

การศึกษาการเปล่งแสงของระบบแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยดิสโพรเซียม 3+ Study of Photoluminescence Properties on Bi₂O₃-SiO₂-B₂O₃ Glass System Doped with Dy³⁺

เยาวลักษณ์ ทาริววงศ์^{1,2*} ณัฐกฤตา จันทิมา^{1,2} จักพงษ์ แก้วขาว^{1,2} และ ณรงค์ สัจวารนะที่³

¹ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²โปรแกรมวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

³โปรแกรมวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา

* Y.tariwong@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของดิสโพรเซียม (Dy³⁺) ที่มีผลต่อสมบัติการเปล่งแสงของระบบแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต จากสูตร 40Bi₂O₃: 20SiO₂: (40-x) B₂O₃: xDy₂O₃ โดยเพิ่มปริมาณของดิสโพรเซียมออกไซด์ (x) เท่ากับ 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ร้อยละโดยโมลด้วยเทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า เมื่อให้ความยาวคลื่นสำหรับการกระตุ้นที่ 453 นาโนเมตร สามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมของการเปล่งแสงได้อย่างชัดเจนจำนวน 4 พีค ที่ความยาวคลื่น 482, 576, 664 และ 756 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับ ⁴F_{9/2} ไปยัง ⁶F_{15/2}, ⁶H_{13/2}, ⁶H_{11/2} และ (⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}) ตามลำดับ โดยที่ความยาวคลื่น 576 นาโนเมตร มีความเข้มของแสงมากที่สุด ในขณะที่ความเข้มข้น 1.0 ร้อยละโดยโมล ของดิสโพรเซียมออกไซด์ เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเจือดิสโพรเซียมออกไซด์ ในแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต

คำสำคัญ: ดิสโพรเซียม, แก้ว, การเปล่งแสง

Abstract

In this research, the glass system in compositions 40Bi₂O₃: 20SiO₂: (40-x) B₂O₃: xDy₂O₃ (where x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 mol %) have been prepared using the melt-quenching technique at 1100 °C. Photoluminescence properties of Dy³⁺ doped Bi₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses have been studied. The results show that, emission bands centered at 482 (blue), 576 (yellow), 663 (red) and 756 (red) nm corresponding to the energy levels from ⁴F_{9/2} to ⁶F_{15/2}, ⁶H_{13/2}, ⁶H_{11/2} and (⁶H_{9/2} + ⁶F_{11/2}) have been observed with 453 nm excitation wavelength. The emission spectrum at 576 nm has shown a strong intensity. The optimum concentration of Dy³⁺ for doping in bismuth borosilicate is 1.0 mol%.

Keywords: dysprosium, glasses, photoluminescence

1. บทนำ

แก้วเป็นวัสดุที่เกิดขึ้นจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วของแร่ธาตุ ทำให้มีลักษณะเป็นผลึกไม่สมบูรณ์ หรือไม่มีผลึก จึงทำให้แก้วมีลักษณะแตกต่างจากวัสดุชนิดอื่นๆ ปัจจุบันแก้วเข้ามามีบทบาทสำคัญทั้งในงานด้านศิลปะ และในด้านอุตสาหกรรม เช่น หลอดไฟฟ้า อุปกรณ์ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ และยังสามารถนำมาทำเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ต่างๆ ที่ทันสมัย เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากแก้วมีคุณสมบัติโปร่งแสง ทนต่อปฏิกิริยาเคมี ทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และยังสามารถทำให้มีรูปทรง

ต่างๆ ได้หลากหลาย ซึ่งการที่จะนำแก้วมาใช้งานนั้น ต้องคำนึงถึงคุณสมบัติของแก้ว และลักษณะที่จะนำไปใช้งาน โดยคุณสมบัติของแก้วนั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ อย่างด้วยกัน ซึ่งปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ คือ สารเคมีที่เป็นส่วนประกอบของแก้ว ปัจจุบันมีการพัฒนาสูตรที่ใช้ในการหลอมแก้วเพื่อให้แก้วมีคุณสมบัติที่ดีขึ้น สามารถใช้งานได้เหมาะสมและกว้างขวางมากขึ้น แก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) เป็นแก้วที่พัฒนาจากแก้วบอโรซิลิเกต มีค่าดัชนีหักเหต่ำ แต่จุดหลอมเหลวสูง จึงมีการเติมบิสมีทลงในส่วนประกอบของแก้วเพื่อช่วยลดจุดหลอมเหลวของแก้ว เนื่องจากบิสมีทมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ (จิราพันธ์ ธรรมณีเพรช, 2011)

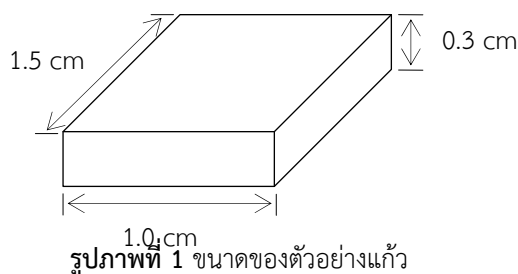
แก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต สามารถดูดกลืนแสงได้ดี (Srisitipokakn et al., 2012: 699) สามารถทำให้เกิดเป็นสีต่างๆ ได้ โดยการเจือออกไซด์ของโลหะหายาก (Rare earth; RE) แก้วที่เจือด้วยแร่โลหะหายากมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง ตั้งแต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม (Petroleum catalysts) ใช้ในการผลิตสารเรืองแสง (Phosphor) สำหรับโทรทัศน์สี หรือวัสดุที่ทำให้เกิดแสงสว่าง (Chimalawong et al., 2012) นักวิจัยกำลังสนใจการผลิตแหล่งกำเนิดแสงสีขาวเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถนำไปใช้เป็น Solid-State Lighting (SSL) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีทางเลือกที่สำคัญสำหรับการประหยัดพลังงานและสิ่งแวดล้อม ดิสโพรเซียม (Dysprosium; Dy^{3+}) เป็นหนึ่งในแร่โลหะหายากที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตการเปล่งแสงสีขาว (Swapna et al., 2013: 119) สอดคล้องกับการทดลองของ S. Insitipong et al. ที่กล่าวว่าแก้วบิสมีทบอโรเรตที่เจือด้วย ดิสโพรเซียมออกไซด์สามารถเปล่งแสงสีขาวได้ (Insitipong et al., 2010: 195) โดยแก้วที่เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการเปล่งแสงสูง เนื่องจากการนำไปใช้งานที่หลากหลายทั้งการนำไปประยุกต์สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เทคโนโลยีเลเซอร์ เส้นใยนำแสง และสารเรืองแสง ซึ่งการออกแบบและพัฒนาอุปกรณ์ทางแสงให้เหมาะสำหรับการใช้งานนั้นจำเป็นต้องมีการศึกษาลักษณะรายละเอียดของสมบัติการเปล่งแสง

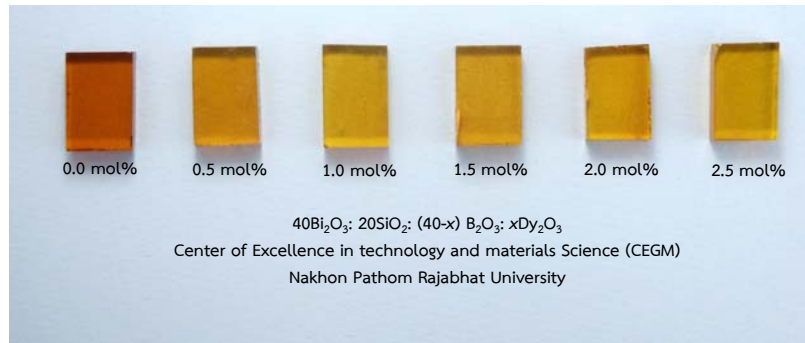
จากความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้นทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของแก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต (Bismuth borosilicate) ที่เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์แก้วที่มีประโยชน์ต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมแก้ว

แก้วบิสมีทบอโรซิลิเกตในงานวิจัยนี้ถูกจัดเตรียมขึ้นโดยใช้องค์ประกอบทางเคมี จากสูตร $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot (40-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Dy}_2\text{O}_3$ โดยเพิ่มปริมาณของดิสโพรเซียมออกไซด์ (x) เท่ากับ 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ร้อยละโดยโมล ผสมสารเคมีทั้งหมดน้ำหนักรวม 20 กรัมลงในเบ้าอะลูมินา นำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Melt quenching technique) โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2.5 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นสารเคมีที่หลอมจะถูกนำไปเทลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิมที่อุณหภูมิห้องเพื่อขึ้นรูปแก้วเป็นชิ้นงาน นำตัวอย่างแก้วที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นปิดเตาอบให้อุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำแก้วออกจากเตาอบ นำตัวอย่างแก้วไปตัดและขัดให้มีขนาด $1.0 \times 1.5 \times 0.3 \text{ cm}^3$



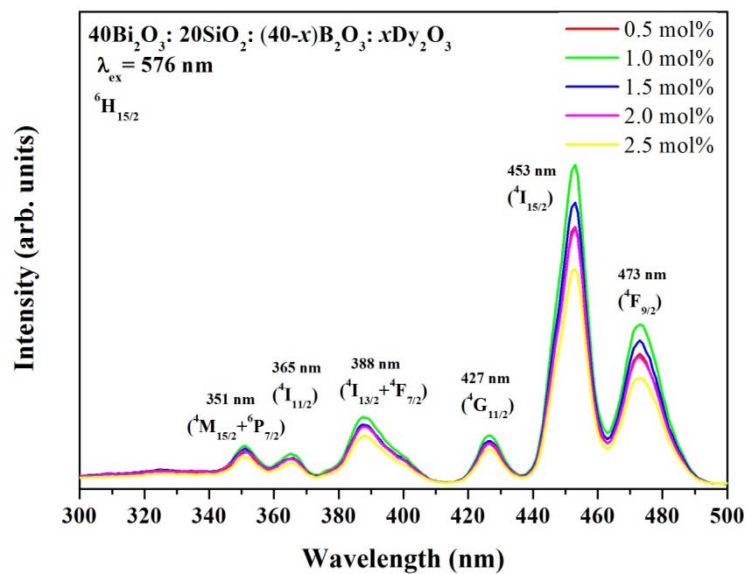


รูปภาพที่ 2 ตัวอย่างแก้วที่ใช้ในงานวิจัย

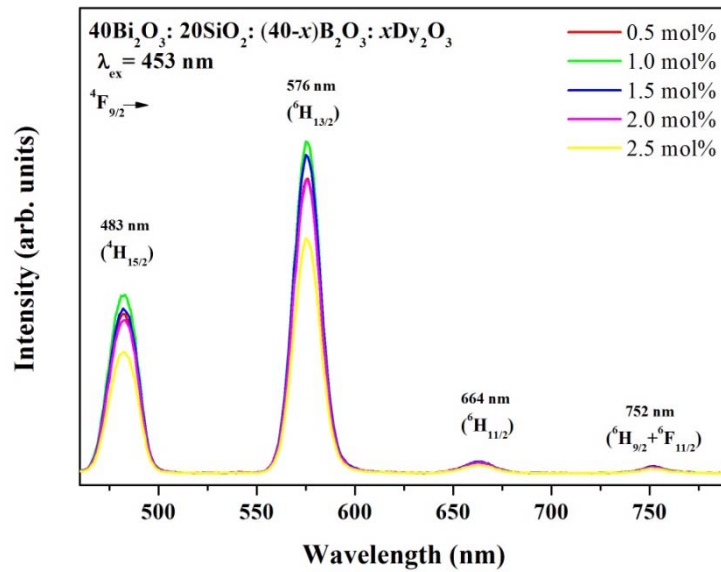
2.2 การศึกษาสมบัติการเปล่งแสง

ศึกษาสมบัติการเปล่งแสงจากสเปกตรัมการกระตุ้น (Excitation spectra) และสเปกตรัมการเปล่งแสง (Emission spectra) ของตัวอย่างแก้ว โดยใช้เครื่องฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer ที่มีหลอดซีนอนเป็นแหล่งให้กำเนิดแสง

3. ผลการวิจัย



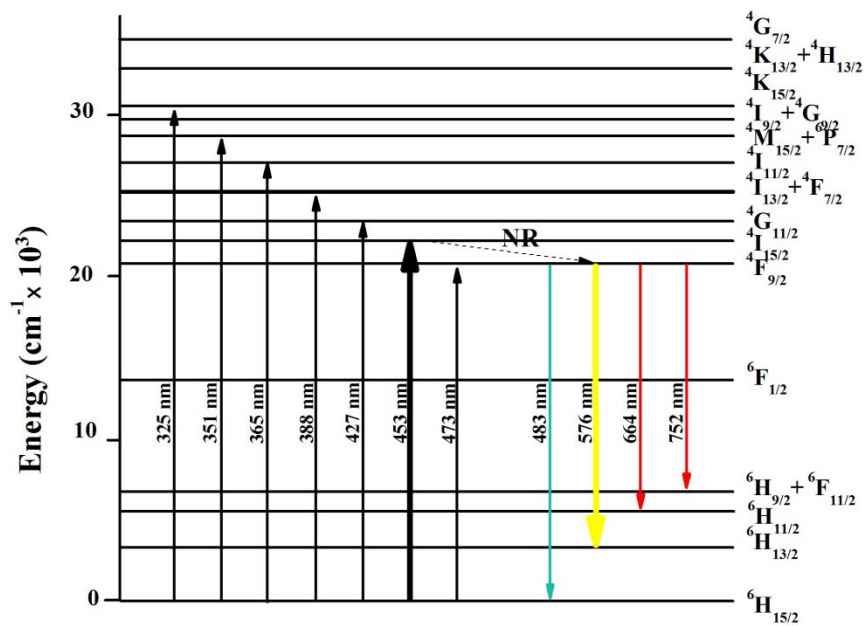
รูปภาพที่ 3 สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน (Rajesh et al., 2013)



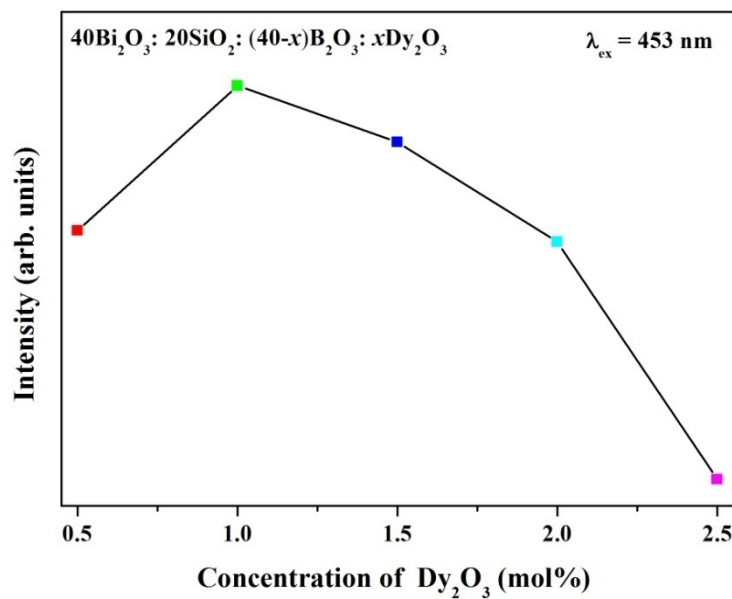
รูปภาพที่ 4 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างกัน (Chimalawong et al., 2012)

การศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ โดยมีปริมาณความเข้มข้นของดิสโพรเซียมออกไซด์ (x) เท่ากับ 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.0 ร้อยละโดยโมล สเปกตรัมการกระตุ้นถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 300-460 นาโนเมตร พบว่าเมื่อให้ความยาวคลื่นสำหรับการเปล่งแสง (λ_{em}) ที่ 576 นาโนเมตร สามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมของการกระตุ้นแสงได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 6 พีก ที่ความยาวคลื่น 351, 365, 388, 427, 453 และ 473 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น ${}^6H_{15/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น (${}^4M_{15/2} + {}^6P_{7/2}$), ${}^4I_{11/2}$, (${}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$), ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2}$ และ ${}^4F_{9/2}$ ตามลำดับ โดยสเปกตรัมการกระตุ้น มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดที่ความยาวคลื่น 453 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะ ${}^6H_{15/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้น ${}^4I_{15/2}$ ดังรูปภาพที่ 3 จากนั้นนำความยาวคลื่นที่ได้ไปศึกษาหาสเปกตรัมการเปล่งแสง โดยให้ความยาวคลื่นสำหรับการกระตุ้น (λ_{ex}) ที่ 457 นาโนเมตร ดังรูปภาพที่ 4 พบว่า สามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมการเปล่งแสงได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีก ที่ความยาวคลื่น 483, 576, 664 และ 752 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะกระตุ้น ${}^4F_{9/2}$ ไประดับชั้นพลังงานที่ต่ำกว่า ${}^6F_{15/2}$, ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$ และ (${}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$) ตามลำดับ ซึ่งพลังงานที่ปล่อยออกมาจะอยู่ในรูปของการเปล่งแสง คือ แสงสีน้ำเงิน สีเหลือง สีแดง และสีแดง ตามลำดับ สเปกตรัมการเปล่งแสงมีความเข้มของสัญญาณสูงสุดที่ความยาวคลื่น 576 นาโนเมตร (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$)

การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของแก้วบิสมีทบอโรซิลิเกต เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ ดังรูปภาพที่ 5 เมื่อดิสโพรเซียมออกไซด์ ถูกกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น ${}^6H_{15/2}$ ไปสู่สถานะกระตุ้นข้างต้น จากนั้นไอออนดังกล่าวจะเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานลงมาสู่สถานะที่ต่ำกว่า ${}^4F_{9/2}$ โดยไม่มีการเปล่งแสงออกมา เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Non-radiative relaxation (NR) ซึ่งมีสาเหตุจากการสูญเสียพลังงานความร้อนจากการสั่นของโครงร่างแก้ว ที่เรียกว่า โฟนอน (Phonon) หลังจากนั้นดิสโพรเซียมออกไซด์ จะมีการลดระดับชั้นพลังงานลงมาจากสถานะ ${}^4F_{9/2}$ โดยการเปล่งแสงออกมา



รูปภาพที่ 5 การเปลี่ยนระดับพลังงานของแก๊วบิสมัทบอโรซิลิเกต เจือด้วยดิสโพลีเทียมออกไซด์ (Lakshminarayana and Jianrong Qiu, 2009)



รูปภาพที่ 6 ความเข้มข้นของการเปล่งแสงที่ 576 nm กับความเข้มข้นของดิสโพลีเทียมออกไซด์

ความเข้มข้นของดิสโพลีเทียมออกไซด์ มีผลต่อการเปล่งแสงของแก๊วบิสมัทบอโรซิลิเกตแสดงดังรูปภาพที่ 6 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของดิสโพลีเทียมออกไซด์ ที่ 0.5 และ 1.0 ร้อยละโดยโมล การเปล่งแสงของแก๊วมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือดิสโพลีเทียมออกไซด์ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 1.5, 2.0 และ 2.5 ร้อยละโดยโมล พบว่าการเปล่งแสงของแก๊วมีค่าลดลงตามลำดับ และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของดิสโพลีเทียมออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Concentration quenching effect ซึ่งเกิดจากอะตอมของดิสโพลีเทียมออกไซด์เข้าใกล้กันมากเกินไป จนดูดกลืนแสงที่กำลังเปล่งออกมาเข้าไปอีกครั้ง ดังนั้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงสุด ที่ความเข้มข้น 1.0 ร้อยละโดยโมลของดิสโพลีเทียมออกไซด์ จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเจือลงในแก๊วบิสมัทบอโรซิลิเกต

4. สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของการเจือดิสโพรเซียมออกไซด์ ต่อคุณสมบัติการเปล่งแสงของแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต จากสูตร $40\text{Bi}_2\text{O}_3 : 20\text{SiO}_2 : (40-x) \text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Dy}_2\text{O}_3$ โดยเพิ่มปริมาณของดิสโพรเซียมออกไซด์ (x) เท่ากับ 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ร้อยละโดยโมล หลอมด้วยเทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวลงอย่าง ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นสารเคมีที่หลอมจะถูกนำไปเทลงในแม่พิมพ์ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการกระตุ้นและสเปกตรัมการเปล่งแสง ทำให้สามารถสรุปได้ว่า สเปกตรัมการกระตุ้นของแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต เมื่อให้ความยาวคลื่นสำหรับการกระตุ้น 576 นาโนเมตร จะเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น $^6\text{H}_{15/2}$ สู่อสถานะกระตุ้น หลังจากนั้น NR ได้เกิดขึ้นและลดระดับชั้นพลังงานจาก $^4\text{F}_{9/2}$ สู่อสถานะที่ต่ำกว่า โดยแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกตจะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสง ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 4 ช่วง คือที่ความยาวคลื่น 482 (สีน้ำเงิน), 576 (สีเหลือง), 663 (สีแดง) และ 756 (สีแดง) นาโนเมตร ตามลำดับ ความเข้มข้นของดิสโพรเซียมออกไซด์ 1.0 ร้อยละโดยโมล เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเจือดิสโพรเซียมออกไซด์ในแก้วบิสมัทบอโรซิลิเกต

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับความร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

- จิราพันธ์ ตรีชนนีเพชร. (2011). รายงานวิจัยเรื่องสมบัติทางกายภาพและโครงสร้างของแก้วบิสมัทเจือด้วยโครเมียม. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- N. Srisitipokakn, J. Kaewkhao, W. Chwpradikul and P. Limsuwan. (2012). Comparative Study of Optical and Spectroscopic Properties of Lead and Bismuth on Borosilicate Glasses. *Procedia Engineering* ,(32), 699-705
- K. Swapna, et al.. (2013). Optical absorption and luminescence characteristics of Dy^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs. *Journal of Luminescence*, (139), 119-124
- S. Insitipong, J. Kaewkhao, T. Ratana and P. Limsuwan. (2010). Optical and Structural Investigation of Bismuth Borate Glasses Doped With Dy^{3+} . *Procedia Engineering* , (8), 195-199
- D. Rajesh et al.(2013). Structural and luminescence properties of Dy^{3+} ion in strontium lithium bismuth borate glasses. *Journal of Luminescence*, (132), 841-849
- P. Chimalawong, K. Kirdsiri, J. Kaewkhao, P. Limsuwan. (2012). Investigation on the Physical and Optical Properties of Dy^{3+} Doped Soda-Lime-Silicate Glasses. *Procedia Engineering*, (39), 690-698
- G. Lakshminarayana and Jianrong Qiu. (2009). Photoluminescence of Pr^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ glass ceramics and Sm^{3+} , Dy^{3+} : $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ glasses. *Physica B*, (404), 1169-1180