การศึกษาผลของ Sm^{3+} ต่อสมบัติของระบบแก้ว ZnO : BaO : P_2O_5
The Study Effect of Sm^{3+}on Properties of ZnO :BaO : P_2O_5Glass System

ณัฐกฤตา จันทิมา[1,2*] สกุณา อนุศรี[1] สุภาวดี กาญจนบุรางกูร[1] และ จักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

[1]โปรแกรมวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[2]ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
**natthakridta@webmail.npru.ac.th*

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน (0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) ด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสตัวอย่างแก้วที่ได้จะมีความใสสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน และมีสีเหลืองเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น และศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของตัวอย่างแก้ว ผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้วอยู่ในช่วงระหว่าง 2.9201±0.0016 ถึง 2.9950±0.0081 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและ 47.3153 ถึง 47.5128 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมลตามลำดับ โดยความหนาแน่นจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 - 2500 นาโนเมตรจะพบสเปกตรัมทั้งหมด 12 พีค คือ 402, 440, 470, 523, 562, 944, 1088, 1230, 1379, 1488, 1534 และ 1593 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่น 402 และ 1230 นาโนเมตร เป็นสเปกตรัมที่สูงที่สุดในช่วงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์เท่ากับ 2.00 เปอร์เซ็นต์โดยโมล

คำสำคัญ: แก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟต, ซัมมาเรียม, สมบัติทางกายภาพ, สมบัติทางแสง

Abstract

In this research, the zinc barium phosphate glasses with different concentration of Sm_2O_3 (0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 and2.00 mol%) have been prepared by melt - quenching technique at 1200 °C. The glass samples are clear, homogenous and increased yellow color with increasing the concentration of Sm_2O_3. Physical and optical properties of glass samples were investigated. The results show that, the density and molar volume of these glasses were found in the range 2.9201±0.0016 to 2.9950±0.0081 g/cm^3 and 47.3153 to 47.5128 cm^3/mol, respectively. It was found that the values of density not depend on the concentration of Sm_2O_3. While, molar volume tends to increase with increasing the concentration of Sm_2O_3. The absorption spectra in the wavelength range 200 - 2500 nm were studies. It was observed 12 absorption bands with corresponding to 402, 440, 470, 523, 562, 944, 1088, 1230, 1379, 1488, 1534 and1593 nm. Absorption bands at 402 and 1230 nm are highest absorption spectra in visible and near infrared region, respectively with 2.00 mol% Sm_2O_3.

Keywords: zinc barium phosphate glasses, samarium oxide, physical properties, optical properties

1. บทนำ

แก้วระบบซิงค์แบเรียมฟอสเฟตเป็นหนึ่งในระบบแก้วที่มีความน่าสนใจและมีสมบัติที่เป็นประโยชน์หลายอย่าง เช่น แก้วระบบซิงค์แบเรียมฟอสเฟตที่เติมทองแดง (Cu) และดีบุก (Sn) ถูกประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเรืองแสงที่เกี่ยวข้องกับเซลล์แสงอาทิตย์และการประยุกต์ใช้แสง (Jose and Jimenez, 2014: 1334) หากเติมดิสโพรเซียม (Dy) ลงไปจะถูกประยุกต์ใช้เป็นการเรืองแสงและการถ่ายโอนพลังงาน (luminescence and energy transfer) (Xia et al., 2011: 3424) หากเติมฟอสเฟต (PO_4) และฟลูออโรฟอสเฟต (Na_2PO_3F) ซึ่งมีคุณสมบัติต้านทานความชื้นได้ดีขึ้นและดรรชนีหักเหต่ำมีเสถียรภาพทางเคมีสูง (Vijaya et al., 2013: 85) แก้วระบบซิงค์แบเรียมฟอสเฟตยังมีคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเรืองแสง เนื่องจากมีการกระตุ้นการฉายรังสีของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) (Zorenko et al., 2013: 41)

จากที่กล่าวมาพบว่าจะสามารถปรับปรุงสมบัติของแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตได้โดยเทคนิคที่ง่ายที่สุด คือ การเติมธาตุหายากเข้าไปในระบบแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟต ซัมมาเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ความเสถียรในอากาศสูง มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กและทนทานสูงต่อการเสื่อมสภาพของแม่เหล็ก อย่างไรก็ตามการเติม Sm_2O_3เพิ่มลงไปนี้ ตัวอย่างที่ได้อาจไม่ได้ฟอร์มตัวเป็นแก้วเสมอไป จำเป็นต้องศึกษาสมบัติที่เกิดขึ้น ซึ่งจากรายงานวิจัยพบว่ายังไม่พบการเติมซัมมาเรียมลงไปในแก้วระบบซิงค์แบเรียมฟอสเฟต งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการเตรียมแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน คือ0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol%และศึกษาสมบัติพื้นฐานที่จำเป็น คือ สมบัติทางกายภาพและทางแสง เพื่อเป็นฐานข้อมูลทางวัสดุที่สำคัญในการประยุกต์ใช้งานระดับสูงต่อไป

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 การหลอมแก้ว

เตรียมส่วนผสมในการหลอมแก้วจากร้อยละโดยโมลของสารเคมีต่างๆ ในสูตร 10ZnO : 20BaO: (70 – x)P_2O_5 : xSm_2O_3 โดยที่ x คือปริมาณ Sm_2O_3ที่เติมลงไปในปริมาณต่างกัน คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% ตามลำดับ จากนั้นผสมสารเคมีทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันลงในเบ้าหลอมอะลูมินา (alumina crucible) และนำเข้าเตาหลอมไฟฟ้าโดยให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิ 1200 °C ค้างไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สารประกอบหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกันจะได้น้ำแก้วเหลว หลังจากนั้นเปิดฝาเตานำเอาเบ้าหลอมออกจากเตาเผาและเทน้ำแก้วเหลวลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม ทิ้งไว้จนแก้วเริ่มแข็งตัวจึงนำแก้วออกจากแม่พิมพ์ และนำแก้วไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อแก้วเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติในด้านต่างๆ ของแก้ว

2.2 การวัดสมบัติทางกายภาพ

นำตัวอย่างแก้วมาวัดความหนาแน่น (ρ) ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น AND HR-200 ของบริษัท Dietheim ตามหลักอาคิมีดีส ดังสมการที่ (1) นำค่าความหนาแน่นที่ได้ไปคำนวณหาปริมาตรเชิงโมล(V_m) ดังสมการที่ (2)

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_b} \times \rho_{xylene} \qquad (g/cm^3) \qquad (1)$$

เมื่อw_aและ w_bคือน้ำหนักของตัวอย่างแก้วในอากาศและไซลีน ตามลำดับ โดยความหนาแน่นของไซลีน (ρ_{xylene})มีค่าเท่ากับ 0.8630 g/cm^3

$$V_M = \frac{M_T}{\rho} \qquad (cm^3/mol) \qquad (2)$$

เมื่อ M_Tคือ มวลโมเลกุลรวมของตัวอย่างแก้วจาก

$$M_T = x_{ZnO}Z_{ZnO} + x_{BaO}Z_{BaO} + x_{P_2O_5}Z_{P_2O_5} + x_{Sm_2O_3}Z_{Sm_2O_3}$$

โดยที่ x และ Z คือสัดส่วนโดยโมลและมวลโมเลกุลของออกไซด์ ตามลำดับ

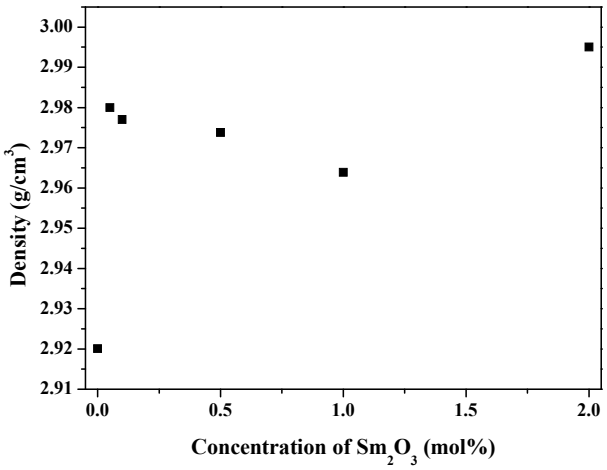
2.3 การวัดสมบัติทางแสง

วัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี–วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV–Visible spectrophotometer) รุ่น Cary 50 ของบริษัท Varian ที่ช่วงความยาวคลื่น 200–1100 นาโนเมตรและเครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visble-Near Infrared, UV-Vis-NIR) รุ่น UV 3600ของบริษัท Shimadzuที่ช่วงความยาวคลื่น 200–2500 นาโนเมตร

3. ผลการทดลอง

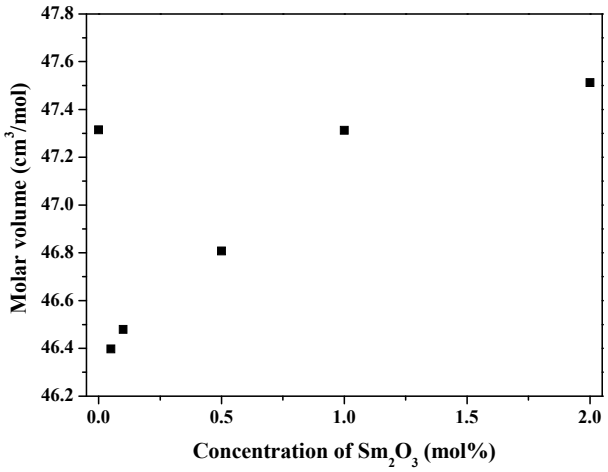
จากการทดลองหลอมแก้วที่มีความเข้มข้นของ Sm_2O_3ในปริมาณ0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% ตามลำดับ พบว่าลักษณะของตัวอย่างแก้วที่ได้เนื้อแก้วจะมีความใสสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกัน โดยเมื่อความเข้มข้นของ Sm_2O_3เพิ่มขึ้น ตัวอย่างแก้วจะมีสีเหลืองเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm_2O_3ที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกันดังรูปภาพที่ 1

รูปภาพที่ 1 ลักษณะของตัวอย่างแก้วที่ได้จากการหลอม



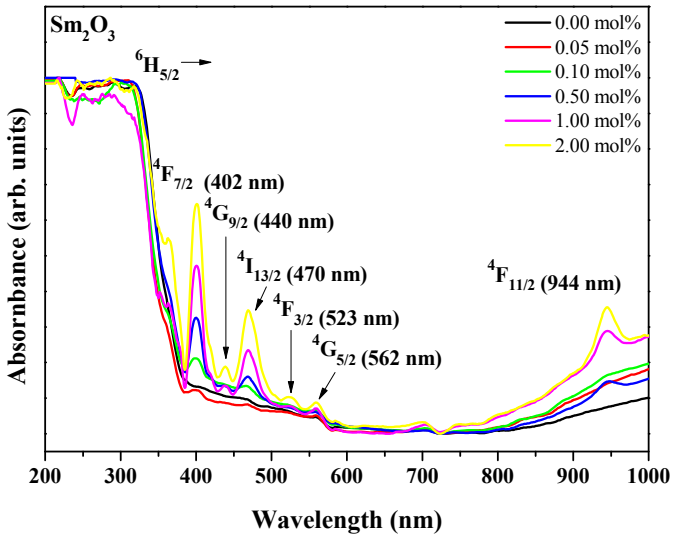
รูปภาพที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของแก้วกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3

จากรูปภาพที่ 2 พบว่าความหนาแน่นของแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3ความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วอยู่ในระหว่าง 2.9201 ถึง 2.9950 g/cm^{3}ตั้งแต่ความเข้มข้นที่ 0.05 ถึง 1.00 mol% ความหนาแน่นจะลดลงตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ Sm_2O_3และความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของSm_2O_3 เท่ากับ 2.00 mol% โดยที่ความเข้มข้น 0.00 mol% มีความหนาแน่นต่ำที่สุด เท่ากับ 2.9201±0.0016g/cm^{3}และความเข้มข้น 2.00 mol% มีความหนาแน่นสูงที่สุด เท่ากับ 2.9950±0.0081g/cm^{3}ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของSm_2O_3ที่เพิ่มขึ้นปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วอยู่ในช่วง 47.3153 ถึง 47.5128 cm^3/molซึ่งความเข้มข้น 0.05 mol% มีปริมาตรเชิงโมลต่ำที่สุด เท่ากับ 46.3989cm^3/mol และที่ความเข้มข้น 2.00 mol% มีปริมาตรเชิงโมลสูงที่สุด เท่ากับ 47.5128 cm^3/mol ดังรูปภาพที่ 3



รูปภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรเชิงโมลกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3

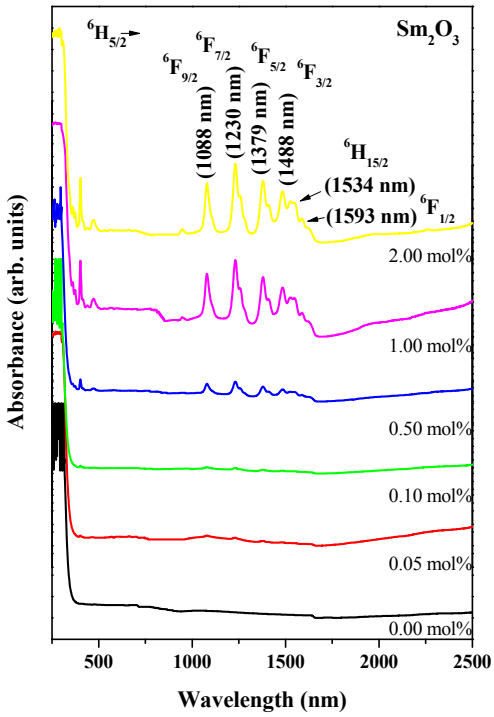
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตในช่วงความยาวคลื่น200 – 1000นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Visspectrophotometer รุ่น Cary50และช่วงความยาวคลื่น 200–2500 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis-NIRรุ่น UV 3600จะได้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้ว ดังรูปภาพที่ 4 และ 5 ตามลำดับ



รูปภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น 200 - 1000 นาโนเมตร

จากรูปภาพที่ 4สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตในช่วงความยาวคลื่น200–1000 นาโนเมตร พบว่ามีสเปกตรัมการดูดกลืนแสง 6 พีคคือ 402 ($^4F_{7/2}$), 440 ($^4G_{9/2}$), 470 ($^4I_{13/2}$), 523 ($^4F_{3/2}$), 562 ($^4G_{5/2}$) และ 944 ($^4F_{11/2}$) นาโนเมตร (Yu et al., 2007: 367-375; Lakshminarayana and Jianrong, 2009: 1169 - 1180)ในขณะที่รูปภาพที่ 5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 900 - 2500 นาโนเมตร พบว่ามีสเปกตรัมการดูดกลืนแสง 7 พีค คือ 944 ($^6F_{11/2}$), 1088 ($^6F_{9/2}$), 1230 ($^6F_{7/2}$), 1379 ($^6F_{5/2}$), 1488 ($^6F_{3/2}$), 1534 ($^6H_{15/2}$) และ 1593 ($^6F_{1/2}$) นาโนเมตร (Yu et al., 2007: 367&Lakshminarayana and Jianrong, 2009: 1169)รวมทั้งหมด 12 พีค การดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วในช่วง UV-Vis-NIR ตั้งแต่ความเข้มข้น 0.00 จะไม่พบการดูดกลืนแสงของ Sm_2O_3ที่ความเข้มข้น0.05 ถึง0.10 mol%มีการดูดกลืนแสงของ Sm_2O_3 น้อยมาก และที่ความเข้มข้น 0.50 ถึง 2.00 mol% ลักษณะการดูดกลืนแสงจะอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วจะสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Sm_2O_3เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ที่ความยาวคลื่น 1230 นาโนเมตร จะให้สเปกตรัมการ

ดูดกลืนแสงที่สูงที่สุด โดยที่สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่มีค่าต่ำที่สุดและสูงที่สุดจะอยู่ที่ความเข้มข้นของ Sm_2O_3 เท่ากับ0.50 mol% และ 2.00 mol% ตามลำดับ



รูปภาพที่ 5ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น 200 - 2500 นาโนเมตร

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการหลอมแก้วซิงค์แบเรียมฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol%โดยทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1200 °C ในเบ้าหลอมอะลูมินา และศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของตัวอย่างแก้ว ตัวอย่างแก้วที่ได้จะมีความใสสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน และมีสีเหลืองเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm_2O_3ที่เพิ่มขึ้นความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วพบว่า ความหนาแน่นจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 – 2500 นาโนเมตรจะพบสเปกตรัมทั้งหมด 12 พีค คือ 402, 440, 470, 523, 562, 944, 1088, 1230, 1379, 1488, 1534 และ 1593 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่น 402 และ 1230 นาโนเมตร เป็นสเปกตรัมที่สูงที่สุดในช่วงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 2.00 mol%ผลการทดลองน่าจะเป็นแนวโน้มที่ดีในการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงและการเจือธาตุหายากอื่นๆ ต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับความร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Jose and Jimenez, A., 2014, “Enhanced photoluminescence properties of Sm^{3+} ions in Cu^{+} and Sn^{2+}co-dopedP$_2O_5$:BaO glass”, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol. 75 pp. 1334 - 1339.

[2] Xia, W., Yuan-qing, L., Shao-long, T.and Jun-yin, S., 2011, "Luminescence and energy transfer in Dy^{3+} /Tb^{3+} co - doped Cao - Al_2O_3 - B_2O_3 - RE_2O_3 glass",**Journal of Non-Crystalline Solids**,Vol. 52 pp. 3424 - 3429.

[3] Vijaya, R., Venkatramu, V., Babu, P., Jayasankar, C.K., Rodríguez-Mendoza, U.R.andLavín, V., 2013, "Spectroscopic properties of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphates glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 365, pp. 85 - 92.

[4] Zorenko,Y., K. Fabisiak, T. Zorenko, A. Mandowski, Qi Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich, G. Zhusupkalieva, 2013, "Comparative study of the luminescence of Al_2O_3:C and Al_2O_3 crystals under synchrotron radiation excitation", **Journal of Luminescence**, Vol. 144 pp. 41-44.

[5] Yu, C.L., Yen, H.C., Yu, F.L., Yee, S.C. and Yi, J.L., 2007, "Synthesis and luminescent properties of Ln^{3+} (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+})-doped", **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 439, pp. 367 - 375.

[6] Lakshminarayana, G. and Jianrong, Q.,2009,"Photoluminescence of Pr^{3+}, Sm^{3+} and Dy^{3+}: SiO_2 - Al_2O_3 - LiF - GdF_3 glass ceramicsand Sm^{3+}, Dy^{3+} : GeO_2 - B_2O_3 - ZnO - LaF_3 glasses",**Physica B**, Vol.404 pp. 1169 - 1180.