การเตรียมและสมบัติของแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ Fabrication and Properties of Zinc Sodium Aluminium Borate Glasses Doped With Eu_2O_3

กิติพันธ์ บุญอินทร์[1,2*], จรรญา กัลยา[1], ภัทรวจี ยะสะกะ[1,2] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

[1]คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[2]ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
[*]kboonin@hotmail.com

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตถูกเตรียมขึ้นจากองค์ประกอบสูตร (70-x)B_2O_3-10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3) โดย $0.0 \le X \le 2.5$ (เปอร์เซ็นต์โมลของ Eu_2O_3) ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และการลูมิเนสเซนซ์ของระบบแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรต เพื่อให้เข้าใจบทบาทของ Eu_2O_3 ผลที่ได้พบว่า ความหนาแน่นของระบบแก้วที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลงเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ระหว่าง 0.5 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล เมื่อวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 2,500 นาโนเมตรของยูโรเพียมออกไซด์ พบว่า ค่าความเข้มข้นของพีคการดูดกลืนแสงสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของยูโรเพียมออกไซด์ นอกจากนี้ได้ตรวจสอบสมบัติการเปล่งแสงของ Eu^{3+} ที่เจือในระบบแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรต จากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร พบพีคการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578, 590, 613, 651 และ 698 นาโนเมตร

คำสำคัญ: แก้วซิงค์บอเรต, ยูโรเพียมออกไซด์, สมบัติทางแสง, สมบัติทางลูมิเนสเซนซ์

Abstract

Eu^{3+} -dope zinc sodium aluminium borate glasses of the composition (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O_3 -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 with $0.0 \le x \le 2.5$ (in mol% of Eu_2O_3) have been synthesized by conventional melt quenching technique at 1,100 °C for 3 hours. In order to understand the role of Eu_2O_3 in zinc sodium aluminium borate glasses systems, the physical, optical and luminescence properties were investigated. The results showed that the density increased whereas the molar volume decreased with increasing Eu_2O_3 concentrations. The optical absorption spectra of glasses were measured in the wavelength range of 200 – 2,500 nm for Eu^{3+}. The intensity of all absorption bands increased with increasing Eu_2O_3. In addition, the luminescence properties of Eu^{3+} -dope zinc sodium aluminium borate glasses system were carried out using excitation wavelengths of 394 nm, the luminescence peaks around 578, 590, 613, 651 and 698 nm were observed.

Keywords: zinc borate glass, europium oxide, optical properties, photoluminescence

1. บทนำ

แก้วบอเรต (Borate Glass) เป็นแก้วอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก และสามารถฟอร์มตัวเป็นแก้วได้ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ มีความหนืดสูง มีโครงสร้างของอะตอมที่ง่ายไม่ซับซ้อน มีค่าดัชนีหักเหสูง มีสมบัติการส่งผ่านแสงดี มีเสถียรภาพทางเคมีที่ดี คือไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีเช่นกัน [1] จากคุณสมบัติดังกล่าวทำให้แก้วบอเรตนิยมนำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมแก้ว เป็นเพราะมีความแข็งแรงของพันธะสูงในโครงสร้างบอเรตประกอบด้วยอะตอมของโบรอน (B^{3+}) จับกันกับอะตอมของออกซิเจน ซึ่งจะสามารถฟอร์มตัวเป็นแก้วได้ โครงสร้างของ BO_3 จับกันเป็นลักษณะสามเหลี่ยมอยู่ที่มุมของแต่ละพันธะในโครงสร้างแบบสุ่ม แก้วบอเรตนิยมนำมาใช้งานทางด้านวัสดุป้องกันรังสี เนื่องจากมีค่าเลขอะตอมยังผลใกล้เคียงกับเนื้อเยื่อของมนุษย์ อีกทั้งยังนำมาใช้งานในด้านอุปกรณ์ทางแสง [2]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) เป็นส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญในการฟอร์มตัวเป็นแก้ว แก้วที่มีซิงค์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบจะทำให้แก้วมีจุดหลอมเหลวต่ำ ซึ่งง่ายต่อการหลอมแก้วในห้องปฏิบัติการ มีค่าดัชนีหักเหสูง มีสมบัติทางกายภาพที่ดี สมบัติทางเคมีที่ดี และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี เนื่องจากเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ลงในแก้วแล้วจะช่วยลดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน นิยมนำมาใช้งานทางการค้าเนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพราะสามารถนำมาใช้แทนตะกั่วได้ อีกทั้งยังนำมาใช้ในงานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุเซรามิก เป็นต้น [3]

โซเดียมออกไซด์ (Sodium Oxide) เป็นส่วนประกอบที่ช่วยในด้านการลดอุณหภูมิใน กระบวนการหลอมแก้ว มีความยืดหยุ่น ในจำพวกด่างด้วยกันจะมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวสูงที่สุด มีผลทำให้เคลือบทนต่อการกัดกร่อน ลดแรงตึงผิว และมีความยืดหยุ่น (Elasticity) สูงกว่าฟลักซ์อื่น ๆ สารที่ให้โซเดียมออกไซด์ ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate) โซเดียมไนเตรต (Sodium Nitrate) หรือโซดาไนเตอร์ (Soda Niter) โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride) บอแรกซ์ (Borax) เศษแก้ว (Cullet) ไครโอไลต์ (Cryolite) และโซดาเฟลด์สปาร์ หรืออัลไบต์ (Soda Feldspar or Albite) Na_2O_3 มักใช้ในเซรามิกและแก้ว ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการนำมาเป็นสารประกอบลงในแก้ว [4]

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) มีชื่อเรียกโดยทั่วไปว่า อะลูมินา เป็นผงสีขาว เป็นสารที่มีความแข็งแรง อะลูมินาที่เกิดขึ้นในธรรมชาติจะอยู่ในแร่ Corundum ซึ่งเป็นผลึกที่มีโครงสร้างแข็งแรงเกือบเท่าเพชร ซึ่งใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขว้าง และมีราคาถูกกว่าเพชรมาก ซึ่งแก้วที่มีปริมาณอะลูมิเนียมออกไซด์สูงจะทำให้แก้วนั้นมีความทนทานต่อการสึกกร่อนและสารเคมีได้ดีขึ้น [4]

ยูโรเพียมออกไซด์ (Europium Oxide) เติมลงในแก้วเพื่อต้องการใช้เป็นสารเรืองแสง เลเซอร์ อุปกรณ์เกี่ยวกับการกรองแสง อุตสาหกรรมกระจกและอุตสาหกรรมเครื่องแก้ว ยูโรเพียมออกไซด์ เป็นผงสีขาว ความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 7.42 จุดหลอมเหลว 2002 องศาเซลเซียส สามารถละลายในน้ำและ ละลายได้ในกรด ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ใช้เป็นสารเรืองแสงสีแดงกระตุ้นโทรทัศน์สีแรงดันสูง โคมไฟเรืองแสงแบบปรอท และ ยังมีคุณสมบัติช่วยดูดความชื้น [5]

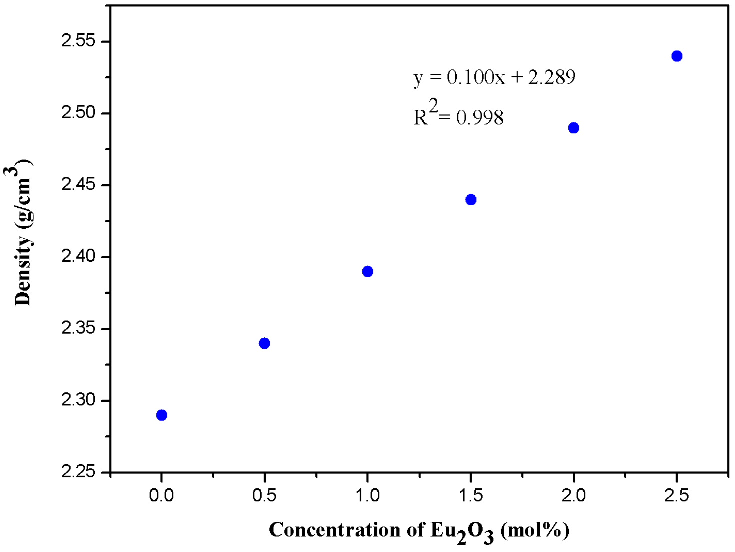
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่มีการเจือด้วยไอออนของยูโรเพียม (ZNAB:Eu^{3+}) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ รวมทั้งทำการวิเคราะห์อิทธิพลของความเข้มข้นของการเจือ Eu^{3+} ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้

2. วิธีการทดลอง

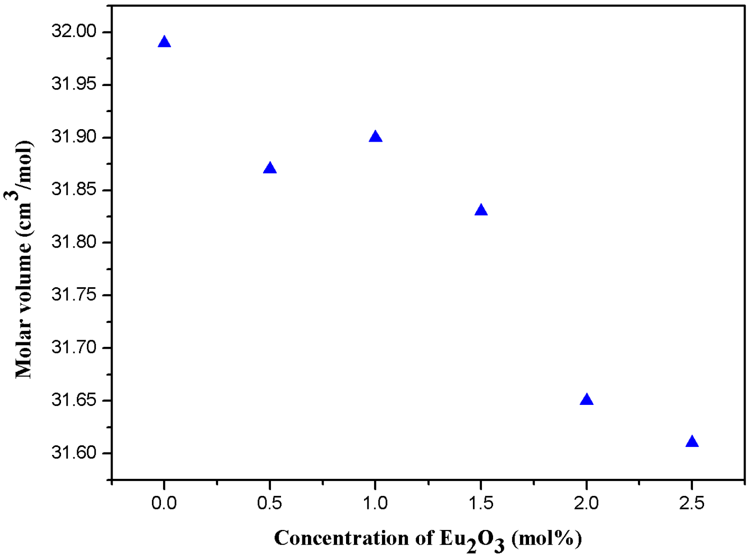
สำหรับสูตรแก้วที่ทำการเตรียมในงานวิจัยนี้ คือ$(70-x)B_2O_3$ $-10ZnO$ $-10Na_2O$ $-10Al_2O_3$ $-xEu_2O_3$ (เมื่อ X คือ 0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล) โดยวิธีการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching Technique) โดยสารเคมีตั้งต้นที่ใช้คือ ZnO, Na_2O_3, Al_2O_3 H_3BO_3 และ Eu_2O_3 ต่อมาทำการบดสารเคมีทั้งหมดให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกัน โดยการคำนวณสารเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วเป็น 15 กรัม ถูกผสมลงในเบ้าหลอมอะลูมินา เพื่อนำไปหลอมในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมานำแก้วที่หลอมได้เทลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์ที่อุณหภูมิห้อง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อลดความเครียดที่เกิดขึ้นในแก้ว สำหรับการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องมือ UV-Vis-NIR spectrophotometer (รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu) จากนั้นศึกษาสมบัติการเปล่งแสงโดยใช้เครื่องฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น Eclipse บริษัท Cary) และคำนวณคู่อันดับ x, y

3. ผลการวิจัย

ผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่นและค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 โดยค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.2902 ± 0.0026 ถึง 2.5415 ± 0.0053 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 1 และค่าปริมาตรเชิงโมล แสดงในรูปที่ 2 จากการวิเคราะห์หาค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่าง ค่าปริมาตรเชิงโมลจะขึ้นกับค่าความหนาแน่นของแก้ว ซึ่งพบว่าปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลงเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 0.5 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าลดลงโดยมีค่าอยู่ระหว่าง 31.9919 ถึง 31.6056 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล

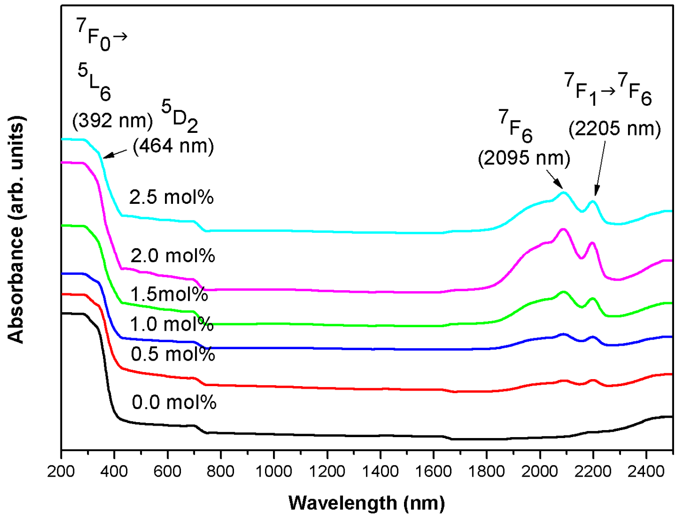


รูปที่ 1 กราฟความหนาแน่นของแก้ว (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 ที่เจือด้วยEu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 2 กราฟปริมาตรเชิงโมลของแก้ว (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

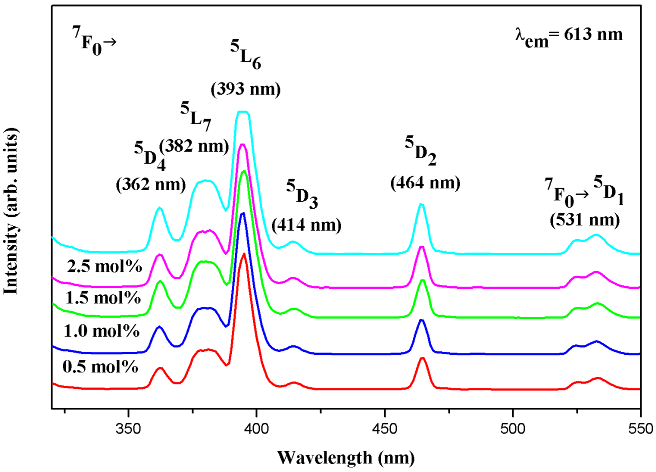
ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง (Absorption Spectra) ของแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีค โดยสถานะพื้นอยู่ที่ ($^7F_0$) ปรากฏการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 392 นาโนเมตร ($^5L_6$) 464 นาโนเมตร ($^5D_2$) 2095 นาโนเมตร ($^7F_6$) และ 2205 นาโนเมตร ($^7F_1 \rightarrow {}^7F_6$) สังเกตพบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนของแสงของแก้วตัวอย่างส่วนใหญ่เป็นการดูดกลืนในช่วงวิซิเบิลจนถึงช่วงอินฟราเรด โดยที่ความยาวคลื่น 392 ถึง 2095 นาโนเมตร



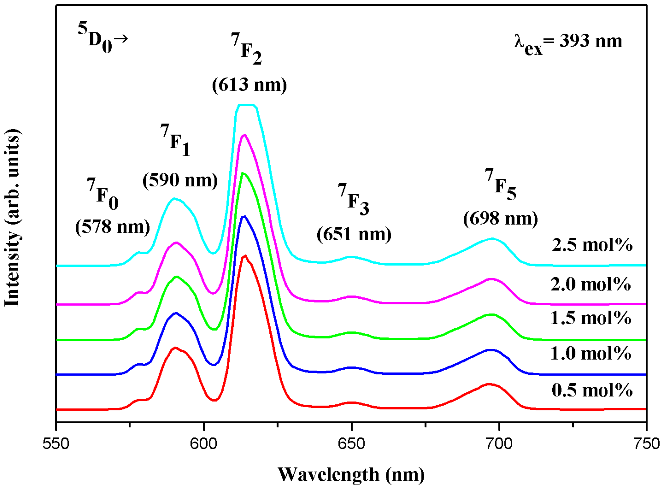
รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน [6]

ผลการศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล สเปกตรัมการกระตุ้นถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่นแสดงรูปที่ 4 พบว่าสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 6 พีค โดยใช้การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ซึ่งพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง ($^5D_4$) 362 นาโนเมตร ($^5L_7$) 382 นาโนเมตร ($^5L_6$) 393 นาโนเมตร ($^5D_3$) 414 นาโนเมตร ($^5D_2$) 464 นาโนเมตร และ ($^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$) 531 นาโนเมตร

ผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 5 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 5 พีค ในช่วง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578 นาโนเมตร ($^7F_0$) 590 นาโนเมตร ($^7F_1$) 613 นาโนเมตร ($^7F_2$) 651 นาโนเมตร ($^7F_3$) และ 698 นาโนเมตร ($^7F_5$) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ($^7F_2$) ซึ่งจะสอดคล้องกับไดอะแกรมระดับพลังงานของ Eu^{3+} แสดงในรูปที่ 6

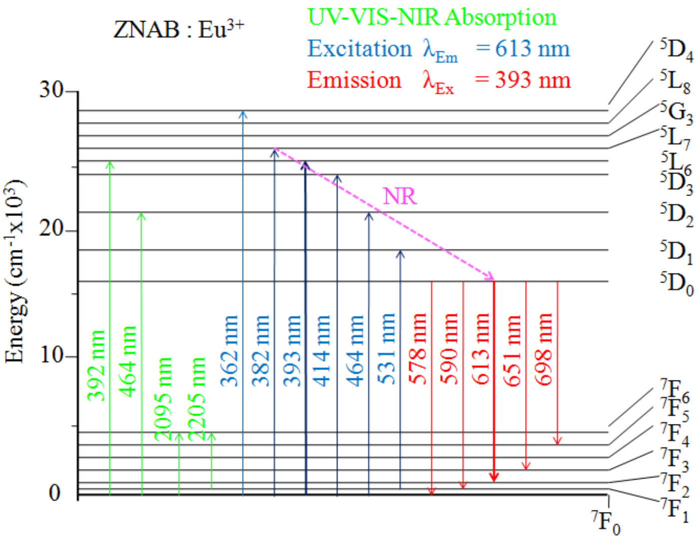


รูปที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้ว (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน [6]



B

รูปที่ 5 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว (70-x)B_2O_3 -10ZnO -10Na_2O -10Al_2O_3 -xEu_2O_3 ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน [6]



รูปที่ 6 ไดอะแกรมระดับพลังงานสำหรับการดูดกลืนแสง กระตุ้นแสง เปล่งแสงของ Eu^{3+} [6]

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาแก้วซิงค์โซเดียมอะลูมิเนียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 และปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลงเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ระหว่าง 0.5 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล ผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง VIS ถึง NIR ที่ความยาวคลื่น 392 ถึง 2205 นาโนเมตร ผลของสเปกตรัมการกระตุ้นแสง ปรากฏทั้งหมด 6 พีค พบพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง ($^5D_4$) 362 นาโนเมตร ($^5L_7$) 382 นาโนเมตร ($^5L_6$) 393 นาโนเมตร ($^5D_3$) 414 นาโนเมตร ($^5D_2$) 464 นาโนเมตร และ ($^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$) 531 นาโนเมตร และผลของสเปกตรัมการเปล่งแสงปรากฏทั้งหมด 5 พีค ในช่วง VIS ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578 นาโนเมตร ($^7F_0$) 590 นาโนเมตร ($^7F_1$) 613 นาโนเมตร ($^7F_2$) 651 นาโนเมตร ($^7F_3$) และ 698 นาโนเมตร ($^7F_5$) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ($^7F_2$)

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่อำนวยความสะดวกและให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการวิเคราะห์ข้อมูลงานวิจัย และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับการร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

1. Varshnaya, A.H., 1994, Fundamentals of inorganic Glasses, Academic press, San Diego.
2. Yawale, S.S., Yawale, S.P. and Adgaonkar, C.S., 2000, "**Infrared Infrared Investigations of Some Borate Glasses**", Indian Journal Journal of Engineering and Materials Sciences, Vol. 7, pp. 150-153.
3. Zhao, L.Z., Wang, J.Y., and Wang, X.L., 2015,"**Cobalt doping effects on photoluminescence, Raman scattering, crystal structure, and magnetic and piezoelectric properties in ZnO single crystals grown from molten hydrous LiOH and NaOH solutions**" Journal of Alloys and Compounds**,** Vol. 628, pp. 303-307.
4. จันทนิภา เปรมปรีดิ์ และน้ำเพชร แร่เพชร, 2014, **สมบัติทางแสงของแก้วที่มีค่าดัชนีหักเหสูงที่เติมออกไซด์ของธาตุหายาก**, มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, หน้า 12.
5. swewe, 2015, **ยูโรเพียม องค์ประกอบทางเคมี**, [online], Available: http://th.swewe.net [14/09/2015].
6. Boonin K., Yasaka P., Kim H.J. and Kaewkhao J., 2015, "**Optical and luminescence characteristics of Eu 3+ doped zinc bismuth borate(ZBB) glasses for red emitting device**", Material Research Bulletin, Vol71, pp. 37-41.