

การศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของแก้วซิงค์บิสมัทบอเรตที่เจือซาแมเรียมออกไซด์

Investigation on Luminescence Property of Zinc Bismuth Borate Glasses Doped with Samarium Oxide

กীরติ เกิดศิริ^{1,2*} และ จักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2}

¹สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
*keyrati@hotmail.com

บทคัดย่อ

ตัวอย่างแก้วในระบบซิงค์บิสมัทบอเรตที่เจือซาแมเรียมออกไซด์ถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และการเปล่งแสง ผลจากการศึกษาพบว่าความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของซาแมเรียมออกไซด์ ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีค่าลดลง จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนพบการดูดกลืนแสงในช่วงแสงขาว (VIS) และช่วงอินฟราเรดใกล้ (NIR) เป็นหลัก นอกจากนี้เมื่อกระตุ้นซาแมเรียมไอออนในโครงสร้างแก้วด้วยแสงที่มีความยาวคลื่น 475 นาโนเมตร ตัวอย่างแก้วจะสามารถเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 598 นาโนเมตร ด้วยความเข้มแสงสูงที่สุด

คำสำคัญ: การเปล่งแสง, แก้ว, ธาตุหายาก, ซาแมเรียมออกไซด์

Abstract

The glass samples in zinc bismuth borate glass system doped with samarium oxide (Sm_2O_3) were fabricated by melt-quenching technique for investigate their physical, optical and luminescence properties. The results found that the density values are increased, whereas the molar volume values are decreased with increasing of Sm_2O_3 concentration. Further analyzed found that all glasses absorbed light in visible (VIS) region and mainly in near infrared (NIR) region. Moreover, the Sm^{3+} ions in glass can be emitted light with strongest intensity in the wavelength of 598 nm when excited by photon in wavelength 475 nm.

Keywords: luminescence, glasses, rare earth, Sm_2O_3

1. บทนำ

ในปัจจุบัน การสังเคราะห์แก้วเพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพได้รับความสนใจ ทั้งในทางอุตสาหกรรม และวงการวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีขั้นตอนการเตรียมไม่ยุ่งยากและใช้เทคโนโลยีไม่ซับซ้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วที่ประกอบด้วยออกไซด์ของโลหะหนัก (heavy metal oxide glass) เพราะมีค่าดัชนีหักเหสูง มีความหนาแน่นสูง มีความสามารถในการส่องผ่านแสงในย่านอินฟราเรดได้ดี รวมทั้งมีสมบัติที่ไม่เป็นเชิงเส้นของแสง (optical non-linearity) (Saritha et al., 2008: 5573, Rejisha and Santha, 2011:3813, Shashidhar et al., 2008:326, Wang et al, 2012: 156) แก้วที่ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อใช้เป็นโครงสร้างหลักในอุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก คือ แก้วบอเรต (borate glass) ซึ่งมีสมบัติที่ง่ายต่อการฟอร์มตัวเป็นแก้ว (Saritha et al., 2008: 5573, Rejisha and Santha,

2011:3813) นอกจากนี้แล้ว แก้วบอเรตยังนิยมนำมาเติมออกไซด์ของโลหะหนักและโลหะทรานสิชันเพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้น (Ladislav et al., 2011:289, Doweidar and Yasser, 2009: 348, Karunakaran et al., 2010:1067) ออกไซด์ของโลหะหนักที่กล่าวถึงนี้คือ บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) เพราะเป็นธาตุหนักที่ไม่มีความเป็นพิษ ส่วนออกไซด์ของโลหะทรานสิชัน ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นต้น ซึ่งเมื่อออกไซด์ต่างๆ ถูกเติมลงในแก้วบอเรต จะทำให้แก้วมีความหนาแน่นและมีค่าดัชนีหักเหสูงขึ้น ทนต่ออุณหภูมิสูงและทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างทันทีทันใดได้ระดับหนึ่ง และยังทนต่อสารเคมีและสารที่มีความเป็นกรด-ด่าง เทคนิคหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสง (luminescence) ของแก้ว ได้แก่ การเติมออกไซด์ของธาตุหายาก (rare earth oxide; RE^{3+}) (Karunakaran et al., 2010:1067, Shashidhar et al., 2008:699, Insitipong et al., 2011: 195, Boonin et al., 2011:207) ซึ่งจะให้ปรากฏการณ์ลูมิเนสเซนส์ที่ดี โดยการเปล่งแสงนั้นจะสอดคล้องกับการลดสถานะในชั้น 4f-4f และชั้น 4f-5d ของธาตุหายาก สำหรับการลดสถานะของชั้น 4f-4f นั้นจะให้รูปแบบการลูมิเนสเซนส์ที่ดีตั้งแต่ช่วงอัลตราไวโอเล็ตจนถึงช่วงอินฟราเรด ซึ่งเป็นผลมาจากการกักขังของอิเล็กตรอนในวง 5s หรือ 5p ซึ่งการเติมธาตุหายากนี้เป็นเทคนิคที่นิยมมากในการปรับปรุงสมบัติการเปล่งแสงในตัวกลางประเภทแก้ว

ในงานวิจัยนี้จึงเลือกเติมธาตุหายาก คือ ซาแมเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) ลงในแก้วระบบซิงค์บิสมัทบอเรตด้วยปริมาณความเข้มข้นต่างๆ กัน และศึกษาปรากฏการณ์เปล่งแสง เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการพัฒนาเป็นตัวกลางทางแสง เช่น ตัวกลางทางเลเซอร์ (laser medium) หรือตัวขยายเชิงแสง (optical amplifier) ต่อไป

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างแก้วถูกเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (normal melt quenching technique) ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีเป็น $10\text{ZnO} : 30\text{Bi}_2\text{O}_3 : (60-x)\text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Sm}_2\text{O}_3$ โดยที่ x คือ ปริมาณของ Sm_2O_3 ที่ถูกเจือลงในระบบแก้วในปริมาณที่ต่างกัน คือ 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ จากนั้นนำสารเคมีตั้งต้น ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), บิสมัทไตรออกไซด์ (Bi_2O_3), กรดบอริก (H_3BO_3) และซาแมเรียมออกไซด์ (Sm_2O_3) มาชั่งรวมกันให้มีปริมาณ 15 กรัม ผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันและเทลงในบ้าอะลูมินา จากนั้นนำเข้าหลอมในเตาไฟฟ้าโดยให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิ $1,200^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อสารเคมีทั้งหมดหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกลายเป็นน้ำแก้วเหลว จึงเปิดเตาไฟฟ้าเพื่อนำน้ำแก้วเหลวเทลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม เมื่อตัวอย่างแก้วเริ่มแข็งตัวจึงนำออกจากแม่พิมพ์และนำไปอบในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อลดความเครียดภายในเนื้อแก้วที่เกิดจากการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิของแก้วค่อยๆ ลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำตัวอย่างแก้วไปขัดให้มีขนาด $1.0 \times 1.5 \times 0.3 \text{ cm}^3$ เพื่อนำไปศึกษาสมบัติด้านต่างๆ ต่อไป

2.2 การวิเคราะห์ผล

2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

สมบัติทางกายภาพของตัวอย่างแก้วที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ความหนาแน่น (density) และปริมาตรเชิงโมล (molar volume) สำหรับค่าความหนาแน่นนั้นสามารถวิเคราะห์ได้จากหลักของอาร์คิมิดีส ซึ่งต้องชั่งมวลของแก้วในอากาศและในน้ำด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น HR-200 ของบริษัท AND ความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\rho = \frac{W_{\text{air}}}{W_{\text{air}} - W_{\text{water}}} \times \rho_{\text{water}} \quad (1)$$

เมื่อ W_{air} และ W_{water} คือ น้ำหนักของตัวอย่างแก้วเมื่อชั่งในอากาศและในน้ำ ตามลำดับ โดยกำหนดให้ค่าความหนาแน่นของน้ำมีค่าเท่ากับ 1.0000 g/cm^3

จากข้อมูลค่าความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วที่วัดได้ สามารถคำนวณหาค่าปริมาตรเชิงโมล (molar volume) ได้จากสมการ

$$V_M = \frac{M_T}{\rho} \quad (2)$$

โดย M_T คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของตัวอย่างแก้ว ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3)

$$M_T = x_{ZnO} Z_{ZnO} + x_{Bi_2O_3} Z_{Bi_2O_3} + x_{B_2O_3} Z_{B_2O_3} + x_{Sm_2O_3} Z_{Sm_2O_3} \quad (3)$$

เมื่อ x และ Z คือ สัดส่วนโดยโมลและน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบออกไซด์ต่างๆ ที่เป็นส่วนผสมในการเตรียมตัวอย่างแก้ว ตามลำดับ

2.2.2 สมบัติทางแสง

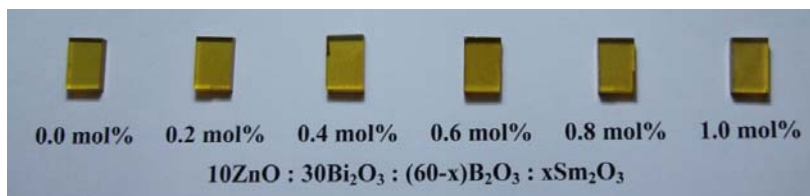
การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง (absorption) ของแก้วซิงค์บิสมาทอเรตนั้นสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer รุ่น UV3600 ของบริษัท Shimadzu ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 1800 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง

2.2.3 สมบัติการเปล่งแสง

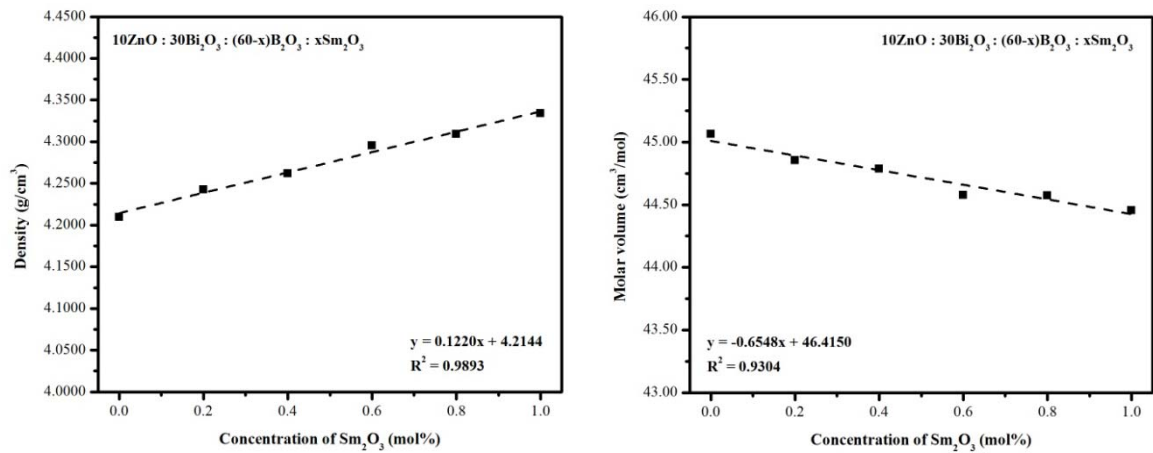
การศึกษาสมบัติการเปล่งแสง (luminescence) ของตัวอย่างแก้ว สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Fluorescence Spectrophotometer รุ่น Cary Eclipse ของบริษัท Ajilent Technologies โดยเลือกค่าความยาวคลื่นแสงที่ใช้ในการกระตุ้น (excitation wavelength, λ_{ex}) ให้สอดคล้องธาตุหรือไอออนของธาตุที่ต้องการศึกษา (ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการเปล่งแสงของธาตุซาแมเรียม) และแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้ในการกระตุ้น คือ หลอดซีนอน (xenon flash lamp)

2.3 ผลการวิเคราะห์

จากรูปภาพที่ 1 แสดงตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเรตที่เตรียมได้ พบว่าตัวอย่างแก้วจะมีลักษณะใส โปร่งแสง เป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Sm_2O_3 มากขึ้น ตัวอย่างแก้วจะมีเหลืองน้ำตาลเข้มขึ้น สำหรับค่าความหนาแน่นของแก้วนั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้น และมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 4.2097 ± 0.0025 ถึง $4.3338 \pm 0.0016 \text{ g/cm}^3$ โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9893 การเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นนั้นเนื่องจากมวลโมเลกุลของ Sm_2O_3 มีค่าสูงกว่าบอเรต (B_2O_3) เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ Sm_2O_3 จึงทำให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น สำหรับค่าปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ Sm_2O_3 เพิ่มสูงขึ้น โดยปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าอยู่ระหว่าง 44.4553 ถึง 45.0621 g/cm^3 ซึ่งการเจือ Sm_2O_3 ลงในโครงสร้างแก้วนั้น Sm_2O_3 จะมีพฤติกรรมเป็นตัวสร้างโครงข่ายแก้ว (Glass former) โดยอะตอมของ Sm_2O_3 ที่เติมเข้าไปจะไปช่วยสร้างสะพานออกซิเจนระหว่างไอออนต่างๆ ทำให้จำนวนของ Non-bridging oxygen (NBOs) และช่องว่างภายในโครงข่ายแก้วลดลง ปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วจึงลดลง

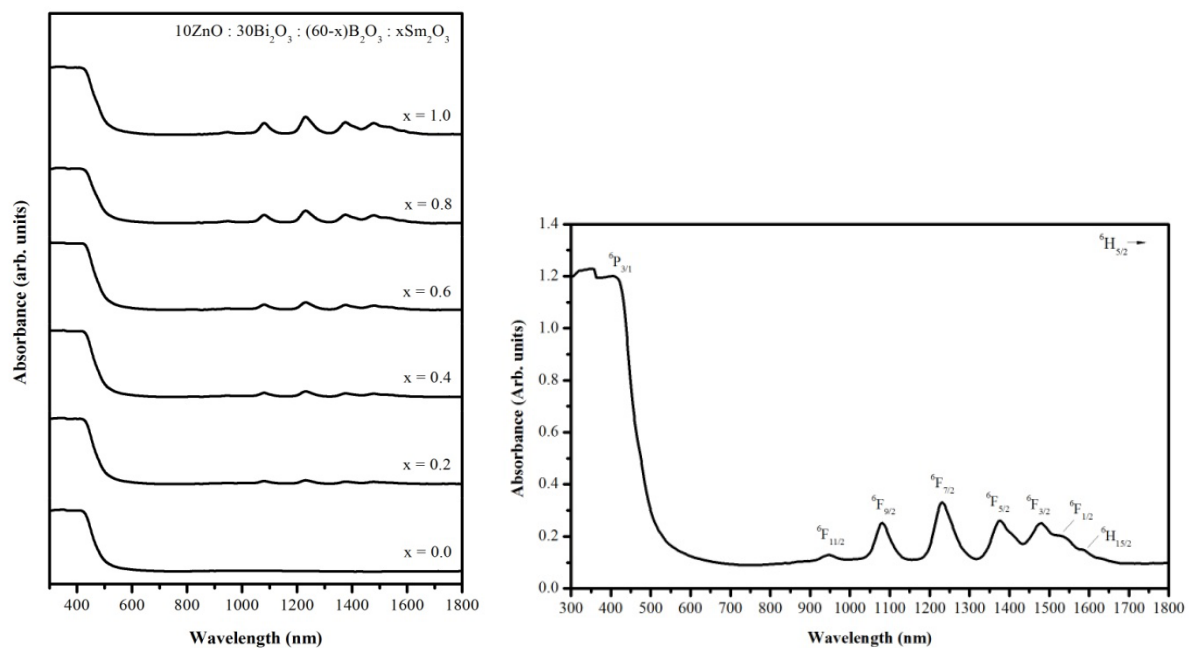


รูปภาพที่ 1 ตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเรตที่เจือ Sm_2O_3 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน



รูปภาพที่ 2 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเบเรตที่เจือ Sm_2O_3

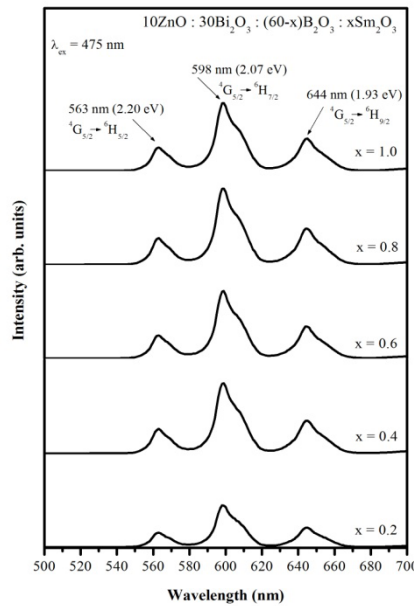
สำหรับผลการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 - 1,800 นาโนเมตร ของตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเบเรตที่เจือ Sm_2O_3 ที่มีปริมาณความเข้มข้น 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (แสดงได้ดังรูปภาพที่ 3) พบพีกการดูดกลืนแสงของ Sm_2O_3 จำนวน 8 พีก ที่ความยาวคลื่น 404, 946, 1081, 1231, 1376, 1473, 1533 และ 1593 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น $^6\text{H}_{5/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น คือ $^6\text{F}_{3/1}$, $^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{F}_{1/2}$ และ $^6\text{H}_{15/2}$ (Kaur et al., 2013: 22, Sundari et al., 2010: 1313) ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าความเข้มข้นของการดูดกลืนแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของ Sm_2O_3 สูงขึ้น



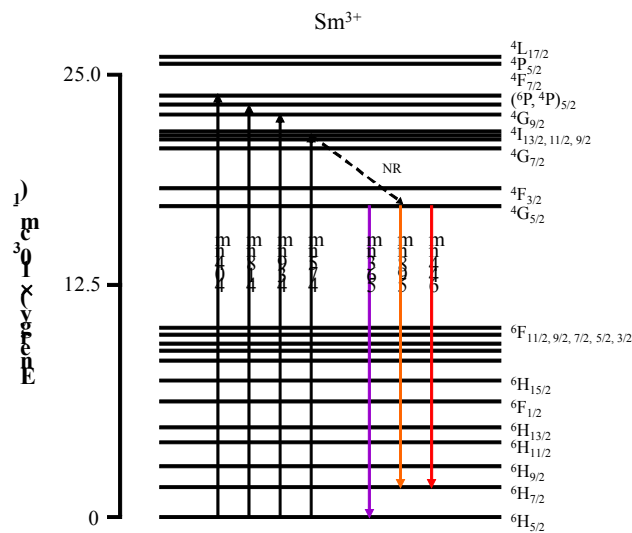
รูปภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเบเรตที่เจือ Sm_2O_3

จากการนำตัวอย่างแก้วซิงค์บิสมาทอเบเรตที่เจือ Sm_2O_3 ไปศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสง โดยเลือกความยาวคลื่นแสงที่ใช้ในการกระตุ้น คือ 475 nm ผลจากการวิเคราะห์จะพบพีกการเปล่งแสง จำนวน 3 พีก โดยพีกที่มีความเข้มแสงสูงสุดเกิดขึ้นที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 598 nm ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ และที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 563 nm ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ และที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 644 nm ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (Rakpanich et al., 2013: 42) ดังรูปภาพที่

4 ผลการศึกษาการเปล่งแสงของแก้วซิงค์บิสเมทที่เจือ Sm_2O_3 มีความสัมพันธ์กับระดับชั้นพลังงาน (Energy level) ของ Sm^{3+} ดังรูปภาพที่ 5



รูปภาพที่ 4 สเปกตรัมการเปล่งแสงของตัวอย่างแก้วซิงค์บิสเมทที่เจือ Sm_2O_3



รูปภาพที่ 5 แผนผังแสดงระดับชั้นพลังงาน (energy diagram) ของ Sm^{3+} (Rakpanich et al., 2013: 42)

3. บทสรุป

ตัวอย่างแก้วซิงค์บิสเมทที่เจือ Sm_2O_3 ซึ่งถูกเตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ มีสีเหลืองน้ำตาลใส ค่าความหนาแน่นของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm_2O_3 ที่เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลมีแนวโน้มลดลง ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเติม Sm^{3+} จะทำให้จำนวนของออกซิเจนที่สร้างสะพานเชื่อม (NBOs) กับไอออนอื่นๆ ในโครงข่ายแก้วเพิ่มขึ้น สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบที่การดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 404, 946, 1081, 1231, 1376, 1473, 1533 และ 1593 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากสถานะพื้น $6\text{H}_{5/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น คือ $6\text{F}_{3/1}$, $6\text{F}_{11/2}$, $6\text{F}_{9/2}$, $6\text{F}_{7/2}$, $6\text{F}_{5/2}$, $6\text{F}_{3/2}$, $6\text{F}_{1/2}$