การสังเคราะห์และคุณสมบัติของแก้วซิงค์สตรอนเซียมบอเรตที่เจือด้วยซาแมเรียมออกไซด์
Synthesis and Properties of Zinc Strontium Borate Glasses Dope with Sm_2O_3

ภัทรวจี ยะสะกะ[1,2*], ศิริวรรณ ทองแดง[1] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

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

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์สตรอนเซียมบอเรตที่เจือด้วยไอออนของซาแมเรียมถูกเตรียมขึ้นจากองค์ประกอบ $(65-x)B_2O_3$ - 10ZnO -25SrO $-xSm_2O_3$ โดย $0.0 \leq X \leq 2.0$ เปอร์เซ็นต์โมล ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ของระบบแก้วซิงค์สตรอนเซียมบอเรต เพื่อให้เข้าใจบทบาทของ Sm_2O_3 ผลที่ได้พบว่า ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ เมื่อวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 2,500 นาโนเมตรของซาแมเรียมออกไซด์ พบว่า ค่าความเข้มข้นของพีคการดูดกลืนแสงสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ นอกจากนี้ได้ตรวจสอบคุณสมบัติการเปล่งแสงของ Sm^{3+} ที่เจือในระบบแก้วซิงค์สตรอนเซียมบอเรต จากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร พบพีคการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 563, 600, 645 และ 706 นาโนเมตร

คำสำคัญ: แก้วซิงค์บอเรต, ซาแมเรียมออกไซด์, สมบัติทางกายภาพ, สมบัติทางแสง, สมบัติทางลูมิเนสเซนซ์

Abstract

Sm^{3+} dope zinc strontium borate glasses of the composition $(65-x)B_2O_3$ -10ZnO -25SrO $-xSm_2O_3$ with $0.0 \leq X \leq 2.0$ mol% have been synthesized by conventional melt quenching technique at 1,200 °C for 3 hours. In order to understand the role of Sm_2O_3 in zinc strontium borate glasses systems, the physical, optical and luminescence properties were investigated. The results showed that the density and molar volume increased with increasing Sm_2O_3 concentrations. The optical absorption spectra of glasses were measured in the wavelength range of 200-2,500 nm for Sm^{3+}. The intensity of all absorption bands increased with increasing Sm_2O_3 contents. In addition, the luminescence properties of Sm^{3+} dope B_2O_3 -ZnO -SrO glass system were carried out using excitation wavelengths of 404 nm for Sm_2O_3 -doped glasses, respectively. For Sm^{3+} doped glasses, the luminescence peaks around 563, 600, 645 and 706 nm were observed.

Keywords: zinc borate glasses, samarium oxide, physical property, optical property, luminescence property

1. บทนำ

ในปัจจุบันแก้วบอเรต (Borate Glasses) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดี อีกทั้งแก้วบอเรตสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านสวิทช์แก้วนำแสงไฟฟ้า ตัวควบคุมแก้วนำแสงไฟฟ้า วัสดุเลเซอร์ และอุปกรณ์ทางแสง โดยการทำงานร่วมกันกับออกไซด์ของโลหะหนัก นอกจากนี้แก้วบอเรตมีความโปร่งใสสูง มีจุดหลอมเหลวต่ำ มีเสถียรทางความร้อนสูง สามารถฟอร์มเป็นแก้วได้ดี [1]

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายอย่าง เช่น อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุเปล่งแสงไดโอด เลเซอร์ ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาในช่วงวิซิเบิล และมีแถบพลังงานกว้าง การเติมซิงค์ออกไซด์ในแก้วบอเรตได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ จอพลาสมา จากรายงานวิจัย พบว่าซิงค์ออกไซด์ที่เติมลงไปในโครงสร้างแก้วจะเข้าไปทำหน้าที่เป็นโครงร่างตาข่ายเชื่อมพันธะกับออกซิเจนและปรับปรุงคุณสมบัติทางแสงของแก้ว [2]

สตรอนเชียม (Strontium) เป็นธาตุที่มีมากที่อยู่ในดิน หิน แร่ธาตุ แหล่งน้ำธรรมชาติ และเนื้อเยื่อของมนุษย์ มีสมบัติคล้ายคลึงกับแคลเซียม สตรอนเชียมพบอยู่มากในกระดูกร่างกายมนุษย์ ซึ่งสามารถใช้แทนแคลเซียมในกระบวนการสร้างกระดูกและเนื้อเยื่อ อีกทั้งยังช่วยในพัฒนาการของกระดูก นอกจากประโยชน์ของสตรอนเชียมที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ยังพบว่าสตรอนเชียมยังสามารถเติมลงไปในโครงสร้างแก้วได้ โดยนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านแก้วชีวภาพโดยใช้ในการศัลยกรรมกระดูก ซึ่งถือว่าเป็นการประยุกต์ใช้งานที่น่าสนใจของสตรอนเชียม [3]

คุณสมบัติทางแสงของแก้วที่เจือด้วยกลุ่มธาตุหายาก (Rare-Earth; RE) สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น เกี่ยวกับวัสดุเลเซอร์ อุปกรณ์แสดงผล หัววัดแสง และใยแก้วนำแสง สเปกตรัมการดูดกลืนและการเปล่งแสงของแก้ว จะนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลึกมาตรฐาน ถือว่าเป็นผลการทดลองที่น่าสนใจเพราะจะมีการถ่ายโอนพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้น 4f ซึ่งคุณสมบัตินี้จะทำให้แก้วมีความใสในการตอบสนองต่อแสง อีกทั้งมีลักษณะเป็นแบบสมมาตรของโครงสร้างแก้วและมีการสั่นของโฟนอนในโครงสร้าง ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติในการออกแบบและพัฒนาอุปกรณ์ทางแสงของคุณสมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติลูมิเนสเซนซ์ของธาตุหายากที่เจือในแก้ว [4]

ซามาเรียม (Samarium) เป็นธาตุหายากที่สามารถเปล่งแสงได้ ซึ่งจะมีความวาว คล้ายกับเงิน และมีความเสถียรในสภาพอากาศทั่วไป ซามาเรียมเป็นสารประกอบที่มีบทบาทสำคัญในการผลิตแม่เหล็กถาวร ยิ่งไปกว่านั้นยังมีการประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์เอ็กซเรย์ เครื่องมือที่ใช้วัดความแม่นยำ ผลิตแสงสีขาวในเทคโนโลยีสเตลท์ การดูดกลืนของรังสีอินฟราเรดในแก้วนำแสง และอุตสาหกรรมในโรงภาพยนตร์และอิเล็กทรอนิกส์ [5]

สมบัติการเรืองแสงของ Sm^{3+} ถูกตรวจสอบโดยการศึกษาของ Sm^{3+} ในการเจือในผลึกและแก้ว โดยจะศึกษาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้งานทางด้านการเปล่งแสงที่ช่วงวิซิเบิล ซึ่งจะวัดการดูดกลืนจากการกระตุ้นของพลังงานในช่วงวิซิเบิลและช่วง UV ถึง VUV โดยการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างจะถูกเปลี่ยนสถานะจากชั้น $^4G(4)_{5/2}$ ไอออนของ Sm^{3+} ได้รับความสนใจในช่วงวิซิเบิลและ NIR Sm^{3+} จะเปล่งแสงสีส้มแดง จากสถานะ $^4G(4)_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ และ $^4G(4)_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ตามลำดับ [6]

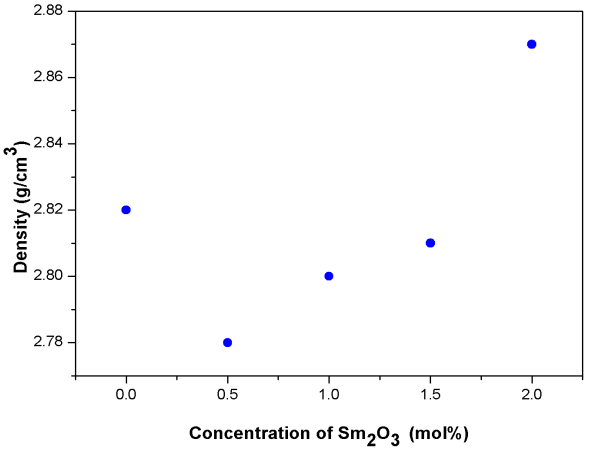
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเตรียมแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่มีการเจือด้วยด้วยไอออนของซาแมเรียม ($ZSrB:Sm^{3+}$) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และทางลูมิเนสเซนซ์ รวมทั้งทำการวิเคราะห์อิทธิพลของความเข้มข้นของการเจือ Sm^{3+} ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้

2. วิธีการทดลอง

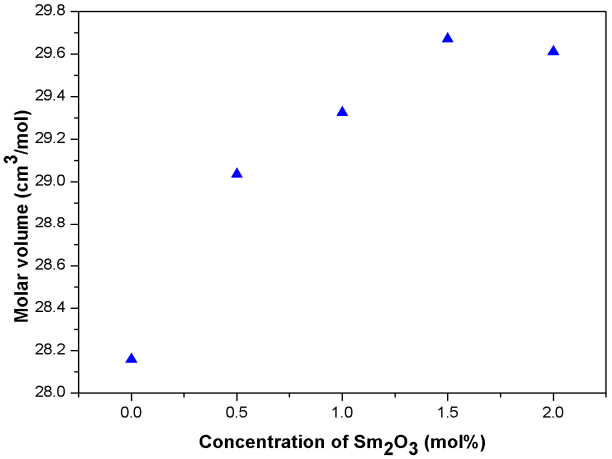
แก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรต สูตร $(65\text{-}x)B_2O_3$ -10ZnO -25SrO -xSm_2O_3 (เมื่อ x คือ 0.0 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล) หลอมด้วยเทคนิคการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching Technique) ถูกเตรียมขึ้นจากสารเคมี ดังนี้ คือ ZnO $SrCO_3$ H_3BO_3 และ Eu_2O_3 ต่อมาทำการบดสารเคมีทั้งหมดให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นคำนวณสารเคมีที่ใช้ในการหลอมแก้วเป็น 15 กรัม บรรจุในเบ้าหลอมอะลูมินา จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,200 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

ผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่นและค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 โดยค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 2.8161 ±0.0059 ถึง 2.8664 ±0.0023 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 1 และค่าปริมาตรเชิงโมล แสดงในรูปที่ 2 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ระหว่าง 0.0 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล จากนั้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 เป็น 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะลดลง โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 28.1573 ถึง 29.6704 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล

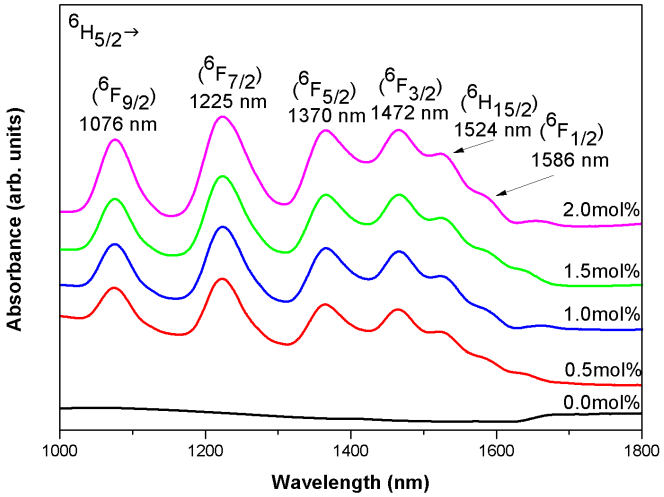


รูปที่ 1 กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของแก้ว $(65\text{-}x)B_2O_3$ -10ZnO -25SrO $-xSm_2O_3$ ที่เจือด้วย Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 2 กราฟแสดงค่าปริมาณเชิงโมลของแก้ว $(65\text{-}x)B_2O_3$ -10ZnO -25SrO $-xSm_2O_3$ ที่เจือด้วย Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

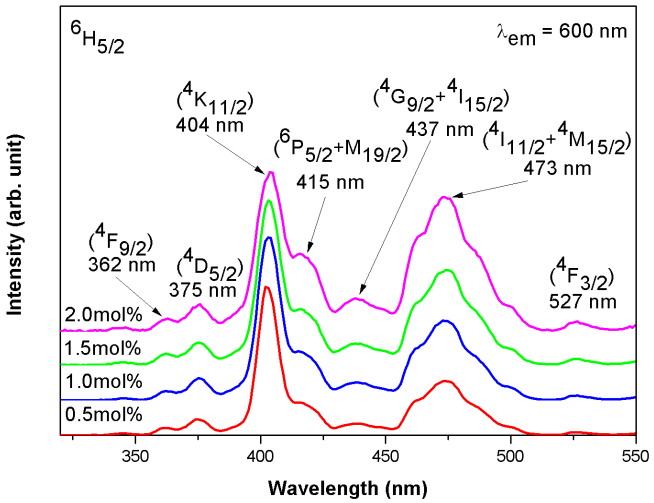
ผลจากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 3 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 6 พีค โดยการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1076 นาโนเมตร ($^6F_{9/2}$) 1225 นาโนเมตร ($^6F_{7/2}$) 1370 นาโนเมตร ($^6F_{5/2}$) 1472 นาโนเมตร ($^6F_{3/2}$) 1524 นาโนเมตร ($^6H_{15/2}$) และ 1586 นาโนเมตร ($^6F_{1/2}$) สังเกตพบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนของแสงของแก้วตัวอย่าง ส่วนใหญ่เป็นการดูดกลืนในช่วงอินฟราเรด โดยที่ความยาวคลื่น 1076 ถึง 1586 นาโนเมตร



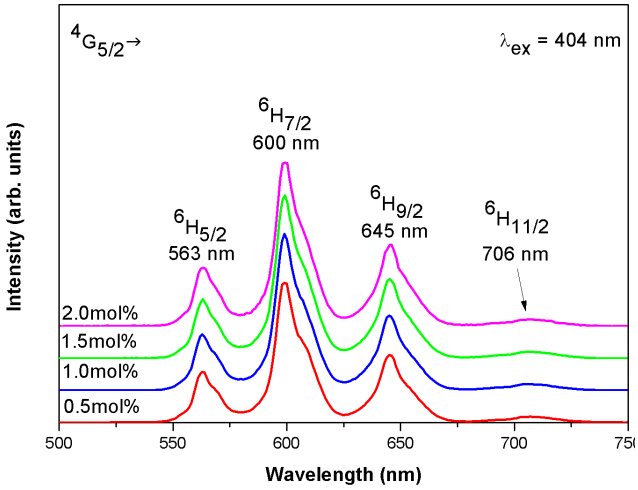
รูปที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้ว (65-x)B_2O_3 -10ZnO -25SrO -xSm_2O_3 ที่เจือด้วย Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลการศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 4 พบว่าสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 7 พีค โดยใช้การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ซึ่งพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง ($^4F_{9/2}$) ที่ความยาวคลื่น 362 นาโนเมตร ($^4D_{5/2}$) ที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร ($^4K_{11/2}$) ที่ความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร ($^6P_{5/2}$+$^4M_{19/2}$) ที่ความยาวคลื่น 415 นาโนเมตร ($^4G_{9/2}$+$^4I_{15/2}$) ที่ความยาวคลื่น 437 นาโนเมตร ($^4I_{11/2}$+$^4M_{15/2}$) ที่ความยาวคลื่น 473 นาโนเมตร และ ($^4F_{3/2}$) ที่ความยาวคลื่น 527 นาโนเมตร

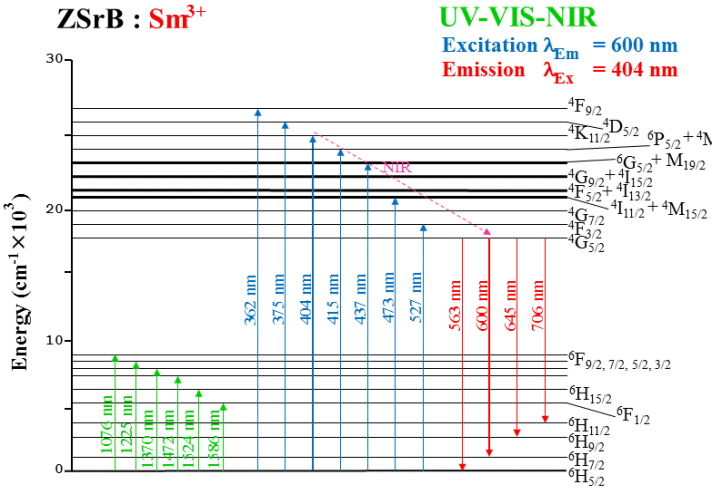
ผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล แสดงในรูปที่ 5 พบว่าสามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 4 พีค ในช่วง VIS ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 563 นาโนเมตร ($^6H_{5/2}$) 600 นาโนเมตร ($^6H_{7/2}$) 645 นาโนเมตร ($^6H_{9/2}$) และ 706 นาโนเมตร ($^6H_{11/2}$) ที่มีความเข้มข้นของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ($^6H_{7/2}$) ซึ่งสอดคล้องกับไดอะแกรมของระดับพลังงานไอออน Sm^{3+} แสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้ว (65-x)B_2O_3 -10ZnO -25SrO -xSm_2O_3 ที่เจือด้วย Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 5 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว (65-x)B_2O_3 -10ZnO -25SrO -xSm_2O_3 ที่เจือด้วย Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปที่ 7 ไดอะแกรมระดับพลังงานสำหรับการดูดกลืนแสง การกระตุ้นแสง และการเปล่งแสงของ Sm^{3+}

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาแก้วซิงค์สตรอนเชียมบอเรตที่เจือด้วยซาแมเรียมออกไซด์ พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 และปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ระหว่าง 0.0 ถึง 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล จากนั้นเมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 เป็น 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะลดลง ผลของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด โดยที่ความยาวคลื่น 1076 ถึง 1586 นาโนเมตร ผลของสเปกตรัมการกระตุ้นแสง ปรากฏทั้งหมด 7 พีค พบพีคการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่ง ($^4F_{9/2}$) ที่ความยาวคลื่น 362 นาโนเมตร ($^4D_{5/2}$) ที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร ($^4K_{11/2}$) ที่ความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร ($^6P_{5/2}+^4M_{19/2}$) ที่ความยาวคลื่น 415 นาโนเมตร ($^4G_{9/2}+^4I_{15/2}$) ที่ความยาวคลื่น 437 นาโนเมตร ($^4I_{11/2}+^4M_{15/2}$) ที่ความยาวคลื่น 473 นาโนเมตร และ ($^4F_{3/2}$) ที่ความยาวคลื่น 527 นาโนเมตร และผลของสเปกตรัมการเปล่งแสง ปรากฏทั้งหมด 4 พีค ในช่วง VIS ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 563 นาโนเมตร ($^6H_{5/2}$) 600 นาโนเมตร ($^6H_{7/2}$) 645 นาโนเมตร ($^6H_{9/2}$) และ 706 นาโนเมตร ($^6H_{11/2}$) ที่มีความเข้มข้นของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ($^6H_{7/2}$)

5. กิตติกรรมประกาศ

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

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Cumpaton, B., Shadman, F., and Risbud, S., 1992, “Utilization of coal-ash minerals for technological ceramics”, **Journal of Material science,** Vol. 27, pp. 1781-1784.
[2] Japan Coal Energy Center, 2007, **Survey on Utilization of Coal Fly Ash in Japan**, [online], Available: http://www.jcoal.or.jp/coaltech_en/coalash/ash02e.html [1/11/ 2010].
[3] Japan Cement Association, 2008, **Cement Demand and Supply in Japan Cement Association**, [online], Available: http://www.jcassoc.or.jp/cement/2eng/ed1.html [1/11/ 2010].
[4] Romero, M., Rawlings, R.D., and Rincon, J.M., 1999, “Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallization of inorganic wastes”, **Journal of the Curopean Ceramic Society,** Vol. 19, pp. 2049-2058.
[5] Saccani. A., and Sandrolini, F., 2001, “Structural structural studies and electrical properties of recycled glasses from glass and incinerator wastes”, **Journal of Material science,** Vol. 36, pp. 2173-2177.
[6] Park, U.j.,and Heo, j., 2002, “Coversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling”, **Ceramics International**, Vol. 28, pp. 689-694.