การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของแก้ว LiBaGdSi ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+}

Studies on Luminescence Properties of Dy^{3+} Ions doped LiBaGdSi Glasses

มนธิรา สอ้าง[1] และณัฐพล ศรีสิทธิโภคกุล[1,2*]

[1]สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[2]ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[*]Nattapon2004@gmail.com

บทคัดย่อ

สมบัติทางกายภาพ ทางแสง และการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างในระบบลิเธียม-แบเรียม-ซิลิโกบอเรต (LiBaGdSi) ที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+} ได้ถูกศึกษาด้วยการวัดค่าความหนาแน่น ดัชนีหักเห การดูดกลืนแสง และการเปล่งแสง โดยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างในช่วงอัลตราไวโอเลต วิซิเบิล และช่วงอินฟราเรดใกล้นั้นจะพบพีคการดูดกลืน 9 พีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 345 383 442 734 788 888 1083 1252 และ 1658 nm สำหรับสเปกตรัมการกระตุ้นด้วยแสงของแก้วตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์ เมื่อกำหนดความยาวคลื่นสำหรับการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 575 nm ซึ่งจะพบว่าแก้วตัวอย่างสามารถถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นต่างกัน 12 ความยาวคลื่น คือ 247 254 276 297 313 325 350 364 387 425 453 และ 472 nm โดยพีคการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 350 nm

คำสำคัญ: ดิสโพรเซียมออกไซด์ แก้ว คุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางแสง คุณสมบัติทางการเปล่งแสง

Abstract

The physical, optical, and luminescence properties of trivalent dysprosium (Dy^{3+}) doped with lithium-barium-gadolinium-silicate (LiBaGdSi) glasses have been studied through density, refractive index, absorptionand luminescnce measurements. The UV-Vis-NIR absorption spectra of the Dy^{3+} doped LiBaGdSi glasses consisted nine bands that were located at 345, 383, 442, 734, 788, 888, 1083, 1252 and 1658 nm. The excitation spectra of Dy^{3+} doped LiBaGdSi glasses with different concentration were recorded by choosing emission wavelength as 575 nm. There were twelve bands observed in excitation spectra at 247, 254, 276, 297, 313, 325, 350, 364, 387, 425, 453 and 472 nm. Among the various excitation wavelengths, the excitation at 350 nm.

Keywords: dysprosium oxide, glasses, physical properties, optical properties, luminescence properties

1. บทนำ

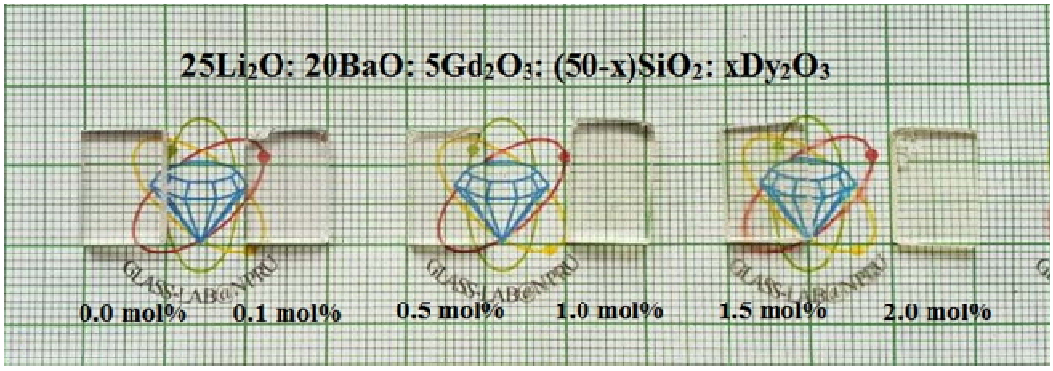
ในคริสต์ศตวรรษที่ 21 วัสดุที่มีสมบัติการเปล่งแสง (Luminescence) กำลังเป็นสิ่งที่ได้รับความนิยม สนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับแหล่งกำเนิดแสง และเครื่องมือตรวจวัดรังสี ลิเทียมเป็นตัวช่วยหลอม และช่วยเพิ่มการไหลตัวของเคลือบขณะหลอม เพิ่มความมันวาว แบเรียมช่วยเพิ่มความแข็งแรงของเคลือบ ทำให้ทนต่อการขูดขีด แกโดลิเนียมช่วยให้ดิสโพรเซียมแปล่งแสงได้ดีขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีการเตรียมแก้วลิเทียมแบเรียมแกโดลิเนียมซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+} เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติการเปล่งแสง รวมทั้งทำการวิเคราะห์อิทธิพลของความเข้มข้นของการเจือที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ เพื่อเป็นองค์ความรู้ชั้นสูงทางด้านวัสดุในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทางแสง (Optical material) ด้านต่าง ๆ ต่อไป

2. วิธีการทดลอง

แก้วลิเทียมแบเรียมแกโดลิเนียมซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ Dy^{3+} ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมขึ้นมาโดยใช้ระบบองค์ประกอบทางเคมี $25Li_2O$: $20BaO$: $5Gd_2O_3$: $(50\text{-}x)SiO_2$: xDy_2O_3 (เมื่อ x เท่ากับ 0.0 0.1 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 เปอร์เซนต์โดยโมล) โดยใช้เทคนิคการหลอมและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยอุณหภูมิที่ 1,200 ^{0}C เป็นเวลา 3 ชม. หลังจากนั้น สารเคมีที่หลอมเหลวดังกล่าวจะถูกนำออกมาเทลงในแม่พิมพ์เหล็กสเตนเลสที่อุณหภูมิห้องเพื่อจัดรูปเป็นชิ้นงาน ชิ้นงานที่กำลังเย็นตัวถูกนำไปอบความร้อนที่อุณหภูมิ 500 ^{0}C นาน 3 ชม. เพื่อลดความเครียดที่เกิดจากการเย็นตัวในเนื้อแก้ว นำแก้วที่เย็นตัวแล้วไปขัดให้มีขนาด 1.0 × 1.5 × 0.3 cm^3 เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติด้านต่าง ๆ ของแก้วต่อไป เมื่อได้ตัวอย่างแก้วจากการหลอมแล้ว หลังจากนั้นจึงมาศึกษาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ และการเปล่งแสง ได้แก่ ค่าดัชนีหักเหของแสง ค่าความหนาแน่น ค่าการดูดกลืนแสง และค่าการเปล่งแสง

3. ผลการวิจัย

แก้วที่เติม Dy_2O_3 ซึ่งมีปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 0.0 0.1 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 mol% พบว่าแก้วตัวอย่างที่ได้มีลักษณะโปร่งใส มีสีเหลืองอ่อนจากอิทธิพลของไอออนของ Dy^{3+} ดังแสดงในรูปที่ 1



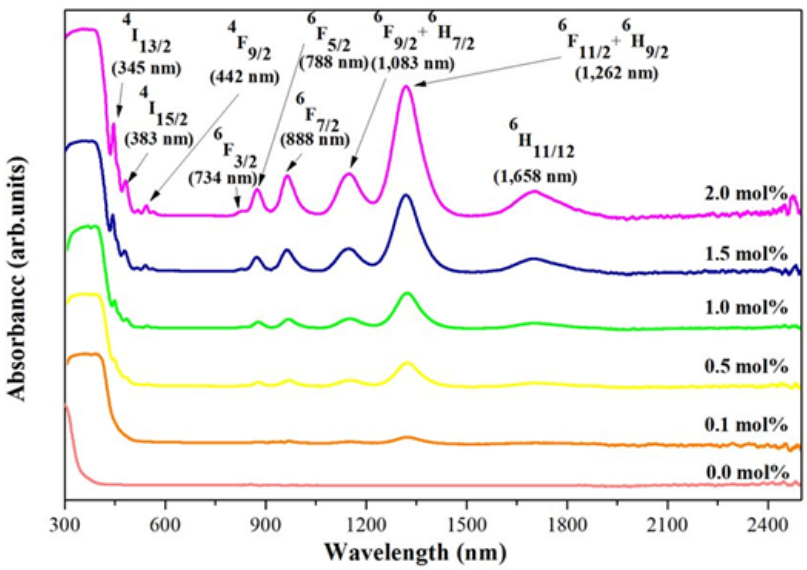
รูปที่ 1 ลักษณะของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยDy_2O_3

จากการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของแก้วตัวอย่างที่เติม Dy_2O_3 ปริมาณความเข้มข้น 0.0 0.1 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 เปอร์เซนต์โดยโมล มีค่าอยู่ระหว่าง 3.7583 ± 0.0077 ถึง 3.9466 ± 0.0062 g/cm^3 เนื่องจากมวลโมเลกุลของ Dy_2O_3 มีค่ามากกว่า SiO_2 จึงทำให้มวลโมเลกุลรวมมีค่ามากขึ้น ส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของแก้วมีค่าเพิ่มมากขึ้น ค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่างมีค่าอยู่ระหว่าง 22.9345 ถึง 23.4542 cm^3/mol โดยในช่วงความเข้มข้น 0.0 ถึง 0.1 เปอร์เซนต์โดยโมล มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีการจับพันธะของ Dy_2O_3 ในโครงสร้างแก้ว ในช่วงความเข้มข้น 0.1 ถึง 1.0 เปอร์เซนต์โดยโมล มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากการจับพันธะลดลง ในช่วงความเข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีการจับพันธะของ Dy_2O_3 ในโครงสร้างแก้ว ในช่วงความเข้มข้น และช่วง 2.0 มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีการจับพันธะของ Dy_2O_3 ในโครงสร้างแก้ว และมีค่าดัชนีหักเหอยู่ในช่วง 1.6487 ± 0.0001 ถึง 1.6538 ± 0.0001 ไม่พบความสัมพันธ์ที่ชัดเจนระหว่างค่าดัชนีหักเหของแก้วตัวอย่างกับความเข้มข้น Dy_2O_3 โดยแก้วตัวอย่างที่เติม Dy_2O_3 มีค่าดัชนีหักเหที่มากกว่าแก้วใสที่ไม่เติม Dy_2O_3 ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล และดัชนีหักเหกับความเข้มข้นของแก้วที่เติม Dy_2O_3

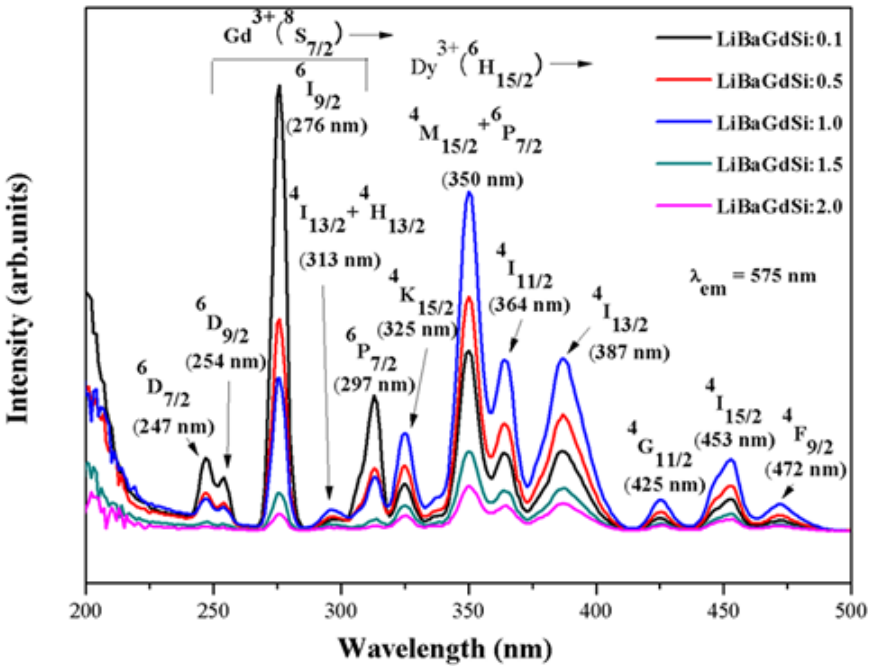
ความเข้มข้นของ Dy_2O_3 (mol%)	**ความหนาแน่น (g/cm^3)**	**ปริมาตรเชิงโมล (cm^3/mol)**	**ค่าดัชนีหักเห**
0.0	3.7583± 0.0077	22.9641	1.6487 ± 0.0001
0.1	3.7768 ± 0.0079	22.9345	1.6537 ± 0.0001
0.5	3.8131 ± 0.0018	23.0444	1.6537 ± 0.0001
1.0	3.8218 ± 0.0084	23.4013	1.6539 ± 0.0001
1.5	3.8953 ± 0.0127	23.3614	1.6538 ± 0.0002
2.0	3.9466 ± 0.0062	23.4542	1.6538 ± 0.0001

จากการวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงแก้วด้วยเครื่อง UV-Visible-Spectrophotometer ของแก้วตัวอย่างที่เจือ Dy_2O_3 ปริมาณตั้งแต่ 0.0 0.1 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 mol% ในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 nm แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 9 พีค โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 345 383 442 734 788 888 1,083 1,262 และ 1,658 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ $^4I_{15/2}$ $^4F_{9/2}$ $^6F_{3/2}$ $^6F_{5/2}$ $^6F_{7/2}$ $^6F_{9/2}$+$^6H_{7/2}$ $^6F_{11/2}$+$^6H_{9/12}$ และ $^6H_{11/12}$ ตามลำดับ โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมการดูดกลืนของแสงของแก้วตัวอย่างเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ Dy_2O_3 เพิ่มขึ้นจะมีการดูดกลืนแสงได้ดีขึ้นตามลำดับ ส่วนใหญ่เป็นการดูดกลืนในช่วงวิซีเบิลจนถึงช่วงอินฟาเรดโดยที่ความยาวคลื่น 300 ถึง 2500 nm

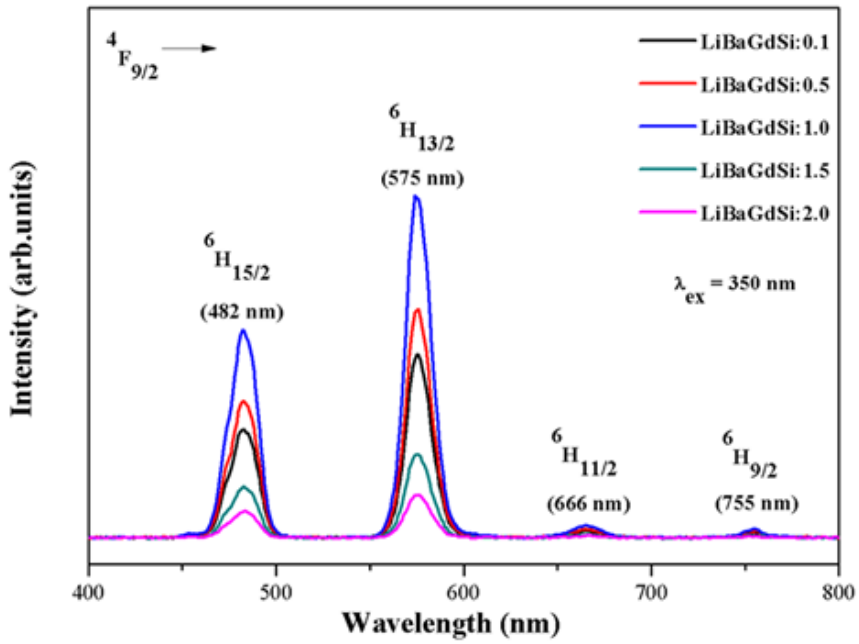


รูปที่ 2 ค่าการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วย Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 2,500 nm

การวิเคราะห์สเปกตรัมการกระตุ้นแสง สเปกตรัมการกระตุ้นถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 500 nm ซึ่งถูกกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 575 nm พบว่าสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 10 พีค โดย 3 พีค แรกเป็นของ Gd และ 7 พีค หลังเป็นของ Dy_2O_3 ซึ่งพีคของ Gd_2O_3 การกระตุ้นเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 247 254 276 และ 313 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$) → $^6D_{7/2}$ $^6D_{9/2}$ $^6I_{9/2}$ และ $^6P_{7/2}$, ตามลำดับส่วนพีคของ Dy_2O_3 การกระตุ้นเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 297 325 350 364 387 425 453 และ 472 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน Dy^{3+} ($^6H_{15/2}$) → $^4I_{13/2}$+$^4H_{13/2}$ $^4K_{15/2}$ $^4M_{15/2}$+$^6P_{7/2}$ $^4I_{11/2}$ $^4I_{13/2}$ $^4G_{11/2}$ $^4I_{15/2}$ และ $^4F_{9/2}$, ตามลำดับ โดยสเปกตรัมการกระตุ้นของ Gd^{3+} ที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 276 nm และสเปกตรัมการกระตุ้นของ Dy_2O_3 ที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 350 nm ดังรูปภาพที่ 3 ส่วนการวิเคราะห์สเปกตรัมการคายพลังงาน สเปกตรัมการเปล่งแสงถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 nm ความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้น คือ 350 nm แหล่งกำเนิดของแสง คือ หลอดไฟแฟลช (Xenon Flash Lamp) แสดงดังรูปที่ 4.7 จากรูปพบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีค ในช่วง Vis ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 482 575 666 และ 755 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงาน $^4F_{9/2}$ → $^6H_{15/2}$ $^6H_{13/2}$ $^6H_{11/2}$ และ $^6H_{9/2}$ ตามลำดับ โดยสเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 575 nm โดยแก้วที่เติม Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้น 1.0 mol% ดังรูปที่ 4



รูปที่ 3 ค่าสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วย Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 500 nm



รูปที่ 4 ค่าสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือ Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันในช่วง ความยาวคลื่น 400 ถึง 800 nm

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของแก้วตัวอย่างที่เจือ Dy_2O_3 ปริมาณตั้งแต่ 0.0 0.1 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสง และการเปล่งแสง ผลที่ได้พบว่า ค่าความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล และดัชนีหักเหของระบบแก้วมีความสัมพันธ์ที่ไม่ชัดเจน เมื่อวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 - 2500 nm พบจำนวนยอดพีคของการดูดกลืนแสงจำนวน 9 ยอดพีค ที่ความยาวคลื่น 345 383 442 734 788 888 1,083 1,262 และ 1,658 nm สังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 10 พีค โดย 3 พีคแรกเป็นของ Gd_2O_3 และ 7 พีค หลังเป็นของ Dy_2O_3 เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 575 nm โดยสเปกตรัมการกระตุ้นของ Gd_2O_3 ที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 276 nm ซึ่งสอดคล้องกับระดับพลังงาน คือ $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2}$ และสเปกตรัมการกระตุ้นของ Dy_2O_3 ที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 350 nm ซึ่งสอดคล้องกับระดับพลังงาน คือ $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{15/2}$ และได้ทำการวัดสเปกตรัมการคายพลังงานเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นคือ 350 nm พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีค โดยสเปกตรัมการคายพลังงานที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 575 nm โดยแก้วที่เติม Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้น 1.0 mol%

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

Ju, Guifang; Hu, Yihua; Chen, Li; Wang, Xiaojuan; Mu, Zhongfei; Wu, Haoyi; Kang, Fengwen 2012, Luminescence properties of Y_2O_3:Bi^{3+}, Ln^{3+} (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Ho) and the sensitization of Ln^{3+} by Bi^{3+}, **Journal ofLuminescence** Vol.132, pp.1853-1859.

Wojciech A. Pisarski, JoannaPisarska, RadosławLisiecki, GrazynaDominiak-Dzik, 2012, Luminescence quenching of Dy3+ ions in lead bismuthate glasses, **Journal of Luminescence**, Vol.531, pp.114-118.

Thakre P.S, Gedam S.C, Dhoble S.J, Atram R.G, 2011, Luminescence of KCaSo4Cl: X, Y (X=Eu or Ce; Y=Dy or Mn) halosulfate material, **Journal of Luminescence**, Vol.131, pp.1612-1616.

Shanmugavelu B, Kumar V, V.Ravi Kanth, 2014, Luminescence studies of Dy3+ doped bismuth zinc borate glasses, **Journal of Luminescence**, Vol.146, pp.358-363.

Yan Hao, Ju Cao, 2016, Structure and luminescence of Dy3+ doped CaO – B_2O_3 – SiO_2 glasses, **Journal of Luminescence**, Vol.493, pp.68-71.

J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kaewjaeng, S. Kothan, H.J. Kim, 2016, Luminescence characteristics of Dy^{3+} doped Gd_2O_3-CaO-SiO_2-B_2O_3scintillating glasses, **Journal ofLuminescence** Vol.34, pp.583.