การศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และสมบัติการเปล่งแสงของ Gd^{3+}/Dy^{3+} ที่เจือในแก้วบอโรฟอสเฟส

เฟื่องฟ้า ครองชัยภูมิ[1,2], นวลทิพย์ วันทนะ[1,2*], ณัฐกฤตา จันทิมา [1,2] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

[1] ภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[2] ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
*w.nuanthip@gmail.com

บทคัดย่อ

แก้วโซเดียมอลูมิเนียมแกโดลิเนียมบอโรฟอสเฟสเจือด้วยไอออนของดิสโพเซียม (Dy^{3+}) ถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาสมบัติการทางกายภาพ ความหนาแน่นและปริมาณเชิงโมลซึ่งเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติม Dy_2O_3 ลงไปมากขึ้น จากการศึกษาสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงพบว่า แก้วดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตจนถึงอินฟราเรดและพบพีคที่มีการดูดกลืนสูง 2 พีค ได้แก่ $^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$ (574 นาโนเมตร) และ $^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{15/2}$ (482 นาโนเมตร) สำหรับผลการศึกษาการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างนั้นจะกระตุ้นแก้วด้วยความยาวคลื่นของ Gd^{3+} และ Dy^{3+} จากการกระตุ้นแก้วที่ 275 นาโนเมตร ซึ่งเป็นพีคที่ยืนยันการถ่ายโอนพลังงานระหว่างแกโดลิเนียมไปยังดิสโพเซียม การเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างนี้มีความเข้มสูงสุดในแก้วที่มีการเจือ Dy_2O_3 ลงไป 1.0 ร้อยละโดยโมล และจากการวิเคราะห์ CIE 1931 พบว่า แสงที่เปล่งออกมาเป็นสีขาว

คำสำคัญ: แก้วบอโรฟอสเฟส ดิสโพเซียม โฟโตลูมิเนสเซนต์ การถ่ายโอนพลังงาน

Study on physical optical and luminescence properties of Gd^{3+} /Dy^{3+} doped borophosphate glasses

F. Khrongchaiyaphum[1,2], N. Wantana[1,2]*, N. Chanthima[1,2] and J. Kaewkhao[1,2]

[1] Physics Program, Faculty of Science and Technology, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

[2] Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science (CEGM), Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

* w.nuanthip@gmail.com

Abstract

K_2O- Al_2O_3-Gd_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 glass samples doped with Dy_2O_3 were synthesized by the melt quench technique. These glasses are subjected to characterization techniques viz., physical, optical, absorption, and luminescence properties. It is observed that the density and molar volume of glasses increases with the addition of Dy_2O_3 concentration. The emission spectra of glasses exhibit strong two peaks corresponding to electronic transitions i.e., $^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$ at 574 nm and $^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{15/2}$ at 482 nm respectively. Ultraviolet excitation with 275 nm generated a strong white emission. The emission intensity enriches with the gradual increase in the concentration of Dy_2O_3 up to 1.0 mol%. the CIE 1931 analysis showed that the emitting light was white.

Keywords: borophosphate glasses, dysprosium, photoluminescence, Energy transfer

1. บทนำ

ยุคดิจิทัลทุกวันนี้วัสดุอนินทรีย์เปล่งแสง (Inorganic luminescent) ที่เจือด้วยธาตุแลนทาไนด์ไอออน (lanthanide ion: Ln^{3+}) ได้รับความสนใจ จากนักวิจัยและนักวิทยาศาสตร์ จำนวนมากและในบรรดาโฮสต์เมทริกซ์ (host matrix) ที่หลากหลาย แก้ว (glass) เป็นหนึ่งในวัสดุที่ได้รับความนิยมมากกว่าผลึก (crystalline) สำหรับการเพิ่ม Ln^{3+} ไอออน เนื่องจากเป็นวัสดุที่เตรียมได้อย่างง่ายและความสามารถในรูปทรงและขนาดต่าง ๆ สามารถขึ้นรูปได้หลากหลาย มีราคาถูก ซึ่งเป็นข้อดีเมื่อเทียบกับวัสดุผลึกเลเซอร์อื่น ๆ ในท้องตลาดซึ่งได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายมากขึ้น เพื่อตอบสนองต่อความต้องการของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นนำมาประยุกต์ใช้ทำกระจกเงา ฉนวนความร้อน ใช้ประโยชน์ในการประดับตกแต่ง การก่อสร้าง ใช้ในอุตสาหกรรมครัวเรือนเครื่องมือห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ และ ได้มีการพัฒนาแก้วเพื่อให้มีคุณสมบัติพิเศษเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีที่ทันสมัย [1-2] ไม่ว่าจะเป็นตัวแปลงพลังงานแสงอาทิตย์ ไดโอดเปล่งแสงสีขาว อุปกรณ์สื่อสารใยแก้ว จอแสดงผลแบบพลาสมา ตัวกระตุ้นการเรืองแสง วัสดุกักเก็บพลังงาน ตัวขยายสัญญาณ และอุปกรณ์การกำบังรังสี เป็นต้น [3-5] แก้วฟอสเฟตเป็นแก้วที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันเนื่องจากมีสมบัติเฉพาะตัวหลายอย่างเช่นมีความโปร่งใสสูง จุดหลอมเหลวต่ำ เสถียรภาพ

ความร้อนสูง ความหนาแน่นสูง ดรรชนีหักเห และ การกระจายของแสงต่ำ นอกจากนี้ จากการศึกษางานวิจัยพบว่าแก้วฟอสเฟตเป็นแก้วที่มีประสิทธิภาพต่อการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของกลุ่มธาตุแสนหาในด์ได้เป็นอย่างดี [6-9] แต่เนื่องจากแก้วฟอสเฟตเพียงอย่างเดียวไม่สามารถที่นำมาใช้งานจริงได้ เนื่องจากมีสมบัติดูดความชื้นมาก จึงต้องมีการเติมสารอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติการดูดความชื้นให้ดีขึ้นอีกทั้งยังปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ [10] ซึ่งจากการศึกษาในวารสารระดับนานาชาติพบว่าการเติมออกไซด์ของธาตุอัลคาไลน์หมู่ 1 (เช่น Li, Na หรือ K) ช่วยลดความหนืด (viscosity) และลดอุณหภูมิของการหลอมละลายทั้งยังปรับปรุงสมบัติทางแสงที่แตกต่างกัน [11] และการเติมบอเรตเข้าไปทำให้โครงสร้างของแก้วเปลี่ยนแปลงไปในทางที่ดี มีความเสถียรภาพทางเคมีสูงขึ้น อีกทั้งยังลดความชื้นของแก้วฟอสเฟต [12] นอกจากนี้ธาตุแกโดลิเนียม ยังช่วยเพิ่มความหนาแน่นของแก้วและช่วยเพิ่มปฏิสัมพันธ์ระหว่างแก้วกับการแผ่รังสีเนื่องจากเลขอะตอมสูงในขณะที่ Gd^{3+} ไอออน สามารถถ่ายโอนพลังงานรังสีที่ดูดกลืนได้อย่างมีประสิทธิภาพไปยังจุดศูนย์กลางของการเรืองแสง [13] กลุ่มธาตุแลนทาไนด์ที่เจือในวัสดุแก้วถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง ตั้งแต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม ปิโตรเลียม เป็น โลหะผสมในอุตสาหกรรมเซรามิค ไปจนถึง การนำไปใช้ในการผลิตสารเรืองแสง เนื่องจากการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงมีความคมชัด [14] และธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ที่เลือกนำมาใช้ได้แก่ ดิสโพรเซียม (Dysprosium: Dy^{3+}) เหมาะสำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเปล่งแสงสีขาวเช่นหลอดไฟ LED วัสดุเปล่งแสงสีเหลืองและน้ำเงิน [15]

1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.1.1 เพื่อเตรียมระบบแก้ว K_2O- Al_2O_3-Gd_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+}

1.1.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และสมบัติการเปล่งแสงของแก้ว K_2O- Al_2O_3-Gd_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 ที่ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+}

1.1.3 เพื่อศึกษาการถ่ายโอนพลังงานจาก Gd^{3+} ไปยัง Dy^{3+} ไอออน

1.2 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางแสงของแก้ว K_2O- Al_2O_3-Gd_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+}โดยทำการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

1.2.1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ

- ค่าความหนาแน่น (density) โดยใช้เครื่อง (Analytical 4digit Balance AND HR-200) และคำนวณโดยหลักการของอาร์คิมิดิส
- ค่าปริมาตรเชิงโมล (molar volume) จากการคำนวณและการวิเคราะห์โครงสร้างของแก้ว

1.2.2 ศึกษาสมบัติทางแสง

- สเปกตรัมการดูดกลืนแสง (absorption spectra) โดยใช้ UV-3600 spectrophotometer (Shimadzu) ที่มีความละเอียดสเปกตรัม 1 นาโนเมตร เพื่อค้นหาพีคการดูดกลืนแสงและนำพีคที่ได้ นำไปกระตุ้นการเปล่งแสง
- ดัชนีหักเหแสง (refractive index) โดยใช้เครื่องวัดค่าดัชนีหักเห รุ่น DR-M2 แหล่งกำเนิดแสงโซเดียมที่ความยาวคลื่น 589.3 nm อุณหภูมิ 24.5 ℃ เพื่อวัดการหักเหของแสงนำไปวิเคราะห์ในขั้นสูงต่อไป

1.2.3 ศึกษาสมบัติการเปล่งแสง

- สเปกตรัมการกระตุ้นแสง (excitation spectra) ใช้เครื่อง Cary Eclipse fluorescence spectrometer (Agilent) เพื่อหาพีคของความยาวคลื่นที่สามารถกระตุ้นเพื่อหาความยาวคลื่นที่นำไปกระตุ้นแสง

- สเปกตรัมการเปล่งแสง (emission spectra) เครื่อง Cary Eclipse fluorescence spectrometer (Agilent) เพื่อหาพีคของความยาวคลื่นที่เปล่งแสง

1.3 ตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัย

1.3.1 ตัวแปรต้น

ความเข้มข้นของดิสโพรเซียมออกไซด์

1.3.2 ตัวแปรตาม

สมบัติทางกายภาพ คือ ค่าความหนาแน่น ค่าปริมาตรเชิงโมล

สมบัติทาง คือ สเปกตรัมการดูดกลืนแสง ดัชนีหักเหแสง

สมบัติการเปล่งแสง คือ สเปกตรัมการกระตุ้นแสง สเปกตรัมการเปล่งแสง

1.3.3 ตัวแปรควบคุม

ชนิดของแก้ว (แก้วบอโรฟอสเฟส)

ขั้นตอนในการทดลอง

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

อุณหภูมิและระยะเวลา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลการวิจัยนี้ทำให้เกิดองค์ความรู้เกี่ยวกับแก้วชนิดใหม่ ที่มีสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และสมบัติการเปล่งแสงที่ดี เหมาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ต่าง ๆ โดยเฉพาะการนำประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเปล่งแสงสีขาวเช่นหลอดไฟ LED วัสดุเปล่งแสงสีเหลืองและน้ำเงิน

1.5 สมมติฐานงานวิจัย

1.5.1 ความเข้มข้นของดิสโพเซียมออกไซด์ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสงของดิสโพเซียมออกไซด์ที่ความยาวคลื่น 547 นาโนเมตร

1.5.2 เกิดการถ่ายโอนพลังงานจากแกโดลิเนียมออกไซด์ไปยังดิสโพเซียมออกไซด์

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 สามารถตรียมระบบแก้ว K_2O- Al_2O_3-Gd_2O_3-B_2O_3-P_2O_5 ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+} ได้

1.6.2 สามารถพบพีคการเปล่งแสงและนำไปใช้เป็น LED ได้

1.6.3 สามารถถ่ายโอนพลังงานจาก Gd^{3+} ไปยัง Dy^{3+} ไอออนได้

1.7 ข้อเสนอแนะ

1.7.1 นำไปวิเคราะห์ต่อเพื่อตรวจสอบศักยภาพการนำไปเป็นตัวกลางเลเซอร์

1.7.2 นำไปวิเคราะห์โดยกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray) และเปรียบเทียบกับผลึก

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 การเตรียมแก้ว

2.1.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อหาสารเคมีที่เหมาะสมในการจะนำมาใช้เป็นสูตรแก้วในงานวิจัยครั้งนี้

2.1.2 เมื่อได้สูตรองค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการ คือ $20Na_2O$-$10Al_2O_3$-$10Gd_2O_3$-$(55-X)P_2O_5$-$5B_2O_3$-XDy_2O_3 โดยที่ x คือ ปริมาณ Dy_2O_3 ที่ใส่ลงไปในปริมาณต่าง ๆ โดยมีความเข้มข้น 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, และ 1.50 ร้อยละโดยโมล จึงจะนำสูตรทางเคมีมาคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว

2.1.3 ชั่งสารเคมีตามปริมาณที่คำนวณได้ใส่เบ้าพอร์ซเลน คนให้เข้ากันแล้วปิดด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ หลังจากนั้นนำเบ้าหลอมมาพักในโถดูดความชื้น

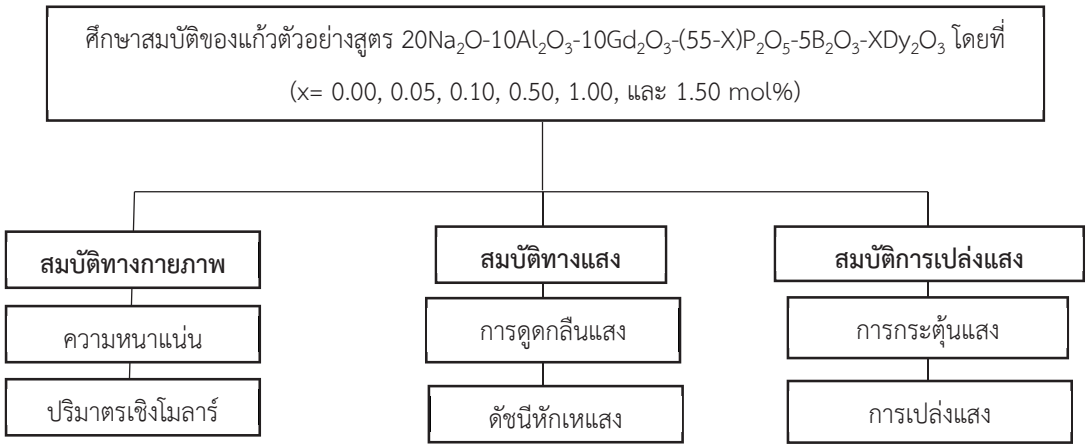
2.1.4 นำเบ้าหลอมที่พักไว้มาหลอมในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200 ℃ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำแก้วที่หลอมได้เทลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์

2.1.5 นำแก้วตัวอย่างที่หลอมได้ไปอบในเตาไฟฟ้าทันทีที่อุณหภูมิ 500 ℃ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อลดความเครียดที่เกิดขึ้นในแก้ว และทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง

2.1.6 นำแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้ไปตัดและขัดให้ได้ขนาด กว้าง 1 cm ยาว 1.5 cm หนา 0.3 cm เพื่อให้เหมาะสมต่อการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป

2.2 แผนผังการวิเคราะห์ข้อมูล

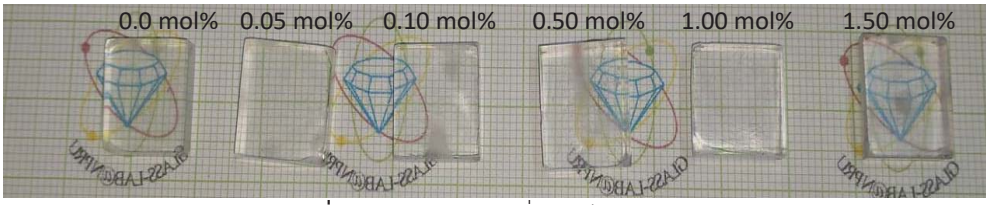
การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ทางแสง และการเปล่งแสงของแก้วบอโรฟอสเฟส



3 ผลการวิจัย

3.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

จากการเตรียมแก้วบอโรฟอสเฟส สูตร $20Na_2O$-$10Al_2O_3$-$10Gd_2O_3$-$(55-X)P_2O_5$-$5B_2O_3$-XDy_2O_3 โดยที่ x คือ ปริมาณ Dy_2O_3 มีความเข้มข้น 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00และ 1.50 mol% พบว่าแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้มีความโปร่งใส ดังภาพที่ 1



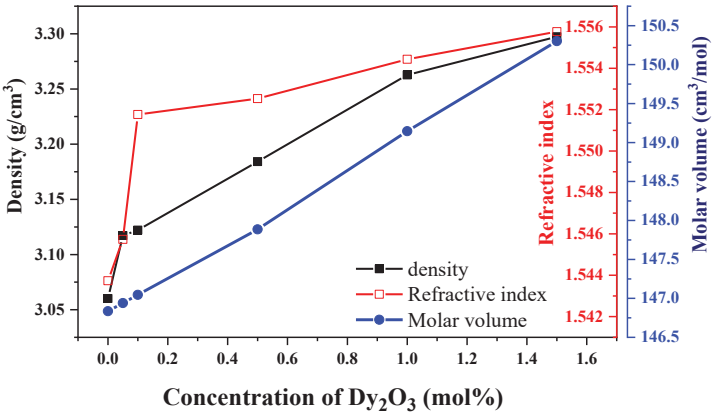
ภาพที่ 1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

3.2 สมบัติทางกายภาพ

ผลการวิจัย ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล ค่าดัชนีหักเหของแสง แสดงผลไว้ในตารางที่ 1 และภาพที่ 2 พบว่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่เจือลงไปในแก้วบอโรฟอสเฟส เนื่องจากความหนาแน่นของ Dy_2O_3 (7.81 g/cm^3) เข้าไปแทนที่ P_2O_5 (2.39 g/cm^3) ซึ่งความหนาแน่นของ Dy_2O_3 มีค่าความหนาแน่นมากกว่า จึงส่งผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น [16] ความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหของแสงให้แสงผ่านได้ยาก การหักเหของแสงจึงเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเกิดการหักเหของแสง จากแก้วที่ยังไม่ได้เจือ Dy_2O_3 ทำให้แสงสามารถส่องผ่านมากกว่าแก้วที่เริ่มเจือ Dy_2O_3 ลงไป จากกราฟเมื่อเจือ Dy_2O_3 ลงไปในแก้วจาก 0.00 Dy_2O_3 เพิ่มสูงขึ้น จากเห็นได้ชัดที่ 0.05 Dy_2O_3 จึงเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลัน ปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติมสารแอลคาไลน์ ลงไปทำให้พันธะออกซิเจนในโครงสร้างถูกทำลายทำให้ปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้น [17]

ตารางที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของดิสโพเซียมออกไซด์และความหนาแน่น ค่าดัชนีหักเหแสง ปริมาตรเชิงโมล

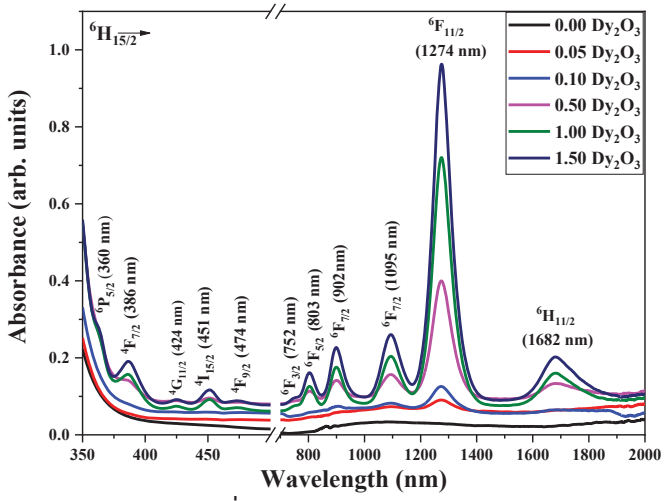
ความเข้มข้นของดิสโพเซียมออกไซด์	ความหนาแน่น (g/cm^3)	ค่าดัชนีหักเหแสง	ปริมาตรเชิงโมล (cm^3/mol)
0.00	3.0601	1.5437	146.8356
0.05	3.1172	1.5457	146.9390
0.10	3.1221	1.5518	147.0456
0.50	3.1842	1.5525	147.8855
1.00	3.2627	1.5544	149.1462
1.50	3.2974	1.5558	150.3015



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของดิสโพเซียมออกไซด์และความหนาแน่น ค่าดัชนีหักเหแสง ปริมาตรเชิงโมล

3.3 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

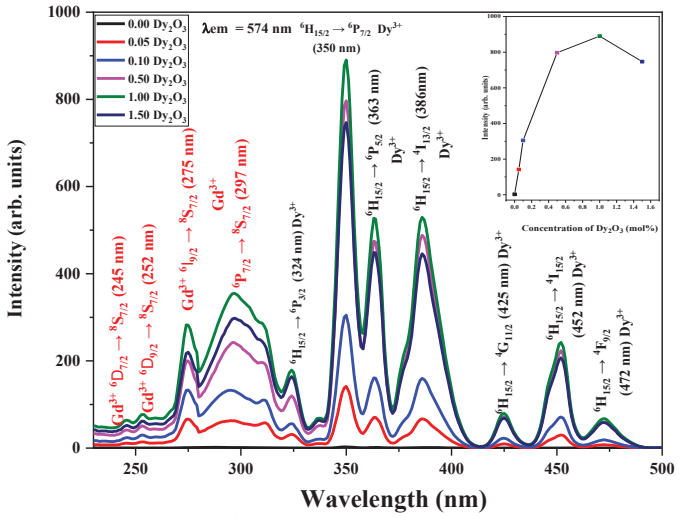
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว NAGBP ที่เจือด้วย Dy^{3+} แสดงในภาพที่ 3 พบทั้งหมด 11 พีค ในช่วงของรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) - ใกล้อินฟาเรด (NIR) ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของ Dy^{3+} จากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น ดังนี้ $^4H_{15/2}$ $^6P_{5/2}$ (360 นาโนเมตร), $^4F_{7/2}$ (386 นาโนเมตร), $^4G_{11/2}$ (424 นาโนเมตร), $^4I_{15/2}$ (451 นาโนเมตร), $^4F_{9/2}$ (474 นาโนเมตร), $^6F_{3/2}$ (752 นาโนเมตร), $^6F_{5/2}$ (803 นาโนเมตร), $^6F_{7/2}$ (902 นาโนเมตร), $^6F_{9/2}$ (1095 นาโนเมตร), $^6F_{11/2}$ (1274 นาโนเมตร) และ $^6H_{11/2}$ (1682 นาโนเมตร) Dy^{3+} ไอออนดูดกลืนแสงในช่วง NIR ที่ 1,274 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงสูงสุดภายใต้การเปลี่ยนแปลงจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น $^4H_{15/2} \longrightarrow {}^6F_{11/2}$ เป็นพีคที่มีความไวต่อแสงสูง (Hypersensitive) [18] อิงตามกฎการเลือก $|S = 0|$, $|\Delta L \leq 2|$, $|\Delta J \leq 2|$ ซึ่งหมายถึงสภาพแวดล้อมที่มีความสมมาตรต่ำกว่าในบริเวณใกล้เคียงกับ Dy^{3+} ไอออนในโครงสร้างแก้ว ความเข้มข้นของการดูดกลืนแสงสูงสุดเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Dy_2O_3



ภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

3.4 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมการกระตุ้นแสงและการเปล่งแสง

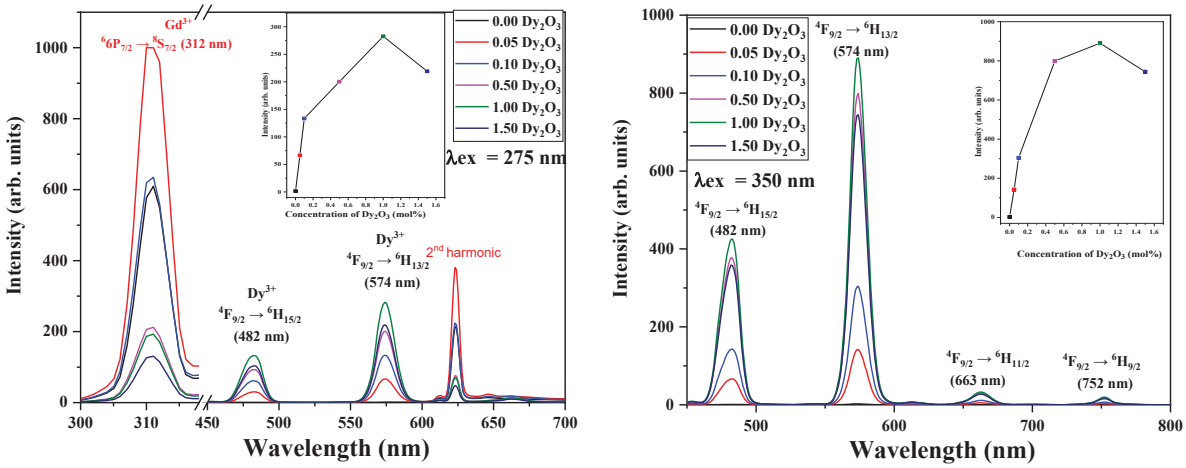
สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้วตัวอย่างที่ให้ความยาวคลื่น 574 นาโนเมตร แสดงในภาพที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงแสดงพีคที่สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนชั้น 4f-4f ของ Dy^{3+} ไอออน ซึ่งแสดงพีคที่ความยาวคลื่นที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นดังนี้ $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6P_{3/2}$ (324 นาโนเมตร), $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6P_{7/2}$ (350 นาโนเมตร), $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6P_{5/2}$ (363 นาโนเมตร), $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$ (386 นาโนเมตร), $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$ (425 นาโนเมตร), $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ (452 นาโนเมตร) และ $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{9/2}$ (472 นาโนเมตร) ตามลำดับ [19] และพีคการกระตุ้นแสงสีแดงแสดงถึงพีคของ Gd^{3+} ที่พบพีคทั้งหมดดังนี้ $^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6D_{7/2}$ (245 นาโนเมตร), $^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6D_{9/2}$ (252 นาโนเมตร), $^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{9/2}$ (275 นาโนเมตร) และ $^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6P_{7/2}$ (297 นาโนเมตร) [20] สถานะการกระตุ้นของระดับพลังงาน $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6P_{7/2}$ (350 นาโนเมตรของ Dy^{3+}) และ $^6I_{9/2} \longrightarrow {}^8S_{7/2}$ (275 นาโนเมตร ของ Gd^{3+}) เป็นช่วงที่เข้มข้นที่สุดของช่วงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานทั้งหมด และใช้ความยาวคลื่นทั้งสองนำไปกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเปล่งแสงที่ 574 นาโนเมตร



ภาพที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสง

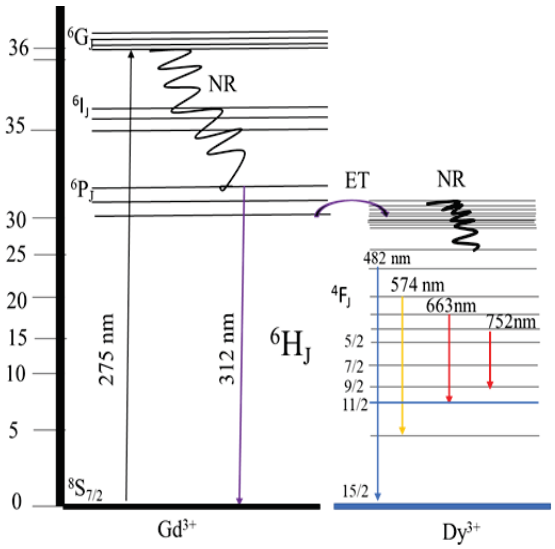
สเปกตรัมการเปล่งแสงของโฟโตลูมิเนสเซนส์ (PL) ของแก้วตัวอย่าง ที่กระตุ้นด้วย UV ด้วย 350 นาโนเมตรจะแสดงในภาพที่ 5 (ก) แสดงพีคการเปล่งแสงที่ถูกกระตุ้นโดยตรงที่ Dy^{3+} ไอออน โดยเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นดังนี้ $^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6P_{7/2}$ จากนั้น Dy^{3+} จะเกิดการสูญเสียพลังงานด้วยการสั่นโดยไม่เปล่งแสงออกมา Non-Radiative Relaxation (NR) จนลงมาถึงระดับพลังงานที่เปล่งแสงออกมาในช่วงที่ตามองเห็นด้วยความยาวคลื่น 4 ความยาวคลื่นโดย $^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{5/2}$ (482 นาโนเมตร), $^6H_{13/2}$ (574 นาโนเมตร), $^6H_{11/2}$ (663 นาโนเมตร) และ $^6H_{9/2}$ (752 นาโนเมตร) การเปลี่ยนแปลงการแผ่รังสีที่ 482 และ 574 นาโนเมตร ความเข้มข้นของการเปล่งแสงจะเพิ่มขึ้นด้วยตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ระหว่าง 0.00 - 1.00 ร้อยละโดยโมล และลดลงสำหรับความเข้มข้น 1.50 ร้อยละโดยโมล เนื่องจากเกิดจากปรากฏการณ์ความเข้นข้นที่มากเกินไปจนทำให้ความเปล่งแสงลดลง (Concentration Quenching Effect) โดยความเข้มข้นของ Dy_2O_3 มากเกินจนทำให้ Dy^{3+} เข้าใกล้กันมากเกินไปและเพิ่มโอกาสความน่าจะเป็นในการดูดกลืนแสงของ Dy^{3+} ตัวข้างเคียงที่กำลังเปล่งออกมากลับเข้าไป

สเปกตรัมการเปล่งแสงของโฟโตลูมิเนสเซนส์ (PL) ของแก้วตัวอย่าง ที่กระตุ้นด้วย Gd^{3+} ภายใต้ UV ที่ความยาวคลื่น 275 nm แสดงในภาพที่ 5 (ข) การกระตุ้นที่ความยาวคลื่นนี้ทำให้ Gd^{3+} เพิ่มขึ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น $^8S_{7/2} \longrightarrow {}^6I_{17/2}$ ก่อนที่ไอออนนี้จะคายพลังงานโดยไม่เปล่งแสงจนถึงสถานะ ^6P_J จนลงมาถึงสถานะ $^6P_{7/2} \longrightarrow {}^8S7/2$ การเปล่งแสงที่ 312 นาโนเมตร และมีอิเล็กตรอนที่มีพลังงานใกล้เคียงเกิดการถ่ายโอนพลังงานไปยัง Dy^{3+} เกิดการเปล่งแสงทั้ง 4 ความยาวคลื่นเช่นเดียวกันกับกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร [21-22] นอกจากนี้ยังเปล่งแสงที่เข้ม 2nd harmonic ของ Gd^{3+} ที่ความยาวคลื่น 624 นาโนเมตร ซึ่งมีความยาวคลื่นสองเท่าที่ 312 นาโนเมตร ขั้นตอนที่กล่าวถึงของการเปล่งแสงและการถ่ายโอนพลังงาน Gd^{3+}-Dy^{3+} ถูกแสดงไว้ในภาพที่ 6



(ก) (ข)

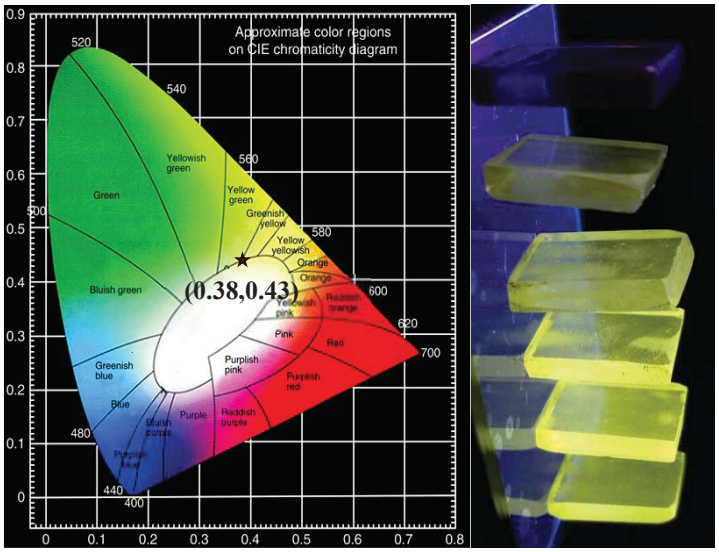
ภาพที่ 5 (ก) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 350 นาโนเมตรและ (ข) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 275 นาโนเมตร



ภาพที่ 6 แผนภาพการถ่ายโอนพลังงานของแก้วเจือด้วย Gd_2O_3 และ Dy_2O_3

3.5 CIE chromaticity 1931

สีของแสงตามมาตรฐาน CIE 1931 การวิเคราะห์สีของแก้วโดยใช้ข้อมูลของสเปกตรัมการเปล่งแสงมาคำนวณหา (x, y) [23] พบว่ามีค่าพิกัดสีคือ (0.38 , 0.43) โดยสเปกตรัมการเปล่งแสงที่ได้จากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร ของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยความเข้มข้น 1.00 ร้อยละโดยโมล เมื่อนำไปเทียบกับแผนภาพตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity พบว่าแสงที่แสดงในภาพที่ 7



ภาพที่ 7 แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้วตัวอย่าง ที่เจือด้วยความเข้มข้น 1.00 ร้อยละโดยโมล

4. อภิปรายผลการวิจัย

จากผลการวิจัยการวิเคราะห์ สมบัติทางกายภาพ ความหนาแน่นของแก้วจัวอย่างเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของการเจือ Dy_2O_3 เพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก Dy_2O_3 เข้าไปแทนที่ของ P_2O_5 ซึ่งความหนาแน่นของ Dy_2O_3 มีค่าเท่ากับ (7.81 g/cm^3) และความหนาแน่นของ P_2O_5 มีค่าเท่ากับ (2.39 g/cm^3) จึงส่งผลให้ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่างเพิ่มขึ้น เมื่อแก้วตัวอย่างความหนาแน่นมากขึ้นส่งผลให้แสงส่องผ่านได้ยากมากขึ้น ดังนั้นค่าดัชนีหักเหแสงของแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน และปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3 เช่นเดียวกัน เนื่องจากการเติมสารแอลคาไลน์ลงไปทำให้โครงสร้างของแก้วที่ประกอบไปด้วยพันธะของออกซิเจนถูกทำลาย ทำให้โครงสร้างภายในขยายตัวมากขึ้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงวัดค่าตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเลตจนถึงช่วงอินฟาเรดย่านใกล้ พบพีคทั้งหมด 11 พีค และพีคในช่วงอัตราไวโอเลต พีคที่ความไวต่อแสงสูงจากกฎการเลือกที่ความยาวคลื่น ที่ 1,274 นาโนเมตร สเปกตรัมการกระตุ้นของแสง เนื่องจาก Dy^{3+} พบพีคการเปล่งแสงที่สูงสุดที่ความยาวคลื่น 574 นาโนเมตร ดังนั้นจึงกระตุ้นแก้วด้วยความยาวคลื่น 574 นาโนเมตร เพื่อหาความยาวคลื่นที่สามารถกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงที่ 574 นาโนเมตร สูงที่สุด จากผลการวิจัยจะพบพีคของ Dy^{3+} มีทั้งหมด 7 พีค และความยาวคลื่นที่สูงที่สุดคือ 350 นาโนเมตร และพบพีคของ Gd^{3+} ทั้งหมด 4 พีค และพีคที่สูงสุดคือ พีคที่ 275 นาโนเมตร สเปกตรัมการเปล่งแสงถูกกระตุ้นที่ 2 ความยาวคลื่นคือ 275 นาโนเมตร ของ Gd^{3+} และ 350 นาโนเมตร ของ Dy^{3+} จากการกระตุ้น Gd^{3+} พบพีคทั้งหมด 4 พีค พีคของ Gd^{3+} 2 พีค ที่ 312 นาโนเมตร และ 624 นาโนเมตร ซึ่งเป็น 2 เท่าของความยาวคลื่น 312 นาโนเมตร และพบพีคของ Dy^{3+} 2 พีค คือ 482 นาโนเมตร และ 574 นาโนเมตร แสดงให้เห็นถึงการถ่ายโอนพลังงานจาก Gd^{3+} ไปยัง Dy^{3+} และภายใต้การกระตุ้นที่ 350 นาโนเมตร พบพีคทั้งหมด 4 พีค ซึ่งพบพีคที่สูงสุดที่ความยาวคลื่น 574 นาโนเมตร และความเข้มแสงที่เปล่งออกมาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่เจือเข้าไปตั้งแต่ 0.00 – 1.00 ร้อยละโดยโมล หลังจากนั้นความเข้มแสงของพีคจะลดลงเมื่อเจือความเข้มข้นของ Dy_2O_3 1.50 ร้อยละโดยโมล เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ ความเข้นข้นที่มากเกินไปจนทำให้ความเปล่งแสงลดลง โดยความเข้มข้นของ Dy_2O_3 มากเกินจนทำให้ Dy^{3+} ไอออนเข้าใกล้กันมากเกินไปและเพิ่มโอกาสความน่าจะเป็นในการดูดกลืนแสงของ Dy^{3+} ตัวข้างเคียงที่กำลังเปล่งออกมากลับเข้าไป เนื่องจาก Dy^{3+} เปล่งแสงในช่วงที่ตามองเห็น เมื่อคำนวณแผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity เพื่อหาพิกัด (x, y) จากความเข้มแสงของแก้วที่เจือ Dy_2O_3 1.00 ร้อยละโดยโมล จากการคำนวณ แผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ของแก้วตัวอย่างพบว่า มีค่าพิกัดสีคือ (0.38 , 0.43) และเปล่งสีเหลืองอ่อน

5. กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจาก ร.ศ. ดร.จักรพงษ์ แก้วขาวที่ให้คำปรึกษาและแนะนำ และขอขอบคุณโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) ที่มอบทุนการศึกษาในงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Anjaiah, J., Laxmikanth, C., & Veeraiah, N. (2014). **Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses.** Physica B: Condensed Matter, 454, 148–156.

[2] Thombare, M., Joat, R., THombre, D. & Mahavidyalaya, V. B. (2016). **Glasses Study Physical Properties of Sodiumborophosphate.** International Journal of Engineering Science, 8482.

[3] Elisa, M., Sava, B. A., Vasiliu, I. C., Monteiro, R., Veiga, J., Ghervase, L., Feraru, I. & Iordanescu, R. (2013). **Optical and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses.** Journal of Non- Crystalline Solids, 369: 55-60.

[4] Sava B.A., Elisa M., Boroica L., Monteiro R.C.C.. (2018) **Preparation method and thermal properties of samarium and europium-doped alumino-phosphate glasses**, materials science, and engineering: b, Adv. Funct. Solid-State Mater. 178.

[5] Jaidass, N., Moorthi, C.K., Babu, A.M., Babu, M.R., (2018**). Luminescence properties of Dy^{3+} doped lithium zinc borosilicate glasses for photonic applications**. Heliyon 4 (3).

[6] Shoaib, M., Rooh, G., Chanthima, N., Rajaramakrishna, R., Kim, H.J., Wongdeeying, C., Kaewkhao, J., (2019). **Intriguing energy transfer mechanism in oxide and oxy-fluoride phosphate glasses. Opt. Mater**. (Amst). 88, 429–444.

[7] Suthanthirakumar, P., Marimuthu, K., (2016). **Investigations on spectroscopic properties of Dy^{3+} doped zinc tellu-fluoroborate glasses for laser and white LED applications**. J. Mol. Struct. 1125, 443–452.

[8] Wang, F., Chen, B., Pun, E. Y.-B. & Lin, H. (2014). **Dy^{3+} doped sodium– magnesium–aluminum–phosphate glasses for greenish-yellow waveguide light sources.** Journal of Non-Crystalline Solids, 391: 17-22.

[9] Das, J., Patra, B., Baliarsingh, N., Parida, K. (2006). **Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions.** Applied Clay Science, 32: 252-260.

[10] Vijayakumar M., Mahesvaran K., Patel D.K., Arunkumar S., Marimuthu, K., (2014). **Structural and optical properties of Dy^{3+} doped Aluminofluoroborophosphate glasses for white light applications**. Opt. Mater. (Amst). 37, 695–705.

[11] Ibrahim S., Abdel-Baki M., El-Diasty F., (2012). **Zinc borophosphate glasses for infrared-based optical applications**, Opt. Eng. 51 093-401.

[12] Karthikeyan P., Arunkumar, S., Annapoorani, K., Marimuthu, K., (2018). **Investigations on the spectroscopic properties of Dy^{3+} ions doped Zinc calcium tellurofluoroborate glasses**.Spectrochim. Acta, Part A. Solids. 193, 422–431.

[13] Kiran N., Kumar A.S., (2013). **White light emission from Dy^{3+} doped sodium–lead borophosphate glasses under UV light excitation.** J. Mol. Struct. 1054–1055.

[14] Wang F., Chen B., Pun, E. Y.B., Lin, H. (2014). **Dy^{3+} doped sodium– magnesium–aluminum–phosphate glasses for greenish-yellow waveguide light sources.** Journal of Non-Crystalline Solids, 391: 17-22.

[15] Ye Y., Wang S., An H., (2019). **White-light emission and chromaticity characterization of Dy^{3+} doped fluoride glass for standard white light source**. J. Non. Cryst. Solids 526.

[16] Elisa M., Sava B. A., Vasiliu I. C., Monteiro, R., Veiga, J., Ghervase, L., Feraru, I., Iordanescu, R. (2013). **Optical**

and structural characterization of samarium and europium-doped phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 369: 55-60.

[17] Fhoula M., Dammak M.. (2020). **Optical spectroscopy and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} doped in $Na_2ZnP_2O_7$ with high thermal stability for display applications**. J. Lumin. 223, 117193.

[18] Vijayakumar R., Venkataiah G., Marimuthu, K. (2015). **Structural and luminescence studies on Dy^{3+} doped boro-phosphate glasses for white LED and laser applications**. Journal of Alloys and Compounds, 652: 234-243.

[19] Pascuta P., Mater J. (2010). **Structural investigations of some bismuth–borate–vanadate glasses doped with gadolinium ions.** Sci. Mater. Electron. 21 (4) 338–342.

[20] Gokçe M., Koçyigit D. (2019). **Spectroscopic investigations of Dy^{3+} doped borogermanate glasses for laser and wLED applications.** Opt. Mater. 89, 568–575.

[21] Babu P., Jayasankar C., (2000). **Spectroscopic properties of Dy^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses,** Opt. Mater. 15 (1) 65–79.

[22] Chen Q., Chen Q., Wang H., Wang G., Yin S., (2017) **Magneto-optical properties of rare earth Tb_2O_3 doped $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$ glass**. J. Non-Cryst. Solids 470 99–107.

[23] Kaewnuam E., Wantana N., Kim H.J., Kaewkhao J..(2017) **Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy^{3+} for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications**, Journal of Non-Crystalline Solids 464 96–103.