

การศึกษาแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์

Study of Zinc Aluminium Barium Borate Glasses Dope with Eu_2O_3

ภัทรวิจิ ยะสะกะ^{1,2*}, สุกฤตา สยมพร¹ และจักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2}

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

*pyasaka@hotmail.com

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ ถูกเตรียมขึ้นจากองค์ประกอบ $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$ เมื่อ $0.0 \leq x \leq 2.5$ เปอร์เซ็นต์โมล ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ของระบบแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรต เพื่อให้เข้าใจบทบาทของ Eu_2O_3 ผลที่ได้พบว่า ความหนาแน่นของระบบแก้วที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของยูโรเพียมออกไซด์ เมื่อวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 2,500 นาโนเมตร ของยูโรเพียมออกไซด์ พบว่า ค่าความเข้มข้นของพีคการดูดกลืนแสงสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของยูโรเพียมออกไซด์ นอกจากนี้ได้ตรวจสอบคุณสมบัติการเปล่งแสงของ Eu^{3+} ที่เจือในระบบแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรต จากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร พบพีคการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578, 590, 613, 651 และ 699 นาโนเมตร

คำสำคัญ: แก้วซิงค์บอเรต, ยูโรเพียมออกไซด์, สมบัติทางแสง, สมบัติทางลูมิเนสเซนซ์

Abstract

Eu^{3+} -dope zinc aluminium barium borate glasses of the composition $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$ with $0.0 \leq x \leq 2.5$ (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 aluminium barium 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 aluminium barium borate glasses system were carried out using excitation wavelengths of 394 nm, the luminescence peaks around 578, 590, 613, 651 and 699 nm were observed.

Keywords: zinc borate glasses, europium oxide, optical property, luminescence property

1. บทนำ

แก้วบอเรต (Borate Glass) ลักษณะที่น่าสนใจของแก้วบอเรต คือมีการเปลี่ยนแปลงทางคุณสมบัติของโครงสร้างเมื่อเติมกลุ่มธาตุหายากลงไปโครงสร้างแก้ว จะทำให้โครงสร้างของแก้วบอเรตไม่จับกันแบบสุ่มซึ่งจะจับกันของโครงสร้างเป็นแบบสามเหลี่ยม BO_3 และ โครงสร้างเตตระฮีดรอล BO_4 แก้วบอเรตสามารถนำมาผลิตเป็นวัสดุทางแสงร่วมกับการเติม

กลุ่มธาตุหายาก เนื่องจากจะทำให้มีคุณสมบัติที่โปร่งใสสูง มีจุดหลอมเหลวต่ำ เสถียรภาพความร้อนสูง นอกจากนี้กลุ่มธาตุหายากยังสามารถละลายได้ดีในการหลอมเป็นแก้ว และแสดงความสัมพันธ์ที่ชัดเจนระหว่างโครงสร้างแก้ว และคุณสมบัติทางกายภาพ [1]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) การเติมซิงค์ออกไซด์ในแก้วบอเร็ตได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ จอพลาสม่า เนื่องจากมีคุณภาพสูง ซิงค์ออกไซด์ได้รับการยอมรับในการใช้เป็นตัวเลือกสำหรับผลิตจอโทรทัศน์และจอคอมพิวเตอร์ จากรายงานวิจัย พบว่า ซิงค์ออกไซด์ที่เติมลงไปในการสร้างแก้ว จะเข้าไปทำหน้าที่เป็นโครงร่างตาข่ายเชื่อมพันธะกับออกซิเจนและปรับปรุงคุณสมบัติทางแสงของแก้ว [2]

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium Oxide) นิยมนำมาทำเป็นสารเคลือบในอุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก เนื่องจากมีความมันวาว และมีคุณสมบัติเสถียรภาพทางเคมี ทางความร้อนสูง [3] แก้วที่มีปริมาณ Al_2O_3 สูง จะทำให้แก้วนั้นมีความทนทานต่อการสึกกร่อนและสารเคมีได้ดีขึ้น

แบเรียม ออกไซด์ (Barium Oxide) เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจ มีลักษณะทางโครงสร้าง ทางแสงและทางคุณสมบัติทางไฟฟ้า อีกทั้งมีเสถียรภาพทางเคมีค่อนข้างสูง นอกจากนี้แบเรียมยังมีความสำคัญในอุตสาหกรรมแก้วกำบังรังสี ซึ่งจะนำแบเรียมเติมลงไปในการสร้างแก้ว [4] เนื่องจากต้องการใช้แทนตะกั่ว เพราะตะกั่วมีไอระเหยที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับแบเรียมและบิสมีที่เติมลงไปในการนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุกำบังรังสี [5]

แร่โลหะหายาก (Rare Earth) ปัจจุบันนี้แก้วที่เติมไอออนของธาตุหายาก (Rare Earth) ได้รับการศึกษาอย่างแพร่หลาย ซึ่งจะศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางเคมีของแก้วที่เติมกลุ่มธาตุหายาก เช่น การให้ความร้อน ความต้านทานกลเสถียรภาพทางเคมี และสมบัติทางแม่เหล็ก คุณสมบัติเหล่านี้เป็นที่น่าสนใจต่อการพัฒนาอุปกรณ์ทางแสง [6]

ยูโรเพียม (Europium) การที่ Eu^{3+} เป็นตัวเลือกในการเติมลงไปในการสร้างแก้ว เนื่องจากมีระดับพลังงานค่อนข้างเรียบง่ายไม่ซับซ้อน โดยจะมีสถานะพื้นอยู่ที่ 7F_0 และเปล่งแสงที่สถานะ 5D_0 การเติม Eu^{3+} ลงไปในโครงสร้างแก้วจะทำให้ประจุบวกของ Eu จับกับกับออกซิเจนในโครงสร้างซึ่งจะทำให้เกิด ปรากฏการณ์ที่ออกซิเจนเป็นสะพานเชื่อม (BO) และปรากฏการณ์ที่ออกซิเจนไม่เป็นสะพานเชื่อม (NBO) [1] Eu^{3+} สามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้ ใช้เป็นสารเรืองแสงสีแดงนิยมนำมาประยุกต์ใช้งานในการผลิตจอโทรทัศน์ หลอดไฟเรืองแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเร็ตที่มีการเจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ($ZAB:Eu^{3+}$) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ รวมทั้งทำการวิเคราะห์หัตถิพลของความเข้มข้นของการเจือ Eu^{3+} ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้

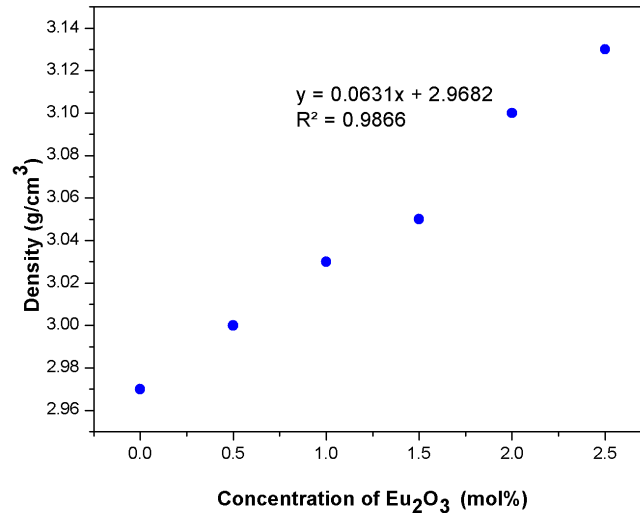
2. วิธีการทดลอง

แก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเร็ต สูตร $(60-x)B_2O_3 - 10ZnO - 10Al_2O_3 - 20BaO - xEu_2O_3$ (เมื่อ x คือ 0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล) หลอมด้วยเทคนิคการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching Technique) ถูกเตรียมขึ้นจากสารเคมี ดังนี้ คือ ZnO Al_2O_3 $BaCO_3$ H_3BO_3 และ Eu_2O_3 ต่อมาทำการบดสารเคมีทั้งหมดให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นคำนวณสารเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วเป็น 20 กรัม บรรจุในบ้าหลอมอะลูมินา จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างแก้วที่ได้เข้าเตาอบ เพื่ออบไล่ความชื้นและความเครียดของแก้วที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง โดยปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมแก้วตัวอย่าง คือการนำไปตัดและขัดให้มีขนาด 1.0 ซม. x 1.5 ซม. x 0.3 ซม. สำหรับวิเคราะห์ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลโดยใช้เครื่องวัดความหนาแน่น (รุ่น AND HR-200 บริษัท Dietheim) การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงโดยใช้เครื่องยูวี-วิสเนียร์ไออาร์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (รุ่น UV-3600 บริษัท Bara Scientific) และการวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงโดยใช้เครื่อง Fluorescence Spectrophotometer (รุ่น Cary Eclipse บริษัท Agilent Technologies)

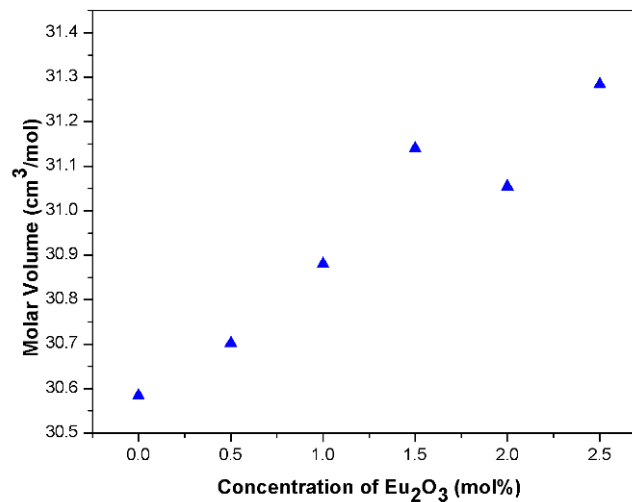
3. ผลการวิจัย

ผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่นและค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเร็ตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความ

เข้มข้นของ Eu_2O_3 โดยค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.9677 ± 0.0030 ถึง 3.1269 ± 0.0024 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 1 และค่าปริมาตรเชิงโมล แสดงในรูปที่ 2 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ระหว่าง 0.0 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล จากนั้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 เป็น 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะลดลง และที่ความเข้มข้นของ Eu_2O_3 เป็น 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าสูงขึ้น โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 30.5841 ถึง 31.2841 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล

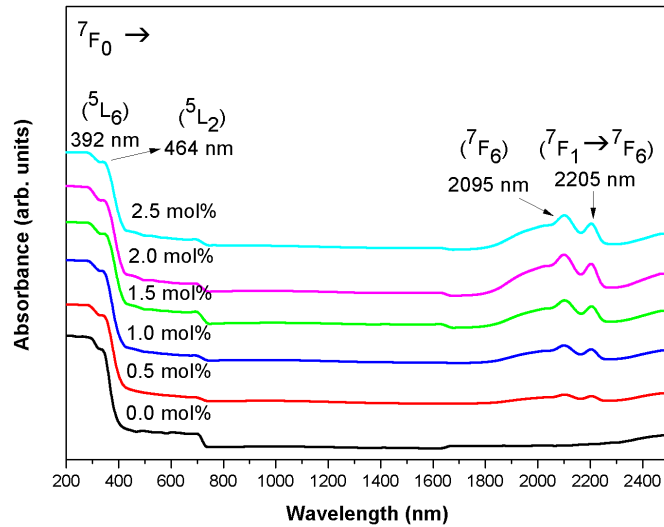


รูปที่ 1 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของแก้ว $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO}$ ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 2 กราฟแสดงค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้ว $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO}$ ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

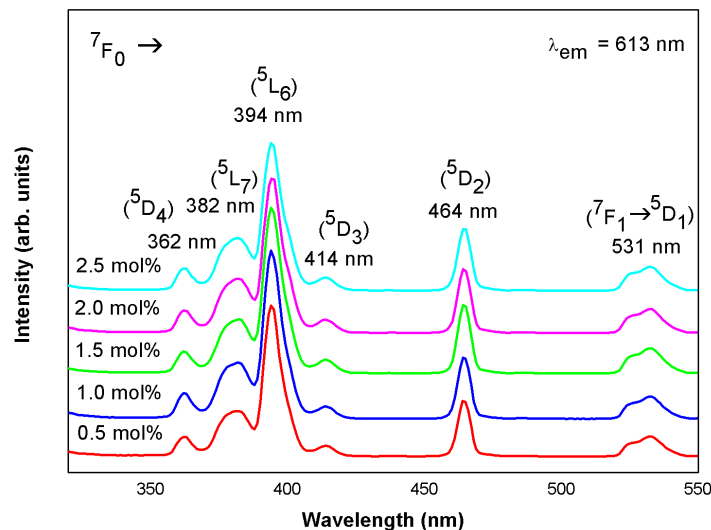
ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 3 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พิก โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 392 นาโนเมตร ($^5\text{L}_6$) 464 นาโนเมตร ($^5\text{L}_2$) 2095 นาโนเมตร ($^7\text{F}_6$) และ 2205 นาโนเมตร ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$) สังเกตพบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่าง ส่วนใหญ่เป็นการดูดกลืนในช่วงซิลิเบิลจนถึงช่วงอินฟราเรด โดยที่ความยาวคลื่น 392 ถึง 2205 นาโนเมตร



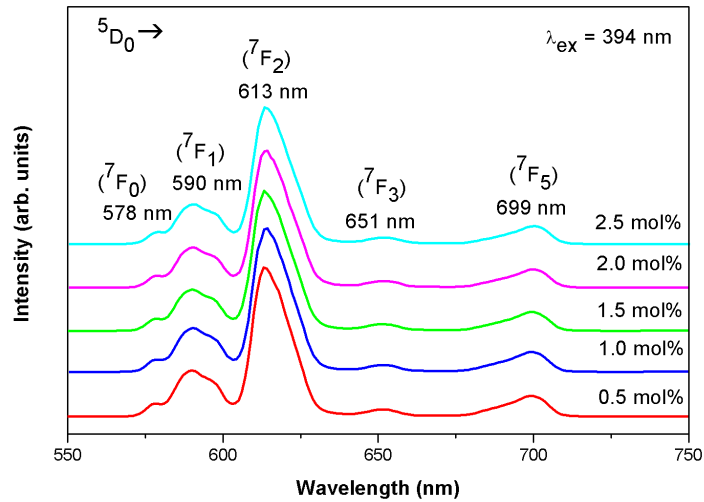
รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{BaO}$ ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลการศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วซึ่งคืออะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 4 พบว่าสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 6 พีค โดยใช้การเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ซึ่งพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง $(^5\text{D}_4)$ 362 นาโนเมตร $(^5\text{L}_7)$ 382 นาโนเมตร $(^5\text{L}_6)$ 394 นาโนเมตร $(^5\text{D}_3)$ 414 นาโนเมตร $(^5\text{D}_2)$ 464 นาโนเมตร และ $(^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1)$ 531 นาโนเมตร

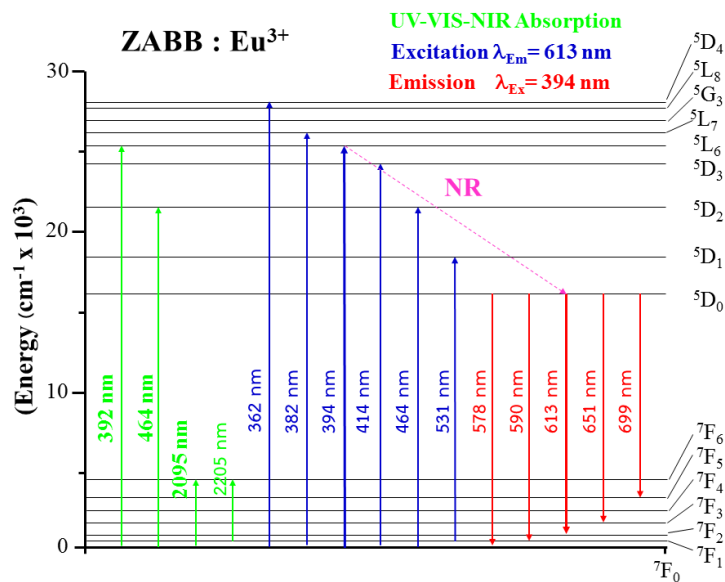
ผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วซึ่งคืออะลูมิเนียมแบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 5 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 5 พีค ในช่วง NIR โดยการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 578 นาโนเมตร $(^7\text{F}_0)$ 590 นาโนเมตร $(^7\text{F}_1)$ 613 นาโนเมตร $(^7\text{F}_2)$ 651 นาโนเมตร $(^7\text{F}_3)$ และ 699 นาโนเมตร $(^7\text{F}_5)$ สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร $(^7\text{F}_2)$ ซึ่งจะสอดคล้องกับไดอะแกรมระดับพลังงานของ Eu^{3+} แสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้ว $(60-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{BaO}$ ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 5 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว (60-x)B₂O₃-10ZnO-10Al₂O₃-20BaO ที่เจือด้วย Eu₂O₃ ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 7 ไดอะแกรมระดับพลังงานสำหรับการดูดกลืนแสง การกระตุ้นแสง และการเปล่งแสงของ Eu³⁺

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาแก้วซิงค์อะลูมิเนียมแบเรียมบอโรที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu₂O₃ และปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu₂O₃ ระหว่าง 0.0 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล จากนั้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu₂O₃ เป็น 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะลดลง และที่ความเข้มข้นของ Eu₂O₃ เป็น 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าสูงขึ้น ผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วง VIS ถึง NIR ที่ความยาวคลื่น 392 ถึง 2205 นาโนเมตร ผลของสเปกตรัมการกระตุ้นแสง ปรากฏทั้งหมด 6 พิก พบพิศการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง (⁵D₀) 362 นาโนเมตร (⁵L₇) 382 นาโนเมตร (⁵L₆) 394 นาโนเมตร (⁵D₃) 414 นาโนเมตร (⁵D₂) 464 นาโนเมตร และ (⁷F₁ → ⁵D₁) 531 นาโนเมตร และผลของสเปกตรัมการเปล่งแสง ปรากฏทั้งหมด 5 พิก ในช่วง VIS ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578 นาโนเมตร (⁷F₀) 590 นาโนเมตร (⁷F₁) 613 นาโนเมตร (⁷F₂) 651 นาโนเมตร (⁷F₃) และ 699 นาโนเมตร (⁷F₅) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร (⁷F₂)

5. กิตติกรรมประกาศ

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

6. เอกสารอ้างอิง

1. Wagh, A., Raviprakash, Y., Upadhyaya, V., and Kamath, S.D., 2015, "Composition Dependent Structural and Optical Properties of $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ Glasses", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 151, pp. 696-706.
2. Ahmad, F., Aly, E.H., Atef, M., and ElOkr, M.M., 2014, "Study the Influence of Zinc Oxide Addition on Cobalt Doped Alkaline Earth Borate Glasses", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 593, pp. 250-255.
3. Chien, H.H., Ma, K.J., Kuo, C.H., and Huang, S.W., 2013, "Effect of Al_2O_3 Coated Glass Preform on Glass-Mold Sticking Behavior", Surface & Coatings Technology, Vol. 231, pp. 273-276.
4. ชันัญญา วงษ์ดียิ่ง, 2015, "การศึกษาแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยโคบอลต์ออกไซด์และนีโอติเมียมออกไซด์", มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา
5. Sings, G.P., Kaur, P., Kaur, S., and Singh, D.P., 2014, "Gamma Ray Effect on the Covalent Behaviour of the $\text{CeO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glasses Gurinder", Physica B, Vol. 450, pp. 106-110.
6. Pascuta, P., Borodi, G., and Culea, E., 2008, "Influence of Europium Ions on Structure and Crystallization Properties of Bismuth Borate Glasses and Glass Ceramics", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, pp. 5475-5479.