การศึกษาสมบัติของแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์

Study Properties of Zinc Barium Borate Glasses Doped with Eu_2O_3

เยาวลักษณ์ ยามสุข[1,2] ภัทรวจี ยะสะกะ[1,2*] และจักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

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

บทคัดย่อ

ระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมถูกเตรียมขึ้นจากองค์ประกอบ (60-x)B_2O_3 - 10ZnO - 30BaO - xRE (เมื่อ RE = Eu_2O_3) โดยที่ 0.5 ≤ X ≤ 2.5 (เปอร์เซ็นต์โมล ของ Eu2O3) ด้วยเทคนิคการหลอมที่อุณหภูมิสูงและปล่อยให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว งานวิจัยนี้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และการเปล่งแสงของระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอเรต พบว่า ความหนาแน่นของระบบแก้วและปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของยูโรเพียมออกไซด์ นอกจากนี้ได้ตรวจสอบคุณสมบัติการเปล่งแสงของ Eu^{3+} ที่เจือในระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตจากการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร พบว่า เกิดการทรานซิชันของระดับพลังงาน 5 ตำแหน่งของความยาวคลื่น

คำสำคัญ: แก้วซิงค์แบเรียมบอเรต ยูโรเพียมออกไซด์ การดูดกลืนแสง ลูมิเนสเซนซ์

Abstract

Eu^{3+} - dope zinc barium borate glasses of the composition (60-x)B_2O_3-10ZnO-30BaO-xRE (RE = Eu_2O_3) with 0.5 ≤ X ≤ 2.5 (in mol% of Eu_2O_3) have been synthesized by conventional melt quenching technique. The physical and luminescence properties were investigated. The results showed that the density and molar volume increased with increasing Eu_2O_3 concentrations. In addition, the luminescence properties of Eu^{3+}-dope B_2O_3-ZnO-BaO glass system were carried out using excitation wavelengths of 613 nm. We found that the energy transitions are observed in 5 wavelengths.

Keywords: zinc barium borate glass, europium oxide, optical absorption, luminescence

1. บทนำ

แก้วเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องที่มีรูปลักษณะอยู่ตัวและเป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้ แก้วยังเป็นวัสดุโปร่งใสที่มีความแข็งแรงและทนทานต่อการกัดกร่อนในสภาพแวดล้อมต่าง ๆ ดังนั้น แก้วจึงมีการประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลาย เช่น งานก่อสร้างและกระจกของยานพาหนะต่าง ๆ หลอดสุญญากาศและหลอดไฟฟ้า งานทางด้านอุตสาหกรรมไฟฟ้า และเครื่องมือเครื่องแก้วต่าง ๆ ที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมเคมี เป็นต้น (ณรงค์ศักดิ์ ธรรมโชติ, 2549: 38) แก้วนั้นมีหลายชนิดโดยแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างกันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน แก้วบอเรต (Borate glasses) เป็นแก้วชนิดหนึ่งที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากด้านวัสดุป้องกันรังสี เนื่องจากมีค่าเลขอะตอมยังผลใกล้เคียงกับเนื้อเยื่อของมนุษย์ อีกทั้งยังนำมาใช้งานในด้านอุปกรณ์ทางแสง เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำ มีความหนืดสูง มีค่าดัชนีหักเหสูง ส่งผ่านแสงได้ดี ไม่ทำปฏิกิริยากับสารอื่นได้ง่าย และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี (Varshnaya et al., 1994) โดยแก้วชนิดนี้มีความแข็งแรงของพันธะสูงด้วยเหตุเพราะโครงสร้างของบอเรตประกอบด้วยอะตอมของโบรอน (B^{3+}) กับอะตอมของออกซิเจนที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนซ์ที่มีสูตรทางเคมี คือ BO_3 จับกันเป็นลักษณะสามเหลี่ยมอยู่ที่มุมของแต่ละพันธะในโครงสร้างแบบสุ่ม (Yawale et al., 2000: 150)

การหลอมแก้วนั้นจำเป็นต้องใส่สารประกอบอื่น ๆ ลงไปเพื่อให้ได้คุณสมบัติตามที่ต้องการ โดยการเลือกสารประกอบที่จะใส่ลงไปนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการหลอมแก้วและคุณสมบัติของแก้วที่จะนำที่ใช้ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) เป็นสารประกอบหนึ่งที่สำคัญในการฟอร์มตัวเป็นแก้ว เนื่องจากแก้วที่มีซิงค์ออกไซด์มีแก้วมีจุดหลอมเหลวต่ำทำให้ง่ายต่อการหลอมแก้วในห้องปฏิบัติการ มีค่าดัชนีหักเหสูง มีสมบัติทางกายภาพที่ดี สมบัติทางเคมีที่ดี และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีและช่วยลดสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (Zhao et al., 2015: 303)

แบเรียมออกไซด์ (Barium oxide) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีผลต่อคุณสมบัติทางแสงและทางคุณสมบัติทางไฟฟ้า กล่าวคือ เมื่อใส่แบเรียมออกไซด์แล้วจะทำให้แก้วมีดัชนีหักเหและนำไฟฟ้าดีขึ้น อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทางเคมีค่อนข้างสูง มีจุดหลอดเหลวต่ำ มีสภาพต้านทานและสภาพนำไฟฟ้าที่เหมาะสมกับการหลอมแก้ว นอกจากนี้แก้วแบเรียมยังสามารถใช้แทนตะกั่วได้ อีกทั้งยังมีความสามารถในการกำบังรังสีต่าง ๆได้ดี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไอระเหยของแบเรียมไม่เป็นพิษเหมือนกับตะกั่ว ส่วนมากแบเรียมออกไซด์ที่เติมลงไปในแก้วจะนำมาใช้งานทางด้านนิวเคลียร์ และด้านรังสี ซึ่งมีค่าความหนาแน่นสูง (Abdelghany et al., 2015: 39) (Swapna et al., 2014: 180)

ยูโรเพียมออกไซด์เป็นออกไซด์ (Europium Oxide) เป็นสารประกอบของธาตุหายาก (Rear earth) ชนิดหนึ่งที่นิยมนำมาเป็นองค์ประกอบของแก้วร่วมกับสารประกอบออกไซด์อื่น ๆ เนื่องจากมีคุณสมบัติทางแสงแบบไม่เชิงเส้น (Optical non-linearity) จึงทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลายโดยเฉพาะงานด้านการสื่อสาร ยูโรเพียมออกไซด์มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 7.42 สามารถละลายในน้ำและในกรด ดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำทั้งยังมีคุณสมบัติเป็นสารเรืองแสงสีแดงอีกด้วย (Azeem et al., 2009: 536)

จากความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้นนั้นทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติด้านต่าง ๆ ของแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ที่มีความเข้มข้น เมื่อ (x คือ 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 ของ Eu_2O_3) โดยศึกษาสมบัติทางกายภาพ โครงสร้าง แสง และลูมิเนสเซนซ์ ได้แก่ ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล สเปกตรัมอินฟราเรด การดูดกลืนแสงและการลูมิเนสเซนซ์ของแสง เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาผลิตภัณฑ์แก้วที่มีประโยชน์ต่อไป

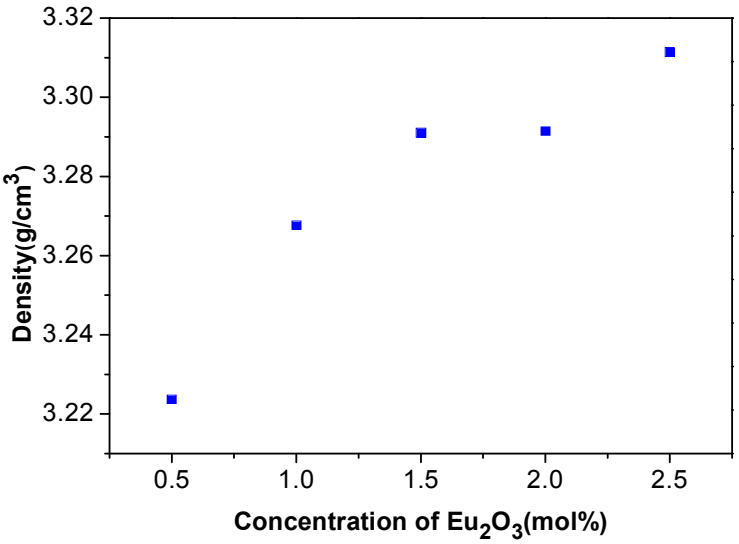
2. วิธีการทดลอง

แก้วซิงค์แบเรียมบอเรต สูตร $(60\text{-}x)B_2O_3\text{-}10ZnO\text{-}30BaO\text{-}xEu_2O_3$ (เมื่อ x คือ 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล) หลอมด้วยเทคนิคการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (Melt Quenching

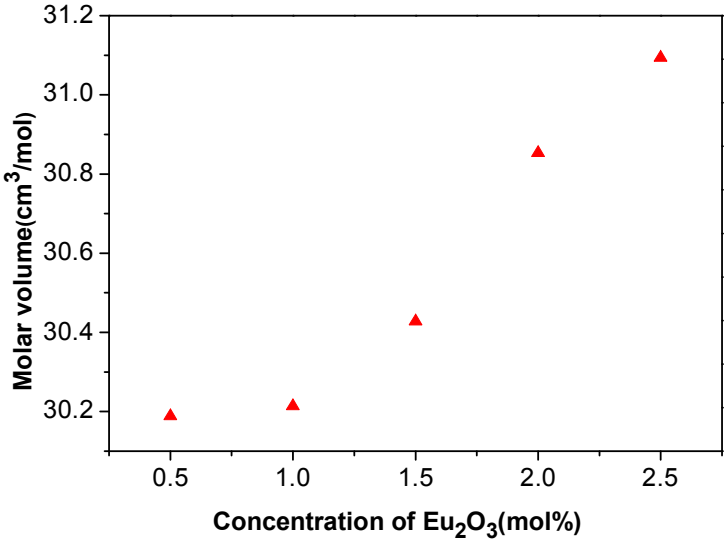
Technique) ถูกเตรียมขึ้นจากสารเคมี ดังนี้ คือ ZnO H_3BO_3 $BaCO_3$ และ Eu_2O_3 ต่อมาทำการบดสารเคมีทั้งหมดให้เข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นบรรจุในเบ้าหลอมอะลูมินา จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างแก้วที่ได้เข้าเตาอบ เพื่ออบไล่ความเครียดของแก้วที่อุณหภูมิ 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) การวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงโดยใช้เครื่อง Fluorescence Spectrophotometer (รุ่น Cary Eclipse บริษัท Agilent Technologies)

3. ผลการวิจัย

ผลจากการศึกษาค่าความหนาแน่นและค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล พบว่าค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ซึ่งจากความสัมพันธ์นี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 มีอิทธิพลต่อค่าความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง โดยค่าความหนาแน่นมีค่าอยู่ระหว่าง 3.2237 $\pm$ 0.0000 ถึง 3.3114 $\pm$ 0.0067 g/cm^3 ดังแสดงในภาพที่ 1 และค่าปริมาตรเชิงโมลแสดงในภาพที่ 2 เมื่อเจือปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 0.5 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล ค่าปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าสูงขึ้น โดยค่าปริมาตรเชิงโมลมีค่าอยู่ระหว่าง 30.1888 ถึง 31.0942 cm^3/mol ทั้งนี้ พบปรากฏการณ์ที่ออกซิเจนไม่เป็นสะพานเชื่อม (NBO)

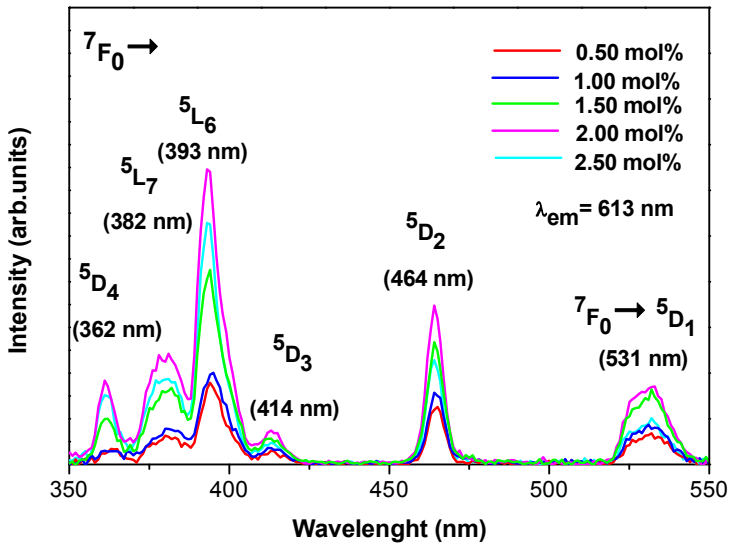


ภาพที่ 1 กราฟค่าความหนาแน่นของแก้ว (60-x)B_2O_3-10ZnO-30BaO ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้น แตกต่างกัน



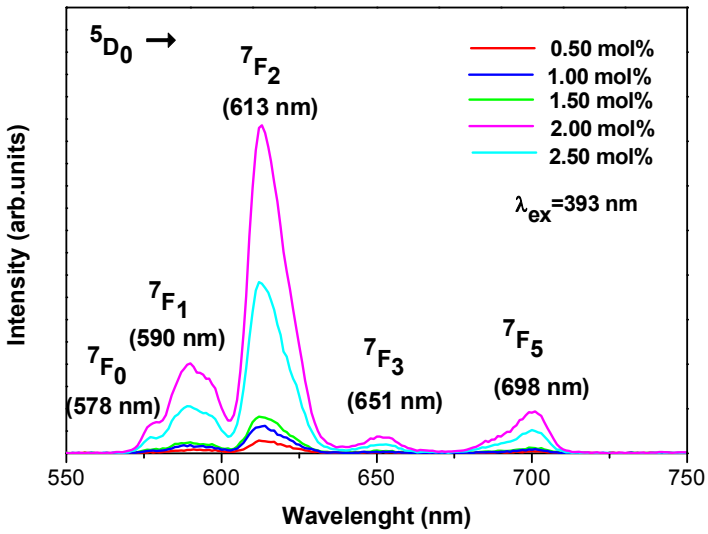
ภาพที่ 2 กราฟค่าปริมาตรเชิงโมลของแก้ว (60-x)B_2O_3-10ZnO-30BaO ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลการศึกษาสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล สเปกตรัมการกระตุ้นถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 550 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 3 พบว่า เกิดพีคความเข้มของสเปกตรัมขึ้นหลายพีคทั้งที่ระบุได้ชัดเจนและไม่สามารถระบุได้ชัดเจน ในส่วนพีคที่สามารถระบุได้ชัดเจนและเป็นตำแหน่งการกระตุ้นของแสงเกิดการทรานซิชันของระดับพลังงานที่ตำแหน่งมีค่าความยาวคลื่นที่ 362 ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 382 ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$), 393 ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 414 ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 464 ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) และ 531 ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) นาโนเมตร โดยใช้การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร



ภาพที่ 3 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้ว (60-x)B_2O_3-10ZnO-30BaO ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

ผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยความเข้มข้นของ Eu_2O_3 ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 0.0 ถึง 2.5 เปอร์เซ็นต์โมล สเปกตรัมการเปล่งแสงถูกบันทึกในช่วงความยาวคลื่น 550 ถึง 750 นาโนเมตร ความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้น เท่ากับ 393 นาโนเมตร แสดงดังภาพที่ 4 พบว่า สามารถสังเกตเห็นสเปกตรัมได้อย่างชัดเจนทั้งหมด 5 พีค โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 578 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) , 590 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 651 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) และ 689 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$) สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) พบว่าการ quenching ของระบบแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่ปริมาณความเข้มข้นที่ 2.0 เปอร์เซ็นต์โมล มีประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ดีกว่าการเจือด้วยความเข้มข้นอื่น ๆ



ภาพที่ 4 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว (60-x)B_2O_3-10ZnO-30BaO ที่เจือด้วย Eu_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

4. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาแก้วซิงค์แบเรียมบอเรตที่เจือด้วยยูโรเพียมออกไซด์ พบว่า ค่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Eu_2O_3 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 ($^5D_1$) 531 นาโนเมตร และผลของสเปกตรัมการเปล่งแสง ปรากฏทั้งหมด 5 พีค ในช่วง VIS ถึง NIR โดยการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น ($^7F_0$) 578 นาโนเมตร ($^7F_1$) 590 นาโนเมตร ($^7F_2$) 613 นาโนเมตร ($^7F_3$) 651 นาโนเมตร และ($^7F_5$) 699 นาโนเมตร สเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความเข้มของสัญญาณสูงสุดอยู่ที่ความยาวคลื่น ($^7F_2$) 613 นาโนเมตร

5. กิตติกรรมประกาศ

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

6. เอกสารอ้างอิง

1. ณรงค์ศักดิ์ ธรรมโชติ. (2549). **วัสดุวิศวกรรม.** (พิมพ์ครั้งที่ 2). กรุงเทพฯ: ซีเอ็ดยูเคชั่น.
2. Varshnaya, A. H. (1994). **Fundamentals of inorganic Glasses**, Academic press: San Diego
3. Yawale, S. S., Yawale, S. P. Adgaonkar, C. S. (2000). "Infrared Infrared Investigations of Some Borate Glasses", **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, 7, 150-153.
4. 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**, 628, 303-307.
5. Abdelghany, A. M., Hammad, H. A. (2015). "Impact of vanadium ions in barium borate glass" **Journal of Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 137, 39-44.
6. Swapna, K., Mahamuda, Sk., Srinivasa Rao, A. (2014). "Tb^{3+} doped Zince Alumino Bismuth Borate glasses for green emitting luminescent devices", **Journal of luminescence**, 156, 180-187.
7. Szeem,S.A, Jamalaiah, B.C, Babu, S.S, Pavani, K, Moorthy, L.R. (2009). "Absorption and emission spectral studies of Sm^{3+}-doped lead tungstate tellurite glasses". **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 4743 – 4747.