

โครงสร้างและช่องว่างพลังงานของแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ที่เจือด้วย ดิสโพรเซียมออกไซด์

Structure and Optical Band Gap of Zinc Barium Borotellurite Glasses Doped with Dy₂O₃

ภัทรวิจิ ยะสะกะ^{1,3*} ชนัญญา วงษ์ศิโย^{1,3} พฤทธิพล ลิ้มกิจเจริญภรณ์^{1,3}
ณรงค์ สัจวารณะ² และจักรพงษ์ แก้วขาว^{1,3}

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

²คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา

³ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม

*pyasaka@hotmail.com

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ ที่เจือด้วยไอออนของดิสโพรเซียมออกไซด์ ถูกเตรียมขึ้นจากองค์ประกอบ 10ZnO-30BaO-30B₂O₃-(30-x)TeO₂ - xRE เมื่อ (RE = Dy₂O₃) โดยที่ x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 เปอร์เซ็นต์โมล ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิสูงและปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาโครงสร้างการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดและแถบช่องว่างพลังงานของระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วตัวอย่างนี้เป็นโครงสร้างอสัณฐาน ผลการศึกษาผลของฟูเรียทรานส์ฟอร์มให้ให้เห็นระบบแก้วนี้เกิดจากการสั่นของโมเลกุลในโครงสร้าง TeO₃ BO₃ BO₄ และ BO ผลการศึกษาแถบพลังงานช่องว่างของพลังงานพบว่ามีการลดลงของพลังงานลดลงตามความเข้มข้นของดิสโพรเซียมออกไซด์

คำสำคัญ: แก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ ดิสโพรเซียมออกไซด์ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด

Abstract

Dy³⁺ - dope zinc barium borotellurite glasses of the composition 10ZnO-30BaO-30B₂O₃-(30-x)TeO₂ - xRE (RE = Dy₂O₃) with 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 and 1.50 (in mol%) have been synthesized by conventional melt quenching technique. The structural properties were investigated. The X-ray diffraction (XRD) pattern confirms the amorphous nature and the FTIR studies indicated that these glasses are made up of [TeO₃], [BO₃], [BO₄] and [BO] basic structural units. In addition, the optical band gap were decreases with increasing of Dy₂O₃

Keywords: zinc barium borotellurite glasses, dysprosium oxide, X-ray diffraction, fourier transform infrared

1. บทนำ

แก้วเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความสำคัญตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ในสมัยก่อนมนุษย์จะนำผลิตภัณฑ์แก้วมาประยุกต์ใช้กับสิ่งก่อสร้างที่สำคัญ อาทิ นำมาตกแต่งอุโบสถ แต่ในปัจจุบันแก้วเข้ามามีบทบาทสำคัญในวงการเครื่องประดับและของตกแต่ง ซึ่งแก้วเป็นสารเซรามิกที่โปร่งใส มีความแข็งแรงสูง และทนต่อการกัดกร่อนในสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ แต่แก้วยังสามารถนำมาทำเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ทันสมัย (สาธิต หอมหวล, 2549) ดังนั้น จึงทำให้แก้วเป็นวัสดุที่นิยมในงานด้านต่าง ๆ เช่น งานก่อสร้างและกระจกของยานพาหนะต่าง ๆ หลอดสุญญากาศและหลอดไฟฟ้า งานทางด้านอุตสาหกรรมไฟฟ้า และเครื่องมือเครื่องแก้วต่าง ๆ ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมเคมี เป็นต้น (ณรงค์ศักดิ์ ธรรมโชติ, 2549: 38)

แก้วบอโรเทลลูไรท์ (Borotellurite glasses) เป็นแก้ววัสดุใหม่เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจ มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง มีคุณสมบัติทางความร้อน ทางแสง และทางไฟฟ้าได้ดี มีค่าดัชนีหักเหสูง (≥ 2) มีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ (800 องศาเซลเซียส) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างสูง อีกทั้งมีค่าพลังงานโฟตอนต่ำ ($700-800 \text{ cm}^{-1}$) เมื่อเปรียบเทียบกับโอสต์แก้วชนิดซิลิเกต และฟอสเฟต จึงนิยมนำมาใช้ในงานด้านอุปกรณ์ทางแสง เลเซอร์ อุปกรณ์ขยายสัญญาณ และระบบโทรคมนาคม เป็นต้น (Tanko et al., 2016: 7)

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) เป็นส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญในการฟอร์มตัวเป็นแก้ว และเป็นที่ยอมรับกันดีอยู่แล้วว่าแก้วที่มีซิงค์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบจะทำให้แก้วมีจุดหลอมเหลวต่ำ ซึ่งง่ายต่อการหลอมแก้วในห้องปฏิบัติการ มีค่าดัชนีหักเหสูง มีสมบัติทางกายภาพที่ดี สมบัติทางเคมีที่ดี และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี เนื่องจากเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ลงในแก้วแล้วจะช่วยลดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน นิยมนำมาใช้ในงานทางการค้าเนื่องจากเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพราะสามารถนำมาใช้แทนตะกั่วได้ อีกทั้งนิยมนำมาใช้ในงานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และวัสดุเซรามิก เป็นต้น (Zhao et al., 2015: 303)

แบเรียมออกไซด์ (Barium oxide) เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจ มีลักษณะทางโครงสร้างทางแสงและทางคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งมีเสถียรภาพทางเคมีค่อนข้างสูง คือไม่ทำปฏิกิริยากับสารเคมีชนิดอื่น ๆ มีจุดหลอมเหลวต่ำ มีสภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าที่เหมาะสม นอกจากนี้แก้วแบเรียมยังสามารถใช้แทนตะกั่วได้ อีกทั้งยังมีความสามารถในการกำบังรังสีต่าง ๆ ได้ดี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไอระเหยของแบเรียมไม่เป็นพิษเหมือนกับตะกั่ว ส่วนมากแบเรียมออกไซด์ที่เติมลงไปในการจะนำมาใช้งานทางด้านนิวเคลียร์ และด้านรังสี ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูง (Abdelghany et al., 2015: 39) (Swapna et al., 2014: 180)

ดิสโพรเซียมออกไซด์ (Dysprosium oxide) เป็นหนึ่งในไอออนที่นิยมนำมาศึกษาเนื่องจากมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี คือ มีการเปล่งแสงในช่วง Vis และช่วง NIR โดยสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านแสงต่าง ๆ เช่น จอแสดงผลและเลเซอร์ทางแสง ไอออนของ Dy^{3+} มีการเปล่งแสงของสัญญาณที่เข้มสูงสุด ที่ช่วงความยาวคลื่น 480 นาโนเมตร (แสงสีน้ำเงิน) และช่วงความยาวคลื่น 575 นาโนเมตร (แสงสีเหลือง) โดยผลรวมของแสงสีน้ำเงินและสีเหลืองจะให้แสงสีขาว ซึ่งแสงสีขาวนี้ได้รับความนิยมในช่วงการเปล่งแสงช่วง VUV/UV และ NIR โดยปรากฏการณ์การเปล่งแสงของ Dy^{3+} มีการศึกษาทั้งในผลึกและแก้ว มีความต้องการผลิตเป็น LED ชนิดแสงขาวเพื่อพัฒนามาแทนการใช้งานฟลูออโรเรสเซนต์แบบเดิมเนื่องจากมีข้อดีในเรื่องของพลังงานและคุณสมบัติของวัสดุต่อสิ่งแวดล้อม (Jayasankar et al., 2004: 22)

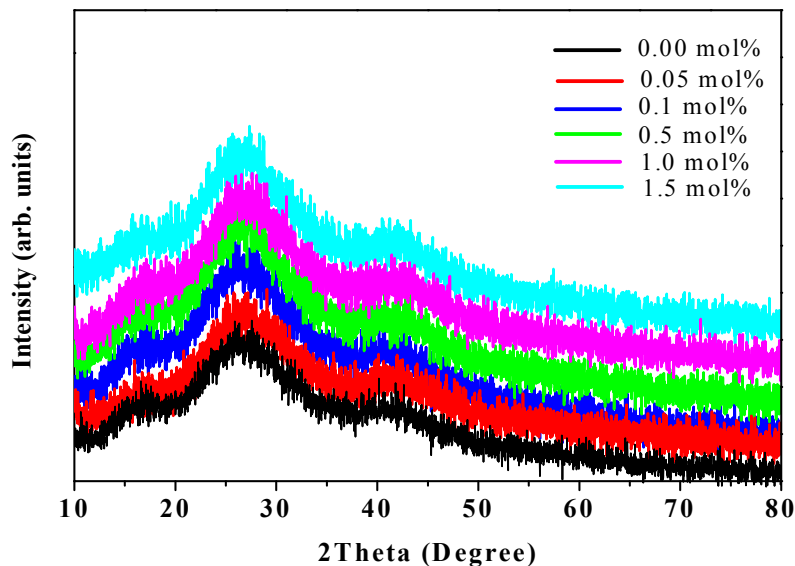
จากความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้นนั้นทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาโครงสร้างของแก้วบอโรเทลลูไรท์ที่เจือด้วยดิสโพรเซียมออกไซด์ที่มีความเข้มข้น เมื่อ x คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 เปอร์เซ็นต์โมล เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์แก้วที่มีประโยชน์ต่อไป

2. วิธีการทดลอง

แก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ $10\text{ZnO}-30\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{TeO}_2-x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (เมื่อ x คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 เปอร์เซ็นต์โมล) หลอมด้วยเทคนิคการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching Technique) ถูกเตรียมขึ้นจากสารเคมี ดังนี้ คือ ZnO BaO B_2O_3 TeO_2 และ Dy_2O_3 ต่อมาทำการบดสารเคมีทั้งหมดให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันด้วยโม่บดสาร จากนั้นบรรจุในเบ้าหลอมอะลูมินา จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิ 1,150 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1.5 ชั่วโมง โดยปล่อยให้เย็นตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง ขั้นตอนสุดท้ายของการเตรียมแก้วตัวอย่าง คือการนำไปขัดและตัดให้มีขนาด 1.0 ซม. x 1.5 ซม. x 0.3 ซม. สำหรับวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยเครื่อง XRD (X-ray Diffractometer) รุ่น XRD-6100 ของบริษัท Shimadzu และ การวิเคราะห์สเปกตรัมอินฟราเรด โดยเครื่อง อะจิลนท์ คาร์รี่ 630 เอฟทีไออาร์ สเปกโทรมิเตอร์ (รุ่น Cary-630 FTIR Spectrometer ของบริษัท Agilent Technologies)

3. ผลการวิจัย

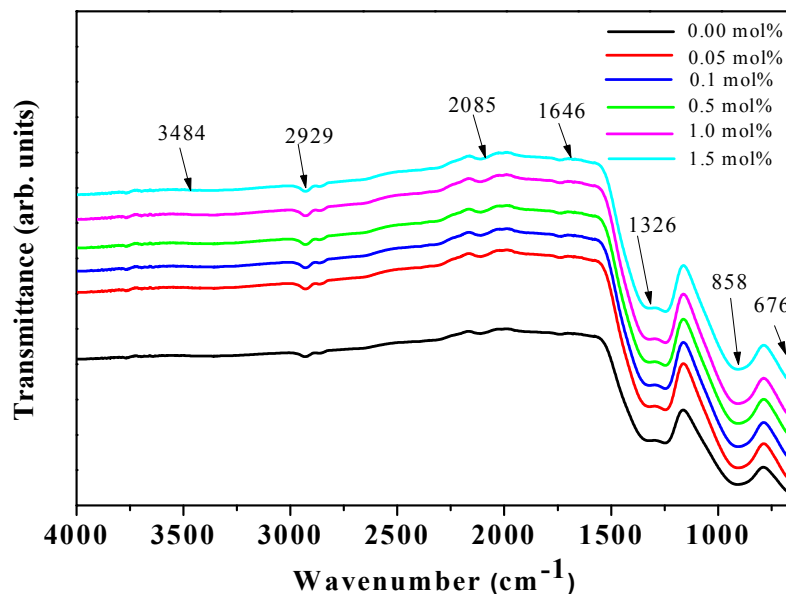
ผลจากการศึกษาโครงสร้างออสถุณฐานของแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.50 เปอร์เซ็นต์โมล สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องเอกซเรย์ ดิฟแฟรคชัน โดยใช้เงื่อนไขการวิเคราะห์คือ หลอดรังสีเอ็กซ์ที่มีเป้าเป็น ทองแดง (Cu) ใช้ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแส 30 มิลลิแอมแปร์ ด้วยมุม 10 ถึง 80 องศา อัตราการเปลี่ยนมุมเป็น 5 องศาต่อนาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วตัวอย่างนี้ไม่ปรากฏพีคซึ่งเป็นการยืนยันว่าแก้วไม่มีโครงสร้างผลึกหรือมีโครงสร้างแบบอสถุณฐาน (amorphous) ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction pattern) ของแก้ว $10\text{ZnO}-30\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{TeO}_2$ ที่เจือด้วย Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลจากการศึกษาสเปกตรัมอินฟราเรดของแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ ที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Dy_2O_3 ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 2 พบว่าช่วงความถี่ของเลขคลื่น $3,484\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของกลุ่ม OH ที่ช่วงความถี่ของเลขคลื่น $2,929\text{ cm}^{-1}$ แสดงการสั่นของพันธะแบบงอ (Bending vibrations) ของกลุ่ม OH และช่วงความถี่ของเลขคลื่น 2,080 ถึง 2,287 สั่นของพันธะแบบงอ (Bending vibrations) ของกลุ่ม OH จากกราฟ

สเปกตรัมอินฟราเรดบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการส่งผ่านและความถี่ของเลขคลื่น ซึ่งพบพีคการส่งผ่านอยู่ในย่าน 2,287 2,080 1,646 1,326 858 และ 676 cm^{-1} จากการวิเคราะห์ที่ความถี่ของเลขคลื่น 1,646 cm^{-1} พบการสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของบอเรต ที่ความถี่ของเลขคลื่น 1,326 cm^{-1} พบพันธะยืดหรือหด (stretching) ของ B-O ในโครงสร้าง BO_3 ที่ความถี่ของเลขคลื่น 858 cm^{-1} พบการสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของ B-O ในโครงสร้าง BO_4 และที่ความถี่ของเลขคลื่น 676 พบการสั่นของพันธะยืดหรือหดแบบสมมาตร (Symmetrical stretching vibration) ของ Te-O ในโครงสร้าง TeO_3 สามารถอธิบายได้ชัดเจนดังแสดงในตารางที่ 1 (Maheshvaran et al., 2011: 2746)

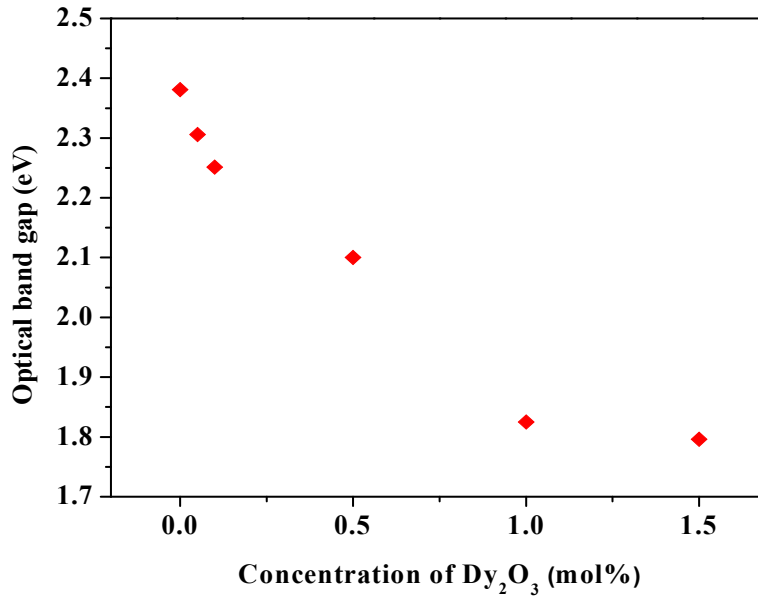


ภาพที่ 2 สเปกตรัมอินฟราเรดของแก้ว $10\text{ZnO}-30\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{TeO}_2$ ที่เจือด้วย Dy_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ตารางที่ 1 วิเคราะห์ FTIR ของแก้ว $10\text{ZnO}-30\text{BaO}-30\text{B}_2\text{O}_3-(30-x)\text{TeO}_2-x\text{Nd}_2\text{O}_3$

Wavenumber (cm^{-1})	IR band assignments
676	การสั่นของพันธะยืดหรือหดแบบสมมาตร (Symmetrical stretching vibration) ของ Te-O ในโครงสร้าง TeO_3
858	การสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของ B-O ในโครงสร้าง BO_4
1326	พันธะยืดหรือหด (stretching) ของ B-O ในโครงสร้าง BO_3
1646	การสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของบอเรต
2080-2287	การสั่นของพันธะแบบงอ (Bending vibrations) ของกลุ่ม OH
2929	การสั่นของพันธะแบบงอ (Bending vibrations) ของกลุ่ม OH
3484	การสั่นของพันธะยืดหรือหด (stretching vibration) ของกลุ่ม OH

จากการวิเคราะห์หาค่าแถบพลังงานช่องว่างของพลังงานด้วยเทคนิคของ Tacu's relation (Tumulur et al., 2014: 3353) ของแก้วตัวอย่างที่เติม Dy^{3+} โดยมีปริมาณความเข้มข้น 0.00, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่ามีแถบช่องว่างของพลังงานลดลงตามความเข้มข้นของ Dy^{3+} โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 1.7962 ถึง 2.3809 อิเล็กตรอนโวลต์ และนำค่าที่ได้มาสร้างกราฟแถบช่องว่างของพลังงานกับความเข้มข้นของแก้วที่เติม Dy^{3+} ดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 แถบช่องว่างของพลังงานกับความเข้มข้นของแก้วที่เติม Dy_2O_3

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาโครงสร้างออสัณฐานของแก้วซิงค์แบเรียมบอโรเทลลูไรท์ ของแก้วตัวอย่างที่เติม Dy^{3+} โดยมีปริมาณความเข้มข้น 0.00, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแก้วตัวอย่างนี้ไม่ปรากฏพีคความเข้ม ซึ่งเป็นการยืนยันว่าแก้วไม่มีโครงสร้างผลึกหรือมีโครงสร้างแบบ ออสัณฐาน (amorphous) ผลการศึกษาผลของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มของระบบแก้วนี้เกิดจากการสั่นของโมเลกุลในโครงสร้าง TeO_3 BO_3 BO_4 และ BO ในช่วงความยาวคลื่น 4000-800 นาโนเมตรและ จากผลการวิเคราะห์หาค่าแถบพลังงานช่องว่างของพลังงานพบว่าแถบช่องว่างของพลังงานลดลงตามความเข้มข้นของ Dy_2O_3

5. กิตติกรรมประกาศ

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

6. เอกสารอ้างอิง

1. สาธิต หอมหวล. (2549) **การศึกษาการผลิตแก้วจากทรายท้องถิ่นในภาคตะวันตก**. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม.
2. ณรงค์ศักดิ์ ธรรมโชติ. (2549). **วัสดุวิศวกรรม**. (พิมพ์ครั้งที่ 2). กรุงเทพฯ : ซีเอ็ดยูเคชั่น.
3. Tanko, Y. A., Sahar, M. R., and Ghosha, S.K. (2016). “**Prominent spectral features of Sm³⁺ ion in disordered zinc tellurite glass**”, Journal of Results in Physics, Vol.6, PP.7-11.
4. Varshnaya, A. H. (1994). **Fundamentals of inorganic Glasses**, Academic press: San Diego
5. Yawale, S. S., Yawale, S. P., Adgaonkar, C. S. (2000). “**Infrared Infrared Investigations of Some Borate Glasses**”, Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, Vol.7, PP.150-153.
6. 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.
7. Jayasankar, C. K., Venkatramu, V., Babu, S. S., and Babu, P. (2004). “**Luminescence properties of Dy³⁺ ions in a variety of borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc, and lead**” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 374, PP.22-26.
6. Swapna, K., Mahamuda, Sk., Srinivasa Rao, A. (2014). **Tb³⁺ doped Zince Alumino Bismuth Borate glasses for green emitting luminescent devices**, Journal of luminescence Vol. 156, pp. 180-187.
7. Pal, I. A., Agarwal, S. S., Sanjay, M. and Aggarwal, P. (2013). “**Spectroscopic and Radiative Properties of Nd³⁺ Ions Doped Zince Bismuth Borate Glasses**”, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol.51, PP.18-25.
8. Maheshvaran, K., Linganna, K., Marimuthu, K. (2011). “**Composition dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped boro-tellurite glasses**”, Journal of Luminescence, Vol. 131, pp. 2746–2753.
9. Tumulur, I., Lakshun, K., Naidu, K. C., and Raju, J., (2014) “**Band gap determination using Tauc’s plot for LiNbO₃ thin films**”, Journal of ChemTech Research, Vol. 6, pp. 3353-3356.