

การศึกษาผลของ Sm^{3+} ต่อสมบัติของระบบแก้ว $\text{MgO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ The Study Effect of Sm^{3+} on Properties of $\text{MgO} : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ Glass System

ณัฐกฤตา จันทิมา^{1,2*} กนกวรรณ พันธุ์ลาภ¹ จิราวรรณ ภูผา¹
อภิสิทธิ์รา พันธุ์เปรม¹ จักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2} และ ณรงค์ สัจวาระนที³

¹โปรแกรมวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
³โปรแกรมวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา
*natthakridta@webmail.npru.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมแก้วแมกนีเซียมบิสมัทฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน (0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 เปอร์เซ็นต์โดยโมล) ด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสลักษณะของตัวอย่างแก้วที่ได้ เนื้อแก้วจะมีความใสสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน มีสีเหลืองเข้มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้น การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของตัวอย่างแก้ว ผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น สำหรับการศึกษสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วในช่วง 200 – 2500 นาโนเมตร พบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงทั้งหมด 9 พีค คือ 400, 439, 472, 945, 1081, 1231, 1378, 1480 และ 1533 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 400 และ 1231 นาโนเมตร เป็นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่สูงที่สุดในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ

คำสำคัญ: แก้วแมกนีเซียมบิสมัทฟอสเฟต, ซาแมเรียมออกไซด์, สมบัติทางกายภาพ, สมบัติทางแสง

Abstract

In this research, the magnesium bismuth phosphate glasses with different concentration of Sm_2O_3 (0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 and 2.00 mol%) have been prepared by melt - quenching technique at 1200 °C. The glass samples are clear, homogenous and increased yellow color with increasing the concentration of Sm_2O_3 . Physical and optical properties of glass samples were investigated. The results show that, the density and molar volumes of glass samples were increased with increasing the concentration of Sm_2O_3 . The absorption spectra in the wavelength range 200 - 2500 nm were studied. It was observed 9 absorption bands with corresponding to 400, 439, 472, 945, 1081, 1231, 1378, 1480 and 1533 nm. Absorption bands at 400 and 1231 nm are highest absorption spectra in visible and near infrared region, respectively.

Keywords: magnesium bismuth phosphate glasses, samarium oxide, physical properties, optical properties

1. บทนำ

แก้วเป็นวัสดุโปร่งแสงที่พบได้ทั่วไปและมีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย (Kharita et al, 2012: 1568) แก้วฟอสเฟตเป็นแก้วที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังมีความทนทานต่อสารเคมีที่มีความเข้มข้นสูง โดยธรรมชาติ

ของแก้วฟอสเฟตจะมีการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย จึงมีการประยุกต์ในทางเทคโนโลยีเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงที่จะเกิดขึ้น คุณสมบัติของแก้วฟอสเฟตเหล่านี้เป็นประโยชน์สำหรับการทำวัสดุที่นำไอออนอย่างรวดเร็ว (Ruengsri, 2014: 5) แก้วฟอสเฟตมีออกไซด์ของธาตุหายาก เช่น ซัมมาเรียม(Sm) ยูโรเปียม(Eu)เทอร์เบียม (Tb) เป็นต้น ธาตุเหล่านี้เป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นตัวนำได้ดีเยี่ยม เนื่องจากธาตุหายากจะมีลักษณะเฉพาะ มีความโปร่งแสงสูง จุดหลอมเหลวต่ำ มีความหนาแน่นสูง วัสดุที่จะเป็นองค์ประกอบที่ดีของฟอสเฟตได้นั้นต้องมีสภาพการละลายสูง มีความต้านทานต่อความเสียหายที่เกิดจากพลังแสง ซึ่งประยุกต์ใช้ในการทำเส้นใยของเครื่องขยายเสียงและทำเลเซอร์ หรือทำวัสดุทางแสงอื่นๆ (Vijiya et al, 2013: 85) โครงสร้าง การดูดกลืนแสง และการเปล่งแสงของแก้ว เกิดการเปลี่ยนแปลงได้เมื่อความเข้มข้นของตัวเติมเพิ่มขึ้นหรือลดลง (Pal et al, 2013: 74)

จากที่กล่าวมาจะพบว่า หากต้องการปรับปรุงคุณสมบัติของแก้วฟอสเฟต โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุดคือ การเติมธาตุเข้าไปในระบบแก้วฟอสเฟต ความเข้มข้นของธาตุจะมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางแสงของระบบแก้ว อย่างไรก็ตาม การเติมธาตุเข้าไป อาจจะไม่ได้ออกมาอย่างแก้วตามที่ต้องการเสมอไป ควรจะมีการศึกษาการเตรียมแก้วและสมบัติต่างๆ ของตัวอย่างแก้วอย่างละเอียด งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาการเตรียมแก้วแมกนีเซียมบิสมัทฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% และศึกษาสมบัติพื้นฐานที่จำเป็นคือ สมบัติทางกายภาพและทางแสง เพื่อเป็นฐานข้อมูลทางวัสดุที่สำคัญในการประยุกต์ใช้งานระดับสูงต่อไป

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 การหลอมแก้ว

เตรียมส่วนผสมในการหลอมแก้วจากร้อยละโดยโมลของสารเคมีต่างๆ ในสูตร $20\text{MgO} : 15\text{Bi}_2\text{O}_3 : (65-x)\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{Sm}_2\text{O}_3$ โดยที่ x คือปริมาณ Sm_2O_3 ที่เติมลงไป ปริมาณต่างกัน คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% ตามลำดับ จากนั้นผสมสารเคมีทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันลงในเข้าหลอมอะลูมินา (alumina crucible) และนำเข้าเตาหลอมไฟฟ้าโดยให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิ 1200 °C ค้างไว้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้สารประกอบหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกันจะได้น้ำแก้วเหลว หลังจากนั้นเปิดฝาเตานำเอาเข้าหลอมออกจากเตาเผาและเทน้ำแก้วเหลวลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม ที่ไว้จนแก้วเริ่มแข็งตัวจึงนำแก้วออกจากแม่พิมพ์ และนำแก้วไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเมื่อแก้วเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติในด้านต่างๆ ของแก้ว

2.2 การวัดสมบัติทางกายภาพ

นำตัวอย่างแก้วมาวัดความหนาแน่น (ρ) ด้วยเครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง รุ่น AND HR-200 ของบริษัท Dietheim ตามหลักอาคิมีตีส ดังสมการที่ (1) นำค่าความหนาแน่นที่ได้ไปคำนวณหาปริมาตรเชิงโมล (V_M) ดังสมการที่ (2)

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_b} \times \rho_{\text{xylyene}} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

เมื่อ w_a และ w_b คือน้ำหนักของตัวอย่างแก้วในอากาศและไซลีน ตามลำดับ โดยความหนาแน่นของไซลีน (ρ_{xylyene}) มีค่าเท่ากับ 0.8630 g/cm³

$$V_M = \frac{M_T}{\rho} \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (2)$$

เมื่อ M_T คือ มวลโมเลกุลรวมของตัวอย่างแก้วจาก

$$M_T = x_{\text{MgO}} Z_{\text{MgO}} + x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} Z_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + x_{\text{P}_2\text{O}_5} Z_{\text{P}_2\text{O}_5} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} Z_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$$

โดยที่ x และ Z คือสัดส่วนโดยโมลและมวลโมเลกุลของออกไซด์ ตามลำดับ

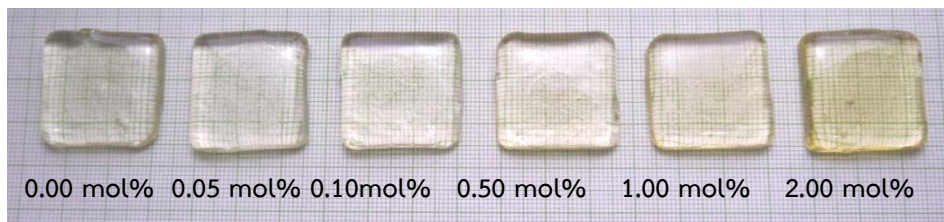
2.3 การวัดสมบัติทางแสง

วัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) รุ่น Cary 50 ของบริษัท Varian ที่ช่วงความยาวคลื่น 200–1100 นาโนเมตรและเครื่องยูวี-วิสิเบิล-เนียร์อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

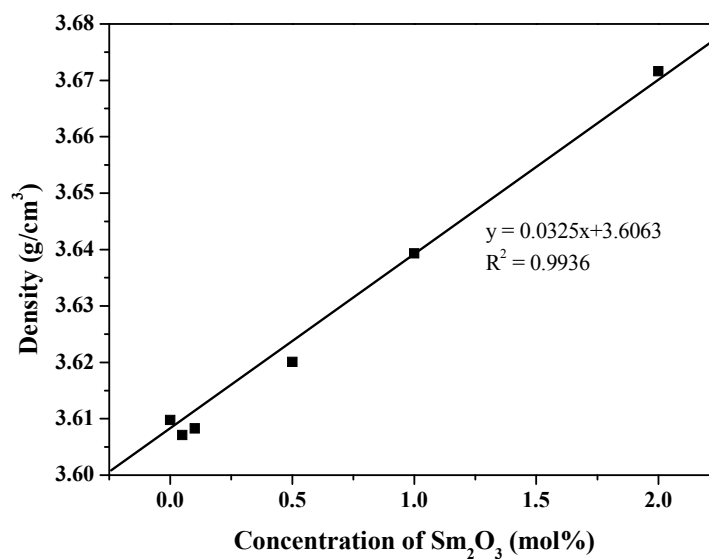
(UV-Visible-Near Infrared, UV-Vis-NIR) รุ่น UV 3600ของบริษัท Shimadzuในช่วงความยาวคลื่น 200–2500 นาโนเมตร

3. ผลการทดลอง

จากการทดลองหลอมแก้วที่มีความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ในปริมาณ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% ตามลำดับ พบว่าลักษณะของตัวอย่างแก้วที่ได้มีลักษณะของเนื้อแก้วใสสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ความเข้มข้น 0.00 mol% ลักษณะของแก้วมีสีเหลืองเนื่องจากบิสมีทเป็นสารเคมีที่มีสีเหลืองในตัวเองอยู่แล้วและเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Sm_2O_3 มากขึ้น สีของตัวอย่างแก้วที่ได้จะมีสีเหลืองเข้มมากขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ด้วยเช่นกันดังรูปภาพที่ 1

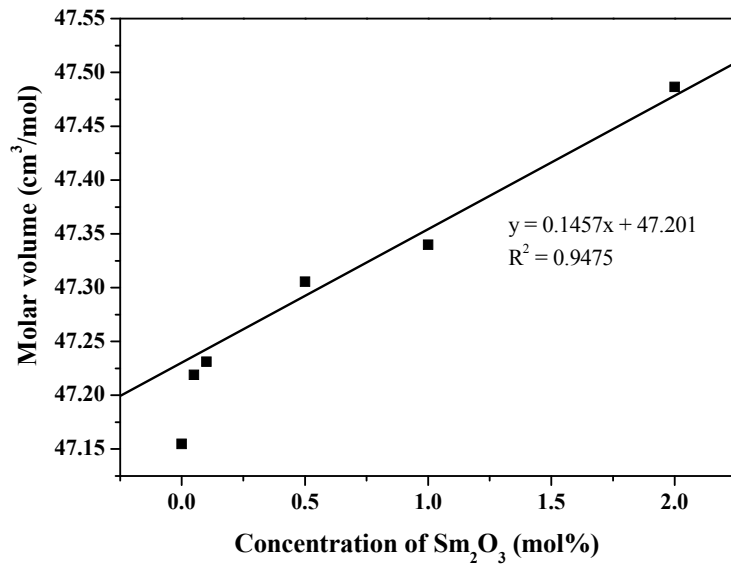


รูปภาพที่ 1 ลักษณะของตัวอย่างแก้วที่ได้จากการหลอม



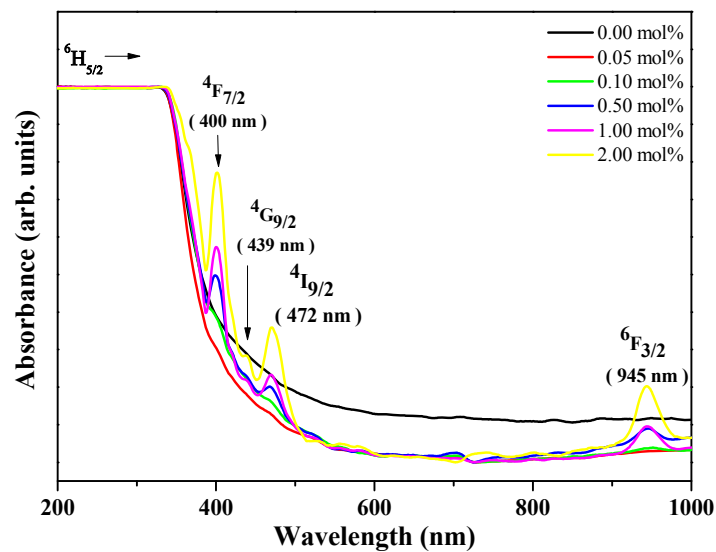
รูปภาพที่ 2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของแก้วกับความเข้มข้นของ Sm_2O_3

จากรูปภาพที่ 2 พบว่าความหนาแน่นของแก้วแมกนีเซียมบิสมีทฟอสเฟตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นแบบเชิงเส้น ดังสมการเส้นตรงคือ $y = 0.0325x + 3.6063$ และมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9936 ตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วอยู่ในช่วงระหว่าง 3.6098 ถึง 3.6716 g/cm^3 โดยที่ความเข้มข้น 0.00 mol% มีความหนาแน่นต่ำที่สุดและที่ความเข้มข้น 2.00 mol% มีความหนาแน่นสูงที่สุด คือ 3.6098 ± 0.0021 และ 3.6716 ± 0.0007 g/cm^3 ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นแบบเชิงเส้น ด้วยเช่นเดียวกันดังสมการเส้นตรง คือ $y = 0.1457x + 47.201$ และมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9475 ตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่เพิ่มขึ้น ปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วอยู่ในช่วง 47.1548 ถึง 47.4866 cm^3/mol ซึ่งที่ความเข้มข้น 0.00 mol% มีปริมาตรเชิงโมลที่ต่ำที่สุดและที่ความเข้มข้น 2.00 mol% มีปริมาตรเชิงโมลที่สูงที่สุด คือ 47.1548 และ 47.4866 cm^3/mol ตามลำดับ ดังรูปภาพที่ 3



รูปภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรเชิงโมลกับความเข้มข้นของ Sm₂O₃

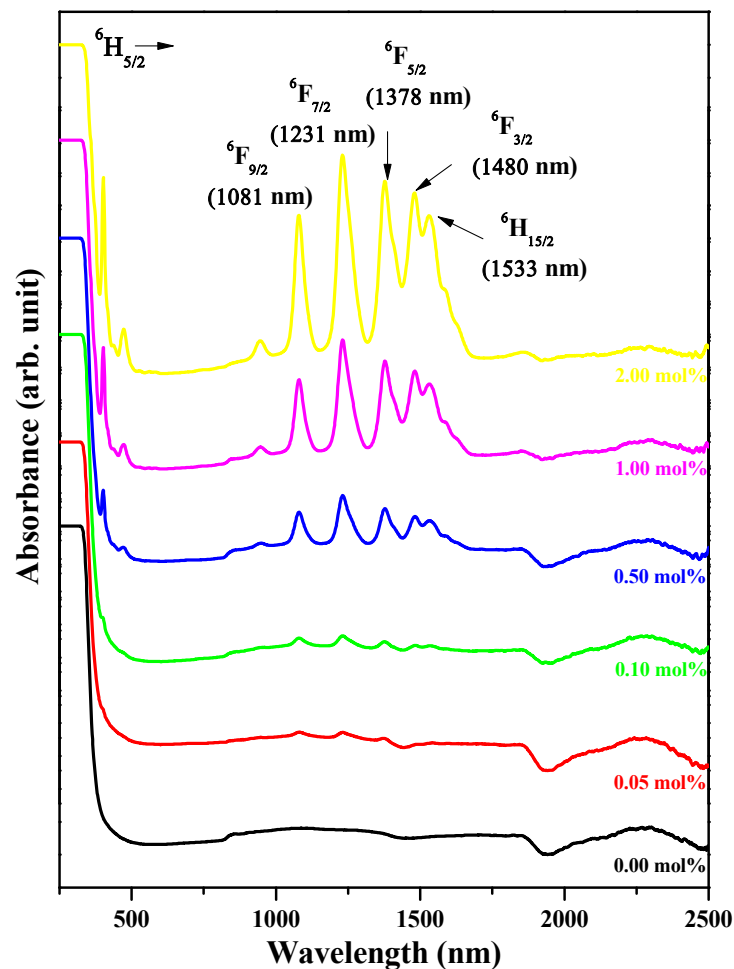
สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วแมกนีเซียมบิสมีทฟอสเฟตในช่วงความยาวคลื่น 200 - 1000 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer รุ่น Cary 50 และช่วงความยาวคลื่น 200-2500 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV-Vis-NIR รุ่น UV 3600 จะได้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้ว ดังรูปภาพที่ 4 และ 5 ตามลำดับ



รูปภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น 200 - 1000 นาโนเมตร

จากรูปภาพที่ 4 และ 5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วแมกนีเซียมบิสมีทฟอสเฟตที่เติม Sm₂O₃ ที่ความเข้มข้น 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% ในช่วงความยาวคลื่น 200 - 2500 นาโนเมตร พบว่าที่ความเข้มข้น 0.00 ไม่พบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ Sm₂O₃ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Sm₂O₃ 0.05 ถึง 2.00 mol% สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นเดียวกันโดยพบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงมีทั้งหมด 9 พีค คือ 400, 439, 472, 945, 1081, 1231, 1378, 1480 และ 1533 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากสถานะพื้น ⁶H_{5/2} ไปยังสถานะกระตุ้น ⁴F_{7/2}, ⁴G_{9/2}, ⁴I_{3/2}, ⁴F_{11/2}, ⁶F_{9/2}, ⁴F_{11/2}, ⁶F_{9/2}, ⁶F_{7/2}, ⁶F_{5/2}, ⁶F_{3/2} และ ⁶H_{15/2} ตามลำดับ (Yu et al., 2007:

367&Lakshminarayana and Jianrong, 2009: 1169) โดยที่ความยาวคลื่นเท่ากับ 400 และ 1231 นาโนเมตร เป็นสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่สูงที่สุดในช่วงที่ตามองเห็นและช่วงอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ



รูปภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น 200 - 2500 นาโนเมตร

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการหลอมแก้วแมกนีเซียมบิสมีทฟอสเฟตที่มีปริมาณความเข้มข้นของซาแมเรียมออกไซด์แตกต่างกัน คือ 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 2.00 mol% โดยทำการหลอมที่อุณหภูมิ 1200 °C ในเข้าหลอมอะลูมินาและศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของตัวอย่างแก้ว มีความใสสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน มีสีเหลืองจากธาตุบิสมีท และมีสีเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Sm₂O₃ ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วพบว่า ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Sm₂O₃ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200 - 2500 นาโนเมตรจะพบสเปกตรัมทั้งหมด 9 พีก คือ 400, 439, 472, 945, 1081, 1231, 1378, 1480, และ 1533 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่น 400 และ 1231 นาโนเมตร เป็นสเปกตรัมที่สูงที่สุดในช่วงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 2.00 mol% ผลการทดลองน่าจะเป็นแนวโน้มที่ดีในการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงและการเจือธาตุหายากอื่นๆ ต่อไป

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับความร่วมมือและการสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Kharita,M.H., Jabra,R., Yousef,S. and Samaan,T., 2012, “Shielding properties of lead and barium phosphate glasses”, **Radiation Physics and Chemistry**, Vol, 81, pp.1568-1571.
- [2] [2] Ruengsri, S., 2014, Radiation shielding properties comparison of Pb-based silicate, borate, and phosphate glass matrices, *Science and Technology of Nuclear Installations*, Vol. 2014, Article ID 218041, 5 pages.
- [3] Vijiya,R., Venkatramu,V., Babu,P., Jayasankar,C.K., Rodríguez-Mendoza,U.R. and lavin,V., 2013, “Spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in phosphate and fluorophosphates glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol, 365, pp. 85-92.
- [4] Pal,I., Agarwal,A., Sanghi,S. and Aggarwal,M.P., 2013, “Investigation of spectroscopic properties, structure and luminescence spectra of Sm³⁺ doped zinc bismuth silicate glasses”, **SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Vol, 101, pp. 74-81.
- [5] Yu, C.L., Yen, H.C., Yu, F.L., Yee, S.C. and Yi, J.L., 2007, “Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped”, **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 439, pp. 367 - 375.
- [6] Lakshminarayana, G. and Jianrong, Q.,2009,”Photoluminescence of Pr³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺: SiO₂ - Al₂O₃ - LiF - GdF₃ glass ceramicsand Sm³⁺, Dy³⁺: GeO₂ - B₂O₃ - ZnO - LaF₃ glasses“, **Physica B**, Vol.404 pp. 1169 - 1180.