สมบัติการเปล่งแสงของแก้วลูทีเชียมแคลเซียมซิลิโกบอเรต ที่เจือด้วยไอออนของเพรซีโอดิเมียม

Luminescence Properties of Lutetium Calcium Silico Borate Glasses Doped with Pr^{3+} Ions

กีรติ เกิดศิริ* และจักรพงษ์ แก้วขาว

สาขาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
**keyrati@hotmail.com*

บทคัดย่อ

แก้วตัวอย่างลูทีเชียมแคลเซียมซิลิโกบอเรตที่เจือด้วยไอออนของธาตุเพรซีโอดิเมียมในสูตร Lu_2O_3-CaO-SiO_2-B_2O_3 ถูกเตรียมด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เพื่อศึกษาสมบัติการเปล่งแสง ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบว่า แก้วตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 445, 470, 483, 589, 1007, 1420, 1516 และ 1917 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อกระตุ้นแก้วตัวอย่างด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จะทำให้แก้วเปล่งแสงสีแดงที่มีความยาวคลื่น 625 นาโนเมตร โดยแก้วตัวอย่างที่เจือด้วย Pr^{3+} ในปริมาณ 0.1 mol% จะสามารถเปล่งแสงสีแดงที่มีความเข้มสูงสุด

คำสำคัญ: แก้ว, เพรซีโอดิเมียม, การดูดกลืนแสง, การเปล่งแสง

Abstract

Lutetium calcium silico borate glasses (LuCSB) doped with Pr^{3+} ions in chemical formula of Lu_2O_3-CaO-SiO_2-B_2O_3 have been synthesized by conventional quenching technique to study their luminescence properties. The results found that there are eight obvious absorption peaks occur at 445, 470, 483, 589, 1007, 1420, 1516 and 1917 nm, respectively. For Pr^{3+} doped as-prepared glasses, an emission band centered at 625 nm has been observed with the excitation wavelength of 325 nm. In addition, a glass doped with 0.1 mol% of Pr_2O_3 showed the strongest intensity in emission spectra.

Keywords: glasses, praseodymium, absorption, luminescence

1. บทนำ

ในช่วงหลายปีผ่านมา วัสดุแก้วที่เติมไอออนของธาตุหายาก (rare earth ions, RE^{n+}) ได้รับความสนใจอย่างสูงในวงการวัสดุทางแสง (optical devices) เลเซอร์ของแข็ง (solid state laser) ตัวขยายสัญญาณแสง (optical amplifier) อุปกรณ์แสดงผล (display devices) รวมถึงในด้านการแพทย์ เช่น วัสดุตรวจวัดรังสีแกมมา (scintillator) (Zhang et al., 2012: 223), (Lakshminarayana and Qiu, 2009: 630) เป็นต้น วัสดุแก้วที่มีการเติมไอออนของธาตุหายากนั้นจะเกิดปรากฏการณ์เปล่งแสง (luminescnece) ที่ดี ซึ่งการเปล่งแสงลูมิเนสเซนต์นั้นจะสอดคล้องกับการลดสถานะของอิเล็กตรอนในชั้น 4f - 4f และชั้น 4f - 5d ของธาตุหายาก โดยการลดสถานะของชั้น 4f - 4f นั้น จะให้การเปล่งแสงที่ดีตั้งแต่แสงในย่านอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) จนถึงย่านอินฟราเรด (infrared) ซึ่งเป็นผลมาจากการกำบังของอิเล็กตรอนในวง 5s หรือ 5p (Zhang et al., 2010: 777), (Brahmachary et al., 2014: 6) ในการพัฒนาวัสดุแก้วชนิดใหม่ดังกล่าวจึงจำเป็นยิ่งที่จะต้อง

มีความรู้พื้นฐานมากเพียงพอต่อการพัฒนา ดังนั้นการวิเคราะห์คุณสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุแก้วที่เติมธาตุหายากจึงมีความน่าสนใจในปัจจุบัน เพราะแก้วเป็นวัสดุที่มีราคาต้นทุนการผลิตไม่แพง มีกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน และขึ้นรูปได้ง่าย ดังนั้นหากนักวิจัยสามารถพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ด้วยการเติมไอออนของธาตุหายากจะทำให้คุณสมบัติทางแสงเปลี่ยนไป และน่าจะใช้เป็นข้อมูลในการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ได้ในราคาต้นทุนต่ำ

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงศึกษากระบวนการเตรียมและอิทธิพลของไอออนของธาตุเพรซีโอดิเมียมที่มีต่อสมบัติการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของแก้วลูทีเชียมซิลิโกบอเรต เนื่องจาก Pr^{3+} ไอออน สามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงได้ดีในช่วงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) และอินฟราเรด (infrared) (Brahmachary et al., 2014: 6)

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมแก้วตัวอย่าง

แก้วลูทีเชียมแคลเซียมซิลิโกบอเรต (LuCSB) ที่เจือด้วยไอออนของธาตุเพรซีโอดิเมียมถูกเตรียมด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว โดยแก้วตัวอย่างมีสูตรทางเคมีคือ $25Lu_2O_3 : 10CaO : 20SiO_2 : (55\text{-}x)B_2O_3 : xPr_2O_3$ เมื่อ x คือ ความเข้มข้นของ Pr_2O_3 ซึ่งมีค่า 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 mol% สารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการเตรียมแก้วตัวอย่าง ได้แก่ ลูทีเชียมออกไซด์ (Lu_2O_3) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) กรดบอริค (H_3BO_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และเพรซีโอดีเมียมออกไซด์ (Pr_2O_3) ถูกนำมาชั่งให้มีน้ำหนักรวม 10 กรัม แล้วผสมลงในเบ้าอะลูมินาทนอุณหภูมิสูง จากนั้นจึงนำไปหลอมในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1500 $^{\circ}$C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สารเคมีตั้งต้นหลอมละลายกลายเป็นน้ำแก้วเหลวที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยการเทน้ำแก้วเหลวลงในแม่พิมพ์สแตนเลส และเพื่อเป็นการลดความเครียด (strain) ที่เกิดขึ้นภายในเนื้อแก้ว แก้วตัวอย่างจะถูกนำไปอบในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 450 $^{\circ}$C หลังจากนั้นจึงปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง และนำแก้วตัวอย่างไปขัดและตัดให้มีขนาด 0.5 x 1.0 x 0.3 cm^3 เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือเชิงวิทยาศาสตร์ต่อไป

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่างที่เตรียมในงานวิจัยนี้

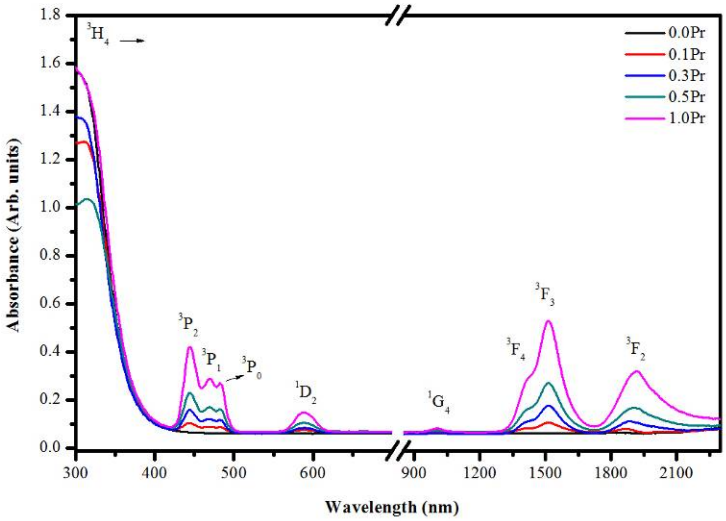
Sample no.	Glass compositions
1	$25.0Lu_2O_3 : 10.0CaO : 20.0SiO_2 : 55.0B_2O_3$
2	$25.0Lu_2O_3 : 10.0CaO : 20.0SiO_2 : 54.9B_2O_3 : 0.1Pr_2O_3$
3	$25.0Lu_2O_3 : 10.0CaO : 20.0SiO_2 : 54.7B_2O_3 : 0.3Pr_2O_3$
4	$25.0Lu_2O_3 : 10.0CaO : 20.0SiO_2 : 54.5B_2O_3 : 0.5Pr_2O_3$
5	$25.0Lu_2O_3 : 10.0CaO : 20.0SiO_2 : 54.0B_2O_3 : 1.0Pr_2O_3$

2.2 การศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของแก้วตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์สมบัติด้านการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 300 – 2300 นาโนเมตร โดยใช้เครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer รุ่น UV-3600 ของบริษัท Shimadzu และศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างด้วยเครื่อง Fluorescence Spectrometer รุ่น Cary Eclipse ของบริษัท Agilent ซึ่งสมบัติทั้งหมดของแก้วตัวอย่างนั้นถูกศึกษาที่อุณหภูมิห้อง

3. ผลการวิจัย

3.1 การดูดกลืนแสง



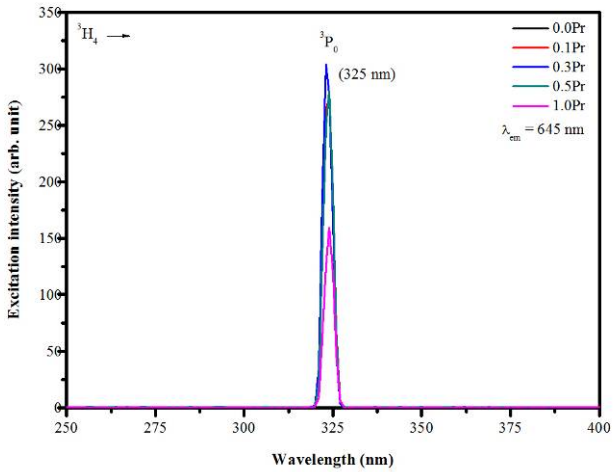
รูปภาพที่ 1 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วที่เจือไอออนของ Pr^{3+} (Zhang et al., 2015: 85)

การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (absorption spectra) ของแก้วตัวอย่างที่เจือ Pr^{3+} ไอออนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงดังรูปภาพที่ 1 โดยพบว่าแก้วตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว (visible light) และในช่วงอินฟราเรดใกล้ (near infrared) ซึ่งประกอบด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 445, 470, 483, 589, 1007, 1420, 1516 และ 1917 นาโนเมตร ซึ่งพีคการดูดกลืนทั้งหมดที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่า ภายหลังที่ Pr^{3+} ไอออนดูดกลืนพลังงานแล้วจะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น $^3H_4$ ไปยังสถานะกระตุ้นต่าง ๆ คือ $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1D_2$, $^1G_4$, $^3F_4$, $^3F_3$, และ $^3F_2$ (Zhang et al., 2015: 85) ตามลำดับ และยังพบว่าความสูงของพีคการดูดกลืนเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของ Pr^{3+} ที่เจือลงในแก้วตัวอย่างเพิ่มขึ้น

3.2 การเปล่งแสง

3.2.1 สเปกตรัมการกระตุ้นด้วยแสง (excitation spectra)

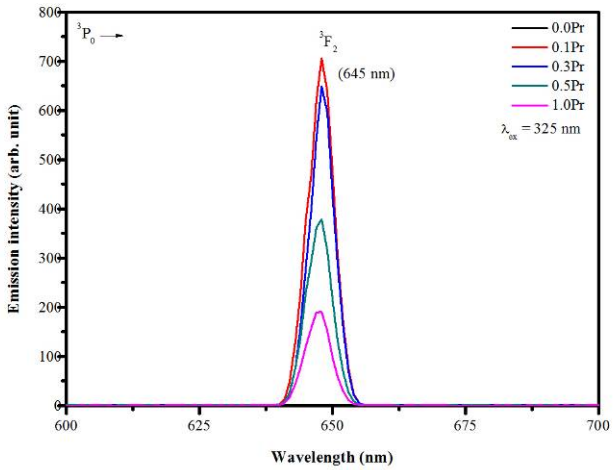
ในรูปภาพที่ 2 แสดงสเปกตรัมการกระตุ้นด้วยแสงของแก้วตัวอย่างซึ่งมีการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 645 นาโนเมตร จากการศึกษาพบพีคของการกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของ Pr^{3+} ไอออนจากสถานะพื้น $^3H_4$ ไปยังสถานะกระตุ้น $^3P_0$ (Mitra and Jana, 2015: 245) ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกพีคของการกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร เพื่อนำไปศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างต่อไป



รูปภาพที่ 2 สเปกตรัมการกระตุ้นด้วยแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือไอออนของ Pr^{3+} ซึ่งมีการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 645 นาโนเมตร

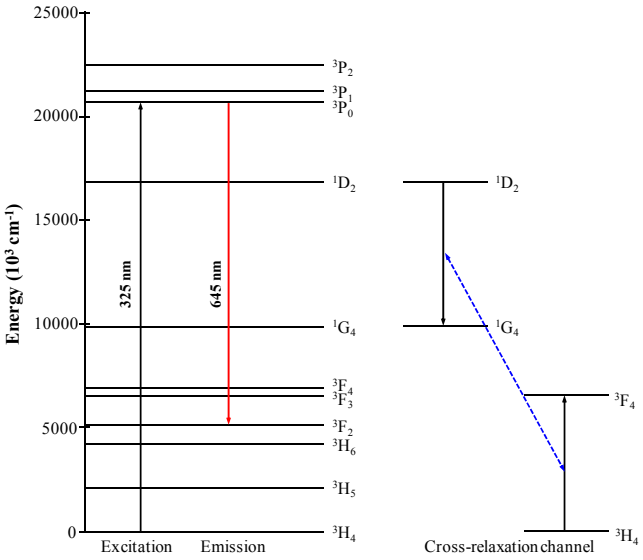
3.2.2 สเปกตรัมการเปล่งแสง (emission spectra)

เมื่อแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของ Pr^{3+} ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จะเกิดการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 645 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปภาพที่ 3 ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Pr^{3+} จากสถานะกระตุ้น $^3P_0$ ไปยังสถานะที่ต่ำกว่า $^3F_2$ (Zhang et al., 2015: 85) และเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของการเปล่งแสงจะพบว่าแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของ Pr^{3+} ที่ความเข้มข้น 0.1 mol% จะเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงสุด และเมื่อความเข้มข้นของ Pr^{3+} เพิ่มขึ้น ความเข้มของการเปล่งแสงจะลดลง ตามลำดับ ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิด Concentration quenching effect (Rajesh et al., 2014: 841)



รูปภาพที่ 3 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือไอออนของ Pr^{3+} เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร

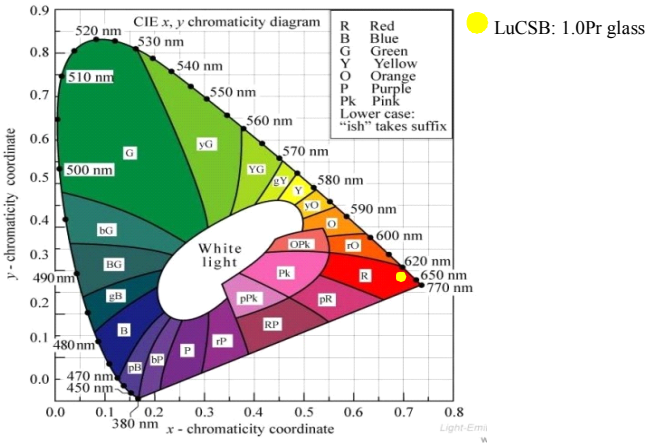
เพื่อให้เห็นถึงกลไกการเกิดการเปล่งของ Pr^{3+} ไอออน สามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพการเปลี่ยนระดับพลังงาน (energy diagram) ในรูปภาพที่ 4 กล่าวคือ เมื่อไอออนของ Pr^{3+} ที่อยู่ภายในแก้วตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จะทำให้ Pr^{3+} เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น $^3H_4$ ไปสู่สถานะกระตุ้น $^3P_0$ และต่อมาจึงลดระดับพลังงานลงมาสู่สถานะกระตุ้น $^3F_2$ โดยการเปล่งแสงสีแดงที่มีความยาวคลื่น 645 นาโนเมตร



รูปภาพที่ 4 แผนภาพการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Pr^{3+} ไอออนในแก้วตัวอย่าง (Zhang et al., 2012: 223), (Brahmachary et al., 2014: 6)

3.2.3 การวิเคราะห์สีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity

ผู้วิจัยได้นำข้อมูลสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของ Pr^{3+} ที่มีความเข้มข้น 0.1 mol% ซึ่งเป็นแก้วตัวอย่างที่สามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มแสงสูงสุดมาวิเคราะห์สีตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity ที่แสดงค่าอยู่ในรูปของคู่อันดับ (x, y) ผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อกระตุ้นแก้วตัวอย่างด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จะทำให้แก้วเกิดการเปล่งแสงสีแดงที่มีค่าพิกัดของคู่อันดับ (x, y) เป็น (0.71, 0.28) ตามมาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity



รูปภาพที่ 5 CIE 1931 Chromaticity ของแก้วตัวอย่างที่เจือด้วยไอออนของ Pr^{3+} ที่มีความเข้มข้น 0.1 mol%

4. บทสรุป

แก้วตัวอย่างลูทีเชียมแคลเซียมซิลิโกบอเรตที่เจือด้วยไอออนของ Pr^{3+} ที่เตรียมในงานวิจัยนี้มีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาวและอินฟราเรดใกล้ที่ความยาวคลื่น 445, 470, 483, 589, 1007, 1420, 1516 และ 1917 นาโนเมตร ที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Pr^{3+} จากสถานะพื้นไปยังสถานกระตุ้นต่าง ๆ และเมื่อกระตุ้นแก้วตัวอย่างด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 325 นาโนเมตร จะทำให้แก้วเปล่งแสงสีแดงที่มีความยาวคลื่น 625 นาโนเมตร โดยตัวอย่างแก้วที่เจือ Pr^{3+} ในปริมาณ 0.1 mol% จะสามารถเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงสุด ดังนั้นจึงมีความไปได้ในการพัฒนาแก้วตัวอย่างสำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ (laser medium) สีแดง

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานวิจัย รวมถึงสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้ความอนุเคราะห์และอำนวยความสะดวกในการทำวิจัยเป็นอย่างดียิ่ง

6. เอกสารอ้างอิง

Brahmachary, K., Rajesh, D., Babu, S. and Ratnakaram, Y.C. (2014). Investigations on spectroscopic properties of Pr^{3+} and Nd^{3+} doped zinc-alumino-sodium-phosphate (ZANP) glasses. **Journal of Molecular Structure**, 2014 (1064), 6-14.

Lakshminarayana, G. and Qiu, J. (2009). Enhancement of Pr^{3+} luminescence in TeO_2–ZnO–Nb_2O_5–MoO_3 glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009 (478), 630-635.

Mitra, S. and Jana, S. (2015). Intense orange emission in Pr^{3+} doped lead phosphate glass. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2015 (85), 245-253.

Rajesh, D., Ratnakaram, Y. C., Seshadri, M., Balakrishna, A. and Krishna, T. S. (2012). Structural and luminescence properties of Dy3+ ion in strontium lithium bismuth borate glasses. **Journal of Luminescence**, 2012 (132), 841-849.

Zhang, F., Bi, Z., Huang, A. and Xiao, Z. (2015). Luminescence and Judd–Ofelt analysis of the Pr^{3+} doped fluorotellurite glass. **Journal of Luminescence**, 2015 (160), 85-89.

Zhang, F., Xiao, Z., Yan, L., Zhu, F. and Huang, A. (2010). Visible luminescence properties of Er^{3+}-Dy^{3+} codoped tellurite glasses. **Applies Physics A: Material Science & Processing**, 2010 (101), 777-780.

Zhang, L., Dong, G., Peng, M. and Qiu, J. (2012). Comparative investigation on the spectroscopic properties of Pr^{3+}-doped boro-phosphate, boro-germo-silicate and tellurite glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2012 (93), 223-227.