



รายงานการวิจัย

เรื่อง

การพัฒนาวัสดุเปล่งแสงของแข็งสีแดงชนิดใหม่จากแก้วบอโรซิลิเกต

**Development of New Red Emission Solid State Lighting Material  
from Borosilicate Glass**

สรวิศิษฐ์ รักพาณิชย์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ

ปี พ.ศ. 2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบุรี

การพัฒนาวัสดุเปล่งแสงของแข็งสีแดงชนิดใหม่จากแก้ว  
บอโรซิลิเกต

สรวิศิษฐ์ รักพาณิชย์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบุรี

2561

### กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การพัฒนาวัสดุเปล่งแสงของแข็งสีแดงชนิดใหม่จากแก้วบอโรซิลิเกต (Development of New Red Emission Solid State Lighting Material from Borosilicate Glass) นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติและด้วยความร่วมมือจากหลายฝ่าย คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานงบประมาณ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบุรี

ขอขอบคุณศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่กรุณาสำหรับการเตรียมชิ้นงาน เครื่องมือวิเคราะห์ สถานที่ในการทำงานวิจัย ให้งานวิจัยมีความสมบูรณ์

สรวิศย์ รัศพานิชย์

ชื่อโครงการวิจัย      การพัฒนาวัสดุเปล่งแสงของแข็งสีแดงชนิดใหม่จากแก้ว  
บอโรซิลิเกต

ผู้วิจัย                      สรวิษฐ์ รักพาณิชย์

ปีที่ทำวิจัย                2561

### บทคัดย่อ

แก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ( $\text{KSiB:Eu}^{3+}$ ) โดยเตรียมด้วยวิธีการหลอมและทำให้เย็นตัวลง ทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ทางแสงและการเปล่งแสง พบว่าความหนาแน่นของแก้วและปริมาตรเชิงโมลาร์เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น การดูดกลืนโฟตอนในช่วงแสงที่ตามองเห็น และแถบใกล้อินฟราเรด ตั้งแต่การกระตุ้นที่ 349 นาโนเมตร แก้วตัวอย่างมีความเข้มของการเปล่งแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 นาโนเมตร ในช่วงเวลาเป็นมิลลิวินาที สีของการเปล่งแสงตามแผนภาพ CIE แสดงให้เห็นว่าการเปล่งแสงจากแก้ว  $\text{KSiB:Eu}^{3+}$  มีแสงสีส้มแดง โดยสรุปแล้วแก้ว  $\text{KSiB:Eu}^{3+}$  มีคุณสมบัติน่าสนใจสำหรับนำไปใช้ในอุปกรณ์โฟโตนิกส์ เช่น เลเซอร์จากของแข็ง และไฟ LED

คำสำคัญ: บิสมัทโบโรซิลิเกต การดูดกลืน การเปล่งแสง ทัศนศาสตร์

|                       |                                                                                       |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Research Title</b> | Development of New Red Emission Solid State Lighting Material from Borosilicate Glass |
| <b>Researcher</b>     | Sornvisit Rakpanich                                                                   |
| <b>Year</b>           | 2018                                                                                  |

### **Abstract**

The  $\text{Eu}^{3+}$  doped potassium borosilicate ( $\text{KBSi:Eu}^{3+}$ ) glasses were prepared by the melt quenching technique. The physical, optical and luminescence properties of glasses were investigated. Glass density and molar volume increase with increasing of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration. Glasses absorbed photons in the visible light and near infrared region. Since 394 nm excitation, glasses emitted the strong light with 613 nm in milliseconds of lifetime. CIE 1931 chromaticity diagram exhibits that emission from  $\text{KBSi:Eu}^{3+}$  glass is reddish–orange light. In summary, this  $\text{KSiB:Eu}^{3+}$  glass performs the interesting property for using in the photonic devices such as solid–state laser and LEDs.

**Keywords:** Potassium borosilicate, Absorption, Emission, Optical Luminescence

## สารบัญ

|                                                     | หน้า |
|-----------------------------------------------------|------|
| บทคัดย่อ.....                                       | (1)  |
| กิตติกรรมประกาศ.....                                | (3)  |
| สารบัญ.....                                         | (4)  |
| สารบัญตาราง.....                                    | (7)  |
| สารบัญภาพ.....                                      | (8)  |
| บทที่ 1 บทนำ.....                                   | 1    |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....             | 1    |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....                    | 2    |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....                      | 2    |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                  | 3    |
| 1.5 สถานที่ทำวิจัย.....                             | 3    |
| 1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย.....                       | 3    |
| บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....                     | 6    |
| 2.1 ความหมายของแก้ว.....                            | 6    |
| 2.2 หน้าที่หลักของสารประกอบออกไซด์ในแก้ว.....       | 7    |
| 2.2.1 ตัวสร้างโครงข่ายแก้ว.....                     | 7    |
| 2.2.2 ตัวทำลายโครงข่าย.....                         | 8    |
| 2.2.3 ตัวเชื่อมโยงโครงข่าย.....                     | 8    |
| 2.3 สมบัติฐานการเกิดแก้ว.....                       | 8    |
| 2.3.1 สมบัติฐานโครงสร้างแบบสุ่มของ Zachariazen..... | 8    |
| 2.3.2 สมบัติฐานโครงสร้างแบบสุ่มของ Sun.....         | 9    |
| 2.3.3 สมบัติฐานความแรงของสนามของ Dietzel.....       | 10   |
| 2.4 ชนิดของแก้ว.....                                | 10   |
| 2.4.1 แก้วโซดาไลม์.....                             | 10   |
| 2.4.2 แก้วเซรามิก.....                              | 11   |
| 2.4.3 แก้วอัลคาไลน์-เอิร์ธ อลูมิโนซิลิเกต.....      | 11   |
| 2.4.4 แก้วอูมิโนซิลิเกต.....                        | 11   |
| 2.4.5 แก้วตะกั่ว.....                               | 11   |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                       | หน้า      |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.6 แก้วโพล.....                                    | 11        |
| 2.4.7 แก้วบอโรซิลิเกต หรือ Pyrex.....                 | 11        |
| 2.5 แก้วบอโรซิลิเกต หรือ Pyrex.....                   | 12        |
| 2.6 ธาตุหายาก.....                                    | 14        |
| 2.7 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลาร์.....              | 17        |
| 2.8 สมบัติเชิงแสง.....                                | 18        |
| 2.8.1 การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล.....           | 18        |
| 2.8.2 กฎของแลมเบิร์ต-เบียร์.....                      | 19        |
| 2.8.2.1 กฎของแลมเบิร์ต.....                           | 20        |
| 2.8.2.2 กฎของเบียร์.....                              | 20        |
| 2.9 การเปล่งแสง.....                                  | 21        |
| 2.10 ทฤษฎี Judd–Ofelt.....                            | 24        |
| 2.10.1 ความสำคัญและความเป็นมาของทฤษฎี Judd–Ofelt..... | 24        |
| 2.10.2 หลักสำคัญของทฤษฎี Judd–Ofelt.....              | 26        |
| 2.10.3 การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd–Ofelt.....        | 27        |
| 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....                       | 30        |
| <b>บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>                | <b>33</b> |
| 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....            | 33        |
| 3.1.1 เครื่องชั่งสารเคมี ทศนิยม 4 ตำแหน่ง.....        | 33        |
| 3.1.2 ช้อนตักสารเคมี.....                             | 33        |
| 3.1.3 เป้าพอร์ชเลน.....                               | 34        |
| 3.1.4 ถังมือยาง.....                                  | 34        |
| 3.1.5 หน้ากากป้องกันสารเคมี.....                      | 34        |
| 3.1.6 เต้าไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว .....                   | 34        |
| 3.1.7 หน้ากากป้องกันสารเคมี.....                      | 35        |
| 3.1.8 ถังมือกันความร้อน.....                          | 36        |
| 3.1.9 แม่พิมพ์แกรไฟต์.....                            | 36        |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                               | หน้า      |
|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.10 คีมคีบด้ามยาว.....                                     | 36        |
| 3.1.11 เตอบไฟฟ้าควบคุมการเพิ่มขึ้น และลดลงของอุณหภูมิได้..... | 37        |
| 3.1.12 สารเคมีในงานวิจัย.....                                 | 37        |
| 3.2 การเตรียมแก้ว .....                                       | 38        |
| 3.2.1 ปริมาณสารเคมี.....                                      | 38        |
| 3.2.2 การซังสารและการหลอมแก้ว .....                           | 38        |
| 3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลวิจัย .....                             | 40        |
| 3.3.1 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล .....                      | 40        |
| 3.3.2 การดูดกลืนแสง.....                                      | 40        |
| 3.3.3 การเปล่งแสงของแก้ว .....                                | 41        |
| <b>บทที่ 4 ผลการทดลอง.....</b>                                | <b>42</b> |
| 4.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้.....                            | 42        |
| 4.2 ความหนาแน่น.....                                          | 42        |
| 4.3 ปริมาตรเชิงโมล.....                                       | 43        |
| 4.4 ครรชนหักเห.....                                           | 44        |
| 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง.....                                | 45        |
| 4.6 สเปกตรัมการเปล่งแสง.....                                  | 46        |
| 4.7 สเปกตรัมการกระตุ้นแสง.....                                | 48        |
| 4.8 เวลาการสลายตัว.....                                       | 50        |
| 4.9 สีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931.....                      | 50        |
| 4.10 การวิเคราะห์ตามทฤษฎี Judd–Ofelt.....                     | 51        |
| <b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....</b>                            | <b>54</b> |
| <b>บรรณานุกรม .....</b>                                       | <b>55</b> |
| <b>ภาคผนวก.....</b>                                           | <b>59</b> |
| ภาคผนวก ก การเผยแพร่งานวิจัย                                  |           |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.1      | แผนการทำงานวิจัย ..... 4                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 2.1      | ประเภทของลูมิเนสเซนซ์โดยแบ่งตามวิธีกระตุ้น ..... 21                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 2.2      | กฎการเลือกของลาพอร์ต ..... 25                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 2.3      | กฎการเลือกในทฤษฎี Judd–Ofelt..... 27                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 3.1      | สัดส่วนของสารเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ..... 38                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 3.2      | ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกต ..... 38                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 4.1      | ความหนาแน่นของแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม 43                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 4.2      | ปริมาตรเชิงโมลของแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ ยูโรเพียม..... 44                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 4.3      | ดัชนีหักเหของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ที่เติมในแก้ว $\text{K}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ ..... 46                                                                                                                                                                                                                                          |
| 4.4      | ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง ( $f_{\text{exp}}$ ) และที่คำนวณได้ ( $f_{\text{cal}}$ ) ของ การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง และตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ , $\Omega_4$ และ $\Omega_6$ ) ของแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ ยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1.00 mol% ด้วยทฤษฎี Judd–Ofelt ..... 52 |
| 4.5      | ค่าตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ , $\Omega_4$ และ $\Omega_6$ ) ของแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกตที่ เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1.00 mol% ใน งานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับแก้วที่มีการเจือด้วย $\text{Eu}^{3+}$ ในงานวิจัยก่อนหน้า..... 53                                                                                     |
| 4.6      | ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง ( $A$ ) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ( $\sigma$ ) และ สัดส่วนการเปล่งแสง ( $\beta$ ) ของแก้วโฟลตเชื่อมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความ เข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1.00 mol% ด้วยทฤษฎี Judd– Ofelt..... 53                                                     |

## สารบัญภาพ

| ภาพที่ |                                                                                                                  | หน้า |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 2.1    | แผนภาพแสดงความสัมพันธ์อุณหภูมิกับปริมาตรในการเปลี่ยนแปลงสถานะของ<br>แก้วจากของเหลวเป็นของแข็ง .....              | 7    |
| 2.2    | โครงสร้างอะตอมของ (ก) ผลึก $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ข) แก้ว $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....                        | 9    |
| 2.3    | แผนภาพองค์ประกอบของแก้วบอโรซิลิเกต .....                                                                         | 14   |
| 2.4    | กลุ่มของธาตุหายากที่ประกอบด้วยธาตุทั้งหมด 15 ตัว.....                                                            | 15   |
| 2.5    | ออร์บิทัล $4f$ ที่ถูกห่อหุ้มด้วยออร์บิทัล $5d$ และ $6s$ .....                                                    | 15   |
| 2.6    | ก. ชั้นพลังงานต่างของธาตุที่เปลี่ยนแปลงตามเลขอะตอม ข. ส่วนขยายแสดง $4f$ ,<br>$5d$ และ $6s$ จาก ก.....            | 16   |
| 2.7    | กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง กำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี ( $R^2$ ) กับ<br>ระยะห่างจากนิวเคลียส ( $r$ )..... | 16   |
| 2.8    | การเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลต่างๆ ในธาตุที่มีเลขอะตอม 55–77 ก. ขนาด ข.<br>พลังงาน.....                             | 17   |
| 2.9    | ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า .....                                                                | 18   |
| 2.10   | อันตรกิริยาต่างๆ เมื่อแสงตกกระทบยังตัวกลางหนึ่ง .....                                                            | 19   |
| 2.11   | การเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น .....                                                        | 19   |
| 2.12   | ซิงเกิลต์ สภาวะพื้น ซิงเกิลต์สภาวะกระตุ้น และทริเพิลต์สภาวะกระตุ้น .....                                         | 22   |
| 2.13   | กระบวนการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสง .....                                                                          | 23   |
| 2.14   | แผนภาพขั้นตอนการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีของ Judd–Ofelt.....                                                          | 28   |
| 3.1    | เครื่องชั่งสารเคมีทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น XB 220A ของบริษัท Precisa.....                                           | 33   |
| 3.2    | ช้อนตักสารเคมี .....                                                                                             | 33   |
| 3.3    | เบ้าพอร์ซเลน .....                                                                                               | 34   |
| 3.4    | เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว .....                                                                                     | 34   |
| 3.5    | หน้ากากป้องกันสารเคมี .....                                                                                      | 35   |
| 3.6    | ถุงมือกันความร้อน .....                                                                                          | 35   |
| 3.7    | แม่พิมพ์แกรไฟต์ .....                                                                                            | 36   |
| 3.8    | คีมคีบด้ามยาว .....                                                                                              | 36   |
| 3.9    | เตาอบไฟฟ้าควบคุมการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิได้ .....                                                          | 37   |
| 3.10   | สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....                                                                                     | 37   |

## สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่                                                                                                                                                                              | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.11 การทดสอบเคมีที่หาลอมแล้วลงในแม่พิมพ์สแตนเลส .....                                                                                                                              | 39   |
| 3.12 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออน<br>ของยูโรเพียม .....                                                                                       | 39   |
| 3.13 ชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุด้วยหลักของ Archimedes 4-digit sensitive<br>microbalance.....                                                                                         | 40   |
| 3.14 เครื่อง UV-Vis-NIR spectrophotometer รุ่น UV-3600 บริษัท Shimadzu .                                                                                                            | 41   |
| 3.15 เครื่อง Fluorescence spectrophotometer รุ่น Eclipse บริษัท Cary.....                                                                                                           | 41   |
| 4.1 แก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่เตรียมได้ .....                                                                                                         | 42   |
| 4.2 ความหนาแน่นของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม .                                                                                                           | 43   |
| 4.3 ปริมาตรเชิงโมลของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม                                                                                                          | 44   |
| 4.4 ดรรชนีหักเหของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ....                                                                                                        | 45   |
| 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออน<br>ของยูโรเพียม (ก) ช่วงแสงที่ตามองเห็นและ (ข) ช่วงอินฟราเรด .....                                            | 46   |
| 4.6 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ<br>ยูโรเพียม .....                                                                                           | 47   |
| 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่เปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 nm กับความ<br>เข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ<br>ยูโรเพียม..... | 48   |
| 4.8 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออน<br>ของยูโรเพียม .....                                                                                         | 49   |
| 4.9 แผนภาพการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานการกระตุ้นและการเปล่งแสงของแก้ว<br>โพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม .....                                                      | 49   |
| 4.10 เวลาการสลายตัวของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ<br>ยูโรเพียม . .....                                                                                             | 50   |
| 4.11 สีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931 ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือ<br>ด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1.00 mol%.....                         | 51   |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการสังเคราะห์แก้วเพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติทางกายภาพได้รับความสนใจทั้งในทางอุตสาหกรรมและการวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องการเตรียมไม่ยุ่งยากและใช้เทคโนโลยีไม่ซับซ้อน และวัสดุแก้วเองนั้นสามารถขึ้นรูปได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นเส้นไฟเบอร์ หรือมีรูปทรงขนาดใหญ่ (Large volume) จนถึงขนาดเล็กมาก (Small volume) ซึ่งการขึ้นรูปได้หลากหลายนี้เอง วัสดุประเภทผลึกอื่นๆ ไม่สามารถทำได้ และมีวิธีการเตรียมที่ยุ่งยากและซับซ้อนกว่า

แก้วที่ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างกว้างขวางที่ใช้เป็นโครงสร้างแก้วหลัก (Glass former) ในทางวัสดุวิทยาศาสตร์คือ  $B_2O_3$  หรือรู้จักกันในชื่อแก้วบอเรต (Borate glass) ซึ่งมีคุณสมบัติที่ง่ายต่อการฟอร์มตัวเป็นแก้ว [1,2] อย่างไรก็ตาม การเตรียมแก้วโดยมีองค์ประกอบของ  $B_2O_3$  ชนิดเดียวนั้นทำได้ยากมาก [3] และคุณสมบัติที่ได้นั้นไม่ดีนัก จึงมีการปรับปรุงสมบัติของแก้วทางโครงสร้าง เพื่อให้เกิดกระบวนการเป็นแก้วง่ายขึ้น และมีสมบัติที่ดีขึ้น โดยกลุ่มที่ได้รับการนิยมนำได้แก่การเติมสารชนิดอื่นๆ ที่ช่วยให้สมบัติทางแสงดีขึ้น เช่น การเติม  $SiO_2$  เข้าไปในแก้วบอเรต จะเรียกว่าแก้วบอโรซิลิเกต ซึ่งจะทำให้แก้วมีสมบัติการขยายตัวเนื่องความร้อนต่ำ ทนทานต่อการกร่อนของสารเคมีได้ดีกว่าแก้วทั่วไป ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิฉับพลัน (Thermal shock) ได้ดี ทนความร้อนสูง และการเติม  $ZnO$  จะทำให้แก้วมีคุณสมบัติและลักษณะเด่นหลายประการ คือมีค่าการส่องผ่าน (Transmittance) ของแสงที่ดี มีช่วงการเปลี่ยนแปลงความหนืดกว้าง ซึ่งทำให้นำไปปฏิบัติงานได้ง่ายขึ้น

การที่จะทำให้แก้วมีสมบัติเปล่งแสงได้นั้นจำเป็นต้องเติมสารเจือเข้าไปในปริมาณไม่มาก ซึ่งสารที่นิยมเจือ มีทั้งไอออนของธาตุทรานซิชัน และธาตุหายาก [4,5] โดยในกรณีไอออนของธาตุหายากนั้นจะให้รูปแบบการเปล่งแสงที่คม (Sharp emission) และเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุแสดงผล (Display materials) วัสดุเปล่งแสงของแข็ง เช่น LED รวมไปถึงการใช้ประโยชน์เป็นตัวกลางเลเซอร์ เป็นต้น ซึ่งธาตุหายากชนิดหนึ่งที่มีสมบัติดังกล่าวได้แก่ ยูโรเปียม (Europium) ซึ่งจะมีรูปแบบการเปล่งแสงสีแดงที่เข้ม และเสถียร โดยรูปแบบการเปล่งแสงนี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนไปไม่ว่าตัวให้อาศัย (Host) จะเป็นวัสดุประเภทอื่นๆ เช่นเปลี่ยนจากผลึก เป็นเซรามิกส์ หรือ แก้ว เป็นต้น เนื่องด้วยเหตุผลทางการจัดเรียงอิเล็กตรอนของกลุ่มธาตุหายากเนื่องจากยูโรเปียมประจุ  $3+$  ซึ่งมีพลังงานที่ถูกกระตุ้นมีค่าต่ำที่สุด ( $^5D_0$ ) [6] เมื่อเทียบกับไอออนธาตุหายากอื่นๆ และไม่เกิดการสูญเสียพลังงานจากการทรานซิชันระหว่างระดับชั้นพลังงาน  $^7F_0$  และ  $^5D_0$  [6] โดยปกติ ยูโรเปียมประจุ  $3+$  มีการเปล่งแสงแคบ (Narrow light) จนเกือบเป็นแสง

เดี่ยว (Monochromatic light) โดยแสงที่ได้จากไอออนของยูโรเปียม คือ แสงสีแดง สำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีหลอดแอลอีดี และตัวเปล่งแสงสีแดงทั้งหมดที่ใช้ในเทคโนโลยีการสื่อสาร การกระตุ้นการเจริญพันธุ์ของไก่พื้นเมือง และเป็นต้นกำเนิดแสงสีแดงในอุปกรณ์ทางการแพทย์อีกด้วย [7,8]

ในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาระบบแก้วบอเรตและเมื่อพัฒนาสำเร็จแล้วจะทำการเติม  $\text{Eu}^{3+}$  ที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน เพื่อศึกษาถึงสมบัติการเปล่งแสง และหาจุดเหมาะสม (Optimization) ในแง่ของความเข้มของการเปล่งแสง และความยาวคลื่นที่เปล่งออกมา เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุ แล้วนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวกลางเลเซอร์ หรือวัสดุแสดงผลที่มีลักษณะการเปล่งแสงสีแดงต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อพัฒนาแก้วบอโรซิลิเกตเป็นวัสดุเปล่งแสงสีแดงชนิดใหม่
2. เพื่อสร้างผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติจากโครงการวิจัย

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมวัสดุเปล่งแสงของแข็งชนิดใหม่จากแก้ว โดยผลที่ได้จะสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางพัฒนาวัสดุเปล่งแสงสีแดงชนิดใหม่ที่มีราคาถูก สามารถผลิตได้ในประเทศ เช่น LED ชนิดใหม่ในอุตสาหกรรมต่างๆ ซึ่งขอบเขตของงานเป็นดังนี้

1. เตรียมแก้วบอโรซิลิเกตโดยหาข้อมูลจากฐาน ข้อมูลเก่าที่เคยตีพิมพ์มาก่อน เพื่อกำหนดสูตรที่เหมาะสมในการเตรียมเป็นแก้ว
2. หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการหลอมและอบแก้ว
3. เติม  $\text{Eu}^{3+}$  ลงในแก้วที่ความเข้มข้นต่างกัน
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้ว ได้แก่ ความหนาแน่น ดรรชนีหักเห ปริมาตรเชิงโมลของแก้ว และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติดังกล่าว
5. ศึกษาคุณสมบัติทางแสงของแก้ว ได้แก่ การดูดกลืนแสงโดยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer เพื่อศึกษาระดับพลังงานของธาตุหายากในเนื้อแก้ว และเพื่อออกแบบค่าพลังงานกระตุ้น (Excitation energy) ของการเปล่งแสง (Luminescence) ที่ถูกต้อง และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติดังกล่าว
6. ศึกษาสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) โดยเลือกพลังงานกระตุ้นที่เหมาะสม ที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer และเปรียบเทียบความเข้ม

ของการเปล่งแสงกับความเข้มข้นของแก้วที่มีสารเติมด้วยธาตุหายาก เพื่อหาจุดที่แสงเปล่งมากที่สุด และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติดังกล่าว

7. ศึกษาสีของการเปล่งแสงโดยการคำนวณและวิเคราะห์ค่าสีในระบบ CIE 1931 และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติดังกล่าว

8. สรุปลองค์ประกอบที่เหมาะสมที่สุดในการใช้แก้วเป็นวัสดุเปล่งแสงชนิดใหม่ที่สามารถเข้าสู่อุตสาหกรรมได้

9. เขียนบทความลงในวารสารระดับนานาชาติ

10. เขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ด้านวิชาการผลงานวิจัยจากโครงการวิจัยนี้สามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติได้อย่างน้อย 1 บทความ

2. ด้านนโยบาย เป็นแนวนโยบายในการพัฒนานักวิจัยรุ่นใหม่ในมหาวิทยาลัย และประเทศชาติด้วยการวิจัยทางวิทยาศาสตร์ที่ลึกซึ้ง

3. ด้านเศรษฐกิจและพาณิชย์ใช้เป็นแนวทางในการผลิตวัสดุเปล่งแสงสีแดงชนิดใหม่จากแก้วที่มีราคาถูก และสามารถผลิตในประเทศได้

4. ด้านสังคมและชุมชน ทำให้มหาวิทยาลัยเป็นแหล่งข้อมูลด้านงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์ เพื่อพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีระดับสูง แก่สังคม และชุมชน

#### 1.5 สถานที่ทำวิจัย

1. สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบุรี 38 ม. 8 ถนนหาดเจ้าสำราญ ตำบลนาวิ่ง อำเภอเมือง จังหวัดเพชรบุรี 76000

2. ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ถนนมาลัยแมน ต.หนองปากโลง อ.เมือง จ.นครปฐม 73000

#### 1.6 แผนการดำเนินงานวิจัย

ระยะเวลาในการดำเนินการวิจัย 1 ปี เริ่มต้นเดือนตุลาคม 2560 สิ้นสุดเดือน ตุลาคม 2561 แสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แผนการทำงานวิจัย

| ปี   | กิจกรรม                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | ต.ล. | พ.ย. | ธ.ค. | ม.ค. | ก.พ. | มี.ค. | เม.ย. | พ.ค. | มิ.ย. | ก.ค. | ส.ค. | ก.ย. |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| 2560 | เตรียมแก้วระบบบอโรซิลิเกตโดยหาข้อมูลจากฐานข้อมูลเก่าที่เคยตีพิมพ์มาก่อน เพื่อกำหนดสูตรที่เหมาะสมในการเตรียมเป็นแก้ว                                                                                                                                                                                                    | ×    | ×    |      |      |      |       |       |      |       |      |      |      |
| 2560 | หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการหลอมและอบแก้วที่ได้                                                                                                                                                                                                                                                                           |      | ×    |      |      |      |       |       |      |       |      |      |      |
| 2560 | เติม $\text{Eu}^{3+}$ ในรูปของ ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) ลงไปในแก้วที่ความเข้มข้นต่างกัน                                                                                                                                                                                                                             |      |      | ×    |      |      |       |       |      |       |      |      |      |
| 2560 | ศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้ว ได้แก่ ความหนาแน่น ดรรชนีหักเห และปริมาตรเชิงโมลของแก้ว และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ต่อสมบัติดังกล่าว                                                                                                                                                |      |      |      | ×    |      |       |       |      |       |      |      |      |
| 2560 | ศึกษาคุณสมบัติทางแสงของแก้ว ได้แก่ การดูดกลืนแสงโดยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer เพื่อศึกษาระดับพลังงานของธาตุหายากในเนื้อแก้ว และเพื่อออกแบบค่าพลังงานกระตุ้น (Excitation energy) ของการเปล่งแสง (Luminescence) ที่ถูกต้อง และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ต่อสมบัติดังกล่าว |      |      |      |      | ×    |       |       |      |       |      |      |      |
| 2561 | ศึกษาสีของการเปล่งแสงโดยการคำนวณและวิเคราะห์ค่าสีในระบบ CIE 1931 และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ต่อสมบัติดังกล่าว                                                                                                                                                                   |      |      |      |      |      | ×     |       |      |       |      |      |      |



## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

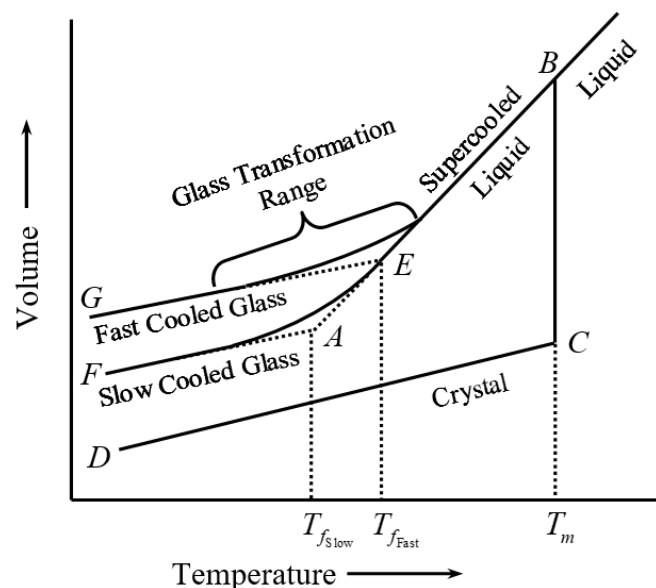
#### 2.1 ความหมายของแก้ว

แก้วเป็นวัสดุที่มีอิทธิพลกับชีวิตประจำวันของเรา อาทิเช่น แก้วน้ำดื่ม จอโทรทัศน์ ขวดแก้ว หน้าต่าง กระจกอาคารบ้านเรือน หรือแม้แต่อุปกรณ์ทางวิทยาศาสตร์ ล้วนแต่ใช้แก้วเป็นวัตถุดิบทั้งสิ้น โดยปกติแก้วดั้งเดิมมีความโปร่งใส แต่มีข้อเสียคือแตกหักได้ง่าย ในปัจจุบันจึงมีการเติมสารเคมีต่างๆ เพื่อช่วยเพิ่มคุณสมบัติ ให้กับแก้ว เช่น ความแข็ง การทนทานต่อสารเคมี รวมถึงคุณสมบัติทางด้านแสงด้วย แก้วถูกให้นิยามจากสมาคมวิชาชีพทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี American Standard Testing Material (ASTM) ว่า แก้ว คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ได้เป็นของแข็งที่ปราศจากผลึก ถึงแม้ว่าคำนิยามนี้จะมีข้อจำกัดกับการเตรียมแก้วที่อุณหภูมิสูง แต่มีแก้วระบบอื่นอีกมากที่มีการเตรียมโดยกระบวนการที่เรียกว่าโซล-เจล (sol-gel) ซึ่งเป็นกระบวนการหลอมแก้วที่เลี่ยงการใช้อุณหภูมิสูง

แก้วมีลักษณะภายนอกคล้ายกับของแข็ง และมีความหนาแน่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนคล้ายคลึงกับผลึก อย่างไรก็ตาม แก้วมีความแตกต่างกับผลึก คือ แก้วไม่มีรูปร่างที่แน่นอน และไม่มีจุดหลอมเหลวที่ระบุได้ชัดเจน นอกจากนี้แก้วยังเป็นวัสดุไอโซโทรปิก (isotropic) คือ ไม่มีทิศทางที่แน่นอน ซึ่งเหมือนกับคุณสมบัติของของเหลว ดังนั้น จึงได้นิยามความหมายของแก้วใหม่ว่า แก้วเป็นของแข็งที่เปรียบเสมือนมีโครงสร้าง แก้วเป็นของแข็งที่ไม่ตกผลึก หรือเรียกได้อีกอย่างว่า ของแข็งอสัณฐาน สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟกชัน (X-ray diffraction, XRD) โดยการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าแก้วไม่มีฟลักเกิดขึ้น นั่นแสดงว่า ไม่มีความเป็นผลึกอยู่ในแก้วนั่นเอง นักฟิสิกส์ได้ให้ความหมายของแก้วว่า แก้วเป็นวัสดุอสัณฐาน และเกิดคุณสมบัติอุณหภูมิทรานซิชันของแก้ว (glass transition temperature) เมื่อได้รับความร้อน รวมไปถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณทางฟิสิกส์ต่างๆ เช่น ความร้อนจำเพาะ (specific heat) การขยายตัวเชิงความร้อน (thermal expansion) จากผลของการเย็นตัวอย่างรวดเร็วของของเหลว ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตร [9]

ลักษณะการเกิดแก้วแสดงได้ด้วยแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตร แสดงดังภาพที่ 2.1 แก้ว และผลึก เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เมื่อของเหลว ณ จุด  $A$  ถูกทำให้เย็นตัวลง ปริมาตรของของเหลวนั้นจะลดลงตามแนว  $AB$  ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการหดตัวที่ความร้อนปกติ (normal thermal contraction) และ โครจแบบการหดตัว (configuration contraction) อัตราการเย็นตัวของของเหลวจากจุด  $A$  ดังกล่าวจะมีอิทธิพลต่อการเกิดเป็นผลึกหรือเป็นแก้ว ถ้าหากว่า

อัตราการเย็นตัวของของเหลวเป็นไปอย่างช้าๆ ภายในของเหลวจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งจะนำไปสู่กระบวนการตกผลึกที่จุดเยือกแข็งอุณหภูมิ  $T_m$  ซึ่งขณะนั้นปริมาตรของของเหลวจะลดลงอย่างฉับพลันตามแนว  $BC$  โดยกลายเป็นของแข็งที่มีการจัดเรียงตัว โครงสร้างจะตอมอย่างเป็นระเบียบ และยังคงมีการลดลงปริมาตรของของแข็งอย่างต่อเนื่องตามแนว  $CD$  โดยการลดลงของปริมาตรตามแนว  $CD$  ดังกล่าว เกิดจากการหดตัวปกติ (normal contraction) เท่านั้น แต่หากอัตราการเย็นตัวของของเหลวจากจุด  $A$  เป็นไปอย่างรวดเร็วจะไม่เกิดกระบวนการตกผลึกที่  $T_m$  แต่ปริมาตรของของเหลวจะลดลงอย่างต่อเนื่องไปตามแนว  $BE$  (ของเหลวในช่วง  $BE$  จะถูกเรียกว่าของเหลวเย็นยวดยิ่ง (supercooled liquid) เนื่องจากยังมีสภาพเป็นของเหลวอยู่ได้ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง) จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ  $T_f$  (glass transformation temperature) ที่จุด  $E$  ณ ตำแหน่ง  $E$  จะไม่เกิดรูปแบบการหดตัว อีกต่อไป และของเหลวเย็นยวดยิ่งจะกลายสภาพไปเป็นแก้วที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_f$  อย่างไม่รู้ที่ตาม ถ้าวัดอุณหภูมิต่อไปอย่างต่อเนื่อง ปริมาตรของแก้วจะลดลงไปตามแนว  $EG$  ด้วยสาเหตุเช่นเดียวกันกับที่เกิดตามแนว  $CD$



ภาพที่ 2.1 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์อุณหภูมิกับปริมาตรในการเปลี่ยนแปลงสถานะของแก้วจากของเหลวเป็นของแข็ง [10]

## 2.2 หน้าหลักของสารประกอบออกไซด์ในแก้ว

### 2.2.1 ตัวสร้างโครงข่ายแก้ว

ตัวสร้างโครงข่ายแก้ว (network former หรือ glass former) เป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่สามารถเกิดเป็นแก้วได้ด้วยตัวเองภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม  $B_2O_3$  เป็นสารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเป็นตัวสร้างโครงข่ายแก้ว โดย  $B_2O_3$  จะประกอบด้วยหน่วยย่อยของระนาบ Triangles โดยที่อะตอมของโบรอนขั้วออกจากระนาบของอะตอมของ

ออกซิเจนเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามภายในโครงสร้างของแก้ว Borosilicate ที่มีการเติมออกไซด์ของธาตุอัลคาไลน์ หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ ระบาย Triangle สามารถเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็น Tetrahedra โดยที่แคตไอออนของอัลคาไลน์หรือธาตุอัลคาไลน์เอิร์ธจำเป็นต้องทำหน้าที่ในการรักษาประจุของโครงสร้างให้เป็นกลาง

### 2.2.2 ตัวทำลายโครงสร้าง

เมื่อเติมสารบางชนิดลงไปแก้ว จะทำให้โครงสร้างโครงข่ายของแก้วบางส่วนถูกทำลาย เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวทำลายโครงสร้าง (network modifier) เช่น หมู่ของอัลคาไลน์ออกไซด์ (alkali oxide) และหมู่ของอัลคาไลน์เอิร์ธ (alkali earth oxide) เมื่อโครงสร้างของแก้วบางส่วนแตกออก จะทำให้ความหนืด (viscosity) และอุณหภูมิการหลอมของแก้ว (melting temperature) ลดลง อะตอมของออกซิเจนจากออกไซด์เหล่านี้จะเข้าสู่โครงสร้างโครงข่ายของซิลิกาที่จุดเชื่อมต่อระหว่าง tetrahedra และทำลายโครงสร้างโครงข่ายนั้น ทำให้เกิดอะตอมของออกซิเจนที่ไม่มีคู่ขึ้น ส่วนไอออนของ  $\text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$  จาก  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  จะไม่สามารถเข้าไปในโครงสร้างนี้ได้ แต่จะยังคงอยู่ในรูปของไอออนและเกิดพันธะไอออนิกภายในของโครงสร้างโครงข่ายนั้น

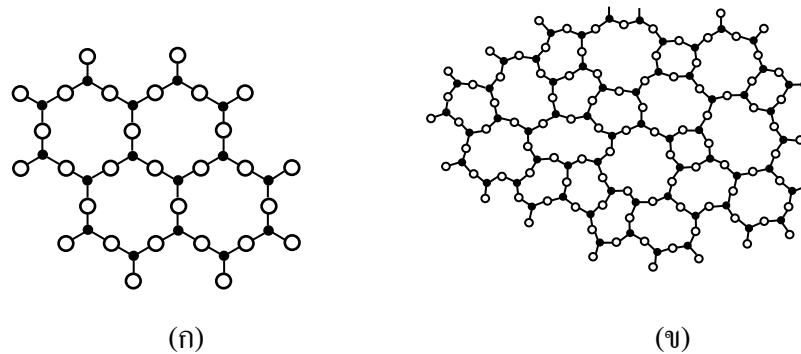
### 2.2.3 ตัวเชื่อมโยงโครงข่าย

ตัวเชื่อมโยงโครงข่าย (intermediate) เป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่ไม่สามารถเกิดโครงสร้างโครงข่ายของแก้วได้ด้วยตัวเองแต่สามารถเข้าไปร่วมกับโครงสร้างโครงข่ายที่มีอยู่ เช่น  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  เป็นต้น [11]

## 2.3 สมมติฐานการเกิดแก้ว

### 2.3.1 สมมติฐานโครงสร้างแบบสุ่มของ Zachariazen

Zachariazen เป็นผู้ให้เหตุผลว่า แก้วมีคุณสมบัติเชิงกลและแรงอะตอม (atomic force) คล้ายคลึงกับผลึก การกระจายตัวของสเปกตรากจากเครื่อง XRD จึงเห็นว่าแก้วมีหน่วยเซลล์ขนาดใหญ่จำนวนมาก แก้วจึงประกอบด้วยโครงข่ายสุ่มแบบสามมิติ ผลของการมีโครงข่ายแบบสุ่ม ทำให้ แก้วมีพลังงานภายในสูงกว่าผลึก Zachariazen เชื่อว่าความแตกต่างของพลังงานภายในจากผลึกที่สอดคล้องกันต้องมีขนาดเล็ก มิเช่นนั้นจะไม่มีแรงขับเคลื่อนเพียงพอที่นำไปสู่การตกผลึก นอกจากความแตกต่างด้านพลังงานขนาดเล็กแล้ว Zachariazen ยังแนะนำว่าจำเป็นต้องเปิดโครงสร้างที่มีความยืดหยุ่นด้วย



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างอะตอมของ (ก) โมเลกุล  $A_2O_3$  (ข) แก้ว  $A_2O_3$  [12]

โดยทั่วไป ในผลึกไอออนิก ไอออนบวกจะถูกแชร์ไปที่มุมหลายมุม โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนเล็กแต่มีประจุสูง Zachariasen เชื่อว่าการแชร์ไอออนบวกไปที่มุมเป็นความต้องการหลักที่นำไปสู่กระบวนการเปิดโครงสร้างแบบสุ่ม ดังนั้นถ้าสมมติสารประกอบ  $A_2O_3$  ได้แตกผลึกในสองมิติ การจัดเรียงอะตอมในผลึกและแก้วควรจะเป็นเช่นดังภาพที่ 2.2

รูปแบบของความเป็นแก้วและความเป็นผลึกจะประกอบไปด้วยการเชื่อมต่อแบบสามเหลี่ยมของ  $AO_3$  ยกเว้นรูปแบบของแก้วที่มีความไม่เป็นระเบียบ โดยจะมีการเปลี่ยนที่มุมของ  $A-O-A$  ซึ่งถูกเรียกว่า มุมพันธะ (Bond Angles) และมีการเปลี่ยนความยาวพันธะ  $A-O$  เล็กน้อย นอกจากนี้ยังอาจสังเกตได้ว่ารูปสามเหลี่ยมหรือมุม  $O-A-O$  ไม่เสถียรรูปมาก อีกทั้งยังง่ายต่อการเข้าใจว่าทำไมสารประกอบ  $AO$  จึงไม่ขึ้นรูปเป็นแก้ว ถ้าไอออนบวกเป็นรูปสามเหลี่ยมโคออร์ดิเนตของ  $A$  รอบ  $O$  จะเท่ากับ 3 ซึ่งบ่งบอกถึงการแบ่งออกซิเจน 3 ตัวรอบ  $A$

ดังนั้น Zachariasen จึงให้นิยามของแก้วว่า แก้วเป็นสสารที่สามารถขยายออกเป็นโครงข่ายแบบสามมิติ กับปริมาณพลังงานที่เปรียบเทียบกับความสัมพันธ์ของโครงข่ายของผลึก ดังนั้น Zachariasen จึงได้ตั้งกฎ 4 ข้อสำหรับการขึ้นรูปเป็นแก้วในสารประกอบ  $A_mO_n$  ไว้ดังนี้

1. แต่ละออกซิเจนจะสามารถสร้างพันธะกับไอออนบวก (cation) ได้ไม่เกิน 2 พันธะ
2. เลขโคออร์ดิเนตของออกซิเจนที่อยู่รอบไอออนบวกต้องมีค่าน้อยเป็น 3 หรือ 4
3. Oxygen polyhedral จะสร้างพันธะร่วมระหว่างกันที่บริเวณมุม ไม่ใช่ที่ขอบ (edge) หรือที่พื้นผิว
4. ในแต่ละ Polyhedral จะต้องมีการสร้างพันธะร่วมอย่างน้อย 3 มุม

### 2.3.2 สมมติฐานโครงสร้างแบบสุ่มของ Sun

Sun ได้เสนอว่ากระบวนการขึ้นรูปของแก้วมีความเกี่ยวข้องกับการไม่สามารถจัดเรียงพันธะในสถานะของเหลวระหว่างการตกผลึก ดังนั้นค่าความแรงของพันธะ (bond

strength) ที่สูงกว่าจะเป็นตัวสร้างโครงข่ายแก้ว Sun ได้คำนวณค่าความแรงของพันธะเดี่ยว M–O ในออกไซด์ระบบ  $\text{MO}_{x/y}$  โดยใช้ค่าที่ได้จาก Sun และ Huggins ซึ่งคือ ค่าพลังงานในการสลายพันธะ (Dissociation Energy,  $E_d$ ) สรุปได้ว่าความแข็งแรงของพันธะมี 3 กลุ่มคือ กลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่มีความแข็งแรงพันธะสูงกว่า 80 kcal/mol สารกลุ่มนี้สามารถสร้างตัวเป็นโครงข่ายแก้วได้ และมีความหนืดสูง ได้แก่  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  กลุ่มที่สองเป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เชื่อมโครงข่าย แต่ไม่สามารถก่อตัวเป็นโครงข่ายแก้วได้เอง มีความแข็งแรงพันธะปานกลาง ประมาณ 60–80 kcal/mol ได้แก่  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{PbO}$  และกลุ่มที่สามเป็นกลุ่มของสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่ทำลายความต่อเนื่องของโครงสร้างและปรับปรุงคุณสมบัติบางประการของโครงข่าย มีความแข็งแรงพันธะต่ำกว่า 60 kcal/mol ได้แก่  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{CaO}$

### 2.3.3 สมมติฐานความแรงของสนามของ Dietzel

ค่าความแรงของสนาม (Field Strength) คำนวณได้จากสมการ

$$F = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2} = \frac{Z_c}{a^2} \quad (2.1)$$

โดยที่  $Z_c$  คือ เวเลนซ์ของไอออนบวก

$r_c$  และ  $r_o$  คือ รัศมีของไอออนบวกและออกซิเจนไอออน ตามลำดับ (Å)

ถ้า  $e$  เป็นประจุของอิเล็กตรอน  $\text{Fe}^{2+}$  จะเป็นแรงที่เกิดจากไอออนบวกบนจุดประจุที่ตำแหน่งของออกซิเจนไอออน ซึ่งค่าความแรงของสนามไอออนบวกที่มีค่าความแรงสนามสูงประมาณ 1.3 ถึง 2.0 จะประพฤติตัวเป็นตัวสร้างโครงข่ายแก้ว ไอออนบวกที่มีค่าความแรงสนาม 0.1 ถึง 0.4 จะประพฤติตัวเป็นตัวทำลายโครงข่ายแก้ว และไอออนบวกที่มีค่าความแรงสนามระหว่าง 0.5 กับ 1.1 จะประพฤติตัวเป็นตัวเชื่อมโครงข่าย [12]

## 2.4 ชนิดของแก้ว

การแบ่งประเภทของแก้ว สามารถแบ่งได้หลายแบบ เช่น แบ่งตามกรรมวิธีการผลิต แบ่งองค์ประกอบทางเคมี หรือแบ่งตามการใช้งาน แต่โดยส่วนใหญ่ มักจะแบ่งประเภทของแก้วตามองค์ประกอบ ดังนี้

### 2.4.1 แก้วโซดาไลม์

แก้วโซดาไลม์ (Soda lime glasses) เป็นแก้วที่มีองค์ประกอบหลัก คือ ทราซ 71–75% โดยน้ำหนัก เหมือนแก้วชนิดอื่นๆ แต่มีโซดา หรือ โซเดียมออกไซด์  $\text{Na}_2\text{O}$  ซึ่งเตรียมจากโซดาแอส หรือ โซเดียมคาร์บอเนต 12–16% โดยน้ำหนัก กับปูนขาว หรือ แคลเซียมออกไซด์  $\text{CaO}$  ซึ่งเตรียมจากหินปูน หรือ แคลเซียมคาร์บอเนต 10–15% โดยน้ำหนัก ซึ่งอาจมีการเตรียมวัตถุดิบอื่นเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติที่เฉพาะขึ้น เช่น สารให้สี เป็นต้น ในบางครั้งอาจมีการแทนแคลเซียมด้วย

แมกนีเซียมในหินปูน หรือแทนที่โซเดียมด้วยโพแทสเซียมในโซดา โดยยังจัดว่าเป็นแก้วชนิดโซดา ไลม์อยู่ แก้วโซดาไลม์มีราคาถูก หลอมง่าย ถูกใช้ทำขวดน้ำขนาดต่างๆ ทั้งชนิดใสและมีสี แก้วน้ำ ซึ่งสามารถพบเห็นได้ทั่วไป และใช้ทำกระจกแผ่น กระจกหน้าต่าง ซึ่งสามารถนำไปทำกระจก นิรภัย หรือที่เรียกว่า safety glass กระจกกันกระสุน หรือเรียกว่า bullet Proof glass และถูกด้วย ไฟฟ้า สมบัติทางเคมีและกายภาพของโซดาไลม์ ทำให้แก้วชนิดนี้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวาง ความ ใสของแก้วโซดาไลม์ ทำให้ถูกนำไปใช้ทำกระจกหน้าต่าง นอกจากนั้นความเรียบและไม่มีรูพรุน ของพื้นผิว ทำให้ขวดน้ำหรือภาชนะที่ทำจากแก้วชนิดนี้ทำความสะอาดได้ง่าย ภาชนะจากแก้ว โซดาไลม์ใส่น้ำ เครื่องดื่ม อาหาร โดยรสชาติไม่เปลี่ยนแปลงและไม่มีสิ่งอันตรายใดๆ ปนเปื้อน ปริมาณของอัลคาไลด์ที่สูงมากในแก้ว ทำให้จุดหลอมเหลวของแก้วลดต่ำลง แต่จะเพิ่มค่า สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient,  $\alpha$ )

#### 2.4.2 แก้วเซรามิก

แก้วเซรามิก (glass-ceramics) เป็นแก้วประเภทลิเทียมอลูมิโนซิลิเกต ที่มี  $\text{TiO}_2$  หรือ  $\text{ZrO}_2$  ผสมอยู่เล็กน้อย ซึ่งทำให้เกิดผลึกในเนื้อแก้ว และอาจทำให้แก้วมีความทึบแสง หรือ โปร่งใส ขึ้นอยู่กับชนิดของผลึก แก้วเซรามิกมีความทนทานและมีสัมประสิทธิ์การขยายตัว เนื่องจากความร้อนต่ำมากสามารถนำไปใช้เป็นภาชนะหุงต้ม หรือเป็นแผ่นบนเตาหุงต้มได้

#### 2.4.3 แก้วอัลคาไลน์-เอิร์ธ อลูมิโนซิลิเกต

แก้วอัลคาไลน์-เอิร์ธ อลูมิโนซิลิเกต (alkaline-earth alumino silicate) เป็น แก้วที่มีส่วนผสมของแคลเซียมออกไซด์ หรือแบเรียมออกไซด์ ทำให้มีค่าดัชนีหักเหใกล้เคียงกับ แก้วตะกั่ว แต่ผลิตง่ายกว่าและมีความทนทานต่อกรดและด่างมากกว่าแก้วตะกั่วเล็กน้อย

#### 2.4.4 แก้วออลูมิโนซิลิเกต

แก้วออลูมิโนซิลิเกต (alumino silicate glass) มีอลูมินาและซิลิกาเป็นส่วนผสมหลัก มี สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ และมีจุดอ่อนตัวของแก้ว (softening point) สูง พอที่จะป้องกันการเลี้ยวรูปทรงเมื่อทำการอบ เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ผลิตภัณฑ์

#### 2.4.5 แก้วตะกั่ว

ถ้าหากแทนที่ปูนขาวด้วยตะกั่วออกไซด์จำนวนมาก จะได้แก้วที่รู้จักกันว่า แก้ว ตะกั่ว (lead glasses) แก้วชนิดนี้ประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) 54–65% ตะกั่ว ออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) 18–38% โซดา ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 13–15% หรือโพแทช ( $\text{K}_2\text{O}$ ) และสารประกอบ ออกไซด์ชนิดอื่นๆ แก้วที่มีตะกั่วน้อย (น้อยกว่า 18%  $\text{PbO}$ ) จะเรียกว่า แก้วคริสตัล (crystal glass) อาจมีการเติมแบเรียม สังกะสี และโพแทสเซียมออกไซด์ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน แก้ว ที่มีตะกั่วมีค่าความหน่วงจำเพาะ (specific gravity) สูงกว่าแก้วโซดาไลม์ มีค่าดัชนีการหักเหสูง กว่าแก้วชนิดอื่นๆ (high refractive index) ทำให้มีประกายแวววาวสวยงามและเหมาะที่จะนำไป

ตกแต่งด้วยการตัด เจียรไน และแกะสลักลวดลายต่างๆ ทำให้ได้ประกายที่ใสบริสุทธิ์ ไม่มีสี หรือถ้ามีสี ต้องเป็นสีที่สดใส เมื่อเคาะจะมีเสียงดังกังวาน

#### 2.4.6 แก้วโอปอล

แก้วโอปอล (opal glass) เป็นแก้วที่มีการเติมสารบางชนิด เช่น โซเดียมฟลูออไรด์ หรือแคลเซียมฟลูออไรด์ ทำให้มีการตกผลึก หรือการแยกเฟสขึ้นในเนื้อแก้ว ทำให้แก้วชนิดนี้มีความขุ่น หรือโปร่งแสง เนื่องจากแก้วประเภทนี้สามารถหลอมและขึ้นรูปได้ง่าย จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำ และสามารถทำให้มีความแข็งแรงทนทานมากขึ้น โดยนำไปผ่านกระบวนการอบ (annealing) หรือการเคลือบ (laminating)

#### 2.4.7 แก้วบอโรซิลิเกต หรือ Pyrex

แก้วบอโรซิลิเกต (borosilicate glass) เป็นแก้วที่มีการเติมบอริกออกไซด์ลงไป ทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ และทนต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อน แก้วที่ได้สามารถนำไปใช้ทำเครื่องแก้ววิทยาศาสตร์ ทำภาชนะแก้วสำหรับใช้ในเตาไมโครเวฟ เป็นต้น [13]

ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะแก้วบอโรซิลิเกตซึ่งใช้เป็นแก้วโอสต์สำหรับเตรียมก่อนเติมธาตุหายากลงไป

### 2.5 แก้วบอโรซิลิเกต หรือ Pyrex

แก้วบอโรซิลิเกตเป็นแก้วที่ถูกนำมาใช้ในงานหลายประเภท เพราะมีคุณสมบัติและลักษณะเด่นหลายประการ คือ เป็นแก้วที่มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวด้วยความร้อนต่ำ ทนทานต่อการกร่อนของสารเคมีได้ดีกว่าแก้วโซดาทั่วไป ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน (thermal shock) ได้ดี ทนความร้อนสูง มีค่าการส่องผ่าน (transmittance) ของแสงที่ดี มีช่วงการเปลี่ยนแปลงความหนืดกว้าง ทำให้ปฏิบัติงานได้ง่าย ตัวอย่างของแก้วบอโรซิลิเกต ได้แก่ แก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ แก้วที่ใช้บรรจุอาหารเข้าเตาอบ แก้วที่ใช้งานทางด้านโฟโตเคมี (photochemistry) ซึ่งเป็นหลอดไฟสำหรับฆ่าเชื้อ เนื่องจากยอมให้แสงอัลตราไวโอเลตผ่านได้ ฯลฯ

#### องค์ประกอบทางเคมีของแก้วบอโรซิลิเกต

แก้วบอโรซิลิเกต คือ แก้วที่มีปริมาณโบรอนออกไซด์มากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทั่วไป โดยทั่วไปจะมีส่วนประกอบทางเคมี โดยประมาณ คือ

|                                          |           |
|------------------------------------------|-----------|
| ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ )                | 74–81 wt% |
| โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) | 4–7 wt%   |
| โบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )  | 8–12 wt%  |
| อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )     | 2–5 wt%   |

ออกไซด์แต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบในแก้วบอโรซิลิเกตจะมีหน้าที่และส่งผลต่อสมบัติของแก้วแตกต่างกัน ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการเลือกใช้วัตถุดิบและปริมาณการใช้ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้แก้วที่มีคุณสมบัติตามต้องการ

1. ซิลิกา เป็นออกไซด์หลักในการผลิตแก้ว ทำหน้าที่สร้างโครงข่าย (network former) ในเนื้อแก้ว ทำให้แก้วมีการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนต่ำ ทนความร้อนสูง ทนทานต่อการกร่อนของสารเคมีและทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจับหลั่นได้ดี แต่เนื่องจากซิลิกามีจุดหลอมตัวที่อุณหภูมิสูงมาก จึงต้องมีการเติมออกไซด์อื่นเพิ่มเติม เพื่อให้เกิดการหลอมตัวที่อุณหภูมิต่ำลง วัตถุดิบที่ให้  $\text{SiO}_2$  ได้แก่ ทราย แร่เขียวหนุมาน (quartz) และแร่ฟันม้า (feldspar) ฯลฯ

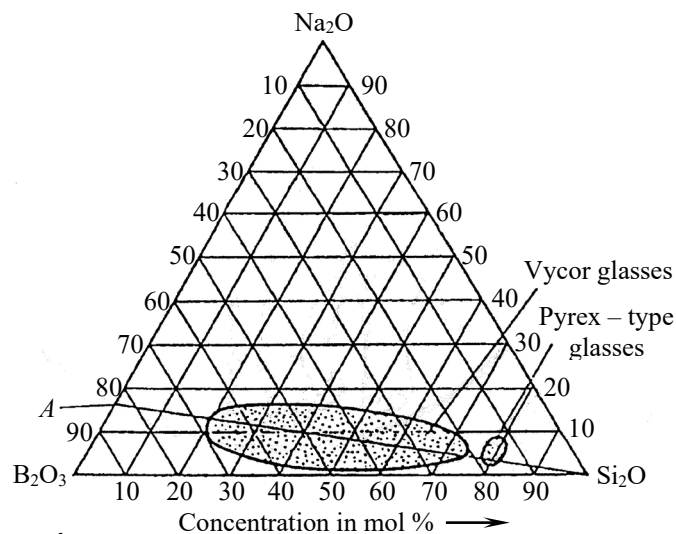
2. โบรอนออกไซด์ หากมีอยู่ในเนื้อแก้วโดยประมาณน้อยกว่าร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก จะทำหน้าที่เป็นตัวสร้างโครงข่าย แต่หากมีปริมาณมากกว่านั้นจะเป็นตัวช่วยให้แก้วหลอม (fluxing agent)ง่ายขึ้น ออกไซด์ชนิดนี้มีผลทำให้แก้วทนความร้อนและทนต่อการกร่อนของสารเคมีได้ดี ทำให้แก้วมีความแวววาว แต่อย่างไรก็ตาม โบรอนออกไซด์จะมีผลต่อเนื้อแก้วในการลดค่าความหนืดของแก้วหลอม และเพิ่มค่าการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนได้มากกว่ากรณีที่ใช้โซเดียมออกไซด์เป็นตัวช่วยหลอม วัตถุดิบที่ให้  $\text{B}_2\text{O}_3$  ได้แก่ กรดบอริก (boric acid) และบอแรกซ์ (borax) ฯลฯ

3. อะลูมินา เป็นออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเสริมโครงข่าย ทำให้แก้วทนความร้อน ทนการกร่อนของสารเคมี และทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจับหลั่นได้ดี วัตถุดิบที่ให้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ได้แก่ แร่ฟันม้า และแร่บ็อกไซต์ (bauxite) ฯลฯ

4. โซดา เป็นออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยหลอม ทำให้แก้วหลอมตัวได้ในอุณหภูมิที่ต่ำลงจากเดิม มีการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนเพิ่มมากขึ้น ทนความร้อนและใช้สารเคมีลดลง วัตถุดิบที่ให้  $\text{Na}_2\text{O}$  นั้น ได้แก่ โซเดียมเฟลด์สปาร์ (Na-feldspar) และโซดาแอส (soda ash) ฯลฯ

5. โพแทส เป็นออกไซด์ที่ทำหน้าที่คล้ายกับ  $\text{Na}_2\text{O}$  แต่จะทำให้แก้วมีค่าการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย วัตถุดิบที่ให้  $\text{K}_2\text{O}$  ได้แก่ โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) โพแทสเซียมและไนเตรด ( $\text{KNO}_3$ ) ฯลฯ

แก้วบอโรซิลิเกตได้รับการพัฒนามาโดยตลอด เพื่อให้สอดคล้องกับการใช้งานในยุคปัจจุบัน การพัฒนาที่เห็นได้อย่างชัดเจน คือ การพัฒนาในด้านส่วนผสมของแก้ว เพื่อความเหมาะสมต่อการใช้งาน แก้วบอโรซิลิเกตที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมีองค์ประกอบหลักเป็น  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  เรียกว่า Ternary system แสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แผนภาพองค์ประกอบของแก้วบอโรซิลิเกต [13]

จากภาพที่ 2.3 บริเวณที่แรเงามีอยู่ 2 ส่วน ส่วนแรกมีปริมาณ  $\text{SiO}_2$  อยู่ในช่วงร้อยละ 20–75 โดยโมล มี  $\text{B}_2\text{O}_3$  อยู่ในช่วงร้อยละ 10–20 โดยโมล และมี  $\text{Na}_2\text{O}$  อยู่ในช่วงร้อยละ 5–15 โดยโมล ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าวนี้ เป็นแก้วบอโรซิลิเกตชนิด Vycor glass ซึ่งเป็นแก้วที่ทนต่อสารเคมี จึงมักใช้ทำเป็นแก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเคมี ส่วนอีกบริเวณหนึ่งที่มี  $\text{SiO}_2$  สูง อยู่ในช่วงร้อยละ 75–85 และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  อยู่ในช่วงร้อยละ 10–20 และ  $\text{Na}_2\text{O}$  ประมาณร้อยละ 5 สัดส่วนนี้เป็นแก้วบอโรซิลิเกตชนิด Pyrex glass ซึ่งเป็นแก้วที่มีค่าการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนต่ำ และมีจุดหลอมตัวสูง สำหรับบริเวณอื่นสามารถทำเป็นแก้วบอโรซิลิเกตได้ แต่จะต้องมีปริมาณของ  $\text{B}_2\text{O}_3$  มากกว่าร้อยละ 5 ขึ้นไป ซึ่งจะได้แก้วบอโรซิลิเกตที่มีสมบัติทนต่อสารเคมีและการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปตามอัตราส่วน [13]

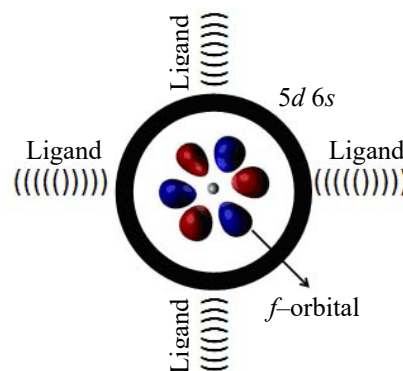
## 2.6 ธาตุหายาก

ธาตุหายาก (rare earth) หรือแลนทาไนด์ (Lanthanide) ประกอบด้วยธาตุทั้งหมด 15 ตัว ประกอบด้วย แลนทานัม (Lanthanum, La) ซีเรียม (Cerium, Ce) เพอร์ซีโอไดเมียม (Praseodymium, Pr) นีโอไดเมียม (Neodymium, Nd) โพรมีเทียม (Promethium, Pm) ซาแมเรียม (Samarium, Sm) ยูโรเปียม (Europium, Eu) แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd) เทร์เบียม (Terbium, Tb) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) โฮล์เมียม (Holmium, Ho) เออร์เบียม (Erbium, Er) ทูเลียม (Thulium, Tm) อิตเทอร์เบียม (Ytterbium, Yb) และ ลูทีเทียม (Lutetium, Lu) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 2.4 โดยไอออนของธาตุแต่ละตัวจะมีความเสถียรที่ประจุ  $3+$  และอยู่ในกลุ่มของ  $4f$ -block ไอออนเหล่านี้จะถูกห่อหุ้มด้วยระดับชั้นออร์บิทัล  $5d$  และ  $6s$

เนื่องจากออร์บิทัล  $4f$  มีขนาดเล็กกว่า ดังภาพที่ 2.5 การห่อหุ้มนี้เหมือนเกราะป้องกันไม่ให้ ออร์บิทัล  $4f$  ได้รับผลกระทบจากภายนอกมากนัก ส่งผลให้มีสมบัติทางแสงที่ดี [14]

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 57<br>La | 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dv | 67<br>Ho | 68<br>Er | 69<br>Tm | 70<br>Yb | 71<br>Lu |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|

ภาพที่ 2.4 กลุ่มของธาตุหายากที่ประกอบด้วยธาตุทั้งหมด 15 ตัว

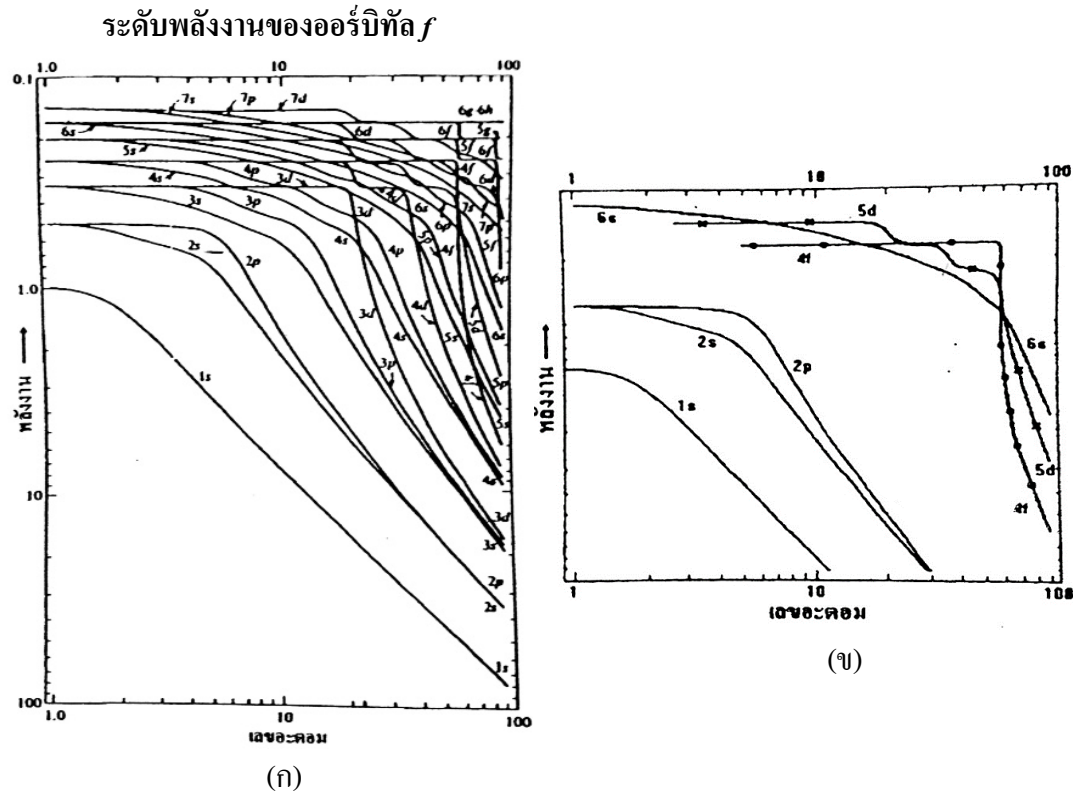


ภาพที่ 2.5 ออร์บิทัล  $4f$  ที่ถูกห่อหุ้มด้วยออร์บิทัล  $5d$  และ  $6s$

เนื่องจากแก้วมีขนาดและรูปร่างที่ยืดหยุ่น สามารถเติมธาตุหายากได้ในปริมาณมาก เมื่อเปรียบเทียบกับผลึกแล้ว การเติมธาตุหายากในปริมาณที่มากเกินไป จะส่งผลให้ผลึกเกิดตำหนิ (defect) และเสียคุณสมบัติบางประการไป อีกทั้งแก้วยังมีความสม่ำเสมอ (homogeneous) สูง ด้วย การเติมธาตุหายากลงในแก้วสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ทางแสงได้มากมาย อาทิเช่น เลเซอร์ จอแสดงผล ท่อนำแสง เป็นต้น [15–19]

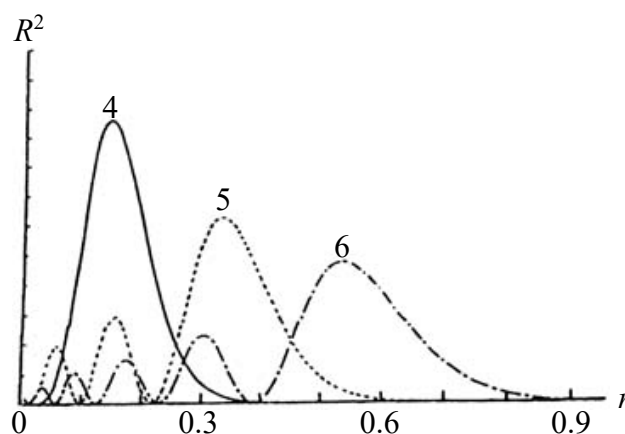
ระดับพลังงานของชั้นออร์บิทัล  $4f$  ในธาตุที่เลขอะตอมน้อยกว่า La จะมีค่าพลังงานสูงกว่า ชั้น  $5d$  และ  $6s$  ดังแสดงในภาพที่ 2.6 ก. และภาพขยายในภาพที่ 2.6 ข. ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ในช่วงค่าเลขอะตอมประมาณ 50 ลำดับของระดับชั้นพลังงานจะเป็น  $4f > 5d > 6s$  แต่เมื่อถึงเลขอะตอมที่ 57 ของธาตุ La พลังงานของชั้น  $4f$  จะลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ลำดับของค่าพลังงานเปลี่ยนไปเป็น  $6s > 5d > 4f$  สำหรับภาพที่ 2.7 นั้น เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี ( $R^2$ ) กับ ระยะห่างจากนิวเคลียส ( $r$ ) โดยที่จุดสูงสุดของแต่ละเส้นกราฟ คือ โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนมากที่สุด และปลายเส้นกราฟที่ลงมาแตะที่แกน  $x$  ทางด้านขวาคือจุดสิ้นสุดของออร์บิทัลนั้น กราฟนี้แสดงให้เห็นว่า ชั้นออร์บิทัล  $4f$  มีระยะห่างจากนิวเคลียสน้อยกว่าชั้นออร์บิทัล  $5d$  และ  $6s$  นอกจากนี้จากการศึกษาพบว่า เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นจนถึงช่วงของธาตุแลนทาไนด์ ขนาดวงโคจรของชั้นออร์บิทัล  $4f$  จะมีขนาดเล็กลง โดยมีรัศมีวงโคจรที่น้อยกว่าชั้นออร์บิทัล  $5s$

และ  $5p$  แต่ค่าพลังงานของชั้นออร์บิทัล  $4f$  ยังคงสูงกว่า ดังภาพที่ 2.9 ก. และรูปที่ 2.9 ข. ตามลำดับ การที่ชั้นออร์บิทัล  $4f$  ถูกห่อหุ้มชั้นออร์บิทัลอื่น เช่น ชั้น  $5s, 5p, 5d$  และ  $6s$  ทำให้อิเล็กตรอนในชั้น  $4f$  ถูกรบกวนจากอิทธิพลต่างๆ ที่มาจากภายนอกอะตอมได้น้อย ซึ่งส่งผลที่ดีต่อสมบัติการเปล่งแสงของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ [14]



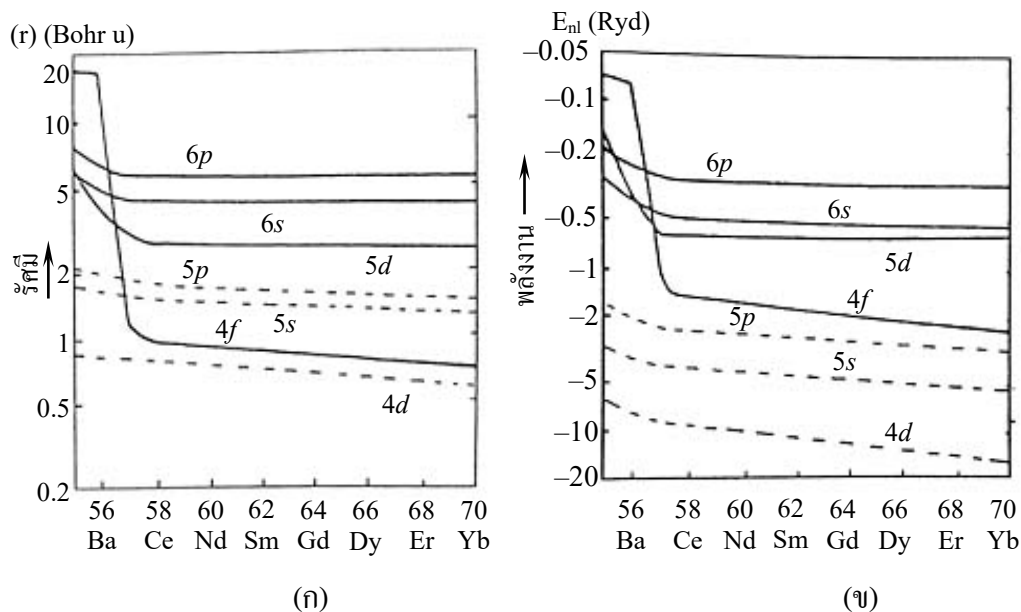
ภาพที่ 2.6 (ก) ระดับชั้นพลังงานต่างๆ ของธาตุที่เปลี่ยนแปลงตามเลขอะตอม

(ข) ส่วนขยายแสดง  $4f, 5d$  และ  $6s$  จาก (ก) [14]



ภาพที่ 2.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง กำลังสองของฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี ( $R^2$ )

กับระยะห่างจากนิวเคลียส ( $r$ ) [14]



ภาพที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลต่างๆ ในธาตุที่มีเลขอะตอม 55–77

(ก) ขนาด

(ข) พลังงาน [14]

## 2.7 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมลาร์

ความหนาแน่นของสาร คือ อัตราส่วนระหว่างมวลต่อปริมาตรของสาร เป็นคุณสมบัติเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิด หน่วยที่นิยมใช้คือ  $\text{g/cm}^3$  หรือ  $\text{kg/m}^3$  นอกจากความหนาแน่นแล้วคุณสมบัติที่สำคัญอีกตัวแปรหนึ่ง คือ ปริมาตรเชิงโมล (molar volume,  $V_m$ ) หรือ ปริมาตรเชิงโมลของสาร ซึ่งเป็นคุณสมบัติโดยรวมทั้งหมดของของผสม ปริมาตรเชิงโมล นิยามไว้ว่า ปริมาตรในหนึ่งกรัมโมล แต่แก้วที่เกิดจากสารประกอบออกไซด์หลายชนิดรวมกัน ซึ่งออกไซด์แต่ละชนิดจะมีปริมาตรจำเพาะค่าหนึ่งเมื่อเป็นสารบริสุทธิ์ แต่เมื่อเป็นของผสมจะส่งผลต่อค่าปริมาตรรวมของระบบของผสมไม่เหมือนกันกับสารบริสุทธิ์ อันเนื่องมาจากผลของสิ่งแวดล้อม และการจัดตัวที่ต่างกันของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์และของผสม ปริมาตรเชิงโมลสามารถคำนวณได้จากสัดส่วนระหว่างน้ำหนักโดยรวมของสารผสมนั้นๆ ในหนึ่งโมลต่อความหนาแน่นของแก้ว [20] ดังสมการที่ 2.2

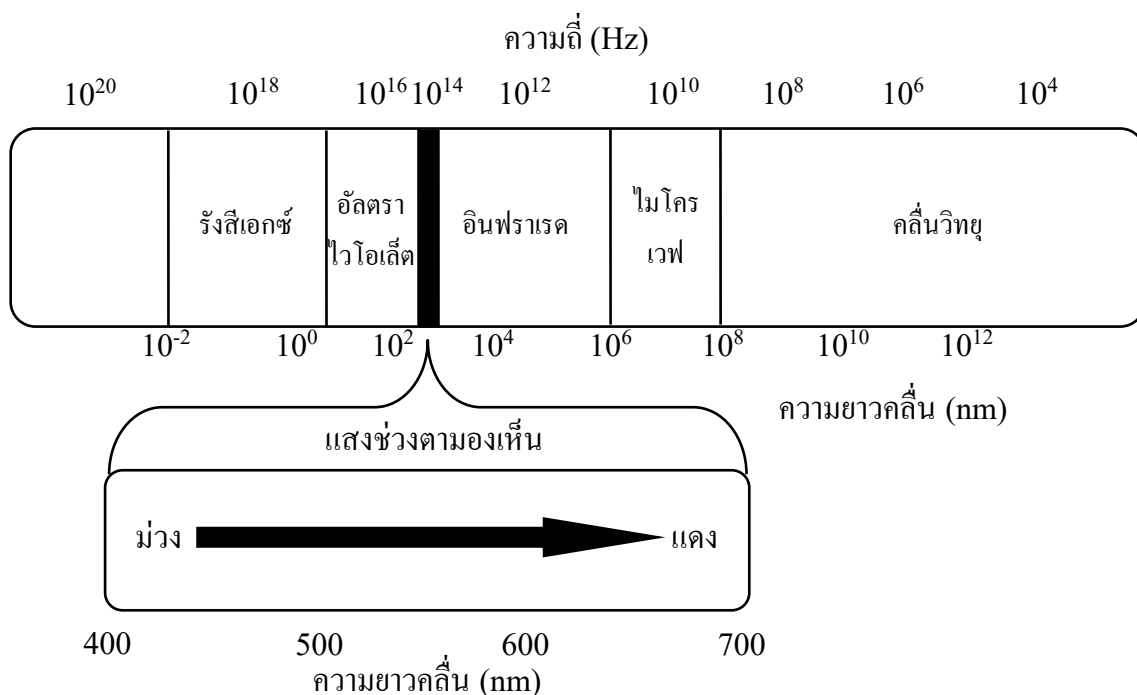
$$V_m = \frac{M.W.}{\rho} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $M.W.$  คือ มวลโมเลกุลของแก้วตัวอย่าง

$\rho$  คือ ความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง

## 2.8 สมบัติเชิงแสง

แสงสามารถแสดงสมบัติได้ทั้งคลื่นและอนุภาค เป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่สามารถเคลื่อนที่ได้ การเคลื่อนที่ของพลังงานแสงจะอยู่ในรูปแบบของคลื่น ซึ่งมีช่วงความยาวคลื่นประมาณ 380–760 nm ช่วงความยาวแสงดังกล่าวช่วยทำให้เกิดการมองเห็น ส่วนพลังงานรูปแบบอื่น เช่น รังสีอัลตราไวโอเล็ต รังสีเอ็กซ์ ที่มีความยาวคลื่นสั้นกว่า 380 nm หรือ คลื่นวิทยุ คลื่นโทรทัศน์ ที่มีความยาวคลื่นยาวกว่า 760 nm ดังแสดงในภาพที่ 2.9 เป็นความยาวคลื่นที่ตาของมนุษย์ไม่สามารถมองเห็นได้ สำหรับสมบัติต่างๆ ที่สำคัญของแสง ได้แก่ การสะท้อน (reflection) การหักเห (refraction) การกระจาย (diffusion) การดูดกลืน (absorption) การทะลุผ่าน (transmission) การส่องสว่าง (illumination) ความจ้าของแสง (brighten) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะสมบัติบางประการของแสง ได้แก่ การหักเหและการดูดกลืนแสง [20]

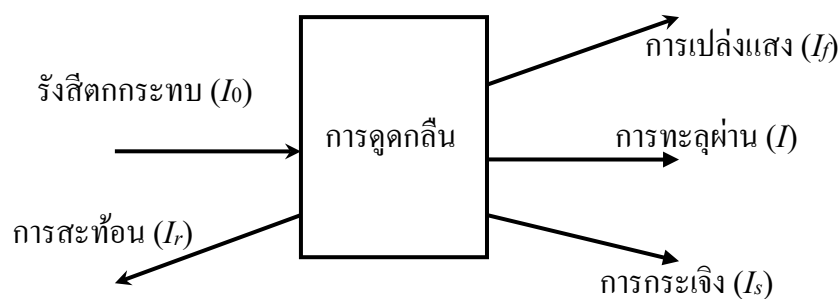


ภาพที่ 2.9 ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

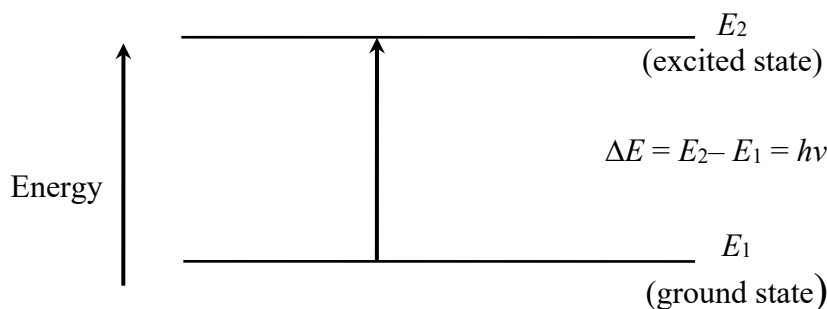
### 2.8.1 การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล

การดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190–800 nm ของสาร ได้แก่ สารอินทรีย์ (organic compound) หรือสารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) หรือสารอนินทรีย์ (inorganic compound) ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าว ได้นำมาใช้วิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงตรง และมีสภาพไว (sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุล

แต่ในกรณีที่จะนำไปพิสูจน์ว่าสารนั้นๆ เป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย เพื่อให้เกิดความแม่นยำมากขึ้น เช่น ใช้เทคนิคทางอินฟราเรด เป็นต้น โดยอันตรกิริยาระหว่างแสงกับตัวกลางหนึ่งๆ พบว่า เมื่อให้ลำแสงผ่านเข้าไปในวัตถุจะเกิดการสะท้อน กระจิง ทะลุออกไป และอาจเกิดการเปล่งแสง รวมถึงมีแสงบางส่วนถูกดูดกลืนไว้ในตัวกลางหรือวัตถุนั้นๆ ดังภาพที่ 2.10 ถ้าให้แสงทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง เช่น ปริซึม หรือเกรตติง สเปกตรัมจะถูกดูดกลืน (absorption spectrum) ซึ่งพลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (excited state) ดังภาพที่ 2.11 สำหรับการดูดกลืนแสงของสารสามารถอธิบายได้จากกฎของแลมเบิร์ต-เบียร์ (Lambert–Beer's law) [21–22]



ภาพที่ 2.10 อันตรกิริยาต่างๆ เมื่อแสงตกกระทบบนตัวกลางหนึ่ง



ภาพที่ 2.11 การเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

## 2.8.2 กฎของแลมเบิร์ต-เบียร์

กฎของแลมเบิร์ตและเบียร์ (Lambert–Beer's law) สามารถนำมาอธิบายการดูดกลืนของสารประกอบได้โดยไม่คิดค่าการกระเจิงแสง (scattering of light) และการสะท้อนกลับของแสงบนผิวตัวกลาง โดยใจความสำคัญของกฎของแลมเบิร์ต-เบียร์มีดังต่อไปนี้

### 2.8.2.1 กฎของแลมเบิร์ต

กฎของแลมเบิร์ตเป็นความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนแสงกับระยะทางที่แสงผ่านตัวกลางที่ดูดกลืนแสงเริ่มต้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Bouguer ในปี ค.ศ. 1729 และต่อมาในปี ค.ศ. 1768 นักวิทยาศาสตร์ชื่อแลมเบิร์ตได้ศึกษาอันตรกิริยาของแสงความยาวคลื่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงความหนาของตัวกลางที่ดูดกลืนแสง [23] ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\frac{dI}{dx} &= -\alpha I \\ \frac{dI}{I} &= -\alpha dx \\ \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} &= -\alpha \int_0^x dx \\ \ln I - \ln I_0 &= -\alpha x \\ \ln \frac{I}{I_0} &= -\alpha x \\ \frac{I}{I_0} &= e^{-\alpha x} \\ I &= I_0 e^{-\alpha x}\end{aligned}$$

หรือ

$$I = I_0 10^{-kx} \quad (2.3)$$

โดยที่  $I_0$  คือ ความเข้มแสงตกกระทบ

$I$  คือ ความเข้มแสงทะลุผ่าน

$x$  คือ ระยะทางที่แสงผ่าน

$k$  คือ เศษส่วนของความหนาในหน่วยเซนติเมตร ที่ทำให้ความเข้มของแสงลดลงจากความเข้มเดิมสิบเท่า และ  $k = \alpha \ln 10$

### 2.8.2.2 กฎของเบียร์

ในปี 1859 นักวิทยาศาสตร์ชื่อ Beer ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสงกับค่าการดูดกลืนแสง โดยให้ระยะทางที่แสงผ่านคงที่ แล้ววัดการดูดกลืนแสงของสารที่มีความเข้มข้นต่างๆ โดยใช้แสงความยาวคลื่นเดียว ซึ่งพบว่าแสงที่ถูกดูดกลืนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของสารตามสมการ

$$I = I_0 10^{-c} \quad (2.4)$$

โดยที่  $c$  คือ ความเข้มข้นของตัวกลาง

เมื่อพิจารณากฎของแลมเบิร์ตและกฎของเบียร์รวมเข้าด้วยกัน จะได้สมการใหม่ ดังนี้

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cx} \quad (2.5)$$

โดยที่แสงส่งผ่าน (transmittance,  $T$ ) และแสงที่ถูกดูดกลืน (absorbance,  $A$ ) มีค่าเป็น

การส่งผ่าน

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$T = 10^{-\varepsilon cx}$$

การดูดกลืน

$$A = \varepsilon cx$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

โดยที่  $A$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง

$c$  คือ ค่าความเข้มข้นของสาร

$\varepsilon$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$T$  คือ ค่าการส่งผ่านแสง

$x$  คือ ระยะทางที่แสงผ่าน

## 2.9 การเปล่งแสง

ลูมิเนสเซนซ์ เป็นชื่อเรียกปรากฏการณ์ของการเปล่งแสงทั้งหมด นอกเหนือจากการเปล่งแสงชนิดการแผ่รังสีความร้อนและ การแผ่รังสีเชเรนคอฟ การเปล่งแสงแบบลูมิเนสเซนซ์เกิดจากการที่อะตอมหรืออิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจากระดับพลังงานสูงลงมาที่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ลูมิเนสเซนซ์สังเกตได้ทั้งในวัสดุก๊าซ ของเหลว ของแข็ง และทั้งวัสดุชนิดอินทรีย์และอนินทรีย์ วิธีการกระตุ้นให้พลังงานแก่วัสดุมีได้หลายวิธีเช่น การส่องแสง การยิงลำอิเล็กตรอน การยิงลำไอออน การเพิ่มความดัน การเพิ่มความร้อน การทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี การป้อนสนามไฟฟ้า และการฉีดกระแสไฟฟ้าเป็นต้น ชื่อเรียกของลูมิเนสเซนซ์โดยแบ่งตามวิธีกระตุ้นดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ประเภทของลูมิเนสเซนซ์โดยแบ่งตามวิธีกระตุ้น

| ชนิดของลูมิเนสเซนซ์                                                                                      | วิธีการกระตุ้น |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence)<br>– ชนิดสโตกส์ (Stoke Type)<br>– ชนิดแอนติสโตกส์ (Anti-Stoke Type) | แสง            |
| อิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (Electroluminescence)<br>– อินทรินซิกอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์<br>– ไดโอดเปล่งแสง      | ไฟฟ้า          |
| แคโทดลูมิเนสเซนซ์ (Cathodeluminescence)                                                                  | อิเล็กตรอน     |
| เทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ (Thermoluminescence)                                                                 | ความร้อน       |
| ไทรโบลูมิเนสเซนซ์ (Triboluminescence)                                                                    | การเสียดสี     |
| เคมีลลูมิเนสเซนซ์ (Chemiluminescence)                                                                    | ปฏิกิริยาเคมี  |

|                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| เอกซเรย์ลูมิเนสเซนซ์ (X-ray luminescence) | รังสีเอกซ์ |
|-------------------------------------------|------------|

การเปล่งแสงเป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (excitation deexcitation process) โดยมีโฟตอนเข้ามาเกี่ยวข้อง คือ มีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมาเนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งกัน ดังนั้นอัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้มีความสำคัญดังนี้

#### 1. กระบวนการกระตุ้น

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนพลังงานจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (excitation state) และจะต้องมีกลไกอะไรสักอย่างที่จะต้องลดพลังงานที่มากเกินไปลงสู่สถานะพื้น (ground State) ถ้าให้มัลติพลิตี (multiplicity) ของโมเลกุลเป็น  $M$  ซึ่งแสดงถึง Orbital Angular Momentum ของแต่ละสถานะ (state) และเกี่ยวข้องกับ spin ดังสมการ

$$M = 2S + 1 \quad (2.6)$$

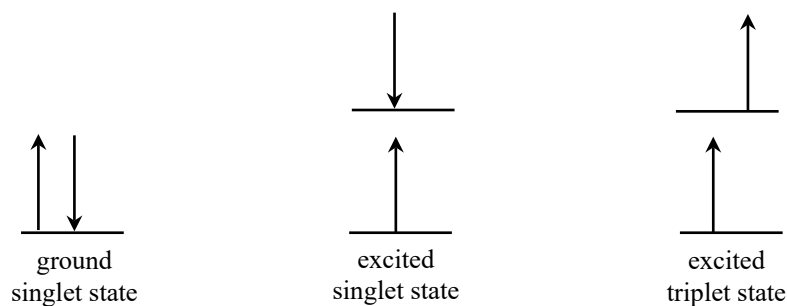
โดยที่  $S$  แทน spin quantum number ของโมเลกุล และเป็นผลรวมของ spin ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล กรณีอิเล็กตรอนอยู่เป็นคู่  $S$  จะเท่ากับ 0

$M$  แทนในกรณีที่  $S$  เท่ากับ 0 ค่า  $M$  จะเท่ากับ 1 เรียกว่า Singlet และให้ Singlet State ที่สถานะพื้นเป็น  $S_0$  ถ้าเป็น  $S_1$  และ  $S_2$  จะหมายถึง Singlet State กระตุ้นที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ (First and Second Excited Singlet States) ในขณะที่โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนตัวหนึ่งจะมีโอกาสที่ Spin กลับทิศ ดังนั้น

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$M = (2 \times 1) + 1 = 3 \text{ (Triplet State)}$$

โมเลกุลใดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ จึงไม่สามารถมี Ground Triplet State ได้ เพราะอิเล็กตรอนจำนวนต่ำสุดมี Spin Pared ดังนั้น โมเลกุลที่มีหนึ่ง Unpair อิเล็กตรอน จึงมีสถานะเป็น Double State ซิงเกิ้ล (singlet) สภาวะพื้น ซิงเกิ้ลสภาวะกระตุ้น และทริเพิลต์ (triplet) 1 สภาวะกระตุ้นซึ่งแสดงดังภาพที่ 2.12



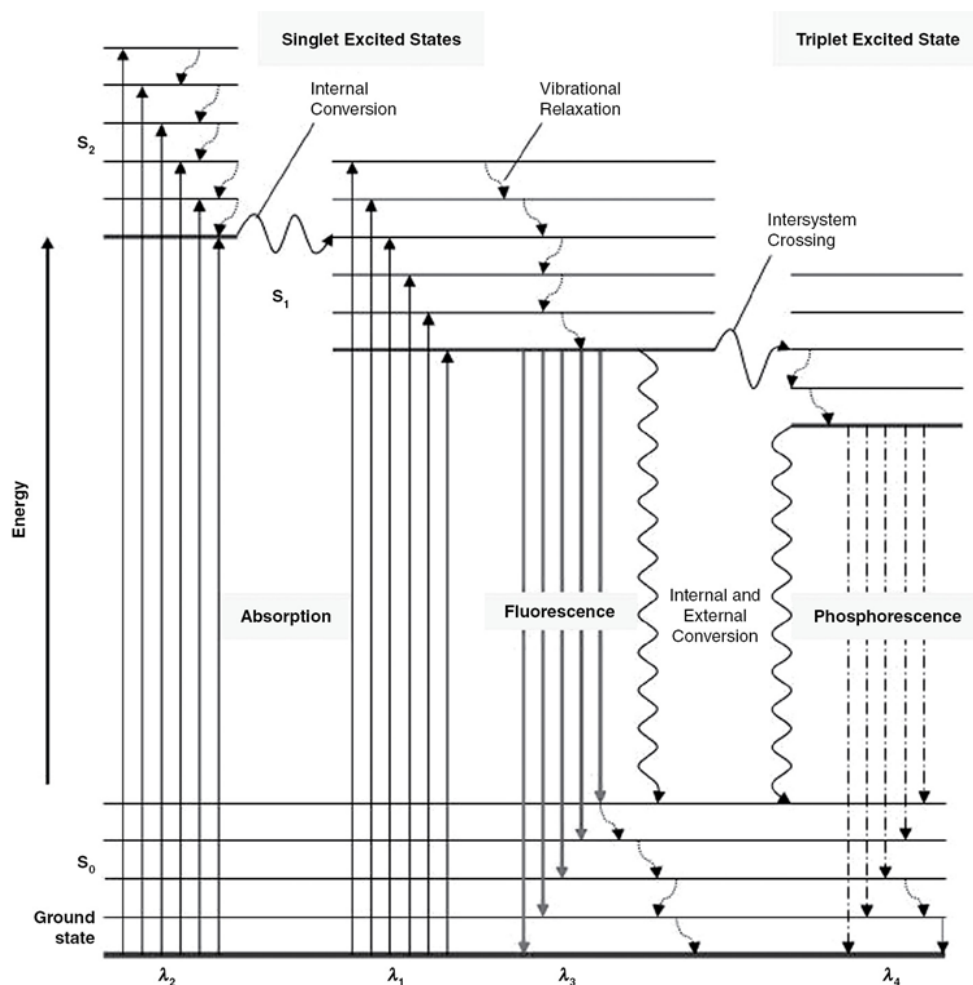
ภาพที่ 2.12 ซิงเกิ้ล สภาวะพื้น ซิงเกิ้ลสภาวะกระตุ้น และทริเพิลต์สภาวะกระตุ้น [24]

## 2. กระบวนการกลับสู่สถานะพื้น

โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นจะกลับสู่สถานะพื้นโดยกระบวนการต่างๆ จากภาพที่ 2.10 มีการปล่อยโฟตอนมีสองแบบ ได้แก่ การวาวแสงและการเรืองแสงแทนด้วยลูกศรในแนวดิ่ง ขั้นตอนการคายพลังงานแบบอื่นแทนด้วยลูกศรแบบคลื่น กระบวนการนี้ไม่มีการปล่อยรังสีออกมา การกลับสู่สถานะพื้นเป็นวิธีการหนึ่งที่ลดระดับพลังงานของสถานะกระตุ้น การกลับสู่สถานะพื้นโดยการปล่อยรังสีฟลูออเรสเซนซ์ (วาวแสง) เกิดขึ้นรวดเร็วกว่ากระบวนการคายพลังงานแบบไม่ให้รังสี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและสภาพแวดล้อมของสารด้วย

## 3. การผ่อนคลายโดยการสั่น

เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากการกระตุ้นแบบอิเล็กทรอนิกส์ โมเลกุลนี้จะขึ้นไปสู่สถานะกระตุ้น ซึ่งมีระดับพลังงานการสั่นหลายค่า ถ้าโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นอยู่ในสสารละลาย โมเลกุลนี้จะเสียพลังงานโดยการชนกับตัวทำละลาย มีผลทำให้ตัวทำละลายมีพลังงานสูงมากขึ้น จากภาพที่ 2.13 การคายพลังงานแบบนี้ เรียกว่า การผ่อนคลายโดยการสั่น (vibrational relaxation)



ภาพที่ 2.13 กระบวนการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสง [24]

#### 4. การเปลี่ยนภายใน

ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงระหว่างโมเลกุล ที่มีพลังงานอิเล็กทรอนิกส์สองชนิดที่มีค่าพลังงานต่างกันไม่มากนัก หรือช่วงระดับพลังงานในการสั่นที่ซ้อนทับกันได้ จากภาพที่ 2.13 สถานะกระตุ้นจึงเกิดมาสองสภาพ พลังงานศักย์ของสถานะทั้งสองที่ซ้อนทับกันมีค่าเท่ากัน จึงเกิดการทรานซิชันแบบเกิดการเปลี่ยนภายในเปลี่ยนจาก  $S_2 \rightarrow S_1$  พลังงานของฟลูออเรสเซนซ์จากสถานะกระตุ้นจึงเกิดที่มีพลังงานสูง โดยรังสี  $\lambda_2$  มักให้รังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความยาวคลื่น  $\lambda_3$  หลังเกิด Internal Conversion มาอยู่ที่สถานะกระตุ้น  $S_1$  ที่มีพลังงานการสั่นต่ำสุดโดยกระบวนการผ่อนคลายโดยการสั่น จากนั้น โมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น  $S_1$  ที่มีพลังงานการสั่นต่ำสุดจะกลับสู่สถานะพื้นในระดับ  $S_0$

#### 5. การเกิดเปลี่ยนภายนอก

การคายพลังงานการกระตุ้น (deactivation) ของสถานะกระตุ้นอิเล็กทรอนิกส์เกี่ยวกับอันตรกิริยาและการถ่ายโอนพลังงานระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้นกับตัวทำละลายหรือตัวถูกละลายอื่นๆ เรียกกระบวนการนี้ว่า การเปลี่ยนภายนอก การเปลี่ยนภายนอกมีผลต่อความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์ นอกจากนี้สถานะที่ทำให้อนุภาคเกิดการชนกันน้อยลง เช่น อุณหภูมิต่ำ ความหนืดสูง จะทำให้ความเข้มของฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น การทรานซิชันโดยไม่มีการเปลี่ยนรังสีเปลี่ยนจากสถานะการกระตุ้นจึงเกิดและสถานะกระตุ้นทริปเปิลต์ที่พลังงานต่ำสุดไปสู่สถานะพื้นจึงเกิดที่มีระดับพลังงานการสั่นสูง [24]

## 2.10 ทฤษฎี Judd–Ofelt

### 2.10.1 ความสำคัญและความเป็นมาของทฤษฎี Judd–Ofelt

ทฤษฎี Judd–Ofelt (J–O) เป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเปล่งแสงของไอออนของธาตุกลุ่มหายาก (Rare earth) โดยคิดค้นขึ้นและเผยแพร่ในปี ค.ศ. 1962 โดยนักวิทยาศาสตร์ 2 ท่าน คือ Brian R. Judd จากมหาวิทยาลัยแห่งแคลิฟอร์เนีย (University of California) และ George S. Ofelt (ขณะนั้นยังเป็นนักศึกษาปริญญาเอก) จากมหาวิทยาลัยจอห์นฮอปกินส์ (Johns Hopkins University) ซึ่งทั้งสองไม่เคยพบกันมาก่อน และต่างตีพิมพ์ผลงานวิจัยของตัวเองออกมาในช่วงเวลาเดียวกัน และกลายมาเป็นทฤษฎีที่สำคัญในการศึกษาการเปล่งแสงของธาตุกลุ่มหายากในเวลาต่อมา

การศึกษากการเปล่งแสงของธาตุเต็มไปด้วยคำถามที่ยากจะเข้าใจ J.H. Van Vleck เป็นนักวิทยาศาสตร์ที่ศึกษาเรื่องดังกล่าวอย่างจริงจังและได้อธิบายไว้ว่า สเปกตรัมการเปล่งแสงของธาตุหายากนั้นมีความแหลมคมทำให้แสงที่เปล่งออกมาจากธาตุกลุ่มนี้มีความชัดเจนสูง ซึ่งเกิดจาก

การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานย่อยภายในชั้นพลังงาน  $4f$  แต่เมื่อพิจารณาทฤษฎีทางควอนตัมพบว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน  $4f-4f$  แบบคู่อั้วไฟฟ้า (Electric dipole transition; ED) ที่ทำให้เกิดการเปล่งแสงชัดเจนนั้น ขัดแย้งกับกฎการเลือกของลาพอร์ต (Laporte selection rule) ดังตารางที่ 2.2 ซึ่งกล่าวว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED จะเกิดขึ้นระหว่างระดับชั้นพลังงานเริ่มต้นและระดับชั้นพลังงานปลายทางที่มีสถานะ Parity (คู่, คี่) ตรงข้ามกันเท่านั้น ซึ่งระดับชั้นพลังงานย่อยในชั้น  $4f$  ต่างก็มีสถานะ Parity เหมือนกัน ทำให้ในทางทฤษฎีการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนของธาตุกลุ่มหายากดังกล่าวจึงไม่น่าเกิดขึ้นได้ สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานในอะตอมหรือไอออนนั้นมีอยู่ 3 ชนิดที่สำคัญ ชนิดแรกเป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบคู่อั้วไฟฟ้า หรือ ED ซึ่งเกิดขึ้นกับการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานโดยส่วนใหญ่ แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนออกมา ชนิดที่สอง เป็นการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบคู่อั้วแม่เหล็ก (Magnetic dipole transition; MD) สามารถเกิดขึ้นได้กับบางการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเท่านั้น ซึ่งทำให้เกิดการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนเช่นกัน และชนิดที่สาม การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบสี่ขั้วไฟฟ้า (Electric quadrupole transition; EQT) สามารถเกิดขึ้นได้กับทุกการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน แต่แสงที่เปล่งออกมาจะมีความเข้มต่ำ จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการเปล่งแสง ดังนั้น นักวิทยาศาสตร์ในช่วงเวลาต่อมาจึงพยายามหาเหตุผลหรือคำอธิบายที่ว่า ทำไมการเปล่งแสงที่มีความชัดเจนสูงของธาตุกลุ่มหายากซึ่งขัดกับกฎการเลือกของลาพอร์ต จึงเกิดขึ้นมาได้

ตารางที่ 2.2 กฎการเลือกของลาพอร์ต

|                     | $S$            | $L$                          | $J$ (No $0 \leftrightarrow 0$ ) | Parity   |
|---------------------|----------------|------------------------------|---------------------------------|----------|
| Electric dipole     | $\Delta S = 0$ | $\Delta L = 0, \pm 1$        | $\Delta J = 0, \pm 1$           | Opposite |
| Magnetic dipole     | $\Delta S = 0$ | $\Delta L = 0$               | $\Delta J = 0, \pm 1$           | Same     |
| Electric quadrupole | $\Delta S = 0$ | $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ | $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$    | Same     |

Judd และ Ofelt ได้อธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า สนามผลึก (Crystalline field) หรือ สนามของลิแกนด์ (Ligand field) ที่ไม่มีศูนย์กลางความสมมาตร (Noncentrosymmetric) ซึ่งแผ่ออกมาจากไอออนต่างๆ ที่กระจายตัวอยู่ภายในวัสดุของแข็ง หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ เป็นสนามไฟฟ้าที่แผ่ออกมาจากไอออนบริเวณรอบๆ ที่จัดเรียงตัวกันอย่างไม่สมมาตร สนามไฟฟ้างี้จะทำให้ระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนในไอออนธาตุกลุ่มหายากถูกรบกวน และเปลี่ยนสถานะ Parity ของระดับชั้นพลังงานย่อยในชั้น  $4f$  ไปจากเดิม ทำให้การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED เกิดขึ้นในไอออนของธาตุกลุ่มหายากได้ โดยไม่ขัดแย้งกับกฎการเลือกของลาพอร์ตส่งผลให้การเปล่งแสงที่มีความชัดเจนสูงปรากฏขึ้นมาได้

### 2.10.2 หลักสำคัญของทฤษฎี Judd–Ofelt

ทฤษฎี Judd–Ofelt มีพื้นฐานมาจากแบบจำลองทางฟิสิกส์ 3 แบบจำลองด้วยกัน ได้แก่ แบบจำลองสนามไฟฟ้าสถิต (Static model) ซึ่งกล่าวว่าไอออนตรงกลางจะได้รับผลกระทบจากสนามไฟฟ้าสถิตของไอออนของโฮสต์ (Host) ที่อยู่ล้อมรอบ แบบจำลองไอออนอิสระ (Free Ion model) กล่าวว่า โฮสต์ที่เป็นสภาพแวดล้อมของไอออนอิสระจะสร้างสนามไฟฟ้าสถิตยักรบกวนแอมัลโทเนียนของไอออนอิสระนั้น และแบบจำลองการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบเดี่ยว (Single configuration model) กล่าวว่า อิเล็กตรอนที่ถูกจัดอยู่ในต่างระดับชั้นพลังงานจะเกิดอันตรกิริยาต่อกันเพียงเล็กน้อย และไม่ต้องนำมาพิจารณาในการวิเคราะห์การเปล่งแสงที่เกิดขึ้น ทฤษฎี Judd–Ofelt ได้อธิบายเกี่ยวกับความเข้มของการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ และแอกติไนด์ในของแข็งและในสารละลาย โดยมีจุดเริ่มต้นมาจากค่าความแรงของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED (Line strength;  $S_{ED}$ ) ดังความสัมพันธ์

$$S_{ED}(J; J\phi) = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \phi J \| U^{(\lambda)} \| \phi' J' \rangle^2 \quad (2.7)$$

เมื่อ  $e$  คือประจุของอิเล็กตรอน  $\Omega_{\lambda}$  เป็นตัวแปรของ Judd–Ofelt,  $\phi$  และ  $\phi'$  คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนที่ระดับชั้นพลังงานเริ่มต้น และที่ระดับชั้นพลังงานปลายทาง ตามลำดับ  $J$  และ  $J'$  คือ เลขโมเมนตัมเชิงมุมรวมของอิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานเริ่มต้น และระดับชั้นพลังงานปลายทาง ตามลำดับ และ  $U^{(\lambda)}$  คือ เมทริกซ์ลดรูป (Reduced matrix) ซึ่งเป็นเทนเซอร์ของตัวดำเนินการคู่ขั้วไฟฟ้า ซึ่งในทางฟิสิกส์พื้นฐานแล้ว สามารถพิจารณาการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอะตอมแบบ ED ว่าเป็นการสั่นของคู่ขั้วไฟฟ้า (Electric dipole oscillating) ที่มีความถี่ค่าหนึ่ง โดยสนามไฟฟ้าจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกที่เข้ามายังอะตอม จะเหนี่ยวนำให้เกิดความเป็นคู่ขั้วไฟฟ้าในอะตอม และเนื่องจากสนามไฟฟ้าของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีการสั่นกลับไปกลับมา จึงทำให้ความเป็นคู่ขั้วไฟฟ้าของอะตอมเกิดการสั่นกลับขั้วตามไปด้วย การสลับคู่ขั้วไฟฟ้าดังกล่าวทำให้ประจุไฟฟ้าในอะตอมเกิดการเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง และเป็นผลทำให้เกิดการแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาจากอะตอม สำหรับการอธิบายในเชิงควอนตัมนั้น ได้กล่าวว่า อิเล็กตรอนในอะตอมเป็นศูนย์กลางในการดูดกลืนพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เข้ามาในอะตอม และเกิดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนตามกฎการเลือก ก่อนที่จะปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากลับคืนออกไป แต่การอธิบายนี้มีความซับซ้อนกว่ามากในการอธิบายการแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ เนื่องจากในกฎการเลือกมีการกำหนดสถานะ Parity ของระดับชั้นพลังงานอิเล็กตรอน โดยระบุว่า การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED ของอิเล็กตรอนระหว่างระดับชั้นพลังงานที่มี Parity เหมือนกันเป็นสิ่งที่ต้องห้ามหรือมีความน่าจะเป็นในการเกิดต่ำมาก อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานดังกล่าว สามารถถูกทำให้เกิดขึ้นได้ หากมีสนามลิแกนด์ที่ไม่มีศูนย์กลางความสมมาตรมาเหนี่ยวนำให้ระดับชั้นพลังงานรอบนอกและมีสถานะ Parity ตรงกัน

ข้ามกับชั้นพลังงาน  $4f$  เกิดการทับซ้อนและผสมกับระดับชั้นพลังงาน  $4f$  ปกติการณดังกล่าวจะทำให้สภาวะ Parity ของระดับชั้นพลังงานย่อยเริ่มต้นและระดับชั้นพลังงานย่อยปลายทางในชั้น  $4f$  แตกต่างกัน จึงทำให้การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบ ED ในกลุ่มธาตุแลนทาไนด์เกิดขึ้นมาได้ โดยเมื่อนำแนวความคิดของทฤษฎี Judd–Ofelt มาผนวกเข้ากับกฎการเลือกของลาพอร์ตที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ จะได้กฎการเลือกใหม่ ที่ใช้กำหนดการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานในไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ ดังตารางที่ 2.3

เมื่อนำค่า  $S_{ED}$  จากสมการ (2.7) ในทฤษฎี Judd–Ofelt มาผนวกเข้ากับแนวคิดในทฤษฎีแบบจำลองอะตอมของรัทเทอร์ฟอร์ด ทำให้สามารถหาค่าตัวแปรที่ใช้ในการบอกข้อมูลเชิงปริมาณ ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่เกิดขึ้นในอะตอม ซึ่งเป็นสาเหตุของการเปล่งแสงได้ นั่นคือ ค่าความแรงของการสั่น (Oscillator strength;  $f$ ) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์อยู่ในรูปของสมการ (2.8)

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda e^2 (2J+1)} n^2 \frac{\omega^2 + 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}}{3n} S_{ED} \quad (2.8)$$

ตารางที่ 2.3 กฎการเลือกในทฤษฎี Judd–Ofelt

|                     | $S$            | $L$                          | $J$ (No $0 \leftrightarrow 0$ )                               | Parity   |
|---------------------|----------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| Electric dipole     | $\Delta S = 0$ | $\Delta L \leq 6$            | $\Delta J \leq 6$<br>$\Delta J = 2, 4, 6$ ( $J$ or $J' = 0$ ) | Opposite |
| Magnetic dipole     | $\Delta S = 0$ | $\Delta L = 0$               | $\Delta J = 0, \pm 1$                                         | Same     |
| Electric quadrupole | $\Delta S = 0$ | $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ | $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$                                  | Same     |

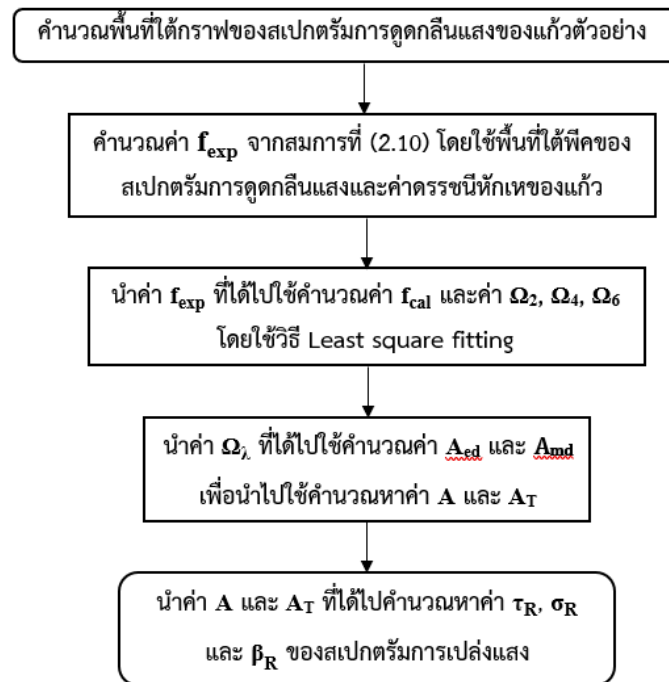
เมื่อแทนค่า  $S_{ED}$  จากสมการ (2.7) จะได้ว่า

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda (2J+1)} n^2 \frac{\omega^2 + 2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}}{3n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle \phi J \| U^{(\lambda)} \| \phi' J' \rangle^2 \quad (2.9)$$

โดย  $m$  คือ มวลของอิเล็กตรอน  $c$  คือ ความเร็วแสง  $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมา และ  $n$  คือ ค่าดัชนีหักเหแสง ค่าที่หาได้จากสมการ (2.9) เรียกว่า ความแรงของการสั่นที่ได้จากการคำนวณ (Calculated oscillator strength;  $f_{cal}$ ) จะเห็นได้ว่าค่าความแรงของการสั่นทางทฤษฎีมีความสัมพันธ์กับ  $\Omega_\lambda$  หรือตัวแปรของ Judd–Ofelt ซึ่งแสดงถึงคุณลักษณะภายในโครงสร้างโฮสต์ที่ไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ถูกเติมหรือเติมลงไป ดังนั้นทฤษฎี Judd–Ofelt จึงนิยามถูกนำไปใช้วิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสงของไอออนกลุ่มแลนทาไนด์ รวมไปถึงอิทธิพลของโฮสต์ที่มีผลต่อการเปล่งแสงดังกล่าว

### 2.10.3 การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd–Ofelt

การวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd–Ofelt เป็นการศึกษาสมบัติการเปล่งแสงของไอออนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ในวัสดุต่างๆ โดยวิเคราะห์ถึงผลกระทบของโครงสร้างโฮสต์ที่มีผลต่อการเปล่งแสง โดยขั้นตอนการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎี Judd–Ofelt แสดงไว้ในภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 แผนภาพขั้นตอนการวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีของ Judd-Ofelt

ขั้นตอนแรก สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของวัสดุที่วัดได้จะถูกนำมาวัดพื้นที่ใต้พีค ซึ่งแต่ละพีคของการดูดกลืนแสงจะแสดงถึงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของไอออนแลนทาไนด์ จากสถานะพื้นขึ้นไปยังสถานะที่ถูกกระตุ้น เนื่องจากอะตอม มีการดูดกลืนพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไป พื้นที่ใต้พีคดังกล่าวและค่าครรชนหักเหแสงของวัสดุจะถูกนำมาใช้ในการหาค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง ( $f_{\text{exp}}$ ) โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่เป็นผลมาจากทฤษฎี Judd-Ofelt ที่ว่า

$$f_{\text{exp}} = \frac{2.303mc^2}{\pi e^2 N} \int_0^\infty \alpha(\nu) d\nu = 4.318 \times 10^{-9} \int_0^\infty \alpha(\nu) d\nu \quad (2.10)$$

เมื่อ  $e$  คือค่าประจุของอิเล็กตรอน  $N$  คือ จำนวนไอออนของธาตุแลนทาไนด์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และ  $\alpha(\nu)$  คือ ความสามารถในการดูดกลืนแสงเชิงโมล (Molar absorptivity) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของพลังงาน  $\nu$  ค่า  $f_{\text{exp}}$  ที่หาได้จะแสดงให้เห็นถึงปริมาณของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่เกิดจากการดูดกลืนแสงของไอออนแลนทาไนด์ในแต่ละความยาวคลื่น ต่อมาค่า  $f_{\text{exp}}$  ได้ถูกนำไปใช้ในการหาค่า  $\Omega_\lambda$  ด้วยการ Least square fitting กับสมการ (2.9) โดยทำให้ค่า  $f_{\text{exp}}$  และค่า  $f_{\text{cal}}$  มีค่าใกล้เคียงกันมากที่สุด ค่า  $\Omega_2$  ที่หาได้ถูกใช้ในการระบุสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุโฮสต์ 2 ประการ คือ ความไม่สมมาตรของลิแกนด์ที่อยู่ล้อมรอบไอออนของแลนทาไนด์ และความเป็นโควาเลนต์ระหว่างไอออนของแลนทาไนด์กับลิแกนด์ที่อยู่โดยรอบ ซึ่ง

ประการแรกนั้นเป็นผลมาจากการหลักการทฤษฎี Judd–Ofelt โดยตรงที่กล่าวว่า การเปล่งแสงของไอออนธาตุกลุ่มแลนทาไนด์จะเกิดขึ้นได้นั้น ไอออนดังกล่าว ต้องได้รับการรบกวนจากสนามลิแกนด์ที่ไม่มีศูนย์กลางความไม่สมมาตร ดังนั้น ค่า  $\Omega_2$  ที่มีค่ามาก จะแสดงถึงสภาพแวดล้อมของลิแกนด์ที่มีความไม่สมมาตรสูง ซึ่งจะช่วยสนับสนุนการเปล่งแสงให้เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ ค่า  $\Omega_2$  ที่มีค่าสูง ยังสามารถบอกได้ว่าไอออนแลนทาไนด์มีการเชื่อมพันธะกับลิแกนด์ที่อยู่รอบนอกด้วยความเป็นโคเวเลนต์สูงอีกด้วย ขณะที่ค่า  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$  สามารถบอกถึงระดับความหนืด (Viscosity) และความแข็ง (Rigidity) ในเนื้อแก้วได้ โดยระดับของสมบัติทั้งสองจะสูงขึ้นตามค่า  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$  ที่มากขึ้น จากทฤษฎี Judd–Ofelt พบว่า ความแรงการเปลี่ยนของระดับชั้นพลังงานและค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบขั้วไฟฟ้าแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Electric dipole radiative transition probability;  $A_{ed}$ ) มีความสัมพันธ์กัน ดังสมการ

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} \quad (2.11)$$

เมื่อแทนค่า  $S_{ED}$  จากสมการ (2.7) จะได้ว่า

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4\nu^3 e^2}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \varphi J \| U^{(\lambda)} \| \varphi' J' \rangle|^2 \quad (2.12)$$

ค่า  $\Omega_\lambda$  จะถูกนำมาใช้ในสมการ (2.12) เพื่อหาค่า  $A_{ed}$  เมื่อนำค่า  $A_{ed}$  ที่ได้มารวมกับค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแบบขั้วแม่เหล็กแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Magnetic dipole radiative transition probability;  $A_{md}$ ) จะได้ค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง (Radiative transition probability;  $A$ ) ตามสมการ (2.13) ค่า  $A$  ที่ได้นี้ คือ ค่าความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานที่ทำให้เกิดการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่น หรือในแต่ละค่าพลังงาน ( $\nu$ ) หากนำค่า  $A$  ของการเปล่งแสงที่เกิดขึ้นทั้งหมดมารวมกัน จะได้ค่าผลรวมของความน่าจะเป็น ( $A_T$ ) ตามสมการ (2.15)

$$A(\nu J, \nu' J') = A_{ed} + A_{md} \quad (2.13)$$

เมื่อ

$$A_{md} = \frac{4\pi^2\nu^3 e^2 h}{3(2J+1)m^2 e^2} n^3 |\langle \varphi J \| L + 2S \| \varphi' J' \rangle|^2 \quad (2.14)$$

โดย  $L$  แทนโมเมนตัมเชิงมุมของการโคจรรอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอน

$S$  แทนโมเมนตัมเชิงมุมของการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน

$$A_T = \sum A(\varphi J, \varphi' J') \quad (2.15)$$

ค่า  $A$  และ  $A_T$  ที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุ ได้แก่ ช่วงเวลาที่ใช้ในการเปล่งแสง (Radiative lifetime;  $\tau_R$ ) ภาคตัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น (Stimulated emission cross section;  $\sigma_p$ ) และ สัดส่วนการเปล่งแสง (Branching ration;  $\beta_R$ ) ค่า  $\tau_R$  นั้นสามารถหาได้จากส่วนกลับของค่า  $A_T$

ตามสมการ (2.16) ขณะที่ค่า  $\beta_R$  ทางทฤษฎีของการเปล่งแสงแต่ละความยาวคลื่น คือ ค่าสัดส่วนระหว่างค่า  $A$  ของการเปล่งแสงในแต่ละความยาวคลื่นกับค่า  $A_T$  ดังความสัมพันธ์ในสมการ (2.17)

$$\tau_R = \frac{1}{A_T} \quad (2.16)$$

$$\beta_R = \frac{A}{A_T} \quad (2.17)$$

สำหรับค่า  $\sigma_p$  ของแต่ละความยาวคลื่นนั้นสามารถหาได้จากการนำค่า  $A$  และพื้นที่ใต้พีคแต่ละพีคของสเปกตรัมการเปล่งแสงมาใช้คำนวณโดยอาศัยสมการ (2.18) ค่า  $\sigma_p$  เป็นค่าตัวแปรสำคัญที่ใช้ในการระบุสมบัติการเปล่งแสงของวัสดุ โดยเฉพาะการวิเคราะห์ศักยภาพการเปล่งแสงที่เหมาะสมต่อการนำวัสดุไปประยุกต์ใช้งานทางด้านเลเซอร์ หากวัสดุใดมีค่า  $\sigma_p$  สูง แสดงว่าวัสดุดังกล่าว สามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ได้โดยใช้พลังงานต่ำ (Low laser threshold) และสามารถจ่ายพลังงานเพื่อให้กำเนิดเลเซอร์ที่มีกำลังสูงได้ (High gain laser application) [25]

$$\sigma(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 D \lambda_{eff}} \frac{d}{d\lambda} A(\psi J, \psi \phi \phi) \quad (2.18)$$

## 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Binnemans K. และคณะ [26] (1998) ได้ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของแก้วระบบฟลูออโรฟอสเฟตสูตร  $75\text{NaPO}_3\text{--}24\text{CaF}_2\text{--}1\text{LnF}_3$  และสูตร  $75\text{NaPO}_3\text{--}20\text{CaF}_2\text{--}5\text{LnF}_3$  เมื่อเติมธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ประจุ  $3+$  ได้แก่  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  และ  $\text{Yb}^{3+}$  ความแข็งแรงขั้ว (Dipole strengths) ของการทรานซิชันในการดูดกลืนแสงเป็นตัวแปรในสมการ Judd–Ofelt โดยอยู่ในเทอมของ  $\Omega_\lambda$  โดยที่  $\lambda$  เท่ากับ 2, 4 และ 6 ตัวแปรเหล่านี้สามารถใช้ในการทำนายสมบัติการเปล่งแสงของแก้วด้วย

Yang, J. และคณะ [27] ศึกษาแก้วเซรามิกยิทเทียมอะลูมิเนียมแกร์เนต (yttrium aluminium garnet, YAG) ที่เติมด้วยยูโรเพียม (Eu) หรือ เทอร์เบียม (Tb) โดย YAG เป็นโครงสร้างผลึกเดี่ยวที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบ 1 1 1 ด้วยการหลอมแก้วจากสูตรตั้งต้นคือ ลิเทียมยิทเทียมอะลูมิเนียมซิลิเกต (lithium–yttrium–aluminium–silicate, LYAS)  $5\text{Li}_2\text{O--}18\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}29\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}48\text{SiO}_2$  และเติม  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  กับ  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ลงไปอย่างละ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) หลอมที่อุณหภูมิ  $1350^\circ\text{C}$  นาน 6 ชั่วโมง พบว่าการเรืองแสงสีขาวยของแก้วเซรามิก YAG มาจากการรวมกันของการเปล่งแสงสามเริ่มต้นคือ สีแดง และสีน้ำเงิน ได้จากการเปล่งแสงของการเติม  $\text{Eu}^{3+}$  และแสงสีเขียว ได้จากการเติม  $\text{Tb}^{3+}$  โดยเปลี่ยนแปลงตามความยาวคลื่นรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) คู่อันดับแสงสีขาว (0.360, 0.308) โกล้เคียงกับค่าพลังงานที่ได้จากการกระตุ้นที่ 365 nm

ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเติม Eu/Tb ลงไปในแก้วเซรามิก YAG สามารถนำมาพัฒนาเป็นแหล่งกำเนิดแสงขาวอย่างหลอด UV-LEDs ได้

Neng-Li Wang และคณะ [28] เตรียมเซรามิก  $\text{Er}^{3+} : \text{Lu}_2\text{O}_3$  ที่มีความโปร่งใสด้วยวิธี Solid State Reaction โดยใช้ลูเทเทียมออกไซด์ ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) และเออร์เบียมออกไซด์ ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) ความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น และใช้ TEOS ความเข้มข้น 5 wt% เป็นตัวช่วยในการเผาแบบซินเตอร์ (Sinter aid) ผลการศึกษาสเปกตรัมการส่องผ่านแสงมีค่าสูงสุด 67% ในช่วงยูวีจนถึงอินฟราเรดใกล้ (NIR) และพบว่าเซรามิกตัวอย่างสามารถปลดปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่นกว้าง  $1.5 \mu\text{m}$  ในช่วงอินฟราเรดใกล้ เมื่อถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ไดโอดที่มีความยาวคลื่น 980 nm ซึ่งทำให้สามารถประยุกต์ใช้เซรามิก  $\text{Er}^{3+} : \text{Lu}_2\text{O}_3$  เป็นเลเซอร์ที่ปรับค่าได้ (Tunable laser material) นอกจากนี้เมื่อกระตุ้นเซรามิกตัวอย่างถูกด้วยแสงความยาวคลื่น 980 nm เซรามิกจะเปล่งแสงในช่วงวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่นสั้นลง (Upconversion) 2 ช่วง คือ แสงสีเขียว ที่ความยาวคลื่น 565 nm และแสงสีแดง ที่ความยาวคลื่น 660 nm

Liqiong An และคณะ [29] ศึกษาการสเปกตรัมการเปล่งของของเซรามิกตัวอย่าง คือ  $\text{Lu}_{1.896}\text{Yb}_{0.1}\text{Ho}_{0.004}\text{O}_3$  เมื่อถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ไดโอดที่มีความยาวคลื่น 980 nm พบว่าเกิดการเปล่งแสงในช่วงแสงสีเขียว สีแดง และช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนความยาวคลื่นแสงจาก 980 nm ไปยังแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า (Upconversion) 2 ช่วง คือ ช่วงยูวี (ความยาวคลื่น 381–394 nm) และช่วงแสงสีเขียว (ความยาวคลื่น 409–428 nm)

Tirtha Som และ Basudeb Karmakar [30] ได้พัฒนาระบบแก้ว ( $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) ที่มีพื้นของ Sb ที่มีพลังงาน phonon ต่ำ และเติมด้วย  $\text{Sm}^{3+}$  ไอออน ผลที่ได้พบว่าพบสเปกตรัมของ upconversion luminescence ที่ความยาวคลื่น 566 nm (สีเขียวอ่อน), 602 nm (สีส้มอ่อน) และ 636 nm (สีแดง) ตามลำดับเมื่อกระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 949 nm ซึ่งกระบวนการ upconversion luminescence นี้อธิบายได้จากปรากฏการณ์การดูดกลืนสถานะกระตุ้น excited state absorption (ESA), energy transfer (ET) และ cross-relaxation (CR) ในแก้วตัวอย่าง

S. Rakpanich และคณะ [31] ได้พัฒนาแก้วระบบซิลิเกตที่เติม  $\text{Sm}^{3+}$  และศึกษาสมบัติทางกายภาพ ทางแสง และการเปล่งแสงเมื่อกระตุ้นด้วยรังสีเอ็กซ์ ผลที่ได้พบว่าแก้วมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและค่าปริมาตรเชิงโมลลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ  $\text{Sm}^{3+}$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแก้วมีความแน่นขึ้น สำหรับสเปกตรัมการเปล่งแสงพบที่ตำแหน่ง  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  (569 nm),  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  (598 nm),  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  (641 nm) และ  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  (705 nm) ตามลำดับ

A.M. Babu และคณะ [32] ได้ทำการเตรียม แก้ว lead tungstate tellurite ที่เติม  $\text{Sm}^{3+}$  และศึกษาสมบัติ Photoluminescence ของแก้ว ผลที่ได้พบว่าแก้วเปล่งแสงสีส้ม-แดง เมื่อกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 477 nm โดยค่าเวลาในการสลายตัว ของระดับพลังงาน  $^4\text{G}_{5/2}$  มีพฤติกรรมแบบ

Single exponential ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าแก้วในงานวิจัยสามารถใช้ประโยชน์ในวัสดุทางแสง เช่นตัวกลางเลเซอร์อุปกรณ์แสดงผล หรือตัวขยายเชิงแสง เป็นต้น

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้ได้กล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัยของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ( $\text{KSiB:Eu}^{3+}$ ) ได้แก่ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย กระบวนการเตรียมแก้ว และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างแก้ว

#### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

##### 3.1.1 เครื่องชั่งสารเคมี ทศนิยม 4 ตำแหน่ง

เครื่องชั่งสารเคมี เป็นเครื่องชั่งแบบไฟฟ้า แสดงผลเป็นตัวเลข แบบดิจิทัล มีความละเอียดของการชั่ง 0.01 ถึง 0.0001 กรัม รุ่น XB 220A ของบริษัท Precisa แสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 เครื่องชั่งสารเคมีทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น XB 220A ของบริษัท Precisa

##### 3.1.2 ช้อนตักสารเคมี

ช้อนตักสารเคมีทำจากสแตนเลส (stainless steel) ใช้ตักสารเคมีที่อยู่ในรูปของแข็ง เพื่อให้ได้สารเคมีในปริมาณที่ต้องการ แสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ช้อนตักสารเคมี

### 3.1.3 เบ้าพอร์ซเลน

เบ้าพอร์ซเลน (porcelain) เป็นภาชนะใช้สำหรับใส่สารเคมี มีความทนความร้อน อุณหภูมิไม่เกิน  $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 3.3 เบ้าพอร์ซเลน

### 3.1.4 ถังมือยาง

ถังมือยางใช้สำหรับหยิบจับสารเคมีขณะชั่งหรือตัก เพื่อป้องกันสารเคมีไม่ให้สัมผัสกับผิวหนังของผู้ชั่งสารเคมีโดยตรง

### 3.1.5 หน้ากากป้องกันสารเคมี

ใช้สำหรับหน้ากากป้องกันสารเคมีขณะที่ชั่งสารเคมี เพื่อป้องกันฝุ่นละอองจากสารเคมี เข้าสู่ภายในร่างกายของผู้ชั่งสารเคมี

### 3.1.6 เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว

เตาเผาไฟฟ้าเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการหลอมแก้ว โดยหลอมที่อุณหภูมิ  $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ใช้เวลาในการหลอม 3 hr โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ซึ่งเตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้วแสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 เตาไฟฟ้าสำหรับหลอมแก้ว

### 3.1.7 หน้ากากป้องกันสารเคมี

หน้ากากป้องกันสารเคมีใช้สำหรับการเทตัวอย่างแก้ว เนื่องจากการเทตัวอย่างแก้วจะมีการระเหยของสารเคมี ดังนั้นหน้ากากที่ใช้ต้องมีประสิทธิภาพในการกรองอากาศสูงแสดงในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 หน้ากากป้องกันสารเคมี

### 3.1.8 ถุงมือกันความร้อน

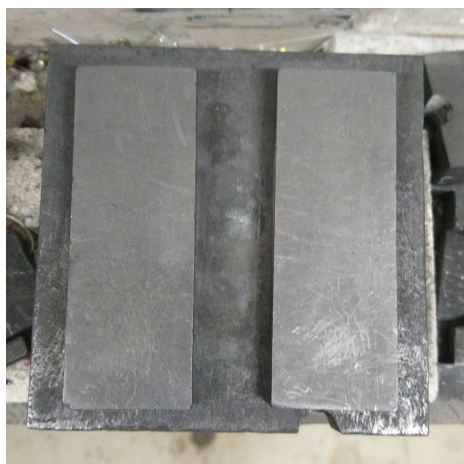
ถุงมือกันความร้อนผลิตจากวัสดุที่ทนความร้อน ทำจากอะลูมิเนียมไนซ์ซึ่งมีคุณสมบัติสะท้อนรังสีความร้อนได้ดี ใช้สำหรับหยิบจับชิ้นงานที่มีความร้อนสำหรับงานหล่อหลอมโลหะแสดงในภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 ถุงมือกันความร้อน

### 3.1.9 แม่พิมพ์แกรไฟต์

แม่พิมพ์แกรไฟต์สำหรับเป็นแม่พิมพ์ของตัวอย่างแก้วเพื่อให้ได้รูปทรงตามที่ต้องการ แสดงในภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 แม่พิมพ์แกรไฟต์

### 3.1.10 คีมคีบด้ามยาว

คีมคีบด้ามยาวใช้สำหรับคีบเบ้าหลอมแก้วที่มีน้ำแก้วอยู่ภายใน เพื่อเทน้ำแก้วลงในแม่พิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม หลังจากการเทน้ำแก้วแล้วตัวอย่างแก้วจะเริ่มแข็งตัว และนำไปเข้าเตาอบต่อไป แสดงในภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 คีมคีบด้ามยาว

### 3.1.11 เตาอบไฟฟ้าควบคุมการเพิ่มขึ้น และลดลงของอุณหภูมิได้

เตาอบใช้สำหรับอบตัวอย่างแก้วที่หลอมเสร็จแล้ว เพื่อปรับอุณหภูมิของแก้วให้ค่อยๆ เย็นตัวลงอย่างช้าๆ เพื่อช่วยลดความเครียดทางอุณหภูมิ (thermal strain) ป้องกันการแตกร้าวของตัวอย่างแก้ว ซึ่งจะอบที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 hr จากนั้นจะปิดเครื่องและปล่อยให้อุณหภูมิของเตาอบลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง แสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 เตอบไฟฟ้าควบคุมการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิได้

### 3.1.12 สารเคมีในงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตแสดงในภาพที่ 3.10 ประกอบด้วย

1. Potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ) บริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99.00 %
2. Silicon dioxide ( $SiO_2$ ) บริษัท Sigma-Aldrich ความบริสุทธิ์ 95.00 %
3. Boric acid ( $H_3BO_3$ ) บริษัท Ajax Finechem ความบริสุทธิ์ 99.50 %
4. Europium oxide ( $Eu_2O_3$ ) บริษัท Catalite ความบริสุทธิ์ 99.99 %



ภาพที่ 3.10 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

## 3.2 การเตรียมแก้ว

### 3.2.1 ปริมาณสารเคมี

สูตรแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกต คือ  $25\text{K}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$  ซึ่ง  $x$  คือความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ได้แก่  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00$  และ  $1.50 \text{ mol\%}$  ตามลำดับ โดยที่สัดส่วนของสารเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนของสารเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

| $x$<br>(mol%) | $25\text{K}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ |                |                        |                         |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------|-------------------------|
|               | $\text{K}_2\text{O}$                                                                    | $\text{SiO}_2$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ |
| 0.00          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 65.00                  | 0.00                    |
| 0.05          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 64.95                  | 0.05                    |
| 0.10          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 64.90                  | 0.10                    |
| 0.50          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 64.50                  | 0.50                    |
| 1.00          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 64.00                  | 1.00                    |
| 1.50          | 25.00                                                                                   | 10.00          | 63.50                  | 1.50                    |

จากตารางที่ 3.1 นำมาคำนวณหาปริมาณสารเคมีเพื่อทำการชั่งสารเคมีสำหรับการนำไปหลอมแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกต โดยเตรียมสารเคมีที่เป็นส่วนผสมทั้งหมดปริมาณ 20 กรัม โดยปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้ว แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกต

| $x$<br>(mol%) | $25\text{K}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ |                       |                                |                                |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|               | $\text{K}_2\text{CO}_3$ (กรัม)                                                          | $\text{SiO}_2$ (กรัม) | $\text{H}_3\text{BO}_3$ (กรัม) | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (กรัม) |
| 0.00          | 9.0894                                                                                  | 1.8990                | 21.1478                        | 0.0000                         |
| 0.05          | 9.0725                                                                                  | 1.8955                | 21.0924                        | 0.0462                         |
| 0.10          | 9.0558                                                                                  | 1.8919                | 21.0372                        | 0.0922                         |
| 0.50          | 8.9237                                                                                  | 1.8644                | 20.6026                        | 0.4545                         |
| 1.00          | 8.7639                                                                                  | 1.8310                | 20.0769                        | 0.8927                         |
| 1.50          | 8.6098                                                                                  | 1.7988                | 19.5697                        | 1.3155                         |

หมายเหตุ ในการทดลองครั้งนี้มีการใช้สารเคมีทดแทนคือ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{H}_3\text{BO}_3$  แทนสารเคมี  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  ซึ่งมีค่า gravimetric factor เท่ากับ 1.4671 และ 1.7763 ตามลำดับ

### 3.2.2 การชั่งสารและการหลอมแก้ว

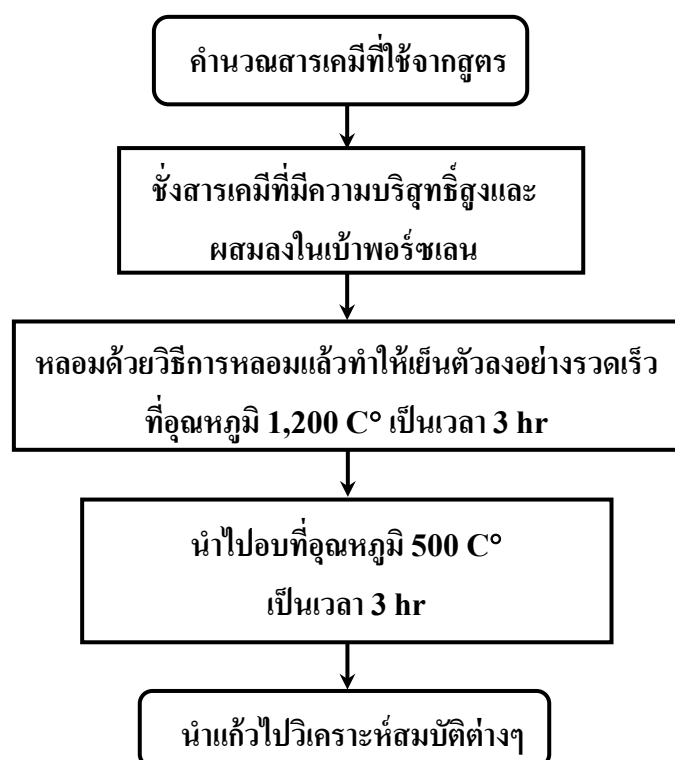
ชั่งสารเคมีต่างๆ ตามปริมาณที่คำนวณได้ใส่ลงในเบ้าไฟฟ้าพอร์ซเลนผสมสารเคมีให้เป็นเนื้อเดียวกัน และปิดฝาด้วยแผ่นฟอยล์ นำสารเคมีที่เตรียมได้มาหลอมด้วยวิธีการหลอมแล้ว

ทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว (melt quenching technique) ในเตาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ  $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 hr จากนั้นนำแก้วที่หลอมได้เทลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์ที่อุณหภูมิห้องดังภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 การเทสารเคมีที่หลอมแล้วลงในแม่พิมพ์สแตนเลส

หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปอบในเตาไฟฟ้าทันที ที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 hr เพื่อลดความเครียดที่เกิดขึ้นในเนื้อแก้ว และทิ้งให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง นำแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้ไปตัดและขัด เพื่อให้เหมาะสมต่อการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพต่างๆ แผนภาพขั้นตอนการเตรียมของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม แสดงดังภาพที่ 3.12



ภาพที่ 3.12 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

### 3.3 การวิเคราะห์ข้อมูลวิจัย

#### 3.3.1 ความหนาแน่นและปริมาตรเชิงโมล

การวิเคราะห์ความหนาแน่น ( $\rho$ ) ของแก้วตัวอย่างที่เตรียมได้นั้น ผู้วิจัยได้ใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes principle) โดยนำชิ้นงานตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักปกติ ( $w_a$ ) และชั่งน้ำหนักในน้ำ ( $w_b$ ) ซึ่งอาศัยชุดอุปกรณ์ในภาพที่ 3.13 หลังจากนั้น คำนวณหาค่าความหนาแน่นของแก้วได้จากสมการที่ (3.1)

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_b} \cdot \rho_b \quad (3.1)$$

เมื่อ  $\rho$  แทนความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง มีหน่วยเป็น  $\text{g/cm}^3$

$\rho_b$  แทนความหนาแน่นของน้ำ หน่วยเป็น  $\text{g/cm}^3$

$w_a$  แทนน้ำหนักของแก้วตัวอย่างในอากาศ หน่วยเป็น g

$w_b$  แทนน้ำหนักของแก้วตัวอย่างในน้ำ มีหน่วยเป็น g



ภาพที่ 3.13 ชุดวัดความหนาแน่นของวัสดุด้วยหลักของ Archimedes 4-digit sensitive microbalance

สำหรับค่าปริมาตรเชิงโมล ( $V_M$ ) คำนวณได้จากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของแก้วกับปริมาตรของโมล ตามสมการที่ (3.2)

$$V_m = \frac{M_T}{\rho} \quad (3.2)$$

เมื่อ  $V_M$  แทนปริมาตรเชิงโมลของแก้วตัวอย่าง มีหน่วยเป็น  $\text{cm}^3/\text{mol}$

$M_T$  แทนน้ำหนักโมเลกุลรวมของแก้วตัวอย่าง มีหน่วยเป็น  $\text{g/mol}$

$\rho$  แทนความหนาแน่นของแก้วตัวอย่าง มีหน่วยเป็น  $\text{g/cm}^3$

#### 3.3.2 การดูดกลืนแสง

สำหรับการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของแก้วตัวอย่างนั้น ทำการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet) แสงที่ตามองเห็น (Visible light) และช่วงอินฟราเรดใกล้ (Near Infrared) โดยเครื่อง UV-VIS-NIR Spectrophotometer รุ่น UV-

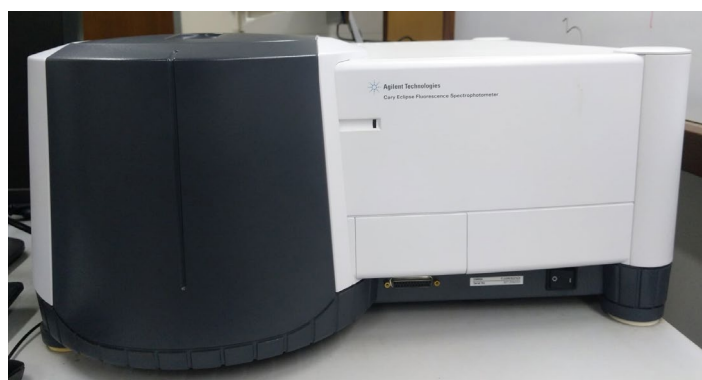
3600 บริษัท Shimadzu ที่สามารถใช้งานได้กว้างในช่วงความยาวคลื่น 200–2500 nm เป็นลำแสงคู่ (Double beam) ที่มีระบบ Optical แบบพิเศษโดยใช้ Double blazed grating และ Double monochromator ทำให้มีค่าการรบกวนแสง (Stray light) ต่ำ โดยสามารถควบคุมระบบการทำงานของตัวเครื่องด้วยคอมพิวเตอร์



ภาพที่ 3.14 เครื่อง UV–Vis–NIR spectrophotometer รุ่น UV–3600 บริษัท Shimadzu

### 3.3.3 การเปล่งแสงของแก้ว

ในส่วนของการวิเคราะห์สมบัติการเปล่งแสง ผู้วิจัยได้ศึกษาสเปกตรัมของการเปล่งแสงสเปกตรัมของการกระตุ้น และเวลาการสลายตัว (Lifetime) ของแก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมโดยใช้เครื่อง Fluorescence spectrophotometer รุ่น Eclipse ของบริษัท Cary โดยมีหลอดซินอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง จากนั้นจึงนำสเปกตรัมการเปล่งแสงไปวิเคราะห์สีของแสงที่เปล่งออกมาโดยใช้มาตรฐาน CIE 1931 Chromaticity



ภาพที่ 3.15 เครื่อง Fluorescence spectrophotometer รุ่น Eclipse บริษัท Cary

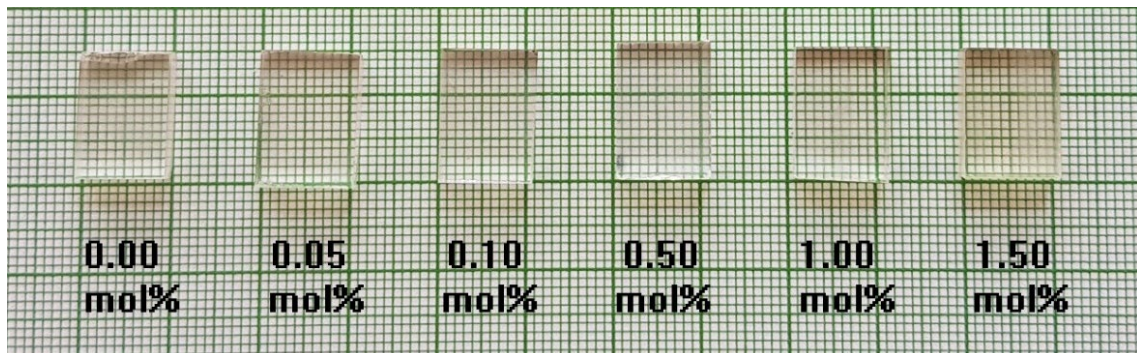
## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

บทนี้จะกล่าวถึงผลการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ( $\text{KSiB:Eu}^{3+}$ ) ซึ่งประกอบไปด้วยผลการวัดและการวิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ดังต่อไปนี้ ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล ครรชนหักเห สเปกตรัมการดูดกลืนแสง สเปกตรัมการเปล่งแสง สเปกตรัมการกระจัด เวลาการสลายตัว สีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931 และการวิเคราะห์ตามทฤษฎี Judd–Ofelt

#### 4.1 ลักษณะของแก้วที่เตรียมได้

แก้ว  $\text{KSiB:Eu}^{3+}$  ที่เตรียมได้มีความโปร่งแสงสูงและไม่มีสี แสดงดังภาพที่ 4.1



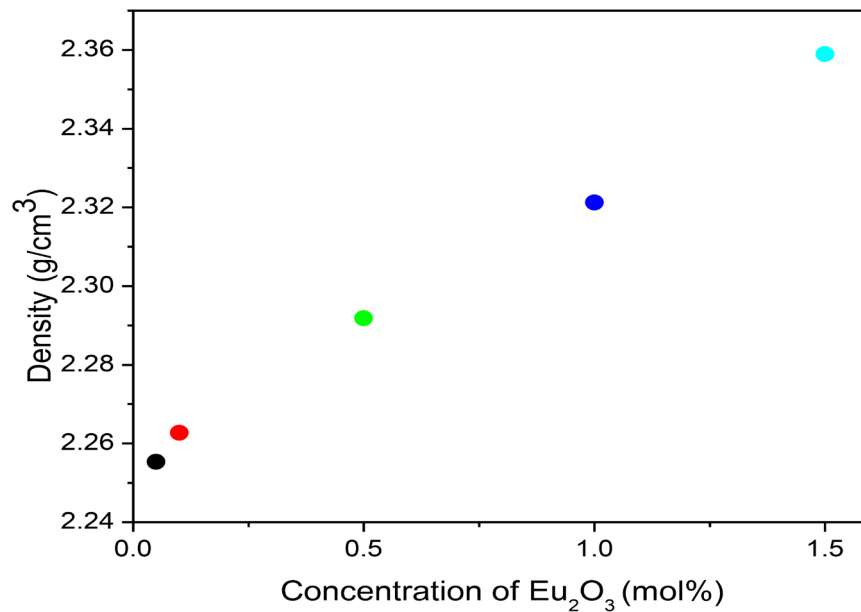
ภาพที่ 4.1 แก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่เตรียมได้

#### 4.2 ความหนาแน่น

จากการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมโดยมีปริมาณความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 mol% แสดงดังตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.2 ค่าความหนาแน่นมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่สูงขึ้น โดยความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการเติม  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ  $7.40 \text{ g/cm}^3$  เข้าไปแทนที่ของ  $\text{B}_2\text{O}_3$  ที่มีความหนาแน่นเท่ากับ  $2.46 \text{ g/cm}^3$  จึงทำให้ความหนาแน่นโดยรวมของแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เติมลงในแก้วสูงขึ้น

ตารางที่ 4.1 ความหนาแน่นของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

| ความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$<br>(mol%) | ความหนาแน่น<br>( $\text{g/cm}^3$ ) |
|--------------------------------------------------|------------------------------------|
| 0.05                                             | 2.2557                             |
| 0.10                                             | 2.2639                             |
| 0.50                                             | 2.2922                             |
| 1.00                                             | 2.3230                             |
| 1.50                                             | 2.3594                             |



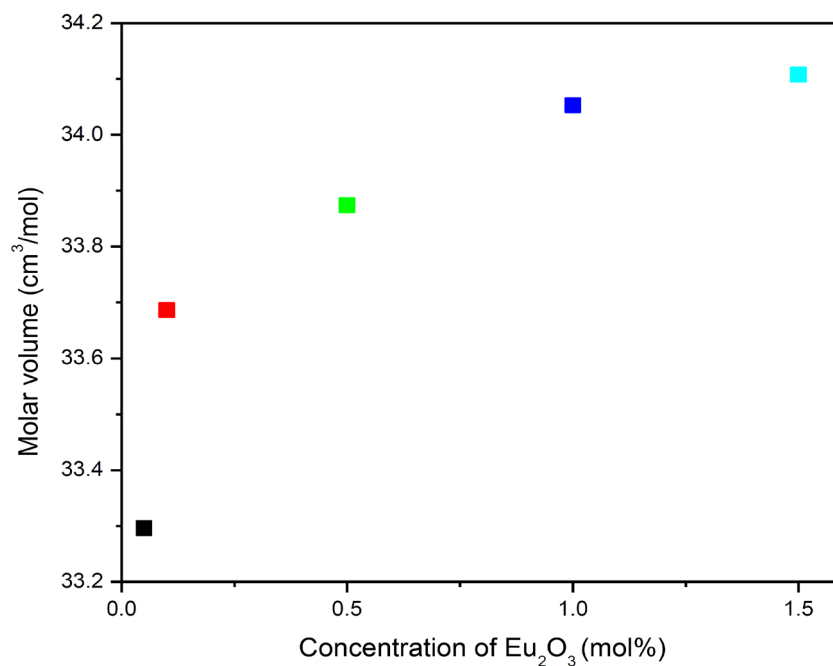
ภาพที่ 4.2 ความหนาแน่นของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

### 4.3 ปริมาตรเชิงโมล

ปริมาตรเชิงโมลของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมแสดงดังตารางที่ 4.2 และภาพที่ 4.3 พบว่า ปริมาตรเชิงโมลมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เติมลงไป ในแก้วสูงขึ้น เนื่องจากเออร์เบียมเข้าไปทำลายพันธะออกซิเจน (non-bridging oxygen; NBO) หรือประจุตัวเป็นตัวปรับเปลี่ยนโครงข่ายแก้วเชิงทำลาย ทำให้หน่วยโครงสร้างของ  $\text{B}_2\text{O}_3$  ที่เป็นแบบทรงสี่หน้าเปลี่ยนเป็นหน่วยโครงสร้างแบบสามเหลี่ยม ส่งผลให้เกิด NBOs เพิ่มขึ้นมีช่องว่างในแก้วสูงขึ้น โครงข่ายแก้วจึงเกิดการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.2 ปริมาตรเชิงโมลของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

| ความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$<br>(mol%) | ปริมาตรเชิงโมล<br>( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 0.05                                             | 33.2989                                        |
| 0.10                                             | 33.6952                                        |
| 0.50                                             | 33.8633                                        |
| 1.00                                             | 34.4754                                        |
| 1.50                                             | 35.1427                                        |



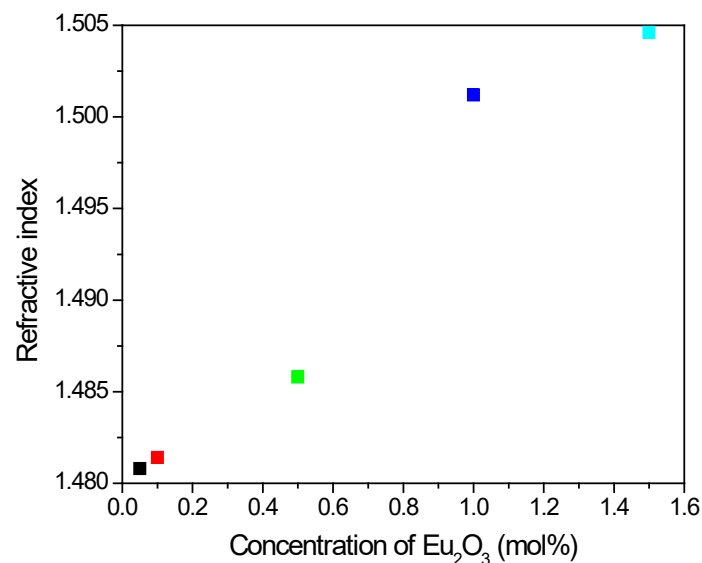
ภาพที่ 4.3 ปริมาตรเชิงโมลของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

#### 4.4 วรรณคดีหักเห

วรรณคดีหักเหของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมแสดงดังตารางที่ 4.3 และภาพที่ 4.4 พบว่า วรรณคดีหักเหของแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เติมลงไปแก้วสูงขึ้นสอดคล้องกับความหนาแน่นของแก้วที่มีค่ามากขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เติมลงไปแก้วสูงขึ้น ซึ่งค่าวรรณคดีหักเหที่เพิ่มขึ้นเกิดจากอัตราเร็วของแสงที่เดินทางผ่านตัวกลางช้าลง โดยความเร็วที่ลดลงเกิดจากเวลาที่แสงใช้เดินทางผ่านตัวกลางมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของตัวกลางเพิ่มขึ้นส่งผลให้แสงเดินทางผ่านอนุภาคจำนวนมากขึ้นทำให้ค่าวรรณคดีหักเหมีค่าสูงขึ้นตามความหนาแน่นของแก้วที่มากขึ้น

ตารางที่ 4.3 ดรรชนีหักเหของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เติมในแก้ว  $\text{K}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$

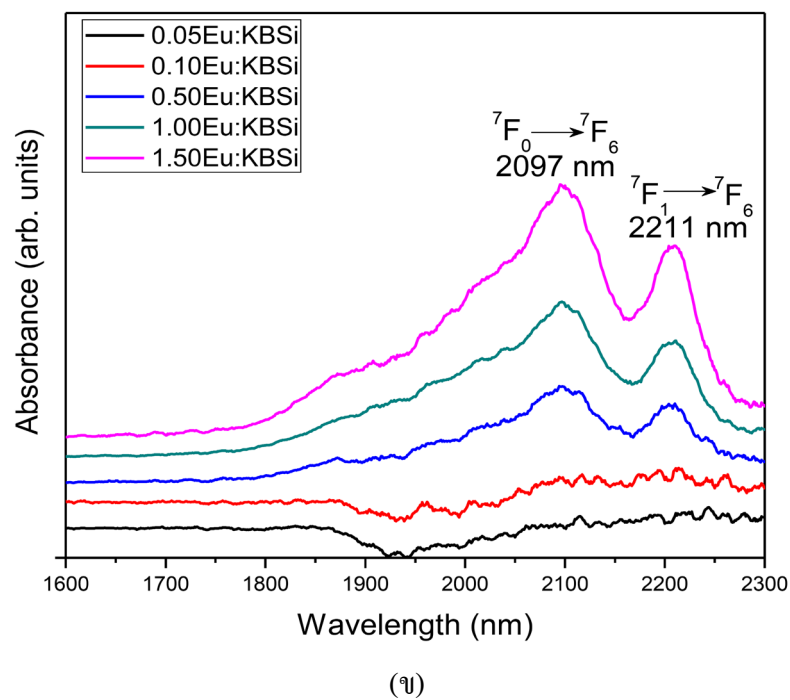
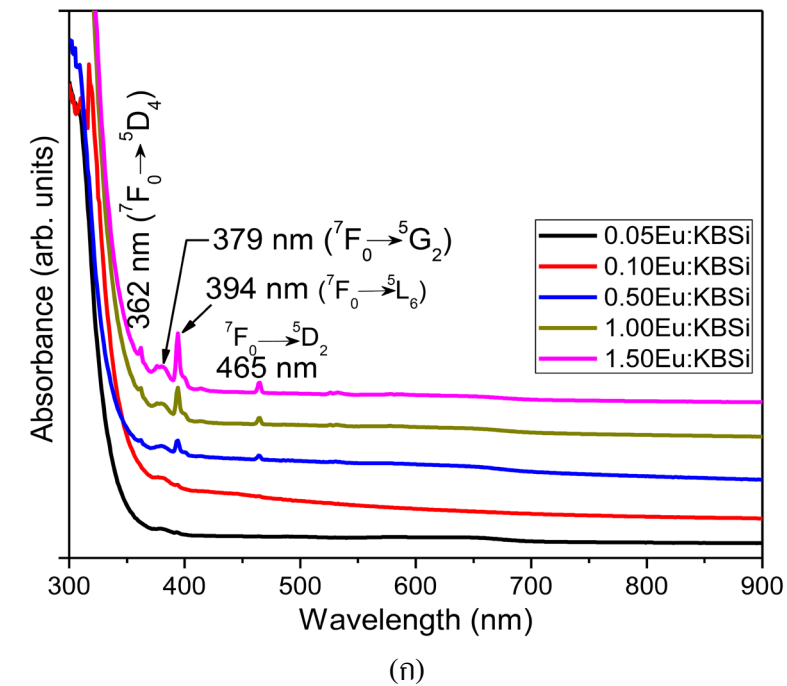
| ความเข้มข้นของ $\text{Eu}_2\text{O}_3$<br>(mol%) | ดรรชนีหักเห |
|--------------------------------------------------|-------------|
| 0.05                                             | 1.4808      |
| 0.10                                             | 1.4814      |
| 0.50                                             | 1.4858      |
| 1.00                                             | 1.5012      |
| 1.50                                             | 1.5046      |



ภาพที่ 4.4 ดรรชนีหักเหของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

#### 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสง

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมแสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่า แก้วที่เติมด้วย  $\text{Eu}^{3+}$  มีการดูดกลืนโฟตอนในช่วงแสงที่ตามองเห็นไปจนถึงรังสีอินฟราเรด โดยแก้วดูดกลืนความยาวคลื่นที่ 362, 379, 394, 465, 2097 และ 2211 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจาก  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  และ  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$  ตามลำดับ [33–43] โดยพบความยาวคลื่นในการดูดกลืนสูงสุดที่ 394 nm และ 2097 nm ในช่วงแสงที่ตามองเห็นและอินฟราเรดใกล้ ตามลำดับ

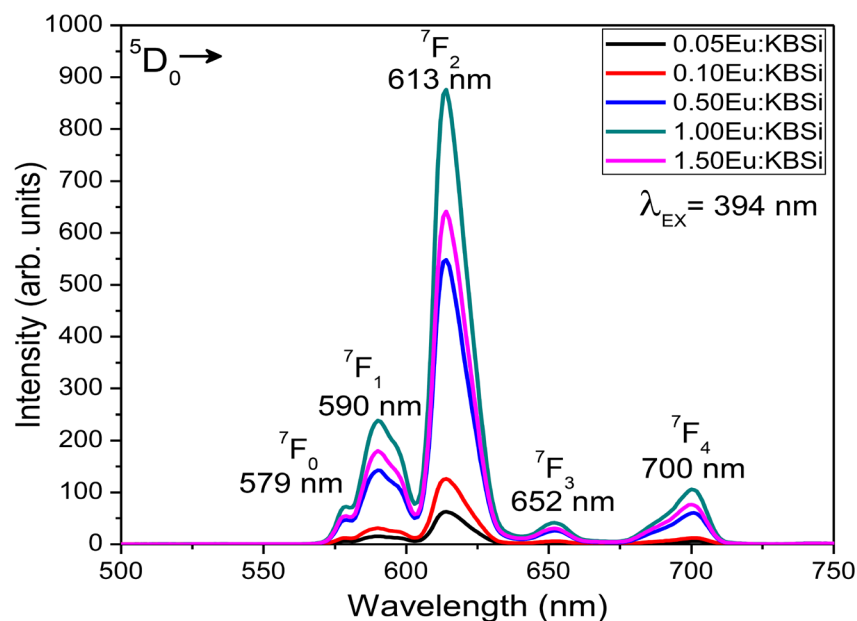


ภาพที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วโฟแทสซีมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ ยูโรเพียม (ก) ช่วงแสงที่ตามองเห็นและ (ข) ช่วงอินฟราเรด

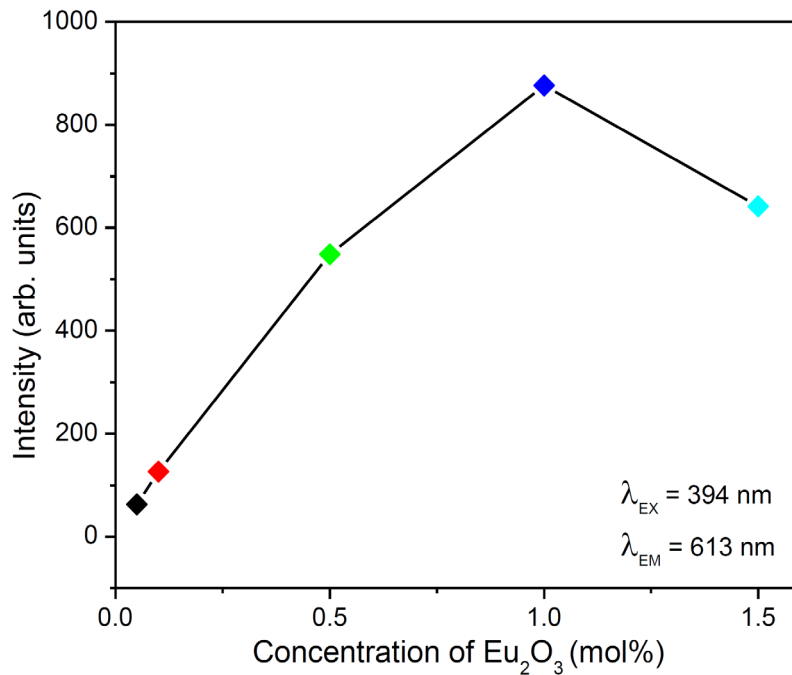
#### 4.6 สเปกตรัมการเปล่งแสง

จากผลการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วโฟแทสซีมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วย ไอออนของยูโรเพียมพบว่า ในช่วงแสงที่ตามองเห็นมีความเข้มในการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาว

คลื่น 374 nm จึงนำความยาวคลื่นดังกล่าวกระตุ้นแก้วเพื่อศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสง ภาพที่ 4.6 แสดงสเปกตรัมการเปล่งแสงที่กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 394 nm พบสเปกตรัมการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่น 579, 590, 613, 652 และ 700 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจาก  $^5D_0$  ไปยัง  $^7F_0$ ,  $^7F_1$ ,  $^7F_2$ ,  $^7F_3$  และ  $^7F_4$  ตามลำดับ [33–43] โดยมีความเข้มแสงในการเปล่งแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 nm และความเข้มข้นของการเจือ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่ 1.00 mol% มีการเปล่งแสงดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นอื่น ดังภาพที่ 4.7 หลังจากนั้นความเข้มแสงมีค่าลดลง เนื่องจากอิทธิพลของปรากฏการณ์ Concentration quenching เกิดขึ้นเมื่อในแก้วมี  $\text{Eu}^{3+}$  อยู่เป็นจำนวนมากเกินไปทำให้  $\text{Eu}^{3+}$  อยู่ใกล้กันจน  $\text{Eu}^{3+}$  ตัวหนึ่งสามารถดูดโฟตอนที่กำลังถูกเปล่งออกจาก  $\text{Eu}^{3+}$  อีกตัวหนึ่งที่อยู่ใกล้กันได้



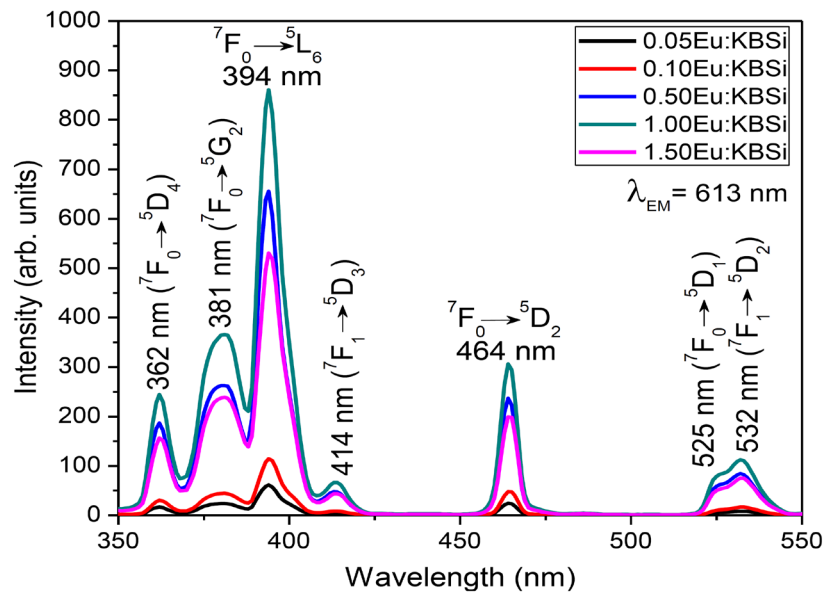
ภาพที่ 4.6 สเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วโพแทสเซียมโบโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของ ยูโรเพียม



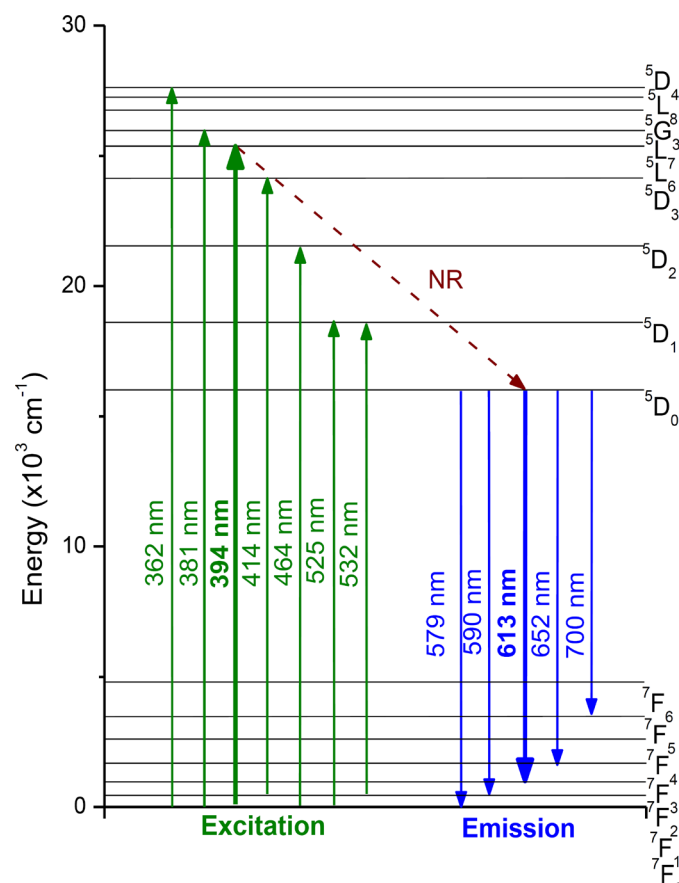
ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่เปล่งแสงที่ความยาวคลื่น 613 nm กับความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

#### 4.7 สเปกตรัมการกระตุ้นแสง

จากผลสเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่สามารถเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm ได้โดยการวัดสเปกตรัมการกระตุ้นแสงดังภาพที่ 4.8 พบสเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนของ  $\text{Eu}^{3+}$  ทั้งหมด 7 ความยาวคลื่น ได้แก่ 362, 381, 394, 414, 464, 525 และ 532 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจาก  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$  และ  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$  ตามลำดับ [33–43] โดยแสงความยาวคลื่น 394 nm สามารถกระตุ้นแก้วให้เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm ออกมาได้ดีที่สุดสอดคล้องกับผลการศึกษาสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม โดยแผนภาพพลังงานการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของสเปกตรัมการกระตุ้นและการเปล่งแสงของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมแสดงดังภาพที่ 4.9



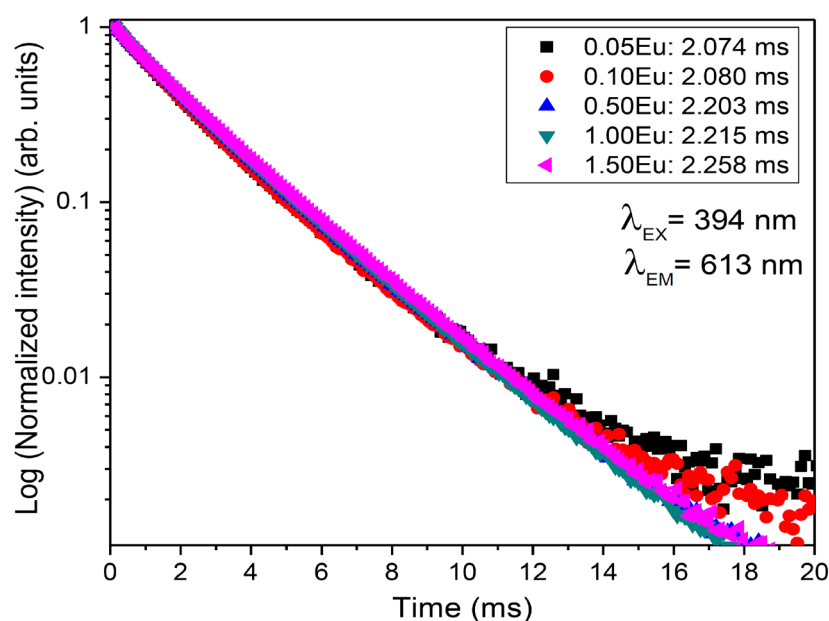
ภาพที่ 4.8 สเปกตรัมการกระตุ้นแสงของแก้วโพแทสเซียมโบโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม



ภาพที่ 4.9 แผนภาพการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานการกระตุ้นและการเปล่งแสงของแก้วโพแทสเซียมโบโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

#### 4.8 เวลาการสลายตัว

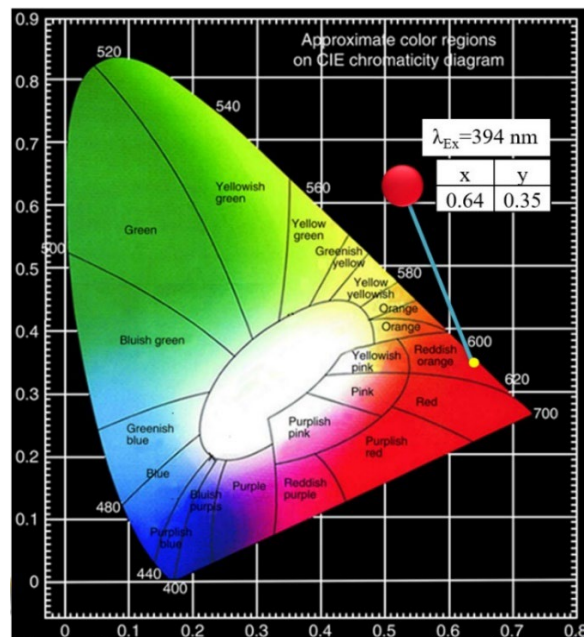
ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาการสลายตัวกับความเข้มแสงความยาวคลื่น 613 nm ที่เปล่งออกมาจากแก้วที่ใช้แสงกระตุ้นความยาวคลื่น 394 nm แสดงดังภาพที่ 4.10 ซึ่งจากการปรับกราฟดังกล่าวด้วยฟังก์ชันการลดลงแบบเอกซ์โพเนนเชียล ทำให้ได้ค่าเวลาการสลายตัวของแก้วที่เติมด้วย  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ความเข้มข้น 0.05, 0.10, 0.50, 1.00 และ 1.50 mol% มีค่าเท่ากับ 2.074, 2.080, 2.203, 2.215 และ 2.258 ms ตามลำดับ จากกราฟเวลาการสลายตัวของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม พบว่า เวลาการสลายตัวมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เจือเข้าไปในแก้ว



ภาพที่ 4.10 เวลาการสลายตัวของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม

#### 4.9 สีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931

ในหัวข้อนี้ได้นำเสนอการเปล่งแสงที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยแสงความยาวคลื่น 394 nm (ภาพที่ 4.6) ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% มาวิเคราะห์คู่อันดับสี ( $x, y$ ) ตามมาตรฐาน CIE 1931 chromaticity พบว่า คู่อันดับสีของแสงที่เปล่งออกมาประมาณ (0.64, 0.35) และเมื่อนำไประบุพิกัดลงในแผนภาพสีตามมาตรฐาน CIE 1931 ดังภาพที่ 4.11 ทำให้สามารถบอกได้ว่า หากกระตุ้นแก้วดังกล่าวด้วยแสงความยาวคลื่น 394 nm จะทำให้แก้วเปล่งแสงสีแดงอมส้มออกมา



ภาพที่ 4.11 สีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931 ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol%

#### 4.10 การวิเคราะห์ตามทฤษฎี Judd–Ofelt

จากการที่ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% ( $\text{KSiB:1.0Eu}^{3+}$ ) มีความเข้มของแสงที่เปล่งออกมาสูงที่สุดเมื่อเทียบกับความเข้มข้นอื่น จึงนำความเข้มข้นดังกล่าวมาวิเคราะห์ศักยภาพทางด้านเลเซอร์ของแก้วด้วยทฤษฎี Judd–Ofelt ขั้นตอนแรก จะทำการหาพื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% นำพื้นที่ใต้กราฟ ความหนาแน่น และดรชนีหักเหมาใช้ในการคำนวณหาค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง ( $f_{\text{exp}}$ ) และจากนั้นนำค่า  $f_{\text{exp}}$  ที่ได้ไปหาค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการคำนวณ ( $f_{\text{cal}}$ ) และตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$ ) ออกมาได้ ค่าตัวแปร Judd–Ofelt เบื้องต้นที่ได้จากการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนแสงแสดงดังตารางที่ 4.4 จากการเปรียบเทียบพบว่า ค่า  $f_{\text{exp}}$  และ  $f_{\text{cal}}$  มีความใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเฉลี่ยกำลังสอง (Root mean square; RMS) เท่ากับ 0.321 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงผลการ fitting ที่ดี และการทดลองมีความสอดคล้องกับทฤษฎี โดยค่า  $f_{\text{exp}}$  และ  $f_{\text{cal}}$  ระบุถึงความสามารถในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของ  $\text{Eu}^{3+}$  เนื่องจากการดูดกลืนแสง ซึ่งในช่วงแสงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่น 394 nm และช่วงอินฟราเรดที่ความยาวคลื่น 2097 nm มีค่า  $f_{\text{exp}}$  และ  $f_{\text{cal}}$  สูงที่สุดสอดคล้องกับพื้นที่ใต้พีคในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.4 ค่าความแรงของการสั่นที่ได้จากการทดลอง ( $f_{\text{exp}}$ ) และที่คำนวณได้ ( $f_{\text{cal}}$ ) ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานเนื่องจากการดูดกลืนแสง และตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$ ) ของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% ด้วยทฤษฎี Judd–Ofelt

| ระดับชั้นพลังงาน                              | ความยาวคลื่น<br>(nm) | $f_{\text{exp}}$<br>( $\times 10^{-6}$ ) | $f_{\text{cal}}$<br>( $\times 10^{-6}$ ) |
|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$                     | 362                  | 1.87                                     | 1.04                                     |
| $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$                     | 379                  | 0.32                                     | 0.12                                     |
| $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$                     | 394                  | 1.41                                     | 1.03                                     |
| $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$                     | 465                  | 0.489                                    | 0.13                                     |
| $^7F_0 \rightarrow ^7F_6$                     | 2097                 | 2.07                                     | 1.81                                     |
| $^7F_1 \rightarrow ^7F_6$                     | 2211                 | 1.46                                     |                                          |
| RMS ( $\times 10^{-6}$ )                      |                      | 0.321                                    |                                          |
| $\Omega_2$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) |                      | 5.01                                     |                                          |
| $\Omega_4$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) |                      | 2.35                                     |                                          |
| $\Omega_6$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) |                      | 1.80                                     |                                          |

ค่าตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$ ) ของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% ในงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับแก้วที่มีการเจือด้วย  $\text{Eu}^{3+}$  ในงานวิจัยก่อนหน้านี้แสดงในตารางที่ 4.5 สำหรับค่า  $\Omega_2$  ของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% มีค่าเท่ากับ  $5.01 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  เป็นตัวแปรที่บ่งบอกว่าลิแกนด์ที่ล้อมรอบ  $\text{Eu}^{3+}$  ในแก้วตัวอย่างมีความไม่สมมาตรปานกลางเมื่อเทียบกับแก้วที่เติมด้วย  $\text{Eu}^{3+}$  ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ค่า  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$  เป็นค่าที่บ่งชี้ถึงความหนืดและความแข็งในเนื้อแก้วโดยค่าของแก้วตัวอย่างมีค่าเท่ากับ  $2.35 \times 10^{-20}$  และ  $1.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 ค่าตัวแปร Judd–Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$ ) ของแก้วโฟแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% ในงานวิจัยนี้ เปรียบเทียบกับแก้วที่มีการเจือด้วย  $\text{Eu}^{3+}$  ในงานวิจัยก่อนหน้านี้

| แก้ว                                                      | $\Omega_2$ | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | Trend                            | Ref         |
|-----------------------------------------------------------|------------|------------|------------|----------------------------------|-------------|
| KSIB:1.0Eu <sup>3+</sup>                                  | 5.01       | 2.35       | 1.80       | $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ | งานวิจัยนี้ |
| Eu <sup>3+</sup> doped KLa(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 2.27       | 3.21       | —          | $\Omega_2 > \Omega_4$            | [36]        |
| CaSiO <sub>3</sub> :0.5Eu <sup>3+</sup>                   | 3.85       | 0.11       | —          | $\Omega_2 > \Omega_4$            | [37]        |
| SrBPO <sub>5</sub>                                        | 5.50       | 1.22       | —          | $\Omega_2 > \Omega_4$            | [38]        |
| Eu <sup>3+</sup> :ZFPEu10 glass                           | 6.06       | 5.77       | 0.93       | $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ | [39]        |
| TeEu1.5                                                   | 6.22       | 5.01       | —          | $\Omega_2 > \Omega_4$            | [40]        |

| แก้ว               | $\Omega_2$ | $\Omega_4$ | $\Omega_6$ | Trend                            | Ref  |
|--------------------|------------|------------|------------|----------------------------------|------|
| PEG 20000          | 6.82       | 4.38       | —          | $\Omega_2 > \Omega_6$            | [41] |
| tungsten-phosphate | 6.86       | 3.22       | 8.20       | $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$ | [42] |
| yttrium oxide      | 9.9        | 3.6        | —          | $\Omega_2 > \Omega_4$            | [43] |

หลังจากได้ค่า  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  และ  $\Omega_6$  นำไปหาค่าความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน แล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง ( $A$ ) นำค่า  $A$  และสเปกตรัมการเปล่งแสงของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% มาคำนวณหา ภาควัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกเร้า ( $\sigma$ ) ค่าสัดส่วนการเปล่งแสง (Branching ratio;  $\beta$ ) โดยค่า  $A$ ,  $\sigma$  และ  $\beta$  ที่คำนวณได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.6 จากการพิจารณาข้อมูลในตารางดังกล่าวทำให้ทราบได้ว่าการเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm แก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% เป็นแก้วที่น่าสนใจเหมาะต่อการนำไปใช้เป็นแสงเลเซอร์ เนื่องจากมีค่า  $A_R$  ของการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  สูงเท่ากับ  $154.81 \text{ s}^{-1}$  และมีค่า  $\sigma(\lambda_p)$  เท่ากับ  $6.79 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$  โดยค่า  $\sigma$  เป็นค่าที่แสดงให้เห็นว่าแก้วดังกล่าวสามารถถูกกระตุ้นให้เกิดการเปล่งแสงเลเซอร์ได้โดยใช้พลังงานต่ำ และให้กำเนิดแสงเลเซอร์กลับออกมาได้ในปริมาณมาก และเมื่อพิจารณาค่า  $\beta_R$  ที่ได้จากการเปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm มีค่า  $\beta_{\text{exp}}$  เกิน 0.50 ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการเปล่งแสงเลเซอร์ที่มีกำลังสูงออกมา ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า แก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% มีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนาเพื่อใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ที่เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm

**ตารางที่ 4.6** ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานแล้วทำให้เกิดการเปล่งแสง ( $A$ ) ภาควัดขวางของการเปล่งแสงแบบถูกกระตุ้น ( $\sigma$ ) และ สัดส่วนการเปล่งแสง ( $\beta$ ) ของแก้วโพแทสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% ด้วยทฤษฎี Judd–Ofelt

| ระดับชั้นพลังงาน<br>$^5\text{D}_0 \rightarrow$ | ความยาวคลื่น (nm) | $A$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $\sigma$<br>( $\times 10^{-22} \text{ cm}^2$ ) | $\beta_{\text{exp}}$ | $\beta_{\text{cal}}$ |
|------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| $^7\text{F}_0$                                 | 579               | 0.00                       | 0.00                                           | 0.026                | 0.000                |
| $^7\text{F}_1$                                 | 590               | 48.17                      | 1.72                                           | 0.203                | 0.200                |
| $^7\text{F}_2$                                 | 613               | 154.81                     | 6.79                                           | 0.665                | 0.642                |
| $^7\text{F}_3$                                 | 652               | 0.00                       | 0.00                                           | 0.027                | 0.000                |
| $^7\text{F}_4$                                 | 700               | 36.40                      | 2.00                                           | 0.093                | 0.151                |

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการสังเคราะห์และศึกษาพัฒนาของแก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม ( $\text{KSiB:Eu}^{3+}$ ) เพื่อให้เกิดแนวทางในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ที่ให้แสงสีแดง โดยจากผลการทดลองทั้งหมดในงานวิจัย สามารถสรุปได้ดังนี้

แก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการหลอมและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว โดยมีองค์ประกอบทางเคมีคือ  $25\text{K}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-(65-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$  ซึ่ง  $x$  คือ ความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ได้แก่  $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00$  และ  $1.50 \text{ mol\%}$  ตามลำดับ แก้วที่เตรียมได้มีความโปร่งแสงสูงและไม่มีสีเกิดขึ้น ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมลและครรชนหักเหแสงของแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ผลความหนาแน่นและครรชนหักเหมีความสอดคล้องกัน เนื่องจากความหนาแน่นของตัวกลางเพิ่มขึ้นส่งผลให้แสงเดินทางผ่านอนุภาคจำนวนมากขึ้นจึงทำให้ค่าครรชนหักเหมีค่าสูงขึ้นตามความหนาแน่นของแก้วที่มากขึ้น สำหรับผลจากปริมาตรเชิงโมลของแก้วแสดงให้เห็นว่า  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เข้าไปในแก้วแล้วประพฤติตัวเป็นตัวปรับเปลี่ยนโครงข่ายแก้วในเชิงทำลายจึงทำให้หน่วยโครงร่างของ  $\text{B}_2\text{O}_3$  ที่เป็นแบบทรงสี่หน้าเปลี่ยนเป็นหน่วยโครงสร้างแบบสามเหลี่ยม จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงพบว่า แก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมสามารถดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอัลตราไวโอเล็ตไปจนถึงช่วงรังสีอินฟราเรดใกล้ได้และแก้วสามารถดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้มากขึ้นตามความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่สูงขึ้น จากการศึกษาการเปล่งแสงของแก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม 579, 590, 613, 652 และ 700 nm ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงระดับชั้นพลังงานจาก  $^5\text{D}_0$  ไปยัง  $^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3$  และ  $^7\text{F}_4$  ตามลำดับ จากการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 394 nm โดยมีความเข้มแสงในการเปล่งแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 613 nm และความเข้มข้นของการเจือ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่ 1.00 mol% มีการเปล่งแสงดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับความเข้มข้นอื่น ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์ Concentration quenching ค่าเวลาการสลายตัวของแก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียม พบว่า เวลาการสลายตัวมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ที่เจือเข้าไปในแก้ว จากการศึกษาสีของการเปล่งแสงในระบบ CIE 1931 พบว่า หากกระตุ้นแก้วดังกล่าวด้วยแสงความยาวคลื่น 394 nm จะทำให้แก้วเปล่งแสงสีแดงอมส้มออกมา สำหรับศักยภาพทางด้านเลเซอร์ของแก้วโฟสเฟสเซียมบอโรซิลิเกตที่เจือด้วยไอออนของยูโรเพียมที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.00 mol% พบว่า แก้วมีศักยภาพที่น่าสนใจต่อการนำไปพัฒนาเพื่อใช้เป็นวัสดุตัวกลางเลเซอร์ในเลเซอร์ที่เปล่งแสงความยาวคลื่น 613 nm ข้อเสนอแนะ นอกจาก  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ควรเพิ่มธาตุอื่นเจือลงในแก้วด้วย

## บรรณานุกรม

- [1] Saritha D., Markandeya Y., Salagram M., Vithal M., Singh A.K. and Bhikshamaiah G., "Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on physical, optical and structural studies of  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids** 354 (2008) pp. 5573–5579.
- [2] Rejisha S.R., Santha N., "Structural investigations on  $20\text{MO}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (M=Ca, Sr and Ba;  $x=15$  and  $55$ ) glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids** 357 (2011) pp. 3813–3821.
- [3] Varshneya, A.K., 1993, "**Fundamentals of Inorganic Glasses**", Academic Press, San Diego, pp. 105–475
- [4] Ratnakaram, Y.C., Thirupathi Naidu, D., Vijaya Kumar, A. and Gopal, N.O., "Compositional dependencies of optical absorption and emission properties of  $\text{Pr}^{3+}$  in mixed alkali borate glasses", **Materials Letters** 58 (2004) pp. 3908–3914.
- [5] Ratnakaram, Y.C., Thirupathi Naidu, D., Vijaya Kumar, A. and Rao, J.L., "Studies on optical absorption and luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped mixed alkali borate glasses", **Optical Materials** 27 (2004) pp. 409–417.
- [6] Buddhudu, S. and Lakshminarayana, G., "Spectral analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{PbO}$  glasses", **Materials chemistry and physics** 102 (2007) pp. 181–186.
- [7] <http://www2.rdi.ku.ac.th/newweb/?p=25066>
- [8] Marimuthu, K. and Arunkumar, S., "Structural and luminescence studies on  $\text{Eu}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{LiF}$  (M = Ba, Bi, Cd, Pb, Sr and Zn) glasses", **Journal of luminescence** 139 (2013) pp. 6–15.
- [9] ปฐมาภรณ์ ประพิศพงศาวณิช, 2548, สมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาคของแก้วที่เสริมแรงด้วยเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์-อะลูมิเนียมเททรอกซิคาร์ไบด์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [10] Shelby. J.E., 1997, "**Introduction to glass science and technology.**" The Royal Society of Chemistry Cambridge. UK.
- [11] แม้น อมรสิทธิ์, สมชัย อัครทิวา, ธรรมบุญ อุคมั่น, 2551, วัสดุวิศวกรรม, สำนักพิมพ์แมคกรอฮิล, กรุงเทพฯ, หน้า 511–513.
- [12] Varshneya, A.K., 1994, "**Fundamental of Inorganic Glasses.**" Academic Press, London, pp. 13–16, 29–36.

[13] ปฐมาภรณ์ ประพิศพงศาวานิช, 2548, สมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาคของแก้วที่เสริมแรงด้วยเส้นใยนาโนซิลิคอนคาร์ไบด์-อะลูมิเนียมเททรอกซีคาร์ไบด์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[14] สัมพันธ์ วงศ์นาวา, 2555, ธาตุกลุ่มเอฟ แลนทาไนด์และแอกทิไนด์, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, หน้า 1–4.

[15] Jayasankar, C.K., Lim, K.S., Vijaya, N. and Kesavulu, C.R., “Structural and luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$  ions in zinc fluorophosphates glasses”, **Optical materials** 35 (2013) pp. 1557–1563.

[16] Jayasankar, C.K., Kesavulu, C.R., Kumar, K.K., Vijaya, N., and Lim, K.S., “Thermal, vibrational and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead fluorophosphates glasses for red laser applications”, **Materials chemistry and physics** 141 (2013) pp. 903–911.

[17] Voncken. J.H.L., 2006, “**The Rare Earth Elements: An Introduction.**” Springer International Publishing. Switzerland.

[18] Chimalawong, P., 2010, **Effect of  $\text{Nd}^{3+}$  on the Properties of Soda-Lime Silicate Glass System**, A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, Physics, Faculty of Science, King Mongkut’s University of Technology Thonburi, pp. 12–16.

[19] Battery, M.H. and Pring, A., 1997, **Mineralogy for Students**, Addison Wesley Longman Higher Education, London, pp. 122–123.

[20] พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ และ สุภาณี ลิ้มสุวรรณ, 2544, ฟิสิกส์กับอัญมณี, ครุสภาลาดพร้าว, กรุงเทพฯ, หน้า 66–71.

[21] สมเดช กนกเมฆากุล, 2547, สเปกโทรสโกปีในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์, ขอนแก่นการพิมพ์, ขอนแก่น, หน้า 6–41.

[22] แม้น อมรสิทธิ์, 2552, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, กรุงเทพฯ, หน้า 33–128.

[23] คุสิต เครื่องาม, 2542, สิ่งประดิษฐ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ฟิสิกส์ เทคโนโลยีและการใช้งาน, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หน้า 302–311.

[24] ลดาวัลย์ ศรีพงษ์, 2543, อัลตราไวโอเล็ตสเปกโทรสโกปี, โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยศิลปากร, นครปฐม, หน้า 65–68.

- [25] จักรพงษ์ แก้วขาว, 2560, วิทยาศาสตร์แก้วขั้นสูง. นครปฐม: มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม.
- [26] Binnemans, K., Deun, R.V., Gorller-Walrand, C. and Adam, J.L., “Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphates glasses”, **Journal of non-crystalline solids** 238 (1997) pp. 11–29.
- [27] Yang, J., Chen, B., Pun, E.Y.B., Zhai, B. and Lin, H., “Excitation wavelength-sensitive multi-colour fluorescence in Eu/Tb ions doped yttrium aluminium garnet glass ceramics” **Journal of Luminescence** 134 (2013) pp. 622–628.
- [28] Wang, N.L., Zhang X.Y. and Wang, P.H., “Fabrication and Spectroscopic Characterization of  $\text{Er}^{3+}$ :  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramics”, **Materials Letters** 94 (2013) pp. 5–7.
- [29] An, L., Zhang, J., Liu M. and Wang, S., “Up-conversion Properties of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ :  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  Sintered Ceramic”, **Journal of Luminescence** 122–123 (2007) pp. 125–127.
- [30] Som, T. and Karmakar, B., “Infrared-to-red upconversion luminescence in samarium-doped antimony glasses”, **Journal of Alloys and Compounds** 509 (2011) pp. 4743–4747.
- [31] Rakpanich S., Kaewkhao J., Boonin K., Park J.M, Kim H.J. and Limsuwan P., “Spectroscopic Studies of  $50\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $(50-x)\text{B}_2\text{O}_3$ – $x\text{Sm}_2\text{O}_3$  Glasses System”, **New Journal of Glass and Ceramics** 3 (2013) pp. 6–10.
- [32] Babu, A.M., Jamalaiah, B.C., Sasikala, T., Saleem, S.A. and Moorthy, L.R., “Absorption and emission spectral studies of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lead tungstate tellurite Glasses”, **Journal of Alloys and Compounds** 509 (2011) pp. 4743–4747.
- [33] Manasa, P. and Jayasankar, C.K., “Luminescence and phonon side band analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead fluorosilicate glasses”, **Optical Materials** 62 (2016) pp. 139–145.
- [34] Wantana, N., Kaewnuam, E., Damdee, B., Kaewjaeng, S., Kothan, S., Kim H.J. and Kaewkhao, J., “Energy transfer based emission analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  glasses for laser and X-rays detection material applications”, **Journal of Luminescence** 194 (2018) pp. 75–81.
- [35] Meejitpaisan, P., Kedkaew C. and Kaewkhao, J., “Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium calcium phosphate and fluorophosphates glasses”, **Materials Today: Proceedings** 5(6) (2018) pp. 13926–13933.
- [36] Ferhi, M., Bouzidi, C., Horchani-Naifer, K., Elhouichet, H. and Ferid, M., “Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ ”, **Journal of Luminescence** 157 (2015) pp. 21–27.

- [37] Barve, R.A., Suriyamurthy, N., Panigrahi, B.S. and Venkatraman, B., “Optical properties and Judd-Ofelt analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  activated calcium silicate”, **Physica B: Physics of Condensed Matter** 475 (2015) pp. 156–161.
- [38] Kumar, M., Seshagiri, T.K. and Godbole, S.V., “Fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{SrBPO}_5$ ”, **Physica B: Physics of Condensed Matter** 410 (2013) pp. 141–146.
- [39] Vijaya, N. and Jayasankar, C.K., “Structural and spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zinc fluorophosphate glasses”, **Journal of Molecular Structure** 1036 (2013) pp. 42–51.
- [40] Stambouli, W., Elhouichet, H., Gelloz, B. and Férid, M., “Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics”, **Journal of Luminescence** 138 (2013) pp. 201–208.
- [41] Dačanin, L., Lukić, S.R., Petrović, D.M., Nikolić, M. and Dramićanin, M.D., “Judd-Ofelt analysis of luminescence emission from  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles obtained by a polymer-assisted solgel method”, **Physica B: Condensed Matter** 406(11) (2011) pp. 2319–2322.
- [42] Reza Dousti, M., Poirier, G.Y. and de Camargo, A.S.S., “Structural and spectroscopic characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped tungsten phosphate glasses”, **Optical Materials** 45 (2015) pp.185–190.
- [43] Antic, Z., Krsmanovic, R., V., Dordevic, Dramicanin, T. and Dramicanin, M.D., “Optical Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Red Emitting Phosphor Obtained via Spray Pyrolysis”, **Acta Physica Polonica A** 116(4) (2009) pp.622–624.