\circ$ and 53.07° are the evidence of hexagonal CdS phase. The absence of a reflection peak at $2\theta = 31.5^\circ$ is the specification of no incorporation of the cubic zinc blende phase of CdS. Nevertheless, the intensities of diffraction peaks were relatively enhanced with an increase in the lengths of the reaction time from 12 to 24 h which confirmed the increasing in the crystalline degree of these products as well.

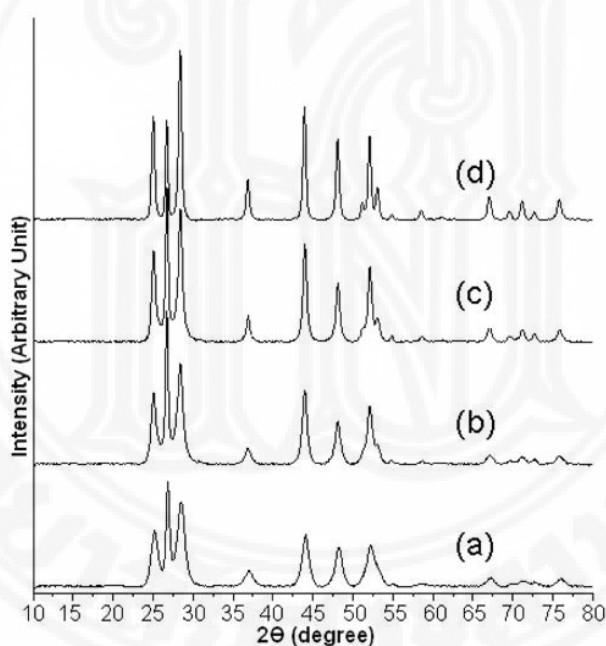


Fig. 1 XRD patterns of the as-synthesized CdS samples prepared by solvothermal reaction at 200 °C for (a) 12 h without PVP, (b) 12 h with PVP, (c) 18 h with PVP, and (d) 24 h with PVP.

The hexagonal wurtzite CdS has C_{6v}^4 space group. The different vibrations were assigned to be the $1A_1 + 1E_1 + 2E_2$ (E_{2H} and E_{2L}) Raman active modes and the $2B_2$ silent modes. The A_1 branch was the phonon polarization in the z direction, including the doubly degenerate E_1 and E_2 branches in the x-y plane. Both of A_1 and E_1 modes were split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components, because the wurtzite CdS structure is noncentrosymmetric [16-18]. Raman spectra of the products showed at the same vibrations of 1LO and 2LO belonging to the A_1 modes at 299 and 600 cm^{-1} , which were polarized in the x-z face and strongly coupled to the excitons along the c axis [16-18].

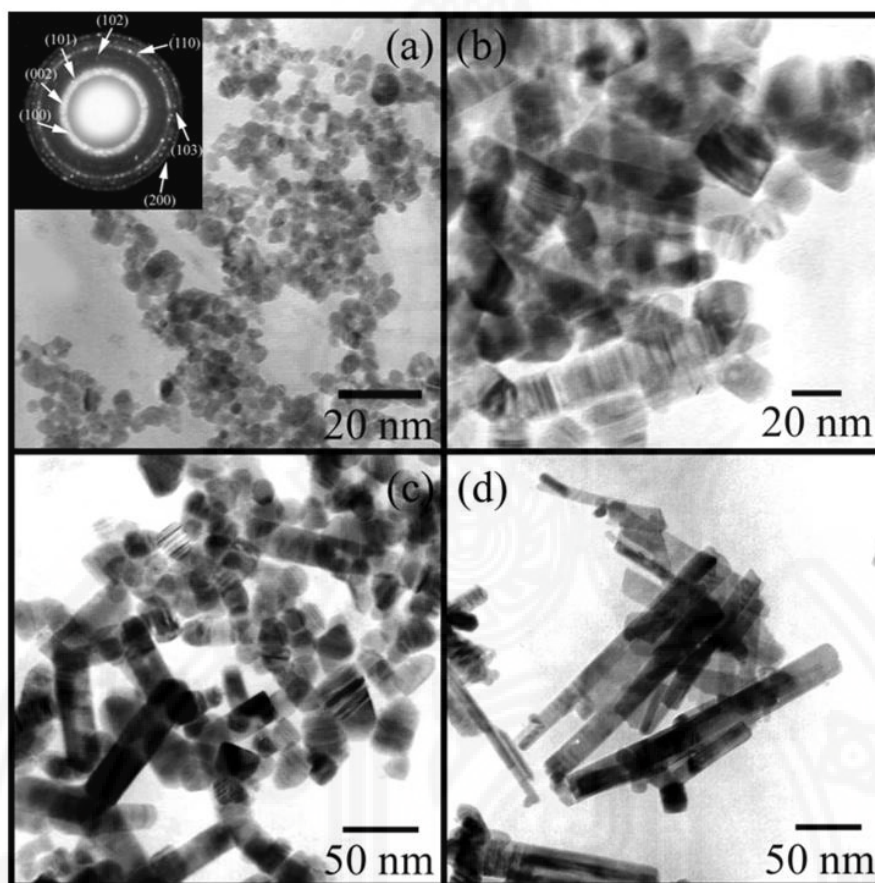


Fig. 2 TEM images and SAED pattern of the as-synthesized CdS samples prepared by solvothermal reaction at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for (a) 12 h without PVP, (b) 12 h with PVP, (c) 18 h with PVP, and (d) 24 h with PVP.

The morphologies of products were examined by TEM. Fig. 2 displays the TEM images representing the morphology evolution of the CdS nanoparticles into nanorods. The as-synthesized CdS sample by the solvothermal reaction at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h without PVP adding was detected only nanoparticles in shape with below 5-10 nm in diameter. No other morphologies were detected in the system without PVP adding. The SAED pattern indicated the (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (200) planes corresponding to the JCPDS No. 41-1049 [16]. Comparing to PVP-added solution at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, the morphology of the product was transformed from nanoparticles into nanorods, which confirmed the functionality of PVP as a template to control the formation of CdS nanorods. In the solution without PVP adding, the nanoparticles were free to grow, and a number of nanoparticles with different orientations were synthesized. Fig. 2d reveals that the CdS product was straight and uniform nanorods with 100-200 nm long and 20 nm in diameter. The SAED shows a brightness spot pattern, revealing that each nanorod was wurtzite CdS single crystal. The SAED confirms that the growth direction of the nanorods was in the [001]

direction parallel to their axial lengths. High resolution TEM (HRTEM) image presents the lattice fringes of nanocrystallites with a spacing of 0.34 nm, corresponding to the interplanar distance of the (002) plane of hexagonal CdS phase. The plane is normal to the growth direction of the nanorod which confirms that CdS nanorods have the [001] growth direction. Composition of the products was analyzed by EDX technique. They showed the presence of Cd and S elements at the 23.11 keV $K_{\alpha 1,2}$ line for Cd and 2.31 keV $K_{\alpha 1,2}$ line for S. The atomic ratio of Cd to S is 1.03, very close to the CdS chemical formula. However, the C and Cu peaks were also detected, resulting from the TEM grid used for the TEM analysis.

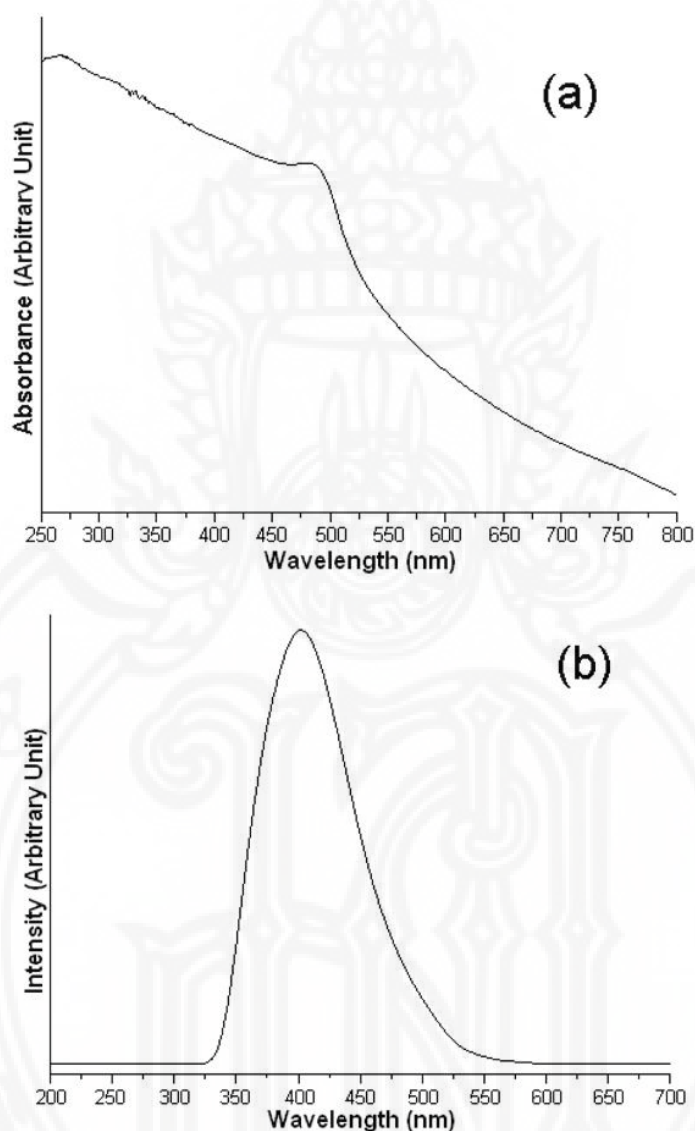


Fig. 3 (a) UV-visible and (b) photoluminescence spectra of CdS nanorods.

The UV-visible absorption spectrum of as-synthesized CdS nanorods dispersed in ethanol is shown in Fig. 3a. The absorption spectrum of CdS nanorods exhibited an absorption peak of around 482 nm, assigned to be the first excitation of CdS [5]. The band gap of the CdS nanorods is estimated to be 2.57 eV from the UV-visible absorption spectrum. They are blue shift as compared to the characteristic absorption of bulk CdS material (515 nm) due to the quantum size effect [2, 5, 16, 19].

The photoluminescence (PL) spectrum of the as-synthesized CdS nanorods dispersed in ethanol is shown in Fig. 3b. The PL of CdS nanorods exhibited a broad band emission wavelength ranging from 325 nm to 584 nm with the emission centered at 403 nm in the violet wavelength range. The result indicates that the PL emission comes from the electron–hole recombination of CdS [18].

4. Conclusions

The crystalline CdS nanorods have been synthesized in the presence of PVP through a solvothermal route. The product shows a hexagonal wurtzite CdS structure with 100–200 nm in length and 20 nm in diameter. The UV-visible absorption spectrum of CdS nanorods presents an absorption peak of around 482 nm, blue shift relative to its bulk, due to the quantum size effect.

Acknowledgement

The research was supported by the Prince of Songkla University under the contract number SCI540660S.

References

- [1] X. Wang, B. Zou, Q. Zhang, A. Lei, W. Zhang and P. Ren, *J. Alloy. Compd.* **509**, 9959 (2011).
- [2] P. Dalvand and M. R. Mohammadi, *J. Nanopart. Res.* **13**, 3011(2011).
- [3] J.F.A. Oliveira, T.M. Milao, V.D. Araujo, M.L. Moreira, E. Longo and M.I.B. Bernardi, *J. Alloy. Compd.* **509**, 6880 (2011).
- [4] J. Zhou, G. Zhao, J. Yang and G. Han, *J. Alloy. Compd.* **509**, 6731 (2011).
- [5] S. Yan, D. Hu, J. Wu, J. Qian, Y. Wang and Z. Xiao, *Solid State Sci.* **12**, 1507 (2010).
- [6] P. Dalvand, M.R. Mohammadi and D.J. Fray, *Mater. Lett.* **65**, 1291 (2011).
- [7] K. Pal, U.N. Maiti, T.P. Majumder and S.C. Debnath, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 163 (2011).
- [8] T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem, *Ceram. Int.* **35**, 2817 (2009).
- [9] A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, *Curr. Appl. Phys.* **9**, S201 (2009).
- [10] L. Xu, Y. Su, D. Cai, Y. Chen and Y. Feng, *Mater. Lett.* **60**, 1420 (2006).
- [11] Y. Wang, C.Y. To and D.H.L. Ng, *Mater. Lett.* **60**, 1151 (2006).
- [12] W. Liu, C. Jia, C. Jin, L. Yao, W. Cai and X. Li, *J. Cryst. Growth* **269**, 304 (2004).
- [13] X. Li, H. Chu and Y. Li, *J. Solid State Chem.* **179**, 96 (2006).
- [14] H. Zhang, X. Ma, J. Xu and D. Yang, *J. Cryst. Growth* **263**, 372 (2004).
- [15] D. Mo, J. Liu, H.J. Yao, J.L. Duan, M.D. Hou, Y.M. Sun, Y.F. Chen, Z.H. Xue and L. Zhang, *J. Cryst. Growth* **310**, 612 (2008).
- [16] A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, T. Thongtem and S. Thongtem, *J. Alloy. Compd.* **509**, 10150 (2011).
- [17] A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, *J. Exper. Nanosci.* **4**, 47 (2009).
- [18] H. Wang, P. Fang, Z. Chen and S. Wang, *J. Alloy. Compd.* **461**, 418 (2008).
- [19] S. Suwanboon, R. Tanattha, R. Tanakorn, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **30**, 65 (2008).



Characterization and photonic absorption of hierarchical tree-like CdS nanostructure synthesized by solvothermal method

Anukorn Phuruangrat ^{a,*}, Titipun Thongtem ^b, Somchai Thongtem ^{c,**}

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 March 2012

Accepted 19 April 2012

Available online 26 April 2012

Keywords:

Electron microscopy

Spectroscopy

X-ray techniques

ABSTRACT

Hierarchical tree-like wurtzite CdS nanostructure was successfully synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of cadmium nitrate and thiourea as starting materials in 1:1 volume ratio of diethylenetriamine and ethylenediamine as a mixed solvent. Phase and morphology of the as-synthesized CdS product were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM), including its photonic absorption by UV–visible spectroscopy. XRD spectrum and TEM image showed hexagonal wurtzite CdS structure with a 1–2 μm prototypical cluster, composed of a number of limbed nanorods. Its Raman spectrum was specified as the first-order (1LO) and second-order (2LO) longitudinal optical phonon modes at 298 and 599 cm⁻¹. UV–visible spectrum shows an absorption peak centered at around 489 nm, assigned as the excitonic transition, blue shifted comparing to its bulk.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Among the II–VI semiconducting materials, cadmium sulfide (CdS) with 2.42 eV direct band gap at room temperature has received much attention for a number of researchers, due to its excellent properties for luminescence and photochemistry. It has a wide variety of applications, such as light-emitting diodes, solar cells and optoelectronic devices [1,2]. Over the past decade, different morphologies were produced, including nanorods [1], microflowers [2], nanostructured mutipods [3], nanowires [4,5], nanotubes [6] and nanoribbons [7,8]. They were successfully synthesized by both physical and chemical processes: solvothermal/hydrothermal [1–4], dc electrochemical deposition [5], chemical vapor deposition (CVD) [6,7] and microwave radiation [8]. Among them, the solvothermal route, reaction of precursors in a closed system in the presence of an organic solvent at a temperature higher than the boiling temperature of the solvent, is one of the most effective synthetic methods for synthesizing nanostructured CdS [1] controlled by a variety of parameters. In this work, a hierarchical tree-like CdS nanostructure was synthesized by a facile solvothermal method and its optical property was also studied.

2. Experiment

To synthesize hierarchical tree-like wurtzite CdS nanostructure, each 0.005 mol of cadmium nitrate (Cd(NO₃)₂) and thiourea (NH₂CSNH₂) was dissolved in 50 ml of 1:1 volume ratio of diethylenetriamine and ethylenediamine mixture under 30 min stirring at room temperature. Subsequently, the solution was solvothermally processed at 200 °C for 24 h, and left cool down to room temperature. At the conclusion, orange precipitate was synthesized, separated by filtration, washed with de-ionized water and absolute ethanol, and dried at 70 °C for 12 h, for further characterization by X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometry, transmission electron microscopy (TEM) with equipped energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and UV–visible spectroscopy.

3. Results and discussion

XRD spectrum (Fig. 1) of the as-synthesized CdS product was indexed using Bragg's law for diffraction, and specified as wurtzite hexagonal CdS structure with P6₃mc space group, comparing to the JCPDS database no. 41-1049 [9]. No other characteristic peaks of impurities were detected, showing that the product was pure phase. The spectrum shows sharp and narrow diffraction peaks with different intensities, indicating that the as-synthesized CdS product was good crystalline. The (002) diffraction peak was higher than the others, implying that the product has a preferred ordering orientation growth along the *c*-axis. Calculated lattice parameters for wurtzite hexagonal CdS structure using Bragg's law for diffraction and plane-

* Corresponding author. Tel.: +66 74 288 374; fax: +66 74 288 395.

** Corresponding author. Tel.: +66 53 941 924; fax: +66 53 943 445.

E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), schthongtem@yahoo.com (S. Thongtem).

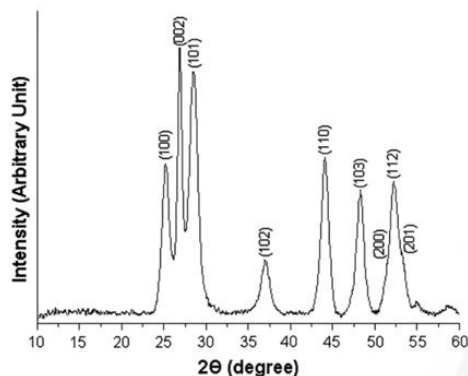


Fig. 1. XRD spectrum of the as-synthesized CdS product.

spacing equation [10] were $a = b = 0.413$ nm and $c = 0.669$ nm, in accordance with those of the JCPDS database.

The c -orientation degree of the as-synthesized CdS product was explained by a relative texture coefficient (TC) [3] of the (002) peak calculated using the formula,

$$TC_{002} = \frac{(I_{002}/I_{100}^0)}{(I_{002}/I_{100}^0 + I_{100}/I_{100}^0)} \quad (1)$$

where TC_{002} is the relative texture coefficient of the (002) over (100) diffraction peaks. I_{002} and I_{100} are the diffraction intensities of the (002) and (100) experimental peaks, including I_{002}^0 and I_{100}^0 the corresponding intensities of the randomly oriented CdS powder of the JCPDS database, respectively. Texture coefficient of random crystallographic orientation wurtzite CdS structure is 0.5. In the present research, the calculated TC_{002} is 0.55, which supports the preferential orientation of the as-synthesized CdS product grew along the [001] direction.

Fig. 2 shows TEM images of the as-synthesized CdS product of a hierarchical tree-like CdS nanostructure with 1–2 μm prototypical cluster, composing of a number of limbed nanorods. At high magnification, the branches were composed of small nanorods with 20–30 nm in diameter and 100–200 nm in length, growing out of hierarchical tree-like CdS nanostructured trunks. HRTEM image (inset of Fig. 2c) revealed that the hierarchical tree-like CdS nanostructured nanorods grew out along the [001] direction. Qualitative and quantitative analyses of the as-synthesized CdS product were characterized by EDX. It presents three L_{α} , $L_{\beta 1}$ and $L_{\beta 2}$ lines of Cd at 3.13, 3.32 and 3.53 keV, and a $K_{\alpha 1,2}$ line of S at 2.31 keV (Fig. 3). The molar ratio of Cd:S was 0.98:1 in good accordance with the stoichiometric CdS phase. The $K_{\alpha 1,2}$ and K_{β} lines of Cu at 8.04 and 8.91 keV as well as

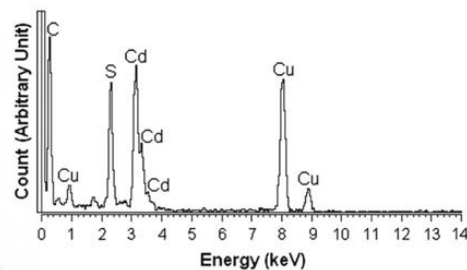


Fig. 3. EDX spectrum of a hierarchical tree-like CdS nanostructure.

$C-K_{\alpha 1,2}$ line at 0.28 keV of Cu grid with C film coated on top were also detected [11].

Hexagonal wurtzite structured CdS belongs to a C_{6v}^4 space group. According to factor group analysis, its Raman active modes are $1A_1 + 1E_1 + 2E_2$ (E_2^H and E_2^L). Only the $2B_2$ modes are silent. Phonon polarization of the A_1 branch is in the z direction, and those of the doubly degenerate E_1 and E_2 are in the xy plane. The wurtzite structure is noncentrosymmetric, thus both A_1 and E_1 modes split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components [12]. Raman spectroscopy of hierarchical tree-like CdS nanostructure was at 298 and 599 cm^{-1} wavenumbers, assigned as the first (1LO) and second (2LO) longitudinal optical phonon modes [4,12], comparing to the characteristic Raman spectrum of bulk CdS at 297.5 and 599 cm^{-1} corresponding to the 1LO and 2LO reported by Singh et al. [13]. The 1LO Raman wavenumber of the hierarchical tree-like CdS nanostructure was blue shifted due to the phonon confinement in the transverse direction and the transition of elementary excitons in the longitudinal direction and strain effect [13].

Energy level and band gap of CdS were calculated and reported by Ge et al. [2]. For this material, $S3p$ character is the highest occupied molecular orbital level, and $Cd3d + S3p$ hybrid is the lowest unoccupied molecular orbital level. Upon photoexcitation, charged particles transferred from the $S3p$ orbital to the empty $Cd3d + S3p$ hybrid, including the formation of photogenerated electron–hole pairs. The optical absorbance spectrum of hierarchical tree-like CdS nanostructure (Fig. 4) showed strong absorption edge at 489 nm. Obviously, blue shift to a shorter wavelength was detected, comparing to its CdS bulk (515 nm) – caused by the quantum confinement effect [14,15]. Fig. 4 shows UV–visible absorption of hierarchical tree-like wurtzite CdS nanostructure. Its band gap was determined at zero absorbance to be 3.93 eV [16]. In the present research, band gap and maximum absorption of hierarchical tree-like CdS nanostructure are blue shifted comparing to bulk CdS (2.42 eV) [8].

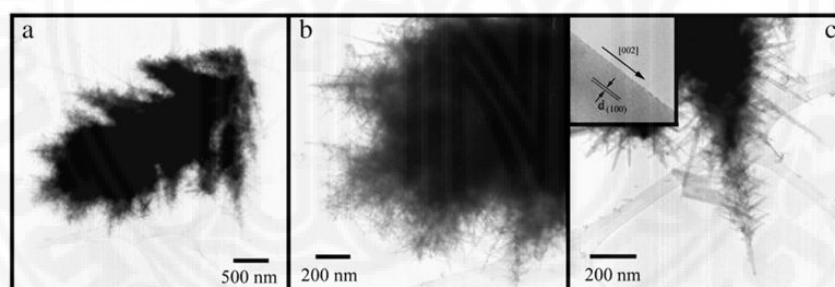


Fig. 2. TEM images at different magnifications of hierarchical tree-like wurtzite CdS nanostructure.

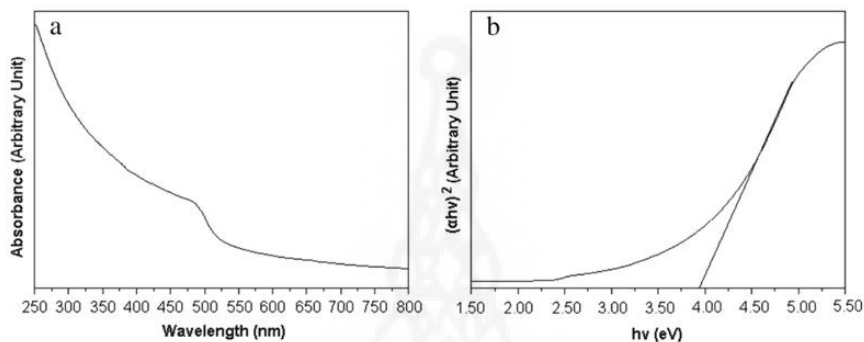


Fig. 4. (a) UV-visible spectrum and (b) $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$ curve of the hierarchical tree-like wurtzite CdS nanostructure.

4. Conclusions

Hexagonal wurtzite CdS nanostructure was successfully synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal method. XRD and TEM analyses revealed that the product was hierarchical tree-like CdS nanostructure with a 1–2 μm prototypical cluster, composed of a number of limbed nanorods. UV-visible absorption spectrum was blue shift at 489 nm, assigned as the excitonic absorption comparing to its bulk.

Acknowledgements

We wish to thank Prince of Songkla University for providing financial support through the contract number SCI540660S, the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency through the project P-10-11345, and the Thailand Research Fund (TRF) through the TRF Research Grant.

References

- [1] Dalvand P, Mohammadi MR, Fray DJ. *Mater Lett* 2011;65:1291–4.
- [2] Ge M, Cui Y, Liu L, Zhou Zh. *Appl Surf Sci* 2011;257:6595–600.
- [3] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. *Chalcogenide Lett* 2010;7:605–8.
- [4] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. *Curr Appl Phys* 2009;9:5201–4.
- [5] Mondal SP, Dhar A, Ray SK. *Mater Sci Semicond Process* 2007;10:185–93.
- [6] Shen XP, Yuan AH, Wang F, Hong JM, Xu Zh. *Solid State Commun* 2005;133:19–22.
- [7] Wang Y, Wang GZ, Yau MY, To CY, Ng DHL. *Chem Phys Lett* 2005;407:510–5.
- [8] Zhu JJ, Wang H, Zhu JM, Wang J. *Mater Sci Eng B* 2002;94:136–40.
- [9] Powder Diffract. File. 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, USA: JCPDS-ICDD; 2001.
- [10] Suryanarayana C, Norton MG. *X-ray Diffraction, A Pract. Appro.* New York: Plenum Press; 1998.
- [11] Oxford Instruments Analytical, Halifax Rd, High Wycombe Bucks HP12 3SE, UK.
- [12] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. *Mater Lett* 2009;63:1538–41.
- [13] Singh V, Chauhan Pr. *Chalcogenide Lett* 2009;6:421–6.
- [14] Yang XH, Wu QSh, Li L, Ding YP, Zhang GX. *Colloids Surf A* 2005;264:172–8.
- [15] Maleki M, Mirdamadi Sh, Ghasemzadeh R, Ghamsari MS. *Mater Lett* 2008;62:1993–5.
- [16] Suwanboon S, Chukamnerd S, Anglong U. *Songklanakarinn J Sci Technol* 2007;29:1563–70.



Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties

Anukorn Phuruangrat^{a,*}, Titipun Thongtem^b, Pimsuda Pongphab^b, Somchai Thongtem^c

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2011

Received in revised form

15 April 2012

Accepted 10 May 2012

Available online 21 May 2012

Keywords:

Solvothermal reaction

Cadmium sulfide

Nanowires

Semiconducting material

ABSTRACT

Uniform and high aspect ratio CdS nanowires (NWs) were successfully synthesized by the solvothermal reaction of the solution containing Cd(NO₃)₂, (NH₄)₂S and ethylenediamine (NH₂(CH₂)₂NH₂). In this research, the effects of molar contents of the starting materials, reaction temperatures and lengths of time on phase, vibration modes, morphologies, and optical properties of the as-synthesized products were studied using XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM, SAED, HRTEM, UV–vis spectroscopy and PL spectroscopy. They were found to be controlled by the contents of the starting materials, reaction temperatures and lengths of time. Mixed nanoparticles and short nanorods of CdS were synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing 0.0001–0.0050 mol of the starting materials. Upon increasing the content of the starting materials to 0.0100 mol, the completely uniform CdS NWs with aspect ratio of >250 were synthesized.

© 2012 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Nanomaterials mean structures with one dimension of <100 nm which can be classified into 4 groups: zero-dimension, one-dimension, two-dimension and three-dimension [1–3]. In particular, semiconducting one-dimensional (1D) nanostructures with two physical dimensions in the range of <100 nm and larger third dimensions have attracted considerable attention due to their unique properties that strongly controlled by their morphologies, including their possible use as building blocks as near-future nanodevices [2,3]. Semiconducting nanowires (NWs) have been used as building blocks for a number of nanoscale energy converters, photonic and electro-optical devices, including dye sensitized solar cells, photocatalysts, displays, light-emitting diodes and waveguides [1–3]. Cadmium sulfide (CdS) is one of an important and classical II–VI group semiconducting material with a direct band gap of 2.42 eV for bulk hexagonal wurtzite structure CdS, and 3.53 eV for bulk cubic zinc blende structure at room temperature. It is considered to be an excellent material for various optoelectronic applications in visible spectrum range of the electromagnetic spectrum which has been widely studied due to its nonlinear optical property, luminescence, quantum size effect, and

other important physical and chemical properties [4–6]. More important, CdS semiconducting material has received much attention due to its emission in the visible region, which has been appropriated for a number of applications [7–9].

Recently, there have been different reports on the synthesis of 1D CdS nanostructure by both physical and chemical methods, such as hydrothermal/solvothermal route [4–10], electrochemical synthesis [11,12], chemical bath deposition [13,14], microemulsion [15] and chemical vapor deposition (CVD) [16,17]. Among them, the solvothermal method is simple and facile to synthesize 1D CdS nanostructures, due to its low temperature synthesis, one step process and easily controlling. However, solvents are an important factor in controlling one-dimensional semiconducting nanomaterials under solvothermal process. Ethylenediamine (en) as a solvent and self-template is widely used to synthesize II–VI semiconductor NWs [18–21]. It has lone pair electrons on nitrogen atoms to donate to d-orbital of transition metals, which lead to achieve inorganic–organic hybrid materials as precursors: ZnS·0.5en, CdS·0.5en and CdSe·0.5en. In 2002, Deng et al. [18] reported the synthesis of ZnE·0.5en (E = S, Se, Te, en = ethylenediamine) layered structure by the direct solvothermal reaction of zinc and E powders. Subsequently, the ZnE·0.5en layered precursors were separately annealed under argon stream to produce ZnE products. In 2003, Ouyang et al. [19] reported the synthesis of inorganic–organic hybrid ZnS·0.5en by solvothermal reaction of zinc and sulfur elements in ethylenediamine (en). The unprecedented inorganic–organic hybrid ZnS·0.5en

* Corresponding author. Tel.: +66 0 74 288374; fax: +66 0 74 288395.
E-mail address: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat).

structure was composed of an ethylenediamine pillared ZnS layered compound, containing two dimensional (2-D) boat-type 6-membered rings. In the same year, Deng et al. [20] reported the synthesis of pure hexagonal wurtzite CdS and CdSe phases by post-hydrothermal treatment of the CdS·0.5en and CdSe·0.5en precursors at 120 °C for 12 h. In 2009, Li et al. [10] reported his success in the hydrothermal synthesis of Cd(OH)₂ nanowires with the further conversion of the Cd(OH)₂ precursor to CdO nanobelts by thermal treatment, including the synthesis of CdS nanowires (NWs) and CdSe nanoparticles through the solvothermal and mixed-solvothermal routes, respectively.

On the basic processing of inorganic–organic hybrid materials, uniform CdS NWs with high aspect ratio were synthesized by etching the en (NH₂CH₂CH₂NH₂) from CdS·0.5en by solvothermal method. The effects of molar concentrations of starting materials, reaction temperatures and holding times on phase and morphology of CdS products were studied. The optical properties of the as-synthesized CdS NWs were investigated. A possible formation mechanism was also proposed and discussed in this report.

2. Experimental procedure

All chemical reagents (cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂·4H₂O)), ammonium sulfide ((NH₄)₂S) and ethylenediamine (NH₂(CH₂)₂NH₂) used in this experiment were A.R. grade of Fluka.

Typically, 0.0001, 0.0025, 0.0050, 0.0075 and 0.0100 mol of Cd(NO₃)₂·4H₂O were dissolved in 25 ml en solutions in Teflon-lined autoclaves each. The mixtures were kept stirring for 30 min. Then the same moles of 20% (NH₄)₂S in water were put in the Cd²⁺ solutions and stirred for 30 min. The Teflon-lined autoclaves were tightly closed, heated in an electric oven and maintained at 150, 180, and 200 °C for 24, 48 and 72 h. After the completion, the autoclaves were naturally cooled down to room temperature. Yellow-orange products were synthesized, collected by filtration, washed with distilled water several times and 95% ethanol, and then dried at 80 °C for 12 h for further characterization. Furthermore, the effect of growth conditions, contents of starting agents, reaction temperatures and reaction duration, on the morphology of CdS nanostructures were studied.

The X-ray diffraction (XRD) was operated on Philips X'Pert MPD X-ray diffractometer using CuK_α radiation at 45 kV and 35 mA in the 10–60° range with 0.02° per step scanning rate, and Raman spectrometer (T64000 HORIBA Jobin Yvon) using a 50 mW and 514.5 nm wavelength Ar green laser to determine crystalline phase, purity and vibration modes of the products. Their morphologies were characterized by scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) operating at 15 kV with LaB₆ cathode electron gun. The nanostructures and growth direction were further investigated by transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) on the JEOL JEM-2010 operating at 200 kV. Optical properties of the products were analyzed by UV–visible spectrometer (Lambda 900 Perkin Elmer) in the 250–800 nm wavelength range, and LS50B Perkin Elmer fluorescence spectrophotometer using 370 nm excitation wavelength at room temperature.

3. Results and discussion

XRD patterns of the as-synthesized CdS products using different contents of starting agents by solvothermal at 200 °C for 24 h are shown in Fig. 1. The XRD peaks were sharp, and specified as the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) and (201) planes at 2θ = 24.92, 26.64, 28.36, 36.76, 43.80, 47.96, 51.04, 52.04 and 52.80, respectively. The XRD patterns of the representative

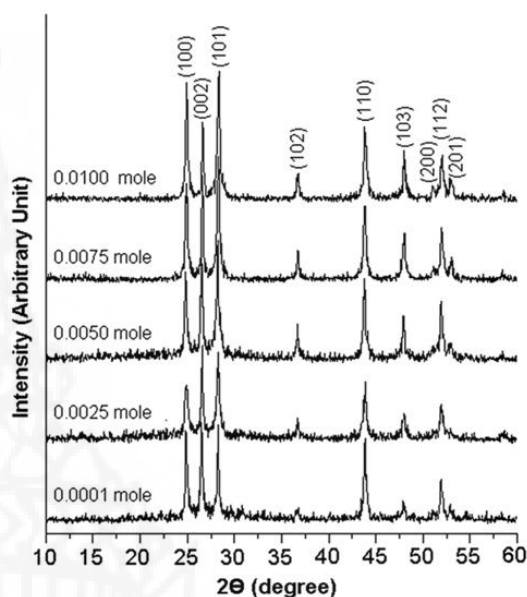


Fig. 1. XRD patterns of CdS synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing different contents of starting materials.

products having all the peaks corresponded to the hexagonal phase of CdS wurtzite structure of the JCPDS card no. 41-1049 [22], with their lattice constants $a = b = 4.13$ Å and $c = 6.71$ Å, matched well with those of the JCPDS standard. It should be noted that the increase in the lattice parameters at room temperature can be ascribed to nonlinear effects caused by the existence of microstrain, originated from surface defects, such as vacancies and vacancy clusters. The crystal lattice expansion mainly existed near and inside grain boundaries. Those inside grain boundaries of nano-materials were the main source of lattice expansion [23], leading to the increase in the length of NWs. An estimate of the preferred orientation [24] was determined by

$$P_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} \sum I_{(hkl)}}{I_{(hkl)} \sum I_{(hkl)}} \quad (1)$$

$I_{(hkl)}$ and $I'_{(hkl)}$ are the integrated intensity of the experimental and random (simulated) XRD diffraction, respectively. For random orientation, P equals to 1. But for a particular CdS (hkl) plane, which has preferred orientation, P is greater than 1. The (002) plane shows strong preferred orientation in the growth direction of the 1D nanomaterial, implying that CdS grew along the c axis.

The hexagonal wurtzite structured CdS belong to the space group C_{6v}^4 . According to factor group analysis, the Raman active modes are $1A_1 + 1E_1 + 2E_2$ (E_{2H} and E_{2L}), and the $2B_2$ modes are silent. For the A_1 branch the phonon polarization is in the z direction. But for the doubly degenerate E_1 and E_2 branches, the phonon polarizations are in the xy plane. Because the wurtzite phase is noncentrosymmetric structure, both A_1 and E_1 modes split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components [25,26]. Fig. 2 displays the Raman spectroscopic spectra at room temperature excited by the 514.5 nm wavelength of Ar green laser, which was used to characterize the as-synthesized CdS products. The Raman spectra showed the peaks at 298 and 596 cm^{-1} wavenumbers, corresponding to the first-order (1LO) and second-order (2LO) longitudinal optical phonon modes of CdS, which were

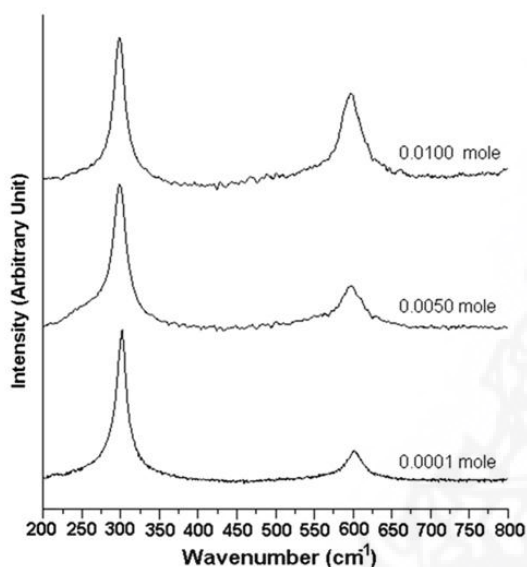


Fig. 2. Raman spectra of CdS synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing different contents of starting materials.

polarized in the x – z face and strongly coupled to the excitation along the c -axis, respectively [4,25,26]. The 1LO and 2LO vibrations corresponded to the fundamental and overtone modes. Thus the intensity ratio of the 2LO to 1LO (I_{2LO}/I_{1LO}) was less than 1, and the strength of exciton–phonon coupling was very weak. In some cases, the strength of exciton–phonon coupled in semiconductors can be gotten access by the intensity ratio of overtone to fundamental phonon vibrations. The large intensity ratio of the CdS NWs reflected a strong exciton–LO phonon coupling with the phonon confinement in the transverse direction and the transfer of the elementary excitation particles (carriers, excitons and phonons) in the longitudinal direction [4]. In the present research, the I_{2LO}/I_{1LO} intensity ratio was increase with the increase in the contents of the

starting materials. This implies that the exciton–phonon coupling became strengthened.

SEM images of different contents (0.0001–0.0100 mol) of starting agents for the synthesis of CdS products are shown in Fig. 3. The as-synthesized CdS product using 0.0001 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as cadmium and sulfur sources by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction was mixed shapes of nanoparticles, nanorods and microrods of around 25:25:50 ratio. By increasing the precursor contents to 0.0025–0.0075 mol, they were found that the nanoparticles were decreased to be less than 2% at the starting content of 0.0075 mol. The shape was NWs with less than 25 nm in diameter and 3–4 μm in length. The complete and uniform CdS NWs at low and high magnifications as shown in Fig. 3e and f were achieved using the content of 0.0100 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction. The approximate diameter of CdS NWs was 20 nm, and the length was more than 5 μm with aspect ratio of >250 . In general, morphologies of the products are controlled by the rates of crystal nucleation and crystal growth which are determined by the inherent crystal structure and the chemical potential of the precursor solution. If the rate of crystal nucleation is greater than that of the crystal growth, the crystallite size will be small and the aspect ratio of the crystal will be low. In contrast, fast crystal growth will give large crystallite size and high aspect ratio along the preferential growth direction. By using the high content of the starting sources, they accelerated the crystal growth rate which was higher than crystal nucleation rate, and influenced the growth of high aspect ratio 1D CdS NWs as the final product.

To investigate the effects of reaction temperature and holding time on the phase and morphology of CdS, an appropriate content of 0.0100 mol starting cadmium and sulfur sources was used. The XRD patterns (not shown in here) of all these present products were indexed and specified as pure phase of wurtzite hexagonal CdS structure – in good agreement with the JCPDS card no. 41-1049 [22]. The SEM images of CdS nanomaterials synthesized by solvothermal method using different reaction temperatures and lengths of time are shown in Fig. 4. At 150 °C and 24 h (Fig. 4a), it was the mixture of nanoparticles with the size of <100 nm, and nanorods with <30 nm in diameter and <1 μm long. When the reaction temperature was increased to 180 °C and at the same length of time, the product morphology was transformed into

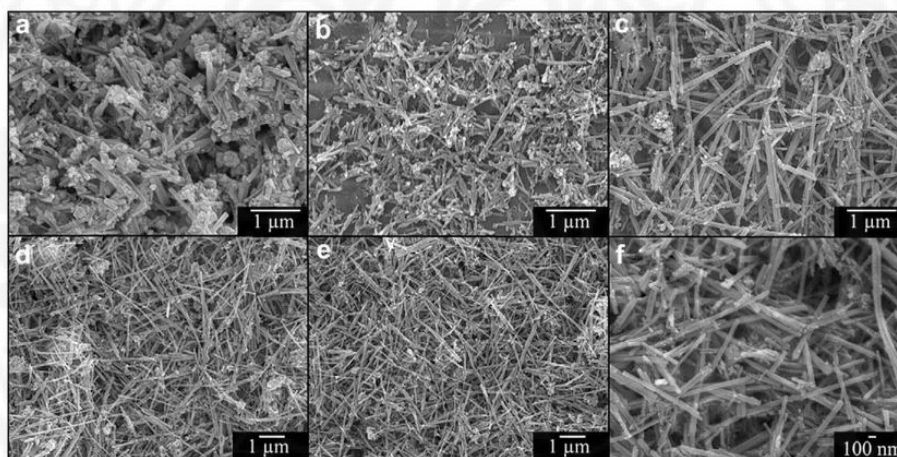


Fig. 3. SEM images of CdS synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing (a) 0.0001, (b) 0.0025, (c) 0.0050, (d) 0.0075 and (e, f) 0.0100 mol of starting materials.

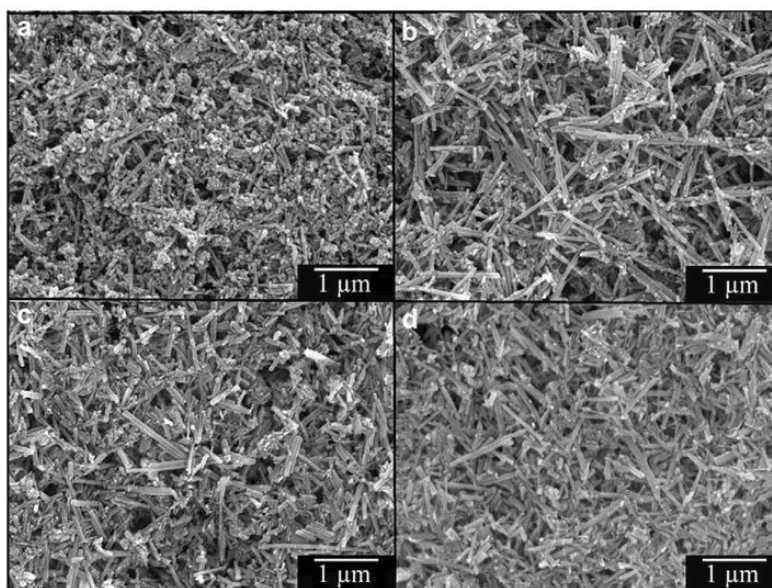


Fig. 4. SEM images of CdS synthesized in the solution containing 0.0100 mol of starting materials by the (a) 150 °C and 24 h, (b) 180 °C and 24 h, (c) 200 °C and 48 h, and (d) 200 °C and 72 h solvothermal reactions.

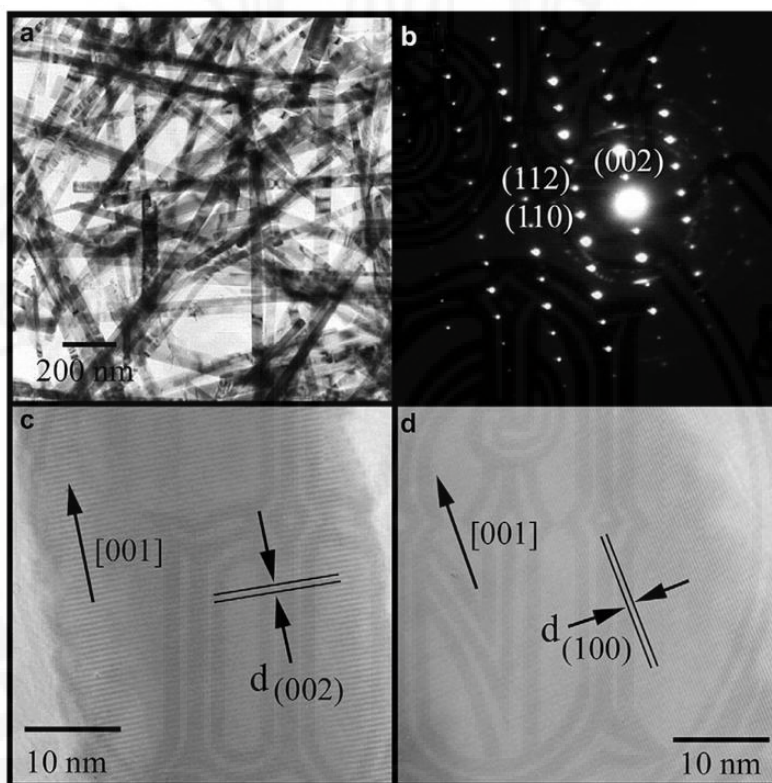


Fig. 5. (a) TEM image, (b) SAED pattern, and (c, d) HRTEM images of CdS NWs synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solution containing 0.0100 mol of starting materials.

almost complete NWs with diameter of <30 nm and length of >1 μm (aspect ratio of 33–50) as major shape, and $<1\%$ of nanoparticles as minor shape were still detected. The uniform CdS NWs with high aspect ratio (>250) as shown in Fig. 3e and f was completely synthesized when the reaction temperature was increased to 200 $^{\circ}\text{C}$ and the length of time remained at 24 h. By keeping the reaction temperature at 200 $^{\circ}\text{C}$ and prolonging the lengths of time to 48 and 72 h (Fig. 4c and d), the lengths of CdS NWs became shortened to 500 nm – 1 μm and 300 – 800 nm, respectively. Possibly, the CdS NWs were broken due to micro-strain in the lengthened CdS NWs at the reaction temperature and length of time of more than the optimum condition (200 $^{\circ}\text{C}$ and 24 h solvothermal reaction). These can be concluded that the reaction temperature and length of time played the role in the growth of uniform and high aspect ratio of CdS NWs. In this research, the best condition for the synthesis of CdS NWs with high aspect ratio of >250 was 0.0100 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as cadmium and sulfur sources in ethylenediamine as a solvent under solvothermal reaction at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h.

Fig. 5 shows the TEM and HRTEM images and SAED pattern of the CdS NWs synthesized using 0.0100 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h Fig. 5a clearly displays long uniform regular-shaped NWs with the length up to 10 μm and the diameter of about 40 nm. The SAED pattern (Fig. 5b) was recorded with an electron beam perpendicular to an individual CdS NW shown in Fig. 5a. The SAED pattern was composed of spot pattern which was specified as single crystal of hexagonal structured CdS. The sharp bright diffraction spots were the indication of good crystalline

product with the atoms in normal crystal lattice. Moreover, the SAED pattern can be indexed to correspond with the (110), (112) and (002) planes and the $[1\bar{1}1]$ as zone axis of the hexagonal CdS NW – in good accordance with the above XRD analysis. The HRTEM images (Fig. 5c and d) demonstrate the structural perfection of the CdS NW. The crystal lattice fringes were clearly detected and the measured spacing of the crystallographic planes were 0.336 and 0.358 nm, corresponding to the (002) and (100) planes of hexagonal CdS. The c-axis growth direction of the CdS NW makes an angle of 90° and 180° with the (002) and (100) lattice planes, respectively. In the present research, the SAED pattern and HRTEM images revealed that the product was composed of CdS NWs with their growth direction in the [001]. In general, the anisotropic growth of wurtzite CdS hexagonal structure was driven by the effect of excess energy of surface atoms relative to those inside. The excess energy of the (001) face of wurtzite structure is much lower than those of other faces, such as the (100) and (110), due to the high packing density and large number of coordinated atoms of the (001) face. Growth rate along the [001] direction is the most rapid comparing to other directions, which finally led to the progressive elongation along the [001] direction of the nanocrystals and formation of 1D NWs structure [8].

Planar defects such as dislocations, stacking faults and twins could occur during the formation of one-dimensional semiconductors. Stacking faults are the most frequently detected as planar defect in CdS NWs, forming by changing in stacking sequence of atomic planes in the NWs. For the wurtzite CdS structure, there are three possible types of stacking faults, I1, I2,

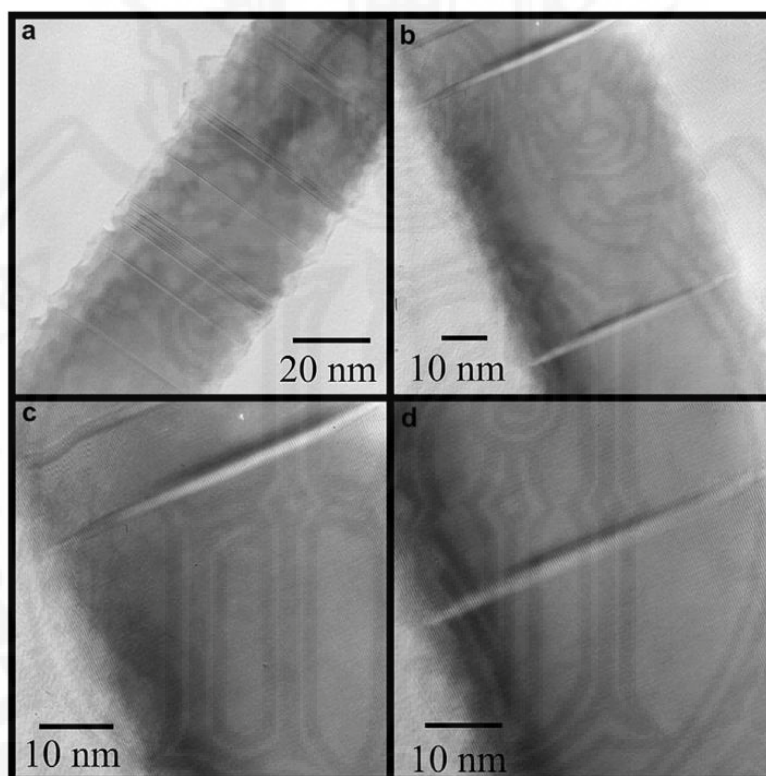


Fig. 6. Planar defects of CdS NWs synthesized by the 200 $^{\circ}\text{C}$ and 24 h solvothermal reaction of the solution containing 0.0100 mol of starting materials.

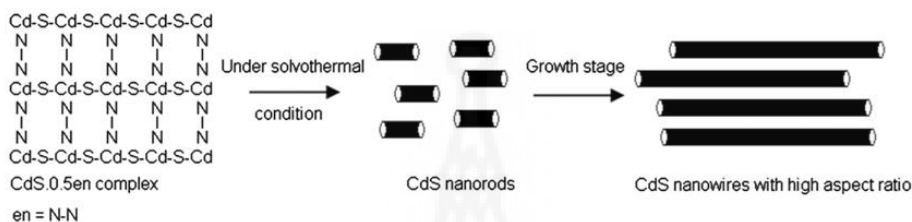


Fig. 7. Schematic diagram for the formation of CdS NWs.

and E in bulk materials, originated by extracting one layer, two layers, and inserting a layer, respectively [27–29]. The nature of stacking fault needs to be identified by HRTEM images shown as wurtzite CdS NWs structure of Fig. 6a. At high magnification (Fig. 6b–d), the images show the streaking of CdS NWs along the [001] direction due to the shape effect of the planar defects in the c plane. The wurtzite CdS semiconductors were the ABABAB stacking sequence parallel to the (001) plane, a new sequence identified as ...ABABCACABAB... in the local area suggested the existence of I1 and I2 stacking faults. The ABABAB stacking sequence changes to ABCABC in some local area, corresponding to the formation of the zinc blende semiconductors structure in the wurtzite semiconducting matrix [28].

The formation mechanism of wurtzite CdS NWs has been proposed as follows. Ethylenediamine (en), a bidentate ligand, as a solvent and complexing agent is a key parameter used to control the growth of CdS NWs in the same manner as the previous reports [4,18,21,30]. First, cadmium ions combined with ethylenediamine (en) molecules to form Cd-ethylenediamine complexes ($[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$), stabilized in the solution.



Subsequently, S^{2-} ions of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ reacted with $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ complexes of equation (2). The S^{2-} ions can substitute for en of the complexes. In sequence, the Cd-en bonds of the complexes were broken, and the Cd-S bonds were concurrently created to form CdS crystals [30].

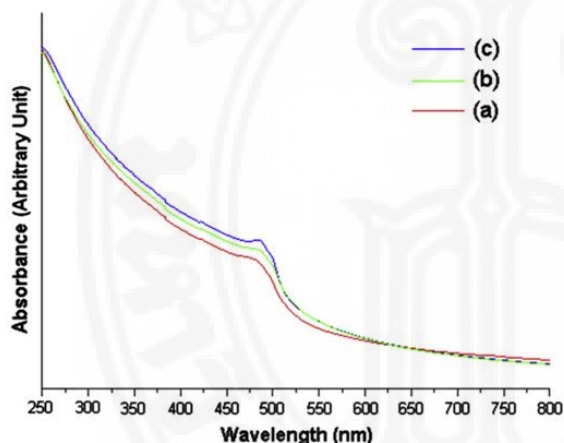
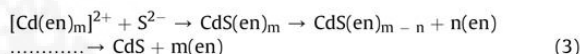


Fig. 8. UV-visible spectra of CdS synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing (a) 0.0001, (b) 0.0050, and (c) 0.0100 mol of starting materials.



Due to the slow release of S^{2-} ions and the low concentration of free Cd^{2+} ions ($\log \beta_2 = 10.09$, β_2 is the stability constant of the $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ complex), the reaction rate was slow, which favored the orientated growth of the CdS NWs [4,18]. Schematic diagram for the formation of CdS NWs is shown in Fig. 7.

The optical properties of CdS NWs synthesized under three different conditions were analyzed by UV-visible spectroscopy at room temperature. The UV-visible absorption spectra of the CdS NWs with different aspect ratios are shown in Fig. 8. The absorption band yielded an onset near 520 nm and absorption peak at 480 nm, which is the characteristic absorption band of CdS NWs. They are blue-shifted, comparing to the absorption at 512 nm (2.42 eV) of bulk CdS, due to the quantum confinement effect of the small diameter NWs [31,32].

Photoluminescence (PL) of II–VI CdS semiconducting nano-materials originates from very low concentration of particles (impurities in most case, crystalline defects), such as cadmium vacancies (V_{Cd}) and sulfur interstices (S_i) as acceptors, and sulfur vacancies (V_S) and cadmium interstices (Cd_i) as donors. Different processes are caused by the following: band-to-band transition, free exciton recombination, excitons bound to neutral donors, excitons bound to neutral acceptors, donor–acceptor pairs, green emission caused by S_i , yellow emission by Cd_i , red emission by V_S , and transition from V_{Cd} to valence band (VB). Absorption of photons generated electrons and holes, trapped in different interstitial sites and vacancies. The photoluminescence (PL)

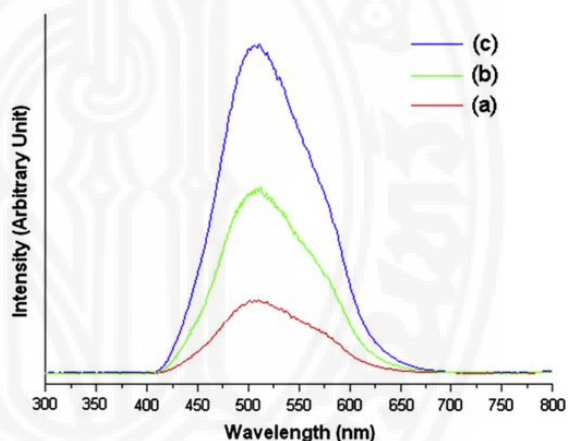


Fig. 9. PL spectra of CdS synthesized by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction of the solutions containing (a) 0.0001, (b) 0.0050, and (c) 0.0100 mol of starting materials.

spectra of CdS synthesized using 0.0001, 0.0050 and 0.0100 mol of starting materials by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction are shown in Fig. 9. It is noteworthy that the PL spectra were sharp peaks at 512 nm (2.42 eV green emission) related to the sulfur interstitial sites [33], in accordance with the previous reports [33–35].

4. Conclusions

In summary, the uniform and high aspect ratio CdS nanostructure was synthesized by solvothermal reactions of the solutions containing $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as cadmium and sulfur sources in ethylenediamine as solvent at different reaction temperature and time, without the use of any templates. The effects of concentration of the starting sources, reaction temperature and holding time in this reaction system were investigated on the morphology of CdS nanostructure. Furthermore, detail of the formation mechanism of CdS NWs was discussed in this report. In this research, the CdS NWs with uniform and high aspect ratio (>250) could be synthesized by using 0.0100 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in ethylenediamine under solvothermal at 200 °C for 24 h. But for other conditions, they were mixture of nanoparticles, nanorods and nanowires. The optical properties of these products were found to be influenced by the aspect ratio CdS NWs.

Acknowledgment

The research was financially supported by Prince of Songkla University (PSU), Thailand, under the contract number SCI540660S.

References

- [1] F. Zhang, S.S. Wong, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4541–4554.
- [2] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng, *Nanoscale* 2 (2010) 1573–1587.
- [3] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, B. Roldan, A. Naitabdi, A. Schulte, H. Heinrich, *Mater. Sci. Eng. B* 145 (2007) 57–66.
- [4] S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song, Z. Xiao, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2941–2945.
- [5] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Exp. Nanosci* 4 (2009) 47–54.
- [6] B. Zhang, Y. Shen, A. Xie, L. Yang, X. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 392–399.
- [7] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2817–2822.
- [8] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S201–S204.
- [9] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1538–1541.
- [10] J. Li, Y. Ni, J. Liu, J. Hong, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 1285–1289.
- [11] D. Mo, J. Liu, H.J. Yao, J.L. Duan, M.D. Hou, Y.M. Sun, Y.F. Chen, Z.H. Xue, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 612–616.
- [12] S.P. Mondal, A. Dhar, S.K. Ray, *Mater. Sci. Semicond. Process* 10 (2007) 185–193.
- [13] J.K. Dongre, V. Nogrriya, M. Ramrakhiani, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6115–6120.
- [14] H. Zhang, X. Ma, J. Xu, J. Niu, J. Sha, D. Yang, *J. Cryst. Growth* 246 (2002) 108–112.
- [15] X. Fu, D. Wang, J. Wang, H. Shi, C. Song, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1869–1874.
- [16] R.M. Ma, X.L. Wei, L. Dai, H.B. Huo, G.G. Qin, *Nanotech* 18 (2007) 205605 5 pp.
- [17] X.P. Shen, A.H. Yuan, F. Wang, J.M. Hong, Z. Xu, *Solid State Commun.* 133 (2005) 19–22.
- [18] Z.X. Deng, C. Wang, X.M. Sun, Y.D. Li, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 869–873.
- [19] X. Ouyang, T.Y. Tsai, D.H. Chen, Q.J. Huang, W.H. Cheng, A. Clearfield, *Chem. Commun.* (2003) 886–887.
- [20] Z.X. Deng, L. Li, Y. Li, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2331–2341.
- [21] X. Wang, Y. Li, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7522–7534.
- [22] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073–3273, U.S.A., 2001.
- [23] Y. Wang, H. Zhao, Y. Hu, C. Ye, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 305 (2007) 8–11.
- [24] P. Thangadurai, S. Balaji, P.T. Manoharan, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 420–424.
- [25] H.M. Fan, Z.H. Ni, Y.P. Feng, X.F. Fan, J.L. Kuo, Z.X. Shen, B.S. Zou, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 171911 3 pp.
- [26] H.M. Fan, X.F. Fan, Z.H. Ni, Z.X. Shen, Y.P. Feng, B.S. Zou, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1865–1870.
- [27] Y. Ding, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12280–12291.
- [28] D. Tham, C.Y. Nam, J.E. Fischer, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1197–1202.
- [29] K.T. Yong, Y. Sahoo, H. Zeng, M.T. Swihart, J.R. Minter, P.N. Prasad, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4108–4110.
- [30] M. Maleki, Sh. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, M.S. Ghamsari, *J. Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 462–464.
- [31] S. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, J. Yan, W. Tan, *Mater. Sci. Eng. B* 166 (2010) 158–162.
- [32] Y.C. Zhang, G.Y. Wang, X.Y. Hu, *J. Alloy. Compd.* 437 (2007) 47–52.
- [33] V. Singh, P. Chauhan, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 1074–1079.
- [34] K. Pal, U.N. Maiti, T.P. Majumder, S.C. Debnath, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 163–168.
- [35] S. Kar, S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4542–4547.



Novel combined sonochemical/solvothermal syntheses, characterization and optical properties of CdS nanorods

Anukorn Phuruangrat ^{a,*}, Titipun Thongtem ^b, Somchai Thongtem ^c

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 April 2012

Received in revised form 23 June 2012

Accepted 24 August 2012

Available online 31 August 2012

Keywords:

CdS nanorods

Sonochemical/solvothermal combinations

X-ray techniques

Electron microscopy

Spectroscopy

ABSTRACT

The combined sonochemical/solvothermal syntheses were developed to synthesize nanostructured materials. In this research, the $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ chemicals were dissolved in ethylenediamine, sonicated for 1–5 h under ultrasonic radiation and followed by the solvothermal synthesis at 200 °C for 24 h. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED), UV–visible (UV–vis) spectrometry and Raman spectroscopy. The analyses showed pure phase of hexagonal CdS uniform nanorods. To achieve 1–3 μm long and 20–30 nm diameter nanorods, the process was done by the 5 h ultrasonic route combined with the 200 °C and 24 h conventional solvothermal reaction. These nanorods became the mixture of nanoparticles, nanorods and microrods when the solution mixture was processed by only the conventional solvothermal method. In addition, the absorption peak of the long nanorods was detected at 487 nm.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Until now one-dimensional (1D) II–VI nanostructured semiconductors: nanowires, nanorods, nanobelts, nanoribbons, etc. have been studied for the use of electronic, optoelectronic, electrochemical and electromechanical devices, such as ultraviolet (UV) lasers, light-emitting diodes, field emission devices, solar cells due to their important nonlinear optical properties, luminescent properties, quantum size effects and novel physical and chemical properties, comparing to bulk semiconductors. CdS is one of the important materials in the II–VI semiconducting group with its direct energy gap (E_g) of 2.42 eV at room temperature, including other attractive properties such as piezoelectric, optoelectronic and photocatalytic [1–5].

1D CdS nanostructure was synthesized by different approaches including solvothermal or hydrothermal method [1,2,4,5], thermal evaporation [6], chemical vapor approach [7], chemical bath deposition and wet chemical etching [8] and electrochemical deposition [3,9,10]. Among them, solvothermal is a simple synthetic and easily controlled method for the preparation of CdS nanomaterials, including high yield product. In case of the sonochemical and hydrothermal/solvothermal methods, the kinetics of reaction would be increased accordingly [11–13]. To control the 1D nanomaterials, templates of both soft and hard types were used to achieve the desired size and morphology products. There have been reported disadvantages of using templates which

were required to be removed from the 1D nanomaterials [14]. Therefore, solvents as soft-templates were developed in facile and efficient method in preparing and controlling of 1D nanostructures of one step process.

In this report, the novel combined sonochemical/solvothermal methods were used to synthesize CdS nanorods from $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ as cadmium and sulfur sources in ethylenediamine as a solvent and soft-template, as compared with the product obtained by a conventional solvothermal one. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectrometry and UV–visible (UV–vis) spectroscopy, were employed to characterize phase, morphology, atomic vibration and optical property of the as-synthesized CdS nanorods. Uniform nanorods (NRs) with higher aspect ratio and yield were achieved in this research.

2. Experimental procedure

Cadmium nitrate tetrahydrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ammonium sulfide ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) and ethylenediamine ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) of Fluka were A.R. grade and were used in all the experiment. To synthesize CdS products, 0.001 mole $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 30 ml ethylenediamine (en) under vigorous stirring. Subsequently, the 20% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in water solution was slowly dropped into the solution and followed by continuous stirring till 30 min completion. The mixture was sonicated in a closed round bottom glass container for 1–5 h. At this stage, light-green solution changed to green-blue gel, which was followed by heating in a

* Corresponding author. Tel.: +66 74 288374; fax: +66 74 288395.
E-mail address: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat).

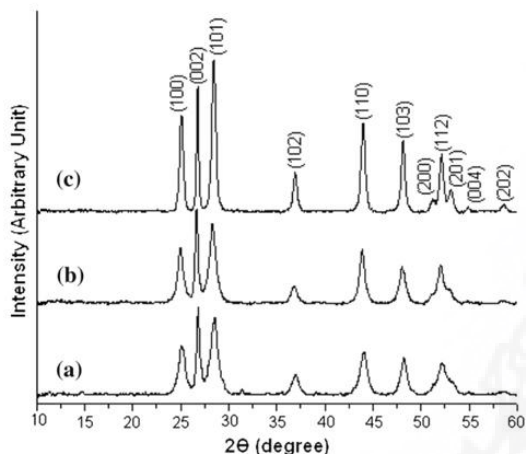


Fig. 1. XRD patterns of CdS products synthesized by (a–c) 1, 3 and 5 h sonication and followed by 200 °C and 24 h solvothermal treatment, respectively.

tightly closed stainless steel autoclave at 200 °C for 24 h, and naturally cooled to room temperature. Finally, light yellow-orange precipitates were synthesized, washed with distilled water several times and absolute ethanol, and dried at 60 °C for 24 h.

The crystalline phase and morphology investigation of the as-synthesized nanostructured products were characterized by X-ray diffractometer (XRD, Philips X'Pert MPD) operating at 45 kV 35 mA and using Cu–K α line in 2 θ of 10°–60° range, field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6335 F) operating at 35 kV and transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and selected area electron diffractometer (SAED) operating at 200 kV, including the atomic vibration modes by Raman spectrometer (T64000 HORIBA Jobin Yvon) of 50 mW and 514.5 nm wavelength Ar green laser. Optical

property of the products was analyzed by UV–visible spectrometer (Lambda 900 PerkinElmer) in the 250–800 nm wavelength range.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of the products synthesized by the combinations of 1, 3 and 5 h sonochemistry and 200 °C and 24 h solvothermal reaction. All of the XRD patterns were assigned as pure hexagonal wurtzite CdS structure with lattice constants of $a = 4.1398$ Å and $c = 6.7251$ Å, in good agreement with the JCPDS database no. 41–1049 [15]. In this research, intensities of CdS product synthesized by the 5 h sonochemistry and 200 °C and 24 h solvothermal combinations were the strongest and sharpest, showing that the product was the best crystalline degree in nature. It should be noted that the intensity of the (002) plane is higher than that of the standard, suggesting that wurtzite hexagonal CdS product has the orientation growth along the c direction.

The degree of the c orientation of the as-synthesized CdS product was determined by the relative texture coefficient (TC) [16,17] of the (002) peak calculated using the formula,

$$TC_{002} = \frac{I_{002}/I_{002}^{\circ}}{I_{002}/I_{002}^{\circ} + I_{100}/I_{100}^{\circ}} \quad (1)$$

TC_{002} is the relative texture coefficient of the (002) over the (100) diffraction peak. I_{002} and I_{100} are the measured diffraction intensities of the (002) and (100) peaks, and I_{002}° and I_{100}° are the corresponding values of the standard measured from the randomly oriented powder ($TC = 0.5$), respectively. The calculated TC_{002} was 1.53, which supported the growth of CdS nanorods along the c direction.

SEM images of the CdS products synthesized by conventional solvothermal and combined sonochemical/solvothermal methods are shown in Fig. 2. The mixture of nanoparticles, nanorods and microrods CdS (Fig. 2a) was synthesized by conventional solvothermal at 200 °C for 24 h. In contrast, the synthesis route basing on the sonochemical/solvothermal combinations led to the elongation of CdS nanorods (Fig. 2b–f). The elongation of CdS nanorods was controlled by the

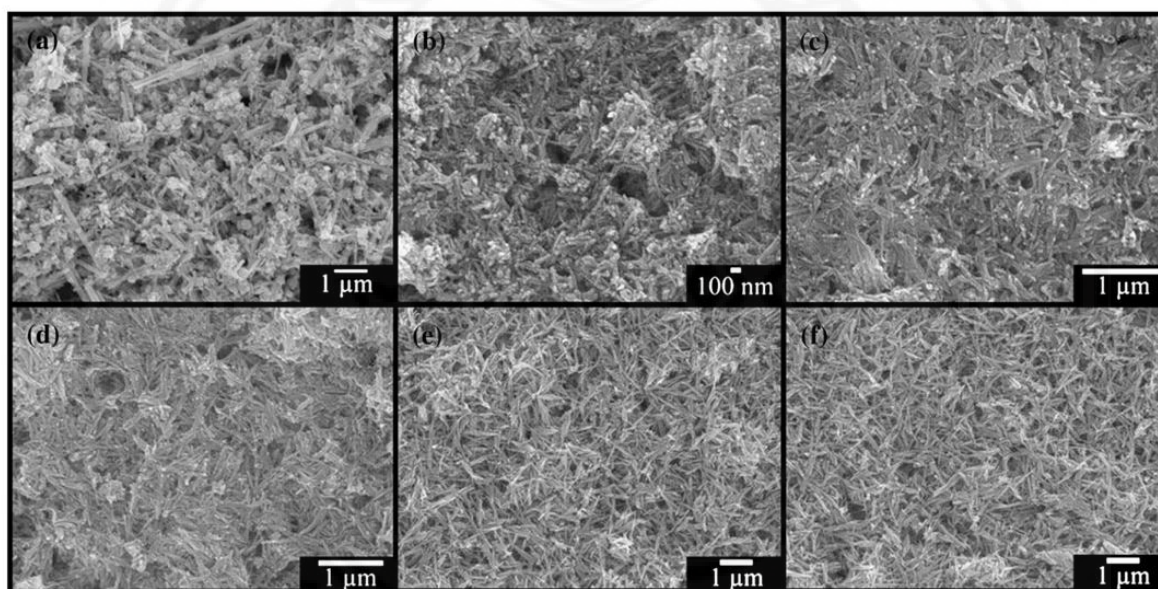


Fig. 2. SEM images of CdS products synthesized by (a–f) 0, 1, 2, 3, 4 and 5 h sonication and followed by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction, respectively.

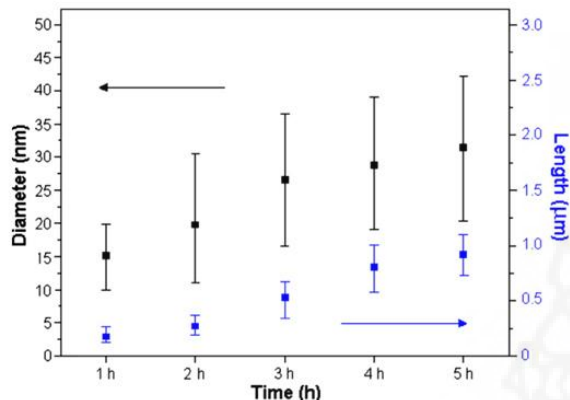


Fig. 3. Diameters and lengths of CdS nanorods synthesized by 1–5 h of sonication time and followed by solvothermal reaction at 200 °C for 24 h.

lengths of sonochemical time. For 1 h sonication followed by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction, only uniform CdS nanorods with a length of 200 nm and a diameter of 10 nm were synthesized. No other

morphologies were detected in this research. Upon prolonging the ultrasonic time to 5 h, the CdS nanorods were increased to 1–3 μm long and 20–30 nm diameter. The change in the length and diameter of 1D CdS nanomaterial with the ultrasonic reaction time is shown in Fig. 3. Their diameters were almost unchanged but their lengths were increased with the increase in the sonication time. The aspect ratio was increased three times by prolonging the ultrasonic reaction times from 1 to 5 h. At the same solvothermal condition, the basic analyses of XRD and SEM revealed that ultrasonic reaction time has a great effect on the morphology of hexagonal CdS nanorods. Due to the 180 °C and 8 h hydrothermal reaction reported by Li et al. [18], CdS with longer and wider nanorods were the majority, and nanograins were the minority. However, the uniform CdS nanorods with a length of 1–3 μm and a diameter of 20–30 nm were synthesized in this research. Thus the combined sonochemical/solvothermal syntheses were one of the effective routes to synthesize the 1D nanomaterials.

Further information of hexagonal CdS nanorods synthesized by the 1 h and 5 h ultrasonic method and followed by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction was characterized by TEM, HRTEM and SAED. The as-synthesized CdS crystals of Fig. 4a were rather short and irregular nanorods with different diameters and lengths. Higher magnification image of Fig. 4b shows that the surface of the nanorods was uneven. These nanorods were 20 nm in diameter and up to 200–400 nm in

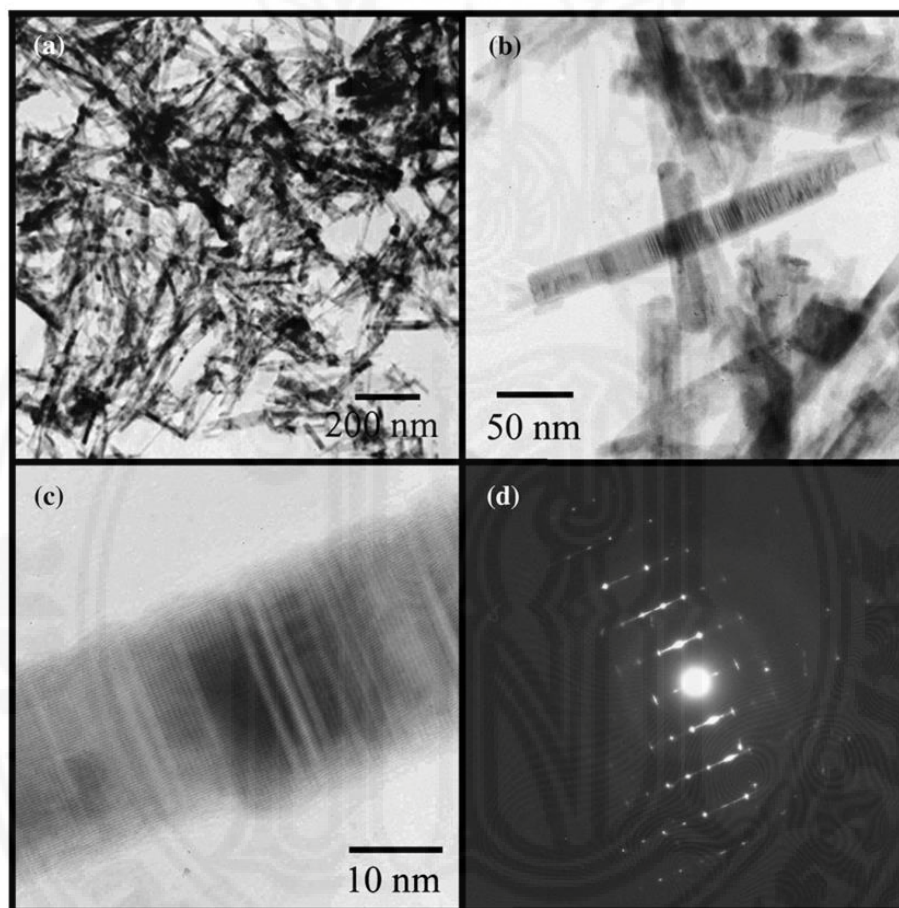


Fig. 4. TEM and HRTEM images, and SAED pattern CdS nanorods synthesized by 1 h sonication time and followed by solvothermal treatment at 200 °C for 24 h.

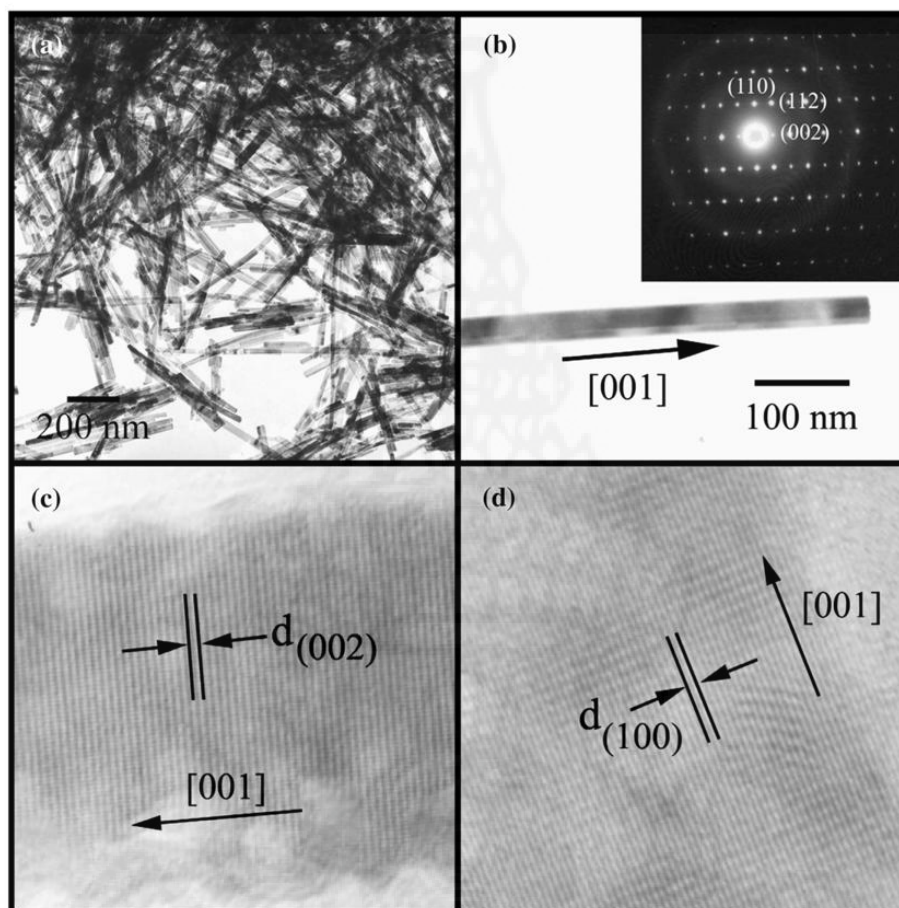


Fig. 5. TEM and HRTEM images, and SAED pattern CdS nanorods synthesized by 5 h sonication time and followed by solvothermal treatment at 200 °C for 24 h.

length, including the detection of traverse straight stripes which might demonstrate the growth process of the nanorods. The traverse stripes on the rods were also attributed to some defects during the growth process. Detail stacking faults as planar defects as shown on HRTEM image (Fig. 4c) are the most frequently observed planar defects on 1D wurtzite semiconducting nanomaterials [19–22]. The stacking faults were formed by a change in stacking sequence of atomic planes. In the wurtzite semiconducting nanomaterials, there are three possible types of stacking faults: I_1 , I_2 , and E in bulk materials, produced by extracting one layer, extracting two layers, and inserting a layer, respectively. In this case, the stacking defects were along the [0001] direction, due to the shape effect of planar defects in the c plane. The atomic arrangement of perfect hexagonal CdS structure is ABABAB stacking sequence parallel to the (0001) plane. However, a new sequence specified as ...ABABCACABAB... as I_1 and I_2 stacking faults were formed during the growth stage. The ABABAB stacking sequence changes to ABCABC in some local area, corresponding to the formation of the zinc blende CdS phase in the wurtzite matrix [19–23]. These stacking defects were also evidence as the diffraction pattern shown in Fig. 4d. For 5 h of sonication, the nanorods (Fig. 5a) grew as 15–20 nm in diameter and 600–1000 nm in length with very smooth surfaces. The inserted SAED pattern of Fig. 5b, taken from a CdS nanorod of Fig. 5b, presents bright diffraction spots, indicating that the nanorod was a single crystalline hexagonal CdS with high crystalline degree. The pattern was indexed to correspond with

the (110), (112) and (002) planes of hexagonal CdS structure with [1–10] as zone axis, including the preferential growth along the c-axis. No other electron diffraction spots of impurities were detected.

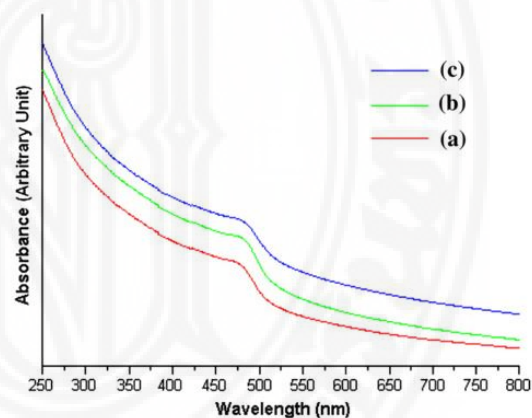


Fig. 6. UV-visible absorption of CdS nanorods synthesized by (a–c) 1, 3 and 5 h sonication and followed by the 200 °C and 24 h solvothermal reaction, respectively.

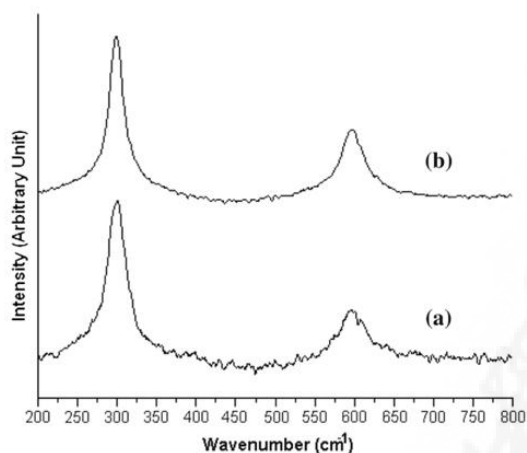


Fig. 7. Raman spectra of CdS nanorods synthesized by (a, b) 1 and 5 h sonication and followed by 200 °C and 24 h solvothermal treatment, respectively.

Evidently, the as-synthesized CdS nanorod was pure single crystalline hexagonal CdS. HRTEM images (Fig. 5c, d) revealed the crystal plane space of 0.335 nm and 0.358 nm, consistent with the (002) and (100) crystalline planes of wurtzite CdS structure, and the as-synthesized CdS nanorod grows in the preferential direction of [001] or c-axis (Fig. 5b–d).

The formation of II–VI CdS semiconducting nanorods can be explained by a solvent coordination molecular template (SCMT) mechanism. In this research, the anisotropic growth of CdS nanorods was achieved through the direct reaction of Cd^{2+} and S^{2-} in en. En seemed to be very important for the formation of 1D CdS nanorods, and the SCMT mechanism was then proposed with the role of en molecules in assisting the anisotropic crystalline growth. In a typical SCMT process, en acted as structure-directing molecules, incorporated into the inorganic/organic-layered structures and subsequently escaped from them to form 1D nanocrystallites. In the novel class of inorganic/organic-layered structure, CdS·0.5en formed during ultrasonic processing through reactions between Cd^{2+} and S^{2-} ions in en. These compounds contained atomic sheets of inorganic CdS frameworks inserted by en molecules, serving as bridged ligands between two Cd atoms in neighboring inorganic layers and also prevented these inorganic slabs from collapsing and condensing into bulk CdS phase [24–27]. From the structural viewpoint, the essential mechanism for the formation of CdS nanorods in en initiated by ultrasonic assisted solvothermal synthesis and the unique striation of the CdS products obtained through the post ultrasonic assisted solvothermal treatment of the CdS·0.5en-layered precursors.

Optical property of CdS nanorods was investigated by UV–vis spectroscopy at room temperature. Fig. 6 shows UV–vis analysis of CdS nanorods with different lengths of sonochemical reaction time followed by the 200 °C and 24 h solvothermal treatment. The spectra of CdS nanorods show an absorption peak centered at around 487 nm (2.55 eV), 482 nm (2.57 eV) and 479 nm (2.59 eV) for CdS nanorods during sonochemical reaction for 1, 3 and 5 h and followed by the solvothermal reaction at 200 °C for 24 h, assigned as the first excitation of CdS. They are blue-shifted comparing to the absorption at 512 nm (2.42 eV) of bulk CdS due to the quantum confinement effect of the nanosized crystals [5,28,29]. There was no other apparent maximum absorption peak in the UV–vis spectra of the CdS nanorods.

The hexagonal wurtzite CdS nanorods belong to the C_{6v} space group. According to factor group analysis, the $1A_1 + 1E_1 + 2E_2$ (E_2^1 and E_2^2) modes are Raman active, while the $2B_2$ modes are silent. For the A_1 branch, the phonon polarization is in the z direction. But for the doubly degenerated E_1 and E_2 branches, the phonon polarizations are in the

xy plane. Wurtzite CdS is a noncentrosymmetric phase, therefore, both A_1 and E_1 modes split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components. Raman spectroscopy excited by 514.5 nm wavelength of an Ar green laser was used to characterize the CdS nanorods at room temperature. The Raman analysis (Fig. 7) shows two peaks at 298 and 599 cm^{-1} , caused by the first-order (1LO) and second-order (2LO) longitudinal optical phonon modes of CdS. They were polarized in the x–z face and strongly coupled to the excitation along the c-axis. Since the strength of exciton–phonon coupling in the semiconductor can be accessed by the intensity ratio of the 1st overtone to the fundamental (I_{2LO}/I_{1LO}). The large intensity ratio of the CdS NRs reflects a strong coupling of LO phonons, confined in the transverse direction and the transfer of the elementary excitons, carriers and phonons in the longitudinal direction [30–33].

4. Conclusions

One-dimensional CdS nanorods were synthesized by the novel combined sonochemical/solvothermal methods using cadmium nitrate and ammonium sulfide as starting reactants in ethylenediamine. In this research, the morphology and crystal structure of CdS were controlled by the lengths of sonication time. The UV–visible spectra of CdS nanostructures were blue shift w.r.t. CdS bulk due to the quantum confinement effect of the nanoparticles.

Acknowledgement

The research was financially supported by Prince of Songkla University, Thailand under the contract number SCI540660S.

References

- [1] M. Salavati-Niasari, M.R. Loghman-Estarki, F. Davar, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 346–350.
- [2] Y. Xi, C. Hu, C. Zheng, H. Zhang, R. Yang, Y. Tian, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1476–1480.
- [3] M. Biçer, A.O. Aydın, İ. Şişman, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3749–3755.
- [4] S. Yan, D. Hu, J. Wu, J. Qian, Y. Wang, Z. Xiao, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1507–1510.
- [5] S. Yan, L. Sun, P. Qu, N. Huang, Y. Song, Z. Xiao, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2941–2945.
- [6] J. Zhang, Y. Yang, F. Jiang, J. Li, B. Xu, S. Wang, X. Wang, *Journal of Crystal Growth* 293 (2006) 236–241.
- [7] S.M. Zhou, *Materials Letters* 61 (2007) 119–122.
- [8] J.K. Dongre, V. Nogriya, M. Ramrakhiani, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6115–6120.
- [9] W. Yang, Z. Wu, Z. Lu, X. Yang, L. Song, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 1971–1974.
- [10] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Chemical Physics Letters* 325 (2000) 340–344.
- [11] T. Nathan, M. Cloke, S.R.S. Prabaharan, *Journal of Nanomaterials* 2008 (2008) Art. ID 948183 (8 pages).
- [12] K. Byrappa, T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117–166.
- [13] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S.J. Hong, S. Thongtem, J.S. Lee, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 1683–1690.
- [14] X.L. Liu, Y.J. Zhu, *Materials Letters* 63 (2009) 1085–1088.
- [15] Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.
- [16] M. Rajabi, R.S. Dariani, A.I. Zad, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 4295–4299.
- [17] Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, J. Wu, K. Gao, P. Lu, D. Xue, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 885–889.
- [18] Y. Li, Y. Hu, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 9352–9358.
- [19] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li, Z.L. Wang, *International Journal of Nanotechnology* 1 (2004) 431–451.
- [20] K.T. Yong, Y. Sahoo, H. Zeng, M.T. Swihart, J.R. Minter, P.N. Prasad, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 4108–4110.
- [21] F. Glas, G. Patriarche, J.C. Harmand, *Journal of Physics: Conference Series* 209 (2010) 012002 (12 pages).
- [22] Y. Ding, Z.L. Wang, *Micron* 40 (2009) 335–342.
- [23] Y. Ding, Z.L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry, B* 108 (2004) 12280–12291.
- [24] Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. Qian, *Inorganic Chemistry* 38 (1999) 1382–1387.
- [25] Z.X. Deng, L. Li, Y. Li, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 2331–2341.

- [26] X. Wang, Y. Li, *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 7522–7534.
- [27] Z.X. Deng, C. Wang, X.M. Sun, Y.D. Li, *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 869–873.
- [28] S. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, J. Yan, W. Tan, *Materials Science and Engineering B* 166 (2010) 158–162.
- [29] Y.C. Zhang, G.Y. Wang, X.Y. Hu, *Journal of Alloys and Compounds* 437 (2007) 47–52.
- [30] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Journal of Experimental Nanoscience* 4 (2009) 47–54.
- [31] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Materials Letters* 63 (2009) 1538–1541.
- [32] H.M. Fan, X.F. Fan, Z.H. Ni, Z.X. Shen, Y.P. Feng, B.S. Zou, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 1865–1870.
- [33] A. Pan, R. Liu, Q. Yang, Y. Zhu, G. Yang, B. Zou, K. Chen, *The Journal of Physical Chemistry, B* 109 (2005) 24268–24272.





Solvothermal synthesis of CdS nanorods using poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping agent in ethylenediamine solvent

Anukorn Phuruangrat ^{a,*}, Titipun Thongtem ^{b,**}, Somchai Thongtem ^c

^a Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^c Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2011

Received in revised form 16 January 2012

Accepted 21 January 2012

Available online 28 January 2012

Keywords:

CdS nanorods
Solvothermal synthesis
X-ray diffraction
Electron microscopy
Spectroscopy

ABSTRACT

One-dimension (1D) cadmium sulfide (CdS) nanorods were successfully synthesized using cadmium nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) and thiourea (NH_2CSNH_2) as starting materials and poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping agent in ethylenediamine as a solvent by solvothermal reaction at 200 °C for 24 and 72 h. The phase, morphology, atomic vibration and optical property of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and UV–visible spectroscopy. In the present research, the products were wurtzite hexagonal CdS nanorods growing along the [001] direction, with the 1LO and 2LO vibration modes at 298 and 597 cm^{-1} and the absorption peak centered at 486 nm.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One-dimensional (1D) nanostructured materials, such as nanowires, nanorods and nanotubes, which have anisotropic geometries and unique physical properties are highly potential application for a number of technologies [1–3]. CdS, one of the most advantaged direct band-gap II–VI semiconductors, has stimulated intensive interest due to its wide applications in photoelectric conversion for solar cells, optoelectronics, light-emitting diodes and photocatalyst. It is one of the most important materials with a wide band gap of 2.5 eV for the bulk hexagonal wurtzite structure, and 3.53 eV for bulk cubic zinc blende structure [4–7]. It has been synthesized by both physical and chemical methods, including solvothermal [6], cyclic microwave radiation [7], electrochemical synthesis [8] and chemical vapor deposition [9].

Previously, 1D CdS was synthesized by solvothermal method using polymer-added solutions such as polyvinyl alcohol (PVA) [10], polyethylene glycol (PEG) [11] and polyvinyl pyrrolidone (PVP) [12] to improve the length and diameter. For the present research, 1D CdS nanostructure was synthesized by solvothermal method using ethylenediamine as a solvent and poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping agent, and compared with the non-capping solvothermal condition.

2. Experimental procedure

To synthesize CdS nanostructure, 0.005 mol of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and NH_2CSNH_2 as cadmium and sulfur sources each was mixed in 50 ml ethylenediamine (en), and followed by 0.5 g poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) as a capping polymer adding. The mixture solution was transferred in a Teflon container and put in a home-made stainless steel autoclave, which was tightly closed, heated in an electric oven at 200 °C for 24 h, and cooled to room temperature. The 200 °C solvothermal processes were also done for two more solutions with and without polymer adding for 72 and 24 h, respectively. Finally, yellow precipitates were produced, collected, washed with distilled water and absolute ethanol for several times and dried at 80 °C for 24 h.

The products were analyzed by X-ray diffractometer (XRD, SIEMENS D500) operating at 20 kV 15 mA, and using $\text{Cu-K}\alpha$ line of a copper target with the scanning angle 2θ ranging from 15 to 60°. Raman spectrometer (T64000 HORIBA Jobin Yvon) was operated by a 50 mW and 514.5 nm wavelength Ar green laser. SEM images were taken through a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F) operating at 15 kV, equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX, Oxford Instruments). TEM and HRTEM images of the products were taken on a transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM-2010) using LaB_6 electron gun with an accelerating voltage of 200 kV. The samples used for TEM analysis were prepared by sonicating of dried products in absolute ethanol for 15 min and followed by putting 3–5 drops of the suspensions on carbon-coated copper grids. A room temperature absorption spectrum was carried out

* Corresponding author. Tel.: +66 74 288374; fax: +66 74 288395.

** Corresponding author. Tel.: +66 53 943344; fax: +66 53 892277.

E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat),

ttthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

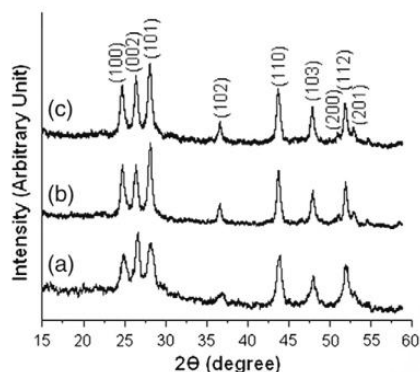


Fig. 1. XRD patterns of CdS synthesized by the 200 °C solvothermal reaction of different solutions and lengths of time: (a) polymer-free for 24 h, (b) polymer-added for 24 h and (c) polymer-added for 72 h.

on a Perkin Elmer Lambda 25 UV–visible spectrometer with the resolution of 1 nm in the wavelength range of 250–800 nm.

3. Results and discussion

XRD patterns of the as-synthesized samples prepared by solvothermal method at different conditions are shown in Fig. 1. All the diffraction peaks can be indexed to be hexagonal CdS phase, in agreement with the JCPDS no. 41-1049 [13] ($a=b=4.1409$ Å and $c=6.7198$ Å). No impurities such as CdO, S, and $\text{Cd}(\text{OH})_2$ were detected. In the present research, the products were very high purity. The lattice parameters of hexagonal CdS structure of polymer-added at 200 °C for 72 h were calculated using plane-spacing equation for hexagonal structure and Bragg's law for diffraction [14]. They were $a=b=4.1395$ Å and $c=6.7356$ Å and were very close to the standard values. It should be noted that the c/a ratio and intensity percent of the (002) plane of the experiment were higher than those of the standard, implying that the product has preferential growth along the c axis.

The degree of c -orientation of CdS nanorods was illustrated by the relative texture coefficient [15–17], given by

$$TC_{002} = \frac{(I_{002}/I_{002}^0)}{I_{002}/I_{002}^0 + I_{101}/I_{101}^0}$$

where TC_{002} was the relative texture coefficient for diffraction peaks of (002) over (101). I_{002} and I_{101} were the experimental diffraction intensities of the (002) and (101) peaks, including I_{002}^0 and I_{101}^0 were the corresponding values of the standard measured from the randomly oriented particles. The texture coefficient of CdS with random crystallographic orientations is 0.5. TC_{002} of CdS with polymer-

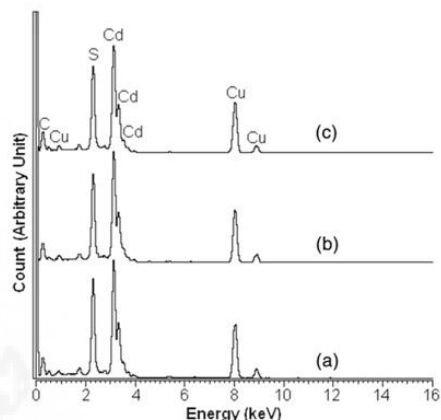


Fig. 3. EDX spectra of CdS synthesized by the 200 °C solvothermal reaction of different solutions and lengths of time: (a) polymer-free for 24 h, (b) polymer-added for 24 h and (c) polymer-added for 72 h.

added at 200 °C for 72 h was 0.53, showing the product growth along the c -axis with low c -orientation.

Morphologies of the products were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM images of the products are showed in Fig. 2. It should be noted that the as-synthesized CdS sample for polymer-free at 200 °C for 24 h was spherical nanoparticles with the size of 20 nm approximately. For the solvothermal reaction at 200 °C for 24 h of the polymer-added solution, morphologies of the as-synthesized CdS sample became nanorods with the length of 100–200 nm and diameter of 20–50 nm approximately, and a little amount of spherical nanoparticles. The whole CdS nanorods were synthesized by prolonging the solvothermal reaction time to 72 h. Their length and diameter were 1000 nm and 20–60 nm, respectively. It can be concluded that the poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) and reaction time have the influence on the formation and elongation of 1D CdS nanorods. The qualitative and quantitative analyses of the as-prepared CdS samples were analyzed by EDX (Fig. 3), which revealed the presence of only Cd and S as the elementary components of the products. The molar ratios of Cd to S obtained from the peak areas were very close to that of the stoichiometric CdS of 1:1 by mole. The Cu and C peaks of the copper stubs and carbon tapes were also detected.

TEM images of the products are showed in Fig. 4. The TEM image and SAED pattern of CdS for polymer-free (Fig. 4a) presented mixed-morphologies of nanoparticles and nanorods with the ring pattern, confirming the product of different orientation particles. These rings were indexed to be the (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (200) planes, corresponding to those of the standard [13]. When the polymer was added to the solution at 200 °C 24 h (Fig. 4b), CdS

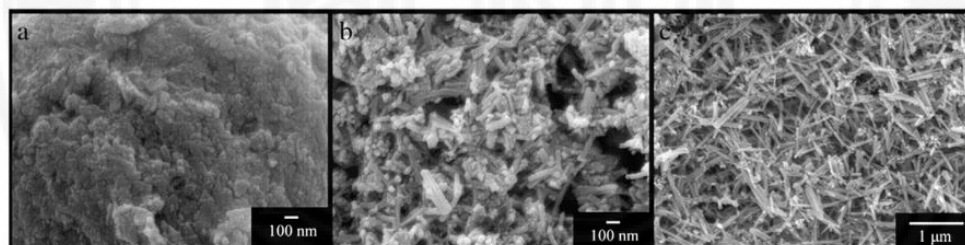


Fig. 2. SEM images of CdS synthesized by the 200 °C solvothermal reaction of different solutions and lengths of time: (a) polymer-free for 24 h, (b) polymer-added for 24 h and (c) polymer-added for 72 h.

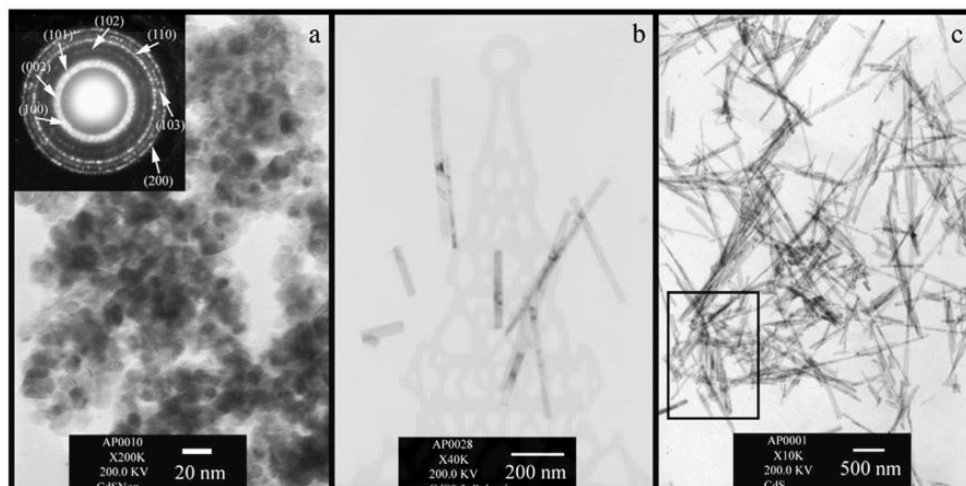


Fig. 4. TEM images and SAED pattern of CdS synthesized by the 200 °C solvothermal reaction of different solutions and lengths of time: (a) polymer-free for 24 h, (b) polymer-added for 24 h and (c) polymer-added for 72 h.

nanorods with the diameter around 20 nm and the length around 120–700 nm were detected. Their lengths were increased to 3000 nm by prolonging the reaction time to 72 h (Fig. 4c).

Fig. 5 shows a transmission electron microscopic (TEM) image on a rectangle area of Fig 4c, selected area electron diffraction (SAED) patterns, and high resolution transmission electron microscopic (HRTEM) images of CdS nanorods with polymer-added at 200 °C for

72 h. Fig. 5b–d shows SAED patterns on the area numbers of 1, 2 and 3 of Fig 5a. They were identified as the $[-110]$ zone axis of hexagonal CdS structure. The electron diffraction pattern was simulated by CaRline program [18] with the $[-110]$ as zone axis of hexagonal CdS structure (Fig. 5e), which confirmed the product phase detected by SAED. Finally, HRTEM images of Fig 5f–h were taken on the area numbers of 1, 2 and 4, respectively. Their lattice plane spaces were

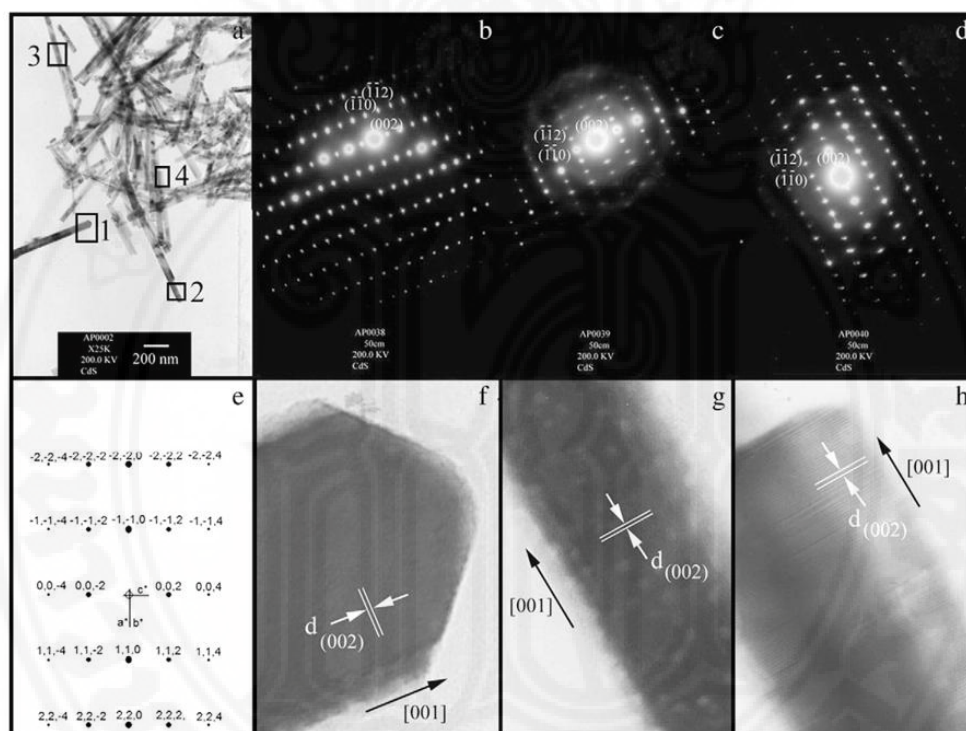
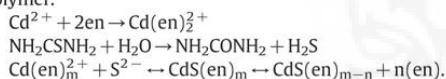


Fig. 5. (a) TEM image of CdS nanorods solvothermally synthesized in the polymer-added solution at 200 °C for 72 h. SAED patterns and HRTEM images on different areas of (a): (b and f) on 1, (c and g) on 2, (d) on 3, and (h) on 4. (e) Electron diffraction pattern simulation for the $[-110]$ zone axis.

calculated to be the same of 3.42 Å, corresponding to the space of the (002) plane of wurtzite CdS. These indicated that the product was CdS nanorods with their growth along the [001] direction.

The hexagonal wurtzite CdS has C_{6v}^4 space group. The $1A_1 + 1E_1 + 2E_2$ (E_{2H} and E_{2L}) modes are Raman active and the $2B_2$ modes are silent. For the A_1 branch, phonon polarization is in the z direction. The doubly degenerate E_1 and E_2 branches are polarized in the x - y plane. Because the wurtzite structure is noncentrosymmetric, both A_1 and E_1 modes split into longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) components [1]. Raman spectra of the products (Fig. 6) show at the same position of 1LO and 2LO of A_1 modes at 298 and 597 cm^{-1} , which were polarized in the x - z face and strongly couple to the excitons along the c axis [5,19]. Intensity of the 1LO was stronger than that of the 2LO. Intensity ratio of $I_{1LO/2LO}$ decreased from 3.13 for CdS polymer-free at 200 °C for 24 h to 2.11 for CdS polymer-added CdS at 200 °C for 24 h, and 1.72 for CdS polymer-added at 200 °C for 72 h. The exciton-LO phonon coupling in the 1D nanostructured semiconductor was greatly strengthened, caused by the phonon confinement in the transverse direction and the transition of the elementary excitation particles (carriers, excitons and phonons) in the longitudinal direction [19].

In the present research, ethylenediamine (en), a strongly bidentate ligand, coordinated with Cd^{2+} and reacted with thiourea to synthesize CdS nanorods in the en solution containing the capping polymer.



Due to the relatively weak attraction of Cd^{2+} and en ($\log\beta = 10.09$, β is a constant of the $\text{Cd}(\text{en})_2^{2+}$ complex ions) and the slow release rate of S^{2-} ions to bond with the complex, the reaction rate was relatively slow [20]. The last reaction proceeded for several steps. Finally, hexagonal CdS nuclei were synthesized. During growing of the nuclei, the capping polymer adsorbed on their side walls, causing the lateral growth to be terminated. The tips were uncovered, and axial growth proceeded in the [001] direction (Fig. 5f–h) via the diffusion process. Hence, CdS nanorods were synthesized [21].

The optical characterization of CdS nanorods was investigated by UV–visible spectroscopy as shown in Fig. 7. The spectrum of CdS nanorods shows an absorption peak centered at around 486 nm with its band gap (E_g) of 2.55 eV due to the excitation of CdS. It should be noted that the absorption peak was blue-shift (27 nm) to the shorter wavelength, comparing to the bulk CdS ($E_g = 2.42$ eV, 513 nm), due to the quantum confinement effect of the small diameter of CdS nanorods [11,22].

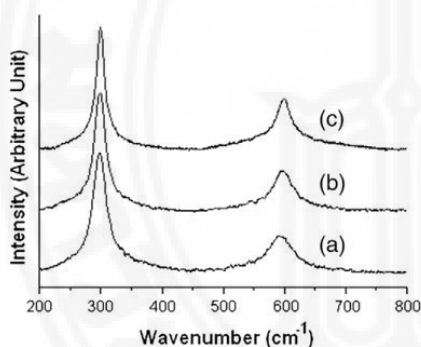


Fig. 6. Raman spectra of CdS synthesized by the 200 °C solvothermal reaction of different solutions and lengths of time: (a) polymer-free for 24 h, (b) polymer-added for 24 h and (c) polymer-added for 72 h.

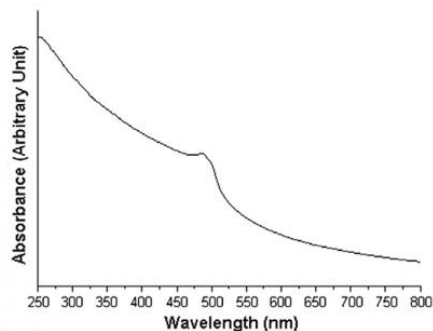


Fig. 7. UV–visible absorption spectrum of CdS nanorods solvothermally synthesized in the polymer-added solution at 200 °C for 72 h.

4. Conclusions

Cadmium sulfide nanorods were synthesized by solvothermal reaction of the mixture of cadmium nitrate, thiourea and poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) in ethylenediamine at 200 °C for 72 h. The results indicated that the capping agent and length of reaction time played an important role in the 1D growth of CdS nanorods.

Acknowledgments

We are very grateful to the Prince of Songkla University for providing financial support through the contract number SCI540660S; the Thailand's Office of the Higher Education Commission through the National Research University (NRU) Project for Chiang Mai University; and the Thailand Research Fund (TRF) through the TRF Research Grant.

References

- [1] H.M. Fan, X.F. Fan, Z.H. Ni, Z.X. Shen, Y.P. Feng, B.S. Zou, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1865–1870.
- [2] S.M. Lee, S.N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.* 15 (2003) 441–444.
- [3] D. Chen, G. Shen, K. Tang, X. Liu, Y. Qian, G. Zhou, *J. Cryst. Growth* 253 (2003) 512–516.
- [4] L. Zeiri, I. Patla, S. Acharya, Y. Golan, S. Efrima, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) (1848) 11843–11848.
- [5] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5103–5108.
- [6] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3235–3238.
- [7] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1346–1349.
- [8] D. Mo, J. Liu, H.J. Yao, J.L. Duan, M.D. Hou, Y.M. Sun, Y.F. Chen, Z.H. Xue, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 612–616.
- [9] S.M. Zhou, *Mater. Lett.* 61 (2007) 119–122.
- [10] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Exper. Nanosci.* 4 (2009) 47–54.
- [11] H. Gai, Y. Wu, Z. Wang, L. Wu, Y. Shi, M. Jing, K. Zou, *Polymer Bull.* 61 (2008) 435–441.
- [12] W. Qingqing, Z. Gaoling, H. Gaorong, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2625–2629.
- [13] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073–3273, U.S.A. 2001.
- [14] C. Suryanarayana and M.G. Norton, *X-ray Diffract., A Pract. Appro.*, Plenum Press, New York, 1998.
- [15] H.Z. Zhang, X.C. Sun, R.M. Wang, D.P. Yu, *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 464–471.
- [16] F. Li, Z. Li, F.J. Jin, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1876–1880.
- [17] P. Che, J. Meng, L. Guo, *J. Lumin.* 122–123 (2007) 168–171.
- [18] C. Boudias and D. Monceau, *CaRIne Crystallography 3.1*, DIVERGENT S.A., Centre de Transfert, 60200 Compiègne, France, 1989–1998.
- [19] A. Pan, R. Liu, Q. Yang, Y. Zhu, G. Yang, B. Zou, K. Chen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24268–24272.
- [20] M. Maleki, Sh. Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, M.S. Ghamsari, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1993–1995.
- [21] T. Thongtem, C. Pilapong, S. Thongtem, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 1272–1277.
- [22] S. Yan, D. Hu, J. Wu, J. Qian, Y. Wang, Z. Xiao, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1507–1510.



ภาคผนวก ข
เสนอผลงานวิจัยใหม่ที่ประชุมวิชาการ

THE 6th PURE AND APPLIED CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCE 2012



**PACCON 2012-
CHEMISTRY BEYOND BOUNDARIES**

**11 - 13 JANUARY 2012, THE EMPRESS CONVENTION CENTER
CHIANG MAI, THAILAND**

e-ABSTRACT



**DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE, CHIANG MAI UNIVERSITY
& THE CHEMICAL SOCIETY OF THAILAND UNDER THE PATRONAGE OF
HER ROYAL HIGHNESS PRINCESS CHULABHORN MAHIDOL**

MNT-P-153

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF UNIFORM AND HIGH ASPECT RATIOS OF CdS NANOWIRES AND ITS OPTICAL PROPERTIES

Anukorn Phuruangrat*

*Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla
90112, Thailand*

**Corresponding Authors : phuruangrat@hotmail.com*

ABSTRACT

Uniform high aspect ratio CdS nanowires (NWs) were successfully synthesized under by solvothermal method using Cd(NO₃)₂ and (NH₄)₂S as cadmium and sulfur sources. Effects of different parameters on phase and morphology of the as-synthesized CdS were studied by XRD, SEM, TEM, SAED, HRTEM, including Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and PL spectroscopy, respectively. In the present research, dimension and length of one dimension wurtzite CdS structure were controlled by three parameters - concentration of starting materials, reaction temperature and lengths of time. Both nanoparticles and short nanorods were synthesized using 0.001-0.005 moles of the starting sources. Upon increasing the concentration to 0.01 mol, completely uniform CdS NWs with the aspect of ratio more than 300 were successfully synthesized.

Keywords CdS nanowires; Solvothermal method; X-ray diffraction; Electron microscopy; Spectroscopy