การศึกษาสมบัติทางแสง และสมบัติการเปล่งแสงของแก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโรฟอสเฟตที่เจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียม

Investigation of the Optical and Photoluminescence of Gadolinium Calcium Phosphate and Fluorophosphates Glass Doped with Eu^{3+} ion

ปิยะชาติ มีจิตรไพศาล[1*] จิตรา เกตุแก้ว[1] และ จักรพงษ์ แก้วขาว[2]

[1]*ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี*
[2]*ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม*
[*]*piyachat_mee@hotmail.com*

บทคัดย่อ

แก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโรฟอสเฟตถูกเจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียมในสูตร P_2O_5-CaO-Ga_2O_3-Eu_2O_3, P_2O_5-CaF_2-Ga_2O_3-Eu_2O_3, P_2O_5-CaO-GaF_3-Eu_2O_3 และ P_2O_5-CaF_2-GaF_3-Eu_2O_3 ถูกเตรียมด้วยวิธีการหลอมและลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว และได้ทำการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง, การกระตุ้นด้วยแสง, การเปล่งแสง และระยะเวลาของการเปล่งแสงจากสถานะกระตุ้นลงสู่สถานะพื้น สมบัติทั้งหมดทำการศึกษาที่อุณหภูมิห้อง การดูดกลืนแสงของแก้วที่เติมด้วยไอออนของยูโรเปียมปรากฏ 6 แถบการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็น และช่วงใกล้รังสีอินฟราเรด การกระตุ้นด้วยแสงของแก้วตัวอย่างทำให้เกิดสเปกตราของการกระตุ้น 9 พีค โดยพีคที่ 394 นาโนเมตร มีความเข้มสูงที่สุดและได้ถูกเลือกใช้ในการวัดค่าการเปล่งแสงต่อไป การเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นด้วยแสงที่ 394 นาโนเมตร พบว่าเกิดการเปล่งแสง 5 แถบการเปล่งแสง โดยมีจุดศูนย์กลางที่ 579 นาโนเมตร, 590 นาโนเมตร, 612 นาโนเมตร, 652 นาโนเมตร และ 699 นาโนเมตร ระยะเวลาของการเปล่งแสงจากสถานะกระตุ้นลงสู่สถานะพื้นของระดับชั้นพลังงาน $^5D_0$ ที่เติมไอออนของธาตุยูโรเปียมซึ่งมีส่วนประกอบทางเคมีต่างกัน พบว่าระยะเวลามีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณฟลูออไรด์ในส่วนประกอบทางเคมีเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: แก้วระบบฟอสเฟต, แก้วระบบฟลูออโรฟอสเฟต, สมบัติทางแสง, สมบัติการเปล่งแสง

Abstract

Gadolinium calcium phosphate and fluorophosphate based glasses with chemical compositions of P_2O_5-CaO-Ga_2O_3-Eu_2O_3, P_2O_5-CaF_2-Ga_2O_3-Eu_2O_3, P_2O_5-CaO-GaF_3-Eu_2O_3 and P_2O_5-CaF_2-GaF_3-Eu_2O_3 were prepared and characterized absorption, excitation, emission and lifetime measurements at room temperature. The absorption spectra of Eu^{3+} doped glasses were clear 6 absorption bands in the visible region and infrared region. The excitation spectra of Eu^{3+} doped glasses, nine excitation peaks were observed. The 394 nm excitation was the most intense and therefore selected for the measurement of emission spectra. All the emission spectra exhibited 5 emission bands were centered at 579 nm, 590 nm, 612 nm, 652 nm and 699 nm. The lifetime of the $^5D_0$ level for different composition of Eu^{3+} ions increase very slightly with increasing fluoride ion.

Keywords: phosphate glass, fluorophosphate glass, optical property, photoluminescence property

1. บทนำ

โฟโตนิกส์ (Photonics) เป็นวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของการสร้างและการควบคุมแสง โดยเฉพาะแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และอินฟราเรด (Infrared) การศึกษาโฟโตนิกส์เป็นส่วนหนึ่งที่ช่วยพัฒนาเทคโนโลยีการสื่อสาร โดยการประยุกต์โฟโตนิกส์ปรากฏอย่างต่อเนื่องในวงการควอนตัมทางแสง (Quantum optics), กลศาสตร์ทางแสง (Optomechanics), อิเล็กโตรอ๊อปติค (Electro-optics), อ๊อปโตอิเล็กทรอนิกส์ (Optoelectronics) และควอนตัมอิเล็กทรอนิกส์ (Quantum electronics) จนกระทั่งปัจจุบัน โฟโตนิกส์ได้รับความสนใจอย่างมากซึ่งนำไปสู่การเตรียม และหาวัสดุทางแสงที่เหมาะสมในการประดิษฐ์อุปกรณ์โฟโตนิกส์ เพื่อสร้างอุปกรณ์ทางแสงใหม่ที่มีคุณสมบัติพิเศษขึ้นมา วัสดุที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัย คือ แก้วที่เติมธาตุหายาก (Glass doped rare earth) สำหรับแก้วที่เติมธาตุหายากมีคุณสมบัติที่ดีในการสร้างอุปกรณ์ต่างๆ อาทิเช่น อุปกรณ์เปลี่ยนรังสีอินฟราเรดเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible to infrared upconverters), คอมแพ็คเลเซอร์ (Compact laser), ตัวขยายสัญญาณในช่วงกว้าง (Board band amplifiers) และอุปกรณ์เปล่งแสงขาว (White light emitting device) ความน่าสนใจของแก้วเมื่อเปรียบเทียบกับผลึก คือ ราคาถูก, ทำให้มีขนาดใหญ่ได้ (Moorthy et al., 2006: 939), เติมความเข้มข้นของธาตุหายากได้มาก และง่ายต่อการขึ้นรูป การเติมธาตุหายากลงในแก้วทำให้เกิดคุณสมบัติการดูดกลืนแสง และการเปล่งแสง แต่ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมี, โครงสร้าง และแก้วโฮสต์ (Host glass) (Raju et al., 2006: 939) แก้วฟอสเฟอตเป็นระบบแก้วอีกชนิดหนึ่งที่มีการนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีจำนวนมาก เนื่องจากคุณสมบัติที่ดี คือ อุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำ, การขยายตัวทางความร้อนต่ำ, การกระจายแสงน้อย, มีความโปร่งใสสูง และเป็นระบบแก้วที่มีช่วงของการขึ้นรูปที่กว้าง อย่างไรก็ตามแก้วฟอสเฟตมีข้อเสีย คือ ไม่ทนทานต่อการสึกกร่อนทางเคมี แต่ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเติมแคลเซียมออกไซด์เป็นสารตั้งต้น (Zwanziger et al., 2012: 1795) อีกปัญหาหนึ่งของแก้วฟอสเฟต คือ มีความชื้นสูง และมีพลังงานโฟนอน (Phonon energy) สูงประมาณ 1,250 ต่อเซนติเมตร (Lavin et al., 2012: 1235) ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีบางตัว จากสารประกอบออกไซด์เป็นสารประกอบฟลูออไรด์ การเติมสารประกอบฟลูออไรด์แทนที่สารประกอบออกไซด์เป็นที่รู้จักกันในแก้วระบบชื่อว่า ฟลูออโรฟอสเฟต จากงานวิจัยของ Wei และคณะ พบว่าสารประกอบฟลูออไรด์ช่วยลดความเข้มข้นในการสั่นแบบไม่แผ่รังสีของกลุ่มไฮดรอกไซด์ (Hydroxide group, OH group) เนื่องจากประจุบวกของไฮโดรเจนดึงดูดประจุลบของฟลูออไรด์กลายเป็นไฮดรอกซีฟลูออไรด์ (Hydroxy fluoride, HF) (Wei et al., 2013: 26) การลดลงของกลุ่มไฮดรอกไซด์ช่วยพัฒนาคุณสมบัติของการเปล่งแสงให้ดียิ่งขึ้น (Jayasankar et al., 2007: 1397) ยิ่งไปกว่านั้นสารประกอบฟลูออไรด์ยังช่วยทำให้แก้วโปร่งแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ดีขึ้น, ต้านทานความชื้นได้ดีขึ้น และลดพลังงานโฟนอน ซึ่งมีส่วนทำให้ลดการสูญเสียจากการไม่แผ่รังสี (Non-radiative losses) ด้วย (Ratnakaram et al., 2014: 639) นอกจากนี้ แก้วที่มีสารประกอบของออกไซด์และฟลูออไรด์รวมกันจะแสดงคุณสมบัติทางกายภาพที่ดีคล้ายแก้วออกไซด์ (Jali et al., 2008: 631) จากคุณสมบัติดังกล่าว จึงนิยมนำแก้วออกซีฟลูออไรด์มาประยุกต์ใช้เป็นแบตเตอรี่ขั้นสูง (Advance batteries), อุปกรณ์เซลล์ไฟฟ้า (Electro-chemical devices), เซนเซอร์ (Sensor), ท่อนำคลื่น (Wave guides), อุปกรณ์โฟโตนิกส์ต่างๆ (Florez et al., 2009: 626), เลเซอร์ (Laser), ตัวขยายสัญญาณแสง (Optical amplifier) และวัสดุอัพคอนเวอร์ชั่น (Upconversion materials) (Markus et al., 2013: 132)

การเจือธาตุหายากในแก้วส่งผลให้แก้วมีคุณสมบัติการเปล่งแสงเกิดขึ้น การเปล่งแสงของไอออนของธาตุหายากสัมพันธ์กับการทรานซิชันของระดับชั้นพลังงาน 4f-4f และ 4f-5d โดยที่ระดับพลังงาน 4f-4f ให้รูปแบบการเปล่งแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นจนถึงรังสีอินฟราเรดบางส่วนที่ชัดเจนกว่ากลุ่มของธาตุทรานซิชัน (Transition group) (Zhang et al., 2010: 777) เนื่องจากระดับชั้นพลังงาน 4f ถูกป้องกันผลกระทบจากสิ่งแวดล้อมด้วยระดับชั้นพลังงาน 5s และ 5p (Lakshminarayana et al., 2009: 1506) แก้วที่เจือธาตุหายากได้รับความสนใจเนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในวัสดุทางแสงได้หลากหลาย เช่น เลเซอร์ทางการแพทย์, จอแสดงภาพสามมิติ, หน่วยความจำแสง และหลอดเรืองแสง เป็นต้น (Chunhua et al., 2007: 99) ธาตุยูโรเปียมเป็นธาตุหายากที่นิยมเจือลงในแก้ว เนื่องจากธาตุยูโรเปียมประจุ 3+ มีคุณสมบัติการเปล่งแสงในช่วงที่ตามองเห็น อีกทั้งระดับพลังงานที่ถูกกระตุ้นของธาตุยูโรเปียมไอออนมีค่าที่ต่ำที่สุด ($^5D_0$) (Buddhudu et al., 2007: 181) เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนของธาตุหายากตัวอื่น และไม่เกิดการสูญเสียพลังงานจากการทรานซิชั่นระหว่างระดับชั้นพลังงาน $^7F_0$ และ $^5D_0$ (Moorthy et al., 2011: 574) โดยปกติยูโรเปียมประจุ 3+ มีการเปล่งแสงแคบจนเกือบจะเป็นแสงเดี่ยว (Monochromatic light) โดยแสงที่ได้จากไอออนของยูโรเปียม คือ แสงสีแดง สำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีหลอดแอลอีดี (LEDs) (Marimuthu et al., 2013: 6) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีการเตรียมและศึกษา

คุณสมบัติทางแสง และคุณสมบัติการเปล่งแสงของแก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโรฟอสเฟตที่เจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียม เพื่อแสดงให้เห็นว่าสารประกอบฟลูออไรด์สามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางแสงและการเปล่งแสงได้จริง

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมแก้วตัวอย่าง

แก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโรฟอสเฟตที่เจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียมมีส่วนประกอบทางเคมีดังตารางที่ 1 แก้วตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธีการหลอมและลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว สารเคมีที่ใช้ในการหลอมมีดังนี้ คือ โมโนแอมโมเนียมฟอสเฟต ($NH_4H_2PO_4$), แคลเซียมออกไซด์ (CaO), แคลเซียมฟลูออไรด์ (CaF_2), แกโดลิเนียมออกไซด์ (Gd_2O_3), แกโดลิเนียมฟลูออไรด์ (GdF_3) และยูโรเปียมออกไซด์ (Eu_2O_3) ซึ่งในขั้นตอนแรกต้องชั่งสารเคมีก่อนนำมาหลอม จากนั้นนำสารเคมีทั้งหมดมาผสมกันในเบ้าอลูมินา และหลอมในเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ต่อมานำแก้วที่หลอมได้เทลงสเตนเลสโมลด์อย่างรวดเร็ว และอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง และนำแก้วตัวอย่างมาตัดให้มีขนาดประมาณชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อย 1.0 x 1.5 x 0.3 cm^3 พร้อมขัดให้เรียบ

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่าง

Glass ID	Glass composition
PCaGdEu	$69P_2O_5$: $10CaO$: $20Gd_2O_3$: $1.0Eu_2O_3$
PCaFGdEu	$69P_2O_5$: $10CaF_2$: $20Gd_2O_3$: $1.0Eu_2O_3$
PCaGdFEu	$69P_2O_5$: $10CaO$: $20GdF_3$: $1.0Eu_2O_3$
PCaFGdFEu	$69P_2O_5$: $10CaF_2$: $20GdF_3$: $1.0Eu_2O_3$

2.2 การวัดคุณสมบัติต่างๆ ของแก้ว

การวัดความหนาแน่นอาศัยหลักการแทนที่น้ำของ Archimedes การหาความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จากปริมาตรของน้ำที่ถูกแทนที่ โดยการชั่งน้ำหนักของวัตถุในอากาศ และชั่งน้ำหนักของวัตถุนั้นในน้ำหรือของเหลวที่ทราบความหนาแน่น น้ำหนักที่หายไป $\Delta W = (W_{air} - W_{liq})$ จะเท่ากับ น้ำหนักของน้ำที่ถูกแทนที่ ปริมาตรของวัตถุจะเท่ากับปริมาตรของน้ำที่ถูกแทนที่คือ $\Delta W/\rho_{liq}$ เพราะฉะนั้นความหนาแน่นของวัตถุสามารถหาได้โดยสมการที่ 1

$$\rho_{sample} = \left(\frac{W_{air}}{W_{air} - W_{liq}} \right) \times \rho_{liq} \qquad (1)$$

ซึ่งวิธีนี้โดยทั่วไปมีความคลาดเคลื่อนประมาณ ± 0.001 g/cm^3 โดยที่ W_{air} คือ น้ำหนักของตัวอย่างแก้วในอากาศ (g), W_{liq} คือ น้ำหนักของตัวอย่างแก้วในน้ำ (g), W_{air}-W_{liq} คือ น้ำหนักที่หายไปในน้ำ (g), ρ คือ ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง (g/cm^3), ρ_{liq} คือ ความหนาแน่นของน้ำ (g/cm^3) ค่าปริมาตรเชิงโมลาร์ (V_m) สามารถคำนวณได้จากน้ำหนักโมเลกุล (M_T) และความหนาแน่น (ρ) ดังสมการที่ 2

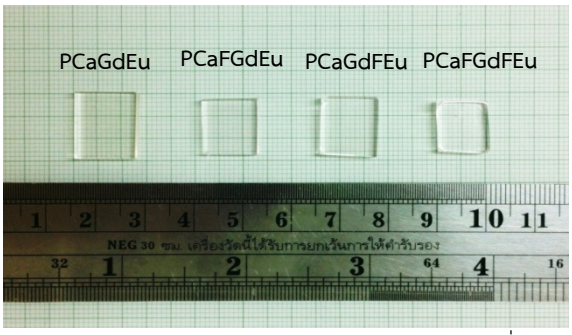
$$V_m = \frac{M_T}{\rho} \qquad (2)$$

แก้วตัวอย่างถูกนำมาวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350-2500 นาเมตร โดยเครื่องยูวี-วิสิเบิล-ใกล้อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS-NIR spectrophotometer) รุ่นUV3600 Shimadzu ที่อุณหภูมิห้อง การกระตุ้นด้วยแสง, การเปล่งแสง และระยะเวลาการเปล่งแสงของแก้วถูกวัดด้วยเครื่องฟลูออเรสเซนต์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

(Fluorescence spectrophotometer) รุ่น Shimadzu RF-5301PC สีของการเปล่งแสงจากการกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร ถูกวิเคราะห์ด้วยไดอะแกรมสี (Chromaticity diagram) ตามมาตรฐานของ CIE1931

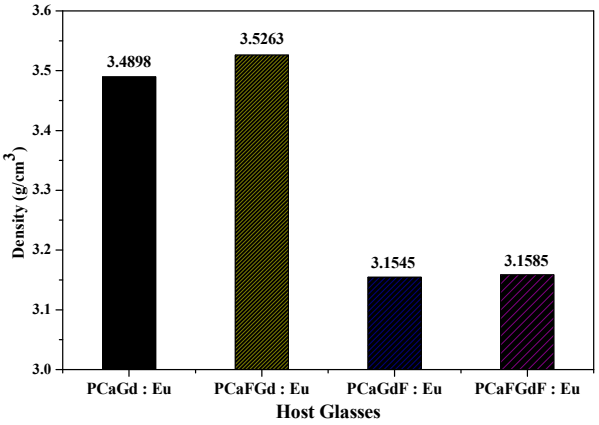
3. ผลการวิจัย

แก้วตัวอย่างที่ได้แสดงดังรูปภาพที่ 1 ซึ่งพบว่าแก้วตัวอย่างมีความโปร่งแสง และเป็นเนื้อเดียวกัน

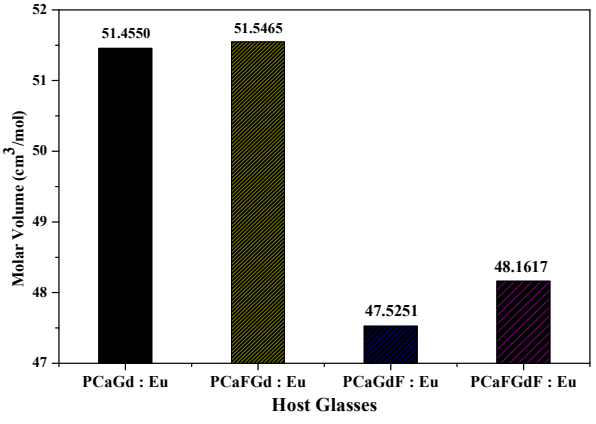


รูปภาพที่ 1 ภาพถ่ายแก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโรฟอสเฟตที่เจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียม

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับส่วนประกอบทางเคมี และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรเชิงโมลาร์กับส่วนประกอบทางเคมี แสดงดังรูปภาพที่ 2 และ 3 ตามลำดับ จากรูปภาพที่ 2 จะเห็นว่าความหนาแน่นขึ้นกับมวลโมเลกุลของแก้วตัวอย่าง โดยแก้วตัวอย่าง PCaFGdFEu มีความหนาแน่นมากที่สุด เท่ากับ 3.5263 g/cm^3 ปริมาตรเชิงโมลาร์ของแก้วตัวอย่างขึ้นอยู่กับอัตราการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนาแน่นกับมวลโมเลกุล ยิ่งกว่านั้นการแทนที่สารประกอบออกไซด์ด้วยสารประกอบฟลูออไรด์ส่งผลให้ปริมาตรเชิงโมลาร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากฟลูออไรด์ไอออนเข้าไปทำลายสะพานออกซิเจนที่เชื่อมระหว่างไอออน (Non-bridging oxygen) และทำให้เกิดช่องว่างภายในโครงข่ายแก้ว ปริมาตรเชิงโมลาร์จึงมีการขยายตัวขึ้น (Hampshire et al., 2007: 165)



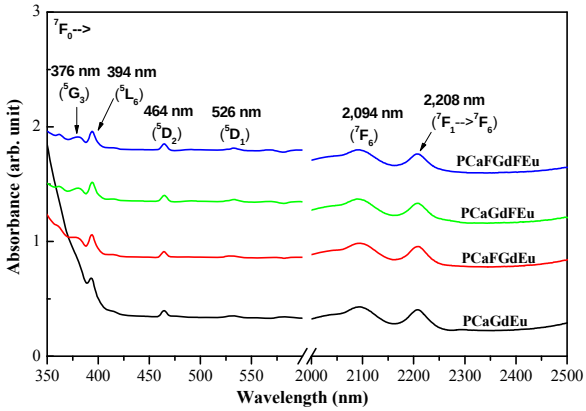
รูปภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับส่วนประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่าง



รูปภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรเชิงโมลาร์กับส่วนประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่าง

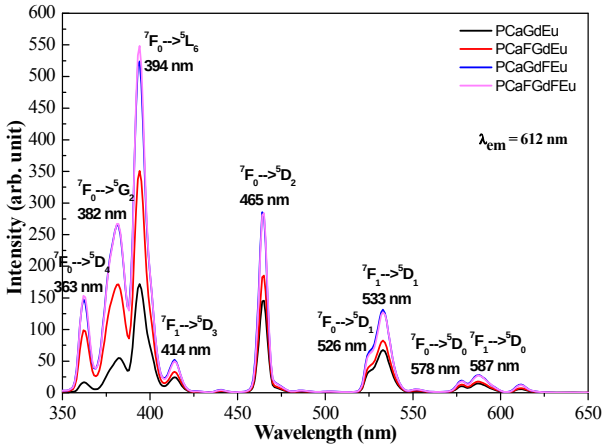
การดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 350 – 2500 นาโนเมตร ของแก้วแกโดลิเนียมแคลเซียมฟอสเฟตและฟลูออโร-ฟอสเฟตที่เจือด้วยไอออนของธาตุยูโรเปียม แสดงดังรูปภาพที่ 4 โดยพบว่าแก้วตัวอย่างเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใน 2 ช่วงความความยาวคลื่น คือ ช่วงแสงที่ตามองเห็น และช่วงรังสีอินฟราเรด โดยพีคที่ปรากฏในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของยูโรเปียมไอออนจากสถานะพื้น $^7F_0$ และ $^7F_1$ ไปยังระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า สำหรับช่วงแสงที่ตามองเห็นมีสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 376, 394, 464 และ 526 นาโนเมตร ซึ่งสัมพันธ์กับระดับชั้นพลังงาน $^5G_3$, $^5L_6$, $^5D_2$ และ $^5D_1$ ตามลำดับ ในขณะที่ช่วงรังสีอินฟราเรดเกิดสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 2,094 และ 2,208

นาโนเมตร ซึ่งสัมพันธ์กับระดับชั้นพลังงาน $^7F_6$ และ $^7F_1 \longrightarrow {}^7F_6$ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของการดูดกลืนแสง พบว่า พีคที่ความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร มีความเข้มสูงกว่าพีคอื่น (Jayasankar, 2013:42)



รูปภาพที่ 4 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างในช่วงความยาวคลื่น 350-2500 นาโนเมตร

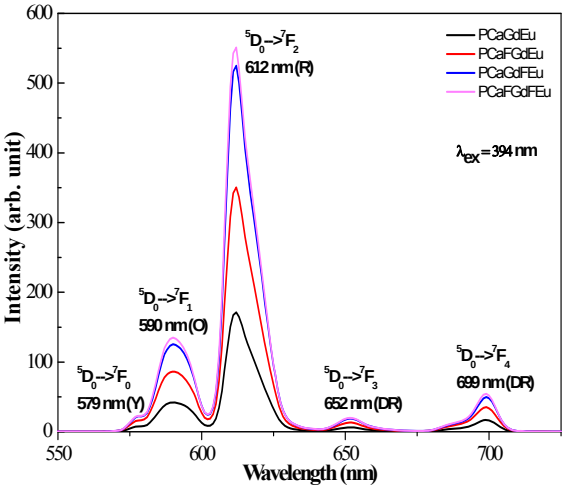
สเปกตรัมการกระตุ้นด้วยแสงของแก้วตัวอย่างที่มีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร ถูกวัดที่ความยาวคลื่น 350-650 นาโนเมตร ดังแสดงดังรูปภาพที่ 5 ผลของการศึกษาพบสเปกตรัมการกระตุ้น 9 พีค โดยมีพีคที่เกิดขึ้นเริ่มเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจากสถานะพื้น $^7F_0$ ไปสู่สถานะกระตุ้น 6 พีค ได้แก่ $^5D_4$, $^5G_2$, $^5L_6$, $^5D_2$, $^5D_1$ และ $^5D_0$ ซึ่งมีศูนย์กลางที่ความยาวคลื่น 363, 382, 394, 465, 526 และ 578 นาโนเมตร ตามลำดับ และมีพีคที่เริ่มเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจากสถานะพื้น $^7F_1$ ไปสู่สถานะกระตุ้น 3 พีค ได้แก่ $^5D_3$, $^5D_1$ และ $^5D_0$ ซึ่งมีศูนย์กลางที่ความยาวคลื่น 414, 533 และ 587 นาโนเมตร ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้จะเห็นว่าพีคการกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร มีความเข้มสูงที่สุด และถูกเลือกเพื่อนำไปวัดการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างต่อไป



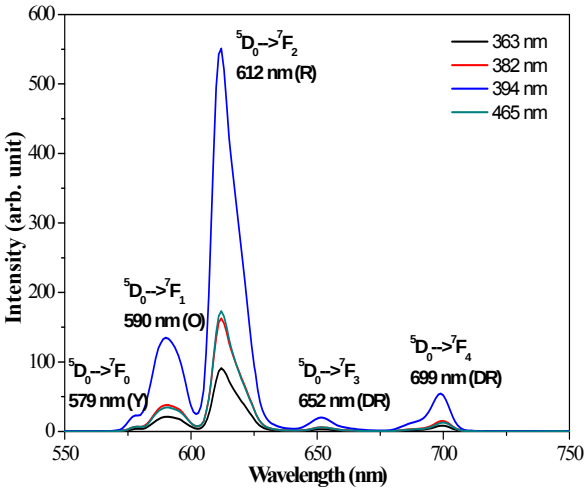
รูปภาพที่ 5 สเปกตรัมของการถูกกระตุ้นของแก้วตัวอย่างที่มีการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร

สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 394 นาโมเมตร ถูกวัดที่ความยาวคลื่น 550-750 นาโนเมตร แสดงดังรูปภาพที่ 6 ผลของการศึกษาพบสเปกตรัมการเปล่งแสงพบว่าสัมพันธ์กับการทรานซิชัน $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 และ 4) ของยูโรเปียมไอออน สเปกตรัมการเปล่งแสงที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับระดับชั้นพลังงาน $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_3$ และ $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ โดยมีศูนย์กลางที่ความยาวคลื่น 579 (เปล่งแสงสีเหลือง), 590 (เปล่งแสงสีส้ม), 612 (เปล่งแสงสีแดง), 652 (เปล่งแสงสีแดงเข้ม) และ 699 นาโนเมตร (เปล่งแสงสีแดงเข้ม) ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของการเปล่งแสง พบว่าที่การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร มีการเปล่งแสงเข้มที่สุด เนื่องจากการทรานซิชันของไดโพลทางไฟฟ้า (Electric dipole transition) และความสมมาตร (Local symmetry) ของลิ

แกนด์ (Ligand) รอบยูโรเปียมไอออน (Marimuthu et al., 2013: 88) ยิ่งกว่านั้นยังพบว่าแก้วที่มีสารประกอบฟลูออไรด์มากมีการเปล่งแสงเข้มกว่าแก้วที่มีสารประกอบออกไซด์ โดยแก้ว PCaFGdFEu มีการเปล่งแสงเข้มที่สุด เนื่องจากสารประกอบแคลเซียมฟลูออไรด์ และสารประกอบแกโดลิเนียมฟลูออไรด์ ช่วยลดพลังงานโฟนอนของแก้วตัวอย่างลง (Jayasankar et al., 2013: 903) จากนั้นได้ทำการศึกษาสเปกตรัมของการเปล่งแสงของแก้ว PCaFGdFEu โดยเปลี่ยนค่าความยาวคลื่นของการกระตุ้นด้วยแสง ดังแสดงดังรูปภาพที่ 7 พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีคของการเปล่งแสง ในขณะที่การกระตุ้นด้วยแสงที่ความยาวคลื่น 394 นาโมเมตร ให้ความเข้มของการเปล่งแสงสูงที่สุด

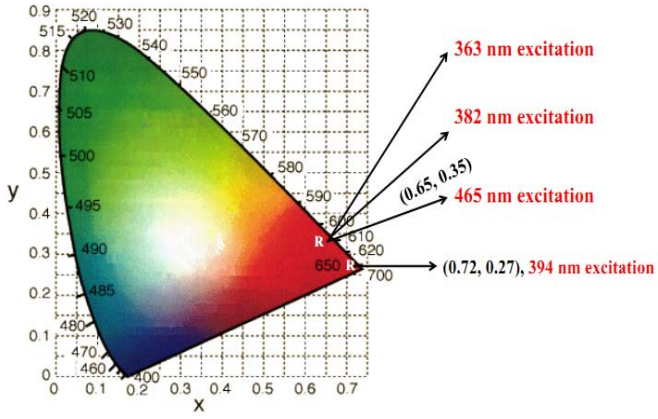


รูปภาพที่ 6 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร



รูปภาพที่ 7 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้ว PCaFGdFEu ภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ

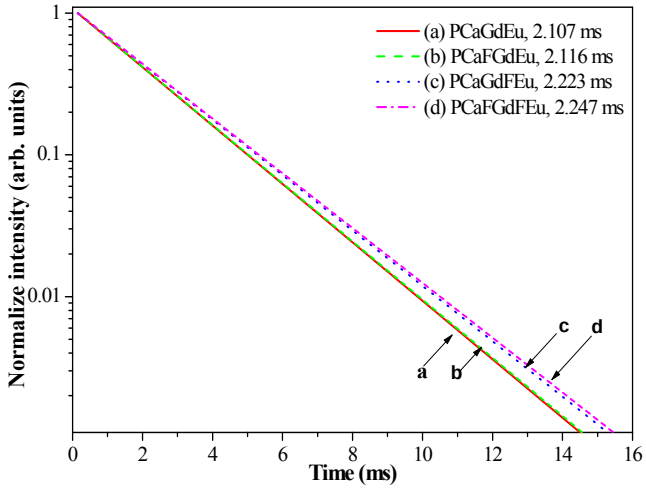
สีของการเปล่งแสงสัมพันธ์กับความเข้มของการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างโดยถูกนำมาวิเคราะห์ในไดอะแกรมตามมาตรฐานของ CIE (Comission Internationaled'Eclairage) การเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 363, 382, 394 และ 465 นาโนเมตร แสดงดังรูปภาพที่ 8 จากการศึกษาพบว่าแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 363, 382 และ 465 ตกอยู่ในคู่อันดับ (0.65, 0.35) ในขอบเขตของการเกิดเปล่งแสงสีแดง อย่างไรก็ตามการกระตุ้นแสงที่ความยาวคลื่น 394 นาโมเมตร ตกอยู่ในคู่อันดับ (0.72, 0.27) แสดงให้เห็นว่าสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างมีการเลื่อนเล็กน้อยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของการกระตุ้นแสง (Moorthy et al., 2013: 231)



รูปภาพที่ 8 ไดอะแกรมสีการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ

ระยะเวลาของการเปล่งแสงจากสถานกระตุ้นลงสู่ระดับชั้นพลังงาน $^5D_0$ ของแก้วตัวอย่างแสดงดังรูปภาพที่ 9 ซึ่งถูกวัดค่าภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 394 นาโมเมตร ที่มีหลอดซีนอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง และควบคุมการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร จากการศึกษาพบว่าแก้ว PCaGdEu, PCaFGdEu, PCaGdFEu และ PCaFGdFEu มีระยะเวลาของการเปล่งแสงเท่ากับ 2.107, 2.116, 2.223 และ 2.247 มิลลิวินาที ตามลำดับ ระยะเวลาของการเปล่งแสงมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

กับการเพิ่มขึ้นของปริมาณฟลูออไรด์ไอออน และการวัดค่าระยะเวลาของการเปล่งแสงส่วนใหญ่มีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากไม่สนใจการไม่แผ่รังสีของการส่งผ่านพลังงานระหว่างยูโรเปียมไอออน (Moorthy et al., 2008: 63)



รูปภาพที่ 9 ระยะเวลาของการเปล่งแสงจากสถานกระตุ้นลงสู่ระดับชั้นพลังงาน $^5D_0$ ของแก้วตัวอย่าง

4. บทสรุป

แก้วตัวอย่างที่เตรียมได้มีความโปร่งแสง และเป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาแน่นขึ้นกับมวลโมเลกุลของแก้วตัวอย่าง ปริมาตรเชิงโมลาร์ของแก้วตัวอย่างขึ้นอยู่กับอัตราการเปลี่ยนแปลงระหว่างความหนาแน่นกับมวลโมเลกุล และปริมาณฟลูออไรด์ แก้วตัวอย่างเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงใน 2 ช่วงความความยาวคลื่น คือ ช่วงแสงที่ตามองเห็น และช่วงรังสีอินฟราเรด โดยพีคที่ปรากฏในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของยูโรเปียมไอออนจากสถานะพื้น $^7F_0$ และ $^7F_1$ ไปยังระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่า ผลของการศึกษาพบสเปกตรัมการกระตุ้น 9 พีค โดยพีคที่เกิดขึ้นเริ่มเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจากสถานะพื้น $^7F_0$ ไปสู่สถานะกระตุ้น ในงานวิจัยนี้จะเห็นว่าพีคการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 394 นาโนเมตร มีความเข้มสูงที่สุด สเปกตรัมการเปล่งแสงสัมพันธ์กับการทรานซิชัน $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 และ 4) ของยูโรเปียมไอออน โดยที่การเปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 612 นาโนเมตร มีการเปล่งแสงเข้มที่สุด สเปกตรัมของการเปล่งแสงของแก้ว PCaFGdFEu เมื่อเปลี่ยนค่าความยาวคลื่นของการกระตุ้นด้วยแสง พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของพีคของการเปล่งแสง การศึกษาสีของการเปล่งแสงของแก้วตัวอย่างจากไดอะแกรมของสี พบว่าแก้วตัวอย่างตกอยู่ในขอบเขตของการเกิดเปล่งแสงสีแดง การวัดค่าระยะเวลาของการเปล่งแสง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณฟลูออไรด์ไอออน

5. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม สำหรับความร่วมมือและสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

Buddhudu, S. & Lakshminarayana, G. (2007). Spectral analysis of Eu^{3+} and Tb^{3+}:B_2O_3-ZnO-PbO glasses. **Materials chemistry and physics**, (102), 181-186.

Chunhua, L. Yan, Z. Yaru, N. Qitu, Z. & Zhongzi, X. (2007). Optical properties of Dy^{3+} doped in boroaluminasilicate glass. **Journal of rare earths**, (25), 99-103.

Florez, A. Ulloa, E.M. & Cabanzo, R. (2009). Optical properties of Nd^{3+} and Er^{3+} ions in fluoro-phosphate glasses: effect of P_2O_5 concentration and laser applications. **Journal of alloys and compounds**, (488), 606-611.

Hampshire, S. Hanifi, A.R. Genson, A. & Pomeroy, J. (2007). Ca-Si-Al-O-N Glasses: Effects of fluoride on glass formation and properties. Key Engineering Materials, (352), 165-172.

Jali, V.M. Shantala, D.P. & Anavekar, R.V. (2008). Synthesis and structural studies of Na_2O-ZnO-ZnF_2-B_2O_3 oxyfluoride glasses. **Indian academy of sciences**, (31), 631-634.

Jayasankar, C.K. Balakrishnaiah, A. Vijaya, R. Babu, P. & Reddy, M.L.P. (2007). Characterization of Eu^{3+}-doped fluorophosphates glasses for red emission. **Journal of non-crystalline solids**, (353), 1397-1401.

Jayasankar, C.K. Kesavulu, C.R. Kumar, K.K. Vijaya, N. & Lim, K.S. (2013). Thermal, vibrational and optical properties of Eu^{3+}-doped lead fluorophosphates glasses for red laser applications. **Journal of** materials physics **and** chemistry, (141), 903-911.

Jayasankar, C.K. & Vijaya, N. (2013). Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+}-doped zinc fluorophosphates glasses. **Journal of Molecular Structure**, (1036), 42-50.

Lakshminarayana, G. Yang, R. Mao, M. & Qui, J. (2009). Spectral analysis of RE^{3+} (RE = Sm, Dy, and Tm): P_2O_5-Al_2O_3-Na_2O glasses, **Optical materials**, (31), 1506-1512.

Lavin, V. Lopez, F.R. Babu, P. Jyothi, L. Mendoza, U.R.R. Martin, I.R. & Jayasanjar, C.K. (2012). Er^{3+}-Yb^{3+} codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 μm broadband gain medium. Optical Materials, (34), 1235-1240.

Marimuthu, K. & Arunkumar, S. (2013). Structural and luminescence studies on Eu^{3+}: B_2O_3-Li_2O-MO-LiF (M = Ba, Bi_2, Cd, Pb, Sr_2 and Zn) glasses", **Journal of luminescence**, (139), 6-15.

Marimuthu, K. Arunkumar, S. & Krishnaiah, K.V. (2013). Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu^{3+} ions. **Physica *B***, (416), 88-100.

Markus, P.H. Eric, M.W. Lira, A.C. Caldino, U. & Darrick, J.W. (2013). Cross relaxation in rare-earth-doped oxyfluoride glasses, **Journal of luminescence**, (139), 132-142.

Moorthy, L.R. Babu, A.M. Jamalaiah, B.C. Suhasini, T. & RaO, T.S. (2011). Optical properties of Eu^{3+} ions in lead tungstate tellurite glasses, **Solid state sciences**, (13), 574-578.

Moorthy, L.R. Jamalaiah, B.C. Kumar, J.S. & Babu, A.M. (2008). Spectroscopic studies of Eu^{3+} ions in LBTAF glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, (478), 63-67.

Moorthy, L.R. Jayasimhadri, M. Saleem, S.A. & Ravikumar, R.V.S.S.N. (2006). Spectroscopic characteristics of Sm^{3+}-doped alkali fluorophosphates glasses. **Spectrochimica acta part A**, (64), 939-944.

Moorthy, L.R. Rasool, S.N. & Jayasankar, J.K. (2013). Optical and luminescence properties of Eu^{3+}-doped phosphate based glasses. **Materials Express**, (3), 231-240.

Ratnakaram, Y.C. Babu, S. Balakrishnaiah, A. & Rajesh, D. (2014). Investigations on luminescence performance of Sm^{3+} ions activated in multi- component fluoro-phosphate glasses. **Spectrochimica acta part A**, (122), 639-648.

Raju, B.D.P. & Reddy, C.M. (2012). Structural and optical investigations of Eu^{3+} ions in lead containing alkali fluoroborate glasses. **Optical materials**, (34), 1251-1260.

Wei, W. Peng, B. Shennuo, X. Pengfei, W. & Ruilin, Z. (2013). Effect of alkaline-earth fluorides and OH^- on spectroscopic properties of Yb^{3+} doped TeO_2- ZnO-B_2O_3 based glasses. **Journal of Luminescence**, (140), 26-29.

Zhang, F. Xiao, Z. Yan, L. Zhu, F. & Huang, A. (2010). Visible luminescence properties of Er^{3+}-Dy^{3+} codoped tellurite glasses. **Applied physics A: material science & processing**, (101), 777-780.

Zwanziger, J.W. Chenu, S. Zwanziger, U.W. & Calahoo, C. (2012). Structure and properties of $NaPO_3$-ZnO-Nb_2O_5- Al_2O_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, (358), 1795-1805.