การเตรียมและสมบัติของแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติมนิโอดีเมียมออกไซด์
Preparation and Properties of Lutetium Borosilicate Glasses doped with Nd_2O_3

กีรติ เกิดศิริ[1,2*] ชุดาวรรณ วงศ์สาคร[1] ณัฏฐวี อาญูหาจ[1] แสงจันทร์ สายสังข์[1] และ จักรพงษ์ แก้วขาว[1,2]

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาขั้นตอนการเตรียมแก้วและผลของการเติมนีโอดีเมียมออกไซด์ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ของแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เตรียมได้จากสูตร คือ 55-x(B_2O_3) : 25Lu_2O_3 : 10SiO_2 : 10CaO : xNd_2O_3 เมื่อ x คือ ปริมาณของ Nd_2O_3 ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล แก้วตัวอย่างถูกเตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1,500 °C ผลจากการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของแก้วตัวอย่าง พบว่าแก้วตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ Nd_2O_3 ที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้างแก้ว สำหรับการวิเคราะห์ค่าดูดกลืนแสงนั้นในช่วงความยาวคลื่น 300 - 1,500 นาโนเมตร พบพีคการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 357, 430, 475, 512, 525, 583, 625, 683, 747, 806 และ 877 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Nd^{3+} จากสถานะพื้น (Ground state) $^6H_{15/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น $^4D_{3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ + $^4F_{7/2}$, $^2H_{9/2}$ + $^4F_{5/2}$ และ $^4F_{3/2}$ ตามลำดับ ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจะทำให้สีของแก้วที่มองเห็นมีสีฟ้า และจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของปริมาณ Nd_2O_3 ที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าพีคการดูดกลืนมีค่ามากขึ้น เมื่อปริมาณความเข้มข้นของ Nd_2O_3 สูงขึ้น

คำสำคัญ: แก้วบอโรซิลิเกต, นีโอดีเมียมออกไซด์, การดูดกลืนแสง

Abstract

The aim of this work is to study the preparation process of glass and to investigate the effect of neodymium oxide on some properties of lutetium borosilicate glasses with the chemical composition of 55-x(B_2O_3) : 25Lu_2O_3 : 10SiO_2 : 10CaO : xNd_2O_3, where x is the concentration of Nd_2O_3 ranging from 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 and 1.0 mol%. The glasses were fabricated by normal melt quenching technique at 1,500 °C and were then investigated their properties. The results showed that the density and molar volume were increased with increasing of Nd_2O_3 concentration. For the optical absorption spectra were found totally eleven absorption bands of Nd^{3+} at 357, 430, 475, 512, 525, 583, 625, 683, 747, 806 and 877nm are observed which are assigned to $^6H_{15/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ + $^4F_{7/2}$, $^2H_{9/2}$ + $^4F_{5/2}$ and $^4F_{3/2}$ transitions, respectively.

Keywords: Borosilicate glass, Nd_2O_3, Absorption spectra

1. บทนำ

ในปัจจุบัน แก้วที่เติมธาตุหายากเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการเตรียมวัสดุตรวจวัดรังสีเอกซ์ แทนที่การใช้ผลึกเดี่ยว (Single crystal) เนื่องจากข้อได้เปรียบของแก้วหลายประการ เช่น มีต้นทุนการผลิตต่ำ ขึ้นรูปได้ง่าย และสามารถเตรียมแก้วที่มีขนาดได้ตามต้องการ โดยจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า วัสดุที่มีส่วนผสมของ Lu_2O_3 เป็นองค์ประกอบ (Lu_2O_3 based) จะมีคุณสมบัติเปล่งแสงได้ดี ไม่ว่าเป็นในกรณีของผลึกเดี่ยว แก้ว หรือเซรามิกส์ [1-7] และยังสามารถเป็นวัสดุซินทิลเลเตอร์ได้ [1, 4] เนื่องจากมีสมบัติทำให้แก้วมีความหนาแน่นสูง สามารถทำอันตรกิริยากับรังสีเอกซ์ได้ดี นอกจากนี้การเติมธาตุหายากนี้ลงในโครงสร้างแก้วจะทำให้คุณสมบัติของแก้วดีขึ้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งการศึกษาการเตรียมตัวอย่างแก้วและสมบัติของแก้วที่มี Lu_2O_3 เป็นองค์ประกอบ แล้วเติม Nd_2O_3 ลงในโครงสร้างแก้ว เพื่อศึกษาผลของ Nd_2O_3 ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของโครงสร้างแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกต

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 การเตรียมแก้วตัวอย่าง

ผู้วิจัยได้เตรียมสารเคมีซึ่งเป็นส่วนผสมสำคัญในการหลอมแก้ว โดยสูตรแก้วที่เตรียม คือ $55\text{-}x(B_2O_3) : 25Lu_2O_3 : 10SiO_2 : 10CaO : xNd_2O_3$ โดยที่ x คือ ปริมาณของ Nd_2O_3 ที่เติมลงในระบบแก้วซึ่งมีในปริมาณต่างกัน คือ 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ จากนั้นผสมสารเคมีทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันและเทลงในเบ้าอะลูมินาแล้วนำเข้าหลอมในเตาไฟฟ้า โดยให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิ 1,500 $^{\circ}$C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อสารเคมีทั้งหมดหลอมเหลวเป็นเนื้อเดียวกันจะได้น้ำแก้วเหลว จากนั้นจึงเปิดเตาไฟฟ้าเพื่อนำน้ำแก้วเหลวเทลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม เมื่อแก้วเริ่มแข็งตัวจึงนำแก้วออกจากแม่พิมพ์และนำไปอบในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 500 $^{\circ}$C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิของแก้วลดลงจนถึงอุณหภูมิห้องจึงนำไปขัดให้มีขนาด $1.0\times1.5\times0.3$ cm^3 เพื่อนำไปศึกษาสมบัติด้านต่าง ๆ

2.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพ

2.2.1 ความหนาแน่น (ρ)

ในการศึกษาค่าความหนาแน่นของตัวอย่างแก้ว ผู้วิจัยได้นำตัวอย่างแก้วมาวัดความหนาแน่นด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น HR-200 ของบริษัท AND โดยอาศัยหลักของอาร์คิมีดิส ดังนั้นจะสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นได้ดังสมการที่ (1)

$$\rho = \frac{w_{air}}{w_{air} - w_{water}} \times \rho_{water} \qquad (g/cm^3) \qquad (1)$$

เมื่อ w_{air} และ w_{water} คือ น้ำหนักของตัวอย่างเมื่อชั่งในอากาศและในน้ำ ตามลำดับ โดยความหนาแน่นของน้ำมีค่าเท่ากับ 1.0000 g/cm^3

2.2.2. ปริมาตรเชิงโมล

จากค่าความหนาแน่นที่คำนวณได้ สามารถนำไปหาค่าปริมาตรเชิงโมล (V_m) โดยใช้สมการที่ (2)

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

เมื่อ M_T คือ น้ำหนักโมเลกุลรวมของตัวอย่างแก้ว ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3)

$$M_T = x_{B_2O_3}Z_{B_2O_3} + x_{Lu_2O_3}Z_{Lu_2O_3} + x_{SiO_2}Z_{SiO_2} + x_{CaO}Z_{CaO} + x_{Nd_2O_3}Z_{Nd_2O_3} \qquad (3)$$

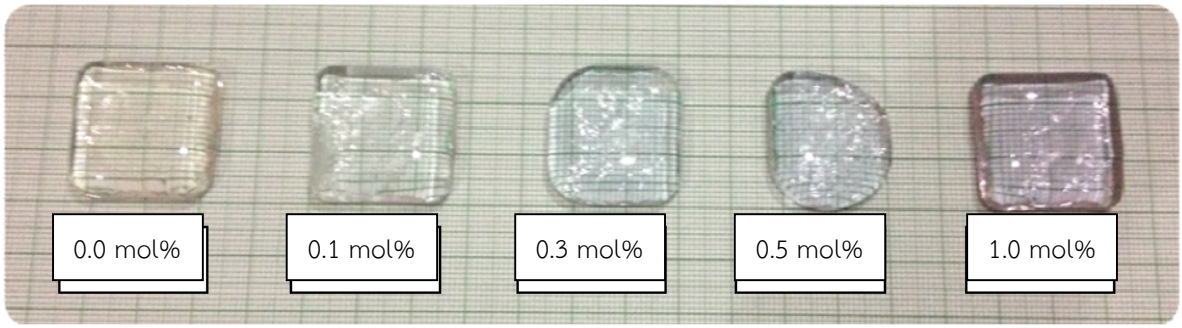
เมื่อ x และ Z คือ สัดส่วนโดยโมลและน้ำหนักโมเลกุลของออกไซด์ที่เป็นส่วนผสมของตัวอย่างแก้ว ตามลำดับ

2.3 การศึกษาสมบัติทางแสง

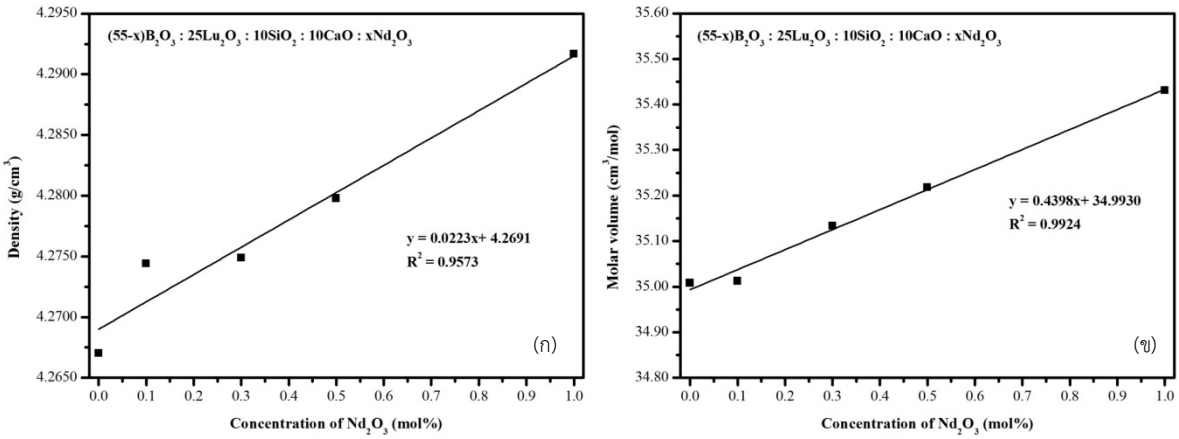
ผู้วิจัยได้ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible-NIR spectrophotometer รุ่น UV3600 ของบริษัท Shimadzu ในช่วงความยาวคลื่น 300 - 1,500 นาโนเมตร

3. ผลการทดลอง

จากการเตรียมแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติม Nd_2O_3 ในปริมาณ 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ตามลำดับ พบว่าตัวอย่างแก้วที่ไม่ได้เติม Nd_2O_3 จะมีลักษณะใส ไม่มีสี และเป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อเพิ่มปริมาณของ Nd_2O_3 มากขึ้น ตัวอย่างแก้วจะมีสีฟ้าอ่อนที่เข้มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ตัวอย่างแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติม Nd_2O_3

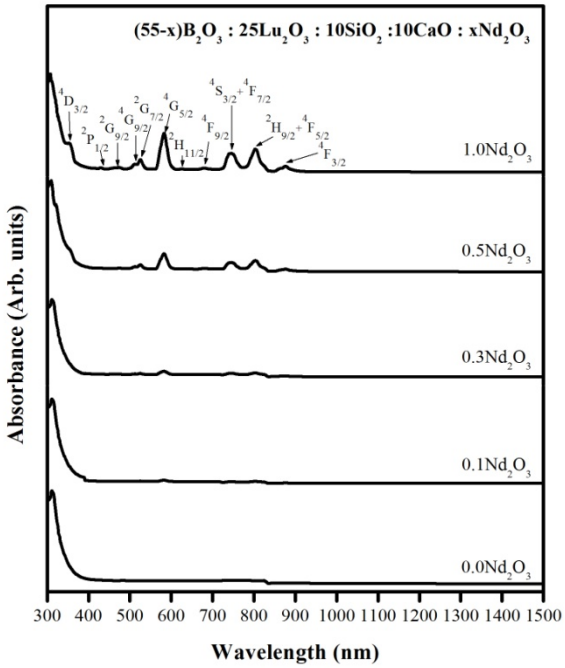


ภาพที่ 2 (ก) ค่าความหนาแน่น และ (ข) ปริมาตรเชิงโมลของแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติม Nd_2O_3

ภาพที่ 2 แสดงค่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติม Nd_2O_3 พบว่าความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้น ซึ่งความหนาแน่นของตัวอย่างแก้วมีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 4.2673 ± 0.0001 ถึง 4.2917± 0.0001 g/cm^3 โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.9573 สำหรับค่าปริมาตรเชิงโมลจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Nd_2O_3 เพิ่มสูงขึ้น โดยปริมาตรเชิงโมลจะมีค่าอยู่ระหว่าง 35.0080 ถึง 35.4310 g/cm^3 ซึ่งการเติม Nd_2O_3 ลงในโครงสร้างแก้วนั้น Nd_2O_3 จะมีพฤติกรรมเป็นสารปรับปรุงโครงสร้างแก้ว (Glass modifier) โดยอะตอมของ Nd_2O_3 ที่เติมเข้าไปจะแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างแก้ว ทำให้ปริมาตรเชิงโมลของแก้วเพิ่มสูงขึ้น

สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 – 1500 นาโนเมตร (แสดงดังในภาพที่ 3) สามารถแบ่งออกเป็น 11 ช่วง คือ ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 357, 430, 475, 512, 525, 583, 625, 683, 747, 806 และ 877 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Nd^{3+} จากสถานะพื้น (Ground state) $^6H_{15/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น $^4D_{3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ + $^4F_{7/2}$, $^2H_{9/2}$ + $^4F_{5/2}$ และ $^4F_{3/2}$ ตามลำดับ [8] ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วง

ความยาวคลื่นดังกล่าวจะทำให้สีของแก้วที่มองเห็นมีสีฟ้าอ่อน และจะมีสีเข้มขึ้นตามความเข้มข้นของปริมาณ Nd_2O_3 ที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าพีคการดูดกลืนมีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ Nd_2O_3 สูงขึ้น



ภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืนของแก้วลูทิเชียมบอโรซิลิเกตที่เติม Nd_2O_3

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เตรียมตัวอย่างแก้วจากสูตร $55\text{-}x(B_2O_3) : 25Lu_2O_3 : 10SiO_2 : 10CaO : xNd_2O_3$ เมื่อ x คือ ปริมาณของ Nd_2O_3 ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 0.0, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ด้วยเทคนิคการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 1,500 $^{\circ}C$ และศึกษาสมบัติต่าง ๆ ตัวอย่างแก้ว ผลที่ได้พบว่าค่าความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลของตัวอย่างแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Nd_2O_3 สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนของแก้วตัวอย่างนั้นพบพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นประมาณ 357, 430, 475, 512, 525, 583, 625, 683, 747, 806 และ 877 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของ Nd^{3+} จากสถานะพื้น (Ground state) $^6H_{15/2}$ ไปยังสถานะกระตุ้น $^4D_{3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$, $^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$ และ $^4F_{3/2}$ ตามลำดับ ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวจะทำให้สีของแก้วที่มองเห็นมีสีฟ้าอ่อน

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่สนับสนุนทุนในการทำวิจัย และขอขอบพระคุณมหาวายยราชภัฏนครปฐมที่อำนวยความสะดวกด้านต่าง ๆ จนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

[1] J., Fu, M., Kobayashi and J.M., Parker, 2008, “Terbium-Activated Heavy Scintillating Glasses”, **Journal of Luminescence**, Vol.128, pp. 99-104.

[2] E., Zych and J., Trojan-Piegza, 2007, “Anomalous Activity of Eu^{3+} in S_6 Site of Lu_2O_3 in Persistent Luminescence”, **Journal of Luminescence**, Vol.122-123, pp. 335-338.

[3] S., Jiangting, Z., Jiahua, L., Shaozhe and W., Xiaojun, 2005, "Er^{3+}-doped Lutetium Borosilicate Glass for Optical Signal Amplification at 1.5 μm", **Infrared Components and Their Applications: Proceedings of the SPIE**, Vol.5640, pp. 455-462.

[4].C., Dujardin, C., Pedrini, J.C., Gacon, A.G., Petrosyan, A.N., Belsky and A.N., Vasilev, 1997, "Luminescence Properties and Scintillation Mechanisms of Cerium- and Praseodymium-doped Lutetium Orthoaluminate", **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol.9, pp. 5222.

[5] N.L., Wang, X.Y., Zhang and P.H. Wang, 2013, "Fabrication and Spectroscopic Characterization of Er^{3+}: Lu_2O_3 Transparent Ceramics", **Materials Letters**, Vol.94, pp. 5-7.

[6] L., An, J., Zhang, M., Liu และ S., Wang, 2007, "Up-conversion Properties of Yb^{3+}, Ho^{3+}: Lu_2O_3 Sintered Ceramic", **Journal of Luminescence**, Vol.122-123, pp. 125-127.

[7] J., Legendziewicz and J., Sokolnicki, 2008, "Spectroscopy and Structural Characteristic of Yb^{3+} and Nd^{3+} Ions doped Nanostructured Lu_2O_3 and Sol-gel derived Silica Host Materials", **Journal of Alloys and Compounds**, Vol.451, pp. 600-605.

[8] D., Umamaheswari, B.C., Jamalaiah, T., Sasikala, G.V., Lokeswara Reddy, L.M., Moorthy, 2012, "Investigation on 1.07 m laser emission in Nd^{3+-}doped sodium flouroborate glasses", **Journal of Rare Earths**, Vol.50, pp.413-417.