

อนรรักษ์ เวหะยี: สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของไพโรคลอรัออกไซด์ที่มีเทลลูเรียมเป็นองค์ประกอบ (ELECTRONIC AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TELLURIUM-CONTAINING PYROCHLORE OXIDES) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริदानนท์, 143 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งศึกษาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงของสารประกอบไพโรคลอรัออกไซด์ที่มีเทลลูเรียมเป็นองค์ประกอบ โดยศึกษาสารประกอบสามกลุ่ม ได้แก่ สารประกอบซีเซียมอะลูมิเนียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุรูบิเดียมและโพแทสเซียม สารประกอบซีเซียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุแมงกานีส และสารประกอบโพแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุเงิน ทองแดง และดีบุก

สารประกอบซีเซียมอะลูมิเนียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุรูบิเดียม และโพแทสเซียมได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ถึงแม้ว่าการแทนที่ ซีเซียมด้วยรูบิเดียมและโพแทสเซียม จะส่งผลให้ขนาดของเซลล์พารามิเตอร์เล็กลงก็ตาม แต่ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับเพิ่มขึ้น การตรวจสอบอย่างละเอียดได้นำไปสู่ความเข้าใจถึงแบบจำลองแถบพลังงานได้มากขึ้น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ ยืนยันว่าตัวอย่างทั้งหมดประกอบด้วยเทลลูเรียมที่ผสมระหว่าง Te^{6+} และ Te^{4+} ซึ่งเป็นจุดกำเนิดของการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ค่าการนำไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างระดับพลังงานของอิเล็กตรอน $5s^2$ ของ Te^{4+} และขอบล่างของแถบการนำไฟฟ้า การมีรูบิเดียมและโพแทสเซียมในโครงสร้างส่งผลให้เกิดความแตกต่างของการนำไฟฟ้า เนื่องจากจะเพิ่มขนาดช่องว่างแถบพลังงาน และขยับขอบล่างของแถบการนำไฟฟ้าขึ้น

สารประกอบซีเซียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุแมงกานีส ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เป็นที่น่าสนใจว่ามีกลไกการทดแทนสองแบบเกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของการเจือแมงกานีส การเปลี่ยนกลไกการทดแทนนี้ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันของแนวโน้มเซลล์พารามิเตอร์และพลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า จากผลการทดลองและผลการคำนวณทางทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น แสดงให้เห็นว่าสำหรับในสารประกอบซีเซียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุแมงกานีสน้อยกว่า 0.33 ($\text{Mn}_{0.05-0.3}$) $\text{Te } 5s$ ของเทลลูเรียมซ้อนทับกับออร์บิทัล $\text{Mn } 3d$ และ $\text{O } 2p$ จึงกลายเป็นส่วนหนึ่งของแถบเวเลนซ์ นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของเซลล์พารามิเตอร์มีความสัมพันธ์กับระดับพลังงานที่ต่างกันระหว่างออร์บิทัล $5s^2$ ของเทลลูเรียมและขอบล่างของแถบการนำไฟฟ้า ในขณะที่สารประกอบซีเซียมเทลลูเรตที่เจือด้วยธาตุแมงกานีสถึง 0.33 ($\text{Mn}_{0.33}$) ส่งผล

ให้ Te^{4+} หายไป และระดับพลังงานของแถบการนำไฟฟ้าขยับขึ้น จึงเป็นจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงแนวโน้มของการนำไฟฟ้า ถึงแม้ว่าระดับพลังงานของขอบบนสุดของแถบเวเลนซ์จะขยับขึ้นในสารประกอบซีเซียมเทลลูไรด์ที่เจือด้วยธาตุแมงกานีสมากกว่า 0.33 ($\text{Mn}_{0.37-0.43}$) เนื่องจากช่องว่างอะตอมออกซิเจนในโครงผลึก ก็ไม่สามารถปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าให้ดีขึ้นได้ จากผลดังกล่าวข้างต้นส่งผลให้สารประกอบซีเซียมเทลลูไรด์ที่เจือด้วยธาตุแมงกานีสเป็นสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์

ธาตุเงิน ทองแดง และดีบุกถูกเจือในสารประกอบโพแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูไรด์เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดช่องว่างของแถบพลังงาน ในขณะที่การเจือทำได้ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนอย่างง่าย สารประกอบโพแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูไรด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การลดลงของขนาดช่องว่างระหว่างแถบพลังงานนี้เป็นสาเหตุมาจากการมีส่วนร่วมของออร์บิทัล $4d$ $3d$ และ $5s$ ของ ธาตุเงิน ทองแดง และดีบุก ตามลำดับ ส่งผลให้ระดับขอบบนสุดของแถบเวเลนซ์ขยับขึ้น จากผลดังกล่าวส่งผลให้สารประกอบโพแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูไรด์ที่ถูกเจือด้วยธาตุทองแดง เงิน และดีบุก แสดงประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แสงที่ดีกว่าสารประกอบโพแทสเซียมไนโอเบียมเทลลูไรด์ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดช่องว่างระหว่างแถบพลังงานที่แคบและดูดกลืนแสงช่วงวิสิเบิลได้ดีนั้น สามารถกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้า และโฮลในแถบเวเลนซ์ได้ง่าย จึงนำไปสู่การสร้างโมเลกุลที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการสลายสีย้อมได้มากขึ้น

ANURAK WAEHAYEE : ELECTRONIC AND PHOTOCATALYTIC
PROPERTIES OF TELLURIUM-CONTAINING PYROCHLORE OXIDES.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. THEERANUN SIRITANON, Ph.D.
143 PP.

DEFACE PYROCHLOER OXIDES/ELECTRON PROPERTY /BAND
STRUCTURE/PHOTOCATALYST

This thesis focuses on the electronic and photocatalytic properties of tellurium-containing pyrochlore oxides, including (Rb and K)-doped $\text{CsAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$, Mn-doped CsTe_2O_6 , and (Ag, Cu, and Sn)-doped KNbTeO_6 .

$\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ (A= Rb and K, $x = 0-1$) were successfully synthesized by solid-state reactions. Although replacing Cs with Rb and K results in smaller cell parameters, electrical resistivity decreased. Detailed investigations have led to more understanding of the band structure. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms that all samples contain $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ mixed valency which is the origin of their *n*-type conduction. The conductivities were determined by the energy difference between the defect levels originated from Te^{4+} and the bottom of the conduction band. The differences in electronic conductivity are affected by Rb and K content in the structure as they seem to increase the band gap energy and valence band minimum.

$\text{CsMn}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ defect pyrochlore structure were successfully synthesized by solid-state method with $x=0.05-0.43$. Interestingly, there are two substitution schemes depending on the x values. The switch between the two schemes results in a sudden change in the cell parameter trend and the activation energy of conduction. Based on

the results from the experiments and the density functional theory calculation, Te 5s states overlap with Mn 3d-O 2p states and become part of the valence band in compounds with $x < 0.33$. In addition, it was found that the unit cell parameters correlate with the energy difference between Te 5s states and conduction band minimum. On the other hand, the disappearance of Te^{4+} and lifting of conduction band minimum in the samples with $x \geq 0.33$ cause the switching of activation energy. Although valence band maximum of samples with $x > 0.33$ is raised because of the oxygen vacancies, the conductivities are not improved. As a result, the $\text{CsMn}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ compounds are considered intrinsic semiconductors.

Ag^+ , Cu^{2+} , and Sn^{2+} are substituted in K site of KNbTeO_6 compounds to modify the band gap energy by facile ion exchange method. The KNbTeO_6 parent compound has been successfully prepared by solid state method. The reduction of band gap energy from 3.38 eV in KNbTeO_6 to 2.76 (Ag-doped), 3.21 (Cu-doped), and 2.51 eV (Sn-doped) are attributed to the shift of valence band maximum caused by the additional contribution of Ag 4d, Cu 3d, and Sn 5s states in doped samples. As a result, the Cu^{2+} , Ag^+ , and Sn^{2+} -doped KNbTeO_6 exhibited higher photocatalytic activity than pure KNbTeO_6 respectively. Because the catalysts have the narrower band gap energy and the stronger light absorption in visible region, they can generate more photoexcited electron-hole pairs and produces higher active species.

School of Chemistry

Academic Year 2018

Student's Signature อ.วัชรวิทย์ นววิทย์

Advisor's Signature อ.ดร. ศิรินันท์