

สมบัติการเปล่งแสงของแก้ว $\text{Li}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3$ Photoluminescence of $\text{Li}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3$ Glasses

วราวุธ สอาดสิน^{1*} กิติพันธ์ บุญอินทร์^{1,2} และ จักรพงษ์ แก้วขาว^{1,2}

¹โปรแกรมวิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
²ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม
northstar.fufu@gmail.com

บทคัดย่อ

แก้วลิเทียม-แกโดลิเนียม บอเรต ซึ่งเจือด้วยซาแมเรียม [$60\text{Li}_2\text{O}:10\text{Gd}_2\text{O}_3:(30-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Sm}_2\text{O}_3$] ($x = 0.05, 0.10, 0.50, 1.00,$ และ 1.50 โมลเปอร์เซ็นต์) (LGBO:Sm³⁺) ได้ถูกเตรียมโดยวิธีหลอม แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ได้ความดันบรรยากาศ ทำการวัดค่าคุณสมบัติบางอย่างทางกายภาพและทางแสงภายในช่วงความยาวคลื่นที่เกี่ยวข้อง รวมถึงค่าการเปล่งแสงของแก้ว LGBO:Sm³⁺ แล้วอภิปราย ผลการทดลองพบว่า ค่าความหนาแน่นของแก้วลดลงจนถึง 0.10 โมลเปอร์เซ็นต์ และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากจุดนั้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ สเปกตรัมการดูดกลืนพบว่า มียอดกราฟที่เด่นชัดอยู่ 2 ตำแหน่ง ในช่วง UV-VIS และ 6 ตำแหน่งในช่วง NIR ซึ่งบ่งชี้ถึง Sm³⁺ ในโครงสร้างแก้ว ความสูงของยอดกราฟในสเปกตรัมการดูดกลืนเพิ่มขึ้นตามสารเจือเช่นกัน ส่วนในสเปกตรัมการกระตุ้น มียอดกราฟที่ชัดเจนอยู่ 7 ตำแหน่ง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเลื่อนขึ้นพลังงานจากสถานะพื้น ⁶H_{5/2} ไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้นระดับต่างๆ นอกจากนี้ ยังได้ทำการวัดสเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 404 นาโนเมตร และพบ concentration quenching effect (CQE) ที่ Sm³⁺ 1.00 โมลเปอร์เซ็นต์ ส่วนค่าไลฟ์ไทม์มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ สรุปได้ว่า แก้ว LGBO:Sm³⁺ ที่เจือด้วย Sm³⁺ 1.00 โมลเปอร์เซ็นต์ ให้คุณสมบัติการเปล่งแสงสูงสุด

คำสำคัญ: ลิเทียม-แกโดลิเนียม, สเปกตรัมการเปล่งแสง, LGBO, แก้ว, ซาแมเรียม

Abstract

The samarium-doped lithium-gadolinium borate [$60\text{Li}_2\text{O}:10\text{Gd}_2\text{O}_3:(30-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Sm}_2\text{O}_3$] ($x = 0.05, 0.10, 0.50, 1.00,$ and 1.50 mol%) (LGBO:Sm³⁺) glasses have been prepared by melt quenching technique in stainless plate under an air atmosphere. Some physical and optical properties within wavelength concerned and photoluminescence of the LGBO:Sm³⁺ glasses were measured and discussed. The density of glasses dropped until 0.10 mol% and tends to increase after that point, while molar volume of the glasses tends to increase with concentration of Sm₂O₃. In absorption spectra, there are 2 obvious peaks in UV-VIS range and 6 peaks in NIR range indicating the Sm³⁺ in glass matrices. The sharpness of a peak, in the absorption spectra, also increases with concentration of the dopant. The 7 obvious peaks in excitation spectra represent the transitions from the ground state ⁶H_{5/2} to various excited states. Furthermore, the emission spectra were observed under 404 nm light from the Xenon compact arc lamps, and showed the concentration quenching effect (CQE) at 1.00 mol% of Sm³⁺. Additional, The lifetimes showed decreasing trend with concentration of Sm₂O₃. As the result, The LGBO:Sm³⁺ glass doped with 1.00 mol% of Sm³⁺ gives the highest result for luminescence properties.

Keywords: Lithium-gadolinium, Luminescence spectra, LGBO, Glass, Samarium

1. บทนำ

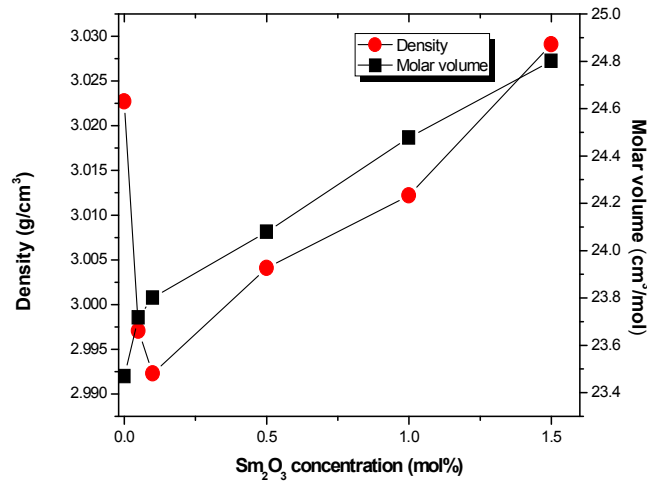
ในปัจจุบัน มีความต้องการใช้วัสดุซินทิเลเตอร์ที่มีประสิทธิภาพในการพัฒนาด้านการประยุกต์ใช้หลายอย่างในสาขาที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายภาพทางการแพทย์, การตรวจวัดทางอุตสาหกรรม, และฟิสิกส์ระดับพลังงานสูง (Vedda et al, 2002: 259–263) ในขณะที่ งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ศึกษาเกี่ยวกับวัสดุซินทิเลเตอร์ต่างใช้ผลึกเป็นหลัก (Pejchal et al., 2012: 127–130, Fujimoto et al., 2011: 784–787, Shekhovtsov et al., 2002: 167–171), ได้มีความสนใจในวัสดุซินทิเลเตอร์ที่ทำจากแก้วเพิ่มขึ้น เนื่องจากข้อดีของมันเมื่อเปรียบเทียบกับผลึก เช่น คุณสมบัติเชิงกลดีกว่า, ราคาถูก, ผลิตได้ในปริมาณมาก ๆ , และขึ้นรูปได้ง่าย (Vedda et al, 2002: 259–263) มีงานวิจัยไม่กี่ชิ้นที่ได้ทำการศึกษเกี่ยวกับแก้ว ซินทิเลเตอร์ที่เจือด้วยกลุ่มธาตุหายาก (Vedda et al, 2002: 259–263, Boonin et al., 2011: 207-211, Boonin et al., 2012: 827 – 832) จากการศึกษาต่าง ๆ พบว่าแก้วลิเทียมเหมาะสำหรับปฏิกิริยานิวเคลียร์ เนื่องจากภาคตัดขวางในการจับนิวตรอนมีค่าสูง ($\sigma = 520$ บาร์น สำหรับ ${}^6\text{Li}$) (Pejchal et al., 2012: 127–130) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารประกอบโบเรต เช่น $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) มีจุดเด่นในการทำเป็นซินทิเลเตอร์สำหรับการตรวจจับเทอร์มัลนิวตรอน เพราะมีภาคตัดขวางในการจับเทอร์มัลนิวตรอนที่มีค่าสูง เนื่องจากไอโซโทปของ ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ และ ${}^{157,155}\text{Gd}$ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะให้การปลดปล่อยพลังงานในระดับสูงต่อนิวตรอนที่จับได้ (Fujimoto et al., 2011: 784–787) และเนื่องจากงานวิจัยที่มีอยู่ในปัจจุบันซึ่งศึกษาเกี่ยวกับ Li, Gd, และ B ในรูปของแก้วมีอยู่น้อย ดังนั้นในการศึกษานี้ จึงได้ทำการเตรียมแก้ว [$60\text{Li}_2\text{O}:10\text{Gd}_2\text{O}_3:(30-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Sm}_2\text{O}_3$] แล้วทำการวัดค่าคุณสมบัติทางแสงและการเปล่งแสง

2. การทดลอง

ตัวอย่างแก้วได้ถูกเตรียมโดยใช้ Li_2O , Gd_2O_3 , B_2O_3 ในสัดส่วน $60\text{Li}_2\text{O}:10\text{Gd}_2\text{O}_3:(30-x)\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Sm}_2\text{O}_3$ โดยที่ $x = 0.05, 0.10, 0.50, 1.00$ และ 1.50 โมลเปอร์เซ็นต์ ขึ้นละ 20 กรัม ตัวอย่างทั้งหมดถูกนำไปหลอมที่ $1,000^\circ\text{C}$ ในเข้าเซรามิกให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้าเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นบนแผ่นสแตนเลส ที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้อากาศดันบรรยากาศ จากนั้นนำแก้วที่เย็นตัวแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นเท่าอุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำการวัดค่าความหนาแน่นของแก้วโดยใช้เครื่องชั่งดิจิตอล (4-digit sensitive microbalance A&D, HR-200) แล้วนำไปคำนวณค่าปริมาตรเชิงโมล มีการใช้เครื่องวัดการดูดกลืนแสงช่วง UV-VIS-NIR (UV-3600 Shimadzu) ในการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนในช่วงตั้งแต่ 350 ถึง 1700 nm ส่วนสเปกตรัมการปลดปล่อยและสเปกตรัมการกระตุ้น รวมถึงไลฟ์ไทม์ในการเปล่งแสง ถูกวัดค่าโดยใช้เครื่องวัดความเข้มของแสง Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer ด้วยแสงที่มีค่าความยาวคลื่น 404 nm จากหลอดซีนอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง

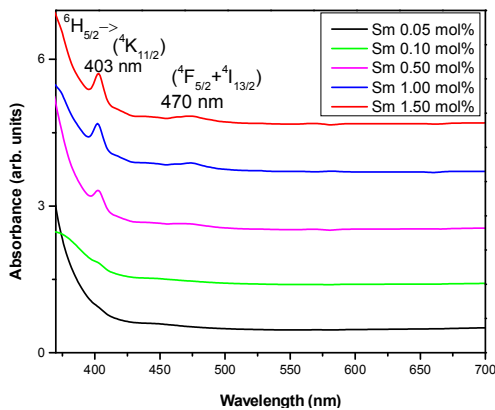
3. ผลการทดลองและการวิเคราะห์

รูปภาพที่ 1 แสดงให้เห็นความหนาแน่นมีค่าลดลงจนถึง 0.10 โมลเปอร์เซ็นต์ แล้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังจากจุดนั้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm_2O_3 การลดลงของความหนาแน่นบ่งบอกว่าออกซิเจนที่มีไม่เกิดพันธะเพิ่มขึ้นจนถึง Sm_2O_3 0.10 โมลเปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นบ่งบอกถึงความหนาแน่นในการบรรจุออกซิเจนที่เพิ่มขึ้น และส่งผลให้โครงสร้างแก้วอัดแน่นมากขึ้น (Eraiah, et al., 2007: 581–585) ส่วนการเพิ่มขึ้นของปริมาตรเชิงโมลเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของออกซิเจนที่ไม่เกิดพันธะเช่นกัน (Boonin et al., 2011: 207-211) สเปกตรัมการดูดกลืนของ Sm^{3+} แสดงถึงการเลื่อนขึ้นพลังงานจากสถานะพื้น ${}^6\text{H}_{5/2}$ ไปยังสถานะถูกกระตุ้นระดับต่าง ๆ ตามที่แสดงในรูปภาพที่ 2-3, การเลื่อนขึ้นต่าง ๆ ที่สังเกตพบเป็นดังต่อไปนี้ ${}^4\text{K}_{11/2}$ (403 nm) และ ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$ (470 nm) สำหรับช่วง UV-VIS, และ ${}^6\text{F}_{9/2}$ (1076 nm), ${}^6\text{F}_{7/2}$ (1225 nm), ${}^6\text{F}_{5/2}$ (1370 nm), ${}^6\text{F}_{3/2}$ (1472 nm), ${}^6\text{H}_{15/2}$ (1524 nm), และ ${}^6\text{F}_{1/2}$ (1586 nm) สำหรับช่วง NIR ซึ่งบ่งชี้ถึง Sm^{3+} ในโครงสร้างแก้ว ยอดกราฟที่ชัดเจน 7 ตำแหน่ง ในสเปกตรัมการกระตุ้น (รูปภาพที่ 4) แสดงถึงการเลื่อนขึ้นจากสถานะพื้น ${}^6\text{H}_{5/2}$ ไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้น : ${}^4\text{F}_{9/2}$ (363 nm), ${}^4\text{D}_{5/2}$ (376 nm), ${}^4\text{K}_{11/2}$

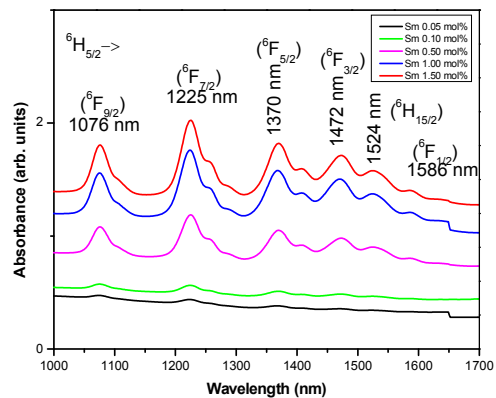


รูปภาพที่ 1 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลสำหรับความเข้มข้นต่าง ๆ ของ Sm₂O₃

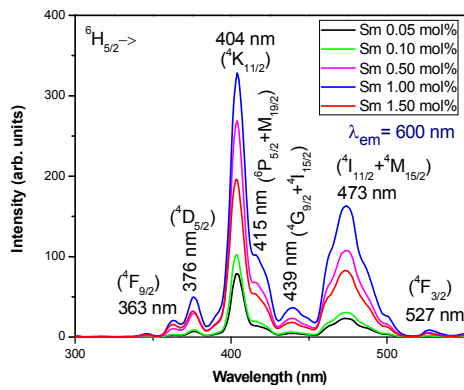
(404 nm), ⁶P_{5/2} + ⁴M_{19/2} (415 nm), ⁴G_{9/2} + ⁴I_{15/2} (439 nm), ⁴I_{11/2} + ⁴M_{15/2} (473 nm), และ ⁴F_{3/2} (527 nm) ของ Sm³⁺ เมื่อไอออน Sm³⁺ ถูกกระตุ้นไปยังระดับพลังงานใด ๆ เหนือระดับ ⁴G_{5/2}, จะเกิดการลดชั้นพลังงานโดยไม่แผ่รังสีลงมาที่ระดับ ⁴G_{5/2} (Venkatramu et al., 2007: 1429–1439) ดังที่แสดงไว้ในแผนผังระดับพลังงาน ในรูปภาพที่ 7 (Li, et al., 2007, 367–375, Lakshminarayana และ Qiu, 2009: 1169–1180) การเปล่งแสงจะเกิดขึ้นจากระดับ ⁴G_{5/2} ไปยังระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ได้แก่ ⁶H_{5/2}, ⁶H_{7/2}, ⁶H_{9/2}, และ ⁶H_{11/2} ตามสเปกตรัมการเปล่งแสงที่แสดงไว้ในรูปภาพที่ 5 นอกจากนี้ยังพบ concentration quenching effect (CQE) ที่ 1.00 โมลเปอร์เซ็นต์ ของ Sm₂O₃, ตามสเปกตรัมการเปล่งแสง ดังแสดงในรูปภาพที่ 6 การปลดปล่อยสูงสุดของแต่ละยอดกราฟอยู่ที่ 600 nm ซึ่งแสดงถึงการเลื่อนชั้นพลังงาน ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} ค่าไทม์ไทม์สำหรับการเลื่อนชั้นพลังงาน ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} ของแก้วที่เจือด้วย Sm³⁺ LGBO ที่ระดับความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 โมลเปอร์เซ็นต์ ได้แก่ 1.071, 1.029, 0.792, 0.610 และ 0.526 ms, ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟที่แสดงไว้ในรูปภาพที่ 8 โดยแนวโน้มที่ลดลงของไทม์ไทม์นี้อาจเกิดจากการเลื่อนชั้นพลังงานแบบเรโซแนนซ์ และครอสส์แกลกเซชัน ระหว่างไอออน Sm³⁺ ในแก้ว (Yamaga, et al., 2012: 1608–1617)



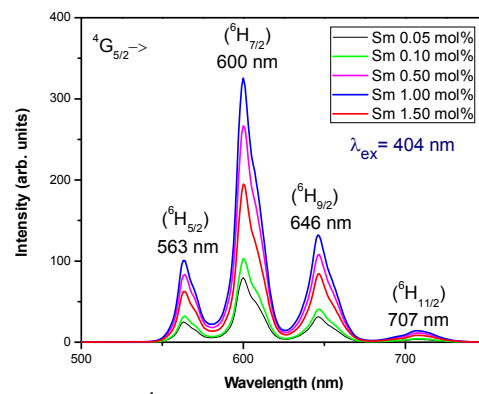
รูปภาพที่ 2 สเปกตรัมการดูดกลืน สำหรับแก้ว LGBO:Sm³⁺ ในช่วง UV-VIS



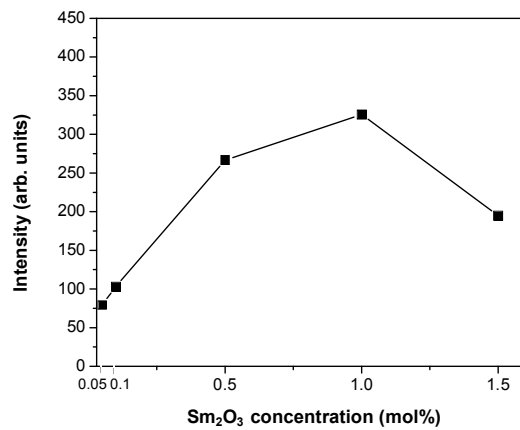
รูปภาพที่ 3 สเปกตรัมการดูดกลืน สำหรับแก้ว LGBO:Sm³⁺ ในช่วง NIR



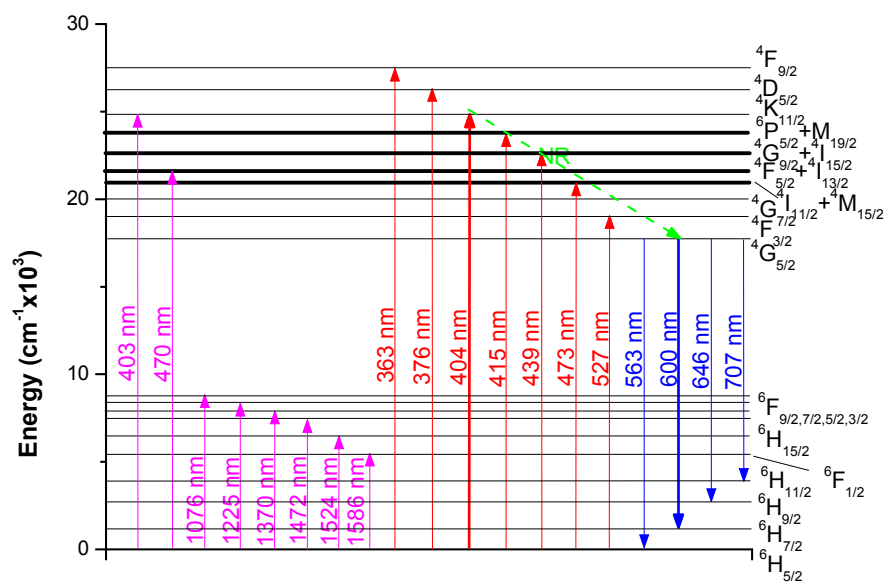
รูปภาพที่ 4 สเปกตรัมการกระตุ้น สำหรับแก้ว LGBO:Sm³⁺ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ Sm³⁺



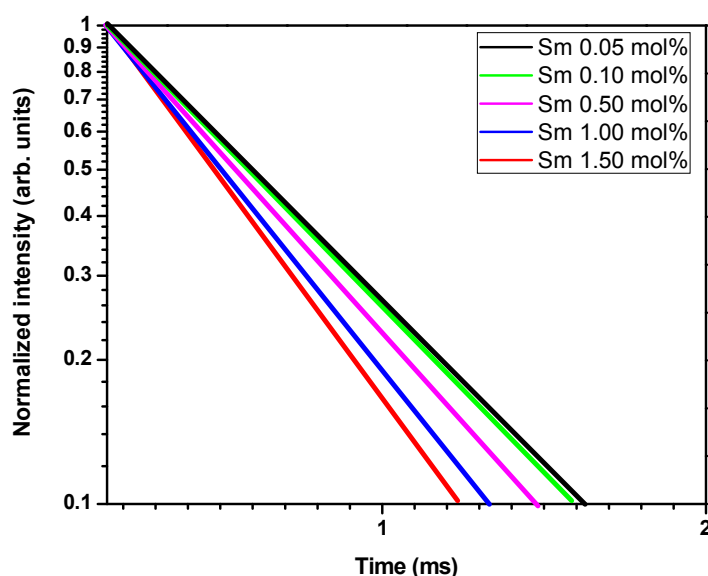
รูปภาพที่ 5 สเปกตรัมการเปล่งแสง สำหรับแก้ว LGBO:Sm³⁺ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ Sm³⁺



รูปภาพที่ 6 Concentration quenching effect (CQE) ที่ 1.00 โมลเปอร์เซ็นต์ ของ Sm₂O₃



รูปภาพที่ 7 แผนผังแสดงระดับพลังงานสำหรับการเลื่อนชั้นพลังงานในแก้วที่เจือด้วย Sm³⁺



รูปภาพที่ 8 โลไฟท์ไทม์สำหรับการเปลี่ยนชั้นพลังงานจาก ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

4. สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ แก้วลิเทียม-แกโดลิเนียม บอเรต ที่เจือด้วยซาแมเรียม [$60\text{Li}_2\text{O} : 10\text{Gd}_2\text{O}_3 : (30-x)\text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Sm}_2\text{O}_3$] (LGBO:Sm³⁺) โดยที่ $x = 0.05, 0.10, 0.50, 1.00,$ และ 1.50 โมลเปอร์เซ็นต์ ซึ่งได้ถูกเตรียมโดยวิธีการหลอม แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ความหนาแน่นของแก้วลดลงจนถึง 0.10 โมลเปอร์เซ็นต์ และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นหลังจากจุดนั้น ในขณะที่ปริมาตรเชิงโมลของแก้วมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ Sm₂O₃ อย่างไรก็ตาม ค่าโลไฟท์ไทม์มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มข้นของสารเจือ ความสูงของยอดกราฟในสเปกตรัมการดูดกลืนเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ sm³⁺ มีการสังเกตพบการเปลี่ยนชั้นพลังงานจากสถานะพื้น ${}^6H_{5/2}$ ไปยังสถานะถูกกระตุ้น : ${}^4F_{9/2}$ (363 nm), ${}^4D_{5/2}$ (376 nm), ${}^4K_{11/2}$ (404 nm), ${}^6P_{5/2} + {}^4M_{19/2}$ (415 nm), ${}^4G_{9/2} + {}^4I_{15/2}$ (439 nm), ${}^4I_{11/2} + {}^4M_{15/2}$ (473 nm), และ ${}^4F_{3/2}$ (527 nm) ของ Sm³⁺ สเปกตรัมการเปล่งแสงที่ 562, 600, 646 และ 707 nm เพิ่มขึ้นจากการเปลี่ยนชั้นพลังงาน ${}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2},$ และ ${}^6H_{11/2}$ ตามลำดับ ภายใต้แสงที่มีความยาวคลื่น 404 nm นอกจากนี้ยังได้พบ concentration quenching effect (CQE) ที่ 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ของสารเจือ ส่วนโลไฟท์ไทม์ลดลงตามความเข้มข้นของสารเจือ สำหรับคุณสมบัติด้านการเปล่งแสงแล้ว แก้ว LGBO ที่เจือด้วย Sm³⁺ 1.00 โมลเปอร์เซ็นต์ ให้ค่าสูงที่สุด

5. เอกสารอ้างอิง

- A. Vedda et al. (2002). Optical properties of Ce³⁺-doped sol-gel silicate glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002 (486), 259–263.
- A.N. Shekhovtsov et al. (2002). Structure and growth of pure and Ce³⁺-doped Li₆Gd(BO₃)₃ single crystals. *Crystal Growth*, 2002 (242), 167–171.
- B. Eraiah et al. (2007). Optical properties of samarium doped zinc-phosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007 (68), 581–585.
- G. Lakshminarayana และ J. Qiu. (2009). Photoluminescence of Pr³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺: SiO₂-Al₂O₃-LiF-GdF₃ glass ceramics and Sm³⁺, Dy³⁺: GeO₂-B₂O₃-ZnO-LaF₃ glasses. *Physica*, 2009 (404), 1169–1180.

- J. Pejchal et al. (2012). Modifications of micro-pulling-down method for the growth of selected Li-containing crystals for neutron scintillator and VUV scintillation crystals. **Crystal Growth**, 2012 (360), 127–130.
- K. Boonin et al. (2012). Luminescence of Nd³⁺-Doped Bi₂O₃-B₂O₃ Glass System. **Procedia Engineering**, 2012 (32), 827 – 832.
- K. Boonin et al. (2011). Preparation and Properties of Bi₂O₃-B₂O₃-Nd₂O₃ Glass System. **Procedia Engineering** 2011 (8), 207–211.
- Mitsuo Yamaga et al. (2012). Resonant energy transfer and cross relaxation between Sm³⁺ ions in LiYF₄ crystals, **Journal of Luminescence**. 2012 (132), 1608–1617.
- V. Venkatramu et al. (2007). Optical spectroscopy of Sm³⁺ ions in phosphate and fluorophosphate glasses, **Optical Materials**. 2007 (29), 1429–1439.
- Y. Li et al. (2007). Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007 (439), 367–375.
- Yutaka Fujimoto et al. (2011). Growth and characterization of Ce-doped Ca₃(BO₃)₂ crystals for neutron scintillator. **Crystal Growth**, 2011 (318), 784–787.