

สมบัติทางแสงและการเปล่งแสงของระบบแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟต ที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ 3+

Optical and Luminescence Properties of Eu³⁺-doped Strontium Barium Phosphate Glass

เยาวลักษณ์ ทาริววงศ์^{1,2} ณัฐกฤตา จันทิมา^{1,2} และจักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2}

¹สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

natthakridta@webmail.npru.ac.th and y.tariwong@gmail.com

บทคัดย่อ

สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติการเปล่งแสงของ Eu³⁺ เจือในระบบแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟต (SrO-BaO-P₂O₅) ที่ความเข้มข้นของ Eu₂O₃ แตกต่างกันได้รับการตรวจวัด ตัวอย่างแก้วถูกเตรียมโดยวิธีการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 250-2500 นาโนเมตร โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Eu₂O₃ สมบัติการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วถูกตรวจสอบภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงและรังสีเอกซ์ สามารถพบการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดที่ความยาวคลื่น 163 และ 610 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยการเปล่งแสงอยู่ในช่วงของแสงสีแดง แสดงให้เห็นว่าแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟตเจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์มีแนวโน้มเป็นวัสดุเปล่งแสงสีแดง

คำสำคัญ: แก้วฟอสเฟต ยูโรเพียมออกไซด์ สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติการเปล่งแสง

Abstract

Absorption and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped strontium barium phosphate (SrO-BaO-P₂O₅) glass systems have been investigated in different concentration of Eu₂O₃. The glass samples were prepared by melt-quenching technique at 1200 °C. The results indicated that the absorption bands of glass samples were clearly observed in the 250-2500 nm. The intensity of absorption bands increased with increasing Eu₂O₃ concentrations. The luminescence properties were investigated under UV and X-ray excitation. It was found that the strongest emission peaks of photoluminescence and radioluminescence at 613 and 610 nm, respectively, which its color is located in the red region. From the results indicated that strontium barium phosphate doped Eu³⁺ ions can be effective materials for red color emitting materials.

Keywords: phosphate glass, europium oxide, absorption properties, luminescence properties

1. บทนำ

ปัจจุบันธาตุหายาก (Rare-earth: RE) เจือในวัสดุของแข็ง (Solid state materials) ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นกลุ่มธาตุที่ระดับชั้นพลังงานถูกล้อมรอบด้วย 5s และ 5p ซึ่งเป็นเหมือนเกราะป้องกันจากการถูกรบกวนภายนอก ส่งผลให้ธาตุหายากมีการดูดกลืนแสง (Absorption) และการเปล่งแสง (Luminescence) ที่มีความคมชัด (Murali Mohan et al., 2013: 23) โดยนักวิจัยได้ศึกษาการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของ RE สำหรับประยุกต์และพัฒนาสิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics) เช่น จอรับรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มสูง เส้นใยนำแสงเพื่อการสื่อสาร (Fiber optic communication devices) วัสดุเลเซอร์ (Laser materials) ตัวขยายสัญญาณแสง (Optical amplifiers) อุปกรณ์จัดเก็บข้อมูลด้วยแสง (High density optical storage device) จอแสดงผล (Color displays) อุปกรณ์การสื่อสารใต้น้ำ (Under sea communication) อุปกรณ์สร้างภาพทางการแพทย์ (Medical imaging) อุปกรณ์ Positron emission tomography (PET) และวัสดุซินทิลเลชัน (Scintillation materials) เป็นต้น (Moszynski, 2003: 101, Vijaya et al., 2013: 85) ยูโรเพียมออกไซด์ 3+ (Europium: Eu^{3+}) เป็นธาตุหายากที่สามารถเปล่งแสงแบบความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic) ที่ความยาวคลื่นประมาณ 610 นาโนเมตร ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ โดยวัสดุที่เจือด้วย Eu^{3+} เหมาะสำหรับประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ของแข็งที่เปล่งแสงสีแดงและสารเรืองแสงสีแดง (Red emitting phosphors) เป็นต้น (Linganna & Jayasankar, 2012: 789)

แก้ว (Glass) เป็นวัสดุประเภทหนึ่งที่ยินยอมให้เป็นโฮสต์ (Host) สำหรับเจือธาตุหายาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความใสต่อการส่งเคราะห์ ต้นทุนการผลิตต่ำ สามารถเปลี่ยนแปลงปริมาณสัดส่วนของสารที่เป็นโครงสร้างแก้วแต่ละชนิดได้ และเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารเจือได้ง่ายอีกด้วย (Chewpraditkul et al., 2012: 1762, Fukabori et al., 2011: 910, Jiang et al., 2004: 323 และ Santiago et al., 2011: 1488) แก้วฟอสเฟต (Phosphate glass) เป็นหนึ่งในโฮสต์แก้วที่มีคุณสมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจ เช่น มีความโปร่งใสสูง (High transparency) จุดหลอมเหลวต่ำ (Low melting point) เป็นโฮสต์ที่ดีสำหรับการเจือธาตุหายาก เนื่องจากมีพลังงานโฟนอนต่ำ (Low phonon energy) และธาตุหายากสามารถละลายได้ดีในแก้วฟอสเฟต แต่เนื่องจากแก้วฟอสเฟตมีความเสถียรภาพทางเคมีต่ำ และดูดความชื้น จึงได้มีการเติมออกไซด์ของธาตุหมู่ 1 (Alkaline) และธาตุหมู่ 2 (Alkaline earth) เช่น ลิเทียมออกไซด์ (Lithium oxide: Li_2O) โซเดียมออกไซด์ (Sodium oxide: Na_2O) แคลเซียมออกไซด์ (Calcium Oxide: CaO) สตรอนเซียมออกไซด์ (Strontium Oxide: SrO) หรือแบเรียมออกไซด์ (Barium Oxide: BaO) ลงไปในแก้ว เพื่อเพิ่มความเสถียรภาพทางเคมีของแก้วฟอสเฟต (Tiwari et al., 2007: 167-168, Murthy et al., 2009: 349, Linganna et al., 2013: 40)

จากความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้นทำให้ผู้วิจัยสนใจศึกษาสมบัติทางแสงและการเปล่งแสงของ Eu^{3+} เจือในแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟต ($\text{SrO-BaO-P}_2\text{O}_5$) ที่ความเข้มข้นต่างกัน เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุเปล่งแสงต่อไป

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 การหลอมแก้ว

แก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟตถูกเตรียมขึ้น โดยใช้สูตร $30\text{SrO}:20\text{BaO}:(50-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Eu}_2\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 ร้อยละโดยโมล ผสมสารเคมีทั้งหมดลงในบ้ำหลอม คนให้เข้ากัน และนำเข้าเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ค้างไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำบ้ำหลอมออกจากเตาเผา เทน้ำแก้วเหลวลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม ทิ้งไว้จนแก้วเริ่มแข็งตัวจึงนำแก้วออกจากแม่พิมพ์ นำแก้วไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นปิดเตาอบให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำแก้วออกจากเตาอบ นำไปตัดและขัดให้มีขนาด $1.0 \times 1.5 \times 0.3$ ลูกบาศก์เซนติเมตร และนำตัวอย่างแก้วที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติในด้านต่างๆ

2.2 การวัดการดูดกลืนแสง (Absorption)

วัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟตโดยใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible-Near Infrared, UV-Vis-NIR) รุ่น UV 3600 ของบริษัท Shimadzu ที่ช่วงความยาวคลื่น 250-2500 นาโนเมตร

2.3 การวัดการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยแสง (Photoluminescence: PL)

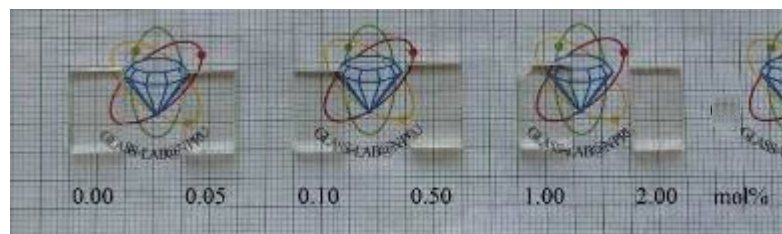
วัดการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้ว โดยให้ความยาวคลื่นสำหรับการกระตุ้น (Excitation wavelength) 394 นาโนเมตร ด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer ที่มีหลอดซีนอนเป็นแหล่งให้กำเนิดแสง

2.4 การวัดการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยรังสี (Radioluminescence: RL)

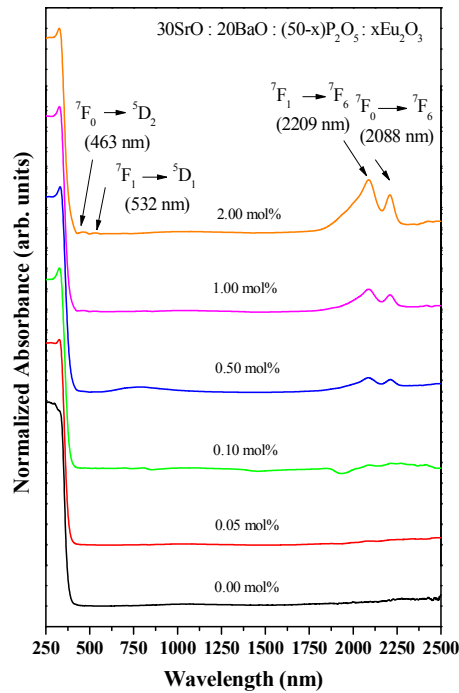
วัดการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วโดยการกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray) ด้วยเครื่องวัดการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยรังสี (X-ray induced optical luminescence) ใช้เป้าทองแดงเป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ (Cu target x-ray generator) จาก Inel, XRG3D-E: X-Ray generator ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 50 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 30 มิลลิแอมป์ และเส้นใยแก้วนำแสง ถูกใช้ในการตรวจจับสเปกตรัมการเปล่งแสง ด้วยชุดสเปกโตรมิเตอร์จาก QE65 Pro, Ocean Optics

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

จากการทดลองหลอมแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟต เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันพบว่า ตัวอย่างแก้วที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันใสสม่ำเสมอและไม่มีสี ดังแสดงในภาพที่ 1

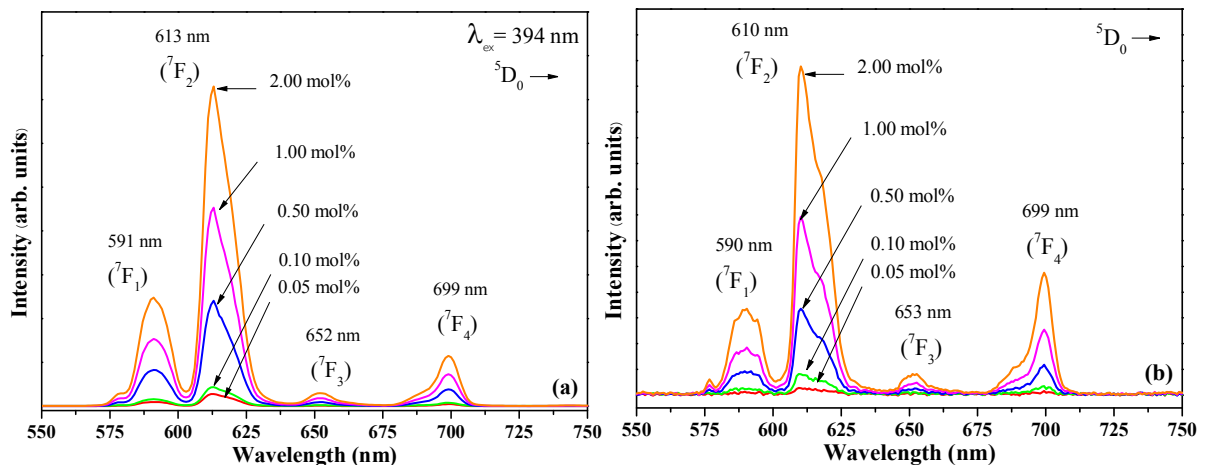


ภาพที่ 1 ตัวอย่างแก้วสตรอนเซียมแบเรียมฟอสเฟตที่เจือด้วย Eu_2O_3



ภาพที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วที่มีความยาวคลื่น 250-2500 นาโนเมตร

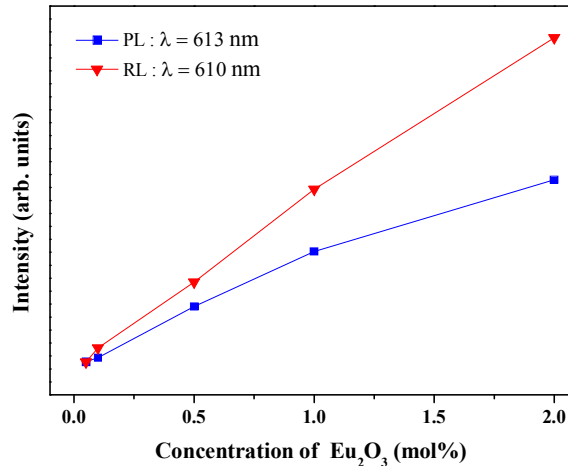
จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้ว พบว่าที่ความเข้มข้นของ Eu_2O_3 เท่ากับ 0.00 ร้อยละโดยโมล สเปกตรัมมีลักษณะเป็นเส้นราบเรียบ แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างแก้วไม่มีการดูดกลืนแสง และเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ตัวอย่างแก้วสามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 250–2500 นาโนเมตร โดยพบพีคการดูดกลืนแสงทั้งหมด 4 พีค ที่ความยาวคลื่น 463, 532, 2088 และ 2209 นาโนเมตร สอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นดังต่อไปนี้ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$ และ ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_6$ (Reddy et al., 2015: 577) ตามลำดับ โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 สังเกตได้จากภาพที่ 2



ภาพที่ 3 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วโดยการกระตุ้นด้วยแสง (a) และรังสีเอกซ์ (b)

การศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วสตรอนเชียมแบเรียมฟอสเฟตเจือด้วย Eu_2O_3 ช่วงความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร พบว่าเมื่อกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น (λ_{ex}) เท่ากับ 394 นาโนเมตร และกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ สามารถพบ

สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีค สอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะกระตุ้นไปยังสถานะที่ต่ำกว่า ได้แก่ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ และ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ตามลำดับ (Reddy et al., 2015: 577) แสดงดังรูปภาพที่ 3 ตัวอย่างแก้วที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงและกระตุ้นด้วยรังสีสามารถเปล่งแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 และ 610 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยลักษณะรูปร่างของสเปกตรัมการเปล่งแสงที่ได้จากการกระตุ้นทั้งสองแบบมีลักษณะที่เหมือนกัน มีจุดยอดพีคและความเข้มของสัญญาณต่างกันเล็กน้อย นอกจากนี้พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ส่งผลให้การเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วมีความเข้มเพิ่มมากขึ้น แสดงดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ความเข้มของการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยแสงและกระตุ้นด้วยรังสีกับความเข้มข้นของยูโรเพียมออกไซด์

จากการศึกษาการเปล่งแสงของแก้วสตรอนเชียมแบเรียมฟอสเฟตโดยการกระตุ้นด้วยแสงและกระตุ้นด้วยรังสี พบว่าตัวอย่างแก้วสามารถเปล่งแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 และ 610 นาโนเมตร ตามลำดับ จึงได้นำความยาวคลื่นดังกล่าวของแต่ละความเข้มข้นมาเปรียบเทียบการเปล่งแสงที่ได้จากการกระตุ้นทั้งสองแบบ แสดงดังภาพที่ 4 พบว่า ตัวอย่างแก้วที่กระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์สามารถเปล่งแสงได้เข้มกว่าการกระตุ้นด้วยแสง เนื่องจากการศึกษาการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยรังสีเกิดจากการถ่ายเทความร้อนของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (Electron-hole pair) สามารถส่งผ่านพลังงานไปยังศูนย์กลางของ Eu^{3+} ได้โดยตรง ส่งผลให้ลักษณะของพีคมีความแหลมและคมชัด ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการเปล่งแสงที่เกิดขึ้น

4. สรุปผลการทดลอง

แก้วสตรอนเชียมแบเรียมฟอสเฟตเจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการหลอมและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ผลการทดลองหลอมแก้วพบว่า ตัวอย่างแก้วที่ได้มีลักษณะใสเป็นเนื้อเดียวกันและไม่มีสี จากการศึกษาการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วพบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงได้ในช่วงวิสิเบิลและอินฟราเรดใกล้ จากการศึกษาการเปล่งแสงโดยการกระตุ้นด้วยแสงและกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์พบว่า ตัวอย่างแก้วสามารถเปล่งแสงได้สูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 และ 610 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงสีแดง จากสมบัติการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วแสดงให้เห็นว่าแก้วสตรอนเชียมแบเรียมฟอสเฟตเจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์มีแนวโน้มเป็นวัสดุเปล่งแสงสีแดงได้

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับความร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

- Santiago, M., Marcazzó, J., Grasselli, C., Lavat, A., Molina, P., Spano, F. and Caselli, E., 2011, “Thermo- and radioluminescence of undoped and Dy-doped strontium borates prepared by sol-gel method”, **Radiation Measurements**, Vol. 46, pp. 1488-1491.
- Chewpraditkul, W., Shen, Y., Chen, D., Yu, B., Prusa, P., Nikl, M., Beitlerova and Wanarak, A.C., 2012, “Luminescence and scintillation of Ce³⁺-doped high silica glass”, **Optical Materials**, Vol. 34, pp. 1762–1766.
- Fukabori, A., Yanagida, T., Chani, V., Moretti, F., Pejchal, J., Yokota, Y., Kawaguchi, N., Kamada, K., Watanabe, K., Murata, T., Arikawa, Y., Yamanoi, K., Shimizu, T., Sarukura, N., Nakai, M., Norimatsu, T., Azechi, H., Fujino, S., Yoshida, H. and Yoshikawa, A., 2011, “Optical and scintillation properties of Pr-doped Li-glass for neutron detection in inertial confinement fusion process”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 357, pp. 910-914.
- Jiang, C., Deng, P., Zhang, J. and Gan, F., 2004, “Radioluminescence of Ce³⁺-doped B₂O₃-SiO₂-Gd₂O₃-BaO glass”, **Physics Letters A**, Vol. 323, pp. 323-328.
- Linganna, K. and Jayasankar, C. K., 2012, “Optical properties of Eu³⁺ ions in phosphate glasses”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Vol. 97, pp. 788-797.
- Linganna, K., Srinivasa Rao, Ch. and Jayasankar, C.K., 2013, “Optical properties and generation of white light in Dy³⁺-doped lead phosphate glasses” **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, Vol. 118, pp. 40-48.
- Moszynski, M., 2003, “Inorganic scintillation detectors in γ -ray spectrometry”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Vol. 505, pp. 101-110.
- Murali Mohan, M., Rama Moorthy, L. and Jayasankar, C.K., 2013, “Structural and optical properties of Sm³⁺ ions in potassium niobate silicate glasses” **Indian Journal of Applied Research**, Vol. 3, pp. 23-27.
- Murthy, D. V. R., Mohan Babu, A., Jamalalah, B.C., RamaMoorth, L., Jayasimhadri, M., Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Soung SooYi and Jung Hyun Jeong, 2009, “Photoluminescence properties of Er³⁺-doped alkaline earth titanium phosphate glasses”, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 491, pp. 349-353.
- Reddy, C. M., Deva Prasad Raju, B., John Sushma, N., Dhoble, N.S. and Dhoble, S.J., 2015, “A review on optical and photoluminescence studies of RE³⁺ (RE = Sm, Dy, Eu, Tb and Nd) ions doped LCZSFB glasses”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 51, pp. 566-584.
- Tiwari, B., Dixit, A. and Kothiyal, G.P., 2007. “Preparation and characterization of phosphate glasses containing titanium”, **Release of the Founder’s Day Special Issue of the BARC Newsletter**, Vol. 285, pp. 167-173.
- Vijaya, R., Venkatramu, V., Babu, P., Jayasankar, C.K., Rodríguez-Mendoza, U.R. and Lavin, V., 2013, “Spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in phosphate and fluorophosphate glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 365, pp. 85-92.