

การศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ของแก้วซิงค์ลิเทียมบิสมัทสบอเรต ที่เจือด้วยซาแมเรียมออกไซด์

Study On Physical, Optical And Luminescence Of Zinc Lithium Bismuth Borate Glasses Doped With Samarium Oxide

กิติพันธ์ บุญอินทร์^{1,2*} ชลิตา ผิวเกลี้ยง¹ และจักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2}

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

*kboonin@hotmail.com

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์บิสมัทสบอเรตที่เจือด้วยซาแมเรียมออกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โมล โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของบิสมัทออกไซด์ ตั้งแต่ 15,20,25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โมล จากองค์ประกอบ $(59-x)B_2O_3 - 30Li_2O - 10ZnO - xBi_2O_3 - 1Sm_2O_3$ ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิสูง และปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ของระบบแก้วซิงค์บิสมัทสบอเรตที่เจือด้วยซาแมเรียมออกไซด์ พบว่า ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของบิสมัทออกไซด์ เมื่อวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบว่า ค่าความเข้มข้นของพีคการดูดกลืนแสงสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของบิสมัทออกไซด์ นอกจากนี้ได้ตรวจสอบคุณสมบัติการเปล่งแสงของ Sm^{3+} ที่เจือในระบบแก้วซิงค์บิสมัทสบอเรต จากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร

คำสำคัญ: แก้วซิงค์บอเรต ซาแมเรียมออกไซด์ บิสมัทออกไซด์ สมบัติทางแสง สมบัติทางลูมิเนสเซนซ์

Abstract

The zinc Bismuth borate glasses doped with Sm^{3+} 1mol% which varies Bi_2O_3 concentration are 15, 20, 25 and 30 mol% of the composition $(59-x)B_2O_3 - 30Li_2O - 10ZnO - xBi_2O_3 - 1Sm_2O_3$ have been synthesized by conventional melt quenching technique. The physical, optical and luminescence properties were investigated. The results shown that the density increased whereas the molar volume decreased with increasing Bi_2O_3 concentrations. The intensity of all absorption bands increased with increasing Bi_2O_3 . In addition, the luminescence properties of Bismuth borate dope zinc Bismuth borate glasses system were carried out using excitation wavelengths of 404 nm.

Keywords: zinc borate glasses, samarium oxide, bismuth oxide, optical property, luminescence property

1. บทนำ

แก้วบอเรต (Borate Glass) ลักษณะที่น่าสนใจของแก้วบอเรต คือมีการเปลี่ยนแปลงทางคุณสมบัติของโครงสร้างเมื่อเติมกลุ่มธาตุหายากลงไปโครงสร้างแก้ว จะทำให้โครงสร้างของแก้วบอเรตไม่จับกันแบบสุ่มซึ่งจะจับกันของโครงสร้างเป็นแบบสามเหลี่ยม BO_3 และ โครงสร้างเตตระไฮดรอล BO_4 ซึ่งการรวมตัวประเภทนี้จะมีลักษณะที่เสถียร เช่น $BO_3^{(2+)}$ $BO_3^{(3+)}$ $BO_3^{(4+)}$ เป็นต้น โดยลักษณะดังกล่าวของกลุ่มบอเรตจะเป็นโครงสร้างแบบสามมิติ สิ่งเหล่านี้ทำให้แก้วบอเรตเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่ดีที่สุดสำหรับการเติมกลุ่มธาตุหายากลงในโครงสร้างแก้ว แก้วบอเรตสามารถนำมาผลิตเป็นวัสดุทางแสงร่วมกับการเติมกลุ่มธาตุหายาก เนื่องจากจะทำให้มีคุณสมบัติที่โปร่งใสสูง มีจุดหลอมเหลวต่ำ เสถียรภาพความร้อนสูง นอกจากนี้กลุ่มธาตุหายากยังสามารถละลายได้ดีในการหลอมเป็นแก้ว และแสดงความสัมพันธ์ที่ชัดเจนระหว่างโครงสร้างแก้ว และคุณสมบัติทางกายภาพ (D.D. Ramteke and et al 2015 : 25-30)

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายอย่าง เช่น อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุเปล่งแสง ไดโอด เลเซอร์ ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาในช่วงวิซิเบิล และมีแถบพลังงานกว้าง การเติมซิงค์ออกไซด์ในแก้วบอเรตได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ จอพลาสมา เนื่องจากมีคุณภาพสูง ซิงค์ออกไซด์ได้รับการยอมรับในการใช้เป็นตัวเลือกสำหรับผลิตจอโทรทัศน์และจอคอมพิวเตอร์ จากรายงานวิจัย พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เติมลงไปโครงสร้างแก้วจะเข้าไปทำหน้าที่เป็นโครงร่างตาข่ายเชื่อมพันธะกับออกซิเจนและปรับปรุงคุณสมบัติทางแสงของแก้ว (B. Sailaja and et al. 2015 : 273-276)

บิสมีทเป็นธาตุลำดับที่ 83 สัญลักษณ์ Bi เป็นโลหะ ลักษณะเป็นของแข็งสีขาวอมแดง เปราะ เป็นตัวนำความร้อนไฟฟ้าได้ดี มีสมบัติพิเศษคือ ขยายตัวเมื่อแข็งตัว ใช้ประโยชน์นำไปผสมกับโลหะอื่นให้เป็นโลหะเจือ ซึ่งหลอมละลายที่อุณหภูมิต่ำ (Kirti Nanda and et al. 2016 : 521-526)

ซาแมเรียม (Samarium) เป็นธาตุหายากที่สามารถเปล่งแสงได้ ซึ่งจะมีความวาว คล้ายกับเงินและมีความเสถียรในสภาพอากาศทั่วไป ซามาเรียมถูกค้นพบพร้อมกับธาตุหายากชนิดอื่นๆ ในแร่โมนาไซต์ และ แร่แบสตันไซต์ ซามาเรียมเป็นสารประกอบที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตแม่เหล็กถาวร ยิ่งไปกว่านั้นมีการประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์เอ็กซ์เรย์ เครื่องมือที่ใช้วัดความแม่นยำ ผลิตแสงสีขาวยในเทคโนโลยีสแตลท์ การดูดกลืนของรังสีอินฟราเรดในแก้วนำแสง และอุตสาหกรรมในโรงภาพยนตร์และอิเล็กทรอนิกส์ (A.A. Ali and et al. 2012 : 5475-5479)

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมแก้วซิงค์ลิเทียมโซเดียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ ($ZLNb:Eu^{3+}$) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ของแก้ว

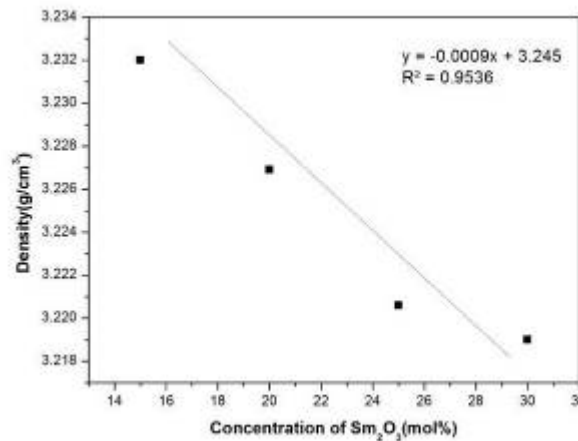
2. วิธีการทดลอง

สำหรับสูตรแก้วที่ทำการเตรียมในงานวิจัยนี้ คือ $(59-x)B_2O_3 - 30Li_2O - 10ZnO - xBi_2O_3 - 1Sm_2O_3$ เมื่อ (x คือ 10 15 20 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โมล) หลอมด้วยเทคนิคการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching Technique) โดยสารเคมีตั้งต้นที่ใช้คือ ZnO Li_2O Bi_2O_3 B_2O_3 และ Sm_2O_3 ที่มีความบริสุทธิ์สูงผสมลงในเข้าหลอมอะลูมินา ต่อมานำไปหลอมในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมานำแก้วที่หลอมได้เทลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์ที่อุณหภูมิห้อง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อลดความเครียดที่เกิดขึ้นในแก้ว และขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมแก้วตัวอย่าง คือการนำไปตัดและขัดให้มีขนาด 1.0 ซม. x 1.5 ซม. x 0.3 ซม. สำหรับวิเคราะห์ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลโดยใช้เครื่องวัดความหนาแน่น (รุ่น AND HR-200 บริษัท Dietheim) การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสเนียร์ไออาร์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น UV-3600 บริษัท Bara Scientific) และการวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงโดยใช้เครื่อง Fluorescence Spectrophotometer (รุ่น Cary Eclipse บริษัท Agilent Technologies)

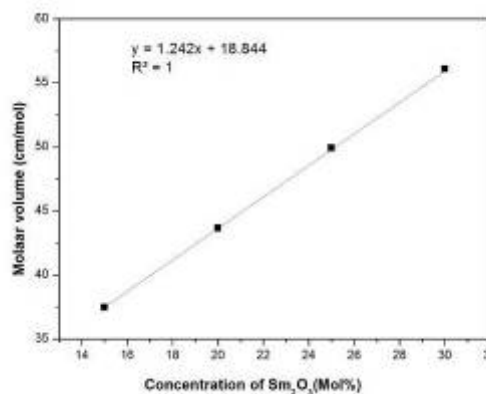
3. ผลการวิจัย

ค่าความหนาแน่นและค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์บิส്മัทบอเรตเจือด้วย Sm_2O_3 ที่มีความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ตั้งแต่ 15 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล โดยทั่วไปค่าความหนาแน่นของแก้วจะอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างมวลและปริมาตรที่เกิดจากโครงสร้างแก้ว ความหนาแน่นมีความสัมพันธ์เกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวของอะตอมและกลุ่มของอะตอมที่สามารถเข้าไปแทนที่อะตอมดังกล่าวในโครงสร้างแก้วได้

จากค่าความหนาแน่นพบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง เมื่อเติมปริมาณความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ตั้งแต่ 15 จนถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล ซึ่งจากความสัมพันธ์แสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้นของ Bi_2O_3 มีอิทธิพลต่อค่าความหนาแน่น โดยค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง $3.2320 \pm 5.439 \times 10^{-16}$ ถึง $3.2190 \pm 7.131 \times 10^{-4}$ กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากการวิเคราะห์หาค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่าง พบว่าค่าปริมาตรเชิงโมลจะขึ้นกับค่าความหนาแน่นของแก้ว ซึ่งพบว่าปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ตั้งแต่ 15 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล ซึ่งค่าจะอยู่ระหว่างช่วง $3.2320 \pm 5.439 \times 10^{-16}$ ถึง $3.2190 \pm 7.131 \times 10^{-4}$ กรัมต่อลูกบาศก์

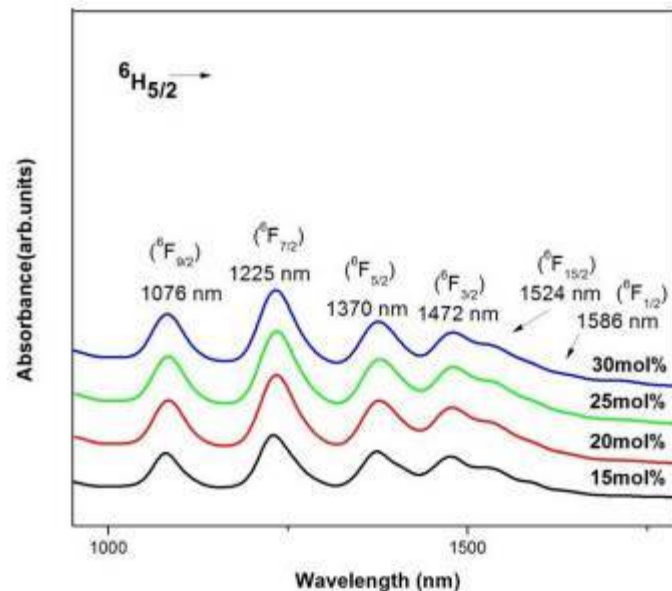


ภาพที่ 1 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของแก้ว $(59-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{O} - 10\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



ภาพที่ 2 กราฟแสดงค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้ว $(59-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{O} - 10\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

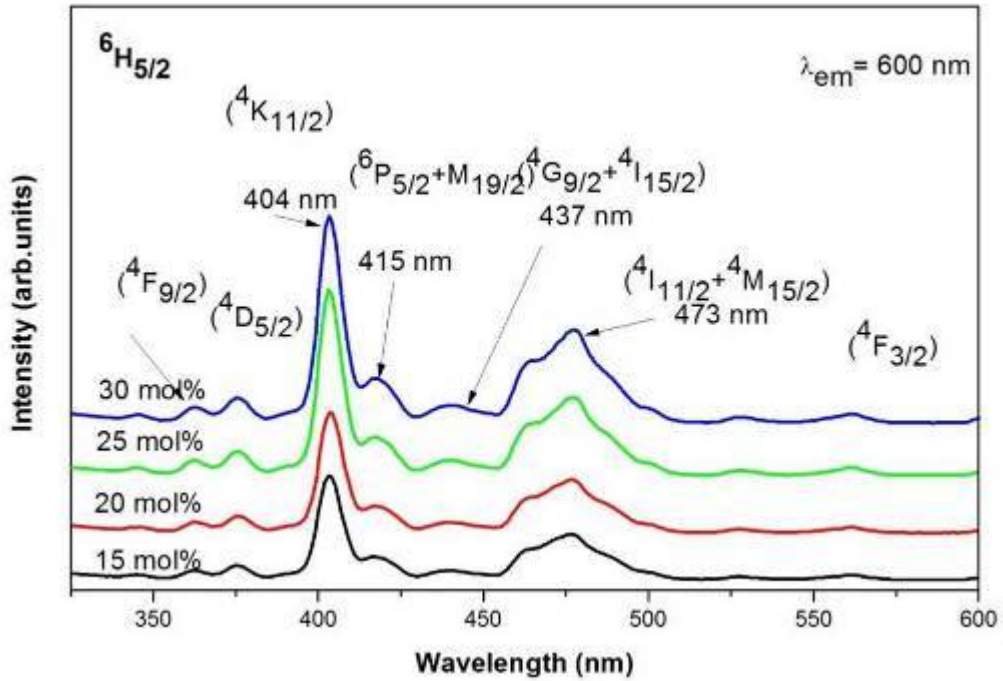
ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วซิงค์บิสมาทออกไซด์บอเรตเจือด้วย Sm_2O_3 ที่มีความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 15 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงดังภาพที่ 3 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 6 พีก โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1076 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{9/2}$) 1225 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{7/2}$) 1370 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{5/2}$) 1472 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{3/2}$) 1524 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{15/2}$) และ 1586 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{1/2}$) สังเกตพบว่าการดูดกลืนของแสงของแก้วตัวอย่าง ส่วนใหญ่เป็นการดูดกลืนในช่วงซิลิเบลจนถึงช่วงอินฟราเรด โดยที่ความยาวคลื่น 1076 ถึง 1586 นาโนเมตร



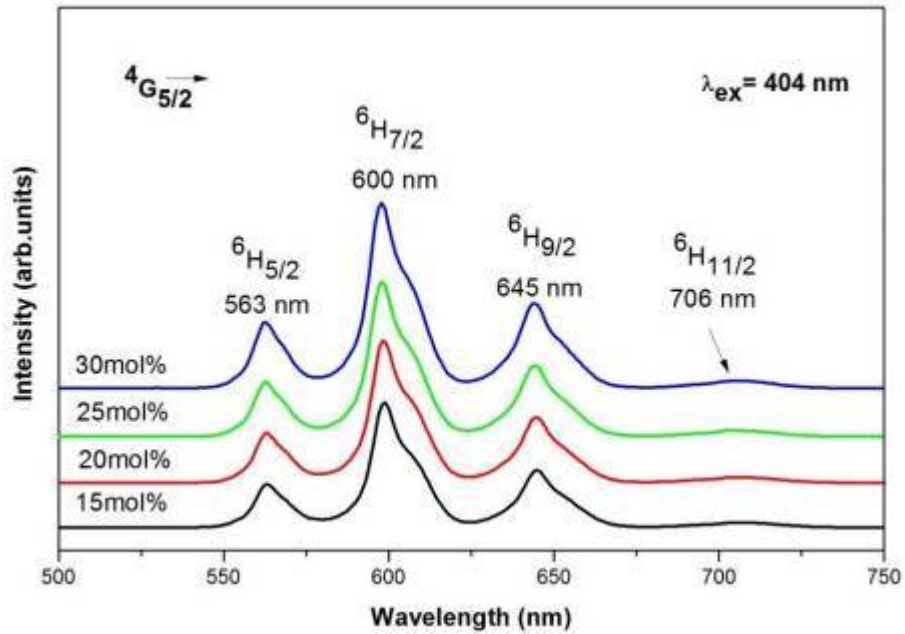
ภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว $(59-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{O} - 10\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{Sm}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลการศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วซิงค์บิสมาทออกไซด์บอเรตเจือด้วย Sm_2O_3 ที่มีความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 15 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล สเปกตรัมการกระตุ้นถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่นแสดงดังภาพที่ 4 พบว่าสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 7 พีก โดยใช้การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ซึ่งพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง $({}^4\text{F}_{9/2})$ ที่ความยาวคลื่น 362 นาโนเมตร (${}^4\text{D}_{5/2}$) ที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร (${}^4\text{K}_{11/2}$) ที่ความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร (${}^6\text{P}_{5/2} + {}^4\text{M}_{19/2}$) ที่มีความยาวคลื่น 473 นาโนเมตร และ (${}^4\text{F}_{3/2}$) ที่ความยาวคลื่น 527 นาโนเมตร

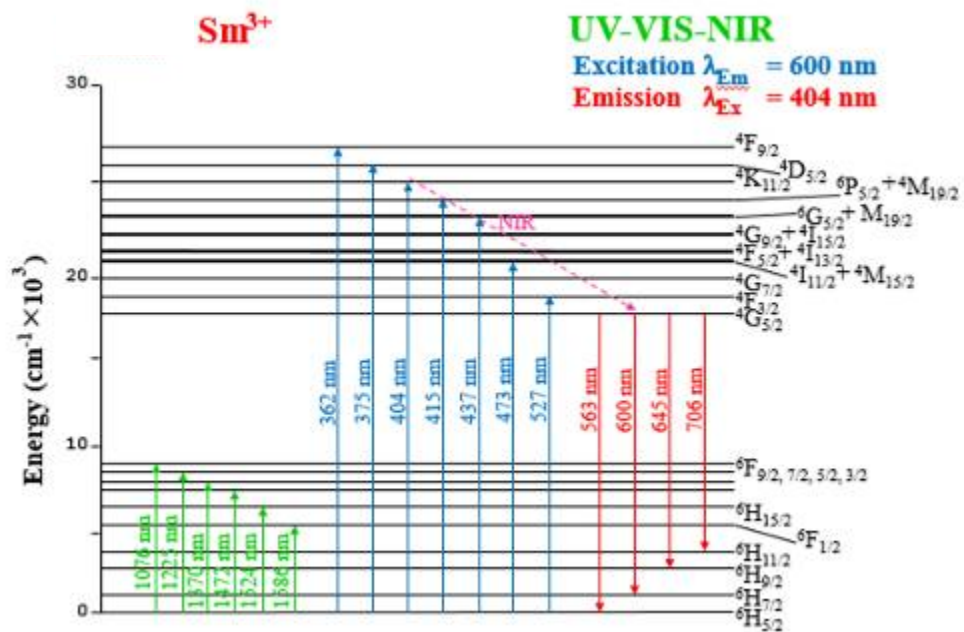
ผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของ แก้วซิงค์บิสมาทออกไซด์บอเรตเจือด้วย Sm_2O_3 ที่มีความเข้มข้นของ Bi_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 15 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์โมล สเปกตรัมการเปล่งแสงถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้น คือ 404 นาโนเมตร แหล่งกำเนิดของแสง คือ หลอดไฟแฟลช (Xenon Flash Lamp) แสดงดังภาพที่ 5 จากรูปพบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีก ในช่วง Vis ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 563 นาโนเมตร (${}^6\text{H}_{5/2}$) 600 นาโนเมตร (${}^6\text{H}_{7/2}$) 645 นาโนเมตร (${}^6\text{F}_{9/2}$) และ 706 นาโนเมตร (${}^6\text{H}_{11/2}$) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มข้นของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร (${}^6\text{H}_{7/2}$) โดยสอดคล้องกับไดอะแกรมระดับพลังงานสำหรับการดูดกลืนแสง การกระตุ้นแสง และการเปล่งแสงของ Sm^{3+} ดังแสดงในภาพที่ 6



ภาพที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้ว $(59-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{O} - 10\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 15\text{Sm}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



ภาพที่ 5 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว $(59-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{O} - 10\text{ZnO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 15\text{Sm}_2\text{O}_3$ ที่เจือด้วย Bi_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



ภาพที่ 6 ไดอะแกรมระดับพลังงานสำหรับการดูดกลืนแสง การกระตุ้นแสง และการเปล่งแสงของ Sm³⁺

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมแก้วซิงค์บิสมีทบอเรตที่เจือด้วย Sm₂O₃ (59-x)B₂O₃ - 30Li₂O - 10ZnO - xBi₂O₃ - 1Sm₂O₃ (เมื่อ x คือ 15, 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โมล) ด้วยความเข้มข้นของ Bi₂O₃ แตกต่างกัน โดยมีค่าความหนาแน่นลดลง และค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีค่าเพิ่มขึ้น

ผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ปรากฏทั้งหมด 6 พีก โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1076 นาโนเมตร (⁶F_{9/2}) 1225 นาโนเมตร (⁶F_{7/2}) 1370 นาโนเมตร (⁶F_{5/2}) และ 1472 นาโนเมตร (⁶F_{3/2}) 1524 นาโนเมตร (⁶F_{15/2}) และ 1586 นาโนเมตร (⁶F_{1/2})

สเปกตรัมการกระตุ้นแสงปรากฏทั้งหมด 7 พีก โดยใช้การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ซึ่งพีกการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง (⁴F_{9/2}) ที่มีความยาวคลื่น 362 นาโนเมตร (⁴D_{5/2}) ที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร (⁴K_{11/2}) ที่มีความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร (⁶P_{5/2}+⁴M_{19/2}) ที่มีความยาวคลื่น 415 นาโนเมตร (⁴G_{9/2}+⁴I_{15/2}) ที่มีความยาวคลื่น 437 นาโนเมตร (⁴I_{11/2}+⁴M_{15/2}) ที่มีความยาวคลื่น 473 นาโนเมตร และ (⁴F_{3/2}) ที่มีความยาวคลื่น 527 นาโนเมตร

สเปกตรัมการเปล่งแสงปรากฏทั้งหมด 4 พีก ในช่วง VIS-NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 563 นาโนเมตร (⁶H_{5/2}) 600 นาโนเมตร (⁶H_{7/2}) 645 นาโนเมตร (⁶H_{9/2}) และ 706 นาโนเมตร (⁶H_{11/2}) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร (⁶H_{7/2})

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ อาคารศูนย์วิทยาศาสตร์และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่อำนวยความสะดวก

และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในการวิเคราะห์ข้อมูลงานวิจัย และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ(วช.) สำหรับการร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยเป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

1. บริการข้อมูลวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุแก้ว, 1997-2002, **ความหมายของแก้ว**, [online], Available: <http://www2.mtec.or.th> [17/09/2558].
2. วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี, 2015, **Glass**, [online], Available: <https://en.wikipedia.org> [17/09/ 2558].
3. D.D. Ramteke, V.Y. Ganvir , S.R. Munishwar , R.S. Gedam (2015)“ **Concentration Effect of Sm³⁺ Ions on Structural and Luminescence Properties of Lithium Borate Glasses**”, Physics Procedia pp. 25-30.
4. Kirti Nanda and et al. (2016) “**Concentration dependence of intensity parameters and radiative properties of Sm³⁺ ions doped in Bao-ZnO-B₂O₃ glasses**”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 593, pp. 521-526.
5. B. Sailaja and et al. (2015) “**Physical structural and spectroscopic investigations of Sm³⁺ doped ZnO mixed alkali borate glass**”, Surface & Coatings Technology, Vol. 231, pp. 273-276.
6. Nanda K. and et al. (2015) “**Study of Vibrational Spectroscopy, Linear and Non-Linear Optical Properties of Sm³⁺ Ions Doped BaOeZnoeB₂O₃ Glasses**”, Physica B, Vol. 450, pp. 106–110.
7. A.A. Ali and et al. (2012) “**Optical properties of Sm³⁺-doped CaF₂ bismuth borate glasses**”, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, pp. 5475-5479.
8. หนังสือสารานุกรมธาตุ, **ธาตุซาแมเรียม**, [online], Available: <https://web.ku.ac.th> [19/09/2558].